

高分子結晶化における律速過程について: Entropic barrier

広島大総合科 戸田昭彦

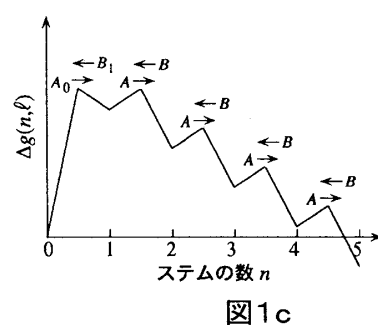
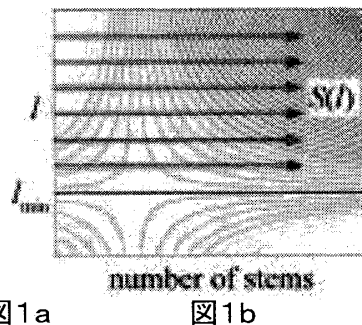
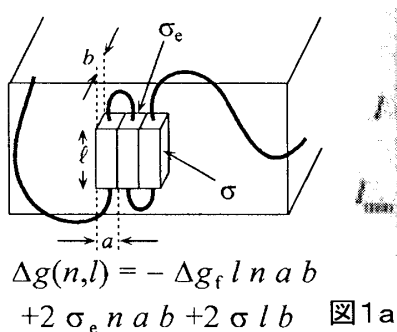
鎖状高分子は折り畳まれて結晶化する。如何にして素早く folding を行っているのかを明らかにすることが目標となるたんぱく質の場合とは異なり、高分子鎖の結晶化では低分子よりもどれだけ遅くなるのか？ という点が重要となる。言い換えると、鎖状であることに由来する結晶化の律速過程は何か、ということが大きなテーマとなる。

一方、計算機による高分子鎖の結晶化の研究が、近年、数多く報告されている。¹⁾ 計算時間の制約のため、分子鎖の運動性が保たれ、なおかつ深く急冷された条件下に置かれて ns オーダーの時間内で終了する結晶化が主にその対象となっている。そこで、シミュレーションで見られる律速過程が、実際に観察されている結晶化(遅い場合には毎時1 μm 程度)でも妥当なものかどうか、自明ではない。

今回は、高分子結晶化の標準モデルである表面核形成律速機構を簡単に説明した後、もうひとつの可能性、すなわち鎖状であることに由来する律速過程として提案されている entropic barrier モデル²⁾について、表面核形成と同程度に遅い過程でありうるのかという観点から議論する。シミュレーション物理の方々への刺激になれば幸いである。

高分子結晶化の律速過程を記述するとされる Lauritzen & Hoffman の標準モデル³⁾では、図1aのようなステム長 l 、ステム数 n の長方形の表面核が仮定され、図1bの (l, n) 相空間上での定常流れから結晶化速度、平均ステム長(ラメラ厚さ)が計算される: $l = \delta l + 2\sigma_e / \Delta g_f$ 。核形成後の表面ステップの伝播過程は、図1cの自由エネルギー勾配を降りていく過程であり、その速度 v は(1)式のように表される。そこで、高過冷却で起こる通常の高分子の結晶化では、速度 v の ΔT ($\propto \Delta g_f$) 依存性は、(2)式で表される表面核形成頻度の指数関数的な ΔT 依存性に比較して無視しうほど小さくなると、標準モデルでは考えられている。しかし、(2)式の表面核形成頻度と同様な v の ΔT 依存性が強く示唆される以下のような実験事実がある。

$$v = A - B \propto 1 - \exp\left(-\frac{ab\delta l \Delta g_f}{kT}\right) \quad (1) \quad i \propto \exp\left(-\frac{4b\sigma\sigma_e}{kT\Delta g_f}\right) \quad (2)$$



1) 低 ΔT 域での低指数の成長面をもつ結晶の成長から、高 ΔT 域でのキネティック・ラフニングに至るまで、広い ΔT の範囲で成長速度の測定が行われ、妥当な粘性項の評価により、標準モデルから期待される(2)式の ΔT 依存性が全 ΔT 域で見られるとの結論が得られている。⁴⁾ そこで、成長面上でのステップの平均間隔が、高 ΔT 域でステム間隔より狭くなるという矛盾が生じる。⁵⁾

2) ポリエチレンの丸みを帯びた{100}成長面の形態と成長速度を考慮したステップ伝播速度の解析が行われ、伝播速度 v は表面核形成と同様な ΔT 依存性を示すという結果が得られている。⁶⁾

標準モデルでは説明できないこの依存性に対しては、Sadlerらにより提案された pinning 仮説に基づく entropic barrier モデル²⁾が有望である。Pinning とは、安定限界ステム長 ($l_{\min} = 2\sigma_e / \Delta g_f$) よりも短

い折りたたみ(大域的には自由エネルギーで不利な状態)にステム長がトラップされて、ステップ伝播過程が阻害された状態を指す。ステム長(ラメラ厚)が長くなるほど pinning されやすいので、阻害されたステップの進行速度は、ステム長($\sim 2\sigma_e / \Delta g_f$)に対して指数関数的に低下するという、モンテカルロ・シミュレーションの結果も報告されている。すなわち、我々が期待する表面核形成頻度と同様な ΔT 依存性を pinning されたステップ伝播速度が示すことになる。また、このモデルは、成長先端の2ステム分の長さ分布の速度式(row of stems model)により、閉じた形で議論することも可能であり、その数値解からも同様な結果が得られている。

Entropic barrier が現実的であるためには、その乗り越えるべき自由エネルギーバリアーが、標準モデルの核形成の障壁と同程度に大きい必要がある。従来のシミュレーション・数値計算ではこの点に関する定量的な評価が見過ごされていた。そこで今回、標準モデルと同じパラメータ(Δg_f , σ_e , σ)により定義された速度係数を用いた row of stems model の数値計算を行い、有限マルコフ鎖のエントロピーの表式を用いて pinning 部分の自由エネルギーが計算できることを示し、pinning による自由エネルギー障壁を定量的に評価した。

まず、数値解の解析の結果、結晶化前後で自由エネルギーがほとんど変化しないこと、すなわちステム長が安定限界長 $l_{\min}$ の近くに保たれていることが確認された。また、pinning により、成長先端でステム長が短くなる部分の自由エネルギーが減少していることもわかった。これは、成長先端では、ステム長の揺らぎに伴う表面自由エネルギーのペナルティが無いことに由来する。成長先端の安定限界長よりも短いステムは、いったん剥がれないとステップの前進・後退が起こらないので、この過程が pinning に伴う自由エネルギー障壁になる。実際、自由エネルギー減少分の積分値から得られる障壁の高さはステップ前進速度の障壁の高さとよく一致する。また、核形成の障壁と比べても無視し得ない大きさになることも確認できた。

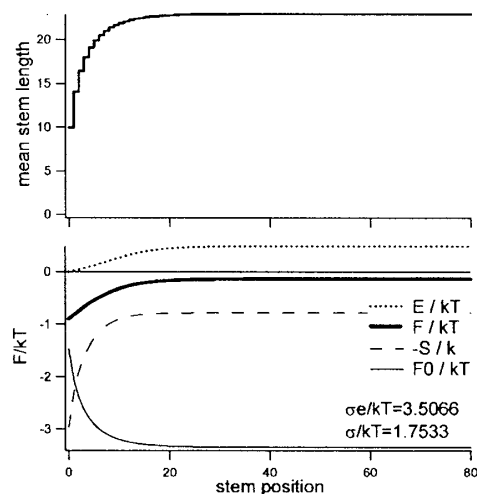
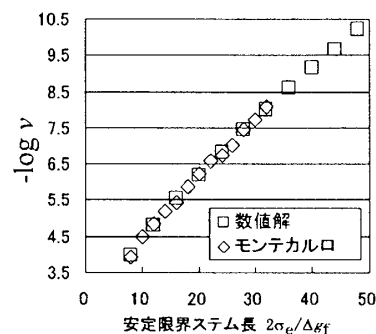
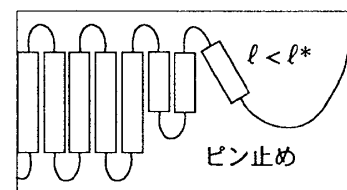
数値解:

$$v_{\text{pinning}} \propto \exp \left[- \left(0.4 \frac{\sigma}{a} + 0.2 \frac{\sigma_e}{c} \right) \frac{1}{\Delta g_f} \right]$$

$$\log (v_{\text{pinning}} / i) \cong 0.2$$

References

- 1) Yamamoto T: J Chem Phys 109 (1998) 4638; ibid. 107 (1997) 2653; ibid. 115 (2001) 8675. Fujiwara S, Sato T: J Chem Phys 107 (1997) 613. Koyama A, Yamamoto T, Fukao K, Miyamoto Y: J Chem Phys 115 (2001) 560. Waheed N, Lavine MS, Rutledge GC: J Chem Phys 116 (2002) 2309. Welch P, Muthukumar M: Phys Rev Lett 87 (2001) 218302.
- 2) Sadler DM, Gilmer GH: Phys Rev Lett 56 (1986) 2708. Sadler DM.: Nature 326 (1987) 174. Doye JPK, Frenkel D: Phys Rev Lett 81 (1998) 2160.
- 3) Hoffman JD, Davis GT, Lauritzen JI: "Treatise on solid state chemistry, 3." Hannay NB, ed., New York, Plenum Press, 1976, Ch.7
- 4) Taguchi K, Miyaji H, Izumi K, Hoshino A, Miyamoto Y, Kokawa R: Polymer 42 (2001) 7443.
- 5) Tanzawa Y: Proceedings of International Symposium on Polymer Crystallization, Mishima, 2002, 78.
- 6) Toda A, Keller A: Colloid Polym Sci 271 (1993) 328.



Stem position = 0 at growing tip
 F : total free energy / stem
 E, S : energy (entropy) increase / stem
 F_0 : bulk free energy / stem