ゲルの科学 7
2017 年 1 月 13 日
不可転載・不可他目的使用

ゲルのブラウン運動 II — 高分子鎖のブラウン運動 —

理論高分子科学研究所 (ITPS)　　田中文彦

内容要約：　高分子鎖のブラウン運動をラウス鎖モデルを使って解析する．ラウス鎖は抵抗中心になるビーズを線型バネで結合したモデルで，高分子の粘弾性や高分子鎖による光散乱現象を調べる出発点になる理想鎖のモデルである．剪断流中に置かれたラウス鎖のブラウン運動は，ラウス行列を対角化する基準座標を用いると互いに独立な固有モードに分離して調べることができる．各モードは剪断流中の調和振動子のブラウン運動に対応するので，本稿では，まず任意の剪断流下での調和振動子のブラウン運動に関して，過減衰近似で厳密な分布関数を導出する．これをもとに定常剪断流中の動的光散乱強度と粘弾性，ならびに振動剪断流中の粘弾性を計算する．これらの結果を鎖の各モードに対応させ，それらの寄与の総和を求めることにより，ラウス鎖に関する厳密な結果を導出する．具体的には，剪断開始流中における複素弾性率，粘度，複素誘電緩率，流動複屈折，動的光散乱について時間発展を追跡し，定常値に漸近する様子を厳密に解析する．

1　はじめに

ゲルやゴムなどの高分子ネットワーク中に存在する高分子鎖は架橋点間を連結する鎖であるので，両末端が架橋点の運動により拘束されているのであるが，本稿ではまず溶媒中で自由に運動する線状高分子鎖のブラウン運動を，理想鎖のランジバン方程式を基礎にして調べる．理想鎖は溶媒の粘性抵抗を受ける微小な球形粒子を線型バネで結合した鎖で，ラウス鎖とよばれる．剪断流下でのラウス鎖のブラウン運動は本質的には調和振動子のブラウン運動の重ね合わせとなるので，本稿ではまず 2 量体，すなわち 1 個の調和振動子の剪断流下でのブラウン運動を厳密に調べ，その結果をラウス鎖の各運動モードに適用することで，最短コースで鎖の動的物性を調べる方針をとる．結果は非常に一般的なので，非線状高分子にもラウス行列を一般化した**連結行列**の固有値分布を調べることにより直ちに適用できることを指摘する．

2　調和振動子のブラウン運動

質量 m の同種 2 粒子が線型バネで結合された調和振動子（2 量体分子）の静置溶媒中におけるブラウン運動を考えよう [1]．空間座標の各成分は独立に扱えるので，ここでは簡単のため 1 次元運動を考え，粒子の座標を x_0, x_1 とする．番号は後述する鎖の場合に一般化し易いように $0, 1$ とした．運動方程式は

$$m\ddot{x}_0 = -\zeta\dot{x}_0 - k(x_0 - x_1) + R_0(t) \tag{1a}$$
$$m\ddot{x}_1 = -\zeta\dot{x}_1 - k(x_1 - x_0) + R_1(t) \tag{1b}$$

である．ζ は抵抗係数，k はバネ定数である．$R_i(t)$ は各粒子に働く媒質の熱揺動力で

$$\langle R_i(t)R_j(t')\rangle = 2\zeta k_B T\delta(t-t') \tag{2}$$

を満たす．以下では運動を重心座標 $X \equiv (x_0 + x_1)/2$ と相対座標 $x \equiv x_1 - x_0$ に分離して調べるのであるが，多くのビーズが連結された鎖に一般化し易くするため，ここでは通常とは少し異なった重心座標 ξ_0 と相対座標 ξ_1 を導入する．すなわち

$$\begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2}, & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2}, & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_0 \\ \xi_1 \end{bmatrix} \tag{3}$$

とおく．逆に解くと

$$\begin{bmatrix} \xi_0 \\ \xi_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2}, & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2}, & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \end{bmatrix} \tag{4}$$

である．これらは互いに独立な変数となり，振動の基準モードと呼ばれる．

2.1 重心運動と相対運動の分離

まず運動方程式の和をとると

$$\ddot{\xi}_0 = -\gamma\dot{\xi}_0 + f_0(t) \tag{5}$$

となる．ここで $\gamma \equiv \zeta/m$ は比抵抗係数，$f_0(t) \equiv (R_1 + R_2)/\sqrt{2}m$ は全揺動力である．これは重心座標のブラウン運動を記述する方程式で，R_1 と R_2 は独立であるから

$$\langle f_0(t) f_0(t') \rangle = \frac{2\gamma k_B T}{m}\delta(t - t') \tag{6}$$

となり，抵抗係数が 2 倍，質量が 2 倍であることと整合している．すなわち，分子の重心は自由粒子の並進ブラウン運動に帰着し，前稿で調べた拡散現象が観測される．

次に，運動方程式の差をとると

$$\ddot{\xi}_1 = -\gamma\dot{\xi}_1 - {\omega_0}^2\xi_1 + f_1(t) \tag{7}$$

となる．ここで，$\omega_0 \equiv \sqrt{2k/m}$，$f_1(t) \equiv \sqrt{2}(R_1 - R_2)/m$ である．これにより，バネによる調和振動が揺動力で擾乱された分子内ブラウン運動が観測される．揺動力の相関は

$$\langle f_1(t) f_1(t') \rangle = \frac{2\gamma}{m} k_B T \delta(t - t') \tag{8}$$

となるので，熱揺動の相関強度と抵抗係数の関係が自由粒子の場合と同一になっている．これは 2 個の粒子に揺動力が働き，質量が 2 倍，抵抗係数が 2 倍になるからで，たとえば粒子 1 が原点に固定されているような場合と同一の式 (6) の $B \equiv 2\gamma k_B T/m$ となる．以下では簡単のために後者の場合を考える．

2.2 相関行列

以下では相対運動のみに注目し，混乱を避けるために相対座標 ξ_1 を簡単に x，f_1 を単に f と記す．調和振動子のランジバン方程式は

$$\ddot{x} = -\gamma\dot{x} - {\omega_0}^2 x + f(t) \tag{9}$$

となる．位置座標 x と速度 u を変数にとると，連立 1 階微分方程式

$$\begin{bmatrix} \dot{x} \\ \dot{u} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0, & 1 \\ -{\omega_0}^2, & -\gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ u \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ f(t) \end{bmatrix} \tag{10}$$

となる．位置座標を第 1 変数 $x_1 \equiv x$，速度を第 2 変数 $x_2 \equiv u$ と考えると[*1]，上式は

$$\dot{x}_i = -\sum_{j=1,2} \gamma_{i,j} x_j + f_i(t) \qquad (i = 1, 2) \tag{11}$$

となり，ランダム力 $f_j(t)$ の性質が既知の場合に，変数 x_i の確率過程としての性質を求める問題になる．変数が多数存在する場合にも同様で，一般に変数間の時間相関関数

$$\phi_{i,j}(\tau) \equiv \langle x_i(t) x_j(t + \tau) \rangle \tag{12}$$

は**相関行列**とよばれる．

調和振動子の相関行列を前稿で議論した Rice の調和解析法（フーリエ変換の方法）[2, 3, 4] で求めよう．式 (9) のフーリエ変換をとると

$$x_\omega = \frac{f_\omega}{{\omega_0}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \tag{13}$$

---

*1 粒子の番号 1,2 と混同しないように注意せよ．

これから，パワースペクトル $\langle |f_\omega|^2\rangle = B \equiv 2\zeta k_B T$ を用いると，$\tau > 0$ の時間差に対して，複素 ω 積分の経路を上半平面にとることにより

$$\langle x(t)x(t+\tau)\rangle = \frac{B}{2\pi m^2}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega\tau}}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+\gamma^2\omega^2} = \frac{B}{4\gamma\omega_0^2} e^{-\gamma\tau/2}\left(\cosh\frac{\gamma_1}{2}\tau + \frac{\gamma}{\gamma_1}\sinh\frac{\gamma_1}{2}\tau\right) \tag{14}$$

となる．ここで

$$\gamma_1 \equiv \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0^2} \tag{15}$$

である．相関行列の他の要素も同様に求まり，整理すると

$$\hat{\phi}(t) = \frac{B}{4\gamma} e^{-\gamma\tau/2}\begin{bmatrix} \frac{1}{\omega_0^2}\left(\cosh\frac{\gamma_1}{2}\tau + \frac{\gamma}{\gamma_1}\sinh\frac{\gamma_1}{2}\tau\right), & -\frac{2}{\gamma_1}\sinh\frac{\gamma_1}{2}\tau \\ \frac{2}{\gamma_1}\sinh\frac{\gamma_1}{2}\tau, & \cosh\frac{\gamma_1}{2}\tau - \frac{\gamma}{\gamma_1}\sinh\frac{\gamma_1}{2}\tau \end{bmatrix} \tag{16}$$

となる．不等式 $\gamma < 2\omega_0$ となる場合には，これらの結果で $\gamma_1 = i\omega_1$ $(\omega_1 \equiv \sqrt{4\omega_0^2-\gamma^2})$ と置換するものとする．

2.3 変位と速度の結合分布関数

次に，調和振動子のブラウン運動に関する位置と速度の結合分布関数 $P(x,u,t|x_0,u_0)$ を Chandrasekhar の方法 [1] で求める．式 (9) において, 仮にランダム力 $f(t)$ が存在しないとすると，その解は

$$x(t) = a_1 e^{\lambda_1 t} + a_2 e^{\lambda_2 t} \tag{17}$$

となる．ここで a_1, a_2 は定数，λ_1, λ_2 は特性方程式

$$\lambda^2 + \gamma\lambda + \omega_0^2 = 0 \tag{18}$$

の根で

$$\lambda_1 \equiv -\frac{1}{2}(\gamma - \gamma_1), \qquad \lambda_2 \equiv -\frac{1}{2}(\gamma+\gamma_1) \tag{19}$$

である．γ_1 は前項の式 (15) である．

実際にはランダム力が存在するので，定数 a_1, a_2 が時間に依存する未知関数と考え，これらを求める（定数変化法）．ランジバン方程式 (9) に代入すると

$$e^{\lambda_1 t}\frac{da_1}{dt} + e^{\lambda_2 t}\frac{da_2}{dt} + \lambda_1 e^{\lambda_1 t}\frac{da_1}{dt} + \lambda_2 e^{\lambda_2 t}\frac{da_2}{dt} = f(t) \tag{20}$$

となるので，2 個の条件

$$e^{\lambda_1 t}\frac{da_1}{dt} + e^{\lambda_2 t}\frac{da_2}{dt} = 0 \tag{21a}$$

$$\lambda_1 e^{\lambda_1 t}\frac{da_1}{dt} + \lambda_2 e^{\lambda_2 t}\frac{da_2}{dt} = f(t) \tag{21b}$$

を課すと a_1, a_2 が求まる．解は $a_{1,0}, a_{2,0}$ をそれぞれの初期値として

$$a_1 = a_{1,0} + \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\int_0^t e^{-\lambda_1 t'} f(t')dt' \tag{22a}$$

$$a_2 = a_{2,0} - \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\int_0^t e^{-\lambda_2 t'} f(t')dt' \tag{22b}$$

となる．初期条件を $x(0) = x_0, u(0) = u_0$ とすると，これらから u, x は標準形

$$u(t) = \mu_2(t) + \int_0^t \phi_u(t-t')f(t')dt' \tag{23a}$$

$$x(t) = \mu_1(t) + \int_0^t \psi(t-t')f(t')dt' \tag{23b}$$

にまとめることができる．ここで $\mu_1(t), \mu_2(t)$ は $x(t), u(t)$ の平均値で

$$\mu_1(t) = -\frac{1}{\gamma_1}\left[(\lambda_2 x_0 - u_0)e^{\lambda_1 t} - (\lambda_1 x_0 - u_0)e^{\lambda_2 t}\right] \tag{24a}$$

$$\mu_2(t) = -\frac{1}{\gamma_1}\left[\lambda_1(\lambda_2 x_0 - u_0)e^{\lambda_1 t} - \lambda_2(\lambda_1 x_0 - u_0)e^{\lambda_2 t}\right] \tag{24b}$$

であり，積分核は

$$\psi(t) = \frac{1}{\gamma_1}(e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) \tag{25a}$$

$$\phi_u(t) = \frac{1}{\gamma_1}(\lambda_1 e^{\lambda_1 t} - \lambda_2 e^{\lambda_2 t}) \tag{25b}$$

である．これらはそれぞれ相関行列 (16) に現れた位置-速度の相関関数，速度-速度の相関関数に対応し，具体的に計算すると

$$\psi(t) = \langle u(0)x(t)\rangle = e^{-\gamma t/2}\frac{2}{\gamma}\sinh\frac{\gamma_1}{2} \tag{26a}$$

$$\phi_u(t) = \langle u(0)u(t)\rangle = e^{-\gamma t/2}\left(\cosh\frac{\gamma_1 t}{2} - \frac{\gamma}{\gamma_1}\sinh\frac{\gamma_1 t}{2}\right) \tag{26b}$$

となる．

初期値 x_0, u_0 への依存性を明示した形で書くと

$$\mu_1(t) = x_0\phi_x(t) + u_0\psi(t) \tag{27a}$$

$$\mu_2(t) = u_0\phi_u(t) + x_0{\omega_0}^2\psi(t) \tag{27b}$$

のように整理できる．ここで，

$$\phi_x(t) \equiv \langle x(0)x(t)\rangle = e^{-\gamma t/2}\left(\cosh\frac{\gamma_1 t}{2} + \frac{\gamma}{\gamma_1}\sinh\frac{\gamma_1 t}{2}\right) \tag{28}$$

は位置-位置相関関数である．

これらの結果から，位置-速度結合分布関数について 2.2 項と同様の計算を行うと，行列 $a_{i,j}$ は

$$a_{1,1}(t) = \frac{1}{2\gamma\omega_0}\left[1 - \frac{e^{-\gamma t}}{{\gamma_1}^2}\left(2\gamma^2\sinh^2\frac{\gamma_1}{2}t + \gamma\gamma_1\sinh\gamma_1 t + {\gamma_1}^2\right)\right] \tag{29a}$$

$$a_{2,2}(t) = \frac{1}{2\gamma}\left[1 - \frac{e^{-\gamma t}}{{\gamma_1}^2}\left(2\gamma^2\sinh^2\frac{\gamma_1}{2}t - \gamma\gamma_1\sinh\gamma_1 t + {\gamma_1}^2\right)\right] \tag{29b}$$

$$a_{1,2}(t) = a_{2,1}(t) = \frac{2}{{\gamma_1}^2}e^{-\gamma t}\sinh^2\frac{\gamma_1}{2}t \tag{29c}$$

となり，結合分布関数は前稿の式 (40) において，平均値 μ_i と行列 $a_{i,j}$ を読み替えたものになる．

2.4 調和振動子による動的光散乱

線型バネで結合された 2 個のブラウン粒子から散乱される光の干渉を考えよう．前稿で散乱波の強度は時空相関関数のフーリエ成分になることを示した．調和振動子に対しては重心運動と相対運動を分離して考えると，粒子の座標は

$$x_i = X + \epsilon_i\frac{x}{2} \qquad (i = 1, 2) \tag{30}$$

となる．粒子 1 に対しては $\epsilon_1 = 1$，粒子 2 に対しては $\epsilon_2 = -1$ である．散乱光の強度は

$$I(q,t) = \frac{1}{4}\sum_{i,j=1}^{2}\langle e^{iq(x_i(t)-x_j(0))}\rangle \tag{31}$$

である [5, 6]．重心の並進運動と振動運動が独立であることを用いると

$$I(q,t) = \langle e^{iq(X(t)-X(0))} \rangle \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^{2} \langle e^{iq(\epsilon_i x(t) - \epsilon_j x(0))} \rangle \tag{32}$$

となる．並進運動に関しては前稿で説明した Ornstein-Furth 式，分子内振動運動については前節の位置-位置相関 $a_{1,1}(t)$ を用いると

$$I(q,t) = \exp\left\{ -B\frac{q^2}{2}[a_{1,1}^{(\mathrm{OF})}(t) + a_{1,1}(t)] \right\} \tag{33}$$

となる．

長時間観測では時間に比例する拡散運動が観測され，拡散定数は

$$D^* = \frac{k_B T}{\zeta}\left(1 + \frac{\gamma^2}{2\omega_0^2}\right) \tag{34}$$

となる．第 2 項が振動運動の並進拡散への影響を表している．

3 剪断流下の調和振動子

3.1 剪断流下の調和振動子のランジバン方程式

次に，流動する媒質における調和振動子のブラウン運動を調べ，粘弾性への寄与や光散乱強度の計算を行う．調和振動子は線型バネで結合された 2 量体であるが，剪断流や伸長流中の高分子鎖のブラウン運動を調べるために基礎となる情報を提供する．ランジバン運動方程式は $\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t)$ をビーズの位置と速度として

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{u} \tag{35a}$$

$$m\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\zeta(\mathbf{u} - \mathbf{v}_0(\mathbf{x},t)) - k\mathbf{x} + \mathbf{R}(t) \tag{35b}$$

となる．ここで，流動場 $\mathbf{v}_0(\mathbf{x},t)$ は，時刻 t における位置 $\mathbf{x}$ での媒質の流速で，たとえば剪断流では

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{x},t) = (\dot\gamma(t)y, 0, 0) \tag{36}$$

である．

以下では慣性項の効果が微小で，振動周期に比べて減衰時間が短い場合の**過減衰近似**を用いるので，方程式は

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{v}_0(\mathbf{x},t) - \sigma\mathbf{x} + \mathbf{f}(t) \tag{37}$$

となる．ここで，$\sigma \equiv k/\zeta, \mathbf{f} \equiv \mathbf{R}/\zeta$ である．過減衰近似では静置媒質中の調和振動子のブラウン運動は前節の結果において，$\omega_0 << \gamma$ とし，$\gamma_1 \simeq \gamma$ と置けば得られる．本節の目的は剪断流中での解を求めることである．

ランジバン方程式を成分に分けて書くと

$$\frac{dx}{dt} = -\sigma x + \dot\gamma(t)y + f_x(t) \tag{38a}$$

$$\frac{dy}{dt} = -\sigma y + f_y(t) \tag{38b}$$

$$\frac{dz}{dt} = -\sigma z + f_z(t) \tag{38c}$$

となる．これらの中で，座標 z は座標 x, y とは独立であるので，自由粒子のブラウン運動に帰着する．残りの相互に結合した部分を行列形式で書くと，$\mathbf{x}(t) = (x, y)$ を 2 次元ベクトルとして

$$\frac{d}{dt}\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sigma & \dot\gamma(t) \\ 0 & -\sigma \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} f_x \\ f_y \end{bmatrix} \tag{39}$$

となる．そこで行列 $\hat{A}$ を

$$\hat{A} \equiv \begin{bmatrix} 1 & -\dot{\gamma}/\sigma \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{40}$$

で定義すると，ランジバン方程式は行列表示で簡明に

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = -\sigma \hat{A} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{f} \tag{41}$$

と書ける．これは線型 1 階連立常微分方程式なので一般解が求まり

$$\mathbf{x}(t) = e^{-\sigma \hat{\Gamma}(t)} \left\{ \mathbf{x}(0) + \int_0^t dt' e^{\sigma \hat{\Gamma}(t')} \mathbf{f}(t') \right\} \tag{42}$$

となる．ここで，$\mathbf{x}(0)$ は時刻 $t = 0$ における座標ベクトルの初期値，行列 $\hat{\Gamma}$ は積分

$$\hat{\Gamma(t)} \equiv \int_0^t \hat{A}(t') dt' \tag{43}$$

で定義される行列である．積分を実行すると，具体的に

$$\hat{\Gamma}(t) = \begin{bmatrix} t & -\gamma(t)/\sigma \\ 0 & t \end{bmatrix} \tag{44}$$

となる．ここで

$$\gamma(t) \equiv \int_0^t \dot{\gamma}(t') dt' \tag{45}$$

は時刻 t までに試料に加えられた総変形量である．とくに定常剪断流の場合には剪断速度は一定 $\dot{\gamma} = \mathrm{const}$ なので

$$\gamma(t) = \dot{\gamma} t \tag{46}$$

また，振動する剪断流では $\dot{\gamma} = i\omega\gamma_0 e^{i\omega t}$ なので

$$\gamma(t) = \gamma_0 (e^{i\omega t} - 1) \tag{47}$$

となる．γ_0 は振動の振幅である．

さて，一般に 3 角行列

$$\hat{A} \equiv \begin{bmatrix} 1 & a \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{48}$$

に関する巾乗則

$$\hat{A}^n \equiv \begin{bmatrix} 1 & na \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{49}$$

を用いると，解 (42) に現れる指数行列は

$$e^{-\sigma \hat{\Gamma}(t)} = e^{-\sigma t} \begin{bmatrix} 1 & -\gamma(t) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{50}$$

となるので，

$$\mathbf{x}(t) = e^{-\sigma t} \begin{bmatrix} 1 & -\gamma(t) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{x}(0) + \int_0^t dt' e^{-\sigma(t-t')} \begin{bmatrix} 1 & -\Delta\gamma(t,t') \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{f}(t') \tag{51}$$

とコンパクトな形で書ける．

$$\Delta\gamma(t,t') \equiv \int_{t'}^t dt'' \dot{\gamma}(t'') \tag{52}$$

は時刻 t' から t までの $t - t'$ 間における変形総量である．

3.2 調和振動子の確率分布関数

以下は，Chandrasekhar の方法で $\mathbf{x}$ の分布関数を求める問題になる．初期条件

$$\mathbf{x}(0) = (x_0, y_0, z_0) \tag{53}$$

のもとで，時刻 t に調和振動子の座標が $\mathbf{x}(t) = (x, y, z)$ に見出される確率は

$$P(x, y, z, t|x_0, y_0, z_0) = \langle \delta(x - x(t))\delta(y - y(t))\delta(z - z(t)) \rangle \tag{54}$$

であるが，z-座標については自由粒子の分布関数（前稿の第 6 講）で記述されるので，以下では再びベクトル $\mathbf{x}$ を 2 次元ベクトル $\mathbf{x} = (x, y)$ と考える．2 次元分布関数は

$$P(x, y, t|x_0, y_0) = \langle \delta(x - x(t))\delta(y - y(t))) \rangle = \int\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dpdq}{(2\pi)^2} e^{i(px+qy)} \langle e^{-ipx(t)-iqy(t)} \rangle \tag{55}$$

であるが，解 (51) を代入してランダム力に関するガウス平均をとると $\langle \cdots \rangle$ 部分は

$$\langle \cdots \rangle = \exp\left\{ -ip\mu_1(t) - iq\mu_2(t) - \frac{B}{2\zeta^2} \int_0^t dt' \left[p^2 + (\Delta\gamma(t, t - t')p + q)^2 \right] \right\} \tag{56}$$

となる．ここで

$$\mu_1(t) \;=\; e^{-\sigma t}(x_0 - \gamma(t)y_0) \tag{57a}$$

$$\mu_2(t) \;=\; e^{-\sigma t}y_0 \tag{57b}$$

はそれぞれ x, y 座標の平均値である．ランダム力のパワースペクトルは $B = 2\zeta k_B T$ であるから，指数の前因子は

$$\frac{B}{2\zeta^2} = \frac{k_B T}{\zeta} \equiv \frac{\alpha}{2} \quad (\alpha \equiv 2D) \tag{58}$$

のように拡散定数 D で表せる．ここまでをまとめると

$$P(x, y, t|x_0, y_0) = \int\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dpdq}{(2\pi)^2} \exp\left\{ i[(p(x - \mu_1(t) + iq(y - \mu_2(t)] - \frac{\alpha}{2} \left[a(t)p^2 + 2b(t)pq + c(t)q^2 \right] \right\} \tag{59}$$

のコンパクトな形に整理できる．フーリエ空間では分布関数の指数巾は 2 次形式となり，取り扱いが容易である．ここで，2 次形式の係数は

$$a(t) \;=\; \int_0^t dt' [1 + \Delta\gamma(t, t - t')^2] e^{-2\sigma t'} \tag{60a}$$

$$b(t) \;=\; \int_0^t dt' \Delta\gamma(t, t - t') e^{-2\sigma t'} \tag{60b}$$

$$c(t) \;=\; \int_0^t dt' e^{-2\sigma t'} \tag{60c}$$

である．波数 p, q についての積分を実行すると

$$\Psi(x, y, t) = N(t) \exp\left\{ -\frac{1}{2\alpha} [A(t)(x - \mu_1)^2 + 2B(t)(x - \mu_1)(y - \mu_2) + C(t)(y - \mu_2)^2] \right\} \tag{61}$$

となる．ここで逆行列を

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix}^{-1} \tag{62}$$

とした．$N(t)$ は規格化定数である．具体的には

$$A(t) \;=\; c(t)/d(t) \tag{63a}$$

$$B(t) \;=\; -b(t)/d(t) \tag{63b}$$

$$C(t) \;=\; a(t)/d(t) \tag{63c}$$

$$d(t) \;\equiv\; a(t)c(t) - b(t)^2 \tag{63d}$$

$$N(t) \;=\; 1/2\pi\sqrt{d(t)} \tag{63e}$$

となる．

3.3 初期分布に関する平均

式 (59) は初期配置が指定された条件のもとでの確率分布関数（グリーン関数）であるが，剪断流が開始される時刻 $t = 0$ 以前には試料は静置されており，熱平衡状態になっているものとする（**剪断開始流**）．この場合，各座標成分と速度成分は平均値が 0 で 2 乗平均がエネルギー等分配則

$$\frac{1}{2}k\langle {x_0}^2\rangle = \frac{1}{2}m\langle {u_0}^2\rangle = \frac{1}{2}k_B T \tag{64}$$

を満たすガウス分布になっているはずである．そこで式 (59) について初期平衡分布に関する平均をとると

$$\Psi(x, y, t) \equiv \langle P(x, y, t|x_0, y_0)\rangle_{x_0,y_0} = \int\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dpdq}{(2\pi)^2} e^{i(px+iqy)}\Phi(p, q, t) \tag{65}$$

となる．ここで

$$\Phi(p, q, t) \equiv \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}\left[a'(t)p^2 + 2b'(t)pq + c'(t)q^2\right]\right\} \tag{66}$$

であり（3 次元なので $\alpha = 3D$），2 次係数に初期揺らぎの効果が組み込まれて

$$a'(t) = a(t) + [1 + \gamma(t)^2]\frac{e^{-2\sigma t}}{2\sigma} \tag{67a}$$

$$b'(t) = b(t) + \gamma(t)\frac{e^{-2\sigma t}}{2\sigma} \tag{67b}$$

$$c'(t) = c(t) + \frac{e^{-2\sigma t}}{2\sigma} \tag{67c}$$

に変化する．波数に関する積分を実行すると

$$\Psi(x, y, t) = N'(t) \times \exp\left\{-\frac{1}{2\alpha}\left[A'(t)x^2 + 2B'(t)xy + C'(t)y^2\right]\right\} \tag{68}$$

ここで

$$\begin{bmatrix} A' & B' \\ B' & C' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a' & b' \\ b' & c' \end{bmatrix}^{-1} \tag{69}$$

である．この関係をフーリエ逆変換すると，波数空間での分布関数が

$$\Phi(p, q, t) = \int\int_{-\infty}^{\infty} dxdy e^{-i(px+iqy)}\Psi(x, y, t) \tag{70}$$

となる．この表示を用いると，座標の関数の平均値は $\Phi(p, q, t)$ を p, q で何回か微分した後 $p = q = 0$ と置くことで簡単に計算できる．具体例は次節以下で調べる．以上が剪断流下の調和振動子のブラウン運動に関する厳密解である．

3.4 調和振動子の粘性率への寄与

Kramers の一般公式 [7] によると，剪断によるバネの伸長で発生する張力による粘性への寄与は

$$\sigma_{x,y}(t) = -\nu\langle yF_x\rangle \tag{71}$$

で計算できる．ここで $\langle\cdots\rangle$ は分布関数を用いた平均値，ν は単位体積あたりの鎖数で，F_x は鎖の末端に作用している力 $\mathbf{F} = \zeta(-\sigma\mathbf{x} + \mathbf{f})$ の x-成分である．ランダム力と座標積の平均は 0 なので $\langle yf_x\rangle = 0$，従って

$$\sigma_{x,y} = \nu\zeta\sigma\langle xy\rangle = \nu k\langle xy\rangle \tag{72}$$

となるが，平均値 $\langle xy \rangle$ は関数 $\Phi(p,q,t)$ の微分

$$\langle xy \rangle = -\frac{\partial^2}{\partial p \partial q}\Phi(p,q,t)|_{p=q=0} \tag{73}$$

で得られるので，結果は

$$\sigma_{x,y} = \nu k_B T 2\sigma b'(t) \tag{74}$$

となる．一定剪断速度 $\dot{\gamma}$ の剪断流では

$$\sigma_{x,y}(t) = \nu k_B T \dot{\gamma}\tau(1 - e^{-t/\tau}) \tag{75}$$

である．ここで，

$$\tau \equiv 1/2\sigma \tag{76}$$

は鎖の緩和時間である．短時間での応力は

$$\sigma_{x,y}(t) = \nu k_B T \dot{\gamma} t \tag{77}$$

となり，弾性率が $\nu k_B T$，変形量が $\dot{\gamma}t$ の線型弾性体のように振る舞う．また，長時間後には応力が

$$\sigma_{x,y}(\infty) = \nu k_B T \dot{\gamma}\tau \tag{78}$$

に漸近し，粘性率が一定値 $\eta = \nu k_B T \tau$ のニュートン流体のように振る舞う．

次に，振動剪断流では $\gamma(t) = \gamma_0(1 - e^{i\omega t})$ であるから

$$\sigma_{x,y}(t) = \gamma_0 \left\{ \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} e^{i\omega t} + \frac{e^{-t/\tau}}{1 + i\omega\tau} \right\} \tag{79}$$

となる．長時間経過後には振動項のみが残り

$$\sigma_{x,y}(t) = G(\omega)\gamma_0 \tag{80}$$

となる．ここで，応力と振幅との比例関係を表す

$$G(\omega) = \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \tag{81}$$

が複素弾性率である．

3.5 定常剪断流下の調和振動子による光散乱

剪断を開始してから十分に長い時間が経過すると，系は定常剪断流になる．本節では簡単のために一定剪断速度 $\dot{\gamma}$ の定常剪断流に話を限る．定常状態において波数ベクトル $\mathbf{k}_0$ の単色光を入射し，散乱する光を波数ベクトル $\mathbf{k}$ の方向で観測すると，光の強度は散乱ベクトルを $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ として

$$I(\mathbf{q}, t) = \langle e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))} \rangle \tag{82}$$

となる [5, 6]．これは式 (66) において座標ベクトル $\mathbf{x}(t)$ の代わりに時間 t の間の変位ベクトル $\Delta\mathbf{x}(t) \equiv \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0)$ を用いたものに対応している．従って, 初期値に依存する部分の前因子 $\exp(-\sigma\hat{A}(t))$ を $\exp(-\sigma\hat{A}(t)) - \hat{1}$ に置換すれば，直ちに結果が得られ，x, y 成分のみを書くと

$$I(p,q,t) \equiv \exp\left\{ -\frac{\alpha}{2}\left[\tilde{a}(t)p^2 + 2\tilde{b}(t)pq + \tilde{c}(t)q^2 \right] \right\} \tag{83}$$

である．ここで

$$\begin{aligned}
\tilde{a}(t) &= a(t) + (1 - e^{-\sigma t})^2 a(0) + 2(\dot{\gamma}t)(1 - e^{-\sigma t})e^{-\sigma t} b(0) + (\dot{\gamma}t)^2 e^{-2\sigma t} c(0) && \text{(84a)}\\
\tilde{b}(t) &= b(t) + (1 - e^{-\sigma t})^2 b(0) - (\dot{\gamma}t)(1 - e^{-\sigma t})e^{-\sigma t} c(0) && \text{(84b)}\\
\tilde{c}(t) &= c(t) + (1 - e^{-\sigma t})^2 c(0) && \text{(84c)}
\end{aligned}$$

である．とくに定常剪断流では，振動運動の緩和時間 (76)，ならびに無次元剪断速度

$$\beta \equiv \dot{\gamma}\tau \tag{85}$$

を用いて結果を具体的に書くと

$$I(p,q,t) = e^{-\Gamma(p,q;t)} \tag{86}$$

$$\Gamma(p,q;t) \equiv \left(\frac{2b^2}{3}\right)\left[\tilde{a}(t)p^2 + 2\tilde{b}(t)pq + \tilde{c}(t)q^2\right] \tag{87}$$

$$\begin{aligned} \tilde{a}(t) &= 1 - e^{-\sigma t} + 2\beta^2[1-(1+t/2\tau)e^{-\sigma t}] && \text{(88a)} \\ \tilde{b}(t) &= 2\beta[1-(1+t/2\tau)e^{-\sigma t}] && \text{(88b)} \\ \tilde{c}(t) &= 2(1-e^{-\sigma t}) && \text{(88c)} \end{aligned}$$

となる．ここで

$$(\alpha/2)/2\sigma = k_BT/2k \tag{89}$$

において，バネ定数 k を $k = 3k_BT/b^2$（b はセグメント長）に置き換えている[*2]．

散乱強度が一定値となる波数 (p,q) 平面での等高線は，Γ を標準形になおすことにより，長軸が... の楕円形となる．

短時間 $t << \tau$ での振る舞いは，時間 t に比例し，拡散型

$$\Gamma(\mathbf{q},t) = D(p,q)t \tag{90}$$

である．また，長時間 $\tau << t$ では定数

$$\Gamma(\mathbf{q},t) = \left(\frac{2b^2}{3}\right)\left[(1+2\beta^2)p^2 + 2\beta pq + q^2\right] \tag{91}$$

に漸近する．

4 剪断流下の高分子鎖（ラウスモデル）

4.1 剪断流下の高分子鎖のランジバン方程式

流速場 $\mathbf{v}_0(\mathbf{x},t)$ 中での高分子鎖のブラウン運動を記述するランジバン方程式は，バネ-ビーズ模型を用いると

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = \mathbf{v}_0(\mathbf{x}_i,t) - \sigma\sum_{j=0}^{n} A_{i,j}\mathbf{x}_j + \mathbf{f}_i(t) \tag{92}$$

と表せる．ここで，$\mathbf{x}_i(t)$ は時刻 t に置ける第 i 番ビーズの位置ベクトル，$\sigma \equiv k/\zeta$ は隣接ビーズを結合するバネ定数とビーズの抵抗係数との比，行列要素 $A_{i,j}$ は行列 j 番ビーズが i 番ビーズに及ぼすバネの力を表すために導入されたビーズ間の連結状態を表す行列（**連結行列**）$\hat{A}$ の (i,j) 要素で，線状ポリマーの場合には具体的に

$$\hat{A} \equiv \begin{bmatrix} 1 & -1 & & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & & \\ & -1 & 2 & -1 & & & \\ & & & \cdots & & & \\ & & & & -1 & 2 & -1 & \\ & & & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & & & -1 & 1 \end{bmatrix} \tag{93}$$

[*2] 平均運動エネルギーが 1 自由度につき $k_BT/2 = k\langle x^2\rangle/2$ を満たすようにバネ定数を決める．

の形となる．この行列は**ラウス行列**，運動方程式 (92) は**ラウス模型**とよばれる [8]．ラウス模型では，外場である溶媒流が多くのビーズにより擾乱されることなく，直接的に抵抗中心のビーズに摩擦力を及ぼすという仮定（**素抜け仮定**）が前提となっている．ビーズの近傍で流速が変化する効果（**流体力学的効果**）を考慮した**非素抜け模型**（**ジム模型**）[9] については後述する．

4.2 基準座標による運動の分離

特に，剪断流の場合には

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{x}_i, t) = \dot{\gamma}(t) y_i \mathbf{e}_x \tag{94}$$

であるから，式 (92) は位置ベクトル $\{\mathbf{x}_i\}$ について線型の方程式となるので，対称行列 $\hat{A}$ を対角化する直交変換により，基準座標に対する独立な連立方程式に分離できる．このような変換を

$$x_j = \sum_{k=0}^{n} Q_{j,k}\xi_k \tag{95a}$$

$$y_j = \sum_{k=0}^{n} Q_{j,k}\eta_k \tag{95b}$$

$$z_j = \sum_{k=0}^{n} Q_{j,k}\zeta_k \tag{95c}$$

とすると，変換行列の行列要素は

$$Q_{j,k} = Q_{k,j} = \sqrt{\frac{2}{n}} \cos\left(\frac{\pi}{n} jk\right) \tag{96}$$

（鎖末端（境界部分）に関係する成分は例外的に $Q_{0,0} = Q_{j,0} = Q_{0,k} = \sqrt{1/n}$ であることに注意.）　モード $k = 0, 1, \cdots, n$ に対応する固有値は

$$\lambda_k = 2\left(1 - \cos\frac{\pi}{n}k\right) = 4\sin^2\frac{\pi}{2n}k \tag{97}$$

である．このような基準座標を用いると，分離されたモード k に対する運動方程式は

$$\frac{d\xi_k}{dt} = \dot{\gamma}(t)\eta_k - \sigma\lambda_k\xi_k + f_{k,x}(t) \tag{98a}$$

$$\frac{d\eta_k}{dt} = -\sigma\lambda_k\eta_k + f_{k,y}(t) \tag{98b}$$

$$\frac{d\zeta_k}{dt} = -\sigma\lambda_k\zeta_k + f_{k,z}(t) \tag{98c}$$

となる．z 成分の運動は流速の影響を受けないので独立な自由ブラウン運動の方程式になっている．x, y 方向の連立方程式をまとめて

$$\frac{d}{dt}\begin{bmatrix}\xi_k \\ \eta_k\end{bmatrix} = -\begin{bmatrix}\sigma\lambda_k, & -\dot{\gamma}(t) \\ 0, & -\sigma\lambda_k\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\xi_k \\ \eta_k\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}f_{k,x}(t) \\ f_{k,y}(t)\end{bmatrix} \tag{99}$$

と行列形で表すと，これは調和振動子の運動方程式 (38a)∼(38b) と全く同型であることがわかり，直ちに解が得られる．

初期値を指定した分布関数は

$$P(\xi_k, \eta_k, t|\xi_{k,0}, \eta_{k,0}) = \int\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_k dq_k}{(2\pi)^2} e^{i[p_k(\xi_k - \mu_{1,k}(t)] + iq(\eta_k - \mu_{2,k}(t)]} \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}\left[a_k(t){p_k}^2 + 2b(t)p_k q_k + c_k(t){q_k}^2\right]\right\} \tag{100}$$

である．ここで，$\alpha/2 = 3D = 3k_BT/\zeta$ はビーズの抵抗係数，係数 a_k などは

$$\begin{aligned} a_k(t) &= \int_0^t dt'[1+\Delta\gamma(t,t-t')^2]e^{-2\sigma\lambda t'} && \text{(101a)} \\ b_k(t) &= \int_0^t dt' \Delta\gamma(t,t-t')e^{-2\sigma\lambda t'} && \text{(101b)} \\ c_k(t) &= \int_0^t dt' e^{-2\sigma\lambda_k t'} && \text{(101c)} \end{aligned}$$

となり，これは式 (59) において緩和時間をモード k に関する緩和時間

$$\tau_k \equiv 1/2\sigma\lambda_k \tag{102}$$

に置き換えたものに一致する．

さらに，初期値を静置平衡状態として分布平均をとったものは式 (65) と同型で

$$\Psi(\xi_k,\eta_k,t) = \int\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_k dq_k}{(2\pi)^2} e^{i(p_k\xi_k+q_k\eta_k)}\Phi(p_k,q_k,t) \tag{103}$$

となる．ここで

$$\Phi(p_k,q_k,t) \equiv \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}\left[a'_k(t){p_k}^2 + 2b'_k(t)p_kq_k + c'_k(t){q_k}^2\right]\right\} \tag{104}$$

であり，2 次係数に初期揺らぎの効果が組み込まれて

$$\begin{aligned} a'_k(t) &= a_k(t) + \tau_k[1+\gamma(t)^2]e^{-t/\tau_k} && \text{(105a)} \\ b'_k(t) &= b_k(t) + \gamma(t)\tau_k e^{-t/\tau_k} && \text{(105b)} \\ c'_k(t) &= c_k(t) + \tau_k e^{-t/\tau_k} && \text{(105c)} \end{aligned}$$

となっている．これをフーリエ逆変換すれば，逆行列を使って

$$\Psi(\xi_k,\eta_k,t) = N'_k(t)\times\exp\left\{-\frac{1}{2\alpha}\left[A'_k(t){\xi_k}^2 + 2B'_k(t)\xi_k\eta_k + C'_k(t){\eta_k}^2\right]\right\} \tag{106}$$

と書ける．

とくに，一定剪断速度 $\dot\gamma = \mathrm{const}$ の剪断開始流の場合には無次元化剪断速度

$$\beta_k \equiv \dot\gamma\tau_k \tag{107}$$

を用いて具体的に

$$\begin{aligned} a_k(t)/\tau_k &= e_{0,k}(t) + {\beta_k}^2 e_{2,k}(t) && \text{(108a)} \\ b_k(t)/\tau_k &= \beta_k e_{1,k}(t) && \text{(108b)} \\ c_k(t)/\tau_k &= e_{0,k}(t) && \text{(108c)} \end{aligned}$$

となる．ここで

$$\begin{aligned} e_{0,k}(t) &\equiv 1 - e^{-t/\tau_k} && \text{(109a)} \\ e_{1,k}(t) &\equiv 1 - (1+t/\tau_k)e^{-t/\tau_k} && \text{(109b)} \\ e_{2,k}(t) &\equiv 2 - [1+(1+t/\tau_k)^2]e^{-t/\tau_k} && \text{(109c)} \end{aligned}$$

は無次元化した関数である．

長時間極限 $t\to\infty$ をとると，$a_k(t)\to 1+2{\beta_k}^2, b_k(t)\to\beta_k, c_k(t)\to 1$ であるので，

$$\Psi(\xi_k,\eta_k,t) = N'_k(t)\times\exp\left\{-\frac{1}{2\alpha}\frac{{\xi_k}^2 - 2\beta_k\xi_k\eta_k + (1+2{\beta_k}^2){\eta_k}^2}{1+{\beta_k}^2}\right\} \tag{110}$$

となり，当然ながら Peterlin の定常分布関数 [9, 10] に一致する．

4.3　剪断流下の高分子鎖の末端間ベクトル分布

このようにして求まった鎖の分布関数から出発して，まず，鎖の両末端を結ぶベクトルの分布関数を導出しよう．時刻 t における末端間ベクトル $\mathbf{R}$ は

$$\mathbf{R}(t) \equiv \mathbf{x}_n(t) - \mathbf{x}_0(t) \tag{111}$$

であるから，基準座標を用いて表すと，その成分は

$$R_x(t) = \sum_{k=0}^{n}(Q_{n,k} - Q_{0,k})\xi_k = -\frac{2}{\sqrt{n}}\sum_{\mathrm{odd}}{}' \xi_k \tag{112}$$

などとなる．偶数モードの和はキャンセルして寄与しない．　この結果を一般的に

$$R_x(t) = \sum_{k=0}^{n} \epsilon_k \xi_k(t) \tag{113}$$

と表すことにしよう．$\epsilon_k = ((-)^k - 1)/\sqrt{n}$ であるが，しばらく ϵ_k は任意の k 依存性を許すものとしておく．末端間ベクトルの分布は式 (103) を用いると

$$P(R_x, R_y, t) \equiv \langle \delta(R_x - \sum_k \epsilon_k \xi_k)\delta(R_y - \sum_k \epsilon_k \eta_k)\rangle = \int\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dpdq}{(2\pi)^2} e^{i(pR_x + qR_y)} \prod_k \Phi(p_k = \epsilon_k p, q_k = \epsilon_k q, t) \tag{114}$$

となる．右辺の $\Phi(\cdots)$ は $\prod_k \Phi(p_k, q_k, t)$ において $p_k = \epsilon_k p, q_k = \epsilon_k q$ とおいたもので，具体的には

$$\prod_k \Phi(p_k = \epsilon_k p, q_k = \epsilon_k q, t) = \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}\sum_k {\epsilon_k}^2 \left[a'_k p^2 + 2b'_k pq + c'_k q^2\right]\right\} = \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}[\tilde{a'}p^2 + 2\tilde{b'}pq + \tilde{c'}q^2]\right\} \tag{115}$$

となる．ここで

$$\tilde{a'}(t) \equiv \sum_k {\epsilon_k}^2 a'_k(t) \tag{116a}$$

$$\tilde{b'}(t) \equiv \sum_k {\epsilon_k}^2 b'_k(t) \tag{116b}$$

$$\tilde{c'}(t) \equiv \sum_k {\epsilon_k}^2 c'_k(t) \tag{116c}$$

である．式 (114) における p, q の積分を実行すると

$$P(R_x, R_y, t) = N(t) \times \exp\left\{-\frac{1}{2\alpha}(\tilde{A}'(t)R_x^2 + 2\tilde{B}'(t)R_x R_y + \tilde{C}'(t)R_y^2\right\} \tag{117}$$

となる．$\tilde{A}'$ などは逆行列の要素である．初期値が指定された場合の末端ベクトル分布関数も同様に計算できる．結局，$\tilde{a'}, \tilde{b'}, \tilde{c'}$ を計算し，それらで作られる行列の逆行列を求めることになった．なお，末端だけでなく，交互に符号の異なる電荷，鎖にそって鋸歯状に分布する電荷などの場合にも ϵ_k を工夫することにより同様の計算で時間変化を追うことができる [13]．さらに，x, y 方向で ϵ が異なるような物理量の分布関数を求める問題も，単に $\tilde{a'}$ などの式で ${\epsilon_k}^2$ を $\epsilon_k \epsilon'_k$ などとすればよいので，以上の結果は非常に一般的である．式 (117) の表す物理的な内容を理解するために，指数部分の２次形式を対角化し，主軸の方向を求めることは別の機会に譲ろう．また，任意のコンホメーションから出発した鎖の末端ベクトルが最初に (x, z) 平面を横切る時間，いわゆる first passage time を求める問題 [11] や，剪断流下で z-軸との絡まりが解けて行く過程の解析（絡まり数の時間変化）などを厳密性を失わずに研究することが可能であるが，これらの問題も別の機会に譲ることにする [12]．

4.4 高分子鎖の粘性率への寄与

剪断応力に Kramers の公式を適用すると

$$\sigma_{x,y}(t) = -\nu \sum_{i=0}^{n} \langle y_i F_{i,x} \rangle = \nu k \sum_{i,j} \langle x_i A_{i,j} y_j \rangle \tag{118}$$

となるが，基準座標になおすと

$$\sigma_{x,y}(t) = \nu k \sum_{k,k'} \sum_{i,j} Q_{i,k} Q^{\mathrm{T}}_{k',j} \lambda_{k'} \langle \xi_k \eta_{k'} \rangle \tag{119}$$

である．異なる k, k' の平均値は 0 であること，変換行列が

$$\sum_{i,j} Q_{i,k} Q^{\mathrm{T}}_{k',j} = \delta_{i,j} \tag{120}$$

を満たすことに注意すると，

$$\sigma_{x,y}(t) = \nu k \sum_{k} \lambda_k \langle \xi_k \eta_k \rangle = \nu k \alpha \sum_{k} \lambda_k \tau_k b'_k(t) \tag{121}$$

となることがわかる．ここでバネ定数が $k = \zeta\sigma = 3k_B T/b^2$，緩和時間は固有値と $\tau_k = 1/2\sigma\lambda_k$ の関係があることに注意すると

$$\sigma_{x,y}(t) = \nu k_B T \sum_{k} b'_k(t) \tag{122}$$

となる．これが一般の時間依存性のある剪断速度 $\dot{\gamma}(t)$ に対するラウス鎖の応力の表式である．

剪断速度が一定の剪断流の場合には

$$\sigma_{x,y}(t) = \nu k_B T \sum_{k} \beta_k (1 - e^{-t/\tau_k}) \tag{123}$$

固有値は式 (97) から $\lambda_k \simeq (\pi/n)^2 k^2$ であるから，緩和時間は

$$\tau_k \simeq \tau_R / k^2 \tag{124}$$

となる．ここで

$$\tau_R \equiv \frac{1}{2\sigma} \left(\frac{n}{\pi} \right)^2 \tag{125}$$

は**ラウスの緩和時間**である．以下ではこの緩和時間を使って無次元化した剪断速度

$$\beta \equiv \dot{\gamma} \tau_R \tag{126}$$

を使用する．

緩和時間の具体形 (124) を代入すると粘度は

$$\eta(t) \equiv \sigma_{x,y}(t)/\dot{\gamma} = \nu k_B T \tau_R \{ \zeta_2(0) - \zeta_2(t/\tau_R) \} \tag{127}$$

となり，非線型粘度を求めていたにも拘わらず，粘度は $\dot{\gamma}$ に依存しないニュートン粘度の結果となった．これは，ビーズ間を結合するバネが線型バネであることを反映しているに過ぎない．ここで現れた時間の関数 $\zeta_m(t)$ は

$$\zeta_m(t) \equiv \sum_{k=1}^{n} \frac{e^{-tk^2}}{k^m} \tag{128}$$

で定義されている．とくに

$$\zeta_2(0) = \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{k^2} \simeq \frac{\pi^2}{6} \tag{129}$$

である．最後の式は上限を $n \to \infty$ にしたときの近似値である．長時間後には定常値

$$\eta(\infty) = \nu k_B T \tau_R \zeta_2(0) \tag{130}$$

に漸近する．

振動開始流の場合には式 (47) を使用すると，長時間後には

$$\sigma_{x,y}(t) = \nu k_B T \gamma_0 e^{i\omega t} \sum_k \frac{i\omega\tau_k}{1+i\omega\tau_k} \tag{131}$$

となるので，複素弾性率は

$$G(\omega) = \sum_k \frac{i\omega\tau_k}{1+i\omega\tau_k} \tag{132}$$

のよく知られた結果となる．

4.5 剪断流下の高分子鎖の誘電緩和

鎖上の i 番ビーズに ϵ_i の電荷が付帯しているものとする．鎖の双極子モーメントの x-成分は

$$p_x = \sum_{i=0}^{n} \epsilon_i x_i \tag{133}$$

となる．y, z-成分も同様である．全電荷は中性条件

$$\sum_{i=0}^{n} \epsilon_i = 0 \tag{134}$$

を満たしているとする．系に外電場 E を例えば x-方向に印加したとすると，双極子モーメントの平均値は

$$\langle p_x \rangle_E = \sum_k \epsilon_k \langle \xi_k \rangle_E \tag{135}$$

で与えられる [13, 14]．ここで

$$\epsilon_k \equiv \sum_i Q^{\mathrm{T}}_{k,i} \epsilon_i \tag{136}$$

は ϵ_i のフーリエ変換で，基準モード k に対する電荷分布である．また，平均値 $\langle \cdots \rangle_E$ は電場か印加された系での平均値である．

線型応答の一般理論によると，電場 E を印加した系の応答は，電場のかかっていない系の電気双極子の 2 乗平均（揺らぎ）で与えられるが，今の場合には

$$\langle p_x \rangle_E = \frac{\beta F}{3} \sum_k \langle p_x^2 \rangle_k \phi_k \tag{137}$$

のように表せる．ここで, $F = E(\epsilon_0 + 2)/3$ は有効電場，ϕ_k は電場の時間変化する部分で，スイッチオフの場合は

$$\phi_k = e^{-t/\tau_k} \tag{138}$$

振動電場の場合は

$$\phi_k = \frac{e^{i\omega t}}{1+i\omega\tau_k} \tag{139}$$

である [13]．また

$$\langle p_x^2 \rangle_k = \sum_k \epsilon_k^2 \langle \xi_k^2 \rangle \tag{140}$$

は電場のない系での 2 乗平均値である [13, 14]．本稿の目的は，この 2 乗平均を流動場の存在する状態で正確に求めることにある．

さて，第 4.2 節の結果から

$$\langle\xi_k^2\rangle = -\frac{\partial^2}{\partial p_k^2}\Phi(\{p,q\})\mid_p = q = 0 = \alpha a_k'(t)\tau_k \tag{141}$$

と簡単に計算できる．

$$\langle\eta_k^2\rangle = \alpha c_k'(t)\tau_k \tag{142}$$

も同様である．具体的には，一定剪断速度流では

$$\langle\xi_k^2\rangle = \alpha\tau_R\left\{\zeta_2(0)+2\beta^2[\zeta_6(0)-\zeta_6(t/\tau_R)-\frac{t}{\tau_R}\zeta_4(t/\tau_R)\right\} \tag{143a}$$

$$\langle\eta_k^2\rangle = \alpha\tau_R\zeta_2(0) \tag{143b}$$

振動流の場合には

$$\langle\xi_k^2\rangle = \alpha\left\{\sum_k \epsilon_k^2\tau_k - 2\gamma_0^2\omega^2 e^{2i\omega t}\sum_k \frac{\epsilon_k^2\tau_k^3}{(1+i\omega\tau_k)(1+2i\omega\tau_k)}\right\} \tag{144a}$$

$$\langle\eta_k^2\rangle = \alpha\sum_k \epsilon_k^2\tau_k \tag{144b}$$

となり，後者は残念ながら線型応答の範囲での結果 [9] と厳密な計算結果とは一致する．これは鎖が線型のバネで結合されているというモデルを用いたからである．

4.6　流動複屈折

流動による屈折率の異方性は

$$\Delta\Gamma/q' = \left\{\Big(\langle\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\hat{A}\mathbf{x}\rangle - \langle\mathbf{y}^{\mathrm{T}}\hat{A}\mathbf{y}\rangle\Big)^2 + 4\langle\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\hat{A}\mathbf{y}\rangle^2\right\}^{1/2} \tag{145}$$

消光角は

$$\tan 2\chi = 2\langle\mathbf{y}^{\mathrm{T}}\hat{A}\mathbf{y}\rangle/\Big(\langle\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\hat{A}\mathbf{x}\rangle - \langle\mathbf{y}^{\mathrm{T}}\hat{A}\mathbf{y}\rangle\Big) \tag{146}$$

となる．これらの物理的意味と詳細は Zimm の論文や，高分子物理の標準的なテキストを参照のこと．ここで，ベクトル $\mathbf{x},\mathbf{y}$ は

$$\mathbf{x} \equiv [x_0, x_1, \cdots, x_n]^{\mathrm{T}}, \quad \mathbf{y} \equiv [y_0, y_1, \cdots, y_n]^{\mathrm{T}} \tag{147}$$

で定義された $n+1$ 成分ベクトルであり，添え字はビーズの番号を表している．これらの平均値は第 3.2 章の方法で簡単に求められ，例えば

$$\langle\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\hat{A}\mathbf{x}\rangle = \alpha\sum_k \lambda_k\langle\xi_k^2\rangle = \frac{\alpha}{2\sigma}\sum_k a_k'(t) \tag{148}$$

などとなる．$\alpha/2\sigma = 2b^2/3$ であるから，これらを合わせると

$$\Delta\Gamma/q' = \frac{2b^2}{3}(2\beta)\left\{[\zeta_2(0)-\zeta_2(t/\tau_R)]^2 + \beta^2[\zeta_4(0)-\zeta_4(t/\tau_R)-\frac{t}{\tau_R}\zeta_3(t/\tau_R)]^2\right\}^{1/2} \tag{149}$$

および

$$\tan 2\chi = \frac{\zeta_2(0)-\zeta_2(t/\tau_R)}{\beta[\zeta_4(0)-\zeta_4(t/\tau_R)-(t/\tau_R)\zeta_2(t/\tau_R)]} \tag{150}$$

の結果を得る．当然ながらこれらは長時間経過後に定常流に対する Zimm の結果 [9] に漸近する．

4.7 剪断流下の高分子鎖による光散乱

時間依存性は現在計算中であるが，非常に複雑になる．一般的に格子グリーン関数を用いて表現できる．線状鎖については１次元格子のグリーン関数は簡単に求まる．定常流に到達後は流動光散乱の実験に対応するよく知られた結果となる．

5 まとめ

剪断流中の高分子の分子運動をラウスモデルを使用して厳密に解析した．その際，一般テキストと異なり，Fokker-Planck 方程式を解くプロセスを避けて，ランジバン方程式から Chandrasekhar の方法で直接的かつ系統的に分布関数を導出する方針とした．

ラウスモデルは抵抗中心であるビーズが線型バネで結合されたモデルなので張力と伸長がどこまでも比例するため，大変形における非線型効果が現れないことが欠点である．しかし，多くの物理量が任意の時間依存剪断速度に対して何らのあいまいさなく最後まで厳密に計算できる長所がある．高分子系の粘弾性，誘電緩和，流動複屈折，流動光散乱などに関する，まず知っておかなければならない基本的な情報を提供してくれる便利なモデルである．現実の系は複雑であるが，複雑な要素を順に理想鎖の結果に組み入れていく過程で多くの知見が積み上げられるので，物理の他分野での発展と全く同様に，まずは理想系での知見が必須なのである．

ラウス模型を精密化する一つの方向はビーズ間の流体力学的相互作用を取り入れることで，これに関しては Oseen 近似を使った前平均で固有値を近似的に導出する理論が Zimm[9] により開発された．Zimm モデルでは剪断流が鎖の拡がり領域を素抜けしてビーズを直射するラウスの**素抜けモデル**が，外部流が流体力学半径内の領域を回避して浸透することがない**非素抜けモデル** [15, 16, 17, 18] との関連を解析出来るようになった．さらに，Zimm モデルと Rouse モデルを極限に含む補完理論も開発された [19].

他の方向性としては，粘弾性の非線型性を説明する試みがある．剛直性による粘度減少（シニング）現象の説明 [20, 21, 22, 24]，分子の拡がり領域内部における流体力学相互作用の異方性によるシニングの説明 [23, 25, 10, 26] などがあり，現実にはこれらすべてが関与して，バランスの起こり方の違いにより種々の非線型現象が生じているものと推測される．

さらに，本稿で得た結果は連結行列 $\hat{A}$ の固有値 λ_k で記述されているので，固有値の計算できる非線状高分子や共重合ポリマー，ランダムポリマーなどへ拡張することは概念的に容易である．この方向では，星形ポリマー，規則分岐ポリマー (Cayley tree)[27]，small-world 網目分子 [28] などに直ちに応用することができる．

---

[1] Chandrasekhar, S. *Rev. Mod. Phys.* **1943**, *15*, 1-89.
[2] Rice, S. O. *Bell System Technical Journal* **1944**, *23*, 282-332.
[3] Rice, S. O. *Bell System Technical Journal* **1945**, *24*, 46-156.
[4] 上記 Rice の２論文は*"Selected Papers on Noise and Stochastic Processes"* ed. N. Wax, Dover Pub., Inc. 1954 に収録されている．
[5] Pecola, R. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1604-1614.
[6] Pecola, R. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1562-1564.
[7] Kramers, H. A. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 415-424.
[8] Rouse Jr., P. E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272-1280.
[9] Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 269-278.
[10] Peterlin, A. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1799-1801.
[11] Das, D.; Sabhapandit, S. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 188301[1-4].
[12] in preparation for publication (2017).
[13] Stockmayer, W. H.; Baur, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3485-3489.
[14] Baur, M. E.; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4319-4325.
[15] Debye, P.; Bueche, A. M. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 573-579.

[16] Kirkwood, J. G.; Riseman, J. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 565-573.
[17] Auer, P. L.; Gardner, C. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1545-1546.
[18] Hearst, J. E. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2547-2548.
[19] Tschoegl, N. W. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 149-153.
[20] Riseman, J.; Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 512-516.
[21] Kirkwood, J. G.; Auer, P. L. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 281-283.
[22] Saito, N. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1951**, *6*, 302-304.
[23] Saito, N. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1951**, *6*, 297-301.
[24] Kirkwood, J. G. *J. Polym. Sci.* **1954**, *XII*, 1-14.
[25] Peterlin, A.; Čopič, A. *J. Appl. Phys.* **1956**, *27*, 434-438.
[26] Peterlin, A.; Heller, W.; Nakagaki, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 470-476.
[27] Graessley, W. W. *Macromolecules* **1980**, *13*, 372-376.
[28] Jespersen, S.; Sokolov, I. M.; Blumen, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7652-7655.