

半屈曲性環状高分子の散乱関数. II Daniels 近似¹⁾

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

第 69 集²⁾において、排除体積のない半屈曲性環状高分子鎖の散乱関数をみみず鎖モデルを用いたモンテカルロ (MC) シミュレーションによって評価した結果を報告した。散乱関数の挙動は環状鎖の固さと結び目の種類に依存するが、Casassa³⁾がランダムコイル極限の環状鎖で示した、散乱関数の Kratky プロット⁴⁾に現れる特徴的な極大値を解析することにより環状鎖の固さの評価が可能であることが明らかになった。そのような解析を行うには、環状鎖の散乱関数に対する何らかの解析的表記があれば便利である。今回は、Daniels 近似⁴⁾を用いた環状みみず鎖の散乱関数に対する解析的表記の導出と、それを用いて文献データを解析した結果を報告する。

上に述べたように、散乱関数に対する MC シミュレーションの結果は環状鎖の結び目の種類に依存しているものの、その程度は余り大きくないので、ここでは環状みみず鎖の形態エネルギーに関する Boltzmann 因子の比率で色々な結び目が混じったアンサンブルを対象とした。なお、実験において実際使用される環状高分子試料もそのようなアンサンブルだと考えられる。

2. Daniels 近似を用いた散乱関数

光、X 線、および中性子散乱実験では散乱関数 $P(k)$ が散乱ベクトルの大きさ k の関数として測定されるが、太さのない全鎖長 L の高分子鎖の $P(k)$ は次のように書くことができる⁴⁾。

$$P(k) = 2L^{-2} \int_0^L (L-t) I(\mathbf{k}; t, L) dt \quad (1)$$

ここで、 $I(\mathbf{k}; t, L)$ は全鎖長 L の環状鎖上で鎖長 t ないし $L-t$ 離れた 2 点間の距離ベクトル \mathbf{R} の分布関数 $P(\mathbf{R}; t, L)$ を Fourier 変換して得られる特性関数である。また、実験データとの比較を除いて、全ての長さはみみず鎖の固さを表す剛直性パラメタ λ^{-1} を単位とする還元長である。

まず、 $t \gg 1$ ならびに $L-t \gg 1$ であると仮定し、 $\mathcal{O}[L^{-(2-n-m)}t^{-n}(L-t)^{-m}]$ ($n, m, n+m \leq 3$) までの、また $\mathcal{O}[L^{-(2-n-m)}t^{-n}(L-t)^{-m}]$ ($n, m, n+m \leq 6$) までの項を考慮して、 $P(\mathbf{R}; t, L)$ の 1 次、2 次 Daniels 近似式を導く。1 次 Daniels 近似式は次のようになる。

$$P(\mathbf{R}; t, L) = \left[\frac{3L}{2\pi t(L-t)} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{3LR^2}{2t(L-t)} \right] \left(1 - \frac{11}{8L} + \dots \right)^{-1} \\ \times \left[1 - \frac{5}{8t} - \frac{5}{8(L-t)} + \frac{2R^2}{t^2} + \frac{2R^2}{(L-t)^2} - \frac{3R^2}{2t(L-t)} \right. \\ \left. - \frac{33R^4}{40t^3} - \frac{33R^4}{40(L-t)^3} + \dots \right] \quad (2)$$

これを Fourier 変換した $I(\mathbf{k}; t, L)$ の 1 次 Daniels 近似式は 1 次 Daniels 近似表記は次のようになる。

$$I(\mathbf{k}; t, L) = \exp\left[-\frac{t(L-t)k^2}{6L}\right] \times \left[1 + \frac{k^2}{12} - \frac{11t(L-t)k^2}{36L^2} - \frac{11t^4(L-t)k^4}{1080L^4} - \frac{11t(L-t)^4k^4}{1080L^4} + \dots\right] \quad (3)$$

$P(\mathbf{R}; t, L)$ と $I(\mathbf{k}; t, L)$ の 2 次 Daniels 近似式は非常に長々しく、後の実験データ解析には必要ないので省略した。式 (3) は $L, t, L-t \rightarrow \infty$ の極限でランダムコイル極限における $I(\mathbf{k}; t, L) = \exp[-t(L-t)k^2/6L]$ となる。 $P(k)$ の 1 次および 2 次 Daniels 近似の値は、 $I(\mathbf{k}; t, L)$ に対する Daniels 近似式 [1 次近似の場合は式 (3)] を式 (1) に代入し、数値的に積分を行うことで評価した。

根平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と次のように定義される Kratky 関数 $F(k)$ の積 $\langle S^2 \rangle^{1/2} F(k)$ を $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ に対してプロットしたものを図 1 に示す。

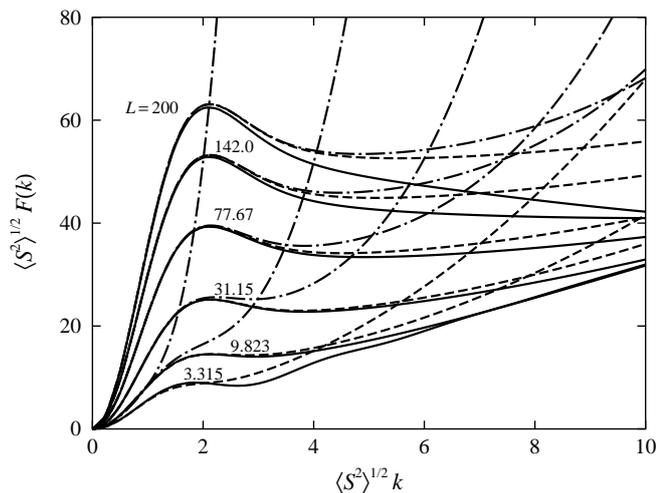


図 1. 還元 Kratky プロット

$$F(k) = Lk^2 P(k) \quad (4)$$

縦軸 ($\langle S^2 \rangle^{1/2} F(k)$), 横軸 ($\langle S^2 \rangle^{1/2} k$) の量はともに無次元量であるので、このプロットは還元 Kratky プロットと呼ばれる。 図中、破線と鎖線はそれぞれ 1 次および 2 次 Daniels 近似式から計算された値を表し、実線は以前²⁾に報告した MC シミュレーションの結果を表す。 図中、それぞれの線に付けた数字は (還元) 鎖長を表し、その値が小さくなると環状鎖は剛直になる。 1 次および 2 次 Daniels 近似式の値を計算するにあたって、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} F(k)$ と $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ の $\langle S^2 \rangle$ の値はそれぞれ次の $\langle S^2 \rangle$ に対する 1 次および 2 次 Daniels 近似式を用いて計算した。

$$\langle S^2 \rangle = \frac{L}{12} \left(1 - \frac{7}{6L} - \frac{121}{36L^2} + \dots \right) \quad (5)$$

ここで、右辺括弧中の $-7/6L$ と $-121/36L^2$ がそれぞれ 1 次、2 次の項である。

還元 Kratky プロットで見る限り、1 次近似式より 2 次近似式の方が近似の度合いが悪くなっており、 L が小さくなり環状鎖が固くなる程その傾向は顕著になる。 なお、還元 Kratky プロットでははっきり見えないが、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \simeq 0$ では 2 次近似式の方が良い近似値を与える。 また、1 次近似式は環状鎖に特徴的な極大値を含む $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域で $L \gtrsim 10$ の MC シミュレーションの値をよく再現していることが分かる。 したがって、式 (1), (3) で与えられる 1 次 Daniels 近似式が $L \gtrsim 10$ かつ $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域で有用な近似式であることが結論できる。

3. 高分子鎖の太さの影響

一般に k の大きい領域では、高分子鎖の中心線周りの散乱体分布、すなわち高分子鎖の太さの影響が無視できなくなる。そこで、前節で導いた1次 Daniels 近似式の適用範囲 $L \gtrsim 10$, $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ においてその影響が無視できるかどうかを検討する。過去に行った線状高分子の場合と同様、高分子鎖の中心線周りに直径 d の円断面を持つ円環体内に散乱体が均一分布すると考えて、散乱関数への影響を評価する。その場合、散乱関数は式(1)の $I(\mathbf{k}; t, L)$ を次のように定義される $I_s(\mathbf{k}; t, L)$ で置き換えたもので精度良く与えられる⁴⁾。

$$I_s(\mathbf{k}; t, L) = I(\mathbf{k}; t, L) \sum_{n=0}^1 [F_n(kd)]^2 \langle P_{2n}(\cos \theta_t) \rangle' \quad (6)$$

ここで、 $I(\mathbf{k}; t, L)$ は高分子鎖の中心線のみのも特性関数であり、式(3)の1次 Daniels 近似式で与えられ、右辺の和に必要な $F_0(x)$, $F_1(x)$ は次のように与えられる。

$$F_0(x) = 8x^{-2}[1 - \cos(x/2)]$$

$$F_1(x) = 4\sqrt{5}x^{-3}\{x[\cos(x/2) - 1] - 6[\sin(x/2) - x/2]\} \quad (7)$$

また、 $\langle P_n(\cos \theta_t) \rangle'$ は鎖長 t 離れた2点における円筒断面がなす角 θ_t の余弦を変数とする Legendre 多項式の平均である。式(6)に必要なのは $n = 0, 1$ の場合であるが、 $\langle P_0(\cos \theta_t) \rangle' = 1$ であり、 $\langle P_2(\cos \theta_t) \rangle'$ については $L - t \rightarrow \infty$ あるいは $t \rightarrow \infty$ の極限を正しい値を与える次の経験式を用いることにする。

$$\langle P_2(\cos \theta_t) \rangle' = e^{-6\bar{t}} \quad (8)$$

式中の \bar{t} は次のように定義される。

$$\bar{t} = [t^{-2} + (L - t)^{-2}]^{-1/2} \quad (9)$$

図2に全(還元)鎖長 $L = 200, 9.823$ の円環体の還元 Kratky プロットを示す。図中の d は円環体の(還元)直径であり、 $d = 0$ は環状鎖の中心線のみで散乱体が分布する場合に対応しており、図1に示した $L = 200, 9.823$ の1次 Daniels 近似式のプロット(破線)を再現したものである。一般に、実在する環状高分子では d が 0.5 を超えることはほとんどない。 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ が大きい領域では、 d の増加に伴って $\langle S^2 \rangle^{1/2} F(k)$ 、したがって $P(k)$ は減少する。しかし、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域では、 $L \gtrsim 10$, $d \lesssim 0.5$ の範囲に限れば還元 Kratky プロットは d に余り依存せず、高分子鎖の太さの影響を無視できることが分かる。したがって、一般に対象とする

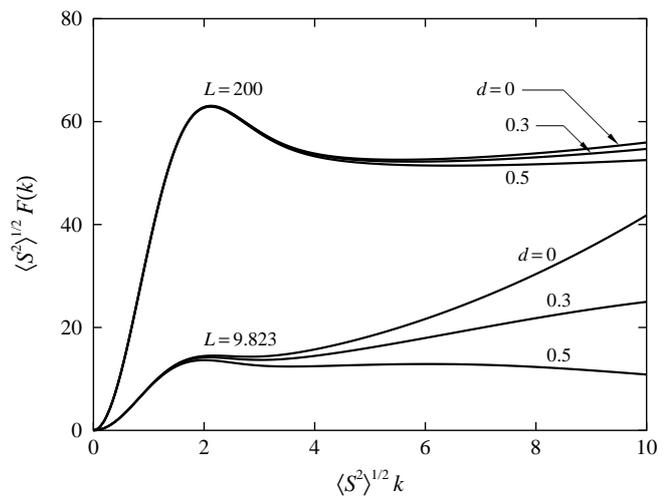


図 2. 高分子鎖の太さの影響

d がそれ程大きくない環状高分子鎖については、還元 Kratky プロットで $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域に現れる特徴的な極大を解析する場合、太さの影響を無視した1次 Daniels 近似式が有効であることが結論できる。

4. 実験結果との比較

図3に Hadziioannou ら⁵⁾によって得られた重水素化シクロヘキサン (CH- d_{12}) 中 33 °C における重量平均分子量 $M_w = 4.50 \times 10^5$ の環状アタクチックポリスチレン (a-PS) に関する小角中性子散乱データの還元 Kratky プロットを示す. a-PS に対する CH- d_{12} の Θ 温度 40 °C に比べて測定温度は幾分低い³⁾が、排除体積効果を考慮しない1次 Daniels 近似式との比較を行う. 実験データの還元 Kratky プロットを作るには、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 、ならびに a-PS をみみず鎖で表したときの単位鎖長当りの分子量を表すシフト因子 M_L の値が必要であるが、前者には Hadziioannou らの実測値 44.0 Å、後者には線状高分子の解析値⁴⁾35.8 Å⁻¹ を用いた. この M_L から環状 a-PS の全鎖長 L は 1,260 Å と見積もられる.

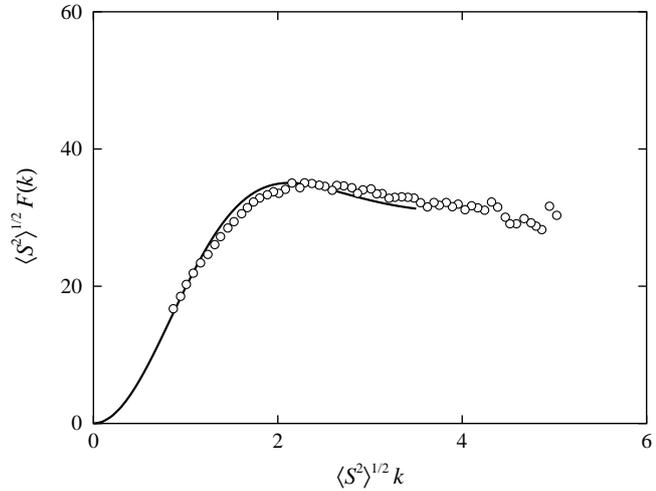


図 3. 文献データの解析

1次 Daniels 近似式の値が実験データに最もよく合うように全還元鎖長 λL を選ぶと 61 となり、図中の実線がその時の1次 Daniels 近似式から計算した値を表す. $L = 1,260$ Å と $\lambda L = 61$ から得られる λ^{-1} の値 20.6 Å は以前の解析値 16.8 Å に比べて幾分大きい³⁾が、1次 Daniels 近似式は $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域における実験データの挙動をほぼ完全に再現している.

文献

- 1) R. Tsubouchi, D. Ida, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **47**, 1449 (2014).
- 2) 吉崎 武尚, 井田 大地, 坪内 隆太郎, 日本化学繊維研究所講演集, **69**, 20 (2012).
- 3) E. F. Casassa, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 605 (1965).
- 4) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1997.
- 5) G. Hadziioannou, P. M. Cotts, G. ten Brinke, C. C. Han, P. Lutz, C. Strazielle, P. Rempp, and A. J. Kovacs, *Macromolecules*, **20**, 493 (1987).