

過冷却水中の液-液転移近傍での溶媒和現象

(豊橋技科大) ○墨 智成, 関野 秀男

【研究背景】

4°C密度極大などに代表される水の熱力学的異常性は、過冷却下での High-density liquid (HDL)-Low-density liquid (LDL)間の液-液相転移に起因する可能性が示唆されている [1]. 水は慎重に冷却すると、大気圧下では 235K まで準安定な過冷却液体として存在する事が出来る. しかしながら、それ以下の温度では、水は結晶化してしまい、液-液相転移を直接観測する事は出来ない. 一方、上記の過冷却状態とは別に、150K 以下のガラス状態において、無秩序な分子配置を持つ二種類のアモルファス氷、High-density amorphous ice (HDA)および Low-density amorphous ice (LDA)が存在し、両者は相互に転移する事が確認されている[2]. 現時点では、これが不連続な一次相転移であるかどうか、厳密には確認出来ていないが、仮にこれが一次相転移であるとする、HDA と LDA の共存線は、結晶化領域のどこかで臨界点を持ち、これが液-液相転移の臨界点(第二臨界点と呼ばれている)に対応すると考えられる.

一方、分子シミュレーション法では、結晶化を回避して深い過冷却状態を容易に実現する事が出来る. そのため、幾つかの水の分子モデルにおいて、液-液相転移の相図が詳しく調べられている[3]. また、ソフトな斥力を持つ球状液体、例えば Jagla 流体は、液-液相転移を示す事が知られており[4]. それに加え、水と同様な熱力学的異常性(密度極大)を有する事から、最近、注目を集めている. Buldyrev 等は、水の液-液相転移が、蛋白質の低温変性において、何らかの影響を及ぼす“仮説”に基づき、Jagla 流体を溶媒として用いた、疎溶媒性高分子鎖の分子動力学(MD)シミュレーションを行った. そして、液-液相転移の Low-density liquid (LDL)側の過冷却領域において、高分子鎖のグロビュール-コイル(G-C)転移が観測された. この結果は、水の様な熱力学的異常性が、蛋白質の低圧変性において、何らかの影響を及ぼす可能性を示唆しており、水を溶媒として用いた同様な解析が望まれる.

我々はこれまで、温度および圧力による蛋白質の変性の物理的起源を調べる目的で、疎水性高分子鎖を溶媒和自由エネルギー面のプローブ分子として用いた、液体の密度汎関数理論(DFT)に基づくマルチスケールシミュレーション解析を行ってきた. その結果、蛋白質の高温および低圧変性は、水の凝集性液体としての性質に起因した溶媒和現象であり、蛋白質表面での水の dewetting によって誘起される G-C 転移に対応する事が明らかと成った[6]. この結果から、室温においてでさえも、大気圧以下の低圧領域(気-液共存線近傍)において、常に変性状態が出現する可能性が示唆される.

一方、高圧変性に対応した G-C 転移に関しては、凝集性液体の性質だけでは説明出来ない事が明らかと成った. そこで我々は、水素結合ネットワークによる寄与を考慮するために、水の分子モデル(TIP4P/2005)を溶媒和として採用した液体の DFT に基づく解析へと研究を進めた. その結果、蛋白質表面による水素結合ネットワークの断絶に起因した周期の短い隙間の少ない高密度水和層の形成が、高圧変性に伴う体積減少の分子論的起源である事を見いだした. この新たな体積減少機構は、(平面壁や巨大溶質の)表面によって誘起される高圧下での一般的な水和現象であると言える.

本研究では、水の広範囲に及ぶ MD シミュレーションを実行し、液-液相転移の相図を決定すると共に、液体の DFT に基づくマルチスケールシミュレーション法を、過冷却水中での疎水性高分子鎖に適用し、その溶媒和挙動を液体論の立場で解析する。これにより、水の熱力学的異常性と蛋白質の低温変性との関連性および液-液相転移が溶媒和現象に及ぼす影響を明らかにする。

【計算方法】

水和自由エネルギー面のプローブ分子として、Lennard-Jones(LJ)モノマー512個が、結合角 109 度で連結された疎水性高分子モデルを採用した。水の分子モデルとしては、TIP4P/2005 を用いた。1bar~10000bar の間の等圧線上での 4000 分子による水の等温等圧 MD シミュレーションを行った。相転移近傍では、最大 $0.3 \mu\text{s}$ の計算を要した。積分方程式を使って、MD 法によって計算された動径分布関数を、動径距離 50nm まで延長することにより、水の構造因子を正確に決定した。これを用いて DFT の自由エネルギー汎関数を構築し、水中での疎水性高分子鎖のマルチスケールシミュレーションを実行した。

【結果および考察】

Fig.1 に圧力-温度面上での水の相図を示す。黒丸は計算点、白丸は計算結果から予想される液-液共存曲点および第二臨界点を示す。破線は密度揺らぎの尾根線(Widom 線)を示す。

Fig.2 に等圧線に沿った高分子鎖の慣性半径の温度依存性を示す。LDL 側へ向かう臨界圧力以下の等圧線(1bar および 1000bar)に沿った過冷却において、急激な G-C 転移が観測される。G-C 転移に伴うエントロピー変化 $\Delta S < 0$ の主な原因は、LDL 中での水和による体積減少に起因した水和エントロピーの損失として説明出来る。しかしながら、G-C 転移の温度が、蛋白質の低温変性の観測値よりかなり低い(深い過冷却領域にある)事から、これが低温変性に対応した現象であるとは、現段階では結論出来ない。高分子-水間引力相互作用の転移温度への影響を含め、更なる検討が必要である。

【参考文献】

[1] P. D. Debenedetti, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R1669 (2003). [2] O.Mishima, L.D.Clavert, and E.Whalley, *Nature* **314**, 78 (1985). [3] P. H. Poole *et. al.*, *Nature (London)* **360**, 324 (1992); H. Tanaka, *Nature (London)* **380**, 328 (1996); D. Paschek, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217802 (2005). [4] L. Xu, S. V. Buldyrev, C. A. Angell, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **74**, 031108 (2006). [5] S. V. Buldyrev *et. al.*, *PNAS* **104**, 20177 (2007). [6] T. Sumi *et. al.*, *J. Chem. Phys.* **132**, 165101 (2010); *ibid* **132**, 229901 (2010).

