レオロジー物理工学特論

畝山多加志

4　レオロジーのメソスケール分子論

ミクロスケールの分子論では系の状態は個々の分子を形成する粒子の位置と運動量とで記述していた。しかし、レオロジー的性質を理解するときにミクロスケールの記述は必ずしも適切とは限らない。例えば、高分子の場合、高分子を構成するモノマーの化学的詳細によらず共通の普遍的なレオロジー的性質が観測される。これはどのような化学構造を持つ高分子でも、物理的には 1 次元的にモノマーがつながった鎖状構造ととらえられることに由来する。このように考えると、高分子のレオロジーを考えるには化学的詳細よりも、むしろもっと大雑把な物理的なモデルのほうが都合がよい。

そのような大雑把なモデルはミクロスケールよりも大きいがマクロスケールほど大きくはないスケールを対象とする。このようなスケールはメソスケールと呼ばれる[1]。メソスケールにおいては個々の原子を直接考えず、いくらかの原子やモノマーをまとめて 1 つの構造単位として扱う。このように、自由度を落として記述を粗くすることを粗視化という。詳細な化学構造に依存しないレオロジー的性質を調べるにはメソスケールの粗視化モデルはちょうど都合が良いものと言える。ここでは主として高分子を対象に、メソスケールの粗視化モデルを用いてダイナミクスとレオロジーを調べる。

4.1　ランダムウォーク

メソスケールでの運動を記述するためには確率的な考え方が必要となる。これは、粗視化によって落とした自由度の効果のためである。すべての原子の位置・運動量が決まっていれば系の運動は Hamilton の正準方程式に従い決定論的なものとなる。しかし、粗視化によって一部の自由度を落としてやると、落とした自由度の影響を完全な形で予測することはできなくなってしまう。落とした自由度の正確な情報は無いので、運動に対する効果はある意味で予測不能である。このような効果を取り込むために、何らかの予測不能なランダム量を用いる必要が生じる。ここでは、少し物理から離れて抽象的な確率モデルを考えてみる。しかしながら、数学的に厳密に確率を記述しようと思うと非常に煩雑かつ非直感的になってしまう。厳密性は求めず、なるべく直感的に理解できる形で考察を進める。

簡単な確率のモデルとして、コイン投げを考える。公平なコインを投げた際、表になるか裏になるかは予測不能でランダムに決まり、しかも確率は同じはずである。従って、表になる確率 1/2、裏になる確率 1/2 となる (図 1(a))。いま、コインを何回も投げることを考える。(このように確率的に 2 つの事象を連続した過程は Bernoulli 過程と呼ばれる。) 整数 a_{n-1} に対して、n 回目に投げたコインが表だったら $a_n = a_{n-1} + 1$、裏だったら $a_n = a_{n-1} - 1$ とする。また、$a_0 = 0$ とする。このとき、a_n を位置、n を時間に相当するものとみなせば、この過程は時間が増えるに従って位置がふらふらとランダムに動くような過程となる (図 1(b))。これは 1 次元ランダムウォークなどと呼ばれる。

[1] メソ (meso) は中間という意味がある。原子核中の陽子と中性子の結合に関与している中間子は英語では meson であり、由来は meso である。立体化学用語のメソ体も同じ meso に由来するらしい。

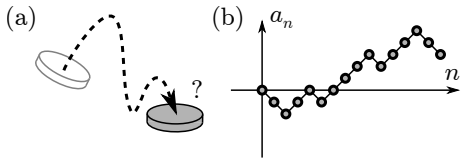

図 1: コイン投げと 1 次元ランダムウォーク。(a) 公平なコインを投げる。表が出る確率と裏が出る確率はそれぞれ 1/2 で、事前に予測できない。(b) n 回目にコインを投げて表だったら $a_n = a_{n-1} + 1$、裏だったら $a_n = a_{n-1} - 1$ として位置を進めていったときの $\{a_n\}$ の一例。軌跡が 1 次元ランダムウォークになる。

上記のランダムウォークにおいて、a_n は初期位置 $a_0 = 0$ からどの程度動いているか考える。まず、n 回目に投げたコインの表裏を u_n と表すことにし、表なら $u_n = 1$、裏なら $u_n = -1$ とする。このとき、

$$a_n = a_{n-1} + u_n \tag{1}$$

と書けるので、これを漸化式とみなして a_n について解けば

$$a_n = \sum_{j=1}^{n} u_j \tag{2}$$

ただし、$a_0 = 0$ を用いた。u_n については、コインの表裏の出る確率がともに 1/2 なので、平均は

$$\langle u_n \rangle = \frac{1}{2} \times 1 + \frac{1}{2} \times (-1) = 0 \tag{3}$$

である。ここで、$\langle \ldots \rangle$ はコイン投げについて平均を取る (統計平均) 操作と定義した。従って

$$\langle a_n \rangle = \sum_{j=1}^{n} \langle u_j \rangle = 0 \tag{4}$$

であり、平均では a_n は動いていない、ということになる。これは表と裏の出る確率が同じであるから、平均としては変化が打ち消しあっているということである。

しかし、平均がゼロであるということは a_n がゼロであるということと同じではない。これは a_n^2 の平均を求めればわかる。

$$\langle a_n^2 \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} u_j u_k \right\rangle = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \langle u_j u_k \rangle \tag{5}$$

$j \neq k$ のとき、異なるコイン投げの間に統計的に関係はないはずなので、$\langle u_j u_k \rangle = 0$ である。また、

$$\langle u_j^2 \rangle = \frac{1}{2}(1)^2 + \frac{1}{2}(-1)^2 = 1 \tag{6}$$

である。従って

$$\langle a_n^2 \rangle = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \delta_{jk} = \sum_{j=1}^{n} 1 = n \tag{7}$$

が得られる。

以上から、a_n について

$$\langle a_n \rangle = 0, \qquad \langle a_n^2 \rangle = n \tag{8}$$

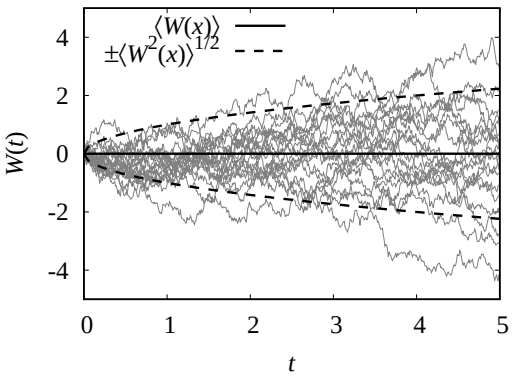

図 2: Wiener 過程の軌跡の例。20 個の異なる Wiener 過程の軌跡 (灰色の線) を重ねて示している。また、統計平均 $\langle W(t)\rangle, \pm\sqrt{\langle W^2(t)\rangle}$ をそれぞれ黒い実線、破線で示す。

となることがわかった。a_n を位置、n を時間とみなすと、これは時間とともに広がりつつランダムに動いているものと解釈できる。ただし、$\langle a_n^2\rangle$ が n^2 ではなく n であるという点には気をつけねばならない。広がりの程度は

$$\sqrt{\langle a_n^2\rangle} = \sqrt{n} \tag{9}$$

と見積もれるので、直感的には、n が大きくなるほど動きが減速していくと解釈できる。さらに、a_n が $\{u_j\}$ の和で与えられていたことから、n が十分大きければ中心極限定理より a_n の従う分布は Gauss 分布に近づく。平均、分散は既に得られているので (式 (8))、a_n の従う分布は

$$\Psi(a_n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(-\frac{a_n^2}{2n^2}\right) \tag{10}$$

と表現できる。これは $n=0$ で $a_0=0$ にあった分布がなまりながら広がっていく拡散過程と解釈できる。(初期状態が δ 関数で与えられる拡散方程式の解と同じ形である。)

ここまでは n は正の整数であったが、より一般的に、正の実数に対して定義できると取扱いやすい。また、a_n についても整数であったが、こちらも実数としたほうがいいであろう。そこで、実数 $t \geq 0$ に対して

$$\langle W(t)\rangle = 0, \qquad \langle W^2(t)\rangle = t \tag{11}$$

となるような実数のランダム量 $W(t)$ を導入する。さらに、$W(t)$ の分布は厳密に Gaussian で与えられるとする。

$$\Psi(W(t)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \exp\left[-\frac{W^2(t)}{2t}\right] \tag{12}$$

このような連続化・理想化をして得られた $W(t)$ は Wiener 過程と呼ばれる [2]。式 (12) は式 (10) と同じく拡散過程に相当していると解釈できる。図 2 に Wiener 過程の例を示す。名前や数学的表現はともかく、本質的にはコイン投げに基づいて動かしたランダムウォークと同じである。

[2] ここで示した定義は数学としてはいい加減なものである。物理として取り扱うには十分だが、数学的に正確な定義等が必要な場合はしかるべき教科書等を参照すること。

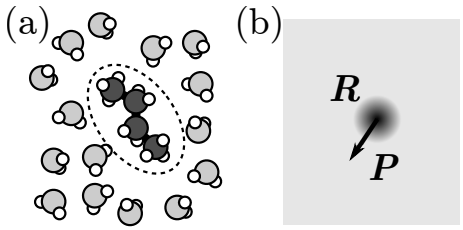

図 3: 1 つの低分子の粗視化記述。(a) ミクロスケールでは着目する低分子 (破線で囲ったもの) と周囲の溶媒分子を構成するすべての原子の位置と運動量で状態が記述できる。(b) メソスケールに粗視化する際には一部の自由度のみを残す。ここでは低分子の重心と運動量 $\boldsymbol{R}, \boldsymbol{P}$ のみを残し、他の自由度を消去する。

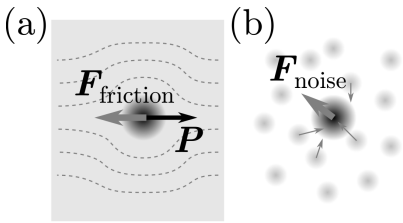

図 4: 粗視化した分子に働く力。(a) 分子が動く際には周囲の溶媒を押しのけて動くので、摩擦力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{friction}}$ を受ける。摩擦力は速度と逆方向に働く。(b) 分子が止まっていたとしても、周囲の溶媒分子が衝突するためにランダムな熱揺動力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{noise}}$ を受ける。

4.2 Brown 運動の現象論

具体的な高分子の粗視化記述を考える前に、まずはメソスケールの粗視化した系はどのような運動を示すか、現象論的に考える。例えば、複数個の原子からなる低分子を考える。この低分子が十分に低濃度で溶媒中に溶けている状態を考える。ミクロスケールではどのような化学結合があるか、周囲の溶媒とどのような相互作用をするかが重要となる。しかし、今考えたいのはメソスケールの粗視化した記述であるから、そのような化学的詳細を気にせず、より大雑把に考える。

低分子がどこにあるか、おおまかな位置だけを考えても、例えば低分子の拡散のような現象は記述できるはずである。さらに、周囲の溶媒がどこにどう配置しているかを考えなくても、低分子の位置さえ追跡できれば十分であろう。このように考えると、メソスケールの粗視化した記述として、低分子の重心位置 $\boldsymbol{R}$ と重心運動量 $\boldsymbol{P}$ だけを用いることが正当化できる (図 3)。単順に考えれば、Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = \frac{2\boldsymbol{P}^2}{M} \tag{13}$$

のように書ける。ただし、M はこの低分子の質量 (分子量に相当する) とした。この Hamiltonian を使って Hamilton の正準方程式を立てると、力が働かないため一定速度で動く弾動的な運動を示す。しかし、周囲に溶媒があるので、そのような運動を示すのは明らかにおかしい。つまり、粗視化した系の運動方程式を記述するのに正準方程式を用いることはできない。運動方程式を得るために何らかの方法を考えねばならない。

実際に低分子がどのように運動するかを考えてみる。まず、低分子は周囲の溶媒と相互作用しているので、溶媒から力を受けるはずである。周囲の溶媒が流体として振る舞うと考えれば、低分子が動くために流体をおしのけると流体から抵抗を受けるはずである。これは摩擦力と解釈できる (図 4(a))。周囲の溶媒は平均としては動いていないと思ってよいであ

ろう。速度が速いほど摩擦力も大きくなるべきであるから、低分子に働く摩擦力は

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{friction}}(t) = -\zeta \frac{\boldsymbol{P}(t)}{M} \tag{14}$$

のような形になるものと期待される。ただし、ζ は低分子と溶媒の間の摩擦の強さを決めるパラメータであり、摩擦係数と呼ばれる [3]。また、仮に低分子が周囲の溶媒に対して動いていないとしても、周囲の溶媒分子が次々と衝突している以上、溶媒分子から力を受けるはずである。個々の溶媒分子を考えていない以上は、衝突による力は確率的で予測不能な熱揺動力と捉えるべきである (図 4(b))。衝突はどちらの方向からもランダムに起こるはずであり、しかも比較的短時間の間に多数の衝突が生じるであろう。中心極限定理によれば、多数のランダム量の平均は Gauss 分布に収束する。そこで、熱揺動力を Gauss 分布に従うランダム量 (乱数) としてモデル化する。

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{noise}}(t) = \boldsymbol{\Xi}(t) \tag{15}$$

ここで、$\boldsymbol{\Xi}(t)$ は Gauss 分布に従う乱数であり、平均がゼロで異なる時間の間の相関を持たない。統計平均を前節と同様に $\langle \ldots \rangle$ と書くとすると、

$$\langle \boldsymbol{\Xi}(t) \rangle = 0, \qquad \langle \boldsymbol{\Xi}(t)\boldsymbol{\Xi}(t') \rangle = C\delta(t-t')\mathbf{1} \tag{16}$$

と表現できる。ただし、C は熱揺動力の強さを表す定数、$\mathbf{1}$ は単位テンソルである。Gauss 分布の性質より、式 (16) のような形で平均と分散 (正確には共分散) が与えられれば乱数の統計的性質は一意に定まる。

式 (14), (15) の 2 つの力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{friction}}, \boldsymbol{F}_{\mathrm{noise}}$ はともに周囲の溶媒分子に起因するものであり、このような力は低分子の Hamiltonian (13) では表現できない。そこで、運動方程式にこれらの力を手で加えてやる。

$$\frac{d\boldsymbol{R}(t)}{dt} = \frac{\boldsymbol{P}(t)}{M} \tag{17}$$

$$\frac{d\boldsymbol{P}(t)}{dt} = \boldsymbol{F}_{\mathrm{friction}}(t) + \boldsymbol{F}_{\mathrm{noise}}(t) \tag{18}$$

式 (14), (15), (17), (18) をまとめて整理してやると、以下の運動方程式を得る。

$$\frac{d\boldsymbol{P}(t)}{dt} = -\frac{\zeta}{M}\boldsymbol{P}(t) + \boldsymbol{\Xi}(t) \tag{19}$$

あるいは

$$M\frac{d^2\boldsymbol{R}(t)}{dt^2} = -\zeta\frac{d\boldsymbol{R}(t)}{dt} + \boldsymbol{\Xi}(t) \tag{20}$$

運動方程式 (19), (20) は Langevin 方程式と呼ばれ、熱揺動力がランダムで確率的な量であるという意味で通常の運動方程式とは大きく異なる。数学的には、確率的な量が含まれる微分方程式なので確率微分方程式と呼ばれる [4]。

Langevin 方程式 (19) を運動量 $\boldsymbol{P}(t)$ について解くと、

$$\boldsymbol{P}(t) = \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-(t-t')/\tau_m}\boldsymbol{\Xi}(t') \tag{21}$$

[3] 溶媒を連続的な Newton 流体とみなせば、式 (14) は Stokes 抵抗と解釈でき、摩擦係数 ζ は溶媒の粘度と着目する低分子の大きさ (流体力学半径) から決まる。ただし、一般に低分子のような小さな物体に対してマクロスケールの連続体と同じ扱いが妥当である保証はない。

[4] 数学で確率微分方程式を扱う場合は通常は $d\boldsymbol{P}(t)/dt = \ldots$ のような形ではなく $d\boldsymbol{P}(t) = \ldots$ のような形で表現する。後者のほうが確率的な量を扱う際に妙なことが起こらず自然なのだが、ここでは物理としての見通しをよくするために前者を採用する。

となる。ただし、$\tau_m \equiv M/\zeta$ とした。τ_m は運動量の緩和時間に相当する。平均運動エネルギーは

$$\begin{aligned}\frac{\langle \boldsymbol{P}^2(t)\rangle}{2M} &= \frac{1}{2M}\left\langle \left[\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-(t-t')/\tau_m}\boldsymbol{\Xi}(t')\right]^2\right\rangle \\ &= \frac{1}{2M}\int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t} dt''\, e^{-(2t-t'-t'')/\tau_m}\langle \boldsymbol{\Xi}(t')\cdot\boldsymbol{\Xi}(t'')\rangle\end{aligned} \tag{22}$$

となる。ここで、式 (16) より $\langle \boldsymbol{\Xi}(t')\cdot\boldsymbol{\Xi}(t'')\rangle = 3C\delta(t'-t'')$ とできることを使えば、

$$\frac{\langle \boldsymbol{P}^2(t)\rangle}{2M} = \frac{3C}{2M}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-2(t-t')/\tau_m} = \frac{3C}{2M}\frac{\tau_m}{2} = \frac{3C}{4\zeta} \tag{23}$$

となる。一方、エネルギー等分配則から、運動エネルギーの平均は

$$\frac{\langle \boldsymbol{P}^2(t)\rangle}{2M} = \frac{3k_BT}{2} \tag{24}$$

となっているはずである (k_B は Boltzmann 定数、T は温度とする)。従って、式 (23), (24) が整合するためには

$$C = 2\zeta k_B T \tag{25}$$

が成立していなければならない。つまり、熱揺動力の大きさは、摩擦係数と温度によって変化する。熱揺動力が温度依存性を持つことは、溶媒分子の熱運動が激しくなると熱揺動力も大きくなるということを意味する。一方、熱揺動力が摩擦係数に依存しているという点はさほど直感的とは言えない。しかし、熱揺動力と摩擦力との関係を考えればこの関係は不自然なものではない。低分子の持つ運動エネルギーは摩擦力によって失われ、熱揺動力によって与えられるためである。エネルギー等分配則が実現するためには、摩擦係数が大きく失われるエネルギーが大きいのであれば、その分だけ熱揺動力で与えられるエネルギーが大きくなければ辻褄が合わないということである。あるいは、そもそも摩擦力も熱揺動力も周囲の溶媒分子によって引き起こされているのだから、同じ起源を持つはずであり、それゆえ両者には何らかの関係が成立するととらえてもよい。式 (25) のような、摩擦係数と熱揺動力の強さの間に成立する関係は揺動散逸関係と呼ばれる [5]。

熱揺動力の強さも決まったので、引き続き Langevin 方程式を解析して低分子の重心位置がどのように変化するかを調べる。時刻 0 での位置 $\boldsymbol{R}(0)$ を基準に考えて、式 (17) を t について積分して

$$\boldsymbol{R}(t) - \boldsymbol{R}(0) = \frac{1}{M}\int_0^t dt'\, \boldsymbol{P}(t') \tag{26}$$

とできる。平均は

$$\langle \boldsymbol{R}(t) - \boldsymbol{R}(0)\rangle = \frac{1}{M}\int_0^t dt'\, \langle \boldsymbol{P}(t')\rangle = 0 \tag{27}$$

つまり、平均としては低分子は特定の方向に動かないということになる。しかし、これはランダムウォークの場合と同様に、低分子が動かないという意味ではない。動く方向がランダ

[5] 揺動散逸定理と呼ばれることもある。揺動散逸関係の成立は平衡状態およびその近傍でのみ保証され、例えば外部から印加された剪断流動のもとでの非平衡状態では一般には成立しない。平衡状態近傍では成立することが示せるという意味で定理と呼んでもよいのだが、近年では単に揺動散逸関係と呼ばれることが多いようである。

ムであるから平均するとゼロになるということである。そこで、低分子が実際にどの程度動くかを調べるための指標として、次式で定義される平均二乗変位 (MSD) を考える。

$$\langle[\boldsymbol{R}(t)-\boldsymbol{R}(0)]^2\rangle = \left\langle \left[\frac{1}{M}\int_0^t dt'\,\boldsymbol{P}(t')\right]^2 \right\rangle \tag{28}$$

MSD はゼロにはならないので、分子の運動を調べるために都合がよい。MSD を具体的に計算してみると、

$$\begin{aligned}\langle[\boldsymbol{R}(t)-\boldsymbol{R}(0)]^2\rangle &= \frac{1}{M^2}\int_0^t dt' \int_0^t dt''\,\langle \boldsymbol{P}(t')\cdot\boldsymbol{P}(t'')\rangle \\ &= \frac{2}{M^2}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt''\,\langle \boldsymbol{P}(t')\cdot\boldsymbol{P}(t'')\rangle\end{aligned} \tag{29}$$

となる。ここで、$t' > t''$ のとき、

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{P}(t')\cdot\boldsymbol{P}(t'')\rangle &= \int_{-\infty}^{t'} ds' \int_{-\infty}^{t''} ds''\, e^{-(t'+t''-s'-s'')/\tau_m}\langle \boldsymbol{\Xi}(s')\cdot\boldsymbol{\Xi}(s'')\rangle \\ &= 6\zeta k_B T \int_{-\infty}^{t''} ds'\, e^{-(t'+t''-2s')/\tau_m} \\ &= 3Mk_BTe^{-(t'-t'')/\tau_m}\end{aligned} \tag{30}$$

であることを用いれば、式 (29) は

$$\begin{aligned}\langle[\boldsymbol{R}(t)-\boldsymbol{R}(0)]^2\rangle &= \frac{6k_BT}{M}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt''\, e^{-(t'-t'')/\tau_m} \\ &= \frac{6k_BT}{M}\tau_m \int_0^t dt'\,(1-e^{-t'/\tau_m}) \\ &= \frac{6k_BT}{\zeta}\left(\tau_m e^{-t/\tau_m} - \tau_m + t\right)\end{aligned} \tag{31}$$

と変形できる。十分長い時間で考えれば $t \gg \tau_m$ としてよいから、式 (31) は簡単な形に帰着する。

$$\langle[\boldsymbol{R}(t)-\boldsymbol{R}(0)]^2\rangle \approx \frac{6k_BT}{\zeta}t \tag{32}$$

式 (32) のように MSD が t に比例する挙動は式 (11) の Wiener 過程の挙動と同様であり、単純な拡散の特徴である。式 (31), (32) をプロットしたものを図 5 に示す。

長時間領域の MSD (32) は質量 M に依存しない。これは、長時間領域では摩擦の寄与が支配的で、慣性の効果は重要ではないということを意味する。従って、Langevin 方程式 (20) から慣性の項を落とすことが正当化できる。つまり、式 (20) の慣性項に対して $Md^2\boldsymbol{R}(t)/dt^2 \approx 0$ と近似して、

$$0 = -\zeta\frac{d\boldsymbol{R}(t)}{dt} + \boldsymbol{\Xi}(t) \tag{33}$$

あるいは

$$\frac{d\boldsymbol{R}(t)}{dt} = \boldsymbol{\xi}(t) \tag{34}$$

としてもよい。ただし、$\boldsymbol{\xi}(t) \equiv \boldsymbol{\Xi}(t)/\zeta$ とした。数学的には、式 (34) に従う $R_x(t), R_y(t), R_x(t)$ はそれぞれ本質的に Wiener 過程と同様のものである。つまり、慣性を無視した Langevin 方程式 (34) は 3 次元のランダムウォークを記述する微分方程式 (確率微分方程式) であると解釈できる [6]。Langevin 方程式は以降で見るようにメソスケールにおいて運動を記述す

[6] あるいは、$\xi_x(t), \xi_y(t), \xi_z(t)$ が Wiener 過程の微分として定義されると解釈してもよい。

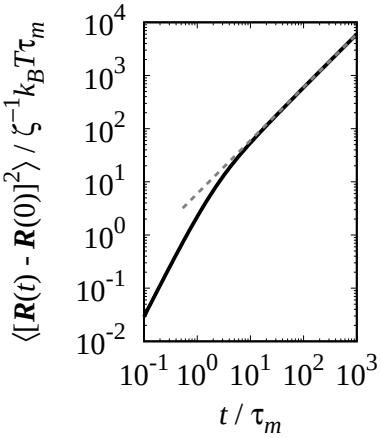

図 5: Langevin 方程式から求めた低分子の重心の MSD。黒い実線は式 (31)、灰色の破線は長時間領域の近似式 (32) の結果。

る際の基本的な道具として使える。

4.3 ダンベルモデル

Brown 運動の議論を参考に、高分子をメソスケールで粗視化して記述することを考える。高分子のレオロジーを考えるには、ミクロスケールの細かいダイナミクスを詳細に見るよりもメソスケールのダイナミクスを見るほうがわかりやすい。レオロジー測定で観測される比較的遅い緩和はメソスケールの運動や緩和の情報を強く反映しているためである。ただし、メソスケールで高分子を真面目に取り扱うのは簡単ではない。高分子溶融体は多数の分子からなっており、多少の粗視化を行ってもなお非常に複雑な系であるためである。そこで、ここでは現象論的に粗視化を行ったモデルを用いて高分子のダイナミクスとレオロジーの関係を調べる。

高分子溶融体全体を記述するのは難しいため、思い切って溶融体中の 1 本の高分子のみを考えてみる。溶融体中での高分子 1 本の形態は理想鎖と呼ばれる相互作用のないモデルでよく記述できることが実験やシミュレーションからわかっている。もし、周囲の高分子を前節で考えた低分子に対する溶媒粒子のようなものとみなしてやれば、高分子 1 本が Brown 運動するような状況になっていると期待できる。しかし、高分子 1 本は多数のモノマー (あるいはセグメント) からなっている。高分子の物性を考える際によく用いられる Gauss 鎖モデルでは高分子は連続的な曲線として表現されるが、これを使うと高分子 1 本を表現するのに曲線を表現するだけの自由度が必要となってしまう。適当な個数のセグメントに分割してもよいが、それでもまだ考えねばならない自由度はかなり大きい (そのようなモデルは後で改めて考える)。そこで、さらに思い切って自由度を低減し、最低限の自由度だけを残すことにする。

高分子の細かい自由度は無視して、末端間ベクトルのみを考える (図 6)。これは高分子を粒子 2 個をつないで表現するということであり、その形状からダンベルモデルなどと呼ばれる。末端位置に相当する 2 つの粒子の位置を $\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2$ とする。高分子が理想鎖の統計に従うという事実から、末端間ベクトルは線形バネのように振る舞うとしてよいであろう。相互作用エネルギーは

$$U(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) = \frac{1}{2} K (\boldsymbol{R}_2 - \boldsymbol{R}_1)^2 \tag{35}$$

のように表現できる。ただし、K はバネ定数である。ここでは主に高分子を想定している

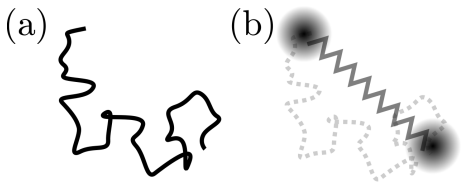

図 6: ダンベルモデルによる高分子 1 本の粗視化。(a) 高分子 1 本は多数のモノマー (またはセグメント) がつながった構造であり、Gauss 鎖モデルを採用すると連続的な曲線として表現される。(b) 高分子の末端間にある 2 つの粒子のみを残すことでダンベル状分子に粗視化する。2 つの粒子はバネでつながっている。

が、線形バネを 2 つつないで表現できるものであれば高分子でなくてもダンベルモデルで表現できる。理想鎖の場合、バネ的な振る舞いはエントロピーによるものであり、$\bar{Q}$ を $\langle[\boldsymbol{R}_2-\boldsymbol{R}_1]^2\rangle=\bar{Q}^2$ で定義される平均末端間距離の指標として $K=3k_BT/\bar{Q}^2$ と表現できる。ダンベルモデルでは 2 つの粒子がこの線形バネでお互いに相互作用しながら運動することになる。さらに、粒子には周囲の高分子の影響で摩擦力と熱揺動力が働き Brown 運動をしているはずである。

いま、比較的長時間のダイナミクスに興味があるので、慣性の影響は無視してよい。すると、2 つの粒子のダイナミクスは以下の Langevin 方程式で記述される。

$$0=-\bar{\zeta}\frac{d\boldsymbol{R}_1(t)}{dt}-\frac{\partial U(\boldsymbol{R}_1(t),\boldsymbol{R}_2(t))}{\partial\boldsymbol{R}_1(t)}+\boldsymbol{\Xi}_1(t) \tag{36}$$

$$0=-\bar{\zeta}\frac{d\boldsymbol{R}_2(t)}{dt}-\frac{\partial U(\boldsymbol{R}_1(t),\boldsymbol{R}_2(t))}{\partial\boldsymbol{R}_2(t)}+\boldsymbol{\Xi}_2(t) \tag{37}$$

ただし、$\bar{\zeta}$ は摩擦係数、$\boldsymbol{\Xi}_1(t)$ と $\boldsymbol{\Xi}_2(t)$ は互いに無相関な Gaussian ノイズであるとする。式 (36), (37) を少し書き換えてやれば

$$\frac{d\boldsymbol{R}_1(t)}{dt}=-\frac{K}{\bar{\zeta}}[\boldsymbol{R}_1(t)-\boldsymbol{R}_2(t)]+\boldsymbol{\xi}_1(t) \tag{38}$$

$$\frac{d\boldsymbol{R}_2(t)}{dt}=-\frac{K}{\bar{\zeta}}[\boldsymbol{R}_2(t)-\boldsymbol{R}_1(t)]+\boldsymbol{\xi}_2(t) \tag{39}$$

となる。ただし、$\boldsymbol{\xi}_1(t),\boldsymbol{\xi}_2(t)$ は

$$\langle\boldsymbol{\xi}_k(t)\rangle=0,\qquad\langle\boldsymbol{\xi}_k(t)\boldsymbol{\xi}_l(t')\rangle=\frac{2k_BT}{\bar{\zeta}}\delta_{kl}\mathbf{1}\delta(t-t') \tag{40}$$

を満たす Gaussian ノイズである。さらにボンドベクトル $\boldsymbol{Q}\equiv\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2$, 重心 $\bar{\boldsymbol{R}}\equiv(\boldsymbol{R}_1+\boldsymbol{R}_2)/2$ として式 (38), (39) を書き換えてやると

$$\frac{d\boldsymbol{Q}(t)}{dt}=-\frac{2K}{\bar{\zeta}}\boldsymbol{Q}(t)+\boldsymbol{\xi}_1(t)-\boldsymbol{\xi}_2(t) \tag{41}$$

$$\frac{d\bar{\boldsymbol{R}}(t)}{dt}=\frac{\boldsymbol{\xi}_1(t)+\boldsymbol{\xi}_2(t)}{2} \tag{42}$$

のようにすることができる。$[\boldsymbol{\xi}_1(t)+\boldsymbol{\xi}_2(t)]/2$ は Gaussian ノイズであり、平均と分散は

$$\left\langle\frac{\boldsymbol{\xi}_1(t)+\boldsymbol{\xi}_2(t)}{2}\right\rangle=0,\qquad\left\langle\frac{[\boldsymbol{\xi}_1(t)+\boldsymbol{\xi}_2(t)]}{2}\frac{[\boldsymbol{\xi}_1(t')+\boldsymbol{\xi}_2(t')]}{2}\right\rangle=\frac{k_BT}{\bar{\zeta}}\mathbf{1}\delta(t-t') \tag{43}$$

となる。つまり、$\bar{\boldsymbol{R}}$ の運動方程式 (42) は Brown 運動を記述する単純な Langevin 方程式 (式 (34)) と同じ形である。従って、重心のみに着目すると高分子は単に Brown 運動で拡散的に動いているだけ、ということになる。既に求めた MSD の式を使えば、

$$\langle[\bar{\boldsymbol{R}}(t)-\bar{\boldsymbol{R}}(0)]^2\rangle = \frac{3k_BT}{\bar{\zeta}} \tag{44}$$

となる。

一方、ボンドベクトルの運動方程式 (41) は運動量に対する Langevin 方程式 (式 (19)) と類似した形となっている。解は

$$\boldsymbol{Q}(t) = \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-(t-t')/\tau}[\boldsymbol{\xi}_1(t')-\boldsymbol{\xi}_2(t')] \tag{45}$$

である。ただし、$\tau \equiv \bar{\zeta}/2K$ とした。ボンドベクトルは緩和するのに τ 程度の時間がかかるということになる。実際、ボンドベクトルの相関を計算してみれば

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{Q}(t)\cdot\boldsymbol{Q}(0)\rangle &= \int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{0} dt''\, e^{-(t-t'-t'')/\tau}\langle[\boldsymbol{\xi}_1(t')-\boldsymbol{\xi}_2(t')]\cdot[\boldsymbol{\xi}_1(t'')-\boldsymbol{\xi}_2(t'')]\rangle \\ &= \frac{12k_BT}{\bar{\zeta}}\int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{0} dt''\, e^{-(t-t'-t'')/\tau}\delta(t'-t'') \\ &= \frac{3k_BT}{K}e^{-t/\tau}\end{aligned} \tag{46}$$

となり、確かに τ 程度の時間で緩和するということがわかる。変形した際に高分子が応力を発生するのは変形したボンドベクトルが元に戻ろうとする力によるものと考えられる。従ってレオロジー的な性質、つまり緩和弾性率 (または貯蔵・損失弾性率、クリープコンプライアンス等) もおよそこの緩和時間 τ くらいで緩和するはずである。

理想鎖の統計から、重合度を N とすると $\bar{Q}^2 \propto N$ である (理想鎖の形態はランダムウォークの軌跡に相当する) から $K \propto N^{-1}$。また、摩擦係数 $\bar{\zeta}$ は末端だけで決まるのではない。大雑把に言って 1 本の高分子を構成する半分の部分が動くことで末端がようやく動けるのであるから、長い高分子ほど摩擦係数は大きく、$\bar{\zeta} \propto N$ となるべきである。以上から

$$\tau = \frac{\bar{\zeta}}{2K} \propto N^2 \tag{47}$$

となるはずである。つまり、重合度が高くなるほど高分子の緩和時間は遅くなっていく。直感的には、同じ化学構造のモノマーで出来ているとしても長い高分子ほど動くのに時間がかかるということである。

4.4 線形応答理論

4.4.1 Fokker-Planck 方程式

前節のダンベルモデルの解析でおおよその緩和挙動や重合度依存性はわかった。しかし、このままでは緩和弾性率が具体的にどのようになるのかが今ひとつわからない。ミクロスケールの分子論で求めた Green-Kubo 公式がメソスケールでも成立すればダンベルモデルの緩和弾性率を求められるはずである。しかし、ダンベルモデルのようなメソスケール粗視化モデルは Hamilton の正準方程式には従っていない。ここでは、Langevin 方程式から出発してメソスケールでも Green-Kubo 公式が成立することを示す[7]。

[7] ここで示すように、Hamilton の正準方程式であろうと Langevin 方程式であろうと、量子力学に従う記述でも Green-Kubo 公式は成立する。詳細釣り合いを満たす平衡状態のダイナミクスであることが最重要なので、運動方程式の詳細な形は実はあまり関係ないのである。

慣性を無視した Langevin 方程式は

$$\frac{d\boldsymbol{R}_k(t)}{dt} = -\frac{1}{\zeta}\frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})}{\partial \boldsymbol{R}_k(t)} + \boldsymbol{\xi}_k(t) \tag{48}$$

という形になっていた。ダンベルモデルよりも複雑なものでも対応できるよう、ここではより一般的に $k = 1, 2, 3, \ldots, N$ としておく。正準方程式に従う系では、時間発展は Liouville 演算子で記述できたが、いまの系では運動量は無視しているし、ダイナミクス自体が確率的なので Liouville 演算子は使えない。しかし、物理量自体は $\{\boldsymbol{R}_k(t)\}$ の関数として $\hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})$ のように表現できるはずである。ここで、ミクロスケールの場合と類似した取扱いをするために $\{\boldsymbol{R}_k\}$ は $t = 0$ での位置を表すものとする。また、簡単のため、混乱がない状況では $\hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k(t)\}) = \hat{A}(t)$ という表記も使うことにする。時間発展を考えたいが、Langevin 方程式 (48) にはノイズが含まれているのでそのまま微分するのは危険である。式 (48) に基づく微小時間 Δt あたりの時間発展を考えると

$$\boldsymbol{R}_k(t+\Delta t) = \boldsymbol{R}_k(t) - \frac{1}{\zeta}\frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})}{\partial \boldsymbol{R}_k(t)}\Delta t + \Delta \boldsymbol{B}_k \tag{49}$$

のようになる。ただし、

$$\Delta \boldsymbol{B}_k = \int_t^{t+\Delta t} dt'\, \boldsymbol{\xi}_k(t') \tag{50}$$

とした。$\{\Delta \boldsymbol{B}_k\}$ の平均と分散を求めると

$$\langle \Delta \boldsymbol{B}_k \rangle = \int_t^{t+\Delta t} dt' \langle \boldsymbol{\xi}_k(t') \rangle = 0 \tag{51}$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta \boldsymbol{B}_k \Delta \boldsymbol{B}_l \rangle &= \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle \boldsymbol{\xi}_k(t') \boldsymbol{\xi}_l(t'') \rangle \\ &= \frac{2k_B T}{\zeta}\delta_{kl}\mathbf{1}\int_t^{t+\Delta t} dt' = \frac{2k_B T}{\zeta}\delta_{kl}\Delta t \mathbf{1} \end{aligned} \tag{52}$$

となる。物理量 $\hat{A}(t)$ の微小時間 Δt に対する時間発展を求めると

$$\begin{aligned} \hat{A}(t+\Delta t) \approx \hat{A}(t) &+ \frac{\partial \hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})}{\partial \boldsymbol{R}_k(t)} \cdot [\boldsymbol{R}_k(t+\Delta t) - \boldsymbol{R}_k(t)] \\ &+ \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})}{\partial \boldsymbol{R}_k(t)\partial \boldsymbol{R}_l(t)} : [\boldsymbol{R}_k(t+\Delta t) - \boldsymbol{R}_k(t)][\boldsymbol{R}_l(t+\Delta t) - \boldsymbol{R}_l(t)] \end{aligned} \tag{53}$$

となる。Δt の 1 次まで残せば

$$\begin{aligned} \hat{A}(t+\Delta t) \approx \hat{A}(t) &+ \left[-\frac{1}{\zeta}\frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})}{\partial \boldsymbol{R}_k(t)} \cdot \frac{\partial \hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})}{\partial \boldsymbol{R}_k(t)} + \frac{k_B T}{\zeta}\frac{\partial^2 \hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})}{\partial \boldsymbol{R}_k^2(t)} \right] \Delta t \\ &+ \frac{\partial \hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k(t)\})}{\partial \boldsymbol{R}_k(t)} \cdot \Delta \boldsymbol{B}_k \end{aligned} \tag{54}$$

とできる [8]。$\hat{A}$ の 2 階微分が含まれることが特徴である。($\Delta \boldsymbol{B}_k$ が $\sqrt{\Delta t}$ 程度の大きさを持つので、2 次の展開項が残ってしまうというのがその理由である。) ミクロスケールでは

[8] これは確率解析において Ito の公式と呼ばれるものに相当する。もちろん、ここでの導出は数学としては厳密ではないのだが、物理で扱う場合このくらいで十分である。

観測される物理量は分布関数に対して平均を取ったものであると考えた。メソスケールでも同様に、$t=0$ における物理量 $\hat{A}(t)$ の分布関数 $\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\})$ に対する平均を考える。また、$\{\Delta\boldsymbol{B}_j\}$ に対しても平均を取ってしまっていいであろう。そうすれば平均 $\langle\hat{A}(t+\Delta t)\rangle$ をノイズと分布関数 $\Psi(\{\boldsymbol{R}_j(t)\})$ の両方についての平均として

$$\langle\hat{A}(t+\Delta t)\rangle = \langle\hat{A}(t)\rangle + \Delta t\int d\{\boldsymbol{R}_j\}\left[-\frac{1}{\zeta}\frac{\partial U}{\partial\boldsymbol{R}_k}\cdot\frac{\partial\hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k\})}{\partial\boldsymbol{R}_k}+\frac{k_BT}{\zeta}\frac{\partial^2\hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k\})}{\partial\boldsymbol{R}_k^2}\right]\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\}) \tag{55}$$

とできる。式 (55) を変形して Δt が小さいとすれば

$$\frac{\langle\hat{A}(t+\Delta t)-A(t)\rangle}{\Delta t} = \frac{d}{dt}\langle\hat{A}(t)\rangle = \int d\{\boldsymbol{R}_j\}\,[\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}^{\dagger}\hat{A}(t)]\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\}) \tag{56}$$

のようにできる。ただし、$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}^{\dagger}$ は次式で定義される演算子であり、共役 Fokker-Planck 演算子と呼ばれる。

$$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}\hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k\}) \equiv \sum_k\left[-\frac{1}{\zeta}\frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_k\})}{\partial\boldsymbol{R}_k}\cdot\frac{\partial\hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k\})}{\partial\boldsymbol{R}_k}+\frac{k_BT}{\zeta}\frac{\partial^2\hat{A}(\{\boldsymbol{R}_k\})}{\partial\boldsymbol{R}_k^2}\right] \tag{57}$$

Fokker-Planck 演算子 $\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}$ をその共役が共役 Fokker-Planck 演算子 (57) となるように次式で定義する。

$$\int d\{\boldsymbol{R}_j\}[\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}^{\dagger}\Phi(\{\boldsymbol{R}_j\})]\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\}) = \int d\{\boldsymbol{R}_j\}\Phi(\{\boldsymbol{R}_j\})[\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\})] \tag{58}$$

式 (56) は Fokker-Plakck 演算子 $\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}$ を使って

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}(t)\rangle = \int d\{\boldsymbol{R}_j\}\,\hat{A}(t)[\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\})] \tag{59}$$

と書き換えることができる。ここで、Fokker-Planck 演算子の具体的な形は

$$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}\Phi(\{\boldsymbol{R}_j\}) \equiv \sum_k\frac{1}{\zeta}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{R}_k}\cdot\left[\frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_j\})}{\partial\boldsymbol{R}_k}\Phi(\{\boldsymbol{R}_j\})+k_BT\frac{\partial\Phi(\{\boldsymbol{R}_j\})}{\partial\boldsymbol{R}_k}\right] \tag{60}$$

である。Liouville 演算子が 1 階の微分だけを含んでいたのに対し、Fokker-Planck 演算子 (60) は 2 階の微分を含む点で大きく性質が異なる。Liouville 方程式を導出した場合と同様に、分布関数が時間発展する Schrödinger 描像で考えれば、時間依存する分布関数 $\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\};t)$ に対して

$$\frac{\partial\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\};t)}{\partial t} = \mathcal{L}_{\mathrm{FP}}\Psi(\{\boldsymbol{R}_j\};t) \tag{61}$$

とできる。式 (61) はLangevin 方程式に対する Liouville 方程式のようなものであり、Fokker-Planck 方程式と呼ばれる。

Liouville 演算子と Fokker-Planck 演算子の性質の違いを反映して、Liouville 方程式と Fokker-Planck 方程式はかなり挙動が異なる。しかし、共通している点もあり、平衡分布は Fokker-Planck 方程式に従う系でも時間発展しない。

$$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}\Psi_{\mathrm{eq}}(\{\boldsymbol{R}_j\}) = 0 \tag{62}$$

ここで、平衡分布 $\Psi_{\mathrm{eq}}(\{\boldsymbol{R}_j\})$ は次式で与えられる。

$$\Psi_{\mathrm{eq}}(\{\boldsymbol{R}_j\}) = \frac{1}{\mathcal{Z}}\exp\left[-\frac{U(\{\boldsymbol{R}_j\})}{k_BT}\right] \tag{63}$$

$$\mathcal{Z} = \int d\{\boldsymbol{R}_j\} \exp\left[-\frac{U(\{\boldsymbol{R}_j\})}{k_B T}\right] \tag{64}$$

さらに、Liouville 方程式に従う系と同様に Fokker-Planck 方程式に従う系でも平衡分布に対して詳細釣り合い条件が成立する。

4.4.2 応力とひずみ、線形応答公式

ミクロスケールの場合と同様に、メソスケールでも応力とひずみを表現する必要がある。ひずみは SLLOD 運動方程式と類似した形で表現できる。位置だけを考えればよいので、ひずみ速度 $\dot{\gamma}(t)$ の剪断流のもとでの Langevin 方程式は

$$\frac{d\boldsymbol{R}_k(t)}{dt} = -\frac{1}{\zeta}\frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_j\})}{\partial \boldsymbol{R}_k} + \boldsymbol{\xi}_k(t) + \dot{\gamma}(t) R_{k,y}\boldsymbol{e}_x \tag{65}$$

とすれば十分である。式 (65) に対する Fokker-Planck 演算子は流れがない場合の演算子と剪断流の寄与の演算子に分かれる。

$$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}(t) = \mathcal{L}_{\mathrm{FP},0} + \Delta\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}(t) \tag{66}$$

$$\mathcal{L}_{\mathrm{FP},0}(t) \equiv \sum_k \frac{1}{\zeta}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_k}\cdot\left[\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{R}_k}\Phi + k_B T\frac{\partial \Phi}{\partial \boldsymbol{R}_k}\right] \tag{67}$$

$$\Delta\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}(t) = -\sum_k \dot{\gamma}(t) R_{k,y}\frac{\partial}{\partial R_{k,x}} \tag{68}$$

これは Liouville 方程式の場合とほぼ同じ理論構造である。

続いて系にステップひずみを印加した場合のエネルギー差を考える。位置だけ考えればよいので、

$$\boldsymbol{R}_k \to \boldsymbol{R}'_k = \boldsymbol{R}_k + \dot{\gamma}(t) R_{k,y}\boldsymbol{e}_x \tag{69}$$

としてやれば十分である。エネルギーは相互作用ポテンシャルの寄与しか持たないので、ひずみの印加によるエネルギー変化は高次の項を無視して以下のようになる。

$$\Delta E = U(\{\boldsymbol{R}'_k\}) - U(\{\boldsymbol{R}_k\}) = \gamma\sum_k \frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_k\})}{\partial R_{k,x}} R_{k,y} \tag{70}$$

式 (70) とマクロスケールの表式 $\Delta E = \gamma\hat{\sigma}V$ (V は体積) を比べれば、メソスケールの剪断応力 $\hat{\sigma}$ は

$$\hat{\sigma}(\{\boldsymbol{R}_k\}) = \frac{1}{V}\sum_k \frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_k\})}{\partial R_{k,x}} R_{k,y} \tag{71}$$

となることがわかる。式 (71) はミクロスケールの場合とほとんど同じであり、違いは運動量の寄与の有無だけである。運動量の寄与が入っていないのは、単純に Langevin 方程式 (48) あるいは (65) で慣性の寄与を無視したことに由来する。慣性の寄与を無視することは物理的には運動量は十分に速く緩和するので、常に平衡状態にある、つまり運動量由来の剪断応力はゼロである、とすることと同義である。

以上で、メソスケールの場合の時間発展方程式 (式 (61) および式 (66)-(68))、応力の表式 (式 (71)) が出揃った。ミクロスケールの場合とほとんど同じ形であり、ここから先の論理展開も当然のことながらほとんど同じものとなる。まず分布関数を平衡分布とそこからのずれに分ける。

$$\Psi(\{\boldsymbol{R}_k\}; t) = \Psi_{\mathrm{eq}}(\{\boldsymbol{R}_k\}) + \Delta\Psi(\{\boldsymbol{R}_k\}; t) \tag{72}$$

時間発展方程式は高次の摂動を無視すれば

$$\frac{\partial \Delta\Psi(\{\boldsymbol{R}_k\};t)}{\partial t} = \mathcal{L}_{\mathrm{FP},0}\Delta\Psi(\{\boldsymbol{R}_k\};t) + \Delta\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}(t)\Psi_{\mathrm{eq}}(\{\boldsymbol{R}_k\}) \tag{73}$$

となる。式 (73) を解けば

$$\begin{aligned}\Delta\Psi(\{\boldsymbol{R}_k\};t) &= \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{(t-t')\mathcal{L}_{\mathrm{FP},0}}\Delta\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}(t')\Psi_{\mathrm{eq}}(\{\boldsymbol{R}_k\}) \\ &= \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{(t-t')\mathcal{L}_{\mathrm{FP},0}}\left[-\sum_k R_{k,y}\frac{\partial}{\partial R_{k,x}}\Psi_{\mathrm{eq}}(\{\boldsymbol{R}_k\})\right]\dot{\gamma}(t') \\ &= \frac{V}{k_BT}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{(t-t')\mathcal{L}_{\mathrm{FP},0}}\left[\hat{\sigma}(\{\boldsymbol{R}_k\})\Psi_{\mathrm{eq}}(\{\boldsymbol{R}_k\})\right]\dot{\gamma}(t')\end{aligned} \tag{74}$$

が得られる。式 (74) より、時刻 t における平均応力は

$$\langle\hat{\sigma}(t)\rangle = \frac{V}{k_BT}\int_{-\infty}^{t} dt'\,\langle\hat{\sigma}(t-t')\hat{\sigma}(0)\rangle_{\mathrm{eq}}\dot{\gamma}(t') \tag{75}$$

と書け、最終的に Green-Kubo 公式

$$G(t) = \frac{V}{k_BT}\langle\hat{\sigma}(t)\hat{\sigma}(0)\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{76}$$

が得られる。

Liouville 演算子が Fokker-Planck 演算子に変わったことと、応力に運動量の寄与が含まれないことが違う程度で、Green-Kubo 公式の導出過程はミクロスケールとメソスケールでほぼ完全に一緒と言ってよい。平衡状態近傍の線形非平衡に限定すれば、Green-Kubo 公式は系を記述するダイナミクスの詳細によらず一般に正しい。例えば、時間発展を量子力学的に Schrödinger 方程式で記述しても同様の公式が得られる [9]。従って、どのスケールにおいても、緩和弾性率はそのスケールにおける応力の相関関数を表しているのであり、純粋に平衡状態の情報のみを反映しているのである。

4.5 ダンベルモデルの緩和弾性率

前節の結果を用いてダンベルモデルの緩和弾性率を計算してみる。ダンベルモデルは高分子 1 本だけを考えていたので、ひとまず 1 本だけで応力を求めると

$$\hat{\sigma} = \frac{K}{V}Q_xQ_y \tag{77}$$

となる。応力の相関関数は

$$\begin{aligned}\langle\hat{\sigma}(t)\hat{\sigma}(0)\rangle_{\mathrm{eq}} &= \frac{K^2}{V^2}\langle Q_x(t)Q_x(0)\rangle_{\mathrm{eq}}\langle Q_y(t)Q_y(0)\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \frac{K^2}{V^2}\left[\frac{\langle\boldsymbol{Q}(t)\cdot\boldsymbol{Q}(0)\rangle_{\mathrm{eq}}}{3}\right]^2 = \frac{k_B^2T^2}{V^2}e^{-2t/\tau}\end{aligned} \tag{78}$$

と計算できる。最後に、Green-Kubo 公式に適用すると高分子 1 本あたりの緩和弾性率が出るが、系は本来多数の高分子からなっているので、高分子の数密度 ν から決まる高分子の数 νV をかけた量が系の緩和弾性率 $G(t)$ と解釈すべきである。従って

$$G(t) = \nu V \times \frac{V}{k_BT}\times\frac{k_B^2T^2}{V^2}e^{-2t/\tau} = \nu k_BTe^{-2t/\tau} \tag{79}$$

[9] ただし、相関関数としてカノニカル相関と呼ばれる形を用いる必要がある。

これでダンベルモデルがどのような緩和弾性率を示すのかがわかった。極限弾性率を $G_0 = \nu k_B T$、緩和時間を $\tau_0 = \tau/2$ とすれば、式 (79) は Maxwell モデルの緩和弾性率 $G(t) = G_0 e^{-t/\tau_0}$ と同じである。極限弾性率 G_0 はバネ定数には依存していない。つまり、バネが固くても柔らかくても短時間での振る舞いは変わらない。これは、緩和弾性率が応力の相関関数で与えられていることを考えれば納得できる。応力はボンドベクトルで書け、極限弾性率は平衡状態でのバネの持つエネルギーに相当する。エネルギー等分配則によりバネ定数によらずこのエネルギーは $k_B T$ のみで決まることになり、G_0 にはバネ定数そのものの寄与は見えないということである。バネ定数の効果は緩和時間 τ_0 のほうに表れる。

もちろん、実際の高分子の緩和弾性率はそこまで単純ではない。しかし、メソスケールでの高分子のダイナミクスとマクロスケールでのレオロジーを解析的に対応付けて考えられるという意義は非常に大きい。例えば、緩和時間の重合度依存性 $\tau_0 \propto N^2$ はより詳細なモデルによる予測や実験結果と一致する。また、高分子の重合度を変えたとき、マクロな質量密度 ρ が重合度によらずほぼ一定であることから、数密度は $\nu \propto N^{-1}$ となるはずである。従ってゼロ剪断粘度 η_0 は

$$\eta_0 = G_0 \tau_0 \propto \nu \tau \propto N \tag{80}$$

となる。つまり、ゼロ剪断粘度は単純に重合度 N に比例することになるが、これもやはりより詳細なモデルや実験結果と整合している。