

Scaled Particle Theory からみた溶媒和の van der Waals 描像

Van der Waals picture of solvation based on scaled particle theory

九州工業大学 情報工学部 入佐 正幸¹

良く知られているように状態方程式の一つである van der Waals 方程式、

$$(P + a(N/V)^2)(V - Nb) = Nk_B T \quad (1)$$

から熱力学関数、特に化学ポテンシャルが解析的に導出できる。1成分系の場合、化学ポテンシャルの excess 項は粒子の空間充填率 (packing fraction) の関数になっている。液体の van der Waals 描像と呼ばれる概念は、この粒子同士のぶつかりから決まる空間充填に関する性質を取り上げたものである [1]。一般には van der Waals 方程式は実在気体の状態方程式として知られているが、分子同士の斥力の扱いが粗雑なため、充填率が高い液体の場合には正確な実験値を再現しない。一方、溶液理論として広く知られている scaled particle theory (SPT) [2] は、仮想的に大きさをスケールダウンした溶質の溶媒和を考えることにより、ある近似のもとで溶液の状態方程式および化学ポテンシャルの excess 項を解析的に与える理論である。剛体球系に対する化学ポテンシャルの excess 項は、van der Waals 状態方程式において引力のパラメーターである a を 0 とした場合 (式 (2)), SPT から導出した場合 (式 (3))、でそれぞれ次のようになる。

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln(1 - \rho b) + \frac{\rho k_B T}{1 - \rho b} b, \quad P = \frac{\rho k_B T}{1 - \rho b} \quad (2)$$

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln(1 - \eta) + \frac{\rho k_B T}{1 - \eta} \times 8\pi r^3 + \left(\frac{\rho k_B T}{1 - \eta} 4\pi r^3\right)^2 + P \times \frac{4}{3}\pi r^3, \quad \eta = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \quad (3)$$

ρ は数密度 N/V , η は packing fraction, そして P は系の圧力である。SPT の表式は、数密度が小さい場合、van der Waals 方程式と同等になる。また、通常は 2 次のビリアル係数とみなされる斥力のパラメーターである b を、半径 r の剛体球の体積と再解釈すれば、式 (2) と (3) の最初と最後の項がそれぞれ全く同等であることがわかる。定性的な van der Waals 方程式に SPT が理論的な説明を与える関係になっている。

次に、我々が開発した拡張 scaled particle theory (XSPT) [3] をもとに SPT からみた溶媒和の van der Waals 描像について説明する。XSPT は、粒子の形状を球に限定していた SPT を、任意の形状の分子 (蛋白質分子など) に適応できるように拡張したものである。水溶液の場合でも、溶質粒子が溶媒粒子 (水分子) と近距離的な斥力相互作用しか持たないと近似できる場合、van der Waals 描像は有効な概念となる。例えば疎水性分子の水和がそれに当たる。水合自由エネルギー

¹E-mail: irisa@bio.kyutech.ac.jp

のうち、溶質と溶媒に(ハードコアとみなせる)斥力相互作用が働くことによる寄与は、水中に溶質がちょうど入る空洞を作成するための仕事(g_C)と同等であり、XSPTでは次のように表せる。

$$g_C = -k_B T \ln(1 - \rho V_c(0)) + \rho k_B T \int_0^1 \Gamma(\lambda) \frac{\partial V_c(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda, \quad (4)$$

$$= A + B + \frac{1}{2}(C1 + C2) + P V_c(1), \quad (5)$$

$$A = -k_B T \ln(1 - \rho V_c(0)), \quad B = \frac{k_B T}{1 - \rho V_c(0)} \rho \left(\frac{\partial V_c}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0},$$

$$C1 = \frac{k_B T}{1 - \rho V_c(0)} \rho \left(\frac{\partial^2 V_c}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0}, \quad C2 = \frac{k_B T}{(1 - \rho V_c(0))^2} \rho^2 \left(\left(\frac{\partial V_c}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \right)^2. \quad (6)$$

ここで、 ρ はバルクの水の数密度、 $V_c(\lambda)$ は関数であり溶質を仮想的に λ 倍した時の排除体積の値を与える。 $\rho \Gamma(\lambda)$ は溶質表面での水の数密度である。蛋白質の水和自由エネルギーをXSPTで計算し実験と比較した。蛋白質の水和自由エネルギーそのものには、斥力以外の相互作用も働いている。しかし、その温度依存性は溶質(蛋白質)と溶媒(水)の斥力相互作用でほとんど決まっていることがわかった。図1にBPTIという小さな球状蛋白質の1つの天然構造(N)と非天然構造(U)を想定した5つのモデル構造での水合エン트로ピーを示す。バルクの水の数密度には実験値を使っ

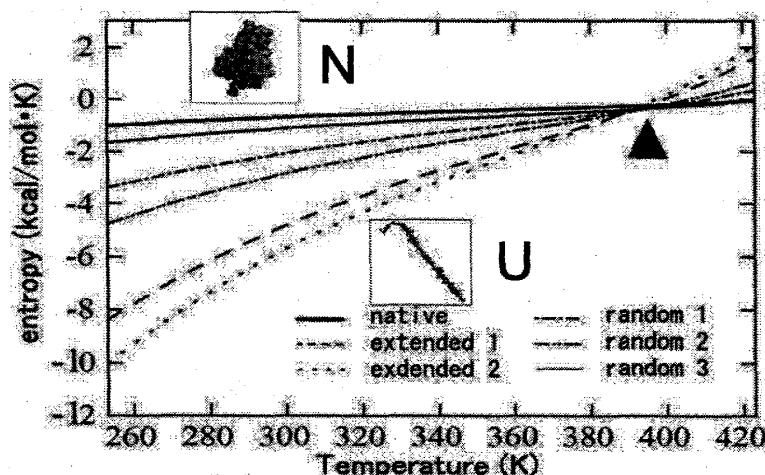


図1: BPTIの立体構造と水合エン트로ピー

てるが、摂氏0度以下および100度以上の値は外挿値を用いた。摂氏120度付近(▲印)で水合エン트로ピーがゼロになっている。この温度付近での水合エン트로ピーの値の収束は、低分子の水和や蛋白質の熱変性の実験で報告されている。今回、斥力の寄与だけで収束温度が再現できた。また、実験で得られた蛋白質の熱容量変化(天然状態と非天然状態の差)を図2に示した。記号+が実験値を示す。XSPTを用いて計算した結果は実験値と定性的に良い一致をみた。水合エン트로ピー、水合熱容量ともに、式(6)のC2項が寄与のほとんどを占める。この項は、なめらかな凸体粒子の場合、溶質の表面での平均曲率の面積分の2乗に比例しており、球形溶質では溶質の表面積となる。溶質と溶媒の境界面をミクロな界面と考えると、水合熱容量と表面張力との関係が示唆される。この興味深い関係は、SPTの枠組みが元々仮想的なスケーリングを用いており、マクロな極限とミクロな極限(分子サイズ)双方を同時に議論できることに起因する。

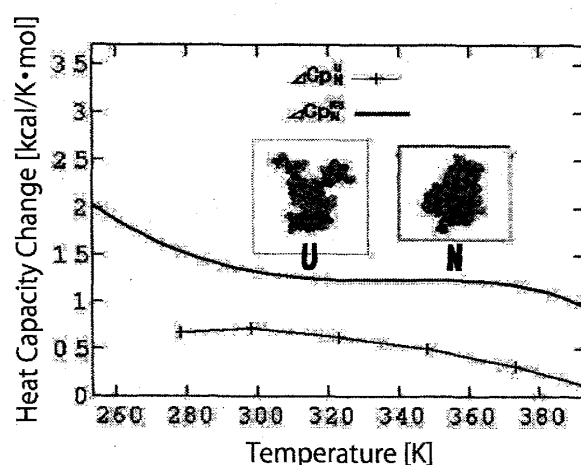


図 2: BPTI の水和熱容量変化量

また、密度汎関数法の一つに fundamental measure theory (FMT)[4] があり、この理論は剛体球系に対して SPT と全く同じ状態方程式を与える。つまり、全く同じ化学ポテンシャルの excess 項を与える。更に、FMT は滑らかな凸体粒子の場合も XSPT と同じ excess 項の表現を与え、式 (6) の C2 項の幾何学部分のみが異なる [5]。両理論を実在気体に適応した場合、3 次のビリアル係数の近似方法の違いであることがわかる。木原らが行った滑らかな凸体の場合の 3 次のビリアル係数の数値計算 [6] によると、正確な 3 次のビリアル係数の値を挟む形で FMT と XSPT は近似をそれぞれ行っていることに相当する。

謝辞

この研究は、当研究室に在籍した学生である、北里仁美, 黒瀬展江, 松尾健太, 大和可奈と共同で行われました。ここに感謝致します。また、全般にわたり御指導くださった分子科学研究所の平田文男教授に深く感謝致します。

参考文献

- [1] D.Chandler, J.D.Weeks,and H.C.Andersen,Science **220**(1983),4599,787.
- [2] H.Reiss, H.L.Fish, and J.L.Lebowitz,J.Chem.Phys.,**31** (1959),369.
- [3] M.Irisa,T.Takahashi,K.Nagayama, and F.Hirata,Mol.Phys.**85** (1995),1227.
- [4] Y.Rosenfeld,Pys.Rev.Letters **63**(1989),980.
- [5] S.M.Oversteegen,R.Roth,J.Chem.Phys.**122**(2005),214502.
- [6] 木原太郎, 分子間力, 岩波書店 (1976)