

ゲルのブラウン運動 III — 高分子ネットワークのブラウン運動 —

理論高分子科学研究所 (ITPS) 田中文彦

内容要約：ゲルのブラウン運動を、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アプローチを提案した。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配置の変化（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。部分鎖のブラウン運動については、両端が自由であるという境界条件下で前稿で調べた。本稿では時間に依存する変形（マクロ）を受けて運動する架橋点に注目し、その平均位置の変化とその周りの揺動の動的性質（ミクロ）を解析する。得られた結果をもとにして、ゲルに特徴的な粘弾性への両者の寄与、すなわち平均位置の移動により発生する応力と、揺動を起源として発生する応力を分離した形で求める。これにより、後者が粘弾性物質の現象論的モデル（3次元マクスウェル模型）に導くことが判明し、そこで現れる応力緩和関数のミクロな表現が得られる。同様に、光散乱強度も2つの異なる起源に分離できる。応力や散乱強度の揺動による部分は架橋点で構成された網目構造のグリーン関数を用いて一般的に表すことができるので、ネットワーク構造と粘弾性、散乱関数との関係を議論することができる。これらの結果を一定分岐数のランダム分岐型ネットワークに適用し、粘弾性実験や散乱実験の結果と比較できるような具体的な形で表示する。

1 架橋点のブラウン運動

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。本稿では両者を分離して考え、時刻 t における架橋点の位置ベクトルを $\{\mathbf{R}_i(t)\}$ とする。ネットワークは時刻 $t=0$ からスタートする時間依存性の変形下であり、変形は歪テンソル $\hat{\lambda}(t)$ で表されるものとする。隣接する架橋点は部分鎖で結合されていて、部分鎖は正確には前稿で説明した Rouse 鎖で記述されるものであるが、本稿では鎖の内部運動のモードは粗視化して張力が末端間距離に比例するガウス鎖であると仮定する。ある架橋点 $\mathbf{R}_i(t)$ に注目して運動を追跡すると、慣性項を無視する過減衰近似の範囲で架橋点は運動方程式

$$\frac{d\mathbf{R}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_0(\mathbf{R}_i, t) + \frac{1}{\zeta} \sum_j \epsilon_{i,j} \mathbf{F}_{i,j}(t) + \frac{1}{\zeta} \mathbf{f}_i(t) \quad (1)$$

となる。ここで $\mathbf{v}_0(\mathbf{R}_i, t)$ は時刻 t におけるサンプルの変形速度で、位置ベクトル $\mathbf{R}_i(t)$ は変形テンソル $\hat{\lambda}(t)$ に従って変化するという関係

$$\mathbf{R}_i(t) = \hat{\lambda}(t) \cdot \mathbf{R}_i(0) \quad (2)$$

を、時間で微分することにより得られ、

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{R}_i, t) \equiv \frac{d\mathbf{R}_i(t)}{dt} = \hat{\Lambda}(t) \cdot \mathbf{R}_i(t) \quad (3)$$

となる。ここで

$$\hat{\Lambda}(t) \equiv \frac{d\hat{\lambda}(T)}{dt} \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \quad (4)$$

は変形速度テンソルである。（本シリーズの「ゴム弾性の動力学」を参照。）

また、 $\epsilon_{i,j}$ はネットワークの連結構造を表す行列で、架橋点 i と j が隣接している（部分鎖で直接連結されている）場合には値 1 をとり、直結されていない場合には 0 をとると定義されたもので、隣接行列 (adjacent matrix) とよばれる。前稿で現れた線状バネ-ビーズ鎖に対してバネ（部分鎖）、ビーズ（架橋点）と考えてこの考えを適用すると、Rouse 行列 $A_{i,j}$ は $A_{i,j} = 2\delta_{i,j} - \epsilon_{i,j}$ と表せる。すなわち、隣接行列は Rouse 行列の概念を拡張したものである。

運動方程式に現れる力

$$\mathbf{F}_{i,j} = -\alpha(\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_j(t)) \equiv -\alpha\mathbf{R}_{i,j}(t) \quad (5)$$

は架橋点 (i, j) を結ぶ部分鎖が架橋点 i に及ぼしている張力で、ガウス鎖を仮定した。ここで、 $\mathbf{R}_{i,j}(t) \equiv \mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_j(t)$ は部分鎖の末端間ベクトルで、 $\alpha \equiv 3k_B T/b^2$ である*1。

最後に、力 $\mathbf{f}_i(t)$ は架橋点 i に作用している熱揺動のランダム力で、

$$\langle f_{i,\alpha}(t) f_{j,\beta}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} \delta(t-t') \quad (6)$$

を満たす。摩擦係数 ζ は架橋部分が溶媒やまわりのセグメントと接触して生じる摩擦抵抗の係数であり、溶媒の性質やネットワークの膨潤度に依存する。

時刻 t における架橋点の 瞬間的平衡位置を $\bar{\mathbf{R}}_i(t)$ とすると、これらはずり合い条件

$$\frac{d\bar{\mathbf{R}}_i(t)}{dt} = \hat{\Lambda}(t) \cdot \bar{\mathbf{R}}_i(t) \quad (7a)$$

$$\sum_j \epsilon_{i,j} \bar{\mathbf{F}}_{i,j}(t) = 0 \quad (7b)$$

を満たす。また、変形が静的な ($\lambda(t) = \text{const}$) 場合の架橋点の揺動に関しては、ゴム弾性への寄与を調べるファントムネットワーク理論 [1, 2, 3] で詳細に解析されていて、揺動定理*2など興味深い結果が導かれている。

2 平衡位置と揺動との分離

2.1 Lagrange 描像 (相互作用表示)

基本方程式 (1) においてマクロ変形による時間変化 (右辺第 1 項) を見かけ上消去するために、座標ベクトルに変換

$$\tilde{\mathbf{R}}_i(t) \equiv \hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{R}_i(t) \quad (8)$$

をほどこす [4]。逆に解くと、これは

$$\mathbf{R}_i(t) \equiv \hat{\lambda}(t) \cdot \tilde{\mathbf{R}}_i(t) \quad (9)$$

にほかならないが、この式を時間微分した

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} = \frac{d\hat{\lambda}}{dt} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_i + \hat{\lambda} \cdot \frac{d\tilde{\mathbf{R}}_i}{dt} \quad (10)$$

と、式 (9) を基本方程式 (1) に代入した式

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} = \hat{\Lambda}(t) \cdot \hat{\lambda}(t) \cdot \tilde{\mathbf{R}}_i(t) - \sigma \sum_j \epsilon_{i,j} \hat{\lambda}(t) \cdot \tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(t) + \mathbf{f}_i(t)/\zeta \quad (11)$$

($\sigma \equiv \alpha/\zeta$) とを比較すると、 $\hat{\Lambda}(t) \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} = d\hat{\lambda}(t)/dt$ であるから

$$\frac{d\tilde{\mathbf{R}}_i(t)}{dt} = -\sigma \sum_j \epsilon_{i,j} \tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(t) + \hat{\lambda}(t)^{-1}(t) \mathbf{f}_i(t)/\zeta \quad (12)$$

となり、見かけ上、変形による項が消去された。これは、時間に依存するマクロな変形とともに移動する座標系で架橋点を観測すると、架橋点はあたかも変形を受けずに、隣接架橋点を結ぶ鎖の張力の作用下で自由にブラウン運動をするように観測されるという事実に他ならない。このような座標系での記述法は、流体力学では**ラグランジ描像**とよばれている。また、量子力学においては無摂動ハミルトニアンにより運動する座標系で相互作用摂動を記述する**相互作用表示**とよばれる描像に対応している。

*1 部分鎖が n 個のビーズからなる Rouse 鎖の場合には $\alpha \equiv 3k_B T/nb^2$ となる。

*2 架橋点の平均 2 乗揺動半径 ξ^2 と、隣接架橋点間の平均 2 乗距離 b^2 との間に $\xi^2 = (2/f)b^2$ の関係があるという事実。 f は架橋の官能数。

2.2 平均運動と揺動との分離

次に、架橋点の位置ベクトルを、平均位置 $\bar{\mathbf{R}}_i(t)$ とその周りの揺らぎ $\delta\mathbf{R}_i(t)$ とに分離し

$$\mathbf{R}_i(t) = \bar{\mathbf{R}}_i(t) + \delta\mathbf{R}_i(t) \quad (13)$$

とする。平均位置は、その初期値 $\bar{\mathbf{R}}_i(0)$ がマクロな変形にアフィンに移動する

$$\bar{\mathbf{R}}_i(t) = \hat{\lambda}(t) \cdot \bar{\mathbf{R}}_i(0) \quad (14)$$

と仮定する。変形とともに移動する相互作用表示では

$$\tilde{\mathbf{R}}_i(t) = \bar{\mathbf{R}}_i(0) \quad (15)$$

のように一定値に保たれる (図??)。

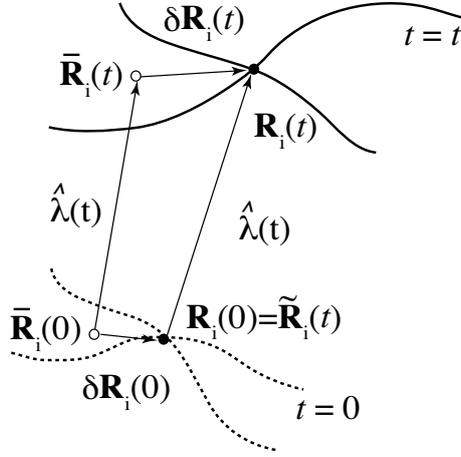


Fig.1 時間経過ともなう架橋点の位置変化と相互作用表示.

初期値については静置平衡条件

$$\sum \epsilon_{i,j} \bar{\mathbf{R}}_{i,j}(0) = 0 \quad (16)$$

を仮定するので、揺らぎに対する運動方程式は

$$\frac{d\delta\tilde{\mathbf{R}}_i(t)}{dt} = -\sigma \sum_j \epsilon_{i,j} \delta\tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(t) + \tilde{\mathbf{f}}_i(t)/\zeta \quad (17)$$

となる。マクロな変形項が消去されているので、この方程式の解は、架橋点が構成する空間格子の**格子グリーン関数** $g_{i,k}(t)$ を用いて

$$\delta\tilde{\mathbf{R}}_i(t) = \frac{1}{\zeta} \sum_k \int_{-\infty}^t g_{i,k}(t-t') \tilde{\mathbf{f}}_k(t') dt' \quad (18)$$

と表される。格子グリーン関数は

$$\frac{dg_{i,k}(t)}{dt} + \sigma \sum_j \epsilon_{i,j} [g_{i,k}(t) - g_{j,k}(t)] = \delta_{i,k} \delta(t) \quad (19)$$

の解で、初期条件 $g_{i,k}(0) = \delta_{i,k}$ と対称性 $g_{i,k}(t) = g_{k,i}(t)$ を満たす。どのような構造のネットワークでグリーン関数の形がどのようになるかという問題は、物理の多くの分野でこれまでに考察されてきて知見が蓄積されている。そのいくつかは後述する付録で詳しく議論することにして、本文では我々の主要な興味対象である粘弾性や光散乱強度について、格子グリーン関数を用いて実験データと比較できる形まで計算を進めることにしよう。

3 応力テンソル

前稿でも使用したクラマースの応力公式によると、時刻 t においてネットワーク中に発生する応力は

$$\hat{\sigma}(t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \epsilon_{i,j} \langle \mathbf{R}_{i,j}(t) \cdot \mathbf{F}_{i,j}(t)^T \rangle \quad (20)$$

で与えられる。記号 T は行列を対角線に対して折り返す転置操作 (transpose) で、ベクトルの場合には縦ベクトルを横ベクトルに変換する。ガウス鎖の張力は式 (5) であるから

$$\hat{\sigma}(t) = \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j} \epsilon_{i,j} \langle \mathbf{R}_{i,j}(t) \cdot \mathbf{R}_{i,j}(t)^T \rangle \quad (21)$$

であるが、相互作用表示では

$$\hat{\sigma}(t) = \frac{\alpha}{2} \hat{\lambda}(t) \cdot \sum_{i,j} \epsilon_{i,j} \langle \tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(t) \cdot \tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(t)^T \rangle \cdot \hat{\lambda}(t)^T \quad (22)$$

となる*3。架橋点の位置ベクトルを平均と揺らぎの部分に分離した式 (13) を代入すると

$$\hat{\sigma}(t) = \hat{\sigma}_0(t) + \hat{\sigma}_{\text{trans}}(t) \quad (23)$$

のように平均位置が変形にアフィンに移動するために生じる応力部分

$$\hat{\sigma}_0(t) = \frac{\alpha}{2} \hat{\lambda}(t) \cdot \sum_{i,j} \epsilon_{i,j} \langle \bar{\mathbf{R}}_{i,j}(t) \cdot \bar{\mathbf{R}}_{i,j}(t)^T \rangle \cdot \hat{\lambda}(t)^T \quad (24)$$

と、揺動の空間分布が歪むために生じる過渡的 (transient) な応力部分

$$\hat{\sigma}_{\text{trans}}(t) = \frac{\alpha}{2} \hat{\lambda}(t) \cdot \sum_{i,j} \epsilon_{i,j} \langle \tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(t) \cdot \tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(t)^T \rangle \cdot \hat{\lambda}(t)^T \quad (25)$$

からなることがわかる。以下では、それぞれについて考察しよう。

3.1 変形起源の応力

変形による応力の発生は式 (24) であるが、隣接架橋点間距離の 2 乗平均は $\langle R_{i,j}^2 \rangle = b^2$ 、力の定数は $\alpha = 3k_B T / b^2$ であるので、

$$\hat{\sigma}_0(t) = 3\nu_{\text{eff}} k_B T Q^{-1/3} \hat{\lambda}(t) \cdot \hat{\lambda}(t)^T \quad (26)$$

となる。ここで、

$$Q \equiv V / V_0 \quad (27)$$

はネットワークの膨潤度、

$$G_0 \equiv \nu_{\text{eff}} k_B T \quad (28)$$

は線型弾性率、 ν_{eff} は架橋時の有効鎖密度、すなわち非膨潤状態のネットワーク中の単位体積当たりの弾性的に有効な部分鎖の総数である。架橋時の体積 V_0 が膨潤により V となるのであるから、 ν_{eff} は ν_{eff} / Q に、 $\langle R_{i,j}^2 \rangle$ は $\langle R_{i,j}^2 \rangle / Q^{2/3}$ に変化するため、 $Q^{-1/3}$ 因子が現れた*4。当然ながら、この結果 (26) はアフィンネットワーク理論で周知の応力である。

*3 等方的圧力からくる項 $p\hat{1}$ は省略した。この項は境界に垂直な外力が作用していないという条件から定まる。

*4 抵抗係数も膨潤により $\zeta Q^{-1/3}$ に減少する。

3.2 揺動起源の応力

グリーン関数で表した揺動部分 (18) を代入すると、揺らぎの相関関数は

$$\langle \delta \tilde{\mathbf{R}}_i(t_1) \cdot \delta \tilde{\mathbf{R}}_j(t_2)^T \rangle = \frac{1}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{t_1} dt' \int_{-\infty}^{t_2} dt'' \sum_{k,k'} g_{i,k}(t_1 - t') g_{j,k'}(t_2 - t'') \langle [\hat{\lambda}(t')^{-1} \mathbf{f}_k(t')] \cdot [\hat{\lambda}(t'')^{-1} \mathbf{f}_{k'}(t'')]^T \rangle \quad (29)$$

となる。ランダム熱揺動力について平均をとり、架橋点の拡散定数 $D \equiv k_B T / \zeta$ と、緩和時間 $\tau \equiv \zeta / \alpha$ を用いて結果を整理すると

$$\langle \delta \tilde{\mathbf{R}}_i(t_1) \cdot \delta \tilde{\mathbf{R}}_j(t_2)^T \rangle = (2D\tau^2) \int_{-\infty}^{t^*} dt' \sum_k g_{i,k}(t_1 - t') g_{j,k}(t_2 - t') \hat{\lambda}(t') \cdot \hat{\lambda}(t')^T \quad (30)$$

となる。ここで応力がグリーン関数の行列としての 2 乗

$$g_{i,j}^{(2)}(t) \equiv \sum_k g_{i,k}(t) g_{k,j}(t) \quad (31)$$

に関連していることがわかる。積分の上限值 t^* は t_1 と t_2 の小さい方の時刻である。

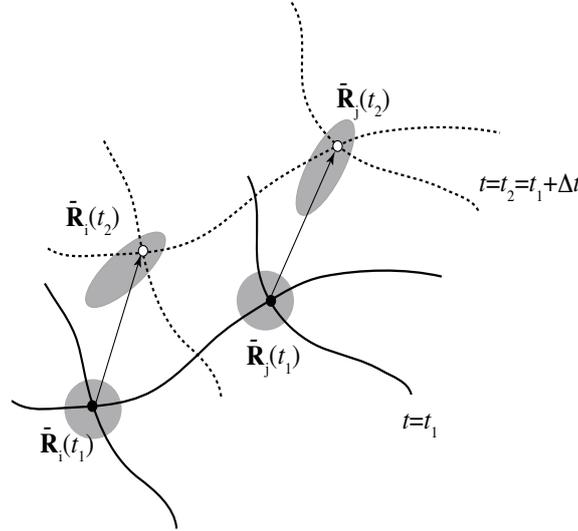


Fig.2 変形起源の応力と揺動起源の応力

この結果を揺動起源の応力に代入すると

$$\hat{\sigma}_{\text{trans}}(t) = G_0 \tau Q^{-1} \int_{-\infty}^t dt' \phi(t - t') \hat{\lambda}(t, t') \cdot \hat{\lambda}(t, t')^T dt' \quad (32)$$

の形となる。ここで、 $\hat{\lambda}(t, t') \equiv \hat{\lambda}(t) \cdot \hat{\lambda}(t')^{-1}$ である。応力は過去の時刻 t' での変形が時間差で現在時刻 t に影響を及ぼす記憶効果を記述する**応力応答関数** $\phi(t)$ で表され*5、応力応答関数は具体的に

$$\phi(t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j} \epsilon_{i,j} \sum_k (g_{i,k}(t) - g_{k,j}(t))^2 \quad (33)$$

で与えられることがわかった。応力 (32) は粘弾性物質の**3次元マクスウェルモデル**で現象論的に議論されている応力であり [5, 6, 7], 架橋点のブラウン運動を考察することにより応力応答関数の物理的起源とそのミクロな表式が得られたことになる。グリーン関数はネットワーク構造を反映するので、構造パラメータ (分岐数

*5 時刻 t' における変形が時刻 t の応力に及ぼす効果で、応力緩和 (余効) 関数ではない。

など) とレオロジー特性とがここで結びつき、現象論では検討できなかったゲルの個性の粘弾性への反映を具体的に議論することができるようになった。

3.3 伸長流下での応力の時間変化

時刻 $t = 0$ から開始された伸長流では変位テンソルは

$$\hat{\lambda}(t) = \begin{bmatrix} a(t) & & \\ & b(t) & \\ & & b(t) \end{bmatrix} \quad (34)$$

ここで, $a(t) = 1(t < 0), = \exp(\dot{\epsilon}t)$ ($0 \leq t$), および $b(t) = 1(t < 0), = \exp(-\dot{\epsilon}t/2)$ ($0 \leq t$) である. サンプルの側面は自由境界であるとする $\sigma_{2,2} = 0$ より圧力が求まる. これを応力の式に代入し直すと, 揺動による伸長応力は

$$\sigma'_{el} = \sigma'_{1,1} - \sigma'_{2,2} \quad (35)$$

となるが, 式 (32) より

$$\begin{aligned} \sigma'_{el}(t) &= \tau G_0 \int_0^t \phi(t-t') [a(t)^2 a(t')^{-2} - b(t)^2 b(t')^{-2}] dt' \\ &= \tau G_0 \int_0^t \phi(t-t') [e^{2\dot{\epsilon}(t-t')} - e^{-\dot{\epsilon}(t-t')}] dt' \end{aligned} \quad (36)$$

定常粘度は $t \rightarrow \infty$ として

$$\eta'_{el}(\dot{\epsilon}) = \frac{\tau G_0}{\dot{\epsilon}} \int_0^\infty \rho(\lambda) \left\{ \frac{2}{\lambda - 2\dot{\epsilon}} + \frac{1}{\lambda + \dot{\epsilon}} \right\} d\lambda \quad (37)$$

となる. ここで, $\rho(\lambda)$ は隣接行列の固有値 λ_α の分布関数 (**スペクトル密度関数**) で

$$\rho(\lambda) \equiv \frac{1}{N} \sum_\alpha \delta(\lambda - \lambda_\alpha) \quad (38)$$

で定義される. 固有スペクトルについては付録 A で詳述する.

3.4 剪断流下での応力の時間変化

時刻 $t = 0$ から開始された一定剪断速度の剪断開始流では変位テンソルは

$$\hat{\lambda}(t) = \begin{bmatrix} 1 & \gamma(t) & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} \quad (39)$$

ここで, $\gamma(t) = \dot{\gamma}t$ ($0 < t$) は時刻 t までの剪断変形量である.

$$\hat{\lambda}(t, t') = \begin{bmatrix} 1 & \gamma(t) - \gamma(t') & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} \quad (40)$$

であるから, 揺動による応力テンソルは

$$\hat{\sigma}_{\text{trans}}(t) = \tau G_0 \int_{-\infty}^t dt' \phi(t-t') \begin{bmatrix} 1 + [\gamma(t) - \gamma(t')]^2 & \gamma(t) - \gamma(t') & 0 \\ \gamma(t) - \gamma(t') & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (41)$$

となる. 剪断応力は

$$\sigma_s(t) = \sigma_{1,2}(t) = \sigma_{2,1}(t) = \tau G_0 \int_{-\infty}^t dt' \phi(t-t') [\gamma(t) - \gamma(t')] \quad (42)$$

法線応力差では、圧力項が消去されて

$$\sigma_{1,1}(t) - \sigma_{2,2}(t) = \tau G_0 \int_{-\infty}^t \phi(t-t') [\gamma(t) - \gamma(t')]^2 dt' \quad (43)$$

および

$$\sigma_{2,2}(t) - \sigma_{3,3}(t) = 0 \quad (44)$$

となる。定常応力はこれらの式で長時間極限 $t \rightarrow \infty$ をとり

$$\sigma_s = \tau G_0 \dot{\gamma} \int_0^{\infty} \phi(t) t dt \quad (45)$$

$$\sigma_{1,1}(t) - \sigma_{2,2}(t) = \tau G_0 \dot{\gamma}^2 \int_0^{\infty} \phi(t) t^2 dt \quad (46)$$

従って定常粘度は

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau G_0 \int_0^{\infty} t \phi(t) dt \quad (47)$$

であり、剪断速度 $\dot{\gamma}$ に依存しないのでニュートン粘性となる。第1法線応力係数は

$$\Psi_1 \equiv \frac{\sigma_{1,1}(t) - \sigma_{2,2}(t)}{\dot{\gamma}^2} = \tau G_0 \int_0^{\infty} t^2 \phi(t) dt \quad (48)$$

第1法線応力係数は

$$\Psi_1 \equiv \frac{\sigma_{2,2}(t) - \sigma_{3,3}(t)}{\dot{\gamma}^2} = 0 \quad (49)$$

となる。

4 高分子ネットワークの動的散乱

4.1 散乱強度

動的散乱実験における散乱光の強度は、前稿で述べたように

$$I(\mathbf{q}, t_1 - t_2) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_i(t_1) - \mathbf{R}_j(t_2)]} \rangle \quad (50)$$

である。本節では時刻 t にネットワークの変形が始まったとし、 $t < 0$ では静置平衡状態、すなわち、架橋点は調製時のサンプルを溶媒で膨潤させたまま長時間放置して膨潤平衡にあったものとする。従って、負時間では歪テンソルは $\hat{\lambda}(t) = \hat{1}$ である。散乱実験は $t_1, t_2 > 0$ の領域で行われる。

架橋点の座標を式 (13) に従って、平均値と揺動に分離し、式 (50) に代入すると

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}, t_1 - t_2) &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\lambda(t_1)\mathbf{R}_i(0) - \lambda(t_2)\mathbf{R}_j(0)]} \rangle_0 \exp \left[\mathbf{q}^T \cdot [\hat{\Phi}_{i,i}(t_1, t_1) + \hat{\Phi}_{j,j}(t_2, t_2)] / 2 \cdot \mathbf{q} \right] \\ &\quad \times \exp \left[\mathbf{q}^T \cdot [\hat{\Phi}_{i,j}(t_1, t_2) + \hat{\Phi}_{j,i}(t_2, t_1)] / 2 \cdot \mathbf{q} \right] \end{aligned} \quad (51)$$

となる。ここで、 $\langle \dots \rangle_0$ は初期平衡分布に関する平均操作で、

$$\hat{\Phi}_{i,j}(t_1, t_2) \equiv \langle \delta \mathbf{R}_i(t_1) \delta \mathbf{R}_j(t_2) \rangle = (2D\tau^2) \int_{-\infty}^{t^*} dt' \sum_k g_{i,k}(t_1 - t') g_{j,k}(t_2 - t') \hat{\lambda}(t_1, t') \cdot \hat{\lambda}(t_2, t')^T \quad (52)$$

は式 (30) を用いて表した揺動の2時間相関関数である。とくに、同時刻の相関は

$$\hat{\Phi}_{i,j}(t, t) = (2D\tau^2) \int_{-\infty}^{t^*} dt' g_{i,j}^{(2)}(t - t') \hat{\lambda}(t, t') \cdot \hat{\lambda}(t, t')^T \quad (53)$$

となる。ここで

$$g_{i,j}^{(2)}(t) \equiv \sum_k g_{i,k}(t)g_{k,j}(t) \quad (54)$$

はグリーン関数の 2 乗である。

4.2 揺動の相関関数

このまま議論を進めることは可能であるが、以下では簡単のためにサンプルは変形なしの静置平衡状態にあるものとする。平衡状態では散乱関数は時間差だけの関数になるので、以下では $t_1 = t$, $t_2 = 0$ とする。式 (51) は

$$I(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\bar{\mathbf{R}}_i(0) - \bar{\mathbf{R}}_j(0)]} \rangle_0 \exp \left[\mathbf{q}^T \cdot [\hat{\Phi}_{i,i}(t, t) + \hat{\Phi}_{j,j}(0, 0)] / 2 \cdot \mathbf{q} \right] \exp \left[\mathbf{q}^T \cdot \hat{B}_{i,j}(t) \cdot \mathbf{q} \right] \quad (55)$$

となる。ここで

$$\hat{B}_{i,j}(t) \equiv \frac{1}{2} \left\{ \hat{\Phi}_{i,j}(t, 0) + \hat{\Phi}_{j,i}(0, t) \right\} \quad (56)$$

である。初期分布に関する平均は、ガウス分布を仮定しているので

$$\langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{i,j}} \rangle_0 = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle R_{i,j}^2 \rangle_0 q^2 \right\} \quad (57)$$

であるが、架橋点対 (i, j) 間のトポロジカル距離*6を $n_{i,j}$ とすると

$$\langle R_{i,j}^2 \rangle_0 = n_{i,j} b^2 \quad (58)$$

である*7。

また、式 (53) より同時刻相関は

$$\hat{\Phi}_{i,i}(t, t) = \langle \delta \mathbf{R}_i(t) \cdot \delta \mathbf{R}_i(t)^T \rangle = 2D\tau \int_0^\infty g_{i,i}^{(2)}(t') dt' \hat{1} \quad (59)$$

であり、架橋点の揺動運動の平均半径を表す。当然ながら架橋点 i によらず、時刻 t にも依存しない。付録 A にあるように、グリーン関数を固有値を用いて表すと

$$\int_0^\infty g_{i,i}^{(2)}(t') dt' = \left\langle \frac{1}{2\lambda} \right\rangle \quad (60)$$

となるので

$$\xi^2 \equiv D \left\langle \frac{1}{\lambda} \right\rangle \quad (61)$$

と定義しておく。

以上を総合すると

$$I(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \exp \left[-\xi^2 q^2 - \frac{1}{6} n_{i,j} b^2 q^2 + \mathbf{q}^T \cdot \hat{B}_{i,j}(t) \cdot \mathbf{q} \right] \quad (62)$$

という結果となる。

*6 (i, j) を結ぶネットワーク状の経路の中の最短のものを部分鎖数で測ったもの。

*7 隣接架橋点間の 2 乗平均距離を b^2 としたが、部分鎖が m 個のビーズからなるラウス鎖であるとする b^2 のところが mb^2 となる。

4.3 ランダム分岐ネットワークの散乱強度

Bethe 格子のグリーン関数を用いてこの和を実際にとると、結果は

$$I(q, t) = e^{-\xi^2 q^2} \left\{ e^{q^2 B_0(t)} + \frac{f}{f'} \sum_{n=1}^{\infty} \left(f' e^{-b^2 q^2 / 2} \right)^n e^{q^2 B_n(t)} \right\} \quad (63)$$

作業の詳細は付録付録 B に記す。ここで

$$B_n(t) \equiv \frac{2D\tau}{f f'^{n-1}} \int_t^{\infty} \sum_k \gamma_k^{(n)}(t') g_{k,0}(t' - t) dt' \quad (64)$$

はセンターの架橋点 $j = 0$ と、それから n 層離れた殻上に存在する架橋点（その総数は $f f'^{n-1}$ 個である）*8 とのグリーン関数の和

$$\gamma_k^{(n)}(t') \equiv \sum_{i \in n} g_{i,k}(t') \quad (65)$$

と、時間が t だけずれた $j = 0$ から k に至るグリーン関数 $g_{k,0}(t' - t)$ の積のたたみ込み積分で定義される。とくに同時刻 $t = 0$ では

$$B_n(0) = \frac{2D\tau}{f f'^{n-1}} \int_0^{\infty} \sum_{i \in n} g_{i,0}^{(2)}(t') dt' \quad (66)$$

である。

散乱強度は長時間後 ($t \rightarrow \infty$) に 0 になるように、平均の積を差し引いて

$$I(\mathbf{q}, t_1, t_2) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \left\{ \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_i(t_1) - \mathbf{R}_j(t_2)]} \rangle - \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i(t_1)} \rangle \langle e^{-\mathbf{R}_j(t_2)} \rangle \right\} \quad (67)$$

と規格化されることが多い。以下ではこのように定義を改めると

$$I(q, t) = e^{-\xi^2 q^2} \left\{ e^{q^2 B_0(t)} - 1 + \frac{f}{f'} \sum_{n=1}^{\infty} \left(f' e^{-b^2 q^2 / 2} \right)^n \left[e^{q^2 B_n(t)} - 1 \right] \right\} \quad (68)$$

である*9。

小角散乱の強度は $q^2 B_n(t)$ の指数関数を展開して

$$I(q, t) \simeq q^2 e^{-\xi^2 q^2} \left\{ B_0(t) + \frac{f}{f'} \sum_{n=1}^{\infty} \left(f' e^{-b^2 q^2 / 2} \right)^n B_n(t) \right\} \quad (69)$$

付録 C で導出する $B_n(t)$ の近似形 (131) を代入すると

$$I(q, t) \simeq \beta(q) e^{-\alpha(q)t/\tau} \quad (70)$$

のような標準形となる。

さらに、小角の極限領域 $b^2 q^2 \ll 1$ では

$$I(q, t) \simeq \left(\frac{6f}{f'} \right) \left(\frac{\xi^2}{b^2} \right) e^{-(f''/6)b^2 q^2 (t/\tau)} \quad (71)$$

となり、これは Tanaka らにより議論された [8] ゲルの連続体力学モデルの散乱関数に一致する。

*8 トポジカル距離が n であるという。

*9 $f' \equiv f - 1$, $f'' \equiv f - 2$ などの略記号を用いる。

4.4 初期傾斜と散乱面積

散乱関数の初期傾斜

$$\Gamma_{\mathbf{q}} \equiv -\frac{d}{dt} \ln I(\mathbf{q}, t)|_{t=0} \quad (72)$$

は、短時間での拡散運動の特性をとらえるためにしばしば活用される。上記のモデルでは式 (131) より $O((b^2q^2)^2)$ までのべき展開近似で

$$\Gamma_q = \frac{f''}{6\tau} b^2 q^2 \left\{ 1 + \xi^2 q^2 \left[1 - \frac{f''}{12f'} \left(\frac{b^2}{\xi^2} \right) \right] \right\} \quad (73)$$

となる。 q^4 項 ($[\dots]$ の中) は平均 2 乗架橋点間距離 b^2 と架橋点の平均 2 乗揺動半径 ξ^2 比の値により符号を変える。 b^2 は膨潤度 Q とともに増大するが、 ξ^2 は一定に保たれるので、溶媒でネットワークを膨潤させて散乱強度を測定し、 q^2 に対してプロットすることにより符号反転の b^2/ξ^2 臨界値を求めることができる。これらからネットワークの分岐係数 f を推定することが可能である。

ネットワークの動的特性のもう一つの推定法は、散乱総面積

$$A(q) \equiv \int_0^\infty I(q, t) dt \quad (74)$$

を調べる方法である。標準形 (70) を代入すると

$$A(q) = \frac{\beta(q)\tau}{\alpha} = \frac{6\xi^2\tau}{f'f''b^2} \left\{ \frac{6f}{(bq)^2} + \frac{f^2 - 2f + 2}{f''} - 6f \left(\frac{\xi^2}{b^2} \right) \right\} + O((bq)^2) \quad (75)$$

散乱波数に依存しない項 ($\{\dots\}$ の中の第 2, 3 項) は膨潤度により符号を変えるので、その臨界値

$$Q_c = \left(\frac{V}{V_0} \right)_c = \left(\frac{ff'}{f''(f^2 - 2f + 2)} \right)^{3/2} \quad (76)$$

を実測することにより、ネットワークの分岐数を推定することができる。例えば $f = 3$ では $Q_c = 3.72$ 、 $f = 4$ では $Q_c = 1.31$ である。

5 まとめ

ゲルの変形や流動の際に生じる架橋点のブラウン運動を考察することにより、粘弾性物質の現象論モデルである 3 次元マクスウェル模型をマイクロな視点から導出した。これによりネットワークの構造パラメータ (架橋点の空間配置) がレオロジー測定と結びつき、現象論パラメータの分子論的な意味付けが可能になった。また、架橋点のブラウン運動と光散乱強度との関係も理論的に調べることができるようになった。動的散乱の散乱強度はこれまで臨界ゲルのスケーリング則を用いた現象論しかなく、べき乗則を議論するに留まっていたが、本稿で紹介した考察により、拡散定数、初期傾斜、総面積など具体的な測定量とネットワークのマイクロな構造パラメータが結びつき、スケーリング則を一段階超えた考察が可能になった。

しかしながら、架橋点空間配置にもとづいた格子グリーン関数や固有値スペクトルを実際に求める問題は、概念的には単純であるが技術的に困難な問題であり、実際には規則分岐ネットワークについて実行できるに留まっている。ランダム分岐ネットワーク、多くのループを含むネットワークなどについて解を求めることは今後の課題であろう。

付録 A 格子グリーン関数

高分子ネットワーク中の架橋点の揺動の伝播は格子グリーン関数を用いて表せることがわかった。それで本付録では、具体的な格子構造や連結構造によらない格子グリーン関数に関する一般的な性質をまとめておこう。

格子グリーン関数は、方程式

$$\tau \frac{dg_i(t)}{dt} + \sum_k \epsilon_{i,k} (g_i(t) - g_k(t)) = 0 \quad (77)$$

を満たす。(以下、簡単のため $\tau = 1$ とした時間単位を用いる。) この中で初期条件

$$g_i(0) = \delta_{i,j} \quad (78)$$

を満たすものを $g_{i,j}(t)$ と記す。 $g_{i,j}(t)$ は時刻 $t = 0$ に格子点 (架橋点) j が単位変位 $\delta(t)$ を起こしたときに、その影響が周囲に伝播し、時刻 t に格子点 i に誘起する変位の量を表すので、**応答関数** (response function) とよばれる^{*10}。格子グリーン関数は対称性 $g_{i,j}(t) = g_{j,i}(t)$ を満たす。

方程式 (18) を解くため、振幅 A_i を用いて $g_i(t) = A_i e^{-\lambda t}$ とおき代入すると、 λ は**固有方程式**

$$\sum_k [(-\lambda + f)\delta_{i,k} - \epsilon_{i,k}] A_i = 0 \quad (79)$$

を満たす。 f は格子の配位数 (再隣接格子点の数) である。この方程式を満たす λ は固有値、振幅 A_i は固有値 λ に属する固有ベクトルである。固有ベクトルが存在するためには、固有値は方程式

$$|(-\lambda + f)\hat{1} - \hat{\epsilon}| = 0 \quad (80)$$

を満たさなければならない。

以下では固有値は離散的と仮定し λ_α と記す。また、固有ベクトルを規格化したものを $Q_{i,\alpha}$ 、これを転置したものを $Q_{\alpha,i}$ とする。これらは正規直交性

$$\sum_\alpha Q_{i,\alpha} Q_{\alpha,j} = \delta_{i,j} \quad (81)$$

を満たす。固有値と固有ベクトルを用いると格子グリーン関数は形式的に

$$g_{i,j}(t) = \sum_\alpha Q_{i,\alpha} e^{-\lambda_\alpha t} Q_{\alpha,j} \quad (82)$$

と書ける。

前稿で取り扱った線状ポリマーの Rouse モデルは 1 次元格子に等価な系なので、固有値と固有ベクトルは具体的に求まり、その結果を具体的に使用した。一般の格子構造でこれらを求める問題は、格子振動の解析^{*11} に出てくるので固体物理学の標準的なテキストで解説されている。本稿では、主に樹状構造を有する Cayley 樹木や、その無限大極限である Bethe 格子について詳細を解析する。

格子が無限大の場合には均一性により

$$g_{0,0}(t) = \frac{1}{N} \sum_i g_{i,i}(t) \quad (83)$$

となるので、式 (82) を代入し、(81) を使用すると

$$g_{0,0}(t) = \frac{1}{N} \sum_\alpha e^{-\lambda_\alpha t} \quad (84)$$

となる。ここで、固有値の分布関数 (**固有スペクトル**) を定義

$$\rho(\lambda) \equiv \frac{1}{N} \sum_\alpha \delta(\lambda - \lambda_\alpha) \quad (85)$$

で導入すると

$$g_{0,0}(t) = \int_0^\infty \rho(\lambda) e^{-\lambda t} d\lambda \quad (86)$$

^{*10} 階段型刺激に対する応答を記述する**余効関数**と混同しないこと。

^{*11} 振動の問題では慣性項を省略しない正確な運動方程式を使用することに注意。

となり、分布関数のラプラス変換が同位置における格子グリーン関数であるという解釈が可能となる。固有値の逆数 $\tau_\alpha = 1/\lambda_\alpha$ は緩和時間に対応するので、固有スペクトルは緩和時間分布 $H(\tau)$ に等価である。両者の関係は

$$H(\tau)d\ln\tau = \rho(\lambda)d\lambda \quad (87)$$

であるから、

$$H(\tau) = -\frac{1}{\tau}\rho(1/\tau) \quad (88)$$

となる。

以上の議論は方程式 (18) を満たす現象について共通なので、格子グリーン関数に限らず種々の問題の取り扱いに応用されている。たとえば、確率過程で出てくるマスター方程式とよばれる方程式は同一の形

$$\frac{dP_i(t)}{dt} + \sum_k w_{i,k}(P_i(t) - P_k(t)) = 0 \quad (89)$$

の方程式である。状態確率 $P_i(t)$ は系が時刻 t に i 番目の状態にある確率であり、 $w_{i,k}$ は単位時間当たりの状態の遷移確率である^{*12}。また、格子路上を粒子が移動する問題では $P_i(t)$ は時刻 t に粒子が格子点 i に存在する確率である。マスター方程式に関しても上記と同様の固有値問題として取り扱いが可能である。

付録 B 規則分岐樹木構造の格子グリーン関数

ネットワークの具体例として、分岐数（官能数） f で規則的に分岐する樹木構造を考えよう。少し理想化しすぎるが、簡単な構造なのでいろんな物理量が最後まで正確に計算でき、結果が分岐数 f に依存し、実際に f の異なるサンプルを用いた実験データと比較できるという大きな利点がある。図 3 のように中心の架

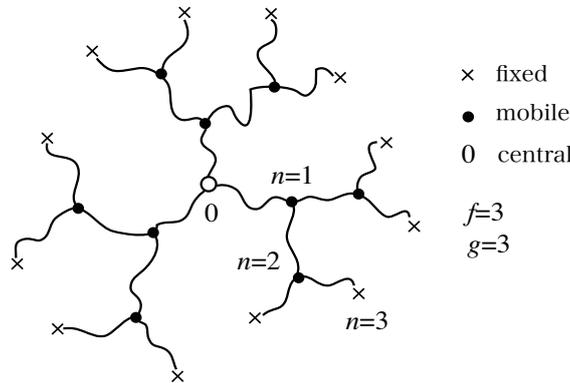


Fig.3 世代数が g の樹木構造（マイクロネットワーク）

橋点 ($i = 0$) から分岐数が一定値 f で第 1 世代, 第 2 世代, ... と外に広がっていく規則的なネットワーク構造を考える。最外殻は第 g 世代とし、その架橋点は固定されているという境界条件を用いる。分岐構造は一般にケーリー樹木 (Cayley tree) とよばれるが、とくにここで考える外殻固定の場合をマイクロネットワーク (micronetwork) とよぶことにする。世代数 g が無限の極限はベーテ格子 (Bethe lattice) とよばれている。ベーテ格子の固有スペクトルは極限をとる前のマイクロネットワークの境界条件には依存しない。本付録の目的はマイクロネットワークの固有値（固有スペクトル）とグリーン関数を求めることである。

マイクロネットワークの固有値問題は、格子振動の解析において小行列式に対する漸化式を Tchbycheff 多項式を用いて解く方法 [9] で扱われたが、その後、粘弾性緩和に即した形で行列式 (80) を直接計算する [10] 方法で明快に解かれた。ここでは後者に沿って解法を簡潔に紹介する。

*12 対称と仮定している。

たとえば分岐数が $f = 3$, 世代数が $g = 3$ の場合 (図3) 行列式 (80) は

$$\begin{vmatrix} 3-\lambda & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 3-\lambda & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 3-\lambda & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 3-\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 3-\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 3-\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 3-\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3-\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3-\lambda \end{vmatrix} \quad (90)$$

となるが, 行列式の性質

$$\begin{vmatrix} \hat{A} & \hat{B} \\ \hat{C} & \hat{D} \end{vmatrix} = |\hat{D}| \cdot |\hat{A} - \hat{B} \cdot \hat{D}^{-1} \cdot \hat{C}| \quad (91)$$

を用いると式 (90) は

$$\begin{vmatrix} 3-\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3-\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3-\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3-\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3-\lambda \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 3-\lambda & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 3-\lambda - \frac{2}{3-\lambda} & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 3-\lambda - \frac{2}{3-\lambda} & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 3-\lambda - \frac{2}{3-\lambda} \end{vmatrix} \quad (92)$$

第2因子についてこれを繰り返すと

$$(3-\lambda)^6 \begin{vmatrix} 3-\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 3-\lambda - \frac{2}{3-\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & 3-\lambda - \frac{2}{3-\lambda} \end{vmatrix} \cdot \left| 3-\lambda - \frac{3}{3-\lambda - \frac{2}{3-\lambda}} \right| \quad (93)$$

すなわち

$$(3-\lambda)^4 \left(3-\lambda - \frac{2}{3-\lambda} \right)^3 \left(3-\lambda - \frac{3}{3-\lambda - \frac{2}{3-\lambda}} \right) \quad (94)$$

となる. 以上から一般の樹木について固有行列式を推測する. まず, 類推により

$$C_1(f, \lambda) = f - \lambda \quad (95a)$$

$$C_2(f, \lambda) = f - \lambda - \frac{f-1}{f-\lambda} \quad (95b)$$

$$C_3(f, \lambda) = f - \lambda - \frac{f-1}{f-\lambda - \frac{f-1}{f-\lambda}} \quad (95c)$$

$$\dots \quad (95d)$$

とすると, 行列式は

$$C_1^{f(f-1)^{g-2}} C_2^{f(f-1)^{g-3}} \dots C_{g-1}^f \left[C_g - \frac{1}{(f-1)C_{g-2}} \right] \quad (96)$$

となるが, ここで連分数の取り扱い常套手段により

$$z + \frac{1}{z} \equiv \frac{f-1}{(f-1)^{1/2}} \quad (97)$$

によりパラメータ z を導入する. z を用いると

$$C_m(f, \lambda) = \frac{(f-1)^{1/2} S_m(z)}{z S_{m-1}(z)} \quad (98)$$

のように多項式

$$S_m(z) \equiv \sum_{i=1}^m z^{2i} = \frac{1 - z^{2m+2}}{1 - z^2} \quad (99)$$

の比で表せるので, 行列式は

$$\left[\frac{(f-1)^{1/2}}{z} \right]^{1+[f/(f-2)][(f-1)^{g-1}-1]} \prod_{m=1}^{g-2} S_m(z)^{f(f-2)(f-1)^{g-2-m}} \left[S_g(z) - \frac{z^2}{f-1} S_{g-2}(z) \right] S_{g-1}(z)^{f-1} \quad (100)$$

のように閉じた形で求まる. 従って固有値は $S_m(z) = 0$ ($m = 1, 2, \dots, g-1$) の解

$$z_r^{(m)} \equiv \exp\left(\frac{i\pi r}{m+1}\right) \quad (r = 1, 2, \dots, m) \quad (101)$$

と最外殻に対応する 2 番目の $[\dots] = 0$ の解 $z_r^{(g)}$ に対応する. z の定義式 (97) より

$$\lambda_r^{(m)} = f - 2\sqrt{f-1} \cos \frac{\pi r}{m+1} \quad (102)$$

および $\lambda_r^{(g)}$ となる. これらに対応する緩和時間 $\tau = 1/\lambda$ は

$$\tau_r^{(m)} = \frac{\tau_0}{1 - \frac{2\sqrt{f-1}}{f} \cos \frac{\pi r}{m+1}} \quad (r = 1, 2, \dots, m) \quad (103)$$

および $\tau_r^{(g)}$ となる. 時間の基本ユニットは

$$\tau_0 \equiv \tau/2f \quad (104)$$

($\tau \equiv \zeta/\alpha$) である. 以上の緩和時間を用いてグリーン関数を表すと, 形式的には

$$g_{0,0}(t) = f(f-2) \sum_{m=1}^{g-2} (f-1)^{g-2-m} \sum_{r=1}^m \exp\left[-\frac{t}{\tau_r^{(m)}}\right] \\ + (f-1)^{g-1} \sum_{r=1}^{g-1} \exp\left[-\frac{t}{\tau_r^{(g-1)}}\right] + \sum_{r=1}^g \exp\left[-\frac{t}{\tau_r^{(g)}}\right] \quad (105)$$

のように書ける.

ここで既に前稿で鎖状ポリマーのラウスモデルについて求めた緩和時間を思い出そう. マイクロネットワークで分岐数を $f = 2$ とすると鎖状ポリマーに帰着するはずであるから, 式 (103) において $f = 2$ とおくと

$$\tau_r^{(m)} = \frac{\tau}{4(1 - \cos \frac{\pi r}{m+1})} \quad (r = 1, 2, \dots, m) \quad (106)$$

となり, 両末端固定という境界条件の違いはあるが, 確かにラウスの緩和時間が得られた.

また, 上記の結果において世代数が無限大 $g \rightarrow \infty$ の極限に移行すると, 緩和時間のスペクトルは連続となり

$$\tau(\xi) = \frac{\tau_0}{1 - \frac{2\sqrt{f-1}}{f} \cos \pi \xi} \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (107)$$

の形をとる. 緩和時間は最小時間 $\tau_{\min} \equiv \tau_0/(1 + \beta^{-1})$ から最大時間 $\tau_{\max} \equiv \tau_0/(1 - \beta^{-1})$ までの有限領域に限られる. ここで, $\beta \equiv f/2\sqrt{f-1}$ である. これに伴い, グリーン関数は極限形

$$g_{0,0}(t) = \int_0^1 \exp^{-\frac{t}{\tau_0}[1 - \beta^{-1} \cos \pi \xi]} d\xi = e^{-t/\tau_0} I_0(t/\beta\tau_0) \quad (108)$$

に移行する. 関数 $I_0(z)$ は位数 0 の変形ベッセル関数である.

最後に緩和時間分布を求めておこう. 変換

$$d\xi = H(\tau) d \ln \tau \quad (109)$$

により分布関数が具体的に求まり

$$H(\tau) = \frac{1}{\beta} \frac{\tau_0/\tau}{1 - (\frac{1-\tau_0/\tau}{\beta})^2} \quad (\tau_{\min} \leq \tau \leq \tau_{\max}) \quad (110)$$

となる. スペクトル帯の両末端 τ_{\min}, τ_{\max} において分布関数は $1/\Delta\tau$ の逆巾で発散する. 平均値と 2 乗平均値は

$$\langle \tau \rangle = \frac{\beta\tau_0}{(\beta^2 - 1)^{1/2}} \quad (111a)$$

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{\beta^3\tau_0^2}{(\beta^2 - 1)^{3/2}} \quad (111b)$$

となるので, スペクトルの分散度 (拡がり度) は比

$$\frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} = \frac{f}{f-2} \quad (112)$$

で推定できる. これから分岐数の増加にともない分布が狭くなるのがわかる.

付録 C 規則分岐樹木構造の応力応答関数

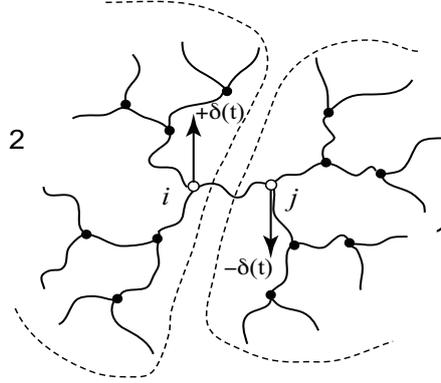


Fig.4 応力緩和関数を計算するための樹木構造

応力緩和関数に表れる格子グリーン関数の差は

$$(+1)g_{i,k}(t) + (-1)g_{j,k}(t) \quad (113)$$

のように考えると、対 (i, j) の i -架橋点が $+\delta(t)$ 、 j -架橋点が $-\delta(t)$ だけ変位した時の観測点 k -架橋点の変位の平均値である。そこで、 (i, j) ボンドに注目し、図4のように、このボンドを仮想的に切断することにより生成する2個の部分ネットワーク(1)(2)に分け、観測点 k への影響を考える。 k は部分ネットワーク(1)に属するものとし、差(113)を

$$h_k^{(1)}(t) \equiv (+1)g_{i,k}(t) + (-1)g_{j,k}(t) \quad (114)$$

とすると、部分ネットワーク(2)に属する k については明らかに

$$h_k^{(2)}(t) = -h_k^{(1)}(t) \quad (115)$$

である。(グリーン関数の対称性を用いた。) さて、 $h_k^{(1)}(t)$ について架橋点 k が j を起点にして n 層目の殻に属するものとする、 n 層には総数 $(f-1)^n$ 個の架橋点が存在し、すべてが同一値 $h_k^{(1)}(t)$ となるので、応力緩和関数は(1)(2)の和をとり

$$\phi(t) = \tau^2 \sum_{n \geq 1} (f-1)^n h_n^{(1)}(t)^2 \quad (116)$$

となるのがわかる。あとは $h_k^{(1)}(t)$ の計算になるが、少し複雑になるので付録Dにまとめてある。最終結果は

$$\phi(t) = 2e^{-4ft/\tau} \left\{ 1 + \sqrt{ft} \int_0^t e^{2ft'/\tau} I_1 \left(\frac{4\sqrt{ft'}t'}{\tau} \right) \frac{dt'}{t'} \right\} \quad (117)$$

となる。関数 $I_1(z)$ は位数1の変形ベッセル関数である。これから、応力の緩和時間が

$$\tau' = \tau/4f \quad (118)$$

すなわち、ネットワークの分岐数 f に逆比例して緩和が速くなることがわかる。

付録 D 規則分岐樹状構造の変位相関関数

本付録ではベアテ格子上的変位相関行列 $\langle \delta \mathbf{R}_i(t) \cdot \delta \mathbf{R}_j(0)^T \rangle$ を求める方針を説明する。最終結果に到達するには長い計算が必要なので、ここでは方針のみを示し、計算の詳細は原著文献[4]を参照して頂くことにする。ベアテ格子は均一形なので、任意の架橋点 j を原点0に選ぶことができる。散乱関数は

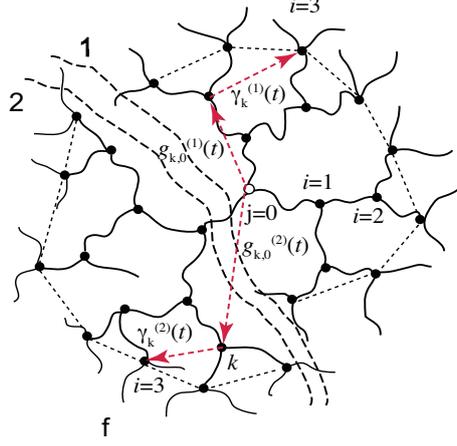


Fig.5 散乱関数を計算するための樹木構造

$$I(\mathbf{q}, t) = \sum_i \langle A_{0,0}(0) A_{i,0}(t) \rangle_0 \exp[\mathbf{q}^T \cdot \hat{B}_n(t) \cdot \mathbf{q}] \quad (119)$$

の形になる。ここで

$$A_{i,0}(t) \equiv \exp[i\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{R}}_i(t) - \mathbf{q}^T \cdot \hat{\Phi}_n(t) \cdot \mathbf{q}/2] \quad (120)$$

$$\hat{B}_n(t) \equiv \frac{1}{2} [\hat{\Phi}_{i,0}(t, 0) + \hat{\Phi}_{0,i}(0, t)] \quad (121)$$

であり、同時刻のものは $\hat{\Phi}_n(t) \equiv \hat{\Phi}_{i,i}(t, t)$ などと省略形で書いている。添え字の架橋点番号 i が n に変わっているのは、トポロジカル距離が n である殻上の架橋点はすべて同一の値になるからである。

定義から

$$\mathbf{q}^T \cdot \hat{\Phi}_{i,i}(t, t) \cdot \mathbf{q} = 2D\tau \int_{-\infty}^t g_{i,i}^{(2)}(t-t') [\mathbf{q}^T \cdot \hat{\lambda}(t, t') \cdot \hat{\lambda}(t, t')^T \cdot \mathbf{q}] dt' \quad (122)$$

であるので、前因子は

$$A_{0,0}(0) A_{i,0}(t) = e^{i\mathbf{q} \cdot [\hat{\lambda}(t) \cdot \bar{\mathbf{R}}_i(0) - \bar{\mathbf{R}}_0(0)]} \quad (123)$$

となる。

さて、散乱強度 (119) は、中心の架橋点から順に外側の方向に和をとることにより

$$I(\mathbf{q}, t) = \langle A_{0,0}(0) A_{0,0}(t) \rangle_0 e^{-\mathbf{q}^T \cdot \hat{B}_0(t) \cdot \mathbf{q}} + \sum_{n=1}^{\infty} f(f-1)^{n-1} \langle A_{0,0}(0) A_n(t) \rangle_0 \exp[\mathbf{q}^T \cdot \hat{B}_n(t) \cdot \mathbf{q}] \quad (124)$$

非常に複雑になるので、以下では変形のないネットワークによる動的散乱強度を求めることにする。変形がなければ

$$\langle A_{0,0}(0) A_{i,0}(t) \rangle_0 = \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\bar{\mathbf{R}}_i(0) - \bar{\mathbf{R}}_0(0)]} \rangle_0 = e^{-q^2 \langle R_n^2 \rangle_0 / 2} = e^{nb^2 q^2 / 2} \quad (125)$$

および

$$\hat{\Phi}_{i,i}(t, t) = \langle (\delta R)^2 \rangle \hat{1} \equiv \xi^2 \hat{1} \quad (126)$$

となる。後者は i, t によらない。第 n 殻上で和を取ると

$$\sum_{i \in n} \hat{\Phi}_{i,j}(t, 0) = 2D\tau^2 \int_t^\infty \sum_k \gamma_k^{(n)}(t') g_{k,j}(t' - t) dt' \quad (127)$$

ここで

$$\gamma_k^{(n)}(t) \equiv \sum_{i \in n} g_{i,k}(t) \quad (128)$$

はグリーン関数の第 n 殻上での和である。散乱強度に代入して

$$I(\mathbf{q}, t) = e^{2D\tau q^2} \left\{ e^{\mathbf{q}^T \cdot \hat{B}_0(t) \cdot \mathbf{q}} + \frac{f}{f'} \sum_{n=1}^{\infty} f'^n \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_0)} \rangle_0 e^{B_n(t)q^2} \right\} \quad (129a)$$

$$= e^{-\xi^2 q^2} \left\{ e^{B_0(t)q^2} + \frac{f}{f'} \sum_{n=1}^{\infty} \left(f' e^{-b^2 q^2/6} \right)^n e^{B_n(t)q^2} \right\} \quad (129b)$$

を得る。ここで

$$B_n(t) \equiv \frac{2D\tau^2}{f f'^{n-1}} \int_t^{\infty} \sum_k \gamma_k^{(n)}(t') g_{k,0}(t' - t) dt' \quad (130)$$

である。散乱強度には隣りあう架橋点間の平均距離 b と、同一架橋点が熱揺動で動き回る範囲 ξ の 2 個の空間スケールパラメータが現れている。ネットワークの構造からいずれが支配的かが定まり、以下の結果に大きな影響を及ぼす。

残った課題は $B_n(t)$ を求めることであるが、残念ながらそのためにはカスケード漸化式を使用した非常に複雑な数学的解析が必要である。それで、導出過程は文献 [4] に譲り、ここでは結果のみを記すことにする。

$$B_n(t) = \frac{\xi^2 f f''}{f'^{n/2}} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dq}{2\pi} \frac{(f - f'' \cos 2q) \cos nq + f \sin 2q \sin nq}{(f - 2\sqrt{f'} \cos q)^2 (f + 2\sqrt{f'} \cos q)} e^{-(f - \sqrt{f'} \cos q)t/\tau} \quad (131)$$

-
- [1] James, H. M.; Guth, E. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 455-481.
 - [2] James, H. M. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 651-668.
 - [3] Flory, P. J. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1976**, *351*, 351-380.
 - [4] Ronca, G.; Allegra, G. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 48-56.
 - [5] Yamamoto, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1959**, *14*, 313-330.
 - [6] Yamamoto, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1964**, *19*, 739-747.
 - [7] Yamamoto, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1968**, *25*, 239-249.
 - [8] Tanaka, T.; Hocker, L. O.; Benedek, G. B. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5151-5159.
 - [9] Rubin, R.; Zwanzig, R. *J. Math. Phys.* **1961**, *2*, 861-864.
 - [10] Graessley, W. W. *Macromolecules* **1980**, *13*, 372-376.