

統計物理学

Physics Lab. 2022 生物物理班
東京大学理学部物理学科 3年 渡邊開人

2022年4月29日

目次

第 I 部	統計物理学速習	3
1	等重率の原理からカノニカル分布まで	3
1.1	等重率の原理とマイクロカノニカル分布	3
1.2	カノニカル分布の導出	6
1.3	具体的な使い方	7
1.4	カノニカル分布の別の導出	9
1.5	シャノンエントロピーとの関係	10
第 II 部	協力現象	12
2	相転移 臨界現象	12
2.1	相転移	12
2.2	臨界現象	12
3	Ising モデル	13
3.1	平均場近似	13
3.2	その他の事項	16
第 III 部	統計物理学の応用例	17
4	液-液相分離	17
4.1	混合による自由エネルギー変化	17
4.2	混合の安定性	19
4.3	相分離のダイナミクス	21
5	細胞内の混み合い	22

5.1	混み合いと結合	23
5.2	枯渴相互作用	25

第 I 部

統計物理学速習

両手を丸めて合わせて、手の中に空気を密閉してみます。空気は、約 8 割が窒素、残り 2 割が酸素でできています。ミクロに見ると、この手の中で窒素分子や酸素分子があちらこちらに動いていると言っても差し支えはないでしょう。この時の粒子と手の衝突が、気体の圧力と対応するわけです。また、量子力学によれば、そのようなミクロな物体の運動はシュレディンガー方程式によって記述されることが知られています。

一方、手の中の空気を密閉したまま握りこむと、空気はきつと反対方向に押し返してくるはずですが、（実際にやってみると、空気が手のどこかから漏れてしまって、これを感じるのは非常に困難だと思います。）これは、高校で習う熱力学の等温過程を踏まえれば、気体の圧力はおよそ体積に反比例するので、等温圧縮によって内部の圧力が上がった、と理解することが出来ます。このような、分子、原子スケールと比較して非常に大きな系は、平衡状態という状態であれば、ミクロの膨大な自由度と比べて圧倒的少数のマクロ変数で記述される、というのが平衡熱力学の結果です。

そこで、「ミクロな物理とマクロな物理の整合性が取れていてほしいなあ」と思うのは自然な直観でしょう。これに基づき、ミクロな物理法則から出発して、マクロな系を探る学問分野が（平衡）統計物理学です。

1 等重率の原理からカノニカル分布まで

1.1 等重率の原理とミクロカノニカル分布

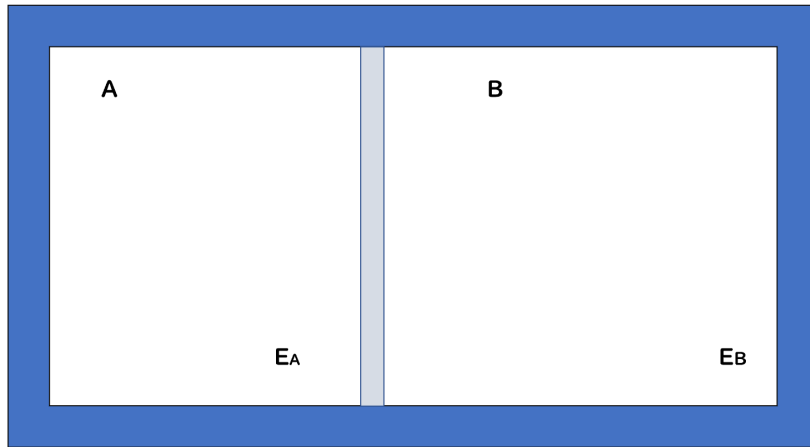
大きな箱の中の気体が古典的な粒子であるとすれば、粒子一つ一つに注目して運動方程式を立てれば、粒子数を N 個とすれば $3N$ 本の二階微分方程式が立つこととなります。気体の分子数が非常に大きいことを考えれば、この方程式が人間の手に負えない代物であることは想像に難くないでしょう。

そこで、ミクロな詳細の記述は諦め、確率による記述を試みてみます。その基本的な仮定が、以下に紹介する等重率の原理です。

等重率の原理

「マクロに見てエネルギーが（ほぼ） U である、許される量子状態」はすべて等しい確率で出現する。

この仮定をふまえた確率分布をミクロカノニカル分布と呼びます。



状態数 $W_A(E_A)$

$W_B(E_B)$

図1 2つの系 A,B の熱的接触

次の状況を考えてみましょう.2つの系 A,B は,物質などを通さない固定された透熱壁を介して接触をしているとします.また,これら2つの系は断熱壁で囲まれ,外の系と何らやり取りをしないものとします.このとき,系 A,B のエネルギーをそれぞれ E_A, E_B とすれば,これらの和は一定となります.これを E とすれば,当たり前

$$E_A + E_B = E \quad (1)$$

が成立します.

A のエネルギーが E_A であるときの量子状態を $W_A(E_A)$ 個, B のエネルギーが E_B であるときの量子状態を $W_B(E_B)$ 個とすれば,*¹ 2つの系 A,B にエネルギーが (E_A, E_B) と分配されたときの場合の数は, $W_A(E_A)W_B(E_B)$ と書けるはずですが,また,全系の状態数 $W(E)$ は, $E_A + E_B = E$ であることと, $W(E)$ が系 A,B にどのようにエネルギーを分配するかの場合の数であることを考慮すれば, $W(E) = \sum_{E'_A} W_A(E'_A)W_B(E - E'_A)$ と書けることがわかれると思います.さらに,等重率の原理を思い出せば,このエネルギー E の状態はすべて等確率で出現することになります.つまり,これら $W(E)$ 通りの量子状態は同様に確からしいので,2つの系 A,B にエネルギーが (E_A, E_B) と分配される確率は,

$$P_A(E_A) = \frac{W_A(E_A)W_B(E_B)}{W(E)} \quad (2)$$

$$= \frac{W_A(E_A)W_B(E - E_A)}{W(E)} \quad (3)$$

と書けます.この確率が最大となる (E_A, E_B) は, $\frac{dP_A(E_A)}{dE_A} = 0$ を満たしています.*² これを実際に計算すれば,

*¹ 量子状態は,この系のように箱型であれば離散的になるので,中学や高校で勉強した場合の数のような取り扱いが可能になります.古典系であれば,位置と運動量の合わせて $6N$ 本の軸を持った位相空間(相空間)という空間に一辺 h の立方体でメッシュを入れて議論したりします.[3]

*² もちろん,必要条件ではありません.しかし,これ以降ではこの時 $P_A(E_A)$ が最大になるとして議論を進めることとします.

$$\begin{aligned} \frac{dP_A(E_A)}{dE_A} &= \frac{d}{dE_A} \frac{W_A(E_A)W_B(E-E_A)}{W(E)} \\ &= \frac{dW_A(E'_A)}{dE'_A} \Big|_{E'_A=E_A} \frac{W_B(E-E_A)}{W(E)} - \frac{W_A(E_A)}{W(E)} \frac{dW_B(E'_B)}{dE'_B} \Big|_{E'_B=E-E_A} \end{aligned}$$

$\frac{dP_A(E_A)}{dE_A} = 0$ なので,

$$\begin{aligned} \frac{dW_A(E'_A)}{dE'_A} \Big|_{E'_A=E_A} \frac{W_B(E-E_A)}{W(E)} &= \frac{W_A(E_A)}{W(E)} \frac{dW_B(E'_B)}{dE'_B} \Big|_{E'_B=E-E_A} \\ \frac{1}{W_A(E_A)} \frac{dW_A(E'_A)}{dE'_A} \Big|_{E'_A=E_A} &= \frac{1}{W_B(E_B)} \frac{dW_B(E'_B)}{dE'_B} \Big|_{E'_B=E_B} \\ \frac{d}{dE_A} \ln W_A(E_A) &= \frac{d}{dE_B} \ln W_B(E_B) \end{aligned}$$

この時に実現される状態は、他の状態よりもありふれた状態であるといってもよいです。つまり、この状態が熱力学における平衡状態であるといってもよいはずで、上から、「平衡状態にある $\Leftrightarrow \frac{d}{dE} \ln W$ のつり合いが成り立つ」といえます。これは、熱力学第0法則（熱平衡状態の推移律）と対応します。

少しだけ寄り道（復習？）をしましょう。

熱力学から見る平衡の条件 [4]

2つの（単純）系^aが熱的に接触していて、かつエントロピーや内部エネルギーの自然な変数の指すものもやり取りしているとき、

平衡状態にある \Leftrightarrow やり取りする変数と対応する示強変数のつり合いが成立

^a 単純系とは、内部束縛条件がなく、外場がかかっていないか、かかっているとしてもそれによる不均一さが無視できる系のことです。熱力学未履修者は、本当はまた別に仮定が必要なんだとだけ覚えておいてください。

これを見て、 $\frac{d}{dE} \ln W$ が示強変数（の定数倍）、特に $\frac{\partial S(E, X_1, X_2, \dots)}{\partial E}$, $\frac{\partial E(S, X_1, X_2, \dots)}{\partial S}$ （の定数倍）だったらいいなと思うのが人情というものです。実際、この予感は見事の中することになります。

上の $\frac{d}{dE} \ln W$ のつり合いの式は、系の詳細によらないので、系 B を理想気体を選んででも差し支えありません。理想気体において、 $\frac{d}{dE} \ln W = \frac{1}{k_B T}$ であることがそこそこの計算からわかります。

よって、

$$\frac{\partial S(E, X_1, X_2, \dots)}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{d}{dE} (k_B \ln W) \quad (4)$$

これから、

$$S = k_B \ln W \quad (5)$$

が得られます。これは **Boltzmann** の原理といいます。

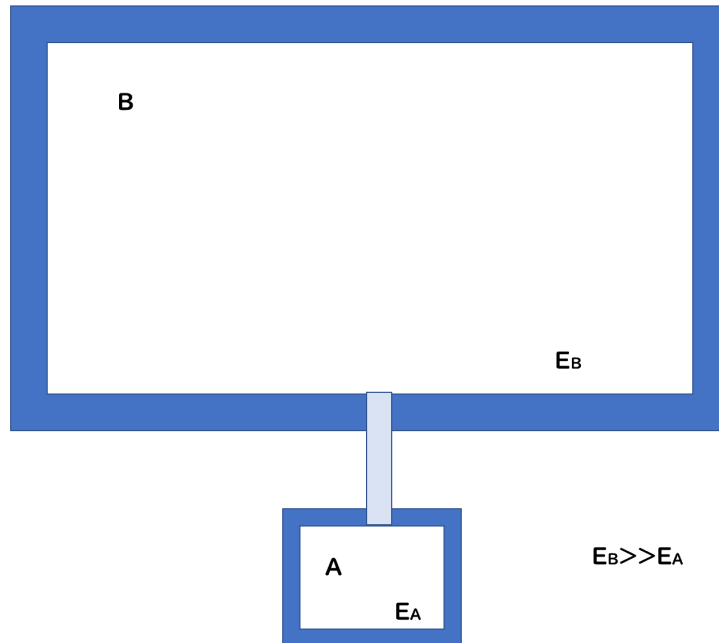


図2 着目系 A と, A より圧倒的に大きい系 B の熱的接触

1.2 カノニカル分布の導出

今度は, 着目系の温度が一定となるような状況を考えたいと思います. これを先ほどまで考えていたマイクロカノニカル分布を基に考えたいので, 上の図のような状況を考えていきます. 着目系を系 A として, 系 A よりも圧倒的に大きな系と弱く相互作用をさせます. この系を系 B とします. 系 B は, 系 A と相互作用しても圧倒的な大きさから, 温度変化はほとんど無視できます. このような系のことを, 熱浴 (熱溜) といいます. この時, $E_B \gg E_A$ であるから, 全エネルギー $E (= E_A + E_B)$ についても, $E \gg E_A$ が成立します.

$$S = k_B \ln W$$

$$W = \exp\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

と書けることが容易にわかるので, エネルギーが E_A となる確率は,

$$\begin{aligned} P(E_A) &= \frac{W_A(E_A)W_B(E_B)}{W(E)} \\ &\propto W_A(E_A)W_B(E_B) \\ &= W_A(E_A) \exp\left(\frac{S(E - E_A)}{k_B}\right) \\ &\approx W_A(E_A) \exp\left\{\frac{1}{k_B}(S(E) - \frac{\partial S}{\partial E}E_A)\right\} \\ &\propto W_A(E_A) \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

最後の変形には $\frac{\partial S(E, X_1, X_2, \dots)}{\partial E} = \frac{1}{T}$ を用いました。よって、着目系 A がエネルギー E_A の状態をとる確率は、 $W_A(E_A) \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$ に比例することがわかります。このようなエネルギーをとる状態の数は $W_A(E_A)$ だったので、ある状態が登場する確率は、 $\exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$ に比例するはずともわかります。よって、このように熱浴と接触した系について、ある状態 i の出現する確率は、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ として、

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z(\beta)} \quad (6)$$

と書けます。この β を逆温度、 $Z(\beta)$ は

$$Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (7)$$

であり、分配関数といいます。実際にこれが計算できるかは Hamiltonian によります。

1.3 具体的な使い方

前節まででカノニカル分布を導出できたので、より詳細な使い方を見ていきましょう。

1.3.1 カノニカル分布と期待値

任意のマクロな物理量 \hat{f} について、カノニカル分布におけるこの期待値は、

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_i f_i p_i \quad (8)$$

と書けます。もちろん、着目系がある量子状態 i を取る確率 p_i は計算できるはずがありません。が、大丈夫です。例えば、 \hat{f} がエネルギーなら、

$$\begin{aligned} \langle \hat{E} \rangle &= \sum_i E_i p_i \\ &= \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{Z(\beta)} \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta) \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \end{aligned}$$

ね？ 大丈夫だったでしょ？

また、Helmholtz の自由エネルギーについては、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \\ &= F + TS \\ &= U \end{aligned}$$

となるから、 $\langle \hat{E} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)$ であることをふまえれば、

$$F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (9)$$

と書けます。つまり、分配関数さえ求めればエネルギーの期待値も自由エネルギーも出せてしまいます。求めればね。

ある物理量 \hat{f} について、そのゆらぎは $\sigma[\hat{f}] = \sqrt{\langle \hat{f}^2 \rangle - \langle \hat{f} \rangle^2}$ と書けます。 \hat{f} と共役な外場を A とします。ここで、共役な外場は、磁化 m に対する磁場 h のような対応関係にある外場だとふんわり思っておいてください。Hamiltonian には、 $-\hat{f}A$ の項が加わるので、分配関数は

$$Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta(E_i - f_i A)) \quad (10)$$

と書いてくるのがわかると思います。これをふまえて $\sigma[\hat{f}]$ を計算してみます。

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta A)} &= \sum_i f_i \frac{\exp\{-\beta(E_i - f_i A)\}}{Z} \\ &= \langle \hat{f} \rangle \\ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial(\beta A)^2} &= \sum_i f_i^2 \frac{\exp\{-\beta(E_i - f_i A)\}}{Z} \\ &= \langle \hat{f}^2 \rangle \end{aligned}$$

であるので、

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle \hat{f}^2 \rangle - \langle \hat{f} \rangle^2 \\ &= \frac{Z \frac{\partial^2 Z}{\partial(\beta A)^2} - \left(\frac{\partial Z}{\partial(\beta A)}\right)^2}{Z^2} \\ &= \frac{\partial}{\partial(\beta A)} \left(\frac{\frac{\partial Z}{\partial(\beta A)}}{Z} \right) \\ &= k_B T \frac{\partial \langle f \rangle}{\partial A} \end{aligned}$$

となります。両辺を $k_B T$ で割れば、

$$\frac{\partial \langle f \rangle}{\partial A} = \frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (11)$$

となります。この式の左辺は、外場を少し変化させたときの物理量の応答を表しているするので、(応答) \propto (ゆらぎ) と言えます。なかなかナイスですね。

ここで、平衡状態ならマクロな変数の値が時間変化しないはずなのに、エネルギーを期待値で計算するなら時間変化しちゃうそうで熱力学との整合性が取れてなくない？ と思った人はとても鋭いと思います。しかし、心配には及びません。自由エネルギー F のゆらぎを計算すると、 $\sigma[F] \propto \frac{1}{\sqrt{V}}$ とわかります。熱力学的極限をとれば、($V \rightarrow \infty$) ゆらぎは0に近づき、ほぼほぼ確定値を取ります。[1]

まとめ

カノニカル分布において、分配関数を Z とすれば、
 エネルギーの期待値 $\langle \hat{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$
 Helmholtz の自由エネルギー $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$

1.3.2 理想気体の状態方程式

一辺 L の立方体の中の理想気体を考えます。この分子数を N とし、量子力学の簡単な (?) 計算により、分配関数が

$$Z_{V,N} \approx \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (12)$$

と書けます。ただし、 $\beta E_0 \ll 1$ を仮定しています。また、各粒子が区別できるとしています。上の計算は他の詳しい参考書に譲ります。これを、前節で導出した関係式を用いて計算すると、

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3N}{2} k_B T$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N}{\beta V} = \frac{N}{V} k_B T$$

ミクロの量子力学の計算から、マクロな熱力学の状態方程式が再現されました。

1.4 カノニカル分布の別の導出

カノニカル分布 $p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)$ の別の導出を紹介しましょう。 M の同じ系を持ってきて、合計のエネルギーを E とします。これらは非常に弱く相互作用するとします。エネルギー E_i の状態 i をとる系の数を M_i として、

$$\sum_i M_i = M \quad (13)$$

$$\sum_i E_i M_i = E \quad (14)$$

という関係が成立します。また、区別のできない M の粒子が (M_1, M_2, \dots) という準位に入っていく場合の数 W は、

$$W = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots} \quad (15)$$

とできます。数ある状態の中から、最も出現確率の高い状態が実現されると考えれば、式 (13),(14) の束縛条件のもとで W が最大になるような (M_1, M_2, \dots) の満たす条件を考えれば OK とわかります。ただ、階乗は非常に計算がしづらいので対数を取ってあげると、スターリングの公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ を用いて、

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln M! - \sum_i \ln M_i! \\ &\approx (M \ln M - M) - \sum_i (M_i \ln M_i - M_i) \\ &= M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i \end{aligned}$$

と書けます。よって、

$$\tilde{S} = M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i - \alpha \sum_i M_i - \beta \sum_i E_i M_i \quad (16)$$

を M_i について変分を取ってあげると、停留条件は、

$$\sum_i (\ln M_i + \alpha + \beta E_i) \delta M_i = 0$$

となります。 α と β はここでは未定乗数で、符号はあとで逆温度がちゃんと出るように調節してあります。これが任意の δM_i について 0 であるので、括弧の中はすべて 0 であると言えます。これを M_i について解けば、 $M_i \propto \exp(-\beta E_i)$ がちゃんと導出されます。また、同様にして、粒子数の束縛条件を設けると、今度は熱浴かつ粒子浴と接触した状況での確率分布 (グランドカノニカル分布) についても計算が出来ます。

1.5 シャノンエントロピーとの関係

情報理論について少し聞いたことがあるという人なら、情報理論の文脈でも「エントロピー」という言葉が登場するのを知っているかと思います。これが統計物理ではどのように効いてくるかを考えていきます。

ある確率変数 X が $X = x_i$ をとる確率 p_i を並べた離散的な確率分布 $\{p_i\}_i$ について、 X が $X = x_i$ をとる値をとったと知った時の情報量は $-\ln p_i$ と書けます。^{*3}

この期待値

$$H = - \sum_i p_i \ln p_i$$

が情報エントロピーと呼ばれる量です。この後、以下の不等式をしばしば用います。

$$\int f \ln \left(\frac{f}{f'} \right) d\Gamma \geq 0 \quad (17)$$

ただし、 $d\Gamma = \frac{dqdp}{N!h^{3N}}$ です。また、 f と f' はそれぞれ規格化された位相空間上での分布関数で、等号は $f = f'$ の時のみ成立します。この左辺の量は、カルバックライブラー情報量という名前がついており、2つの分布関数の「距離」を表す量です。^{*4}少しだけ寄り道して証明してみましょう。

$y = \log_2 x$ の $x = 1$ における接線は $y = (\log_2 e)(x - 1)$ と計算が出来、しかも $y = \log_2 x$ のグラフは上に凸であったから、

$$\log_2 x \leq (\log_2 e)(x - 1)$$

が成立します。 $x = f'(q, p)/f(q, p) (> 0)$ を代入し、さらにここに $f(q, p)$ をかけて全位相空間で積分すると、

$$\int f \ln \frac{f'}{f} d\Gamma \leq \log_2 e \int f \left(\frac{f'}{f} - 1 \right) d\Gamma = 0$$

これで (17) の逆符号の不等式が証明できました。これを用いて、情報エントロピーの統計物理における立ち位置を見ていきます。

1.5.1 ミクロカノニカル分布の極値性

位相空間上の等エネルギー面上 (+ちよっとだけ幅) で、一定の粒子数を持つすべての分布の中で、ミクロカノニカル分布が情報エントロピーを最大にすることを示します。 f をミクロカノニカル分布、 f' を規格化されていて同じエネルギー面上で定義された分布関数とします。不等式 (17) と、等重率の原理を思い出して、

$$- \int f' \ln f' d\Gamma \leq - \int f' \ln f d\Gamma = - \ln f \int f' d\Gamma = - \ln f \int f d\Gamma = - \int f \ln f d\Gamma$$

一つ目の不等号は不等式 (17) から、二つ目の等式は等重率の原理から、三つ目の等号は f と f' の規格性から従います。

以上から、分布関数がミクロカノニカル分布の時、系の情報エントロピーが最大になるとわかります。

^{*3} 情報理論では $-\log_2 p_i$ を情報量の定義としますが、本文の定義と定数倍しかならないのでよしとさせていただきます。

^{*4} 距離とは言ったものの、KL 情報量は対称性と三角不等式を必ずしも満たさないため、距離の公理を満たしません。

1.5.2 カノニカル分布の極値性

前節で、エネルギーの期待値が固定された束縛条件における $\ln W$ の停留条件を解くと、 $M_i \propto \exp(-\beta E_i)$ が示せました。これを情報エントロピーについて行っても同じ停留条件が解けます。これに関しては省略します。この極値が情報エントロピーの最大値をとることを示します。 f をカノニカル分布とし、 f' を、 f と同じ平均エネルギーをもつ規格化された任意の分布とすると、

$$\int f' \hat{H} d\Gamma = \int f \hat{H} d\Gamma$$

が成立します。ここから、

$$-\int f' \ln f' \leq -\int f' \ln f d\Gamma = \ln Z + \beta \int f' \hat{H} d\Gamma = \ln Z + \beta \int f \hat{H} d\Gamma = -\int f \ln f \quad (18)$$

これにより、分布関数がカノニカル分布の時、情報エントロピーは最大値をとります。

これと同様にして、グランドカノニカル分布についても熱浴、粒子浴と接触しているときの情報エントロピーの最大値をとることが示せます。詳しく計算したい方は [5] を読んでみてください。

このように、統計力学を情報理論として考察すると、情報エントロピー最大の条件からすべてのギブス分布が得られます。しかし、この方法を統計力学の基礎付けとすればよいといえるほど簡単に片が付く話ではないそうです。そこに関しては何もわからないのでこれ以上言及することは避けます。

第 II 部

協力現象

2 相転移 臨界現象

統計物理が扱える興味深い現象に、相転移と臨界現象というものがあります。この章では、統計物理でこれを扱う手続きと、生体内での例を紹介します。

2.1 相転移

マクロな数の要素 (原子や分子などの粒子など) が示す、物理的かつ化学的に一様な状態のことを相と呼びます。身近な例でいえば、中学や高校で習った「水の三態」の氷、水、水蒸気もそれぞれ異なる相と言えます。また、磁石にくっつく鉄のような金属を熱すると、ある温度以上で磁石とくっつかなくなるという現象がみられます。このような、相が急激に変化する現象のことを相転移と呼びます。水の例で考えれば、水を温めると水蒸気になったり、冷やすと氷になったりする現象が相転移にあたります。また、これ以外にも超電導相転移、液体ヘリウムの λ 転移や、粉体にみられるジャミング転移、イワシや鳥の群れに代表されるアクティブマターに見られる flocking 転移など、様々なところで相転移は観測されます。相転移を起こす点のことを転移点といいます。

2.2 臨界現象

パラメーターを連続的に変化させたとき、2つの相の間の区別が連続的になくなることに伴う諸現象の総称を臨界現象と呼びます。たとえば、強磁性体 (先述の磁石にくっつく鉄など) を、外部磁場 $H = 0$ のまま、温めた状態から冷やしていくと、転移温度の少し上では、わずかな磁場に対して大きな磁化が生じます。この時、磁化率 χ を、 $m = \chi H + \mathcal{O}(H^3)$ なる物理量とすれば、この値は転移温度直上で発散します。この時、スピンの向きは大きく揺らいでいると考えてよいでしょう。このゆらぎが臨界点付近での物理量の特異性に反映されています。

また、臨界現象の著しい特徴として、系が臨界点にあるとき、これを特徴づけるパラメーターである臨界指数は系の詳細によらない、普遍性を持っていることが挙げられます。

3 Ising モデル

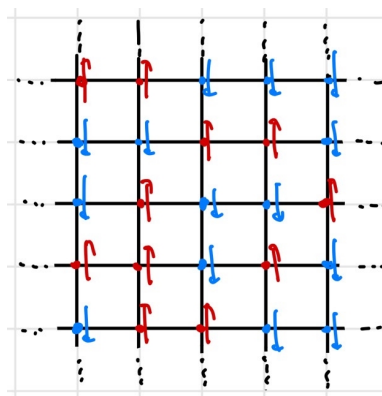


図3 2次元 Ising モデル

一般に相転移現象や臨界現象を追うのは少ししんどいので、モデル化してみます。その代表例が以下に紹介する Ising モデルです。空間上に格子点が並んでいて、各点には一つのスピンの対応します。各スピンは $+1$ または -1 の値をとります。また、スピン同士はボンドでつながっているスピンとだけ相互作用すると仮定します。そうすると、この系の Hamiltonian は、

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (19)$$

と書けます。 J は交換相互作用を表す定数であり、 $J > 0$ ならば強磁性的相互作用、 $J < 0$ ならば反強磁性的相互作用を表します。 $\langle i, j \rangle$ はサイト i とサイト j をつなぐボンドを指し、すなわち第 1 項の和は系の中のボンドすべてについての和を意味します。また、第 2 項は外部磁場をかけたときのエネルギーを指します。

3.1 平均場近似

以下、2次元系として考えます。スピンの総数を N とします。この系の分配関数を計算しましょう。分配関数は $e^{-\beta E}$ を取りうるすべての状態について足し合わせたものなので、

$$Z(\beta) = \sum_{S_1, S_2, \dots} e^{-\beta(-J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i)} \quad (20)$$

行けそうですか?僕はムリです。ということで、厳密に分配関数を計算するのは難しそうということがわかってと思います。この厳密解は 1944 年に Onsager が求めています。さすがにしんどいので僕が記事で扱えるように近似をしてみます。スピン S_i の期待値を $\langle S_i \rangle = m$ とし、かつ各スピンのゆらぎが m と比較して十分小

さいと仮定します. この時, $\delta S_i = S_i - m$ とすれば,

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \\
&= -J \sum_{\langle i,j \rangle} (m + \delta S_i)(m + \delta S_j) - h \sum_i S_i \\
&\approx -J \sum_{\langle i,j \rangle} (m^2 + m(\delta S_i + \delta S_j)) - h \sum_i S_i \\
&= -Jm^2 N_B - Jmz \sum_i \delta S_i - h \sum_i S_i
\end{aligned}$$

と計算できます. ただし, N_B は系内のボンドの総数, z は各サイトから生えるボンドの数です. 最後の式の第 2 項は, 一つ前の式で各ボンドについてその両端のスピンのゆらぎを足し合わせているので, すべてのスピンのゆらぎは z 回ずつ足しあわされていることを利用しています. また, $\frac{2N_B}{z} = N$ に留意して, 先ほどの計算の続きを行うと,

$$\hat{H} = -Jm^2 N_B - Jmz \sum_i (S_i - m) - h \sum_i S_i \quad (21)$$

$$= -Jm^2 N_B + Jm^2 z N - Jmz \sum_i S_i - h \sum_i S_i \quad (22)$$

$$= Jm^2 N_B - (Jmz + h) \sum_i S_i \quad (23)$$

とできます.

今した近似の物理的な意味を考察してみましょう. 第 1 項は定数なので適当に無視してしましましょう. 大事なのはどちらかというと第 2 項の方です. 第 2 項をよく見ると, S_i の周りのスピンのすべて m であるときの Hamiltonian と等しいことがわかります. また, この近似を行うと,

$$\hat{H} = -(\text{外部磁場} + \text{周囲のスピンからの影響}) \sum_i S_i \quad (24)$$

と書けます. (外部磁場 + 周囲のスピンからの影響) のことを有効磁場といいます. このような近似をすることにより, 非常に多数のスピンの相互作用を考えなければいけなかったところ, 注目するスピンの周囲のスピンを平均のスピンの値で代替させることで一体問題にすり替わりました. このような近似を平均場近似といいます. 平均場近似はかなりざっくりした近似にも思えますが, (特に, 4 次元以上の高次元の Ising モデルを考えると) よく現象を記述します.

ところで, これで「解けた!!!」と主張するには時期尚早であることにお気づきでしょうか. そういえば m

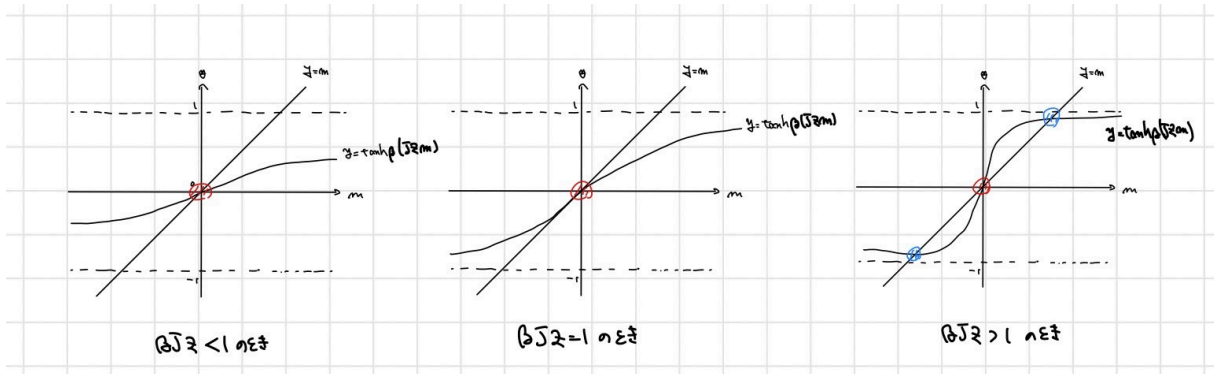


図4 自己無撞着方程式の解

をまだ知らないですよ。というわけで分配関数を用いて $\langle S_i \rangle$ を求めてみます。

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{S_1, S_2, \dots} e^{-\beta(Jm^2 N_B - (Jmz+h) \sum_i S_i)} \\
 m = \langle S_i \rangle &= \frac{\sum_{S_1, S_2, \dots} S_i e^{-\beta(Jm^2 N_B - (Jmz+h) \sum_i S_i)}}{\sum_{S_1, S_2, \dots} e^{-\beta(Jm^2 N_B - (Jmz+h) \sum_i S_i)}} \\
 &= \frac{\sum_{S_i = \pm 1} S_i e^{-\beta(-(Jmz+h)S_i)}}{\sum_{S_i = \pm 1} S_i e^{-\beta(-(Jmz+h)S_i)}} \\
 &= \frac{e^{\beta(Jmz+h)} - e^{-\beta(Jmz+h)}}{e^{\beta(Jmz+h)} + e^{-\beta(Jmz+h)}} \\
 &= \tanh \beta(Jmz + h)
 \end{aligned}$$

すなわち

$$m = \tanh \beta(Jmz + h) \tag{25}$$

と書けます。これは、 m についての方程式なので、これが解ければ m が求まります。この方程式を自己無撞着方程式といいます。

両辺に y をつければ、自己無撞着方程式の解は $y = m$ と $y = \tanh \beta(Jmz + h)$ の交点といえます。この方程式は、 β の値によって解の数が異なります。いったん外部磁場がない状況を考えてみます。 $\beta J z > 1$ 、つまり $T < T_c (= Jz)$ のとき、 m は $m = 0$ の自明な解以外にもう二つ非自明な解を持ちます。逆に、 $\beta J z < 1$ 、つまり $T > T_c$ のとき、 m は $m = 0$ の自明な解しか持ちません。ただし、以下では $k_B = 1$ となる単位系をとりました。2次元 Ising モデルで平均場近似を用いると、 $T_c = Jz$ に転移点を持ちます。

また、転移点よりも低温で自己無撞着方程式が非自明な解を持つことは、この時この模型が自発磁化を持つことに対応します。さらに、対称性に注目してみましょう。転移点より高温においては、この方程式の解は大局的な空間反転操作 ($S_i \rightarrow -S_i$) に関して対称だとすぐわかると思います。一方、転移点よりも低温な場合において、この方程式の非自明な解に注目すると、この解は大局的な空間反転操作に関して対称ではありません。このように、対称性が自発的に破れる現象も様々なところで見られます。

聞かじったことによれば、ゲージ場にゲージ対称性を要請してあげると、質量を持つことが禁止されることが導かれる(光子が質量0の理由!) 訳ですが、中には質量を持つゲージ場もいて、(W^\pm ボソンと Z^0 ボソン) これらはゲージ対称性が自発的に破れる機構(ヒッグス機構)によって質量を獲得するそうです。気になる方は場の量子論などを勉強してみてもいいかもしれません。

上述の臨界現象の説明でぼんやり説明した, 系が臨界点にあるとき系を特徴つけるパラメーターのことを臨界指数といいます. ここでは一旦, $m \propto |T - T_c|^\beta$, ($T < T_c$) なる β と, $\chi \propto |T - T_c|^\gamma$, ($T > T_c$) なる γ だけ求めてみましょう.

外部磁場のないときの自己無撞着方程式を $m = 0$ 周りで展開して,

$$\begin{aligned} m &= \tanh \beta J z m \\ &= \beta J z m - \frac{1}{3}(\beta J z)^3 m^3 + \dots \end{aligned}$$

いま興味があるのは $m \neq 0$ の解なので, m で割って整理すると,

$$m = \frac{T^2}{T_c^2} \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}} \quad (26)$$

よって $\beta = \frac{1}{2}$ とわかりました. γ については, 自己無撞着方程式を展開すれば,

$$\begin{aligned} m &= \tanh \beta(Jmz + h) \\ &\approx \beta J z m + h \end{aligned}$$

$m = \chi h$ の形に書き換えると,

$$\chi = \frac{1}{T - T_c} \quad (27)$$

と書いて, $\gamma = 1$ とわかります. 計算から, 低温側から近づけても同様の結果が得られます.

この他, いろいろ計算すると, 平均場近似における種々の臨界指数は

$$\alpha = 0, \beta = \frac{1}{2}, \gamma = 1, \delta = 3, \nu = \frac{1}{2}, \eta = 0 \quad (28)$$

などと計算が出来ます. ただし, Ising モデルの平均場理論は, 物理に登場するほかの多くの理論と同様に適用限界があります. よくよく思い出すと, 最初の計算は $m \gg \delta S_i$ という仮定を置いて計算していることがわかります. これがきちんと成立するのは, 次元 d が $d > 4$ などのみであると知られています. この境目となる次元 d_c (今回は $d_c = 4$) を上部臨界次元といいます. 特に, 1次元 Ising モデルは厳密に解けて, 有限温度で相転移しないことがわかります.

これら臨界指数は, まったく独立に動くわけではなく, くりこみという操作から従うスケーリング則から,

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (29)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (30)$$

といったスケーリング関係式というものが成立します.

3.2 その他の事項

1次元 Ising モデル, 2次元 Ising モデルについては厳密解が知られています. 3次元 Ising モデルはまだ厳密に解けていません. 去年, arXiv にこれが厳密に解けたと主張する論文が上がって Twitter で一時期バズりましたが, その後の音沙汰がないのでダメだったのかなあといった感じです. また, Ising モデルは格子気体のモデルや二元合金のモデルにも援用されます.

第 III 部

統計物理学の応用例

4 液-液相分離

近年の研究では、液液相分離が生体内で担う役割の重要性が指摘されています。そこで、統計物理ではどのように相分離を扱えるかの概略をまとめていきたいと思います。

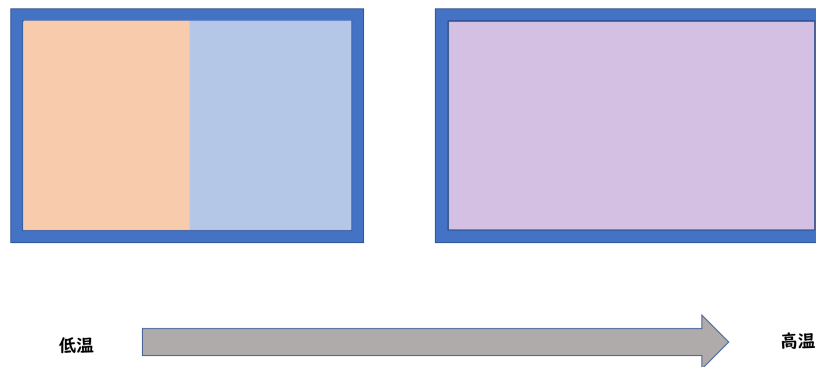


図5 2種類の成分の混合

A, B の 2 種類の分子からなる (正則) 溶液があり、高温下では任意の比率で混合し、低温下では相分離するとします。物理的には、低温では混合することによりエントロピーを上げるよりも、同種粒子で固まってエネルギーを下げた方がお得であり、高温では真逆のほうがお得とざっくり解釈できます。そこで、これ以降しばらくは混合状態の自由エネルギー F_{A+B} と相分離状態の自由エネルギー $F_A + F_B$ の差が温度にどのように依存するかを調べていきます。

混合の自由エネルギー F_{mix} を上述の自由エネルギーの差 $F_{A+B} - (F_A + F_B)$ で定義します。 F_{mix} は混合のエントロピー S_{mix} と混合のエネルギー U_{mix} を用いて

$$F_{\text{mix}} = U_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}} \quad (31)$$

と書けます。この 2 つそれぞれについて考えていきます。

4.1 混合による自由エネルギー変化

簡単のため、各分子は格子点上に分布しているとして、一つの格子点は z 個の格子点とつながっているとします。分子 A, B の体積分率をそれぞれ ϕ_A, ϕ_B とすると、ある格子点に分子 A または B がいる確率はこの体積分率と等しいはずなので、エントロピーは、

$$S_{\text{mix}} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (32)$$

$$= -k_B (\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B) \quad (33)$$

と書けます。一成分しかない系を考えれば、 $\phi_A = 1$ または $\phi_B = 1$ より、混合のエントロピーは $S_{\text{mix}} = 0$ となります。

混合によるエネルギー変化 U_{mix} を求めていきます。引き続き、格子点上に分子が並んでいるとします。ある格子点上の分子は、その格子点とボンドでつながっている最近接の分子とのみ相互作用すると仮定します。A 分子同士、B 分子同士に働く相互作用エネルギーをそれぞれ $\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$ 、A 分子と B 分子の間の相互作用エネルギーは ϵ_{AB} とします。ある格子点の周りには z 個の格子点があったことを思い出すと、この格子点の周りに A 分子は $z\phi_A$ 個、B 分子は $z\phi_B$ 個あるとわかります。自分自身が A 分子か B 分子かの確率は体積分率だったから、格子点 1 つあたりの平均的な相互作用エネルギーは、

$$\frac{1}{2}z(\phi_A^2\epsilon_{AA} + \phi_B^2\epsilon_{BB} + 2\phi_A\phi_B\epsilon_{AB}) \quad (34)$$

と書けます。ここで、最初の $1/2$ は相互作用エネルギーを全体で考えたときの 2 重カウントを直すために掛けてあります。まったく混合していない状態については、

$$\frac{1}{2}z(\phi_A\epsilon_{AA} + \phi_B\epsilon_{BB}) \quad (35)$$

と計算できます。これらの差を取れば、

$$\begin{aligned} U_{\text{mix}} &= \frac{1}{2}z(\phi_A^2\epsilon_{AA} + \phi_B^2\epsilon_{BB} + 2\phi_A\phi_B\epsilon_{AB}) - \frac{1}{2}z(\phi_A\epsilon_{AA} + \phi_B\epsilon_{BB}) \\ &= \frac{1}{2}z\{-\phi_A\phi_B\epsilon_{BB} - \phi_A\phi_B\epsilon_{AA} + 2\phi_A\phi_B\epsilon_{AB}\} \\ &= \chi\phi_A\phi_B k_B T \end{aligned}$$

と計算が進みます。ただし、

$$\chi = \frac{z}{2k_B T}(2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) \quad (36)$$

としました。このパラメーターを特に χ パラメーターといいます。 χ パラメーターは理論的に計算しにくく、実験的に測定される量です。

以上から、混合による自由エネルギー変化が計算できて、

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} &= \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi\phi_A\phi_B \\ &= \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi) \end{aligned}$$

と書けます。ここで、 $\phi_A = \phi (= 1 - \phi_B)$ を秩序パラメーターとして採用しました。これを χ を動かしながら図示したものが次のページの図です。

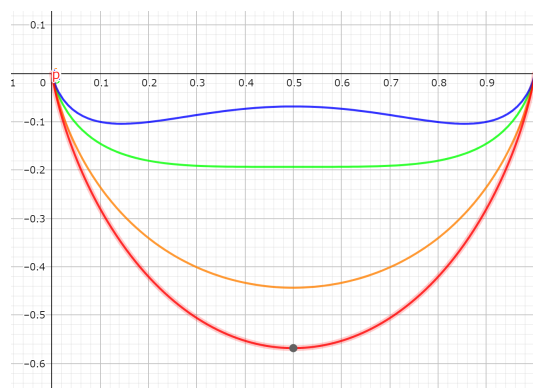


図6 混合による自由エネルギー変化 (下から $\chi = 0.5, 1, 2, 2.5$)

図からわかるように、 $\chi \leq 2$ のときは下に凸のグラフになり、最小値は $\phi = 0.5$ の時に取ります。 $\chi > 2$ のとき、グラフは極小値を2つとるようになります。この形状については次節に詳しく解説します。

4.2 混合の安定性

分子 A の体積分率が ϕ_0 で体積が V_0 の A,B の混合物を考えます。これが、A の体積分率 ϕ_1, ϕ_2 の相に2相分離し、それぞれの体積が V_1, V_2 であるとしします。この前後で分子 A の量は変化していないから、

$$\phi_0 V_0 = \phi_1 V_1 + \phi_2 V_2 \quad (37)$$

と計算が出来ます。 V_0 で辺々を割れば、

$$\phi_0 = \frac{V_1}{V_0} \phi_1 + \frac{V_2}{V_0} \phi_2 \quad (38)$$

と書けます。また、前後で体積も不変であるとするれば、 $V_0 = V_1 + V_2$ も成立します。 $\alpha_1 = \frac{V_1}{V_0}$, $\alpha_2 = \frac{V_2}{V_0}$ としてこれら二つの式を α_1, α_2 について解くと、

$$\alpha_1 = \frac{\phi_0 - \phi_2}{\phi_1 - \phi_2} \quad (39)$$

$$\alpha_2 = \frac{\phi_1 - \phi_0}{\phi_1 - \phi_2} \quad (40)$$

とかけ、2相分離した系の全自由エネルギーは、

$$F_{\text{sep}} = \alpha_1 F_{\text{mix}}(\phi_1) + \alpha_2 F_{\text{mix}}(\phi_2) \quad (41)$$

$$= \frac{\phi_0 - \phi_2}{\phi_1 - \phi_2} F_{\text{mix}}(\phi_1) + \frac{\phi_1 - \phi_0}{\phi_1 - \phi_2} F_{\text{mix}}(\phi_2) \quad (42)$$

となります。この意味を考えていきます。

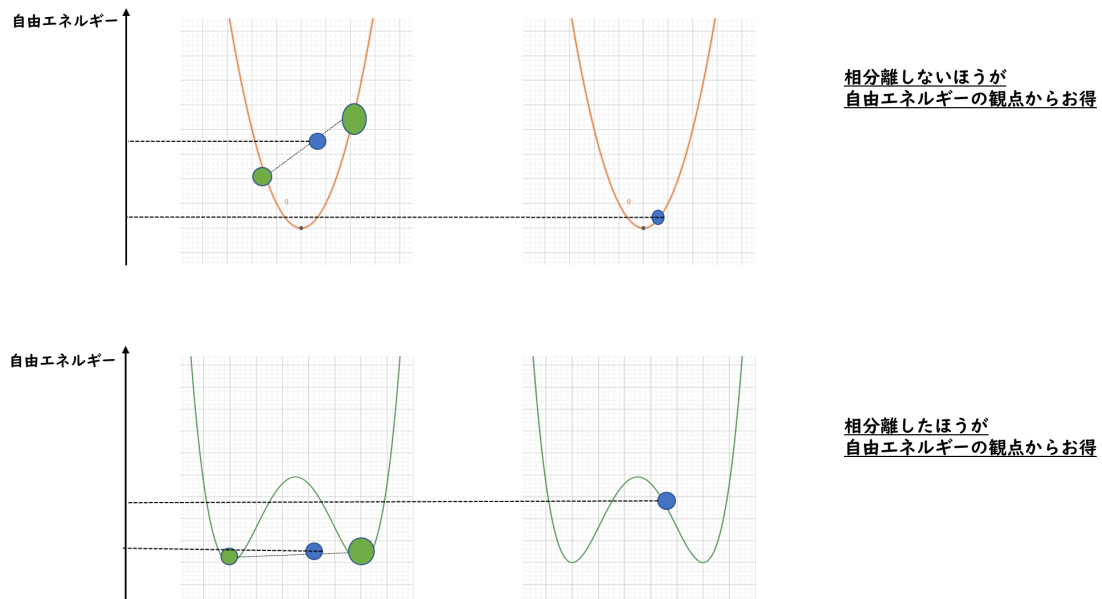


図7 自由エネルギーのグラフと相分離の関係 (横軸は体積分率 ϕ)

図7の上のように自由エネルギーが下に凸の時, ある体積分率 ϕ_0 が与えられたとき, どのように相分離しても一様な混合よりも自由エネルギーが高くなるので, 一様に混合した状態が実現します. 一方, 図7の下のように極小値を2つ持つとき, ある体積分率をもつ2相に分離したほうが一様混合よりエネルギーが下がるので, 相分離状態が実現します. 一般にこの体積分率は, 自由エネルギーのグラフに2重接線を引いたときの接点の体積分率であることが知られています.*5また, 式(36)から, χ は温度についての減少関数なので, 相分離していた溶液の温度を上げると, 一様に混合するようになるということも容易に理解されます.

次に, 組成の安定性について考えていきます. ある組成 $\phi = \phi_a$ にあった系が, その近くの2相の分離したという状況を考えます. 自由エネルギー F が ϕ の関数 $F(\phi)$ で与えられているとして, 相分離前後のエネルギーを F_a, F'_a とし, F が $\phi = \phi_a$ で下に凸, つまり $\frac{d^2F}{d\phi^2} > 0$ ならば, $F_a < F'_a$ が成立し, 自発的に ϕ_a で一様混合している状態に戻ります. 一方, F が $\phi = \phi_a$ で上に凸, つまり $\frac{d^2F}{d\phi^2} < 0$ ならば, $F_a < F'_a$ が成立し, より安定になるように状態が変化します. 前者については, 元の組成が局所的に安定であることから, 準安定であるといい, 後者については元の組成が不安定であることから, 不安定であるといいます. また, $\frac{d^2F}{d\phi^2} = 0$ を満たす点で安定性が変化するので, これをみたす ϕ をスピノーダル点といいます.

χ を変化させながら, 安定点をつなげていくと, 図(36)の実線のような曲線が得られます. この曲線をバイノーダル線といいます. また, 同様にして χ を変化させながらスピノーダル点をつなげて得られる図(36)の破線のような曲線をスピノーダル線といいます. スピノーダル線よりも内側の領域を不安定領域, スピノーダル線とバイノーダル線間の領域を準安定領域といいます.

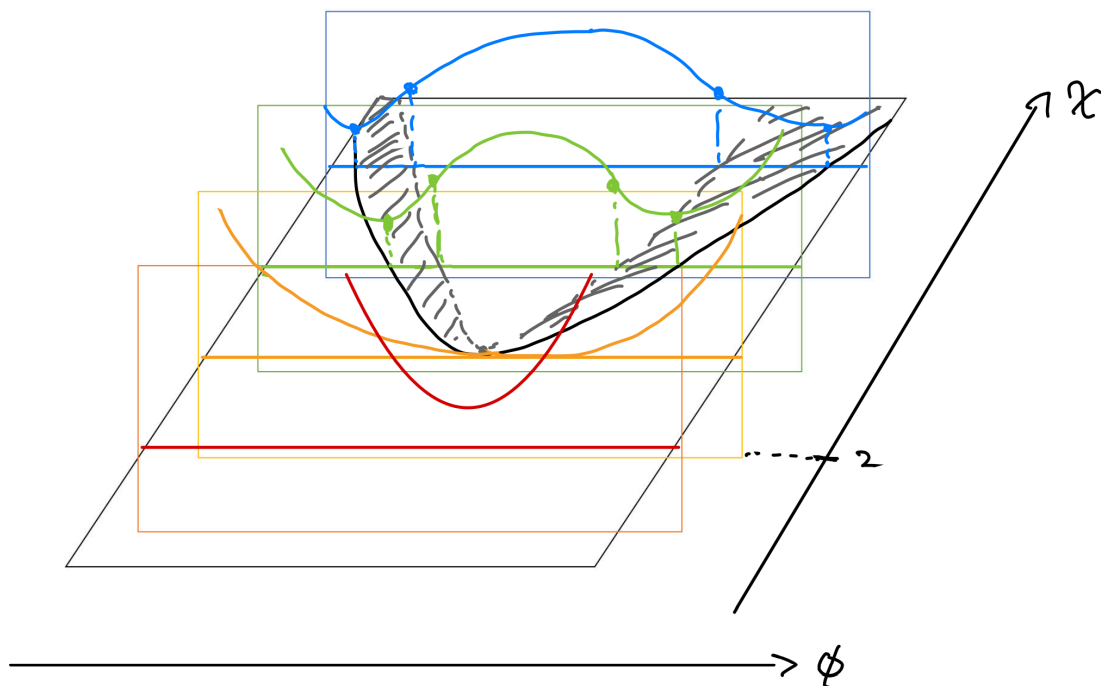


図8 バイノーダル線とスピノーダル線

*5 これにより, 「ヘルムホルツの自由エネルギーは下に凸であるべし」という熱力学からの要請に矛盾しない結果が得られます.

4.3 相分離のダイナミクス

準安定領域と不安定領域では相分離が進行しますが、系がどちらの状態にあるかで様子が異なります。不安定領域で生じる相分離の進行をスピノーダル分解、準安定領域で生じる相分離の進行を核生成成長過程といいます。これ以降、簡単にこれらについて見ていきます。

4.3.1 スピノーダル分解

通常の意味での拡散は、濃度勾配を降るように進行します (Fick の第一法則)。ところが、化学ポテンシャル

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{T,V} \quad (43)$$

を考えると、不安定領域において

$$\frac{d\mu}{d\phi} = \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} < 0 \quad (44)$$

となり、濃度の勾配と化学ポテンシャルの勾配が逆符号になっています。自由エネルギーが最小になる状態が実現するので、成分は化学ポテンシャル勾配にしたがって輸送されます。結果的に、濃度勾配と逆向きに輸送されるので、逆拡散といいます。

スピノーダル分解は、濃度ゆらぎが大きくなることにより進行します。このゆらぎが長波長だと、分子が長距離を移動する必要があるため緩和時間が長くなり、逆に短波長のゆらぎについては、界面が増えるためエネルギーロスが多くなります。このような事情から、最も早く成長するゆらぎの波長が存在すると考えられます。この濃度の位置、時間依存性を表す **Cahn-Hilliard** 方程式を解くと、最も早く成長するゆらぎの波長が求められます。これについてはここでは扱わないこととします。

4.3.2 核形成成長過程

系が準安定領域にあるときには、熱揺らぎによる小さな濃度変化が起こっても、局所的に安定であったので自由エネルギーは下がりにません。しかし、大きな熱揺らぎにより、ある部分が自由エネルギーのより小さな濃度をとれた時、その部分を核として相分離が成長します。これについてもこれ以上扱いませんが、[2],[7]などにピックアップとして挙がっているので、そちらを読んでみてください。

5 細胞内の混み合い

生物学において、拡散現象は非常に重要な役割を果たします。たとえば、高校化学で計算するような反応速度式に対して、濃度に空間依存性を持たせて拡散項をつけて拡散現象と化学反応を記述する方程式を反応拡散方程式といいます。^{*6}

この方程式の解が不安定な時、特徴的なパターンを示します。このようなパターンをチューリングパターンといいます。これは様々な生き物の体表の模様にも見られます。このような、拡散方程式の取り扱いや導入に関してはそちらの記事に譲ることにして、こちらでは細胞内での拡散現象を扱っていきましょう。



図9 チューリングパターン (子ども数学館ブログ (<https://fermat-federer.com/seibutu-sushiki/>) より引用)

拡散現象を扱うとき、しばしば次のような仮定を置きます。

— 仮定 —

- (1) 注目する分子は十分希薄であり、直接コンタクトしたり長距離ポテンシャルで相互作用したりしない (理想的条件)
- (2) 一つの場所における環境は他の場所の環境とまったく同じ (一様性)

しかしながら、実際の細胞内では、タンパク質間は平均間隔が 10nm 以下と非常に接近していたり、高分子同士がネットワークを形成してかなり非一様な環境であったりと、これらの仮定とは異なる状態にあります。このセクションでは、この混み合いの効果をどのように入れるか、また、それによって希薄溶液における拡散現象とどのように異なってくるかを調べていきます。

^{*6} 普段、このような分野を扱うときに、 $N \gg 1$ のような仮定を置いて計算したりしますが、実際にはむしろ「細胞内に平均 1 個もそのタンパク質はない」というような種類のタンパク質が沢山あつたりします。[8] そこをふまえて考えていこうというコンセプトの「少数性生物学」という分野があるそうです。具体的には、反応のネットワークが途中で切り替わったり、分子数が連続とは言えなくなり、離散の性質が出てきたりするそうです。気になる方は [9] を読んでみるといいかもしれません。

5.1 混み合いと結合

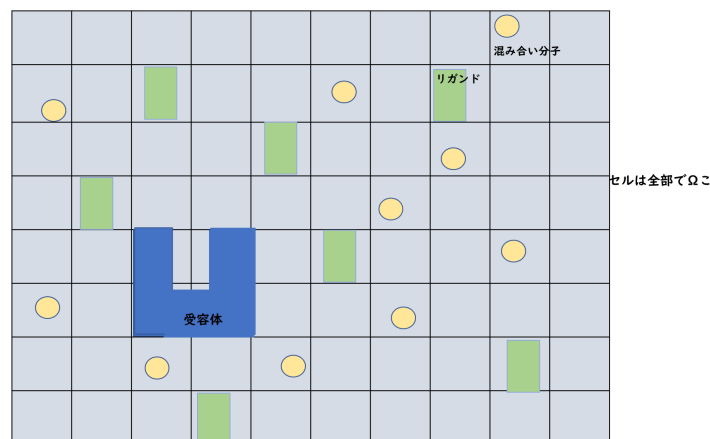


図 10 リガンド-受容体結合に対する混み合いの影響

細胞内の状況を簡単にモデル化してみましょう。上の図のような、一つの体積が v で、全体で Ω この格子を考えます。この中に、リガンドと混み合い分子 (受容体と結合しない分子) のみがあるときについて、これらの数をそれぞれ L, C とします。いったん受容体がない状態で考えると、この時の分配関数は、

$$Z_{\text{溶液}}(L, C) = \frac{\Omega!}{L!C!(\Omega - L - C)!} e^{-\beta L \epsilon_L^{\text{溶液}}} e^{-\beta C \epsilon_C^{\text{溶液}}} \quad (45)$$

と書けます。ただし、 $\epsilon_L^{\text{溶液}}, \epsilon_C^{\text{溶液}}$ は溶液中でのリガンド、混み合い分子のエネルギーです。このもとで、リガンドが受容体に結合する確率を求めます。リガンドと受容体が結合している状態としていない状態でのそれぞれの統計的重みは、それぞれ $Z_{\text{溶液}}(L-1, C)e^{-\beta \epsilon_L^{\text{結合}}}$, $Z_{\text{溶液}}(L, C)$ であり、ここからリガンドが受容体と結合する確率は

$$p_{\text{結合}} = \frac{Z_{\text{溶液}}(L-1, C)e^{-\beta \epsilon_L^{\text{結合}}}}{Z_{\text{溶液}}(L-1, C)e^{-\beta \epsilon_L^{\text{結合}}} + Z_{\text{溶液}}(L, C)} \quad (46)$$

よって、計算をしていくと、 $\Omega - L - C \gg 1$ と仮定すれば、

$$p_{\text{結合}} = \frac{1}{1 + \frac{\Omega - L - C}{L} e^{\beta \Delta \epsilon_L}} \quad (47)$$

と書けます。ただし、 $\Delta \epsilon_L = \epsilon_L^{\text{結合}} - \epsilon_L^{\text{溶液}}$ としました。 L はいったん固定して考えれば、 C を大きく取れば $p_{\text{結合}}$ はどんどん大きくなっていきます。つまり、生体内では混み合えば混み合うほどリガンドと受容体は結合しやすくなります。もうちょっとモデルを改良してみましょう。リガンドが混み合い分子と比較して十分大きい状況を考えてみましょう。この大きさの比を $r (> 1)$ としておきます。この時、全体の溶液が Ω 個の大きなセルに分割されていて、さらに大きなセルが r この小さなセルに分割されているとします。この格子に対して、先にリガンドが大きなセルに入り、その後余った小さなセルに混み合い分子が入っていく状況を考えます。^{*7} この時の、

^{*7} 本当はリガンドが大きなセルとセルの間に配置されてもいいはずですが、このモデルでは考えてはいません。そこも場合分けして丁寧に計算してあげることもできるみたいです。あとは排除体積効果がありますが、これに関してはこの後扱います。

リガンドと混み合い分子のみについての分配関数は先ほどと同様にして,

$$Z_{\text{溶液}}(L, C) = \frac{\Omega!}{(\Omega - L)!L!} \frac{(r\Omega - rL)!}{(r\Omega - rL - C)!C!} e^{-\beta L \epsilon_L^{\text{溶液}}} e^{-\beta C \epsilon_C^{\text{溶液}}} \quad (48)$$

と計算が出来ます. 上述のモデルの時と同様にしてリガンドと受容体の結合確率を計算すると,

$$p_{\text{結合}} = \left\{ 1 + \frac{Z_{\text{溶液}}(L, C)}{Z_{\text{溶液}}(L - 1, C)} e^{\beta \Delta \epsilon_L} \right\}^{-1} \quad (49)$$

となります. $\phi_C = \frac{C}{r\Omega}$ を混み合い分子の溶液内での体積分率とし, $L \ll \Omega$ を仮定して, これをうまいこと計算すると,

$$p_{\text{結合}} = \left\{ 1 + \frac{\Omega}{L} (1 - \phi_C)^r e^{\beta \Delta \epsilon_L} \right\}^{-1} \quad (50)$$

となります. この表式を眺めると,

わかること

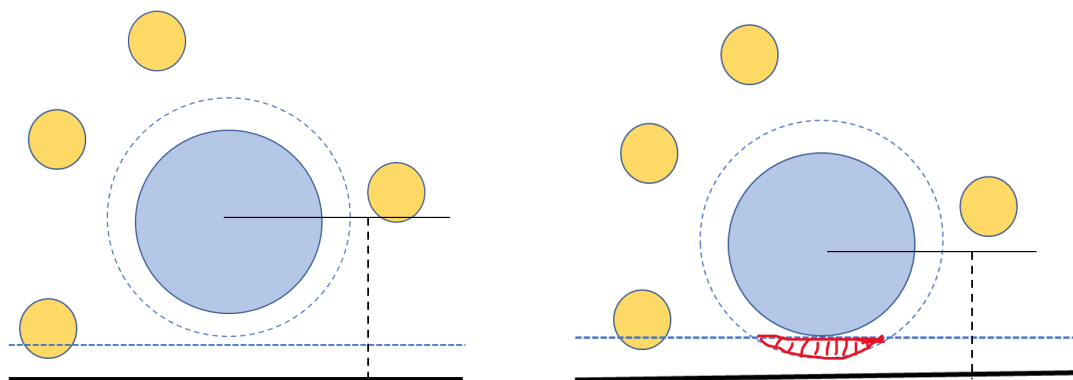
- $p_{\text{結合}}$ が ϕ_C の増加関数なので, C が増えると $p_{\text{結合}}$ が増える
- $p_{\text{結合}}$ が r の増加関数なので, r が増えると $p_{\text{結合}}$ が増える

とわかります. つまり, 反応に関与しない分子が周りに漂っていると, リガンドと受容体の結合確率は増え, しかもその効果は混み合い分子が多く, 大きいほど顕著になるということが, 統計力学の計算からわかります.

この混み合いの効果の例として, T4 バクテリオファージの DNA 複製の際に活躍するアクセサリタンパク質複合体が挙げられます. gp45 と gp44/62 が結合すると, これがさらに DNA ポリメラーゼに結合し, DNA ポリメラーゼの活性が上がります. さらに, ポリエチレングリコールを混み合い分子として, 濃度を挙げたときにも結合確率が上がることが知られています.

5.2 枯渇相互作用

混み合いの効果の例で, 非自明なものとして, 枯渇相互作用による秩序化が挙げられます.



大きな分子の距離が近くなると, 小さい分子が存在できる範囲が増加する

図 11 排除体積効果

大きな分子と小さな分子, 平面が存在する系を考えましょう. 大きな分子, 小さな分子をそれぞれ球であると近似して, 半径をそれぞれ R, r として, 小さな分子が存在しうる領域を考えてみます. すると, 大きな分子の中心を中心とする半径 $(R + r)$ の球の内部の領域と, 平面から距離 r 以下の部分には小さな分子の中心は存在できません. この体積を排除体積といいます.

ここで, 大きな分子と平面が接近すると, この小さい分子が排除されている領域同士が重なりはじめ, 全体として排除体積は減少し, この分だけ小さな分子のエントロピーが増加します. つまり, 大きな分子と平面との距離の関数として自由エネルギーを計算してやると, $F = -\frac{\partial G}{\partial z}$ が引力なら, 大きな分子と平面との間に実質的に引力がはたらくといえます. この力を枯渇力といいます. この枯渇力を実際に評価してみます.

簡単のため, 分子間には静電相互作用やファンデルワールス力のはたらかないものとします. つまり, 発生する力は純粋にエントロピーの寄与によるものということになります. このとき, 小さい分子はどこにいてもエネルギーが一定なので, 分配関数は純粋な場合の数の数え上げになります.*⁸溶液全体を格子と考えてモデル化してみます. 溶液全体の体積を V , セル一つの体積を ν とすると, 全セル数は V/ν と書けます. 小さな分子が区別できるとし, 分子数を N とすると, 大きな分子がない状況下での小さい分子の配置の場合の数は

$$\frac{V}{\nu} P_N$$

*⁸ この後の目標は大きい分子が存在する状況としない状況での自由エネルギーの変化を計算することなので, 分配関数のボルツマン因子 $\exp(-\beta E)$ を加えても結局はキャンセルされる運命にあります.

と書けますが、 V/ν が N より十分大きいとすれば、大体 $(V/\nu)^N$ としてよいので、

$$Z \approx \left(\frac{V}{\nu}\right)^N \quad (51)$$

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -Nk_B T \ln \left(\frac{V}{\nu}\right) \quad (52)$$

と書けます。これが大きな分子の存在下では、 $V \rightarrow V - V_{\text{排除}}$ となるので、排除体積による自由エネルギーの変化は、

$$\Delta G_{\text{排除}} = -Nk_B T \ln \left(\frac{V - V_{\text{排除}}}{\nu}\right) + Nk_B T \ln \left(\frac{V}{\nu}\right) \quad (53)$$

$$\approx Nk_B T \frac{V_{\text{排除}}}{V} \quad (54)$$

と計算できます。2つの大きな分子の排除体積領域が重なると、 $V_{\text{排除}}$ が減少し、小さな分子のエントロピーは増大します。図(11)の赤斜線部について、球の一部分から円錐を取り去ることでこの体積を計算すると、平面と大きい分子の距離を D として、($R < D < R + r$)

$$V_{\text{重なり}} = \frac{\pi}{3}(R + r - D)^2(2R + 2r + D)$$

と計算できます。ぜひ計算してみてください。この二つの間の枯渇力を計算すると、式(53)をふまえて、

$$F_{\text{枯渇}} = -\frac{\partial \Delta G_{\text{排除}}}{\partial D} = -\frac{\pi Nk_B T}{V} \{(R + r)^2 - D^2\} \quad (55)$$

とできます。ここから、 D を減らす、つまり分子と平面を接近させていくと、枯渇力がより大きくはたらくようになります。ここから、枯渇相互作用がきちんと評価できました。

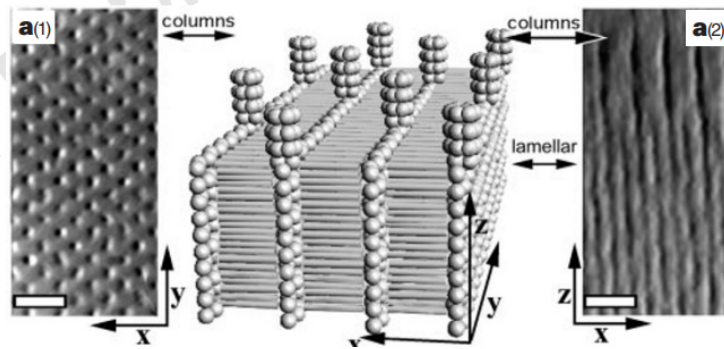


図12 剛体球と剛体棒のエントロピー的秩序化 (M. Adams et al. Nature 393:349, 1998 より引用)

多成分系においては、枯渇力の効果により、非常に複雑な秩序構造が生み出されることもあります。[11]によれば、剛体棒とみなせる繊維状ウイルスと、剛体球とみなせるポリスチレン粒子からなる系は、それぞれが別々の領域を占めるマクロ相分離ではなく、図(12)のように、剛体棒と剛体球が交互に層をなすようなミクロ相分離を生み出します。このような、細胞内における非自明な秩序化の背後にはエントロピーによる枯渇力が暗躍しています

参考文献

- [1] 新物理学シリーズ 統計力学 I, II 田崎晴明 培風館
- [2] 東京大学工学教程 基礎系 物理学 統計力学 I, II 今田正俊, 宮下精二 丸善出版
- [3] パリティ物理学コース 統計物理 川村光 丸善出版
- [4] 熱力学の基礎 清水明 東京大学出版会
- [5] 非平衡統計熱力学 ズバーレフ 丸善出版
- [6] 新物理学シリーズ 相転移, 臨界現象の統計物理学 西森秀稔 培風館
- [7] ソフトマターの物理学 瀬戸秀樹
- [8] Y. Taniguchi et al., Science 329, 533 (2010).
- [9] 少数性生物学 永井健治 富樫祐一 日本評論社
- [10] 細胞の物理生物学 Rob Phillips, Jane Kondev, Julie Theriot 共立出版
- [11] M.Adams et al. Nature 393:349, 1998