3P141

RISM 理論を用いた両親媒性分子集合体の安定性に関する研究

○宮田 竜彦、平田 文男 (分子研・理論)

RISM 理論を用いて、両親媒性分子集合体の安定性の検討を行なった。シンプルモデル両親媒性分子に対しては、RISM 理論とモンテカルロ (MC) 法とを結合させた手法を用いて、分子集合体の安定構造およびサイズ分布が木下らにより計算されてきた [1]。本研究では、より realistic な両親媒性分子のモデルに対して、分子集合体の安定構造およびサイズ分布を求めることを試みた。計算方法の基本的な考え方は木下らの方法にしたがったが、今回の計算では RISM 理論と MC 法を結合させることは行なわなかった。代わりに、真空中の MC 法で得た分子集合体のスナップショットに対して RISM 理論を適用することにより溶媒和自由エネルギーを求めるという方法を採用した。具体的には、会合数および形状の異なる両親媒性分子集合体のスナップショットを MC シミュレーションの軌跡から数個取り出し、分子集合体を構成する両親媒性分子の分子間相互作用 E_c および分子集合体の溶媒和自由エネルギー $\Delta \mu_s$ を求めた。会合数を n として、 $(E_c + \Delta \mu_s)/n$ のボルツマン因子を考えることにより、各スナップショットで表された分子集合体の安定性を比較した。予備的な計算として、分子集合体の形状を球形に限定して 2-ブトキシエタノール水溶液の計算を行なったところ、安定な会合数として $n=100$ が得られた。平均会合数の実測値は 400~600 であり、今回の計算方法では平均会合数が過小評価された。過小評価される原因および他の形状との比較検討の結果は、当日報告する。[1] M. Kinoshita et al., J. Comput. Chem., 23 (2002) 1445

T. Miyata and F. Hirata : Theoretical study on the stability of amphiphile aggregates: RISM approach

3P143

分子動力学シミュレーションによる疎水効果の解析

○新保 雄大、関 安孝、松本 博希、曾田 邦嗣 (長岡技科大・生物系)

疎水効果は蛋白質の折り畳みの主要な駆動力のひとつである。その大きさを定量化する方法としては、非極性分子の非極性溶媒から水中への移相自由エネルギーが頻用される。水の特性を反映する、真空中から水中への移相に対する水和自由エネルギーは、エンタルピー効果とエントロピー効果の和で与えられ、常温近傍ではエントロピー駆動に因ることが知られている。エントロピー効果の起源は、水和水の構造化に因る配向エントロピーの減少であるとする iceberg 説が一般的である。然しエントロピー効果の本質は配向エントロピーの減少でなく、溶質周辺の空間から水が排除されることによる、並進エントロピーの減少が主な原因であるとの研究もある。本研究の目的は、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて非極性分子の水和熱力学量を評価し、エントロピー効果の起源を解明することである。特に溶媒として TIP5P モデルと配向特性を持たない「非極性水分子」モデルを用いて、両者の配向エントロピーの大きさを評価する。

我々は、過去の研究で採用された非極性水分子モデルからなる液体の性質を MD シミュレーションで調べた。その結果、その非極性水は数密度が水より高いことが分かった。また、Lennard-Jones (LJ) 6-12 以外のポテンシャルを持つ非極性水分子液体を調製して数密度を測定した結果、LJ 6-12 ポテンシャルが最も水に近い値を実現できることが分かった。そこで、LJ 6-12 ポテンシャルを持ち、密度が水と等しい非極性水分子液体を調製した。次に、この非極性水を用いて非極性分子である希ガスの水和熱力学量を計算した。その結果、TIP5P を溶媒としたときは大きなエントロピー効果が現れたのに対して、非極性水を溶媒に用いると、エントロピー効果は殆ど現れないことが分かった。年会では、この結果の成因とその物理的意味を議論する。

Y. Shimbo, Y. Seki, H. Matsumoto, K. Soda : Analysis of Hydrophobic Effects by Molecular Dynamics Simulation

3P142

DNA の解離における溶媒の影響: 3D-RISM 方程式による解析

○丸山 豊¹、Kovalenko Andriy²、平田 文男¹ (¹分子研、²アルバータ大 NINT)

DNA は生体内で B 構造を取り、その構造形成には溶媒が重要な役割を果たしている。しかし DNA の複製や転写の過程ではいずれも DNA 鎖の解離が必要となる。この解離において溶媒がどのような影響を与えているかを 3 次元 RISM 方程式を用いて調べた。図左に計算に使用した AT 塩基対を、図右に計算されたエネルギー面を示す。平衡状態での相対距離を 0 として塩基同士の距離を変化させて自由エネルギー面を計算した。相対距離が無限遠の時のエネルギー値を 0 とした。真空中と比較すると水中では 0.5~2.0 Å にエネルギー障壁が観察される。塩基間に発生した空間に溶媒が侵入出来ず排除体積効果によりエネルギーが高くなるためである。相対距離が大きくなると塩基の間に水が入りエネルギーが低くなる。そのため塩基同士は相互作用しなくなり解離状態が安定する。しかし周りに溶媒のない真空中では長距離まで相互作用するため安定して解離する事が出来ない事がわかる。AT 及び CG 塩基対と比較すると溶媒中でのエネルギー最小値と障壁の値の差は AT 塩基対の方が小さく、AT 塩基対の多い領域で解離が開始されるという実験事実を良く反映している。

Y. Maruyama, A. Kovalenko and F. Hirata : solvation effect on dissociation of DNA: 3D-RISM analyses

3P144

水クラスタ中の水分子の分極特性

○太田 幸憲、松本 博希、関 安孝、曾田 邦嗣 (長岡技科大・生物系)

生体分子シミュレーションで汎用されている TIP3P, TIP4P, TIP5P 等の水分子モデルでは、密度や誘電率等の水のバルクな物性を再現するようにモデル・パラメータが決められている。その結果、どのモデルでも双極子モーメントは概ね等しくなっているが、各モデルの点電荷の配置とその値は互いに大きくかけ離れている。これは、点電荷モデルの改良が、溶質分子と水分子の近距離相互作用の近似度向上を目的と行われる一方で、使用するモデルにより近距離相互作用に大きな差が生じ得る可能性を示唆している。そこで我々は、種々のクラスタ状態での水分子の電気分極を調べるために、量子化学計算法によりクラスタ形成前後の水分子の電子密度分布を求め、その差から差電子密度分布を求めた。その結果、クラスタ形成により電子分布が大きく変化すること、電子が偏在し易い部位や、配向により電子分布が影響を受け易い部位があることが分かった。即ち、点電荷モデルでは、溶質分子近傍の電気的環境を正確に反映することが難しいだけでなく、分極に因る動的環境も反映できないことが分かった。そこで、水分子の電気的環境やその変動を詳しく調べるために、異なるクラスタ状態にある水分子の電子分布及び差電子密度分布と共に、各クラスタ状態の電子分布で生成される水分子の多重極モーメント等を求めることにより、各クラスタにおける電子分布の定量化を試みている。その結果、各クラスタの安定構造近傍の解析から、水分子のクラスタ構造を変えると、電子密度分布は各分子間の距離や配向に依存した変化を示す結果、各分子の多重極モーメントも大きく変化することが分かった。年会では、以上の結果の詳細を報告し、その意味するところを議論する。

S. Ohta, H. Matsumoto, Y. Seki, K. Soda : Polarization Characteristics of Water Molecules in Various Clusters