

令和元年6月13日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05474

研究課題名(和文) ナノ細孔内の相転移：カーボンナノチューブ内の水の固液臨界現象を中心に

研究課題名(英文) Phase Transitions of Water in Nanopores

研究代表者

望月 建爾 (Mochizuki, Kenji)

信州大学・学術研究院繊維学系・助教

研究者番号：40734554

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：分子シミュレーションや理論化学的手法を用いて、狭い空間や溶質が水の相転移に与える影響を分子レベルで解明した。カーボンナノチューブの内部の水が、バルクの水では見られない固液臨界点を持つ可能性や、タンパク質間に挟まれた水が常温でも氷構造を形成することを示した。さらに、高分子の構造変化に対する水和水の影響、逆に高分子やタンパク質が水の結晶化に与える影響を調べた。研究成果を複数の国際誌へ発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、水の相転移に関する研究である。熱揺らぎによって自発的に秩序が形成・崩壊する仕組みの分子レベルの理解は、物理化学の重要な課題の一つである。また、水の相転移は、雲の形成や食品の保存など、我々の生活と強く結びついている。水の基本的性質の理解は、タンパク質の機能や溶媒効果を考慮した材料の開発など、多様な分野へ繋がる。

研究成果の概要(英文)：Using molecular dynamics simulations and theoretical methods, we have studied the influence of confined space and solute on the phase behavior of water. We showed the potential solid-liquid critical point of water in carbon nanotube and the formation of ice between a pair of antifreeze proteins even at room temperature. Furthermore, we investigated the mutual relationship between the structural change of macromolecule and its hydration shell, and the promotion/depression of freezing of water by macromolecules.

研究分野：物理化学

キーワード：水 氷 相転移 分子シミュレーション 疎水性効果 不凍タンパク質

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ細孔中や、タンパク質や高分子の表面付近など不均一な条件下の水の物性や相挙動はバルクの水とは大きく異なる。疎水性であるカーボンナノチューブ(CNT)の内部の水は、バルクとは異なる氷を形成する事が知られている。最近の研究では、CNT 直径や圧力の違いによって、結晶化前後で水の物性(エネルギーなど)の温度変化が、連続な場合と不連続な場合がある事が指摘されている。この結果は固液臨界点の存在を示唆する。しかし、固液連続転移は、“対称性の破れ”の議論から如何なる分子に対しても否定されている。一方、イジングモデルは、1次元系の1次相転移を厳密に否定している。つまり、CNT 内部の“準1次元”空間内での水の相挙動、特に固液臨界現象の可能性、について明確な答えが出ていない。固液臨界現象の起源(環境 or 分子)は、水以外の分子に対しての調査で明らかにできる。また、狭い空間中の水はCNTに限らずタンパク質や材料の中に多量に存在する。それらの水が、タンパク質の自己組織化に果たす役割の理解は興味深い。

さらに、本研究は広く疎水性相互作用が水の相転移に与える影響へ拡張できる。溶質の分散、タンパク質や高分子の構造変化など水中で起こる自己組織化において疎水性相互作用が重要であると言われている。アルコール水溶液の濃度に依存し非単調的に高分子の溶解度が変化する共貧溶媒効果、高分子や不凍タンパク質が水の結晶化を制御、などの実験的観測事実に対して、分子シミュレーションを用いてミクロな描像を与える事が望まれている。

### 2. 研究の目的

疎水性のナノ細孔中の水の相挙動を解明し、さらに疎水性溶質が水溶液の混合、水の相転移へ与える影響について調べる。

#### (1)狭い空間に閉じ込められた水の相挙動

CNT 中に閉じ込められた水に対して固液相転移点の有無を明確にする。CNT 中の単純液体に対して同様の解析を行い、固液相転移点の起源に迫る。タンパク質に挟まれた水の相挙動とタンパク質会合への影響を調べる。

#### (2)共貧溶媒効果

共貧溶媒効果とは、高分子が水とアルコール、それぞれの溶媒には溶けるが、水とアルコールの混合溶媒には溶けないという不思議な現象である。我々は、その分子機構の解明のために、共貧溶媒効果を引き起こす最低限の要素を特定する。

#### (3)高分子による水の結晶化の促進

水にポリビニルアルコールを少量溶かすと、氷の結晶化温度が純水の均一核生成温度に比べ数度上昇することが実験的に示されている。我々は、その分子描像を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1)狭い空間に閉じ込められた水の相挙動

我々は長さ数百、内径1nm程度の数種類のCNTを用いて、分子動力学計算を行い、臨界現象を示すあらゆるデータを正攻法で集めた。内包される液体は水とアルゴンとした。次に、ある昆虫の不凍タンパク質(RiAFP)の2量体会合と間に挟まれた水の相挙動を平均力ポテンシャルの観点から調べた。

#### (2)共貧溶媒効果

ラマン分光実験と分子シミュレーションを組み合わせ、共貧溶媒効果が高分子以外の単純な分子(TBA)でも起こる可能性を調べた。

#### (3)高分子による水の結晶化の促進

粗視化モデルを用いて、ポリビニルアルコール水溶液中の水の結晶化を分子シミュレーションで再現し、結晶化促進のメカニズムを調べた。

### 4. 研究成果

#### (1)狭い空間に閉じ込められた水の相挙動

まず、CNT 内部の液体の相挙動を調べた。体積・温度一定の計算を様々な条件で行い、体積を変化させても圧力が変化しない領域(2相分離)と圧力が変化する温度(1相)がある事を示し、臨界点の位置を特定した。局所密度の分布から2相分離を明白にし、等圧比熱/等温圧縮率が臨界点へ向けて発散傾向にある事を明らかにした。拡散係数/構造因子から低温での結晶形成を示した。圧力・温度一定条件で、有限サイズスケーリングを行い、臨界点の存在が系のサイズに依存しない事を示した。さらに、調査した全ての氷が固液臨界点を持つ事を示し、その存在がCNT 内の氷に対しては一般的である事を見つけた。また、局所構造解析から、ミクロ相分離が連続的な融解を可能にしている事を明らかにした。さらに、カーボンナノチューブに内包されたアルゴンでも固液臨界点が存在する事を確かめた。この結果は、固液臨界現象は分子由来ではなく、環境由来であることを示す。

次に、RiAFP2 量体の会合距離に対する挟まれた水の相挙動を調べた。その結果、2量体が近づいた時にdrying transition が起こらず、3つのice channel が形成される事がわかった。2量体を近づけた時と離れた時で、挟まれた水の量の変化がヒステリシスを示す事を見つけた。さらに、2量体の平均力ポテンシャルを計算し、氷状構造が形成される時に、自由エネルギーの傾きが不連続に変化することを示した。これらの結果は、タンパク質表面を無限に大きくし

た時に、挟まれた水が一時相転移を起こす可能性を示している。

#### (2) 共貧溶媒効果

TBA(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)は、高分子とは違い非常に単純な構造をしている。いかなる濃度のメタノール水溶液でも無限に溶け、白濁や相分離が起こらないため、目で見て凝集を調べることはできない。我々は、ラマン分光法と多変量スペクトル分解法を組み合わせた実験方法を用い、TBA分子の周りに配位する溶媒分子の量を評価する事で、メタノール水溶液中でTBA分子の凝集が起こっている事を明らかにした。さらに、分子シミュレーションと理論化学的手法(Wyman-Tanford理論)を用いて詳細を調べ、TBAがメタノール水溶液中で凝縮しやすいのは、メタノールが単体のTBAよりも、凝集したTBAを好む事が原因であり、またメタノール水溶液中でTBA分子の疎水基同士が強い引力相互作用を示す事を見つけた。これらの結果は、一見複雑に見える共貧溶媒効果の本質は、高分子の複雑な構造にあるのではなく、極端に小さな分子でも観察でき、メタノール濃度により変化する疎水基の引力相互作用にある事を示している。

#### (3) 高分子による水の結晶化の促進

局所的な構造解析で臨界核を特定し、ポリビニルアルコールまでの距離を統計的に調べることで、不均一核生成ではなく均一核生成が起こっていることを見つけた。さらに、ポリビニルアルコールはテンプレートにはならないが、水の構造を不安定化し水のアクティビティを上げることで、結晶化を促進していることを明らかにした。さらに、レナードジョーンズポテンシャルの係数を変え疎水性を強めると、結晶化温度が上がる事がわかった。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計13件)全て査読有り

K. Mochizuki\*, M. Matsumoto, Collective Transformation of Water between Hyperactive Antifreeze Proteins: RiAFP, Crystals, 9 (4), 188 (2019)

K. Mochizuki\*, Computational Study on Homogeneous Melting of Benzene Phase I, Crystals, 9 (2), 84 (2019)

K. Mochizuki, V. Molinero\*, Antifreeze glycoproteins bind reversibly to ice via hydrophobic groups, J. Am. Chem. Soc., 140, 4803-4811 (2018)

K. Mochizuki, Y. Qiu, V. Molinero\*, Promotion of Homogeneous Ice Nucleation by Soluble Molecules, J. Am. Chem. Soc., 139 (47), 17003-17006 (2017)

K. Mochizuki\*, T. Sumi, K. Koga, Influence of Co-non-solvency on Hydrophobic Molecules Driven by Excluded Volume Effect, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 23915 - 23918 (2017)

K. Mochizuki\*, D. Ben-Amotz, Hydration Shell Transformation of Thermosensitive Aqueous Polymers, J. Phys. Chem. Lett., 8, 1360-1364 (2017)

I. Hatano, K. Mochizuki, T. Sumi, K. Koga\*, A hydrophobic polymer chain in water that undergoes the coil-to-globule transition near room temperature, J. Phys. Chem. B, 120, 12127-12134 (2016)

S. R. Pattenaude, B. M. Rankin, K. Mochizuki, D. Ben-Amotz\*, Water-Mediated Aggregation of 2-Butoxyethanol, Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 24937-24943 (2016)

K. Mochizuki\*, S. R. Pattenaude, D. Ben-Amotz, Influence of Conosolvency on the Aggregation of Tertiary Butyl Alcohol in Methanol-Water Mixtures, J. Am. Chem. Soc., 138, 9045-9048 (2016)

K. Mochizuki\*, K. Koga, Conosolvency behavior of hydrophobes in water+methanol mixtures, Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 16188-16195 (2016)

⑪ K. Mochizuki\*, T. Sumi, K. Koga, Liquid-liquid phase separation of N-isopropylpropionamide aqueous solutions above the lower critical solution temperature, Sci. Rep., 6, 24657 (2016)

⑫ K. Mochizuki\*, T. Sumi, K. Koga, Driving forces for the pressure-induced aggregation of poly(N-isopropylacrylamide) in water, Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 4697-4703 (2016)

⑬ K. Mochizuki\*, K. Koga\*, Solid-liquid critical behavior of a cylindrically confined Lennard-Jones fluid, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 18437-18442 (2015)

[学会発表](計5件)

望月建爾、不凍糖タンパク質の氷吸着メカニズム、研究会「化学反応のポテンシャル曲面とダイナミクス」(理化学研究所計算科学研究センター R-CCS) 22th, Mar. 2019

K. Mochizuki, Promotion of homogeneous ice nucleation by soluble molecules, Asian International Symposium in the 99th Chemical Society of Japan Annual Meeting (Kobe, Japan), 18th, Mar. 2019

望月建爾、分子動力学計算を用いた不凍タンパク質と氷の相互作用の研究、ワークショップ：結晶表面・界面での相転移ダイナミクスに関するその場観察および理論(北海道大学低温科学研究所) 28-29th, Jan. 2019

K. Mochizuki, Hydration Shell Transformation around Thermo-Sensitive Aqueous Polymers, Workshop: In-situ observation and theoretical studies on elementary growth processes at crystal surfaces/interfaces (Hokkaido University, Japan), Jan. 2017

K. Mochizuki, Solid-liquid critical behaviors of water confined in carbon nanotubes, 9th Mini-symposium on liquid (Kyushu University, Japan), July 2015

## 6 . 研究組織

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：甲賀 研一郎

ローマ字氏名：Kenichiro Koga

研究協力者氏名：墨 智成

ローマ字氏名：Tomonari Sumi

研究協力者氏名：松本 正和

ローマ字氏名：Masakazu Matsumoto

研究協力者氏名：Dor Ben-Amotz

ローマ字氏名：Dor Ben-Amotz

研究協力者氏名：Valeria Molinero

ローマ字氏名：Valeria Molinero

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。