

ゲルのブラウン運動 I — ブラウン運動の基礎 —

理論高分子科学研究所 (ITPS) 田中文彦

内容要約： ゲルのブラウン運動は、架橋点のブラウン運動と部分鎖のブラウン運動に分けて考えることができる。架橋点はそこに結合している部分鎖の張力の影響下で熱運動し、部分鎖は両末端の架橋点の平均位置の移動（ゲルの変形と流動）の制限下に運動するので、両者は互いに複雑に影響し合っている。そのトータルな結果として、ゲルに特徴的な粘弾性の発現や光散乱強度が観測されるのである。本講 Part I（ブラウン運動の基礎）では、これらの解析に必要なブラウン運動の基礎的概念と性質についてまとめ、次講 Part II（高分子鎖のブラウン運動）において Rouse モデルに基づいた鎖のブラウン運動を、さらに次々項 Part III（高分子ネットワークのブラウン運動）において架橋点と鎖のブラウン運動の相関について解説する。特に、剪断流下における Rouse 鎖のブラウン運動に関する厳密解を詳述し、これをもとに高分子溶液やゲルの動的散乱と粘弾性についてできるだけ厳密な解析を行う。モデルを理想化することにより取り入れることの出来なかった効果は、モデルに微小な修正を加えて行くことにより改良する。複雑な現象の最も重要な一断面を切り取り拡大する「本質移転」的手法に基づくものである。

1 はじめに

ゲルの架橋点はネットワーク上の分岐点、部分鎖は架橋点を連結する高分子鎖であるので、まず両者を分離し、微小粒子（点）のブラウン運動と鎖のブラウン運動をランジバン方程式を基礎にして個別に調べる。本講では粒子は球形とし、並進自由度のみに注目して剛体としての回転ブラウン運動は取り上げない。また、次講以下でこのような微小粒子がバネで線状に結合した鎖を考えるのであるが、ここではまず2量体、すなわち調和振動子の剪断流下でのブラウン運動を厳密に調べることにし、その結果を高分子鎖の基準座標に適用することで、最短コースで鎖の粘弾性・光散乱への寄与を調べる方針とする。

2 球形コロイド粒子のランジバン方程式

液体中に浮遊する質量 m の微粒子を考える。微粒子はまわりの液体分子の衝突によって不規則な力を受け、無秩序なブラウン運動をする。本節では、このような不規則なブラウン運動を記述する運動方程式について考察する [1, 2, 3].

時刻 t における粒子の速度ベクトルを $\mathbf{u}(t)$ とすると、運動方程式は

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\zeta \mathbf{u} + \mathbf{R}(t) \quad (1)$$

のような形に書けるだろう。ここで右辺の第1項は、

液体が粒子におよぼす粘性抵抗力で、速度に比例して逆向きに作用する。比例係数 ζ は抵抗係数である。粒子が半径 a の球の場合には、抵抗係数はストークスの法則 $\zeta = 6\pi\eta_0 a$ で与えられる。 η_0 は媒質の粘度である。

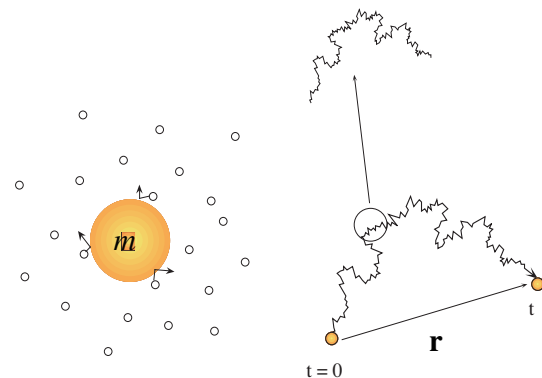


Fig.1 コロイド粒子のブラウン運動と拡散。媒質の熱運動により、粒子は絶えず微小でたらめな力を受け、ランダムな運動をする。粒子の軌跡は自己相似形になり、変位の2乗平均は時間に比例するようになる。

右辺の第2項は、熱運動により液体分子がたえず粒子に衝突することから生じる力で、全くでたらめに働くので、どちらに向くというような特定の方向がない。したがって、平均的には任意の時刻で

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (2)$$

が成立するはずである。 $\mathbf{R}(t)$ は、時々刻々確率的に変化する変数なので、**確率変数**とよばれる。つまり、時間の関数として一意的に決まった値をとる変数ではなく、ある値をとる確率が定まっているだけの変数なのである。とくに、時間の関数としての確率変数は**確率過程**とよばれる。運動方程式 (1) は、力 $\mathbf{R}(t)$ の確率分布が既知であるときに、粒子の速度 \mathbf{u} の確率分布を求める方程式であると解釈する。

このように、未知変数の確率分布を求める微分方程式は、**確率微分方程式**とよばれている。とくに粒子のブラウン運動を記述する確率微分方程式 (1) は、その提案者ランジバンの名にちなんで、**ランジバン方程式**とよばれる [4]。

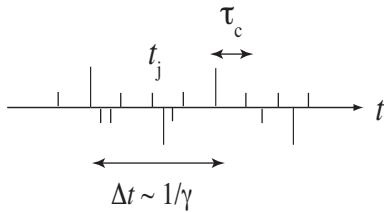


Fig.2 溶媒分子がコロイド粒子に及ぼす力。時間間隔が溶媒分子の衝突時間 τ_c 程度の方向も大きさもランダムなパルスのな力と推定される。

力 $\mathbf{R}(t)$ の確率分布関数は、どのような性質をもつだろうか。簡単のために式 (1) を 1 次元に射影した方程式

$$\frac{du}{dt} = -\gamma u + f(t) \quad (3)$$

を考えよう。ここで $\gamma \equiv \zeta/m$, $f(t) \equiv R(t)/m$ である。ランダムな力 $f(t)$ は、衝突のたびに加わる微小な力の和で与えられる。時刻 t から $t + \Delta t$ までの微小時間 Δt の間には、図 2 に示すように粒子は非常に多くの微小でランダムなパルスの力 f_j を受けているので、区間 Δt が溶媒分子の衝突時間 τ_c より十分に長ければ、力 $f(t)$ は多くのパルスの和

$$f(t)\Delta t = \sum_{j \in \Delta t} f_j$$

となり、確率論における中心極限定理*1により、その確率分布はガウス分布となるであろう。このように、ガウス分布に従う確率過程を**ガウス過程**という。ガウス過程は平均値が

$$\langle f(t) \rangle = 0 \quad (4)$$

*1 多くの確率変数の和は、変数の数の増加とともにガウス分布に近づくという定理。

で、2 時刻における時間相関関数が

$$\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = B\delta(t_1 - t_2) \quad (5)$$

で完全に特徴づけられる。相関の強さを表す定数 B をランダム力 $f(t)$ の**パワースペクトル**とよぶ。ここで時間相関関数では $\delta(t_1 - t_2)$ と書かれているが、これはランダムなパルス力の時間間隔がマイクロな衝突時間 τ_c くらいであることを考慮して、図 3 に示すような減衰関数 $(1/2\tau_c) \exp(-|t_1 - t_2|/\tau_c)$ において観測精度が τ_c より十分に粗いものとし、 $\tau_c \rightarrow 0$ の極限で近似したものである。強度 B は、式 (5) から力の相関関数の積分

$$B = \int_{-\infty}^{\infty} \langle f(t_0)f(t_0+t) \rangle dt \quad (6)$$

により求められる。力 $f(t)$ は平均が 0、2 乗平均が (5) のガウス分布であるから、その分布関数は規格化定数を省略すると

$$P_0[f] \simeq \exp \left[-\frac{1}{2B} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)^2 dt \right] \quad (7)$$

の形で与えられる。

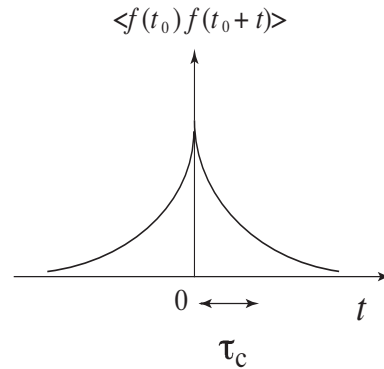


Fig.3 ランジバン方程式に現れるランダム力の時間相関関数。衝突時間 τ_c は観測精度よりも十分に短いものとする。

2.1 位置-速度相関関数

ランダム力の確率分布が既知であるとして、ブラウン粒子の速度相関関数を求めよう。ランジバン方程式 (1) を観測の開始時刻 t_0 から現在の時刻 t まで積分して

$$u(t) = \mu_2(t) + \int_{t_0}^t \phi(t-t')f(t')dt' \quad (8)$$

を得る。右辺の第 1 項

$$\mu_2(t) \equiv u(t_0)e^{-\gamma(t-t_0)} \quad (9)$$

は平均速度，第2項に現れた関数は

$$\phi(t) \equiv e^{-\gamma t} \quad (10)$$

で定義されている．これをもう一度積分すると，ブラウン粒子の位置座標が

$$x(t) = \mu_1(t) + \int_{t_0}^t \psi(t-t')f(t')dt' \quad (11)$$

のような形で得られる．ここで

$$\mu_1(t) = x(t_0) + \frac{u(t_0)}{\gamma}(1 - e^{-\gamma(t-t_0)}) \quad (12)$$

は平均の位置座標，第2項の関数 ψ は

$$\psi(t) \equiv \frac{1}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \quad (13)$$

で定義されている．この関数を使うと位置座標は

$$\mu_1(t) = x(t_0) + u(t_0)\psi(t-t_0) \quad (14)$$

のように簡便に書ける．ランダム力の平均は0なので，

$$\langle u(t) \rangle = \mu_2(t) \quad (15a)$$

$$\langle x(t) \rangle = \mu_1(t) \quad (15b)$$

となり， μ_1, μ_2 は位置と速度の平均値であることがわかる．

十分に永い間放置された系に対しては，初期時刻 t_0 を $t_0 \rightarrow -\infty$ としてよいので

$$u(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t-t')f(t')dt' \quad (16)$$

である．これから直ちに速度の時間平均は

$$\langle u(t) \rangle = 0 \quad (17)$$

また，速度の時間相関は

$$\langle u(t_1)u(t_2) \rangle = \int_{-\infty}^{t_1} d\xi \phi(t_1-\xi) \int_{-\infty}^{t_2} d\eta \phi(t_2-\eta) \langle f(\xi)f(\eta) \rangle \quad (18)$$

であるが，力の相関を $B\delta(\xi-\eta)$ に置換して積分変数を $t_1-\xi \equiv \tau_1$ ， $t_2-\eta \equiv \tau_2$ と置換することにより

$$= B \int_0^{\infty} d\tau_1 \phi(\tau_1) \int_0^{\infty} d\tau_2 \phi(\tau_2) \delta(t_1 - \tau_1 - t_2 + \tau_2)$$

となる．そこで $t_1 > t_2$ と仮定すると，図4に示すような積分となり

$$= B e^{\gamma(t_1+t_2)} \int_{t_2-t_1}^{\infty} d\tau_1 e^{-2\gamma\tau_1} = \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma(t_1-t_2)}$$

となるが， $t_1 < t_2$ の時も同様にして

$$\langle u(t_1)u(t_2) \rangle = \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma(t_2-t_1)}$$

となるので，両者を合わせると，

$$\phi_u(t_1-t_2) \equiv \langle u(t_1)u(t_2) \rangle = \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \quad (19)$$

であることが分かる．つまり，ブラウン粒子の速度相関関数は $\gamma^{-1} = m/\zeta$ の時間の間に消え，相関がなくなるということが分かる．この時間 γ^{-1} はブラウン粒子の緩和時間とよばれる．

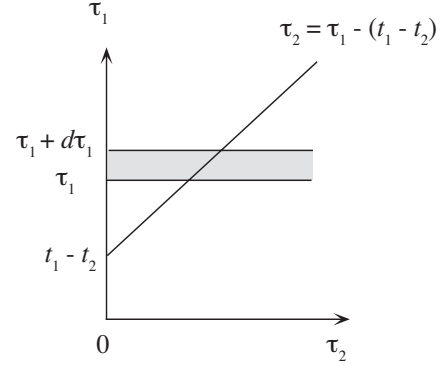


Fig.4 速度相関関数の2重積分を求めるための変数変換図．

2.2 揺動散逸定理

速度相関関数 (19) において $t_1 = t_2$ とおくと，同時刻相関が $\langle u^2 \rangle = B/2\gamma$ で与えられることになるので，エネルギーの等分配則

$$\frac{1}{2}m\langle u^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (20)$$

と比較することにより，パワースペクトル B の値は

$$B = \frac{2\gamma k_B T}{m} = \frac{2\zeta k_B T}{m^2} \quad (21)$$

でなければならないことが分かる．この式はランダム力の相関の強さが，摩擦抵抗によるエネルギー散逸に関係した抵抗係数 γ と結びついていることを示唆している．相関関数を使った形で書きなおすと

$$\gamma = \frac{m}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle f(t_0)f(t_0+t) \rangle dt \quad (22)$$

となる．あるいは，もとのランダム力 $R(t)$ を使うと

$$\zeta = \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle R(t_0)R(t_0+t) \rangle dt \quad (23)$$

となる．

このようにエネルギー散逸と系中の熱揺動力の相関とを結びつける関数式は R.Kubo によって確立され [1]，今日では一般的に揺動散逸定理とよばれている．ここに導出した，抵抗係数をランダムな熱揺動

力の相関関数で表す関係はとくに**第二種の揺動散逸定理**とよばれ、輸送係数を速度の相関関数と結びつける第一種の揺動散逸定理と区別される。相関関数の時間並進対称性を用いると $[0, \infty)$ 区間の積分で

$$\gamma = \frac{m}{k_B T} \int_0^\infty \langle f(0)f(t) \rangle dt \quad (24)$$

と書くこともできる。

2.3 ブラウン粒子の変位と拡散

時間 t の間のブラウン粒子の変位は、速度の積分

$$\Delta x(t) = \int_0^t u(t) dt$$

で与えられるので、変位の2乗平均は

$$\begin{aligned} \langle \Delta x(t)^2 \rangle &= \int_0^t \int_0^t \phi_u(t_1, t_2) dt_1 dt_2 \\ &= \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \end{aligned} \quad (25)$$

となる。2重積分を求めると

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m\gamma^2} (\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}) \quad (26)$$

となる。この結果は**オルンシュタイン-フルス関係式** (OF 関係式と略記) とよばれる [5]。ブラウン粒子の緩和時間より十分に短い時間での観測では $\gamma \ll 1$ であるから

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle \simeq \frac{B}{2\gamma} t^2 = (\bar{u}t)^2 \quad (27)$$

となり、熱平均速度 $\bar{u} = k_B T/m$ を初期速度とする直線運動をするという結果になる。逆に、緩和時間より十分に長い時間での観測では $\gamma \gg 1$ であるから

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle \simeq \frac{B}{\gamma^2} t = \frac{2k_B T}{m\gamma} t \quad (28)$$

のように時間 t に比例する結果になり、Einstein[6] や Perrin[7] により研究された拡散運動となる。拡散定数は $D = k_B T/\zeta$ となり、アインシュタイン関係式のミクロな描像が得られた。このように1粒子の変位に着目して求めた拡散定数は、トレーサ拡散定数 (マーカー拡散定数) とよばれる。Perrin は $\langle x^2 \rangle$ の測定から k_B (従って N_A) を求め、原子の存在を証明した [7, 8]。

3 ブラウン運動の位置-速度分布関数

3.1 ガウス過程としてのブラウン運動

ブラウン粒子の速度 $u(t)$ は平均値が式 (9)、相関が式 (19) のガウス過程であることが分かった。本節

ではフーリエ変換の方法により速度分布関数の具体形を求めよう。時刻 $t = 0$ で速度が $u(0) = u_0$ であるという条件の下で、時刻 t に粒子の速度が値 u をとるような条件付きの速度相関関数は

$$P(u, t|u_0, 0) \equiv \langle \delta(u - u(t)) \rangle \quad (29)$$

で定義される。平均 $\langle \dots \rangle$ はランダム力 $f(t)$ の確率分布に関する平均を意味する。 δ 関数の積分表示式を用いると

$$P(u, t|u_0, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{2\pi} e^{i\xi u} \langle e^{-i\xi u(t)} \rangle \quad (30)$$

と書けるが、ガウス過程では指数関数の平均は、2次までの平均値の指数関数になるから

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{2\pi} \exp \left[i\xi u - i\xi \langle u(t) \rangle - \frac{\xi^2}{2} \langle (\Delta u(t))^2 \rangle \right] \quad (31)$$

となる。ここで前節で得られた結果 $\langle u(t) \rangle = \mu_2(t)$ 、および式 (19) と同様の計算で得られる関係

$$\langle (\Delta u(t))^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (32)$$

を代入し、 ξ の積分を遂行すると

$$\begin{aligned} P(u, t|u_0, 0) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{(1 - e^{-2\gamma t})^{1/2}} \\ &\times \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} \frac{(u - u_0 e^{-\gamma t})^2}{(1 - e^{-2\gamma t})^2} \right] \end{aligned} \quad (33)$$

となる。このような初期条件付きの確率分布関数は、時間 t の間に系が状態 u_0 から u へ遷移する確率を与えるので、ブラウン運動や確率過程の研究で基本的な概念となっている。

位置座標について同様のことを行くと、遷移確率

$$P(x, t|x_0, 0) \equiv \langle \delta(x - x(t)) \rangle \quad (34)$$

は、OF 式 (26) の結果から

$$\begin{aligned} P(x, t|x_0, 0) &= \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m \gamma^2}} (\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}) \\ &\times \exp \left[-\frac{m \gamma^2 (x - x_0)^2}{4k_B T (\gamma t - 1 + e^{-\gamma t})} \right] \end{aligned} \quad (35)$$

となる。

3.2 ブラウン粒子の位置-速度結合分布関数

これまでブラウン粒子の位置と速度に関する確率分布を個別に考察してきたが、両者は式 (11) と (8) により、ランダム力を通じて互いに関係づけられている。そこで本節では両者の結合分布関数

$$P(x, u, t|x_0, u_0, 0) = \langle \delta(x - x(t)) \delta(u - u(t)) \rangle \quad (36)$$

を求めよう。フーリエ変換法を用いると

$$P(x, u, t|x_0, u_0, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{i(px+qu)} \langle e^{-ipx(t)-iqu(t)} \rangle \quad (37)$$

であるが、これに式 (11) と (8) を代入すると

$$P(x, u, t|x_0, u_0, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{i[p(x-\mu_1(t))+q(u-\mu_2(t))]} \times \langle \exp \left\{ -i \int_0^t [p\psi(t-t')f(t') + q\phi(t-t')] f(t') dt' \right\} \rangle \quad (38)$$

となる。平均値は指数関数の肩の 2 乗平均となり、これを計算すると

$$\langle \exp \{ \dots \} \rangle = \exp \left\{ -\frac{B}{4} (a_{1,1}p^2 + 2a_{1,2}pq + a_{2,2}q^2) \right\} \quad (39)$$

となる。\$B\$ はランダム力のパワースペクトル (21) である。ここで簡単のために行列記号を導入した。\$a_{i,j}(t)\$ は位置座標 \$x \equiv x_1\$ と速度 \$u \equiv x_2\$ の時間相関で表される 2 行 2 列の行列 (**相関行列**) の行列要素で、具体的に

$$a_{1,1}(t) \equiv \int_0^{\infty} \psi(t')^2 dt' = \frac{2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}}{2\gamma^3} \quad (40a)$$

$$a_{2,2}(t) \equiv \int_0^{\infty} \phi(t')^2 dt' = \frac{1 - e^{-2\gamma t}}{2\gamma} \quad (40b)$$

$$a_{1,2}(t) = a_{2,1}(t) \equiv \int_0^{\infty} \psi(t')\phi(t') dt' = \frac{(1 - e^{-\gamma t})^2}{2\gamma^2} \quad (40c)$$

となる。この完全な結合分布関数は、導出者にちなんで**チャンドラセカールの解**とよばれている。^{*2}。

さらに \$p, q\$ での積分を行うと、

$$P(x, u, t|x_0, u_0, 0) = C(t) \times \exp \left[-\frac{1}{2B} \sum_{i,j=1}^2 b_{i,j} (x_i - \mu_i(t))(x_j - \mu_j(t)) \right] \quad (41)$$

となる。ここで、行列 \$a_{i,j}\$ の逆行列を \$b_{i,j}\$ とした。定数 (時間のみによる) \$C(t)\$ は規格化定数である。この結果を整理して 3 次元運動に拡張して具体的に記すと

$$P(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t|\mathbf{x}_0, \mathbf{u}_0, 0) = C(t) \times \exp \left[-A(t)(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0 e^{-\gamma t})^2 - B(t)(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0 - \mathbf{v}(t))^2 \right] \quad (42)$$

となる。ここで

$$A(t) \equiv \frac{3k_B T}{2m} \frac{\gamma}{1 - e^{-2\gamma t}} \quad (43a)$$

$$B(t) \equiv \frac{3k_B T}{2m} \frac{\gamma^2}{2[\gamma t - 2 \tanh(\gamma t/2)]} \quad (43b)$$

$$C(t) \equiv [A(t)B(t)/\pi^2]^{1/2} \quad (43c)$$

$$\mathbf{v}(t) \equiv \frac{1}{\gamma} \left[\tanh\left(\frac{\gamma t}{2}\right) \right] (\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) \quad (43d)$$

の記号を使用した。これが自由粒子のブラウン運動に関する完全な解である。結合分布関数を位置座標について積分すると、前項で求めた速度分布関数に帰着し、速度について積分すると位置分布関数に帰着する。

3.3 ブラウン軌道と固い鎖とのアナロジー

ここで少し本論から離れるが、ブラウン粒子の軌道を高分子鎖のコンホメーションに対応させると、曲げの弾性エネルギーを取り入れた固い鎖の末端間分布関数が得られることを注意しておこう。ブラウン運動における時刻 \$t\$ に、片末端から測った鎖の経路長 \$s\$ を対応させ、経路長が \$s\$ である鎖上の点の空間座標を \$\mathbf{r}(s)\$、その接線ベクトルを \$\mathbf{u}(s) = d\mathbf{r}(s)/ds\$ とすると、固い鎖のモデルに移行できる。Kratky-Porod の固い鎖 [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15] は、任意の位置 \$s\$ について \$d\mathbf{u}/ds = 1\$ の条件が付くが、ブラウン軌道モデルではこの条件が少し緩和されて

$$\delta \left(\left(\frac{d\mathbf{u}}{ds} \right)^2 - 1 \right) \rightarrow \delta \left(\int_0^L \left(\frac{d\mathbf{u}(s)}{ds} \right)^2 ds - L \right) \quad (44)$$

となったと考えればよい。

両末端の座標と接線ベクトルが指定された鎖の分布関数は、経路積分

$$W(2, 1; L) \equiv \int_{\mathbf{u}(0)=\mathbf{u}_1}^{\mathbf{u}(L)=\mathbf{u}_2} \mathcal{D}\mathbf{u}(s) \delta \left(\int_0^L \mathbf{u}(s) ds - \mathbf{R} \right) \times \exp \left[-\frac{3}{2l\gamma^2} \int_0^L \left\{ \left(\frac{d\mathbf{u}}{ds} \right)^2 + \gamma^2 u^2 \right\} ds \right] \quad (45)$$

で表せる。(\$L\$ は鎖の前長。)しかし、経路積分を実行するまでもなく、Chandrasekhar の解により

$$W(2, 1; L) = C(L) e^{-a(L)(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1 e^{-\gamma L})^2} \times e^{-b(L)(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{v}(L))^2} \quad (46)$$

^{*2} Chandrasekhar の原著では \$a_{1,1}\$ には関数 \$F\$、\$a_{2,2}\$ には関数 \$G\$、\$a_{1,2}\$ には関数 \$H\$ の記号が用いられている

となることが直ちに分かる。ここで、

$$a(L) \equiv \frac{3}{2\gamma l(1 - e^{-2\gamma L})} \quad (47a)$$

$$b(L) \equiv \frac{3\gamma}{2l[\gamma L - 2 \tanh(\gamma L/2)]} \quad (47b)$$

$$C(L) \equiv [a(L)b(L)/\pi^2]^{3/2} \quad (47c)$$

$$\mathbf{v}(L) \equiv \frac{1}{\gamma} \left[\tanh\left(\frac{\gamma L}{2}\right) \right] (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) \quad (47d)$$

である [16]. これから、 γ^{-1} が鎖の持続長に対応していることが分かる。

3.4 ブラウン粒子による光の散乱

ブラウン粒子に光を照射し、散乱光の干渉現象を測定することにより粒子の運動を解析することを考えよう [17].

今、時刻 t_0 で位置 $\mathbf{x}(t_0)$ にいたブラウン粒子が、 t 時間後の時刻 $t_0 + t$ でベクトル \mathbf{r} だけ変位した位置 $\mathbf{x}(t_0 + t)$ に見出される確率

$$G(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}(t_0 + t) + \mathbf{x}(t_0)) \rangle \quad (48)$$

を考える。これをこの粒子の**時空間相関関数**とよぶ [18, 19].

波長 λ の単色光が、波数ベクトル \mathbf{k}_0 で試料に入射し、ブラウン粒子により時刻 t_0 で座標 $\mathbf{x}(t_0)$ の位置で散乱されるとする。散乱光を入射方向から角度 θ の方向で観測したとき、その波数ベクトルが \mathbf{k} であるとする

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (49)$$

は散乱ベクトルとよばれる (図 5)。散乱ベクトルの絶対値は観測角 θ と関係

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (50)$$

で結ばれている。同様に、時間 t 経過後に同一の粒子から位置座標が $\mathbf{x}(t_0 + t)$ で散乱される光を考えると、観測位置での 2 つの散乱光の位相差は $\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{x}(t)$ となるので、両者の干渉の結果、散乱光の強度 $I(\mathbf{q}, \omega)$ は、相関関数 $G(\mathbf{r}, t)$ を時間と空間座標についてフーリエ変換した関数 $I(\mathbf{q}, \omega)$ に比例する。フーリエ成分は

$$I(\mathbf{q}, t) = \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}(t_0 + t) - \mathbf{x}(t_0))} \rangle = \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{x}(t)} \rangle \quad (51)$$

となるが、前節で粒子の変位 $\Delta \mathbf{x}(t) \equiv \mathbf{x}(t_0 + t) - \mathbf{x}(t_0)$ はガウス分布をすることが分かったので、変位の 2 乗平均に関する OF 式 (26) を用いると

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}, t) &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} [(\Delta x(t))^2 q_x^2 + (\Delta y(t))^2 q_y^2 + (\Delta z(t))^2 q_z^2] \right\} \\ &= \exp \left[-\frac{q^2}{2} \frac{B}{\gamma^2} \left(t - \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right) \right] \end{aligned} \quad (52)$$

となる。変位ベクトルの各成分は互いに独立であるので、3 方向について和をとった。

とくに長時間 $\gamma t \gg 1$ では

$$I(\mathbf{q}, t) = \exp[-(Dq^2)t] \quad (53)$$

のように減衰する。ここで

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma} = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (54)$$

はトレーサ拡散定数である。この結果から光散乱の強度の対数を時間に対してプロットすることにより、その傾きからブラウン粒子の拡散定数を求めることができる。このように、異なる時間の散乱光の強度を解析する実験は**動的散乱法** (DLS) とよばれる。

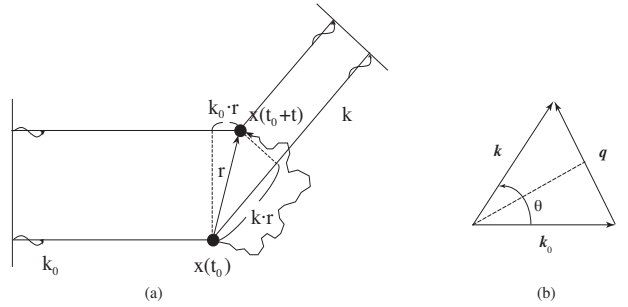


Fig.5 (a) ブラウン粒子の拡散運動と光散乱強度との関係を解析するための原理図。(b) 観測角と散乱ベクトルとの関係。

4 流体力学的効果と遅延のある粘性抵抗

4.1 記憶効果と長時間緩和

第 2 節ではストークスの抵抗則にもとづいて粒子のブラウン運動を解析した。しかし、粒子が軽く、加速度が大きい場合には、媒質である流体が粒子の後方に流動場をつくるため、粒子に働く抵抗はストークス則からずれ、時間差のある大きな抵抗力を受ける。以下では、このような記憶効果のある抵抗を受ける粒子のブラウン運動にランジバン方程式を拡張する。

簡単のため、粒子は密度が ρ 、半径が R の球形粒子とし、媒質である流体の密度を ρ_0 とする。この場合、粒子の回りの流速場を求める流体力学の Navier-Stokes 方程式を、非圧縮性の仮定と粘弾性効果を見捨てるという条件のもとに解くことができ、その結果、粒子に働く抵抗力は

$$F = 2\pi\rho_0 R^3 \left\{ \frac{1}{3} \frac{du}{dt} + \frac{3\nu}{R^2} u + \frac{3}{R} \sqrt{\frac{\nu}{\pi}} \int_{-\infty}^t \frac{du/dt}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right\} \quad (55)$$

となることが知られている*3. ここで $\nu \equiv \eta_0/\rho_0$ は媒質の動粘性率である. 第1項は浮力による抵抗の修正, 第2項がストークス則, 第3項が後方流による遅延抵抗効果である.

この抵抗力を用いると, 粒子のランジバン方程式は

$$m^* \frac{du}{dt} + \zeta u + \alpha \int_{-\infty}^t \frac{du/dt}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = R(t) \quad (56)$$

となる [20, 21, 22, 23]. ここで,

$$m^* = \frac{4\pi}{3} (\rho + \rho_0/2) R^3 \quad (57)$$

は粒子の有効質量, $\zeta = 6\pi\nu\rho_0 R$ はストークスの抵抗係数,

$$\alpha = 6\pi\rho_0 R^2 \sqrt{\frac{\nu}{\pi}} \quad (58)$$

は流体力学効果の強さを表すパラメータである.

この方程式のフーリエ変換を行うと

$$[im^*\omega + \zeta + \sqrt{\pi}\alpha(i\omega)^{1/2}]u(\omega) = R(\omega) \quad (59)$$

となるので, $u(\omega)$ について解くと

$$u(\omega) = \frac{R(\omega)}{m^*[i\omega + \gamma(\omega)]} \quad (60)$$

となる. ここで振動数に依存する抵抗関数

$$\gamma(\omega) \equiv [\zeta + \sqrt{\pi}\alpha(i\omega)^{1/2}]/m^* \quad (61)$$

を導入した. この結果から, 速度のパワースペクトルは

$$\langle |u(\omega)|^2 \rangle = \frac{\langle |R(\omega)|^2 \rangle}{m^{*2} |i\omega + \gamma(\omega)|^2} \quad (62)$$

のように, ランダム力のパワースペクトルと結びついていることがわかる.

以下では, 速度相関関数を求め, 熱平衡状態 (エネルギー等分配則) を保障するために課されるランダム力の条件を見出そう. 式 (62) は

$$\langle |u(\omega)|^2 \rangle = \frac{\langle |R(\omega)|^2 \rangle}{m^{*2} \text{Re}[\gamma(\omega)]} \left\{ \frac{1}{i\omega + \gamma(\omega)} + \frac{1}{-i\omega + \gamma^*(\omega)} \right\} \quad (63)$$

と2項に分離でき, 第1項は複素 ω 平面の $\text{Im}\omega < 0$ 領域で解析的, 第2項は $\text{Im}\omega > 0$ 領域で解析的である. フーリエ逆変換の式

$$\langle u(t_0)u(t_0+t) \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} \langle |u(\omega)|^2 \rangle e^{i\omega t} \quad (64)$$

*3 Bussinesq 近似とよばれている. 詳細は, エリ・ランダウ, イエ・リフシツ著, 竹内 均訳 「流体力学1」 第2章 §24 問題6 (p.103) を参照.

に上式を代入し, $t > 0$ の場合を考えて ω の積分経路を上半平面に閉じると, ランダム力のパワースペクトルが関係

$$\langle |R(\omega)|^2 \rangle = \frac{m^* k_B T}{\pi} \text{Re}[\gamma(\omega)] \quad (65)$$

を満たすとき

$$\langle u(t_0)u(t_0+t) \rangle = \frac{k_B T}{m^*} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i\omega t}}{i\omega + \gamma(\omega)} \quad (66)$$

となるので, $t = 0$ とおくとエネルギー等分配則 $m^* \langle u^2 \rangle = k_B T$ を満たすことがわかる. また, この式は逆変換が第一種揺動散逸定理

$$\frac{1}{m^*[i\omega + \gamma(\omega)]} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle u(t_0)u(t_0+t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (67)$$

をみたすことを示している. このようにして, 揺動散逸定理が関係式 (65) により, 記憶効果のあるブラウン運動に拡張された*4.

式 (61) の具体形を式 (66) に代入し, 積分変数を $s \equiv i\omega$ に変換すると, 積分の部分は

$$\phi_u(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\epsilon-i\infty}^{\epsilon+i\infty} \frac{e^{st}}{s + a s^{1/2} + \gamma_0} ds \quad (68)$$

となる. ここで, $\gamma_0 \equiv \zeta/m^*$ はストークスの抵抗係数, $a \equiv \sqrt{\pi}\alpha/m^*$ である. $s = 0$ は関数 \sqrt{s} の分岐点になっているので, 積分路を变形することにより実積分

$$\phi_u(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sigma e^{-x^2 \tau} x^2}{(x^2 - 1)^2 + \sigma^2 x^2} dx \quad (69)$$

に帰着できる. ここで, $\tau \equiv \gamma_0 t$ は γ_0^{-1} でスケールした無次元化時間,

$$\sigma \equiv \frac{a}{\sqrt{\gamma_0}} = \sqrt{\frac{9\rho_0}{2\rho + \rho_0}} \quad (70)$$

は媒質と比べた粒子の重さを表すパラメータで, 理想ブラウン運動からのはずれの度合いを表す*5. σ は領域 $0 < \sigma \leq 3$ の値をとり, 重い粒子の極限 $\sigma \rightarrow 0$ で $\phi(t) \simeq e^{-\tau}$ の理想ブラウン運動にもどる. 媒質と同程度の密度の粒子では, $\rho \simeq \rho_0$, すなわち $\sigma \simeq \sqrt{3} = 1.732$, 軽い粒子の極限では $\sigma \simeq 3$ である.

*4 久保亮五 [1] 第5章に明快な解説がある.

*5 積分表示ではなく, 解析的に表すには, 方程式 $s + as^{1/2} + \gamma_0 = 0$ の2根 λ_1, λ_2 を用いる. 相関関数は $\phi_u(t) = \{\lambda_1 E_{1/2}(\lambda_1 \sqrt{t}) - \lambda_2 E_{1/2}(\lambda_2 \sqrt{t})\}/(\lambda_1 - \lambda_2)$ となる. ここで $E_\nu(x) \equiv \sum_{j=0}^\infty x^j/\Gamma(1+j\nu)$ は Mittag-Leffler 関数である.

詳しい計算によると、十分に時間が経過した後は指数則からべき乗則

$$\frac{m^*}{k_B T} \phi_u(t) \simeq \frac{\sigma}{2\sqrt{\pi}} \left\{ (\gamma_0 t)^{-3/2} - C(\gamma_0 t)^{-5/2} + \dots \right\} \quad (71)$$

に移行する。ここで $C \equiv 3(5\sigma^2/2 - 1)$ は定数である。すなわち、速度相関関数は理想ブラウン運動の指数則から、クロスオーバー時間 $t_x = 1/C\gamma_0$ を経てべき乗則に移行する。速度相関関数のこのような長時間のゆっくりした減衰則は**長時間テール**とよばれている。実際には、クロスオーバー時間が観測可能な時間範囲に入るかどうかが問題であり、動的光散乱法を用いて種々のコロイド粒子の速度相関関数が測定され、指数則が検討されてきた [24, 25]。上記の速度相関関数を用いると、光散乱強度は

$$I(\mathbf{q}, t) \sim \exp \left[-q^2 \int_0^t dt' (t-t') \phi_u(t') \right] \quad (72)$$

であるので、初期の Ornstein-Fürth 則から遷移領域に入り、その後は長時間テールが観測されるはずであるが、その具体的な振る舞いはパラメータ σ により異なるであろう。

流体力学的効果は高分子のブラウン運動にとっても本質的に重要であるが、その詳細は次稿で詳述する。

4.2 非整数階微分ランジバン方程式とレオロジー

後方流による遅延効果 (56) は

$$\frac{du}{dt} + \gamma u + a \int_{t_0}^t \frac{(t-\tau)^{-\nu}}{\Gamma(1-\nu)} \dot{u}(\tau) d\tau = f(t) \quad (73)$$

($\nu = 1/2$) の形をしている。 t_0 は初期時刻で、 $t_0 = 0$ あるいは $t_0 = -\infty$ である。以下では $t_0 = 0$ とする。今、左辺の積分項を簡単に

$$D_0^\nu x \equiv \int_0^t \frac{(t-\tau)^{-\nu}}{\Gamma(1-\nu)} \dot{u}(\tau) d\tau = \frac{1}{\Gamma(-\nu)} \int_0^t \frac{u(\tau)}{(t-\tau)^{\nu+1}} d\tau \quad (74)$$

と書くことにすると、この部分は通常の微分操作を非整数に拡張した意味をもつ、すなわち

$$D_0^\nu x = \left(\frac{d}{dt} \right)^\nu x \quad (75)$$

であることが次のようにして示される。

まず、任意の関数 $f(x)$ を積分する演算 \hat{J} を

$$(\hat{J}f)(x) \equiv \int_0^x f(x_1) dx_1 \quad (76)$$

で定義する。繰り返し積分に関する Cauchy の公式

$$\begin{aligned} (\hat{J}^n f)(x) &= \int_0^x dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \cdots \int_0^{x_{n-1}} dx_n f(x_n) \\ &= \frac{1}{(n-1)!} \int_0^x (x-y)^{n-1} f(y) dy \end{aligned} \quad (77)$$

において*6、まず整数 n を任意の実数 ν に拡張したもの

$$(\hat{J}^\nu f)(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^x (x-y)^{\nu-1} f(y) dy \quad (78)$$

を考える。これは Riemann-Liouville 積分とよばれている。この演算は加法性

$$(\hat{J}^\lambda)(\hat{J}^\nu)f = (\hat{J}^{\lambda+\nu})f \quad (79)$$

が成立することは簡単に照明できる。

次に、Riemann-Liouville 積分の逆演算

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^\nu f(x) \equiv (\hat{J}^{-\nu} f)(x) = \frac{1}{\Gamma(-\nu)} \int_0^x \frac{f(y)}{(x-y)^{\nu+1}} dy \quad (80)$$

を定義する。これは Riemann-Liouville 微分とよばれている。当然

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^\nu (\hat{J}^\nu f)(x) = f(x) \quad (81)$$

である。

この演算は加法性

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^\mu \left(\frac{d}{dx} \right)^\nu f(x) = \left(\frac{d}{dx} \right)^{\mu+\nu} f(x) \quad (82)$$

を満たす。

このような見方をすると式 (74) は速度 u の ν -次の Riemann-Liouville 微分であると考えることができる。この事実を強調して式 (56) を

$$\frac{du}{dt} + \gamma u + a \left(\frac{d}{dt} \right)^\nu u = f(t) \quad (83)$$

と記し、**非整数階微分ランジバン方程式**とよぶことがある。

非整数階微分の例を挙げておくと

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^\nu 1 = \frac{x^{-\nu}}{\Gamma(1-\nu)} \quad (84a)$$

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^\nu \theta(x-x_0) = \frac{(x-x_0)^{-\nu}}{\Gamma(1-\nu)} \quad (84b)$$

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^\nu x^{\lambda-1} = \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\lambda-\nu)} x^{\lambda-\nu-1} \quad (84c)$$

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^\nu e^{cx} = x^{-\nu} e^{cx} \gamma^*(-\nu, cx) \quad (84d)$$

*6 この Cauchy の公式は、両辺をラプラス変換することにより簡単に照明できる。

などである．ここで $\theta(x)$ は階段関数， $\gamma^*(\alpha, x) \equiv e^{-x} \sum_{j=0}^{\infty} x^j / \Gamma(1 + \alpha + j)$ である．

4.3 非整数階微分を含むレオロジーモデル

レオロジーの現象論的モデルであるマクスウェル要素やフォークト要素に記憶効果や遅延効果を取り入れるため非整数階微分が使用されることがある．これらの要素はスプリングとダッシュポットの直列結合と並列結合で構成されるが (図 6)，この中のスプリング部分の応力 σ_S と変形 γ_S の関係は従来のとおり比例関係

$$\sigma_S = G\gamma_S \quad (85)$$

を保ち，ダッシュポット部分を

$$\sigma_D = m\ddot{\gamma}_D + \eta\dot{\gamma}_D + \mu \left(\frac{d}{dt} \right)^\nu \dot{\gamma}_D \quad (86)$$

とするのである．

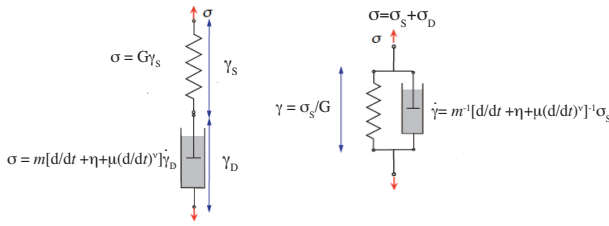


Fig.6 ダッシュポット部分に記憶効果を組み入れたマクスウェル要素とフォークト要素．

マクスウェル要素 (図 6 左図) は直列結合なので

$$\gamma = \gamma_S + \gamma_D \quad (87a)$$

$$\sigma_S = \sigma_D (\equiv \sigma) \quad (87b)$$

が成立し，これから γ_S を消去すると

$$\left[m \left(\frac{d}{dt} \right)^2 + \eta \left(\frac{d}{dt} \right) + \mu \left(\frac{d}{dt} \right)^{1-\nu} + G \right] \gamma_D = G\gamma \quad (88)$$

左辺の $[\dots]$ の演算子を \hat{Q} と略記すると

$$\gamma_S = \gamma - \gamma_D = (1 - \hat{Q}^{-1}G)\gamma \quad (89)$$

となるから，応力は

$$\sigma = G\gamma_S = G(1 - \hat{Q}^{-1}G)\gamma \quad (90)$$

従って，複素弾性率はフーリエ変換して

$$G(\omega) = G \frac{-m\omega^2 + \eta(i\omega) + \mu(i\omega)^{1-\nu}}{G - m\omega^2 + \eta(i\omega) + \mu(i\omega)^{1-\nu}} \quad (91)$$

となる．

フォークト要素 (図 6 右図) は並列結合なので

$$\gamma_S = \gamma_D (\equiv \gamma) \quad (92a)$$

$$\sigma = \sigma_S + \sigma_D \quad (92b)$$

が成立し，これから γ_S を消去すると

$$\sigma = \left[m \left(\frac{d}{dt} \right)^2 + \eta \left(\frac{d}{dt} \right) + \mu \left(\frac{d}{dt} \right)^{1+\nu} + G \right] \gamma \quad (93)$$

従って，複素弾性率はフーリエ変換して

$$G(\omega) = G - m\omega^2 + \eta(i\omega) + \mu(i\omega)^{1+\nu} \quad (94)$$

複素コンプライアンスは

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G - m\omega^2 + \eta(i\omega) + \mu(i\omega)^{1+\nu}} \quad (95)$$

となる．この結果は，質量項 (慣性項)，粘度項が無視できる場合にはコール-コール則 (円弧則)

$$J^*(\omega) = J_\infty + \frac{J_0 - J_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (96)$$

において $\beta = 1 + \nu$ としたものに対応している．このようにして，円弧則は媒質の粘弾性効果 (記憶効果) と関連づけて考えることができる．

4.4 記憶効果とマイクロレオロジー

媒質が水ではなく，高分子溶液や物理ゲルのような粘弾性的振る舞いをするものの場合にも，粒子に働く抵抗が媒質の緩和時間に依存し，記憶効果が生じる．このような場合にはランジバン方程式 (56) を一般化し

$$m \frac{du}{dt} = - \int_{-\infty}^t \zeta(t-t')u(t') + R(t) \quad (97)$$

とすることができる [26, 27]. $\zeta(t)$ は粘弾性抵抗関数でランダム力 $R(t)$ は揺動散逸定理

$$\langle R(0)R(t) \rangle = 2\zeta(t)k_B T \quad (98)$$

で結びついている．質量 m で割れば

$$\frac{du}{dt} = - \int_{-\infty}^t \gamma(t-t')u(t') + f(t) \quad (99)$$

であるが，これをラプラス変換すると

$$\tilde{u}(s) = \frac{u_0 + \tilde{f}(s)}{s + \tilde{\gamma}(s)} \quad (100)$$

となる．ここで $u_0 \equiv u(t=0)$ は速度の初期値である．この結果から，速度相関関数のラプラス変換は

$$\tilde{\phi}_u(s) \equiv \langle u_0 \tilde{u}(s) \rangle = \frac{k_B T / m}{s + \tilde{\gamma}(s)} \quad (101)$$

となることがわかる。速度の初期値とランダム力との積は平均すると消えること $\langle u_0 \tilde{f}(s) \rangle = 0$ 、また、エネルギー等分配則 $\langle u_0^2 \rangle = k_B T / m$ が成立することを用いた。

これらの結果をもとに、時間 t 内における粒子の変位

$$\Delta x(t) = \int_0^t u(t') dt' \quad (102)$$

の2乗平均を求めよう。今、少し奇妙な記号になるが

$$\langle \Delta \tilde{x}^2(s) \rangle \equiv \int_0^\infty \langle \Delta x(t)^2 \rangle e^{-st} dt \quad (103)$$

でそのラプラス変換を定義する。積分量のラプラス変換は s で割り算することになるので、速度相関のラプラス変換 (101) を用いると

$$\langle \Delta \tilde{x}^2(s) \rangle = \frac{\tilde{\phi}_u(s)}{s^2} = \frac{k_B T / m}{s^2 [s + \tilde{\gamma}(s)]} \quad (104)$$

すなわち

$$\tilde{\gamma}(s) = \frac{k_B T}{m s^2 \langle \Delta \tilde{x}^2(s) \rangle} - s \quad (105)$$

であり、抵抗係数と変位の2乗平均が関係づけられた。抵抗係数は媒質の粘度と任意の振動数 (s のこと) で Stokes の関係式

$$\tilde{\zeta}(s) = 6\pi\tilde{\eta}(s)a \quad (106)$$

で結びついているものと仮定すると、粘度は変位を用いて

$$\tilde{\eta}(s) = \frac{1}{6\pi a} \left\{ \frac{3k_B T}{s^2 \langle \Delta \tilde{r}^2(s) \rangle} - m s \right\} \quad (107)$$

のように表すことができる*7。複素粘度はこの式において $s = i\omega$ とおけば得られる。さらに、複素弾性率と複素粘度の定義関係

$$\tilde{G}(s) = s\tilde{\eta}(s) \quad (108)$$

から、たとえば光散乱実験により粒子の平均2乗変位を測定することにより、媒質の複素弾性率を推定することができる。このように、流動場のマクロな測定ではなく、ミクロな分子運動から液体の粘弾性を調べる研究法は**マイクロレオロジー**とよばれ、マクロ測定では得られない高振動数の領域の情報まで得られるので、近年大きく発展してきている研究分野である。図7に高分子溶液のマイクロレオロジー測定のを挙げておく。

*7 3次元ブラウン運動に拡張した。 $\Delta \tilde{r}^2(s) = \Delta \tilde{x}^2(s) + \Delta \tilde{y}^2(s) + \Delta \tilde{z}^2(s)$

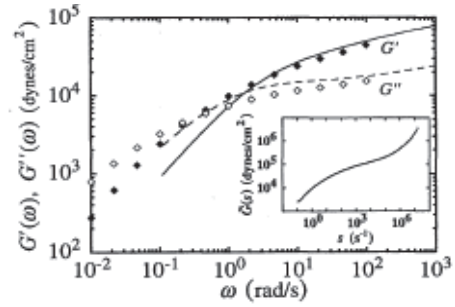


Fig.7 レオメータによる粘弾性のマクロな測定 (記号) と動的光散乱によるミクロな測定 (G' 実線, G'' 点線) との比較. サンプルは分子量 $M = 4 \times 10^6$ の PEO 水溶液 (室温, 濃度 15 wt%) [26].

5 まとめ

本講では球形微粒子に話題を限り、ブラウン運動における速度相関関数、拡散現象、光散乱強度に関する基本事項をまとめた。ブラウン運動の解析には分布関数に関する方程式 (Fokker-Planck 方程式) を解く方法が知られているが、本稿では一貫してランジバン方程式から Chandrasekhar の方法により直接的に分布関数を導出する方針で構成した。複雑な高分子やゲルネットワークのブラウン運動の研究には、この方針が見通しよく適用できるからである。Stokes 近似にもとづく Einstein の理想的ブラウン運動は、媒質である流体の非圧縮性、後方流、粘弾性などの効果により大幅に修正する必要があることを指摘した。この中の粘弾性効果は、近年の動的光散乱測定技術の発展により、マクロな測定では得られないような高い振動数領域の粘弾性測定に応用され、レオロジーの新分野が開拓されつつあることを紹介した。Einstein に始まるブラウン運動の研究は1世紀を經過して無限の広がりを見せているのである。

- [1] Kubo, R.; Toda, M.; Hashitsume, N., *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Springer Verlag, Berlin 1991. 久保亮五「統計物理学」(岩波講座 現代物理学の基礎6) 第5,6章, 1971
- [2] Chandrasekhar, S. *Rev. Mod. Phys.* **1943**, *15*, 1-89.
- [3] Coffey, W. T.; Kalmykov, Y. P.; Waldron, J. T., *The Langevin Equation: With Applications to Stochastic Problems in Physics, Chemistry and Electrical Engineering*. 2nd ed.; World Scientific Pub. Co.: Singapore, 2004.

- [4] Langevin, P. *C. R. Acad. Sci. Paris* **1908**, *146*, 530-533.
- [5] Uhlenbeck, G. E.; Ornstein, L. S. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 823-841. (論文中に原典の文献が表示されているが入手は困難.)
- [6] Einstein, A. *Annalen der Physik* **1905**, *17*, 549-. Einstein のブラウン運動に関する一連の論文は, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, ed. R. Fürth, trans. A.D.Cowper, ; Dover Pub. **1956** に収録されている.
- [7] Perrin, J. *Les Atomes*. Librairie Felix Alcan: Paris, **1913**. 日本語訳は, 玉蟲文一訳 ジャン・ペラン「原子」; 岩波書店 **1978**
- [8] 参考文献として, 江沢 洋「だれが原子をみたか」; 岩波書店 (岩波現代文庫 学術 281) **2013**, 初版は **1976**
- [9] Kratky, O.; Porod, G. *Rec. Trav. Chim.* **1949**, *68*, 1106-1123.
- [10] Saito, N.; Takahashi, K.; Yunoki, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *22*, 219-226.
- [11] Freed, K. F. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1453-1463.
- [12] Yamakawa, H.; Fujii, M. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 5222-5226.
- [13] Yamakawa, H.; Yoshizaki, T., *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*. 2nd ed.; Springer-Verlag: Berlin, **2016**.
- [14] Miyake, A.; Hoshino, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1979**, *46*, 1324-1332.
- [15] Miyake, A. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1981**, *50*, 1676-1682.
- [16] Tanaka, F. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 104907[104901-104906].
- [17] Bern, B. J.; Pecola, R., *Dynamic Light Scattering*. John Wiley: New York, **1976**.
- [18] van Hove, L. *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 249-262.
- [19] Egelstaff, P. A., *An Introduction to the Liquid State*; Academic Press: New York, **1967**. 日本語訳は 広池和夫, 守田徹訳 ピーター・A・イーゲルスタッフ「液体論入門」; 吉岡書店 東京 丸善 **1971**.
- [20] Zwanzig, R.; Bixon, M. *Phys. Rev. A* **1970**, *2*, 2005-2012.
- [21] Widom, A. *Phys. Rev. A* **1971**, *3*, 1394-1396.
- [22] Mazo, R. M. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3712-3713.
- [23] Case, K. M. *Physics of Fluids* **1971**, *14*, 2091-2095.
- [24] Warner, M. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1979**, *12*, 1511-1519.
- [25] Ohbayashi, K.; Kohno, T.; Utiyama, H. *Phys. Rev. A* **1983**, *27*, 2632-2641.
- [26] Mason, T. G.; Weitz, D. A. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1250-1253.
- [27] Sprakel, J.; van der Gucht, J.; Choen Stuart, M. A. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids*, **2008**, *77*, 061502[061501-061510].