環状高分子におけるトポロジー効果の理論

出口 哲 生

お茶の水女子大学 ☎ 112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1

(2012 年 9 月 15 日受付 ; 2012 年 10 月 22 日掲載決定)

Topological Effects of Ring Polymers in Solution

Tetsuo DEGUCHI

Ochanomizu University, 2-1-1 Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610

(Received September 15, 2012 ; Accepted October 22, 2012)

We review recent theoretical studies on topological properties of ring polymers in solution. The topology of a ring polymer corresponds to a knot type and is conserved during time evolution. As a typical topological effect we consider *topological swelling*: The mean square radius of gyration of a ring polymer in solution becomes larger than that of an ideal phantom ring polymer, which has no topological constraint, at the theta temperature of the corresponding linear polymer. Here, at the theta temperature the excluded volume of the linear polymer vanishes effectively. The expansion of the average size is a consequence of the entropic repulsive force due to the topological constraint. We show that topological swelling occurs only for ring polymers with small excluded volume. Furthermore, several topological effects predicted theoretically can now be confirmed directly by experiments in terms of synthetic ring polymers.

KEYWORDS : knots, topology, rings, polymers

1. は じ め に

本稿では、溶液中の環状高分子が示すトポロジー効果に関して説明する¹⁻³⁾。最近、環状高分子を合成する実験技術が進展し、分子量が大きくほぼ一定でさらに純度の高い環状高分子が合成可能となった⁴⁻⁶⁾。この結果、慣性半径（回転半径）など基本的で重要な物理量が実験で測定され、環状高分子の基本的物性が実験で検証されつつある。さらに様々な構造を持つ高分子が現実的に合成され、その物性の解明も興味深い⁷⁾。

溶液中の環状高分子のトポロジー効果の解明は、単独の高分子鎖だけでなく、ゲルや高分子ネットワークなど多様な高分子物質におけるトポロジー効果やさらには絡み合い効果などを理解するための基礎となることが期待される。たとえば環状 DNA のゲル電気泳動の振る舞いの理論的解明にも応用できるであろう。繰り込み群やスケールリング則など統計物理学の臨界現象の理論を応用し^{8,9)}、様々なトポロジーの高分子の物性を予測する。

そして、実験結果と比較する。

2. 結び目高分子

2.1 結び目の定義

環状高分子のトポロジーは結び目で表される。以後、3次元空間中の閉じた閉曲線のことを、結び目 (knot) とよぶ^{10,11)}。Fig. 1 (a) は自明な結び目を表し、単純な輪と同じトポロジーを持つ。Fig. 1 (b) は非自明な結び目 (nontrivial knot) の最も簡単な例を表し、三つ葉のように見えることから、三葉結び目 (trefoil knot) とよばれる。結び目を図で表すときに現れる交点数の最小値を、最小交点数 (minimal crossing number) とよぶ。最小交点数に従って結び目は分類される。三葉結び目の最小交点数は3であり、記号では 3_1 と表す。Fig. 2 に様々な結び目の例が挙げられている。最小交点数が4のとき、記号 4_1 で表される結び目は8の字結び目 (figure-eight knot) とよばれる。最小交点数5の場合、 5_1 と 5_2 の二種類が存在する。

2.2 物理における結び目の歴史

物理学における結び目の研究の歴史は案外古く、19

Fig. 1. (a) Trivial knot ; (b) Trefoil knot.

Fig. 2. Knots that can be expressed as closed 3-braids. (Fig. 5 of Y. Akutsu, T. Deguchi and M. Wadati, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 3464 (1987).)

世紀半ば頃にまでさかのぼる¹²⁾。その当時は、マクスウェルにより電磁場を記述するマクスウェル方程式が提出され、電磁波の存在が予言された頃であった。電磁波は真空を満たすエーテルの波動と考えられていた。このとき、ケルビン卿は原子の実体はエーテル中の渦糸の結び目ではないか、という仮説を提出した。もちろん、現在ではこの仮説が誤りであることは明らかである。しかし19世紀後半の当時は、この仮説に刺激され原子の分類を目的として、結び目の分類がP.G. Taitなどによって精力的に行われた。結び目の数学的研究はガウスに遡るが、TaitやLittleの研究は結び目の組織的な分類の始まりとなった。

結び目の数学が自然科学全般、すなわち、物理学、化学、および生物学に本格的に登場するのは、60年代あるいは70年代以降と比較的最近のことである。

2.3 DNAの結び目

DNAは核酸と塩基対の二重らせんで構成され、大腸菌のプラスミドなど原始的な生命体のDNAの中には、環状で閉じたものも存在する。DNAの複製過程において、DNAのトポロジを制御するトポイソメラーゼという酵素が存在する¹³⁾。J.C. Wangにより70年代に発見された。DNAが複製される際に絡み合いが生じる危険があるが、トポイソメラーゼはDNAを切断・再結合させて複雑なトポロジを単純化する作用があると考えられている。

試験管の中で環状DNAにトポイソメラーゼを作用させて、様々な結び目の環状DNAがつくられた¹⁴⁾。これらの結び目DNAはゲル電気泳動法によって結び目の種類ごとに分離された¹⁵⁾。DNAは塩基の負電荷のため全体は負に帯電する。このため電場を加えるとゲル中を泳動し、その速度は結び目DNAによってそれぞれ異なるため分離して泳動する。そして結び目DNAを結び目の種類ごとにゲルから切り出し、電子顕微鏡撮影でどの結び目であるか確認された¹⁴⁻¹⁶⁾。

このようにDNAを用いて結び目高分子がつくられ、ゲル電気泳動で分離された。結び目DNAを具体的に確認できたことは大きい。しかし、大強度の放射線や散乱光によってDNAは壊れてしまうので、散乱実験で慣性半径を詳細に測定することは難しい。このため、溶液中の結び目高分子の慣性半径という最も基本的な物理量の一つが測定されていなかった。

一方、もし共有結合で構成された高分子であれば、散乱実験の散乱体として用いることができる。このため、合成高分子で結び目をつくり、その慣性半径を測定することが期待される。

2.4 環状高分子の合成

3次元空間中のランダムウォークは容易には閉じない。原点から出発したランダムウォークは、めったに原点に戻ることはない。このことが示唆するように、線形の高分子鎖の両端を化学反応でつなぐためには、工夫が必要である。さらに、化学反応で高分子を合成する場合、同じ長さの高分子をつくることは容易でない。70年代にRoovers達によってポリスチレンの環状高分子が合成された¹⁷⁾。しかし、環状鎖の純度は必ずしも高くなく、当時の試量の中には線形高分子鎖もある程度存在していたらしい。

この状況は今やかなり改善され、分子量(長さ)がほぼ一定で大きい環状高分子が合成され、クロマトグラフィーの最新的手法によって分離され、純度の高い環状高分子が導かれた⁴⁻⁶⁾。また、環状だけでなく、オタマジャクシ型高分子など、様々な構造やトポロジをもつ高

分子も合成されている⁷⁾。異なる構造をもつ高分子から導かれる新しい物性の解明は興味深い。

3. 結び目生成確率

3.1 高分子のランダムウォーク模型

溶液中の高分子は熱揺らぎによる揺動を受け続ける。その空間形状はランダムになり、特に溶媒の温度がセータ温度の場合、ランダムウォーク (random walk) で表される。Fig. 3 は線形の高分子の概念図である。

たとえばポリエチレンは、多数のエチレン分子が共有結合したものである。エチレン分子のような重合の単位を、モノマー (monomer) とよぶ。モノマーとモノマーの結合は共有結合であるから、容易に曲がることはない。しかし、モノマーが多数個つながって構成される統計単位を考えると、モノマー同士が少しずつ曲がる結果、統計単位同士はランダムな方向に曲がることができる。この統計単位に相当する分子量を M_{stat} と表すと、全分子量 M_{tot} の線形高分子は、 $N = M_{\text{tot}}/M_{\text{stat}}$ 個の統計単位で構成される。この線形高分子は N ステップのランダムウォークに対応する。

3.2 環状高分子の模型：ランダムポリゴン

環状高分子の場合にも、統計単位の分子量 M_{stat} を用いて、分子量 M_{tot} の環状高分子の空間形状は $N = M_{\text{tot}}/M_{\text{stat}}$ 個の頂点のランダムポリゴン (random polygon, ランダム多角形) に対応する。そして N 頂点のランダムポリゴンの空間配置を多数個生成し、慣性半径など物理量の期待値を計算する。物理量の期待値はその測定値に対応すると考えられる。

辺の長さが 1 で N 個の頂点をもつランダムポリゴン (equilateral random polygon) を生成する方法を説明する。 N 個の点の中から任意に 2 点 A と B を選ぶ。 A から B へ至るポリゴンの二つの弧のうち短い方の部分を取り、線分 AB の周りにランダムに 0 から 360 度の値を一樣な確率でとり、その角度だけ回転させる。この操作を $2N$ 回繰り返すと実質的に独立な配置が導かれ、これを採用する。この方法はクランクシャフト (crankshaft) 法ともよばれる。

実は、ランダムポリゴンの作成は簡単な問題ではない。最近、4 元数を用いて空間配置が置換対称なランダムポリゴンを一樣に生成する新しい方法が、著者を含む共同研究で提案された¹⁸⁾。

3.3 Frisch-Wasserman-Delbrück の予想

Frisch と Wasserman は 60 年代初頭に、トポロジーのみに異なりほかはすべて化学的に同じ二つの分子、トポロジー異性体、の合成を提案した。そして、十分に長い高分子を合成すると必ず自明でない結び目をつくるので

Fig. 3. Random walk : a model for a linear polymer chain.

はないか、と予想した。ほぼ同じ頃、デルブリュック (Delbrück) も、DNA を複製する際には二重らせんが絡み合うことを予想し、同様な予想を与えた^{19, 20)}。

この Frisch-Wasserman-Delbrück の予想は立方格子上の自己排除体積鎖 (Self-Avoiding Walk, SAW) において、証明された^{21, 22)}。すなわち、無限に長い SAW は必ずどこかに結び目を含む、という数学的結論である。この予想は無限長の極限で証明されたが、現実の環状高分子は有限個の頂点を持つ。現実にはどの程度が結び目になるかを調べるには、シミュレーションをする必要がある。ランダムポリゴンを多数生成し、何個が結び目になるかを数える。

3.4 結び目生成確率と結び目不変量

ランダムに生成された頂点数 N のポリゴンが結び目 K と同じトポロジーを持つ確率 $P(K; N)$ を、結び目 K の生成確率、あるいは結び目確率と定義する。

すべての可能な頂点数 N のポリゴンを作成し、その空間座標から結び目図を作り、結び目不変量を計算し、どの結び目に対応するかを判定する^{23, 24)}。

計算時間の短い不変量を結び目の判定に用いることが重要である。Jones 多項式など多くの結び目多項式を直接計算すると指数関数的時間がかかる。しかし、展開係数を求めると、多項式時間で計算できる²³⁾。本研究では、基本的にはこの方法で結び目不変量を計算し、ポリゴンのトポロジーを判定している。

Fig. 4 は、一辺の長さが 1 のランダムポリゴンにおける結び目生成確率 $P(K; N)$ がグラフで示されている。

自明な結び目 (0)、三葉結び目 (3_1)、8 の字結び目 (4_1) のトポロジーをもつポリゴンが生成される確率が縦軸に示され、横軸はポリゴンの頂点数 N を表す。

適合曲線は、結び目 K に対する四つの適合変数 $N(K)$, $C(K)$, $m(K)$, $N_{\text{ini}}(K)$ を持つ次の公式で与えられる²⁴⁾。

$$P(K; N) = C(K) \left(\frac{N - N_{\text{ini}}(K)}{N(K)} \right)^{m(K)} \exp \left(- \frac{N - N_{\text{ini}}(K)}{N(K)} \right)$$

適合変数の値を調べると、 $N(K)$ は異なる結び目に対し

Fig. 4. (color online). Knot probability $P(K; N)$ for an equilateral random polygon with N vertices having a given knot type K for $K=0$ (trivial knot), 3_1 (trefoil knot) and 4_1 (figure-eight knot). Data were calculated by Y. Akita for 10^5 equilateral polygons.²⁵⁾

てほぼ同じ値が対応することがわかった。ただし値自体は模型に依存する。変数 $N_{\text{ini}}(k)$ の値は大きくない。この観察から、 $N(K)$ を N_0 と置き換えて、結び目確率に対して次の近似式もおおよそ成立する。

$$P(K; N) = C(K) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{m(K)} \exp \left(- \frac{N}{N_0} \right)$$

結び目確率 $P(K; N)$ の対数をとると、上式は $\log P(K; N)$ の N に関する漸近展開に対応する。指数 $m(K)$ はスケリングの振る舞いを特徴付ける。

変数 N_0 はトポロジー効果のスケールを表すと解釈できる。変数 N_0 をトポロジー効果の特性長とよぶ²⁴⁾。

Fig. 5 のような複合結び目に対する結び目確率を調べると、4 変数公式は良い適合曲線を導く (Fig. 6)。

4. トポロジー的膨潤

4.1 高分子の慣性半径 (回転半径)

慣性半径の二乗平均値は、高分子の統計力学で最も重要な物理量の一つである^{8,9)}。 N 頂点のランダムポリゴンの慣性半径 R_g の二乗平均値は、次で定められる。

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum \langle (r_j - r_c)^2 \rangle$$

ここでベクトル r_j はポリゴンの j 番目の頂点の位置ベクトル、 r_c は重心の位置ベクトルである。和 $\sum$ は $j=1$ から N までとる。同様に、結び目 K を持つポリゴンの慣性半径の二乗平均値は、次のように定義される。

$$\langle R_{g,K}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum \langle (r_j - r_c)^2 \rangle_K$$

ここで記号 $\langle A \rangle_K$ は、結び目 K をもつポリゴンすべてに

Fig. 5. A composite knot of two trefoil knots.

Fig. 6. (color online). Knot probability $P(K; N)$ for an equilateral random polygon with N vertices having a knot type K for $K=3_1$ (trefoil knot), $3_1 \# 3_1$ (composite of two trefoils) and $3_1 \# 3_1 \# 3_1$ (composite of three trefoils). Data were for 10^5 equilateral polygons.²⁵⁾

関する物理量 A の平均を表す。

4.2 トポロジー的エントロピー力による拡大

高分子溶液中の高分子鎖のランダムな形状は、セータ温度という特殊な温度のとき、ランダムウォークで表される。一方、セータ温度でない温度の場合、良溶媒中の高分子鎖の空間配置は SAW で表される。辺の長さが 1 で頂点数 N のランダムポリゴンをつくり、結び目不変量を計算してその結び目を調べた。すると、トポロジー的拘束条件下では、 N が十分大きい場合、慣性半径はトポロジーを一定に制限しない場合 ($K=\text{all}$ の場合) に比べて増大することがわかった。この現象をトポロジー的膨潤 (topological swelling, topological expansion) とよぶ²⁶⁾。

この結果は興味深く、多くの理論的研究が行われた。物理的には、トポロジー的拘束条件から導かれるエントロピー力が斥力でセグメント同士が反発して拡大する、と解釈できる。さらに驚くべきことに、最近、環状の合成高分子の実験によって実証された²⁷⁾。

4.3 トポロジー的膨張は細い SAW に顕著

排除体積をもつ環状高分子の統計力学的模型を、Self-

Fig. 7. (color online). Mean square radius of gyration for equilateral random polygons of N vertices with fixed knot type : $K=0_1$ (trivial knot), 3_1 (trefoil knot), and 0 (no topological constraint).²⁵⁾ Under no topological constraint, all knot can appear. We denote this case by “all”.

Fig. 8. Ratio of the mean square radii of gyration : $\langle R_{g,K}^2 \rangle / \langle R_{g,\text{all}}^2 \rangle$ with $K=3_1$ (trefoil knot)(Fig. 5 of Ref. 26). Here, “all” denotes no topological constraint.

Avoiding Polygon (SAP) とよぶ。一定の結び目を持つ SAP の慣性半径の二乗平均値をシミュレーションで求めたところ、排除体積が小さい場合にトポロジー的膨潤が現れ、排除体積が大きくなるとトポロジー効果は消失することがわかった (Fig. 8)。

半径 r_d で長さ 1 の円筒セグメントが連結してつくられる環状高分子模型を考える。半径は排除体積変数である。この模型の結び目確率の特性長は、半径 r_d の指数関数で与えられる²⁸⁾。

$$N_0(r_d) = \text{Const.} \exp(c r_d)$$

この結果、円筒の半径が大きくなるとトポロジー効果の特性長は大きくなる。頂点数 N が特性長よりも小さいと、ランダムポリゴンをつくってもトポロジー効果は見

Fig. 9. Region of topological effects being active,²⁶⁾ for SAP consisting of N cylindrical segments with radius r and unit length : $N > N_0(r)$ and $N < 1/r^2$. Here, $N = 1/r^2$ (bold curve), and $N = N_0(r)$ (dotted curve). (Fig. 7 of Ref. 26).

えないと考えられる。長さ 1 で半径 r の円筒が連なる環状高分子模型において、トポロジー効果が出現するのは $N > N(r)$ の場合である。

一方、半径 r の円筒セグメントの排除体積は πr^2 である。摂動論的に見ると、排除体積効果が有効なのは、円筒セグメントの連なる環状高分子全体の排除体積 $N\pi r^2$ が 1 以上の大きさになる場合である。

半径 r_d の円筒セグメントの環状高分子鎖において、 $N > N_0(r_d)$ でかつ $N < 1/r_d^2$ の領域でトポロジー効果が見れると考えられる。Fig. 9 では、実線や点線よりも下の領域で、トポロジー的膨張が出現する。

このように、トポロジー効果の現象論的理論を用いて、Fig. 8 の結果を説明することができた。

5. 結 論

溶液中の環状高分子のトポロジー効果の基本的な側面に関する理論研究を紹介した。これらの研究は数年前まではやや現実離れの感があったが、今では現実的に環状高分子を用いた実験で検証することが可能となった。物質科学の進歩により、理論も実験もトポロジー効果の研究が今後さらに発展することを期待したい。

文 献

- 1) E. Orlandini and S.G. Whittington : Rev. Mod. Phys. **79**, 611 (2007).
- 2) T. Deguchi and K. Tsurusaki : to appear in “Topological Polymer Chemistry/Progress in cyclic polymers : syntheses, properties and functions”, ed. by Y. Tezuka, to be published by World Scientific Publishing.
- 3) “Statistical physics and topology of polymers with ramifications to structure and function of DNA and proteins”, eds. by T. Deguchi *et al.*, Prog. Theor. Phys.

- Suppl. **191**, (2011).
- 4) C.W. Bielawski, D. Benitez and R.H. Grubbs : Science **297**, 2041 (2002).
 - 5) D. Cho, K. Masuoka, K. Koguchi, T. Asari, D. Kawaguchi, A. Takano and Y. Matsushita : Polym. J. **37**, 506 (2005).
 - 6) A. Takano, Y. Kushida, K. Aoki, K. Masuoka, K. Hayashida, D. Cho, D. Kawaguchi and Y. Matsushita : Macromolecules **40**, 679 (2007).
 - 7) T. Yamamoto and Y. Tezuka : Polym. Chem. **2**, 1930 (2011).
 - 8) P.G. de Gennes : "Scaling Concepts in Polymer Physics" (Cornell Univ. Press, Ithaca and New York, 1979).
 - 9) M. Doi and S.F. Edwards : "The Theory of Polymer Dynamics" (Clarendon Press, Oxford, 1986).
 - 10) D. Rolfen : "Knots and Links" (Publish or Perish, Wilmington DE, 1976).
 - 11) K. Murasugi and B. Kurpita : "Knot Theory and Its Applications" (Birkhaeuser, Boston, 1996).
 - 12) レンゾ・リカ, ミッチェル・バーガー : パリテイ **12**, 20 (1997).
 - 13) A.D. Bates and A. Maxwell : "DNA Topology" (Oxford Univ. Press, 2005).
 - 14) M.A. Krasnow, A. Stasiak, S.J. Spengler, F. Dean, T. Koller and N.R. Cozzarelli : Nature **304**, 559 (1983).
 - 15) F.B. Dean, A. Stasiak, T. Koller and N.R. Cozzarelli : J. Biol. Chem. **260**, 4975 (1985).
 - 16) K. Shishido, N. Komiyama and S. Ikawa : J. Mol. Biol. **193**, 215 (1987).
 - 17) J.R. Roovers and P.M. Toporowski : Macromolecules **16**, 843 (1983).
 - 18) J. Cantarella, T. Deguchi and C. Shonkwiler : Probability Theory of Random Polygons from the Quaternionic Viewpoint, arXiv : 1206.3161, to appear in Communications on Pure and Applied Mathematics.
 - 19) H.L. Frisch and E. Wasserman : J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3789 (1961).
 - 20) M. Delbrück : in "Mathematical Problems in the Biological Sciences", ed. by R.E. Bellman, Proc. Symp. Appl. Math. **14**, 55 (1962).
 - 21) D.W. Sumners and S. Whittington : J. Phys. A : Math. Gen. **21**, 1689 (1988).
 - 22) N. Pippenger : Discrete Appl. Math. **25**, 273 (1989).
 - 23) T. Deguchi and K. Tsurusaki : Phys. Lett. A **174**, 29 (1993).
 - 24) T. Deguchi and K. Tsurusaki : Phys. Rev. E **55**, 6245 (1997).
 - 25) Y. Akita : Master Thesis, Ochanomizu University (2010) (in Japanese).
 - 26) M.K. Shimamura and T. Deguchi : Phys. Rev. E **65**, 051802 (2002).
 - 27) A. Takano, Y. Ohta, K. Masuoka, K. Matsubara, T. Nakano, A. Hieno, M. Itakura, K. Takahashi, S. Kinugasa, D. Kawaguchi, Y. Takahashi and Y. Matsushita : Macromolecules **45**, 369 (2012).
 - 28) M.K. Shimamura and T. Deguchi : Phys. Lett. A **274**, 184 (2000).