

Ring Polymers in Melts and Solutions

(九大物理) 坂上貴洋

【はじめに】

線形鎖と環状鎖との大きな差異として、トポロジーに起因する効果がある。環状鎖のトポロジーは鎖の合成の段階で決まってしまう、それは数学的には不変量として表現される。この拘束は、鎖を切断しない限り半永久的につきまとうが、これが最も顕著に表れるのは、濃厚溶液であろう。

自明な結び目のリングを多数、互いに絡み目のないように溶液中に用意し、そこから溶媒を除去すると、結び目も絡み目もなしの環状鎖濃厚溶液となる。線形鎖の濃厚溶液では、排除体積効果は遮蔽され、鎖は理想的な振る舞い（鎖の空間的サイズを R 、鎖長を N とすると、 $R \sim N^{0.5}$ ）をすることはよく知られている。環状鎖の濃厚溶液でも、排除体積効果は同様に遮蔽されるが、周囲のリングと絡み合うことなく、すべてのリングが $R \sim N^{0.5}$ の理想的振る舞いをすることは有りそうに思えない。ここでは、排除体積効果が遮蔽される結果、トポロジ的な拘束が浮き彫りになると思われる。

1986年に Cates と Deutsch は、非常に簡単な考察に基づいた平均場理論から、濃厚環状鎖溶液では、鎖のサイズは $R \sim N^{0.4}$ とスケールするという仮説を提案した⁽¹⁾。この仮説は、その後のシミュレーションにより支持されてきたが、より最近のシミュレーションでは N が大きな長鎖では、 $R \sim N^{1/3}$ の所謂"compact statistics"の結果が報告されている。近年の高分子合成、分離技術の進歩により、高純度の環状鎖の濃厚溶液の調整が可能となり、実験面からも関心が高まっている。

【結果と考察】

ミクロな分子模型から出発し、トポロジーの効果を厳密に記述するのが究極の目標であろうが、これには多くの困難が伴い容易ではない。ここでは、物理的考察に基づいた現象論的な理論の構築を試みる。ちょうど、高分子濃厚溶液のレオロジーの研究において、管模型やレプテーションのアイデアが絡み合いの効果を表現するのに重要であったのと同じように、トポロジカルな拘束効果をうまく表現する方法を考えたい。そのために、次の点に注目する。

「ある種のトポロジカルな拘束は、実効的な排除体積効果として表現され得る。」
例えば、充分細かいが、互いにすり抜けることは禁止されている二つのリングが接近すると、トポロジーを保存するために反発力が生ずるとするのは、直感的にもわかりやすい。これを濃厚系で表現するために、トポロジー由来の体積分率という量を導入し、理想気体の状態方程式に分子の排除体積の効果を取り入れたのと同じように、van der Waals の理論に組み込んで平均場理論を構築した⁽²⁾。これは、Cates-Deutsch の理論を修正、一般化したものとして見ることができ、環状鎖のサイズスケールリングや、その他の空間構造について、現在までに報告されている数値シミュレーションの結果をうまく説明する。

【参考文献】

- (1) M.E. Cates and J.M. Deutsch, *J. Physique* **47**, 2121 (1986).
- (2) T. Sakaue, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 167802 (2011).