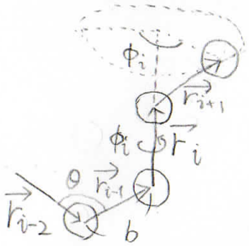
自由回転鎖・束縛回転鎖

☆自由連結鎖と実在高分子の違い

→ 結合長一定
結合角ランダム
(全ての角度が等確率)
⇕
単結合なら109.5°付近をとりやすいはず

☆自由回転鎖

$$\begin{cases} \text{結合長} & b\ (\text{一定}) \\ \text{結合角} & \theta\ (\text{一定}) \end{cases}$$



内部回転角 ϕ はランダム
0~360°

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = b^2 \cos^{|j-i|}(\pi-\theta)$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_i \rangle + 2\sum_{1\le i<j\le n} b^2 \cos^{(j-i)}(\pi-\theta)$$

$$= nb^2 + 2b^2 \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1-\cos^{i}(\pi-\theta)}{1-\cos(\pi-\theta)}\cos(\pi-\theta)$$

$$= nb^2 + 2b^2 \frac{\cos(\pi-\theta)}{1-\cos(\pi-\theta)} \times \cdots$$

$$\times \left\{ n - \frac{1-\cos^{n-1}(\pi-\theta)}{1-\cos(\pi-\theta)}\cos(\pi-\theta) \right\}$$

ここで $0<\theta<\pi$ とすると $|\cos(\pi-\theta)|<1$

n が十分大きいとき $\cos^n(\pi-\theta) \ll 1$

$$n - \frac{1-\cos^{n-1}(\pi-\theta)}{1-\cos(\pi-\theta)}\cos(\pi-\theta) \approx n$$

$$\langle R^2 \rangle \approx nb^2 + 2nb^2 \frac{\cos(\pi-\theta)}{1-\cos(\pi-\theta)}$$

$\cos(\pi-\theta) = -\cos\theta$ より

$$\langle R^2 \rangle \approx nb^2 + 2nb^2 \frac{(-\cos\theta)}{1+\cos\theta}$$

$$= nb^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}$$

$$\langle R_{ij}^2 \rangle = |j-i|\, b^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}$$

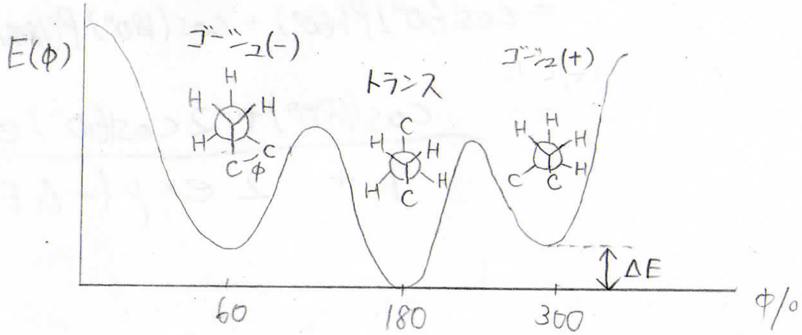
Lagrangeの定理

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

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{6} nb^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}$$

☆束縛回転鎖

実際には内部回転角もランダムにはならない



$$\langle R^2 \rangle = nb^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \frac{1-\langle \cos\phi \rangle}{1+\langle \cos\phi \rangle}$$

φが 60°, 180°, 300°だけをとると考えるとする

$$\frac{N(60^\circ)}{N(180^\circ)} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$ ボルツマン分布

φが60°になる確率をP(60°)とすると

$$P(60^\circ) = \frac{N(60^\circ)}{N(60^\circ)+N(180^\circ)+N(300^\circ)}$$

$$= \frac{N(60^\circ)/N(180^\circ)}{\{N(60^\circ)+N(180^\circ)+N(300^\circ)\}/N(180^\circ)}$$

$$= \frac{\exp(-\Delta E/RT)}{1+2\exp(-\Delta E/RT)}$$

カノニカル分布

$$\langle \cos\phi \rangle = \int_0^{2\pi} \cos\phi P(\phi) d\phi$$

$$= \cos(60^\circ)P(60^\circ) + \cos(180^\circ)P(180^\circ) + \cos(300^\circ)P(300^\circ)$$

$$= \frac{\cos(180^\circ) + 2\cos(60^\circ)\exp(-\Delta E/RT)}{1+2\exp(-\Delta E/RT)}$$

$$\langle \cos\phi \rangle = \frac{\exp(-\Delta E/RT) - 1}{1+2\exp(-\Delta E/RT)}$$

$$\langle R^2 \rangle = nb^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \frac{1-\langle \cos\phi \rangle}{1+\langle \cos\phi \rangle}$$

$$= nb^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \frac{2+\exp(-\Delta E/RT)}{3\exp(-\Delta E/RT)}$$