メチレン鎖の特性比

・束縛回転鎖で回転異性状態近似を仮定した場合.

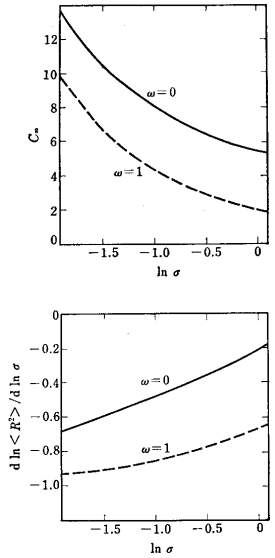
$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\,\frac{2+\sigma}{3\sigma}$$

$$C_\infty = \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\,\frac{2+\sigma}{3\sigma}$$

$$\frac{d\ln\langle R^2\rangle}{d\mathrm{T}} = \frac{d\ln\langle R^2\rangle}{d\ln\sigma}\,\frac{d\ln\sigma}{d\mathrm{T}}$$

$$= \frac{d\ln\langle R^2\rangle}{d\sigma}\,\frac{d\sigma}{d\ln\sigma}\,\frac{d\ln\sigma}{d\mathrm{T}}$$

$$= \frac{-2}{\sigma(2+\sigma)}\,\sigma\,\frac{E_g}{k_B\mathrm{T}^2} = \frac{-2}{2+\sigma}\,\frac{E_g}{k_B\mathrm{T}^2}$$



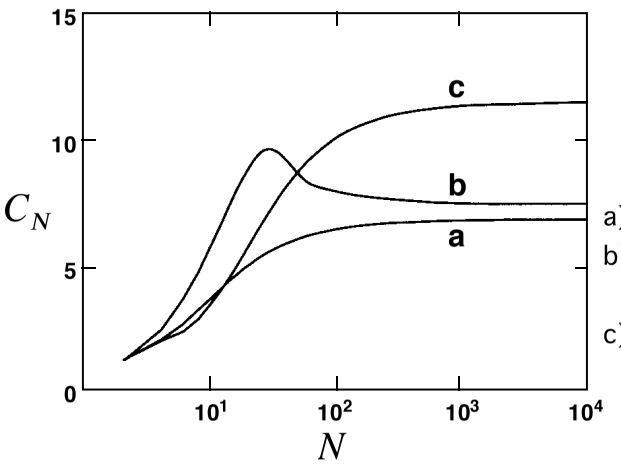
Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

実験値と計算値の比較 (ポリエチレンの場合)

	実験値	独立回転近似 ($\omega=1$)			g^+g^-, g^-g^+ 排除 ($\omega=0$)			6-exp Buckingham Potential
Eg / kJmol^{-1}	–	2.10	3.35	4.60	1.67	2.10	3.35	–
σ	–	0.54	0.38	0.26	0.62	0.54	0.38	–
C_∞, $\langle R^2\rangle/Nb^2$	5.3~6.8	3.4	4.8	6.4	6.4	6.7	7.9	6.02
$-d\ln\langle R^2\rangle/dT \times 10^3$	1.0~1.2	1.15	2.0	2.85	0.38	0.56	1.10	1.47

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

計算による特性比の結合数依存性



a) ポリエチレン
b) ポリメタクリル酸メチル
(シンジオタクチック)
c) ポリスチレン
(アイソタクチック)

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

代表的な高分子の特性比と温度係数

高分子 構造	高分子 単位	高分子 立体規則性	温度 (℃)	$\langle r^2\rangle_0/nl^2$	$d\ln\langle r^2\rangle_0/dT \times 10^3$
ポリメチレン	$-CH_2-$	——	138	6.7	−1.1
ポリプロピレン	$-CH_2-CH(CH_3)-$	アイソタクチック	125	6.4	−1.6
ポリスチレン	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	アタクチック	33	10.0	0.4
ポリメタクリル酸メチル	$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	アイソタクチック	28	9.4	−2.0
		アタクチック	35	6.9	1.0
		シンジオタクチック	35	7.2	——
ポリオキシエチレン	$-O-CH_2-CH_2-$	——	35	4.5	0.2
ポリジメチルシロキサン	$-O-Si(CH_3)_2-$	——	20	6.2	0.8
ポリブタジエン	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	1,4-トランス	~50	5.8	−0.6
		1,4-シス	~20	4.9	0.4
ポリヘキサメチレンアジピン酸アミド	$-NH(CH_2)_6NH-CO(CH_2)_4CO-$	——	25	5.9	——
ポリ-γ-ベンジル-L-グルタメート	$-NHCH(CH_2)_2COOBz-CO-$	——	25	8.8	——

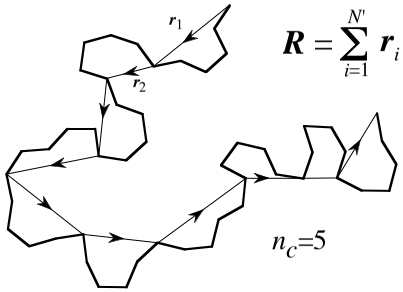
Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

セグメントの考え方

n_c 個の有効結合をまとめて１つの単位とする.
高分子鎖は $N' = N/n_c$ 個のセグメントからなる.

無限鎖において

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty \cdot N b^2 = N \cdot a^2$$



$$\boldsymbol{R} = \sum_{i=1}^{N'} \boldsymbol{r}_i$$

$\langle \boldsymbol{r}_i^2 \rangle = n_c \cdot a^2$ であるから

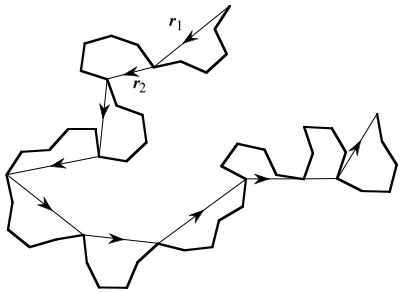
$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^{N'} \langle r_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=2}^{N'} \sum_{j=1}^{i-1} \langle \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_j \rangle$$

$$= N' \cdot n_c \cdot a^2 = N \cdot a^2$$

となり、$\langle R^2 \rangle$ は変化しない.

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

理想鎖と有効結合長の考え方



n_c が十分大きければ

$$\langle \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_j \rangle \cong \langle \boldsymbol{r}_i \rangle \cdot \langle \boldsymbol{r}_j \rangle = 0$$

・・・この条件が成立するモデルを理想鎖と呼ぶ.

$\langle R^2 \rangle = C_N \cdot N b^2$ ：特性比の定義

理想鎖におけるセグメント長がすべて等しいと仮定した場合は

$$\boxed{\langle R^2 \rangle = C_\infty \cdot N b^2 = N \cdot a^2}$$

$a = C_\infty^{1/2} b$ ：有効結合長

・・・実在の高分子鎖が、自由連結鎖(結合長 a, 結合数 N)と等価なものとして考えられる。

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

セグメントとスケーリング則

自由連結鎖で１つの結合長を b とすると

$$\langle R^2 \rangle = N \cdot b^2$$

他の理想鎖で１つの有効結合長を a とすると

$$\langle R^2 \rangle = N \cdot a^2$$

１セグメントの長さを次のように変化させて、

$$a \rightarrow \sqrt{n_c}\, a$$

n_c 個の有効結合を１セグメントとしても

$$\langle R^2 \rangle = N \cdot a^2$$

相変わらず、$\langle R^2 \rangle$ は N に比例する.

以下の変換に対して $\langle R^2 \rangle$ や $\langle S^2 \rangle$ のような理想鎖のマクロな性質は変わらない。

$$f\left(\frac{N}{n_c}, \sqrt{n_c}\, a\right) = f(N, a)$$

ポイント：
1. 重要なのは $\langle R^2 \rangle$ が N に比例すること.
2. セグメントの取り方には任意性がある.

屈曲鎖のマクロな性質に関わる物理量について一般に以下の関係が成り立つ。(スケーリング則)

$$\boxed{f\left(\frac{N}{n_c}, n_c^{\nu} a\right) = n_c^{x} f(N, a)}$$

理想鎖の場合 $\nu = 0.5$、x は物理量による.

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

理想鎖におけるセグメント密度

有効結合長 a の理想鎖において

$$\overline{R} = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = N^{1/2} \cdot a$$

この分子鎖が占める体積は

$$\overline{V} = \frac{4}{3}\pi \overline{R}^3 \approx \overline{R}^3 = N^{3/2} \cdot a^3$$

よって、単位体積あたりのセグメント密度は

$$c^* = \frac{N}{V} \approx \frac{N}{a^3 N^{3/2}} = \frac{1}{a^3 \sqrt{N}}$$

溶液中の高分子の体積分率を ϕ,
１セグメントの占める体積を v とすると

$\phi = c \cdot v$　　(高分子融液は $\phi = 1$)

１セグメントを長さ a, 直径 d の円筒と仮定すると ($\pi/4$は無視)、

$$v \approx a \cdot d^2$$

よって, 単位体積あたりのセグメント分率

$$\phi^* \approx c^* v \approx \left(\frac{d}{a}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{N}}$$

屈曲性高分子では、$\frac{d}{a} \approx 1$

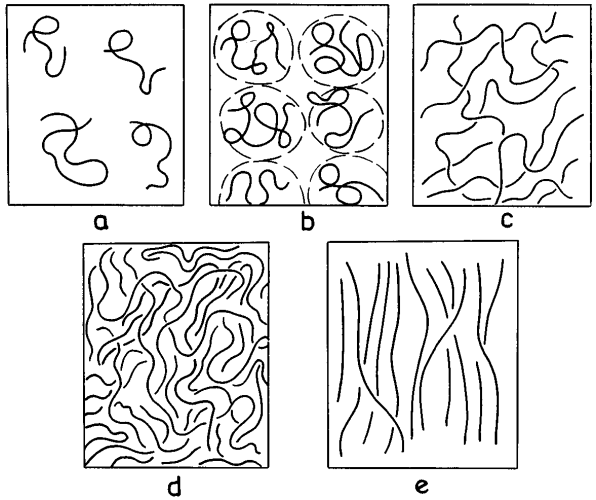
$N = 10^4$ で $\phi^* \approx 0.01 = 1\%$

半屈曲性高分子では、$\frac{d}{a} \approx 10 \sim 100$

$N = 10^2$ で $\phi^* \gg 1 = 100\%$

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

高分子溶液の状態



a) 希薄溶液.

$\phi < \phi^*$

b) a)とc)の中間.

$\phi \approx \phi^*$

c) 準希薄溶液.

$\phi^* < \phi < 1$

d) 融液, 濃厚溶液.

$\phi \approx 1$

e) 液晶状態.

$\phi^* < \phi,\ d/a \gg 1$

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

等価自由連結鎖と Kuhn 長

無限鎖において

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty N b^2 = N' \cdot b'^2$$
$$L = N \cdot b = N' \cdot b'$$

と考える

$$b' = C_\infty b\ ,\quad N' = \frac{N}{C_\infty}$$

Kuhn の仮定：

最長両端間距離：$R_m = N_K b_K$

とモデルの全長が等しい.

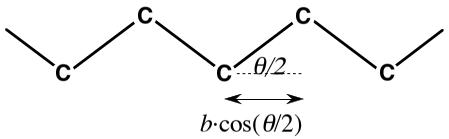
$$b_K = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_m}\ ,\quad N_K = \frac{R_m^2}{\langle R^2 \rangle}$$

：等価自由連結鎖モデル

b_K ：Kuhn 長

N_K ：Kuhn のセグメント数

・メチレン鎖の場合 *(all-trans conformation)*



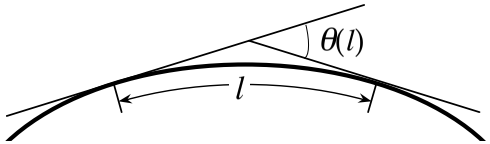
$$R_m = Nb\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

正四面体角を仮定すると

$$b_k = 1.22\ C_\infty b\ ,\quad N_k = 0.67\frac{N}{C_\infty}$$

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

半屈曲性高分子における鎖の剛直性



$$\langle \cos\theta(l) \rangle = \exp\left(-\frac{l}{\rho}\right)$$

a) $l \ll \rho$ の場合

$$\langle \cos\theta(l) \rangle \approx 1$$

b) $l \gg \rho$ の場合

$$\langle \cos\theta(l) \rangle \approx 0$$

c) a と b 以外の場合

c-1) $l < \rho$ の場合：鎖の方向の記憶が残る.

c-2) $l = \rho$ の場合：$\langle\theta(l)\rangle \approx 68.4^\circ$

c-3) $l > \rho$ の場合：記憶が殆ど残っていない.

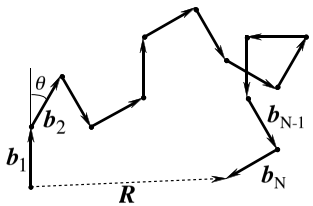
Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

持続長の定義と計算

$$q = \lim_{N\to\infty} \langle \boldsymbol{e}_1 \boldsymbol{R} \rangle$$

q ：持続長

・・・鎖の屈曲性の尺度.



$$\boldsymbol{e}_1 = \frac{\boldsymbol{b}_1}{b}$$

・自由連結鎖

$$q = \frac{1}{b}\lim_{N\to\infty}\sum_{i=1}^{N}\langle \boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{b}_i \rangle = \lim_{N\to\infty} b \sum_{i=1}^{N} \langle \cos\theta \rangle = 0$$

・棒状分子

$$q = \lim_{N\to\infty} b \sum_{i=1}^{N} \langle \cos\theta \rangle = \lim_{N\to\infty} Nb = \infty$$

・自由回転鎖

$$q = \frac{1}{b}\lim_{N\to\infty}\sum_{i=1}^{N}\langle \boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{b}_i \rangle = \lim_{N\to\infty} b \sum_{i=0}^{N} \cos^i\theta$$

$$= \lim_{N\to\infty} b \frac{1-\cos^N\theta}{1-\cos\theta} = \frac{b}{1-\cos\theta}$$

$C_\infty = \dfrac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}$ より

$\cos\theta = \dfrac{C_\infty - 1}{C_\infty + 1}$ を代入

$$q = \frac{b}{2}(1 + C_\infty)$$

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

自由回転鎖からみみず鎖モデルへの拡張

自由回転鎖について

$$\langle R^2\rangle = Nb^2\left\{\frac{1+p}{1-p} - \frac{2}{N}\frac{p\,(1-p^N)}{(1-p)^2}\right\}$$

$$q = \frac{b}{1-\cos\theta} = \frac{b}{1-p} = const$$

$L = N\cdot b = const$ として

$N \to \infty,\ b \to 0,\ \theta \to 0$

の極限を考える.

$$b = \frac{L}{N},\quad p = 1 - \frac{b}{q} = 1 - \frac{L}{qN}$$

を上式に代入

括弧内第１項に対して

$$\lim_{N\to\infty} Nb^2\frac{1+p}{1-p} = \lim_{N\to\infty} 2qL\left(1 - \frac{L}{2qN}\right) = 2qL$$

括弧内第２項に対して

$$\lim_{N\to\infty}\cos^N\theta = \lim_{N\to\infty}\left(1 - \frac{L}{qN}\right)^N = \lim_{N\to\infty}\left(1 - \frac{L}{qN}\right)^{\frac{Nq}{L}\times\frac{L}{q}} = e^{-\frac{L}{q}}$$

$$\lim_{N\to\infty}\frac{2}{N}\frac{p\,(1-p^N)}{(1-p)^2} = -2q^2(1-e^{-\frac{L}{q}})$$

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

みみず鎖モデルの特徴 1

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

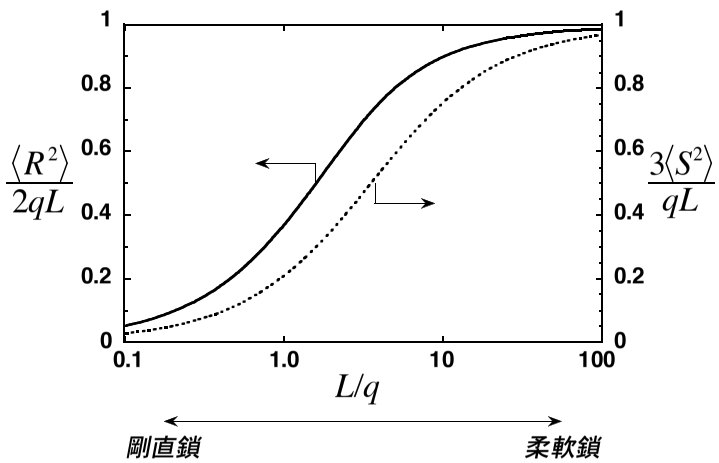
ここで $L = \lim_{\substack{N\to\infty\\ b\to 0}} Nb$, $q = \lim_{\substack{\theta\to 0\\ b\to 0}} \frac{b}{1-\cos\theta}$

$$\langle S^2\rangle = (\frac{qL}{3})\left[1 - \frac{3q}{L} + \frac{6q^2}{L^2} - \frac{6q^3}{L^3}(1-e^{-\frac{L}{q}})\right]$$

$\frac{L}{q}$ ：還元鎖長・・・高分子鎖の柔軟性を表すパラメーター

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

みみず鎖モデルの特徴 2



Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

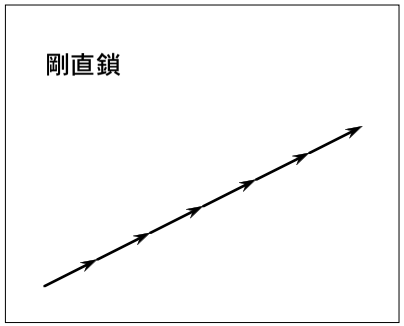
みみず鎖モデルの特徴 3

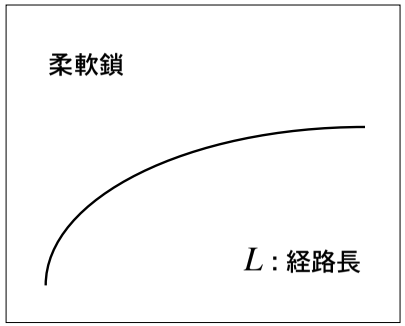
$\frac{L}{q} \to 0$ の極限で

$$\langle R^2\rangle = 12\langle S^2\rangle = L^2$$

$\frac{L}{q} \to \infty$ の極限で

$$\langle R^2\rangle = 6\langle S^2\rangle = 2qL$$



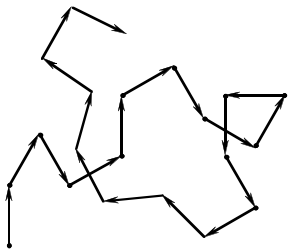


みみず鎖は、剛直鎖から柔軟鎖までを表現できるモデル.

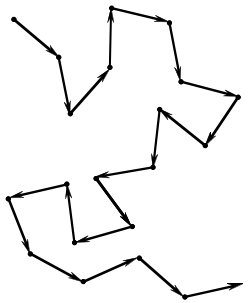
Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

遠距離相互作用の存在

非摂動鎖(理想鎖, θ 状態)　　摂動鎖(非 θ 状態)



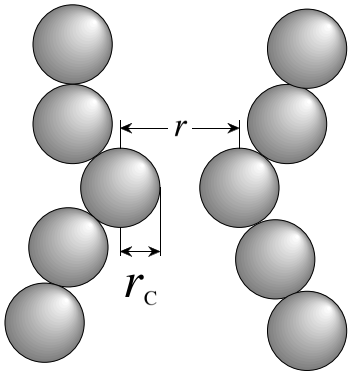
排除体積効果なし

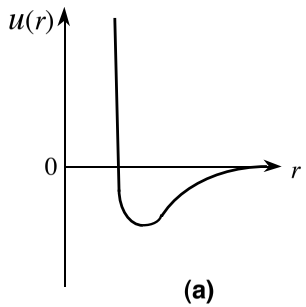


排除体積効果あり

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

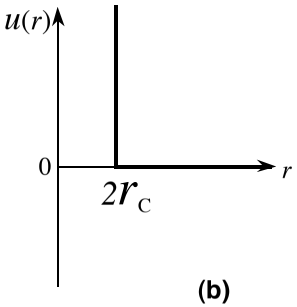
離れたセグメント間に働く力 (遠距離相互作用)





(a)

一般的なポテンシャル



(b)

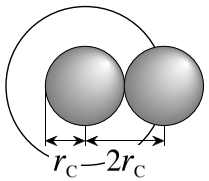
剛体球ポテンシャル

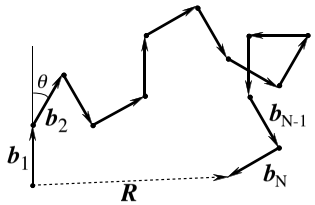
Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

剛体球モデルを用いた場合の排除体積効果 1

セグメントを剛体球と考えた場合の排除体積は

$$v = \frac{4\pi}{3}(2r_c)^3$$





ガウス鎖における末端間距離の分布

$$W_0(R) = 4\pi R^2 \left(\frac{3}{2\pi\langle R^2\rangle}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2\rangle}\right)$$

理想鎖においては $\langle R^2\rangle = Na^2$

あるセグメント i が他のセグメント j の排除体積内に入る確率 $\approx \dfrac{v}{R^3}$

N 個のセグメントのすべての組み合わせについて、重なりが一つも起きない確率：

$$p(R) = \left(1 - \frac{v}{R^3}\right)^{\frac{1}{2}N(N-1)} = \exp\left[\frac{1}{2}N(N-1)\cdot\log\left(1 - \frac{v}{R^3}\right)\right]$$

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

剛体球モデルを用いた場合の排除体積効果 2

$R^3 \gg v$ より　$\log\left(1 - \dfrac{v}{R^3}\right) \cong -\dfrac{v}{R^3}$

また $N \gg 1$ を考慮して

$$p(R) = \exp\left(-\frac{N^2 v}{2R^3}\right)$$

両末端間距離 R に固定された排除体積鎖の鎖端の分布は、

$$W(R) = p(R)\cdot W_0(R)$$

$$\propto \exp\left[-\frac{N^2 v}{2R^3} - \frac{3R^2}{2Na^2}\right]R^2$$

鎖端分布が極大となる R^* を分子鎖の広がりの尺度とすれば

$$\frac{\partial W(R)}{\partial R} = -\frac{3R^{*2}}{2Na^2} + \frac{3N^2 v}{4R^{*3}} + 1 = 0$$

a) $v = 0$ の時　$R_0^* = \sqrt{\dfrac{2}{3}Na^2} \propto N^{\frac{1}{2}}$

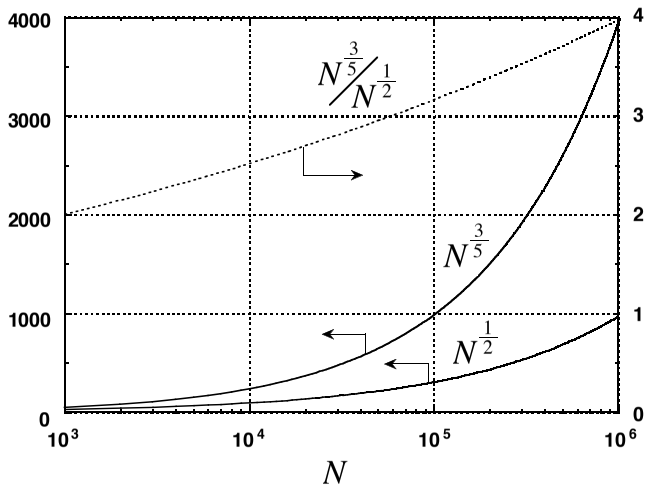
b) $v > 0$ の時

$$\left(\frac{R^*}{R_0^*}\right)^5 - \left(\frac{R^*}{R_0^*}\right)^3 = \frac{9\sqrt{6}}{16}\frac{\sqrt{N}v}{a^3}$$

$$\boxed{R^* \simeq R_0^*\left(\frac{\sqrt{N}v}{a^3}\right)^{\frac{1}{5}} \propto N^{\frac{3}{5}}}$$

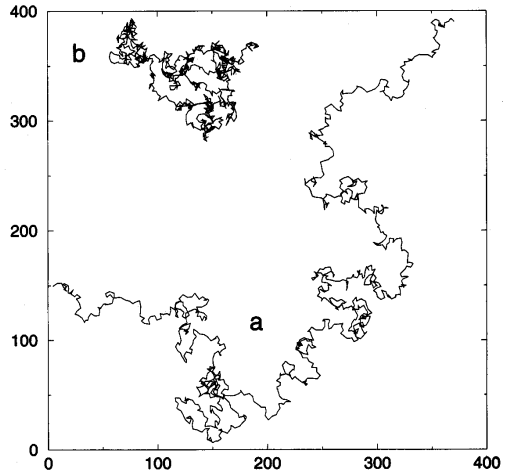
Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

$\langle R^2 \rangle$に対する排除体積効果の影響



Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005

1000量体のシミュレーション



a. 排除体積効果を考慮した場合.

b. 排除体積効果を考慮しない場合.

Copyright : Shinji ANDO, Tokyo Institute of Technology 2005