

高分子膜の折り畳み転移と格子模型

梶永 泰正*

1 序

高分子膜の折り畳み転移とその格子模型による平坦-コンパクト相転移の研究について報告する。高分子膜は相互作用が無い(剛性のみの)場合、絶対0度以外では常に平坦相が在る事が知られている。Abraham と Nelson [1] によって導入された膜間引力相互作用は、分子動力学による計算などにより、膜は相転移を起こし、中間的なクランブル相を通して低温でコンパクト相になる事が知られてきた[2]-[4]。とくに、Abraham と Kardar[5] は連続折り畳み転移を分子動力学計算によって見出した。高分子膜の簡単な模型としての格子模型は David と Gitter[6] によって近年導入されて以来、活発な研究が進められている。

以下では、曲率エネルギーをもつ連続弾性体模型から出発して正方格子模型を導入する[8]。この格子模型に明示的に引力相互作用を導入する事により、膜には平坦相と折り畳み相があるだけでなく、連続折り畳み転移がある事が分かった。この模型の有効性とその相転移について議論する。

2 引力のある正方格子模型

次のような弾性曲率エネルギーおよび、デルタ函数型の自己相互作用を持つ模型から出発する[7]。三次元ユークリッド空間中に埋め込まれた二次元膜

に対し、次のようなハミルトニアンを取る：

$$\beta H = \kappa \int d\sigma H^2 + \omega \int d\sigma d\sigma' \delta^3(\mathbf{r}(\sigma) - \mathbf{r}(\sigma')) \quad (1)$$

ここで、 σ は膜内の座標、 \mathbf{r} は膜の位置ベクトル、そして H は膜の平均曲率である。膜の折り畳みに関して次のような「完全折り畳み条件」を考える。

1. 折り畳まれる全ての状態は二次元平面上に限る。
2. 折り畳まれる時の順序を区別しない。

また、正方膜の離散化として、等間隔の格子線上でのみ折り畳みが起こるとする。格子間隔を単位長にとり、膜のサイズを $L \times L$ とする。

今、 $\sigma = (x^1, x^2)$ 、 $\mathbf{r} = {}^t(x^1, x^2, h(x^1, x^2))$ とし、膜の折り畳みが σ 平面上で起こる起こるように座標を採る。すると条件1から、 b_j は j 方向での折り畳み数として、この座標系での膜の接ベクトル ${}^t(t^1, t^2, 0)$ が関係 $(t^j)^2 = \text{const.}$ 、 $\partial_i t^j \sim \delta_{ij} \sum_{k=1}^{b_j} (-1)^k \delta(x^j - x_{(k)}^j)$ を満たす事が分かる。これを用いて実際に曲率を計算する事により熱力学極限 ($L \rightarrow \infty$) で

$$\kappa \int d\sigma H^2 \rightarrow \kappa \delta(0) L(b_1 + b_2) \quad (2)$$

ここで、因子 $\delta(0)$ は、単に完全に折り畳まれる事で無限大の曲率が生じる事に起因するものであり、現実的なモデルとしてこれを有限に見立てて剛性率を $\delta(0)\kappa \rightarrow \kappa$ のように再スケーリングする。

次に、ポテンシャル項がどのようになるかを考える。完全折り畳み条件2から、いくつかの折り畳み

* 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

状態は同一視される訳だが、各々の同一の折り畳み状態の代表として、ランダムウォークの経路をある折り畳みの一断面としてとることが可能である事に注意すると、以下の考察が容易に分かる。

デルタ型の相互作用は積分は p_{ij} を点 (i, j) (外部からみた格子点の座標) での積み重なり数とすると膜の離散化と完全折り畳みから

$$\omega \int \int d\sigma d\sigma' \delta^3(\mathbf{r}(\sigma) - \mathbf{r}(\sigma'))$$

$$\rightarrow \begin{cases} \omega \sum_{i=1}^{l_1} \sum_{j=1}^{l_2} \frac{1}{2} p_{ij} (p_{ij} - 1) & \text{(自然な極限)} \\ \omega \sum_{i=1}^{l_1} \sum_{j=1}^{l_2} (p_{ij} - 1) & \text{(最近接対間)} \end{cases}$$

上の極限を接触対 (CP) 模型、下の極限を接触面積 (CA) 模型と呼ぶことにする。何故なら、前者は、同一場所にある全ての p_{ij} のものから対をとる場合の数の和であり、後者はいま格子間隔が単位長さであるから接触部分の和で、即ち、

$$\omega \sum_{i=1}^{l_1} \sum_{j=1}^{l_2} (p_{ij} - 1) = \omega(L^2 - l_1 \cdot l_2) \quad (4)$$

であることが容易に分かる。

以上をまとめると、格子模型のハミルトニアンとして

$$\beta\mathcal{H} = \kappa L(b_1 + b_2) + \begin{cases} \omega \sum_{i=1}^{l_1} \sum_{j=1}^{l_2} \frac{1}{2} p_{ij} (p_{ij} - 1) & \text{(CP)} \\ \omega(L^2 - l_1 \cdot l_2) & \text{(CA)} \end{cases} \quad (5)$$

を得た。紙面の都合上、以下 CA 模型についてのみ考察する。

3 折り畳み転移・数値的結果

前章で格子系でのハミルトニアンが求められたので、これを解析しよう [8]。

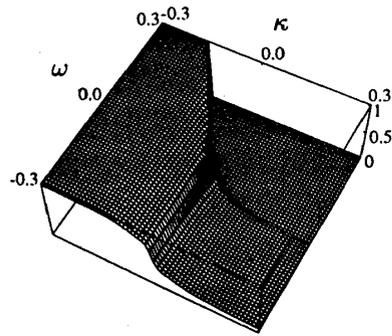


図1: 平均折れ曲がり数 $\langle b_1 + b_2 \rangle (L = 30)$

CA 模型の場合、前節で注意した様に各折り畳みの断面がランダムウォークに帰着できる事を用いて、分配関数が次のように書かれる事が分かる。

$$Z_L[\kappa, \omega] = \sum_{b_1, b_2} \sum_{l_1, l_2}^{L-1} D_L(l_1, b_1) D_L(l_2, b_2) e^{-\kappa L(b_1 + b_2) + \omega l_1 \cdot l_2} \quad (6)$$

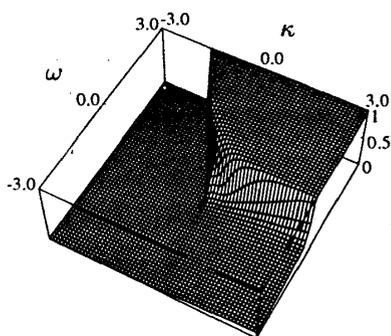
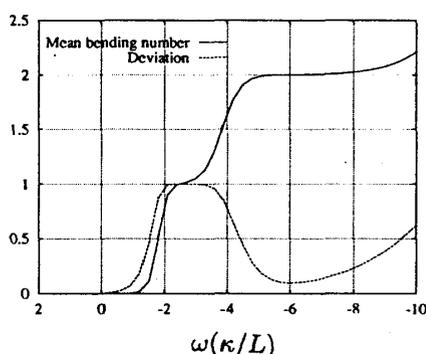
ここで、 $D(l, b)$ は L 歩ランダムウォークにおいて同一の最長到達点間の距離 l と曲った回数 b を持つ場合の数であり、また、簡単のためにエネルギーの原点を $-\omega L^2$ だけずらしてある。今の所は $D(l, b)$ の解析的な表式は得られていないが、計算機により数えあげる事は可能である [8]。

これを用いて、興味あるいくつかの物理量を「数値積分」として求める事が出来る。即ち、ある物理量 $\mathcal{O}(b_1, b_2; l_1, l_2)$ の期待値は

$$\langle \mathcal{O}(b_1, b_2; l_1, l_2) \rangle = \frac{1}{Z_L[\kappa, \omega]} \sum_{b_1, b_2} \sum_{l_1, l_2}^{L-1} D_L(l_1, b_1) D_L(l_2, b_2) \times \mathcal{O}(b_1, b_2; l_1, l_2) e^{-\kappa L(b_1 + b_2) + \omega l_1 \cdot l_2} \quad (7)$$

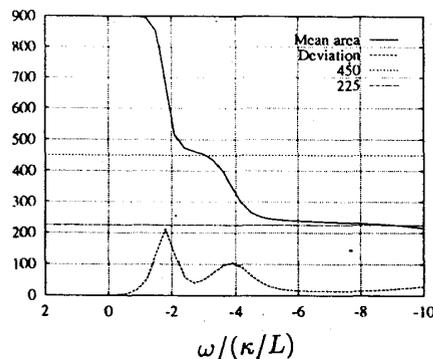
で計算される。サイズが 30×30 の場合の平均折れ曲がり数、平均面積の計算結果を示す (図1、2)。

容易に分かるのは、 $\kappa - \omega$ 平面の第一象限での完全平坦相および第三象限での完全折り畳み相であ

図 2: 平均面積 $\langle l_1 \cdot l_2 \rangle (L = 30)$ 図 3: 平均折り畳み数 ($\kappa = 0.5$, $L = 30$)

る。第二象限での相転移線は次章で述べるように一次相転移線である。第四象限を詳しく見てみよう。平均折れ曲がり数がパラメータの変化と共に階段状に変化しているのが分かる。更に詳しくみると、転移のはじめの方では、折れ曲がり数が増えると面積が半減している事が分かる (図 3、4)。

即ち、連続折り畳み転移が起こっている事が分かる。連続折り畳み転移は Abraham と Kardar [5] によって分子動力学計算によって初めて示されたがここではより簡単なモデルながら厳密な数値計算によってこれを確かめる事が出来た。結局、格子模型には完全平坦相、完全折り畳み相及び連続折り畳み転移相の少なくとも三つの相が存在する事が分かった。

図 4: 平均面積 ($\kappa = 0.5$, $L = 30$)

4 熱力学・平均場理論

前章の結果も参考にしながら Francesco と Gutter らの議論 [9] にしたがって自由エネルギーの競合という点で再考察してみよう [8]。

CA 模型では $\kappa, \omega > 0$ において平坦相、 $\kappa, \omega < 0$ において折り畳み相にある事が分かったが、ハミルトニアン (5) から、完全平坦相では $\bar{F}_{\text{flat}}/L^2 = 0$ 、完全折り畳み相では $\bar{F}_{\text{folded}}/L^2 = 2\kappa + \omega$ となると考えらる。 $\kappa < 0$, $\omega > 0$ の領域では熱力学的な安定性から実際の自由エネルギーは条件

$$\bar{F} = \min(\bar{F}_{\text{flat}}, \bar{F}_{\text{folded}}) \quad (8)$$

によって決まる。これらの間の相転移はしたがって $2\kappa + \omega = 0$ という転移線上で p 起こると予想される。また、これらはクラペイロン-クラウジウスの関係から一次相転移と予想される。

また、 $\kappa > 0$, $\omega < 0$ の剛性と引力の競合する領域での連続折り畳み転移についても、自由エネルギーの競合による簡単な議論から、 $\omega^* \simeq 2\kappa/L$ の位置で最初の折り畳みが起こること考えられる。

実際、これらは前章の数値計算の結果と一致している事が分かる (図 1-4)。

さらにルジャンドル変換の対合的關係を自己無撞着条件として平均場近似を行なうと [8]、全平均折れ曲がり数として

$$\langle b_1 + b_2 \rangle \propto L^{1/3} \quad (9)$$

のような巾依存性が分かった。とくに、CA 模型では面積の期待値 $\langle L_x L_y \rangle \simeq (2L / \langle b_1 + b_2 \rangle)^2 \propto L^{4/3}$ が予想される。

これらの指数も数値計算の結果を解析すると折れ畳み数については 0.39 ± 0.05 、面積については 1.30 ± 0.07 となって、よく一致している [8]。

5 結論及び議論

以上から、CA 模型については完全平坦相、完全折り畳み相に加えて連続折り畳み転移相という、3つの相が存在することが分かった (図5)。とくに、連続折り畳み相は Abraham と Kardar による分子動力学計算での結果と一致した。

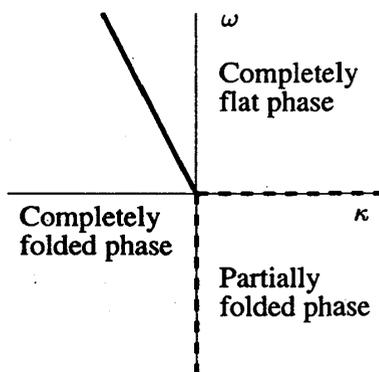


図 5: CA 模型における相図

また、パラメーター $\omega = 0$ についてはいくつかの熱力学量が厳密に [8]、また $\kappa = 0$ 、についてはエントロピーの表示が求められている [12]。

CP 模型については熱力学的考察と平均場近似により三体以上の相互作用ポテンシャルの導入が必要な事が議論されている [8]。

また、最近では三次元的な折り畳みの研究も始まっている。

以上で理論的研究を中心に述べて来たが、実験的研究 [10]-[11] については最近、連続折り畳み転移の是非等について議論されている。

共同研究者の守博士、そして和達教授はじめ研究室諸氏の有形無形の協力に感謝します。

参考文献

- [1] F. F. Abraham and D. R. Nelson, *Science* **249** 393 (1990)
- [2] F. Abraham, W. E. Rudge and M. Plischke, *Phys. Rev. Lett* **62** 1757 (1989)
- [3] D. Liu and M. Plischke, *Phys. Rev. A* **45** 7139 (1992)
- [4] G. S. Grest and I. B. Petche, *Phys. Rev. E* **50** R1737 (1994)
- [5] F. Abraham and M. Kardar, *Science* **252** 419 (1991)
- [6] F. David and E. Guitter, *Europhys. Lett.* **5** 709 (1988)
- [7] Y. Kajinaga, unpublished
- [8] S. Mori and Y. Kajinaga, *Phys. Rev. E* **53** 124 (1996)
- [9] P. Di Francesco and E. Guitter, *Phys. Rev. E* **50** 4418 (1994)
- [10] T. Hwa, E. Kokufuto and T. Tanaka, *Phys. Rev. A* **44** R2235 (1991)
- [11] M. S. Spector, E. Naranjo, S. Chiruvolu and J. A. Zasadzinski, *Phys. Rev. Lett* **73** 2867 (1994)
- [12] T. Takagi, private communications