

ソフトマター物理学

背景と統計力学の復習

畝山多加志

1 ソフトマターとは

まず初めに本講義で扱う「ソフトマター」とはどのようなものを定義し説明するところから始めるべきであろう。しかし、ソフトマターの概念はさほどはっきりと定義されてはおらず、研究者によって定義はまちまちと言ってよい。ソフトマターの主な例としては高分子、コロイド、液晶といったものがあげられる。ソフトマター物理ではこのような物質の構造や物性を調べる。これらの物質は通常の物性物理で扱われる結晶や電子、半導体といったものとは随分と異なる印象を受けるであろう。その他にもソフトマターの例として粉体（比較的大きな固体粒子からなる系）やガラスがあげられることがある。生物物理で扱う対象の一部もソフトマターと見なされることがある。

その名前の通り、何らかの意味で「やわらかい」ものがソフトマターというのが通常広く認識されている解釈であろう。この「やわらかさ」は単純な弾性率ではなく、より一般的な外部からの刺激に対する一般的な感受率の意味で用いられる。つまり、ソフトマターは外力や電場、温度変化といった刺激を加えると容易に大きな変形や非線形応答、相転移等を起こす物質群ということになる。ゴムやプラスチックのような高分子材料は金属やセラミックのような材料と比べて大きく変形するのは日常的に体験していることであろう。コンピュータやスマートフォンのディスプレイに使われている液晶が映像を表示できるのは電場をかけることで液晶の構造を大きく変形できるためである。

少し変わったソフトマターのとらえかたとして、慣例的な物性物理（固体物理）へのアンチテーゼ、というものもある。通常は物性物理と言えば結晶のような強固な構造を保ち、外場がかかると結晶格子や電子のエネルギーレベルがわずかに変わることによって物性が発現するような物質を対象としている。ソフトマターはこれらの逆、例えばそもそも結晶構造を持たなかったり、少し外場がかかっただけで構造が大きく変化するものを対象とする、ということである。ソフトマターの物性はそのような意味で単純でない機構をへて発現するものとみなせる。この意味では砂粒の集合体のようにかけた力に対して複雑な流動を示す粉体も立派なソフトマターと言えるであろう。ガラスは結晶構造を組まないまま構造が凍結された物質のことを指し、単純な固体のように思えるかもしれないが変形をかけると実に複雑な応答を示す。ガラスの構造は固体よりむしろ液体に近く、やはりこれもソフトマターと考えることができる。より一般的に考えれば、量子力学に従う電子系でも、明確な構造を持つ結晶格子でさえも、対象や現象によってはソフトマターとして扱える。

本講義で扱うソフトマターはこのような応答や感受率の意味で「やわらかい」物質群である。本講義では物理の観点からなるべく一般的にソフトマターを扱う方法論を説明することを目指す。ただし、あまりにも対象を広げると物理的なイメージがつかめなくなるおそれがある。また、一般的に扱うことを目指すとはいえ、物質によって当然それぞれ特徴は異なるわけであり、それぞれの対象に応じた扱いが必要となる。そこで、本講義ではコロイドや電解質、液晶といった具体的な対象を想定し、統計力学的手法を適用することで物理の視点から解析を進めていく。（なお、高分子については「高分子物理化学」が別途開講されているため、本講義ではあまり扱わない。ソフトマターのダイナミクスについては大学院で開講されている「レオロジー物理工学特論」にて扱うので、やはり本講義では議論しないことにする。）各論的部分を通じて、ソフトマターを扱うための方法論がおおよそ掴めることを期待する¹。

¹定義のはっきりしないソフトマターであるため、専門の研究者でもこのくらいの「やわらかい」理解で研究

なお、講義の性質上、近似を導入したりして解析的に解ける問題のみを解説することになるが、これは決してソフトマターの問題の多くが解析的に解けることを意味するわけではない。実際のソフトマターの問題は解析的に扱えないほど複雑な式が出てきたり、式を簡単にするための各種近似が使えなかったり、解析的に扱えないことが多い。(一部の問題は本講義では扱わない高度かつ難解な数学を用いることで解析的に解けることもある。) そのような対象を調べる際には直接実験して測定したり、コンピュータシミュレーションを使うのが有用である。実験やシミュレーションを行う場合においても、本講義で示す基礎的な考え方は有用なはずである。

2 統計力学の復習

2.1 ソフトマターと統計力学

ソフトマターを扱う上で基本となるのは古典統計力学である。高分子やコロイド、液晶、電解質といったものを考えるのに電子のような原子レベルのミクロスケールの構造を直接扱う必要はない。例えば高分子であれば「何らかの構造(粒子)が一次元的に結合された巨大なひも状分子」とみなせば十分だし、コロイドや液晶はそれぞれ「巨大な固体粒子が液体中に分散したもの」「棒状や円板状の粒子がある程度密に詰まった物質」くらいにみなせば十分である。重要なのは高分子では多数の粒子が結合されていること、コロイドでは多数の粒子が相互作用していること、液晶では棒状・円板状の分子同士が相互作用していること、である。(図1参照。) 古典的記述で十分ではあるが、相互作用する多数の粒子を扱う必要があるので簡単なわけではない。

従って、このようなソフトマターを物理的に扱うためには統計力学(しかも相互作用をする系を扱うためのもの)が必須となる。一般論としては、ソフトマターを構成する粒子の位置と運動量といった状態の関数として Hamiltonian が書けるはずであり、原理的には Hamiltonian から分配関数を求めて自由エネルギー(熱力学ポテンシャル)を求めれば熱力学的な挙動はすべて決定される。もちろん、これはあくまで原理的な話であって、実際に Hamiltonian がわかって分配関数を解析的に求めることは非常に難しい。(相互作用する系ではほぼ不可能、といったほうが正確である。)

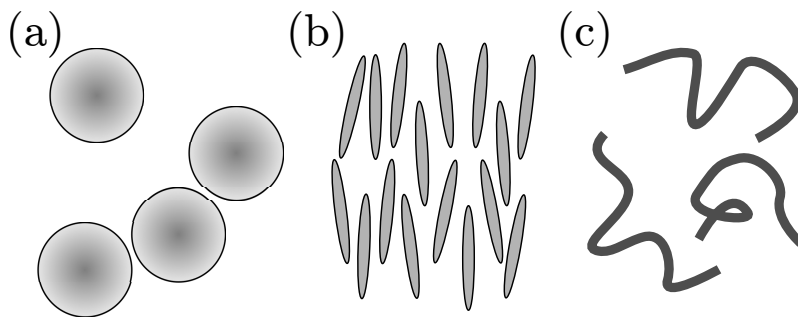


図1: 物理でソフトマターを扱う場合のイメージ。(a) コロイド粒子。相互作用する固体粒子とみなす。(b) 液晶。細長い棒状粒子の集合体とみなす。(c) 高分子。ひも状の細長い分子とみなす。

2.2 統計力学の基礎の復習

それでも、一般論から言えることを押さえておくことはソフトマターの各論を考える上で有用であろう。統計力学の復習を兼ねて一般論を考えてみる。まず、対象となる系を記述する必要がある。高分子やコロイドであれば多数の相互作用する粒子からなる系とみなせるので、粒子に番号を付け、 i 番目の粒子の位置を r_i 、運動量を p_i とする。系が N 個の粒子が

している。方法論も対象も固い固体物理と比べていい意味では好対照、悪い意味では雑で適当なものと言える。

らなるとして、Hamiltonian は

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (1)$$

のように書ける。ただし、 m_i は i 番目の粒子の質量であり、 U は相互作用ポテンシャルエネルギーを表す。また、 $\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}$ はそれぞれすべての粒子の位置、運動量の組を表すものとする。もしもすべての粒子が区別できるとすれば、分配関数 \mathcal{Z} は

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d\{\mathbf{r}_i\} d\{\mathbf{p}_i\} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})}{k_B T} \right] \quad (2)$$

と表現できる。ただし、 \hbar は換算 Planck 定数である。よく知られているように運動量については簡単に積分できる。

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d\{\mathbf{r}_i\} \exp \left[-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{k_B T} \right] \prod_{i=1}^N \int d\mathbf{p}_i \exp \left(-\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i k_B T} \right) \\ &= \left[\prod_{i=1}^N \left(\frac{m_i k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \int d\{\mathbf{r}_i\} \exp \left[-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、運動量積分によって表れた因子は熱的 de Broglie 波長と呼ばれる長さの次元を持つ量で表現できる。熱的 de Broglie 波長を $\Lambda_{\text{th},i} = \sqrt{2\pi\hbar^2/m_i k_B T}$ とすれば結局

$$\mathcal{Z} = \left[\prod_{i=1}^N \Lambda_{\text{th},i}^{-3} \right] \int d\{\mathbf{r}_i\} \exp \left[-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{k_B T} \right] \quad (4)$$

である。なお、粒子が区別できない場合にはこれに加えて Gibbs 因子を考慮する必要がある。

熱的 de Broglie 波長は温度 T に依存するが、他の示量・示強変数には依存しない。そのため、多くの熱力学的性質を考える上で運動量の寄与は無視して差し支えない。さらに、温度依存性を考える場合にしても、運動量由来の自明な成分を除いた残りについて考えると解釈すれば、やはり運動量の寄与は無視して差し支えない。そこで、以降では分配関数を

$$\mathcal{Z} = \int d\{\mathbf{r}_i\} \exp \left[-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{k_B T} \right] \quad (5)$$

のように表現することにする。これでは分配関数の次元がおかしくなるのだが、次元を合わせる必要がある場合は運動量由来の成分を掛け合わせるものとすれば対処できるので、本講義では以降はこのように分配関数を表現する。次元の問題はともかくとして分配関数の表式からは明らかに粒子間の相互作用が重要であることがわかる。高分子やコロイドの相互作用ポテンシャルモデルを与えて分配関数を近似的に評価することが標準的なアプローチである。

ところが、液晶の場合は棒状・円板状分子を考える必要があるので、粒子の位置だけでは系の相互作用ポテンシャルは決まらない。位置と運動量に加えて個々の粒子の向きを表す必要がある。そこで、 i 番目の粒子が追加自由度 \mathbf{a}_i を持つことにする。運動量積分は自明な寄与に帰着するはずであるから、相互作用ポテンシャルを $U(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{a}_i\})$ として分配関数

$$\mathcal{Z} = \int d\{\mathbf{r}_i\} d\{\mathbf{a}_i\} \exp \left[-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{a}_i\})}{k_B T} \right] \quad (6)$$

を考えればよい。

分配関数が何らかの形で (例えば近似を用いて) 評価できれば、あとは Helmholtz 自由エネルギーを

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z} \quad (7)$$

から計算してやり、自由エネルギーから目的の物性を求めればよい。省略した運動量の寄与が必要であれば運動量由来の項を自由エネルギーに付け加えることで対処できる。

3 部分分配関数と有効自由エネルギー

3.1 拘束条件下での統計力学

さて、前節の分配関数および自由エネルギーは系の取りうる全ての状態の寄与を考えたものである。系が完全な熱平衡状態にあるのであればこれはもちろん正しいが、実際に各種ソフトマターを扱う上では何らかの拘束条件のために取りうる状態が限定されることが多々ある。

例えば、高分子を構成する粒子の末端位置を固定されている、液晶分子が平均として特定の方向に向いている、といった状況が考えられる。このような状態を記述するには部分分配関数とそこから求められる有効自由エネルギー（有効 Hamiltonian）が有用である。拘束条件は系を記述する位置 $\{r_i\}$ と追加自由度 $\{a_i\}$ を用いて表現できる。高分子の末端位置や液晶の平均の方向は $\{r_i\}$ と $\{a_i\}$ の関数で書けるはずであるから、 j 番目の拘束条件を形式的に

$$Q_j = \hat{Q}_j(\{r_i\}, \{a_i\}) \quad (8)$$

と書く。これで、拘束下における系の状態は $\{Q_j\}$ で表現できるはずである。

続いて、拘束条件のもとで部分分配関数を考える。この部分分配関数は与えられた拘束がどのような状態かに依存する。すなわち、部分分配関数は $\{Q_j\}$ の関数である²。

$$\mathcal{Z}(\{Q_j\}) = \int d\{r_i\} d\{a_i\} \left[\prod_j \delta(Q_j - \hat{Q}_j(\{r_i\}, \{a_i\})) \right] \exp \left[-\frac{U(\{r_i\}, \{a_i\})}{k_B T} \right] \quad (9)$$

部分分配関数は分配関数の被積分関数に δ 関数で拘束条件を含めたものであり、この δ 関数を通じて $\{Q_j\}$ に依存することになる。拘束条件下での熱力学ポテンシャルとして有効自由エネルギーを考える。有効自由エネルギーもやはり $\{Q_j\}$ の関数となる。

$$\mathcal{F}(\{Q_j\}) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(\{Q_j\}) \quad (10)$$

有効自由エネルギーは $\{Q_j\}$ を変数としている以外は通常の自由エネルギーと同じものと解釈できる。さらに、 $\{Q_j\}$ 依存性から同様の拘束のもとでの熱力学的安定性を議論することができる。例えば、 $\{Q_j\}$ が自由に変わることができる（拘束自体はかかっているものの、拘束の状態は自由に変わる）とき、熱力学的にもっとも実現可能性が高いのは $\mathcal{F}(\{Q_j\})$ を最小化するような $\{Q_j\}$ である。

部分分配関数と分配関数の関係は容易に示すことができる。

$$\mathcal{Z} = \int d\{Q_j\} \mathcal{Z}(\{Q_j\}) = \int d\{Q_j\} \exp \left[-\frac{\mathcal{F}(\{Q_j\})}{k_B T} \right] \quad (11)$$

この式だけを見ると、座標が Q_j で表現できる系の Hamiltonian が $\mathcal{F}(\{Q_j\})$ で与えられた場合の分配関数と区別が付かない。そのため、 $\mathcal{F}(\{Q_j\})$ は有効 Hamiltonian と呼ばれることもある。このような構造は分配関数の持つ一般的な性質である。

最後に、非常に強い拘束条件を考えてみる。 i 番目の粒子の位置と追加自由度をそれぞれ R_i, A_i に拘束するとする。このとき、満たすべき条件式は明らかに

$$R_i = r_i, \quad A_i = a_i \quad (12)$$

である。部分分配関数は簡単に計算できて、

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\{R_i\}, \{A_i\}) &= \int d\{r_i\} d\{a_i\} \left[\prod_{j=1}^N \delta(r_i - R_i) \delta(a_i - A_i) \right] \exp \left[-\frac{U(\{r_i\}, \{a_i\})}{k_B T} \right] \\ &= \exp \left[-\frac{U(\{R_i\}, \{A_i\})}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

²本講義では通常の分配関数と部分分配関数をもとに \mathcal{Z} という文字で表現する。さまざまな異なる部分分配関数があり、それぞれに別の文字を割り当てると煩雑かつわかりづらくなってしまいうためである。部分分配関数の場合には $\mathcal{Z}(\{Q_j\})$ のように $\{Q_j\}$ の関数であることをあらわに示しておく。

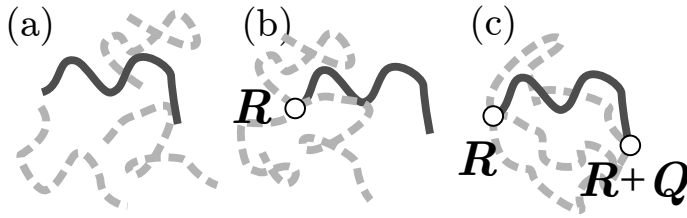


図 2: 末端を固定した高分子の取れる形態。黒い実線がある高分子の形態の例であり、灰色の破線がその他の取りうる形態の例を複数示したものである。(a) 拘束がない場合。高分子は形態を自由に变化できる。(b) 片方の末端が R に拘束された場合。高分子の形態は (a) と同様に自由に取れる。(c) 両方の末端が R および $R+Q$ に拘束された場合。(Q は両末端間をつなぐベクトルになる。) 高分子の取れる形態は (a),(b) と比べて大幅に制限される。

となる。つまり、

$$\mathcal{F}(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{A}_i\}) = U(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{A}_i\}) \quad (14)$$

である。拘束条件により全ての粒子の状態が決まっているので、有効自由エネルギーは相互作用ポテンシャルエネルギーに他ならない。一方、拘束条件として 0 個の拘束をかけた場合、つまり拘束がない場合には有効自由エネルギーは自由エネルギーそのものとなる。従って、拘束条件のかけ方によって、有効自由エネルギーは相互作用ポテンシャルから通常の熱力学自由エネルギーまでのさまざまな形を取ることがわかる。対象とするソフトマターを記述するのに重要となる一部の自由度のみに拘束をかけて有効自由エネルギーを求めることで、ソフトマターを本質的かつ効率的に記述することが可能となる³。このような手法は粗視化と呼ばれる。

3.2 末端を固定した高分子

最後に簡単な部分分配関数の簡単な例として高分子の末端を拘束することを考えてみる。図 2 のように、拘束のない自由な高分子、片方の末端が拘束された高分子、両方の末端が拘束された高分子の 3 つの場合を考える。高分子を N 個の直接相互作用しない粒子を線形バネで結合したものと表現することにする (理想鎖モデル、図 3)。バネ定数を K とすれば、相互作用ポテンシャルは

$$U(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2} K (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)^2 \quad (15)$$

とできる。まず、拘束がない場合の分配関数は

$$\mathcal{Z} = \int d\{\mathbf{r}_i\} \exp \left[-\frac{K}{2k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)^2 \right] \quad (16)$$

とできる。ここで、 $q_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ として、積分変数を $\mathbf{r}_1, q_1, q_2, \dots, q_{N-1}$ へと変更すると多重積分はそれぞれの変数についての積分に分解できて、

$$\mathcal{Z} = V \left[\int d\mathbf{q} \exp \left(-\frac{K q^2}{2k_B T} \right) \right]^{N-1} = V \left(\frac{2\pi k_B T}{K} \right)^{3(N-1)/2} \quad (17)$$

となる。ここで、 V は系の体積である。

さて、片方の末端を $\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}$ と固定してみる。このとき、部分分配関数は

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\mathbf{R}) &= \int d\{\mathbf{r}_i\} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \exp \left[-\frac{K}{2k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)^2 \right] \\ &= \left(\frac{2\pi k_B T}{K} \right)^{3(N-1)/2} \end{aligned} \quad (18)$$

³ただし、どのような自由度が重要かを簡単に判別する方法はない。ソフトマターの物理的扱いを各論的にしてしまっている要因とも言えるし、さまざまな記述の可能性を残している面白い点とも言える。

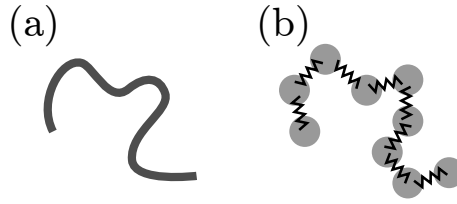


図 3: 高分子の理想鎖モデル。(a) ひも状の高分子を (b) 線形バネで粒子をつなげたもので表現する。粒子間にはバネでつながっている以外の相互作用は働かない。

となる。先ほど求めた分配関数との違いは因子 V であり、これは高分子が拘束下では並進移動できないことによる。さらに、部分分配関数は R に依存しない。これは高分子の並進自由度以外の内部自由度は末端をどこに固定しようとも同じであることを反映している。両方の末端を $r_1 = R, r_{N-1} = R + Q$ のように固定する場合には、部分分配関数の表式は少し複雑になる。

$$\begin{aligned} Z(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) &= \int d\{\mathbf{r}_i\} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \delta(\mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_1 - \mathbf{Q}) \exp \left[-\frac{K}{2k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)^2 \right] \\ &= \int d\{\mathbf{q}_i\} \delta \left(\mathbf{Q} - \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{q}_i \right) \exp \left[-\frac{K}{2k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{q}_i^2 \right] \end{aligned} \quad (19)$$

この部分分配関数の計算はいくつかの異なる方法で行うことができる。ここでは Fourier 変換を使った方法で計算してみる。 δ 関数は Fourier 変換を用いて

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{h} e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (20)$$

のように表現できる⁴。これを使えば δ 関数を含む積分の計算を比較的扱いやすい多重積分の形に変形することができる。部分分配関数は結局以下ようになる。

$$\begin{aligned} Z(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{h} d\{\mathbf{q}_i\} \exp \left[-\sum_{i=1}^{N-1} i\mathbf{h} \cdot \mathbf{q}_i + i\mathbf{h} \cdot \mathbf{Q} - \frac{K}{2k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{q}_i^2 \right] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{h} \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{Q}) \left[\int d\mathbf{q} \exp \left[-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{q} - \frac{K}{2k_B T} \mathbf{q}^2 \right] \right]^{N-1} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{2\pi k_B T}{K} \right)^{3(N-1)/2} \int d\mathbf{h} \exp \left[-\frac{k_B T(N-1)}{2K} \mathbf{h}^2 + i\mathbf{h} \cdot \mathbf{Q} \right] \\ &= \left(\frac{2\pi k_B T}{K} \right)^{3(N-1)/2} \left[\frac{K}{2\pi k_B T(N-1)} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{K}{2k_B T(N-1)} \mathbf{Q}^2 \right] \end{aligned} \quad (21)$$

両末端を拘束したことによって部分分配関数が大きく変わっていることがわかる。この部分分配関数から有効自由エネルギーを求めてみると物理的な意味がわかりやすくなる。

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln V + \frac{3(N-1)k_B T}{2} \ln \frac{K}{2\pi k_B T} \quad (22)$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{R}) = -k_B T \ln Z(\mathbf{R}) = \mathcal{F} + k_B T \ln V \quad (23)$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = -k_B T \ln Z(\mathbf{R}, \mathbf{Q}) = \frac{K}{2(N-1)} \mathbf{Q}^2 + \mathcal{F}(\mathbf{R}) - \frac{3k_B T}{2} \ln \frac{K}{2\pi k_B T(N-1)} \quad (24)$$

両末端を固定した場合の有効自由エネルギーは末端位置 R にはよらないので、末端位置はどこであろうと熱力学的な観点からは等価である。これはそもそも片方の末端を固定する

⁴ δ 関数の定義より、 δ 関数の Fourier 変換は $\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{h}} \delta(\mathbf{r}) = 1$ である。これに逆 Fourier 変換をかければ δ 関数に戻る。

ことは固定場所によらず並進の自由度を失わせるだけであるからである。しかし、有効自由エネルギーは末端間を結ぶベクトル (末端間ベクトル) Q に依存している。有効自由エネルギーは Q について調和ポテンシャルとなっているので、末端間ベクトルが $Q = 0$ のときが熱力学的にもっとも安定であり実現確率が高い。また、末端間ベクトル Q を変化させるのに必要な仕事は高分子の発生する力に逆らって引き伸ばす仕事と解釈できる。この復元力を $f(Q)$ と表現すれば

$$f(Q) = -\frac{\partial \mathcal{F}(\mathbf{R}, Q)}{\partial Q} = -\frac{K}{N-1}Q \quad (25)$$

となる。ここからもやはり $Q = 0$ のときが一番安定であることがわかる。ただし、これは $Q = 0$ の状態が必ず実現されるという意味ではないことに気をつけねばならない。ある Q の実現確率は Boltzmann 因子 $\exp(-\mathcal{F}(Q, \mathbf{R})/k_B T)$ に比例するので、 $Q = 0$ 以外の状態も実現されうるはずである。しかも、末端間ベクトルの感じる復元力のバネ定数はもとのバネ定数 K ではなく $K/(N-1)$ であり、 N が大きければ小さな値となるので、 $Q = 0$ 以外の状態は容易に実現される。