

準二定数理論の適用限界に関する一考察¹⁾

吉崎 武尚・井田 大地

T. Yoshizaki, D. Ida

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

稀薄溶液中における屈曲性高分子の平均的な大きさを表す平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ は、Flory の提案²⁾ に則り、分子内排除体積のない非摂動鎖の $\langle S^2 \rangle$ を表す $\langle S^2 \rangle_0$ と、排除体積効果による $\langle S^2 \rangle_0$ からのずれを表す回転半径膨張因子 α_S の平方の積で書かれる。

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 \alpha_S^2 \quad (1)$$

また、高分子の分子量 M が十分大きく、 $\sqrt{\langle S^2 \rangle_0}$ (図1の大きな円は $\sqrt{\langle S^2 \rangle_0}$ を半径とする) に比べてそれを構成する繰返し単位の間働く相互作用が及ぶ範囲 (図1の小さい円) が十分小さい場合、 α_S を排除体積パラメタ z のみの関数とする二定数理論³⁾ が成立する。二定数理論は、 M の十分大きい高分子鎖の記述に適したガウス鎖モデルに基づいているため、鎖の固さや局所形態の影響が大きくなる M の小さい高分子には適用できないので、それらの影響を考慮して二定数理論から準二定数理論⁴⁾ に拡張する必要がある。

二定数理論における z は次のように定義される。

$$z = [4\pi \langle S^2 \rangle_0]^{-3/2} n^2 \beta \quad (2)$$

ここで、 n はガウス鎖を構成する統計セグメントの数であり、 β は一つの統計セグメントが存在することによって他の統計セグメントが入り込めない領域の体積の日安となる2体クラスター積分である。したがって、 z は1本の屈曲性高分子鎖内の総排除体積 ($\propto \frac{1}{2} n^2 \beta$) と非摂動鎖が占める体積 ($\propto \frac{4\pi}{3} \langle S^2 \rangle_0^{3/2}$) の比に相当する無次元量である。

屈曲性高分子であっても鎖は局所的には曲がり難く、 M が小さくなると高分子鎖内の二つの繰返し単位が重なり合う確率はガウス鎖モデルで予想されるより小さくなるので、二定数理論は適用できない。そのような鎖の固さの影響は、 z の代わりに、みみず鎖あるいはらせんみみず鎖モデルに基づき次のように定義された修正排除体積パラメタ \tilde{z} を用いる準二定数理論で説明できる。

$$\tilde{z} = f(\lambda L) z \quad (3)$$

\tilde{z} は、モデル鎖の長さ L を鎖の固さを表す剛直性パラメタ λ^{-1} で割った還元鎖長 λL の関数 $f(\lambda L)$ を用いて z をスケールした量である。 λL が0から大きくなると $f(\lambda L)$ は0から単調に増大し、 λL が無限大で1に漸近するので、 $\lambda L \rightarrow 0$ の剛直鎖極限では $\tilde{z} = 0$ となり、分子内排除体積効果は消え、一方 $\lambda L \rightarrow \infty$ のガウス鎖 (ランダムコイル) 極限では $\tilde{z} = z$ となり、二定数理論の結果に一致する。



図1. セグメント間相互作用の及ぶ範囲

図2に示したように、多くの典型的屈曲性高分子の α_S^2 は \tilde{z} の普遍関数で表され、その挙動は実線で示した準二定数理論で完全に記述できる。図に示した実験データは、繰返し単位の間 van der Waals 型の短距離相互作用が働くと考えられる、溶質高分子、溶媒ともに極性の余り大きくない系に関するものである。この結果は、漸近則として二定数理論を含む準二定数理論の、繰返し単位の間働く相互作用の及ぶ範囲が小さい場合の妥当性を保証するものであるが、静電相互作用のように遠距離に及ぶ場合の妥当性まで保証するものではない。相互作用が遠距離まで及ぶようになると、何れ準二定数理論が適用できなくなることが予想されるが、この考察ではセグメント間に遮蔽クーロン相互作用が働く離散みみず鎖モデルを用いた Monte Carlo (MC) シミュレーションの結果に基づいて準二定数理論の適用限界を明らかにする。

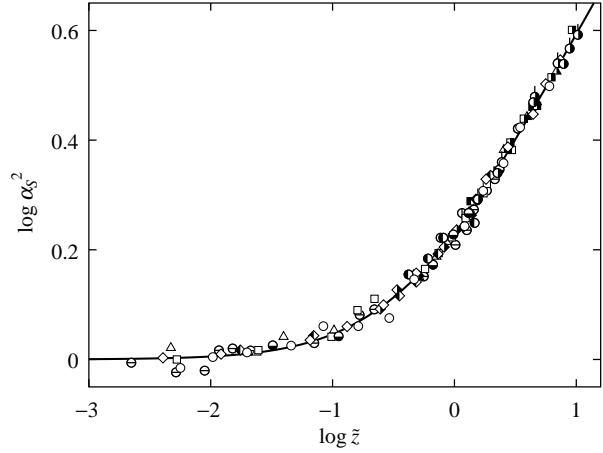


図 2. α_S^2 対 \tilde{z} 両対数プロット

2. モデル

排除体積のない非摂動鎖を記述するモデルとして Frank-Kamenetskii ら⁴⁾ によって提案された離散みみず鎖モデルを用いる。それは一端から順に $0, 1, 2, \dots, n$ と番号付けした $n+1$ 個のビーズを長さ l の結合ベクトルで順次繋いだもので、 $i-1$ 番目のビーズから i 番目のビーズへの結合ベクトルを \mathbf{l}_i とし、 \mathbf{l}_{i-1} と \mathbf{l}_i のなす角を Θ_i とすると、鎖の形態は $\{\Theta_{n-1}\} = (\Theta_2, \Theta_3, \dots, \Theta_n)$ で指定でき、鎖のポテンシャルエネルギー U_0 は $\{\Theta_{n-1}\}$ を用いて次のように与えられる。

$$U_0(\{\Theta_{n-1}\}) = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=2}^n \Theta_i^2 \quad (4)$$

ここで、 α は曲げの弾性定数であり、対応する（連続）みみず鎖モデルの剛直性パラメータ λ^{-1} および持続長 $q (= \frac{1}{2}\lambda^{-1})$ と一意的に対応する。

排除体積ポテンシャルエネルギー U_e は、ビーズ間距離 R_{ij} の関数であるペア・ポテンシャル $u(R_{ij})$ の和として次のように書かれる。

$$U_e(\{\mathbf{l}_{n-1}\}) = \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=i+2}^n u(R_{ij}) \quad (5)$$

$u(R_{ij})$ としては、非イオン性の場合に対応して Lennard-Jones (LJ) 6-12 ポテンシャルと、イオン性の場合に対応して剛体球殻を持つ遮蔽クーロンポテンシャルの二つを考える。LJ ポテンシャル¹⁾ は衝突直径 σ_0 とポテンシャルエネルギーの最小値 ϵ で特定されるが、 $\sigma_0 = l$ とし、 ϵ の代わりに還元温度 $T^* = k_B T / \epsilon$ を用いる。ここで、 k_B は Boltzmann 定

数, T は絶対温度である. また, 遮蔽クーロンポテンシャルは次のように与えられる.

$$\begin{aligned} \frac{u(R)}{k_B T} &= \infty && \text{for } 0 \leq R < d_b \\ &= \frac{n_e^2 l_B}{l_D} \frac{e^{-R/l_D}}{R/l_D} && \text{for } d_b \leq R \end{aligned} \quad (6)$$

ここで, d_b は剛体球殻の直径, n_e はビーズ当りの有効素電荷数, l_B は Bjerrum 長, l_D は Debye 長である. 具体的には 25 °C における 1-1 電解質の水溶液系を考えるので, その場合 $l_B = 7.158 \text{ \AA}$ であり l_D は添加塩のモル濃度 c を用いて $l_D = 3.038c^{-1/2} \text{ \AA}$ で与えられる.

3. 結果と考察

非摂動状態の決定 (LJ ポテンシャル) 繰返し単位間の相互作用が遠距離まで及ぶようになると, 高分子鎖の局所的な固さにも影響する. したがって, イオン性高分子溶液の場合, c の変化に伴い l_D が変化すると β のみならず q も同時に変化する. その場合, 非イオン性高分子のように排除体積のない Θ 状態における q を決定し, それを基準として摂動状態における β を評価することはできず, ある c における q と β を同時に評価しなければならない. 実験的には $\langle S^2 \rangle$ あるいは固有粘度いずれかのデータを対応する非摂動みみず鎖理論と準二定数理論を組み合わせることで解析して q と β を評価することになるが, 得られる値の誤差が大きいので, 明確な結論を導くのは困難であることが多い. そこで, 次のように定義される結合相関関数 $C(p)$,

$$C(p) = \frac{1}{(n-p)l^2} \sum_{i=1}^{n-p} \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_{i+p} \rangle \quad (7)$$

を決定し, それを次の関係式を用いて解析することで, 先ずは q のみを評価する.

$$\ln C(p) = -\frac{l}{q} p \quad (8)$$

続いて, 得られた q の値を用いて $\langle S^2 \rangle$ のデータから α_S^2 を評価し, 準二定数理論と比較する.

イオン性高分子溶液の系を考える前に, 準二定数理論の妥当性が確認されている非イオン性高分子溶液の系 (図 2) に対して上記の手法を試してみる. 図 3 に $T^* = 3.9$ (●), 3.97 (○), 4.0 (△), 4.5 (▷), 5.0 (▽), 8.0 (◁) の LJ ポテンシャルを持つ $n = 100$ の離散みみず鎖の $\ln C(p)$ 対 p プロットを示す. 図より, T^* に依らず各プロットの初期傾斜が実線に従い, 調べた T^* の範囲で q の値が T^* に依存しないことが確認できる. 実線の傾斜 -0.76 から $q = 1.32l$ が得られる.

$n = 10 \sim 10^3$ の範囲における $\langle S^2 \rangle$ の結果から, $T^* = 3.97$ のとき n が大きくな

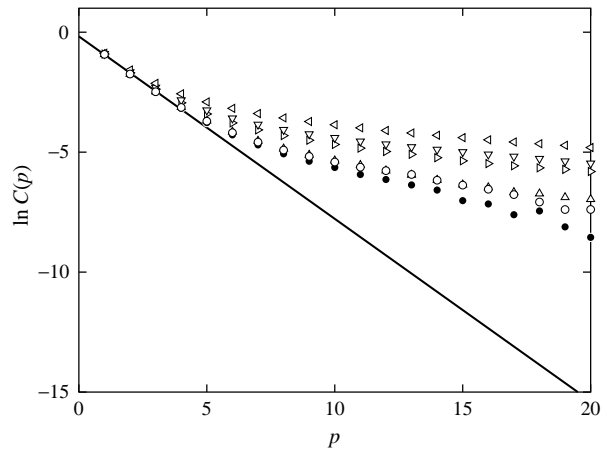


図 3. LJ ポテンシャルの場合の $\ln C(p)$ 対 p プロット

ると $\langle S^2 \rangle/n$ が n に依存しない一定値に漸近することが分かったので、その時の値を $\langle S^2 \rangle_0$ として式 (1) を用いて評価した α_S^2 の n に対する両対数プロットを図 4 に示す。図中、データ点を表す印の意味は図 3 と同じであり、実線は最適な準二定数理論値を表す。各理論値に付けた数字は排除体積強度 $B = \beta/l^2$ と $2q = \lambda^{-1}$ の比 $B/2q$ の値を表す。各 T^* におけるデータ点の挙動は準二定数理論によって完全に説明されており、非イオン性高分子溶液の系に対する準二定数理論の妥当性を示す図 2 の結果を支持する。

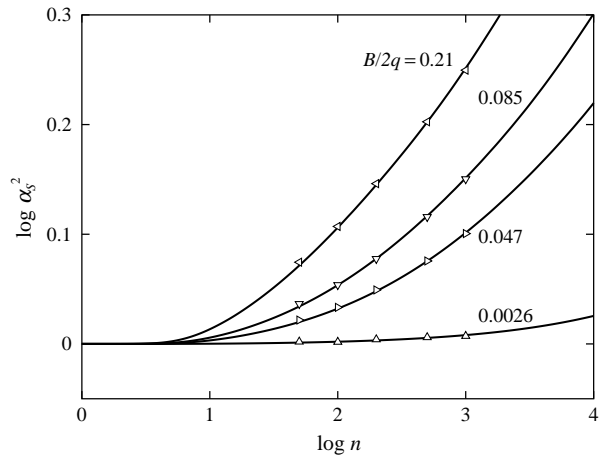


図 4. LJ ポテンシャルの場合の α_S^2 対 n 両対数プロット

イオン性高分子溶液 イオン性高分子水溶液の系として、実際に実験が行われているヒアルロン酸ナトリウムの NaCl を添加塩とする水溶液⁶⁾ とポリスチレンスルホン酸ナトリウムの NaCl を添加塩とする水溶液⁷⁾ に対応する MC シミュレーションを行い、 q と B の l_D (添加塩モル濃度 c) 依存性を調べた。

図 5 にヒアルロン酸ナトリウムに対応する $n = 100$ の離散みみず鎖に関する $l_D/l = 0.304$ (○), 0.430 (◇), 0.961 (△), 1.36 (▷), 2.15 (▽) の時の MC 結果から評価した α_S^2 の n に対する両対数プロットを示す。図中の実線は最適な準二定数理論値を、それらに付けた数字は $B/2q$ の値を表す。 c が大きく $B/2q$ が小さい場合のデータ点の挙動は準二定数理論によって説明できるが、 c が小さくなり $B/2q$ が大きくなると MC 結果が理論で説明できなくなる。非摂動鎖の持続長 q_0 に比べて l_D が大きくなると準二定数理論は破綻し、MC 結果から l_D/q_0 の上限を見積もったところ ~ 0.2 であった。

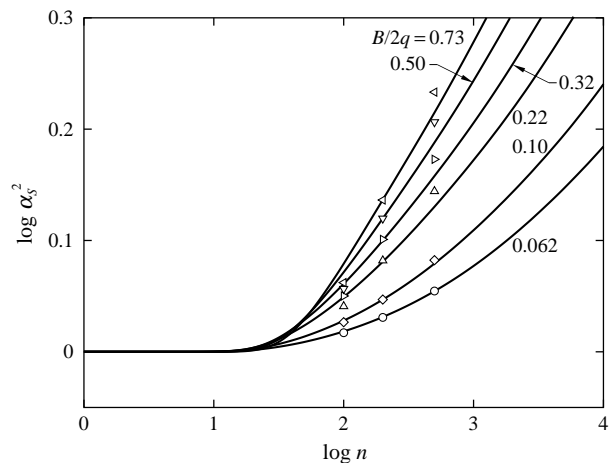


図 5. ヒアルロン酸ナトリウム水溶液に対応する MC シミュレーションの α_S^2 対 n 両対数プロット

文献

- 1) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, and D. Ida, *J. Chem. Phys.*, **139**, 204902 (2013).
- 2) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953; *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
- 3) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Harper & Row, New York, 1971. Its electronic edition is available on-line at the URL: <http://hdl.handle.net/2433/50527>
- 4) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," 2nd ed., Springer, Berlin, 2016.
- 5) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Likashin, V. V. Anshelevich, and A. V. Vologodskii, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **2**, 1005 (1985).
- 6) K. Hayashi, K. Tsutsumi, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Polym. J.*, **28**, 922 (1996).
- 7) Y. Iwamoto, E. Hirose, and T. Norisuye, *Polym. J.*, **32**, 428 (2000).