

要素空間に基づいた一つの鎖の統計論

佐藤 良泰

Yoshiyasu Sato : A Statistical Theory of a Chain based upon
the Space of Element in the Chain.

(1955年12月10日受理)

は し が き

高分子物質の大変形のリオロジー、伸長或は熱処理による結晶化、ゲルのリオロジー、もしくは高度の架橋操作及び膨潤等の考察では、現象の一部に分子鎖の可成り伸びた状態をとり入れる必要がある様に思われる。また従来の鎖状分子の統計論では、或る条件の下に分子鎖の要素が動き得る空間（これを“要素空間”と仮称する）に就いての直観的な評価を伴わなかつたが、要素空間の粗くとも明瞭な評価は、殆んど凡ゆる鎖状分子の関係する現象の解明に不可欠なものであろう。之等の要求は、従来の Gaussian chain に望む事は出来ない。Wang, Guth¹⁾等による random flight model の第二近似の評価は、可成り取扱が面倒な上に、矢張り伸び切る迄の表現は無理であろう。さらに近似が解析的に行われている為に、要素空間を直観的に把み難い。これに対して寺本氏²⁾は、極めて直観的な、その上取扱いの容易な、興味深い計算模型を提出されたが、この模型では要素は総て個性を失い、要素空間も無意味になる。また鎖の両端距離 r の分布函数に於ける r^2 の係数の僅かな差異の為、空間の次元数等に関する意味を失い、簡単ではあるが標準と成る可き、random flight model との直接の関連がなくなる様に思われる。

著者は、多くの鎖が空間を共有し合う状態を表わす準備として、かつて鎖楕円体（：両端の固定された理想鎖が、空間に張る廻転楕円体）内の空間の各点に附随する、要素により占められる確率を考えた。そして現在も屢々その必要性を感じている。例えば多くの鎖の体積排除、或は要素間の相互作用等の近似的考察には、空間の各点に於て定まる統計的性質を考えた方が、より容易な様に思われるからである。さて本報では、上の様な考え方に関連して、取扱の余り面倒でない、伸びれば伸びる程近似の良くなる、要素空間が常に明瞭な二、三の計算模型を挙げる。その中の或るものは、縮み高 λ が小さい場合に、自然に Gaussian chain そのものになり、他のものも近似の条件に依り、これに結びつく。二、三の計算模

型全般に亘り述べる為に、詳しい性質或はその応用は稿を改めて述べねばならない。併し形式的な記述のみでは興味ないので、その中の簡単な模型をゴム状弾性論に適用して、測定値との比較を行った。

要素空間

要素の長さ a 、要素数 n の完全に柔軟な鎖が、両端距離 r に端点を固定された場合に、その縮み高 $\lambda = r/na$ は明かに、両端を焦点とする鎖楕円体の離心率であり、長径及び短径の長さは夫々 $na/2$ 及び $na\sqrt{1-\lambda^2/2}$ である。一端より第 k 及び第 $n-k$ 番目の要素の要素空間 Ω_k 及び Ω_{n-k} の形状と体積 $\omega_k = \omega_{n-k}$ を考えれば、

$$n_1 = \frac{n}{2}(1-\lambda), \quad n_2 = \frac{n}{2}(1+\lambda) \quad (1)$$

として、 $k \leq n_1$ ならば Ω_k, Ω_{n-k} は共に半径 ka の球であり、 $n_1 < k < n_2$ では二つの焦点を夫々の中心とした、半径が夫々 $\rho_k = ka, \rho'_k = (n-k)a$ の二つの球の共有する空間である。この二つの球冠を接合した空間は、球面両凸レンズの形であるから、“レンズ型要素空間”或は“レンズ”と呼び度い。 ρ_k と ρ'_k が鎖楕円面上で会う点で、長軸を見る角を夫々 $\theta_{k0}, \theta'_{k0}$ とすれば、

$$\rho_k + \rho'_k = na, \quad \rho_k \cos \theta_{k0} + \rho'_k \cos \theta'_{k0} = \rho_k \sin \theta_{k0} = \rho'_k \sin \theta'_{k0} \quad (2)$$

であるから、レンズの体積 ω_k 或は ω_{n-k} は k を累して、

$$\begin{aligned} \omega &= \int_0^{\theta_{k0}} \pi \rho^3 \sin^3 \theta d\theta + \int_0^{\theta'_{k0}} \pi \rho'^3 \sin^3 \theta' d\theta' \\ &= \frac{\pi}{3} \left\{ 2(\rho^3 + \rho'^3) - 2(\rho^3 \cos \theta_0 + \rho'^3 \cos \theta'_0) \right. \\ &\quad \left. - (\rho^3 \cos \theta_0 \sin^2 \theta_0 + \rho'^3 \cos \theta'_0 \sin^2 \theta'_0) \right\} \\ &= \pi na \frac{(1-\lambda)^2}{\lambda} \left\{ \rho \rho' - \frac{n^2 a^2}{12} (1-\lambda)(3+\lambda) \right\} \end{aligned}$$

或は k を付け

$$\omega_k = \omega_{n-k} = \pi n a^3 \frac{(1-\lambda)^2}{\lambda} \left\{ \frac{n^2 \lambda (2+\lambda)}{3} - \left(\frac{n}{2} - k \right)^2 \right\},$$

$$(n_1 < k < n_2). \quad (3)$$

また言う迄もなく球型になるものは

$$\omega_k = \omega_{n-k} = \frac{4\pi}{3} a^3 k^3 \quad (1 \leq k \leq n_1). \quad (3')$$

レンズ型要素空間による鎖の模型

吾々は要素空間 Ω_k を基礎として、鎖の形態数 $w_n(r)$ を構成するのであるが、この際に問題となるのは鎖に於ける要素の接続性を、どの程度に忠実にとり入れるか、と言う事であろう。こゝでは接続条件の最も緩い極限の場合を調べる為に、「各々の要素は、己れの空間 Ω_k 内の任意の位置を等しい確率で動き得る」とものと仮定しよう。

この連結性の無視された仮定は、寺本氏が鎖全体の空間を要素の空間にとられたものに準じている。実際に高分子物質の諸現象に適用する場合には、各要素は Ω_k の中で自鎖及び他鎖の要素、或は溶媒分子、加剤分子等と共存するので、周囲の諸粒子による平均的なポテンシャルの下に、或る接続条件に従って Ω_k 内でミクロブラウン運動をしているものと考えられよう。接続条件として種々な程度のものが考えられるが、その考察の為にこの仮定に依る、最も緩い極限の場合の考察が、一方の基準となろう。さてこの仮定によれば、鎖の形態数 $w_n(r)$ は単に ω_k の乗積となる：

$$w_n(r) = \prod_{k=1}^n \omega_k. \quad (4)$$

これを計算する事は容易であるが、適用の目的に応じて更に模型を単純化したものが必要となるので、二、三の模型を挙げよう。

模型A : ω_k の差異を総べて正直に考慮する。

模型B : $\omega_k = \omega_{\frac{n}{2}} \quad (n_1 < k < n_2)$

模型C : $\omega_k = \bar{\omega} \quad (n_1 < k < n_2)$

こゝに $\bar{\omega}$ は、 $\omega_{n_1} < \bar{\omega} < \omega_{n_2}$ であるレンズの体積。

I 模型 A

(3) に於て $s = k - n_1 \quad (1 \leq s \leq n_2 - n_1 - 1 = n\lambda - 1)$ とし、

$$\phi(\lambda) = \sqrt{\frac{\lambda(2+\lambda)}{3}} \quad (5)$$

$$g(\lambda) = \frac{n}{2}(\phi + \lambda), \quad h(\lambda) = \frac{n}{2}(\phi - \lambda) \quad (6)$$

ばけおと

$$\omega_k = \omega_{n-k} = \pi n a^3 \frac{(1-\lambda)^2}{\lambda} \left\{ \left(\frac{n}{2} \phi \right)^2 - \left(\frac{n\lambda}{2} - s \right)^2 \right\}$$

$$= \pi n a^3 \frac{(1-\lambda)^2}{\lambda} \left\{ \frac{n}{2}(\phi + \lambda) - s \right\} \left\{ \frac{n}{2}(\phi - \lambda) + s \right\}$$

$$= \pi n a^3 \frac{(1-\lambda)^2}{\lambda} \{g - s\} \{h + s\}, \quad (1 \leq s \leq n\lambda - 1),$$

従つて $\prod_{s=1}^{n\lambda-1} \{g-s\} \{n+s\}$ を計算すればよいが、これは

$$\prod_{s=1}^{n\lambda-1} \{g-s\} \{n+s\} = \{g-1\} \{g-2\} \cdots \{g-n\lambda+1\}$$

$$\times \{n+1\} \{n+2\} \cdots \{n+n\lambda-1\}$$

$$= \frac{1}{g(n+n\lambda)} \frac{\Gamma(g+1)}{\Gamma(g-n\lambda+1)} \frac{\Gamma(h+n\lambda+1)}{\Gamma(h+1)}$$

$$= \frac{1}{g^2} \left(\frac{\Gamma(g+1)}{\Gamma(h+1)} \right)^2, \quad (\because g = h + n\lambda).$$

故に

$$\prod_{k=n_1+1}^{n_2-1} \omega_k = \left\{ \pi n a^3 \frac{(1-\lambda)^2}{\lambda} \right\}^{n\lambda} \left\{ \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}(\phi + \lambda) + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}(\phi - \lambda) + 1\right)} \right\}$$

$$\times \frac{4}{n^2(\phi + \lambda)^2} \quad (7)$$

他方(3')より

$$\prod_{k=1}^{n_1} \omega_k \prod_{k=n_2}^n \omega_k = \prod_{k=1}^{n_1} \omega_k^2 = \prod_{k=1}^{n_1} \left\{ \frac{4\pi}{3} a^3 k^3 \right\}^2$$

$$= \left\{ \frac{4\pi}{3} a^3 \right\}^{n(1-\lambda)^2} \left\{ \Gamma\left(\frac{n}{2}(1-\lambda) + 1\right) \right\}^2. \quad (7')$$

結局 $w_n(r)$ は(7)と(7')より

$$w_n(r) = \left\{ \frac{4\pi}{3} a^3 \right\}^{n(1-\lambda)^2} \left\{ \pi n a^3 \frac{(1-\lambda)^2}{\lambda} \right\}^{n\lambda} \Gamma^2 \left(\frac{n}{2}(1-\lambda) + 1 \right)$$

$$\times \frac{\Gamma^2 \left(\frac{n}{2}(\phi + \lambda) + 1 \right)}{\Gamma^2 \left(\frac{n}{2}(\phi - \lambda) + 1 \right)} \frac{4}{n^2(\phi + \lambda)^2} \quad (8)$$

無限鎖の近似が許される場合には、 $\frac{4\pi}{3} \left(\frac{n}{2e} \right)^3 = \omega$ とおき

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{2\lambda} \phi \ln \frac{\phi + \lambda}{\phi - \lambda} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^m}{2m+1}$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\xi}} \ln \frac{1 + \sqrt{\xi}}{1 - \sqrt{\xi}}, \quad (\xi = \frac{3\lambda}{2+\lambda}) \quad (9)$$

とすれば

$$w_n(r) = \left\{ \frac{4\pi}{3} \frac{n}{2e} \right\}^3 (1-\lambda)^3 \left\{ \frac{\phi + \lambda}{\phi - \lambda} \right\}^2 e^{\lambda} \left\{ \frac{\phi + \lambda}{\phi - \lambda} \right\}^n$$

$$= \omega^n \{ (1-\lambda)^3 e^{\lambda + 2\lambda\varphi(\xi)} \}^n$$

$$= \omega^n \exp(n) \{ 3\ln(1-\lambda) + 3\lambda + 2\lambda(\varphi(\xi) - 1) \}$$

$$= \omega^n \exp(n) \left\{ - \sum_{m=2}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\lambda}{2m+1} \left(\frac{3\lambda}{2+\lambda} \right)^m \right\} \quad (10)$$

が得られる。これは $\lambda \ll 1$ に対して

$$w_n(r) = \left\{ \frac{4\pi}{3} \left(\frac{n}{2e} \right)^3 \right\}^n \exp\left\{ -\frac{r^2}{2na^2} \right\} \quad (10')$$

となり、 r^2 係数が Gauss 分布の $3/2$ に対して、 $1/2$ となる。

II 模型 B

より簡単で、而もレンズ Ω_k の形状の特長を失わない鎖の統計は、一般に ω_k ($n_1 < k < n_2$) と $\omega_{\frac{n}{2}}$ の体積に大差ないのを利用して、模型 B を用いるとよい。(3)より

$$\omega_{\frac{n}{2}} = \frac{4\pi}{3} a^3 \left(\frac{n}{2} \right)^3 \frac{(1-\lambda)^2(2+\lambda)}{2}$$

であるから

$$w_n(r) = \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \right)^n \left(\frac{n}{2} \right)^{3n\lambda} \left\{ \frac{(1-\lambda)^2(2+\lambda)}{2} \right\}^{n\lambda} \times \Gamma^0 \left(\frac{n}{2} (1-\lambda) + 1 \right) \quad (11)$$

が得られる。この性質の概算は、次の D と同様である。

球型要素空間による模型とゴム弾性

Ω_k の体積 ω_k の大きさが必要で、その形状を余り問題にしなくとも済む時には、次の模型 D が非常に便利である。

模型 D : $\omega_k = \omega_{n_1}$ ($n_1 < k < n_2$)

即ち球 ω_{n_1} でレンズに替えるものである。(1)より

$$\omega_{n_1} = \frac{4\pi}{3} (n_1 a)^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{n}{2} (1-\lambda) \right)^3$$

であるから、この模型では

$$w_n(r) = \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \right)^n \left(\frac{n}{2} \right)^{3n\lambda} (1-\lambda)^{3n\lambda} \Gamma^0 \left(\frac{n}{2} (1-\lambda) + 1 \right) \quad (12)$$

$1 \ll n$ の場合に近似をとれば

$$\begin{aligned} w_n(r) &= \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \right)^n \left(\frac{n}{2} \right)^{3n} (1-\lambda)^{3n} e^{-3n(1-\lambda)} \\ &= \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \right)^n \left(\frac{n}{2} \right)^{3n} e^{-3n} \exp\{3n[\ln(1-\lambda) + \lambda]\} \\ &= \left\{ \frac{4\pi}{3} \left(\frac{na}{2e} \right)^3 \right\}^n \exp(-3n) \left(\sum_{m=2}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m} \right). \quad (12') \end{aligned}$$

$\lambda \ll 1$ の場合に $\exp(-3n) \left\{ \frac{\lambda^2}{2} + \frac{\lambda^3}{3} + \frac{\lambda^5}{5} + \dots \right\} = e^{-\frac{3}{2}n\lambda^2}$ となり

$$w_n(r) = \left\{ \frac{4\pi}{3} \left(\frac{na}{2e} \right)^3 \right\}^n \exp\left\{ -\frac{3r^2}{2na^2} \right\}. \quad (13)$$

つまり吾々の分布は第一近似として、Gauss 分布を含む事になる。

この分布の λ の全域の性質を概観するには、これをゴム弾性論に応用して、従来の諸理論の結果と比較して見るのが最も明瞭である。今それを簡単に示すに、(3)を試料内の鎖で平均し、単位体積当りの要素数を N とする。比例定理により試料の変形 $\mathbf{a} = (a_{ik}) = (\delta_{ik} a_i)$ により、 $\mathbf{r}' = \mathbf{a}\mathbf{r}$ なる鎖の変形が行われるとし、体積一定

: $a_2 = a_1 = \frac{1}{\sqrt{a_1}}$, ($a = a_1$) を考慮して、初期縮み高の平均

均を $\lambda_0 = \frac{r_0}{na}$ とすれば、単位体積当りのエントロピー S

は、上の $w_n(r)$ が平均され

$$S = kN \left\{ \ln(1-\lambda_0 a) (1-\frac{\lambda_0}{\sqrt{a}})^2 + 3\lambda_0 (a + \frac{2}{\sqrt{a}}) \right\} + S_0$$

となり、張力 $\sigma = -T \frac{\partial S}{\partial a}$ は

$$\begin{aligned} \sigma &= NkT\lambda_0 \left\{ \frac{1}{1-\lambda_0 a} - 1 - \frac{1}{\sqrt{a^3}} \left(\frac{1}{1-\frac{\lambda_0}{\sqrt{a}}} - 1 \right) \right\} \\ &= G \left\{ \frac{a}{1-\lambda_0 a} - \frac{1}{a^2(1-\frac{\lambda_0}{\sqrt{a}})} \right\}, \quad (G = NkT\lambda_0^3) \quad (14a) \end{aligned}$$

となり、 $w_n(r)$ は非常に異なるにも拘らず寺本氏の結果と非常に似た結果が得られるが、それは寧ろ当然であろう。同氏の結果との最も重要な差異は、この模型の $w_n(r)$ には因子 $1 + \lambda = 1 + r/na$ が入って来ない、従って σ に $1 + \lambda_0 a$ が関係して来ない事である。未だ詳しくは考えてないが、かかる鎖の統計で $1 + \lambda$ は、本質的に縁の無い因子である様に思われる。

さて λ_0 は $\frac{1}{7} \sim \frac{1}{12}$ と見てよいから、大きく見ても $\left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{a}} \right)^3$

は $\frac{1}{343} \cong \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{a}} \right)^3 \leq \frac{1}{6100}$ 程度の小さい量で、これ以下の

項を捨て殆んど完全な式として (14a) から

$$\sigma = G \left\{ \left(a - \frac{1}{a^2} \right) + \left(a - \frac{1}{a^2\sqrt{a}} \right) \frac{\lambda_0 a}{1-\lambda_0 a} \right\} \quad (14b)$$

$$= G \frac{\left(a - \frac{a^2}{1} \right) + \left(1 - \frac{1}{a\sqrt{a}} \right) \frac{\lambda_0}{a}}{1-\lambda_0 a} \quad (14c)$$

が得られる。通常の考察には $\frac{1}{49} \cong \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{a}} \right)^2 \leq \frac{1}{343}$ である

$\left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{a}} \right)^3$ 以上の小さい項を捨て、次の第一近似式

$$\sigma = G \frac{a - \frac{1}{a^2}}{1 - \lambda_0 a} \quad (14d)$$

で充分であろう。これは勿論、周知の Gaussian chain の

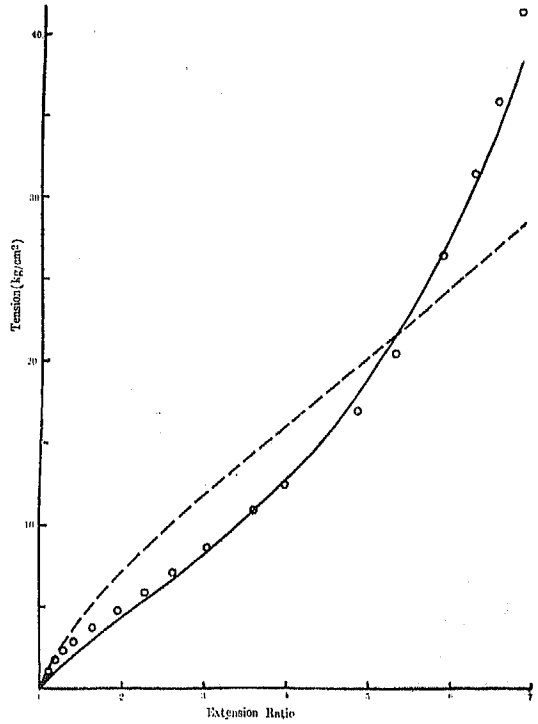
$$\sigma = G / (a - \frac{1}{a^2}) \quad (15)$$

に対応するものである。これ等の式の曲線と Treloar¹⁾の実験との比較を図に示してある。図の○は測定値を示し、破線は従来の結果(15)を示してある。実際は(14d)であり、これは殆んど(14a), (14b)と変わらない。従つてこの理論を応用するには、(14d)の形で充分である。この場合に $\lambda_0 \sim \frac{1}{11}$, $G = 2.05 \text{ kg/cm}^2$ であり、通常の $\lambda_0 \sim \frac{1}{9}$ 或は $\frac{1}{10}$ 及び $G = 3 \text{ kg/cm}^2$ に比して稍々小さい。これは分布(10)を用いると、より一層全域で測定値に近づき、而も λ_0 も G も大きくなる様である。

あとがき

本報では、鎖の各要素が動き得られる領域、即ち要素空間を明確にし、レンズ型及び球型の要素空間に関して、簡単な鎖の模型を二、三挙げた。これ等の模型は、鎖要素の連結性を緩めた極限の場合に相当し、今後の問題として要素の接続条件を色々とする事が残されている。必しも厳密でない適当な接続条件を入れ、要素の自由体積、要素空間の体積、試料の体積の三者を考える事により、高分子物質に関する広い性質が、可成りの程度で説明される事が予想される。尙、計算模型Dは畧々当初の要求の総てを満すものである事も明かとなつた。

終りに、常に温い御励ましを下さいました、岡小天先生に深い感謝の念を捧げ度い。またこの機会に、療養中を通じて平素色々御世話になる、本学部の多くの方に深謝申上げる次第である。本研究を纏めるに当り、種々と煩雑な事を快く手伝われた河合良一氏に、厚く御礼申上げる。



第1図

- Experiment (after Treloar)
- Previous Theories (Eq. (15))
- Theory (Eq. (14a))

文 献

- 1) M. C. WANG & E. GUTH; J. Chem. Phys. 20 1144 (1952)
- 2) 寺本 英:物性研 76 40 (1954)
- 3) L. R. C. TRELOAR; Trans. Faraday Soc. 40 59 (1944)