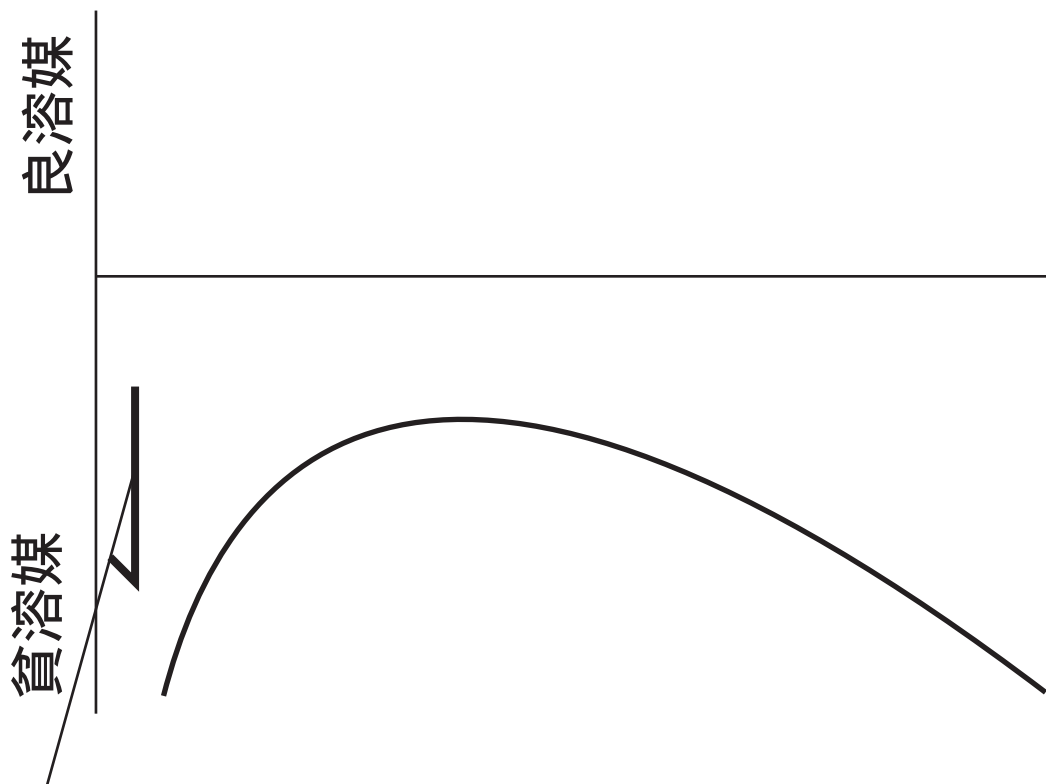


Title

”PolyelectrolyteのCoil-Globule
転移における分子内相分離現象
の理論的考察”

高分子溶液の相図



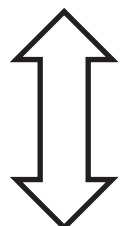
希薄極限の高分子溶液

・単分子分散



単分子のコンフォメーション

coil-globule転移



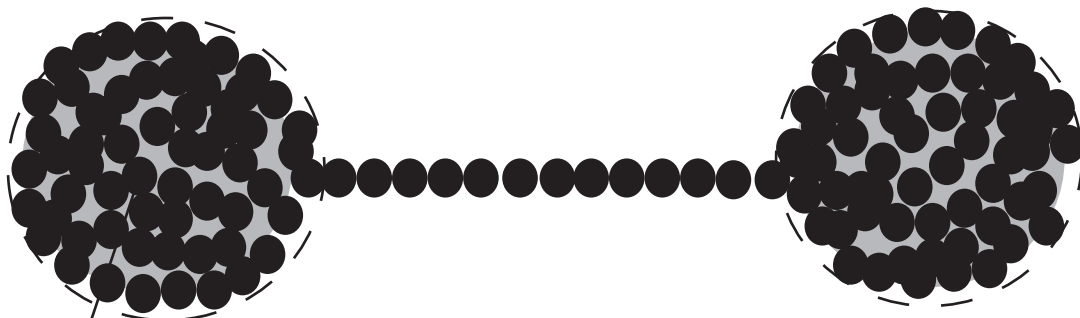
秩序変数(密度、長軸長など)のbimodality
Landau流の一次相転移

最近の研究

ある種の条件下で単分子鎖内での相分離構造が発見された*。

*) S. Takagi, K. Tsumoto and K. Yoshikawa:
J. Chem. Phys. 114, 6942-6949 (2001)

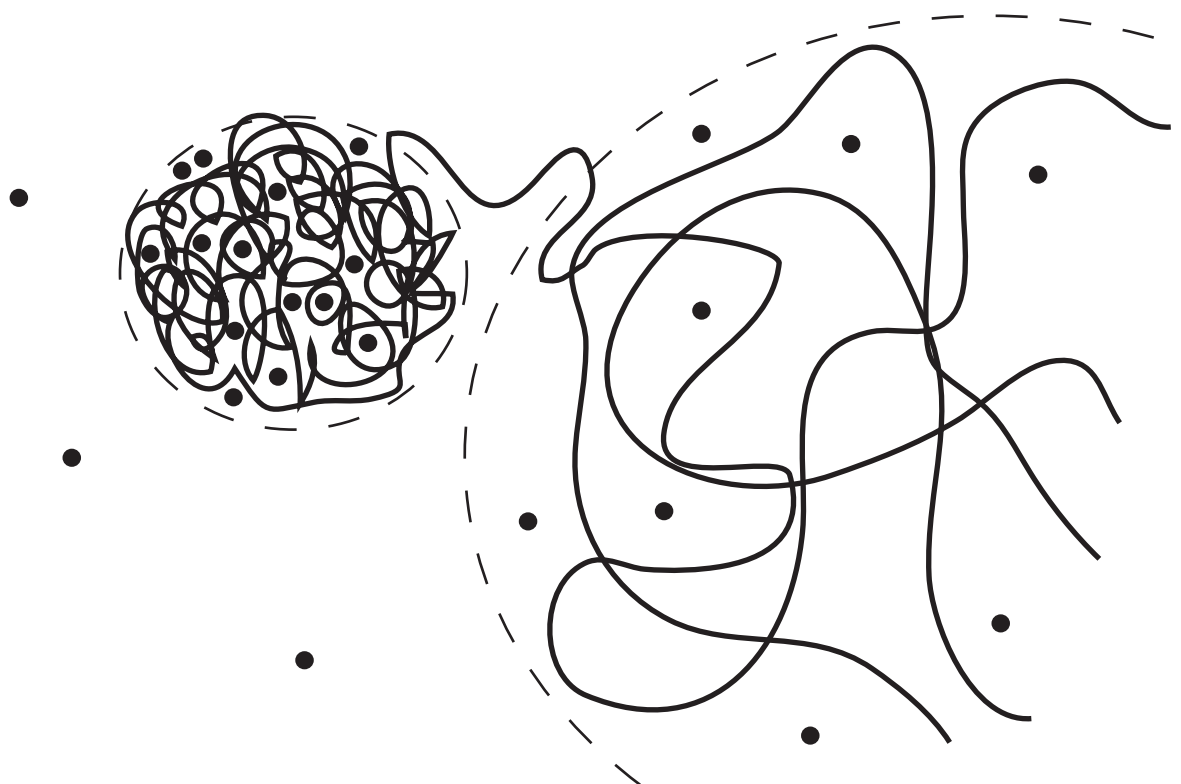
1. Rayleigh不安定性によるモデル



$$U = \int 4\pi r^2 dr \rho \frac{q(4/3)r^3}{4r}$$

対イオンを無視

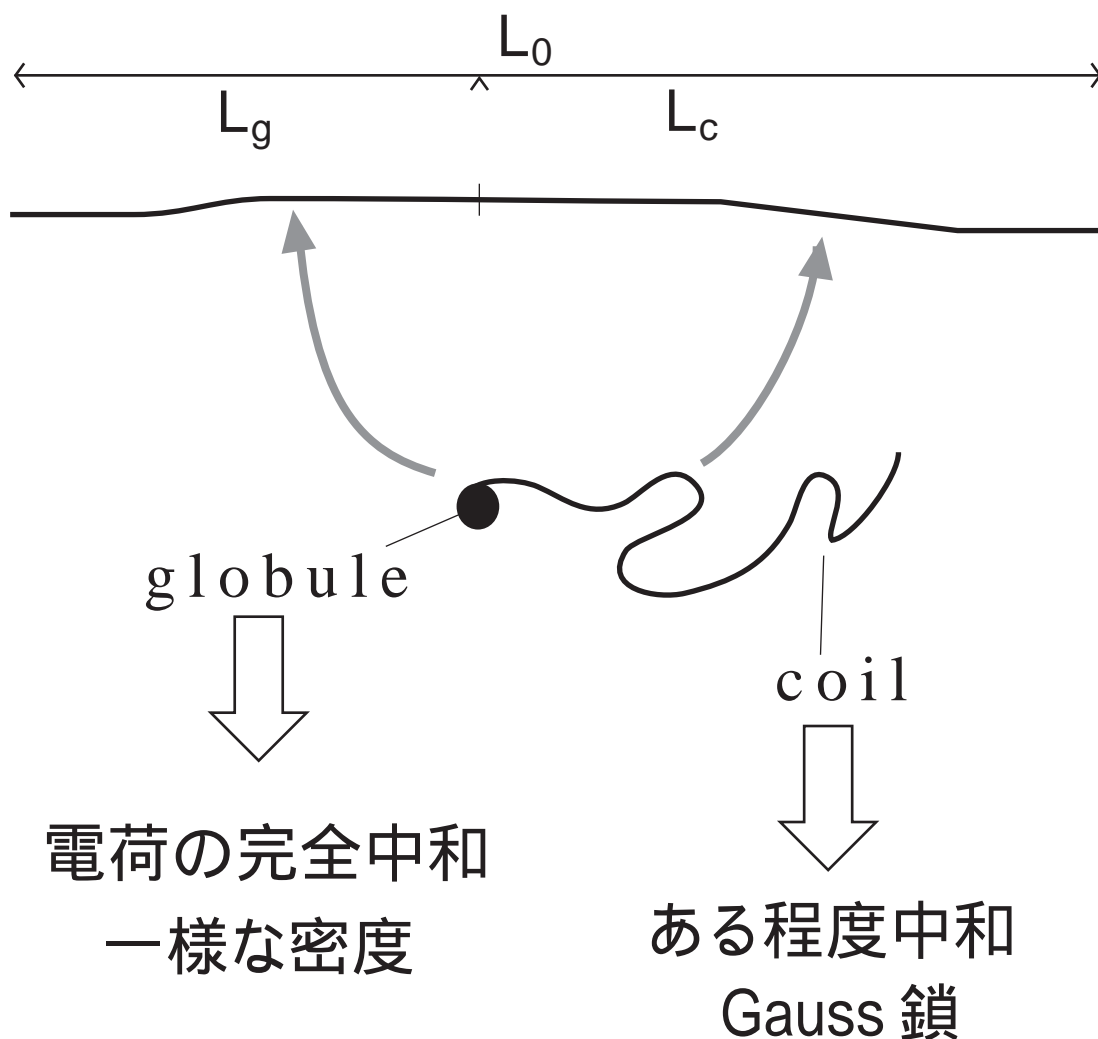
2. 対イオンを入れたFroly型の平均場モデル



複雑

メカニズムが不明確

分子内相分離のモデル

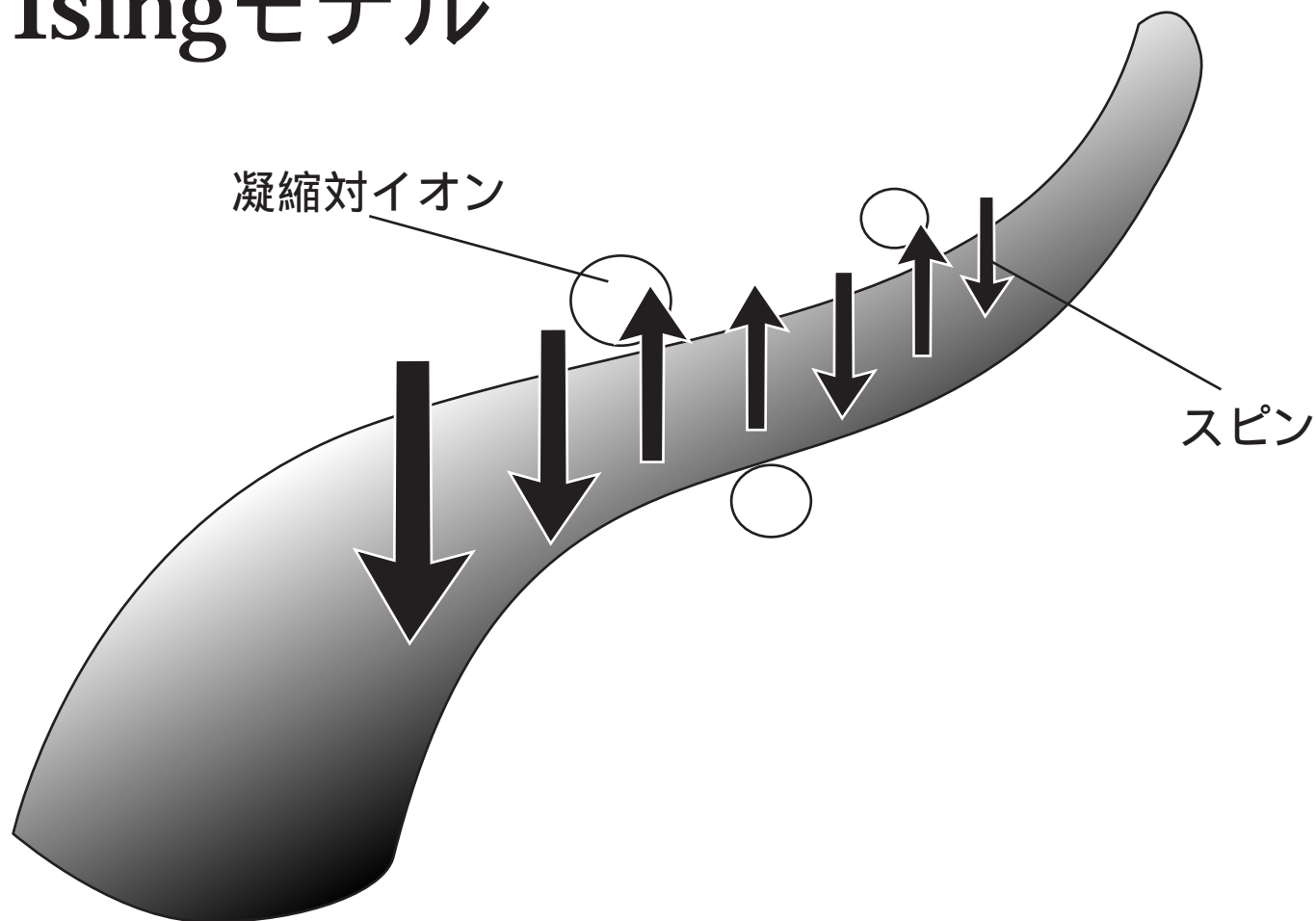


自由エネルギー

- ・凝縮対イオンのエントロピー
- ・鎖間の相互作用エネルギー

1. 凝縮対イオンのエントロピー

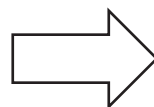
Isingモデル



$$-\beta \mathcal{H} = J \sum \sigma_i \sigma_{i+1} + H \sum \sigma_i$$

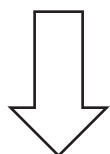
遠方からの静電相互作用

鎖同士の間



外場

(平均場的取り扱い)



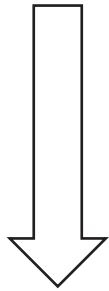
J、Hはコイルとグロビュールで別々の値を取れる

1. 凝縮対イオンのエントロピー

分配関数

$$Z_{N_0} = (e^{H_g/2} \ e^{-H_g/2}) \cdot M_g^{N_g} \cdot T_{gc} \cdot M_c^{N_c} \cdot \begin{pmatrix} e^{H_c/2} \\ e^{-H_c/2} \end{pmatrix}$$

Onsagerの伝送行列



$$M_g = \begin{pmatrix} e^{J_g+H_g} & e^{-J_g} \\ e^{-J_g} & e^{J_g-H_g} \end{pmatrix}, \quad M_c = \begin{pmatrix} e^{J_c+H_c} & e^{-J_c} \\ e^{-J_c} & e^{J_c-H_c} \end{pmatrix},$$

$$T_{gc} = \begin{pmatrix} e^{J+(H_g+H_c)/2} & e^{-J+(H_g-H_c)/2} \\ e^{-J-(H_g-H_c)/2} & e^{J-(H_g+H_c)/2} \end{pmatrix}$$

$$Z_{N_0} = (A_g \ B_g) \cdot \begin{pmatrix} e^J & e^{-J} \\ e^{-J} & e^J \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_c \\ B_c \end{pmatrix}$$

$$\Downarrow \quad J=0$$

$$F_{I,nl} = -\ln(1 + b_g e^{-a_g^{-1}L_g / L_0}) \\ -\ln(1 + b_c e^{-a_c^{-1}L_c / L_0})$$

ただし

$$A_i = (e^{H_i} X_i + e^{H_i} Y_i + Z_i)_{i+}^{N_i} \\ + (e^{H_i} X_i - e^{H_i} Y_i - Z_i)_{i-}^{N_i}$$

$$B_i = (e^{-H_i} X_i - e^{-H_i} Y_i + Z_i)_{i+}^{N_i} \\ + (e^{-H_i} X_i + e^{-H_i} Y_i - Z_i)_{i-}^{N_i}$$

$$X_i = \sqrt{e^{2J_i} \sinh^2(H_i) + e^{-2J_i}}$$

$$Y_i = e^{J_i} \sinh^2(H_i) + e^{-2J_i}$$

$$Z_i = e^{-J_i}$$

$$i_{\pm} = e^{J_i} \cosh^2(H_i) \pm X_i$$

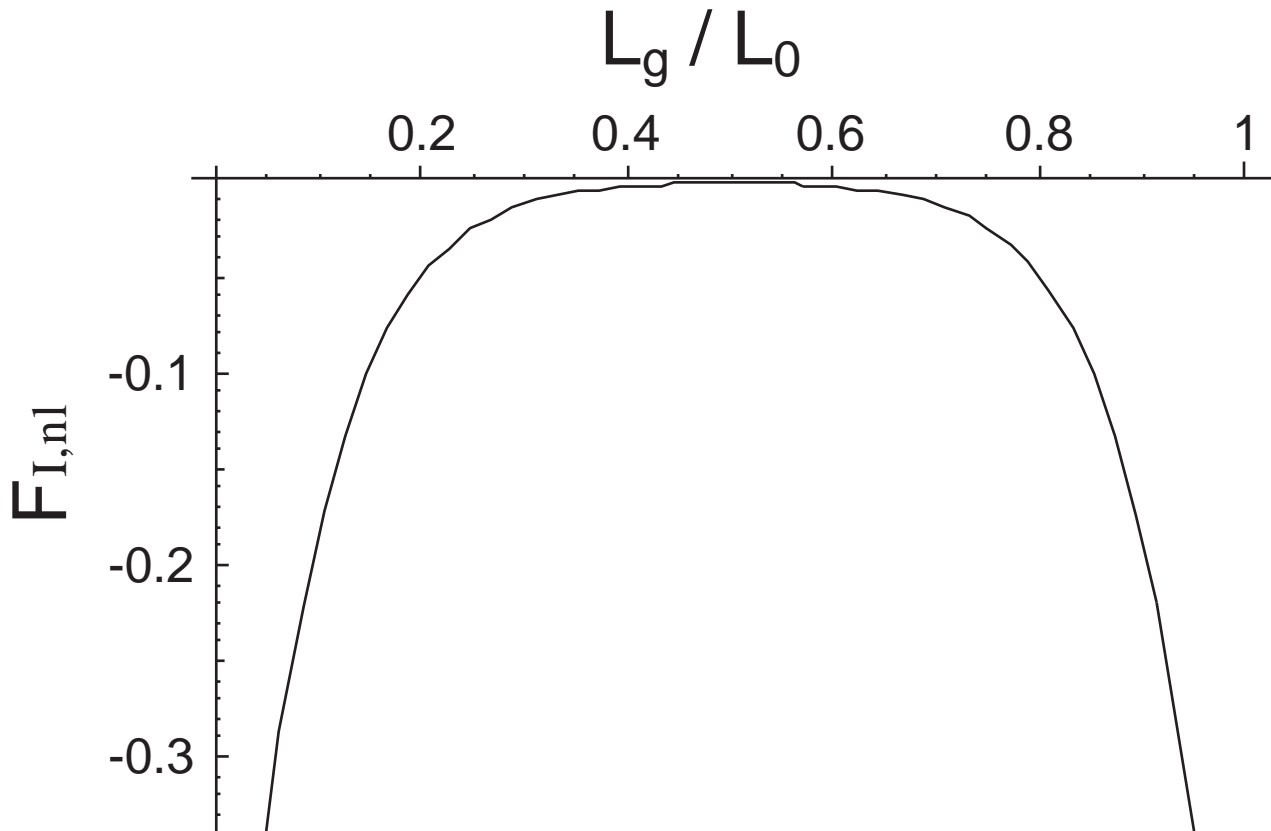
$$a_i = (N_0 \ln(i_{+} / i_{-}))^{-1}$$

$$b_i = \frac{\cosh(H_i) X_i - \sinh(H_i) Y_i - Z_i}{\cosh(H_i) X_i + \sinh(H_i) Y_i + Z_i}$$

1. 凝縮対イオンのエントロピー

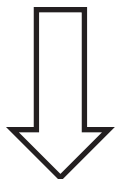
Ising 系の自由エネルギー

ただし、線形項はのぞく



($a_g = 0.07$, $a_c = 0.07$, $b_g = 0.8$, $b_c = 0.8$)

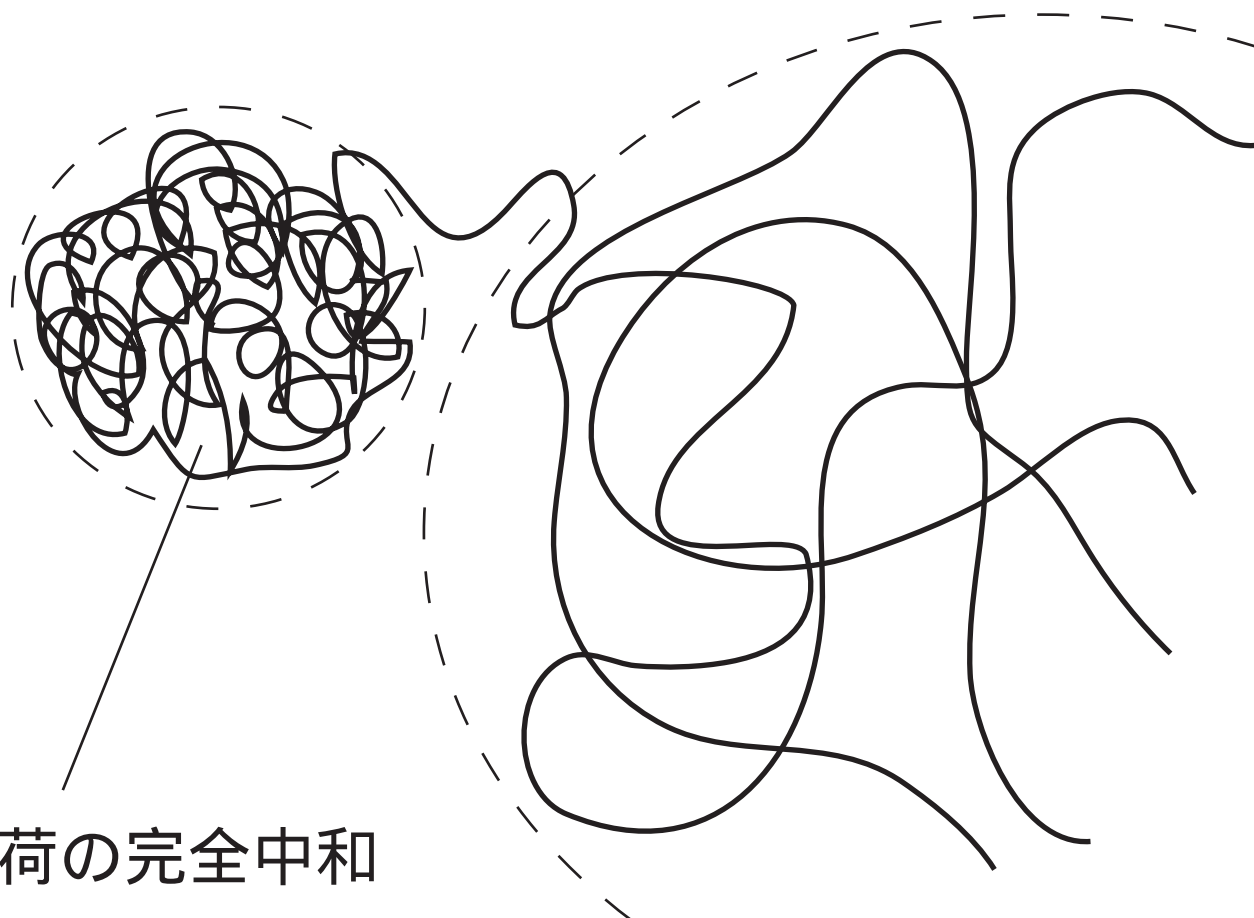
グラフは上に凸



- ・ 単分子一次相転移
- ・ ポテンシャルバリアー

coil 分子内相分離 globule

2. 鎖間の相互作用エネルギー

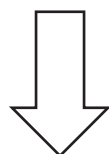


電荷の完全中和
一様な密度



Coilとの間の相互作用がない

Globule内部の相互作用エネルギーは
示量性の項になる



相互作用エネルギーとして Coilのみを考える

2. 鎖間の相互作用エネルギー

globule における鎖間相互作用
エネルギーは考えない

coil を Gauss 鎖とみなす

Gauss 鎖の end-to-end vector の
2乗平均の式は、

$$\langle R^2 \rangle = 2L_c l_p$$

Coil を球形で近似し、その半径を R_0 とする

$$R_0 \sim L_c^{1/2}$$

スクリーニングの0極限

$$\frac{\Delta E_{el,c}}{\Delta L_c} \sim L_c/R_0 \sim L_c^{1/2}$$

$$E_{el,c} = E_0 (L_c/L_0)^{3/2}$$

スクリーニングの強い極限

$$\frac{\Delta E_{el,c}}{\Delta N_c} \sim \rho \sim N_c^{-1/2}$$

$$E_{el,c} = E_0 (L_c/L_0)^{1/2}$$

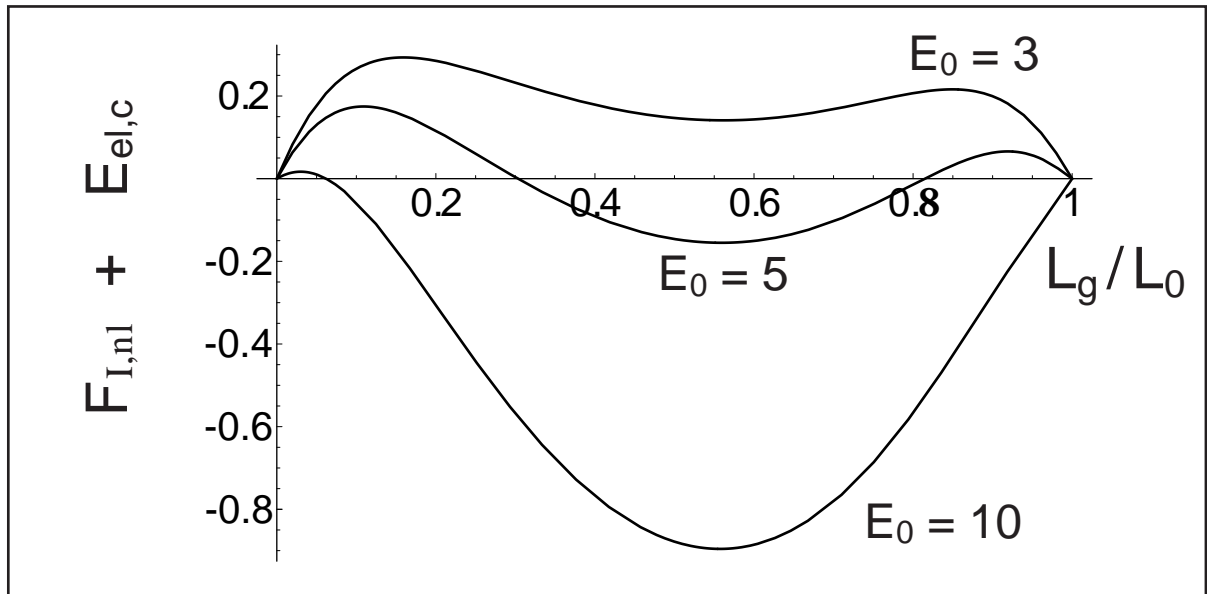
ただし、 ρ は球状 coil 外縁の局所濃度

$$\rho = \frac{\Delta N}{\Delta V_R} = \frac{1}{2 N^{1/2} l^3}$$

result

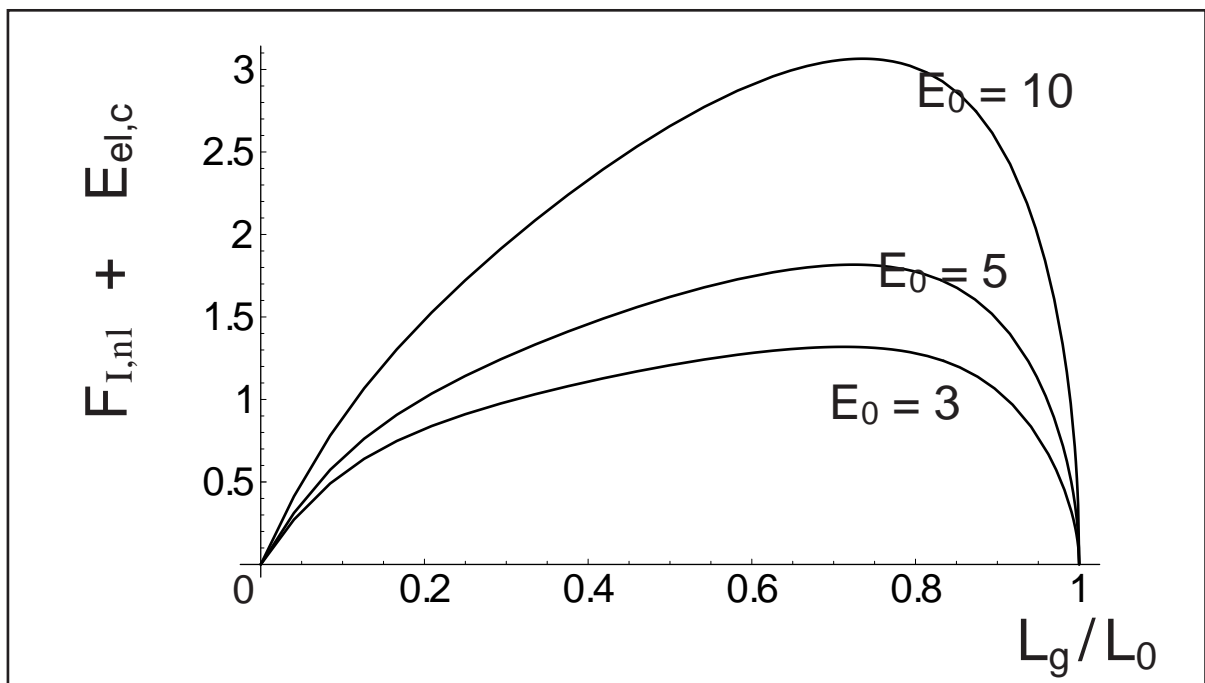
Ising 性自由エネルギーと coil の静電エネルギーの和

(スクリーニングの0極限)



($a_g = 0.07$, $a_c = 0.07$, $b_g = 0.8$, $b_c = 0.8$, ただし
 L_g/L_0 の両端で 0 となるように一次関数を加えている。)

(スクリーニング効果の強い極限)

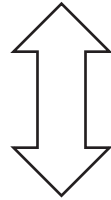


($a_g = 0.07$, $a_c = 0.07$, $b_g = 0.8$, $b_c = 0.8$, ただし
 L_g/L_0 の両端で 0 となるように一次関数を加えている。)

result

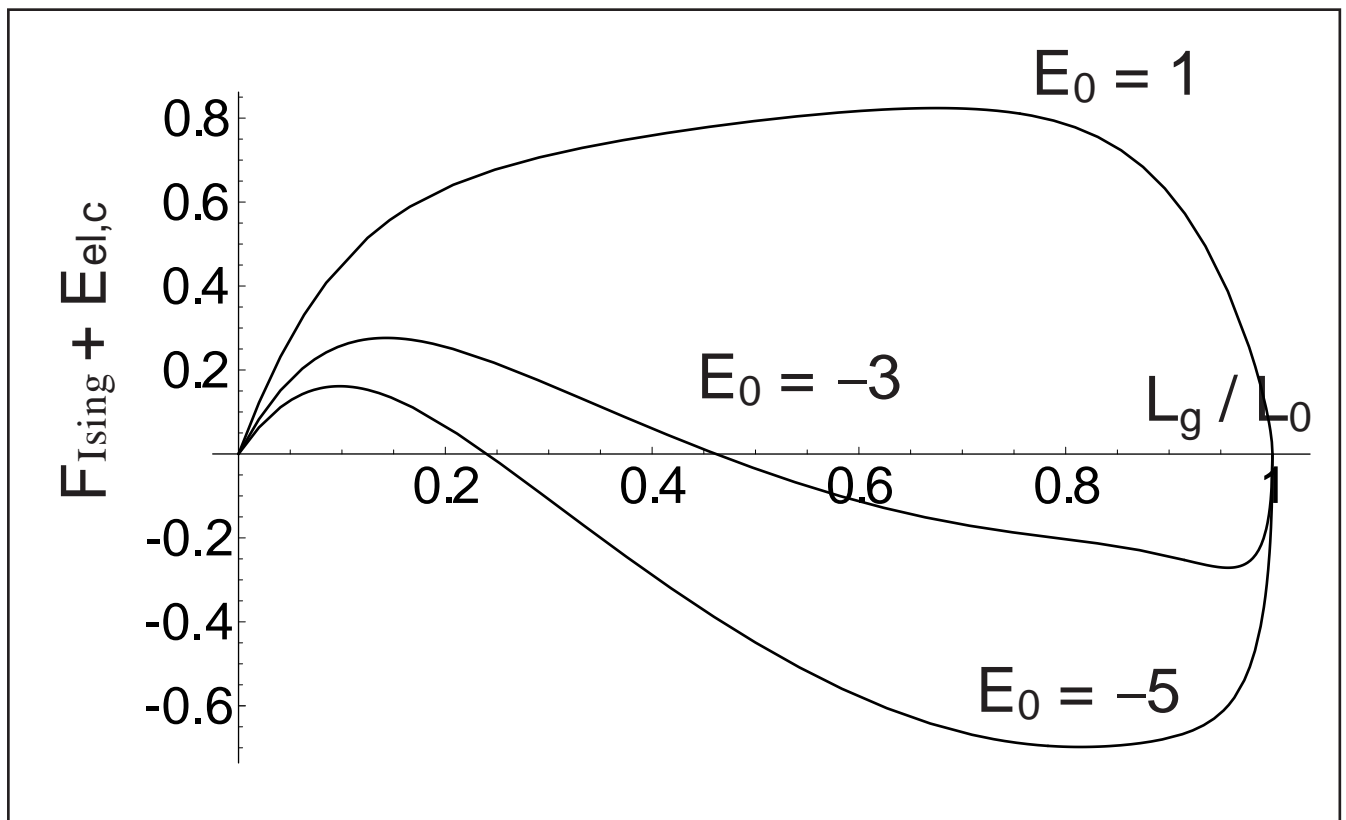
- 分子内相分離の起こりうる
もう一つの条件

スクリーニングの効果が強く静電的相互作用の強さが局所的に決まるときは基本的には分子内相分離が起きない。



$E_0 < 0$ のとき

- ・ 静電相互作用以外の力が働くとき
- ・ 非凝縮対イオンと polyelectrolyte
の相互作用が引力を生むような場合



($a_g = 0.07$, $a_c = 0.07$, $b_g = 0.8$, $b_c = 0.8$, ただし L_g / L_0 の両端で 0 となるように一次関数を加えている。)

議論

凝縮対イオンのエントロピーの大きさ

$$F_{I,nl} = -\ln(1 + b_g e^{-a_g^{-1}L_g / L_0}) \\ -\ln(1 + b_c e^{-a_c^{-1}L_c / L_0})$$

a_i : 非線形効果の持続長

b_i : 非線形効果の強度

$$X \setminus_i = \frac{\partial \ln i_+}{\partial H_i} \quad \Rightarrow \quad b_i \text{の大きさが議論できる}$$

$J_i \sim -z_c^2$

$$X \setminus_i = \frac{x}{\sqrt{x^2+s^2}} \quad \begin{array}{l} x = \sinh H_i \\ s = e^{-2J_i} \end{array}$$

↓ 変数変換 $x = s \tan$

$$X \setminus_i = \sin$$

一方、

$$b_i = \frac{\sqrt{x^2+s^2} \sqrt{1+x^2} - x^2 - s}{\sqrt{x^2+s^2} \sqrt{1+x^2} + x^2 + s} \\ \approx \frac{1 - |\sin|}{1 + |\sin|}$$

$$b_i = \frac{\sqrt{x^2+s^2} \sqrt{1+x^2} - x^2 - s}{\sqrt{x^2+s^2} \sqrt{1+x^2} + x^2 + s} \approx \frac{1 - |\sin|}{1 + |\sin|}$$

$$x \setminus_i = \sin$$

Globuleの場合

$$x \setminus_g = \frac{2}{z_c} - 1$$

$$z_c = 1 \implies \sin = 1 \implies b_g = 0$$

$$z_c = 2 \implies x = s \tan = 0 \implies b_g = 0$$

$$z_c \geq 3 \implies b_g = 1/2, 1/3, \dots$$

Coilの場合

$$x \setminus_c = 2 \left(\frac{1}{z_c} - \frac{1}{z_c^2} \right) - 1$$

$$z_c = 1 \implies b_c = 1/(2 - 1) \simeq 0$$

$$z_c = 2 \implies b_c = (4 - 1)/(4 + 1) \simeq 1$$

$$z_c \geq 3 \implies b_c = \dots$$

価数の大きな対イオン

- ・分子内相分離を起こしやすくする
- ・Coil-Globule転移を連続的転移に近くする

議論

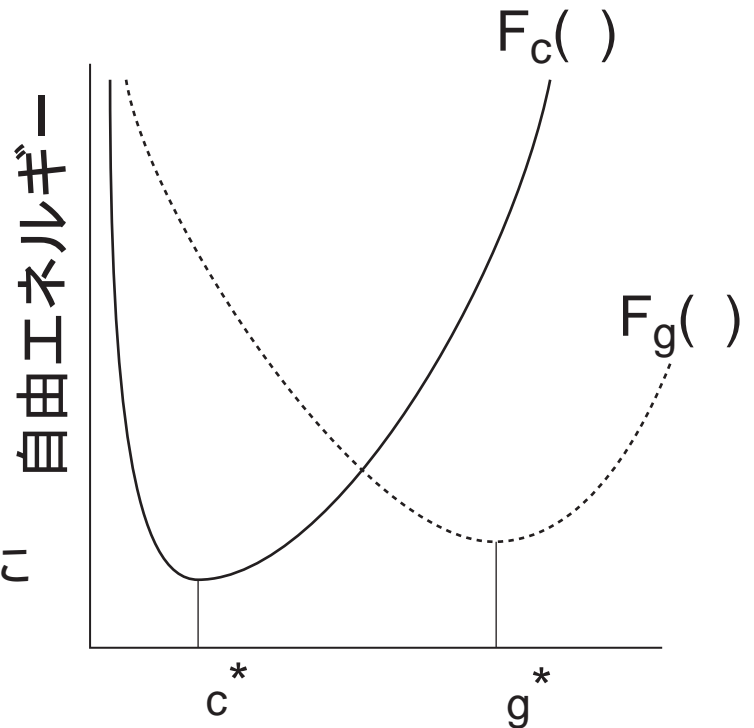
多価対イオンの 荷電高分子への凝縮力が非常に強く、かつ、その溶媒中での濃度が著しく低いような系では、転移過程に一種の discreteness が現れる。

$$\sum_l \theta(l) \equiv \text{const.} \quad (: \text{荷電高分子の実集団})$$

$$F_g(\theta_{c^*}) \gg F_g(\theta_{g^*})$$

$$F_c(\theta_{g^*}) \gg F_c(\theta_{c^*})$$

$F_c(\cdot), F_g(\cdot)$:
コイル状態、グロビュール状態における自由エネルギー密度



$$\langle \theta(l) \rangle = \theta_0 \equiv \text{const.}$$

$$0 = P_c c^* + P_g g^*$$

$P_c = 1 - P_g$ に注意すると結局、

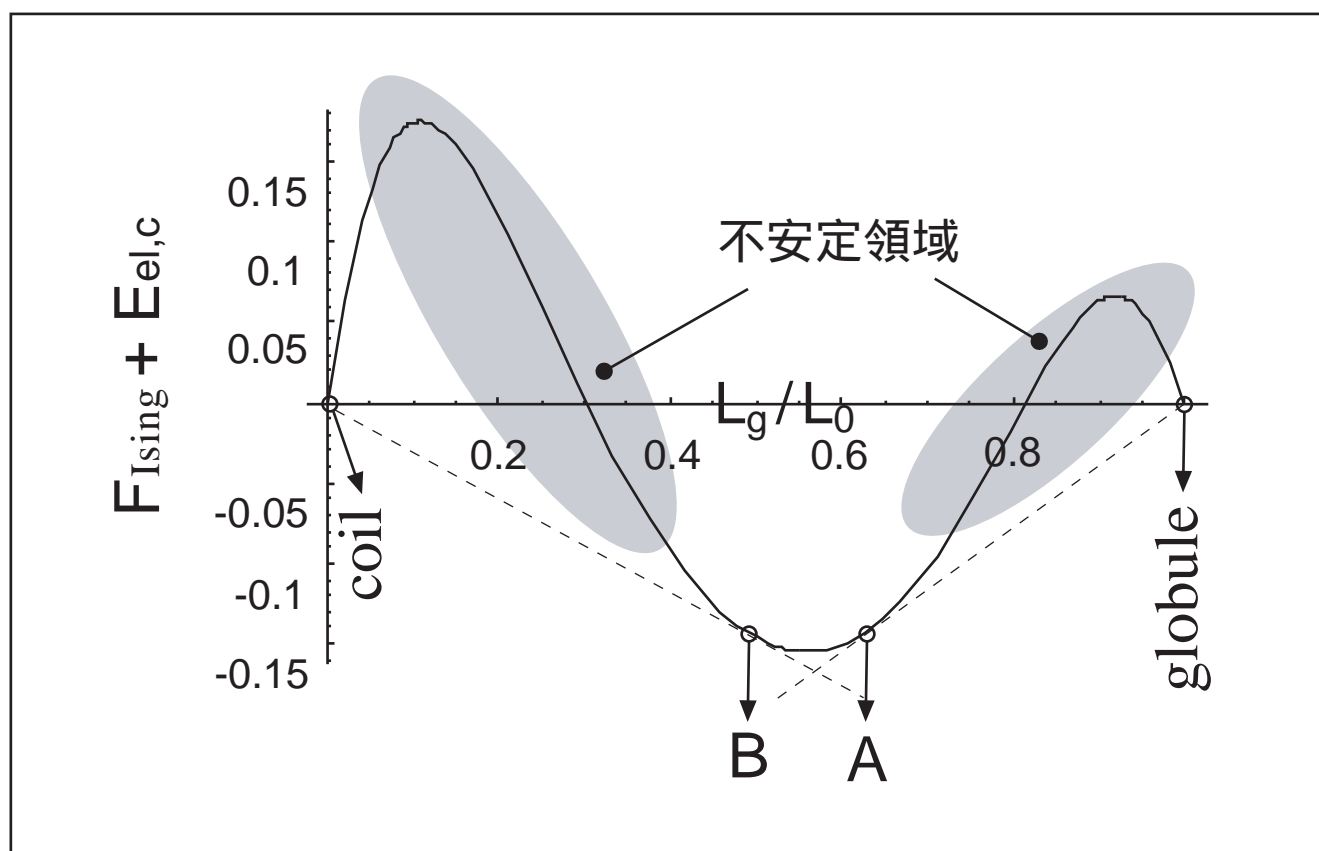
$$P_g = \frac{0 - c^*}{g^* - c^*}$$

議論

coil 状態を起点として引かれた自由エネルギー曲線への接線の接点を A、globule 状態を起点として引かれた自由エネルギー曲線への接線を B とすると、ensemble における遷移様式は

coil と A の共存 A から B への遷移
globule と B の共存

となる。



自由エネルギー曲線と不安定領域

まとめ

凝縮対イオンのエントロピーとコイルの鎖間相互作用から荷電高分子の分子内相分離を議論した。

分子内相分離が現れるのは

- ・ 鎖間相互作用が静電反発主体で、スクリーニングがほとんど効かない場合
- ・ スクリーニングが効いていて鎖間相互作用が局所的でも、実効的に引力になっている場合

のどちらかであると期待される。