

## 量子的多体系の低温での性質の研究

The low-temperature properties of systems of many degrees of freedom

代表研究者 金沢大学理学部物理学科助手 高須昌子  
Assist., Dept. of Phys., Fac. of Sci., Kanazawa Univ.  
Masako TAKASU

We studied the equilibrium properties of a model of two-dimensional charged polymer with screening by Monte Carlo simulations. Various techniques, two-lattice method, for example, were discussed. It is found that the local conformation of the polymer is different according to the range of interaction between the ions. The scaling relation of the gyration ratio of the neutral polymer is recovered for the charged polymer. The segment analysis was also performed and it is found that the end effect are significant in determining the average local properties of the finite size polymer.

### 目 的

量子的多体系の性質をモンテカルロ・シミュレーションで研究するためには、普通、ファイマンの経路積分法あるいは、鈴木・トロツタ公式を用いて、次元が一つ上がった古典系に写像して、その空間での状態を調べる。この時、ある種の量子系では、モンテカルロ・サンプリングは、次元の上がった古典系での、無限に長いリング・ポリマーの運動に対応している。例えば、互いに重ならない、平行なポリマーは、量子系での高温の状態に対応し、互いに絡み合ったポリマーは、量子系の低温の状態に対応する。したがって、いろいろな相互作用を持つポリマーは、量子的な多体系に密接に関連している。

また、新しい機能材料という観点からも、荷電ポリマーは、医学・工学上の応用が考えられ、大変重要である。

以上の立場から、荷電ポリマーの性質に関して、モンテカルロ・シミュレーションを用いて研究を行った。特に、二次元の場合に関して、平衡状態の性質を中心に研究した。

### 経 過

1990年1月頃までは、主に荷電ポリマーの平衡状態の性質に関して研究を行い、1990年2月

以降は分子動力学法も用いて、動的性質に関して計算を行っている。

1989年夏に、フランスのバリ大学で、やはり荷電ポリマーを研究しているJ. M. Victor氏を訪問し、討論した。また、フランスでの夏の学校をはじめ、東京工芸大学や京都大学基礎物理研究所など、いくつかの場所でセミナーを行い、多くの方々の意見をいただくことができた。

なお、本研究は、大学院生の高島淳氏（現在アイテック勤務）、長谷川忠氏、金沢大学理学部の樋渡保秋教授との共同研究である。

### 成 果

#### 1) モデルの説明

ポリマーとは、モノマーと呼ばれる要素が多数つながってできた分子である。ポリマーにはいろいろな種類があるが、ここでは、簡単のため、分岐点を持たない、1本のポリマーを考える。それぞれのモノマーは、 $-q$ の電荷を持ち、対イオンが $+q$ の電荷を持つとする。固体状態では、対イオンはそれぞれモノマーに結合しているが、水中では解離し、対イオンは動きまわる。

モノマーと対イオンの間にはクローン引力が働き、モノマー同士、対イオン同士にはクーロン反発力が働く。この相互作用のため、低温では、対

イオンはモノマーに近付き、一種の凝結が起こり、ポリマーの構造に変化が起こることが期待される。

このような荷電ポリマーの性質を調べるため、2次元の簡単な場合に限って、シミュレーションを行う。

### 2) シミュレーションの方法

モノマーと対イオンを正方格子の格子点上にのせる。モノマーと対イオンの間には、次のような相互作用が働くとする。

$$v_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r=0 \\ -q_i q_j C \ln(r/l) & 0 < r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

第一式は排除体積効果であり、第二式はしゃへい長  $r_c$  のクーロン相互作用である。

ポリマー鎖のシミュレーションは、原子のシミュレーションと異なり、モノマーが隣のモノマーと結合しているため、ポリマー鎖が動きにくいという問題がある。このような鎖状の分子を動かすには slithering snake の方法が有効である。私達は、Victor らの単一格子の方法を改良し、モノマーと対イオンを別々の格子上を動かすという、二重格子の方法を導入した。この方法を用いると、モノマーと対イオンは独立に動かすことができ、アルゴリズムが簡単になる。また、モノマーが対イオンに囲まれていても、動くことができる。さらに、二重格子の方法だと、モノマーのより近くまで、対イオンが近付くことができる。我々は単一格子を用いた場合と二重格子の場合に refresh time cycle  $T_r$  を測定し、二重格子にした場合  $T_r$  が短くなることを確認した。

### 3) 回転半径と局所的パラメーター

以上説明したような系の統計力学的な性質を研究した。高温では、対イオンは媒質中にランダムに分布しているが、低温になると、ポリマーのまわりに集まってくる。その結果、ポリマーの大きさや形状が影響を受ける。

ポリマーの大きさは、次の回転半径で表される。

$$R_G^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum \sum \langle |r_i - r_j|^2 \rangle \quad (1)$$

ただし  $r_i$  は  $i$  番目のモノマーの座標であり、和はすべてのモノマーについてとる。回転半径  $R_G$  の温度変化を測定すると、ある温度において  $R_G$  はピークを持ち、空間的に広がった状態になっている。低温で、 $R_G$  は急激に減少し、ポリマーが縮んでいることがわかる。

電荷のない中性ポリマーについては、回転半径は次のスケールリング則に従うことが知られている。

$$R_G \sim N^\nu \quad (2)$$

ただし、 $N$  はポリマー長である。 $\nu$  はフローリー指数と呼ばれ、系の次元とモデルに依存する。2次元中性ポリマーでは、 $\nu=0.75$  である。荷電ポリマーの場合に  $\nu$  を求めると、高温では、 $\nu$  の値は中性ポリマーの値 0.75 に一致している。低温では、0.75 からのずれがみられ、これは、ポリマーの長さが有限である影響がきいてくるためと考えられる。

回転半径については、しゃへい長  $r_c$  の影響はあまり見られなかったが、次のような曲がり具合を表す量  $S$  は  $r_c$  に依存する。

$$S = \left\langle \frac{1}{K-1} \sum_{i=1}^{K-1} S_i \right\rangle \quad (3)$$

ただし、 $S_i$  は変曲点間の距離であり、 $K$  は変曲点の数である。 $S$  の温度依存性を測定すると、 $r_c=1$  の場合、 $S$  の  $N$  依存性は小さく、低温で  $S$  が減少する傾向が見られる。一方、 $r_c=2$  では、 $S$  はある温度でピークを持ち、それより低温では小さくなる。

$S$  はポリマー鎖の硬さを表す量であり、 $S$  が小さい鎖は柔らかく、 $S$  が大きい鎖は硬い。 $T^* < 1$  で、 $r_c=2$  の鎖は、 $R_G$  が小さく、 $S$  が大きくなる。つまり、全体としては、ポリマーは小さくなり、局所的には、硬くなり、折れ曲がりが少なくなっている。

### 4) セグメント解析

鎖状の分子は、端と中央付近では、性質が異なることが予想される。私達は、ポリマー鎖を、長さ 8 のセグメントに分割し、それぞれについて、前述の局所的なパラメーター  $S$  と、persistence length  $L_p$  を測定した。 $L_p$  は、ここでは、角から

角までの距離の平均である。低温で、端のセグメントの  $L_p$  が減少し、曲がりが多くなっていることがわかった。この傾向は  $r_c=1, 2$  に共通である。一方、 $S$  に関しては、 $r_c=2$  の場合、端のセグメントでも、低温で減少しており、変曲点数が減っていることがわかる。つまり、端での回転角が大きくなっている。これは、対イオンが鎖の端を取り囲むためと考えられる。

回転角  $\theta$  は、中性ポリマーの場合、 $N \rightarrow \infty$  で、次のスケーリング則に従うことが、Duplantier らによって証明されている。

$$\theta \sim (\ln N)^{1/2} \quad (4)$$

我々は、有限長の中性ポリマーについて、このスケーリング則が成立するかどうかを調べた。 $\theta^2$  と  $\ln N$  は、原点からは少しずれるが、ほぼ傾き 1 の直線になることがわかる。また、分布をみると、(4) 式よりも分散が小さいガウス分布になる。荷電ポリマーについても、同様の解析を行ったが、この場合は、ばらつきが大きい。

また、前述のセグメント解析を  $\theta^2$  についても行うと、内部のセグメントに関しては、温度依存性が少ないが、端のセグメントで、低温で特に回転が多くなっていることがわかる。

#### 5) まとめ

以上、二重格子上的の 1 本のポリマー鎖と対イオンのモンテカルロ・シミュレーションを行った。このモデルは、希薄な電解質溶液で、塩が存在するために、相互作用が短い距離でしゃへいされているような場合に対応している。我々の興味は、対イオンの存在による、ポリマー鎖の配位にあっ

た。 $r_c=1$  の場合、回転長  $R_G$  と局所パラメーター  $S$  は、高温では、ほぼ一定である。温度が下がるにつれて、対イオンの凝縮の結果、 $R_G$  や  $S$  は小さくなる。一方、 $r_c=2$  の場合、低温で  $R_G$  は小さくなるが、 $S$  は大きくなり、全体としては縮んでいるが、局所的には硬くなっている。

また、対イオンの凝縮は、セグメントの位置によって様相が異なる。内部のセグメントにおいては、対イオンが近付くと、その部分で、ポリマーは曲がりやすくなるが、対イオンを囲むことはない。一方、端のセグメントは、対イオンを取り囲む構造をとる。

#### 今後の問題と発展

以上のモンテカルロ・シミュレーションで、二重格子の方法は有用であった。しかし、slithering snake method を使う限り、低温で長い鎖の場合に、シミュレーションの効率が悪くなる。この点で改良が必要である。

本研究では、簡単のため、二次元系のみ扱ったが、より現実的な、3次元で相互作用の範囲が広い場合に拡張する必要がある。

#### 発表論文

- M. Takasu, J. Takashima and Y. Hiwatari: A Two-dimensional Polymer Chain with Short-range Interactions, In "Strongly Coupled Plasma Physics," ed. by S. Ichimaru, Elsevier Science Publishers, 1990, pp. 679-682.
- J. Takashima, M. Takasu and Y. Hiwatari: Equilibrium Properties of a Charged Polymer Chain with Short-range Interactions: Two-dimensional Monte Carlo Studies, to be published in *Molecular Simulation*.