

5・1 直鎖ホモポリマーの分子形態

C1 $f = \left(\frac{\partial F(\mathbf{R})}{\partial R} \right)_T = -k_B T \left[\frac{\partial \ln P(\mathbf{R})}{\partial R} \right]_T = -\frac{k_B T}{P(\mathbf{R})} \left[\frac{\partial P(\mathbf{R})}{\partial R} \right]_T$ に (4) 式を代入して

$$f = \frac{k_B T}{P(\mathbf{R})} \frac{3R}{C_\infty n l^2} P(\mathbf{R}) = \frac{3k_B T}{C_\infty n l^2} R$$

C2 結合鎖の両端間ベクトルが \mathbf{R} で, かつ結合点が \mathbf{R}_1 であるときの確率密度は, $P_1(\mathbf{R}_1)P_2(\mathbf{R}-\mathbf{R}_1)$ で与えられる. $P(\mathbf{R})$ は, 途中の経路 \mathbf{R}_1 がどこでもよいとしたときの確率密度関数なので,

$$P(\mathbf{R}) = \int P_1(\mathbf{R}_1) P_2(\mathbf{R}-\mathbf{R}_1) d\mathbf{R}_1$$

と書ける. ただし, \mathbf{R}_1 に関する積分は全空間にわたって行う. P_1 と P_2 に具体的な関数を代入して \mathbf{R}_1 に関する積分を実行すると, 以下のようになる.

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}) &= \left(\frac{3}{2\pi C_\infty l^2 \sqrt{n_1 n_2}} \right)^3 \int \exp \left\{ -\frac{3}{2C_\infty l^2} \left[\frac{R_1^2}{n_1} + \frac{(\mathbf{R}-\mathbf{R}_1)^2}{n_2} \right] \right\} d\mathbf{R}_1 \\ &= \left(\frac{3}{2\pi C_\infty l^2 \sqrt{n_1 n_2}} \right)^3 \int \exp \left\{ -\frac{3}{2C_\infty l^2} \left[\frac{R^2}{n_1 + n_2} + \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2} \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \mathbf{R} - \mathbf{R}_1 \right)^2 \right] \right\} d\mathbf{R}_1 \\ &= \left[\frac{3}{2\pi C_\infty (n_1 + n_2) l^2} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{3R^2}{2C_\infty (n_1 + n_2) l^2} \right] \end{aligned}$$

すなわち, $P(\mathbf{R})$ は結合数が $n_1 + n_2$ のガウス鎖の分布関数である. (2 段目の積分を行うには, $\mathbf{R}' \equiv \mathbf{R}_1 - n_1 \mathbf{R} / (n_1 + n_2)$ なる変数変換をせよ.) また, 平均二乗両端間距離が l_s^2 の m 本のガウス鎖を結合した鎖 $P(\mathbf{R})$ は, 上記の操作を繰返すと

$$P(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi C_\infty m l_s^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2C_\infty m l_s^2} \right)$$

となり, $\langle R^2 \rangle = C_\infty m l_s^2$ が得られる.

C3 問題 C2 の答えから, m 本のガウス鎖を結合した平均両端間距離 $\langle R^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{C_\infty m} l_s$ の鎖は, サイズを $1/\sqrt{m}$, すなわち平均両端間距離が $\langle R^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{C_\infty} l_s$ の結合前のガウス鎖 m 本からなるので, $\sqrt{m}^d = m$, すなわち $d=2$ となる. ガウス鎖はブラウン粒子の軌跡と物理的に同等で, 統計的自己相似性をもつフラクタルである (図3). これに対して, 例題1に示した全トランス状態のポリエチレン鎖は一次元図形であり, ガウス鎖とは異なる幾何学の範疇に属す.

C4 自由連結鎖には結合間に向きの相関がないので, 任意の ij 原子間の部分鎖の両端間距離 R_{ij} に対して問題A2の結果を適用すると, $\langle R_{ij}^2 \rangle = |i-j| l^2$ が得られる. これを (7) 式に代入すると (Box 5 の級数計算参照),

$$\begin{aligned}
\langle S^2 \rangle &= \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle R_{ij}^2 \rangle = \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n (j-i) = \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-i} k \quad (k \equiv j-i) \\
&= \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{2} (n-i)(n-i+1) = \frac{l^2}{2(n+1)^2} \sum_{m=1}^n m(m+1) \quad (m \equiv n-i) \\
&= \frac{l^2}{2(n+1)^2} \left[\frac{1}{6} n(n+1)(2n+1) + \frac{1}{2} n(n+1) \right] \approx \frac{1}{6} \left(\frac{n+2}{n+1} \right) n l^2
\end{aligned}$$

【解 説】 例題2で現れた自由回転鎖モデルについても, (8) 式を (3) 式 ($n=|i-j|$) に代入すると $\langle R_{ij}^2 \rangle$ の表式が得られ, それを (7) 式に代入して二重和の計算を実行すると, $\langle S^2 \rangle$ の表式が得られる (「基礎高分子科学 第2版」の (5・10) 式参照). 自由連結鎖, 自由回転鎖, さらにより一般的にガウス鎖に対して, $\langle S^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / 6$ なる関係が成立する.

C5 まず, 2本の棒がなす角が θ ($0 \leq \theta \leq \pi$) に固定されている場合の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_\theta$ を考える. 鎖の重心が鎖上にないので, (7) 式の積分形を用いるのが便利である. 単位 i と j が同じ棒にあるとき ($0 < i, j < L/2$, あるいは $L/2 < i, j < L$), 異なる棒にあるとき ($0 < i < L/2 < j < L$) それぞれで $\langle R_{ij}^2 \rangle$ は次のように表される.

$$\langle R_{ij}^2 \rangle = (j-i)^2 \quad (i, j \text{ が同じ棒にあるとき})$$

$$\langle R_{ij}^2 \rangle = \left(\frac{L}{2} - i \right)^2 + \left(j - \frac{L}{2} \right)^2 - 2 \left(\frac{L}{2} - i \right) \left(j - \frac{L}{2} \right) \cos \theta \quad (i, j \text{ が異なる棒にあるとき})$$

これらを, (7) 式の積分形に代入して積分を実行すると, 次式が得られる.

$$\begin{aligned}
\langle S^2 \rangle_\theta &= (2L^2)^{-1} \left[2 \int_0^{L/2} \int_0^{L/2} (j-i)^2 di dj + 2 \int_{L/2}^0 \int_0^{L/2} (r^2 + r^2 - 2rs \cos \theta) (-dr) ds \right] \\
&= L^{-2} \left[\int_0^{L/2} \int_0^{L/2} (i^2 - 2ij + j^2) di dj + \int_0^{L/2} \int_0^{L/2} (s^2 + t^2 - 2st \cos \theta) ds dt \right] \\
&= L^{-2} \left[2 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} L \right)^3 \cdot \frac{1}{2} L - 2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} L \right)^2 \right]^2 + 2 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} L \right)^3 \cdot \frac{1}{2} L - 2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} L \right)^2 \right]^2 \cos \theta \right] = \frac{5}{96} L^2 - \frac{1}{32} L^2 \cos \theta
\end{aligned}$$

ただし, $s \equiv (L/2) - i$, $t \equiv j - (L/2)$ とおいた. 継手が自由に曲がる場合の $\langle S^2 \rangle$ を計算するには, つぎのように, $\langle S^2 \rangle_\theta$ を θ について平均すればよい (Box 5 参照).

$$\langle S^2 \rangle = \int_0^\pi \langle S^2 \rangle_\theta \cdot 2\pi \sin \theta d\theta / \int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{5}{96} L^2$$

5・2 剛直性高分子と屈曲性高分子

C1 $L = nl$, $q = \lambda^{-1}/2 = l/(1 - \cos \theta)$, あるいは $\cos \theta = 1 - L/qn$ を自由回転鎖の $\langle R^2 \rangle$ の式に代入すると

$$\begin{aligned}\langle R^2 \rangle &= nl^2 \left[\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} - \frac{2 \cos \theta}{n} \frac{1 - \cos^n \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \right] = \frac{nl^2}{1 - \cos \theta} \left[1 + \cos \theta - \frac{2 \cos \theta}{n} \frac{1 - \cos^n \theta}{1 - \cos \theta} \right] \\ &= Lq \left\{ 1 + \cos \theta - \frac{2q}{L} \cos \theta \left[1 - \left(1 - \frac{L}{qn} \right)^n \right] \right\} \xrightarrow{\theta \rightarrow 0} Lq \left\{ 2 - \frac{2q}{L} \left[1 - \left(1 - \frac{L}{qn} \right)^n \right] \right\}\end{aligned}$$

さらに, $t \equiv -qn/L$ とおくと, $(1 - L/qn)^n = [(1 + 1/t)^t]^{-L/q}$ なので,

$$\begin{aligned}\lim_{\substack{\theta \rightarrow 0 \\ n \rightarrow \infty}} \langle R^2 \rangle &= Lq \left(2 - \frac{2q}{L} \left\{ 1 - \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{t} \right)^t \right]^{-\frac{L}{q}} \right\} \right) = Lq \left[2 - \frac{2q}{L} \left(1 - e^{-\frac{L}{q}} \right) \right] \\ &= \frac{L}{\lambda} - \frac{1}{2\lambda^2} (1 - e^{-2\lambda L})\end{aligned}$$

C2 このポリペプチドは, 結合長が $250h$ の 2 本のらせん部分と結合長が l_u の 500 本の仮想結合からなり, すべての結合間に向きの相関がないので 5・1節の (2) 式右辺の異なる結合間の内積はすべてゼロとなる. したがって, この式は次のように書ける.

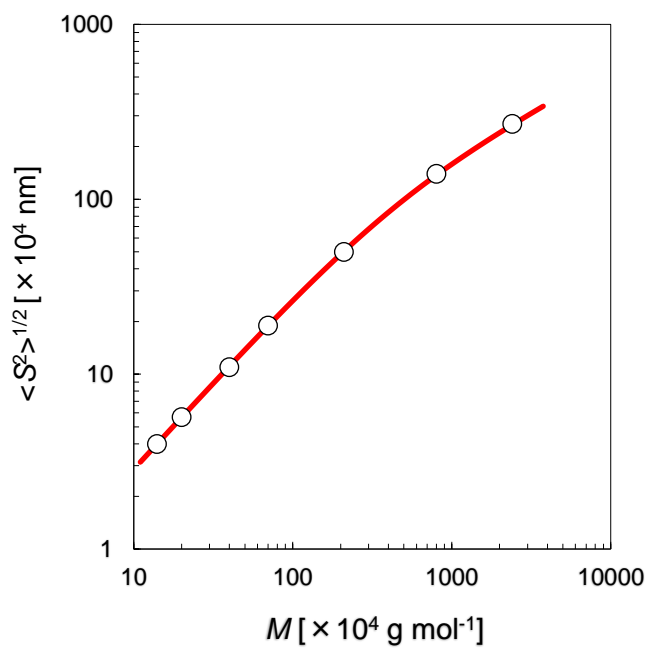
$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^{1000} l_i^2 = 2 \times (250h)^2 + 500l_u^2 = 125000h^2 + 500l_u^2$$

これに, $h = 0.15 \text{ nm}$, $l_u = 0.38 \text{ nm}$ を代入すると, $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 54 \text{ nm}$. これに対して完全らせんと完全コイルの $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ は, それぞれ 150 nm と 12 nm となる.

C3

$$\begin{aligned}\langle S^2 \rangle &= \frac{1}{L^2} \int_0^L (L-s) \left[\frac{s}{\lambda} - \frac{1}{2\lambda^2} (1 - e^{-2\lambda s}) \right] ds \\ &= \frac{1}{L^2} \left[L \int_0^L \left(\frac{s}{\lambda} - \frac{1}{2\lambda^2} + \frac{1}{2\lambda^2} e^{-2\lambda s} \right) ds - \int_0^L \left(\frac{s^2}{\lambda} - \frac{s}{2\lambda^2} + \frac{s}{2\lambda^2} e^{-2\lambda s} \right) ds \right] \\ &= \frac{1}{L^2} \left[L \left(\frac{L^2}{2\lambda} - \frac{L}{2\lambda^2} + \frac{1}{4\lambda^3} - \frac{1}{4\lambda^3} e^{-2\lambda L} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{L^3}{3\lambda} - \frac{L^2}{4\lambda^2} + \frac{1}{8\lambda^4} - \frac{L}{4\lambda^3} e^{-2\lambda L} - \frac{1}{8\lambda^4} e^{-2\lambda L} \right) \right] \\ &= \frac{1}{L^2} \left(\frac{L^3}{6\lambda} - \frac{L^2}{4\lambda^2} + \frac{L}{4\lambda^3} - \frac{1}{8\lambda^4} + \frac{1}{8\lambda^4} e^{-2\lambda L} \right) \\ &= \frac{L}{6\lambda} - \frac{1}{4\lambda^2} + \frac{1}{4\lambda^3 L} - \frac{1}{8\lambda^4 L^2} (1 - e^{-2\lambda L})\end{aligned}$$

C4 本書WebサイトにあるExcelファイルの結果より, $\lambda^{-1} = 200 \text{ nm}$, $M_0/h = 1,000 \text{ nm}^{-1}$ が得られる. 主鎖結合当たりの経路長 h (らせん高分子の場合, らせんのピッチに相当) は, $200/(1000 \text{ nm}^{-1}) = 0.2 \text{ nm}$ である.



5・4 分岐・環状高分子

C1 結合数が $j-i$ と $n-j+i$ の部分鎖の両端間ベクトルがともに \mathbf{R}_{ij} となる同時確率であることから規格化定数 A を用いて $P_r(\mathbf{R}_{ij})$ は以下の式で与えられる.

$$P_r(\mathbf{R}_{ij}) = A \exp \left[-\frac{3R_{ij}^2}{2(j-i)l^2} \right] \exp \left[-\frac{3R_{ij}^2}{2(n-j+i)l^2} \right] = A \exp \left[-\frac{3nR_{ij}^2}{2(j-i)(n-j+i)l^2} \right]$$

これを全空間で積分すると 1 になることを用いて A が計算される.

$$\int P_r(\mathbf{R}_{ij}) d\mathbf{R}_{ij} = 4\pi A \int_0^\infty R_{ij}^2 \exp \left[-\frac{3nR_{ij}^2}{2(j-i)(n-j+i)l^2} \right] dR_{ij} = A \left[\frac{2\pi(j-i)(n-j+i)l^2}{3n} \right]^{3/2}$$

$$\text{ゆえに } P_r(\mathbf{R}_{ij}) = \left[\frac{3n}{2\pi(j-i)(n-j+i)l^2} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{3nR_{ij}^2}{2(j-i)(n-j+i)l^2} \right]$$

この $P_r(\mathbf{R}_{ij})$ を用いて $\langle R_{ij}^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ は以下のように求められる.

$$\langle R_{ij}^2 \rangle = \int \mathbf{R}_{ij}^2 P_r(\mathbf{R}_{ij}) d\mathbf{R}_{ij} = \frac{(j-i)(n-j+i)l^2}{n}$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle R_{ij}^2 \rangle = \frac{nl^2}{12} \quad (n \gg 1)$$

C2 1) 5・1節の (7) 式より, 直接 $\langle S^2 \rangle_n$ の式が導ける. $\langle S^2 \rangle_{2n}$ を (3) 式より計算する際に現れる二重和は,

$$\sum_{i=0}^{2n} \sum_{j=0}^{2n} \langle R_{ij}^2 \rangle \approx \left(\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n + \sum_{i=0}^n \sum_{j=n}^{2n} + \sum_{i=n}^{2n} \sum_{j=0}^n + \sum_{i=n}^{2n} \sum_{j=n}^{2n} \right) \langle R_{ij}^2 \rangle = 2 \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n \langle R_{ij}^2 \rangle + 2 \sum_{i=0}^n \sum_{j=n}^{2n} \langle R_{ij}^2 \rangle$$

と近似的に書ける. 第2辺で $n+1$ からの和にすべきところを, 対称性を保持するために n からの和で置き換えた. (このときの n は, 末端原子ではなく架橋点を表す.) その際の誤差は, $n \gg 1$ ならば無視できる. これから, (4) 式の第2式が導かれる.

さらに, $\langle S^2 \rangle_{3\text{-star}}$ を計算する際に現れる二重和は, やはり図のように骨格原子を番号づけすると

$$\sum_{i=0}^{3n} \sum_{j=0}^{3n} \langle R_{ij}^2 \rangle \approx \left(\sum_{i=0}^n + \sum_{i=n}^{2n} + \sum_{i=2n}^{3n} \right) \left(\sum_{j=0}^n + \sum_{j=n}^{2n} + \sum_{j=2n}^{3n} \right) \langle R_{ij}^2 \rangle = 3I_1 + 6I_2$$

と近似的に書け (第2辺の和の下限に現れる n および $2n$ は, 末端原子ではなく架橋点を表す. また, 和の上限に現れる $n, 2n, 3n$ は末端原子を表す), これから (4) の第3式が導出される.

2) (4) 式より (5) 式が得られる (ただし, (4) 式における $\langle S^2 \rangle_{2n}$ と $\langle S^2 \rangle_{3\text{-star}}$ の式の分母で, n に対して 1 を無視する).

$$3) \langle S^2 \rangle_n \approx \frac{1}{6}nl^2, \quad \langle S^2 \rangle_{2n} = \frac{1}{6} \cdot 2nl^2 \text{ より}$$

$$\langle S^2 \rangle_{3\text{-star}} \approx \frac{7}{9} \cdot \frac{1}{6} \cdot 3nl^2 = \frac{7}{9} \langle S^2 \rangle_{3n}$$

ただし, $\langle S^2 \rangle_{2n}$ は主鎖原子数が $3n$ のガウス鎖に対する平均二乗回転半径を表す. よって, 収縮因子 g_s ($=7/9$) は, $f=3$ のときの $g_s = (3f-2)/f^2$ と一致する.

5・7 高分子溶液の熱力学

C1 まず, 1 番目の高分子鎖の片末端の 1 番目のモノマー単位を L 個ある格子部屋に配置する場合の数は L , 隣の 2 番目のモノマー単位の配置数は z (最近接格子点数), 3 番目のモノマー単位の配置数は $z-1$ (最近接格子点のうちの一つは 1 番目のモノマー単位で占められている). 同様に, 1 番目の高分子鎖の配置数 $\omega_1 = Lz(z-1)^{P-2}$. $i-1$ 番目の高分子鎖まで格子に配置された後に, i 番目の高分子鎖を格子に配置する場合の数は,

$$\omega_i = [L - (i-1)P]z(z-1)^{P-2}f_i^{P-1}$$

ただし, f_i は $i-1$ 番目の高分子鎖まで格子に配置された時点で格子部屋が空いている確率で, $f_i = [L - (i-1)P]/L$ で近似される. 以上より, N_2 本の高分子鎖の全配置数は,

$$\Omega = \prod_{i=1}^{N_2} \omega_i = \left[\frac{z(z-1)^{P-2}}{L^{P-1}} \right]^{N_2} \prod_{i=1}^{N_2} [L - (i-1)P]^P$$

上式の対数を取って, 和を積分で近似すると,

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N_2 \ln \left[\frac{z(z-1)^{P-2}}{L^{P-1}} \right] + \sum_{i=1}^{N_2} P \ln [L - (i-1)P] = N_2 \ln \left[\frac{z(z-1)^{P-2}}{L^{P-1}} \right] + P \sum_{x=0}^{N_2-1} \ln (L - Px) \\ &\approx N_2 \ln [z(z-1)^{P-2}] - N_2(P-1) \ln L + \int_0^{N_2-1} P \ln (L - Px) dx \quad (x \equiv i-1) \end{aligned}$$

積分公式 $\int P \ln (L - Px) dx = (L - Px) [1 - \ln (L - Px)]$ を利用して計算を進めると ($N_2 \gg 1$ とする),

$$\ln \Omega \approx N_2 \ln [z(z-1)^{P-2}] + (N_1 + N_2) \ln L - N_1 \ln N_1 - PN_2$$

また, $\ln \Omega_2 \equiv \lim_{N_1 \rightarrow 0} \ln \Omega \approx N_2 \ln [z(z-1)^{P-2}] + N_2 \ln (PN_2) - PN_2$ なので, 最終的に次式を得る

$$(\ln \Omega_1 \equiv \lim_{N_2 \rightarrow 0} \ln \Omega = 0).$$

$$\begin{aligned} \Delta_m S &= k_B (\ln \Omega - \ln \Omega_1 - \ln \Omega_2) = (N_1 + N_2) \ln L - N_1 \ln N_1 - PN_2 - N_2 \ln (PN_2) + PN_2 \\ &= (N_1 + N_2) \ln L - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln (PN_2) = -N_1 \ln \phi_1 - N_2 \ln \phi_2 \end{aligned}$$

5・8 相平衡

C1 問題B1の解答の(13)式を利用して図中の切片 x の値を求めると,

$$\Delta_m G - \phi_2 \left(\frac{\partial \Delta_m G}{\partial \phi_2} \right)_{n_1 + P n_2} = (n_1 + P n_2) RT [\ln(1 - \phi_2) + (1 - P^{-1}) \phi_2 + \chi \phi_2^2] = (n_1 + P n_2) (\mu_1 - \mu_1^\circ)$$

また, 図中の切片 y の値は,

$$\begin{aligned} \Delta_m G + (1 - \phi_2) \left(\frac{\partial \Delta_m G}{\partial \phi_2} \right)_{n_1 + P n_2} &= (n_1 + P n_2) RT \left[\frac{1}{P} \ln \phi_2 - \frac{P-1}{P} (1 - \phi_2) + \chi (1 - \phi_2)^2 \right] \\ &= \frac{n_1 + P n_2}{P} (\mu_2 - \mu_2^\circ) \end{aligned}$$

5・10 重なり濃度と溶液物性

C1 問題 B1 と同様にして, 濃度 c における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ は次式のように書けると仮定する.

$$\langle S^2 \rangle = M^{\nu'} \left(1 + \frac{c}{c^*} \right)^{\mu'}$$

希薄領域 ($c \ll c^*$) では, 排除体積効果を受けて

$$\langle S^2 \rangle \propto M^{\frac{6}{5}}$$

すなわち, $\nu' = 6/5$. $c \gg c^*$ の準希薄領域においては

$$\langle S^2 \rangle = M^{\nu'} \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\mu'} \propto M^{\frac{6}{5}} \left(c M^{\frac{4}{5}} \right)^{\mu'} = M^{\frac{6}{5} + (\frac{4}{5})\mu'} c^{\mu'}$$

と書け, 排除体積効果が消失しているとする, $(6/5) + (4/5)\mu' = 1$. よって, $\mu' = -1/4$. したがって, (4) 式で与えられるスケーリング則が成立する.