問題13　　（物理学）

ある蛋白質分子は2つの状態を取り、この間を可逆的に行き来する（揺らいでいる）。

$$A \leftrightarrows A^{*} \tag{1}$$

ある時刻 t の A の濃度を[A(t)]（mole/liter）、A^*の濃度を$[A^*(t)]$（mole/liter）とする。また分子の総濃度は時間的に変化せず、 $A^0 = [A(t)] + [A^*(t)]$とする。

ある分子に注目する。
A 状態にあるとき、$A \rightarrow A^*$ の遷移が起きる単位時間あたりの頻度を $\boldsymbol{k}_+$ (1/sec)、
A^* 状態にあるとき、$A \leftarrow A^*$の遷移が起きる単位時間あたりの頻度を $\boldsymbol{k}_-$ (1/sec) とする。
$\boldsymbol{k}_+$ および $\boldsymbol{k}_-$ を遷移速度係数とよぶ。

ある時刻 t に $A \rightarrow A^*$に遷移する分子の（単位時間、単位体積あたりの）個数は、[A の濃度] x [$A \rightarrow A^*$の遷移頻度]、同じく $A \leftarrow A^*$に遷移する分子の（単位時間、単位体積あたりの）個数は、[A^*の濃度] x [$A \leftarrow A^*$の遷移頻度]である。よって、ある時刻 t での A の濃度変化 d[A(t)]/dt および A^*の濃度変化 $d[A^*(t)]/dt$ は以下のように表現される。

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = -k_+[A(t)] + k_-[A^*(t)] \tag{2}$$

$$\frac{d[A^*(t)]}{dt} = k_+[A(t)] - k_-[A^*(t)] \tag{3}$$

平衡状態 (equilibrium)とは、$A \rightarrow A^*$ の遷移の数と $A \leftarrow A^*$の遷移の数が等しく、見かけ上 A および A^*の濃度が変化しないことである。すなわち、

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = \frac{d[A^*(t)]}{dt} = 0 \tag{4}$$

平衡状態でのそれぞれの状態の濃度を$[A]_{eq}$, $[A^*]_{eq}$とすると、平衡定数は

$$K_{eq} = \frac{[A^*]_{eq}}{[A]_{eq}} \tag{5}$$

と表現される。

問1.　平衡定数を遷移速度係数 k_+ , k_-で表せ。

問2. 平衡状態で状態 A にある分子と状態 A* にある分子を、分子の総数 (総濃度) A^0 に対する割合 (比) 、すなわち $[A]_{eq} / A^0$ と $[A^*]_{eq} / A^0$ として求めよ。

問3. 平衡状態で、ある分子が状態 A にある平均滞在時間、状態 A*にある平均滞在時間をそれぞれ k_+ , k_- の関数として表せ。また、ある分子が状態 A → A* → A と1サイクルを回る平均時間を k_+ , k_- の関数として表わせ。

平衡状態から外れた状態から平衡状態への移行を考察する。一般の状態で A および A*にある濃度の時間的変化を書き下すと、

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = -\frac{d[A^*(t)]}{dt} = -k_+ [A(t)] + k_- [A^*(t)] = k_- A^0 - (k_+ + k_-)[A(t)] \qquad (6)$$

この微分方程式を解くと、

$$[A(t)] - [A]_{eq} = ([A]_{ini} - [A]_{eq})\, exp\{-(k_+ + k_-)t\} = ([A]_{ini} - [A]_{eq}) exp(-\frac{t}{\tau}) \qquad (7)$$

となる。ただし、$[A]_{ini}$ は t = 0 での A の濃度、

$\tau = \dfrac{1}{k_+ + k_-}$ は緩和時間(relaxation time)である。

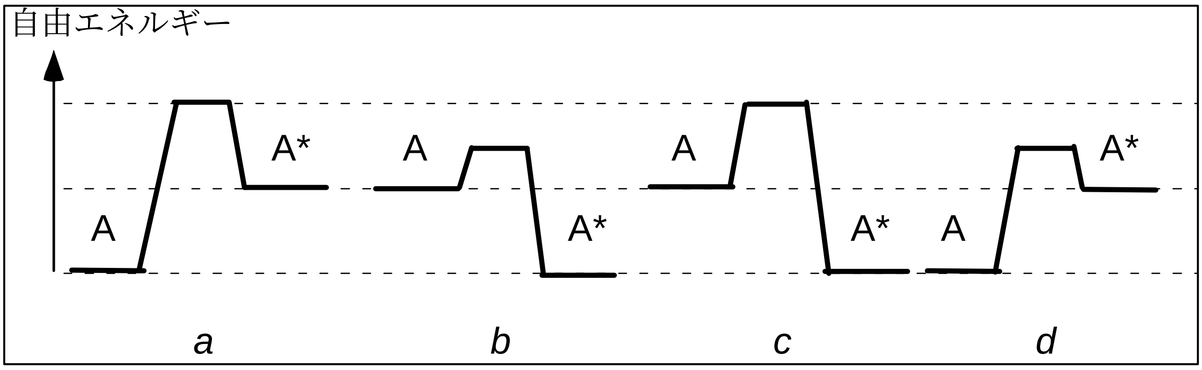
問4. ある温度、圧力などで決められる*条件1*で $k_+ = 0.8$ (1/sec), $k_- = 0.2$ (1/sec) とする。t = 0 で、すべての分子は状態 A にあるとする。すなわち $[A]_{ini} = A^0$, $[A^*]_{ini} = 0$. 状態 A にある分子の割合 ($[A(t)]/A^0$) の時間変化をグラフに書きなさい (曲線に[問4]とラベルする) 。以下の数字を参考にしなさい。時間推移の概略がわかればよいのであってグラフの形は細部にわたって正確である必要はない。

exp (-0.5) = 0.606, exp (-1) = 0.368, exp (-1.5) = 0.223, exp (-2) = 0.135, exp (-2.5) = 0.082
exp (-3) = 0.050, exp (-3.5) = 0.030, exp (-4) = 0.018.

問5. t = 0 で、すべての分子は状態 A* にあるとする。すなわち$[A]_{ini} = 0$, $[A^*]_{ini} = A^0$. 状態 A にある分子の割合 ($[A(t)]/A^0$) の時間変化を問4の解答と同一のグラフに書き込みなさい (曲線に[問 5]とラベルする) 。

問6. 上記とは異なった*条件2*において $k_+ = 1.6$ (1/sec), $k_- = 0.4$ (1/sec) であるという。このとき、t = 0 ですべての分子が状態 A にある場合と、すべての分子が状態 A* にある場合について、問 4 と問 5 と同様に、状態 A にある分子の割合 ($[A(t)]/A^0$) の時間変化を同一のグラフに書きなさい (2つの曲線に[問 6]とラベルする) 。

問7. *条件1*と*条件2*において、状態 A と状態 A* の自由エネルギーのレベルの関係、および状態 A と状態 A* を隔てる kinetic barrier の高さは下記の *a,b,c,d* のどれに相当するか答えなさい。



ヒント：
一般に、ある分子が状態 **a**（自由エネルギー G_a）と状態 b（自由エネルギー G_b）に分布しているとき、その存在比 n_b/n_a と自由エネルギーの間には次の Boltzman の法則がある。ここで k_B はボルツマン定数、T は絶対温度である。問2で存在比を求めたことを想起すること。

Boltzman’s distribution law

$$\frac{n_b}{n_a} = exp\left[\frac{-(G_b - G_a)}{k_B T}\right]$$