

# 研究報告書

## 「高分子物質のトポロジカル構造解析による新規物性の探索と設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 坂上 貴洋

### 1. 研究のねらい

身の周りには、ゴムや、ガラス、繊維、プラスチックからゲルなどの食品、化粧品、更には生体まで高分子性の物質が溢れている。高分子が、そうでない低分子性物質と比べて材料として注目されるのには様々な理由があるが、高分子性物質の材料としての最も顕著な特性は「絡み合い」に起因する。絡み合いは、「紐はすり抜けることが出来ない」ということに由来する高分子系に内在する相互作用であり、材料形成の基礎となる高分子濃厚系の流動物性に本質的に重要であるばかりでなく、結晶化過程、高分子ガラスや繊維の強度にも関与する。従来、このトポロジカルな拘束は理論的には「管模型」により表現され、その動的性質は「レプテーション模型」により記述されてきたが、近年、これらの理論では記述できない現象が様々な系において報告されてきている。これらの理解は高分子科学の基礎的問題として重要であり、同時にこれからの新規材料開発においても大きな可能性を秘めている。シミュレーションにより大量のデータ採取が可能となりつつある現在、そこから本質的な情報を抽出し、今後の材料設計の指針となるような基礎理論構築が強く望まれる。

本研究では、大規模計算機シミュレーションから得られる大量の高次元データから、トポロジカルな拘束を表現する情報を抽出し、理論研究との融合により、新規な絡み合い状態の高分子系の構造的特徴を明らかにする。また、これらの構造特性と付随する力学特性、流動物性を結びつけ、従来の枠を超えて「絡み合い」の概念を深めていくことを目指す。これにより様々な新規絡み合い構造について確固たる物理的描像を獲得し、材料科学や生命科学分野の実験的研究との連携も視野に入れつつ、絡み合い構造の制御という視点から新規高分子性材料開発の道を切り拓く。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、濃厚高分子溶液の大規模シミュレーションから得られる数値データから、系の絡み合いについての情報を引き出すための新たな解析手法として、「動的絡み合い解析法」と「パーシステントホモロジー法」を構築、提案した。

「動的絡み合い法」は、系内の協働運動から絡み合いについての時空間構造を抽出する手段を構築し、この解析方法を従来からよく知られる線形鎖の濃厚絡み合い溶液と、従来の絡み合い描像では記述することのできない「新規絡み合い構造」のプロトタイプである環状高分子鎖の濃厚溶液に適用した。

また、「パーシステントホモロジー法」では、環状鎖の系に特有の鎖間の形態状態「貫通形態」(threading configuration)に対する明確な定義を与え、パーシステントホモロジーの手法を適用、拡張することにより貫通形態を定量化する手法を確立した。

環状鎖の系では、分子鎖内の結び目、異なる分子鎖間の絡み目についてのトポロジカルな拘束が顕著に現れる結果、ダイナミクスはもちろんのこと、鎖の形態も非自明なものとなり、近年、単なる理論上のモデルではなく、その興味深い物性について、化学、材料科学、生物学を含む多様な分野から関心が持たれている。本研究成果の適用により、これらの系を定量的に解析していく上で有用な指針を与えることが期待される。

## (2) 詳細

### 研究テーマ1「高分子濃厚系の動的絡み合い解析法の確立」

#### ・はじめに

濃厚高分子溶液における絡み合い相互作用の記述は、高分子物理学における難問として知られ、同時にその重要性から多くの研究者の関心を惹きつけてきた。現在、これについての標準的理解は「管模型」によるところが大きい。管模型では、絡み合い相互作用という極めて複雑な多体問題を、絡み合いを引き起こす周りの高分子(障害物)により形成された管状の領域中に閉じ込められた一本鎖の問題に置き換える。絡み合い高分子系のダイナミクスやレオロジーの議論においては、個々の高分子鎖の運動モードとして、管状の領域をくねくねと這うような運動(レプテーション)が想定される。このような多体問題を絡み合いの「平均場中」での一体問題としてみなすという見方は広く受け入れられており、数値シミュレーションや実験データから絡み合いに起因するダイナミクスを調べる場合にも、一本鎖の運動(例えば、鎖の重心や、鎖中のモノマーの拡散など)に着目した解析が行われることが多い。また、絡み合いの空間構造を可視化、定量化する手法として、原始経路解析(primitive path analysis)という手法が知られるが、この解析法のアイデアは管模型に由来する。ところが、上述(上記1. 研究のねらい参照)のように、環状鎖系を代表とする新規絡み合い系においては、従来のような管模型、レプテーション模型による記述自体が非自明であり、絡み合いの概念そのものに対しても挑戦的な問いかけがなされているといつてよい。ここでは、絡み合いという現象にたいして、新たな見方、解析手法の提案が望まれる。

#### ・動的絡み合い解析法の導入

本研究では、従来とは異なるアプローチとして、異なる鎖間の協働運動の解析を通して絡み合い構造を定量化する手法～動的絡み合い解析法～を提案し、実際に線形鎖と環状鎖(リンク無し)の濃厚溶液に適用した。この解析法の背後にある考え方は極めて単純であり、ある意味で原始経路解析と相補的なものと考えられる。すなわち、原始経路解析法は、管模型における管の空間構造の解析に特化しているのに対し、動的絡み合い解析法では、絡み合いにより引き起こされる鎖間の協働運動を定量的に解析し、そこから絡み合い構造の時空間構造を抽出することができる。

図1に、環状鎖濃厚溶液に動的絡み合い解析法を適用することにより得られた協働運動の様子をベクトル場として可視化したものを示す。このような分子鎖間の協動的な運動は、これまであまり議論されることはなかったものの、鎖の慣性半径と同程度(もしくはそれ以上)の大きなスケールで起こっており、モノマーの緩和時間のような微視的な時間スケールに比べてずっと長い時間に渡り持続することが観測される。線形鎖の濃厚系においても一見すると類似

の協同運動が見られるが、それらのデータを定量的に解析することにより、線形鎖の系と環状鎖の系とでは、絡み合いの時空間構造が大きく異なることが明らかになった。また、これらの結果に対し、平均場近似を適用することにより、現象論的な理論モデルとの比較を試みた。その結果、線形鎖の系についての結果は、従来のレプテーション理論と矛盾しないことがわかった。その一方、環状鎖の系では、絡み合っている鎖の本数が時間スケールに応じて変化することが示唆されるなど、新規絡み合い構造の包括的理解に資する新たな知見が得られた。

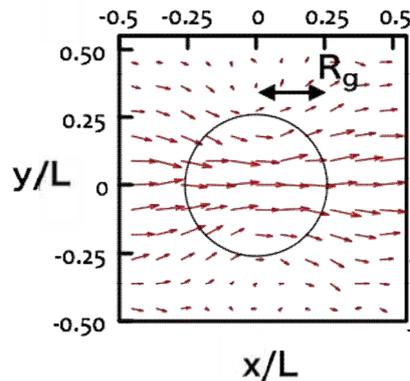


図1: 分子動力学シミュレーションから得られるデータに動的絡み合い解析法を適用することにより、異なる鎖間の運動の協同性を定量化することができる。上図は環状鎖の濃厚溶液(リンク無し)で  $\Delta t \sim 10^3 \tau_0$  の時間スケール ( $\tau_0$ : LJ time unit) において見られる協同運動の様子をベクトル場として可視化したもの。

## 研究テーマ2「環状鎖系におけるトポロジカルな拘束の定量化に向けたパーシステントホモロジー法の拡張」

・はじめに

トポロジ的絡み合い(リンク)のない環状鎖の濃厚溶液では、トポロジー不変の拘束条件が顕著となり、線形鎖の系とは大きく異なる振る舞いを示す。一般に、環状高分子鎖の物理においては未開拓な部分が多く、その振る舞いや物性について不明な点も多い。ここでの困難の主要因として、鎖間の「関係」を記述する手段が未熟であることがあげられる。例えば、互いにリンクしていない二つの環状鎖を取り上げよう(図2)。この図に示した二つの例では、どちらもトポロジーは同じ(リンク無し)であるが、その位置関係は定性的に異なり、右図では、一方の環状鎖が他方を「貫通」(threading)している。このような、貫通現象は、系の性質(個々の鎖の形態統計やダイナミクス)に影響することが期待されるが、現在、これを定量化、記述する手法は皆無であると言ってよい。

本研究では、上記の問題に対しパーシステントホモロジーの手法を用いた解析法を提案した。

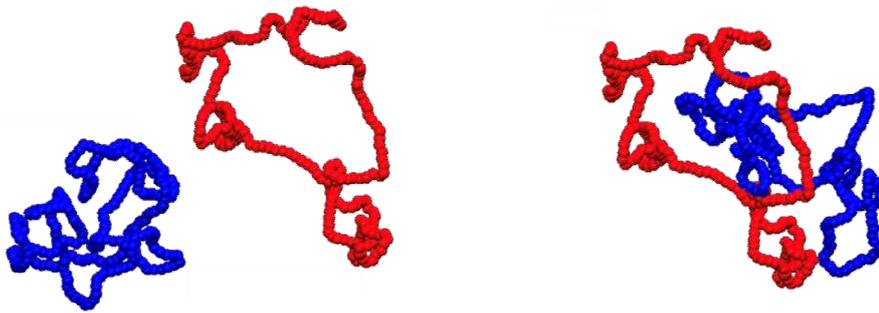


図2: 絡み合い(リンク)無しの二つの環状鎖の配位関係。左図と異なり、右図では、青色の環状鎖が赤色の環状鎖の中を「貫通」している。

・「ホモロジカル貫通」(H-threading)の概念導入

そもそも、3次元空間で複雑なコンフォメーションをとっている環状鎖に対して「貫通」事象を定義することは自明ではない。そこで、それぞれの環状鎖から得られるパーシステントダイアグラム(PD)に集合演算を施し、環状鎖間のホモロジー的な「関係」を表現する新たなPDを作成する手法を考案した。また、これらのPDの解析から、様々な空間スケールで見られる「貫通」様の事象を抜き出し、これを「ホモロジカル貫通」(H-threading)として定義した。

この解析法を数値シミュレーションより得られたリンク無し環状鎖の濃厚溶液のデータに適用することにより、以下の結果を得た。(i) リンク無し環状鎖の濃厚溶液においては、個々の環状鎖は3次的にクラumpingした複雑な形態をとり、様々なスケールにおいて分子内にループ状構造が見られる。(ii) これらの分子鎖内ループのうち、ほとんど全てのループが近傍に存在する他の鎖により貫通されている。(iii) 系内に稀に大きく開いたループが存在し、その穴のサイズ分布は分子量でスケールされる特徴的な分布を示す。また、本手法により、注目した環状鎖が他のどの鎖を貫通しているのか(能動貫通)、もしくは、他のどの鎖により貫通されているのか(受動貫通)といった量を統計的に解析することも可能である。今後、これらの知見を系の実際の物性に結びつけるには、ここで定量化した貫通事象の時間発展を調べる必要があると考えている。

### 3. 今後の展開

現在までのところ、動的絡み合い解析法により、短～中時間領域における絡み合い構造の解析を行うことに成功している。今後、絡み合いの緩和時間に相当するより長時間領域の解析を行うことにより、さらなる知見が得られると期待される。特に、リンク無し環状鎖系においては、長時間領域でのダイナミクスについて十分な理解がなく、このような基礎的問題の解決において本質的に重要な貢献ができる可能性がある。また、提案した解析手法を、様々な系(例えば、剪断流下の環状鎖濃厚系や、線形鎖と環状鎖の混合系など)に適用することも興味深い。

パーシステントホモロジーの活用による環状鎖間の関係を定量化する試みにおいては、本研究において定義したホモロジカル貫入構造の時間発展の様子を調べる。これにより、鎖同士がリンクできないというトポロジカルな拘束が系のダイナミクスやレオロジーにどのような影

響を及ぼすかを明らかにする。また、ここで提案した方法論自体について、パーシステントホモロジーの新たな活用法の一つとして、その可能性を追求していきたい。

#### 4. 自己評価

本研究では、「大規模計算機シミュレーションから得られる大量の高次元データから、トポロジカルな拘束を表現する情報を抽出し、理論研究との融合により、新規な絡み合い状態の高分子系の構造的特徴を明らかにする」という研究目的に対し、二つの新しい解析法を提案した。研究の進め方については紆余曲折があり、敢えて当初の予定とは異なる方面へ進めることもあったものの、「従来の枠を超えて『絡み合い』の概念を深める」という大きな目的に対して、重要な成果を得ることが出来たと考えている。研究実施体制については、研究が進展した最終年度に研究補助員を二名雇用し、これにより効率的なデータ解析を行うことができた。

高分子系の「絡み合い」という実用的に重要な(しかしまだまだ未解明な部分の多い)問題に対して、新たな解析法を提案出来たことの意義は大きいと考えている。絡み合い構造の制御という考えは、今後の新規物性の開拓において大きな可能性を秘めており、そこにおいて、本研究成果が本質的に重要な役割を果たすことを期待する。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

- |                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. S. Put, T. Sakaue, C. Vanderzande, Active dynamics and spatially coherent motion in chromosomes subject to enzymatic force dipoles, <i>Phys. Rev. E</i> 99, 032421 (2019).   |
| 2. T. Sakaue, Statistical physics of ring polymers based on topological volume concept, <i>Reactive and Functional Polymers</i> 134, 150–155 (2019).                            |
| 3. T. Sakaue, Compressing a confined DNA: from nano-channel to nano-cavity, <i>J. Phys.: Cond. Matt.</i> 30, 244004 (2018).                                                     |
| 4. T. Sakaue, Topological free volume and quasi-glassy dynamics in the melt of ring polymers, <i>Soft Matter</i> 14, 7507–7515 (2018).                                          |
| 5. Y. Hayase, T. Sakaue, H. Nakanishi, Compressive response and helix formation of a semiflexible polymer confined in a nanochannel, <i>Phys. Rev. E</i> 95, 042143:1–6 (2017). |

##### (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)

1. T. Sakaue, “On topological glass in melt of non-concatenated ring polymers”  
Knots and Polymers: Aspects of topological entanglement in DNA, proteins and graph-shaped polymers, 2017/8/10, Tokyo, Japan.
2. T. Sakaue “Some Topics on Dynamics of Chromosomal Loci”  
The Arctic Biophysics Meeting on Epigenetics and Chromosome Dynamics, 2019/1/21, Kiruna, Sweden.
3. T. Sakaue “Statistical Physics of Topologically Constrained Polymers”

Polymer meets Topology, 2019/1/30, Tokyo, Japan.

4. 坂上貴洋 「環状高分子鎖濃厚系におけるトポロジーの効果」  
高分子学会講演会（高分子開発における MI・AI・計算科学からのアプローチ）東京  
2019年2月15日
5. 坂上貴洋 “Structure and dynamics of chromatin: perspective from polymer physics”  
第57回日本生物物理学会年会 宮崎 2019年9月24日