

疎水性相互作用の温度依存性について

(岡山大学自然科学研究科) 甲賀 研一郎

疎水性相互作用を定量化し、その温度依存性を明らかにするため、浸透第2ビリアル係数を2体相関関数積分から精度よく計算する方法を提案し、この方法によって評価した水溶液中のメタン分子間に働く有効相互作用の温度依存性について報告する⁽¹⁾。また、浸透第2ビリアル係数と疎水性相互作用の強さを測る別の量との関係を議論する。疎水効果はある種の水溶液における下部臨界点の存在に関係し、生体高分子の安定性およびそれらの集合体形成に対し重要な役割を果たすとされている。特に、疎水性物質の溶解度が温度とともに低下することまたは疎水性相互作用が温度とともに強まることから、タンパク質の変性や集合体形成が説明される場合が少なくない。しかし、疎水性部位間あるいは炭化水素・希ガスなどの典型的疎水性分子間に働く疎水性相互作用を実験的に定量化することは容易ではない。このような観点から、最も単純な疎水性分子であるメタンを例に、疎水性相互作用の温度依存性を明らかにすることを試みた。

浸透第2ビリアル係数 B は、無限希釈極限における溶質間の2体相関関数 $h(r)$ または平均力ポテンシャル $w(r)$ から

$$B = -\frac{1}{2} \int h(r) d\tau = -\frac{1}{2} \int \left[e^{-w(r)/kT} - 1 \right] d\tau$$

によって与えられる。ただし、 $d\tau$ は微小体積要素、積分は全空間にわたる。気体の第2ビリアル係数と同様に、 $B < 0$ であれば引力が、 $B > 0$ であれば斥力が支配的である。今回提案する方法の概要は、第一に、メタン水溶液の分子動力学シミュレーションから $h(r)$ をある有限距離 r_c まで高精度でもとめ、上の積分への r_c までの寄与を計算し、第二に、 $r > r_c$ の範囲では単純液体について成立する漸近式

$$h(r) = \frac{1}{r} A e^{-r/\xi} \cos(kr - \theta)$$

を用いて残りの長距離の寄与を計算する、というものである。

この方法により、メタンの浸透第2ビリアル係数 B を1気圧のもと温度 238 K から 373 K の範囲において高精度で計算することができた。その結果、低温においては $B > 0$ であり、温度上昇とともに単調減少し、高温では大きな負の値をとることが明らかになった。この温度依存性は気体メタンの第2ビリアル係数と対照をなすが、その大きさは同じオーダーであることがわかった。

【参考文献】

- (1) K. Koga, Osmotic Second Virial Coefficient of Methane in Water. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 12619 (2013).