



Title	環状鎖メルトへの線状鎖の少量添加の租視化MDシミュレーション
Author(s)	上原, 恵理香
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2021, 11, p. 69-73
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/87678
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

環状鎖メルトへの線状鎖の少量添加の粗視化 MD シミュレーション

上原 恵理香

お茶の水女子大学 ソフトマター教育研究センター

1. 背景

高分子はモノマーと呼ばれる小分子を数十から数万重合させた長く柔軟な分子であり、溶液中では熱運動によってランダムに折れ曲がり、互いに絡み合う。数学的には自分自身と絡まりあった折れ線や曲線を結び目 (knot)、ほかの曲線と絡まりあったものを絡み目 (link、図 1) という。すでに 1983 年には環状 DNA に結び目が生じることが実験によって確認されており[1]、また長い高分子鎖には必ず結び目が生じることランダムウォークを用いた数値計算によって示している[2]。

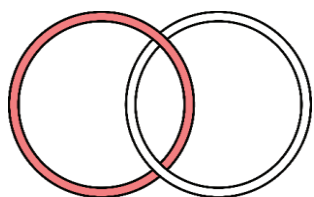


図 1：シンプルな絡み目の一つ Hopf link。

絡み合いは高分子鎖の移動を制限し、とりうる立体配置の状態数を減少させる[3]。これは環状鎖同士が図 1 のような絡み目を作っているとき、2 つの環状鎖の重心が慣性半径の 5 倍以上離れているような配置は確率的にほとんど実現しないということである[4]。その結果、絡まり合った高分子鎖を離そうとするときにはエントロピックな力が引力として生じ抵抗する。

絡み合いは粘性などレオロジカルな高分子の性質に影響を及ぼすが、その起こりやすさは溶媒との相互作用の強さ、高分子の重合度、そして線・環・投げ縄など高分子の構造にも左右される。環状高分子は絡み合いが起こらず、粘性が低くなることが理論的に予測されている[5]。実際にポリスチレンを使った実験では、環状鎖は同じ重合度の線状鎖よりも粘性が低くなるようである[6]。一方、十分に長い環状

高分子の系では、輪の中に輪が入り込む貫入が起こりうることもシミュレーションによって指摘されている[7]。投げ縄型の高分子鎖のシミュレーションで、線状部分と環状部分が絡み合っていることを示した研究も存在する[8]。また、構造の異なる高分子を混合すると、混合比によって絡み合いの起こる割合などが変化し、レオロジカルな特性が変化することが見込まれる。著者が参加する CREST 研究課題[9]においても線状鎖濃厚系に環状鎖を少量添加した系の研究が実験と理論の双方で進められている。一方、環状鎖に少量の線状鎖を添加した系（環状鎖リッチな系）においてもレオロジカルな特性が変化することが見込まれるが、濃厚系の数値計算は大規模計算となることからあつて詳細は未だ調べられていない。

数学的には、線状高分子の絡み合いは環状高分子のようには定義できない。トポロジーの考え方では有限回の連続変形によって互いに移り変わることでできる配置を同じとみなすので、線状鎖は常に絡み合い無し（自明）である。しかし、十分に長い間引き離すことができないのであれば相互に運動を制限しているはずである。線状鎖の絡み合いをトポロジーを使って分類したシミュレーションには、ガラス状態の線状鎖の解析に絡み数を用いたもの[10]、アレクサンダー多項式量を用いて絡まった状態の線状鎖を伸長したもの[11]などがある。

2. 目的・意義

環状鎖と線状鎖の混合系のモノマーの三次元座標を MD 計算によって作成し、トポロジーを使って絡み合い状態の時間発展を観測する。絡み合いの起こる頻度や絡み合いの持続する時間、合わせて分子鎖の広がりなどの基本的な物性量の絡み合いとの関連を調べる。

3. シミュレーションの手順

3.1 LAMMPS による線-環混合系の配置の作成

環状鎖メルトに 0、5、10、20%の線状鎖を添加した場合の分子動力的シミュレーションを行う。OCTOPUS にインストールされている LAMMPS を使い、320 個のモノマーからなる Kremer-Grest 鎖を 140 本持つ系の疎視化分子動力学計算を行った。

$$U(R) = -0.5KR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] + 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} + \epsilon$$

式 1 : Kremer-Grest 模型のモノマーが持つポテンシャル。各パラメータは $K=30$ 、 $R_0=1.5$ 、 $\epsilon=1$ 、 $\sigma=1$ としており、ボンド長の二乗平均はおよそ 0.93 になる。

初期配置は、結び目を持たない環状鎖 (trivial knot) 140 本を数密度が 0.85 となるように各辺の長さ約 37.5 の立方体状の周期境界条件の箱に配置したものを用いる。線状鎖が 5%混入した系は、ランダムに選んだ 7 本の環状鎖のボンドをそれぞれ一か所で切断して線状鎖に変え、 10^9 MD steps の緩和計算を実施して作成する。同様にして 10%・20%の系も作成する。 10^8 MD steps 毎にスナップショットを記録して環状-線状鎖の比率による物性量の変化、および絡み合いの有無による変化を追った。また、 5×10^5 MD steps の短間隔でスナップショットを出力し、一度線-環の間に生じた絡み合いがどれほどの時間で解消されるか (絡み合いの持続時間) を計算した。

3.2 絡み合いの判定

絡み数は絡み目のトポロジカル不変量である。絡み数の定義は Gauss によって

$$Lk(L_1, L_2) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{(\vec{r}_2(s) - \vec{r}_1(t))}{|\vec{r}_2(s) - \vec{r}_1(t)|^3} \cdot d\vec{r}_1 \times d\vec{r}_2$$

式 2 : 絡み数の積分を用いた定義

と積分を用いて定義されている (1833)。 $\vec{r}_1(s)$ 、 $\vec{r}_2(t)$ はそれぞれ二本の曲線の媒介変数表示で、MD シミュレーションではモノマー間のボンドの三次元座標に相当する。絡み数の正負は分子鎖の上をどちら向きに進むかによるので本研究のように一様な環状鎖では考慮しなくてもよいが、DNA やタンパク質、ジブロックコポリマーのように頭尾の区別がある分子ではこのとおりではない。絡み数は直感的には、一方の曲線の周りをもう一方の曲線が何周巻いている

かを表す整数値である。たとえば Hopf link (図 1) であれば ± 1 、ソロモンの結び目であれば ± 2 になる。絡み数には定義の仕方がいくつかあり、積分のほか射影図の交差の和を 2 で割ったもの、片方の閉曲線がつくるザイフェルト曲面をもう片方の閉曲線が何回貫いているかで定義するものなどがある。

以上の計算は環状高分子のモノマーの座標列に相当する閉じた折れ線の座標列に定義されたものであるが、線状鎖に相当する開いた折れ線にも天下りに絡み数を計算することが出来る。開いた曲線はトポロジカルには自明なため、計算されたものはトポロジカル不変量ではない。しかし、積分を用いて計算した絡み数と、交点の和を射影の方向で平均した絡み数は等しいであることを事前に確認している。以後、本研究では絡み数を積分を用いて計算した。

4. 結果

以下では、絡み数 Lk の絶対値が 0.8 を超えるペアを絡み合っていると見なす。

4.1 分子鎖の静的な統計物理量

慣性半径

分子鎖の形状 (カッコ内は線状鎖の混合比)	慣性半径の二乗平均 (カッコ内はサンプル数)
linear(5%)	$101.096 \pm 5.533(77)$
ring(5%)	$36.2131 \pm 0.285(1463)$
linear(10%)	$90.9139 \pm 3.915(154)$
ring(10%)	$36.7961 \pm 0.321(1386)$
linear(20%)	$95.6513 \pm 3.111(308)$
ring(20%)	$37.2443 \pm 0.3203(1232)$

線状鎖はサンプルが少ないため正確な値ではないが、慣性半径の二乗平均はおよそ 95 程度になった。理想鎖で線状鎖の慣性半径の二乗平均は環状鎖の 2 倍になり、また結び目の無い環状鎖は膨張するので線状鎖は相対的に 2 倍よりも小さくなるが、線-環混合系では線状鎖の慣性半径の二乗平均は環状鎖の 2.7 倍ほどと大きい。慣性半径に対する線状鎖の混入率の影響はあまりないようであるが、詳細にみれば線状鎖に貫通された環状高分子は慣性半径がやや増加する。貫通した線状鎖には、環状鎖を広げるような効果が多少ある。

	0 penetrated	1 penetrated	2 penetrated
ring(5%)	35.4343 ± 0.333(1069)	37.9074 ± 0.589(342)	40.765 ± 1.525(51)
ring(10%)	35.086 ± 0.435(754)	37.8576 ± 0.547(477)	41.5594 ± 1.025(136)
ring(20%)	35.0163 ± 0.590(363)	36.2371 ± 0.540(433)	38.887 ± 0.650(299)

表：線状鎖と絡み合った環状鎖の慣性半径の二乗平均

絡み合ったペアの重心間距離の二乗平均

	Linked	Linked & Unlinked
5%	133.48 ± 5.12848 (447)	353.222 ± 1.79129 (10241)
10%	120.96 ± 3.38354 (811)	353.142 ± 1.29736 (19404)
20%	126.452 ± 2.61646 (1485)	352.67 ± 0.970064 (34496)

表：線状鎖と環状鎖の重心間距離の二乗平均

絡み合ったペア間の重心間距離の二乗は、線状鎖の慣性半径二乗の 1.3 倍程度である。線状鎖の重心から遠い部分（≒線状鎖の端に近い部分）に絡んでいる環状鎖があるためかもしれない。環状鎖が線状鎖のどの部分に絡んでいるかは 4.4 節で再確認する。

4.2 絡み数の概観

絡み数が一定の範囲にある線-環ペアの個数を数えて片対数スケールのヒストグラムにしたのが下の図 2 である。たとえば線状鎖を 5% 含む系では、 $0.875 < Lk < 1.125$ のペアは 194 ペア検出された。データの元となった配置は 10^8 MD steps ごとに出力したスナップショット 11 枚から取得したものである。

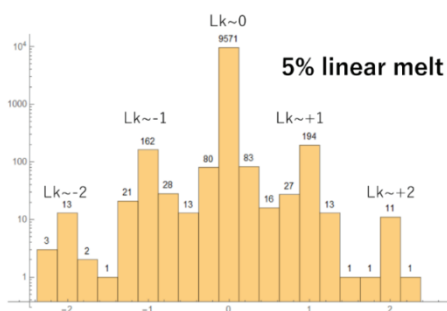


図 2a 線状鎖を 7 本含む系の絡み数の分布。93.5%のペアが絡み数 ~ 0 、3.48%のペアが絡み数 ± 1 、0.234%のペアが絡み数 ± 2 。

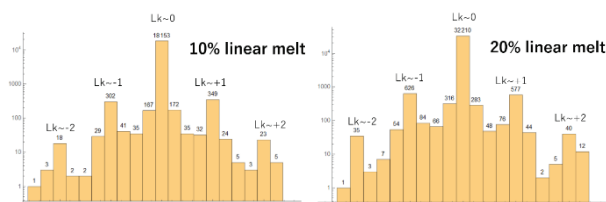


図 2b 線状鎖を 14 本含む系の絡み数の分布。93.6%のペアが絡み数 ~ 0 、3.35%のペアが絡み数 ± 1 、0.211%のペアが絡み数 ± 2 。

図 2c 線状鎖を 28 本含む系の絡み数の分布。93.4%のペアが絡み数 ~ 0 、3.49%のペアが絡み数 ± 1 、0.217%のペアが絡み数 ± 2 。

絡み数ゼロのペアの多さは、分子鎖の慣性半径にたいする系の大きさを反映するため、絡み合いの起こりにくさを表しているわけではない点に注意。絡み数が ~ 1 のペアは、絡み数が ~ 2 のペアの 15 倍ほど存在する。この割合は、線状鎖の混入率に依存しないようである。一般にモノマー間の斥力相互作用が強ければ交点数の少ない結び目や絡み目が生じやすく、絡み数 ± 1 の Hopf link は非自明な絡み目のうちでもっとも交点数が少ないので自然な結果である。

また、多くの場合、絡み数は整数に近い値をとることが分かった。環状鎖同士の計算では絡み数は常に整数値を取り、線状鎖同士の絡み数は非整数の値も計算される。線-環系ではその中間的な振る舞いをしていると考えられる。絡み合っているとみなす閾値は前述のとおり 0.8 としているが、この性質のため閾値を多少変化させても絡み合い判定の結果を大きく変えることはないことが保証される。

図 3 は、一本の線状鎖に何本の環状鎖が絡んでいるかをカウントしたヒストグラムである。線状鎖一本当たり 4~5 本の環状鎖が絡んでおり、中には 10 本の環状鎖と絡まる線状鎖も存在する。

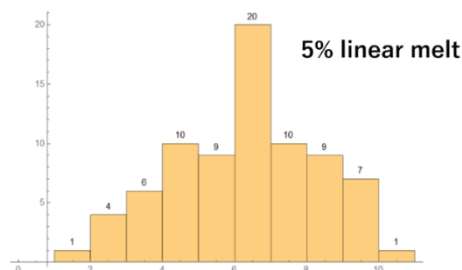


図 3a 線状鎖を 7 本含む系で 1 本の線状鎖に何本の環状鎖が絡み合っているかのヒストグラム 平均 5.63 本

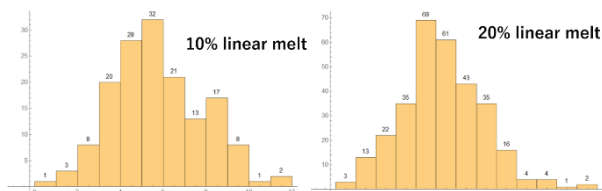


図 3b 線状鎖を 14 本含む系で 1 本の線状鎖に何本の環状鎖が絡み合っているかのヒストグラム
平均 5.23 本

図 3c 線状鎖を 28 本含む系で 1 本の線状鎖に何本の環状鎖が絡み合っているかのヒストグラム
平均 4.67 本

この様子からは一本の線状鎖は複数の環状鎖の中を縫うように、すなわち輪投げのピンのように貫いて束ねていることが想像される。このような絡み合いがどの程度の時間維持されるかを次の節で考察する。

4.3 線-環絡み合いのダイナミクス①：持続時間

環状鎖と線状鎖の絡まりが解消されるまでの時間は、指数 0.3～程度のパレート分布に従う（図 4）。これは、大半の絡まりが短時間で解消される一方、一部の絡まりは非常に長い間残ることを意味する。

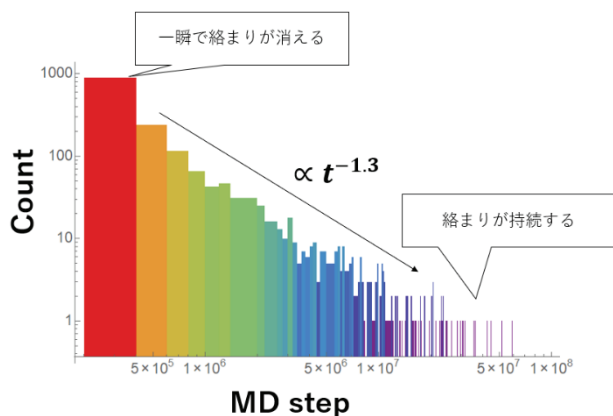


図 4：線状鎖を 5% 混入した系の絡み合いの持続時間のヒストグラム（両対数スケール）

	a	χ^2/DF
5% linear	0.311 ± 0.017	0.86
10% linear	0.324 ± 0.018	2.07
20% linear	0.307 ± 0.01	1.14

表：持続時間の分布にパレート分布 $x^{-(a-1)}$ をフィットしたもの。

指数 $a < 1$ のパレート分布にしたがう確率変数の期待値は無限大に発散するので、絡み合いが消される

までの持続時間の期待値は無限大である。

持続時間のこのようなふるまいは一次元 RW の回帰時間に見られるものであり、環状鎖は線状鎖の上を RW 様に行ったり来たりスライドして動いていることを示唆する。これは前節で、線状鎖は環状鎖を多数貫く輪投げのピンのようになっているとしたことと一致する。

4.4 絡み合いのダイナミクス②：絡合の移動

線状鎖を分割し、環状鎖と絡み合っている部分を環状鎖の線状鎖上の一次元座標とみなす。すなわち、線状鎖の一方の端からモノマーに 1、2、……、320 と番号を振り、絡み合いを起こしている部分のモノマーの番号を、線状鎖上の一次元座標とする。下の図 5 は環状鎖の一次元座標を縦軸、MDsteps を横軸

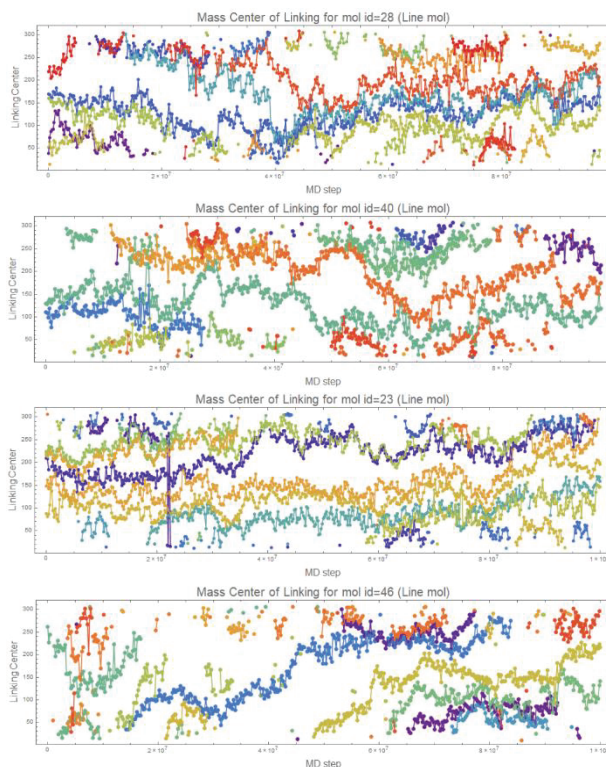


図 5：環状鎖の線状鎖上の一次元座標の時間変化。異なる色は、異なる環状鎖の一次元座標を表す。

環状鎖が線状鎖上をランダムにスライドして動いていること、一部の環状鎖の絡み合いは長時間保持されることが確認できる。また、このグラフからは、環状鎖が隣の環状鎖をすり抜けて向こうに移動することはほとんどないことが見て取れる。このため両端に絡んでいる環状鎖は短時間で抜け落ちることが

多いが、中央付近に絡んでいる環状鎖は長時間絡み合いを維持する。

理想一次元 RW では回帰時間の分布は $a=0.5$ に比例するが、線-環系の持続時間の指数がやや小さいのは、隣接する環状鎖に阻害されて動きにくくなっている影響かもしれない。

5. おわりに

線状鎖上の環状鎖は、RW 様にスライドして移動していることが分かった。またこのようなダイナミクスは、絡み合いの持続時間が無限大に発散するため、一部の絡み合いは非常に長いあいだ維持される。線-環は引き離すことができるので数学的には絡み合いが存在しないといえるが、一方で非常に長いあいだ貫通が維持されるのであれば物性への影響は無視できない。

課題

- ・重合度 N への依存性
- ・Brunnian knot 型の絡み目の検出

参考文献

- (1) M. A. Krasnow, A. Stasiak, S. J. Spengler, F. Dean, T. Koller and N. R. Cozzarelli, “Determination of the absolute handedness of knots and catenanes of DNA”, Nature 304, 559-560(1983)
- (2) D. Sumners & S. Whittington, “Knots in self-avoiding walks”, J. Phys.A: Math. Gen. 21, 1689 (1988)
- (3) W. W. Graessley and D. S. Pearson, “Stress-strain behavior in polymer networks containing nonlocalized junctions”, J. Chem. Phys., 66, 3363 (1977)
- (4) N. Hirayama, K. Tsurusaki and T. Deguchi, “Linking probabilities of off-lattice self-avoiding polygons and the effects of excluded volume”, J. Phys. A: Math. Theor. 42 (2009)
- (5) T. Sakaue, “Statistics and geometrical picture of ring polymer melts and solutions”, Phys. Rev. E, 85 (2012)
- (6) Y. Doi, K. Matsubara, Y. Ohta, T. Nakano, D. Kawaguchi, Y. Takahashi, A. Takano and Y. Matsushita, “Melt Rheology of Ring Polystyrenes with Ultrahigh Purity”, Macromolecules, 48 (2015)
- (7) J. Smrek, K. Kremer and A. Rosa, “Threading of Unconcatenated Ring Polymers at High Concentrations: Double-Folded vs Time Equilibrated Structures”, Macro Lett. 8 (2019)
- (8) A. Rosa, J. Smrek, M. S. Turner and D. Michieletto, “Threading-Induced Dynamical Transition in Tadpole-Shaped Polymers”, Macro Lett. 9 (2020)
- (9) 「高分子弾性のホモロジー的トポロジー理論の構築と環状混合デバイス」お茶大 出口哲生代表
- (10) R. Ahmad, S. Paul and S. Basu, “Characterization of entanglements in glassy polymeric ensembles using the Gaussian linking number”, Phys. Rev. E 101 (2020)
- (11) M. Caraglio, C. Micheletti and E. Orlandini, “Physical Links: defining and detecting inter-chain entanglement”, Scientific reports 7: 1156 (2017)