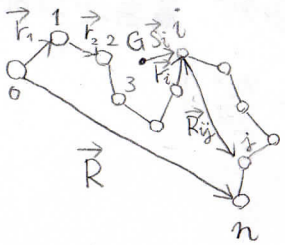
高分子鎖の幾何学と自由連結鎖

☆ 高分子の長さとは？



モノマー数 $n+1$
結合長 b

・全長 L
結合ベクトルの大きさ (b) の和

$$L = nb$$

・両末端間距離 R
結合ベクトル $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n)$ の和の大きさ

$$R = |\vec{R}| = \left|\sum_{i=1}^{n} \vec{r}_i\right|$$

溶液中で全てのモノマーが結合の拘束を受けながらブラウン運動しているとき、個々の R を予想することはできない → 二乗平均 $\langle R^2 \rangle = |\vec{R}\cdot\vec{R}|$ で議論

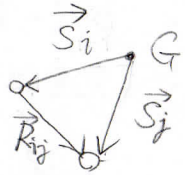
・回転半径 S
高分子の重心 G から i 番目のモノマー中心を結び、$\vec{s}_i$ とする

$$S = \sqrt{\langle S^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{n+1}\sum_{i=0}^{n}(\vec{s}_i\cdot\vec{s}_i)}$$

☆ Lagrange の定理

・重心の定義より

$$\sum_{i=0}^{n} \vec{s}_i = 0$$



・モノマー間ベクトル $\vec{R}_{ij}$

$$\vec{R}_{ij} = \vec{r}_{i+1} + \vec{r}_{i+2} + \cdots + \vec{r}_j$$
$$= \vec{s}_j - \vec{s}_i$$

$$\vec{R}_{ij}\cdot\vec{R}_{ij} = (\vec{s}_i\cdot\vec{s}_i) + (\vec{s}_j\cdot\vec{s}_j) - 2(\vec{s}_i\cdot\vec{s}_j)$$

両辺について i, j の二重和をとると、

$$\sum_{i=0}^{n}\sum_{j=0}^{n} R_{ij}^2 = \sum_{j=0}^{n}\left(\sum_{i=0}^{n} s_i^2\right) + \sum_{i=0}^{n}\left(\sum_{j=0}^{n} s_j^2\right) - 2\left(\sum_{i=0}^{n}\vec{s}_i\right)\cdot\left(\sum_j \vec{s}_j\right)$$

$\sum_{i=0}^{n}\vec{s}_i = 0$, $\sum_{i=0}^{n} s_i^2 = (n+1)\langle S^2 \rangle$ より

$$\sum_{i=0}^{n}\sum_{j=0}^{n} R_{ij}^2 = \langle S^2 \rangle \left\{ 2\sum_{i=0}^{n}(n+1) \right\} - 2\times 0$$

$$\boxed{\langle S^2 \rangle = \frac{1}{2(n+1)^2}\sum_{i=0}^{n}\sum_{j=0}^{n} R_{ij}^2}$$

Lagrange の定理
重心の位置が分からなくても、$\langle S^2 \rangle$（平均二乗回転半径）は計算できる！

線状高分子以外では $\langle R^2 \rangle$ は定義できないため、$\langle S^2 \rangle$ の方がより一般的に分子の広がりを記述できる

☆ 自由連結鎖

結合長：b（一定）

結合角：（完全にランダム）

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ b^2 & (i = j) \end{cases}$$

（安定な結合角（109.5°など）や立体反発を考えてない）

$$\langle R^2 \rangle = \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

$$= \underbrace{\sum_{i=1}^{n} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_i \rangle}_{b^2} + \underbrace{2 \sum_{1 \leq i < j \leq n} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle}_{\text{ランダムなため平均は0}}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} b^2 + 0$$

$$= nb^2$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{2(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0}^{n} R_{ij}^2$$

$\langle R^2 \rangle = nb^2$ より $\langle R_{ij}^2 \rangle = |j-i| b^2$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{2(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0}^{n} |j-i| b^2$$

$$= \frac{b^2}{2(n+1)^2} \, 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} (j-i)$$ ← 絶対値はずす

$$= \frac{b^2}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n-1} \left\{ \frac{1}{2} n(n+1) - \frac{1}{2} i(i+1) - i(n-i) \right\}$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{b^2}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n-1} \left\{ \frac{i^2}{2} - \left(n + \frac{1}{2}\right) i + \frac{1}{2} n(n+1) \right\}$$

$$= \frac{b^2}{(n+1)^2} \left\{ \frac{1}{12} n(n-1)(2n-1) - \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{1}{2} n(n-1) + \frac{1}{2} n^2 (n+1) \right\}$$

ここで $n \gg 1$ とすると $n^3 \gg n^2$、最高次以外を無視

$$\langle S^2 \rangle \approx \frac{b^2}{(n+1)^2} \left(\frac{n^3}{6} - \frac{n^3}{2} + \frac{n^3}{2} \right)$$

$$\approx \frac{1}{6} n b^2$$

自由連結鎖
$n \gg 1$ のとき $\langle S^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle$ が成り立つ