

分子動力学による荷電コロイド分散系における添加塩効果

Effect of Salt on Charged Colloidal Dispersion Studied by Molecular Dynamics Simulation

片岡 洋右¹⁾
Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学大学院工学研究科物質化学専攻

The effect of salt on a charged colloidal dispersion is investigated using molecular dynamics (MD) simulations. The target system is protein reentrant condensation in solution induced by multivalent metal ions. The colloidal particles are large and highly charged, but not compared to real colloidal particles for simplicity, and a KCl-type salt is assumed. The charge number Z is treated as a parameter. With this treatment, the effect of salt is more easily investigated. The initial configuration consists of a mixed solution region and a vacuum region. The latter is introduced to see if the presence of salt results in a 1-phase or 2-phase final configuration. The self-diffusion coefficients for the particles and ions are investigated as functions of Z . A 2-phase system is formed for $2.9 < Z < 5.3$, whereas a 1-phase system plus a vapor phase is formed due to the effective attractive interaction between the colloidal particles for $Z > 5.3$.

Keywords : Charged Colloidal Dispersion, Effect of Salt, Molecular Dynamics Simulation

1. はじめに

電荷を持つたんぱく質水溶液に多価塩を添加すると2相に分離した後、再度1相に戻るとの報告^[1]がある。この現象を単純化したモデルによる荷電コロイド分散系について分子動力学法^[2]で調べる。

2. モデル

Table 1のように基本セル内にコロイド粒子とカウンターイオンおよび塩イオンを配置する。ここで塩イオンの電荷の大きさを変数として扱い、これを増加させることによって、溶液における塩由来の電荷量を増やす。これは分子動力学法において塩イオンの数を増やすと塩イオンのペアの数が増加し、ポテンシャルエネルギーや力の計算など計算量が爆発的に増加するためである。塩イオンの個数を増やす代わりに塩イオンの電荷を大きくする方法は新しい方法であり、その成否が今回の報告の中心課題である。

表1 分子動力学法における基本セル
Table 1 Basic cell of molecular dynamics

	charge/e	radius/ Å	number
colloidal particle	11	7.813	108
counter ion	-1	2.02	108*11
"Cl ⁻ ion"	-Z	1.4	108*11
"K ⁺ ion"	Z	1.2	108*11
total			3672

3. 分子動力学法

分子動力学法のデータを以下にまとめる。

- 1 周期境界条件
- 2 溶液相に空白セルを張り合わせた初期状態
- 3 N T Vアンサンブル
- 4 時間刻み $dt = 0.1 \sim 1$ fs
- 5 総ステップ数 100万
- 6 温度 $T = 300$ K

7 計算量 ポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle Ep \rangle$ 、圧力 p 、2体相関関数 $g(r)$ 、自己拡散係数 D

8 プログラム SCIGRESS-ME (Fujitsu)

9 溶媒の誘電率 = 100

10 コロイド粒子の体積分率 = 0.001。

溶液相に空白セルを張り合わせたのは溶液状態に摂動を加えて、1相を保つか2相に分かれるかを調べるためである。

4. 相互作用関数

相互作用関数は UFF^[3] のレナードジョーンズ関数とクーロン相互作用の和とした。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r} \quad (1)$$

ここで r は粒子間距離である。

第1項がレナードジョーンズ関数で近距離において有効に作用する。第2項は電荷 q_1, q_2 間のクーロン相互作用で長距離まで影響が及ぶ特徴を持つ。

簡単のため溶媒の誘電率は真空の誘電率の 100 倍と仮定した。

5. KCl タイプ塩の効果

得られた分子配置の例を Fig. 1 に示す。電荷数 Z が 2.9 から 5.3 までで2相となることが分かった。その境界を決めたのは自己拡散係数の変化図(Fig. 2)である。

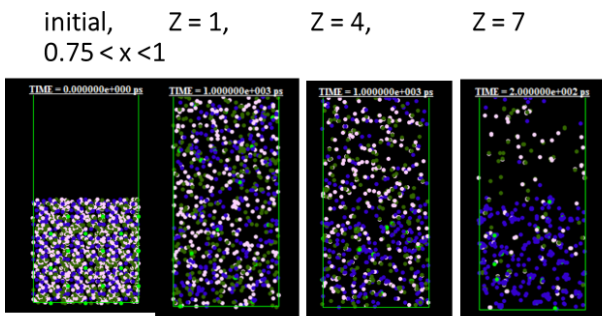


図1 電荷数 Z を変えたときの分子配置例。温度 $T = 300$ K, x 座標について以下の部分のみを示した。

$$0.75 < x < 1$$

Fig. 1 Examples of configurations as a function of Z , $T = 300$ K, Only $0.75 < x < 1$ parts are shown.

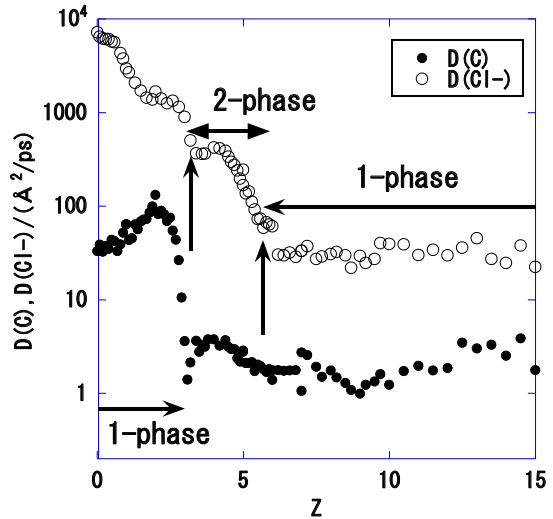


図2 コロイド粒子の自己拡散係数 $D(C)$ と Cl タイプのイオンの自己拡散係数 $D(Cl)$ の電荷数 Z 依存性
Fig.2 Diffusion coefficients of colloidal particles $D(C)$ and Cl type ion $D(Cl)$

6. 2相に分離する理由

コロイド粒子間が適切に離れていれば有効的に引力的相互作用が働くためである。この相互作用の大きさを次の方法で見積もった。セルにコロイド粒子を1個だけ配置し、他の粒子は Table 1 に準じる。この系のポテンシャルエネルギーの平均値を $Ep(1)$ とする。同様に FCC 格子にコロイド粒子を4個配置しコロイド粒子の位置は固定するが他の小粒子は分子動力学方により熱平衡状態を用意し $Ep(4)$ を得る。このときペアの数は6なので次の式で相互作用 $u(r)$ を見積もった。

$$u(r) = \frac{1}{6} [Ep(4) - 4Ep(1)] \quad (2)$$

Fig 3 に示すように $Z=1$ では温度スケールで 1500 K、 $Z=4$ では 15000 K の深さの谷が得られた。Fig.3 では k をボルツマン定数として $u(r)/k$ を示した。

関数 $u(r)$ の極小の距離は Table 1 に示すコロイド粒子の直径より大きいことは注目に値する。

$Z=4$ における分子配置の時間経過の例を Fig.4 に示す。コロイド粒子間の引力的な有効相互作用のため、2相に分離する様子が観察できる。分子の色分けは、明るい緑色がコロイド粒子、カウンターイオンが青色、Cl⁻タイプイオンが暗い緑色、K⁺タイプのイオンが白色に対応する。2相に分離した構造では塩イオンが主として存在する部分が上部に見え、コロイド粒子とカウンターイオンおよび塩イオンが存

在する部分が下部に見える。

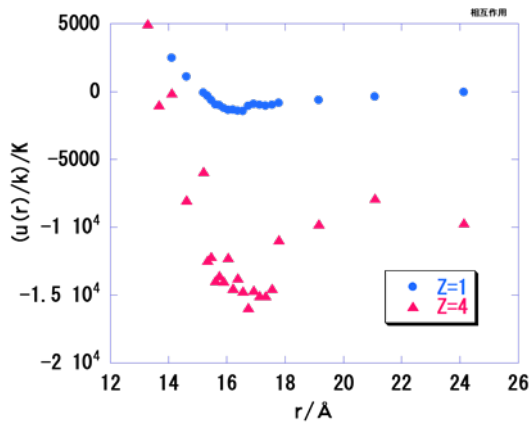
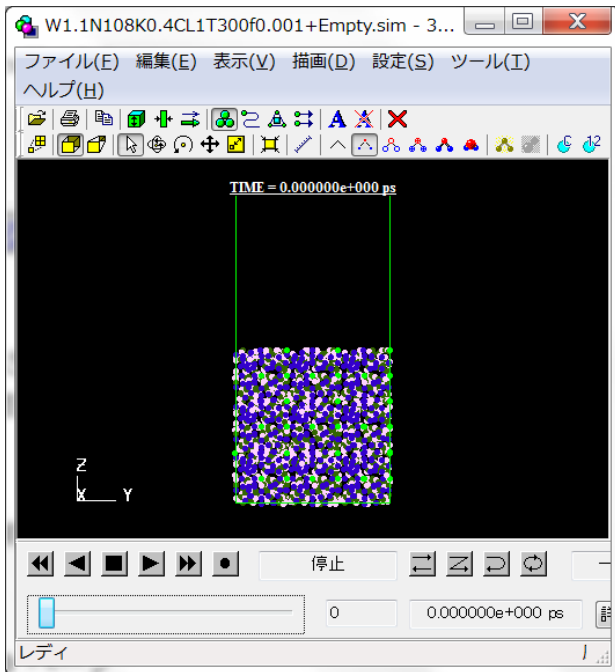


図.3 コロイド粒子間有効相互作用エネルギーの粒子間距離依存性

Fig.3 Effective interaction between colloidal particles vs particle distance.



AviTest.avi

図 4 Z = 4 における分子配置の時間経過例

Fig.4 Example of molecular motion for Z = 4.

7. 2 相分離状態での 2 体相関関数

Fig.5 に 2 相分離状態(Z=4)でのコロイド粒子近傍の 2 体相関関数を 1 相状態(Z = 1)でのものとを示した。コロイド粒子と異なる符号の電荷を持つカウンター粒子および Cl タイプイオンとの間の 2 体相関関数の第一ピークは極めて高い高さを持つ。

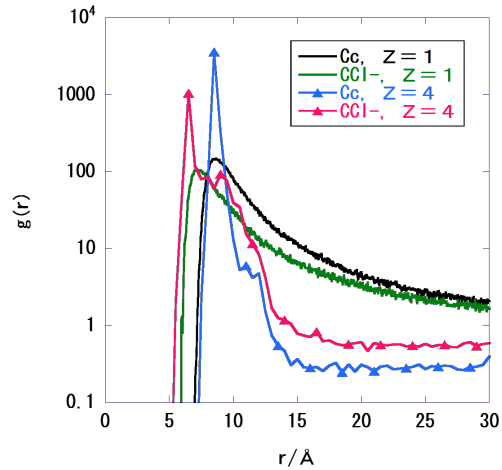


図 5 Z = 1 と Z = 4 における 2 体相関関数. コロイド粒子とカウンターイオン間の $g(r)_{Cc}$ とコロイド粒子—Cl-イオン間の $g(r)_{CCl-}$ を示した.

Fig.5 Pair correlation functions $g(r)_{Cc}$ colloidal particle-counter ion and $g(r)_{CCl-}$ colloidal particle-Cl⁻ type ion are shown for Z = 1 and Z = 4 cases.

8. 高電荷塩溶液中での分子配置

Fig.1 における Z=7 の配置は上部が気相、下部が溶液相と理解される。上部は液相にしてはイオンの密度が低いためである。

Fig.6 に溶液構想を見やすくするためにコロイド粒子のみを表示した。

initial, Z = 1, Z = 4, Z = 7
colloidal particles only

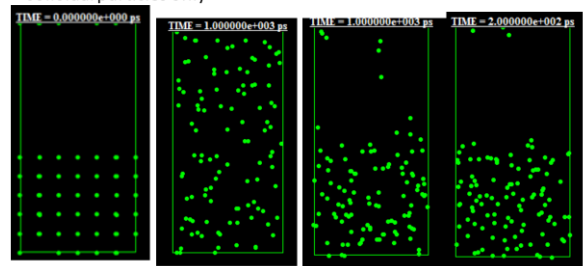


図 6 溶液におけるコロイド粒子のみを抜き出して表示した分子配置の Z 依存性の例

Fig.6 Examples of configurations as a function of Z, Only colloidal particles are shown.

Fig.7 において電荷数 Z の増加に伴う分子配置の特徴の変化の様子をコロイド粒子間の 2 体相関関数で比較した。Z=1 における分布はランダムな配置であることが分かる。これに対し、Z=4 のときは 130 Å 付近にピークが見られ構造がある。Z=7 において

は 13 Å 近くに顕著なピークがある。これはこの電荷数においてコロイド粒子間に有効引力的相互作用が作用するためである。このときの積算配位数を Fig.8 に示した。コロイド粒子の体積分率が 0.001 と低濃度であるため、1 コロイド粒子あたりの配位数は大きくは無い。

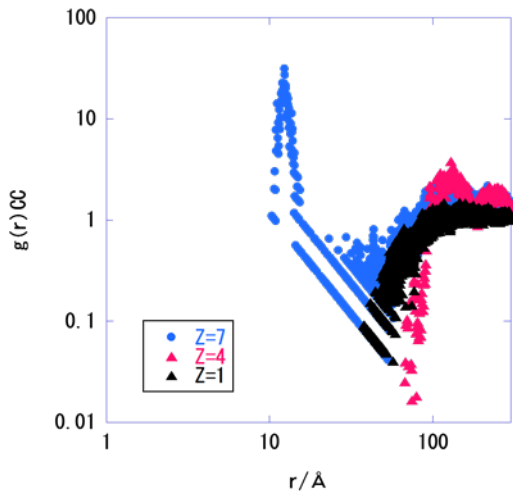


図7 コロイド粒子間2体相関関数 $g(r)CC$ の電荷数 Z 依存性, $Z=1, 4$ と 7 の場合

Fig.7 Pair correlation functions $g(r)CC$ between colloidal particles are shown for $Z = 1, 4$ and 7 .

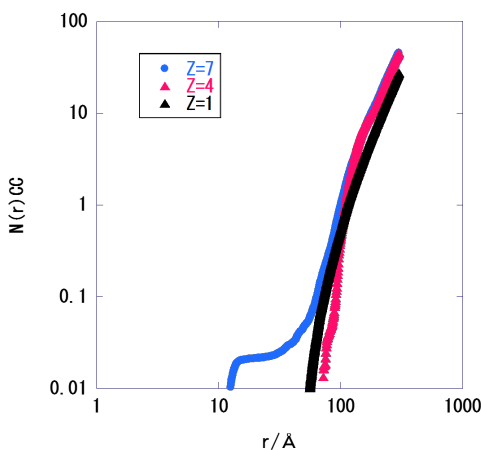


図8 コロイド粒子間積算配位数の電荷数 Z 依存性, $Z=1, 4$ と 7 の場合

Fig.8 Running coordination number $N(r)CC$ between colloidal particles are shown for $Z = 1, 4$ and 7 .

コロイド分散系に似た性質を持つ単純化モデルで、溶液中に存在する塩に由来する電荷量を増やしていくと、1相から2相へ変化し、さらに増やすと、また1相に変わる例を分子動力学法シミュレーションで示した。

コロイド粒子間には引力的な有効相互作用がはたらくことを示した。塩に由来する電荷量が増えるとこの相互作用が増加するため、上記のような相の変化が起きる。

謝辞

計算の一部に情報メディア教育研究センターの資源を利用した。同センターに感謝する。

参考文献

- [1] F. Zhang et al, Proteins 3451, 2010.
- [2] Y. Kataoka, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 32, 320208, (2015).
- [3] SCIGRESS
<http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-technology/tc/sol/scigress/>

9 まとめ