様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２５年　６月　１日現在

機関番号：８２７２３
研究種目：若手研究（Ｂ）
研究期間：2009～2012
課題番号：２１７５０２２５
研究課題名（和文）　障害物中に拘束された環状高分子の物性の統計力学的研究

研究課題名（英文）　Study of Physical Properties of Ring Polymer Confined in Obstacles

研究代表者
萩田　克美（HAGITA KATSUMI）
防衛大学校・応用科学群・講師
研究者番号：８０３０５９６１

研究成果の概要（和文）：
格子状の障害物中に拘束された環状高分子が、分岐高分子(Lattice Animal)のように振る舞う挙動について、２次元空間中で正方形の障害物を正方格子状に配置した空間に拘束された排除体積を持つ孤立環状高分子の振る舞いが、ブロッブ描像に基づくスケーリング則に従うことを確かめた。また、ボンド数を一定とし末端から別の末端にボンドを付け替える粗視化模型と対応関係を調べた。

研究成果の概要（英文）：
Behavior of a ring polymer confined in a space with lattice of obstacles is considered to be similar to that of a branched polymer (Lattice Animal). We examined the ring polymer in a space with square lattice of square obstacles in two dimensions. It is confirmed that behaviors of the confined ring polymer with excluded volume can be understood by scaling relations based on blob picture. We also studied correspondence to coarse grained model a branched polymer with randomly removing and adding under constant number of bonds.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2009 年度	1,100,000	0	1,100,000
2010 年度	1,000,000	0	1,000,000
2011 年度	1,000,000	0	1,000,000
2012 年度	500,000	0	500,000
年度			
総　計	3,600,000	0	3,600,000

研究分野：化学
科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料
キーワード：　高分子計算科学、高分子構造・物性、物性基礎論、シミュレーション工学、リングポリマー

１．研究開始当初の背景

最近、環状高分子（リング・ポリマー）の合成法が進展したことから、環状高分子に関する物性の研究が盛んになっている。環状高分子は、線状の高分子鎖と比べ、端を持たないというトポロジー的な特徴を持っており、物性に対して大きな影響を与えることが、容易に想像される。

現在、多数本の環状高分子の溶融体に関して、線状の高分子鎖のように互い絡まりあって遅い緩和やゴムのような弾性を示すのかが、ホット・トピックとなっている。現時点では、直感的な理論予想やシミュレーション結果などによって、環状高分子の場合は、高分子を長くしても絡まり合わないと考えられている。実験的な検証研究として、実際に分子量の大きい環状高分子が精密合成されている。しかしながら、環状高分子が長い場合、環状高分子にかかる力が大きく、切断され、線状高分子と環状高分子の混合体となり問題が変わってしまっているという指摘もある。一方で、（環状高分子を含まない）線状の高分子鎖が長く、互いに絡み合う系では、高分子の種類によらず、遅い緩和を示すことが実験的に知られている。化学的な詳細によらない排除体積を持つ紐について、周りの高分子鎖の影響を、固定された障害物点で表し、その管の中を這うように動くことで、緩和が遅くなることを説明したものが、1970 年代に提案された de Gennes、土井、Edwards らによるレプテーション理論である。その後、直接的に長い排除体積鎖を扱ったシミュレーションによる挑戦が多くなされた。最終的には、我々の格子模型のモンテカルロ・シミュレーションによって、互いに絡み合う鎖が、実験での観察事実と同様な遅い緩和や自己拡散を示すことを世界で初めて示した。

これまで、障害物中に拘束された線状高分子鎖については、互いに絡まり合う高分子鎖の溶融体の物性を明らかにするためや、DNA などのゲル電気泳動の観点から、多くの研究で調べられている[G.W. Slater, S.Y. Wu: Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 164.など]。一方で、障害物中に拘束された環状高分子は、ほとんど、その研究がなされていない。

これまでの我々の大規模なシミュレーション研究によると、線状高分子鎖の絡まり合いのスケールを特徴づけるものは濃度であり、環状高分子の場合にも濃度によって特徴づけられたスケールで振る舞いが変化することを発見している。具体的には、線状高分子鎖の場合には、最長緩和時間、粘性率、自己拡散係数の動的な物理量の振る舞いがこの特徴的スケールを境にして変わるが、慣性半径などの静的な物理量の振る舞いは変わらない。一方で、環状高分子の場合には、動的な物理量の振る舞いが変わらないが、静的な物理量の振る舞いが変わる。これは、絡まり合い点の間隔と環状高分子の大きさ（重合度）の比が、重要な意味を持っていることを示唆している。線状高分子鎖の場合には、絡まり合い点と周期的に配置された固定障害物との対応関係があることから、環状高分子についても同様に調べることが可能である。

多数本の環状高分子の挙動や、線状高分子との混合時の挙動は、興味深い問題であるが、それ以前に、1 本の環状高分子の性質について十分に調べられていない状況なので、障害物中に拘束された 1 本の環状高分子の性質を詳細に理解することで、環状高分子溶融体の理論や見通しを進展させることが期待される。

２．研究の目的

本研究の目的は、障害物中に拘束された環状高分子の物性について、計算機シミュレーションや統計力学的解析を手段として、網羅的に解明することである。

この研究により、環状高分子の溶融体に関する基本的性質を見通すことができ、理論・実験の指針として貢献することができる。さらには、線状高分子鎖／環状高分子／分岐高分子からなる機能性材料の開発などに資すると考えている。

多数本の環状高分子の場合も、線状高分子鎖の場合と同様に、自分自身以外の鎖の存在を表現した障害物中に拘束されていると見なすことができると考えられる。この障害物の存在のために環状高分子が分岐することで、実験[A. Takano, et. al.: Polym. J., 37 (2005) 506. W. Bielawski et. al.: Science 297 (2002) 2041.]やシミュレーション[M. Muller, et. al.: EuroPhys Lett. 52 (2000) 406. S. Brown, et. al.: Phys. Rev. E 63 (2001) 052801.]で観測されている慣性半径 Rg の重合度 N 依存性が中途半端なべき乗則 ($Rg \propto N^{0.4}$)に従う振る舞いを説明できると考えられている。しかしながら、それを直接的に示した研究はなく、多数本の環状高分子溶融体との対応も十分に検討されていない。

このことから、環状高分子の溶融体の物性を理解するためには、線状高分子鎖の場合に培われたアプローチを適用し、「自分自身以外の高分子の存在を見立てた障害物」の中に拘束された環状高分子の物性を詳しく調べる必要があると考えている。本研究では、計算機シミュレーションにより、障害物中の 1 本の環状高分子の性質を明らかにすることを目的とした。

３．研究の方法

本研究のシミュレーションでは、格子模型のボンドフラクチュエーション(BF)模型[I. Carmesin and K. Kremer: Macromolecules 21 (1988) 2819]を用いたモンテカルロ・シミュレーションを行った。

ボンドフラクチュエーション模型は、１つのセグメント（分子；粒子）が、2 次元空間中では、図１のように、4 つの格子点をしめる模型である。隣り合ってつながっているセグメント間の距離を 2～sqrt(13)の間に限定することだけで、互いに交差しない排除体積鎖を、実現することができる。(交差の判定が不要なので、計算を高速化できる。)

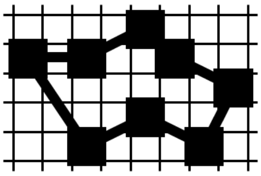

図１　BF 模型の環状高分子

得られた配置の時系列データから、慣性半径、重心の自己拡散係数、最長緩和時間を評価した。重心の自己拡散係数は、重心の平均二乗変位の長時刻振る舞いから求めた。また、環状高分子の緩和モードは対称性からフーリエモードであり、フーリエモードの最長緩和時間を評価した。

(1) スケーリング則の確認

本研究では、D=8 の幅を持つ正方形の障害物を、間隔 W=8 で正方格子上に配置した空間を考える。この空間に、BF 模型の環状高分子を、輪の中に障害物を含まないように 1 本配置する。

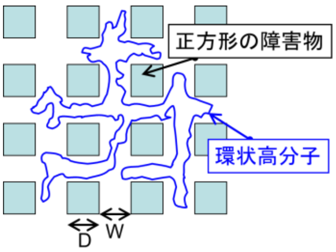

図２　障害物中の１本の環状高分子の模式図

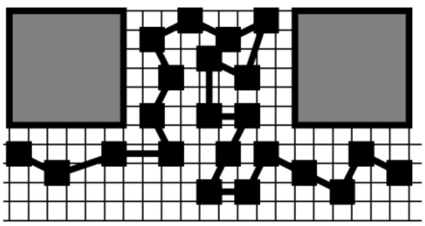

図３　障害物中の１本の環状高分子の一部

本研究のシミュレーションでは、セグメント数Ｎを N=640, 1280, 2560 や、幅・間隔 W,D を W=D=8,16 のように変化させて、スケーリング則の確認を行った。

(2) 粗視化模型と粗視化ダイナミクスの検討

本研究では、図４のように、正方形の障害物の配列によって拘束された１本の環状高分子鎖は、装飾された正方格子(Decorated square lattice)上の分岐高分子と、似ていることが期待される。

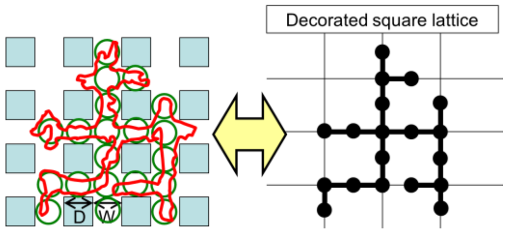

図４　拘束された環状高分子と粗視化模型

本研究では、拘束された環状高分子の粗視化模型として、図５のように、格子上の分岐高分子鎖について、ダングリングボンドをランダムに取り外し、別の格子点に付加するダイナミクスを与えた模型を提案した。この粗視化模型と、拘束された環状高分子の対応関係について調べた。(図５の例では、青いボンドを取り外し、赤いボンドを設定する、１ステップを模式的に示している。)

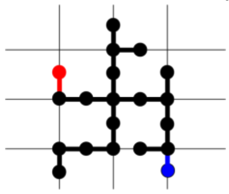

図５　粗視化模型のダイナミクスの模式図

この粗視化模型で、排除体積がない場合には、Repton 模型と対応関係にあると考えられる。一方で、排除体積がある場合は、この粗視化模型と、障害物中の環状高分子が対応すると考えられる。

本研究では、この２つの対応関係を調べるために、分岐高分子のボンド数Ｎは、排除体積なしの場合、N=64,128,256,512、排除体積有りの場合、N=128,256,512,1024 とした。

対応関係を比較する物理量は、静的なものとして、慣性半径とバックボーンの長さ、動的なものとして、重心の自己拡散係数と最長緩和時間を対象とした。バックボーンの長さは、末端となる格子点の間のステップ数が最大となる長さとした。粗視化した模型の最長緩和時間の評価は、Lattice-tree のボンド（サイト）が、ある時刻経過後に元の位置に残ったままである割合で評価した。

４．研究成果

(1) スケーリング則の確認

大きな正方形の障害物で拘束された高分子鎖の慣性半径のＮ依存性は、点の配列で拘束された場合と同様に、5/8 乗に比例することを確かめた。また、障害物の大きさと配置間隔が W=D の場合について、ブロップ描像に基づき、慣性半径が、Ｎの 5/8 乗、Ｗの 3/32 乗に比例するスケーリング予想を導出した。実際に、W=D を変えた計算を行い、スケーリング予想があっていることを示した。

重心の自己拡散係数と、最長緩和時間の挙動についても調べた。得られた最長緩和時間のＮ依存性は、重心の自己拡散係数のＮ依存性と慣性半径の２乗のＮ依存性から予想されるものと概ね一致していた。

これらの結果から、正方格子状に配置された正方形の障害物中の排除体積環状高分子は、排除体積を考慮した分岐高分子（Lattice Animal）に、ブロップ単位で粗視化できることを明らかにした。

ブロップ描像で分岐高分子に粗視化され、その性質がスケーリング予想で記述できることを確かめた点に新規性がある。ナノ粒子などで拘束された空間での高分子挙動に関する研究に資すると考えられる。

今後は、下記の粗視化ダイナミクスの検討とあわせて論文化する考えである。

(2) 粗視化模型と粗視化ダイナミクスの検討

分岐高分子の粗視化シミュレーションと障害物中の孤立環状高分子との対応関係を調べるために、排除体積効果のある場合とない場合について、慣性半径、バックボーンの長さ、重心の自己拡散係数、最長緩和時間の重合度依存性のべきについて、シミュレーション実験で調べた。

慣性半径のＮのべき数αが、排除体積がない場合、Repton 模型はα=0.31、本粗視化模型はα=0.32 であった。これは、既存文献値から期待される結果と一致していた。一方で、排除体積のある場合は、本粗視化模型はα=0.64、障害物中の環状高分子はα=0.65 であり、文献値の予想と一致していた。

バックボーンの長さのＮのべき数αは、本粗視化模型の場合にのみ定義され、排除体積がない場合はα=0.59、排除体積がある場合はα=0.77 であった。前者は Gaussian に近いものと考えられ、後者は、過去の数値計算予想[E. J. Rensburg, N. Madras, J. Phys. A 25 (1992) 303]と一致した。

重心の自己拡散係数のＮのべき数-βは、排除体積のない場合は、Repton 模型でβ=1.93、本粗視化模型でβ=1.67 であり、約 0.2 の差があった。排除体積がある場合、本粗視化模型はβ=1.43 であり、障害物中の環状高分子はβ=1.62 であった。両者の差もＮの 0.2 乗程度であり、生成消滅のタイムスケールが、本粗視化模型では、Ｎの 0.2 乗違っていることが予想される。

また、緩和時間のＮのべき数γは、排除体積がない場合、Repton 模型はγ=2.54 で、本粗視化模型は、γ=2.38 で、約 0.15 の食い違いがあった。排除体積がある場合は、本粗視化模型ではγ=2.48 で、障害物中の環状高分子の場合γ=2.5～2.6 であった。やや食い違いの幅は小さいが、同様の傾向であると考えられる。

また、本粗視化模型について、正方格子と装飾した正方格子の場合を比較すると、慣性半径のべきは、0.64, 0.65 とよく一致したが、重心の拡散係数のべき数は、-1.43, -1.36、緩和時間のべき数は、2.48, 2.55 と、0.7 程度の差が生じていた。

今後は、計算の補充を行い、統計を積み増して精度を高めるとともに、重み付きの粗視化や正方格子と装飾した正方格子の場合の違い（格子依存性）について、詳しく調べて、論文化をする予定である。

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計０件）

〔学会発表〕（計６件）

① K. Hagita and H. Takano、Relaxation of a Ring Polymer Trapped in an Array of Obstacles in Two Dimensions 、 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems 、 2009.8.31, 2009.9.1、Roma, Italy

② 萩田克美、高野宏、固定された障害物中の環状高分子の動的性質、高分子学会第 58 回高分子討論会、2009.9.17、熊本大学 （熊本県）

③ 萩田克美、高野宏、固定された障害物中の１本の環状高分子のシミュレーション、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009.9.25、熊本大学 （熊本県）

④ K. Hagita、H. Takano、Dynamics of a ring polymer trapped in an array of obstacles in two dimensions、STATPHYS 24、2010.7.22、Cairns, Australia

⑤ 萩田克美、高野宏、固定された障害物中の１本の環状高分子のシミュレーション２、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010.9.24、大阪府立大学

⑥ K. Hagita、Coarse-Grained Simulation

Approaches for Nano-Design of Soft Materials with Mind of Combination among Experiments and Math-Material、The 2012 WPI-AIMR Annual Workshop（招待講演）、2012.2.21、仙台国際ホール Sendai, Japan

〔図書〕（計０件）

６．研究組織

(1)研究代表者

萩田　克美　（HAGITA KATSUMI）

防衛大学校・応用科学群・講師

研究者番号：80305961