

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22740281

研究課題名(和文) 種々の環状高分子のトポロジー効果と分子鎖の拡がりの相関

研究課題名(英文) Topological Constraint in Ring Polymers Studied by Monte Carlo Simulation

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・共通基盤研究施設 計算科学センター・研究機関講師

研究者番号：40415047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、分子末端を持たず、もっとも単純で美しい形の高分子である環状高分子の物性について理論とシミュレーションで知見を得ることを目的とする。溶融体中のTrivial-ringポリマーの拡がりについて、シミュレーションと実験の結果が一致した。希薄溶液中で非摂動状態となる 温度をlinearとTrivial-ringなどで比較し、Trivial-ringの温度が低いことを見だし、トポロジー問題を論じた。一方、より効率的なシミュレーションアルゴリズムの研究開発を行った。このFCC格子とTrans-Locationを使用する高効率のアルゴリズムを使うことによって上記の成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：I studied equilibrium conformations of ring polymers at their theta-conditions using a Monte-Carlo simulation. The Flory's critical exponents, ν , were obtained from the dependence of the radius of gyration, R_g , on the segment number of the polymers, N . At the theta-temperature the excluded volumes of linear polymers are screened completely by the attractive force between segments, where the ν value is $1/2$ and the trajectories of the chains can be described as a random walk. If the ν value for ring polymers is not $1/2$ at the theta-temperature for linear polymers, the chain conformations of ring polymers are not described as a closed random walk. I reported that the theta-temperature for trivial-, 3_1 and 5_1 ring polymers are lower than that for linear polymers. I also suggested a new simulation algorithm, where polymer chains were placed on a face-centered cubic lattice and can move not only with the local motion but also with the trans-location in the algorithm.

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：環状高分子 シミュレーション バルク 希薄溶液 拡がり

1, 研究開始当初の背景

(1)本研究対象である末端を持たない高分子の一種であるリングポリマーは、末端を持つ(いわゆる通常の)高分子とは高分子特有の特性(拡がりや粘度)が異なる予測は古くからある。しかし、リングポリマーの合成と単離は非常に困難であった。近年のアニオン重合技術の進歩と、精密なキャラクタリゼーションと単離ができるようになることで、純粋なリングポリマーの物性実験が行うことができるようになり、実験結果と理論やシミュレーションによる予測を比較できるようになってきたことが、本研究課題の提案/実施の背景である。

(2)本研究のリングポリマーのトポロジー問題は高分子の基礎理論として重要と考えられるが、とじたひものトポロジーは、数学の一つの分野として研究対象である。本研究は、高分子科学と数学分野(数理科学)とを結びつける役割も果たせるものと考えられている。

(3)本研究を遂行するには、高効率なシミュレータが不可欠である。従って計算効率の高いシミュレーションアルゴリズムを提案/検証を行うことは、リングポリマーの研究だけでなくソフトマター全般に対するシミュレーションアルゴリズムの新規な提案を行うことができる。

2, 研究の目的

(1) [概略] 高分子材料は人類の歴史の中ではきわめて最近に利用が始まった材料であるが、今日の私たちの豊かな生活に不可欠なものになっている。一方で基礎的な物理的性質は、高分子は柔軟で長い紐状の一見ランダムな形の分子であるために記述が困難であるが、統計物理と密接な関係のある興味深い研究対象である。現在、研究や産業利用の対象となっている高分子のほぼすべては分子末端を持ち、この分子末端の存在ゆえにレップテーションや絡み合いなどの高分子特有の性質を有し、いわゆるプラスチック材料としての特性に大きく寄与している。溶融体における高分子鎖の理想的な振る舞い(理想鎖)や希薄溶液中の分子の拡がりや、酔歩統計をもとに統計的に記述できる。この成功は高分子科学/物理の基盤となっている。このように、高分子の根源的な物性を示すのに不可欠な分子末端(自由末端)を構造上持ち得ない環状高分子の物性を理解することが本研究の目的である。

(2) [提案理由] 分子末端という特異点を持たない、もっとも単純で美しい分子の形である環状高分子の合成とキャラクタリゼーションが行えるようになったのはごく最近のことである。重合、環化反応、環化純度の決定などの一連の問題を解決し、環状高分子の精密な物性測定がなされた。その結果、溶液における環状高分子の拡がり(想定した特定の条件において)理論予測と一致したが、溶融体(バルク)での拡がり

理論予測よりも明らかに小さいことがわかった。そこで申請者らは、バルクにおける環状高分子の拡がりについてモンテカルロシミュレーションで説明を試み実験結果の説明に成功した。引き続き、より大きな分子量についてシミュレーションを実行するとともに環状分子のトポロジー効果を取り入れた Self-Consistent Theory (SCT) で実験結果とシミュレーション結果を明確に説明した。これらの論文の共著者は実験的に環状高分子の合成をした上で中性子散乱を行っており、実験的に環状高分子の物性を研究している。一方で申請者は理論的なアプローチとともに、所属研究機関の豊富な計算機資源を駆使した計算機シミュレーションを行っている。本研究は高分子の設計、合成、物性実験、シミュレーション、理論を横断的に遂行できる特徴を持つと言える。

(3) [具体的な目的]

① 環状分子の拡がりの抑制の機構

バルク中での環状高分子は末端がないために、周囲の分子の領域への侵入が抑制されていることがシミュレーションと SCT でわかっている。通常の線状高分子のバルク中での運動は、レップテーションモデルで記述できる。このモデルでは、分子末端を頭と尾と見なしたモデルで動的性質を記述するものである。周辺分子への侵入は、分子末端の運動性が大きな役割をしている。一方で、末端から離れた場所(分子鎖の中央付近)は、環状高分子の鎖と同等の動きをすることが予想できる。そこで、線状分子の運動性を環状高分子と対比させながら定量化を試み、分子のトポロジーが分子の運動性と排除体積にどのように相関を与えるかについて一般化を行う。

② トポロジーと分子鎖の拡がりの相関

ノット型とカテナン型リングポリマーは、貧溶媒中や濃厚状態で環化反応をすることで合成され物性実験が行われつつある環状高分子である。ノット型は、通常の環状高分子と比べて分子内の鎖の相関、つまり鎖の自由度がより小さいトポロジーを持つため、拡がりが抑制されると予想できる。一方でカテナン型は、通常型で抑制されている隣接分子への侵入が強制的に行われるため、拡がりが大きいはずである。これら二つのシミュレーションをすることで、環状高分子の分子内や分子間の相互作用について知見を得ることができる。上記の SCT では、鎖の形態のエントロピーは線状高分子と同等に扱ったが、本来は鎖の始点と終点が同一の環状高分子として扱わなければならない。異なる

形態の環状分子の計算結果をもとに、鎖の形態のエントロピーについて理論的な考察をし、より正確なエントロピー項を与えることを目的とする。また、バルク状態だけでなく、希薄条件(孤立鎖)における分子鎖の拡がりについても検討を行うことにする。

③ シミュレーションアルゴリズムの研究開発

現在、申請者らが用いているシミュレーションアルゴリズムは Bond Fluctuation Model (BFM) である。このアルゴリズムは、単純立方格子の格子点に分子のセグメントを配置し、セグメントを $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}$ の長さのボンドで接続して分子鎖を記述する。BFM は、鎖の交差(すり抜け)を許さないにもかかわらずバルク中では直鎖状分子の排除体積効果が完全に遮蔽される理想状態を実現できる。しかし、この方法はボンドの交差を回避するために、アルゴリズム(プログラム)が複雑で計算時間の増大につながっている。上記の目的の膨大な計算を行うには、大幅な計算時間の短縮が必要である。そこで、計算時間の大幅な短縮を目的に新規なシミュレーションアルゴリズムの提案を行い、アルゴリズムの妥当性を検証する。

3, 研究の方法

(1) 初めにバルクでの環状高分子は拡がり抑制されている(フローリの指数 $\nu=1/3$) ことがわかっている。これは計算機シミュレーションで得られた結果であるので、中性子散乱で得られた実験結果と比較検討を行い、その妥当性を検討する。

(2) 本課題では、環状分子内での鎖の折りたたまれ方、隣接分子間での相互作用(相互侵入の形式)を明らかにする。そのために最密充填格子を使ったシミュレーションアルゴリズムである FCC 格子法を新規に導入することで、計算効率の向上を目指すとともに、アルゴリズムの妥当性を評価し、研究に用いる。加えて、セグメントの動きは従来型の Local-Move だけでなく、新規な Trans-Location も取り入れることにする。

(3) 上記で検討したシミュレーションアルゴリズムを用いてシミュレータを構築し、希薄状態(孤立状態)のリングポリマーについて検討を行う。初めに最も単純な trivial-ring についてフローリの臨界指数 ν が $1/2$ になる温度(シータ温度)が linear ポリマーと異なるか否かを検討する。次いで結び目の拘束がより強い $3_1, 5_1$ -knotted-ring などのシータ温度について検討を行う。

(4) 一般に、linear ポリマーのシータ状態(非摂動状態)は、その鎖の軌跡はランダムウォークで記述されることが知られている。リングポリマーのシータ状態においてその軌跡はどのような統計で表現されるのかを検討する。そのために、種々のリングポリマーを希薄状態に置き、排除体積効果がセグ

メント間引力で遮蔽されている非摂動状態を実現し、鎖の統計的な形をもとめることにする。

4, 研究成果

(1)[バルク中の trivial-ring の拡がりシミュレーションと実験結果の比較]

バルク中の linear ポリマーは、統計的な拡がりの指標であるフローリの臨界指数 ν は非摂動状態と同じ $1/2$ であることはよく知られている。一方で、trivial-ring は $1/3$ になることは申請者らの研究によってすでに報告されている(J.Suzuki et.al., J. Chem. Phys. **131**, 144902 (2009).など)。本研究課題の初年度に、この結果と、中性子散乱の実験結果の比較検討を行ったところ、両者は良く一致しシミュレーション結果の妥当性が明らかになった。雑誌論文(iv)で成果の公表を行った。

(2)[新規なシミュレーションアルゴリズムの研究開発]

申請者らの研究のモンテカルロシミュレーションで使用する計算アルゴリズムは、bond fluctuation model を使用してきた。しかし、この方法は高分子鎖のボンドのクロスを検知した場合に拒否をするプログラム上の手順が煩雑で計算時間が長くなる原因となっていた。そこで申請者らが、原理的にボンドのクロスが起きえないアルゴリズム、FCC(face-centered cubic) Lattice 法を提案した。FCC は最密充填であるので、最近接格子点をボンドで結べば、原理的にボンドのクロスが起きえない方法である。加えて、より柔軟な鎖を表現するために、セグメントの動きに trans-location の動作を加えた。このアルゴリズムを実際にコーディングしシミュレータを構築した。排除体積を持つ linear ポリマーをシミュレートし、そこにセグメント間の引力を与えた場合は、引力が排除体積を遮蔽し非摂動鎖の振る舞いをするのを確かめた。また trans-location を導入した場合、鎖の柔軟性が増し安定状態に速やかに達するが、回転半径の値は、trans-location を含まない鎖と同一であることを確かめた。この新規開発したシミュレータを用いることで、計算時間の短縮が図れ、下記の研究成果を得ることに貢献した。アルゴリズムの詳細を雑誌論文(i),(ii),(iii)で計算手法として紹介した。

(3)[希薄状態における trivial-, $3_1, 5_1$ -knotted-ring ポリマーのシータ温度]

希薄状態(孤立鎖)において、trivial-, $3_1, 5_1$ -knotted-ring ポリマーが $\nu=1/2$ となるシータ温度(非摂動状態)を新規に構築したシミュレータで求めたところ、linear, trivial, $3_1, 5_1$ の順にシータ温度が低くなることが明らかになった。閉じたガウス鎖を使った場合のリング型非摂動鎖の拡がりである回転半径の二乗平均 $\langle Rg^2 \rangle$ は、ガウス鎖の $1/2$ であることが知られている(膨張率 $\beta = \langle Rg^2 \rangle / \langle Rg_{\text{linear}}^2 \rangle$ と定義。閉じたガウス鎖は $\beta=1/2$)。その結果、trivial リングが唯一 $\beta > 1/2$ となり、閉じたガウス鎖よりも膨張し、それ以外のリングは $\beta < 1/2$ で収縮していることがわかった。こ

の結果は雑誌論文(ii),(iii)で報告を行った。

(4)[希薄状態における trivial-, 3_1 , 5_1 -knotted-ring ポリマーの統計的な形]

linear, trivial-, 3_1 , 5_1 -knotted-ring ポリマーの分子内における、任意のセグメント間距離 r の動径分布関数 $f(r)$ の温度依存性をシミュレータから得た(セグメント数 n は有限で検討した。 $n \leq 2048$)。詳細に解析を行ったところ、 $\nu=1/2$ となる温度において、linear ポリマーの $f(r)$ はガウス鎖の動径分布関数となることは既知である。種々のリングポリマーについて $f(r)$ を検討した結果、 $\nu=1/2$ の条件下の trivial のみが閉じたガウス鎖の統計で表現されることがわかった。この状態は、リング鎖は trivial のトポロジーに固定されるために膨潤し $\beta > 1/2$ であり、かつ、閉じた非摂動状態である閉じたガウス状態という矛盾した状態を持ちうることを初めて明らかにした。この結果は雑誌論文(i)で報告を行った。

(5)[総括]

○ [本研究で成し遂げたこと]

上記のように、バルク、または希薄溶液中(孤立鎖)の平均的な拡がりの大きさ、統計的な形の議論を本課題で行ってきた。得られた情報は系の中の一つの分子の形についてである。従来の高分子鎖の拡がり/鎖の形については末端のある linear ポリマーを基盤に発展し成功を収めてきた。しかし、本研究によると、末端がなく、それ故にトポロジーが固定されるリングポリマーは、linear ポリマーと異なる性質が明らかになってきた。たとえば、トポロジーを固定すると自ら膨潤するなどである。ここまで述べた性質は、系の中の高分子の分子ひとつについての性質である。

○ [将来に向けて]

高分子を初めとするソフトマターに限らずほとんどの物質系は、分子一つの性質でその物質の性質が発現することはほとんどない。多くはその分子の集団が形成するバルクやその表面の性質、溶液中では分子間あるいは分子と溶媒の関係などといった、その分子集団が形成されている状態を考慮する必要がある。次の課題は、高分子のトポロジーが分子間相互作用にたいしてどのように影響を与えているのかの考察を進めたい。

5, 主な発表論文等

[雑誌論文] (下記すべて査読付き 原著論文) (計 4 件)

- i. “Chain conformations of ring polymers under theta conditions studied by Monte Carlo simulation”
Jiro Suzuki, Atsushi Takano and Yushu Matsushita, J. Chem. Phys., **139**, 184904 (2013).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4829046>
- ii. “Topological constraint in ring polymers

under theta conditions studied by Monte Carlo simulation”

Jiro Suzuki, Atsushi Takano and Yushu Matsushita, J. Chem. Phys., **138**, 024902 (2013).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4773822>

- iii. “The Theta-Temperature Depression Caused by Topological Effect in Ring Polymers Studied by Monte-Carlo Simulation”
Jiro Suzuki, Atsushi Takano and Yushu Matsushita, J. Chem. Phys., **135**, 204903 (2011).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3663383>

- iv. “Dimension of Ring Polymers in Melt Studied by Monte-Carlo Simulation”
Jiro Suzuki, Atsushi Takano and Yushu Matsushita, Prog. of Theor. Phys. Supp., **191**, 130 (2011).

DOI: 10.1143/PTPS.191.130

[学会発表] (計 9 件)

- i. “シータ温度における環状高分子のトポロジーと拡がりの相関”
鈴木次郎, 高野敦志, 松下裕秀, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.12, 金沢市 金沢大学角間キャンパス
- ii. “非摂動状態のリングポリマーのトポロジーと拡がりの相関”
鈴木次郎, 高野敦志, 松下裕秀, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013.05.31, 京都市 京都国際会議場
- iii. “希薄溶液中のリングポリマーのトポロジーと拡がりの相関”
鈴木次郎, 高野敦志, 松下裕秀, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012.05.31, 横浜市 パシフィコ横浜
- iv. [招待講演] “Theta-Temperature Depression Caused by Topological Effect in Ring Polymers”
Jiro Suzuki, Atsushi Takano and Yushu Matsushita, 2012 Spring Western Section Meeting, American Mathematical Society (国際会議), 2012.03.04, Manoa, Honolulu, Hawaii, United States of America, Hawaii University at Manoa.
- v. “希薄状態における環状高分子のトポロジーと拡がりの相関”
鈴木次郎, 高野敦志, 松下裕秀, 第 60 回高分子討論会, 2011.09.28, 岡山市 岡山大学津島キャンパス
- vi. “カテナン型リングポリマーのトポロジーと分子鎖の拡がりの相関”
鈴木次郎, 高野敦志, 松下裕秀, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011.05.25, 大阪市 大阪国際会議場

- vii. “シミュレーション解析による種々のリングポリマーのトポロジーと拡がりの相関”
鈴木次郎, 高野敦志, 松下裕秀, 第 59 回高分子討論会, 2010.09.15, 札幌市 北海道大学 札幌キャンパス
- viii. [依頼発表] “Dimension of Ring Polymers in Melt Studied by Monte-Carlo Simulation”
Jiro Suzuki, Atsushi Takano and Yushu Matsushita, Statistical Physics and Topology of Polymers with Ramifications to Structure and Function of DNA and Proteins (国際会議), 2010.08.05, Kyoto, Japan, Panasonic Auditorium, Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University
- ix. “バルクにおける種々のリングポリマーの拡がりへのトポロジー効果 --シミュレーション解析”
鈴木次郎, 高野敦志, 松下裕秀, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010.05.28, 横浜市 パシフィコ横浜
[産業財産権] 該当なし

6, 研究組織

- 研究代表者
鈴木 次郎 (Jiro Suzuki)
高エネルギー加速器研究機構 共通基盤研究施設 計算科学センター 研究機関講師
研究者番号 : 40415047
- 研究分担者 該当なし
- 連携研究者 該当なし