

(名大院理<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) ○炭竈 享司<sup>1</sup>・斉藤 真司<sup>2</sup>・大峰 巖<sup>1</sup>

近年、ナノポアもしくは制限された空間における物質の透過、貯蔵に関する研究が盛んである。化学的には、新たなエネルギー貯蓄装置の開発、物質の選択、ナノポアにおける速い拡散に興味があり、生物物理学的には、イオンチャネル、アクアポリンとの関連から興味がある。本研究は、イオンチャネルのモデルとして、螺旋状に負電荷を置いたカーボンナノチューブにおける $K^+$ イオン透過のダイナミクス、エナジエティクスについて調べた。 $K^+$ チャネルのX線構造解析がなされて以後、 $K^+$ チャネルにおけるイオン透過に関して様々な研究が行われてきた。しかしながら、未だにイオン透過のダイナミクスについてはよく理解されておらず、エナジエティクスについては研究されていなかった。我々は以前の研究で、モデルチャネルにおける完全なイオン透過のダイナミクスを観測し、そのダイナミクスを解析した結果、イオン透過の主な律速段階は、如何にイオンがチャネルに入るか、すなわち、近づいてきたイオンとチャネル入口の水分子が如何にその位置を交換するか、であることを明らかにした<sup>1</sup>。本研究では、イオン透過の自由エネルギーの起源を明らかにするため、イオン透過に関するエネルギー、自由エネルギー、エントロピー曲線を計算し、それぞれの重要性を比較した。

ナノチューブ上の電荷 ( $q_{CNT}$ ) が  $-5.0e$  の系において、計算した自由エネルギー、エネルギー、エントロピー曲線を図1に示す。図1の横軸 ( $z$ 軸) はチャネルを通る軸である。 $K^+$ イオンは付加した電場により、 $z$ 座標の小さな方に、すなわち下流に受動輸送される。この電荷のチャネルにおけるイオン透過では、チャネル内にイオンが2つ同時に入り、それを反映して自由エネルギー曲線の  $z = 6, 10 \text{ \AA}$  に2つの

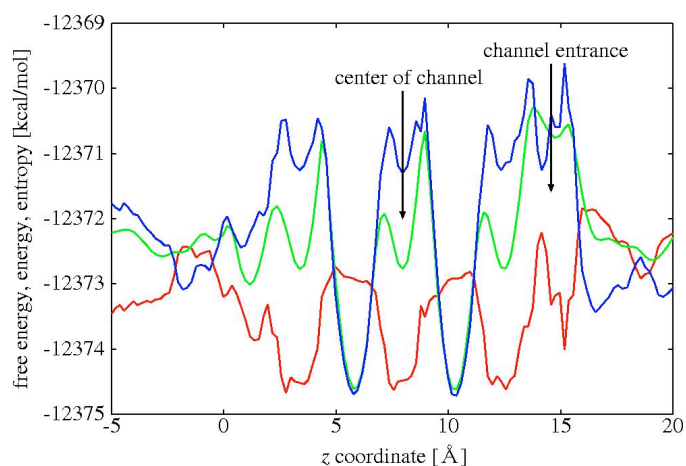


図1:  $q_{CNT} = -5.0e$  におけるイオン透過に関する自由エネルギー (緑)、エネルギー (赤)、エントロピー (青)

最小値が存在する。自由エネルギーとエントロピー曲線を比べると、チャネル入口の自由エネルギー障壁はエントロピーに起因することが分かり、さらに自由エネルギーの全体的形状、最小値もエントロピーの大きな影響を受けていることが分かる。一方、エネルギー曲線の形状はチャネルの中心に対して対称になっており、イオンがチャネルに3つ入る状態がエネルギー的には安定 (自由エネルギー的には準安定) である。また、エネルギーは約  $2 \text{ kcal/mol}$  の障壁を作るだけであり、自由エネルギー曲線の形を少し変えるだけである。すなわち、こ

の電荷のモデルチャンネルにおけるイオン透過の過程は、エントロピーに支配されている。

この系において遷移経路サンプリング法により求めた遷移状態の構造を図2に示す。遷移状態は、チャンネル内の水分子 (WAT1) の配位子が、チャンネル入口の水分子 (WAT2) からイオンへ交換する時、つまり、イオン—WAT1、イオン—WAT2 の距離が

等しくなった時である。これは、ある限られた構造にならない限りイオン透過は起きないことを意味し、イオン透過の機構がエントロピーに支配されているという結果と対応する。

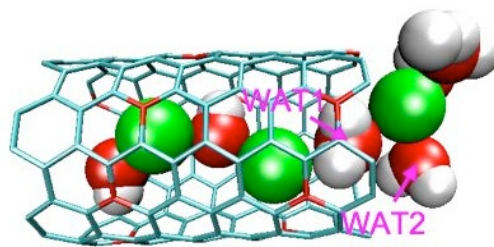


図2：遷移状態における構造

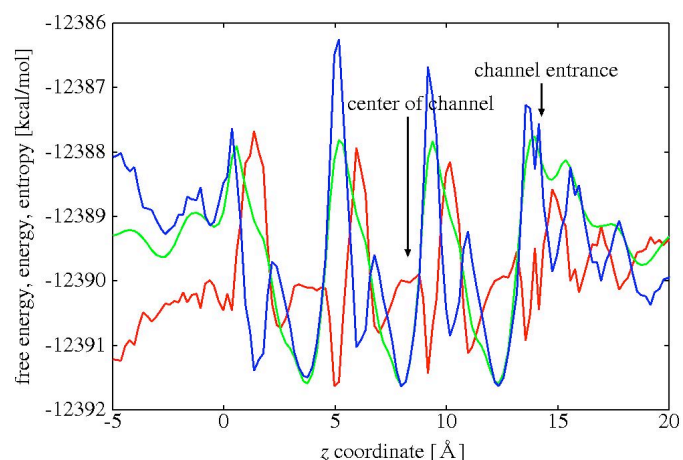


図3： $q_{\text{CNT}} = -6.0e$  におけるイオン透過に関する自由エネルギー (緑)、エネルギー (赤)、エントロピー (青)

る過渡的な状態 ( $z = 2, 6, 10, 14 \text{ \AA}$ ) はエネルギー的に不安定であり、この点も  $q_{\text{CNT}} = -5.0e$  の系とは異なる ( $q_{\text{CNT}} = -5.0e$  の系では、そのような過渡的な状態はエネルギー的に安定である)。以前の我々の研究により、 $q_{\text{CNT}} = -5.0e, -6.0e$  のチャンネルは同程度のチャンネルコンダクタンスを有し、その間の約  $-5.4e$  で最大チャンネルコンダクタンスを有することが分かっているが<sup>1</sup>、 $q_{\text{CNT}} = -5.4e$  の系においては、エネルギーとエントロピーがうまく釣り合っており、自由エネルギーの障壁を小さくしていると考えられる。現在、 $q_{\text{CNT}} = -5.4e$  の系における計算を進めており、その結果については、当日報告する。

さらに、 $q_{\text{CNT}} = -5.0e$  の系において、エネルギーの安定点と自由エネルギーの安定点が異なる原因、すなわち、なぜチャンネルにイオンが2つ入る状態がエントロピー的に安定であるのか、現在解析中であり、これも当日報告する。

本研究では、 $q_{\text{CNT}} = -6.0e$  の時のイオン透過についても調べており、その結果を図3に示す。この電荷ではチャンネルにイオンが3つ入り、それを反映して自由エネルギーの最小値が3つ ( $z = 4, 8, 12 \text{ \AA}$ ) 存在する。自由エネルギーは全体にエントロピーが支配的であるが、 $q_{\text{CNT}} = -5.0e$  の系とは異なり、エネルギー障壁も自由エネルギー障壁と同程度の大きさになっており、無視できない。また、チャンネルにイオンが4つ入

[1] Sumikama, Saito, and Ohmine, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20671 (2006).