

課題名 (タイトル) :

Study on complex molecular systems by advanced spectroscopy

利用者氏名 : 服部 達哉

所属 : 和光研究所 基幹研究所 田原分子分光研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

ハイドロゲルは生体代替物(軟骨、腱、コンタクトレンズ等)や、ドラッグデリバリーへの応用が期待される新規な素材である。~90%あるいはそれ以上の含水率にもかかわらず、機械的強度が高く低摩擦なゲルを合成することが可能である。ゲル中の水はバルクと同程度の速いダイナミクスを示す自由水と、構成成分であるポリマーと水素結合によって相互作用し、遅いダイナミクスを示す結合水とが知られており、これら水のダイナミクスとゲルの特性との関連に興味を持たれている。本研究課題ではゲル中の水のダイナミクスを分子動力学(MD)計算と極限的分光法によって明らかにすることを目的としており、MD 計算と関連するシミュレーション部分に RICC を利用して研究を進めている。ゲルサンプルは PAMPS ゲル、PAAmゲル、DN ゲルを用いている。DN ゲルは PAMPS、PAAmゲルの構成ポリマーの混合によって作成されたゲルであり、機械的強度が PAMPS、PAAmゲルのそれぞれ 100 倍、10 倍という特性を有する。今回は特に PAMPS ゲルについて MD 計算を行なっている。PAMPS ゲルは上記 3 種のゲルのうち最も含水率が高く (~98%)、最も機械的強度の弱いゲルである。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gromacs を用いた MD シミュレーションを行った。ポリマーの力場は PRODRG を用いて GROMOS87/96.1 に基づいた力場を生成し、水には SPC/E 力場を使用した。PAMPS ゲルはモノマーユニット 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid を 10 単位重合させた一本鎖でモデル化した。モノマーユニットと重合後のポリマー鎖を Fig. 1 に示す。PAMPS ゲルの含水率約 98% に併せて水分子数を調節し最終的にポリマー鎖 3 本、水分子約 16800 個、一辺 7.97 nm の周期

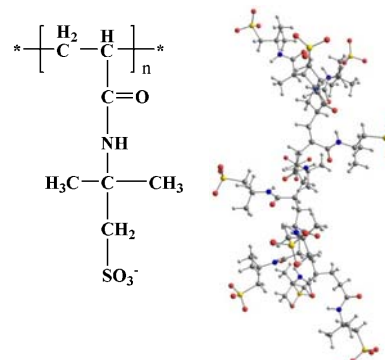


Fig. 1. PAMPS ゲルのモノマー化学式 (左) と重合後のモデルポリマー (右)。

境界条件ユニットセルを用いた。300 K で NVP アンサンブル 10 ns 平衡計算を行い、以後の計算に用いた。溶質分子としてクマリン 343(C343)を用い、蛍光異方性実験と比較するため、回転相関関数 $C(t)$ を計算した。回転相関関数は C343 の遷移モーメントを μ として以下のようにして計算した。 $C(t) = \langle P_2[\mu(t_0) \cdot \mu(t+t_0)] \rangle$ なお、 P_2 は 2 次のルジャンドル多項式。また、遷移モーメントは Gaussian を用い TD-LCBOP/cc-pVTZ によって計算した。実験と対応させるため、PAMPS はスルホ基、C343 はカルボキシル基が脱プロトン化し負電荷を帯びた状態で計算を行った。

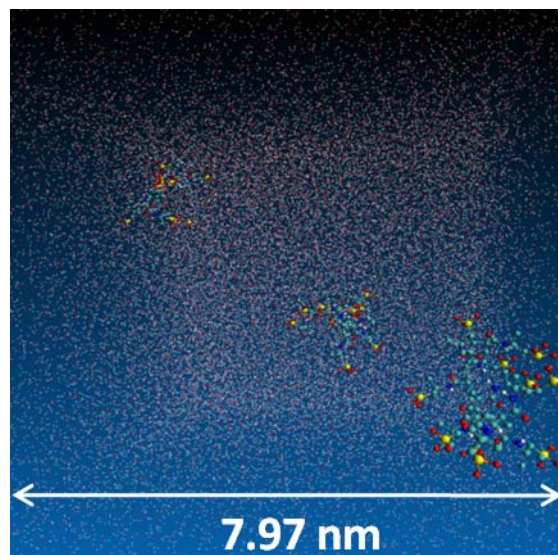


Fig. 2. 10 ns 平衡化計算後の PAMPS ゲルモデル。水分子は点状に描画。

3. 結果

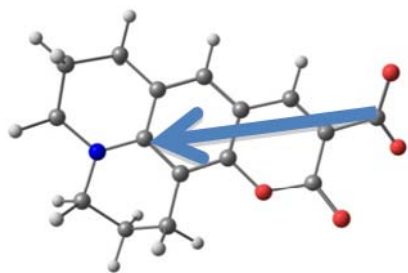
**C343**

Fig. 3. TD-LCBOP/cc-pVTZ によって得た C343 の遷移モーメントの向き。

Fig. 2 に 10 ns 平衡化計算後の PAMPS ゲルモデル、Fig. 3 に TD-LCBOP/cc-pVTZ で計算した C343 の構造と遷移モーメントの向きを示した。Fig. 4 は蛍光異方性実験結果と対応する MD による回転相関関数を示した。実験値は $t=0$ での値が時間分解能の制約から理論値から外れている。実験の相関関数はバルクと同程度の速い緩和を示しているが、MD 計算結果は著しく遅い緩和とダイナミクスを示した。Fig. 5 に MD トラジェクトリーから得たスナップショットを示す。MD が示す遅い緩和は互いに負電荷を有しているにも関わらず、PAMPS 鎖-C343 が相互作用し C343 の回転拡散が阻害されていることに起因していることがわかった。分極効果の考慮されていない古典力場では静電相互作用が過大評価され、また疎水性、親水性相互作用も正しく再現されないことがあるとの報告が最近なされている。本結果もポリマー鎖と溶質分子との相互作用が過大評価される結果になった。ポリマー鎖と溶質分子の力場、電荷分布に問題があると考えられる。

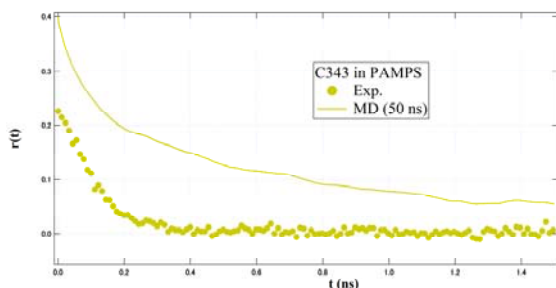


Fig. 4. C343 の PAMPS 中での蛍光異方性実験結果 (丸点)、MD による回転相関関数 (実線、破線：トータル 50 ns の MD 計算結果)。

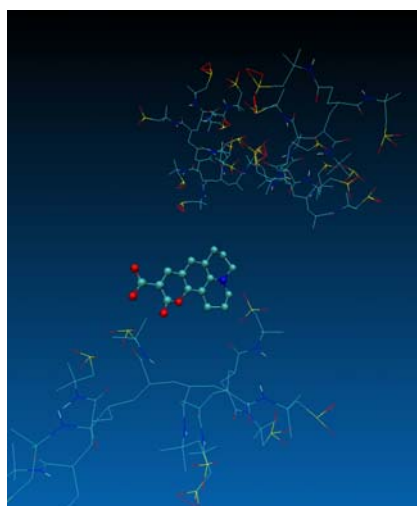


Fig. 5. MD トラジェクトリーからのスナップショット。PAMPS ポリマー鎖と C343 の相互作用。

4. まとめ

ポリマー鎖-溶質間相互作用が過大評価されたため、実験結果と比較し分子レベルでゲル中の水、溶質のダイナミクスを明らかにするに足る結果は得られなかった。

5. 今後の計画・展望

今後は直接水のダイナミクスをプローブする実験と比較するため、ゲル中でのポリマー鎖近傍の水（結合水）と、自由水のダイナミクスの MD を行う計画である。そのためにはポリマーの力場、ゲル自体のモデル化を改良する必要がある。

6. RICC の継続利用を希望の場合は、これまで利用した状況 (どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算出来て、何が出来ていないか) や、継続して利用する際に行う具体的な内容

7. 利用研究成果が無かった場合の理由

本質的に不均質なゲル自体のモデル化とともに、使用した力場が不十分であったと考えられる。