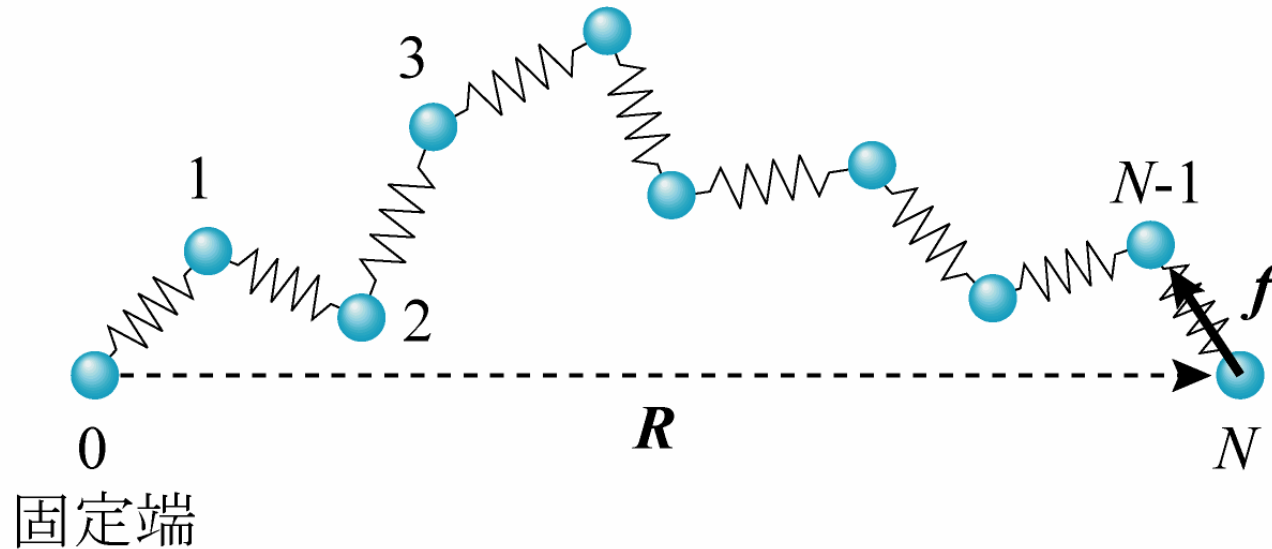


高分子末端にかかる力

- ・高分子の末端間距離を R に保つには末端に力を加える必要がある.



- ・シミュレーションで高分子の末端にかかる力を計算する.

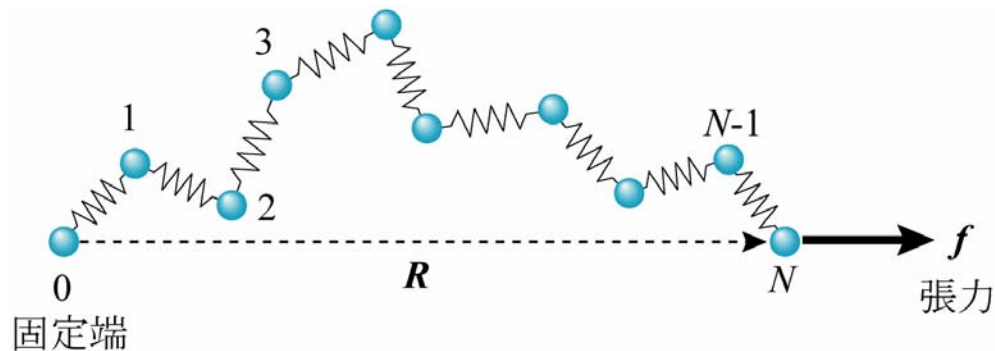
高分子鎖の分配関数

$$Z(\mathbf{R}, T) = \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})}$$

$$\text{条件: } \sum_{i=1}^n l_i = R$$

ポテンシャル

$$U = U_{\text{bond}}(l) + U_{\text{bend}}(\theta) + U_{\text{torsion}}(\phi) + U_{\text{non-bond}}(r_{ij})$$



高分子鎖の自由エネルギー

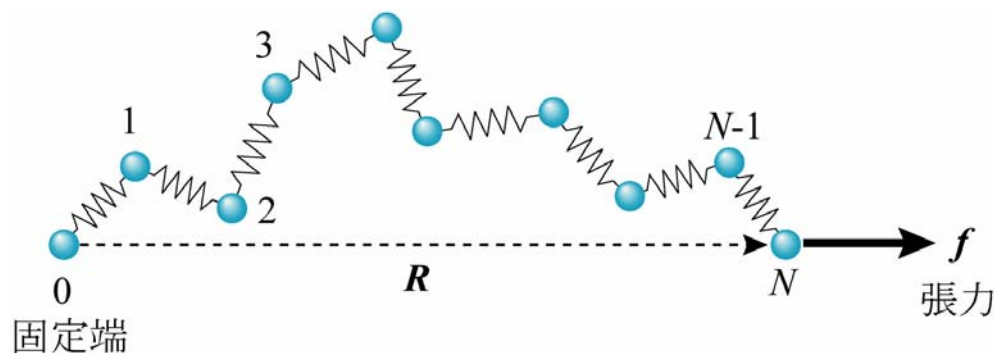
ヘルムホルツの自由エネルギー: $F(\mathbf{R}, T) = -k_B T \ln Z(\mathbf{R}, T)$

熱力学の関係式: $dF = -SdT + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{R}$

ラプラス変換: $Q(\mathbf{f}, T) \equiv \int Z(\mathbf{R}, T) e^{\beta \mathbf{f} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{R}$

ギブス自由エネルギー: $G(\mathbf{f}, T) = -k_B T \ln Q(\mathbf{f}, T)$

$$dG = -SdT - \mathbf{R} \cdot d\mathbf{f}$$



気体の統計力学

$$V \Leftrightarrow \mathbf{R}$$

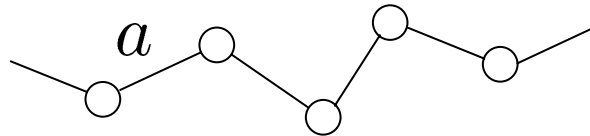
$$p \Leftrightarrow -\mathbf{f}$$

理想鎖の場合

$$Z_0(\mathbf{R}, T) = \int \cdots \int \prod_{i=1}^N \tau(\mathbf{l}_i) d\mathbf{l}_1 d\mathbf{l}_2 \cdots d\mathbf{l}_N$$

$$G_0(\mathbf{f}, T) = -Nk_B T \ln \left[\int \tau(\mathbf{l}) e^{\beta \mathbf{f} \cdot \mathbf{l}} d\mathbf{l} \right]$$

ランダムフライトモデル



$$\text{連結関数: } \tau(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_{i-1}) = \frac{1}{4\pi a^2} \delta(l_i - a) \quad \mathbf{l}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}$$

$$G_0(\mathbf{f}, T) = -Nk_B T \ln \left[\frac{\sinh \beta f a}{\beta f a} \right]$$

張力と伸長の関係

$$R = - \left(\frac{\partial G}{\partial f} \right)_T$$

ランダムフライトモデル

$$\frac{R}{Na} = L(\beta fa)$$

$$\beta fa = L^{-1} \left(\frac{R}{Na} \right)$$

ランジュバン関数: $L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \simeq \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3$

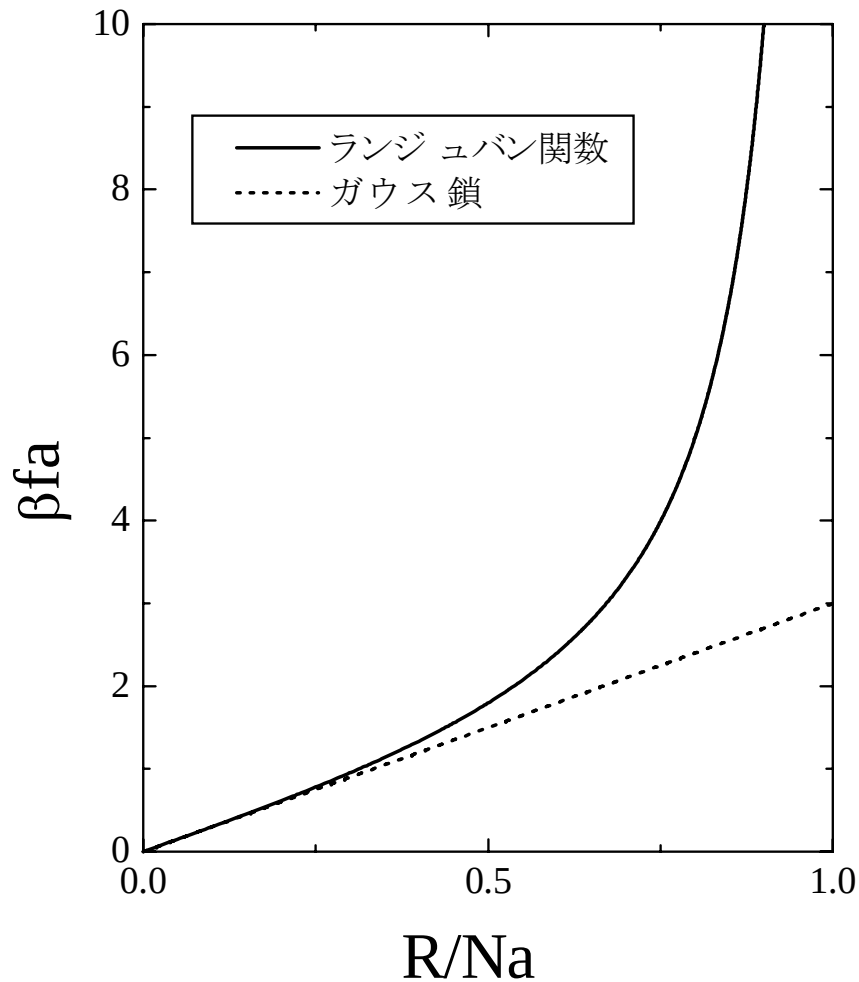
逆ランジュバン関数: $L^{-1}(x) \simeq 3x + \frac{9}{5}x^3$

微小伸長: $\beta fa \simeq 3 \frac{R}{Na} \Rightarrow$

フックの法則: $f \simeq \boxed{\frac{3k_B T}{Na^2}} R$

バネ定数

張力と伸長の関係



ランダムフライト鎖:

$$\beta fa = L^{-1} \left(\frac{R}{Na} \right)$$

ガウス鎖: $\beta fa \simeq 3 \frac{R}{Na}$

高分子末端にかかる力の計算

・ボンドのポテンシャルエネルギー

$$U_{\text{bond}} = -\frac{1}{2}k_b (l_{\text{max}} - a)^2 \ln \left[1 - \left(\frac{l_i - a}{l_{\text{max}} - a} \right)^2 \right]$$

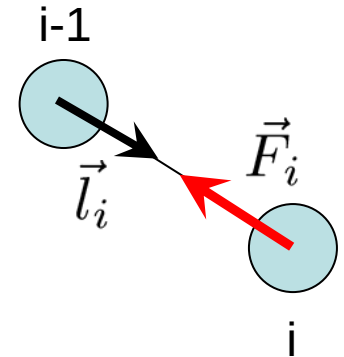
$$l_i = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}| = [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})]^{1/2}$$

・ビーズ*i*にボンド*i*からかかる力

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U_{\text{bond}}}{\partial \vec{r}_i} = -\frac{\partial U_{\text{bond}}}{\partial l_i} \frac{\partial l_i}{\partial \vec{r}_i}$$

$$\frac{\partial U_{\text{bond}}}{\partial l_i} = \frac{k_b}{\left[1 - \left(\frac{l_i - a}{l_{\text{max}} - a} \right)^2 \right]} (l_i - a)$$

$$\frac{\partial l_i}{\partial \vec{r}_i} = \frac{\vec{l}_i}{|l_i|}$$



高分子末端にかかる力の計算

- ・ $i=N$ とすれば末端のビーズにかかる力になる.

$$\vec{f} = \vec{F}_N$$

- ・シミュレーションでは, x , y , z 方向別に力を求めて, 平均する.

