

貧溶媒中の半屈曲性荷電高分子鎖

京都大学 理学部 坂上 貴洋¹

1 はじめに

非常に希薄な高分子溶液を考える。温度や溶媒組成などを変化させることにより、高分子鎖は空間的に広がった状態から密に凝縮した状態への形態変化を起こす。これはコイル・グロビュール転移として知られ、最も単純な場合である屈曲性の中性高分子については十分な理解が為されている [1, 2]。ところが、鎖が解離性のモノマーを有する場合（荷電高分子）、鎖が局所的に堅い場合（半屈曲性鎖）には、まだよくわかっていないことも多い。この場合、屈曲性の中性高分子の場合に比べ、より複雑で興味深い現象が期待される。これらは、DNA やタンパク質などの生体高分子を考えていく上でも重要な効果であると考えられる。今回の発表では、半屈曲鎖の凝縮構造について、中性高分子と荷電高分子とでどのような違いが見られるかについて考察する。

2 荷電みみず鎖の凝縮構造

本研究では、貧溶媒中のあまり強く帯電していない半屈曲性の荷電高分子鎖を考える。あまり強く帯電していないというのは、 ρ を荷電高分子鎖の線電荷密度、 l_B を Bjerrum 長として、 $\rho l_B < 1$ であるような状況を考えるということである。つまり、溶液中の対イオンや塩イオンは、いわゆる Debye-Huckel 的な線形遮蔽としてのみ働く。また、鎖の堅さのメカニズムとして、みみず鎖を考える。みみず鎖とは、一様な堅さ分布の高分子鎖を弾性棒としてモデル化したもので、その堅さは持続長というパラメータで表される。適当な長さのみみず鎖は、弾性エネルギーのためにドーナツ状の凝縮構造をとる。ドーナツ構造は、その平均半径 R と、厚さ r で特徴づけられる (図 1)。荷電みみず鎖のドーナツ状の凝縮構造の自由エネルギーは次式のように書くことができる。

$$F(R, r, q) = F_{\text{vol}}(R, r) + F_{\text{sur}}(R, r) + F_{\text{bend}}(R, r) + F_{\text{elect}}(R, r, q) + F_{\text{trans}}(R, r, q) \quad (1)$$

ここで、最初の三項は、それぞれ体積、表面、曲げ弾性エネルギーであり、第四項は静電エネルギーである。鎖はあまり強く帯電していないが、凝縮構造を形成と共に太さが太くなると、静電エネルギーが大きくなり、溶液中の塩イオンの一部は凝縮体のごく近傍に存在するようになるはずである。上式ではドーナツの表面上に凝縮した単位長さあたりの塩イオン数を q と書いた。第五項はこのような溶液中の塩イオンの並進エントロピー項である。塩イオンの状態として凝縮体の表面付近に凝縮した状態と自由な状態の二状態を考えることにより近似的に扱う。

図 2 に (1) 式を変分することにより得られるドーナツ構造のサイズ R 、 r の鎖長依存性を示す。比較のため、中性高分子鎖の場合の結果も示す。中性高分子鎖では、鎖長の増加とともに、ドーナツ

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

ナツがだんだん太っていったって、ある臨界鎖長以上ではドーナツ構造は得られなくなる。一方、荷電高分子鎖の場合には、静電エネルギーによりドーナツはあまり太ることができなくて、鎖長が増大しても太さはある有限値で飽和する（図3）。また、ドーナツの半径が大きくなると、一つの大きなドーナツが複数のドーナツに分裂することが理論的に予測される。

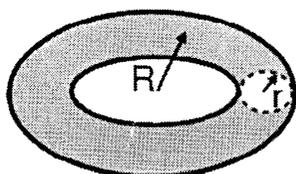


図1: ドーナツの形状

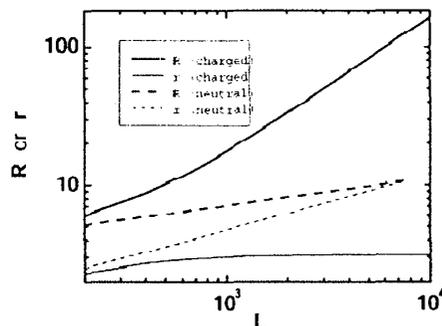


図2: r, R の長さ (L) 依存性。Kuhn 長 l 、Debye 長 r_D 、Bjirrum 長 l_B 、線電荷密度 ρ はそれぞれ、 $l = 20$, $r_D = 1$, $l_B = 0.2$, $\rho = 1$ である。(長さの単位は鎖のモノマーの半径とする。)

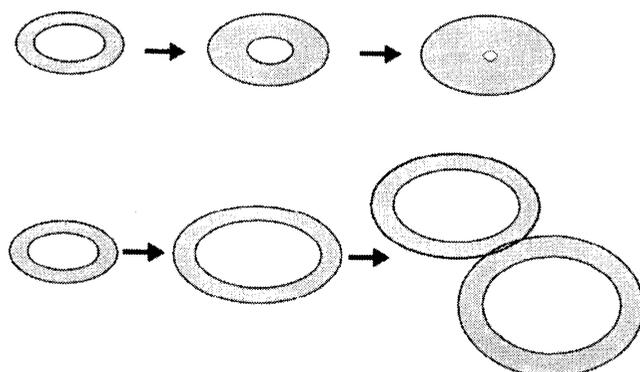


図3: 凝縮構造の鎖長依存性。中性高分子（上）、荷電高分子（下）。

参考文献

- [1] A. Yu. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules* (American Institute of Physics, New York, 1994).
- [2] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1979).