

半屈曲性環状高分子の第2ビリアル係数¹⁾

吉崎 武尚・井田 大地・中臣 大輔

T. Yoshizaki, D. Ida, D. Nakatomi

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

二つの環状高分子鎖は、それらを切断、再結合しない限り、絡み合わない状態（図1の絡み数0）から絡み合った状態（例えば図1の絡み数1）に移行できない*。したがって、高分子鎖を構成する繰返し単位の間には相互作用が働かない理想鎖の場合でも、一つの環状高分子鎖が占める領域にもう一方が入り込めない、いわゆる位相幾何学的な相互作用が環状高分子鎖の間に働く。その結果、Frank-Kamenetskiiら²⁾が格子鎖の計算機シミュレーションから予測したように、線状高分子鎖の第2ビリアル係数 A_2 が0となる Θ 状態においても、環状高分子鎖の A_2 は正の値となる。その後、環状ガウス鎖を用いた理論的研究³⁻⁵⁾が行われ、また実験的にもシクロヘキサン中 Θ 温度における環状ポリスチレンの A_2 が正となることが示されている^{6,7)}。

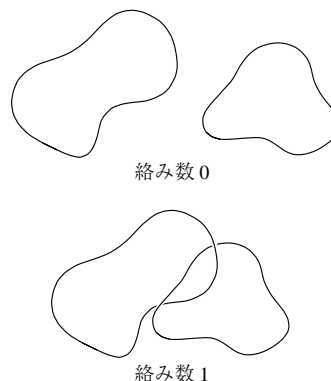


図1. 二つの環状高分子鎖の絡み合い

一つの高分子鎖が存在することによって他の鎖が入り込めない領域の体積を表す有効排除体積 V_E は A_2 から次のように定義される。

$$A_2 = \frac{4N_A V_E}{M^2} \quad (1)$$

N_A はアボガドロ定数、 M は高分子の分子量である。このように定義された V_E は、剛直な円環とランダムコイルの二つの極限で平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ の $3/2$ 乗に比例すると考えられ、環状鎖の長さを L とすると、それぞれの極限で L^3 、 $L^{3\nu}$ に比例する。 ν はランダムコイル極限における漸近関係 $\langle S^2 \rangle^{1/2} \propto L^\nu$ の指数である。 ν は、理想環状鎖を表す閉じた曲線——結び目 (knot) が可能な全ての位相幾何学的な状態を取り得るときは $1/2$ 、図2に示した自明な結び目 (trivial knot) だけの場合は ~ 0.6 となる。参考のため、図2には、自明ではない結び目で最も単純な三葉 (3_1) 結び目も示した。 $M \propto L$ であるから、理想環状鎖の A_2 は剛直な円環の極限で M に、一方ランダムコイル極限では $M^{-1/2}$ あるいは $M^{-0.2}$ に比例する。したがって、剛直な円環とランダムコイルの二つの極限のクロスオーバー領域では、 M の増大にともない、 A_2 は最初 M に比例して増大した後、最大値を経て減少する。本研究では、離散環状みみず鎖を用いた計算機シミュレーションによって、そのようなクロスオーバー挙動を明らかにする。

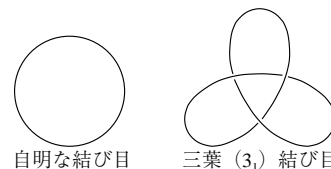


図2. 結び目の位相幾何学的分類

*二つの曲線が絡み合った状態を、一つの曲線の周りをもう一方の曲線が回る回数で表し、絡み数と呼ぶ。絡み合っていないとき、絡み数は0であり、絡み合っているとき、絡み数は0以外の整数となる。曲線に方向を持たせ、回る向きの違いを符号の違いで表すので、絡み数は負にもなる。図1では、簡単のため、環状高分子を表す閉じた曲線の方向を明示していないので、絡み数の絶対値が1というのが正確である。

2. モデルと方法

n 個の長さ l の結合ベクトル \mathbf{l}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) がつながった環状鎖の形態エネルギー $U(\{\mathbf{l}_n\})$ を, $i-1$ 番目と i 番目の結合ベクトルのなす角 θ_i を用いて次のように書く.

$$U(\{\mathbf{l}_n\}) = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^n \theta_i^2 \quad (2)$$

α は曲げの弾性定数であり, θ_1 は \mathbf{l}_n と \mathbf{l}_1 のなす角である. この離散環状鎖は, 全長 $L = nl$ を一定に保ち, かつ次の条件の下で, $n \rightarrow \infty$ ($l \rightarrow 0$) の極限において鎖長 L の環状みみず鎖となるので, 離散環状みみず鎖と呼ぶ.

$$l \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} = \lambda^{-1} \quad (3)$$

λ^{-1} はみみず鎖の固さを表す剛直性パラメタであり, $\langle \cos \theta \rangle$ は, 隣り合う結合ベクトルがなす角 θ の余弦 $\cos \theta$ の平衡平均であり, 次のように定義される.

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi e^{-\alpha\theta^2/2k_B T} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\alpha\theta^2/2k_B T} \sin \theta d\theta} \quad (4)$$

k_B はボルツマン定数, T は絶対温度である.

モンテカルロ法を用いて離散環状みみず鎖の統計母集団を発生し, それを用いて A_2 を数値的に評価した. 実際の計算では, $l = 1$ とし, $\alpha/k_B T = 0, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100$ のそれぞれ場合に $n = 10, 20, 50, 100, 200$ について計算を行った. $\alpha/k_B T = 0$ のとき離散環状みみず鎖は環状自由連結鎖になり, その場合には $n = 500, 1000$ についても計算を行った. それぞれの $\alpha/k_B T$ の値に対応する (l を単位として測った) λ^{-1} は 1, 1.408, 2.575, 6.421, 20.36, 60.34, 200.3 である. 離散環状みみず鎖の形態を逐次発生する際には, その位相幾何学的状態は保存せず, 最終的に得られた個々の鎖に対して Alexander 多項式⁸⁾に基づいて自明な結び目か否かを判定した. また, 数値的に A_2 を評価する際には, ガウスの絡み数⁹⁾に基づいて二つの離散環状みみず鎖の絡み数が 0 か否かを判定した.

3. 結果

統計母集団の確認 $\alpha/k_B T$, n を変えて, 形態エネルギーのボルツマン因子 $e^{-U/k_B T}$ に比例する頻度で発生した, 離散環状みみず鎖の統計母集団に含まれる自明な結び目の分率 $f_{t.k.}$ の λ^{-1} を単位として測った鎖長 λL に対する片対数プロットを図 3 に示す. データ点を表す白丸に付けたピップは $\alpha/k_B T$ の違いを表し, 上方向のピップを付けたものが $\alpha/k_B T = 0$ の場合のデータ点であり, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100 と $\alpha/k_B T$ が大きくなるとともにピップの向きは時計回りに 45° ずつ回転している. 以下の図においてもピップは同じ意味を持つ. 図中の黒点は Moore ら¹⁰⁾ の環状自由連結鎖 ($\alpha/k_B T = 0$) の結果であり, データの存在する範囲で, 今回の結果とよく一致している. λL が 10 ぐらい

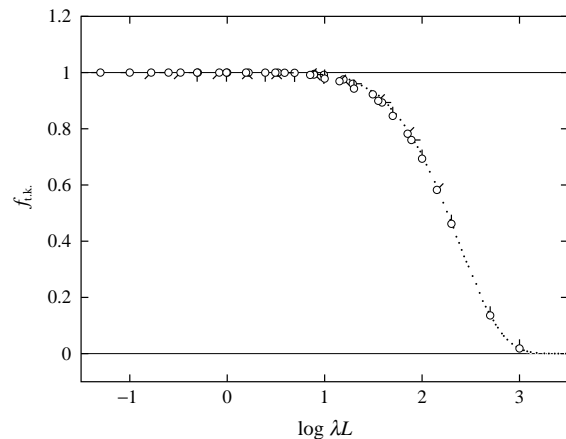


図 3. $f_{t.k.}$ 対 $\log \lambda L$ プロット

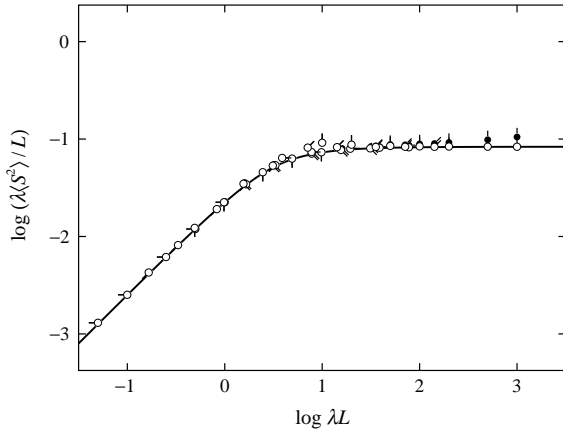


図 4. $\log \lambda \langle S^2 \rangle / L$ 対 $\log \lambda L$ プロット

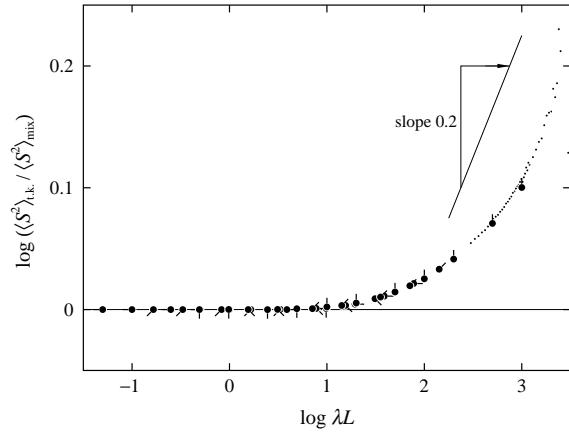


図 5. $\log(\langle S^2 \rangle_{t.k.} / \langle S^2 \rangle_{mix})$ 対 $\log \lambda L$ プロット

までは、鎖の固さのために局所的に湾曲した形態をとり難いので、発生した形態のほとんどすべてが自明な結び目であることが分かる。 λL が 10 より大きくなると、 λL の増大とともに $f_{t.k.}$ は減少し、 $\lambda L \gtrsim 10^3$ で $f_{t.k.} \simeq 0$ となる。

図 4 に $\lambda \langle S^2 \rangle / L$ 対 λL の両対数プロットを示す。図中、白丸は全ての位相幾何学的状態の離散環状みみず鎖が形態エネルギーのボルツマン因子を重みとして混在する統計母集団を用いた平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_{mix}$ の値を、また黒丸は自明な結び目のみからなる統計母集団を用いた平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_{t.k.}$ の値を示す。実線は位相幾何学的状態を考慮しない環状みみず鎖の理論値¹¹⁾を表す。離散モデルであることの影響が顕著となる n と $\alpha/k_B T$ が非常に小さい場合を除き、 $\langle S^2 \rangle_{mix}$ と理論値の一致は良好であり、統計母集団が適切に構成されていることが分かる。 $f_{t.k.}$ が 1 より小さくなる $\lambda L \gtrsim 10$ の領域で、小さい形態をとる自明でない結び目を除外した $\langle S^2 \rangle_{t.k.}$ は、 λL の増加とともに $\langle S^2 \rangle_{mix}$ より大きくなっていく。図 5 に $\langle S^2 \rangle_{t.k.} / \langle S^2 \rangle_{mix}$ 対 λL の両対数プロットを示す。図中の黒点は Moore ら¹⁰⁾ の環状自由連結鎖 ($\alpha/k_B T = 0$) の結果であり、データの存在する範囲で、今回の結果とよく一致しており、 λL の大きい領域で、 $\langle S^2 \rangle_{t.k.} \propto (\lambda L)^{0.6}$ から予想される傾き 0.2 に近くなっている。

A₂ 二つの離散環状みみず鎖の重心間距離 r を固定して、鎖の間に働くポテンシャルを統計母集団の形態について平均した平均力ポテンシャル $\bar{U}_{12}(r)$ を用いて、 A_2 は次のように書ける。

$$A_2 = \frac{2\pi N_A}{M^2} \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\bar{U}_{12}(r)}{k_B T}\right] \right\} r^2 dr \quad (5)$$

図 6 に、 $\bar{U}_{12}(\rho)/k_B T$ の $\rho = r/\langle S^2 \rangle^{1/2}$ に対するプロットを示す。実線は位相幾何学的状態を考慮しない統計母集団を用いた結果を、破線は自明な結び目のみからなる統計母集団を用いた結果を表す。また、点線は正 200 角形の結果を表す。自明な結び目のみからなる統計母集団を用いた場合、離散環状みみず鎖の重心近くの密度が低いので、破線が実線より小さくなっている。また、鎖が

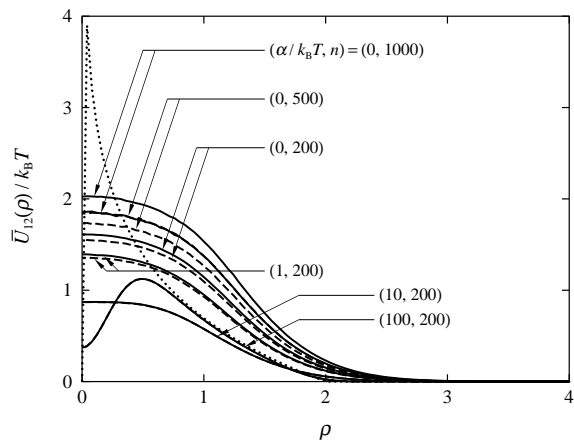


図 6. $\bar{U}_{12}(\rho)/k_B T$ 対 ρ プロット

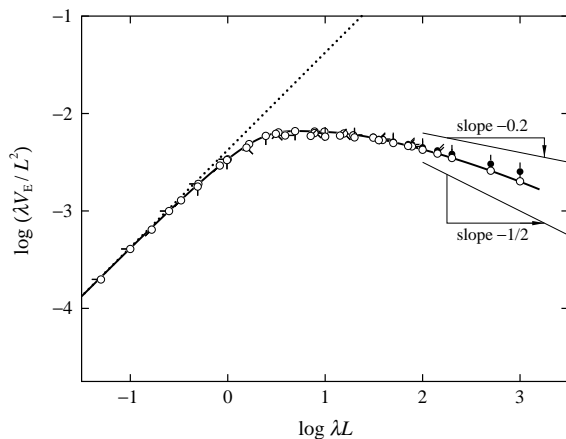


図 7. $\log(\lambda V_E/L^2)$ 対 $\log \lambda L$ プロット

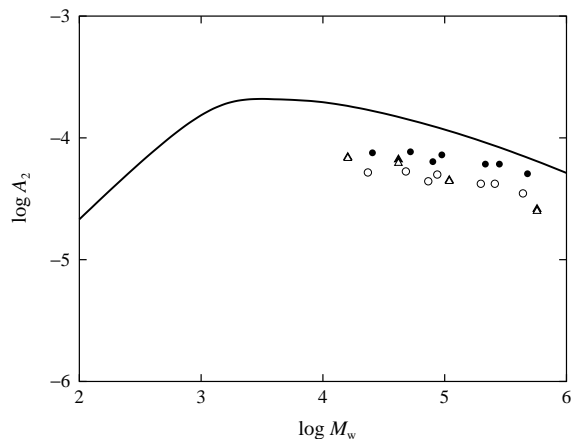


図 8. $\log A_2$ ($\text{cm}^3 \text{mol/g}^2$) 対 $\log M_w$ プロット

固くなると鎖の重心近くの密度が極端に低くなるので、 ρ が小さい領域でポテンシャルが小さくなっている。

r を変えて計算した $\bar{U}_{12}(r)$ の値を用い、式 (5) を数値的に積分して、式 (1) から得られた V_E の値を図 7 に示す。データ点の意味は図 4 と同じである。図中の実線は位相幾何学的状態を考慮しない統計母集団を用いた結果（白丸）に対する内挿式の値を表し、点線は des Cloizeaux¹²⁾ によって得られた剛直な円環の値を表す。縦軸の $\lambda V_E/L^2$ は A_2 に比例する量で、 $\lambda L \simeq 5$ で A_2 が最大値となることが分かる。計算を行った $\lambda L \lesssim 10^3$ の範囲では未だランダムコイル極限に到達していないことが分かる。

図 8 に、得られた結果と実験との比較を示す。図中、丸は Roovers と Toporowski⁶⁾ の、三角は高野ら⁷⁾ の Θ 溶媒（シクロヘキサン 34.5 °C）中における環状ポリスチレンの結果であり、実線は図 7 に示した内挿式の値を表す。黒い印は、測定試料に含まれる線状鎖の影響を補正した値を表す。 A_2 と $\lambda V_E/L^2$ 、重量平均分子量 M_w と λL はそれぞれ次の関係で結び付けられる。

$$\log A_2 = \log\left(\frac{\lambda V_E}{L^2}\right) + \log\left(\frac{4N_A \lambda^{-1}}{M_L^2}\right), \quad \log M_w = \log(\lambda L) + \log(\lambda^{-1} M_L) \quad (6)$$

λ^{-1} と単位長さ当りの分子量を表すシフト因子 M_L の値は、 Θ 溶媒中の線状ポリスチレンの $\langle S^2 \rangle$ をみみず鎖で解析して決定された、それぞれ 16.8 Å, 35.8 Å⁻¹ を用いた¹³⁾。今回の結果が実験値より幾分大きいのは、 Θ 溶媒中における M の大きくない屈曲性高分子に対する 3 体クラスター積分の影響だと考えられる。

文献

- 1) D. Ida, D. Nakatomi, and T. Yoshizaki, *Polym. J.*, **42**, 735 (2010).
- 2) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin, and A. V. Vologodskii, *Nature*, **258**, 398 (1975).
- 3) K. Iwata and T. Kimura, *J. Chem. Phys.*, **74**, 2039 (1981).
- 4) K. Iwata, *Macromolecules*, **18**, 115 (1985).
- 5) F. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4201 (1987).
- 6) J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules*, **16**, 843 (1983).
- 7) A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Matsuoka, and Y. Matsushita, *Polymer*, **50**, 1300 (2009).
- 8) R. H. Crowell and R. H. Fox, "Introduction to Knot Theory," Ginn, Boston, 1963.
- 9) D. Rolfsen, "Knots and Links," Publish or Perish, Berkeley, 1976.
- 10) N. T. Moore, R. C. Lua, and A. Y. Grosberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 13431 (2004).
- 11) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1997.
- 12) J. des Cloizeaux, *J. Phys. Lett.*, **42**, L-433 (1981).
- 12) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1257 (2003).