

ポイント (1/13分)

- 内容：教科書 P176~P185。

5-6-4:鎖状高分子の弾性

次のような、質点 $1, \dots, N$ が鎖状につながった鎖状高分子のモデルを考える。

- 質点 $i-1$ と i の距離は $\sim l$ でほぼ一定で、等方的な回転の自由度を許すようなポテンシャル $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}|)$
- 質点 0 は原点に固定 $\mathbf{r}_0 = 0, \mathbf{p}_0 = 0$
- 外力 $\mathbf{f} = (f, 0, 0)$ で質点 \mathbf{r}_N を引っ張る

ハミルトニアンは、

$$H(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}|) + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_N), \quad (1)$$

$$V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_N) = -\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}_N. \quad (2)$$

$\mathbf{r}_N = (X, Y, Z)$ の位置は、変数変換 $\mathbf{s}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1} = (x_i, y_i, z_i)$ によって簡単な形になる。

$$\tilde{X}(\beta) = \langle \hat{X} \rangle_{\beta}^{\text{can}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial f} \log \tilde{Z}(\beta, f), \quad (3)$$

$$\tilde{Z}(\beta, f) = \left(\int d^3 \mathbf{s} \exp[-\beta v(|\mathbf{s}|) + \beta f x] \right)^N. \quad (4)$$

ポテンシャル v は質点間隔を $|\mathbf{s}_i| \simeq l$ でほぼ一定に保つというモデルを考えているので、 $v(|\mathbf{s}| \simeq l) \ll 0 \ll v(|\mathbf{s}| \neq l)$ であるとする。すると、 $\exp[-\beta v(s)] \rightarrow A\delta(s-l)$ と置き換えても構わない。極座標 $x = s \cos \theta, y = s \sin \theta \cos \phi, z = s \sin \theta \sin \phi$ をとれば、結局、積分には回転の自由度しか効いてこなくなる。Langevin 関数 $L(x) = 1/\tanh x - 1/x$ を用いると、

$$\tilde{X}(\beta) = NlL(\beta fl) \quad (5)$$

$$\simeq \frac{Nl^2}{3kT} f + O((\beta fl)^3) \quad \text{for } \beta fl \ll 1. \quad (6)$$

$kT \gg fl$ の高温では、エントロピーを稼ぐためには質点はバラバラに動ける方がよく、鎖が縮んだ状態が好ましい。そのため、この温度領域では、 $T_1 < T_2$ に対して $\tilde{X}(1/kT_1) > \tilde{X}(1/kT_2)$ となる。このことが、「バネ定数」 $\kappa = 3kT/Nl^2$ の温度依存性にも現れている。

[注]

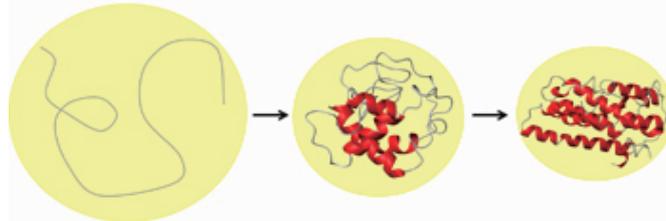
このモデルは常磁性体 (セクション 5-3) と非常によく似ている。長さ \tilde{X} と磁化 m が、外力 f と外部磁場 H がそれぞれ対応しており、長さの決まった独立なベクトル \mathbf{s}_i (常磁性体では σ_i) の和の確率分布として同じ問題と考えられる。このモデルでは、ポテンシャル $v(s)$ は、質点間隔を $\simeq l$ に保つという「拘束条件」としてしか考慮されていないので、系の特徴的エネルギーは温度 kT と外力 $V^{\text{ext}} = -\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}_N$ しかない。そのため、相互作用のない常磁性体と同じように物理量は fl/kT という無次元量 (常磁性体での $\mu_0 H/kT$) で決まることになる。 $fl/kT \ll 1$ の高温ではエントロピー S が、 $fl/kT \gg 1$ の低温ではエネルギー

ギー E が主に自由エネルギー F に寄与して系の状態を決めている。 \tilde{X} のフックの法則的振る舞いに寄与しているのは、エントロピーである。つまり、統計力学的な性質 (エントロピー) が、力学的な性質 (弾性) を特徴づけている。

このように、統計力学を用いることによって、たとえば古典力学では測定量でしかなかったもの (バネ定数、反発係数などなど) が、微視的な立場から (原理的には) 計算可能になる。統計力学によるミクロな計算を熱力学との関係性からマクロな量と関係付けることで、系の性質をその構成要素の振る舞いから理解できるようになるのである。

[注]

統計力学の手法を用いた一つの研究分野として、「タンパク質の折りたたみ」に関する分野がある。タンパク質はアミノ酸が1次元的につながった高分子鎖で、アミノ酸の配列



(図) タンパク質の一般的な折り畳みメカニズム

図 1: 変性したタンパク質 (左) は、折り畳み反応開始後 1 ミリ秒以内に収縮し (中)、その後、数十ミリ秒から数秒の時間をかけてコンパクトな構造に折り畳む (右)。(理化学研究所の H P <http://www.riken.go.jp/r-world/info/release/press/2006/060227/detail.html> から拝借。)

の仕方に対応して、適当な条件下 (温度、溶媒など) でファン・デル・ワールスカや水素結合によって、特定の立体構造をもつようになる。この構造は、外部条件をそろえれば、アミノ酸の配列のみによって一意的に決定されると考えられている。タンパク質はその立体構造によって生物機能を発揮するので、折りたたみの解明は、アルツハイマー病などのタンパク質の変性によって起こる病気の研究の立場からも重要な課題となっている。ちなみに、牛の BSE もプリオンタンパク質の折りたたみの異常と関係があると考えられている。

理論的には、たとえば、アミノ酸を質点としてとらえて、次のようなポテンシャルを考える。

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i < j} u(s_i, s_j) \Delta(r_{ij}). \quad (7)$$

ここで、 $u(s_i, s_j)$ はアミノ酸の種類 s_i, s_j によって決まる結合定数であり、 Δ は窓関数で、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ に対して $\Delta(r_{ij}) = 1(r_{ij} \leq W), 0(r_{ij} > W)$ のような関数である (W は適当な長さ)。このようなポテンシャルを最適化させるような $\{\mathbf{r}_i\}$ の配置を、たとえば Monte Carlo 計算という数値計算などで探索する。大規模な数値計算によって、溶媒である水分子が ~ 1 万個 (半径 50\AA)、アミノ酸の個数が ~ 50 個 (全原子数 ~ 5 万個) くらいの系で、折りたたみの様子のある程度解析できるようになってきているらしい。