

高分子の流体効果, DNA 凝縮

- 科学者の楽園インド バンガロールより¹ -

菊池 伯夫[†], 石本 志高[‡]

[†] Centre for Condensed Matter Theory, Department of Physics,
Indian Institute of Science, Bangalore 560 012 India

[‡] Okayama Institute for Quantum Physics,
1-9-1 Kyoyama, Okayama 700-0015 Japan

(2007年9月20日受理)

はじめに

高分子, 膜, 液晶等を初めとするソフト マター (柔らかい凝縮系, 複雑流体とも呼ばれる) は, 大きい内部自由度に起因する多種多様な静的・動的性質を示し, 学術的側面のみならず医学・工学的応用の面 (例えば薬品設計, 液晶ディスプレイ等) から注目され, 現在なお発展している分野である. また統計力学等の理論を実験・テストするのも理想的であり, より複雑な生物の問題との関係も含めて興味深い系である. 今回はソフト マター物理の話題の一つとして, 高分子の流体効果に注目する. ソフト マターのみならず, 細胞内現象のような生物物理, 非平衡現象でも流体は重様な役割を果たすから, 流体効果を扱う手法の開発と応用は意味がある. また, 実質ソフト マターの問題だが, その生物物理的な応用話題として半屈曲性高分子鎖のウィップ・トロイド 転移 (DNA 凝縮) を述べる. 各章は次のように構成される.

1-3章では, 溶液中の高分子ダイナミクスにおける流体効果に関する問題を扱う. 1章で初めに, 高分子ダイナミクスの流体効果を扱うシミュレーションモデルとして, ハイブリッド MD/SRD 法を紹介する. このモデルは生体膜 (ベシクル, 赤血球), DNA のマイクロチャネルでの運動を初めとして, 多くのソフト マターの問題で用いられている. モデルの導入後, 高分子鎖の平衡ダイナミクスの一里塚である, Rouse (流体効果なし) / Zimm (流体効果あり) ダイナミクスがモデルで成り立つことを示す.

2章では, 実験で今なお動的過程の観測が難しく, 流体シミュレーションが当時困難であった, コイル・グロビュール転移のキネティクスについて議論する. シミュレーションの知見より, コイル・グロビュール転移のキネティクスを現象論的に説明し, 1985年に de Gennes によって提唱された理論以来一致した見解がない問題の決着を試みる. ここでキネティクスにおける流体の役割と重要性が明らかになる. 次節以降への理論的準備とウォーミングアップも兼ねて, 理論はなるべく直感的かつ物理的に丁寧に解説した.

高分子の流体効果の最後となる3章では, 単一高分子鎖の一端を力 F で粘性流体中 (溶媒) を引っ張るときのドリフト・ダイナミクスの問題を調べる. ここで Rouse / Zimm ダイナミクスを, ランジバン方程式と等価なフォッカー・プランク方程式経由で定式化することで, 場の理論的扱いが可能となる. また, 流体効果はくりこみ群の方法によって扱う. 力の大きさ, 高分子鎖長によって, ダイナミクスが劇的に変わることを示し, 高分子鎖の平均速度・末端間距離の力への非線形応答を調べる.

4章では, 2章の話題である屈曲性高分子鎖のコイル・グロビュール転移の問題に対をなす, よりステイフなワイヤー・鞭のような半屈曲性高分子のウィップ・トロイド 転移の問題を議論する. この問題は DNA 凝縮実験と直接関係があり, 興味深い問題である. $O(3)$ 非線形シグマモデルと経路積分表示を用いることで, ウィップ・トロイド 転移が定式化できる. ウィップ, トロイド 状態を運動方程式の古典解として導き, エネルギー準位などを議論する. 半屈曲鎖の種々の形状を与える, 有効 Green 関数も摂動論で計算する. また, DNA トロイド の平均半径 r_c が, 鎖長のオーダーが変わっても $L = 400 - 50,000bp$ ($132.8 nm - 16.6 \mu m$) ほとんど変わらないと言う不思議な実験事実: $r_c \sim L^\nu$, 指数 $\nu \simeq 0$ に対し, 物理量の相互作用型依存性を調べることで, この問題に新たな解釈, 答えを提案する. 最後に DNA 凝縮の実験と比較し, 定量的な一致を見る.

¹本稿は, 編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である.

5章では、科学者の楽園インド・バンガロールから、著者(NK)のインド 科学研究所滞在記(奮闘記?)をレポートします。日本、イギリス、ドイツでの研究生活を経て、インド 科学研究所への大移動となった今回、インド ならではの様々なハプニングや、素晴らしい出会いが待ち受けていました。研究という仕事に携わるようになり、それにより多くの素晴らしい人々や、文化との新鮮な出会いが日々与えられることに幸せを感じます。移動には慣れたはずであった著者を常に刺激し、悩ませ、それでもなお飽きさせないインドの魅力を、生活の初期セットアップを中心に報告させていただきます。

— 謝辞 —

本稿の内容のほとんどは、素晴らしい共同研究者達と共に成し遂げたものである。1, 2章のコイル・グローブ・転移の問題は、イギリス Oxford 大学理論物理の Julia Yeomans 氏との研究で、博士論文の一部から抜粋した。彼女の厳しい指導と叱咤激励なしには終えることはなかったであろう。また、有益な助言をいただいた Douglas Abraham 氏、John Cardy 氏、Chris Pooley 氏にも感謝申し上げたい。

3章の高分子のドリフト運動の研究は、ドイツ Halle 大学理論物理の Semjon Stepanow 氏との共同研究である。素晴らしい研究環境と時間を与えてくださった Stepanow 氏と、Trimper 氏に感謝申し上げたい。4章の DNA 凝縮問題は、ドイツ Mainz 大学物理の Kurt Binder 氏のグループ、Halle 大学にいたときのものであり、現在岡山光量子研究所の共著者石本志高氏との共同研究である。マインツグループメンバーとの議論は大変有益であった。

また、本稿の執筆を勧めてくださった東北大学物理の内田就也氏、これまで数々の日本での議論の場を提供していただき叱咤激励いただいた東京大学物理工学の土井正男氏、東京大学の田中肇氏、東北大学物理の川勝年洋氏、学部時代に学問の魅力を伝えご教示いただいた鈴木増雄先生、吉江修氏、インド 滞在紀にイラストを提供していただいたアーティスト 渡邊あしな氏、物性研究執筆の際お世話になった野坂氏に、この場を持って心から感謝申し上げます。

2007年9月

CONTENTS

1	高分子の流体効果	453
1.1	イントロダクション	453
1.1.1	平衡状態での性質	453
1.1.2	動的性質	454
1.2	高分子ダイナミクスのシミュレーションモデル	455
1.2.1	高分子鎖のモデル	456
1.2.2	溶媒モデルと高分子鎖の流体カップリング	457
1.3	良溶媒中でのスケーリング	459
1.4	図	460
2	コイル・グロビュール転移のキネティクス	467
2.1	イントロダクション	467
2.2	現象論的モデル	468
3	理想高分子鎖のドリフトダイナミクス	474
3.1	イントロダクション	474
3.2	フォーマリズム	475
3.3	ドリフト速度の摂動計算	477
3.4	縦方向サイズの摂動計算	479
3.5	結果	480
3.5.1	弱い力の場合	480
3.5.2	強い力の場合	482
3.6	まとめ	483
4	半屈曲性高分子鎖の低エネルギー状態とウィップ・トロイド転移	485
4.1	イントロダクション	485
4.2	半屈曲性高分子鎖のモデル	487
4.3	O(3) 非線形シグマモデル	488
4.4	古典解, ウィップ・トロイド転移	490
4.4.1	古典解	490
4.4.2	引力相互作用ポテンシャル	491
4.4.3	トロイド, ウィップ状態	493
4.4.4	エネルギー準位, ウィップ・トロイド転移	494
4.5	安定性, ゆらぎ, 摂動論	498
4.5.1	安定性	498
4.5.2	低エネルギー有効 Green 関数	500
4.6	トロイド平均・クロスセクション半径の相互作用依存性	503
4.6.1	デルタ関数型引力	505
4.6.2	Van der Waals ポテンシャルと有限サイズ効果	505
4.6.3	湯川ポテンシャル, 一般論	508
4.7	実験との比較	511

5	科学者の楽園インド バンガロールより	
	— インド 科学研究所滞在記 — Since 15/07/2007	515
5.1	入国編	515
5.2	南インドの食事について	516
5.3	インド 科学研究所	518
5.4	キャンパスライフ	518
5.5	バンガロールの風景	521
5.6	ラマヌジャンハウス	523
5.7	インドと言う国	523

CHAPTER 1

高分子の流体効果

1.1 イントロダクション

この章では、希薄溶液中での高分子（ポリマー）の運動に注目する。日常的な高分子の例としては、チューインガム、ピザの上のチーズなどが思い浮かぶであろう。溶媒中での高分子の運動を理解することは、生化学等の学術的側面はもとより、工業的応用の面からも重要である。先ず予備知識として、高分子の静的・動的性質を特徴づける基本的な量についてまとめる。詳しくは土井・Edwardsの教科書等 [1,2] で詳しく書かれているので、ここでは重要な性質のみまとめる。希薄溶液中では、高分子鎖の各モノマーセグメント間の流体力学的相互作用 (hydrodynamic interaction) が、高分子の動的振る舞いに重要な役割を果たすことが分かる [1,2].

1.1.1 平衡状態での性質

高分子鎖の静的特性を特徴づける最も基本的な量の一つは、その平均的な拡がりの程度（大きさ）である。これは慣性半径によって次のように与えられる

$$R_g^2 = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (R_i - R_{cm})^2. \quad (1.1)$$

ここで R_i は i 番目のモノマーの位置、 N_p はモノマーの数、 R_{cm} は高分子鎖の重心 $R_{cm} = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} R_i$ を表す。この性質はよく知られていて [1,2], N_p が大きいとき次のスケーリングに従う

$$R_g \simeq N_p^\nu l. \quad (1.2)$$

l はボンド長、指数 ν はモデルのミクロな詳細によらない普遍的な量である。

高分子鎖が良溶媒中または高温環境にあるとき、高分子鎖は拡がった状態で存在し、指数は $\nu = 0.588$ (良溶媒) となる。これはモノマーセグメント間の排除体積効果が重要となり、有効相互作用が斥力となるためである。一方、貧溶媒または低温環境では、van der Waals 引力 (またはモノマーと溶媒粒子の斥力) が排除体積を上回り、モノマー間の有効相互作用は引力となる。よって、高分子は球状のグロビュール形態を取る $\nu = 0.333$ (貧溶媒)。排除体積と有効引力がバランスするとき、高分子鎖は理想鎖 (ガウス鎖) のように振る舞い、この温度は Θ 温度と呼ばれ、指数は $\nu = \frac{1}{2}$ (Θ 溶媒) となる。

1.1.2 動的性質

高分子鎖の動的特性は、重心の拡散定数で特徴づけられよう [1,2]。コロイドのブラウン運動 (流体効果なし) は、アインシュタインのブラウン運動理論で記述され、拡散定数は次のようになる $D_{self}^B = \frac{k_B T}{f_0}$ 。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 f_0 はコロイド粒子に作用する摩擦係数を表す。

高分子鎖の運動を、ビーズ (モノマー) がバネでつながれたバネビーズモデルのブラウン運動でモデル化するのは自然であろう。これは 1953 年、Rouse によって初めてモデル化されたが [1,3]、Rouse モデルでは排除体積と流体効果が無視されている。よって、高分子はガウス鎖 (Θ 溶媒) であり、重心の拡散定数と特徴的な緩和時間は次のように与えられる

$$D_{cm}^B \sim N_p^{-1}, \quad \tau_r \sim N_p^{1+2\nu}, \quad (\text{Rouse}). \quad (1.3)$$

ここで ν は平衡での値をとる。しかし、これらは実験結果と一致しない。 Θ 溶媒では、実験値は次のようになる

$$D_{cm} \sim N_p^{-\nu}, \quad \tau_r \sim N_p^{3\nu}, \quad (\text{Experiment}). \quad (1.4)$$

この矛盾はモノマーセグメント間の流体力学相互作用を無視したためである。あるモノマーが動くと、それによって生じる流体効果が溶媒中を伝搬し、他のモノマーの移動度に影響を与える。なお、Rouse モデルは高分子メルトをよく記述することが分かっている [1,2]。

1956 年に Zimm は高分子ダイナミクスへの流体効果を、Oseen テンソルを用いて解析した [1,4]。Oseen テンソルは、移動度マトリクス H_{nm} を与える。半径 a の粒子が静止した粘性 η の流体中に多数浮遊している場合を考える。力 F_n ($n = 1, 2, \dots$) がビーズに加えられると、ビーズは定常速度 V_n で動く。力が弱ければ速度との線形関係が得られる

$$V_n = \sum_m H_{nm} \cdot F_m. \quad (1.5)$$

非圧縮性流体の流体力学方程式 (Navier-Stokes 方程式) を、慣性項を無視し、Stokes 摩擦 $\xi = 6\pi\eta a$ を用

いて解くと、移動度マトリクスを得る

$$H_{nm} = \begin{cases} I/(6\pi\eta a), & (n = m) \\ T(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m), & (n \neq m) \end{cases} \quad (1.6)$$

ここで Oseen テンソル T は

$$T(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left[\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} + I \right], \quad (1.7)$$

I は単位行列である.

Zimm はこれらの結果を用いて、バネビーズモデルを解析した [1,4]. ここで H_{nm} は $(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ の非線型関数であるため、高分子の運動方程式も非線形となる. 方程式を評価するため、Zimm は移動度マトリクス H_{nm} を平衡での値で置き換えると言う大変荒い近似 (preaverage 近似) を行った $\langle H_{nm} \rangle_{eq}$. しかし後に、この近似を用いて計算した重心の拡散定数は、くりこみ群の方法等のより洗練された方法で計算された値と 10% 程度しか違わないことが分かっている [1]. Θ 溶媒での Zimm モデルのスケーリング則は次のようになる

$$D_{cm}^H \sim N_p^{-\nu} (\sim Rg^{-1}), \quad \tau_r \sim N_p^{3\nu}, \quad (\text{Zimm}). \quad (1.8)$$

これは実験 (1.4) と一致している. なお、排除体積効果を考慮した場合 (良溶媒) のスケーリング則も、Rouse (1.3), Zimm (1.8) モデルで与えられており $\nu = 0.588$ となる [1].

1.2 高分子ダイナミクスのシミュレーションモデル

このセクションでは、高分子ダイナミクスにおける流体効果を扱うシミュレーションモデルを紹介する. 希薄溶液中での高分子ダイナミクスのシミュレーションは、広範囲にわたる時間、長さのスケールのため難しい. 高分子の動的特性は流体力学相互作用によって支配されることが前節から分かる. 各モノマーの熱ゆらぎの時間スケールに比べ、流体力学相互作用はゆっくりと伝搬する長距離作用であるため、数値的に流体効果の効いてくる時間のスケールに、高分子・溶媒粒子双方に関し、分子動力学法で到達するのは難しい.

この問題を解決するため、メソスケール流体シミュレーションモデルが近年盛んに研究された [8-15]. メソスケールモデルとは、微視的な系を扱う分子動力学法や、巨視的な系を扱う Navier-Stokes 方程式などの既存の方法では扱いが難しい中間のスケールにおける流体効果を扱うためのシミュレーション法の総称である. 高分子や生体膜系においては特に、溶媒の熱揺らぎ効果を含む流体力学相互作用が重要な

役割を果たす。

ここでは、溶媒の流体効果を扱うメソスケールモデルとして、1999年に Malevanets と Kapral によって提唱された SRD 法 (stochastic rotation dynamics model) [14, 15] に注目する。この手法では、輸送係数(粘性, 摩擦係数, 拡散定数など)が統計力学・運動論を用いて解析的に厳密に計算でき、数値計算との完全な一致も得てモデルが制御可能であることが確認されている [7]。また、非平衡における流れの効果を扱うためには欠かせない、ずり(シア)境界条件等もモデルに導入されている。SRD 法はアルゴリズムが非常に簡潔なため、並列計算機などを用いずとも大規模かつ効率の良い計算が可能である。また粒子ベースのモデルであるため複雑な形状の境界も簡単に扱え、多くの数値計算法に見られる、境界値問題に起因する不安定性がないと言う利点もある [16]。

溶質である高分子鎖を分子動力学法でモデル化し、SRD 法によってモデル化された溶媒とカップリングすることにより高分子溶液を実現し(ハイブリッド分子動力学・SRD 法)、高分子鎖が既知の静的・動的スケーリング則に従うことを示す。なお、SRD 法の解説と輸送係数の計算等は文献 [7]、MD/SRD 法の高分子系でのシミュレーションは文献 [16, 23, 24] を参照されたい。

1.2.1 高分子鎖のモデル

高分子鎖は、モノマー(ビーズ)がバネによってつながれた、バネ・ビーズ模型 [18, 22] でモデル化される。鎖に沿った隣り合うモノマー間の距離は、有効 Kuhn 長 (persistence 長) を表す。バネは伸びが有限である非線形バネ、FENE ポテンシャルにより与えられる

$$V_{FENE}(r) = -\frac{\kappa}{2} R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right], \quad r < R_0. \quad (1.9)$$

ここで r はモノマー i と j 間の距離であり、 R_0 はバネの伸び最大長を表す。

良溶媒中では、高分子の各モノマー排除体積効果が効いてくるため、高分子鎖は理想鎖(ガウス鎖)に比べより広がった形状をとる。この排除体積効果(斥力相互作用)は、モノマー間で作用するシフトされた Lennard-Jones ポテンシャルでモデル化される [19, 22]

$$V_{LJ}^{good}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon, & r \leq 2^{\frac{1}{6}} \sigma, \\ 0, & r > 2^{\frac{1}{6}} \sigma. \end{cases} \quad (1.10)$$

貧溶媒中では、高分子鎖は表面エネルギーを最小にするため、コンパクトな球状のグロビュール形態をとる。これはモノマー排除体積と長距離引力相互作用を Lennard-Jones ポテンシャル [19, 22] を用いることで記述される

$$V_{LJ}^{poor}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.11)$$

Kremer と Grest [18] に従い、パラメータは reduced Lennard-Jones 単位で次のようにとる $\varepsilon = 1.0$, $\sigma = 1.0$, $\kappa = 30\varepsilon/\sigma^2$, $R_0 = 1.5\sigma$. なお, FENE ポテンシャルで $R_0 = 1.5\sigma$ を用いることで, ボンドが互いに横切るのを避けることができる [18].

高分子の運動は分子動力学法でシミュレートする. ここで, ニュートンの運動方程式は velocity Verlet アルゴリズム [19] を用いて解く. 分子動力学法のタイムステップは, $\delta t_{MD} = 0.002 \delta t$ とする. ここで, δt は (1.12) で定義された溶媒の collision ステップ間の時間である. 以下 $\delta t = 1$ でシミュレーションするが, これは高分子が分子動力学法に従い 500 ステップ動いた時, 溶媒とカップリングすることを意味する. マルチタイムステップを採用することで, 熱運動する高分子と, ゆっくりと緩和する流体力学的相互作用と言う, 2つの異なる時間スケールの運動を効率よくモデル化できる.

1.2.2 溶媒モデルと高分子鎖の流体カップリング

溶媒のダイナミクスは, Stochastic Rotation Dynamics 法 (SRD 法) によってモデル化する [14,15,23,24]. 溶媒は非常に大きい $N = 131072$ 個の質量 m の質点粒子からなり, 各粒子は連続空間を連続な速度分布で, タイムステップ間隔で動く. アルゴリズムは以下の2つのステップからなる. 先ず初めに, free streaming ステップによって, 時刻 t における各粒子の位置 $r_i(t)$ がアップデートされる

$$r_i(t+\delta t) = r_i(t) + v_i(t)\delta t. \tag{1.12}$$

ここで, $v_i(t)$ は粒子速度, δt は溶媒粒子のタイムステップで $\delta t = 1$ とする.

次に collision step を溶媒粒子と高分子の両方に行う. 系は一辺の長さ a のセル L^d/a^d 個からなる d 次元正方格子に粗視化される (図 1.1). シミュレーションでは $a = 1$, $L = 32$, $d = 3$ 次元を用いる. なお, 各セル内の粒子数に制限はなく何個でも詰めることができる (ただし系の粒子数は一定である). collision step はセルごとに実行する. 粒子 i の速度をアップデートする場合, 先ず初めに粒子 i の入った

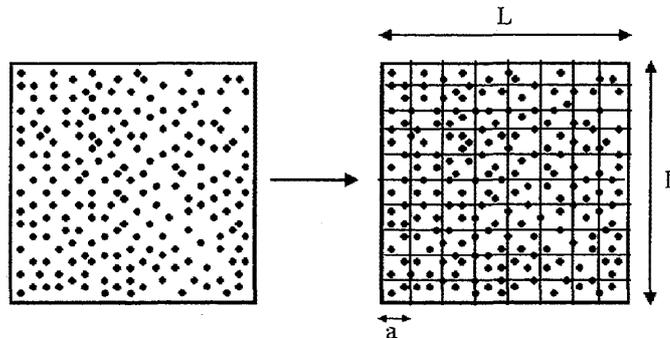


Figure 1.1: 系の粗視化

セル内にある全ての粒子の重心速度 $v_{cm}(t)$ を計算する. 次に, 粒子 i のセルの重心速度に対する相対速

度を回転し、アップデートする

$$v_i(t+\delta t) = v_{cm}(t) + R(v_i(t) - v_{cm}(t)). \quad (1.13)$$

R は、速度を各タイムステップ・セルごとにランダムに選ばれた d 次元空間上の軸の回りに、固定回転角 α ($0 < \alpha \leq \pi$) だけ回転させる回転行列を表す。なお回転角は系の粘性、拡散定数などに影響を与える (理論とシミュレーションの輸送係数の詳細は、文献 [7] を参照)。

位相空間の体積は free-streaming, collision の両ステップに関して不変であるから、系はミクロカノニカル分布で記述される [14]。溶媒粒子の初期分布として、セルの平均粒子数密度が γ となるように、系内部に粒子をランダムに配置した。粒子速度は一様分布から与えた ($-v_{max} \leq v_\alpha \leq v_{max}$) ($\alpha = x, y, z$)。ここで $v_{max} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ である。速度分布は急速に (約 100 溶媒タイムステップで) 温度 T の熱平衡状態である Maxwell-Boltzmann 分布に緩和する。なお系全体の正味の運動量は、粒子の初期速度分布を与えたときゼロにしなければならない [7]。

モデルの初期段階に、低温で溶媒の輸送係数が異常を示すことが Ihle と Kroll [20] によって指摘された。これは、いくつかの粒子が低温のため free-streaming ステップでセルを出ずに留まり、同じセル内で何度も collision ステップに参加し分子混沌の仮定が破れるからである。Ihle と Kroll は collision step の度に、各セルをランダムな位置に配置することで問題を解決した。このグリッドシフトを簡単に実行するには、全ての粒子を同じランダムベクトル (ただし各成分は $[-a/2, a/2]$ の間の値をとる) だけ、各 collision ステップの前に動かせばよい。そして collision ステップ後に元の場所に戻せばよい。グリッドシフトの結果として、分子混沌の仮定の回復はもとより、系内部の運動量の伝達も加速されるため、系はより早く緩和する。今回のシミュレーションではグリッドシフトを用いた。

Collision ステップは溶媒粒子と高分子の位置には影響を与えないが、与えられたセル内で高分子モノマーと溶媒粒子は運動量を交換する。collision ステップでセルの運動量とエネルギーは保存されるから、すなわち局所的に質量、運動量、エネルギーが保存するため、連続体極限で流体力学方程式が獲得される [14]。実際、SRD 法に関し Malevanets と Kapral [14, 15] により、長さと時間に関する Chapman-Enskog 展開を行うことで Navier-Stokes 方程式が導かれている。よって、流体力学的相互作用は溶媒を介し、高分子に伝搬する (注: 高分子が collision ステップに含まれているためである)。特筆すべきは、溶媒粒子のミクロな詳細は無視されていることである。よって、流体力学的相互作用を最小のコンピュータパワーでモデル化するのが可能となる。なお、モノマーのサイズ (排除体積) をセルの大きさと同じ程度に取ることで、同じセル内で数個の高分子モノマーが運動量を交換するのが避けられる。

特に役立つ特徴として、SRD 法は流体力学的相互作用効果を簡単にスイッチオフできる。従って、ハイドロダイナミック溶媒 (熱浴) を、ブラウニアン溶媒 (熱浴) にかえることができる。これは、各 collision ステップ後に、全ての溶媒粒子速度をランダムに相互交換することで実現できる。当然、系全体の運動量

は保存されるから、この操作は流体力学方程式を獲得するのに必要な局所的な運動量保存の条件を、系全体の運動量保存則に緩和したことになる。よって、流体力学的相互作用を生じる直接の原因である溶媒中の速度相関が消える。ただし、Maxwell-Boltzmann 分布はいずれの場合も成り立っていることに注意されたい。シミュレーションを同じ初期条件とパラメータで、しかし、流体効果ありと無しの場合でシミュレーションすることで、流体の効果をピンポイントに見ることができる。

特に言及しない限り、シミュレーションではパラメータを、溶媒の平均粒子数 $\gamma = 4.0$ 、溶媒粒子質量 $m = 4.0$ 、高分子モノマー質量 $M = 16.0$ 、溶媒の回転角 $\alpha = \frac{\pi}{2}$ 、系の大きさ $L = 32$ 、温度 $k_B T = 0.8$ とする。

1.3 良溶媒中でのスケーリング

このセクションでは前節のモデルを用いて、良溶媒中での高分子鎖の静的・動的性質を調べる。よく知られた、静的・動的スケーリング則がモデルに関し成り立つことを示す。具体的には、高分子鎖の慣性半径 R_g (1.1) と重心の拡散定数 D_{cm} を評価する。

モノマー排除体積はシフトされた Lennard-Jones ポテンシャル (1.10) でモデル化する [19, 22]。長さ N_p の高分子鎖を、温度 $k_B T/\epsilon = 0.8$ の平衡状態にある良溶媒中に入れ、100,000 溶媒タイムステップだけシミュレートし平衡化した。 $N_p = 16, 32, 64, 80, 100, 128, 156, 200$ の各高分子に関し、統計的に独立な 4 つのランダムで、十分長い 400,000 溶媒の時間ステップシミュレートし、慣性半径、重心の拡散定数をブラウニアン溶媒 (流体効果なし)、ハイドロダイナミック溶媒 (流体効果あり) で計算した。ここで重心の拡散定数は、グリーン・久保の公式を用い、重心の速度相関関数を積分することで測った [21]。

図 1.2 は、長さ $N_p = 16, 32, 64, 80, 100, 128, 156, 200$ の高分子鎖の慣性半径 R_g をプロットしたものであり、 $R_g \sim N_p^\nu$ で指数 $\nu = 0.586 \pm 0.012$ である。これは、理論とモンテカルロ等のシミュレーションでよく知られた値 $\nu = 0.588$ とよく一致する。また、貧溶媒中での慣性半径の値は、長さ $N_p = 60, 100, 200, 300$ の高分子鎖に関し (図 1.3)、指数は $\nu = 0.323 \pm 0.003$ であり、これも理論値 $\nu = 0.333$ とよく合っている。

図 1.4 と 1.5 に、それぞれブラウニアン、ハイドロダイナミック溶媒中での規格化された重心の相関関数の数値計算結果を示す

$$C(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}. \quad (1.14)$$

ブラウニアン溶媒中では、 $C(t)$ は直接ランジバン方程式から得られる [?, 1]

$$\begin{aligned} C(t) &= \frac{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle e^{-\frac{\xi}{M}t}}{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle} \\ &= e^{-\frac{\xi}{M}t}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

ここで、 $\langle v(0) \cdot v(0) \rangle = \frac{3k_B T}{MN_p}$ である。従って $C(t)$ は鎖長 N_p に関して独立であり、各データは 1 粒子の速度相関関数 (図 1.4) のグラフに一致する。これは Rouse モデルの特徴的な振る舞いである。

図 1.5 は、ハイドロダイナミック溶媒中の高分子鎖の重心速度相関 $C(t)$ を表す。鎖長が長いほど、 $C(t)$ が時間と共にゆっくりと緩和するのが見られる。この、流体効果による long time tail は、流体効果を考慮した高分子鎖の Zimm ダイナミクスに特徴的な挙動である。また、ブラウン・ハイドロダイナミック溶媒中での速度相関関数 $C(t)$ を図 1.6, 1.7, 1.8 に示す。それぞれの差は、流体の効果を表しており、より長い鎖ほど、より長い hydrodynamic tails が見られる。

重心の拡散定数はそれぞれの溶媒中で $C(t)$ をグリーン・久保の公式を用いて積分することで得られる。図 1.9 に、ブラウン溶媒中での重心の拡散定数 D_{cm}^B の鎖長 N_p 依存性を示す。見事に、Rouse スケーリング ($D_{cm}^B \sim N_p^{-1}$) が成り立っていることが分かる。

一方、ハイドロダイナミック溶媒中では、 D_{cm}^H は Rouse (Brownian) と Zimm (hydrodynamic) の 2 つの効果が混在するが、十分長い高分子では、Rouse 項 ($\sim N_p^{-1}$) は Zimm 項 ($\sim N_p^{-0.588} (\sim Rg^{-1})$) に比べ早く緩和する。従って、この極限では $D_{cm}^H \sim Rg^{-1}$ (chapter 1) のようにスケールする。しかし、コンピュータシミュレーションで扱うような比較的短い高分子では、しばしば Rouse 項の寄与は無視できない。よって、Zimm 項の寄与を見るため、Rouse 項の寄与をハイドロダイナミックな溶媒で得られた拡散定数 $D_{cm}^H - D_{cm}^B$ から差し引くことで、純粋な流体効果 (Zimm 項) を見る。この結果 $D_{cm}^H - D_{cm}^B$ を慣性半径 R_g の関数として、図 1.10 に示す。鎖長が長くなるにつれ、拡散定数のハイドロダイナミックな寄与が、期待される Zimm 極限 ($\sim Rg^{-1}$) に達することが分かる。

このセクションでは、シミュレーションモデルが、よく知られた高分子鎖の Zimm・Rouse ダイナミクスを再現できることを確認した。なお、理想鎖 (ガウス鎖) [22]、異なるバネポテンシャルを用いた場合 [16] も同様に、よく知られた静的・動的スケーリング則が成り立つことが分かっている。

1.4 図

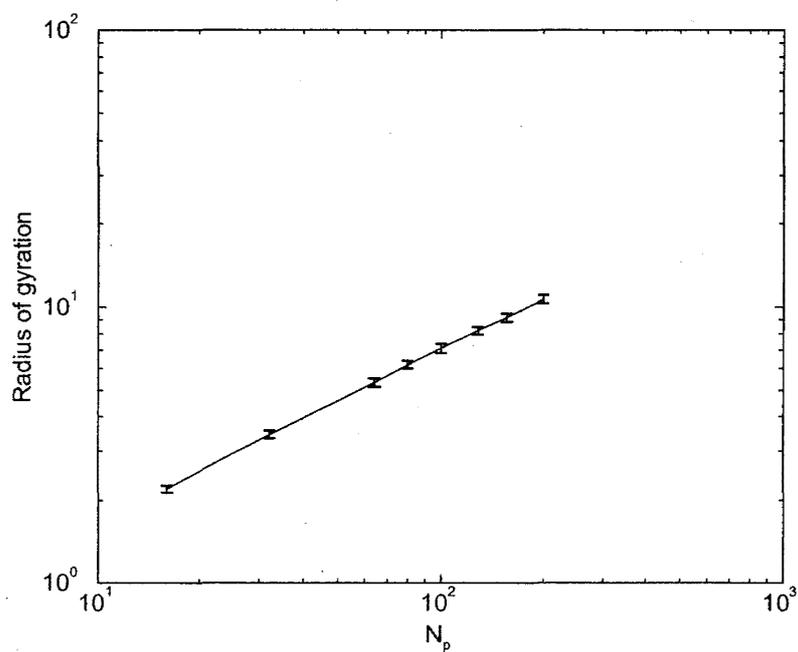


Figure 1.2: 良溶媒での、慣性半径 R_g の高分子鎖長依存性 $N_p = 16, 32, 64, 80, 100, 128, 156, 200$.

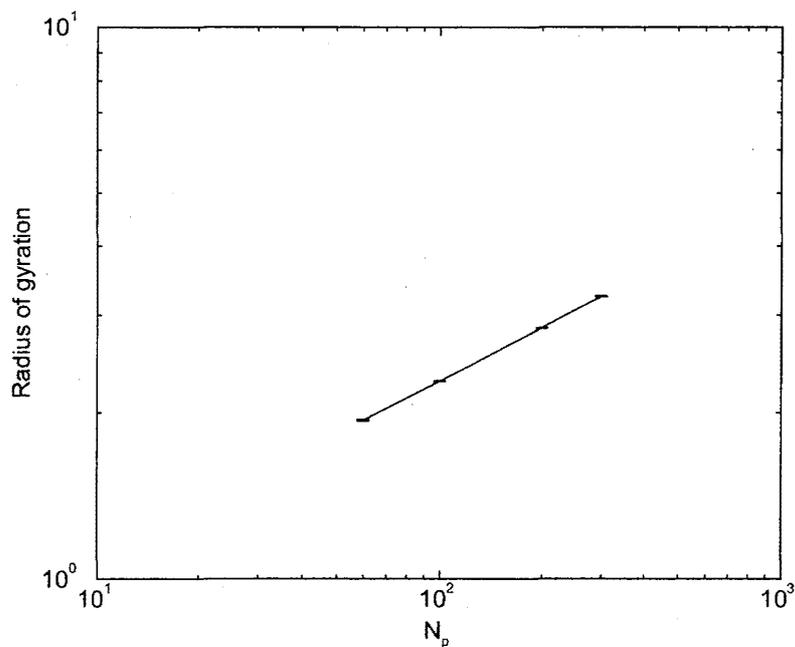


Figure 1.3: 貧溶媒での、慣性半径 R_g の高分子鎖長依存性 $N_p = 60, 100, 200, 300$.

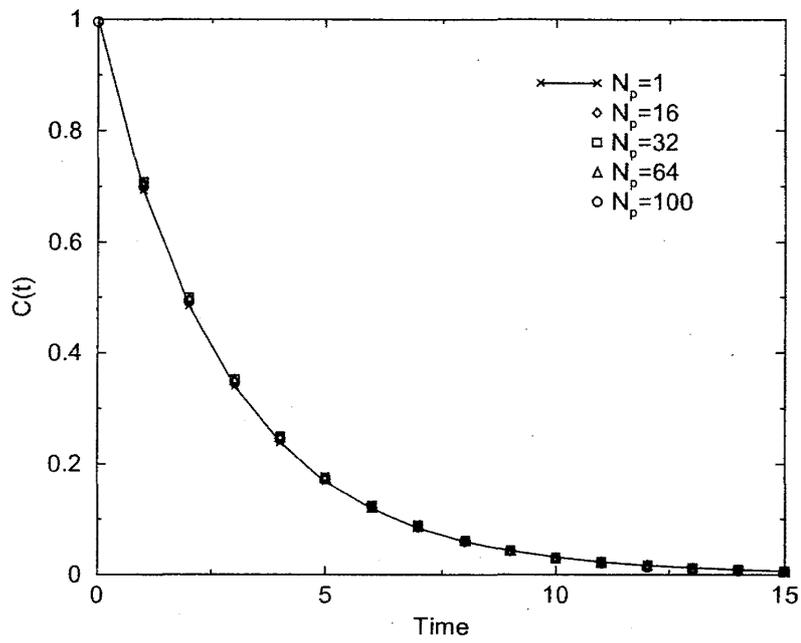


Figure 1.4: ブラウニアン 溶媒での、高分子鎖の規格化された重心速度相関関数 $C(t)$.

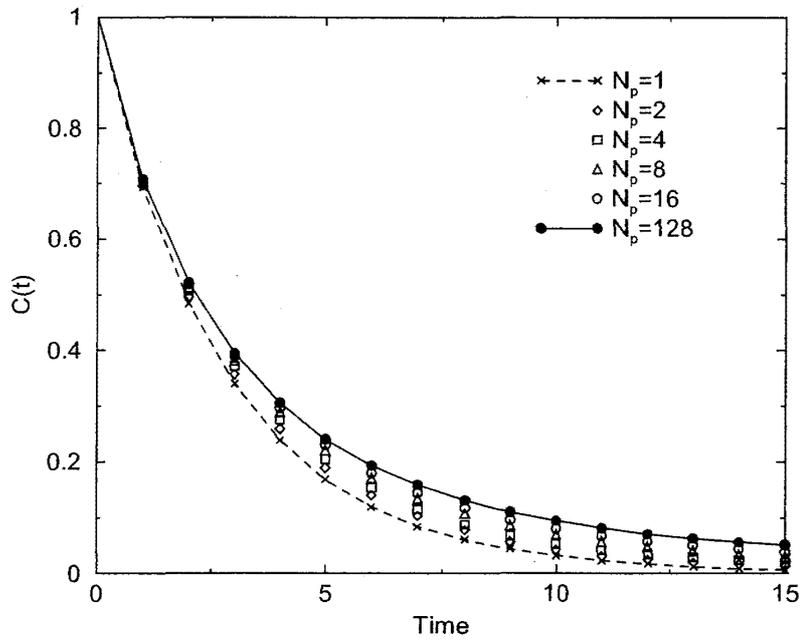


Figure 1.5: ハイドロダイナミック 溶媒での、高分子鎖の規格化された重心速度相関関数 $C(t)$.

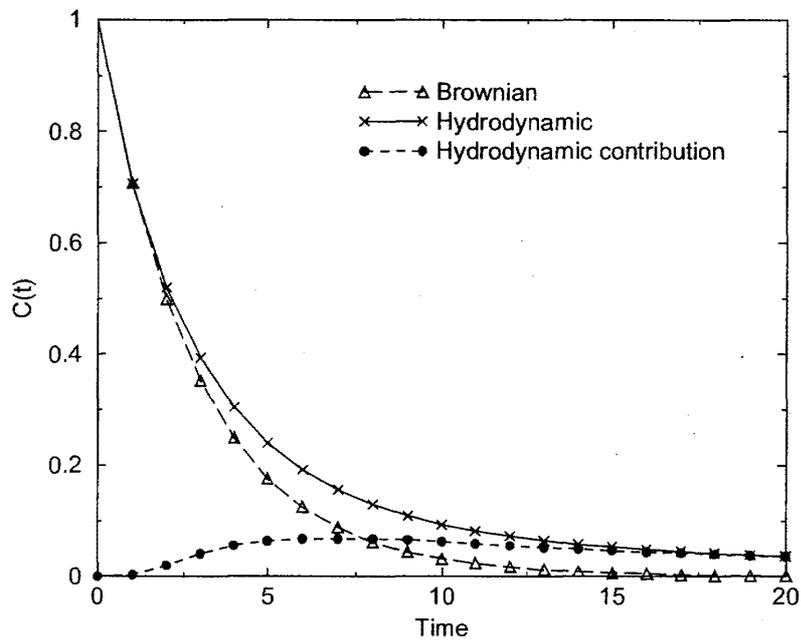


Figure 1.6: 鎖長 $N_p = 200$ の高分子鎖の規格化された重心速度相関関数 $C(t)$.

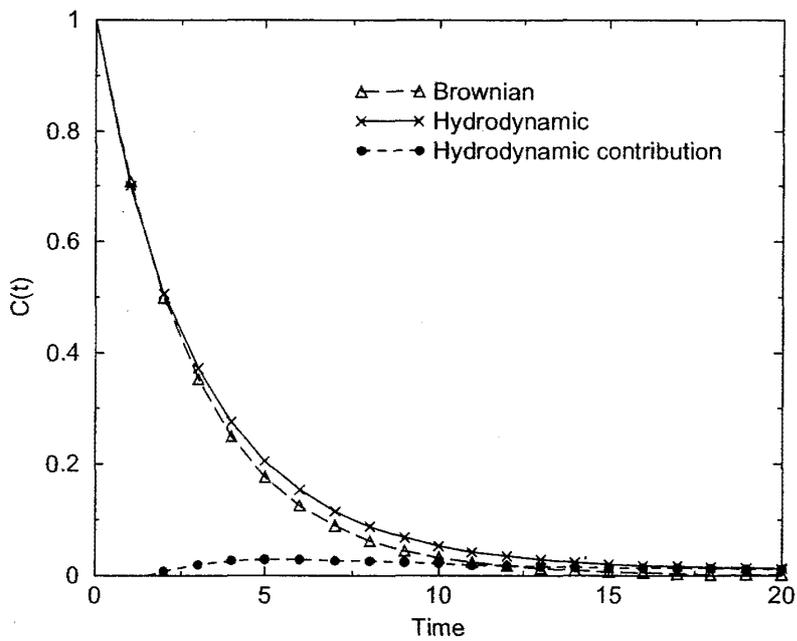


Figure 1.7: 鎖長 $N_p = 4$ の高分子鎖の規格化された重心速度相関関数 $C(t)$.

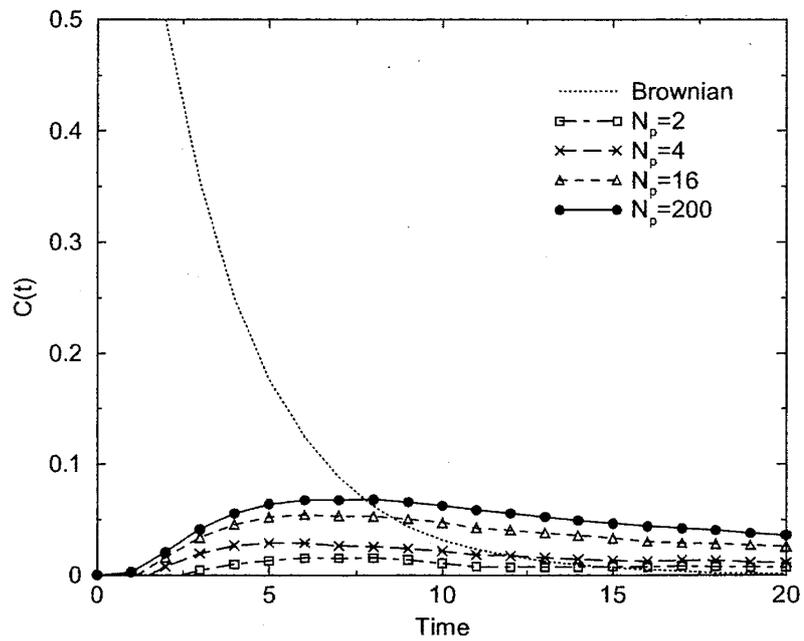


Figure 1.8: 種々の鎖長 N_p に対する規格化された重心速度相関関数 $C(t)$ への流体の寄与項.

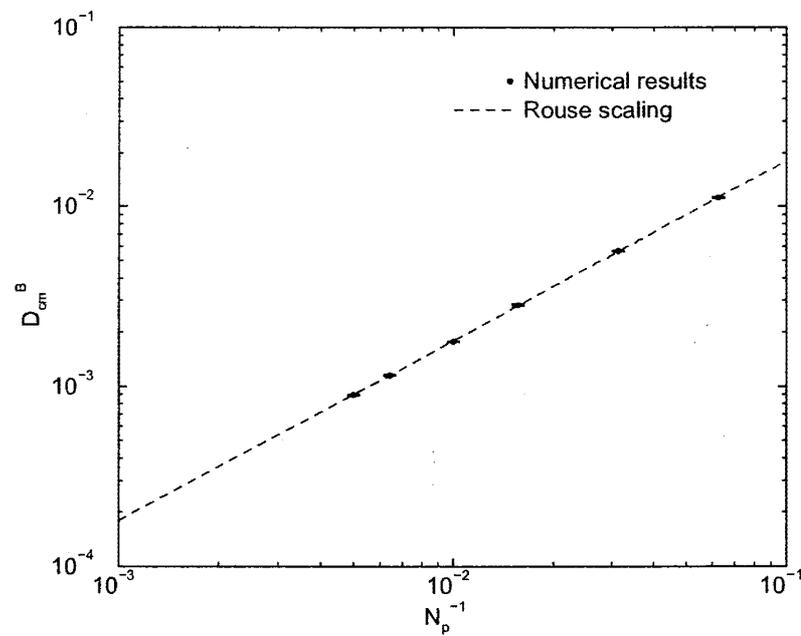


Figure 1.9: ブラウニアン 溶媒での重心の拡散定数 D_{cm}^B の鎖長 $N_p = 16, 32, 64, 100, 156, 200$ 依存性.

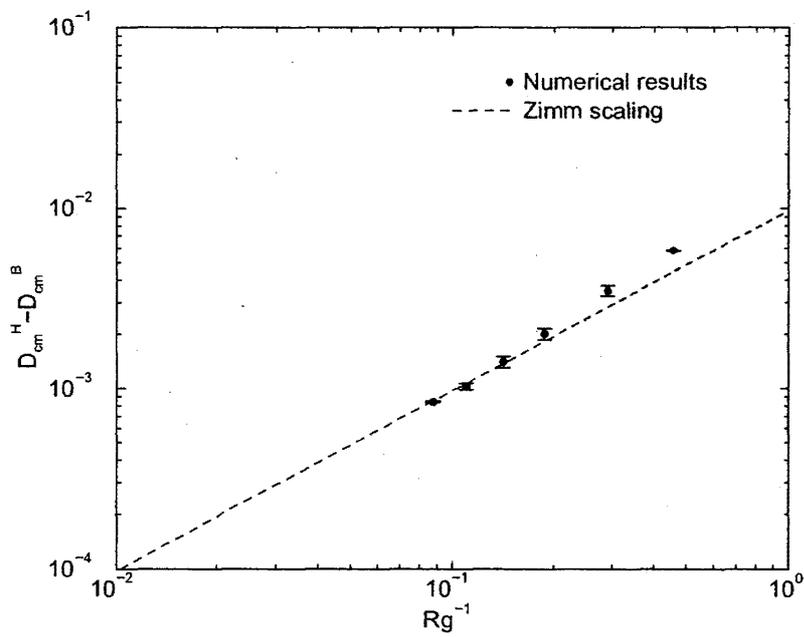


Figure 1.10: 重心の拡散定数の、ハイドロダイナミックな寄与 D_{cm}^H からブラウン寄与 D_{cm}^B を引いたものの、慣性半径 R_g 依存性. ここで $N_p = 16, 32, 64, 100, 156, 200$.

BIBLIOGRAPHY

- [1] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1986).
- [2] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York (1979).
- [3] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**: 1272 (1953).
- [4] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**: 269 (1956).
- [5] N. Kikuchi, J. F. Ryder, C. M. Pooley and J. M. Yeomans, *Phys. Rev. E* **71**: 061804 (2005).
- [6] N. Kikuchi, A. Gent and J. M. Yeomans, *European. Phys. J. E.* **9**: 63 (2002).
- [7] N. Kikuchi, C. M. Pooley, J. F. Ryder and J. M. Yeomans, *J. Chem. Phys.* **119**: 6388 (2003).
- [8] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau, *Phys. Rev. Lett.* **56**: 1505 (1986).
- [9] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman, *Europhys. Lett.* **19**: 155 (1992).
- [10] R. D. Groot and P. B. Warren, *J. Chem. Phys.* **107**: 4423 (1997).
- [11] J. J. Monaghan, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics.* **30**: 543 (1992).
- [12] S. Succi, *The lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond*, Oxford University Press (2001).
- [13] S. Chen and G. D. Doolen, *Ann. Rev. Fluid. Mech.* **30**: 329 (1998).
- [14] A. Malevanets and R. Kapral, *J. Chem. Phys.* **110**: 8605 (1999).
- [15] A. Malevanets and R. Kapral, *J. Chem. Phys.* **112**: 7260 (2000).
- [16] N. Watari, M. Makino, N. Kikuchi, R. G. Larson and M. Doi, *J. Chem. Phys.* **126**: 094902 (2007).
- [17] R. Chang and A. Yethiraj *J. Chem. Phys.* **114**: 7688 (2001).
- [18] K. Kremer and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **92**: 5057 (1990).
- [19] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford (1989).
- [20] T. Ihle and D. M. Kroll, *Phys. Rev. E* **63**: 020201(R) (2001).
- [21] R. Kubo et al., *Statistical Physics 2: Non-equilibrium Statistical Mechanics*, Springer Verlag, Germany (1978).
- [22] K. Mussawisade, M. Ripoll, R. G. Winkler, G. Gompper, *J. Chem. Phys.* **123**: 144905 (2005).

CHAPTER 2

コイル・グロビュール転移のキネティクス

2.1 イントロダクション

希薄高分子溶液中において溶媒の性質を良溶媒から貧溶媒に変化させた場合、または温度を下げた場合、屈曲性高分子鎖はセグメント間に生じる有効引力によって、広がったランダムコイル状態から緊密な球状のグロビュール状態に転移する(コイル・グロビュール転移)。そのダイナミクスは、タンパク質の折り畳みと言う重要な問題の初期ステージに似ていると予想され、大変注目されている。この転移の静的性質はガウス鎖近似と場の理論、モンテカルロシミュレーション等を用いてすでに十分理解されている。しかしその動的メカニズム、特に重要となる溶媒の流体効果に関しては、1985年に de Gennes によって提唱された理論 [1] 以来一致した見解がない。その理由は、実験で高分子一本鎖の運動を観測するのが技術的に困難であったこと [2-6]、そして従来の計算機、シミュレーション手法では流体効果の効く時間・長さのスケールに到達できなかったためである。その結果シミュレーションは流体効果なしで行われ [7, 12, 20, 21]、理論は動的過程についての仮定を基に作られていた [7-14, 19]。また、(準)解析的な手法として Langevin 方程式に基づいたモデルを用いる方法もある [15-19]。これらの理論で導かれた流体効果ありの場合の、コイル・グロビュール転移を特徴づける時間の高分子モノマー数(鎖長)依存性 $\tau_H \sim N_p^\nu$ の指数は、 $\nu = 2$ (de Gennes [19])、 $\nu = 1$ (Buguin et al. [9], Pitard [19])、 $\nu = 6/5$ (Halperin and Goldbart [10])、 $\nu = 1 \sim 3/2$ (Dawson et al.)、 $\nu = 5/6$ (Abrams et al. [14]) と、全く一致がない。なおつい最近、強力なコンピューター環境が利用できれば、分子動力学法を用いて高分子と溶媒を、ある程度の大きさの系でシミュレーションできるようになった [14, 22]。

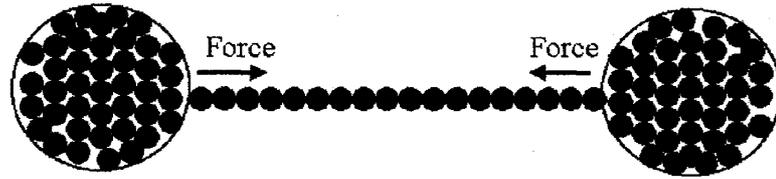


Figure 2.1: ダンベルモデル. パールがストリング中のモノマーを吸収するとき、エネルギーが放出され、結果ストリングから正味の力をうける.

2.2 現象論的モデル

前章のシミュレーションモデルを用い、コイル・グロビュール転移のキネティクスを流体効果あり・無しで調べると、次のことが分かった (Kikuchi-Yeomans 2002, 2005 [23, 24]):

- 流体力学的相互作用は、コイル・グロビュール転移のキネティクスを流体効果無しの場合に比べ加速する. コイル・グロビュール転移の特徴的時間 (collapse time) は, $\tau_H \sim N_p^{1.399 \pm 0.081}$ (流体効果あり), $\tau_B \sim N_p^{1.888 \pm 0.086}$ (流体効果無し) となる.
- キネティクスの経路は特に変わらない (図 2.2).

流体効果のあるなしによってキネティクスを調べたことで、流体の役割はさういふん明らかになった. しかしながら、キネティクスをきちんと記述する理論的描像が欠けていると言わねばならない. よって、このセクションではシミュレーションの知見 [23, 24] を元に、現象論的モデルを考える.

まず、良溶媒から貧溶媒にクエンチすると、高分子鎖の各部分でモノマーが凝集したパールの核生成が起こる. パールはモノマーを構成要素とするストリングによってつながれているため、高分子鎖全体の形状はネックレスのようになる. 次に、各パールはストリング要素のセグメントを逐次吸収するため、高分子鎖全体の収縮につながり、やがてグロビュール状態へと移る. ここで初期の核生成は、高分子鎖の広がった初期状態からグロビュールへの転移時間に比べ十分速いため、全体のコイル・グロビュール転移時間にはほとんど寄与しないと考えるよであろう. 実際、我々のシミュレーションでは核生成はキネティクス全体の時間の約 5%、あらわに溶媒粒子と高分子を分子動力学法でモデル化したシミュレーション ($N_p = 512$) [14] では 3% 以下となっている. 特に両端のパールは、セグメントの吸収と共にどんどん大きくなるから (よってパールの運動速度も遅くなる)、キネティクスは末端パールの運動によって記述されると考えるよであろう.

現象論的モデルとして、モノマーを構成要素とするストリングによってつながれた末端パールの運動を考えよう (ダンベル, 図 2.1). パールがモノマーを一つ吸収すると、エネルギー $\sim \epsilon$ が放出される. よって、パールはストリングより正味 f の力を受ける. 高分子鎖は十分長いから ($N_p \sim 10^4$), キネティクスはパール間の引力相互作用ではなく、ストリングのテンション f によってコントロールされる.

まず、力 f を見積もろう。各モノマーは、最近接セグメントとしか相互作用しないと仮定するが、ファン・デル・ワールス型の引力は距離に比例して急激に弱くなるから十分妥当であろう。よって、各モノマーのエネルギーは $\sim -\varepsilon$ となる。次に、半径 $R \sim aN_p^{\frac{1}{3}}$ のパールエネルギー E_p は、内部エネルギー $E_b \sim -\varepsilon N_p$ と表面エネルギー $E_s \sim -\varepsilon N_p^{\frac{2}{3}}$ からなる。ここで、 a はモノマー直径であり、パールのサイズ (半径 R) は、半径 R の球殻の中に直径 a のモノマーが N_p 個詰まっていると考えることより ($4\pi R^3/3 \sim N_p a^3$) 導かれる。

パールがストリング中のモノマーを一つ吸収する (食べる) 時、放出されるエネルギーは

$$E_{lib} = E_p(N_p + 1) - E_p(N_p) - (-\varepsilon) \sim -\varepsilon. \quad (2.1)$$

表面エネルギー項 $O(-\varepsilon N_p^{-\frac{1}{3}})$ は十分大きい N_p に対して寄与が小さいので無視した。よって、力 f は (なされた仕事)/(動いた距離) であるから、

$$f = \frac{E_{lib}}{a} \sim \frac{\varepsilon}{a} \quad (2.2)$$

となる。

パールが力 f で溶媒中を引っ張られる時、流体は運動にどのような影響を及ぼすであろうか? この効果を見るため、まず流体効果無しの場合 (ブラウン熱浴) を考え、後ほど流体効果ありの場合と比較する。ブラウン・パールの平均速度 V_p^B はランジバン方程式

$$N_p M \frac{dV_p^B(t)}{dt} = -N_p \xi V_p^B(t) + \eta(t) + f \quad (2.3)$$

より決定でき

$$V_p^B(t) = V_p^B(0) e^{-\frac{\xi t}{M}} + \frac{f}{N_p \xi} \left(1 - e^{-\frac{\xi t}{M}} \right) \quad (2.4)$$

となる。ここで ξ は摩擦係数であり、 $\eta(t)$ はガウシアン白色ノイズである。 N_p はパールを構成するモノマー数を表す。通常、高分子の運動で問題とする時間のスケールは $\sim 10^{-5}$ s であるから [1], パールは終端速度で動くとしてよい。よって慣性項は無視でき、パールの平均速度は $t \rightarrow \infty$ で

$$V_p^B = \frac{f}{N_p \xi} \quad (2.5)$$

となる. よって (2.2) と (2.5) よりブラウン溶媒中でのパール速度

$$V_p^B \sim \frac{\varepsilon}{a\xi} N_p^{-1} \quad (2.6)$$

を得る.

次に流体効果のある場合を考える. 粘性流体中 (ハイドロダイナミック熱浴) で, カ f でドラッグされるパールの平均速度 V_p^H はストークス則により

$$V_p^H = \frac{f}{C_1 \eta R} \quad (2.7)$$

である. η は溶媒のシアー粘性を表し, R はパール半径である. 係数 C_1 は流体中で引っ張られる物体の形によって異なった値を取り, 球の場合 $C_1 = 6\pi$ である. なおシミュレーション [23, 24] では $C_1 = (7.61 \pm 0.06)\pi$ を得たが, グロビュールは正確には表面のスムーズな球ではないから, 十分妥当な結果であろう. よって (2.2) と (2.7) より粘性流体中のパール速度は

$$V_p^H \sim \frac{\varepsilon}{\eta a^2} N_p^{-\frac{1}{3}} \quad (2.8)$$

となる.

(2.6) と (2.8) より, カ f によって粘性流体中をドラッグされるパールの運動速度は, 流体力学的相互作用によって高められることが見てとれる (速度の N_p 依存性を見よ). しかしブラウン溶媒中では, 同じカ f で引っ張る場合, 粘性流体中に比べパールの運動速度は遅くなるが, これは物理的には溶媒とパール間の速度相関がないためである [23, 24].

パールはストリング中のモノマーを逐次吸収していくから, N_p の時間変化率は次のように書くことができる

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{V_p}{a} \quad (2.9)$$

粘性流体中の速度 (2.8) とブラウン溶媒中の速度 (2.6) を用いて (2.9) を解くと, 各パール中のモノマー数の発展則が導かれる

$$N_p^H \sim \left(\frac{\varepsilon}{\eta a^3} \right)^{\frac{3}{4}} t^{\frac{3}{4}} \quad (2.10)$$

$$N_p^B \sim \left(\frac{\varepsilon}{a^2 \xi} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

よって、粘性流体中の方がより速くパールサイズが大きくなることが分かり、これはパール速度と流体との相関のためである。

各パール中のモノマー数が、高分子鎖全体のモノマー数のオーダーに等しいとき、コイル・グロブユール転移キネティクスの時間 τ は次のように与えられる

$$\tau_H \sim \left(\frac{\eta a^3}{\varepsilon} \right) N_p^{\frac{4}{3}} \quad (2.12)$$

$$\tau_B \sim \left(\frac{a^2 \xi}{\varepsilon} \right) N_p^2 \quad (2.13)$$

なお、 t を τ で置き換えた、 $\tau \sim N_p^\nu$ の指数は、粘性流体中とブラウニアン溶媒中におけるシミュレーション結果

$$\begin{aligned} \tau_H &\sim N_p^{1.399 \pm 0.081} \\ \tau_B &\sim N_p^{1.888 \pm 0.086} \end{aligned} \quad (2.14)$$

と誤差の範囲内の精度で一致している。

Kuznetsov 他著 [17] は、良溶媒から貧溶媒へクエンチしたときのコイル・グロブユール転移のキネティクスを、Gaussian self-consistent 法によって調べた。このシミュレーションで、キネティクスには3つのステージ（初期のスピノダル過程、長いコースニング過程、コンパクトになり形を最適化する過程）があることが分かった。十分長い高分子鎖の場合2番目のステージが支配的になり、 $\tau_H \sim N_p^{1.34 \pm 0.03}$ 、 $\tau_B \sim N_p^{1.96 \pm 0.01}$ となる。これは我々の結果と非常によい精度で一致している。

最後に、(2.12) を用いて実際の系における τ_H を見積もる。温度 20°C における水の粘性 $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、モノマーの大きさ $a \simeq 1.6 \times 10^{-9} \text{ m}$ 、ファン・デル・ワールスカの大きさ $\varepsilon \simeq 2.0 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$ を用いると、

$$\tau_H \simeq 2.0 \times 10^{-9} N_p^{\frac{4}{3}} \text{ s} \quad (2.15)$$

となる。典型的な高分子 $N_p \sim 10^4$ の場合 $\tau_H \sim 10^{-4} \text{ s}$ となる。最近、実験が少しずつ可能になってきており、この予言は Ye 他著 [25] の実験で理にかなった精度で確認されている。実験的に $\tau_H \sim N_p^\nu$ を検証するのは大変興味深く、近い将来実現されることを期待したい。

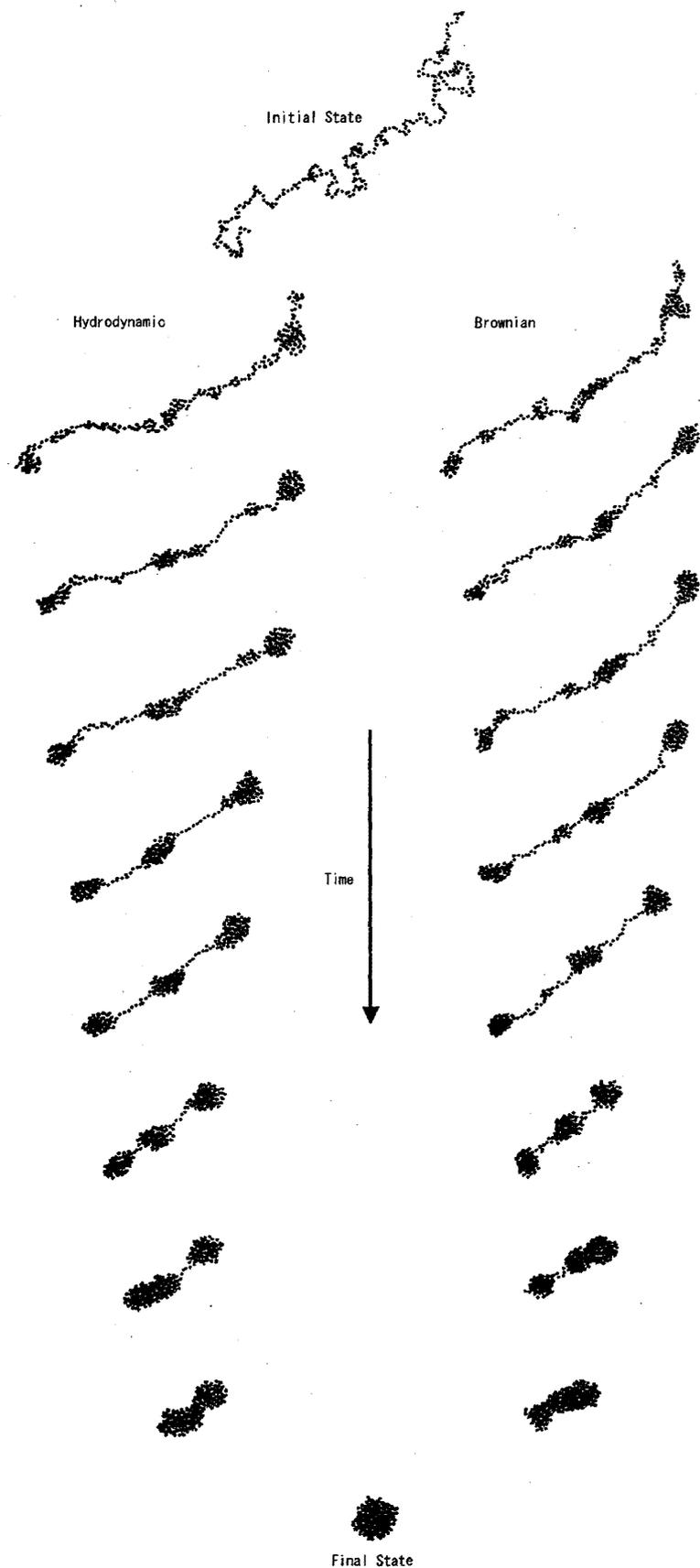


Figure 2.2: 流体効果あり・なしの場合のキネティクスの経路 ($N = 300$)

BIBLIOGRAPHY

- [1] P. G. de Gennes, *J. Physique. Lett.* **46**: L-639 (1985).
- [2] Z. Wang, J. Yu and B. Chu, *Macromolecules.* **25**: 1618 (1992).
- [3] Q. Ying, B. Chu and A. Yu. Grosberg, *Macromolecules.* **28**: 180 (1995).
- [4] P. W. Zhu and D. H. Napper, *J. Chem. Phys.* **106**: 6492 (1997).
- [5] B. M. Baysal, N. Kayaman, E. E. Gurel and F. E. Karaz, *Macromolecules.* **32**: 8399 (1999).
- [6] M. Nakata and T. Nakagawa, *J. Chem. Phys.* **110**: 2703 (1999).
- [7] B. Ostrovsky and Y. Bar-Yam, *Europhys. Lett.* **25**: 409 (1994).
- [8] K. A. Dawson, E. G. Timoshenko and P. Kiernan, *II Nuovo Cimento D.* **16**: 675 (1994).
- [9] A. Buguin, F. Brochard Wyart and P. G. de Gennes, *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences IIB* **322**: 741 (1996).
- [10] A. Halperin and P. M. Goldbart, *Phys. Rev. E* **61**: 565 (2000).
- [11] S. K. Nechaev, A. Yu. Grosberg and E. I. Shakhnovich, *J. Phys. France* **49**: 2095 (1988).
- [12] A. Byrne, P. Kiernan, D. Green and K. Dawson, *J. Chem. Phys.* **102**: 573 (1995)
- [13] L. Klushin, *J. Chem. Phys.* **108**: 7917 (1998)
- [14] C. F. Abrams, N. Lee and S. Obukhov, *Europhys. Lett.* **59**: 391 (2002).
- [15] E. G. Timoshenko and K. A. Dawson, *Phys. Rev. E* **51**: 492 (1995).
- [16] Y. A. Kuznetsov, E. G. Timoshenko and K. A. Dawson, *J. Chem. Phys.* **102**: 1816 (1995).
- [17] Y. A. Kuznetsov, E. G. Timoshenko and K. A. Dawson, *J. Chem. Phys.* **104**: 3338 (1996).
- [18] E. Pitard and H. Orland, *Europhys. Lett.* **41**: 467 (1998).
- [19] E. Pitard, *Eur. phys. J. B.* **7**: 665 (1999).
- [20] Y. A. Kuznetsov, E. G. Timoshenko and K. A. Dawson, *J. Chem. Phys.* **103**: 4807 (1995).
- [21] B. Schnurr, F. C. Mackintosh and D. R. M. Williams, *Europhys. Lett.* **51**: 279 (2000).
- [22] R. Chang and A. Yethiraj *J. Chem. Phys.* **114**: 7688 (2001).
- [23] N. Kikuchi, J. F. Ryder, C. M. Pooley and J. M. Yeomans, *Phys. Rev. E* **71**: 061804 (2005).
- [24] N. Kikuchi, A. Gent and J. M. Yeomans, *European. Phys. J. E.* **9**: 63 (2002).
- [25] X. Ye, Y. Lu, L. Shen, Y. Ding, S. Liu, G. Zhang and C. Wu, *Macromolecules.* **40**: 4750 (2007).

CHAPTER 3

理想高分子鎖のドリフトダイナミクス

3.1 イントロダクション

この章では、単一の屈曲性理想高分子鎖 (ガウス鎖) の一端に力を加え、溶媒中で引っ張る時のドリフト運動を調べる。物体を溶媒中で引っ張る古典論として、アインシュタインのブラウン運動 (流体効果なし)、Stokes の粘性流体中の理論がある。溶媒中で引っ張られる物体の速度は定常状態でそれぞれ、 $v_B = F/f_0$ (ブラウニアン)、 $v_S \simeq F/(C\eta_s R)$ (流体中) となる。これらの単純な物体 (球体など) を引っ張る場合と異なり、高分子を引っ張るときのダイナミクスは引っ張る力、高分子鎖長、流体とのカップリング、高分子鎖の非一様な形状等の間での相互作用により、複雑なものとなる。また我々の場合は、高分子鎖全体に一樣な外場や力を加えて引っ張る時と質的に異なることに注意されたい。

有限の経路長 L の高分子鎖が強い力で溶媒中で引っ張られるとき、高分子鎖はかなり伸びた (ストレッチされた) 状態になるから流体効果はあまり重要でないと考えられる。よって高分子鎖の平均速度と、引っ張られる力の方向に沿った拡がり (縦方向のサイズ) は、流体効果なしの高分子ダイナミクスを記述する Rouse モデルによって計算されよう

$$v^z \simeq \frac{F}{f_0 N}, \quad (3.1)$$

$$\langle r^z(0, t) - r^z(L, t) \rangle = \frac{FLl}{2dk_B T}. \quad (3.2)$$

d は系の次元を表す。一方、高分子鎖を弱い力で引っ張るときは、流体相互作用が重要となるから (Zimm 領域)、平均速度は Stokes 型の振る舞いをすると考えられる

$$v^z \simeq \frac{1}{6\pi\eta_s R_h} F. \quad (3.3)$$

ここで $R_h \simeq l\sqrt{N}$ は、理想高分子鎖のハイドロダイナミック半径を表す。この領域では、引っ張られたとき高分子鎖がとる非一様形状により、物理量の引っ張る力に関する非線型応答が起こるのであろう。もし、非常に長い高分子鎖を有限の（ただし強い力）で引っ張る時は、流体はスクリーニングされず影響を及ぼすかもしれないが、Stokes 領域であるかどうかは分からない。この領域で速度や縦方向サイズがどのように振る舞うかは明らかでなく、また、Rouse 領域から Zimm 領域へのクロスオーバーもどうか定かではない。

この章では、高分子鎖のドリフト運動におけるこれらの振る舞いを、摂動論とくりこみ群の方法を用いて調べる。結果、異なる領域が特定される。(3.1) から (3.3) へのクロスオーバーは、くりこみ群の方法の枠組で、流体相互作用の強い領域でスケールに依存する摩擦係数のくりこみによって記述される [5]- [7]。強い力の場合、高分子鎖が非常に伸びたストレッチ状態のため、流体効果は弱いと考えられ、Rouse ダイナミクスへのクロスオーバーが予想できる。しかし我々の結果は、速度と縦方向サイズの流体相互作用による 1 次補正項は、パラメーター $\beta F \sqrt{lL/2d}$ に関して異常な対数依存性を示す。

まず、3.2 節でフォーマリズムを述べ、次に高分子鎖の平均速度の摂動計算を 3.3 節で行う。次に、ドリフト高分子鎖の縦方向のサイズを 3.4 で摂動計算し、3.5 節で速度と縦方向のサイズを弱い力、強い力に対して解析する。

3.2 フォーマリズム

高分子鎖のドリフトダイナミクスは、Kirkwood 拡散方程式 (Fokker-Planck 方程式) で記述でき、連続極限で次のようになる [1]

$$\frac{\partial P(\{\mathbf{r}(s)\}, t)}{\partial t} = \int_0^L ds_2 \int_0^L ds_1 \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}(s_1)} [D_0 \delta^{\mu\nu} \delta(s_1 - s_2) + T^{\mu\nu}(\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2))] \left[\frac{\delta H_0}{\delta \mathbf{r}(s_2)} - \beta F_{ext}(\mathbf{r}(s_2)) + \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}(s_2)} \right] P. \quad (3.4)$$

流体力学的相互作用を記述する Oseen テンソル ($k_B T$ をかけたもの) は、 d 次元で次の表式となる

$$T^{\mu\nu}(\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2)) = \frac{k_B T}{\eta_s} \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{q^2} (\delta^{\mu\nu} - \frac{q^\mu q^\nu}{q^2}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2))}.$$

自由エネルギー ($k_B T$ をかけたもの)、 z 軸に沿った引っ張る力はそれぞれ

$$H_0 = \frac{d}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \right)^2, \quad F_{ext}^\mu(\mathbf{r}(s)) = \delta^{\mu z} F \delta(s) \quad (3.5)$$

と与えられる. Rouse モード ξ_k は位置ベクトル $\mathbf{r}(s)$ ($0 \leq s \leq L$) のフーリエ展開係数で, $\mathbf{r}(s) = \sum_{k=0}^{\infty} Q_{sk} \xi_k$, Q_{sk} は $(0, L)$ で正規直交系をなす

$$Q_{sk} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{L}}, & k = 0 \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\pi sk}{L}, & k = 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (3.6)$$

Kirkwood 拡散方程式は, 基準座標で次のように書き換えられる

$$\frac{\partial P(\xi, t; \xi^0, t_0)}{\partial t} = L_0 P + L_i P. \quad (3.7)$$

ξ は ξ_k の省略記号であり, オペレーター L_0 と L_i はそれぞれ次のように与えられる

$$L_0 = D_0 \nabla_k^2 + D_0 \lambda_k \nabla_k^\mu \xi_k^\mu - D_0 \beta F^\mu Q_{0k} \nabla_k^\mu, \quad (3.8)$$

$$L_i = \nabla_k^\mu T_{km}^{\mu\nu} (\nabla_m^\nu + \lambda_m \xi_m^\nu) - \nabla_k^\mu \tilde{T}_{k0}^{\mu\nu} \beta F^\nu. \quad (3.9)$$

ここで, $\nabla_k \equiv \frac{\partial}{\partial \xi_k}$,

$$\begin{aligned} T_{km}^{\mu\nu} &= \int_0^L ds_2 \int_0^L ds_1 Q_{s_1 k} T^{\mu\nu}(\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2)) Q_{s_2 m}, \\ \tilde{T}_{k0}^{\mu\nu} &= \int_0^L ds_1 Q_{s_1 k} T^{\mu\nu}(\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(0)), \end{aligned}$$

$r^\mu(s_1) - r^\mu(s_2) = \sum_{n=0}^{\infty} (Q_{s_1 n} - Q_{s_2 n}) \xi_n^\mu$ である.

以後, 流体力学相互作用を摂動として扱い, 末端に加えられた力で引っ張られる Rouse 鎖を基準状態 (reference state) とする. 流体効果を見捨てた場合 ($L_i = 0$), (3.7) の解は基準 Rouse 状態の遷移確率密度を与える

$$\begin{aligned} P_0(\xi, t; \xi^0, t_0) &= \prod_{k \neq 0} \frac{1}{(4\pi f_k(t-t_0))^{d/2}} \\ &\exp \left(- \frac{\left(\xi_k^\mu - \beta F^\mu Q_{0k} / \lambda_k - \xi_k^{0\mu} a_k(t-t_0) \right)^2}{4f_k(t-t_0)} \right) \times \\ &\frac{1}{(4\pi D_0 t)^{d/2}} \exp \left(- \frac{\left(\xi_0^\mu - D_0 \beta F^\mu Q_{00} t - \xi_0^{0\mu} \right)^2}{4D_0 t} \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

ここで

$$a_k(t) = \exp(-D_0\lambda_k t), \quad f_k(t) = \frac{1 - \exp(-2D_0\lambda_k t)}{2\lambda_k},$$

であり, $D_0 = k_B T l / f$ はモノマーの自己拡散係数, $\lambda_k = \frac{d}{l} \left(\frac{\pi k}{L}\right)^2$ は Rouse 固有値を表す. なお, D_0 が上記の形を取るのは, 連続体極限のためである.

高分子のドリフト速度, 力に沿った平行方向の拡がり (以後, 縦方向のサイズと呼ぶ) 等の摂動計算を実行するため, Kirkwood 拡散方程式を積分方程式で書くと次の表式を得る

$$P(\xi, t; \xi^0, t_0) = P_0(\xi, t; \xi^0, t_0) + \int_{t_0}^t dt' \times \int D\xi' P_0(\xi, t; \xi', t') L_i(\xi') P(\xi', t'; \xi^0, t_0). \quad (3.11)$$

(3.11) をイタレーションすると, 流体力学相互作用に関する摂動展開を得る. これは記号で $P = P_0 + P_0 L_i P = P_0 + P_0 L_i P_0 + P_0 L_i P_0 L_i P = \dots$ のように書ける.

3.3 ドリフト速度の摂動計算

この節では, (3.11) を用い, 高分子鎖のドリフト速度を流体相互作用の1次のオーダーまで計算する. 高分子鎖の重心 r_c は, Rouse モード $\xi_{k=0}$ を用いて次のようになる, $r_c = \xi_{k=0} / \sqrt{L} = (1/L) \int_0^L ds r(s)$. よって平均速度の計算は, ゼロモードの期待値の計算になる, $\langle r_c(t) \rangle = \langle v_c(t) \rangle t$:

$$\langle \xi_{k=0}(t) \rangle \equiv \int D\xi \xi_{k=0} P(\xi, t; \xi^0, t_0). \quad (3.12)$$

式 (3.12) を流体効果のゼロオーダーで計算, すなわち基準 Rouse 状態の遷移確率密度 (3.10) を用いて計算すると, 定常状態で次のようになる

$$\langle \xi_{k=0}^z(t) \rangle_0 = \frac{lF}{f\sqrt{L}} t.$$

ここで末端 $s = 0$ に加えた引っ張る力は, z 軸に沿って与えた $F = F^z$. よって, Rouse 速度 $\langle v_c^z(t) \rangle_0 = F/(fN)$ を得る. 流体効果の1次のオーダー補正項は, (3.11) の右側の P を P_0 に換えることで次のように計算できる

$$\begin{aligned} \langle \xi_{k=0}^z(t) \rangle_1 &= \int_{t_0}^t dt' \int_0^L ds_2 \int_0^L ds_1 \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} Q_{s_2 0} T^{zz}(q) Q_{s_1 0} \times \\ &\int D\xi' e^{iq \sum_{n=0}^{\infty} (Q_{s_1 n} - Q_{s_2 n}) \xi'_n} \beta F Q_{00} P_0(\xi'_k) P_0(\xi'_0 - \xi_0^0 - D_0 \beta F Q_{00}(t' - t_0)). \end{aligned} \quad (3.13)$$

ここで $T^{\mu\nu}(q) = \frac{k_B T}{\eta_s} \frac{1}{q^2} (\delta^{\mu\nu} - \frac{q^\mu q^\nu}{q^2})$. ξ' に関する積分を行うと次式を得る

$$\begin{aligned} \langle \xi_{k=0}^z(t) \rangle_1 &= \beta F Q_{00} \int_{t_0}^t dt' \int_0^L ds_2 \int_0^L ds_1 \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} Q_{s_2 0} T^{zz}(q) Q_{s_1 0} \times \\ &\exp \left(i q^z F \beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q_{s_1 n} - Q_{s_2 n}}{\lambda_n} Q_{0n} - q^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(Q_{s_1 n} - Q_{s_2 n})^2}{2\lambda_n} \right). \end{aligned} \quad (3.14)$$

(3.14)における和を実行すると次のようになる

$$\begin{aligned} \langle \xi_{k=0}^z(t) \rangle_1 &= \int_{t_0}^t dt' \int_0^L ds_2 \int_0^L ds_1 \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} Q_{s_2 0} \times \\ &T^{zz}(q) Q_{s_1 0} \beta F Q_{00} \exp(i q_z F_z \beta b(s_1, s_2) - a q^2). \end{aligned} \quad (3.15)$$

ここで a と b は以下のように定義される

$$\begin{aligned} a &\equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(Q_{s_1 n} - Q_{s_2 n})^2}{2\lambda_n} = \frac{l}{2d} |s_1 - s_2|, \\ b &\equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q_{s_1 n} - Q_{s_2 n}}{\lambda_n} Q_{0n} = \frac{l}{d} (s_2 - s_1) \left(1 - \frac{s_1 + s_2}{2L}\right). \end{aligned}$$

q に関する積分を実行すると、ドリフト速度の表式を得る

$$\begin{aligned} v_c^z(t) &= \frac{\langle \xi_{k=0}^z(t) \rangle}{\sqrt{Lt}} \\ &= \frac{F}{f_0 N} \left(1 + \frac{1}{2^2} \frac{f_0}{d\eta_s} \left(\frac{d}{2\pi l}\right)^{d/2} L^{2-d/2} \int_0^1 dx_2 \int_0^{x_2} dx_1 \frac{A(y)}{(x_2 - x_1)^{d/2-1}} + \dots\right). \end{aligned} \quad (3.16)$$

関数 $A(y)$ と独立変数 y はそれぞれ次のように与えられる

$$\begin{aligned} A(y) &= \frac{(d-1)(d-2)}{y^4} e^{-y^2} - \frac{(d-1)(d-2-2y^2)}{y^d} \times \\ &\left(\frac{4-d}{2} \Gamma\left(\frac{d-4}{2}, y^2\right) + \Gamma\left(\frac{d-2}{2}\right) \right), \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$y = \beta F \sqrt{\frac{lL}{2d}} (x_2 - x_1)^{1/2} \left(1 - \frac{x_2 + x_1}{2}\right).$$

$\Gamma(a, z) = \int_z^\infty dt t^{a-1} e^{-t}$ はインコンプリートなガンマ関数である. 関数 $A(y)$ は, 変数 y が小さな・大きな極限で次のよう振る舞う

$$A(y) \simeq \begin{cases} \frac{8(d-1)}{d(d-2)} - \frac{8(d-1)}{d(d+2)} y^2 + \frac{4(d-1)}{(d+2)(d+4)} y^4 + \dots, & y \ll 1, \\ \frac{(d-1)(2y^2+2-d)}{y^d} \Gamma\left(\frac{d-2}{2}\right) + \frac{2(d-1)}{y^d} e^{-y^2} + \dots, & y \gg 1. \end{cases} \quad (3.18)$$

$F \rightarrow 0$ の極限では, x_1 と x_2 に関する (3.16) の積分が実行できて次式を得る

$$\int_0^1 dx_2 \int_0^{x_2} dx_1 \frac{A(0)}{(x_2 - x_1)^{d/2-1}} = \frac{4}{(6-d)(4-d)} A(0) \xrightarrow{d \sim 4} \frac{2}{4-d} A(0). \quad (3.19)$$

なお, 最後の表式で与えられたドリフト速度に関する, 流体効果の 1 次補正項の 4 次元近傍での振る舞いは, 速度のくりこみ群による解析で重要となる.

3.4 縦方向サイズの摂動計算

この節では, 高分子の引っ張られる力の方向に沿った拡がり (縦方向のサイズ) を流体相互作用の 1 次のオーダーまで求める. 縦方向のサイズは Rouse モード を用いて次のように与えられる

$$\langle r^z(0, t) - r^z(L, t) \rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{k=1}^{\infty} (1 - (-1)^k) \langle \xi_k^z(t) \rangle. \quad (3.20)$$

流体効果のゼロオーダー (Rouse) で, 定常状態での値を計算すると次の表式を得る

$$\langle r^z(0, t) - r^z(L, t) \rangle_0 = \frac{FLl}{2dk_B T}.$$

流体効果の $\langle \xi_k^z(t) \rangle$ への 1 次補正は (3.11) を用いて以下のようになる

$$\begin{aligned} \langle \xi_k^z(t) \rangle_1 &= \beta F \int_{t_0}^t dt' a_k(t-t') \int_0^L ds_2 \int_0^L ds_1 \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} Q_{s_2 k} T^{zz}(q) Q_{s_1 m} Q_{0m} \Big|_{m=0} \times \\ &\exp \left(iq^z F \beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q_{s_1 n} - Q_{s_2 n}}{\lambda_n} Q_{0n} - q^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(Q_{s_1 n} - Q_{s_2 n})^2}{2\lambda_n} \right). \end{aligned} \quad (3.21)$$

q 積分と, k と n に関する和を前節と同様に行うと, 縦方向のサイズの表式を得る

$$\langle r^z(0, t) - r^z(L, t) \rangle = \frac{FLl}{2dk_B T} \left(1 - \frac{1}{2^2} \frac{f_0}{d\eta_s} \left(\frac{d}{2\pi l} \right)^{d/2} L^{2-d/2} B_r(\beta F \sqrt{lL/2d}) + \dots \right). \quad (3.22)$$

ここで

$$B_r(\beta F \sqrt{lL/2d}) = \int_0^1 dx_2 \int_0^{x_2} dx_1 \frac{(2x_2 - 1)A(y)}{(x_2 - x_1)^{d/2-1}}.$$

(3.22) の積分を小さな力に対し, x_1 と x_2 に関して実行すると次のようになる

$$B_r(F \rightarrow 0) = \frac{4}{(8-d)(6-d)} A(0).$$

最後の表式は4次元で有限となるから、くりこみ群の方法の枠組では、(3.22)の係数に現れるパラメータ F, L, l, T はくりこめないことを意味する。唯一のくりこみ量はモノマー摩擦係数である。また(3.22)より、流体力学相互作用は高分子鎖の縦方向サイズを小さくすることが分かる。

3.5 結果

この節では、高分子のドリフト速度と縦方向のサイズを、ドライビング力 F と鎖長 L の関数として調べる。

3.5.1 弱い力の場合

ドリフト速度への1次補正項は、1次の補正を越えて流体力学相互作用効果を考慮することができるくりこみ群による解析のスタート地点である。くりこみ群を適用する基本的な観測は、(3.16)の積分が4次元で対数発散することである(臨界次元は $d = 4$, $d > 4$ で流体相互作用は irrelevant になる)。この発散は $d < 4$ 次元で $1/(4-d)$ 極として現れる。理論を正則化(regularize)するため、摂動展開のこれらの極は、摩擦係数の適切なくりこみによって取り除かねばならない。引っ張る力 F が小さい場合、(3.16)からくりこまれた摩擦係数は次のように導ける

$$f = f_0 \left(1 - \frac{3}{2\epsilon} \xi_0 (L^{\epsilon/2} - \lambda^{\epsilon/2}) + \dots \right). \quad (3.23)$$

ここで $\epsilon = 4 - d$ であり、 $\xi_0 = (f_0 / (\eta_s d)) (d / (2\pi l))^{d/2}$ は流体力学相互作用に関する摂動の展開パラメータを表す。(3.23)において紫外カットオフ λ は $d = 4$ 次元への極限を可能にするために導入した。カットオフは、高分子鎖に沿った長さ λ より小さい経路長 $|s_1 - s_2| < \lambda$ だけ離れたモノマー間の流体相互作用を除外する。(3.16)から得られた摩擦係数のくりこみ(3.23)は、異なる高分子ダイナミクスの問題で導かれたものと一致する [5] - [7]。なお、排除体積効果を考慮しない今回の場合、摩擦係数のみがくりこまれる。

摩擦係数のくりこみに加え、流体相互作用の強さをコントロールする結合定数(すなわち展開パラメータ)のくりこみも考える必要がある。(3.16)または(3.22)をよくみると、無次元の裸の展開パラメータを得る

$$w_0 = \frac{f_0}{\eta_s d} \left(\frac{d}{2\pi l} \right)^{d/2} L^{\epsilon/2}. \quad (3.24)$$

結合定数も摩擦係数と同様にくりこまれることが分かる。

カットオフの微小変化による、摩擦係数と流体力学相互作用の強さの繰り込みは微分方程式で与え

られ, one-loop オーダーで次のようになる

$$\lambda' \frac{\partial f}{\partial \lambda'} = \frac{3}{4}w, \quad (3.25)$$

$$\lambda' \frac{\partial w}{\partial \lambda'} = \frac{\varepsilon}{2}w - \frac{3}{4}w^2 + \dots \equiv \beta(w). \quad (3.26)$$

$w = (f/(\eta_s d))(d/(2\pi l))^{d/2} \lambda'^{\varepsilon/2}$ は無次元有効結合定数である. (3.25) と (3.26) の解は

$$f = \frac{f_0}{1 + \frac{3}{2\varepsilon}\xi_0(\lambda_m^{\varepsilon/2} - \lambda^{\varepsilon/2})}, \quad (3.27)$$

$$w = \frac{f}{\eta_s d} \left(\frac{d}{2\pi l}\right)^{d/2} \lambda_m^{\varepsilon/2} \quad (3.28)$$

となる. (3.27) から, λ_m が十分大きいとき w が fixed-point value $w^* = 2\varepsilon/3$ に漸近することが分かる. これは Gell-Mann - Low 関数 $\beta(w)$ の zero point に対応する. Fixed-point で, 有効摩擦係数は $\lambda_m^{-\varepsilon/2}$ のように振る舞う. 力が小さいときは, λ_m は L に等しいから, くりこまれた (有効) 摩擦係数は $f = w^* \eta_s l^{d/2} L^{-\varepsilon/2}$ とスケールする. 従って, ドリフト速度は次のようになる

$$v_c^z \simeq \frac{F}{fN} \simeq \frac{F}{\eta_s (Ll)^{d/2-1}}.$$

この結果は $d = 3$ 次元で, Stokes 則 (3.3) と一致する.

高分子の縦方向サイズの 1 次の補正項をみると, 4 次元で有限となることがわかる. これは, 唯一くりこまれる摩擦係数が縦方向のサイズのゼロオーダー項に現れなかったため, 予想されたことである. 従って, くりこみ群の方法による縦方向のサイズに関する予測は, (3.22) の裸の展開パラメーターをくりこまれたもので置き換えることとなる. (3.28) により, 1 次の補正は ε のオーダーのため, 4 次元直下で小さい.

弱い力の場合, ドリフト速度のくりこまれた理論は次のようになる

$$v_c^z = \frac{F}{fN} \left(1 + \frac{1}{4}w B_v(\beta F \sqrt{lL/2d}) + \dots\right). \quad (3.29)$$

ここで $B_v(\beta F \sqrt{lL/2d}) = \int_0^1 dx_2 \int_0^{x_2} dx_1 \frac{A(y) - A(0)}{(x_2 - x_1)^{d/2-1}}$ である. 縦方向のサイズは

$$\langle r^z(0, t) - r^z(L, t) \rangle = \frac{Fll}{2dk_B T} \left(1 - \frac{1}{4}w B_r(\beta F \sqrt{lL/2d}) + \dots\right) \quad (3.30)$$

となる. 有効展開パラメーター w は小さいので ($\sim O(\varepsilon)$), 展開 (3.29) と (3.30) は信頼できる結果であ

る. 関数 $B_v(z)$ と $B_r(z)$ の小さい z の値に関する展開は, 次のようになる

$$\begin{aligned} B_v(z) &= -\frac{1136}{14175}z^2 + \frac{19366}{7882875}z^4 + \dots, \\ B_r(z) &= \frac{64}{45} - \frac{464}{31185}z^2 + \frac{10786}{19144125}z^4 + \dots. \end{aligned}$$

くりこまれた理論 (3.29) と (3.30) は, ドリフト 速度と 縦方向のサイズの引っ張る力に関する非線形応答を示している.

また, ドリフト 速度に関する Zimm 理論の結果 (3.3) は, 拡散定数に関する Kirkwood のような手法をとることで得られる. (3.16) の括弧の中の 1 を無視すると摩擦係数が落ち, N に対する依存性は (3.3) と同じになる.

3.5.2 強い力の場合

この節では, $\beta F \sqrt{lL/2d}$ が大きいとき (すなわち強い力 F で高分子鎖を引っ張るとき) の, ドリフト 速度と縦方向サイズの 1 次補正項を考える. 強い力での (3.16, 3.22) における積分を見積もるため, (3.18) で与えられる漸近形 $A(y)$ を用いる. $t = x_2 - x_1$ に関する積分の, 積分領域 $t = 0$ での発散を避けるため, カットオフ $t_0 \simeq 6/Ll\beta^2 F^2$ を導入する. すると, t と x_2 に関して積分が解析的に実行でき, $d = 3$ で次の表式を得る

$$v_c^z = \frac{F}{f_0 N} \left(1 + c_v \xi_0 L^{1/2} \frac{\ln(\beta F (Ll)^{1/2}) \ln \frac{\beta F (Ll)^{1/2}}{3}}{\beta F (Ll)^{1/2}} + \dots \right). \quad (3.31)$$

c_v は数値係数である. 強い力 F , 有限の鎖長 L の場合, 流体相互作用の 1 次補正は非常に小さくなり, Rouse 結果 (3.1) を得る. しかし, 大きな L , 有限の F の場合, 1 次補正項は L に関して対数的に大きくなり, 非常に大きな L に対してはより大きくなる. 残念ながら, v_c^z に関する全ての摂動展開の効果を扱う解析手法がないため, Kirkwood の流儀に従い, (3.31) の第一項の 1 を無視して外挿し, 粘性流体中の速度を得る

$$v_c^z \simeq \frac{1}{\eta_s N l^2 \beta} \ln(\beta F (Ll)^{1/2}) \ln \frac{\beta F (Ll)^{1/2}}{3}. \quad (3.32)$$

(3.32) はこの領域では (有限の F , 大きな L), 流体力学相互作用が高分子の振る舞いを決定づけることを示している. この領域での流体効果は, 高分子鎖の引っ張られる方向に垂直な方向のゆらぎ (横方向のゆらぎ) に起因していると考えられる. なお長さ L , クロスセクション半径 l の slender-body ($L \gg l$ のロッド) を流体中で長軸に平向方向, 垂直方向にドラッグするとき, どちらの場合も $v_c^z \sim F \ln(L/l)/(\eta_s L)$ のように振る舞う [1, 4, 8]. 高分子はロッドと違い横方向のゆらぎもあるから, 単純に比較できないが, ロッドの場合に対数項が現れる点は興味深い.

同様に、高分子鎖の縦方向サイズの、流体の1次補正項を計算すると次のようになる

$$\langle r^z(0, t) - r^z(L, t) \rangle = \frac{FLl}{2dk_B T} \left(1 - c_r \xi_0 L^{1/2} \frac{(\ln \frac{\beta F (Ll)^{1/2}}{3} - 2) \ln (\beta F (Ll)^{1/2})}{\beta F (Ll)^{1/2}} + \dots \right). \quad (3.33)$$

よって、流体力学相互作用は高分子鎖の縦方向サイズを小さくすることが分かる。残念ながら、高分子の縦サイズに関する流体相互作用の全ての摂動効果を扱う解析手法はない。

なお、 $F \neq 0$ に対する (3.16), (3.22) の補正項は、高分子鎖の引っ張る力に関する非線型応答を示唆している。

3.6 まとめ

単一理想高分子鎖の一端に力を加え、溶媒中を引っ張る時のドリフト運動を、流体相互作用効果を摂動論とくりこみ群の方法の枠組内で考慮することにより調べた。高分子鎖のドリフト速度と縦方向に広がった大きさの、引っ張る力に対する非線型応答を調べ、興味深い結果を得た。これらの予言を、光ピンセットなどを用い高分子鎖を溶媒中で引っ張り、実験的に検証することは非常に興味深い。

BIBLIOGRAPHY

- [1] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon, Oxford, 1986).
- [2] J. Kirkwood, *J. Polym. Sci.* **21**, 1, 1954; J. Kirkwood and J. J. Riseman, *J. Chem. Phys.* **16**, 565, 1948.
- [3] B. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**, 269, 1956.
- [4] R.G. Larson, T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu, *Phys. Rev. E* **55**, 1794 (1997).
- [5] S. Q. Wang, K. F. Freed, *J. Chem. Phys.* **85**, 6210 (1986).
- [6] Y. Oono, *Adv. Chem. Phys.* **61**, 301 (1985).
- [7] S. Stepanow and G. Helmis, *Phys. Rev. A* **39**, 6037 (1989).
- [8] G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **44**, 419 (1970).

CHAPTER 4

半屈曲性高分子鎖の低エネルギー状態とウィップ・トロイド転移

4.1 イントロダクション

自然界で見られる生体分子は、collapseした状態で存在することが多々ある [1-3]. 例えば、蛋白質は固有な 3 次元立体構造をエネルギー最低状態としており (native 状態), その機能において重要な役割を果たしている [4]. DNA は例えば、phage capsids の中に密に詰められコンパクトな形状をとっている. また DNA トロイドは、遺伝子治療における遺伝子輸送の運び手候補としても注目されている [5-7]. 近年実験技術の進歩によって、生体高分子の物理的性質を 1 分子レベルで観測できるようになった [8-12].

最も簡単なモデルである、屈曲性高分子鎖の静的性質はこれまでに十分理解された [1-3]. しかし、多くの DNA、アクチン、コラーゲンのような生体高分子は非常に大きいパシスタント長 (曲がることのできない長さ) を持ち、半屈曲性高分子と分類される [1]. 例えば DNA 2 重らせんは、一般にセグメント直径が $\sigma \approx 2 \text{ nm}$ であり、パシスタント長 $l \approx 50 \sim 60 \text{ nm}$ を持つ (屈曲性高分子の場合、セグメント長とパシスタント長はほぼ同じである). よって DNA は経路長が l に比べてある程度長ければ、半屈曲性高分子として振る舞う [1].

半屈曲性高分子は貧溶媒中 (すなわちできる限りコンパクトな状態が好まれる条件) で、曲げのエネルギーと表面エネルギーを最小化しようとする結果、トロイド (ドーナツの形状) 形態を取る. このことは、曲げのエネルギーを考慮しなくてよい屈曲性高分子の場合、排除体積と引力がバランスして球状のグロビュール形態をとることに比べ対照的である. 実際、多価イオン等の凝縮を誘起するエージェントを DNA 溶液に加えると、DNA はムチ (ウィップ) のような状態 (またはコイル) から、トロイド状態に転移する [13-16]. 半屈曲性高分子 (または DNA 鎖) のウィップ (コイル)・トロイド転移を理解しようと、これまで多くの実験、解析論、シミュレーションが行われた.

この問題に関する、膨大な量の文献とこれまでの進展・課題は文献 [24, 49, 50] とこの章最後の文献を参照されたい。ここでは、まだ理解・解決されていない問題を述べ、次節以降でこれらの問題の決着を試みる。

- 実験、シミュレーション、現象論の結果、トロイド形態は基底状態であるらしいと考えられている。しかし理論では基底状態を仮定し、トロイドの物理的性質を計算しているためきちんとした証明はない [26]。
- トロイド形状を半屈曲性高分子モデルから、解として導く。
- 実験、シミュレーションよりウィップ・トロイド転移は1次転移と考えられている。トロイド解を導き理論で説明する。
- 実験で DNA トロイドの平均半径 r_c が、鎖長のオーダーが変わっても $L = 400 - 50,000bp$ ($132.8 nm - 16.6 \mu m$) ほとんど変わらないと言う観測事実がある: $r_c \sim L^\nu$, 指数 $\nu \simeq 0$ [14, 15, 51]. 理論の予言は大きな L に対し, $r_c \sim L^\nu$, 指数 $\nu = \frac{1}{5}$ でほぼ一致している [24, 27, 29, 52, 53]. この問題の解決。

なお、理論的に半屈曲性高分子のウィップ・トロイド転移をモデル化するのは、屈曲性高分子鎖の場合に比べ難しい。屈曲鎖のコイル・グロビュール転移の場合、場の理論とガウス近似でよく説明できるが [1-3, 17, 18], 半屈曲性高分子鎖の場合、上述の現象を含めて説明できる簡単なミクロな理論はない。モデル化を難しくするのは、半屈曲性鎖の局所的な非伸長拘束条件 (よって理論は非ガウス鎖となる) [21] と、解析論を困難にする経路に沿った非局所的な引力相互作用のためである。

これらの問題に決着を見るため、先ず次節で半屈曲性高分子鎖のウィップ・トロイド転移を、経路積分と $O(3)$ 非線形シグマモデルを用いてモデル化する。次に、トロイド、ウィップ状態を古典解として導き、エネルギー準位を導きだし、(相)転移を議論する。安定性を議論し、低エネルギー (または同義でパシスタント長が大きい半屈曲鎖) 有効グリーン関数を摂動論で導く。次に、相互作用の型がトロイドの物理的性質 (平均半径、クロスセクション半径など) にどのような影響を与えるか見る。実験で現実的なトロイドのワインディング数 $N_c = 100 \sim 400$ に対し、湯川ポテンシャル (スクリーニングパラメーター $\kappa = 0.5 \sim 1.0$) の場合 $\nu \simeq 0$, van der Waals 型引力の場合 $\nu = 0.1 \sim 0.13$ を得る。最後に DNA 凝縮の実験と比較し、定量的一致を見る。

4.2 半屈曲性高分子鎖のモデル

連続体極限で、セグメント間の相互作用を考慮した半屈曲性高分子鎖の Green 関数 (末端間ベクトルの分布関数) は、経路積分表示で次のように書ける

$$G(\vec{0}, \vec{R}; \vec{u}_i, \vec{u}_f; L, W) = \mathcal{N}^{-1} \int_{\vec{r}(0)=\vec{0}, \vec{u}(0)=\vec{u}_i}^{\vec{r}(L)=\vec{R}, \vec{u}(L)=\vec{u}_f} \mathcal{D}[\vec{r}(s)] e^{-\mathcal{H}[\vec{r}, \vec{u}, W]}. \quad (4.1)$$

ここで、高分子鎖は $|\vec{u}|^2 = 1$ の局所的な非伸長条件 [21, 22] を満たす。 s は経路長 L の半屈曲性高分子鎖上 (経路上) の点を表し、 $\vec{r}(s)$ は s における 3 次元位置ベクトルを表す。 $\vec{u}(s) \equiv \frac{\partial \vec{r}(s)}{\partial s}$ は s における単位方向 (接線) ベクトル、 \mathcal{N} は規格化因子である。

Freed や Kleinert [18, 21] に従い、ハミルトニアンを温度 $k_B T$ で割って無次元化した量は次のように書ける

$$\mathcal{H}[\vec{r}, \vec{u}, W] = \int_0^L ds [H(s) + V_{AT}(s)]. \quad (4.2)$$

$H(s)$ は局所的な曲げエネルギー、 $V_{AT}(s)$ は引力相互作用を表す

$$H(s) = \frac{l}{2} \left| \frac{\partial}{\partial s} \vec{u}(s) \right|^2, \quad (4.3)$$

$$V_{AT}(s) = -W \int_0^s ds' \delta(|\vec{r}(s) - \vec{r}(s')|). \quad (4.4)$$

l はパシスタント長、 W はセグメント間の引力相互作用のカップリング定数で正の値を取る。温度 $\beta = 1/(k_B T)$ は暗に l と W に含まれており、後に系の熱力学的振舞を議論する際に明に書く。 l は半屈曲性高分子鎖のスティフネス (曲がる事ができない長さ) を表すから、ボンド長 l_b に比べ十分長いと仮定する ($l \gg l_b$)。なお、引力相互作用の形に関しては様様な議論があるが、有効的な引力がトロイド状態に導くのに重要であると言う見解でほぼ一致している [46]。DNA 凝縮の場合、電荷、ソルト、そして他の決定されていない要素間の競合作用で、有効引力は短距離相互作用が支配的となると大旨理解されている。従って、DNA 凝縮の最も簡単なモデルとして、上記のデルタ関数的な引力相互作用 $V_{AT}(s)$ を用いる [18, 21]。後に、トロイドの物理的性質の相互作用依存性や、DNA 凝縮の実験と比較する際に、より現実的なポテンシャルを用いるが、トロイド状態を安定解として導き出すと言う現在の目的には、デルタポテンシャルで十分である。なお、 $V_{AT}(s)$ は s での値が、他の点 $s' \in (0, s)$ の情報を含むため、経路積分表示で非局所的な相互作用となることに注意されたい。また、 $V_{AT}(s)$ は正確には、 s と $(s - \epsilon)$ 間の自己エネルギーを回避するためカットオフを導入する必要があるが、 $V_{AT}(s) = -W \int_0^{s-\epsilon} [ds']_{re} \delta(|\vec{r}(s) - \vec{r}(s')|)$ 、ここでは便宜上それを暗に仮定し、(4.4) を用いる。デルタ関数は、アーギュメントがゼロを返すとき (すなわち高分子鎖が重なる場合)、相互作用し、値 $-W$ をとることを注意されたい。

以後、 \vec{r} を単位方向ベクトル \vec{u} で表す。よって、ハミルトニアンは $\mathcal{H}(\vec{u})$ となり、Green関数 $G(\vec{0}, \vec{R}; \vec{u}_i, \vec{u}_f; L, W)$ は \vec{u} に関する汎関数積分となる

$$G = \int_{\vec{u}_i}^{\vec{u}_f} \mathcal{D}[\vec{u}(s)] \delta\left(\int_0^L ds \vec{u}(s) - \vec{R}\right) e^{-\mathcal{H}[\vec{u}, W]}. \quad (4.5)$$

なお、 $\vec{r}(L) = \int_0^L ds \vec{u}(s)$ を用い、ヤコビアンは規格化因子 \mathcal{N} に吸収し、ここでは省いた。デルタ関数は、半屈曲性高分子鎖の末端間ベクトルを選び出す。

4.3 O(3) 非線形シグマモデル

引力相互作用する半屈曲性高分子鎖の汎関数積分(4.5)を、局所的な非伸長条件下で解析的に実行することは、ほぼ不可能である。よって、系の低エネルギーでの振舞に注目する。すなわち、 $\mathcal{H}(\vec{u})$ (またはアクション S)を最小化することにより、古典解を求める。実際、半屈曲性高分子の場合、非常に大きい自由度を持つ屈曲性高分子鎖の場合と異なり、スティフネスのためエントロピー効果は弱いと考えられるから、この近似は妥当であろう。この近似の妥当性は、後述の安定性の議論、ウィップ状態からトロイド状態への相転移が一次的であることから保証される。

先ず簡単のため、曲げエネルギーのみを考えよう。 $W = 0$ の時、無次元化されたハミルトニアンは \vec{u} 場によってのみ与えられる

$$\mathcal{H}(\vec{u}) \equiv \mathcal{H}(\vec{r}, \vec{u}, W=0) = \frac{l}{2} \int_0^L ds |\dot{\vec{u}}(s)|^2. \quad (4.6)$$

ただし、 $|\vec{u}(s)|^2 = 1$ の局所的な非伸長条件を満たさねばならない。これは、高分子物理ではKratky-Porodモデルとしてよく知られているが、場の理論でよく調べられている線形シグマモデルの低エネルギー極限、または $O(3)$ 非線形シグマモデルと解釈できる。数学的には、連続体極限での古典的なハイゼンベルクモデル($\vec{S}_i^2 = 1$)とも同等である[47]。

ここでは $O(3)$ 非線形シグマモデルを、半屈曲性高分子鎖の経路積分表示による定式化に用いる。ここでワインディング数とトポロジカル不変性を思い浮かべることができれば、 $O(3)$ 非線形シグマモデルと半屈曲性高分子鎖のトロイド状態が密接な関係であることが推測できる。またこれは、拘束条件下での、時間 $s \in [0, L]$ での量子力学に他ならない。局所的非伸長条件 $|\vec{u}|^2 = 1$ は \vec{u} の値を、単位球状に制限するから、これは次のように書ける $u_3^2 = 1 - u_1^2 - u_2^2$ 。これを(4.6)に代入するとアクション

$$S[u_1, u_2] = \frac{l}{2} \int_0^L ds [G^{ij}] \partial u_i(s) \partial u_j(s) \quad (4.7)$$

を得る。半屈曲性高分子鎖の経路積分が念頭にあるから、表現としてアクションを用いる。 G^{ij} は、3次

元 \vec{u} 空間単位球上のメトリックを表す

$$G^{ij}[u_1, u_2] \equiv \begin{pmatrix} \frac{1-u_2^2}{1-(u_1^2+u_2^2)} & \frac{u_1 u_2}{1-(u_1^2+u_2^2)} \\ \frac{u_1 u_2}{1-(u_1^2+u_2^2)} & \frac{1-u_1^2}{1-(u_1^2+u_2^2)} \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

これは、非線形シグマモデルと呼ばれる。

アクションは、球座標表示では次のように書ける

$$\begin{cases} u_1 = r_u \sin \theta_u \cos \varphi_u \\ u_2 = r_u \sin \theta_u \sin \varphi_u \\ u_3 = r_u \cos \theta_u \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} r_u = |\vec{u}| \\ \theta_u = \arccos \frac{u_3}{r_u} \\ \varphi_u = \arctan \frac{u_2}{u_1} \end{cases}, \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} S[\theta_u, \varphi_u] &= \frac{l}{2} \int_0^L ds [(\partial \theta_u)^2 + \sin^2 \theta_u (\partial \varphi_u)^2] \\ &= \frac{l}{2} \int_0^L ds [\tilde{G}^{ij} \partial \theta_i(s) \partial \theta_j(s)]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

ここで、 $(\theta_1, \theta_2) \equiv (\theta_u, \varphi_u)$ 、メトリック \tilde{G}^{ij} は対角行列で次のように与えられる。

$$\tilde{G}^{ij}[\theta_1, \theta_2] \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sin^2 \theta_1 \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

これは同じ球面上 S^2 のメトリックであるため、本質的に $G^{ij}[u_i]$ と同等である。

アクション (4.10) の正準量子化は、系の局所的な性質を調べるには適しているが、トロイド状態のような系全体の (巨視的な) スケールの性質を見るには適していない。よって、アクション (4.10) の古典解を導き、近傍のゆらぎを考えることにする。アクション (4.10) を部分積分すると次式を得る

$$S[\theta_u, \varphi_u] = -\frac{l}{2} \int_0^L ds [\theta_u \partial^2 \theta_u + \varphi_u (\partial \circ \sin^2 \theta_u \circ \partial) \varphi_u] + [\text{Surface}]_0^L \quad (4.12)$$

ここで表面項 $[\text{Surface}]_0^L = \frac{l}{2} [\theta_u \partial \theta_u + \sin^2 \theta_u \varphi_u \partial \varphi_u]_0^L$ は以下の理由で無視できる。まず、球座標表示で $(\theta_u(0), \varphi_u(0)) = (0, 0)$ と北極にとることで表面項の半分は無視できる。また、安定解を持つと仮定すると、 $\vec{u}(s) \sim \langle \vec{u} \rangle$ 、表面項の寄与はバルク項に比べ十分小さいことが分かる $\sim O(\frac{l_b}{L})$ (l_b はボンド長を表

す). アクション (4.10) を θ_u と φ_u に関して最小化すると, 運動方程式 (Euler-Lagrange 方程式) を得る

$$\begin{aligned} \left[-\partial^2 + \frac{\sin 2\theta_u}{2\theta_u} (\partial\varphi_u)^2 \right] \theta_u &= 0 \\ \left[\partial^2 + 2(\partial\theta_u) \cot \theta_u \partial \right] \varphi_u &= 0. \end{aligned} \quad (4.13)$$

4.4 古典解, ウィップ・トロイド 転移

このセクションでは先ず, (4.13) から古典解を導き, それを用いてエネルギー準位を計算し, ウィップ・トロイド 転移を議論する.

4.4.1 古典解

先ず, 運動方程式 (4.13) の解として, トライアル解 $\theta_u = 0$ を考える. 最初の式 (4.13) から $\sin 2\theta_u (\varphi_u)^2 = 0$ を得る. よって解は, $\theta_u = 0, \frac{\pi}{2}, \pi$, または $\varphi_u = 0$ である. $\theta_u = 0$ の下での解, $\theta_u = 0, \pi$ または $\varphi_u = 0$ は, ある一定の値 \vec{u} を持つことと同等である. 従って, 古典解は $\theta_u = \frac{\pi}{2}$, または $\vec{u} = const$ となる. $\theta_u = \frac{\pi}{2}$ を 2 番目の運動方程式 (4.13) に代入すると, $\partial^2 \varphi_u = 0$ を得る. よって, 古典解は次のようになる

$$\begin{aligned} \vec{u}(s) &= const. \\ or \\ \theta &= \frac{\pi}{2} \quad and \quad \varphi_u = as + b. \end{aligned} \quad (4.14)$$

a, b は定数である. 最初の解 $\vec{u}(s) = const.$ は方向ベクトルが一定であることを表すから, 物理的にはロッド (棒) 状態であることを表す. これは, ロッド 状態では曲げエネルギーがゼロであるから, エネルギー極小値であることは自明である. 注目すべきは 2 番目の古典解で, これは単位球面の大円 (=赤道) 上での自由粒子の一樣運動を表し (図 4.1), これはトロイド 状態に相当する. 物理的には, ワイヤ (またはしなりのある竹) を曲げるとき, テニスラケット 状に曲げたりするより, 曲げ角度一定で円弧を描いて曲げた方がエネルギー的には効率がよいからであり, 極値を取る. ここで極値と言ったのは, 引力相互作用がない場合, 円弧, または同じ円弧上にワインディング数 N 回分何度も巻いたものは, その形状を保てず不安定な鞍点だからである. 手を放した途端に, 円弧はまっすぐなワイヤに戻る容易に分かる. よって引力相互作用がある場合のみ, トロイド 状態は安定解となる. ロッド・ウィップ, N 回巻きトロイド) のうちどの状態が最小値になるかは, 経路長, パシスタント 長, 引力の強さの 3 つのパラメータ間の競合で決まる. 例えばパシスタント 長が経路長に匹敵するロッド やアクチンのような物体で, 引力が弱ければロッド が安定解となる.

また, 求めた古典解 (4.14), すなわち $\vec{u}(s) = 一定$ (ロッド 解), または S^2 上の大円に沿った一定速度

での回転(トロイド解)は、一般解であることが対称性の議論で示される。詳しい証明は文献 (Ishimoto-Kikuchi, 2007) を参照されたい。なお古典解 (4.14) は、ソリトン解と言う意味で、トポロジカルな解とみ

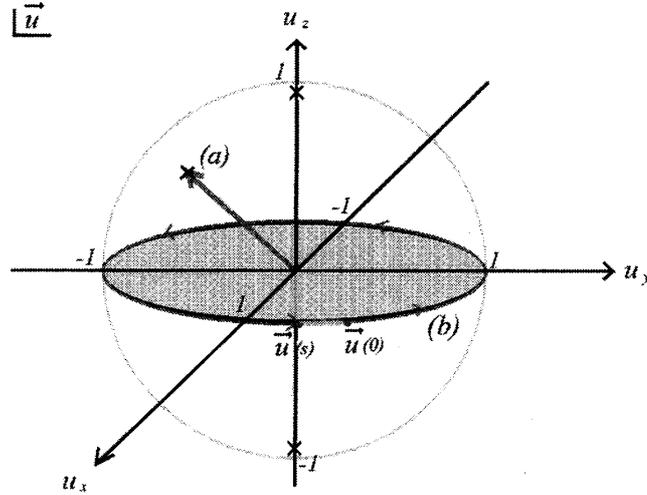


Figure 4.1: (4.13) の古典解: (a) $\vec{u} = \text{一定}$, (b) S^2 上の大円に沿った経路.

なすことができる。

4.4.2 引力相互作用ポテンシャル

このセクションでは、得られた古典解 (4.14) を元に引力相互作用を計算する。本来、曲げエネルギーに引力項 (4.4) を加えたものを最小化し、Euler-Lagrange 方程式を導くのが正しいが、比較的簡潔な今回のような場合でも大変な困難を伴う。しかし、今回の場合実行でき、引力項の θ_u と φ_u に関する一階微分が古典解 (4.14) に対してゼロとなり、運動方程式に寄与しないことが示される。よって、既に得られた古典解 (4.14) は系全体の運動方程式の厳密解となることが分かる。証明は技巧的で複雑であるため、詳細は文献 (Ishimoto-Kikuchi, 2007) を参照されたい。

さて、引力ポテンシャル (4.4) を考える。半屈曲性高分子鎖上に沿った非局所的相互作用のため一般的に扱うのは難しいが、古典解 (4.14) を用いて以下のように解くことができる。まず (4.4) を

$$\vec{r}(s) - \vec{r}(s') = \int_0^s dt \vec{u}(t) - \int_0^{s'} dt \vec{u}(t) = \int_{s'}^s dt \vec{u}(t), \quad (4.15)$$

を用いて書き換えると、次のようになる

$$V_{AT}(s) = -W \int_0^s ds' \delta \left(\int_{s'}^s dt \vec{u}(t) \right). \quad (4.16)$$

よってこの問題は、 \vec{u} 空間で、古典解に関してゼロでない値を返す $\delta \left(\int_{s'}^s dt \vec{u}(t) \right)$ を見付ける問題に帰着

される。すなわち、与えられた s に対し、 $|\int_{s'}^s dt \vec{u}| = 0$ を満たす $\vec{u}(s')$ を見付けねばよい。なお、厳密には s' に関する積分は 0 から $s - \epsilon$ であるから、 $s' = s$ の場合は除く。

球座標表示 (4.9) で、これは次のように書ける

$$\begin{aligned} \int_{s'}^s dt \sin \theta_u \cos \varphi_u &= 0, \\ \int_{s'}^s dt \sin \theta_u \sin \varphi_u &= 0, \\ \int_{s'}^s dt \cos \theta_u &= 0. \end{aligned} \quad (4.17)$$

古典解の一つであるロッド解 ($\vec{u} = \text{const.}$) はこれらの方程式を満たさず、引力相互作用しない。これはロッドの定義どおり、ロッド上の異なる2点が交わらないことより自明である。もう一つの古典解であるトロイド解 (4.14) を (4.17) に代入すると、次式を得る

$$\begin{aligned} \cos \theta_u(s) &= 0, \\ \int_{s'}^s dt \cos(at+b) &= \frac{1}{a} (\sin(as+b) - \sin(as'+b)) = 0, \\ \int_{s'}^s dt \sin(at+b) &= \frac{1}{a} (\cos(as'+b) - \cos(as+b)) = 0. \end{aligned} \quad (4.18)$$

従って、解は $s - s' = 2n\pi/a > 0$, $n \in \mathbf{Z}$ となる。一般性を失うことなく、 $a > 0$, $n \in \mathbf{Z}_+$ を仮定する。Gauss 記号¹を用いて $N(s) \equiv [as/2\pi]$ を導入すると、次のようになる

$$\begin{aligned} \int_{s-2\pi/a}^s dt \vec{u}(t) &= \int_{s-4\pi/a}^s dt \vec{u}(t) \\ &= \dots = \int_{s-2\pi N(s)/a}^s dt \vec{u}(t) = 0. \end{aligned} \quad (4.19)$$

よって、引力ポテンシャルは

$$V_{AT}(s) = -W \cdot N(s). \quad (4.20)$$

となる。なお $N(L)$ は S^2 球面上の大円 (図 4.1) に沿ったトロイド解 (4.14) のワインディング数を表す。最後のステップとして s に関する積分を行うと、古典解に対する無次元ハミルトニアン (平均場近似自

¹Gauss' symbol $[x]$ gives the greatest integer that is not exceeding x .

由エネルギー)が導かれる

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} [\vec{u}, W] &= \int_0^L ds H(s) + \int_0^L ds V_{AT}(s) \\
 &= \frac{Ll}{2} a^2 - W \left[\frac{2\pi}{a} \sum_{k=1}^{N(L)-1} k + \frac{2\pi}{a} \left(\frac{aL}{2\pi} - N(L) \right) N(L) \right] \\
 &= \frac{Ll}{2} a^2 - WL \cdot N(L) \left\{ 1 - \frac{\pi}{aL} (N(L) + 1) \right\}. \tag{4.21}
 \end{aligned}$$

第1項は曲げエネルギーを表し、第2,3項はワインディング数に関するトポロジカルな項と考える事ができる。長さ L の高分子鎖が $N(L)$ 回巻くとき、高分子鎖は長さ $\frac{2\pi}{a}$ の円弧を $N(L)$ 回巻いたものと、残り $(L - \frac{2\pi}{a} N(L))$ からなる。

4.4.3 トロイド, ウィップ状態

\vec{u} 空間におけるワインディング数がゼロでない古典解は、位置ベクトル空間 \vec{r} でも同様にぐるぐると円弧を描く(巻く)。すなわち、 $a > \frac{2\pi}{L}$ の時、2番目の古典解(4.14)は \vec{r} 空間でトロイド形状を形成し始め、

$$\vec{r}(s) = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} \{ \sin(as + b) - \sin(b) \} \\ -\frac{1}{a} \{ \cos(as + b) - \cos(b) \} \\ const. \end{pmatrix}, \tag{4.22}$$

そして、円弧のクロスセクションのセグメント間引力で安定化する。ただし、現時点で排除体積を考慮していないため、トロイドは円弧上で $N(L)$ 回重なり合ったものとなり、クロスセクションの厚みはゼロとなる。排除体積と引力の双方を考慮して、トロイド解を導くことは困難を極めるが、トロイド解を導くには現時点のモデルで十分である。後に実験との比較をする際に、排除体積も考慮したより現実的なモデルを考慮する。このような古典解をトロイド状態と以後呼ぶことにする。 a が増加し $\frac{2\pi n}{L}$, ($n \in \mathbb{Z}_+$) の値を越えるとき、ワインディング数が増加して n になった別のトロイド状態が表れる。ここで $1/a$ はトロイド半径を表すことに注意されたい(図4.2)。

$0 < a \leq \frac{2\pi}{L}$ の場合、半屈曲性高分子鎖はトロイド状態のように円弧を形成できない。高分子鎖の両端はくっついていないため、自由に動くことができ、他の高分子鎖中の部分同様ゆらいている。高分子鎖のエネルギーが曲げエネルギー $\frac{2\pi^2 l}{L}$ を $a = \frac{2\pi}{L}$ で越えない限り、半屈曲鎖はウィップ状態 ($N = 0$) をとる。この低エネルギーのロッドに近い、しなった鞭のような状態をウィップ状態と呼ぶことにする。次のセクションでは、ウィップ、トロイド状態の厳密なエネルギー準位を計算し、これら状態間の相転移を議論する。

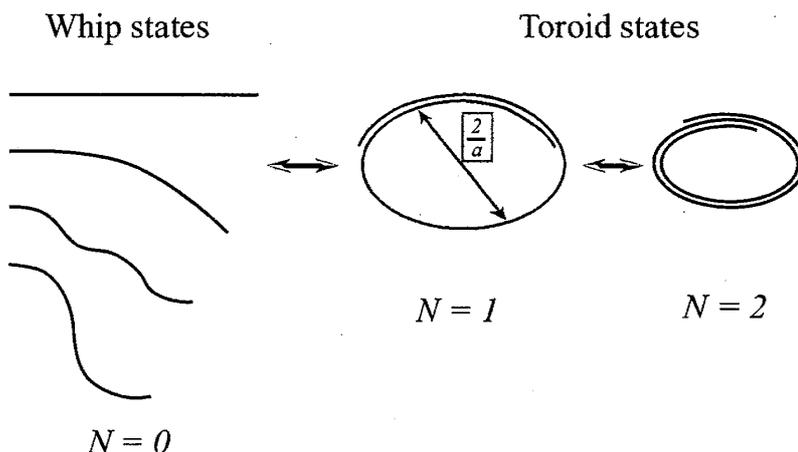


Figure 4.2: ウィップ ($N = 0$), トロイド状態 ($N \geq 1$). b の値は方向ベクトル \vec{u}_i の初期値による.

4.4.4 エネルギー準位, ウィップ・トロイド 転移

古典解 (4.14) を用いて, 自由エネルギーは l, L, W, a の関数で次のように書ける

$$\mathcal{H}_{cl}(a, l, L, W) \equiv \frac{Ll}{2} a^2 + \frac{\pi W}{a} N(L)(N(L)+1) - WL \cdot N(L). \quad (4.23)$$

これは $a = 0$ に対し $\frac{N(L)}{a} = 0$ と定義すればロッド 解に対応し, 上式は全ての古典解に対して有効となる. なおこれまでの文献では, 前もってトロイド 形状を仮定して自由エネルギーを現象論的に書いており, 運動方程式の解として微視的に導いたのは今回が初めてであることを付け加えておく. よって我々は厳密なウィップ・トロイド 状態のエネルギー準位を見ることが出来る立場にある.

まず, L, W, l を固定した場合を考えよう. 定義で $\mathcal{H}(a) \equiv \mathcal{H}_{cl}(a, l, L, W)$ は $a \geq 0$ の全ての領域で連続かつ, 次の各セグメント でスムーズな関数である

$$a \in \left[\frac{2\pi N}{L}, \frac{2\pi(N+1)}{L} \right] \quad \text{for } N \in \mathbf{Z}_{\geq 0}. \quad (4.24)$$

しかし, 各セグメント の接続部分ではスムーズでない, $\frac{aL}{2\pi} \in \mathbf{Z}_+$. ここで $c \equiv \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \frac{W}{l}$ という無次元パラメータを導入すると, エネルギーはワインディング数と c の簡単な関数になる. 詳しい表式は後述として, エネルギー準位を異なる c の値に対し, ワインディング数の関数としてプロットしたものを図 4.3 に示す. これは Conwell 等による異なるソルト 条件化での *3kb DNA* 凝縮の実験結果 [5] と定性的に一致している.

以後セグメント (4.24) を, 0 番目から数えて N 番目のセグメントと呼ぶ. また, c が唯一エネルギーの形を決めるから, 形態 (conformation) パラメータと呼ぶことにする.

さて, 次にグラフの特性を調べよう. $N(L) = N$ が固定されているとすると, (4.23) は $a = a_c(N) \equiv$

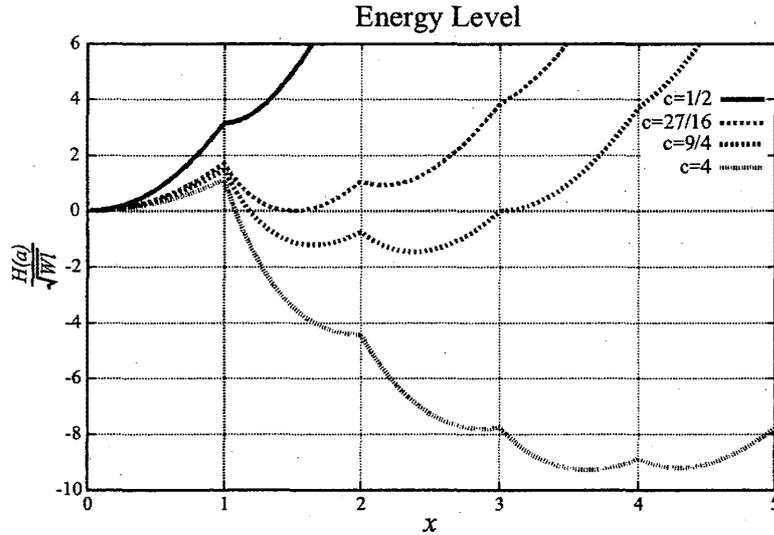


Figure 4.3: エネルギー $\mathcal{H}(a)$ の種々の c に対する、ワインディング数 $x = aL/2\pi$ 依存性. $\mathcal{H}(a)$ は便宜上 \sqrt{Wl} でスケールしている.

$(\frac{\pi W}{L} N(N+1))^{1/3}$ で極小となる. よって, 各セグメントは次の3つのうちどれかの場合になる

(i) $a_c(N) \leq \frac{2\pi N}{L}$ の場合, $\mathcal{H}(a)$ はセグメントで単調な関数であり, $a = \frac{2\pi N}{L}$ で極小となる.

(ii) $\frac{2\pi N}{L} < a_c(N) < \frac{2\pi(N+1)}{L}$ の場合, $\mathcal{H}(a)$ は a に関して2次式であり, $a = a_c(N)$ で極小となる.

(iii) $\frac{2\pi(N+1)}{L} < a_c(N)$ の場合, $\mathcal{H}(a)$ はセグメントで単調な関数であり, $a = \frac{2\pi(N+1)}{L}$ で極小となる.

(i), (iii) の場合は, (準) 安定点がセグメントに存在しないことを意味するから, 物理的にはあまり重要ではない. 従って, (ii) の場合に注目する.

(ii) 番目の場合であるための N の条件は次のようになる (図 4.4)

$$\begin{aligned} N_L(c) < N < N_U(c) & \text{ for } c \geq 4, \\ 1 \leq N < N_U(c) & \text{ for } 0 \leq c < 4, \end{aligned} \quad (4.25)$$

ここで

$$\begin{aligned} N_L(c) &\equiv \frac{c}{2} \left(1 - \frac{2}{c} + \sqrt{1 - \frac{4}{c}} \right), \\ N_U(c) &\equiv \frac{c}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4}{c}} \right). \end{aligned} \quad (4.26)$$

ここで N を $N(L) = [aL/2\pi]$ に換えれば, a に関する条件を同様に求めることができる.

図 4.3, 4.4 より, 明らかに 1 個以上の (準) 安定トロイド状態がほとんどの形態パラメータ c で見ら

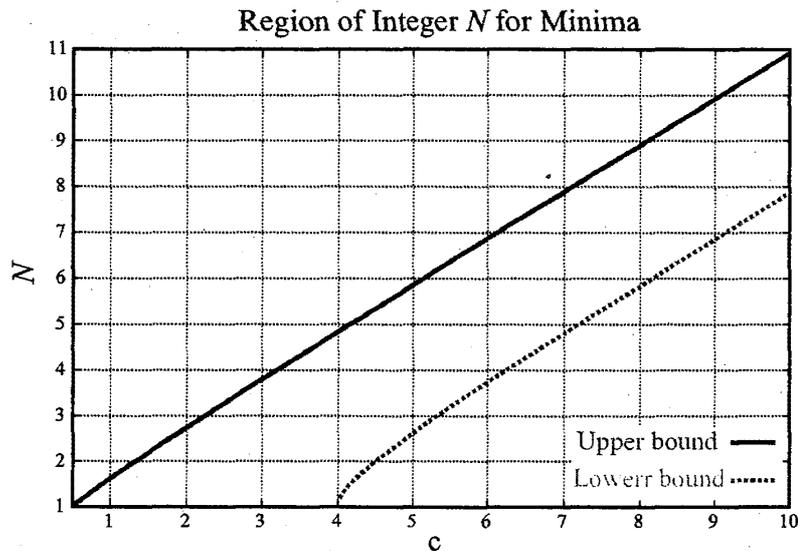


Figure 4.4: 太線と切れ線はそれぞれ極小値に対する N の上限, 下限を表す. すなわち, $N_{U,L}(c)$ (そして $c_{U,L}^{(N)}$). $N_{U,L}(c)$ の漸近値は $N_{U,L}(c) \sim c$ ($c_{U,L}^{(N)} \sim N$) となる.

れる. これはエネルギー (4.23) の曲げエネルギー項が単調増加関数で, 残りの引力項がスムーズでない減少関数のためである. この二つの要素間のバランスにより, 複数の極小値とそれらの間のエネルギーバリアが生じる. 極小値の数は, おおまかに N に対する領域の幅で与えられる, すなわち, $N_U(c) - N_L(c)$.
 たとえば, $c \geq 4$ の場合,

$$\begin{aligned}
 N_U(c) - N_L(c) &= 1 + \frac{c}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{c}} - \sqrt{1 - \frac{4}{c}} \right) \\
 &= 1 + \frac{c}{2} \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \left(-\frac{1}{2}\right)_k}{k!} \left(\frac{4}{c}\right)^k \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{1}{2}\right)_k}{k!} \left(\frac{4}{c}\right)^k \right) \\
 &= 3 + 2 \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_{2k}}{(2)_{2k}} \left(\frac{4}{c}\right)^{2k} \right) \\
 &> 3, \tag{4.27}
 \end{aligned}$$

となる. ここで $(a)_k = a(a+1)\cdots(a+k-1)$ は Pochhammer 記号である. よって, ワインディング数 1 以上の極小値が, 少なくとも 3 つあることが分かる. $0 < c < 4$ の場合, 3 つ以上の極小値を持つ条件は $c > \frac{9}{4}$ となる. まとめると, $c > \frac{9}{4}$ の場合, 少なくとも正のワインディング数の極小値が 3 つ存在する. なお, 引力相互作用として van der Waals 引力等を用いると, 引力によって極小値の数が変わる場合がある.

次に, N 番目のセグメントに極小値が表れ, 消える c の臨界値を求める. N 番目のセグメントの下

限は

$$c_L^{(N)} = \frac{N^2}{N+1} < N, \quad (4.28)$$

で与えられ、上限は

$$c_U^{(N)} = \frac{(N+1)^2}{N} > N+1 \quad (4.29)$$

となる。よって c が次の不等式を満たすとき、 N 番目のセグメントは極小となり、(準)安定点となる。

$$c_L^{(N)} < c < c_U^{(N)}. \quad (4.30)$$

例えば、 $\frac{1}{2} < c < 4$ の時、最初のセグメント $a \in [\frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}]$ (すなわち $N=1$) は $a = a_c(1)$ で極小となる。

さて形態パラメーター c の値を換えていくとき、系のエネルギー最小値 (安定点) はどこに現れるだろうか? すなわち、 c の臨界値を求めることで、半屈曲性高分子の形態間の構造相転移を議論することができる。なお、ここで相転移と言う言葉を用いたが、もちろん有限長の単一高分子鎖という有限系を扱うため熱力学的には相転移と言う言葉は正しくない。しかし高分子物理の議論に相転移の概念は役に立つので、ここでは状態間の転移と言う意味で用いる。

$N_U(c) \leq 1$ (すなわち $c \leq \frac{1}{2}$) の場合、(4.25) の 2 番目の条件が消えるため、低エネルギーでウィップ状態のみが存在可能となる。このパラメータ領域で、 $a=0$ のロッド状態 (エネルギーゼロ) が基底状態となる。 $a=0$ の周りのゆらぎを考慮して、この相をウィップ相と呼ぶ。続いて、臨界値 $c = \frac{1}{2}$ でウィップ相からウィップ・トロイド共存相への転移が起こる。一方、 $c > \frac{1}{2}$ の場合、少なくとも 1 つ、正のワインディング数 $N(L)$ の (準)安定なトロイド状態が存在する。 c が $\frac{1}{2}$ から大きくなるにつれ、最初のセグメントの極小値はある正の値から徐々に減少し、 $N=1$ の安定トロイド状態を表す極小値がウィップ状態の基底状態 ($\mathcal{H}_{cl} = 0$) と等しくなるとき、ウィップが支配的な相から、トロイドが支配的な相への相転移が起こる (図 4.3 参照)。この臨界値は $c = 27/16$ である。なお、 $a=0$ のロッド状態と $N=1$ 安定トロイドの間にポテンシャルバリアがあるため、相転移は一次的であると言える。 $c > 27/16$ の場合、トロイド状態が支配的になる。また、エネルギー図 4.3 より、隣り合うトロイド極小値間にエネルギーバリアが存在し、異なるワインディング数のトロイド間相転移が一次的であることが分かる。

後ほどの計算の便宜上、自由エネルギー (4.23) と $a_c(N)$ を、 c と変数 $x \equiv \frac{\alpha L}{2\pi}$ を用いて書き換えておく

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cl}(a, l, L, W) &= \frac{WL}{2} \mathcal{H}(c, x) \\ &= \sqrt{2\pi^2 Wl} \{ \sqrt{c} \mathcal{H}(c, x) \} = \frac{4\pi^2 l}{L} c \mathcal{H}(c, x), \end{aligned} \quad (4.31)$$

ここで

$$\mathcal{H}(c, x) = \frac{x^2}{2c} + \frac{1}{x}[x]([x] + 1) - 2[x]. \quad (4.32)$$

よって, $[x] = N(L)$, $x_c([x]) = \frac{a_c(N)L}{2\pi} = \{c \cdot [x]([x] + 1)\}^{1/3}$.

4.5 安定性, ゆらぎ, 摂動論

これまでアクションの一階微分から導かれた古典解を扱った. よって, 解は形態空間でアクションの最小値または極小値に相当する. しかし, 古典解は引力相互作用を考慮しなければ必ずしも安定ではない. 引力なし ($W = 0$) の場合, アクションの 2 階微分テストは正の値でないヘシアンを与え, 鞍点であることを意味する

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta^2 S[\theta_u, \varphi_u]}{\delta \varphi_u^2} \right|_{W=0} &= 0, \\ \left. \frac{\delta^2 S[\theta_u, \varphi_u]}{\delta \theta_u^2} \right|_{W=0} &= (l\dot{\varphi}_u^2) \cos 2\theta_u, \\ \left. \frac{\delta^2 S[\theta_u, \varphi_u]}{\delta \theta_u \delta \varphi_u} \right|_{W=0} &= -l \left(2\dot{\theta}_u \dot{\varphi}_u \cos(2\theta_u) + \ddot{\varphi}_u \sin(2\theta_u) \right), \\ \det H|_{W=0} &= \begin{vmatrix} \partial_\varphi^2 S & \partial_\varphi \partial_\theta S \\ \partial_\theta \partial_\varphi S & \partial_\theta^2 S \end{vmatrix} \Big|_{W=0} \leq 0 \end{aligned} \quad (4.33)$$

4.5.1 安定性

引力相互作用を考慮すると, ワインディング数 2 以上のトロイドがゆらぎのもとで(準)安定になる. 全てのアクションの二階微分が引力つきで正となる, すなわち状態が安定であることを示すのは, 引力項が \bar{u} の特殊関数を含むため容易ではない. しかし, 以下のように系の安定性を簡単に見る方法がある.

古典解からのセグメント δl_s の小さなゆらぎを考えよう. この場合, エネルギーは

$$\delta H(a) \geq W \cdot \delta l_s. \quad (4.34)$$

だけ増加する. より一般的に, エネルギーを a または x と l_s の関数として書くことができる. すなわち, エネルギー準位の古典解からのずれである. l_s をトロイドの端からはがされた長さとする. ここで l_s を

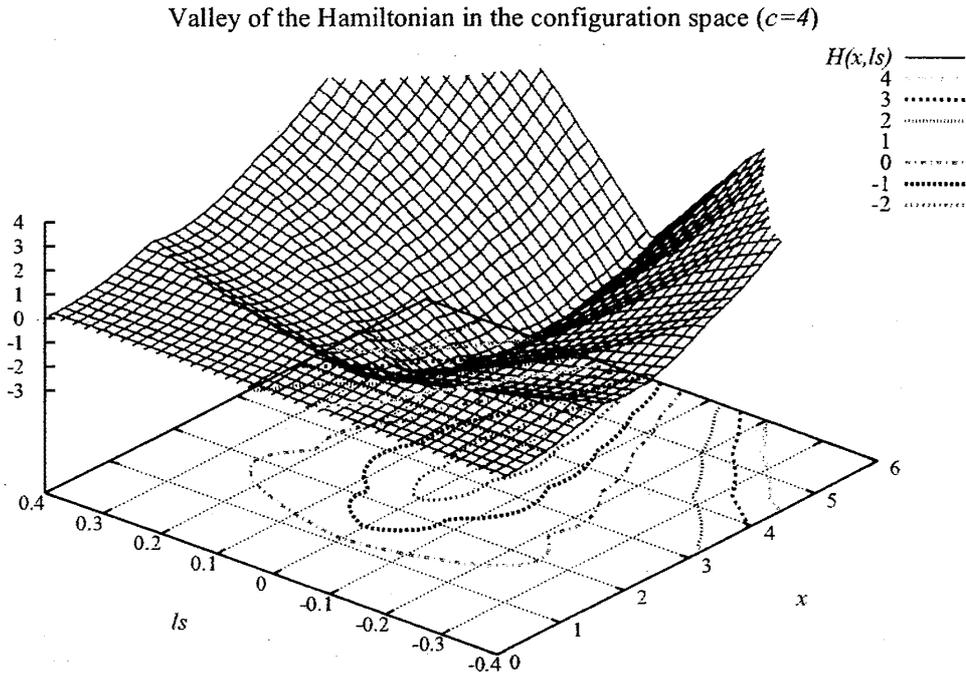


Figure 4.5: 引力付きの場合のエネルギー準位 $\tilde{H}(x, l_s)$. 便宜上プロットの最大値は4とし、 l_s は L で規格化した. 谷に沿った方向は古典解の x 変数でパラメータ化した. その直交方向は古典解からのゆらぎ l_s を表す. グラフから分かるように、 l_s はウィップ状態 ($x < 1$) に対して平である.

$SO(2)$ 回転によって、例えば各節で 90 度、局所的な曲げエネルギーを保ったまま回転する. よって

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}(a, l_s) &= \tilde{H}(x, l_s) \\
 &= \frac{WL}{4c} x^2 + \frac{WL}{2x} \left[x \left(1 - \frac{l_s}{L} \right) \right] \left(\left[x \left(1 - \frac{l_s}{L} \right) \right] + 1 \right) \\
 &\quad - WL \left[x \left(1 - \frac{l_s}{L} \right) \right] + Wl_s \left[x \left(1 - \frac{l_s}{L} \right) \right].
 \end{aligned}
 \tag{4.35}$$

ここで $x = \frac{\alpha L}{2\pi}$ である (図 4.5). 微小セグメント δl_s に関するエネルギー損失は

$$\delta E = WN \delta l_s,
 \tag{4.36}$$

であることが分かる. N は局所的に重なったセグメント数 $N = \left[\frac{\alpha(L-l_s)}{2\pi} \right]$ を表す. なお $l_s = L$ の場合、エネルギーは曲げのエネルギー $E = \frac{L}{2} a^2$ に等しくなる.

従って、ゆらぎの下でトロイド状態は一般に(準)安定となることがわかる. なおここで注意したいのは、古典解に沿ったゆらぎは平である可能性があるため、あるワインディング数から別のワインディング数トロイドへの転移は起こりうるという点である. このことは、いくつかの(準)安定トロイド状態の存在と、トロイド間相転移を示唆する.

ワインディング数1のトロイドに関しては、安定性は c の値による. 古典解に沿った転移はほぼ平で

あり、 $c \leq \frac{1}{2}$ の場合自然とウィップ状態に落ちていくから (図 4.5), 不安定である. $c > \frac{1}{2}$ の時は, 引力相互作用する部分が局所的に安定化させるが, 引力相互作用しない部分は全体のエネルギーを増やさない限り自由に動けるので, $N = 1$ のトロイド状態は部分的に安定, または準安定と言えよう.

一方, ウィップ状態はたとえ引力相互作用するとしても, 接触しない限り引力のエネルギーへの寄与はないので, いずれにせよ不安定状態である. よって, ある特定のウィップ形状を取り出して存在確率を見積もってもあまり意味がない. むしろ, $\mathcal{H}(a < 2\pi/L)$ に近いエネルギーを持つ全てのウィップ状態の確率を, そのような状態を数えるかエントロピーを見積もって, 考える必要がある. なお, 基本的にウィップ状態はロッド状態より起こりやすい.

上述の理由から, l がボンド長 l_b より十分長く, ウィップ状態が無視できる $c \geq 4$ の時, ワインディング数 $N = [x] \geq 2$ 以上の中のあるトロイド状態が基底状態であると言える. 最後に, ロッド状態 ($a = 0$) と $N = 1$ トロイド間での一次的相転移があることを思い出して欲しい. 二つの状態間のポテンシャルバリアは $\frac{2\pi^2 l}{L}$ で与えられるから, 転移は, $l \sim 50nm$ の DNA の場合 $L < 2\pi^2 l \sim 1\mu m$ の時, e^{-1} かそれ以下の確率で抑えられる. 実験で $1\mu m$ 以下の DNA トロイドが見られないのはこのためであろう.

4.5.2 低エネルギー有効 Green 関数

これまでの低エネルギー理論の最後のステップとして, 低エネルギーにおける有効 Green 関数 G_{eff} を, 摂動論を用いてトロイド, ウィップ解より求める. 関数をより簡単にするため, パシスタント長 l を固定する. よって, G_{eff} は L と W , または同等に c と L の関数となる. また, 安定なトロイドの存在を保証するため, $c = \frac{W}{2l} \left(\frac{l}{2\pi}\right)^2 \geq 4$ を仮定する.

トロイド状態の Green 関数を G_T , ウィップ状態のそれを G_w とする. 全てのトロイド状態の G_T への寄与の和を取りたいから, 末端間ベクトル \vec{R} , 初期・終端の方向ベクトル (\vec{u}_i, \vec{u}_f) を G_T (同様に G_w) に関し省く. よって G_T は $c = c(\tau)$ のみの関数となる. ここで, $c(\tau)$ はトロイドセグメントの鎖長 τ の関数である. G_w もまた τ の関数となる (この場合, 引力相互作用しないウィップセグメントの長さである). しかしながら, $G_w(\tau)$ はウィップの定義より W に依存しないことに注意されたい.

上述の下で、有効 Green 関数は摂動論で次のように書ける

$$\begin{aligned}
 G_{eff}(c, L) = & G_w(L) \\
 & + \left[G_T(c(L)) + 2 \int_0^{L-L_{min}} d\tau G_T(c(L-\tau)) G_w(\tau) \right. \\
 & \quad \left. + \int_{\substack{d\tau_1 d\tau_2 \\ \tau_1 > 0, \tau_2 > 0, \\ \tau_1 + \tau_2 < L - L_{min}}} G_w(\tau_1) G_T(c(L-\tau_1-\tau_2)) G_w(\tau_2) \right] \\
 & + \left[\int_{L_{min}}^{L-L_{min}} d\tau G_T(c(L-\tau)) G_T(\tau) \right. \\
 & \quad + 2 \int_{\substack{d\tau_1 d\tau_2 \\ \tau_1 > L_{min}, \tau_2 > 0, \\ \tau_1 + \tau_2 < L - L_{min}}} G_T(c(L-\tau_1-\tau_2)) G_T(\tau_1) G_w(\tau_2) \\
 & \quad + \int_{\substack{d\tau_1 d\tau_2 \\ \tau_1 > 0, \tau_2 > L_{min}, \\ \tau_1 + \tau_2 < L - L_{min}}} G_T(c(L-\tau_1-\tau_2)) G_w(\tau_1) G_T(\tau_2) \\
 & \quad + \int_{\substack{\tau_{1,3} > 0, \tau_2 > L_{min}, \\ \sum_{i=1}^3 \tau_i < L - L_{min}}} \left[\prod_{i=1}^3 d\tau_i \right] G_w(\tau_1) \times \\
 & \quad \quad G_T \left(c \left(L - \sum_{i=1}^3 \tau_i \right) \right) G_T(\tau_2) G_w(\tau_3) \\
 & \quad + 2 \int_{\substack{\tau_{1,3} > 0, \tau_2 > L_{min}, \\ \sum_{i=1}^3 \tau_i < L - L_{min}}} \left[\prod_{i=1}^3 d\tau_i \right] G_T \left(c \left(L - \sum_{i=1}^3 \tau_i \right) \right) \times \\
 & \quad \quad G_w(\tau_1) G_T(\tau_2) G_w(\tau_3) \\
 & \quad + \int_{\substack{\tau_{1,2,4} > 0, \tau_3 > L_{min}, \\ \sum_{i=1}^4 \tau_i < L - L_{min}}} \left[\prod_{i=1}^4 d\tau_i \right] G_w(\tau_1) \times \\
 & \quad \quad G_T \left(c \left(L - \sum_{i=1}^3 \tau_i \right) \right) G_w(\tau_2) G_T(\tau_3) G_w(\tau_4) \right] \\
 & + \dots
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

ここで L_{min} は、(準)安定トロイド状態の存在できる最小の長さを表し、形態パラメータ c の下限 $c(L_{min}) = 1/2$ によって与えられる

$$L_{min} = \frac{L}{\sqrt{2c(L)}} = 2\pi \sqrt{\frac{l}{W}}. \tag{4.38}$$

(4.37) の最初の括弧はトロイドを一つだけ含む形状からの寄与を表す。2番目の括弧は、トロイドを2つ含む形状からの寄与を表す。ここで、実験でも観測されるオタマジクシ形状(トロイド一つにウィップが尻尾として付いたもの)が低エネルギー摂動論の第3項として現れるのは大変興味深い。オタマジクシ形状は過度に電荷を帯びていたりいくつかの理由が考えられるが、統計力学的に表現できるのは注目すべき点である。(4.37)は概略的に図4.6のように描くことができる。

詳細は後ほど述べるが、我々のクロスセクションの厚みのない”理想トロイド”に関し、エネルギー最

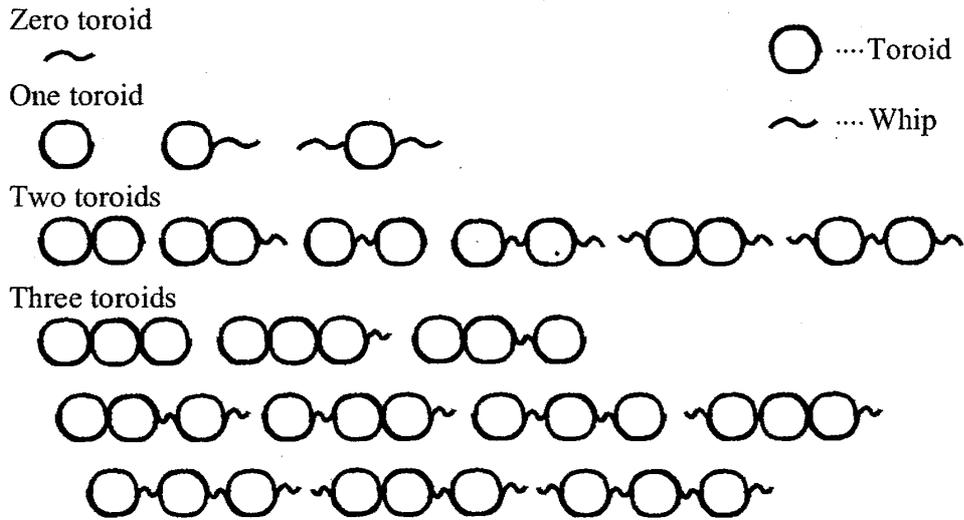


Figure 4.6: (4.37) の各項はトロイド (○)とウィップ (～)の積によって表現される. 3番目の項はオタマジャクシ形態 (○～)と呼ぶ. 5番目以降は全てマルチトリ (複数からなるトロイド)となっている.

小値を取る支配的なワインディング数 N_c が τ の 2 次式である $c(\tau)$ に比例することが分かる. 加えて, エネルギーの最小値は $a_c(N_c)$ において次のようになる, $\text{Min}(\mathcal{H}(a)) \sim -\frac{WLN_c}{4} \sim -\frac{\pi W^2}{4l} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$. よって, 異なる長さ τ と L のトロイドの存在確率の割合を見積もると,

$$\frac{G_T(c(\tau))}{G_T(c(L))} \sim \frac{e^{-\frac{\pi W^2}{4l} \left(\frac{\tau}{2\pi}\right)^3}}{e^{-\frac{\pi W^2}{4l} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3}} = e^{-\frac{W^2}{2^5 \pi^2 l} (L^3 - \tau^3)} \quad (4.39)$$

となる. L は $L^3 \gg \frac{2^5 \pi^2 l}{W^2}$ と十分大きいとすれば, 短い経路長のトロイド状態は上式の確率で抑えられほとんど存在しない ($c \geq 4$ より, $L^3 \geq (2^5 \pi^2 l W)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2^5 \pi^2 l}{W^2}\right)$ を得る. $W \sim O(1)$, $l \gg 1$ とすれば, $L^3 \gg \frac{2^5 \pi^2 l}{W^2}$ となる).

例えば, この条件は実験との比較セクションで考える DNA の場合成り立っている. よって, 上述の摂動計算は大きい $c(L)$ の値に対して正当化されよう. なお, 各経路または形状の統計的重みは, ウィップ状態や規格化因子に対し, 指定されていない点に注意されたい. また, ラケットのような状態や他の可能な形状も見積もっていない. よってこれ以上, 各項の比較はしない.

ここではウィップとトロイド, オタマジャクシ形状のみを扱ったが, 他に扱わねば成らない形態がある. シミュレーションによって, 半屈曲性鎖は鎖長, スティフネス, 引力相互作用の大きさ, 温度などの条件次第でトロイド以外に, collapseしたロッド, ラケット形状等の形態を取ることが分かっている. 興味深いのは, 野口ら [34, 35] と, Stukanら [24, 39] による形態のスティフネス依存性の研究である. ここで彼らはトロイド, collapseしたロッド状態をある中間のスティフネスの場合に観測している. スティフネスを増やすとトロイド状態がより起こり易いことが示されている.

Collapseしたロッドは我々のモデルでは出てこないが, 考えられる理由としては, 大きな l , 低い温度 T では古典解でないからであろう. 他の理由としては, 局所的伸長条件 $|\vec{u}|^2 = 1$ が強すぎるか, collapse

したロッドがエネルギー的に好まれない可能性があげられる。すなわち、我々のモデルは既にある程度スティフな領域にあり、そこでは collapseしたロッドはほとんど起こり得ないということなのかもしれない。また、シミュレーションでは主に不連続な半屈曲鎖モデルを用いるため、連続体モデルでは一般に好まれない、突然のヘアピンが可能になる可能性もある。実際スティフネスを強くすると、トロイド状態がより起こり易くなる [35, 39]。この中間のスティフ領域での問題は解決に到っていない。

4.6 トロイド平均・クロスセクション半径の相互作用依存性

これまで主にウィップ・トロイド転移に関し議論をすすめてきたが、以後トロイドの物理的性質(平均半径、クロスセクション半径)の相互作用型依存性を調べる。イントロダクションで書いた問題の一つに、実験で DNAトロイドの平均半径 r_c が、鎖長のオーダーが変わっても $L = 400 - 50,000bp$ ($132.8 nm - 16.6 \mu m$) ほとんど変わらないと言う観測事実がある、 $r_c \sim L^\nu$, 指数 $\nu \simeq 0$ [14, 15, 51]。一方、理論は大きな L に対し、 $r_c \sim L^\nu$, 指数 $\nu = \frac{1}{5}$ という結果でほぼ一致している [24, 27, 29, 52, 53]。この節ではこの問題を議論する。

半屈曲性高分子鎖にデルタ関数引力相互作用を用いて導いた、理想トロイドのハミルトニアン(平均場近似自由エネルギー) (4.21), (4.32) をよく見ると、排除体積も考慮した、より一般の相互作用に対しても書き下せることが分かる。任意のセグメント間(短・長距離)引力ポテンシャルによって、しっかりと密に詰まったトロイド(エンロピー効果が強くトロイド形状が変形していたり不安定でない場合を意味する)のエネルギーは一般に次のように書けるであろう

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cl}(a, l, L, W) \\ = \frac{Ll}{2} a^2 - W \left[\frac{2\pi}{a} \mathcal{V}(N) + \left(L - \frac{2\pi N}{a} \right) \text{Gap}(N) \right]. \end{aligned} \quad (4.40)$$

第1項は曲げエネルギーを表し、第2項は引力相互作用から生じる。排除体積はトロイドのクロスセクションの幾何学を考えることで含まれる。引力として多体相互作用もモデルに導入可能だが、簡単のため2体相互作用に限定する。議論が少々一般的になるが、次のセクションのデルタポテンシャル(理想トロイド)の場合と比較しながら読めば、より理解し易いと思われる。 $N \equiv [aL/2\pi]$ は前述のワインディング数を表す。長さ L の高分子鎖が N 回巻くとき、長さ $\frac{2\pi}{a}$ の円が N 巻と、 N 回巻いて余った長さ $(L - \frac{2\pi}{a}N)$ となる。 $\mathcal{V}(N)$ はトロイドクロスセクションの引力エネルギーで、エネルギー単位は $-W$ である。 $\text{Gap}(N) \equiv \mathcal{V}(N+1) - \mathcal{V}(N)$ はハミルトニアン連続性を補うために導入したが、これが厳密な値に比べ非常によい近似となっていることが後ほど分かる。なお、引力ポテンシャル(すなわち \mathcal{H}_{cl} の第2項)はトロイド半径、または同義でトロイドの平均周長の線形関数と仮定した [54]。

形態パラメーター $c \equiv \frac{W}{2l} \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2 > 0$ と変数 $x = \frac{aL}{2\pi} \geq 0$ (i.e. $[x] = N$) を用いて、ハミルトニアンは

次のように簡単になる: $\mathcal{H}_{cl}(a, l, L, W) = WL \cdot \mathcal{H}(c, x)$,

$$\mathcal{H}(c, x) = \frac{x^2}{4c} + \frac{f([x])}{x} - \text{Gap}([x]), \quad (4.41)$$

ここで

$$f(N) \equiv N\mathcal{V}(N+1) - (N+1)\mathcal{V}(N).$$

デルタ関数型の引力の場合は (4.32) を参照されたい. 理論の一貫性のため, $\mathcal{V}(0) = \mathcal{V}(1) = 0$, よって $x=0$ で $\frac{f([x])}{x} \rightarrow 0$. W の値を換えることで, $\mathcal{V}(2)$ は 1 に規格化される. 半屈曲性高分子鎖がトロイドを形成する条件として, これまでに導いた $WL \gg 1$ と $c > 4$ を仮定する.

トロイドの大抵の物理量は, (4.41) の最小値によって与えられる支配的なワインディング数 N_c を用いて, 十分良い精度で見積もることができる. 例えば, トロイドの平均半径は

$$r_c \equiv \frac{L}{2\pi N_c} \sim L^{\nu(N_c)} \quad (4.42)$$

で与えられる. $\nu(N_c)$ は与えられた N_c に対する指数を表す. $\mathcal{H}(c, x)$ は c の値によって決まるから, $c = \frac{W}{2l} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2$ と N_c の関係が得られれば, トロイド平均半径が計算できる.

m 番目のセグメント ($m < x < m+1$) における, $\mathcal{H}(c, x)$ に注目しよう. 唯一の極値は $x = x_c(m) \equiv (2cf(m))^{\frac{1}{3}}$ で与えられる. 極値のセグメントでの存在条件は, $f(m) > 0$ かつ $m < x_c(m) < m+1$ であり, よって $c_L(m) < c < c_U(m)$ となる. ここで $c_L(m) = \frac{m^3}{2f(m)}$, $c_U(m) = \frac{(m+1)^3}{2f(m)}$ である. $f(m) > 0$ の条件下で m が大きければ, $c_U(m) \simeq c_L(m)$ であるから $c \simeq \frac{m^3}{2f(m)}$ となる. 従って大きな N_c に対して, c - N_c 関係はほぼ一意的に次のように決まる

$$c \simeq \frac{N_c^3}{2f(N_c)}. \quad (4.43)$$

これを (4.42) に代入すると, 相互作用ポテンシャルの形 $\mathcal{V}(N)$ が指定されるとき, $r_c \sim L^{\nu(N_c)}$ を得る. なお, $\mathcal{H}(c, x)$ に関する x の 2 階微分は, $x \in \mathbb{Z}$ 以外で正であるから, 全ての極値は安定となる. 小さい値の N_c に対する c - N_c 関係は, 前述のそれとは違うことに注意されたい. DNA のような現実の鎖は有限系であるから, この点は理論を実験と比較するとき重要となる. この場合, 上述の関係に代わり $c \simeq \frac{c_L(N_c) + c_U(N_c)}{2}$ を用いる. さて, 次節ではいよいよ引力ポテンシャルを指定し, トロイド平均半径・クロスセクション半径を計算する.

4.6.1 デルタ関数型引力

最も簡単な引力ポテンシャルの一つは、デルタ関数型であろう

$$\mathcal{H}_{AT}(s) = -W \int_0^L ds \int_0^s ds' \delta(|\vec{r}(s) - \vec{r}(s')|). \quad (4.44)$$

これまでに $N \geq 4$ のトロイドは、 $c > 4$ で安定であることを示した。この厚みゼロの理想鎖では、各セグメントは同じ円弧上に何度も巻いて重なった他のセグメント全てと相互作用する。よって $\mathcal{V}(N)$ は相互作用するセグメントの組となる

$$\mathcal{V}(N) = {}_N C_2 = \sum_{k=1}^{N-1} k = \frac{1}{2} N(N-1).$$

$Gap(N)$ は $Gap(N) = \mathcal{V}(N+1) - \mathcal{V}(N) = N$ で与えられる。よって $f(N)$ は $f(N) = N\mathcal{V}(N+1) - (N+1)\mathcal{V}(N) = \frac{1}{2}N(N+1) > 0$ となる。これらを $c_{L,U}(N)$ に代入すると、 $c_L(N) = \frac{N^2}{N+1}$ と $c_U(N) = \frac{(N+1)^2}{N}$ を得る。漸近形では $c_L^{(N_c)} \simeq N_c$, $c_U^{(N_c)} \simeq N_c$ であるから次のようになる

$$N_c \simeq c. \quad (4.45)$$

従って、支配的な理想トロイド半径は、 $c \equiv \frac{W}{2l} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2$ であることを思い出すと次の表式を得る

$$r_c = \frac{L}{2\pi N_c} = \frac{4\pi l}{WL}. \quad (4.46)$$

4.6.2 Van der Waals ポテンシャルと有限サイズ効果

現実の物理系では、トロイドはクロスセクションが有限の厚さを持つから、平均半径やクロスセクション半径等の物理量は理想鎖のそれとは異なる。よって、有限効果をハミルトニアン $\mathcal{V}(N)$ にとり入れなければならない。なお、より正確に曲げのエネルギーの有限サイズ効果も考慮することができるが、解析がより複雑になる上に、係数が変化する程度で定性的な結果には影響がないので、ここでは考えない (文献 Ishimoto-Kikuchi, 2007)。

先ず van der Waals 型、または同等な短距離が支配的な有効引力を考える。トロイドクロスセクションとして、セグメントがヘキサゴンに配置されたヘキサゴン近似を用いる (図 4.7)。また、各セグメントは有効 van der Waals 引力で、最近接セグメントのみと相互作用すると仮定する。ヘキサゴンクロスセクションの形状を仮定した時点で、セグメントの排除体積効果は自動的に含まれている。このヘキサゴン配置は、DNA凝縮の実験でも観測されているから、十分良い近似であろう [6]。

セグメントが完全ヘキサゴンクロスセクションに配置された場合を考えると (図 4.7)、ワインディン

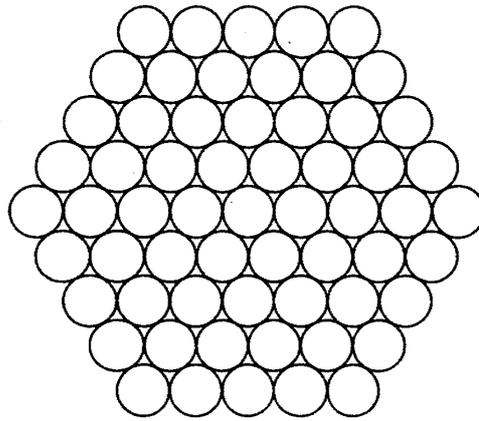


Figure 4.7: トロイド クロスセクションの形状: 図は 1 辺が 5 個のセグメント からなる完全ヘキサゴン

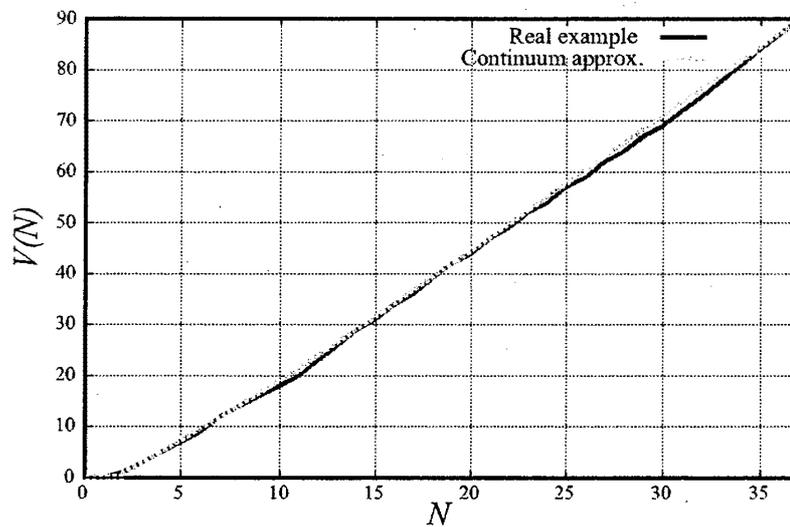


Figure 4.8: トロイド クロスセクションにおける最近接相互作用する対の数. 厳密に数えた不連続関数 $V_{discrete}(N)$ と連続近似 $V(N)$ の場合.

グ数は $N = 7, 19, 37, \dots$ となる. この場合, 最近接相互作用するセグメント 対の数は, ヘキサゴンクロスセクションの隣り合うセグメント 間のリンクの数に等しい. その数は不連続関数 $V_{discrete}(N)$ として数えることができる. 1 辺 $(n+1)$ セグメント からなる完全ヘキサゴンの場合, ワインディング数は

$$N = 1 + \sum_{i=1}^n 6i = 3n(n+1) + 1,$$

すなわち, $n = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{N - \frac{1}{4}}$ で与えられる.

図 4.7 において, 最近接セグメント 間の重心を線で結ぶと, 1 辺 1 の正三角形セルからなる完全ヘキ

サゴンとなる。この三角形の辺の数を数えれば、最近接相互作用するリンクの数となる

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{discrete}(N) &= [3 \times (\text{No. of the regular triangles: } 6n^2) \\ &\quad + (\text{Perimeter of the hexagon: } 6n)]/2 \\ &= (3 \cdot 6n^2 + 6n) / 2 = 3n(3n + 1) \\ &= 3N - 2\sqrt{3}\sqrt{N-1}/4, \end{aligned} \quad (4.47)$$

ここで $N = 1, 7, 19, 37, \dots$ である。よって一般的な N の値に対して、 $\mathcal{V}_{discrete}(N)$ を近似的に連続関数に解析接続できる

$$\mathcal{V}(N) = 3N - 2\sqrt{3}\sqrt{N-1}/4. \quad (4.48)$$

この近似は厳密に数えた不連続関数 $\mathcal{V}_{discrete}(N)$ (図 4.8) を非常に良い精度で記述する。なお、 $N = 3$ までは理想鎖と van der Waals 最近接相互作用の場合で相互作用対の数に違いが生じないため、有限サイズ効果を導入する必要はない。よってこの効果は $N \geq 4$ の場合となる。また、高分子鎖のもつれ合いや結び目の効果は考慮していない。

前節と同様の解析によって、 c が大きいときの支配的なトロイドの c - N_c 関係を得る

$$N_c \simeq (2\sqrt{3}c)^{\frac{2}{5}}. \quad (4.49)$$

これを $r_c \equiv \frac{L}{2\pi N_c}$ に代入すると、トロイドの平均半径は次のようになる

$$r_c \simeq (6\pi)^{-\frac{1}{5}} \left(\frac{l}{W} \right)^{\frac{2}{5}} L^{\frac{1}{5}}. \quad (4.50)$$

なお後のセクションで、T4 DNA、スパーム DNA の平均半径は定量的にこの表式で与えられることを示す。また、このスケーリング $r_c \sim L^{\frac{1}{5}}$ は文献と一致する [24, 27, 29, 52, 53].

同様に、1 辺 $(n+1)$ 個のセグメントから成る完全ヘキサゴンのクロスセクションの平均半径は、次のようになる

$$\begin{aligned} r_{cross} &= \frac{2 + \sqrt{3}}{4} \left(n + \frac{1}{2} \right) l_d \\ &= \frac{2\sqrt{3} + 3}{12} N^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{1}{8N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right] l_d. \end{aligned} \quad (4.51)$$

l_d はセグメント直径を表す。大きな c に対して $N_c \simeq (2\sqrt{3}c)^{\frac{2}{5}}$ であるから、クロスセクション平均半

径は

$$r_{\text{cross}} \simeq \frac{3\sqrt{3}+6}{12} (6\pi)^{-\frac{2}{3}} L^{\frac{2}{3}} \left(\frac{W}{l}\right)^{\frac{1}{3}} l_d$$

となる. なお, スケーリング $r_{\text{cross}} \sim L^{\frac{2}{3}}$ は非常に大きな N に対して計算された [24] と一致する. また, クロスセクションの厚みはゼロだが, 形式的に理想鎖の場合 ($N_c \simeq c$) も計算できる, $r_{\text{cross}} \simeq \frac{2\sqrt{3}+3}{24\pi} L \left(\frac{W}{2l}\right)^{\frac{1}{2}} l_d$.

4.6.3 湯川ポテンシャル, 一般論

実験では, 負に帯電した DNA セグメント 間のクーロン斥力作用に打ち勝ち, トロイド凝縮を誘起するため多価イオン等を DNA 溶液に入れる [5-7, 14, 15, 24, 29, 49-51]. DNA 鎖を囲むイオン雲のために, DNA セグメント 間の引力はスクリーンされたクーロン引力, すなわち湯川型の引力と考えることもできよう

$$V_Y(r) = -W \frac{\exp(-\kappa l_d (r/l_d - 1))}{(r/l_d)}$$

ここで r はセグメント 対間の距離を表す. 相互作用距離は, 溶媒のソルト 濃度等に依存するスクリーニングパラメータ κ (逆スクリーニング長) で特徴づけられる. 低スクリーニング極限では $\kappa \rightarrow 0$ では, ポテンシャルはクーロン引力に相当する.

種々の κ の値に対する湯川ポテンシャルのみならず, 一般に $\mathcal{V}(N)$ の値を, 相互作用するセグメント 対の数だけから解析的に見積もるのは非常に難しい. これは主に, 長距離作用するポテンシャルの性質のためである. よって, トロイド クロスセクションの引力エネルギーを数値的に厳密に計算し, 次の関数でフィットする. ここで, 関数 $\mathcal{V}(N)$ は一般にトロイド クロスセクション半径 ($\propto (n + \frac{1}{2})$) の多項式として展開できると仮定する,

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(N) &= b_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)^\alpha + b_1 \left(n + \frac{1}{2}\right)^{\alpha-1} + b_2 \left(n + \frac{1}{2}\right)^{\alpha-2} + b_3 \left(n + \frac{1}{2}\right)^{\alpha-3} + b_4 \left(n + \frac{1}{2}\right)^{\alpha-4} \\ &= A_0 \left(N - \frac{1}{4}\right)^{\frac{\alpha}{2}} + A_1 \left(N - \frac{1}{4}\right)^{\frac{\alpha-1}{2}} + A_2 \left(N - \frac{1}{4}\right)^{\frac{\alpha-2}{2}} + A_3 \left(N - \frac{1}{4}\right)^{\frac{\alpha-3}{2}} + A_4 \left(N - \frac{1}{4}\right)^{\frac{\alpha-4}{2}}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

ここで $A_0 = b_0 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^\alpha$, $A_1 = b_1 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{\alpha-1}$, $A_2 = b_2 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{\alpha-2}$, $A_3 = b_3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{\alpha-3}$, $A_4 = b_4 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{\alpha-4}$ である. このフィット関数は, 理想鎖と van der Waals 型の $\mathcal{V}(N)$ がそれぞれ次の関数で与えられると言う前節での結果に基づいている $\mathcal{V}_{\text{ideal}}(N) = \frac{9}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^4 - \frac{3}{4} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3}{32} = \frac{N(N-1)}{2}$, $\mathcal{V}_{\text{VDW}}(N) = 9 \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - 6 \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{3}{4} = 3N - 2\sqrt{3} \sqrt{N - \frac{1}{4}}$. 理想トロイド クロスセクション中の全てのセグメントは, 引力エネルギー $-W$ で相互作用し, また $\mathcal{V}(2)$ が 1 に規格化されている. このことは, $\mathcal{V}(N)$ の上限は $\mathcal{V}_{\text{ideal}}(N)$ で与えられることを意味する. 一方, $\mathcal{V}(N)$ の下限は, 引力エネルギー $-W$ の van der Waals 最近接相互作用の場合

となる。よって、次の不等式を得る

$$\mathcal{V}_{ideal}(N) \geq \mathcal{V}(N) \geq \mathcal{V}_{VDW}(N). \quad (4.53)$$

従って、湯川ポテンシャルの場合はこの領域にあり、(4.52) の 3 次項 $(n + \frac{1}{2})^3$ を持つ可能性を推測できる。この解析に関し、クロスセクションはトロイド平均半径に比べ相対的に小さくなければならない。よって、トロイド・トロイドグロビュール転移点 ($r_c \simeq r_{cross}$) はこの効果をより真剣に考慮すれば修正されるであろう。

対応する関数 $f(N)$ は次のようになる

$$\begin{aligned} f(N) &= N\mathcal{V}(N+1) - (N+1)\mathcal{V}(N) \\ &= \sum_i C_i \left[\left(\frac{i}{2} - 1 \right) N^{\frac{i}{2}} + \frac{i^2}{16} N^{\frac{i}{2}-1} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{i}{384} \left(\frac{i}{2} - 1 \right) (7i - 34) \right) N^{\frac{i}{2}-2} + O\left(N^{\frac{i}{2}-3}\right) \right]. \end{aligned} \quad (4.54)$$

ここで $i = \alpha, \alpha-1, \alpha-2, \alpha-3, \alpha-4$ に関して和を取り、 $C_\alpha = A_0, C_{\alpha-1} = A_1, C_{\alpha-2} = A_2, C_{\alpha-3} = A_3, C_{\alpha-4} = A_4$ である。 N_c が大きい極限、ただしトロイド・トロイドグロビュール転移点以下で、 $f(N)$ は $A_0 \left(\frac{\alpha}{2} - 1 \right) N^{\frac{\alpha}{2}}$ ($2 < \alpha \leq 4$), $A_1 \left(\frac{\alpha-1}{2} - 1 \right) N^{\frac{\alpha-1}{2}}$ ($\alpha = 2$ の (VDW type) となる。条件 $f(N) > 0$ (すなわち $r_c > 0$) を満たすには、 $C_\alpha = A_0 (\sim b_0) > 0$ ($2 < \alpha \leq 4$), $C_{\alpha-1} = A_1 (\sim b_1) < 0$ ($\alpha = 2$) でなければならない。

平均トロイド半径 (r_c) とクロスセクション半径 (r_{cross}) は、大きな c の値に対し次のように計算できる

$$\text{I) Ideal type } (\alpha = 4): r_c = \frac{9}{2b_0} \frac{4\pi l}{WL}, r_{cross} = \frac{2+\sqrt{3}}{24\pi} \left(\frac{b_0}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{W}{l} \right)^{\frac{1}{2}} l_d L \quad (b_0 > 0),$$

$$\text{II) Coulomb type } (\alpha = 3): r_c = 6\pi^{\frac{1}{3}} b_0^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{l}{W} \right)^{\frac{2}{3}} L^{-\frac{1}{3}}, r_{cross} = \frac{3+2\sqrt{3}}{12} \left(\frac{\sqrt{3}b_0}{72\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{W}{l} \right)^{\frac{1}{3}} l_d L^{\frac{2}{3}} \quad (b_0 > 0),$$

$$\text{III) VDW type } (\alpha = 2): r_c = \left(\frac{\pi b_1^2}{6} \right)^{-\frac{1}{5}} \left(\frac{l}{W} \right)^{\frac{2}{5}} L^{\frac{1}{5}}, r_{cross} = \frac{2+\sqrt{3}}{4} \left(\frac{-b_1}{2^3 3^3 \pi^2} \right)^{\frac{1}{5}} \left(\frac{W}{l} \right)^{\frac{1}{5}} l_d L^{\frac{2}{5}} \quad (b_1 < 0).$$

なお、理想トロイド、van der Waals 最近接相互作用するトロイド半径は、それぞれ、Case I で $b_0 = \frac{9}{2}$ の場合 (理想トロイド)、case III で $b_1 = -6$ の場合 (VDWトロイド) に対応する。以下で、case II が Coulomb 型であることを示す。

表 4.1 は種々のスクリーニングパラメーター κ に対する湯川ポテンシャル、VDWポテンシャル $-W \left(\frac{l_d}{r} \right)^\beta$ ($\beta = 6$) に対して厳密に計算された $\mathcal{V}(N)$ の、(4.52) を用いた最小二乗法によるフィットを示す。数値計算では、1 辺 50 個のセグメント (すなわちワインディング数 $N = 3n(n+1) + 1 = 7351$) からなる完全ヘキサゴンを考えた。セグメント直径 l_d と引力エネルギーの大きさ W は便宜上 1 とした。表より、 $\kappa = 0$ (Coulomb 相互作用) の結果が case II (Coulomb 型) に分類できることが分かる。湯川ポテ

κ	α	b_0	b_1
0	3.00007 ± 0.00003	8.38 ± 0.00	-6.25 ± 0.02
0.01	2.65391 ± 0.00529	28.92 ± 0.74	-214.27 ± 13.29
0.1	2.00845 ± 0.00386	110.45 ± 2.02	-954.14 ± 37.64
0.2	2.00048 ± 0.00207	59.20 ± 0.59	-259.93 ± 9.06
0.3	2.00008 ± 0.00113	41.06 ± 0.22	-121.61 ± 3.17
0.4	2.00002 ± 0.00063	32.03 ± 0.10	-73.32 ± 1.34
0.5	1.99957 ± 0.00020	26.69 ± 0.02	-51.12 ± 0.25
0.6	1.99958 ± 0.00013	23.12 ± 0.01	-38.56 ± 0.13
0.7	1.99963 ± 0.00008	20.58 ± 0.01	-30.68 ± 0.08
0.8	1.99969 ± 0.00006	18.69 ± 0.01	-25.38 ± 0.05
0.9	1.99974 ± 0.00005	17.23 ± 0.00	-21.63 ± 0.04
1.0	1.99978 ± 0.00004	16.07 ± 0.00	-18.87 ± 0.03
$\beta=6$	1.99999 ± 0.00001	9.56 ± 0.00	-6.85 ± 0.00

Table 4.1: 種々のスクリーニングパラメーター κ に対する湯川ポテンシャル, VDWポテンシャル $-W(\frac{L_d}{r})^\beta$ ($\beta = 6$) に対して厳密に計算された $\mathcal{V}(N)$ の, (4.52) を用いた最小二乗法によるフィット結果. 便宜上 W と l_d は 1 とした. データは α, b_0, b_1 のみ表示した.

ンシャル ($\kappa = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) と, VDW($\beta = 6$) の結果は case III (VDW 型) であることが分かる. 興味深いのは, $\kappa = 0.01, 0.1, 0.2$ の湯川ポテンシャルの場合で, 指数 α は 2 ~ 3 の値を取る. Coulomb 型 (II) から van der Waals 型 (III) への転移はこの領域で起こる. なお, 小さな $n < 3$ に対して, 最小二乗法によるフィットが $\kappa \leq 0.3$ の湯川ポテンシャルの $\mathcal{V}(N)$ に関し少々ずれる. しかし, 大きな n の振舞には影響がないから, これまでの結果には影響がない. また表には載せていないが, ポテンシャル $-W(\frac{L_d}{r})^\beta$ ($\beta = 3 \sim 24$) の場合, case III (VDW 型) に分類される. ただし, $\beta = 1 \sim 2$ の場合 3 次の項が重要となる (case II).

不等式 $\mathcal{V}_{ideal}(N) \geq \mathcal{V}(N) \geq \mathcal{V}_{VDW}(N)$ は, トロイド 平均半径 $r_c \sim L^{\nu(N_c)}$ に関する指数 $\nu(N_c)$ が, 大きな N_c に対する理想トロイド と van der Waals トロイド のそれぞれで下・上限が与えられることを意味する

$$-1 \leq \nu(N_c) \leq \frac{1}{5}. \tag{4.55}$$

また理論から次の重要なことが導ける. $\mathcal{V}(N)$ が $(n + \frac{1}{2})$ の多項式で与えられる限り, $f(N_c) \sim N_c$ (すなわち $N_c^2 \sim c \sim L^2$) とならないから, 大きな c に対し $r_c \sim L^0$ の関係は成立し得ない. これは, 実験でよく知られた事実 $r_c \sim L^0$ と矛盾している. これはいったいどういうことを意味するのであろうか? この問題を解決するため, トロイド 平均半径 $r_c \sim L^{\nu(N_c)}$ の指数 $\nu(N_c)$ を, 有限の支配的なワインディング数 N_c に対してプロットする (図 4.9). 指数は理論から次のように定義される $\nu(N_c) \equiv 1 - 2/\nu_f(N_c)$:

$$\begin{aligned} r_c &= L/(2\pi N_c) = L/(2\pi c^{\frac{1}{\nu_f(N_c)}}) \\ &= (2\pi)^{\frac{2}{\nu_f(N_c)} - 1} (W/2l)^{-\frac{1}{\nu_f(N_c)}} L^{1 - \frac{2}{\nu_f(N_c)}}. \end{aligned}$$

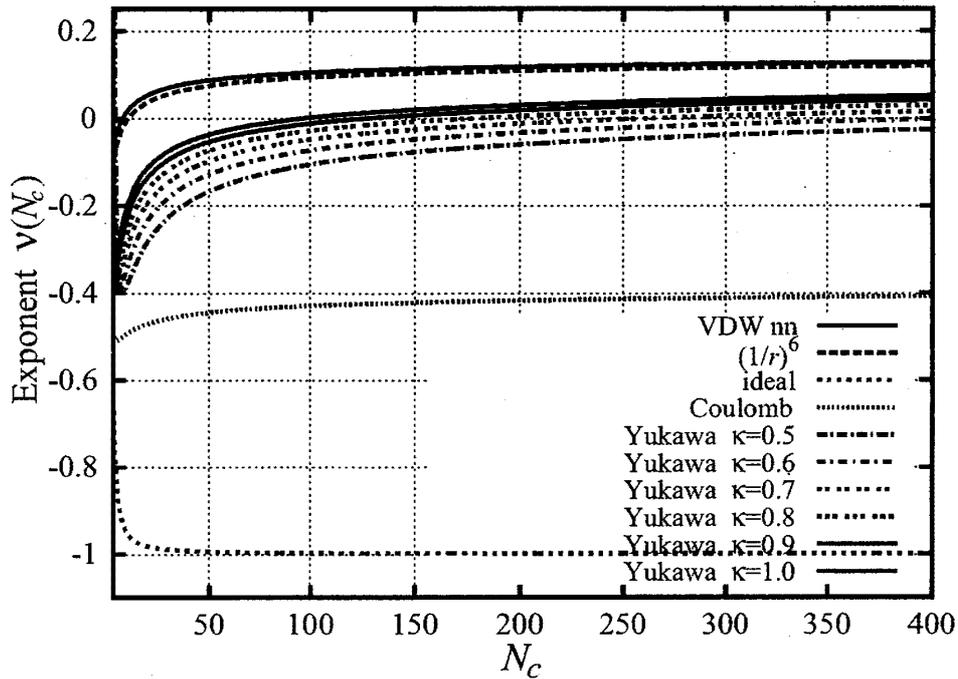


Figure 4.9: 有限の支配的ワインディング数 N_c に対する、トロイド平均半径 $r_c \sim L^{\nu(N_c)}$ の指数 $\nu(N_c)$. データは、湯川ポテンシャル ($\kappa = 0.5 \sim 1.0$), Coulomb ポテンシャル, 完全・最近接相互作用 Van der Waals 引力, デルタ関数型引力 (理想トロイド) に関してプロットした.

ここで、有限の関数 $\nu_f(N_c)$ は $c = N_c^{\nu_f(N_c)}$ と定義される. $N_c = 100 \sim 400$ (すなわち現実的な T4 DNA [49] やスパーム DNA [14, 15, 51] のトロイドのワインディング数) に対して, $\nu \simeq 0$ (湯川ポテンシャル, $\kappa = 0.5 \sim 1.0$), $\nu = 0.1 \sim 0.13$ (van der Waals 引力) を得る. この結果は、実験でよく知られた事実 $\nu \simeq 0$ に一致し、説明可能な一つのシナリオであろう.

得られたスケーリングより、半屈曲性高分子鎖の構造相転移も議論できる. トロイドクロスセクションの半径がセグメント直径にほぼ等しくなる時, $r_{cross} \simeq l_d$, ウィップ・トロイド ($N_c = 1$) 転移が起き、スケーリング $r_c \sim L$, 相互作用の型に依存しない転移線 $l/W \sim L^2$ を得る. また、トロイド・トロイドグローバル転移点 $r_c \simeq r_{cross}$ に関し, $r_c \sim l_d^{\frac{2}{3}} L^{\frac{1}{3}}$ を得る. $r_c \sim L^{\frac{1}{3}}$ はグローバルのような物体のスケーリングに一致している.

4.7 実験との比較

この節では、理論より導かれたトロイド平均半径 $r_c \equiv \frac{L}{2\pi N_c}$ を用いて DNA 凝縮実験結果と比較し、理論が実験に定量的に一致することを見る. ここでは van der Waals 最近接相互作用によって導かれた表式を用いる

$$r_c \simeq (6\pi)^{-\frac{1}{5}} L^{\frac{1}{5}} \left(\frac{l}{W} \right)^{\frac{2}{5}} = (6\pi)^{-\frac{1}{5}} L^{\frac{1}{5}} (l_m l)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{k\epsilon}{k_B T} \right)^{-\frac{2}{5}} \quad (4.56)$$

(4.4) の結合定数は $W = \frac{1}{l_m} \left(\frac{k\epsilon}{k_B T} \right)$ と与えられるであろう。ここで k はモノマーセグメント中の電気双極子の数を表し、各自大きさ ϵ の van der Waals 相互作用を生み出す。 l_m はモノマーセグメントの経路に沿った長さを表し、ヘリックスのピッチの半分とする $l_m \simeq 5 \text{ bp} = 1.66 \text{ nm}$ 。また、 $l_m \sim l_b$ を仮定する。なお、第2近接相互作用の結合定数は大変小さい $W_2 \simeq 2^{-6} W = \frac{1}{64} W$ から十分無視できよう。

まず、吉川グループによる T4 DNA 実験で報告された平均半径 [16] と比較する。 $L = 57 \mu\text{m}$, $l \simeq 50 \sim 60 \text{ nm}$, l_m を用いると、平均半径は次のようになる

$$r_c = 29.09 B^{-\frac{2}{5}} \sim 31.29 B^{-\frac{2}{5}} [\text{nm}]. \quad (4.57)$$

ここで $B \equiv \frac{k\epsilon}{k_B T}$ である。これは $B \sim 1.15$ の時、実験値 $r_c \simeq 28.5 \text{ nm}$ と非常によい一致を与える。

同様の議論を Bloomfield によって報告された [15], Sperm DNA ($L = 20.4 \mu\text{m}$) のトロイドに関して行くと、理論値は次のようになる

$$r_c = 23.69 B^{-\frac{2}{5}} \sim 25.48 B^{-\frac{2}{5}} [\text{nm}]. \quad (4.58)$$

これは実験値 $r_c \simeq 26.25 \text{ nm}$ と $B \sim 0.85$ のとき一致する。

なお、最初の T4 DNA トロイドは、密に詰まったトロイドであるので [16], この場合引力が熱ゆらぎ $k_B T$ に比べ強いと考えられ、 $B > 1$ は妥当であろう。後者の Sperm DNA の場合はすこし拡がったトロイドで、有効セグメント直径が密に詰まったトロイドに比べ大きい。よって、弱めの、しかしトロイド形状を保つには十分強い引力を持つから、少し小さめの B を持つことが予想され、理論と一致する。

BIBLIOGRAPHY

- [1] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [2] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, New York, 1979).
- [3] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Statistical physics of macromolecules* (American Institute of Physics, New York, 1994).
- [4] A. V. Finkelstein and O. Ptitsyn, *Protein Physics : A Course of Lectures* (Academic Press, London, 2002).
- [5] C. C. Conwell, I. D. Vilfan, and N. V. Hud, Proc. Natl. Acad. Sci. **100**, 9296 (2003).
- [6] N. V. Hud and K. H. Downing, Proc. Natl. Acad. Sci. **98**, 14925 (2001).
- [7] N. V. Hud, K. H. Downing, and R. Balhorn, Proc. Natl. Acad. Sci. **92**, 3581 (1995).
- [8] T. T. Perkins, D. E. Smith, R. G. Larson, and S. Chu, Science **268**, 83 (1995).
- [9] T. R. Strick, J. F. Allemand, D. Bensimon, A. Bensimon, and V. Croquette, Science **271**, 1835 (1996).
- [10] T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu, Science **276**, 2016 (1997).
- [11] L. L. Goff, O. Hallatschek, E. Frey, and F. Amblard, Phys. Rev. Lett. **89**, 258101 (2002).
- [12] D. E. Smith, S. J. Tans, S. B. Smith, S. Grimes, D. L. Anderson, and C. Bustamante, Nature **413**, 748 (2001).
- [13] L. C. Gosule and J. A. Schellman, Nature **259**, 333 (1976).
- [14] V. A. Bloomfield, Biopolymers **31**, 1471 (1991).
- [15] V. A. Bloomfield, Curr. Opin. Struct. Biol. **6**, 334 (1996).
- [16] Y. Yoshikawa, K. Yoshikawa, and T. Kanbe, Langmuir **15**, 4085 (1999).
- [17] I. M. Lifshitz, A. Y. Grosberg, and A. R. Khokhlov, Rev. Mod. Phys. **50**, 683 (1978).
- [18] A. L. Kholodenko and K. F. Freed, J. Phys. A: Math. Gen. **17**, 2703 (1984).
- [19] P. G. de Gennes, J. Phys. (France) Lett. **46**, L639 (1985).
- [20] Y. A. Kuznetsov, E. G. Timoshenko, and K. A. Dawson, J. Chem. Phys. **104**, 3338 (1996a).
- [21] H. Kleinert, *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, and Polymer Physics, and Financial Markets* (World Scientific Publishing Company, 2004).
- [22] K. F. Freed, Adv. Chem. Phys. **22**, 1 (1972).

- [23] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Adv. Polym. Sci.* **41**, 53 (1981).
- [24] M. R. Stukan, V. A. Ivanov, A. Y. Grosberg, W. Paul, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **118**, 3392 (2003).
- [25] J. Ubbink and T. Odijk, *Europhys. Lett.* **33**, 353 (1996).
- [26] B. Schnurr, F. C. MacKintosh, and D. R. M. Williams, *Europhys. Lett.* **51**, 279 (2000).
- [27] B. Schnurr, F. Gittes, and F. C. MacKintosh, *Phys. Rev. E* **65**, 061904 (2002).
- [28] G. G. Pereira and D. R. M. Williams, *Europhys. Lett.* **50**, 559 (2000).
- [29] I. C. B. Miller, M. Keentok, G. G. Pereira, and D. R. M. Williams, *Phys. Rev. E* **71**, 031802 (2005).
- [30] S. Y. Park, D. Harries, and W. M. Gelbart, *Biophys. J.* **75**, 714 (1998).
- [31] Y. Takenaka, K. Yoshikawa, Y. Yoshikawa, Y. Koyama, and T. Kanbe, *J. Chem. Phys.* **123**, 014902 (2005).
- [32] A. Montesi, M. Pasquali, and F. C. MacKintosh, *Phys. Rev. E* **69**, 021916 (2004).
- [33] I. R. Cooke and D. R. M. Williams, *Physica A* **339**, 45 (2004).
- [34] H. Noguchi, S. Saito, S. Kidoaki, and K. Yoshikawa, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 527 (1996).
- [35] H. Noguchi and K. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.* **109**, 5070 (1998).
- [36] Y. A. Kuznetsov and E. G. Timoshenko, *J. Chem. Phys.* **111**, 3744 (1999).
- [37] Y. A. Kuznetsov, E. G. Timoshenko, and K. A. Dawson, *J. Chem. Phys.* **105**, 7116 (1996b).
- [38] V. A. Ivanov, W. Paul, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **109**, 5659 (1998).
- [39] J. A. Martemyanova, M. R. Stukan, V. A. Ivanov, M. Mueller, W. Paul, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **122**, 174907 (2005).
- [40] T. H. Eickbush and E. N. Moudrianakis, *Cell* **13**, 295 (1978).
- [41] G. E. Plum, P. G. Arscott, and V. A. Bloomfield, *Biopolymers* **30**, 631 (1990).
- [42] Y. Fang and J. H. Hoh, *FEBS Lett.* **459**, 173 (1999).
- [43] C. Bottcher, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12 (1998).
- [44] B. Hamprecht and H. Kleinert, *Phys. Rev. E* **71**, 031803 (2005).
- [45] A. J. Spakowitz and Z. G. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 166102 (2003).
- [46] A. Y. Grosberg, T. T. Nguyen, and B. I. Shklovskii, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 329 (2002).
- [47] P. M. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of condensed matter physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [48] in private communication with Y. Takenaka (2005).
- [49] Y. Yoshikawa, K. Yoshikawa, and T. Kanbe, *Langmuir* **15**, 4085 (1999).
- [50] Y. Ishimoto and N. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **125**, 074905 (2006).
- [51] P. G. Arscott and V. A. Bloomfield, *Biopolymers* **30**, 619 (1990).
- [52] A. G. Cherstvy, *J. Phys. condens. Matter* **17**, 1363 (2005).
- [53] J. Ubbink and T. Odijk, *Biophys. J.* **68**, 54 (1995).
- [54] E. Allahyarov, H. Lowen, and G. Gompper, *Europhys. Lett.* **68**, 894 (2004).

CHAPTER 5

科学者の楽園インド バンガロールより

— インド 科学研究所滞在記 — *Since 15/07/2007*

この章では、科学者の楽園インド・バンガロールから、著者(NK)のインド 科学研究所滞在記(奮闘記?)をレポートします。日本、イギリス、ドイツでの研究生活を経て、インド 科学研究所への大移動となった今回、インド ならではの様々なハプニングや、素晴らしい出会いが待ち受けていました。研究という仕事に携わるようになり、それにより多くの素晴らしい人々や、文化との新鮮な出会いが日々与えられることに幸せを感じます。移動には慣れたはずであった著者を常に刺激し、悩ませ、それでもなお飽きさせないインドの魅力を、生活の初期セットアップを中心に報告させていただきます。

5.1 入国編

インド・バンガロールへ入国

夜 10 時、飛行機は無事シンガポールからバンガロールへ到着(バンガロール~日本間の直行便は今のところない)。特に問題なく入国、荷物も無事現れる。外国人用の入国審査カウンターがなく、インド人の列に混ざっての入国となった。空港は思ったより(予想通り)小さい。こんなに小さい空港は日本にはないであろう。とりあえず、米ドルからルピーに少しばかり両替をする。レシートが欲しいと言うと、笑われた。用心深く緊張感のあるスタートとなった。

空港から IISC (Indian Institute of Science) へ

インドの空港は、セキュリティの問題で送迎の人は決して中には入れない。正確にはむしろ、スリや、ぼる人等を入れないためかもしれない。空港出口を出ると、すさまじい数の迎えの人の山。怪しい観光局らしき人、オートリクシャー(三輪タクシー)などもいる。これぞインド、人人人の波。数十はゆうにあるであろう、迎えのサインボードの数々。幸いすぐに、Norio Kikuchi IIScというサインボードを見つけ

た。迎いのタクシードライバーに荷物を渡したが、気がつくといつの間にかインド人が二人我々の荷物を運んでいる。前回の3週間のインド旅行以来3年ぶりのインドで、一瞬油断してインドという国を忘れていた。予想通り(?)、荷物運び代としてシンガポールドルか米ドルをくれと要求される。もちろん拒否。でもあまりにしつこいので、運ばれた自分への自戒の意味もこめて、10ルピー(25円)だけ渡すことにする。二人だから20ルピーとかいろいろ言っていたが、我々はタクシーに乗り込む。後で分かったことだが、適切なチップを払ったようだ。研究所にきちんと手配された運転手は、最初余計なことをするなという感じで荷物運びを避けようとしていたが、ある程度以上は無理やり避けなかったのは、それで生活をしている階層の人々に対する理解であろう(インドは非公式だが、未だにカーストの名残はかなり強いと聞いた)。移動は30分ほどかかると聞いたような気がしたがなかなか着かない。どこか違うところ(怪しい旅行局や土産物屋、犯罪の匂いのする場所)に連れて行かれるのでは(?)と、道中見知らぬ運転手を一時疑い不安になってきたころ、ドライバーの携帯電話が鳴った。電話の主は、ホストのシュリラム・ラーマスワミさん(今後は敬意を込めてラーマ先生)で、我々を安心させるため念には念を入れて電話をくれた。喧騒のインドらしい下町から高級街MG roadを抜け、予定通り研究所に到着。入り口のセキュリティチェックを終え、美しい街路樹の立ち並ぶキャンパス内の道をどんどん進んでいくと、道路の両脇が美しく光で彩られた道が現れた。キャンパス内のゲストハウスに無事到着、深夜12時であった。

ゲストハウスの風呂とトイレ

チェックインを終え、部屋の水道をひねると一瞬水が臭ったが、それはどうやらあまり使っていないため、問題はすぐに解決した。3年前のインド一ヶ月旅行の時は、どこでも赤っぽい色で、さびた臭いの水なんて普通だったので、透明に近いあまり臭わない水(むしろ東京の水の方がカルキ臭い)に感動した。お湯も出てとても快適だった。部屋にはテレビもあるので、驚いてしまった。ちなみにトイレは、前回の旅行ではほぼ全て和式だったが、こちらは洋式水洗トイレでこれまた感動した。ところで驚いたのが、インドのゲストハウスは、朝食、昼食、午後のお茶とスナック、夕食と、なんと4食付。至れり尽くせりである。

5.2 南インドの食事について

朝食

ドーサと呼ばれる米のクレープに、数種類のカレー、セットドーサ(米粉で作った蒸しパンのようなものをカレーに浸して食べる。

昼食

ターリ(図5.1)と言う、6種類ぐらいのカレーがそれぞれ小さな器に入れられ、銀色のおぼんのようなお皿の周りに盛られる(南インドではカーストの低い人との接触を嫌い、バナナの葉っぱが敷いてあることも多い)。中心にはライス、チャパティと言う小さいナンのようなパンが盛られる。手でライスやカ

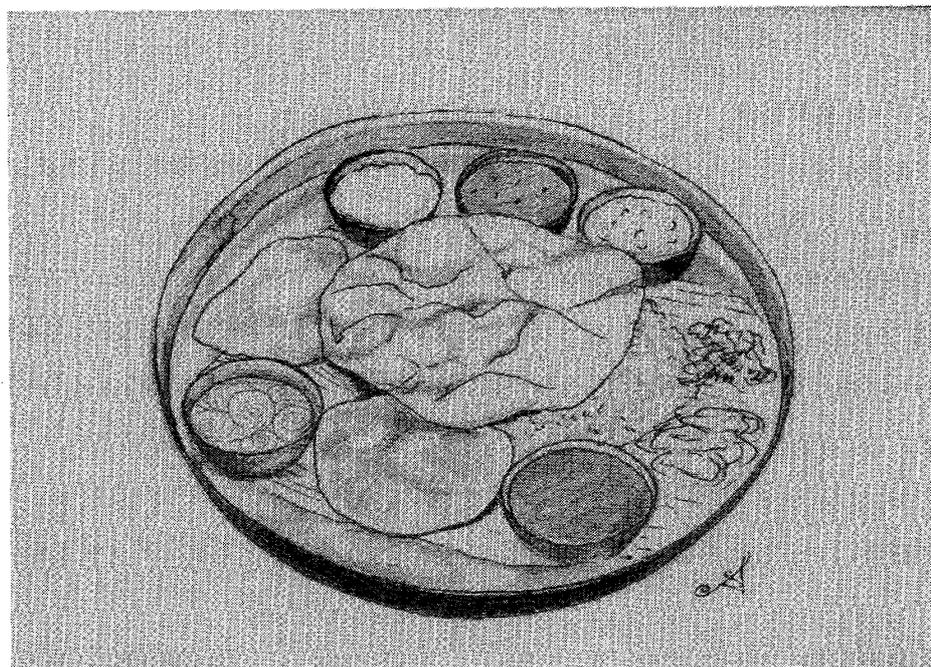


Figure 5.1: ターリ

レー、ヨーグルトなど好みに混ぜながらいただく。

スナック

サモサと言う、テトラポット状の揚げ物で、厚めの餃子の皮にスパイシーなジャガイモを詰めたもの。バンガロールでは、それを食べる直前につぶし、豆カレーをかけて食べる(サモサ with マサラ)。

インドカレーとヌテラ人間

南インドは基本的にベジタリアンで、とにかく野菜や豆カレー中心でおいしい。日本の小麦粉たっぷりのカレーと比べ、汁っぽい本場のカレーは、大のカレー好きスパイス好きな我々にとって最高である! 至福の食事タイムを過ごしているが、ゲストハウスの西洋人はたいていリタイヤ気味。特に哀れなのは、ヌテラ軍団。この西洋人4人組のグループは、お昼にはヌッテラ(チョコレート)をパンに塗って食べると思えば、夜はダイニングホールに入ってきた途端に泣きそうな(?)顔をし、(我々は数々のカレーにウハウハ顔)、ご飯をちょこっともって食べるだけ。スパイスに完全にリタイア...

ゲストハウスの夕食前に

ゲストハウスには朝昼晩と3食付いていることは以前述べたが、今日は夕食前の風景について。一応、7時半から9時までとなっているものの、7時半になっても全くと言っていいほど、準備ができていない。ここで焦るようではまだまだインド初級者。こういう時間を楽しんでこそ上級に近づく。先ず隣の部屋で10種類以上は軽くあるインド新聞の中から興味あるものを選びソファでくつろぎながら読んでいると、おじさんが8時10分頃に満面の笑みでスープをカップに入れて持ってきてくれる。スープを飲みつつ新聞を読んでいると、8時20分~8時半ごろには準備ができる。インド人はこうしてくつろいでいる人が多い。

5.3 インド 科学研究所

ホスト のラーマ先生登場

インドで最初の朝がやってきた。遠くから青のシャツにショーツで、自転車をこいで我らのホストであるラーマ先生がついに現る(図5.2)。感動のご対面。ラーマ先生も昨晚、ヨーロッパでの会議から戻ったばかり。早速案内され、妻共々、まずは物理学科の先生の部屋へ行く。噂どおり、とてもフレンドリーで、活動的な人である。妻にも常に気を使ってくれるし、我々の事務作業、家の手配、家財道具調達まで、相当の時間を現在まで嫌な顔一つせず、むしろ楽しんで助けていただいた。週末の遊びの相談・手伝いまでして下さる。なお、ラーマ先生は、アメリカで学部から博士までして、その後ポスドクを含めて13年間アメリカにいたそうです。シカゴのマゼンコや、ペンシルバニアのルベンスキーという超一流の科学者のもとで研究していたとのこと。研究者としての好奇心、実行力、豊富なアイデア想像力と、超一流である。

100周年記念フェロー

今回インドへ来ることになったのは、インド政府からインド科学研究所100周年記念フェローなるものをいただくことになったためです。研究所内では全部で7人ぐらいいるらしいが、どうやら外国人は初めての模様。健康保険などどうなっているの?と聞いたら、good point だと言われ、100周年記念フェローはちょうど始まったばかりなので、今保険会社と真剣に交渉中だと言っていた。つまり、自分で100周年記念フェローの付帯条件をどんどんよくすれば良いようだ。パイオニア(?)。そういえば、未だに学位証明書も正式な名前等の証明書も要求されていないし、契約書にもサインしてないけど、給料も入ってきた。信用してくれたってこと? これまで住んでいたイギリス、ドイツでは起こり得ないことである。

インド好きの人、嫌いな人

外国人がインドに数年滞在するのは、インド人にとってかなり珍しいようでよく驚かれる。もちろん超歓迎ムードなので我々は幸せ者である。最近、イラン人のポスドク研究員が、やって来て一週間でインドになじめず速攻リタイア、国にかえっただらしい。カレーを食べまくり、チャイブレイク、インド生活を既に大満喫の我々に対する期待は大きい???

5.4 キャンパスライフ

庭園都市

バンガロールは、南インドの政治経済の中心、インドのIT産業の中心でもあるが、庭園都市と呼ばれるだけあり、街のあちこちに緑・庭園があるし、気候も標高約千メートルの高原のせいとても快適。だいたい25度ぐらいで湿度も低く快適です。IIScキャンパスは、ある意味IISc村。外部から遮断され守られた空間である。敷地内には外の喧騒とは対照的な、静かでゆったりとした雰囲気と、緑の多い美しい空間が広がっている。壁で囲まれた広いキャンパス内には、銀行はもとより、Thomas Cockや、スーパー、

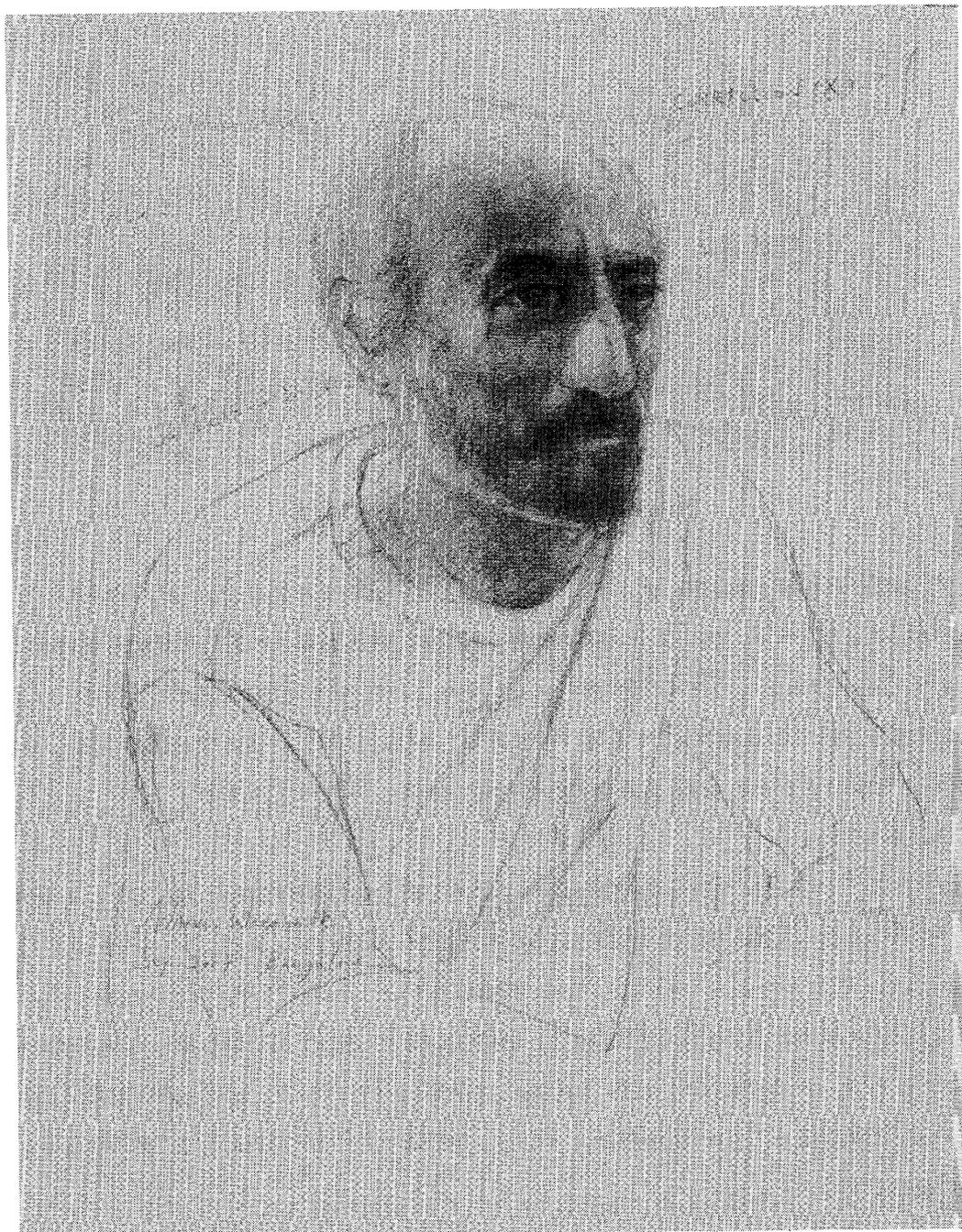


Figure 5.2: Prof. Sriram Ramaswamy



Figure 5.3: 物理学科 (凝縮系) のビル

旅行代理店, 本屋, 八百屋, 雑貨家, カフェ, レストラン, プール, テニスコート, ビリヤード, グランド, 理髪店, クリーニング, ヘルスセンター (軽い病院), 図書館, 映画館等, 生活に必要なものは何でもある (図 5.4). もちろんスタッフや学生の家や寮もある. キャンパス内は, 巨木に鳥のさえずり, リスが走りまわり, 蝶が舞い, 夜になれば蛍もでてくる (ちなみに, 見たこともない様々な虫はもちろんのこと, サルも犬も蛇も, サソリもいる). 庭園と森のある自然豊かな美しいキャンパスです.

物理学科のトイレ

オフィスのすぐ近くにトイレがあるのだが, 壊れている. 直るのは明日かもしれないし, 1年後かもしれないし, インド人もそう言っている. 仕方ないので, 隣のビルのトイレまで, 200メートルぐらい歩く. なおトイレにはトイレットペーパーがないので, 持参しないと, ハンドウオッシュレット (インド式) になる. もちろんタオルやエアタオルなどというものはないので, 洗ったら, ぱっぱと水をはらって, オフィスまで200メートル歩いていけば, その頃には手が乾いているのである (隣り部屋にいたミネソタ大学の Valls 教授直伝). この一見壊れたトイレを, ただほったらかしのように, 実は計算されたような合理性に脱帽です.

チャイブレーク

毎週 Chandan Dasgupta おじさん (って思って毎日, 妻とお昼を一緒に食べていたら実は物理学科長だった, 図 5.5) と, ラーマ先生のグループでグループセミナーがあるとのことなので, インドで初のサイエンスに参加. インド人学生のインド英語がまだ理解できなかったのと, 黒板で書いている字の色が薄すぎてよく見えず, 隣に座った前述のミネソタ大の Valls 教授とうたたね. 2時半頃突如部屋に, サリーを着

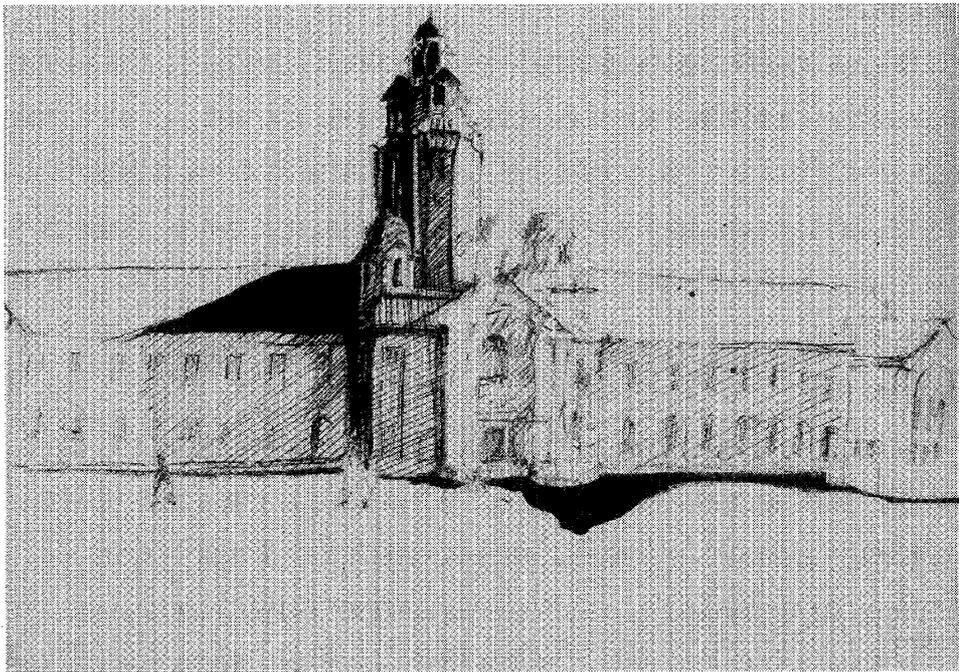


Figure 5.4: 科学研究所中央塔

た女性がニコニコしながら、お盆の上にたくさんのチャイをのせ、部屋に入ってきた! (チャイ: インドの紅茶をミルク、生姜、カルダモン、砂糖で煮出したお茶で小さな器で飲む。) なんとセミナー中にチャイブレイク。インドのチャイは本当に最高なのです。

5.5 バンガロールの風景

郵便局

ドイツから送った荷物5箱、日本から送った荷物3箱がキャンパス前の郵便局にとめられていると言うので引き取りに行く。ラーマ先生のボーイ(正確には何でも屋さん)と二人で行く。ポストマスター(郵便局長、40ぐらいの女性)のところにいきなり通されると、今まで見たことのないほど、いったいどうすればこんなになるんだと言うぐらい四角い箱が完全にまんじゅうのように丸く変形して、超ぼろぼろに破け、はみ出した中身を支えるためひもでぐるぐる巻きにされた箱が現れる。うおっ、中身が大丈夫か超心配! とりあえず、書類にサインだけ8枚させられた。ううむ。ポストマスターは何か話したそうだが、もじもじして、たまにどこから来たの?とか聞いてくる。数年ぐらい滞在する予定と言うと、Welcome to Indiaと微笑をいただく。なお、箱の中身が想像を絶することになっていたのは言うまでもない。

ガス台とシリンダーを買いにいこう

今日はラーマ先生のボーイと一緒に、HPガスと言うガス屋に行く。ガストーブ(ガスコンロのこと)、ガスの入ったシリンダーを購入し届けてもらう。ちなみに、火をライターでつけて、ガスを出して火をつけるのです。まさにキャンプのようである。原点に戻った生活です。

銀行で口座を開こう

給料をもらうにはインドの銀行口座が必要なので、キャンパス内の State Bank of India に行く。正確には既に一度行ったのだが、書類の数が多いため、出直したのである。ちなみに、インドで口座を開くには、誰かの紹介がないとダメなようで、我々の場合はラーマ先生の紹介。たくさんの書類のうち税金に関するもので時間を取られ、いよいよ口座ができるとおもいきや、担当のおじさんが、お昼を食べたいから明日朝来て欲しいと言うことで出直し決定！出来上がった書類を受け取るだけなのに、なぜ明日にしないといけないのだろうか？

銀行で口座を開こう2

翌朝出直す。今回はスムーズに事が進んだと思いきや、通帳に君と奥さんの写真を貼るから2枚欲しいと言われる。そんな、昨日、明日来いって言っただけで写真が必要なんて言ってないじゃないか。とはいえ、大体こんな事が起きるのはインド経験から予想済み、先日写真を16枚撮ったのだった。銀行のおじさんは、我々二人の写真を見つめている。どっちがどっちの写真だか分からないようだった。確かに、今我々は似たような髪形かもしれない。でも、こっちが男でこっちが女だ。残念ながら、彼には分からないようだ。ともかくそういうわけで、最終的に通帳を手に入れる。そしたら、通帳の名前が間違っていた。また出直し？の嫌な予感がしたが、手書きですぐ直してくれた。ふう。

コーラム発見！

コーラムというのは、南インドで朝、主に女性が宗教的なまじないで、自宅前の道路に一筆書き的に幾何学的な模様を書いたものである。新居のラマヌジャンハウスに行く途中の家々の門の前で、実物を偶然発見大感動！これが噂の南インドの本物コーラム！

バンガロールー高級な MG ロード へ

その1ーリクシャーと対決

インドでは基本的に、三輪のオートリクシャー(タクシー)で移動する。しかし、外人は基本的にメーターで走ってくれない。インド人でもお金持ちだったりすると走ってくれない。つまり交渉になる。最初、キャンパス内で捕まえ、メーターで走ってくれといたら、無視して立ち去られた(拒否)。次に通りに出て捕まえると、奇跡的にメーターで行ってくれることに。行きは45ルピーでMGロードまで行けた。後に知ったことだが、45はかなり正しい相場のような。帰りは、超高級ショッピング街のMGロードで拾うリクシャーのせいか、100とか120とか吹っかけてくる。しかし、どう交渉しても90ルピーより下がらない(まだ正規料金の約2倍の値段)。土産物屋に行くなら安くするとか、雨が降っているから値上げとか、道路が込んでいいるから高くなるとか、とにかくとんでもない輩ばかり。とりあえずMGを少し離れて交渉をして、交渉を始めてから6台目に80ルピーまで下げる。No shopと約束して、今日のところは妥協、無念。

その2ー高級ショッピング

MGロードは、バンガロールー高級なブランド街として知られている。確かにインドにしてはかなり高

級、道行く人もジーンズにシャツ、女性はサリーやパンジャミよりミニスカートにTシャツだったり、全くインドらしくない。ラバツァのようなカフェまである。我々のイメージするインドにしてはかなりすごい、驚きである。しかし、東京などとは比べてはいけない。インドでは相対的にすごいのである。恐るべきは、MGロードの片側は高級ショッピング街、道路の反対側は、テントで生活する貧困に窮する人々。この差や矛盾こそ、インドという国なのであろうか。経済大国で常にものの溢れている国もあれば、同時に地球のどこかで人が飢えて死んでいる。普段日本にいるとなかなか見ることができないこの世の現実を、インドでは国の中で全て見ることができてしまう恐ろしさがある。

5.6 ラマヌジャンハウス

ラマヌジャンの7匹の犬

我々の入居予定の No.22 ラマヌジャンハウスは、最近人が住んでいなかったため、その間に7匹の犬の縄張りとなってしまうようだ。用事で家に向かうと、やつらは吠えたり我々を威嚇したりする。狂犬病や皮膚病を持っている可能性を考えると、かなり困る。犬たちは不法占拠、相撲をしたり、会議をしたり、やりたい放題である。ということでラーマ先生に相談すると、犬は今、研究所内でどんどん増えていて、問題のようである。学生やスタッフがえさを与えたりすると、インドは殺生をしないので、ますます増えているらしい。ラーマ先生がセキュリティオフィスに連絡すると、専門のチームに連絡が行って、駆除してくれることになった。ただ専門チーム名はカルナ。カルナは殺生をしないという意味を持つ仏教用語であるから、どう駆除してくれるのかは分からない。あれから1ヶ月以上たち、我々は犬と友達になりつつある。結局駆除はされていません。このまま番犬にしようかなと思う今日このごろ。

猛獣から家を守ろう

家のドアは、何でも家のベンカタイアが、インド最強らしい鍵を購入してくれたので、これで安全？ 蚊とサルと蛇よけをつけるため、職人に窓の大きさを測りにきて見積もりを出してもらう。ちなみに、研究所内の窓はどこへいっても鉄格子が安全上の理由で付いている。

5.7 インドと言う国

インド 時間

インド人は働き者である。でも、この悠久の時の流れのような、ゆったり加減がなんともいえない。どんなに慌しくしても、なぜか皆の動きがかなりゆっくり。忙しくてカオスなのにゆっくり。不思議な感覚です。インドは超カオスだが、どんなに忙しくても人々のスピードはゆっくりなので全く忙しいと感じない。そういう環境のせいとか、とてもクリエイティブになるし、科学者としての研究効率も最大になるのではと期待したいところです。

想像を絶するインド人パーティーへ

ラーマ先生の友人(生物物理学者)マダン・ラオ宅で、1歳になった息子の誕生パーティーがあるとのことでお呼ばれした。インド人は基本的に菜食でお酒は飲まない(ヒンドゥー教)ので、何を持っていくか考えた結果、チョコも暑さで溶けるだろうから、ショートブレッドを購入してもって行く。ラーマ先生の運転でラーマファミリーと共に、大混雑のカオスバンガロールの道を進んでいく。道に迷いながらなんとか到着。そこで驚いたのが、ワインが出てきた。あれっアルコール?と思いきや、隣のタミルナドゥ州のインド原産の赤ワインらしく、どうやらインド人はお酒を飲むようだ。かなりおいしくて驚いた。マダンさんは、日本にも行った事があるようで、その際は泡盛、酒、ビール、焼酎と楽しんだ模様。そのうち、あれよあれよと言う間に、どんどん人がやってきては消え、ほとんどがアーティストやサイエンティストや、医者だ、映画監督と、様々な職種に面白い人たちばかり。どんどん、酒のボトルも増え、ワイン、ビール、ウォッカ、ブランデー、ラム酒、etc... と何でもあり。その挙句に、牛肉は出てくるは、ケバブは出てくるは(ちなみにマダンさんの奥さんは菜食だがマダンさんが食べるとのこと)、菜食、禁酒のはずのヒンドゥーはいったい?そしてあまりにインド人が超ハイテンション(でも皆とても心温かく優しい)で、我々もたじたじになるほどの勢い。そのうち生演奏も始まり夜はふけていく。

ラーマ先生のおうちでパーティー

インドについてちょうど2週間。今日はラーマスワミ家にお呼ばれ。2週連続で遊んで下さるラーマ先生に感謝。先生もキャンパス内に住んでいるので、けっこう近く。隣の研究所で教授の奥さんのラマ、子供のビジュとアチェン(今日はおばあちゃんの家で試験勉強中)、オフィスマートのスーミトラと旦那のラビンドラ、イギリスから3ヶ月来ているドイツ人のエイドリアンたちと、楽しいひと時を過ごす。家族ぐるみでもお世話になり、至れり尽くせりのラーマ先生。

我々のわくわくインド生活はこのような幕開けで始まりました。

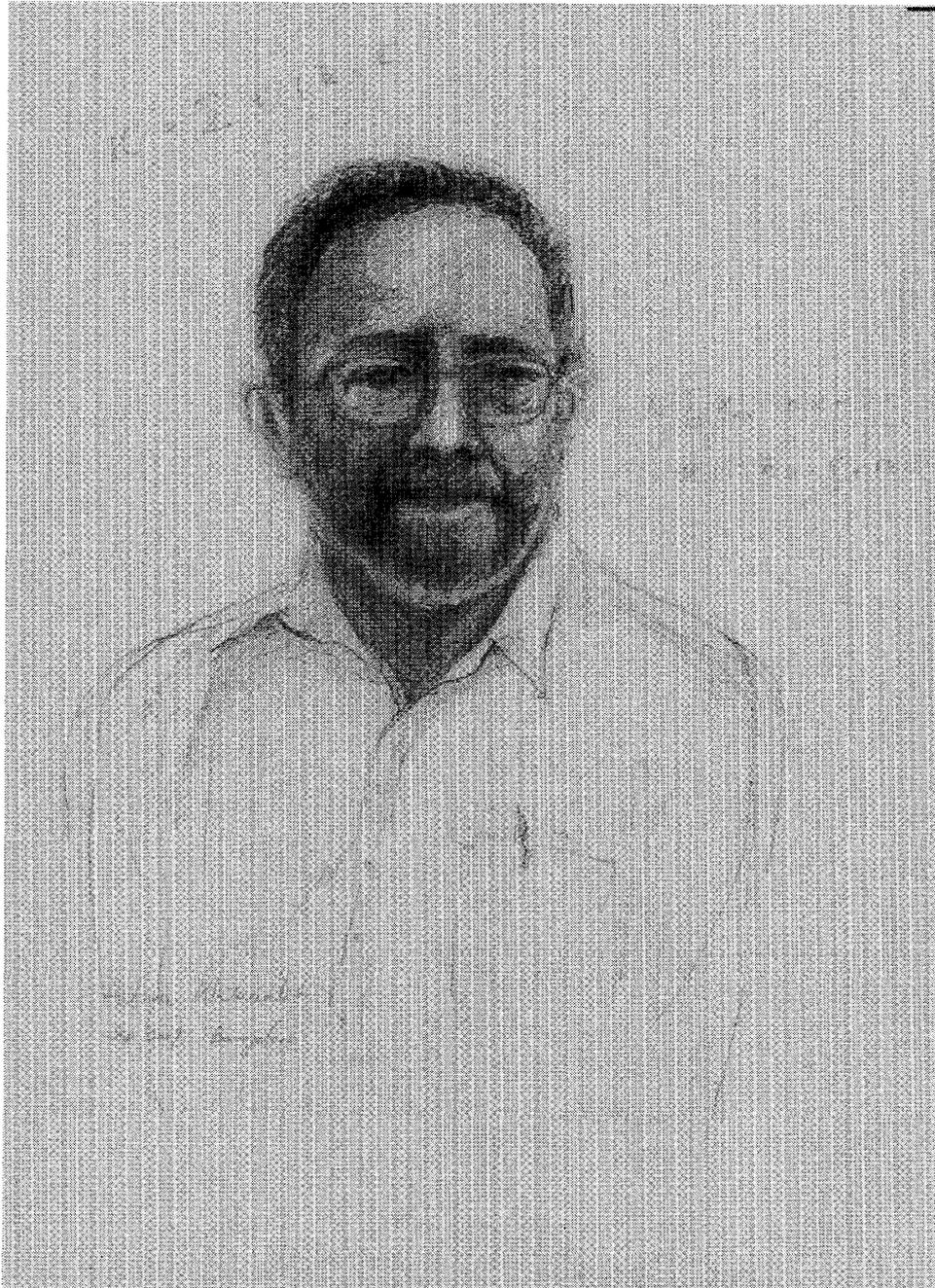


Figure 5.5: Prof. Chandan Dasgupta

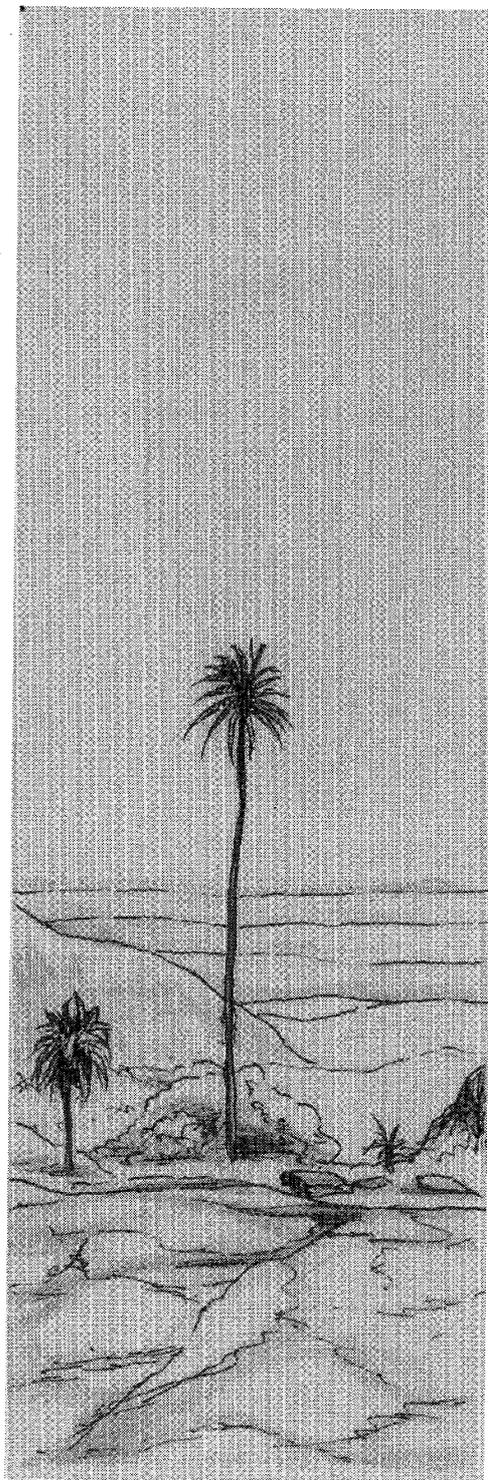


Figure 5.6: デカン 高原の風景