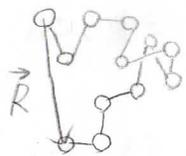


# 高分子の剛直性とみみず鎖モデル

## ☆ ガウス鎖



( $n$ が十分に大きいとき)

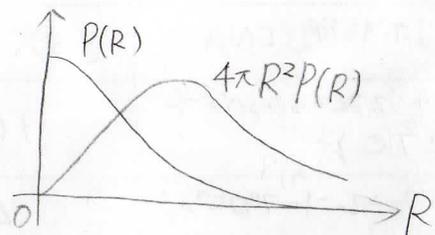
$R = |\vec{R}|$  の存在確率  $P(R)$

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

$n$ : 結合のウールの本数

$b$ : 結合長

$C_{\infty}$ : 特性比



### 注意点

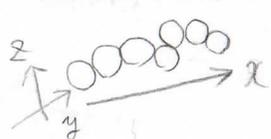
• 結合角  $\theta$  として、 $R > \underbrace{nb \sin(\frac{\theta}{2})}_{\text{自由回転鎖の全長}}$  ても  $P(R) > 0$  になる

Langerin関数  $L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x}$  の逆関数  $L^{-1}(x)$  を用いて修正される

•  $n_s$  等分した部分鎖 (セグメント) を考えるとき、 $n/n_s < 50$  くらいから、非ガウス性が現れる  
フラクタル図形



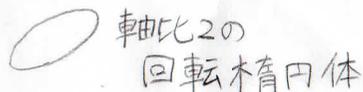
•  $n_s$  個のガウス鎖を直列で繋ぐと



$$\langle S_x^2 \rangle = \frac{1}{9} n_s b_s^2$$

$$\langle S_y^2 \rangle = \langle S_z^2 \rangle = \frac{1}{36} n_s b_s^2$$

$b_s$ : セグメントの両末端距離

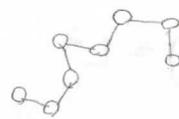


## ☆ みみず鎖モデル

結合数  $n$ , 結合長  $b$ , 結合角  $\theta$  の自由回転鎖について、  
 $L$ : 経路長 (全長)  
 $q$ : 持続長

$$nb \equiv L, \quad b/(1+\cos\theta) \equiv q$$

と置き、 $L$  と  $q$  一定条件下で  $n \rightarrow \infty, b \rightarrow 0, \theta \rightarrow \pi$  の極限をとるモデル



連続曲線

$n \rightarrow \infty$  までの項で、自由回転鎖の  $\langle R^2 \rangle$  を求めると

$$\langle R^2 \rangle = nb^2 \left[ \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} + \frac{2\cos\theta [1-(-\cos\theta)^n]}{n(1+\cos\theta)^2} \right]$$

$\theta \rightarrow \pi$  のとき、 $\cos\theta \rightarrow -1$

$$\langle R^2 \rangle \approx nb \left[ \frac{2b}{1+\cos\theta} - \frac{2b(1-(-\cos\theta)^n)}{n(1+\cos\theta)^2} \right]$$

$$= L \left\{ 2q - \frac{2q^2}{L} [1-(-\cos\theta)^n] \right\}$$

$$\frac{L}{q} = n(1+\cos\theta) \text{ 故 } -\cos\theta = 1 - \frac{L}{nq}$$

$$\langle R^2 \rangle \approx L \left\{ 2q - \frac{2q^2}{L} \left[ 1 - \left(1 - \frac{L}{nq}\right)^n \right] \right\}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^x = e^{-1} \text{ 故 } \langle R^2 \rangle \approx 2qL - 2q^2(1 - e^{-\frac{L}{q}})$$

★高分子の剛直性

L: 経路長 (全長)

q: 持続長

◦  $q/L \gg 1$  のとき

$$e^{-\frac{L}{q}} \approx 1 - \frac{L}{q} + \frac{L^2}{2q^2}$$

$$\langle R^2 \rangle \approx 2qL - 2q^2 \left( -\frac{L}{q} + \frac{L^2}{2q^2} \right) = L^2$$



鎖が剛直で  
ほとんど曲がらない

◦  $q/L \ll 1$  のとき

$$1 - e^{-\frac{L}{q}} \approx 1$$

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &\approx 2q(L - q) \\ &\approx 2qL \\ &= \left(\frac{L}{2q}\right) q^2 \end{aligned}$$



結合数  $\frac{L}{2q}$ , 結合長 q の  
自由連結鎖

- 持続長 q が大きいほど 高分子は剛直といえる
- $L/q \gg 1$  のみみず鎖をカウス鎖とみなした場合

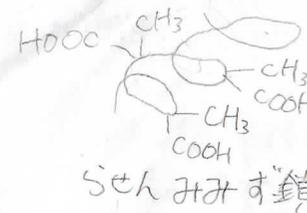
結合数  $n = \frac{L}{2q}$  Kuhnの統計セグメント数  $N_k$   
 実効的結合長  $\sqrt{ca_0 b} = 2q$  Kuhnの統計セグメント長  $L_k$

★代表的な持続長の値

| 高分子                        | q / nm    |         |
|----------------------------|-----------|---------|
| シロフィラン                     | 150 ~ 200 | } 3重らせん |
| コラーゲン                      | ~ 200     |         |
| ポリ(γ-ベンジル-L-グルタマート) (PBLG) | 150       | 1重らせん   |
| デオキシリボ核酸 (DNA)             | 50 ~ 100  | 2重らせん   |
| セルローストリスフェルカルバテート (CTC)    | 10        | 多糖誘導体   |
| ポリ(1-フェニル-1-プロピオン)         | 4         | 共役二重結合  |
| ポリスチレン (PS)                | 2, 3      | 単結合     |

- $q/L \gg 1$  剛直高分子 (カーボンナノチューブ, 光学材料)
- $q/L \sim 1$  半屈曲性高分子 (生体高分子の多く)
- $q/L \ll 1$  屈曲性高分子 (PS, PEG など)

- ポリブタン誘導体は、側鎖の影響が小さく、 $q = 5 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲で変化する。
- 剛直なほど、セグメント衝突確率が低いため、分子内排除体積効果は、はたらくにくい。
- 立体規則性も影響する  
例 s-PMMA



★練習問題

みみず鎖の  $\langle S^2 \rangle$  は?

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

$k = i - j$  とおくと

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \langle R_k^2 \rangle$$

積分の形にすると

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{L^2} \int_0^L (L-s) \langle R^2(s) \rangle ds$$

答え  $\langle R^2(s) \rangle = 2qs - 2q^2(1 - e^{-\frac{s}{q}})$

$$\langle R^2(s) \rangle = 2qs - 2q^2(1 - e^{-\frac{s}{q}})$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{L^2} \int_0^L (L-s) [2qs - 2q^2(1 - e^{-\frac{s}{q}})] ds$$

$$= \frac{1}{L^2} \int_0^L (L-s) (qs^2 - 2q^2s + 2q^3 e^{-\frac{s}{q}}) ds$$

$$+ \frac{1}{L^2} \int_0^L (qs^2 - 2q^2s - 2q^3 e^{-\frac{s}{q}}) ds$$

$$= \frac{2q^3}{L} + \frac{qL}{3} - q^2 + \frac{2q^4}{L^2} (e^{-\frac{L}{q}} - 1)$$

$$= \frac{qL}{3} - q^2 + \frac{2q^3}{L} \left[ 1 - \frac{q}{L} (1 - e^{-\frac{L}{q}}) \right]$$

•  $q/L \gg 1$  のとき  $e^{-\frac{L}{q}} \approx 1 - \frac{L}{q} + \frac{L^2}{2q^2} - \frac{L^3}{6q^3} + \frac{L^4}{24q^4}$

$$\langle S^2 \rangle \approx \frac{qL}{3} - q^2 + \frac{2q^3}{L} \left( \frac{L}{2q} - \frac{L^2}{6q^3} + \frac{L^3}{24q^3} \right)$$

$$= \frac{1}{12} L^2$$

•  $q/L \ll 1$  のとき  $(L - 3q) \approx 1, \frac{2q^3}{L} \approx 0$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{3} qL - \frac{L^2}{24q} \left( 1 - \frac{3q}{L} \right) - q^2$$