

# 半屈曲性環状高分子の散乱関数

吉崎 武尚・井田 大地・坪内 隆太郎

T. Yoshizaki, D. Ida, R. Tsubouchi

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

## 1. はじめに

前回<sup>1)</sup>は、2本の環状高分子鎖の間に働く位相幾何学的相互作用<sup>2)\*</sup>への鎖の固さの影響<sup>3)</sup>について報告した。具体的には、排除体積のない離散環状みみず鎖を用いたモンテカルロシミュレーションで第2ビリアル係数 $A_2$ を評価し、 $\Theta$ 溶媒中における環状ポリスチレンの実験結果<sup>4,5)</sup>との比較を行い、文献データが存在する分子量領域(重量平均分子量 $M_w = 2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ )では、未だ鎖の固さの影響が無視できず、環状ガウス鎖に基づく(分子量無限大の極限で成立する)極限則が適用できないことを明らかにした。

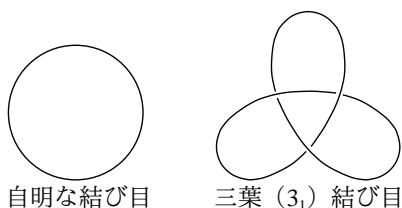


図 1. 結び目の位相幾何学的分類

環状であることに起因する位相幾何学的な制約は、上に述べた2分子間の問題に止まらず、孤立環状高分子の形態と広がりにも影響する。位相幾何学的構造が最も簡単な二つの結び目(knot)を図1に示したが、環状高分子にはそのような結び目の種類が異なるものが存在し、合成の際に一旦形成された特定の結び目は鎖を切断、再結合しない限り保持される。例えば、自明な結び目(trivial knot)の環状鎖のみから成る試料と種々の結び目の環状鎖から成る「混合」試料では、前者ほうが平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ が大きくなることが知られている<sup>3,6,7)</sup>。そのような位相幾何学的拘束を解析的に考慮するのは困難なので、これまでの理論結果は種々の結び目の混合物<sup>†</sup>に対するものであり、位相幾何学的拘束を考慮するには計算機シミュレーションを行う必要がある。

今回は、前回と同様のモデルを用いて高分子鎖の形態 — 繰返し単位の分布に関する情報を与える散乱関数をモンテカルロシミュレーションによって評価し、環状高分子の散乱関数に対する鎖の固さと結び目の影響を考察した結果を報告する。

## 2. モデルと方法

離散環状みみず鎖は、 $n$ 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であり、その形態エネルギー $U(\{\mathbf{l}_n\})$ は、 $i-1$ 番目と $i$ 番目の結合ベクトルのなす角 $\theta_i$ を用いて次のように与えられる<sup>1-3)</sup>。

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

$\alpha$ は曲げの弾性定数であり、 $\theta_1$ は $\mathbf{l}_n$ と $\mathbf{l}_1$ のなす角である。離散環状みみず鎖は、全長 $L = nl$ を一定に保ち、次式の条件の下で $n \rightarrow \infty$  ( $l \rightarrow 0$ )の極限をとると鎖長 $L$ の環状みみず鎖となる<sup>2)</sup>。

\*2本の環状高分子鎖は、鎖を切断、再結合しない限り、絡み合わない状態から絡み合った状態へ移行できないので、鎖を構成する繰返し単位の間に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。その結果、2本の鎖の間には平均力ポテンシャルの意味での斥力が働く。

†より正確には、形態エネルギーのボルツマン因子を重みとして種々の結び目の環状鎖を混合した統計母集団を用いている。

表 1. モデルパラメタの値

code	$\alpha/k_B T$	$\lambda^{-1}$	$\lambda L$	$\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}/L$	$\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/L$
1	0	1	200	0.0838 <sub>0</sub>	0.0921 <sub>9</sub>
2	0.3	1.408	142.0	0.117 <sub>3</sub>	0.126 <sub>6</sub>
3	1	2.575	77.67	0.212 <sub>1</sub>	0.222 <sub>8</sub>
4	3	6.421	31.15	0.515 <sub>4</sub>	0.526 <sub>1</sub>
5	10	20.36	9.823	1.49 <sub>0</sub>	1.49 <sub>3</sub>
6	30	60.34	3.315	3.25 <sub>2</sub>	3.25 <sub>3</sub>
7	100	200.3	0.9985	4.50 <sub>3</sub>	4.50 <sub>3</sub>

$$l \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} = \lambda^{-1} \quad (2)$$

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

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi e^{-\alpha\theta^2/2k_B T} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\alpha\theta^2/2k_B T} \sin \theta d\theta} \quad (3)$$

$k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。

$l = 1$  と置いて、 $n = 200$ 、 $\alpha/k_B T = 0, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100$  の離散環状みみず鎖の統計母集団をモンテカルロ法を用いて発生した。なお、 $\alpha/k_B T = 0$  の離散環状みみず鎖は環状自由連結鎖である。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)  $\lambda^{-1}$  の値とそれを単位として測った鎖長である還元鎖長  $\lambda L$  の値を表 1 の 3, 4 列に与える。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<sup>8)</sup>に基づいて自明な結び目か否かを判定した。種々の結び目からなる統計母集団を mix、自明な結び目のみからなる統計母集団を t.k. と書く。mix と t.k. を用いて評価した離散環状みみず鎖の  $\langle S^2 \rangle/L$  をそれぞれ  $\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}/L$ 、 $\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/L$  と書く。参考のため、 $\alpha/k_B T$  のそれぞれの値に対する  $\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}/L$ 、 $\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/L$  の値を表 1 の 5, 6 列に与える。

mix に含まれる自明な結び目を持つ離散環状みみず鎖の分率  $f_{\text{t.k.}}$  の  $\log \lambda L$  に対するプロットを示す。図中、実線は前回<sup>1)</sup> 報告した結果を滑らかに内挿したものであり、白丸は今回計算を行ったモデルパラメタに対応する点を表す。各点に付けた数字は表 1 の 1 列目に示した code を表す。参考のため、 $\log(\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/\langle S^2 \rangle_{\text{mix}})$  の値も示した。実線、白丸の意味は  $f_{\text{t.k.}}$  の場合と同じである。 $\lambda L$  が小さく環状鎖が固い場合は自明な結び目以外の結び目が形成される確率はほぼ 0 であり  $f_{\text{t.k.}} \simeq 1$  である。 $\lambda L$  が 10 より大きくなると自明な結び目以外の結び目も形成され、その結果  $\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}$  は 1 より大きくなっていく。

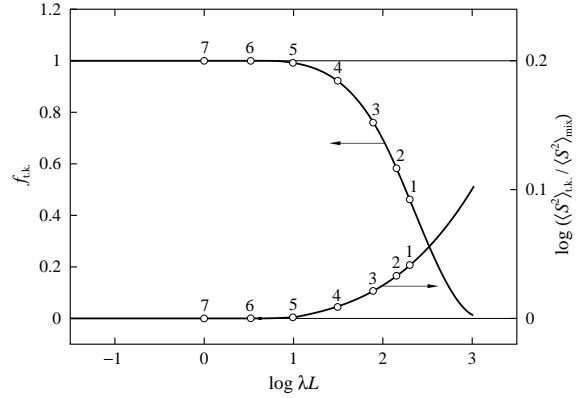


図 2.  $f_{\text{t.k.}}$  対  $\log \lambda L$  プロット

$i-1$  番目と  $i$  番目の結合ベクトルの結合点を  $i$  番目の結合点,  $n$  番目と 1 番目の結合ベクトルの結合点を 1 番目の結合点として, すべての結合点に同じ等方的散乱体を置いたときの散乱関数  $P(k)$  を次式から評価した.

$$P(k) = n^{-1} + 2n^{-2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i}^n \left\langle \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \right\rangle \quad (4)$$

$\langle \dots \rangle$  は統計母集団として mix あるいは t.k. を用いた平衡平均を表し,  $k$  は散乱ベクトルの大きさを,  $r_{ij}$  は  $i$  番目と  $j$  番目の結合点の間の距離を表す.

### 3. 結果

図 3 に統計母集団として mix を用いた場合の  $Lk^2P(k)$  対  $k$  プロット — Kratky プロットを示す. ただし, 縦軸, 横軸の量はともに  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  を乗じた無次元量としてある (還元 Kratky プロット). 図中, 実線が今回の結果を表し, 各実線に付けた数字は表 1 に示した code を表す. また, 細い破線と鎖線はそれぞれ次式から計算した  $L = 200$  の環状自由連結鎖 (code 1) に対応する環状ガウス鎖<sup>9)</sup> と  $L = 200$  の剛直な円環<sup>10,11)</sup> の理論値を表す.

$$\begin{aligned} P(k) &= \sqrt{2/\langle S^2 \rangle} k^2 e^{-(S^2)k^2/2} \int_0^{\sqrt{\langle S^2 \rangle k^2/2}} e^{t^2} dt \quad (\text{環状ガウス鎖}) \\ &= \int_0^{\pi/2} [J_0(\langle S^2 \rangle^{1/2} k \sin \phi)]^2 \sin \phi d\phi \quad (\text{剛直な円環}) \end{aligned} \quad (5)$$

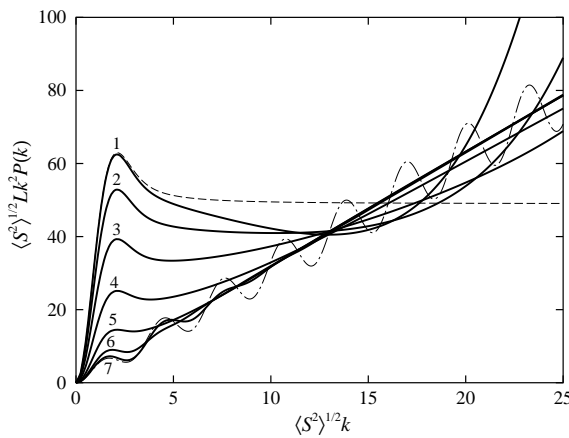


図 3. mix の散乱関数の還元 Kratky プロット

領域  $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$  でそのような環状ガウス鎖の値を再現する. 直鎖ならびに環状ガウス鎖の Kratky プロットが  $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$  が大きな領域で一定の値になる, すなわち  $P(k) \propto k^2$  の指数関係が成立するのは, ガウス鎖に特徴的な鎖の自己相似性のためである. 鎖全体の形態を比較すると, 環状自由連結鎖と環状ガウス鎖とまったく同じであるが, 結合長程度の短いスケールで比較すると, 二つの鎖の形態が大きく異なっているので,  $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \gtrsim 3$  の領域で Kratky プロットの挙動は大きく異なる.

code が大きくなり環状高分子鎖が固くなっていくと  $\lambda L \simeq 10$  (code 5) 辺りで一旦極大は目立たなくなるが, さらに固くなっていくと再び極大が明確になり, 剛直な円環のようにプロットは振動し, 2 番目以降の極大値も見られるようになる.

ここで,  $J_0(x)$  は 0 次の第 1 種 Bessel 関数である. このプロットを作るのに必要な環状ガウス鎖の  $\langle S^2 \rangle$  は, ガウス鎖極限における環状自由連結鎖に対する表記<sup>12)</sup>  $\langle S^2 \rangle = nl^2/12$  において  $nl (= L) = 200$  かつ  $l = 1$  としたものをを用いた. また, 剛直な円環については  $\langle S^2 \rangle = L^2/4\pi^2$  をを用いた.

直鎖ガウス鎖に対する Kratky プロットが  $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$  の増大に伴って単調に増大し一定の値になるのに対して, 環状ガウス鎖の場合は極大値を経てから単調に減少して一定の値になるが, 環状自由連結鎖 (code 1) は極大値を過ぎた辺りまでの領域

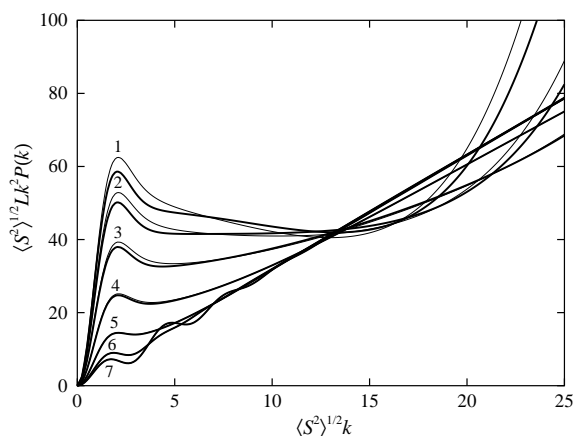


図 4. mix と t.k. の比較

図 4 に統計母集団として t.k. を用いた場合の還元 Kratky プロットと図 3 の結果との比較を示す. 図中, 太い実線が t.k. の結果を, 細い実線が図 3 に示した mix の結果を表す. 環状鎖が固く, 図 2 に示した  $f_{t.k.}$  の値がほぼ 1 である  $\lambda L \lesssim 10$  (code 5, 6, 7) の場合, 当然のことながら t.k. と mix の結果に違いは見られない. 環状鎖が柔らかくなり  $\lambda L \gtrsim 100$  (code 1, 2, 3) になると, 両者に違いが見られ, t.k. の極大値の方が小さくなることが分かる. 最も柔らかい環状自由連結鎖 (code 1) の場合, 表 1 より t.k. の  $\langle S^2 \rangle$  の方が mix より 10%大きく, 環状鎖は広がった形態をとる.

環状鎖が固くなっても極大値は小さくなるが, 極大値を過ぎた領域における Kratky プロットの変化は, 結び目の影響によって極大値が小さくなった場合と幾分異なる. しかし, 実在の環状高分子の場合, その領域の挙動は鎖の太さによる影響も受けるので, Kratky プロットのみから結び目に関する情報を得るのは困難であると思われる.

## 文献

- 1) 吉崎 武尚, 井田 大地, 中臣 大輔, 日本化学繊維研究所講演集, **68**, 85, (2011).
- 2) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin, and A. V. Vologodskii, *Nature*, **258**, 398 (1975).
- 3) D. Ida, D. Nakatomi, and T. Yoshizaki, *Polym. J.*, **42**, 735 (2010).
- 4) J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules*, **16**, 843 (1983).
- 5) A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Matsuoka, and Y. Matsushita, *Polymer*, **50**, 1300 (2009).
- 6) J. des Cloizeaux, *J. Phys. Lett.*, **42**, L-433 (1981).
- 7) A.Y. Grosberg, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3858 (2000).
- 8) R. H. Crowell and R. H. Fox, "Introduction to Knot Theory," Ginn, Boston, 1963.
- 9) E. F. Casassa, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 605 (1965).
- 10) G. Oster and D. P. Riley, *Acta. Cryst.*, **5**, 272 (1952).
- 11) K. Huber and W. H. Stockmayer, *Polymer*, **28**, 1987 (1987).
- 12) H. A. Kramers, *J. Chem. Phys.*, **14**, 415 (1946); B. H. Zimm and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).