

非平衡系における高分子および生体分子の自己組織化 Self-organization of polymers and biomolecules in non-equilibrium systems

藤原 進
Susumu Fujiwara

京都工繊大
Kyoto Inst. of Tech.

1. はじめに

プラズマ・ソフトマター・生物などの非平衡開放系では、エネルギーや物質が偏在し、秩序構造が形成される現象が広く見られる。無秩序から秩序構造への発展や別構造への遷移・分岐をするような高活性な中間状態はメタステートと呼ばれる。高分子や生体分子などのソフトマターは、内部自由度が大きいメタステートであることが多く、圧力や温度、伸長流、化学結合の切断などの環境変化により容易にその構造を変化させることができる。この構造的多様性が、多彩な機能創発の源となっている。

これまで我々は、高分子構造形成および置換トリチウムのヘリウム3への壊変による高分子・生体分子の構造変化に関する大規模な分子シミュレーションを行い、構造形成・構造変化過程の詳細な解析を行ってきた。具体的には、

(1) 孤立した一本の高分子鎖の構造形成、
(2) 孤立した多数本の短い鎖状分子の構造形成、
(3) 溶液中における一本の高分子鎖の構造形成、
(4) 両親媒性分子の自己会合、
(5) 置換トリチウムの壊変による高分子・生体分子の構造変化などに関する研究を行ってきた。本講演では、これらのうち、孤立した一本の高分子鎖の構造形成[1,2]、孤立した多数本の短い鎖状分子の構造形成[3,4]、両親媒性分子の自己会合[5]、および置換トリチウムの壊変による高分子・生体分子の構造変化[6-10]に関する研究成果の概略を述べる。

2. 孤立した一本の高分子鎖の構造形成

高分子鎖のモデルとして、メチレン基 CH_2 が直鎖上に500個連結したポリメチレン鎖を用い、メチレン基は1つの質点として扱う。分子力場としてDREIDINGポテンシャルを用いる。まず、高温において、ランダム・コイル状態にある高分子鎖を準備し、次にそれを徐冷（段階的に冷却）あるいは急冷することにより、高分子鎖の立体配座の変化の様子を調べた。その結果、徐冷の場合、高温において高分子鎖は無配向の状

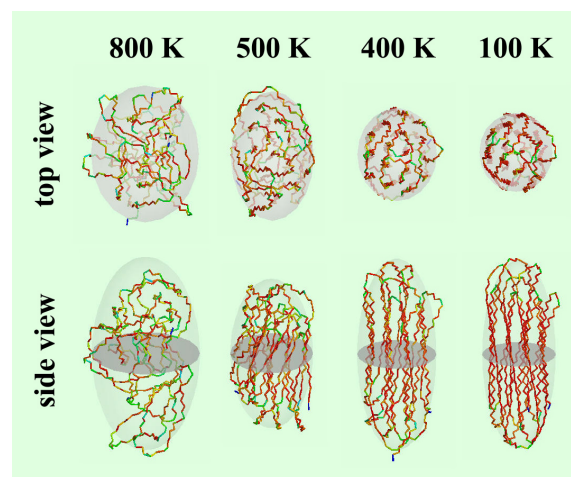


図1：孤立した1本の高分子鎖の構造形成（徐冷の場合）。色は二面角の大きさを表す（赤：トランス配座、緑：ゴーシュ配座）。

態にあるが、ある温度を境に配向秩序が成長を始め、最終的に折り畳まれた配向秩序構造が形成されることを明らかにした（図1）。それに対して、急冷の場合、配向秩序は不連続に階段状に成長することを見出した。これは、準安定な配向秩序構造がまず形成され、その後、熱ゆらぎの効果により、より安定な構造へと遷移を繰り返しながら、最も安定な配向秩序構造へと組織化する過程を明らかにしたものである。また、中間の温度域において、秩序状態と無秩序状態の動的共存も見出した。

3. 孤立した多数本の短い鎖状分子の構造形成

鎖状分子のモデルとして、20個のメチレン基からなるポリメチレン鎖100本を用い、まず高温においてランダムな配位を作る。次にそれを急冷することにより、配向秩序構造が形成される過程を調べた。その結果、鎖状分子はランダムな配位をしばらく維持するが、局所配向秩序領域が様々な場所で成長を開始し、それらが合体を繰り返す、最終的に一つの大きな配向秩序構造へと成長することを見出した（図2）。また、局所配向秩序の成長が不連続に階段状に進行するという事実を明らかにした。

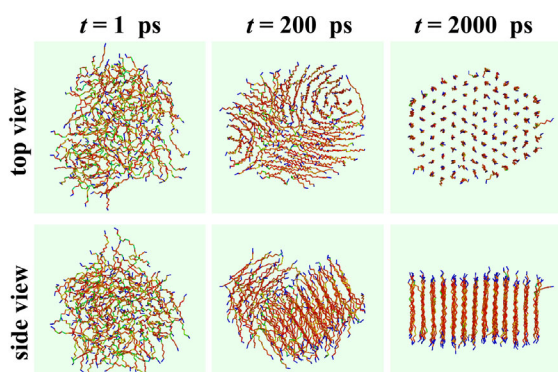


図2：孤立した多数本の短い鎖状分子の構造形成（赤：トランス配座、緑：ゴーシュ配座）。

4. 両親媒性分子の自己会合

両親媒性分子は1つの親水性粒子と2つの疎水性粒子からなる剛体棒で、溶媒分子は1つの親水性粒子でモデル化する。親水性粒子と疎水性粒子の間の相互作用は、ソフトコア・ポテンシャルで表し、親水性粒子同士および疎水性粒子同士との間の相互作用は、レナード・ジョーンズ・ポテンシャルで表す。最初、高温において両親媒性溶液を準備し、その後急冷し、ミセル形成過程の解析を行った。その結果、親水性相互作用の強さが増加すると共に、ミセル形状がディスク状から円筒状へ、さらに球状へと変化することが明らかになった（図3）。また、ミセル形成過程は、小さなミセルの合体を通して段階的に進行することが分かった。さらに、中間の親水性相互作用の強さにおいて、2つのミセル形状の動的共存（球状と円筒状、および、円筒状とディスク状）も見出した。

5. 置換トリチウムの壊変による高分子・生体分子の構造変化

トリチウムから放出される β 線によるDNA損傷や置換トリチウムがヘリウム3へと壊変した場合のDNA損傷が問題視されているが、その損傷の分子メカニズムは未解決の問題である。そこで、置換トリチウムの壊変に伴う高分子・生体分子の構造変化を分子動力学（MD）計算で予測することを目指して、ポリエチレン（PE）およびDNAを構成するトリチウムの壊変による構造変化をMDシミュレーションにより調べた。その結果、置換した水素数が多いほど、PEの秩序構造が乱れた構造へと転移する温度が下がることが明らかになった。また、DNAの構造変化を解析した結果、置換した水素数の増大に伴い、DNA二本鎖間の水素結合が弱まり隙間が生じることが分かった。さらに、理論的取り組みとして、置換トリチウムの壊変を系に与える摂

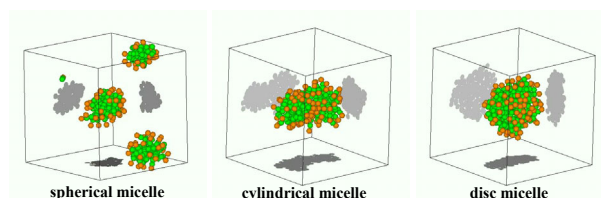


図3：両親媒性分子の自己会合。（左）球状ミセル、（中）円筒状ミセル、（右）ディスク状ミセル（橙：親水基、緑：疎水基、溶媒粒子は描いていない）。

動とみなし、PEの構造変化を統計物理学的に予測し、シミュレーション結果との比較を行った。

6. おわりに

上記の分子シミュレーション研究から、ソフトマターの非平衡ダイナミクスに共通する性質として、以下の二つの性質が明らかになった。一つ目は、初期にエネルギー的に高い非平衡状態から出発して、系が不連続的にエネルギー極小状態に緩和する「段階的エネルギー緩和」であり、粒子間相互作用の全く異なるプラズマ系（長距離相互作用系）における磁気エネルギー緩和[11]においても見出されている。二つ目は、二つの状態（例えば、秩序状態と無秩序状態、球状ミセルと円筒状ミセルなど）が動的に共存する「動的共存」である。本研究の成果は、プラズマ・ソフトマター・生物などの非平衡開放系に普遍的に存在する非線形法則を見出す上で、手掛かりを与えるものと期待される。

参考文献

- [1] S. Fujiwara and T. Sato, *J. Chem. Phys.* **107**, 613 (1997).
- [2] S. Fujiwara and T. Sato, *J. Chem. Phys.* **114**, 6455 (2001).
- [3] S. Fujiwara and T. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 991 (1998).
- [4] S. Fujiwara and T. Sato, *J. Chem. Phys.* **110**, 9757 (1999).
- [5] S. Fujiwara, T. Itoh, M. Hashimoto and R. Horiuchi, *J. Chem. Phys.* **130**, 144901 (2009).
- [6] H. Li, S. Fujiwara, H. Nakamura, T. Mizuguchi et al., *Plasma Fusion Res.* **14**, 3401106 (2019).
- [7] H. Li, S. Fujiwara, H. Nakamura, T. Mizuguchi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, SAAB06 (2021).
- [8] H. Nakamura, H. Miyanishi, T. Yasunaga et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SAAE01 (2020).
- [9] 中村浩章, 藤原進, 波多野雄治, *プラズマ・核融合学会誌* **97**, 561 (2021).
- [10] S. Fujiwara, R. Kawanami, H. Li et al., *J. Adv. Simulat. Sci. Eng.* **8**, 211 (2021).
- [11] S. P. Zhu, R. Horiuchi and T. Sato, *Phys. Rev. E*, **51**, 6047 (1995).