1本のひもに魅せられて

吉川 研一

線状の高分子，すなわち，分子のひもにはたいへんユニークな性質があります。

分子が大きくなると密度は小さくなる

フローリーの高分子モデルを取り上げて見ましょう。分子のひもが，溶媒に溶けているときには（良溶媒），ランダムコイルの形をとります。ランダムコイルは，すなわち， λ の歩幅で， N 歩ランダムに動いたとき， R の距離進むとして定式化することができます（酔歩運動）。いま， λ を持続長とすると，全長 $L=\lambda \cdot N$ 。すると，分子鎖の広がり， $R \sim \lambda \cdot N^{1/2}$ となります（ただし， R は平均値を表すとします）。これは，“理想鎖”の場合です。“実在鎖”では，排除体積効果を採り入れると， $R \sim \lambda \cdot N^{3/5}$ と，分子鎖の広がりはいくらも大きくなります。ここで， R^3 が体積 V に相当することを考慮しますと， $V \sim \lambda^3 \cdot N^{9/5}$ 。すると密度は， $\rho = N/V \sim 1/(\lambda^3 \cdot N^{4/5})$ 。これは，密度が高分子鎖の全長（あるいは，分子量）の $4/5$ 乗に反比例して変化すること，すなわち，高分子の分子量が10倍になると，密度はほぼ $1/10$ に減少することを意味しています。

単一のひもがつくるナノ結晶

分子のひもを，今度はいわゆる貧溶媒に入れると，ひもは折りたたまれて小さな液滴状態となります。液体状態は，表面張力の効果により球形となるはずですが，このことから，1分子のひもが折りたたまれた状態は，グロビュールと呼ばれています。そして，良溶媒から貧溶媒に変えると，高分子は，コイル-グロビュール転移をひき起こし，その変化は連続的である，と教科書では説明されています。これは，持続長の短い高分子の場合の一般論です。面白いのは，持続長 λ が大きく，かつ， N も十分に大きい場合です。このときには，折りたたみ転移は不連続転移となり，ランダムコイル状態から結晶的な固体状態へ，と直接的な転移が起こるようになります。すなわち，持続長が短いときには，無秩序-無秩序転移であったものが，持続長の増大に伴い，無秩序-秩序転移と，その様相が大きく変化します。換言すると，持続長の大きな高分子には，自己組織化により，ナノ結晶を生成することのできる特質が秘められていることがわかります。実際に，1本の分子のひもから，ドーナツ，丸棒，糸巻き，球形などの多様なナノ結晶が生じることが見いだされています。1本の分子のひもに隠されていた，このような“自己組織化特性”に関する研究はまだ始まったばかりです。

単一の荷電高分子の折りたたみ

高分子を貧溶媒におくと，分子鎖どうしは会合して沈殿が生成するものと予想できます。せっかく，1本の分子からナノメートル・スケールの結晶が生成しても，それらが会合して，不定形の沈殿物になったのでは，意味がありません。ところが，興味深いことに，1分子の荷電高分子を折りたたむと，凝縮構造の内部では対イオンとの会合により荷電は中和しますが，その表面には荷電が残留することが明らかになりつつあります。これは，荷電高分子を折りたたむことにより，分散性の良い荷電コロイドの溶液を生成させることが可能であることを意味しています。単一の荷電高分子鎖は，多様なナノ秩序構造をつくりあげるのに，最適の“原料”となるものと期待できます。

Kenichi YOSHIKAWA 京都大学大学院理学研究科（606-8502 京都市左京区北白川追分町）・教授，工学博士。1976年 京都大学大学院工学研究科博士課程修了。専門は非線形・非平衡物理学，高分子（DNA）の構造と機能，ソフトマター物理学。

Inspired by a Single Chain