

自由エネルギー計算

(¹産総研計算科学, ²ナノ機能合成プロジェクト, ³ペンシルバニア大)

○吉田 孝史^{1,2}・篠田 渉^{1,3}・都築 誠二^{1,2}・三上 益弘^{1,2}

1) 目的

Auなどの金属基板の表面に形成される自己集合化膜(SAM膜)は構造的に安定で、高い構造規則性を持つ有機単分子膜として注目されている。アルカンチオール SAM 膜は、蛋白質を吸着する性質を持つが、エチレングリコールオリゴマー(-(OCH₂CH₂)_n-, OEG)をアルカンチオール末端に修飾した分子(HS(CH₂)_m(OCH₂CH₂)_nOR)から形成される SAM 膜(OEG-SAM)は、非選択的に蛋白質分子を吸着させない性質を持つことが知られている。我々は、OEG-SAM 膜表面への吸着現象の解明を目指し、分子吸着の自由エネルギー計算に有効な計算手法の検証を行っている。本研究は、SAM膜へのイオンの吸着自由エネルギー計算を行った。

2) 分子動力学計算

末端官能基の影響を調べるため、アルカンチオール(HS-(CH₂)₁₀CH₃)で形成された SAM 膜(C11-SAM)と末端官能基がエチレングリコールで修飾されたアルカンチオール(S(CH₂)₅(OCH₂CH₂)₃OCH₃)の SAM膜(EG3-SAM)双方を想定した。形成した SAM膜は、実験的に得られる構造を参考にし、C11-SAM 膜は完全に金表面に被覆した構造を想定し、EG3-SAM 膜に関しては、膜密度を 25%低下した構造を想定した¹⁾。完全に被覆した SAM膜は Au(111)面上に(√3×√3) R30°格子上に配置することで作成し、その SAM膜(SAM分子鎖 80 本)から分子鎖を抜き取ることで作成した(SAM分子鎖 60 本) SAM膜を被覆率 75%の SAM膜とした。それぞれの SAM膜に対して 3000 個の水分子層を配置し、水分子層中に Na⁺と Cl⁻それぞれ一つずつ入れてモデル系を生成した。MD シミュレーションは体積一定・温度一定のアンサンブル(単位セル: L_X = 44Å, L_Y = 41Å, L_Z = 150Å, 温度: 300K)で行った。

3) 自由エネルギー計算手法(Multiple Histogram 法)

サンプリング効率を上げるために Multiple Histogram 法³⁾を用いてユニットセルを z 軸に沿って 5 つ領域に区分し(Figure 1), イオンに井戸型のポテンシャルを加えることで各領域にイオンが留まるようにして MD 計算を行い、領域 i 内の位置 z のヒストグラム H_i(z)と総サン

$$P_0^{est}(z) = \frac{\sum_{i=1}^n H_i(z)}{\sum_{i=1}^n \exp(-\beta W_i) M_i Z_0 / Z_i} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$Z_i = \int dz \exp(-\beta W_i) \frac{\sum_{j=1}^n H_j(z)}{\sum_{k=1}^n \exp(-\beta W_k) M_k / Z_k} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta A(z) = -kT \ln [P^{est}(z) / P^{est}(z_0)] \quad \dots \dots \dots (3)$$

プリング数 M_i から式1と2を用いて確率分布 $P^{est}(z)$ を計算し、(3)式から自由エネルギー差を求めた。各領域のサンプリング時間は 1.2ns~3.0ns である。

4) 結果

Na イオンが SAM 膜表面に接近した場合の自由エネルギープロファイルを図 2a に示す。C11-SAM の場合、SAM/水界面より 5Å 程度離れた位置からエネルギー障壁が現れている。OEG-SAM 膜の場合は、バルク水領域（界面より 15Å 以上離れた領域）から斥力が作用しており、およそ 7Å 離れた領域から斥力は更に増加した。一方 Cl イオンの場合は、C11-SAM と EG3-SAM 双方ともバルク領域から若干斥力的になり、界面から 5Å の領域で斥力は急増するという傾向に大きな違いは現われなかった (Figure 2b)。前年度、我々は分子構造総合討論会において、EG3-SAM 膜界面にある水分子は水素結合の影響により C11-SAM 膜界面にある水分子と比較して運動性が低下していることを報告したが³⁾、今回の自由エネルギー計算の結果は、SAM/水界面の違いが SAM 膜から離れた領域においても影響を及ぼすことを示唆するものであった。

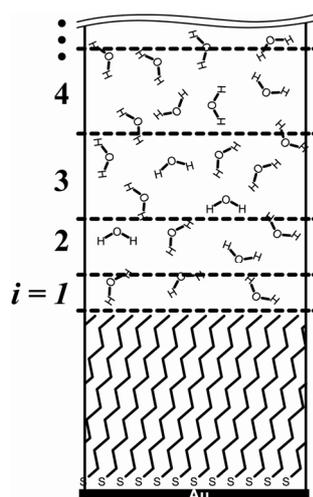


Figure 1 ユニットの領域区分の模式図

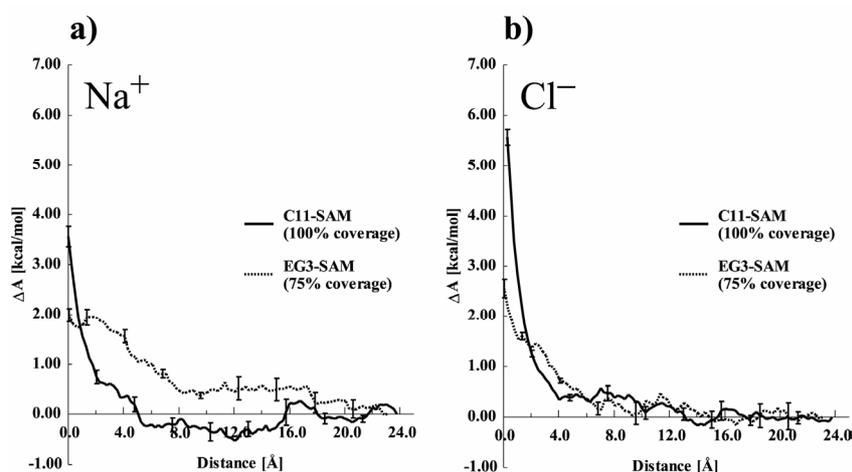


Figure 2 SAM 膜表面へのイオン (Na⁺, Cl⁻) 吸着自由エネルギープロファイル。0 の位置は SAM/水界面の位置を示す。

本研究は、NEDO 委託研究「ナノ機能合成プロジェクト」により実施されたものである。

¹⁾ S. Herrwerth, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9359 (2003).

²⁾ A. M. Ferrenberg, R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1195 (1989); D. Frenkel, B. Smit, "Understanding Molecular Simulation," 2nd ed., Academic Press, London (2001), Chap. 7, p 183.

³⁾ 2004 年度分子構造総合討論会予稿集 3P058