

格子ポリマー鎖で探るゲルの「負のエネルギー弾性」の起源

三重大学 総合情報処理センター

白井伸宙* shirai@cc.mie-u.ac.jp

東京大学 大学院工学系研究科

作道直幸* sakumichi@gel.t.u-tokyo.ac.jp

概要

ゲルの弾性は、ゴム弾性と同一くエントロピー弾性によって説明できると長く信じられてきた。しかし、近年実施された系統的な実験により、ゲルにはエントロピー弾性と同一オーダーの負の値を持つエネルギー弾性—負のエネルギー弾性—が存在していることが明らかになった。負のエネルギー弾性のミクロな起源を探るため、我々は、ゲル中のポリマーネットワークを構成する架橋点間のポリマー鎖に注目し、格子ポリマーモデル（自己回避ウォーク）を用いた解析を行った。立方格子上のポリマー鎖について、自己回避ウォークのコンフォメーションを20ステップまで厳密に数え上げた結果、負のエネルギー弾性はポリマー鎖と溶媒の引力相互作用に由来することが明らかになった。この結果は、負のエネルギー弾性が一部のゲルに限られた性質ではなく、私たちの生活を取り巻くゲルの普遍的な性質であることを示している。本稿では、数理モデルの定義や途中の計算過程を紙面が許す限り省略せず示し、厳密な数え上げの結果とそこから計算される種々の物理量から負のエネルギー弾性の出現を解析的に示す。

キーワード：負のエネルギー弾性，ゲル，自己回避ウォーク，厳密数え上げ

1 はじめに

ゲルは、ゼリーなどの食品やソフトコンタクトレンズなどの医療機器として私たちの生活に溶け込んでいる物質である（図1左上）。ゲルを指で押すと弾力があり、押し返して元に戻ろうとする。これがゲルの弾性である。この弾性の起源はなんだろうか？ゲルは「ポリマーネットワーク」とそれが保持する「溶媒」から構成される（図1右上）。従来、ゲルの弾性は、前者のポリマーネットワークが起源であると説明されてきたが、同じくポリマーネットワークから構成されており溶媒をほとんど含まないゴムと比べると、弾性率の温度依存性が異なることが近年の実験 [1, 2] で明らかになった。しかし、そのミクロな起源や一般性は知られていなかった。我々は、ゲルのポリマーネットワークをすべて取り扱うのではなく、ネットワークを構成するポリマー鎖に注目してゲルの弾性を調査した。そして、条件を満たす立方格子上の自己回避ウォーク（図1下）の厳密数え上げの結果を用いた解析により、実験結果を定性的に説明することに成功した [3]。本稿では我々の理論研究について、背景も含めて解説する。

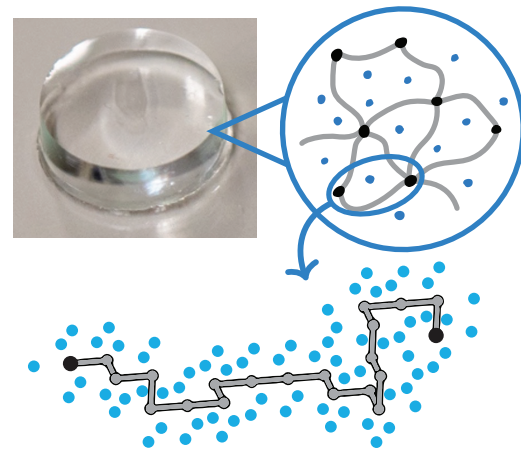


図1: ゲルと本研究に用いた数理モデルの概念図。ゲル（左上）はポリマーネットワークの中に大量の溶媒分子を保持している（右上）。本研究ではゲルを構成するポリマーネットワークのうち1本の部分ポリマー鎖に注目した数理モデル（下）を用いた。

*責任著者

2 ゲルの負のエネルギー弾性

2.1 ゴム弾性

ゲルの弾性の前に、ゲルから溶媒分子を取り除いたものに相当するゴムの弾性について見ていこう。例えば輪ゴムを引っ張ると、それに応じて復元力が働く(図2上)。この現象は、引っ張る前後での輪ゴムを構成するポリマー鎖の取りうるコンフォメーションの数の変化、つまりエントロピーの変化で説明できる。引っ張る前は自由なコンフォメーションを取ることができたポリマー鎖が、引っ張った後では伸びたコンフォメーションに限定される。熱運動により、ポリマー鎖はエントロピーが高い状態へ向かうため、引っ張られた輪ゴムは元の状態へ戻ろうとする。このようにして生じる力がエントロピー力であり、このときに生じる弾性はエントロピー弾性と呼ばれる。

弾性がエントロピー弾性のみで生じる物質の弾性率 G は、絶対温度に正比例することが知られている。従って、実験でゴムのエントロピー弾性を調べるには、弾性率 G の温度依存性を測れば良い。 G の温度依存性を十分に狭い温度範囲で線形近似すると、絶対温度 T と比例係数 B によって $G = BT + G_U$ のように表される。第1項が弾性率のエントロピー寄与(エントロピー弾性)、第2項が弾性率のエネルギー寄与(エネルギー弾性)である¹。加硫天然ゴムや多くの合成ゴムにおいて、エネルギー弾性 G_U は G の大きさに比べて小さくなることが知られており [6, 7], $G = BT$ でよく近似することができる。この結果は、ゴム弾性においてはエントロピー弾性が支配的であることを示している。

2.2 ゲル弾性

一方、ゲルの弾性はどうか。ゴムと同じく、エントロピー弾性が存在している。それに加えて、内部エネルギー変化由来の弾性が無視できないほど大きいことが、近年実施された実験 [1, 2] によって明らかになった² (図2下)。この実験では、ネットワーク構造を制御可能なゲル [8] を用いて様々な構造のゲルを系統的に作製し、その弾性率の温度依存性を測定することで、エントロピー弾性と同じオーダーで負の値を持つエネルギー弾性の存在が示された。つまり、変形し

¹ゲルのせん断弾性率 G に対応するポリマー鎖のスティフネス k のエネルギー寄与・エントロピー寄与の定義とそれらへの分離については、本稿の4.5節で説明する。4.5節において、 k を G に、 r をせん断ひずみと読み替えれば G に関する議論が再構成できる。弾性率のエントロピー寄与とエネルギー寄与への分解については、文献 [4, 5] に説明がある。

²ゴムにもエネルギー弾性が存在するが、加硫天然ゴムや多くの合成ゴムにおいて、エネルギー弾性はエントロピー弾性に比べて桁程度小さく、アフィンネットワークモデルやファントムネットワークモデルなどの通常のゴム弾性の理論では考慮されない。

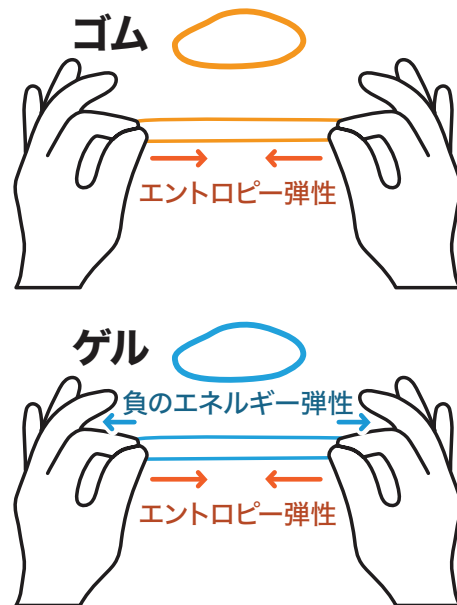


図2: ゴムの弾性とゲルの弾性の比較。ゴム弾性はエントロピー弾性であるのに対して、ゲル弾性はエントロピー弾性に加えてそれを弱める方向に負のエネルギー弾性が存在する。負のエネルギー弾性により、ゲルはやわらかくなっている。

た状態の方が未変形の状態よりも内部エネルギーが低く、内部エネルギーの変化のみを考えると、ゲルはむしろ変形したがっているのだ。変形にあらがう性質が「(正の)弾性」であるのに対して、変形したがる性質は「負の弾性」となるので、この性質を「負のエネルギー弾性」と呼ぶ。ゲルの弾性率を G とすると、ゴムのときには無視できていた定数項を無視できなくなり、温度依存性を十分に狭い温度範囲で線形近似すると

$$G = BT + G_U \quad (G_U < 0) \quad (1)$$

のように表される。式中の G_U の項が負のエネルギー弾性に相当する項である³。

この発見は、それまで100年近くもの間、無批判にゴム弾性と同じ理論を借用して説明されてきたゲルの弾性の理解に修正を迫るものである。実際に、ゴム弾性の理論をそのまま借用して議論されたためにうまく整理されていなかった複数のゲル弾性の実験結果 [9-11] を、矛盾なく説明できることがわかった [12]。我々はゲルにおける負のエネルギー弾性の発見に続いて、そのミクロな起源を解明すべく、ミニマルな数理モデルの構築を目指した。

³弾性率が負の物質は安定に存在できないため、常に $G > 0$ である。従って、エントロピー弾性 BT はエネルギー弾性の絶対値 $|G_U|$ より常に大きい。

3 格子ポリマーモデル

数理モデルの構築にあたって重要な手掛かりは、実験 [1] で明らかになった「エネルギー弾性の割合 G_U/G はゲル中のポリマーネットワークのトポロジーに依存しない」という観測事実である。この観測事実から、負のエネルギー弾性の存在およびそのマイクロな起源はゲルのポリマーネットワークを構成する1本のポリマー鎖 (図 1) の弾性に注目すれば説明できると考えられる。我々は、ポリマー鎖と溶媒分子を含むモデルのうち、高分子物理の教科書 [13] でも取り上げられている格子ポリマーモデルを採用した。以下では、このモデルについて詳しく説明する。

3.1 数理モデルの構成要素

図 3 に、正方格子の上に6ステップ ($n=6$) の自己回避ウォーク⁴で表現されたポリマー鎖 (実線でつながれた●) と溶媒分子 (○) が示されている⁵。図 3 では説明のために2次元の正方格子上のモデルを用いるが、実際の研究 [3] では3次元の立方格子上のモデルを使用した。●はポリマー鎖を粗視化したセグメントを表し、セグメントがつながったポリマー鎖モデルを考える。実線の本数は自己回避ウォークのステップ数と一致し、セグメント (●) の数はステップ数に1を足したものとなる。図の例ではセグメントの数は7である。ポリマー鎖のモデルなので、ステップ数は定数とする。このとき、セグメント数も定数となる。また、ポリマー鎖が伸び切っても収められるように、周期境界条件などの適切な境界条件のもとで、十分な大きさの幅と高さがある有限サイズの正方格子を考える。○は●が存在しない格子点を隙間なく埋め尽くすとする。●の数は一定のため、○の数も一定である。

3.2 相互作用とエネルギー関数の定義

次は格子点間をつなぐ辺に注目しよう。実線で示された辺の本数はステップ数と一致しているため定数であり、有限サイズの格子を考えているため、残りの点線で示された辺の総数も定数となる。点線の辺は両端にある丸の組み合わせによって、●と●、●と○、○と○、のそれぞれで挟まれた3種類の点線に種類分けできる。このような最近接の丸の組み合わせを最近接ペアと呼ぶ。3種の最近接ペアの数をそれぞれ m_{pp} , m_{ps} ,

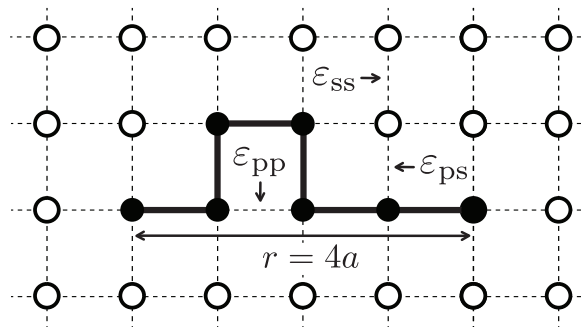


図 3: ポリマー鎖と溶媒分子を含む格子モデル. ポリマー鎖は6ステップ ($n=6$) の自己回避ウォークで表されている。

m_{ss} と表す⁶。先に述べたように、最近接ペアの総数 $m_{pp} + m_{ps} + m_{ss}$ は一定だが、その内訳はポリマー鎖のコンフォメーションによって変化する。

3種の最近接ペアにはそれぞれ異なる相互作用が働くとして、それぞれの相互作用パラメータを ϵ_{pp} , ϵ_{ps} , ϵ_{ss} と表す。これらの相互作用を合わせたエネルギー関数を

$$E \equiv \epsilon_{pp}m_{pp} + \epsilon_{ps}m_{ps} + \epsilon_{ss}m_{ss} \quad (2)$$

と定義する⁷。エネルギー関数を決めるためのモデルパラメータは ϵ_{pp} , ϵ_{ps} , ϵ_{ss} の3つである⁸。しかし、うまく整理することで1つのパラメータ ϵ を持つモデルと等価であることを示せる。このモデルパラメータの縮約法について、順を追って説明する。

3.3 相互作用パラメータの縮約と相互作用自己回避ウォーク

3つの相互作用パラメータ ϵ_{pp} , ϵ_{ps} , ϵ_{ss} を1つのパラメータに縮約する方法について説明する。この縮約では3つの相互作用パラメータに対応する最近接ペア数 m_{pp} , m_{ps} , m_{ss} が互いに独立ではなく、2つの式によって従属関係にあることを利用する。

まず先に述べたように、3つの最近接ペアの総数は一定であり

$$m_{pp} + m_{ps} + m_{ss} = \text{const.} \quad (3)$$

が成り立つ。

⁶“p”は“polymer segment”を、“s”は“solvent molecule”を意味する。“segment”の頭文字も“s”なので注意。

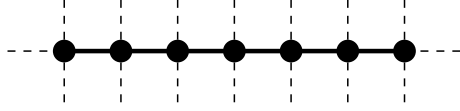
⁷ここで示した E には実線で示したポリマーセグメント間結合の相互作用が含まれていないことに注意。このモデルではポリマーセグメント間結合のエネルギーはポリマー鎖のコンフォメーションに依らず一定と仮定している。本稿では扱わないが、 E にペンディングのエネルギーを追加することもでき、この場合も3.3節の説明と同様に相互作用パラメータを縮約可能である。

⁸ m_{pp} , m_{ps} , m_{ss} は自己回避ウォークの配置を与えると決まり、モデルパラメータではない。

⁴自己回避ウォークは同じ点を2度通らないという制約付きのランダムウォークである。文献 [14] の2章に詳しい説明がある。

⁵○を「溶媒分子」と呼んでいるが、1つの○を溶媒分子1つに対応させる必要はない。格子モデルの格子間隔は、それより小さい構成要素を粗視化していることを表しており、1つの○を「複数の溶媒を含んだユニット」とみなすこともできる。

もう1つの関係式は、ポリマーセグメント (●) に注目すると得られる。こちらの関係式も式3と同様に空間の次元に依らないが、ここでは2次元の正方格子の場合を例にとって説明する。正方格子上で直線的に伸びたコンフォメーション



では、両端の●は3つの点線、中間の●は2つの点線の辺とつながっている⁹。従って、つながっている点線の合計は $3 \cdot 2 + 2 \cdot 5 = 16$ 本である。これらの点線はすべて●・○ペアであるため、 $m_{ps} = 16$ である。これに対し、図3のコンフォメーションでは、矢印で“ ε_{pp} ”と示している点線は2つの●で共有しているため、点線の本数は1つ減った $16 - 1 = 15$ 本である。これら15本の点線のうち、1本は●・●ペアで $m_{pp} = 1$ 、残りの点線が●・○ペアで $m_{ps} = 14$ である。まとめると、 $m_{pp} : 0 \rightarrow 1$ のとき、 $m_{ps} : 16 \rightarrow 14$ である。つまり、2つの●・○ペアを1つの●・●ペアに組み換えている。●の数および●とつながっている点線の本数が一定であることから、この組み換えが可能であることがわかる。この組み換えを式で表すと

$$2m_{pp} + m_{ps} = \text{const.} \quad (4)$$

となる。上で説明した正方格子の例では右辺は16である。

式3と式4を組み合わせると、 m_{ps} と m_{ss} は

$$\begin{aligned} m_{ps} &= -2m_{pp} + \text{const.} \\ m_{ss} &= m_{pp} + \text{const.} \end{aligned}$$

と表されるため、式2から m_{ps} と m_{ss} を消去すると

$$E = (\varepsilon_{pp} - 2\varepsilon_{ps} + \varepsilon_{ss}) m_{pp} + \text{const.} \quad (5)$$

となる。従って、3つの相互作用パラメータ ε_{pp} , ε_{ps} , ε_{ss} は常に $\varepsilon_{pp} - 2\varepsilon_{ps} + \varepsilon_{ss}$ の組み合わせでしか現れないことがわかる。このエネルギー関数から決まるどの熱力学量も $\varepsilon_{pp} - 2\varepsilon_{ps} + \varepsilon_{ss}$ の値だけで決まり、 ε_{pp} , ε_{ps} , ε_{ss} を独立に変えて調べる必要はないのだ。新たな相互作用パラメータを

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_{pp} - 2\varepsilon_{ps} + \varepsilon_{ss} \quad (6)$$

と定義し、この ε のみを用いて解析しても一般性を失わない。さらに、1種類になった最近接ペア数 m_{pp} を

⁹3次元の立方格子の場合、両端の●は5つの点線、中間の●は4つの点線の辺とつながっている。

単に m と書き直すと

$$E = \varepsilon m \quad (7)$$

のように簡潔な形に書き直すことができる¹⁰。ここでは正方格子の例を示したが、式3-5および相互作用パラメータの縮約は立方格子でも同じ関係式が成り立つ。

元々のモデルはポリマー鎖と溶媒分子だったが、縮約して得られた式7で表されるエネルギー関数はポリマー鎖を模した自己回避ウォークのコンフォメーションが決まればエネルギーが決まる等価なモデルに変換されている¹¹。式7のエネルギー関数で表されるモデルは**相互作用自己回避ウォーク** (Interacting Self-Avoiding Walk; ISAW) と呼ばれており、1940年代にOrrによって導入された [15]。

4 格子ポリマー鎖の弾性

本節では、格子ポリマーモデルにおけるスティフネス (バネ定数) を定義し、6ステップの相互作用自己回避ウォークを例にとって具体的な計算方法を解説する。本節で示す6ステップ相互作用自己回避ウォークの結果は、原論文 [3] で得られている20ステップまでの計算結果と定性的に一致している。

4.1 両端軸固定条件の導入

前節までで、ポリマー鎖と溶媒分子を含む数理モデルの定義および数学的に等価なモデルへの変換を行い、相互作用自己回避ウォークを得た。相互作用自己回避ウォークを用いてゲルにおける部分鎖の弾性を考えるには、変形に対する自由エネルギーの変化を計算すれば良い。そこで、格子ポリマー鎖について両末端のセグメントを同一の軸上に固定する「両端軸固定条件」を課し、その両末端間の距離 r をモデルパラメータとして導入する¹²。図3のコンフォメーションは両端軸固定条件を満たし、格子点間距離 a を用いて両末端間の距離は $r = 4a$ となる。

表1に、 $n = 6$ で r を変えた場合の255のコンフォメーションの内訳を示す¹³。この表を用いて、両端軸固定の相互作用自己回避ウォークの基本的な性質を説明

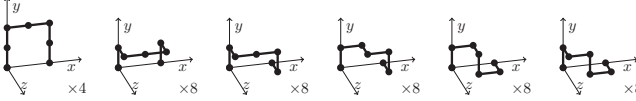
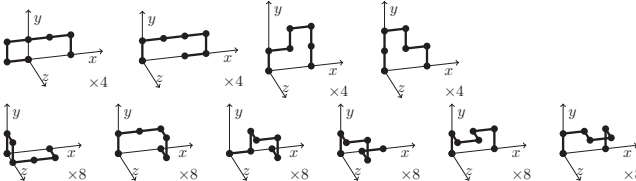
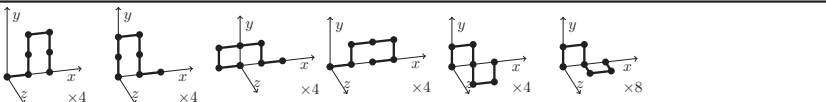
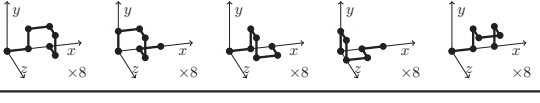
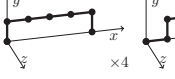
¹⁰ここでは式5の const. の部分が0となるように基準となるエネルギーを再定義している。これにより、自由エネルギーなどの熱力学関数は定数分ずれるが、スティフネスなどの自由エネルギーの微分として得られる物理量はすべて元のエネルギー関数で計算したものと等しくなる。

¹¹ポリマー鎖と溶媒分子の相互作用について考える場合は式6に立ち戻れば良い。

¹²両端軸固定条件の下でも、3.3節で説明した相互作用パラメータの縮約は同様に可能である。

¹³ x, y, z 軸方向への単純な並行移動を無視する。

表 1: 両端を x 軸に配置した 6 ステップ ($n = 6$) 自己回避ウォークにおける各 (r, m) ごとのコンフォメーションとその数 $W_{n,m}(r)$ の表.

| r | m | Conformations | W |
|-----|-----|--|-----|
| 2a | 0 |  | 44 |
| | 1 |  | 64 |
| 4a | 0 |  | 24 |
| | 1 |  | 16 |
| 6a | 0 |  | 1 |

する. r と m の組み合わせは $(r, m) = (2a, 0), (2a, 1), (2a, 2), (4a, 0), (4a, 1), (6a, 0)$ がある. 各コンフォメーションの右下に示した $\times 1, \times 4, \times 8$ は, 単純な変換で結びつく他のコンフォメーションを省略している場合があることを意味する. $\times 1$ の場合, 省略はない. $\times 4$ の場合, x 軸回りに 0 度, 90 度, 180 度, 270 度回転した 4 通りのうちの 1 つのコンフォメーションのみを示している. $\times 8$ の場合, x 軸回りの 4 通りの回転に加えて, xy 平面に対する鏡像変換を加えた計 8 通りのうちの 1 つのコンフォメーションのみを示している.

表 1 には, 取りうる r の値として $2a, 4a, 6a$ を示している. 一方, $r = a, 3a, 5a$ を満たすコンフォメーションは存在しない. これは, 正方格子や立方格子は, 隣接する格子点の色が一致しないように 2 色で塗り分けが可能であるという「バイパートイト (bipartite)」という性質を持つためである. バイパートイト格子上の自己回避ウォークを考えた場合, すべての格子点は「奇数ステップで訪れる点」「偶数ステップで訪れる点」の 2 種類に分けられ, これらの点が交互に配置されている. そのため, 偶数ステップのコンフォメーションは

偶数の r/a に限定され, 奇数ステップのコンフォメーションは奇数の r/a に限定される. したがって, 弾性を測るためにステップ数 n を定数として r を変化させる場合, 最小の変化幅 Δr は $2a$ となる.

4.2 分配関数の定義と計算例

式 5 で表されるエネルギー関数を使うと分配関数は

$$Z_n(r, \varepsilon, T) = \sum_{m=0}^{m_{\max}} W_{n,m}(r) e^{-\varepsilon m / (k_B T)} \quad (8)$$

となる. ここで, $W_{n,m}(r)$ は n ステップで端点間距離が r であり, 最近接ペア数が m 個となる自己回避ウォークの総数である. また, m_{\max} は最近接ペア数 m の取りうる最大値である. 表 1 には $n = 6$ の場合について, 最近接ペア数 m ごとのコンフォメーションの数の内訳 $W_{6,m}(r)$ が全て与えられており, この表を用いて $n = 6$ の分配関数を解析的に計算できる. 例えば $(n, r) = (6, 4a)$ について, $m = 0$ および $m = 1$ の条件を満たす相互作用自己回避ウォークの数は $W_{6,0}(4a) =$

24 および $W_{6,1}(4a) = 16$ なので、分配関数は

$$\begin{aligned} Z_6(4a, \varepsilon, T) &= \sum_{m=0}^1 W_{6,m}(4a) e^{-\varepsilon m/(k_B T)} \\ &= 24 + 16 e^{-\varepsilon/(k_B T)} \end{aligned} \quad (9)$$

となる。

4.3 スティフネスの定義と計算例

ポリマー鎖の剛性は、自由エネルギーの長さ 2 階微分で与えられるスティフネスで決まる。自由エネルギーは式 8 を用いて

$$A_n(r, \varepsilon, T) = -k_B T \log Z_n(r, \varepsilon, T) \quad (10)$$

と表される。自由エネルギーを r について 2 階微分することでスティフネスは以下のように定義される。

$$\begin{aligned} k_n(r, \varepsilon, T) &\equiv \frac{\partial^2 A_n(r, \varepsilon, T)}{\partial r^2} \\ &= -k_B T \frac{\partial^2}{\partial r^2} \log Z_n(r, \varepsilon, T) \\ &= k_B T \left[\left(\frac{\frac{\partial Z_n(r, \varepsilon, T)}{\partial r}}{Z_n(r, \varepsilon, T)} \right)^2 - \frac{\frac{\partial^2 Z_n(r, \varepsilon, T)}{\partial r^2}}{Z_n(r, \varepsilon, T)} \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

格子ポリマーモデルでは r は連続変数ではないため、式 11 を差分化した次の式を用いる。

$$\begin{aligned} k_n(r, \varepsilon, T) &\equiv \\ &k_B T \left[\left(\frac{1}{Z_n(r, \varepsilon, T)} \sum_m \frac{\Delta W_{n,m}(r)}{\Delta r} e^{-\varepsilon m/(k_B T)} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{Z_n(r, \varepsilon, T)} \sum_m \frac{\Delta^2 W_{n,m}(r)}{\Delta r^2} e^{-\varepsilon m/(k_B T)} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 $W_{n,m}(r)$ の一階差分と二階差分

$$\Delta W_{n,m}(r) \equiv \frac{W_{n,m}(r + \Delta r) - W_{n,m}(r - \Delta r)}{2} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta^2 W_{n,m}(r) &\equiv W_{n,m}(r + \Delta r) - 2W_{n,m}(r) \\ &\quad + W_{n,m}(r - \Delta r) \end{aligned} \quad (14)$$

を用いた。また、立方格子上的の両端軸固定条件における最小の変化幅は 4.1 節で示した通り $\Delta r = 2a$ である。

4.4 $n = 6$ の場合のスティフネスの計算

差分で定義したスティフネスを求めるには、 $W_{n,m}(r)$ の 1 階差分および 2 階差分 $\Delta W_{n,m}(r)$ と $\Delta^2 W_{n,m}(r)$ を計算する必要がある。これらの計算には、注目した

r の前後 $r \pm \Delta r = r \pm 2a$ の $W_{n,m}(r)$ を用いる。例えば $n = 6$ の場合、格子ポリマーモデルは $r = 2a, 4a, 6a$ を取りうるが、この内 $r = 4a$ についてのみ 1 階差分および 2 階差分が計算可能である。以下では $n = 6$ の場合の $k_6(4a, \varepsilon, T)$ を計算する。

まず、式 12 に $(n, r) = (6, 4a)$ を代入すると

$$\begin{aligned} k_6(4a, \varepsilon, T) &= k_B T \left[\left(\frac{1}{Z_6(4a, \varepsilon, T)} \sum_{m=0}^2 \frac{\Delta W_{6,m}(4a)}{\Delta r} e^{-\varepsilon m/(k_B T)} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{Z_6(4a, \varepsilon, T)} \sum_{m=0}^2 \frac{\Delta^2 W_{6,m}(4a)}{\Delta r^2} e^{-\varepsilon m/(k_B T)} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

となる。表 1 を用いて $W_{n,m}(r)$ の 1 階差分および 2 階差分を計算すると、以下ようになる。

$$\begin{aligned} \Delta W_{6,0}(4a) &= \frac{W_{6,0}(6a) - W_{6,0}(2a)}{2} \\ &= \frac{1 - 44}{2} = -\frac{43}{2} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta W_{6,1}(4a) &= \frac{W_{6,1}(6a) - W_{6,1}(2a)}{2} \\ &= \frac{0 - 64}{2} = -32 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Delta W_{6,2}(4a) &= \frac{W_{6,2}(6a) - W_{6,2}(2a)}{2} \\ &= \frac{0 - 76}{2} = -38 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \Delta^2 W_{6,0}(4a) &= W_{6,0}(6a) - 2W_{6,0}(4a) + W_{6,0}(2a) \\ &= 1 - 2 \cdot 24 + 44 = -3 \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \Delta^2 W_{6,1}(4a) &= W_{6,1}(6a) - 2W_{6,1}(4a) + W_{6,1}(2a) \\ &= 0 - 2 \cdot 16 + 64 = 32 \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta^2 W_{6,2}(4a) &= W_{6,2}(6a) - 2W_{6,2}(4a) + W_{6,2}(2a) \\ &= 0 - 2 \cdot 0 + 76 = 76 \end{aligned} \quad (21)$$

式 16–21 および、前節で求めた分配関数 (式 9) と $\Delta r = 2a$ を式 15 に代入する。紙面の節約のため、一時的に $X \equiv e^{-\varepsilon/(k_B T)}$ とおくと

$$\begin{aligned} k_6(4a, \varepsilon, T) &= k_B T \left[\left(\frac{1}{2a} \frac{-43/2 - 32X - 38X^2}{24 + 16X} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{(2a)^2} \frac{-3 + 32X + 76X^2}{24 + 16X} \right] \\ &= \frac{k_B T}{a^2} \frac{2137 + 2624X + 1288X^2 + 4864X^3 + 5776X^4}{2^{10} (3 + 2X)^2} \end{aligned} \quad (22)$$

となる。これが厳密数え上げの結果から計算された、格子ポリマー鎖のスティフネスである。

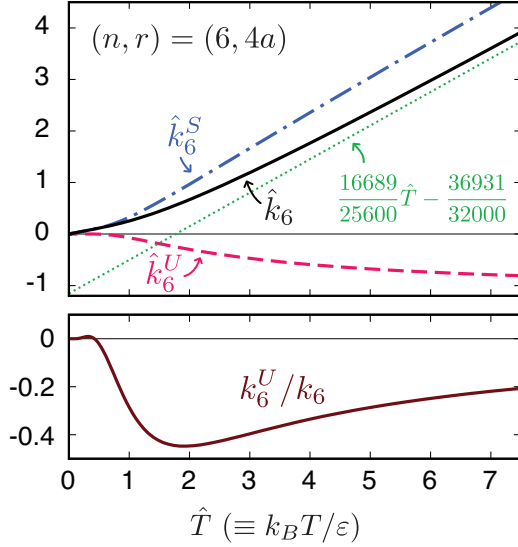


図 4: $(n, r) = (6, 4a)$ の場合のスティフネス (\hat{k}_6 , \hat{k}_6^S , \hat{k}_6^U) とエネルギー弾性の割合 (k_6^U/k_6) の温度依存性. $k_6^U < 0$ (または $k_6^U/k_6 < 0$) となっている部分で負のエネルギー弾性が現れている.

スティフネスを無次元化するため, $\varepsilon \neq 0$ の場合について

$$\hat{k}_n(r, \varepsilon, T) \equiv \frac{a^2 k_n(r, \varepsilon, T)}{\varepsilon} \quad (23)$$

を定義する. さらに, $\varepsilon \neq 0$ の場合について

$$\hat{T} \equiv k_B T / \varepsilon \quad (24)$$

という無次元化した温度を定義することで

$$X = e^{-1/\hat{T}} \quad (25)$$

と書き直すことができ, パラメータを縮約できる. 式 22 の両辺に a^2/ε をかけて, 式 24 および式 25 を用いると

$$\hat{k}_6(4a, \hat{T}) = \frac{P(\hat{T}) \hat{T}}{2^{10} (3 + 2e^{-1/\hat{T}})^2} \quad (26)$$

が得られる. ここで $P(\hat{T}) \equiv 2137 + 2624e^{-1/\hat{T}} + 1288e^{-2/\hat{T}} + 4864e^{-3/\hat{T}} + 5776e^{-4/\hat{T}}$ とおいた. この式では ε と T が 1 つの変数 \hat{T} に縮約されている. $\hat{T} \geq 0$ について式 26 をプロットすると, 図 4 中で \hat{k}_6 と示した曲線になる.

$\hat{T} \gg 1$ のとき, $e^{-1/\hat{T}} = 1 - 1/\hat{T} + O(1/\hat{T}^2)$ のように展開できるので, 式 26 は

$$\hat{k}_6(4a, \hat{T}) = \frac{16689}{25600} \hat{T} - \frac{36931}{32000} + O(1/\hat{T}) \quad (27)$$

と書き換えられる. $O(1/\hat{T})$ を無視した場合の直線を図 4 に緑色の点線で示している. この直線を式 1 の形

に書き直すと, $B = \frac{16689}{25600}$, $G_U = -\frac{36931}{32000} < 0$ となるため, 負のエネルギー弾性を示していることがわかる.

一方, $\hat{T} < 0$ ($\varepsilon < 0, T > 0$) の条件では, スティフネスの温度依存性はかなり異なる. 後で示す通り, この条件では負のエネルギー弾性は現れない. つまり, 少なくとも $(n, r) = (6, 4a)$ では, 負のエネルギー弾性が現れる必要条件是 $\varepsilon > 0$ となる. この条件を式 6 を使って書き換えると $\varepsilon_{ps} < (\varepsilon_{pp} + \varepsilon_{ss})/2$ となる. これは「●・○間相互作用エネルギーが●・●間相互作用エネルギーと○・○間相互作用エネルギーの平均よりも小さい」ことを表している. つまり, 負のエネルギー弾性が発生するには「ポリマーセグメントと溶媒分子の引力相互作用が相対的に大きい」ことが必要であることを示している.

4.5 スティフネスのエネルギー寄与とエントロピー寄与への分解

前節では温度 \hat{T} が 1 より十分大きい場合に負のエネルギー弾性が現れることを示したが, 今節では任意の温度でどうなるのかを調べたい. そこで, スティフネスのエネルギー寄与とエントロピー寄与への分解について熱力学の関係式を用いて (統計力学は用いずに) 説明する.

エントロピー S と内部エネルギー U を用いて $A(r, T) = U(r, T) - TS(r, T)$ となる. 両辺を r で 2 階偏微分するとスティフネスが得られ,

$$k(r, T) = \frac{\partial^2 A(r, T)}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 U(r, T)}{\partial r^2} - T \frac{\partial^2 S(r, T)}{\partial r^2}$$

となる. 右辺第 1 項と第 2 項がそれぞれスティフネスのエネルギー寄与とエントロピー寄与である. それぞれ $k_U(r, T)$ と $k_S(r, T)$ と表すと

$$k_U(r, T) = \frac{\partial^2 U(r, T)}{\partial r^2}$$

$$k_S(r, T) = -T \frac{\partial^2 S(r, T)}{\partial r^2} \quad (28)$$

$$k(r, T) = k_U(r, T) + k_S(r, T) \quad (29)$$

となる.

前節までの結果を用いて格子ポリマー鎖の $k_S(r, T)$ を求めるには, 式 28 を変形する必要がある. エントロピーと自由エネルギーの関係

$$\frac{\partial A(r, T)}{\partial T} = -S(r, T)$$

を用いて, 式 28 から $S(r, T)$ を消去すると

$$k_S(r, T) = T \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{\partial A(r, T)}{\partial T} \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial^2 A(r, T)}{\partial r^2} \right)$$

$$= T \frac{\partial k(r, T)}{\partial T} \quad (30)$$

となる。さらに式 29 より

$$\begin{aligned} k_U(r, T) &= k(r, T) - T \frac{\partial k(r, T)}{\partial T} \\ &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{k(r, T)}{T} \right) \end{aligned} \quad (31)$$

が得られる。式 30 と 31 により、 $k(r, T)$ が求めればそのエネルギー寄与 $k_U(r, T)$ とエントロピー寄与 $k_S(r, T)$ を計算できるようになった¹⁴。

本節の結果を無次元化する。 \hat{k} の定義式 23 と同様に $\hat{k}_U \equiv a^2 k_U / \varepsilon$, $\hat{k}_S \equiv a^2 k_S / \varepsilon$ とおく。式 29, 30, 31 の両辺にそれぞれ a^2 / ε をかけると

$$\hat{k}(r, \hat{T}) = \hat{k}_U(r, \hat{T}) + \hat{k}_S(r, \hat{T}) \quad (32)$$

$$\hat{k}_S(r, \hat{T}) = T \frac{\partial \hat{T}}{\partial T} \frac{\partial \hat{k}(r, \hat{T})}{\partial \hat{T}} = \hat{T} \frac{\partial \hat{k}(r, \hat{T})}{\partial \hat{T}} \quad (33)$$

$$\hat{k}_U(r, \hat{T}) = -\hat{T}^2 \frac{\partial}{\partial \hat{T}} \left(\frac{\hat{k}(r, \hat{T})}{\hat{T}} \right) \quad (34)$$

が得られる。

4.6 $n = 6$ の場合のスティフネスのエネルギー寄与

スティフネスのエネルギー寄与を求める式 34 が得られたので、4.4 節で求めた $\hat{k}_6(4a, \hat{T})$ の式 26 を使った計算結果を示す。以下では、 $\hat{k}_n(r, \hat{T})$ に対応するエネルギー寄与を $\hat{k}_n^U(r, \hat{T})$ のように書くことにすると

$$\hat{k}_6^U(4a, \hat{T}) = \frac{Q(\hat{T}) e^{-1/\hat{T}}}{2^8 (3 + 2e^{-1/\hat{T}})^3} \quad (35)$$

となる¹⁵。ここで $Q(\hat{T}) \equiv 169 - 620e^{-1/\hat{T}} - 10944e^{-2/\hat{T}} - 19760e^{-3/\hat{T}} - 5776e^{-4/\hat{T}}$ とおいた。式 35 は、図 4 の \hat{k}_6^U と示した破線で図示した。 \hat{T} が小さいときに \hat{k}_6^U は小さい正の値をとるが、 $\hat{T} \simeq 0.421$ 以上で \hat{k}_6^U は負の値をとる。式 35 で $\hat{T} \rightarrow \infty$ として得られる値 $-\frac{36931}{32000}$ は式 27 の定数項と一致する。

エントロピー寄与 $\hat{k}_6^S(4a, \hat{T})$ は式 33 あるいは式 32 から計算でき、結果を図示すると、図 4 の \hat{k}_6^S と示した鎖線のようなになる。

ゲルの実験の G_U/G に対応する、格子ポリマー鎖のスティフネスに対するエネルギー弾性の割合 k_U/k を調べる。 k_6^U/k_6 は式 35 の \hat{k}_6^U と式 26 の \hat{k}_6 の比と等

しく、

$$\frac{k_6^U(4a, \hat{T})}{k_6(4a, \hat{T})} = \frac{\hat{k}_6^U(4a, \hat{T})}{\hat{k}_6(4a, \hat{T})} = \frac{2^2 e^{-1/\hat{T}} Q(\hat{T})}{\hat{T} (3 + 2e^{-1/\hat{T}}) P(\hat{T})} \quad (36)$$

となる。式 36 を $\hat{T} \geq 0$ について図示すると、図 4 の下側のようなになる。 $\hat{T} \simeq 1.94$ で最小値 $k_6^U/k_6 \simeq -0.44$ を取る。このように、格子ポリマー鎖においても、無視できない大きさの負のエネルギー弾性が現れていることがわかる。

$\hat{T} \leq 0$ については $\frac{k_6^U(4a, \hat{T})}{k_6(4a, \hat{T})} \geq 0$ が成り立ち、常にエネルギー弾性の寄与は正であることが、以下のようにしてわかる。式 36 の最右辺の分母は $\hat{T} \leq 0$ かつ $P(\hat{T}) > 0$ なので常に負である。式 36 の最右辺の分子は $\hat{T} \leq 0$ のとき $Q(\hat{T}) \leq Q(0) = -36931$ なので常に負である。よって、式 36 は正であることが示された。

4.7 $n = 20$ の場合の結果

前節では、 $n = 6$ に関するエネルギー弾性の温度変化を厳密数え上げの結果から示した。立方格子上の相互作用自己回避ウォークを考えた場合、 $(n, r) = (6, 4a)$ の条件が負のエネルギー弾性を示すためのミニマルな条件である。しかし、 $n = 6$ のように短い自己回避ウォークの場合、差分で定義したスティフネスの差分誤差が大きいため、 n の大きい場合に定性的に同様の結果が得られるは自明では無い。本節では、原論文で厳密数え上げを行った最長ステップである $n = 20$ の場合についても負のエネルギー弾性が現れることを図 5 (文献 [3] の図 1) を用いて説明し、実験で得られた結果を定性的に説明できることを説明する。

図 5a は文献 [1, 16] のデータを用いて作成したせん断弾性率 G の温度依存性およびそこから求めた温度 $T^* = 293$ K 前後のエネルギー弾性の温度変化 G_U と

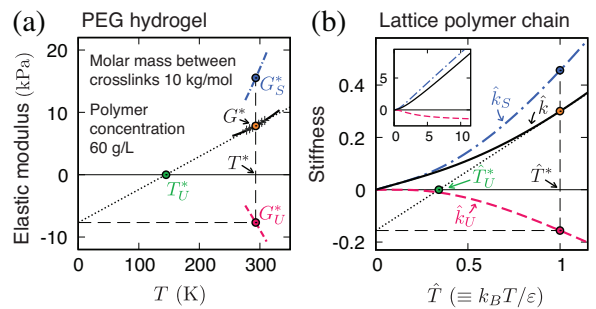


図 5: (a) 実験で得られた弾性率の温度変化と (b) $n = 20$ の場合の格子ポリマー鎖について得られたスティフネスの温度変化の比較。文献 [3] の Fig. 1 を CC BY 4.0 の下で転載。

¹⁴本節で説明したエネルギー寄与とエントロピー寄与への分解については、文献 [4] の 2.2 節または文献 [5] の 3 節も参照してほしい。

¹⁵式 34 には \hat{T} による微分が含まれているが、式 26 は \hat{T} の初等関数のみで表されているので、(計算は面倒だが) 実行可能である。計算が面倒な読者には数式処理ソフトの使用を勧める。

エントロピー弾性の温度変化 G_S を示している. 図 5b は $(n, r) = (20, 10a)$ で $\varepsilon > 0$ の相互作用自己回避ウォークのスティフネス $\hat{k}_{20}(10a, \hat{T})$, エネルギー弾性 $\hat{k}_{20}^U(10a, \hat{T})$ およびエントロピー弾性 $\hat{k}_{20}^S(10a, \hat{T})$ である. この実験データから, 相互作用自己回避ウォークで得られた 1 本のポリマー鎖の弾性であるスティフネスがマクロなゲルのせん断弾性率の温度依存性を定性的に説明できていることがわかる. 負のエネルギー弾性が負になることだけでなく, 負のエネルギー弾性が温度の関数として上に凸になっていることも説明できている.

4.4 節の最後で示した通り, 負のエネルギー弾性にはポリマーセグメントと溶媒分子の相対的に大きい引力相互作用が必要であることが示された. この結果は, ゲルの負のエネルギー弾性がポリマー鎖と溶媒分子の引力相互作用に由来することを示している. 格子ポリマー鎖には化学的な詳細が含まれていないため, 負のエネルギー弾性が一部のゲルに限られた性質ではなく, 私たちの生活を取り巻くゲルが持つ普遍的な性質であることを示唆している.

5 終わりに

本稿では我々の原著論文 [3] の内容について, 数理モデルの定義や物理量の計算を $n = 6$ と $n = 20$ の例を示して, 読者が厳密数え上げの結果さえあれば結果を再現できるように意識して記した. 論文 [3] の補助資料として, $n = 20$ までの $W_{n,m}(r)$ の数表が載せてあるので, ぜひ参照して頂きたい.

論文 [3] には本稿で説明しきれなかった内容が含まれている. 例えば, 連続極限 ($n \rightarrow \infty, a \rightarrow 0$) でも, $\varepsilon \propto n$ とスケールさせると負のエネルギー弾性が現れることが $r \simeq na$ の場合について示されている. この結果は, 観察された負のエネルギー弾性が有限離散系特有の性質でないことを示している.

謝辞

本研究は, JPSP 科研費 JP22K13973, JP19K14672, JP22H01187 の助成を受けた.

参考文献

- [1] Y. Yoshikawa, N. Sakumichi, U. Chung, and T. Sakai, *Phys. Rev. X* **11**, 011045 (2021).
- [2] 吉川祐紀, 作道直幸, 酒井崇匡, ゲルのやわらかさを決める 『負のエネルギー弾性』を発見! —100 年近く信じられた定説を覆す, 化学 **76(7)**, pp. 30–34 (化学同人, 2021).
- [3] N. C. Shirai and N. Sakumichi, “Solvent-Induced Negative Energetic Elasticity in a Lattice Polymer Chain”, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 148101 (2023), DOI: 10.1103/PhysRevLett.130.148101 (Fig. 1 を本稿の図 6 として CC BY 4.0 の下で転載).
- [4] 作道直幸, 高分子ゲルの熱力学, 物性若手夏の学校テキスト **1**, 66–80 (2023).
- [5] N. Sakumichi and T. Sakai, “Rubber-like Elasticity” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons Inc. (2023).
- [6] R. L. Anthony, R. H. Caston, and E. Guth, *J. Phys. Chem.* **46**, 826 (1942).
- [7] J. E. Mark, *J. Polym. Sci.* **11**, 135 (1976).
- [8] T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, and U. Chung, *Macromolecules* **41**, 5379–5384 (2008).
- [9] Y. Akagi, J. P. Gong, U. Chung, and T. Sakai, *Macromolecules* **46**, 1035–1040 (2013).
- [10] K. Nishi, K. Fujii, U. Chung, M. Shibayama, and T. Sakai, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 267801 (2017).
- [11] Y. Yoshikawa, N. Sakumichi, U. Chung, and T. Sakai, *Soft Matter* **15**, 5017–5025 (2019).
- [12] N. Sakumichi, Y. Yoshikawa, and T. Sakai, *Polym. J.* **53**, 1293 (2021).
- [13] 土井正男, 小貫明, 高分子物理・相転移ダイナミクス, 岩波書店 (1992).
- [14] 白井伸宙, 数理解析研究所講究録 **1848**, 108 (2013).
- [15] W. J. Orr, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 12 (1947).
- [16] T. Fujiyabu, T. Sakai, R. Kudo, Y. Yoshikawa, T. Katashima, U. Chung, and N. Sakumichi, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 237801 (2021).