

Yamaguchi theory and Van der Waals picture

九州大学大学院 理学研究院 吉森 明¹, 稲吉 裕子, 秋山 良

1 大きな粒子の拡散

一般に、粒子の拡散はまわりの液体粒子との相互作用が重要だが、拡散する溶質粒子がタンパク質のように大きい場合、引力の効果は弱い。このシンポジウムの講演者の一人でもある山口らが開発した理論によれば、拡散係数は、溶質のまわりの液体粒子の分布 $g(r)$ (動径分布関数) によって決まる [1, 2]。 $g(r)$ は引力よりも近距離の斥力によって決まるので、拡散係数に引力はあまり影響しない。つまり、大きな粒子の拡散は、van der Waals picture が成り立っているといえる。

このことから、水中でのタンパク質の拡散は、水との引力相互作用だけでは理解できない事がわかる。水中のチトクロム c の拡散の実験結果は、フォールディングによって拡散係数が約 2 倍になることを示している [3]。水素結合などの水との引力相互作用はフォールディングにより減少するが、山口らの計算によると、引力を 1/10 に減らしても、拡散係数は 1.3 倍程度にしか増加しない [2]。

タンパク質の拡散を考える上での新しい観点として「蒸発現象」がある。ここで、「蒸発現象」とは、大きい疎水性の溶質のまわりの水の密度が水蒸気ほどに減ってしまう現象をいう [4, 5]。ただし、溶質と水の間に弱い引力を入れると、水の密度は少し上がり、バルクの密度 (溶質から無限離れた水の密度) と同じぐらいになる。これらの現象は、現象論的な計算の他 [4, 5]、分子動力学シミュレーションでも得られている [6]。「蒸発現象」は、タンパク質の疎水基のまわりの水分子の $g(r)$ に大きく影響するので、山口らの理論 [1, 2] から、拡散に大きな効果がある考えられる。

ここでは、タンパク質の拡散を研究する事を最終目的として、まず「蒸発現象」が拡散に及ぼす影響を明らかにする。 $g(r)$ は溶質のまわりにおける液体粒子の密度の分布を表すので、「蒸発現象」が起こると溶質近くの $g(r)$ のピークは大きく下がる。そこで、拡散係数 D にこのピークの値の変化がどう影響するかを調べる。また、 $g(r)$ を剛体球液体に対して計算し、 $g(r) = 1$ の場合 (溶質のまわりの密度がバルクと変わらない場合) と D の値を比較する。

2 理論

大きな粒子の拡散係数の計算は、多くの液体粒子を考えなければならないので、一般に難しい。拡散する溶質粒子と液体粒子全体で運動量が保存するために、溶質からかなり遠く離れた液体粒子

¹E-mail: a.yoshimori@cmt.phys.kyushu-u.ac.jp

まで考えなければならない。例えば、拡散係数を誤差1%で計算するためには、溶質の半径の200倍離れた液体粒子を考えなければならない。この事が計算機シミュレーションやその他の微視的な理論の計算を難しくしている。

私たちはこの困難を、摂動展開を使って解析的な理論を開発することにより解決した。山口らの理論[1]に対して、拡散する溶質粒子の半径 R とまわりの液体粒子の半径 a の比 a/R について摂動展開した。その結果、巨視的な流体力学 (Stokes) の式が導け、同時に溶質表面での境界条件が $g(r)$ を含んだ形で得られた。この式を解析的に解くことにより、無限個の液体粒子を考慮して、拡散係数を得ることが出来る。

私たちの理論の特徴は、拡散係数を、動径分布関数 $g(r)$ から複雑な計算する事なしに得る所にある。 $g(r)$ を通して溶質とまわりの液体粒子の相互作用を考慮できる。また、溶質表面の境界条件として、 $R \rightarrow \infty$ の極限で slip や stick、さらにその中間になるもの [7] が選べる。

3 結果とまとめ

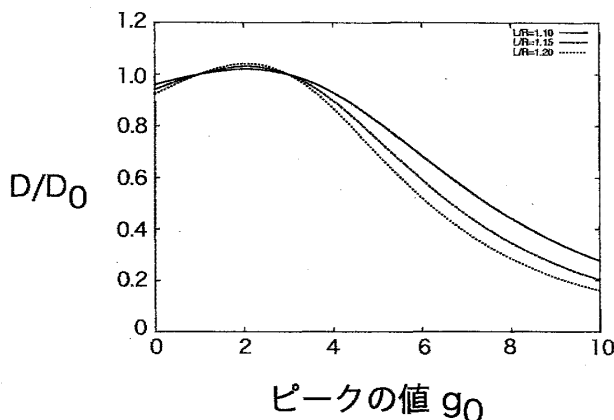


図: 拡散係数 D に対する $g(r)$ のピークの値 g_0 (接触値) の影響。縦軸は、 D/D_0 で D_0 は、 $g(r) = 1$ の値。 $g(r)$ の幅 L は上の曲線から $0.1R$, $0.15R$, $0.2R$ の値。境界条件は slip を取っている。

$g(r) = 1$ の時の D の値を示す。積分方程式理論によるピークの値は7ぐらいなので、 D_0 よりも D が減少する結果は、(1) 式による計算と定性的に一致している。

これらの結果は、「蒸発現象」が拡散係数 D に大きな影響を及ぼすことを示している。 $g(r)$ のピーク g_0 は、溶質のまわりの液体粒子の密度とバルクの密度の比を表すので、小さいピークは、「蒸発現象」に対応する。計算結果によると、 g_0 の値が1から7まで増えたとき、 D は約半分になる。剛体球液体の積分方程式理論で示した通り通常 g_0 の値は7ぐらいだが、「蒸発現象」が起って7から減ると、 D は約2倍になる。ただし、この効果は溶質のまわりの密度が、「水蒸気」ほど

簡単な形の $g(r)$ を仮定して、 $g(r)$ のピークを1から7に増やすと、拡散係数が約半分になった(左図)。 $g(r)$ は、 r を溶質の中心からの距離、 $\delta r = r - R$ とすると、

$$g(r) = \begin{cases} \frac{1-g_0}{L}(r-R) + g_0, & 0 < \delta r < L \\ 1, & \text{それ以外} \end{cases} \quad (1)$$

と仮定した。 $g(r)$ はバルクの密度で割って定義するため、右辺の次元は無い。 g_0 は $g(r)$ のピークを、 L は幅を表す。

剛体球液体の $g(r)$ を積分方程式理論で計算しても、簡単な形を仮定したときと結果はあまり変わらなかった。 $R \rightarrow \infty$ の極限で slip となる境界条件で $D = 0.67D_0$ 、stick では $D = 0.38D_0$ となった。ここで、 D_0 は

小さくなる必要はなく、 g_0 の値で1、つまりバルクの密度と同じぐらいで良い。この「蒸発現象」の影響はタンパク質の拡散についても、重要だと考えられるが、疎水基は一様に分布していないので、今後は不均一な系の拡散を研究する必要がある。

謝辞

剛体球液体の $g(r)$ の計算について京都大学の木下正弘教授に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] T. Yamaguchi, T. Matsuoka, and S. Koda, J. Chem. Phys., **123** (2005), 034504.
- [2] T. Yamaguchi, T. Matsuoka, and S. Koda, J. Mol. Liq., **134** (2007), 1.
- [3] S. Nishida, T. Nada and M. Terashima, Biophys. J., **87** (2004), 2663
- [4] D. M. Huang and D. Chandler, J. Phys. Chem. B, **106** (2002), 2047.
- [5] D. Chandler, Nature, **437** (2005), 640.
- [6] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and P. J. Rossky, J. Phys. Chem. C, **111** (2007), 1323.
- [7] A. Yoshimori, Condensed Matter Physics, **10** (2007), 563.