

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 8日現在

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20118007

研究課題名（和文） 溶質分子が作り出す水の状態変化と水からの反作用

研究課題名（英文） Deformation of water originated by a solute molecule and response from water

研究代表者

秋山 良（AKIYAMA RYO）

九州大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：60363347

研究成果の概要（和文）：

誘電緩和測定によって ATP 加水分解駆動の分子モーター周囲には通常の水よりも動きの速い水（ハイパーモバイル水）の存在が予想され、モーター機能との繋がりが議論されていた。水の中にイオンが一つ入っている系の分子動力学計算を行い、いわゆる回転緩和と誘電緩和の時間相関関数の両者を計算し比較した。その結果、イオンに近い回転緩和の遅い水分子が速い誘電緩和を与えている事がわかり、ハイパーモバイル水の描像を大きく変更させた。また、電解質溶液中の同符号マクロイオン間引力を計算によって示し、ATP 加水分解によって起こるアクチン分子のトレッドミル運動との関係を議論した。

研究成果の概要（英文）：

Existence of hyper-mobile water, whose motion is faster than that of bulk water, has been expected on the basis of the dielectric spectroscopy for the aqueous solution of molecular motors driven by ATP hydrolysis. The relation between the function of molecular motor and the hyper-mobile water has been discussed. We calculated the rotational and the dielectric time correlation functions of water around an ion on the basis of the trajectory of molecular dynamics simulation. The results showed that the water near by the ion gave fast dielectric relaxation although the rotational relaxation was slow. A new picture for hyper-mobile water was proposed. And we also calculated strong attractive interaction between two like-charged macroions immersed in electrolyte solution. The relation between ATP hydrolysis and treadmill motion of actins was discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2010年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2011年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2012年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
総計	34,000,000	10,200,000	44,200,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：化学物理、生物物理、液体論、分子認識、多成分系の熱力学

1. 研究開始当初の背景

(1)

主に4つの点について分けて記す。

誘電分光によって知られていたハイパーモバイル水の正体について述べる。これは当初

は、アクチンやイオンの周囲に速い動きの水が存在する事が原因であると考えられていた。そして、この速い動きがアクチン-ミオシン系などの ATP 駆動モーターと関係していると考えられており、その探索が分子シミュレーション等によって開始されつつあった。しかし、速い水分子の動きは、直接的には見つかっていなかった。

(2)

混み合い分子特に糖の存在で、ATP 駆動モーターの一つミオシン V の運動が大きく変わる事が知られつつあり、巨大分子の感じる摩擦を計算する必要性が論じられる様になっていた。

(3)

加水分解等の溶媒和状態の変化により蛋白質等は一方向性の動きを獲得するのかについて議論されつつあった。

(4)

研究開始当初の時点では全く解釈がされていなかったが、HNC-OZ 理論に基づく計算の結果、同符号のマクロイオンが、電解質中で強く引き合う計算結果が出されつつあった。一方で、現実系のミオシンのトレッドミル運動が画像等に撮られる様になっていた。

## 2. 研究の目的

(1)

誘電分光によって知られていたハイパーモバイル水の正体について分子動力学シミュレーションを通じて明らかにする事を目的とした。特に観測量に対応した相関関数の計算を行う事で、ハイパーモバイル水の出現の条件について探ろうとした。

(2)

シミュレーション等では計算が困難な巨大分子の感じる摩擦の混み合い分子依存性を計算する方法論の確立を目標とした。その手法を作る事で共溶媒等を加える事で仕事の様子がどのように変化するか分かるからである。

(3)

巨大分子表面での溶媒和状態の変化がどの程度分子の一方向性の動きに寄与するか見積もる事を目的とした。蛋白質等が仕事を行う原因が、ATP の加水分解による蛋白質分子の水和状態の変化であり、それが仕事の元になっている可能性もあったからである。

(4)

HNC-OZ 理論の結果同符号の荷電巨大粒子が、電解質中で強く引き合う計算結果を解釈

し、アクチン分子の会合によるトレッドミル運動と ATP の加水分解過程を結びつけることが目的であった。

## 3. 研究の方法

(1)

主に分子動力学シミュレーションを用いてイオン周囲の水の動きを計算し、水分子自身の回転緩和等ではなく、誘電緩和に相当する時間相関関数を求め、イオンの電荷依存性を議論した。

(2)

分担研究者の吉森と適切な近似の下で一般化ランジュバン方程式を近似する理論を作る事で、二体分布関数と溶質分子のダイナミクスとの関係を定量的に検討した。

(3)

ATP の加水分解を意識して、『コロイド粒子表面での化学反応が溶媒和構造変化を引き起こし、その結果コロイド粒子が動く分子モーターモデル』をした。分子動力学計算を行った。ただし、計算量の問題から水をレナードジョーンズ粒子、コロイド粒子をキハラポテンシャルで扱う事が出来る粒子とした。その表面間相互作用を非対称に変化させた。

(4)

HNC-OZ 理論の結果を用いて反対符号の電解質小イオンの分布や巨大分子のもつ電荷量依存性や濃度依存性を評価し検討した。

## 4. 研究成果

(1)

まず、イオンの電荷に非対称な静電ポテンシャルゆらぎが存在する事が分かった。その様な、計算結果を通して誘電緩和を計算する為に必要な系のサイズを概ね見積もり、誘電緩和の時間関数を定式化して計算を行った。特にイオン周囲に球殻状に領域を区切ってそれぞれの領域ごとに誘電緩和の速さを評価した。その結果、従来の溶液化学分野に由来からあった解釈をこの問題に持ち込んだ『構造破壊領域が速い緩和を与えている』という描像は成り立たず、イオンに近傍の強くイオンに惹き付けられている水分子が速い緩和に寄与しているという意外な結果を得た。つまり、動きの遅い水が速い誘電緩和を与えているのである。これは、回転緩和関数等で議論されるセルフ項ではなく異なる水分子同士のクロス項の寄与が誘電緩和の時間相関数には含まれておりその寄与が大きい事が理由であると考えられる。これらの結果、ハイパーモバイル水の描像が大きく変化する事になった。

(2)

剛体球二成分系等で計算を行っている。小さい剛体球が水を模しており、大きい剛体球が混み合い分子を表しているが、その寄与が比較的大きい事がわかった。また、この方法論による計算とシミュレーションによる計算の比較から方法論の確立が進みつつ有る。

(3)

ATPの加水分解を意識して、コロイド粒子表面での『電荷』を変化させると溶媒と構造変化を介してコロイド粒子が一方方向に動く分子モーターモデルとなる事を示した。分子動力学計算を用いてその実現可能性を示す事が出来た。ただし、化学反応による溶媒と構造の変化が実際のATP加水分解駆動型の蛋白質モーターで重要かどうかは分からない。

(4)

巨大分子と反対符号の電解質小イオンが巨大分子間の斥力をも越えて2つの同符号巨大分子を互いに惹き付けるという解釈を行った。つまり、共有結合の電子の様に巨大分子と反対符号の電解質小イオンが引力を媒介するのである。その引力が最大になる濃度域は数十mM程度の所にある事も分かった。これらの実験事実は多くの酸性蛋白質の実験結果(相図)とよく対応している事がわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 35 件)

①久保田陽二、誘電緩和測定で見られる速い緩和とイオンの水和描像、分子シミュレーション研究会会誌アンサンブル、16、未定(2013) 査読無し、掲載決定

②久保田陽二、秋山良、分子スケールの外場で測る誘電率-溶質分子周囲の水が作り出すポテンシャル揺らぎ、分子シミュレーション研究会会誌アンサンブル、15、33-41(2013) 査読無し

③Yuichiro Uematsu and Akira Yoshimori, Time-Dependent Density Functional Theory of Polarization Relaxation under External Field, Journal of Physical Society of Japan, 82, 013001-1-4 (2013) 査読有り

④Y. Kubota, A. Yoshimori, N. Matubayashi, M. Suzuki, and R. Akiyama, Molecular Dynamics Study of Fast Dielectric Relaxation of Water around a Molecular-Sized Ion, The Journal of Chemical

Physics, 137, 224502-1-4 (2012) 査読有り

⑤Y. Kubota and R. Akiyama, Model dependence of the electrostatic response to a molecular-sized ion in water, Journal of Physical Society of Japan Supplement, 81, SA012-1-6 (2012) 査読有り

⑥Yuko Inayoshi, Akira Yoshimori, and Ryo Akiyama, Perturbation Theory of Large-Particle Diffusion, Journal of Physical Society of Japan, 81, 114603-1-10 (2012) 査読有り

⑦Y. Nakamura, A. Yoshimori, and R. Akiyama, A Perturbation Theory for Friction of a Large Particle Immersed in a Binary Solvent, Journal of Physical Society of Japan Supplement, 81, SA026-1-7 (2012) 査読有り

⑧K. Tokunaga, and R. Akiyama, A Model Study of the Conversion of Energy from a Chemical Reaction into Motion through a Solvation Motor, Journal of Physical Society of Japan Supplement, 81, SA019-1-9 (2012) 査読有り

⑨Y. Kubota and R. Akiyama, Model Dependence of the Electrostatic Response to a Molecular-Sized Ion in Water, The Journal of Physical Chemistry Letters 2, 1588-1592 (2011) 査読有り

⑩R. Akiyama, and R. Sakata, An Integral Equation Study of Reentrant Behavior in Attractive Interactions between Like-Charged Macroions Immersed in an Electrolyte Solution, Journal of Physical Society of Japan, 80, 123602-1-4 (2011) 査読有り

⑪秋山良、青少年のための Asakura-Oosawa 理論入門、生物物理、51、36-40(2011) 査読有り

⑫A. Suematsu, A. Yoshimori, T. Odagaki, Studies of liquid-solid transitions using a thermodynamic perturbation method with modified weighted density approximation, Journal of Physical Society of Japan, 80, 025001-1-2 (2011) 査読有り

⑬A. Yoshimori, Time Dependent Density Functional Theory Formulated by the Interaction-Site model, Journal of

physical Society of Japan, 80, 034801-1-8 (2011) 査読有り

⑭ R. Akiyama, Y. Karino, H. Obama, A. Yoshifuku, Adsorption of xenon on a protein arising from the translational motion of solvent molecules, Physical Chemistry and Chemical Physics, 12, 3096-3101 (2010) 査読有り

⑮ Y. Karino, R. Akiyama, Effect of Solvent Granularity on the Activity Coefficient of Macromolecules, Chemical Physics Letter, 478, 180-184 (2009) 査読有り

[学会発表] (計 155 件)

① R. Akiyama, Hydration dynamics and dielectric relaxation of water around an ion, Symposium on Hydration and ATP Energy 2013, 岩沼屋, 2013 年 3 月 8 日, Sendai, Japan.

② Y. Kubota, Fast dielectric relaxation of water around an ion: Molecular dynamics study, The 17th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, 九州大学西新プラザ, 2013 年 1 月 31 日, Fukuoka, Japan.

③ Y. Kubota, A. Yoshimori, N. Matubayasi, M. Suzuki, and R. Akiyama, Slow Rotational and Fast Dielectric Relaxation of Water around an Ion: A Molecular Dynamics Study, 4th France-Japan Joint Seminar, 理研播磨, 2013 年 1 月 8 日, Koto, Japan

④ 秋山良, 分子動力学シミュレーションで“観測”されたハイパーモバイル水, 合同公開シンポジウム ゆらぎと水 - 生命のエネルギーと機能 の分子機構を探る, 大阪ガーデンパレス, 2012 年 9 月 15 日, 大阪

⑤ 秋山良, 朝倉一大沢理論から見渡す生体分子間の実効相互作用, 2012 年 生物物理若手の会夏の学校, 支笏湖ユースホテル, 2012 年 9 月 2 日, 千歳

⑥ Y. Kubota, A. Yoshimori, N. Matubayasi, M. Suzuki, and R. Akiyama, Molecular dynamics study in fast dielectric relaxation of water around an ion, 2012 Gordon Research Conference on Water and Aqueous Solutions, Holderness School Holderness, 2012 年 8 月 13-14 日, NH, USA.

⑦ 秋山良, 同符号のマクロイオン間の強い引力とリエンタラントな電解質濃度依存性,

低次元系光機能材料研究会」第 1 回サマーセミナー(兼 西日本 ナノシート研究会第 1 回シンポジウム, 福岡工業大学, 2012 年 7 月 8 日, 福岡

⑧ Y. Kubota, A. Yoshimori, N. Matubayasi, M. Suzuki, and R. Akiyama, Fast Dielectric Relaxation of Water around an Ion, 6th Mini-Symposium on Liquids, 九州大学, 2012 年 6 月 23 日, 福岡

⑨ 吉森 明, 溶液化学と非平衡物理, 第 34 回溶液化学シンポジウム, 名古屋大学, 2011 年 11 月 15 日, 名古屋

⑩ R. Akiyama, Attractive interaction between like-charged macromolecules in an electrolyte solution and motion of amoeba, Department Seminar, Virginia Commonwealth University, 2011 年 3 月 31 日, Richmond, Virginia, USA

⑪ 秋山良, 電子雲が作る共有結合とイオン雲が作る”共有結合”、九重分光学関連夏季セミナー、2010 年 7 月 30 日、九州地区九重共同研修所

⑫ 秋山良, 対イオンがつくる同符号マクロイオン間の“共有結合”とアクチン分子間相互作用: HNC-OZ 方程式の解、九州工業大学 情報工学部 生命情報工学科 学科講演会、2009 年 12 月 10 日、九州工業大学(飯塚)

⑬ 秋山良, タンパク質分子間相互作用における水の並進運動効果と熱力学量、生物物理学会第 46 回年会、2008 年 12 月 3 日、福岡国際会議場(福岡)

⑭ A. Yoshimori, Yamaguchi theory and Van der Waals picture, 2<sup>nd</sup> Mini-Symposium on Liquids 2008 年 10 月 3 日、九州大学(福岡)

[図書] (計 2 件)

① Ken Tokunaga, Nova Science, Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications (Chapter 17: Computational Design of New Organic Materials: Properties and Utility of Methylene-Bridged Fullerenes C60), 2012, 548-568.

② Ken Tokunaga, InTech, Hydrogenation (Chapter 13: Hydrogenation of Fullerene C60: Material Design of Organic Semiconductors by Computation), 2012, 326-343.

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

秋山 良 (AKIYAMA RYO)  
九州大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号：60363347

(2) 研究分担者

吉森 明 (YOSHIMORI AKIRA)  
九州大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号：90260588

(3) 研究分担者

徳永 健 (TOKUNAGA KEN)  
工学院大学・基礎・教養教育部門・助教  
研究者番号：30467873

(4) 研究分担者

久保田 陽二 (KUBOTA YOJI)  
九州大学・大学院理学研究院・特任助教  
研究者番号：20639033