

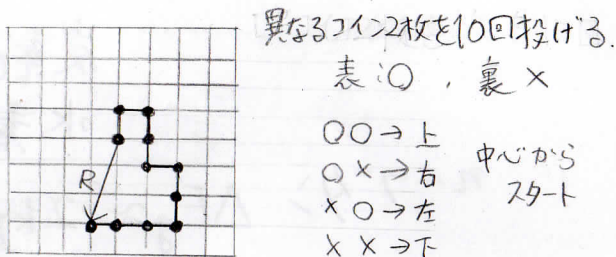
# ガウス鎖と特性比

## ☆ 酔歩鎖

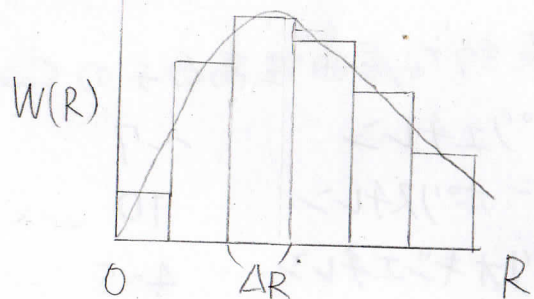
random walk (酔っ払いの千鳥足)

### ・ 二次元酔歩鎖

上下左右へ等確率で動く



両末端間距離  $R$  は発生の度に変わるが、ある統計に従う



自由連結鎖の場合、 $\Delta R$  を小さく刻むと、 $W(R)$  は連続関数に近づく

$$W = \frac{2\pi R}{\pi n b^2} \exp\left(-\frac{R^2}{n b^2}\right)$$

← 全方向を考慮

方向を考慮しない場

$$W'(\vec{R}) = W(R) / (2\pi R)$$

$$\propto \exp\left(-\frac{R^2}{n b^2}\right) \leftarrow \text{ガウス関数 (正規分布)}$$

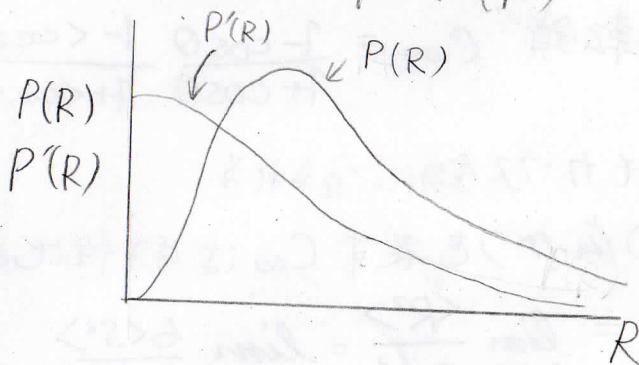
$R$  の分布がガウス分布になる高分子鎖 → ガウス鎖

### ・ 三次元酔歩鎖

$$P(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi n b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2n b^2}\right)$$

全方向を考慮

$$P(R) = 4\pi R^2 P'(\vec{R})$$



### ・ $\langle R^2 \rangle$ を求める

$$\langle R^2 \rangle = \int R^2 P'(\vec{R}) d\vec{R}$$

$$= 4\pi \left(\frac{3}{2\pi n b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty R^4 \exp\left(-\frac{3R^2}{2n b^2}\right) dR$$

ガウス積分

$$\int_0^\infty x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\langle R^2 \rangle = 4\pi \left( \frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{3}{8} \left( \frac{2n b^2}{3} \right)^{\frac{5}{2}} \sqrt{\pi}$$

$$= \left( \frac{4^2 \cdot 3^3 \cdot 3^2 \cdot 2^5}{2^3 \cdot 3^5 \cdot 8^2} \frac{\pi^2 \pi}{\pi^3} \cdot \frac{n^5}{n^3} \cdot \frac{b^{10}}{b^6} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= n b^2 \quad \text{自由連結鎖と一致}$$

自由回転鎖、束縛回転鎖

$$P(\vec{R}) = \left( \frac{3}{2\pi C_{\infty} n b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2C_{\infty} n b^2}\right)$$

$$\text{自由回転鎖 } C_{\infty} = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

$$\text{束縛回転鎖 } C_{\infty} = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \frac{1 - \langle \cos \phi \rangle}{1 + \langle \cos \phi \rangle}$$

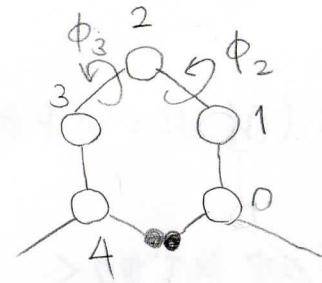
これらもガウス鎖に含まれる

分布の広がりを表す  $C_{\infty}$  は特性比と呼ぶ

$$C_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2 \rangle}{n b^2} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{6 \langle S^2 \rangle}{n b^2}$$

$C_{\infty}$  に結合角や内部回転ポテンシャルが反映される

☆ペンタン効果



$$\phi_2, \phi_3 = (60^\circ, -60^\circ)$$

もしくは  
 $(-60^\circ, 60^\circ)$

↓

炭素0と4に結合している  
水素原子が衝突

$$n\text{-ブタン } \Delta E_g \approx 2 \text{ kJ} \rightarrow C_{\infty} = 3.7$$

$$\text{ポリエチレン } C_{\infty} \approx 7$$

隣接内部回転角の相関で  $C_{\infty}$  が増大

☆ 代表的な屈曲性高分子の  $C_{\infty}$

ポリエチレン  $\sim 7$

$\alpha$ -ポリスチレン 10

ポリオキソエチレン 4~5

ポリブタジエン(1,4-トランス) 6

ポリブタジエン(1,4-ツス) 5

側鎖が大きいほど  $C_{\infty}$  は増大

大きく広がった構造をとる