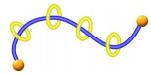
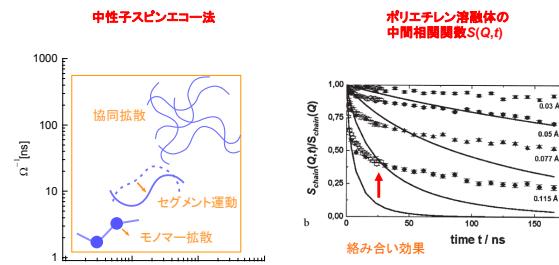


## ポリロタキサンの構造とダイナミクス



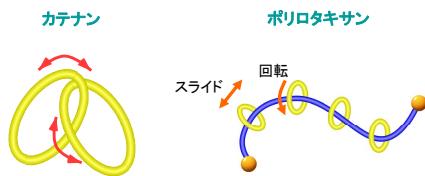
東大新領域 ○ 真弓 皓一、横山 英明、伊藤 耕三  
東大物性研 遠藤 仁、柴山 充弘  
NIST・インディアナ大 長尾 道弘

## 高分子ダイナミクスと中性子スピンエコー

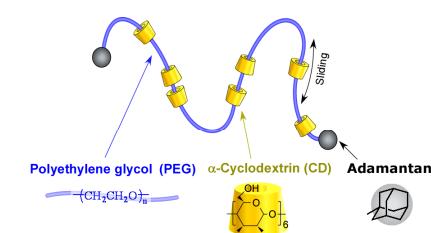


D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe, and J. Colmenero, *Adv. Polym. Sci.*, 174, 1 (2005)

## トポロジカル超分子

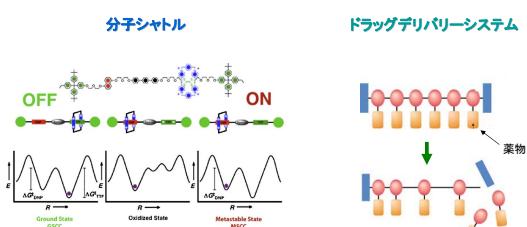


### 分子内運動自由度



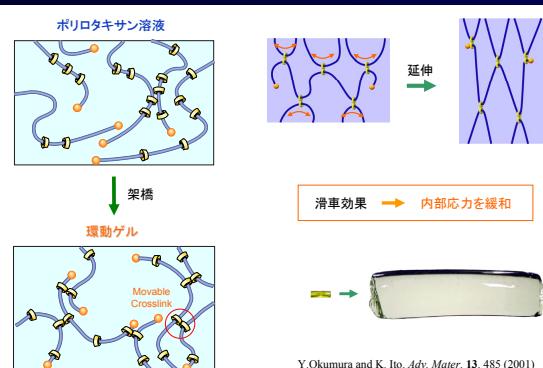
A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* 356, 325 (1992)

## ポリロタキサンの応用 ①



J. F. Stoddart and H. M. Colquhoun, *Tetrahedron*, **64**, 8231 (2008)  
T. Ooya and N. Yui, *J. Controlled Release*, **58**, 251 (1999)

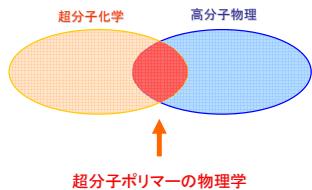
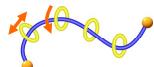
## ポリロタキサンの応用 ②



Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.* **13**, 485 (2001)

## 超分子ポリマーの物理学

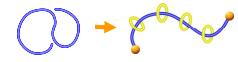
超分子ポリマーの基礎物性(分子形態、分子ダイナミクス)の研究例は少ない



## 目的

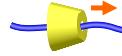
### ① ポリロタキサンの静的構造

鎖上におけるCDの分布  
軸分子の剛直性



### ② ポリロタキサンの分子ダイナミクス

スライディング挙動の検証



### 中性子散乱

① nm·nsの時空間分解能 (CDの直径 1nm)

② 重水素化による散乱コントラストの調整

→ CD、軸分子の情報を分離

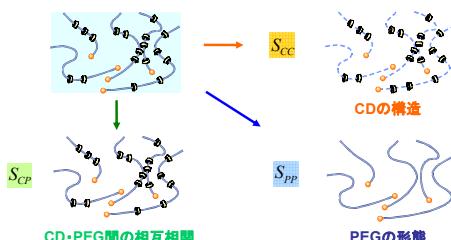


## ポリロタキサンの静的構造

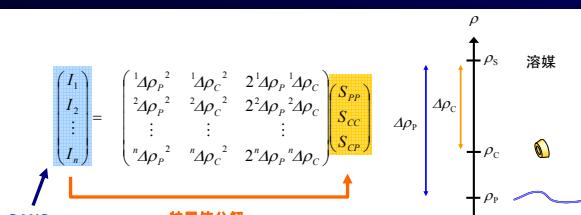
## ポリロタキサンの部分散乱関数

$$I(Q) = (\rho_c - \rho_s)^2 S_{CC}(Q) + (\rho_p - \rho_s)^2 S_{PP}(Q) + 2(\rho_c - \rho_s)(\rho_p - \rho_s) S_{CP}(Q)$$

$\rho_j$  : Scattering length density       $S_j$  : Partial scattering function  
C: CD, P: PEG, S: Solvent (DMSO-d<sub>6</sub>)



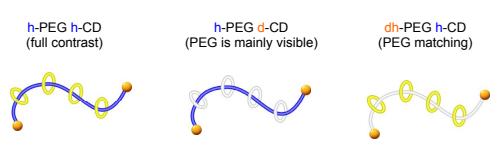
## コントラスト変調中性子小角散乱法(CV-SANS)



CV-SANS → 部分散乱関数  $S_{ij}$

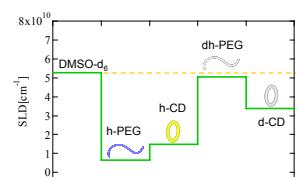
各要素の構造 ( $i=j$ )  
要素間の相関 ( $i \neq j$ )

## 試料

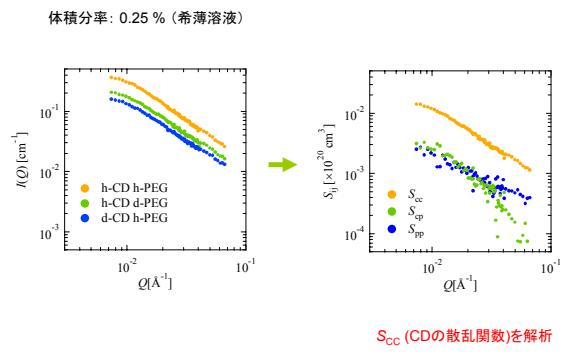


PEG分子量 : 20,000  
CD包接率 : 30 %

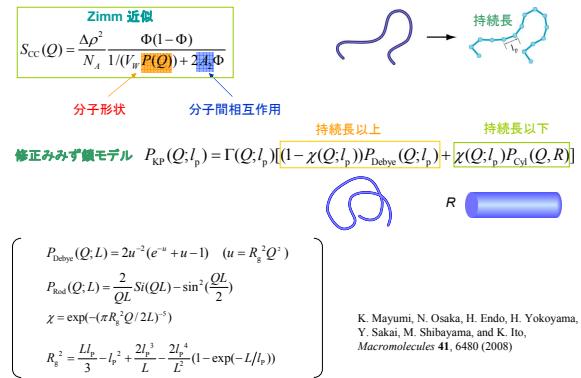
溶媒: DMSO-d<sub>6</sub>



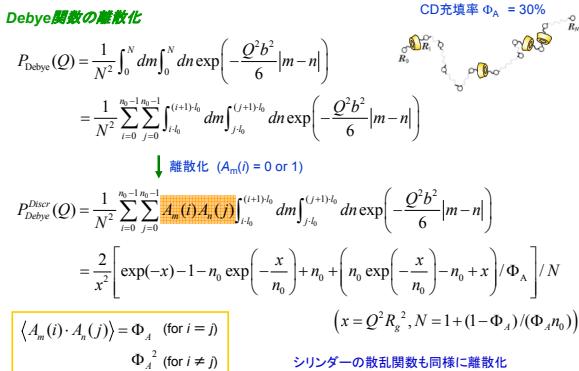
## 部分散乱関数



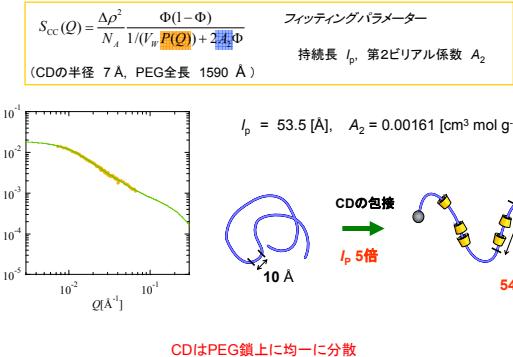
## Zimm近似



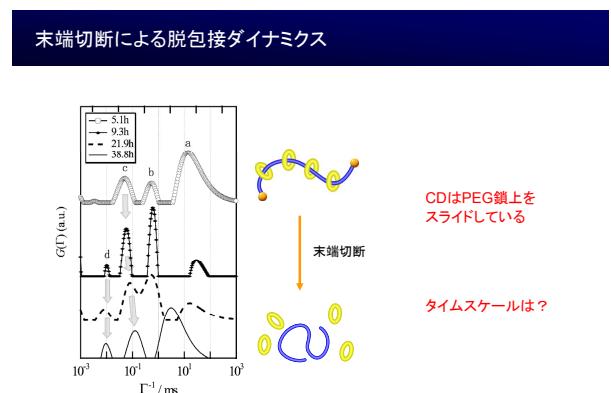
## 形状因子の離散化



## 解析結果



## ポリロタキサンの分子ダイナミクス



## 中性子スピンエコー装置



iNSE

東大物理研

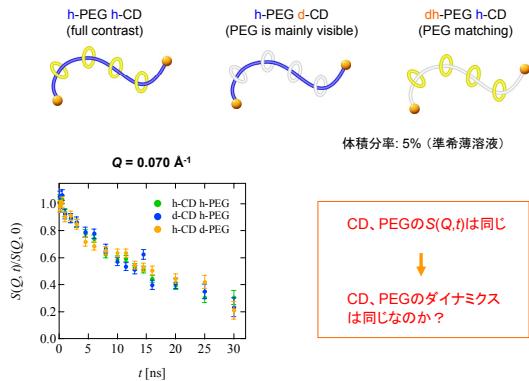


J-NSE

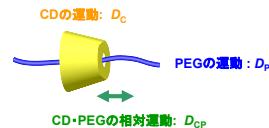
Jülich Center for Neutron Science



## ポリロタキサンの中間相散乱関数



## コントラスト変調中性子スピンエコー法(CV-NSE)



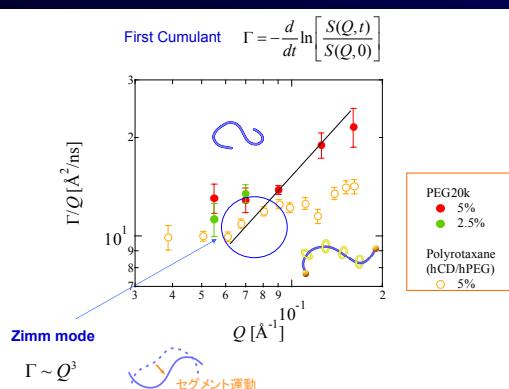
### Contrast Variation NSE

$$\frac{S(Q,t)}{S(Q,0)} = \Delta\rho_c^2 S_{CC}(Q,t) + \Delta\rho_p^2 S_{PP}(Q,t) + 2\Delta\rho_c\Delta\rho_p S_{CP}(Q,t)$$

$$= \frac{S_{CC}(Q,0)}{S(Q,0)} \frac{S_{CC}(Q,t)}{S_{CC}(Q,0)} + \frac{S_{PP}(Q,0)}{S(Q,0)} \frac{S_{PP}(Q,t)}{S_{PP}(Q,0)} + \frac{S_{CP}(Q,0)}{S(Q,0)} \frac{S_{CP}(Q,t)}{S_{CP}(Q,0)}$$

CV-SANS

## First Cumulant



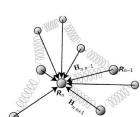
## CDのダイナミクスの特徴

### Zimm model

**Rouse model**

$$S(Q,t) = \frac{1}{N} \exp(-Q^2 D_g t) \times \sum_n \sum_m \exp\left(-\frac{1}{6}|n-m|Q^2 b^2\right) \times \exp\left[-\frac{2}{3} \frac{Q^2 Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{p\pi m}{N}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_R}\right)\right)\right]$$

流体力学的相互作用



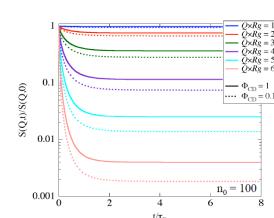
### $S_{CC}(Q,t)$ の特徴

- ① CDは離散的に分散
- ② 主鎖上におけるスライド

## 離散化の効果

### 離散化 Rouse model

$$S(Q,t) = \frac{1}{n_0} \exp(-Q^2 D_g t) \times \sum_{i=1}^{n_0} \sum_{j=1}^{n_0} A_m(i) A_r(j) \exp\left(-\frac{Q^2 Nb^2}{6n_0}|i-j|\right) \times \exp\left[-\frac{2}{3} \frac{Q^2 Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos\left(\frac{p\pi i}{n_0}\right) \cos\left(\frac{p\pi j}{n_0}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_R}\right)\right)\right]$$



## 結論

### SANS

ポリロタキサン希薄溶液の散乱関数からコントラスト変調法によって部分散乱関数を求めた

$S_{CC}(Q)$ を離散化Worm-like chain modelによって解析したところ、ポリロタキサンの持続長 $\eta_p$ は54 Åであり、PEGの約5倍であることが分かった

### NSE

コントラスト変調法をNSEに適用して、ポリロタキサン溶液の中間相關関数を $S_{CC}(Q,t)$ 、 $S_{PP}(Q,t)$ 、 $S_{CP}(Q,t)$ に分解したところ、全て一致した

$S_{CC}(Q,t)$ に関しては、CDの離散化とスライドの効果を考慮する必要があり、慎重に取り扱わなければならない