

# 研究報告書

## 「揺らぐ結び目構造の数理」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 坂上 貴洋

### 1. 研究のねらい

日常生活において、「紐」を「結ぶ」ということは意外なほど数多く経験する。紐は、クシャクシャとすれば、容易に絡まり合い、また、両端を結べば、「結び目構造」が固定される。紐を切断することなく、異なる結び目不変量を持つ構造間の行き来をすることは出来ない。結び目理論は、三次元空間中の紐状物体の絡まり合いの記述を中心に、他の様々な科学分野との関連を深め合いながら発展してきた。

同様なことは、ミクロスケールでも存在し、私たちの細胞内の DNA やタンパク質の構造や機能においても結び目に起因するトポロジーの効果は極めて重要であると考えられている。日常生活で目にするマクロな結び目と、生体高分子にみられるミクロな結び目との大きな差異は、「揺らぎ」にある。即ち、生体高分子は、与えられたトポロジー一定の拘束条件下で大きく揺らいであり、その統計的な構造は機能と直結する。結び目理論のみでは、このミクロな結び目の振る舞いの記述は不可能であるのはほぼ自明であるが、これに加え、確率論、弾性論、統計物理学、高分子科学を含めた分野融合的視点から捉えることにより大きな可能性が広がってくる。

数理科学としての高分子物理の主要な課題は、この揺らいだ紐状分子の定量的な記述と、そこから導かれる機能の予言であるが、トポロジー効果については、その取り扱いの難しさのため、未解決問題が山積みである。現状では、環状鎖の空間構造、動的性質を統一的に扱える理論的枠組みは皆無であるといっても過言ではなく、環状高分子の振る舞いについて、理論サイドからは網羅的なシミュレーションによる手探りの研究が主流である。このような中、本研究では、トポロジー的相互作用に起因する長さスケールを同定し、環状高分子鎖の空間階層構造を数理的に記述する枠組みを構築することを目指した。より長期的には、構築した枠組みと数学における結び目理論との関連を追及することにより、環状高分子鎖の自然な記述法を提案し、高分子科学や生命科学における結び目が関連する諸問題の飛躍的發展を目指している。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

長い鎖状分子は、熱揺らぎの中で様々な空間形態(コンフォメーション)をとり、その様子はランダムウォークのモデルにより表現される。その数理的記述は、ゴム弾性をはじめとする高分子性物質のユニークな物性を理解する上で本質的に重要である。そのような視点から見たとき、両端の閉じた鎖、即ち、環状鎖の特徴は如何なるものであろうか。言うまでもなく、線形鎖と環状鎖の違いは、「端」の有無にある。この化学構造上の微小な差異は、環状鎖の空間形態に二種類のグローバルな拘束を課す。一つは、原点に帰ってくるということに由来する拘

束であり、その効果は従来からよく知られていた。これに対し、もう一つの拘束は、鎖が交差出来ないことにより生ずる。鎖の非交差性のために、一旦形成された環状鎖のトポロジーは揺らぎの中で不変に保たれるのである。揺らぐ結び目のマクロな(熱力学的)性質を求める正統な手段は、バネ・ビーズ模型のようなマイクロなモデルから出発して分配関数を計算することであろう。しかし、これを厳密に実行するのは、現段階では原理的に不可能であり、また、近似評価を行うにも、様々な技術的困難が伴う。この困難の要因は、上に挙げた「トポロジー不変」の拘束条件にある。

本研究では、マイクロとマクロの中間領域にあたる「メソスケール」における記述に主眼を置いた。トポロジー不変の拘束条件により出現する特徴的長さ(トポロジー長)を基に、メソスケールでの現象論を構築し、そこから系のマクロな性質を記述することを目指した。トポロジーの効果が重要となる系は数多くあるが、特に、(I) 二次元の孤立環状鎖、(II) 細管中での結び目の局在、(III) 濃厚環状鎖溶液の三つの具体的な系について研究を行った。それぞれの系において、トポロジー長の数理的表現を導出し、トポロジーの効果がどのように系の大局的な振る舞いを支配しているのかを明らかにした。

また、上記とは少し違った観点から、「トポロジー不変」の拘束条件の数学的表現についての研究にも着手した。ここでは、結び目不変量の一つである「彩色数」を求める確率的アルゴリズムを提案し、計算複雑性の視点から議論を行った。

## (2) 詳細

### (I) 「二次元の孤立環状鎖の統計則」

揺らぐ結び目構造の研究という文脈に於いて、二次元系での環状高分子鎖は特殊な位置を占める。三次元では、トポロジカルに異なる無数の結び目構造が存在するのに対し、二次元では、自明な結び目しか存在しない。そのため、トポロジカルな拘束は、軌道の非交差性の条件と等価となる。その理解は、二次元に於ける原点回帰の self-avoiding walk の問題としての理論的興味のみならず、実用的には、原子間力顕微鏡や電子顕微鏡を用いた環状高分子鎖の一分子イメージングの問題に直結する。

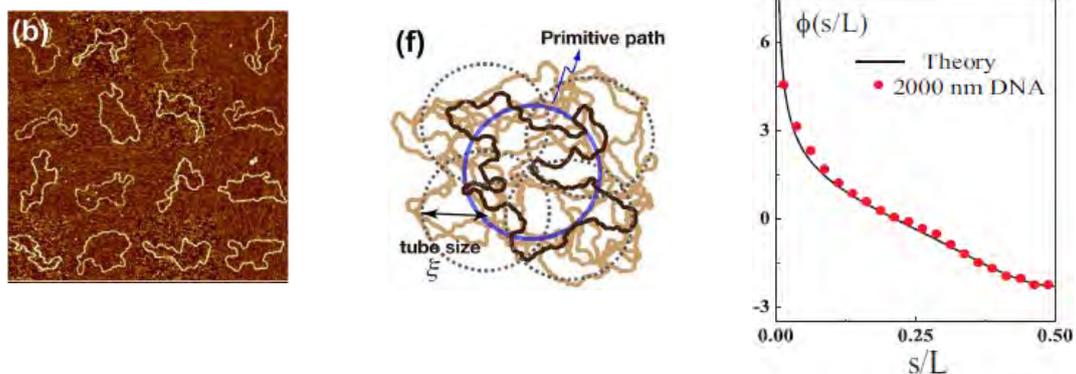


図 1、(左) 基板上に吸着した環状 DNA (pSH1 plasmid: 全長 2016nm) の原子間力顕微鏡像。(中) 鎖が交差できないことによるトポロジー長(tube size)の概念図。(右) 環状鎖のボンド相関関数。(Europhys. Lett. Vol. 91, 68002:1-6 (2010)より)

近年、原子間力顕微鏡を用いた環状 DNA の詳細な統計構造解析から、これまで未知であった鎖に沿った長距離の方向相関の存在が報告された(Phys. Rev. Lett., vol. 101, 148103 (2008) )。本研究では、この長距離相関の原因が鎖の非交差性にあることを見だし、それを定量的に記述する理論を構築した。非交差性によるトポロジカルな拘束条件を、幾何学(空間)的な拘束条件に読み替えることにより、この系の大局的振る舞いを支配するトポロジー長を同定し、それを基にした長波長揺らぎの数理的記述法を確立した(図 1 参照)。

## (II)「細管中での結び目の局在」

微小空間中での高分子鎖の性質は様々な観点から興味深い。例えば、ゲノム DNA を直径数百ナノメートル程度の細管の中に閉じ込めると、DNA は管の軸方向に伸張し、準一次元的な振る舞い(図 2 左)を見せるが、その制御は近年のナノバイオロジー技術における主要なテーマの一つである。

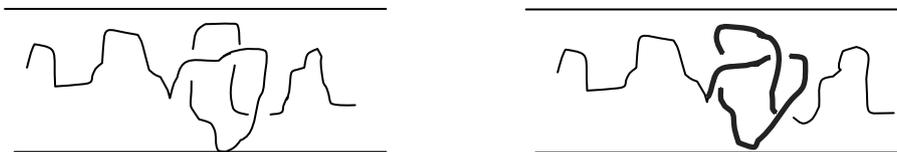


図 2、細管中に閉じ込められた DNA の模式図。右図で、太線の部分は絡まっている。

細管中で DNA を操作していると、しばしば DNA がもつれて分子内で絡まり合いが生じることがある(図 2 右)。これは、数学的に厳密な意味での結び目ではないが、一方で、直感的には、図 2 の左と右の状態間の相違は明らかに認識される。本研究では、この両者を定量的に区別する方法を導入し、図 2 右のような「直感的結び目」の安定性について議論を行った。特に注目したのが、「分子鎖全体のどの程度の部分が結び目部分の形成に参与しているか？」という、結び目構造の局在性の問題である。この問いに対して、結び目形成に伴うセグメント濃度上昇(混雑効果)によるエントロピー効果のために、結び目の大きさは、鎖長には依存せずに、細管の直径のみにより決まるサイズに強く局在することを理論的に明らかにし、系統的な数値シミュレーションにより検証を行った。その他、細管中での結び目のサイズ揺らぎを記述する分布関数や、結び目がほどけるときの動的過程についての議論を行い、擬一次元中での揺らぐ結び目の振る舞いを記述する基礎的理論を構築した。

## (III)「濃厚環状鎖溶液の統計力学」

線形鎖と環状鎖の差異が最も顕著に現れるのは濃厚溶液であると考えられる。線形鎖の濃厚溶液では、ある一本の鎖に着目すると、それを取り囲む周りの鎖と激しく絡まり合っていて、その空間形態は、排除体積効果の遮蔽のために理想鎖とほぼ同様となることはよく知られている。これに対し、どれもが他の分子と絡み合い(link)の無いような環状鎖の濃厚溶液の性質は、これまでほとんど知られておらず、高分子科学における最難問の一つとされてきた。

本研究では、他の環状鎖と絡まり合わないというトポロジカルな拘束を、実効的な排除体積効果として取り扱う手法を提唱し、メソスケールでの現象論的理論を構築した。これにより、環状鎖のサイズの分子量依存性スケーリング則をはじめとした、これまで、実験、数値シミュレーションにより経験的に知られてきた様々な結果を統一的な視点から捉えることが可能となっ

た。さらに、濃厚環状鎖溶液の統計則と、柔らかな物体のパッキング問題との関連、類似性を見抜き、そこから、トポロジー長の幾何学的な解釈を提案した(図 3)。

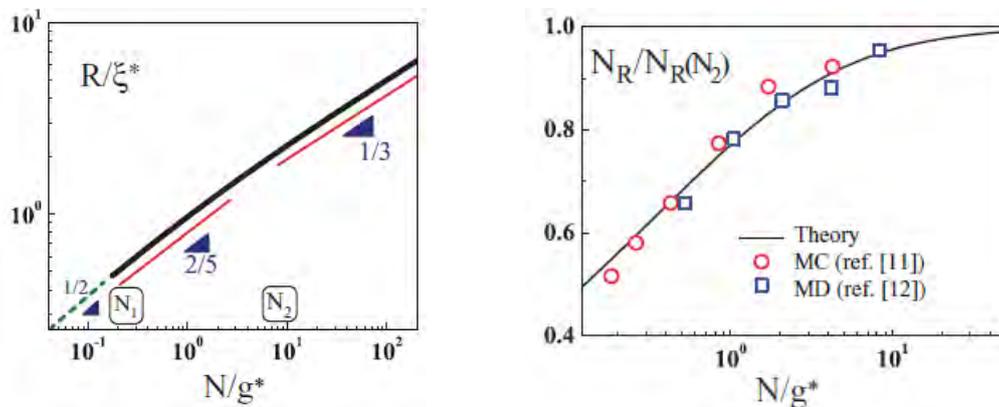


図 3、濃厚環状鎖溶液中での着目環状鎖の空間サイズ(左)と隣接リング数(右)の分子量依存性。(Phys. Rev. E, vol. 85, 021806 (2012)より)

### 3. 今後の展開

- 濃厚環状鎖溶液に関連する諸問題への展開

研究期間中に構築した理論的枠組みを基に、濃厚な環状鎖溶液における様々な未解決問題に取り組んでいきたい。具体例として、高分子混合溶液の相溶性に対するトポロジーの効果、濃厚環状鎖溶液のレオロジー、環状高分子の薄膜物性などが挙げられる。どれも基礎科学的な興味のみならず、トポロジー効果による新規物性発現の可能性を持つ工業的にも重要な課題である。また、濃厚環状鎖溶液の統計物理学は、染色体の高次構造と密接な関係があることが明らかになりつつある。紐上分子のパッキングにおけるトポロジーという視点から、染色体の構造、機能という生命現象の根幹に関わる問題にアプローチしていきたいと考えている。

- 一分子系における諸問題への展開

希薄溶液中の一分子のみに注目した場合も、多くの問題が残されている。研究期間中には、基盤上(二次元)での環状高分子鎖の定量的記述に成功したが、三次元中の環状高分子鎖の振る舞いについても、トポロジー長を同定し、同様なレベルでの理解を得たいと考えている。また、揺らぐ結び目構造の拘束空間中での振る舞いや、外場への動的応答についても、本研究で得られた成果を更に発展させ、取り組んでいきたい。ここには、微小チャネル中での生体高分子鎖の操作や、電気泳動による DNA 結び目の分離など、ナノバイオロジー分野と関連する多くの重要課題がある。

### 4. 自己評価

濃厚環状鎖溶液を取り扱う現象論の構築は、今後の発展性も含めて、本さがけ研究の中で得られた最も大きな成果である。振り返ってみると、これは、当初の研究計画には入っていなかったが、環状鎖におけるトポロジー効果についての勉強を進めていくうちに、自然と研究対象となっていった。このような古典的な難問にじっくり取り組むことが出来たのも、さがけと

いう場があったからこそであると思われる。結果として、研究の大目標であった環状鎖の系におけるトポロジー効果の理解を大きく進展させることが出来た。その一方で、具体的な項目として当初予定していたテーマのうち、期待通りの成果を上げられなかったものや、まだ、未着手のままであるものもある。これらは、今後の課題である。

## 5. 研究総括の見解

トポロジー的拘束のある高分子系に対するメソスケールでの現象論の構築を目指したことはさきがけの課題としてふさわしく、一定の成果を収めたことは高く評価できる。具体的には環状鎖の空間形態に課される二種類のグローバルな拘束：一つは、原点に帰ってくるということに由来する拘束であり、もう一つの拘束は、鎖が交差出来ないことから来る。この一旦形成された環状鎖のトポロジーは揺らぎの中で不変に保たれる。坂上氏はトポロジー不変の拘束条件により出現する特徴的長さ(トポロジー長)を基に、メソスケールでの現象論を構築し、そこから系のマクロな性質を記述することを目指した。特に、(I) 二次元の孤立環状鎖、(II) 細管中での結び目の局在、(III) 濃厚環状鎖溶液の三つの具体的な系について研究を行った。それぞれの系において、トポロジー長の数理的表現を導出し、トポロジーの効果がどのように系の大局的な振る舞いを支配しているのかを明らかにした成果は大きい。また、これらとは少し違った観点から、「トポロジー不変」の拘束条件の数学的表現についての研究にも着手し、結び目不変量の一つである「彩色数」を求める確率的アルゴリズムを提案し、計算複雑性の視点から議論を行った。この方面への今後の発展も期待できる。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. T. Sakaue, "Ring Polymers in Melts and Solutions: Scaling and Crossover", Phys. Rev. Lett. 106, 167802:1-4 (2011).   |
| 2. T. Sakaue, "Statistics and geometrical picture of ring polymer melts and solutions", Phys. Rev. E, 85, 021806:1-11 (2012).                                 |
| 3. T. Sakaue, G. Witz, G. Dietler and H. Wada, "Universal bond correlation function for two-dimensional polymer rings", Europhys. Lett. 91, 68002:1-6 (2010). |
| 4. C.H. Nakajima and T. Sakaue, "Computing a Knot Invariant as a Constraint Satisfaction Problem", J. Phys. Soc. Jpn. 81, 035001:1-2 (2012).                  |
| 5. C.H. Nakajima and T. Sakaue, "Localization and size distribution of a polymer knot confined in a channel", Soft Matter, in press                           |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 主要な学会発表

- 1, "Fluctuating Ring and Knot"

Lecture Series in Physics of Self-organization Bio/Nano Systems, POSTECH, Korea, (2011/2/1).

2, “Ring Polymers in Melts and Solutions”, 第一回ソフトマター研究会, (2011/8/4).

3, 「拘束下の高分子鎖:幾何学、力学、トポロジーの効果」、日本物理学会 2011年秋季大会、(2011/9/22).

4, “Statistics and geometrical picture of ring polymer melts”, Regional Bio-Soft Matter Workshop-2011: Non-equilibrium Statistical Physics in Bio-Soft Systems, Taipei, Taiwan, (2011/10/29).

#### 受賞

・第 5 回日本物理学会若手奨励賞

・平成 24 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞