

令和元年6月5日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05255

研究課題名(和文)トポロジーによるソフトマターの分子間相互作用の制御

研究課題名(英文)Topological constraint between softmatter molecules

研究代表者

鈴木 次郎 (Suzuki, Jiro)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・計算科学センター・准教授

研究者番号：40415047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は平成27年10月に採択、課題開始となり半年の遅延が発生したが、平成29年度末には遅延は解消した。27年度にはリングポリマーの分子間相互作用を計算し、詳細に解析するためのシミュレータの研究開発とプログラムの検証作業を行った。28年度には相互陥入型(catenated-ring)の分子間相互作用について計算を開始し、おおむね順調に計算結果を得た。29年度には、この計算結果に対する理論的な考察を行ったところ、計算結果をよく説明する結論に至り、学会発表4件を行った(国際シンポジウム発表1件を含む)。最終年度に国際誌に成果の論文発表を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

紐状の柔らかい分子からなる「ソフトマター」の分子間相互作用をトポロジーで制御することを目的とした。高分子鎖が末端を持たないトポロジーをとるときに末端がある場合とどのように異なるのか、あるいはリングのトポロジーがどのように相互作用に影響するかをシミュレーション法で検討した。計算効率を上げるため、FCC格子上で分子鎖を移動させるアルゴリズムを研究開発した。最も単純なTrivial-ringが相互陥入したカテナン型リングポリマーが、カテナン分子内における二つのリングの相互作用について検討を行い、セグメント間相互作用が消失する状態において、リング間の相互作用が反発力であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Inter-molecular interaction between soft-matter molecules, ring polymers, was studied. We employ a Metropolis Monte-Carlo simulation in this study, where a polymer molecule was composed of segments and bonds. Polymer segments bearing excluded volumes were placed on lattice points of a face-centered cubic (FCC) lattice. We estimated interaction between two simple ring chains catenated in a molecule in dilute solution at the theta-temperature of trivial-rings. Under that temperature the mean-square distance between two rings in a catenated molecule was obtained and compared with that of the simple model composed of two circles in three dimensions, where interaction between circles was set as zero. The mean-square distances simulated were constantly larger than those of the model owing to the excluded volume of rings in a catenated molecule. Interaction between simple rings catenated each other is positive at the theta-temperature of trivial-rings.

研究分野：ソフトマターの物理

キーワード：ソフトマター リングポリマー トポロジー 分子間相互作用 シミュレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子科学は、末端のある分子を念頭に発展してきた。末端の存在に起因した絡み合いやレップテーションなどの「高分子らしさ」が発現することは、高分子基礎科学から工業利用までのソフトマターとしての基本概念になっている。この基本概念に反して分子末端を分子内で見ないで輪にした「最も美しい形」であるリングポリマーは、通常のリニアポリマーと物性が異なることは容易に想像できる。非摂動状態の溶液中ではリニアポリマーの鎖の形はランダムウォーク(RW)で記述できるが、リングポリマーはRWで表現できずトポロジー的拘束がある。つまり、鎖のトポロジーの変化で高分子物性を制御できるはずである。

高分子化学において近年の重合技術の発展、加えて分析技術の高度化に伴ってリングポリマーなどの様々なトポロジーの高分子が欲キャラクタリゼーションされて純度よく得られ、物性実験に供されるようになってきたため、上記の考察が必要になってきた。

2. 研究の目的

柔軟で長い紐状の分子鎖の形の記述は、非摂動状態ではランダムウォーク(RW)、良溶媒中では自己回避RWで記述されることが知られており、統計物理と密接な関係があり学術的にきわめて重要である。研究や産業利用の対象となっている高分子は分子末端を持っており、この末端があるが故にレップテーションや絡み合いなどの高分子特有な性質を発現し、いわゆるプラスチック材料としての特性を有することになる。溶融体中や希薄溶液中における高分子鎖の拡がり、RWまたは自己回避RWで記述できる。高分子の根源的な物性を発現/説明するには、分子末端の存在は不可欠であるが、その分子末端を接続してリングポリマーとした場合の性質がいかなるものかを理解することが求められている。特に本研究では、末端を持たない分子であるリングポリマーの分子間相互作用がトポロジーによってどのように影響を受けるか/どのように制御できるかを検討するものである。

3. 研究の方法

現在までは、孤立状態のリングポリマーのトポロジー効果を計算してきた。本課題では、トポロジー効果をつかんだ分子間相互作用の制御を目的とするため、希薄条件下で複数の高分子を使ったシミュレーションを実行する。分子間相互作用は、二体相関の指標である第2ピリアル係数 A_2 を得て評価を行う。具体的にはシミュレーションで得る個々の高分子の拡がり、周期的境界条件を考慮した分子の密度揺らぎから溶液の散乱関数を求めることで A_2 の値を得る。対象とするリングポリマーは、trivial, 3₁, 5₁, catenated 等である。この計算と平行して、分子の回転半径 R_g 、フローリの臨界指数さらにはcatenated分子中のリング間距離などを求める。これらの値から、鎖のトポロジーによる分子間相互作用の制御に関して議論を行う。

上記のシミュレーションを実行するには、計算効率の高いシミュレータが必須である。本課題では計算効率の向上を目指し、さらに拡がりなどの統計データを収集するのに適した計算アルゴリズムを研究開発を行う。

4. 研究成果

高分子鎖が末端を持たないトポロジーを持つ場合と、いわゆる通常の末端がある場合とど

のように異なるのか、あるいはリングのトポロジーがどのように分子間相互作用に影響するかをシミュレーション法で検討した。

計算効率をあげるため、最密充填格子である face-centered cubic (FCC) 格子上で分子鎖を移動させるアルゴリズムを研究開発した。この方法は、FCC 格子点上にセグメントを配置し、第 1 近接格子点間をポンドで結ぶ方法で高分子鎖を表現する方法で、ポンドの長さが一定であり、また第 1 近接格子点は 12 コあるので最も柔軟に鎖を表現できる方法である。加えて最密充填格子であるのでアルゴリズムが単純化できることで、プログラムのソースコードも単純化でき計算効率が向上することで良い統計精度(エラーバーが小さく)が得られた。FCC 格子を使った計算手法はすでに既知であるが、積極的に使用して成果を出したことは成果の一つである。

希薄溶液における最も単純な trivial-ring は分子内のセグメント間の相互作用がゼロの時その分子の形は「閉じたランダムウォーク」(closed-RW)で表現される。この温度において inter-molecular interaction= A_2 は正の値(斥力)になることがわかった。これは、統計的に形は phantom-chain で表現される状態の trivial-ring が、そのトポロジーを維持するために相互陥入を受け入れず(鎖のすり抜け)、内部に排除体積を持ち続けるためである。

つぎに最も単純な Trivial-ring が相互陥入したカテナン型リングポリマーについて検討を行った。これは上記の trivial-ring が互いに組み合わさっていることははじめから互いの排除体積にはまり込んだ状態での相互作用について検討するものである。この場合においても、セグメント間相互作用が消失する状態においてシミュレーションの結果を得た。この結果を、三次元的に相互陥入した単位円モデルと比較したところ、相互陥入したリングポリマー間の相互作用が反発力であることを明らかにした。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

"Dimensions of Catenated Ring Polymers in Dilute Solution Studied by Monte-Carlo Simulation"

Jiro Suzuki, Atsushi Takano and Yushu Matsushita, J. Chem. Phys. **149**, 204901 (2018).

<https://doi.org/10.1063/1.5050840>

DOI: 10.1063/1.5050840

〔学会発表〕(計 3 件)

希薄溶液中のカテナン型リングポリマーの拡がり

鈴木 次郎、高野 敦志、松下 裕秀

第 66 回高分子学会年次大会 (2017 年)

Interactions between trivial-ring polymers studied by Monte Carlo simulation

鈴木 次郎、高野 敦志、松下 裕秀

International workshop on Knots and Polymers: Aspects of topological entanglement in DNA, proteins and graph-shaped polymers (2017 年)

国際シンポジウム, 招待講演

カテナン型リングポリマーの希薄溶液中の拡がりとその形

鈴木 次郎、高野 敦志、松下 裕秀

第 66 回高分子討論会 (2017 年)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：松下 裕秀

ローマ字氏名：MATSUSHITA yushu

研究協力者氏名：高野 敦志

ローマ字氏名：TAKAN0 atsushi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。