

生体膜の相転移と、吸着原子の Commensurate-Incommensurate 転移

東京大学 教養学部 物理 伊豆山 健夫

生体膜は lipids の集団が、親水基を外側に、脂質を内側にして、二重膜を構成し、この二重膜に蛋白質が組み込まれた構造になっている。蛋白質のあるものは膜の構造を安定化させる裏打ちの役を果し、他のものは種々の生理機能を果たす主役である。一口に膜の相転移と言われているものは、大別すると、(1) lipid 二重膜におけるアルキル鎖の形態変化の協力現象、(2) 蛋白質と lipids の混合系における相分離、に二分される。この他にも興味あるテーマとしては、(1') 種類の lipid からなる人工合成膜 DPPC が、特別な条件下で示す pretransition その他いろいろな相転移、(2') 古代細菌から得られた紫膜における蛋白質バクテリオロドプシンの二次元結晶から液晶相への相転移、等がある。特に(2')は膜の分子生物学において目下流行のテーマである。また(2)は薬理学的興味の対象で、多くのデータが得られている。

この報告はテーマ(1)の理論である。これは main transition と言われるもので、人工合成膜では、lipid の種類によらず、常に(アルキル鎖があまり短くない限り)普遍的に、また極めて顕著に現れている。これはまた、生体細胞膜においても、マイコプラズマや大腸菌のような簡単な系では、かなり diffuse した形ではあるが、確かに存在していることが確認されている。本研究は、細胞膜における main transition を、理論的に検証し、またこの相転移の性質を見極めようと言うものである。

紫膜のバクテリオロドプシンが示す目立った振舞いや、この系が光プロトンポンプの機能をもっていることによるテクノロジー面での期待もあること、等から見ると、lipids の相転移の研究は現時点では影が薄い。しかし強調したいことは、lipids の役割は、単に細胞の内外を区別し、また生理機能の主役としての蛋白質(例えば神経細胞の興奮における channel protein)の存在の場を提供しているだけではない、と考えられることである。lipids 集団自身に協力現象という際立った特性があり、目立たないながらも、主役の重要な演技や演出を行っている。紫膜のバクテリオロドプシンの配列も、lipids の相転移と関係があるように思われる。(M. R. Heyn, et al (1981))

この報告で強調するように、生体細胞膜における相転移は ∞ 次であり、連続転移である。その結果、生理機能が發揮される温度領域は総て臨界点であると言ってもよい。

lipid bilayer のアルキル鎖は、低温側ではぎっしり平行に並んでいて、kink が出現する余地がない。高温側では、kink が附和雷同的にどっと出現する。

この境目が main transition である。従ってこれは bulk の現象であると考えられる。そこで、表面 (polar head group) や、アルキル鎖の尾の部分の特殊性を無視した理論をつくる。

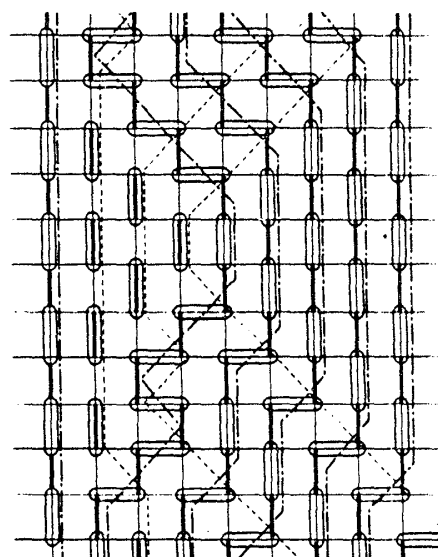
Kink が出来るためには、もうしりつまったアルキル鎖の中に隙間が出来ていなくてはならぬ。その kink の上下に真空の隙間が出来るか、または、隙間にならないよう、別の kink が出来ている必要がある。隙間が出来ると、 CH_2 グループ間の van der Waals ポテンシャルの損がある。Kink が出来ると、その励起エネルギーの損がある。他方 kink の出現によってエントロピーは稼げる。Kink 発生の統計力学は損 (即ち steric hindrance) と得 (即ち entropy gain) の拮抗を端的に表現したモデルによって記述される。我々が解析する modified dimer model はそのようなモデルである。その詳細は

T. Izuyama, J. Phys. Soc. Jpn 51 (1982) 3449-3461 (以下Ⅲと略)
に述べられている。真空の隙間が出来ないとした特別な場合は、より簡明で

T. Izuyama and Y. Akutsu, J. Phys. Soc. Jpn 51 (1982) 50-58
(以下Ⅰと略記)

に述べられている。

Dimer 格子は単純立方格子とする。上下方向のボンドは、一つおきに真空ボンドとホームベース・ボンドにめかされている。右の図は二次元格子の例で、太いボンドが真空型、上下の細いボンドがホームベース型である。この格子にタイマーを、互に重ならないように、またタイマーの置かれない格子点が残らないように、はめ込んで行く。右の図のカプセルが dimer である。タイマーを home-base ボンドに置くのに、エネルギーは不要。水平方向のボンドに dimer を置くには、 ϵ だけのエネルギーが要するとする。 ϵ -dimer は kink を表す。真空ボンドに dimer を置くと、 δ だけエネルギーが上るとする。 δ -dimer は真空を表す。 δ は Van der Waals エネルギーの上昇分である。炭化水素鎖 (くわしくは C-C ボンドの中点を結ぶ線) は破線で表される。



Dimer 配列と炭化水素鎖の配列の間には一対一の対応関係がある。

ϵ や δ の励起は孤立しては現れず、必ず上下に series を作っている。図に、この series は点線で表されている。これを dislocation line と呼ぶ。Dislocation は dimer 格子の上面から出発して消えることなく、下面まで達する。途中で作り出されることもない。上下方向を上から下へ進む時間軸とみなすと、dislocation の進み方は、二次元正方格子 (図のように二次元モデルを採ると一次元格子) 上の random walkers の問題に帰着する。Random walkers は二人以上が同じ格子点に集まらない。

Dimer 格子の大きさを、高さ $2M$ 、水平方向 ($x-y$ 面内) のひろがり $L \times L$ とする。水平面内の格子点の数を $N = L^2$ とする。まず人工合成膜を考える。このときは ϵ も δ も格子点によらずに一定である。

$\xi \equiv \exp(-\beta \epsilon)$, $\eta \equiv \exp(-\beta \delta)$, $\beta = 1/k_B T$.
とし、 n 個の random walkers があるときの分配関数は

$$Z(n) = \frac{1}{n!} \sum_{\{r''\}} \sum_{\{r'\}} \langle r_1'', \dots, r_n'' | (\mathcal{A}^2)^M | r_1', \dots, r_n' \rangle$$

但し $r_1', \dots, r_n'$ は $t=0$ における random walkers の位置で、
 $r_1'', \dots, r_n''$ は $t=2M+1$ における位置。また $\mathcal{A}^2$ は時刻
 $t=2\nu$ における transfer matrix と $t=2\nu+1$ における transfer
matrix の積を表す。

Hard core 条件: $\Psi(r_1, \dots, r_n) = 0$ when $r_i = r_j$ ($i \neq j$)
をみたすベクトル空間 $\mathcal{H}$ の中で $\mathcal{A}^2$ の最大固有値を W_0 , 固有関数を
 Ψ_0 とする。 $\mathcal{H} \equiv -\ln \mathcal{A}^2$ の $\mathcal{H}$ の中での最低固有値は $w_0 =$
 $-\ln W_0$ で、固有関数はやはり Ψ_0 である。

熱力学的極限 ($N \rightarrow \infty$, $M \rightarrow \infty$ しかし $n/N \equiv \rho$ を固定) では

$$\frac{1}{2MN} \ln Z(n) \longrightarrow -\frac{1}{2N} w_0$$

格子点あたりの自由エネルギーは $f(\rho) = \frac{k_B T}{2N} w_0$.

[例 1] 二次元合成膜モデル (Nagle モデル)

→ 一次元格子上的 hard core bosons.

$$\mathcal{H} = - \sum_k \ln [\xi \cos k + \sqrt{\xi^2 \cos^2 k + \eta}] \cdot a_k^\dagger a_k.$$

最低固有値は完全対称関数によって与えられるのだから、 $\mathcal{H}$ の中で hard core
boson 状態の張る部分空間の中で $\mathcal{H}$ の最低固有値を求めればよい。従って上の
 a_k はボーズ粒子の消滅演算子である。 $k = (2\pi/N) \times (\text{整数})$ 。

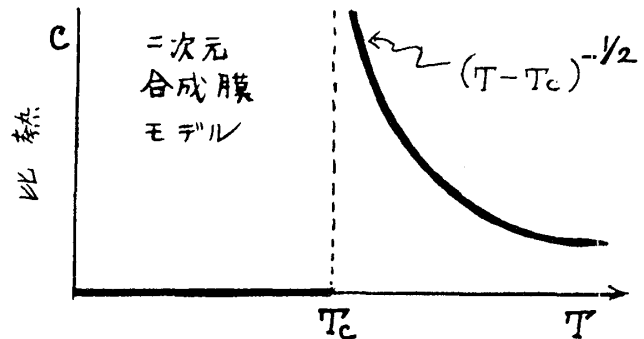
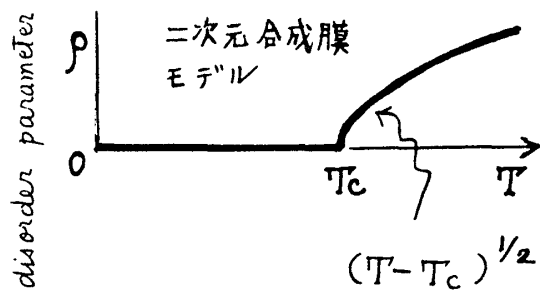
ところが一次元 hard core 粒子系の特色として、 a を fermion 演算子
とみなしたときの $\mathcal{H}$ の最低固有値と w_0 とは一致する。fermion は始め
から hard core 条件をみたしているのだから、Free Fermion States の最低固有値
を求めればよい。従って

$$f(\rho) = -\frac{2k_B T}{\pi} \int_0^{k_F} \ln [\xi \cos k + \sqrt{\xi^2 \cos^2 k + \eta}] \cdot dk.$$

但し $k_F = \pi \rho$.

転移温度 T_c は $\xi_c + \sqrt{\xi_c^2 + \eta_c} = 1$ によって決まる。

ここで $\xi_c \equiv \exp(-\epsilon/k_B T_c)$, $\eta_c \equiv \exp(-\delta/k_B T_c)$



[例 2] 三次元合成膜モデル

→ 二次元格子上の hard core bosons.

[Case 2.1] $\delta = \infty$ ($\eta = 0$)

このときは 直接

$$\mathcal{A} = \mathcal{M}_n \cdot \dots \cdot \mathcal{M}_2 \cdot \mathcal{M}_1$$

に戻る。 $\mathcal{M}_\nu$ は ν 番目の random walker に対する transfer matrix. 即ち

$$\mathcal{M}_\nu = 2\epsilon \sum_{\mathbf{k}} (\cos k_x + \cos k_y) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|$$

但し $|\mathbf{k}\rangle$ は ν th random walker に対する Bloch 状態.

$$k_x \equiv (2\pi/L) \times (\text{整数})$$

$$\mathcal{H} \equiv -\ln \mathcal{A}$$

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} (\beta \epsilon - \ln 4 - \mathcal{E}(\mathbf{k})) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}$$

但し $\mathcal{E}(\mathbf{k}) \equiv \ln [1 - \sin^2(k_x/2) - \sin^2(k_y/2)]$ (2.1)

で, $a_{\mathbf{k}}$ は 波数 $\mathbf{k}$ の Bose 粒子の消滅演算子.

$$\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} = n$$

$$f(\rho) = (\epsilon - k_B T \ln 4) \rho + \frac{k_B T}{N} E_0 \quad (2.2)$$

但し E_0 は $\mathcal{H} = -\sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}$

の最低固有値.

$N^{-1} E_0$ は ρ より高べきなので, (2.2) より $k_B T_c = \epsilon / \ln 4$.

また $T < T_c$ では $S \equiv 0$, $c \equiv 0$ が厳密に成立.

1) $N^{-1} E_0 \propto \rho^2$ (as $\rho \rightarrow 0$) なら Landau 型相転移.

2) $(N^{-1} E_0 / \rho^2) \rightarrow 0$ なら $c \rightarrow \infty$ (as $T \rightarrow T_c + 0^+$)

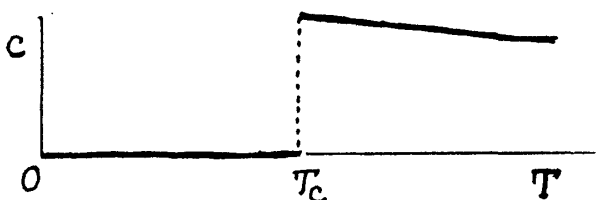
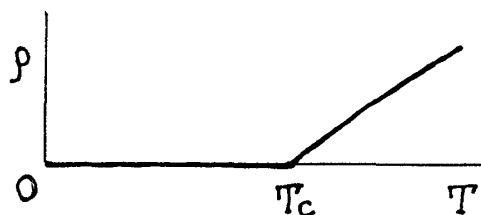
3) $(N^{-1} E_0 / \rho^2) \rightarrow \infty$ なら $c \rightarrow 0$ (" " ")

我々の結論は 1) である。(不十分な証明が I で与えられた。)

十分な論証において重要なことは、まず格子問題では基底状態は $k=0$ に condense し盡していないこと。次に、散乱 $(\frac{1}{2}P - p, \frac{1}{2}P + p) \rightarrow (\frac{1}{2}P - p', \frac{1}{2}P + p')$ に対する散乱行列 Γ が、格子問題では、厳密に求まって、 P だけに depend して

$$\Gamma(P) \propto \left[\ln \left(\frac{2\mu + \frac{1}{4}P^2 + k_c^2}{2\mu + \frac{1}{4}P^2} \right) \right]^{-1} \quad (k_c \sim \pi)$$

形になることである。 μ は化学ポテンシャルで、 $p \rightarrow 0$ では $\mu \rightarrow 0$ 。しかし P が有限である限り、 $p \rightarrow 0$ でも $\Gamma(P)$ は 0 にならない。



従って定性的な結論は Free Fermion 近似によっても得られる (see I)。

[Case 2.2] $\delta < \infty$ ($\eta > 0$)

この場合はやゝこしいので Free Fermion 近似を用いることにすると、

$$f(p) = -k_B T \int_0^{E_F} D(E) \cdot \ln [16 \xi^2 (1-E)^2 + \eta] dE$$

ただし $D(E)$ は状態密度で

$$D(E) \equiv \frac{1}{(2\pi)^2} \iint d k_x d k_y \cdot \delta(E - \sin^2 \frac{k_x}{2} - \sin^2 \frac{k_y}{2})$$

によって定義される。 E_F は

$$2 \int_0^{E_F} D(E) dE = \rho$$

によって決められる。因子 2 は $\mathcal{A}^2$ の最大固有値を自由フェルミ粒子近似の下で求めるとき、各波数 k の状態に二重縮退があるためである。(see III)

転移温度は $16 \xi_c^2 + \eta_c = 1$ で決まる。

T_c より少し上の温度では

$$f(p) = - \left[\varepsilon + \left(\frac{\delta}{2} - \varepsilon \right) \eta_c \right] \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \rho + 16 \pi k_B T_c (\xi_c)^2 \rho^2$$

[例 3] 二次元細胞膜モデル

(Random 系モデル)

蛋白質が上下にまっすぐな棒として入っていて、そこには炭化水素鎖が入れない。

従って dislocation も入れない。蛋白質は動かなくて、random に入り込んでいると仮定する。 $\langle \dots \rangle_{av}$ を蛋白質の位置についての平均として、自由エネルギー

$$\langle f(p) \rangle_{av} = -k_B T \int_0^{E_F} g(E) \cdot \ln [\xi (1-E) + \sqrt{\xi^2 (1-E)^2 + \eta}] dE \quad (3.1)$$

を調べればよい。ただし

$$g(E) \equiv \langle D(E) \rangle_{av}, \quad D(E) \equiv \frac{1}{N} \sum_k \delta(E - 2 \sin^2 \frac{k}{2}) \quad (3.2)$$

で、 k は隣接する蛋白質の間の距離を ΔL とするとき、 $k = (\pi/\Delta L) \times (\text{整数})$ 。

細胞膜には何種類もの lipids があるが、それらが random に混ざっていて動かないと仮定する。 η は水平面内の位置 $\mathbf{r}$ だけの関数 $\eta(\mathbf{r})$ とし、 ξ は水平面内のボンド (サイト $\mathbf{r}$ とその最近接のサイト $\mathbf{r} + \mathbf{l}$ を結ぶ) の関数 $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{l})$ とする。即ち、 η や ξ は上下方向には一定とみなす。

こゝした意味での lipids の配列に関する平均も $\langle \quad \rangle_{av}$ の中に入れる。 $T < T_c$ で $\langle f(\rho) \rangle_{av} = 0$ である $\rho = 0$ と言うことは細胞膜も変らない。 T_c よりちょっと上の温度を考える。総ゆる可能な (ξ, η) のセットに対し、 $\xi_c + \sqrt{(\xi_c)^2 + \eta_c} = 1$ から得られる T_c のうち最低のものが転移温度 T_c となる。これを与える (ξ, η) を (3.1) の中で用いると、(3.1) および (3.2) は、 T_c より少し上の温度では、そのまま成立する。

$$g(E) = \frac{d}{E^{3/2}} \exp(-\gamma E^{-1/2}) \quad (\text{as } E \rightarrow 0)$$

$$\int_0^{E_F} g(E) dE = \rho \quad \text{より} \quad \rho = \frac{2d}{\gamma} \exp(-\gamma E_F^{-1/2})$$

これを (3.1) に代入し $\partial \langle f(\rho) \rangle_{av} / \partial \rho = 0$ から平衡値を決める。

$$\tau \equiv (T - T_c / T_c) \quad \text{が小さいとき}$$

$$\rho \propto \exp(-a\tau^{-1/2}), \quad c \propto \tau^{-3/2} \exp(-a\tau^{-1/2})$$

が見出される。転移点は真性特異点になっている。

[例 4] 三次元細胞膜モデル

T_c より下、ないし T_c の少し上までの温度領域では

$$\langle f(\rho) \rangle_{av} = -k_B T \int_0^{E_F} g(E) \cdot \ln[16 \xi^2 (1-E)^2 + \eta] dE$$

$T < T_c$ の

$$\rho = 0, \quad \langle f(\rho) \rangle_{av} = 0 \quad \text{は成立。}$$

$$g(E) = d E^{-\lambda} \exp(-\gamma E^{-1}) \quad (\text{as } E \rightarrow 0)$$

これから $\rho \propto E_F^{2-\lambda} \exp(-\gamma E_F^{-1})$ また $E_F \propto \tau$ が見出される。

以上から $c \propto \tau^{-(4+\lambda)} \exp(-\text{const} \cdot \tau^{-1})$ が得られる。

やはり真性特異点。

[例5] 拡張されたモデル。

上のダイマー模型では、アルキル鎖の間隔は伸縮できず、固定されているとしてきた。この間隔が伸びれば、van der Waals ポテンシャルは上昇するが、steric hindrance は弱められるので、kink の励起エネルギー ε は減るだろう。これを考慮した理論が、合成膜については、

T. Izuyama and Y. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn*, 51 (1982)
730 - 740 (以下 II と略記)

で与えられた。ただし $\delta = \infty$ とし、また free Fermion 近似をとった。

ダイマー格子の間隔が、 $T < T_c$ では 1, $T > T_c$ では $1+Q$ とみる。 Q による van der Waals ポテンシャルの上昇は $(1/2)\omega Q^2$ とし、steric hindrance の減少は $\varepsilon = \varepsilon_0 - \alpha \cdot Q$ とし、 ω, α をパラメータとする。Head group と水との表面張力による lateral pressure を P とし、Gibbs 自由エネルギー

$$g(p, Q; T, P) = (\varepsilon - k_B T \cdot \ln 4) p + (k_B T / N) E_0 + \frac{1}{2} \omega Q^2 + P(1+Q)^2 \quad (5.1)$$

を p, Q の関数として最小にさせる。これから合成膜では一次転移が可能になることが示される。なお Q の跳びは、実験 (X 線) 値

$$\lim_{T \rightarrow T_c + 0^+} Q \cong 0.1, \quad Q = 0 \quad \text{for } T < T_c$$

に合うようにパラメータを決めた。他方、DPPC では比熱が $T \rightarrow T_c + 0^+$ で急上昇することが報告されている。ところが (5.1) の範囲で比熱の山を $\Delta Q \cong 0.1$ と両立させることは難しい。しかし、アルキル鎖の長さ M が有限であることを考慮すれば、この pseudocritical phenomena が説明される II が示された。

M は充分大きいので、transfer matrix の最大固有値だけで用が足りるということに変わりはない。しかし問題は $\frac{1}{n!} \left| \sum_{\{\sigma\}} \langle \sigma_1, \dots, \sigma_n | \Psi_0 \rangle \right|^2$

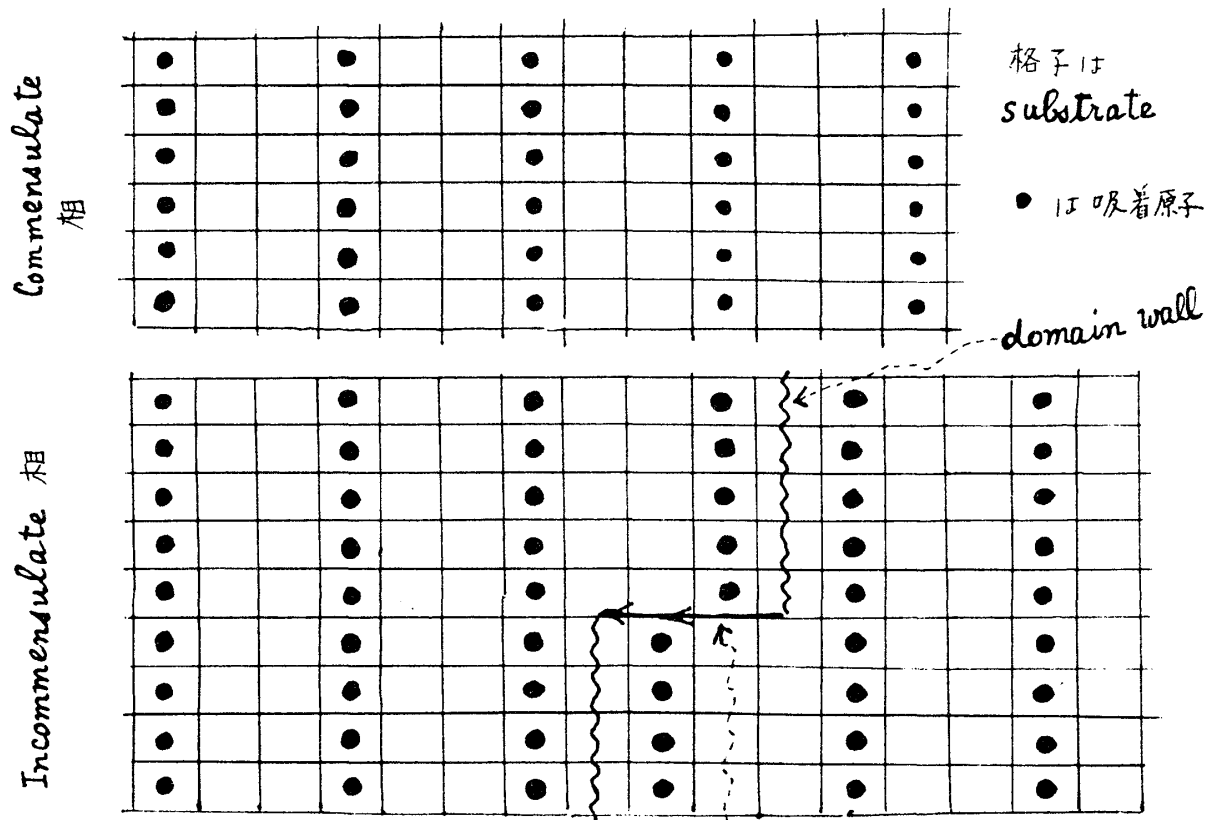
の部分で、これから (5.1) の自由エネルギーには更に

$$\frac{k_B T}{2M} p \ln p$$

の補正がつくことが示される。これにより pseudocritical phenomena と $\Delta Q \cong 0.1$ とが両立することが示された。また M が小さくなるにつれ、転移温度が下がること、更に M が小さくなると、転移がなくなることも示された。これらは実験と一致する結論である。

このアイデアは、超音波の音速および減衰にも適用された。(阿久津・田中・伊豆山) 音速の実験は説明されるが、減衰の最近のデータは、理論と合わぬ。

[例6] 結晶表面に吸着した原子の C-IC 転移。



domain wall のエネルギーはボンド 1 つあたり δ 。
励起エネルギー E 。

これは我々の二次元合成膜モデルのより簡単なケースに過ぎない。我々の dislocation line がこゝで言う domain wall である。

$$\mathcal{H} = \sum E(k) a_k^\dagger a_k \quad \text{その最低固有値 } E_0$$

こゝに

$$E(k) \equiv -\ln |\eta + 2\xi \cos 3k|$$

ただし $\xi \equiv e^{-\beta(E-\mu)}$, $\eta \equiv e^{-\beta(\delta-\mu)}$ 。で、

化学ポテンシャルは吸着原子の気相における蒸気圧による。

domain wall が n 個あるとしたときの自由エネルギーは

$$f(\rho) = (k_B T / N) E_0 \quad (\text{但し } \rho \equiv n/N)$$

$$= (\delta - \mu) \rho - 3 \frac{k_B T}{\pi} \int_0^{\pi \rho / 3} dk |1 + 2\xi \cos 3k|$$

$$0 \leq \rho \leq 1/2$$

相図は右図のように

なる。三種類の相が出現。

(Izuyama-Yamamoto)

