

単一セミフレキシブル高分子鎖の高次構造相転移

-温度サイクルによる履歴-

京都大学大学院 理学研究科 義永 那津人¹

高分子は平衡状態で様々な秩序あるいは無秩序構造をとり得る。特に、硬さや荷電の効果によって、系に新たなスケールを導入すると、1分子レベルの高分子が非自明な構造を持つ事が知られている。例えば、有限の硬さを持った、いわゆるセミフレキシブル高分子は、貧溶媒化に伴って無秩序-秩序相転移を示すことが最近明らかになってきている。このような単一高分子が外部操作によって平衡から大きく離れた所に置かれた時、どのような構造を取り得るかについての研究は未開拓であり、興味深い問題である。[1]

このような観点から、最近電場中での高分子の構造 [2] や高分子を力学的に引き伸ばす [3] といったことが議論されている。非平衡過程では履歴現象が顕著に表れてくるが、揺らぎの大きな単一分子レベルでもそれは同様である。そこで本研究では、周期的温度変化によって引き起こされる高分子の構造転移についてシミュレーションを行い、その中で見られる履歴現象について議論する。

次のようなポテンシャルを用い、バネ・ビーズモデルの高分子でランジュバンダイナミクスシミュレーションを行った。

$$V_{\text{beads}} = \frac{k}{2} \sum_i (|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| - a)^2 \quad (1)$$

$$V_{\text{bend}} = \frac{\kappa}{2} \sum_i (1 - \cos \theta_i)^2 \quad (2)$$

$$V_{\text{LJ}} = 4\epsilon \sum_{i,j} \left(\left(\frac{a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^6 \right), \quad (3)$$

V_{bend} で高分子の硬さを表現し、モノマー間の体積相互作用は V_{LJ} によって取り入れた。高分子は ϵ が小さい時 (高温時) には coil 状態をとるが、 ϵ が大きい時 (低温時) には凝縮状態をとる。ここでは、 ϵ を周期的に変化させたサイクルにおける高分子の構造について調べた。

図1は、高分子の構造を特徴づける量として平均モノマー密度をとり、 ϵ のサイクルに対してプロットしたものである。フレキシブル高分子が履歴を示さないのに対して、セミフレキシブル高分子は大きな履歴を示していることが分かる。

この履歴は、温度サイクルによって引き起こされる構造転移の径路の違いを反映したものである。図2から、フレキシブル高分子は温度上昇、下降それぞれに対して可逆的な変化を示すのに対して、セミフレキシブル高分子では、温度上昇、下降過程で異なったダイナミクスをとることが分かる。このような履歴は操作速度に対して非常にロバストであり、十分遅い過程でも履歴が残ることが予想される。

¹E-mail: yoshinaga@chem.scphys.kyoto-u.ac.jp

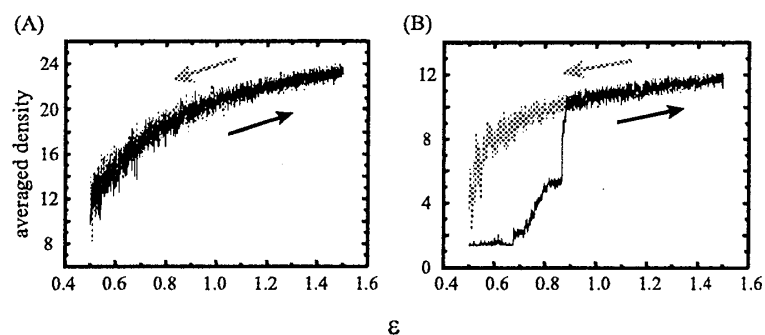


図 1: 温度サイクル時におけるフレキシブル高分子鎖 (A) とセミフレキシブル高分子鎖 (B) の平均モノマー密度.

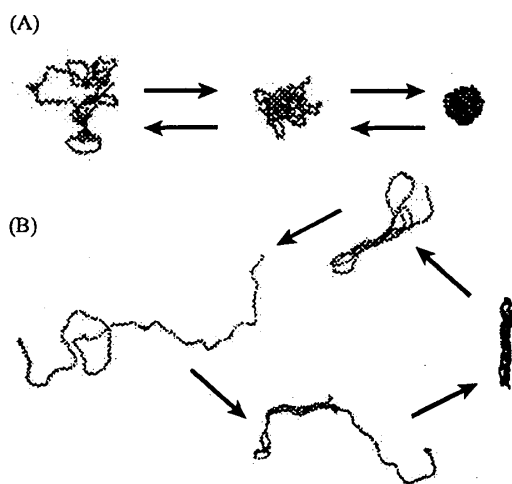


図 2: 温度サイクルにおけるフレキシブル高分子 (A) とセミフレキシブル高分子 (B) の構造変化.

参考文献

- [1] T. Sakaue and K. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 6323.
- [2] R. R. Netz, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003), 128104.
- [3] N. Yoshinaga, *AIP Conference Proceedings* **708** (2004), 348.