

脂質リポソーム相転移の統計力学的アプローチ

国土館大学・情報科学センター 永井喜則

脂質リポソームは外液の温度の変化に対して凝集・解離・融合などの相変化・構造変化をする。凝集→解離、凝集→融合の変化は、外液のカルシウムイオンなどによって影響を受け、変化の起こる温度（転移点）がそれらの濃度によって変わることが知られている。特にDPPCリポソームでは、凝集→解離→凝集という相変化をあるカルシウムイオン濃度の範囲で示す。このような相変化は二つの転移温度を与えることになる。この二価的な相転移温度曲線を伝統的な統計力学の手法に則って導出できないかということ考えた。

系のハミルトニアンを与え、それから分配関数を計算し、熱力学的関係式から系の状態方程式を導こうという次第である。分配関数の計算を進めるときに平均描像近似を導入する。この近似は分配関数の相互作用エネルギー項を粒子の対に関する和から粒子密度を導入して二体相互作用積分に置き換えるものである。更に、粒子密度を系の体積の関数として具体的に評価できれば、系の状態方程式の具体的な形を与えることが可能である。粒子密度を系の体積の関数として与える手法は定まっていないので経験的な形として推定して与えることになる。この点が現象論的な様相を生み出す原因となる。

平均描像近似について説明する。系のハミルトニアンが次のように与えられるとする。

$$H = \sum p_i^2 / 2m + \sum \phi(r_{ij})$$

このハミルトニアンに対して分配関数Zは次のように書かれる。

$$Z = [2mk_B T/h^2]^{3N/2} \Omega(T, V), \quad \Omega(T, V) = 1/N! \int \cdots \int \exp(-\sum \phi(r_{ij})/k_B T)$$

ただし、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数であり、 T は温度、 m は質量、 V は体積、 p_i は番目の粒子の運動量を表している。平均描像近似は、二体相互作用エネルギー項 $\sum \phi(r_{ij})$ を次のような積分評価に置き換える手法である。

$$\sum \phi(r_{ij}) = N^2/2 \iint dx dy \phi(|x-y|) \rho(x) \rho(y)$$

こうして、平均描像近似によって得られる系の状態方程式は、分配関数に対する熱力学的関係式 $F = -k_B T \ln Z$ を用いて、 $p = -(\partial F / \partial V)$ により、次のように与えられる。

$$p = Nk_B T / (V - Nv) - N^2/2 \partial / \partial V \iint dx dy \phi(|x-y|) \rho(x) \rho(y)$$

この立場で脂質リポソーム系の状態方程式を求めると次のようになる。

(平均描像近似の状態方程式) :

$$P = p_w + p_l + p_\alpha + I_{l-\alpha} + I_{l-w} + I_{\alpha-w}$$

$$p_w = N_w k_B T / (V - N_w v_w) - N_w^2/2 \partial / \partial V \iint dx dy \phi_w(|x-y|) \rho_w(x) \rho_w(y)$$

$$p_l = N_l k_B T / (V - N_l v_l) - N_l^2/2 \partial / \partial V \iint dx dy \phi_l(|x-y|) \rho_l(x) \rho_l(y)$$

$$p_\alpha = N_\alpha k_B T / (V - N_\alpha v_\alpha) - N_\alpha^2/2 \partial / \partial V \iint dx dy \phi_\alpha(|x-y|) \rho_\alpha(x) \rho_\alpha(y)$$

$$I_{l-\alpha} = - N_l N_\alpha \partial / \partial V \iint dx dy \phi_{l-\alpha}(|x-y|) \rho_l(x) \rho_\alpha(y)$$

$$I_{l-w} = - N_l N_w \partial / \partial V \iint dx dy \phi_{l-w}(|x-y|) \rho_l(x) \rho_w(y)$$

$$I_{\alpha-w} = - N_\alpha N_w \partial / \partial V \iint dx dy \phi_{\alpha-w}(|x-y|) \rho_\alpha(x) \rho_w(y)$$

ただし、小文字 v は粒子の有効体積を表し、 I は異なる種の粒子間相互作用エネルギーを表している。更に、この式を評価する場合にはカルシウムイオンとリポソームの相互作用項を取り入れた状態方程式で大枠の議論ができると考えている。