

管の中に拘束された1本の高分子鎖の緩和

萩田 克美, 高野宏 (慶應義塾大学 理工学部 物理学科)

1 はじめに

管の中に閉じ込められた高分子鎖のモンテカルロ・シミュレーションを行ない, 緩和率スペクトルについて調べた. [1] 高分子鎖をポントフラクチュエーション模型 [2] で表現し, 斥力壁で作られた $D \times D$ の正方形の断面を持った管の中に閉じ込めた. ここでは, 排除体積効果のみ考慮し, 流体力学効果は無視した.

管の中に拘束された高分子鎖の大きなスケールでの振る舞いは, 管の直径 D 程度の大きさのプロップとよばれるコイル状に丸まった部分鎖の連なりとして記述することができる. [3, 4, 5] 1つのプロップが g 個のセグメントからなるとする. 各プロップ内では管の中に拘束されている効果は小さいと考えられる. プロップの大きさが g 個のセグメントからなる自由空間中の高分子鎖の大きさと与えられることより, $g^\nu \propto D$ と振る舞うことがわかる. 1つのプロップ中の最小緩和率 λ_g は g 個のセグメントからなる自由空間中の高分子鎖の最小緩和率で与えられ, $\lambda_g \propto g^{-(2\nu+1)}$ と振る舞う. ここで, $\nu \simeq 0.588$ は 3 次元空間中の高分子鎖の大きさのセグメント数依存性を表わす指数である. [6]

管の軸に垂直な方向のプロップの動きは互いに独立で, 最も遅い緩和率は λ_g であると考えられる. N 個のセグメントからなる高分子鎖の場合, p 番目に遅い緩和率 $\lambda_p^\perp$ はプロップの数 (N/g) 程度の p まで緩和率が縮退していると考えられ, $\lambda_p^\perp \sim \lambda_g$ と振る舞うと予想される. また, $p > N/g$ ではプロップの内部を記述する緩和モードが得られ, 3 次元空間中の自由な高分子鎖と同じように振る舞うと考えられる.

管に平行な方向の大きなスケールの動きは N/g 個のプロップからなる 1 次元中の排除体積鎖に対応する. 1 次元の排除体積鎖の各セグメントの平衡位置からのずれの振る舞いは Rouse 模型 [7] で記述される. [8] このことより $gp/N < 1$ では, 緩和率スペクトルは $\lambda_p^\parallel \sim \left(\frac{p}{N/g}\right)^2 \lambda_g$ と振る舞うと予想される.

2 モデル

管に閉じ込められた高分子鎖の模型として, ボンドフラクチュエーション模型を用いた. 高分子鎖を斥力壁によって作られた $D \times D$ の正方形の断面を持つ管の中に閉じ込めた. いま, N 個のセグメントからなる高分子鎖のセグメントの重心の位置座標を $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ と書くことにする. 格子単位を 1 としたとき, 高分子鎖の各セグメントの重心がとりうる位置座標は $\{(x, y, z); x, y \in \{-(\frac{1}{2}D-1), -(\frac{1}{2}D-2), \dots, (\frac{1}{2}D-2), (\frac{1}{2}D-1)\}, z \in \{0, 1, \dots, (L-1)\}\}$ で与えられる. z 方向には周期的境界条件を課し L は十分大きくとるものとする. それぞれのセグメントは $2 \times 2 \times 2$ の格子点を占め, 他のセグメントとの重なり合いは禁止する. $i \neq j$ の場合には, $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \geq 2$ である. 高分子鎖に沿って隣り合ったセグメント間をつなぐボンドベクトルは $i = 1, 2, \dots, N-1$ に対し $|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| \in \{2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, 3, \sqrt{10}\}$ を満たす 108 種類に制限される. [2]

3 結果

高分子鎖のセグメント数は $N = 120, 160, 240$, 管の幅は $D = 10, 12, 16$ について調べた. 最初の 10^6 MCS を捨て, 8×10^7 MCS のシミュレーションを行い, シミュレーションで相関行列 $C_{ij}^\parallel(t) = \langle (Z_i(t) - \langle Z_i \rangle)(Z_j(0) - \langle Z_j \rangle) \rangle$ と $C_{ij}^\perp(t) = \frac{1}{2} \langle x_i(t)x_j(0) + y_i(t)y_j(0) \rangle$ を計算した. ここで, (x_i, y_i, z_i) は i 番目のセグメントの座標であり, $Z_i(t) = z_i(t) - z_c(t)$ は高分子鎖の重心 $z_c(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i(t)$ からの相対座標である. $\langle Z_i \rangle$ は 0 に緩和しないので, 平衡位置からのずれ $Z_i - \langle Z_i \rangle$ について調べた. 近似的な緩和モードが $X_p^\parallel \simeq \sum_i f_{pi}^\parallel (Z_i - \langle Z_i \rangle)$ と $X_p^\perp \simeq \sum_i f_{pi}^\perp (x_i, y_i)$ のように位置の線形結合で書けると仮定し変分法を用いると, 相関行列に対する一般化固有値問

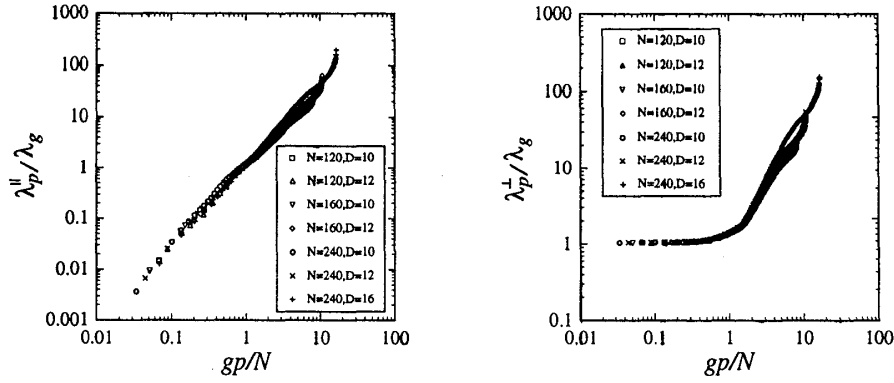


図 1: $\lambda_p^{\parallel}/\lambda_g$ 対 p/N および $\lambda_p^{\perp}/\lambda_g$ 対 p/N の両対数プロット。

題 $\sum_j C_{ij}^{\parallel}(t_0 + \tau) f_{pj}^{\parallel} = e^{-\lambda_p^{\parallel} \tau} \sum_j C_{ij}^{\parallel}(t_0) f_{pj}^{\parallel}$ と $\sum_j C_{ij}^{\perp}(t_0 + \tau) f_{pj}^{\perp} = e^{-\lambda_p^{\perp} \tau} \sum_j C_{ij}^{\perp}(t_0) f_{pj}^{\perp}$ から緩和モードと緩和率を評価することができる。[9, 10, 11] ここで、規格化条件は $\sum_{ij} f_{pi}^{\parallel} C_{ij}^{\parallel}(t_0) f_{qj}^{\parallel} = \delta_{pq}$ と $\sum_{ij} f_{pi}^{\perp} C_{ij}^{\perp}(t_0) f_{qj}^{\perp} = \delta_{pq}$ で与えられる。

緩和率スペクトルに対するプロット描像を直接確めるために g と λ_g を評価した。まず、幅 D の管に閉じ込めた高分子鎖の管に垂直な方向の慣性半径 $R_g^{\perp 2}(D) = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} \langle (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 \rangle$ を評価し、自由空間中の N' セグメントの高分子鎖の慣性半径 $R_g^2(N') = \frac{1}{2N'^2} \sum_{i,j} \langle (r_i - r_j)^2 \rangle$ と $R_g^{\perp 2}(D) = \frac{2}{3} R_g^2(g)$ の関係があると仮定して、 g を評価した。実際には、 $R_g^2(N')$ 対 N' の両対数プロットから内挿した。自由空間中の N' セグメントからなる高分子鎖の p 番目に遅い緩和率 $\lambda_p^{\text{free}}(N')$ は、ほぼ $\frac{p}{N'}$ のみの関数として書かれる。[10] このことを用い、 g 個のセグメントからなる高分子鎖の最小緩和率から λ_g を評価した: $\lambda_g = \lambda_p^{\text{free}}(N')|_{p/N'=1/g}$ 。実際には、 $N' = 40$ の場合の $\lambda_p^{\text{free}}(N')$ 対 $\frac{p}{N'}$ の両対数プロットから内挿した。

$t_0 = 160, \tau = 40$ として評価した緩和率スペクトルを図 1 に示す。管に平行な方向と垂直な方向の緩和率スペクトルは、ともにプロット描像から予想されたスケーリング $\lambda_p^{\parallel} \sim \left(\frac{p}{N/g}\right)^2 \lambda_g, \lambda_p^{\perp} \sim \lambda_g$ に従っていた。また、スケーリングから予想される振る舞い $g \propto D^{1/\nu}, \lambda_g \propto g^{-(2\nu+1)}$ の指数 $1/\nu, -(2\nu+1)$ はそれぞれ理論的に 1.70, -2.18 が期待されるが、シミュレーションからは 1.53, -2.05 が得られた。これは、シミュレーションで用いた D の範囲では g が小さいためである。

4 まとめ

管の中に閉じ込めた高分子鎖の緩和モードと緩和率を評価した。プロット中のセグメント数 g とプロット中の最小緩和率 λ_g を適切に定義することにより、プロット描像に基づく緩和率のスケーリングを確認した。

スリットの中に閉じ込められた高分子鎖にも同様の解析が有効であると考えられ、研究が現在進行中である。

Reference

- [1] K. Hagita and H. Takano: in preparation.
- [2] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [3] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1984).
- [4] M. Daoud and P. G. de Gennes: *J. Phys. (Paris.)* **38** (1977) 85.
- [5] K. Kremer and K. Binder: *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 6381.
- [6] J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin: *Phys. Rev. B* **21** (1980) 3976.
- [7] P. R. Rouse: *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1272.
- [8] F. Brochard and P. G. de Gennes: *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 52.
- [9] H. Takano and S. Miyashita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3688.
- [10] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1631.
- [11] H. Hirao, S. Koseki and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3399.