

環状高分子のトポロジーの効果

(お茶の水女子大学) 出口 哲生

【はじめに】

環状高分子は、線形高分子鎖の両端が結合してつくられる高分子である。環状化の際にそのトポロジーが決定され、熱揺らぎで変化せず一定に保存される。環状高分子のトポロジーは結び目で表わされ、数多くのトポロジー異性体の存在が予想される。この数年間の理論的研究により、環状高分子の慣性半径（回転半径）の重合度依存性など基本的な物性が調べられた。結び目不変量を用いたシミュレーション等の結果である。一方、最近の実験研究の発展[1]により、理論の検証（確認あるいは否定）が可能となり、現在、実験と理論の比較が重要である。本講演では、結び目確率を説明し、浸透圧異常などマクロなトポロジー効果の例を述べ、シータ溶媒中の環状鎖の異常なスケーリング的振る舞いの理論的予想を解説する。

希薄溶液中の環状高分子を同じ重合度の線形高分子と比較すると、その一次構造は末端間結合の有無を除いて同じである。しかしこの唯一の相違点のために基本的物性が変化し、そのことが学問的に興味深い。このことは高分子のトポロジー効果の重要性を示唆し、将来、高分子物性の改良等に役立つ可能性が考えられる。

理想鎖の場合（ Θ 溶媒）、環状高分子の慣性半径（＝慣性半径の二乗平均値の平方根）は線形高分子の慣性半径の $1/\sqrt{2}$ である。これはトポロジーを区別しない場合の値で、自明な結び目（ゴム輪と同じトポロジー）の環状高分子の慣性半径は、トポロジー一定の条件を課さずに平均した場合と比較して増大し、例えば 1.1 倍になる。M.K. Shimamura 他 J.Phys. A(2002) はスケーリング則 $R^2=AN^{2m}$ の振幅 A が増大し指数 m は 0.5 と解釈したが、A.Yu. Grosberg 他 PNAS(2004)は排除体積鎖と同じ指数 0.6 が導かれると解釈した。すなわち、異常なスケーリング的振る舞いである。頂点数 3000 程度までシミュレーションが行われ、この予想と矛盾しない。しかし、指数を決定するには頂点数 3000 は十分大きいとは言えない。

解説大腸菌のプラスミドのDNAなど、環状のDNAは天然に存在する。環状DNAの結び目は80年代初頭から研究され、ゲル中の電気泳動で結び目を分離し、電子顕微鏡その他で目視により結び目の種類が判定された。最近では、蛍光物質を用いて環状DNAの移動を追跡し、拡散定数が実験で測定された。しかし、DNAで散乱実験を行うことは容易でなく、環状DNAの重合度依存性は調べられていない。一方、環状高分子の合成は従来非常に難しいことが知られている。ところが最近、名古屋大学松下研究室の研究により、分子量が大きく分散が小さい環状高分子鎖が豊富に合成された[1]。この結果、理論上の本質的な疑問を解決する可能性が生まれた。今のところ、異常なスケーリング的振る舞いを肯定する実験は知られていない。今後の研究が非常に興味深い。

【結果と考察】

慣性半径の値は漸近的振る舞いも含めて、分子間ポテンシャルに大きく依存する可能性がある。（金枝直子・出口のポスターを参照）ただしこの新観察は繰り込み群に基づく従来の常識に大きく反しており、詳細かつ慎重な数値的検証が必要である。また、異常なスケーリング的振る舞いもまだ否定されたわけではない。むしろ、これを観察するにはDNAなど worm-like chain 模型で記述される系の方がふさわしいという可能性も考えられる。

【参考文献】 [1] 高野敦志、第1回領域研究会での講演（2007年6月）