京都大学教育研究振興財団助成事業
成　果　報　告　書

2025 年　7月　28日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団
会 長　藤　　洋 作　様

所 属 部 局　大学院　工学研究科　高分子化学専攻
職　　名　　助教
氏　　名　　領木　研之

助成の種類	**令和6年度　・　研究活動推進助成**	
申請時の科研費研究課題名	半屈曲性高分子の散乱関数に対する排除体積効果の理論および実験的研究	
上記以外で助成金を充当した研究内容	セルロースカルバメート誘導体のキラル認識と分子形態	
助成金充当に関わる共同研究者	(所属・職名・氏名)なし	
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等)領木 研之, 中島 佳奈, 和久田 夏輝, 井田 大地,「排除体積効果の働くみみず鎖の散乱関数に対する経験式を用いた実験データの解析」, オンデマンド発表 (発表番号:OB3a02), 第 74 回高分子学会年次大会(2025), オンライン.	
成果の概要	**研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)**	
会計報告	交付を受けた助成金額	1,500,000 円
	使用した助成金額	1,500,000 円
	返納すべき助成金額	0 円
	助成金の使途内訳	費目 / 金額
		国内旅費 136,320
		学会参加費 13,000
		HPLCポンプの購入 662,200
		研究消耗品費 688,480
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。)　この度は助成いただきまして誠にありがとうございました。この助成金により, 学生の研究を継続させることが出来ました. また, 交換が必要となっていたHPLC用ポンプを購入することができ, 現在も役に立っています. 他所の研究資金は, 申請した研究テーマ以外への使用が厳禁であることが多く融通がきかない面がありますが, 貴財団の研究資金は申請した科研費の課題に限定されることなく, 多様な研究テーマに使用可能であり, 研究室における教育の実情に大変配慮していただいていると感じました. 厚かましく恐縮ですが, どうかこのような助成活動を続けていただけますようお願い申し上げます.	

成果の概要／領木　研之

【緒言】

排除体積効果を考慮した半屈曲性高分子のモデルである摂動みみず鎖モデルは，良溶媒中における高分子鎖の形態をよく再現する．これまでに，平均二乗回転半径，並進拡散係数，および固有粘度については，摂動みみず鎖モデルの理論値が報告されており[1]，これらの物理量の分子量依存性から溶液中における高分子の分子形態を評価することに用いられてきた．一方で，広く解析対象とされる粒子散乱関数 $P(k)$ については，任意の排除体積強度における値を計算できる理論が無かった．そこで本研究では，セグメント間に剛体球ポテンシャルが働く離散 Kratky–Porod 鎖を用いたモンテカルロ（MC）シミュレーションを行い，その結果に基づいて，摂動みみず鎖の $P(k)$ を計算できる新たな経験式を構築した．この経験式には経路長と排除体積強度についての適用限界があるが，通常測定される範囲は適用範囲に含まれている．構築した経験式から計算される $P(k)$ の値と，種々の溶媒中におけるポリスチレンの $P(q)$ の実験値との比較を行い，適用範囲内において良好な一致を得た．

【研究成果】

摂動みみず鎖モデルの形態は，剛直性パラメータ λ^{-1} と排除体積強度 B により特徴づけられる[1]．ここでは，任意のλ^{-1}，B，および経路長 L を持つ摂動みみず鎖についての粒子散乱関数を $P(k;L,\lambda^{-1},B)$ と書くことにする．k は散乱ベクトルの大きさである．

MC シミュレーション結果より，少なくとも $\lambda L \leq 160$ かつ $0 \leq \lambda B \leq 0.7$ の範囲において，実効剛直性パラメータ$\check{\lambda}^{-1}$を用いた経験式

$$P(k;L,\lambda^{-1},B) \approx P(k;L,\check{\lambda}^{-1},0) \qquad (1)$$

が成り立つこと明らかにした．式 (1) 右辺は，（排除体積効果のない）非摂動みみずに対する吉﨑–山川の式により計算できる[1]．$\check{\lambda}^{-1}$は，λ^{-1}，B，および L の摂動みみず鎖の平均二乗回転半径 [1] $\langle S^2\rangle\left(L,\lambda^{-1},B\right)$ についての方程式

$$\langle S^2\rangle\left(L,\lambda^{-1},B\right) = \langle S^2\rangle\left(L,\check{\lambda}^{-1},0\right) \qquad (2)$$

の解であり，両辺の関数形が既知[1]であるため容易に解くことができる．

良溶媒中である 2-ブタノン（MEK）中 35.0 °C におけるアタクチックポリスチレン（a-PS）の粒子散乱関数$P_{\mathrm{s}}(k)$を測定した．測定には，KEK-PF BL-6A の小角 X 線散乱装置を用いた．得られた $P_{\mathrm{s}}(k)$ の高散乱角側には，鎖の太さの影響が表れるため，それを考慮して，式(1)と

$$P_{\mathrm{s}}\left(k;L,\lambda^{-1},B,d_{\mathrm{b}}\right) = 144(d_{\mathrm{b}}k)^{-6}[2\sin(d_{\mathrm{b}}k/2) - d_{\mathrm{b}}k\cos(d_{\mathrm{b}}k/2)]^2 P\left(k;L,\lambda^{-1},B\right) \qquad (3)$$

を組み合わせて計算される接触小球摂動みみず鎖モデルの理論値を実験値と比較した．ここでd_{b}は小球直径である．

実験で得られた還元 Kratky プロットを図 1 に丸印で示す．MEK 中 35.0 °C における a-

PS の $\langle S^2 \rangle$ を再現できる摂動みみず鎖のパラメータ（λ^{-1} = 16.8 Å および$\lambda B = 0.048$），経路長当たりのモル質量 M_L = 35.8 g mol^{-1} Å^{-1}，およびd_b = 10.5 ± 0.5 Å を用いて式 (3) より計算した理論値は図中の赤色の実線のようになった．これより，式 (1) が実験値を良く再現できることが示された．一方で，式 (1) の代わりに，既存の理論である非摂動鎖に対する吉﨑–山川の式[1] および $\lambda B = 0.3$ の摂動鎖に対する Pedersen–Schurtenberger の経験式[2] を用いて計算される値は，実験値を再現しないことがわかった．

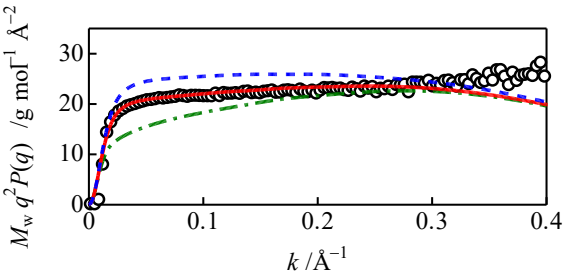

図 1. MEK 中 35.0 ℃ における a-PS の還元 Kratky プロット．赤の実験は本研究で提案する経験式の値，青の破線は非摂動鎖に対する吉﨑–山川の式の値，緑の鎖線は$\lambda B = 0.3$ の摂動鎖に対する Pedersen–Schurtenberger の経験式の値である．

【研究発表】

上記の内容について，オンラインで行われた第 74 回高分子学会年次大会（2025）においてオンデマンド発表を行った．（領木 研之，中島 佳奈，和久田 夏輝，井田 大地，「排除体積効果の働くみみず鎖の散乱関数に対する経験式を用いた実験データの解析」，発表番号：OB3a02）

参照文献

[1] H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, 2nd Ed. (Springer, Berlin, 2016).
[2] J. S. Pedersen and P. Schurtenberger, *Macromolecules*, **29**, 7602 (1996).

以上