

1. はじめに

孤立高分子鎖の動力学に関する最初の理論的定式化は Kirkwood<sup>1,2)</sup> によって行われた。彼が導いた拡散方程式は、多少の修正<sup>3,4)</sup>を必要としたものの、主鎖原子を流体力学的抵抗中心と見なした時の完全なものである。残念ながら、そのままでは誰にも解けない方程式であったため、その後モデルの段階での粗視化が行われた。その代表が Rouse-Zimm のバネ・ビーズモデル<sup>2,5,6)</sup>である。しかし、粗視化されたモデルは高分子鎖の局所構造を捨象しているので、当然ながら局所運動を記述できない。

Kirkwood 方程式が解けないのは、主鎖結合長および結合角を一定に保つ拘束力の処理が困難なためである。Fixman<sup>7)</sup>は、この拘束力を近似的に処理し、高分子鎖局所運動に対する正攻法の理論を試みたが、芳しい結果は得られなかった。局所運動の素過程はモノマー程度の剛体の回転運動である。抵抗中心を繋いだモデルでこの運動を記述するためには、少なくとも、連続する2ないし3個の抵抗中心間に働く拘束力を厳密に取扱い、剛体としての性質を保持する必要がある。彼らの結果は、抵抗中心を繋いだモデルで拘束力を近似的に取扱うと運動の本質が損なわれることを意味する。

高分子鎖局所運動を記述するために残された1つの方法は、モノマーを剛体で置き換え、それを適当な剛体間ポテンシャルで繋ぐことである。動的らせんみみず(HW)高分子鎖モデル<sup>8,9)</sup>はそのようなモデルである。すなわち、実在鎖をモノマー程度の長さのスケールで記述する(連続)HW鎖モデル<sup>9,10)</sup>のポテンシャルで剛体を繋いだものである。本講では、動的HW鎖モデルと、それに基づいて最近得られた動的異方性光散乱<sup>11)</sup>および動的(等方性)光散乱一次キュムラント<sup>12)</sup>に関する結果について述べる。

2. 動的 HW 鎖モデル

並進摩擦係数  $\zeta_t$  ならびに回転摩擦係数  $\zeta_r$  を持つ剛体を  $N$  個繋いだもので、図1(a)に示したように  $p$  番目 ( $p = 1, 2, \dots, N$ ) の剛体には局所直角座標系 ( $e_{\xi_p}, e_{\eta_p}, e_{\zeta_p}$ ) が固定されている。その座標系の外部直角座標系に対する配向をオイラー角  $\Omega_p = (\theta_p, \phi_p, \psi_p)$  で表すと、鎖の形態は  $N$  個のオイラー角  $\{\Omega_N\} = \Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N$  および重心の座標  $R_c$  で記述できる。隣り合う  $p$  番目と  $p+1$  番目の剛体の間には  $u(\Omega_p, \Omega_{p+1}) = -k_B T \ln G(\Omega_{p+1} | \Omega_p; \Delta s)$  で定義される HW ポテンシャルが働く。ただし、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度であり、また  $G(\Omega_{p+1} | \Omega_p; \Delta s)$  は、モノマーに相当する鎖長  $\Delta s$  を持つ連続 HW 鎖の両端のオイラー角の条件付き分布関数<sup>9,10)</sup>である。 $G$  は、弾性体モデルである連続 HW 鎖が、その弾性エネ

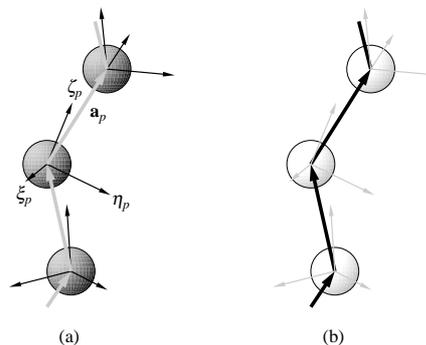


Fig. 1: Dynamic HW chain models in the original (a) and modified (b) preaveraging schemes.

ルギーが最小値 0 の時にとる完全らせん形態(特性らせん)の微分幾何学的曲率  $\kappa_0$  換れ  $\tau_0$ 、ならびに連続 HW 鎖の静的固さを表す  $\lambda^{-1}$  に依存する。従って、動的 HW 鎖は  $\kappa_0, \tau_0, \lambda^{-1}, \Delta s, \zeta_t$ , および  $\zeta_r$  の 6 つのモデル定数で記述されるが、この中最初の 4 つは静的物性の解析から決定される。

2. 拡散方程式と時間相関関数

まず、 $R_c, \{\Omega_N\}$ , および  $N$  個の結合ベクトル  $a_p$  ( $p = 1, 2, \dots, N$ ) [図1(a)参照。  $a_N$  は  $N$  番目の剛体と並進自由度のみを持つ仮想的な  $N+1$  番目の抵抗中心を結ぶ。] の  $6N+3$  次元空間での拡散方程式を導く。次に、 $a_p$  が  $e_{\zeta_p}$  に平行かつ  $|a_p| = a \simeq \Delta s$  であることの  $3N$  個の拘束条件を課し、 $3N+3$  次元空間における拡散方程式を導出する。 $a_p$  を局座標  $(a_p, \tilde{\theta}_p, \tilde{\phi}_p)$  で表せば、変数として (a)  $\Omega_p = (\theta_p, \phi_p, \psi_p)$  を残す従来の方法<sup>8)</sup>と (b)  $\Omega_p = (\tilde{\theta}_p, \tilde{\phi}_p, \psi_p)$  を残す新しい方法<sup>13)</sup>がある。2つの方法で得られる拡散方程式は、この段階では等価である。最後に、拡散方程式に含まれる拘束行列に対し前平均近似を行う。この近似により拘束が完全には保持されなくなるため、最終段階における2つの拡散方程式は等価ではない。方法(a)および(b)で得られた拡散方程式はそれぞれ図1(a)および(b)の濃い部分の運動に着目したものになっており、それぞれ局所運動と長波長モードの運動の記述に適している。

線形応答の枠内に話を限ると、全ての動的物理量は  $\Omega_p$  を変数とする Wigner  $\mathcal{D}$  関数の時間相関関数で書き表すことができ、さらにその時間相関関数は拡散方程式に含まれる拡散演算子の固有値問題の解を用いて書き表すことができる。<sup>14)</sup>

4. 動的異方性光散乱

高分子希薄溶液に関する動的異方性光散乱実験で測定される散乱光の偏光解消成分強度スペクトル  $J_T$  は高分

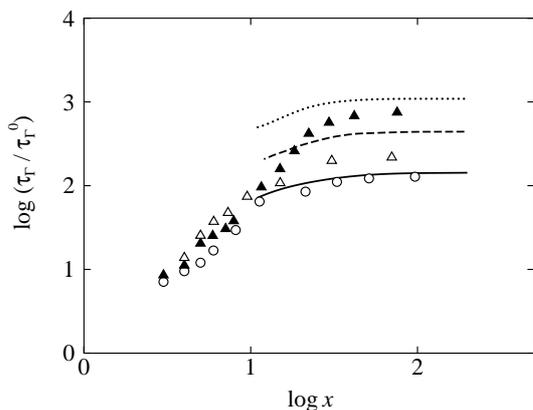


Fig. 2: Double-logarithmic plots of  $\tau_T/\tau_T^0$  against  $x$ .

子鎖の局所運動を反映するので，方法 (a) の理論に基づいて議論する．理論結果からは，(1)  $J_T$  がほぼ単一ローレンツ関数で表されること，(2)  $J_T$  の半値半幅の逆数で定義される緩和時間  $\tau_T$  が重合度  $x \rightarrow \infty$  の極限である有限な値  $\tau_{T,\infty}$  に収束すること，および (3)  $\tau_{T,\infty}$  とモノマーの緩和時間  $\tau_T^0$  の比  $\tau_{T,\infty}/\tau_T^0$  と  $\lambda^{-1}$  の間に正の相関があることが予測される．ここで， $\tau_{T,\infty}/\tau_T^0$  はモノマーが高分子鎖中に取り込まれること（高分子効果）により運動が遅くなる程度を表す（これらの予測はガウス鎖理論予測と全く異なる．）図 2 に  $\tau_{T,\infty}/\tau_T^0$  対  $x$  の両対数プロットを示す．丸，三角，黒三角はそれぞれシクロヘキサン (CH) 中  $34.5^\circ\text{C}$  ( $\Theta$ ) におけるアタクチックポリスチレン (a-PS)<sup>15)</sup> アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 中  $28.0^\circ\text{C}$  ( $\Theta$ ) におけるアイソタクチックポリメタクリル酸メチル (i-PMMA)<sup>16)</sup> ならびに  $\text{CH}_3\text{CN}$  中  $44.0^\circ\text{C}$  ( $\Theta$ ) におけるアタクチック (a-) PMMA<sup>17)</sup> の実験結果を表し，実線，破線，点線はそれぞれに対する HW 理論値を表す．なお，平均二乗回転半径の実験データ解析から決定された a-PS, i-PMMA, a-PMMA の  $\lambda^{-1}$  の値はそれぞれ  $20.6, 38.0, 57.9 \text{ \AA}$  である．図より，上の予測 (2), (3) が妥当であることがわかる．また， $J_T$  の実測結果は何れも単一ローレンツ関数でフィットでき，予測 (1) の妥当性も確認できた．

### 5. 動的光散乱一次キュムラント

動的(等方性)光散乱実験で測定される動的構造因子の初期減衰速度である一次キュムラント  $\Omega$  に関する理論結果ならびに実験結果との比較を示す． $\Omega$  は主に長波長モードの運動を反映するので，方法 (b) の理論に基づいて議論する．図 3 に a-PS に関する  $\lambda^{-1}\eta_0\Omega(k)/k_B T k^2$  対  $\lambda^{-1}k$  の両対数プロットを示す．ここで， $\eta_0$  は溶媒粘度， $k$  は散乱ベクトルの大きさを表し， $\lambda^{-1} = 20.6 \text{ \AA}$  とした．丸，三角，および四角はそれぞれトランスデカリン中  $20.4^\circ\text{C}$  ( $\Theta$ ) における重量平均分子量  $M_w = 9.70 \times 10^6$  の試料(綱島ら<sup>18)</sup>)，CH 中  $35.0^\circ\text{C}$  ( $\Theta$ ) における  $M_w = 4.4 \times 10^7$  の試料 (Han と Akcasu<sup>19)</sup>)，および重水素化ベンゼン中

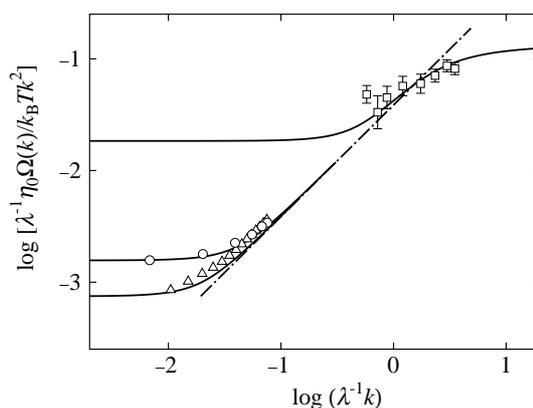


Fig. 3: Double-logarithmic plots of  $\lambda^{-1}\eta_0\Omega(k)/k_B T k^2$  against  $\lambda^{-1}k$ .

$30.0^\circ\text{C}$  における  $M_w = 5.5 \times 10^4$  の試料 (Nicholson ら:<sup>20)</sup> 中性子散乱) のデータ点を表し，実線はそれぞれのデータ点に対応する HW 理論値を表す．また，鎖線は  $k^3$ -領域に対応する傾き 1 の直線である．何れの場合も，理論値と実験値の一致は良好である． $M_w$  が最小の四角のデータでは  $k^3$ -領域が存在しないことがわかる．また，この場合にも理論と実験の一致が良好なことから，比較的  $k$  の大きな領域に対しても，方法 (b) の理論結果が適用できるように思われる．

### 文献

1. J. G. Kirkwood, *Rec. Trav. Chim.* **68**, 649 (1949); *J. Polym. Sci.* **12**, 1 (1954).
2. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harper & Row, New York, 1971).
3. Y. Ikeda, *Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res.* **6**, 44 (1956).
4. J. J. Erpenbeck and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **29**, 909 (1958); **38**, 1023 (1963).
5. P. E. Rouse, Jr., *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
6. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**, 269 (1956).
7. M. Fixman and J. Kovac, *J. Chem. Phys.* **61**, 4939 (1974); and succeeding papers.
8. H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *J. Chem. Phys.* **75**, 1016 (1981).
9. H. Yamakawa, in *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems*, edited by M. Nagasawa (Elsevier, Amsterdam, 1988), p. 21.
10. H. Yamakawa, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 23 (1984).
11. T. Yoshizaki and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* **99**, 9145 (1993).
12. T. Yoshizaki, M. Osa, and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* submitted.
13. T. Yoshizaki and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* **104**, 1120 (1996).
14. H. Yamakawa, T. Yoshizaki, and J. Shimada *J. Chem. Phys.* **78**, 560 (1983).
15. Y. Takaeda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules* **27**, 4248 (1994).
16. Y. Naito, N. Sawatari, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. Prep. Jpn.* **45**, 3481 (1996).
17. Y. Takaeda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules* **28**, 682 (1995).
18. Y. Tsunashima, N. Nemoto, and M. Kurata, *Macromolecules* **16**, 1184 (1983).
19. C. C. Han and A. Z. Akcasu, *Macromolecules* **14**, 1080 (1981).
20. L. K. Nicholson, J. S. Higgins, and J. B. Hayter, *Macromolecules* **14**, 836 (1981).