
講義ノート

高分子の相転移とダイナミクス

—統計力学理論とシミュレーション—

講師：川勝年洋¹

講義日：1998年6月15～17日

場所：京都大学大学院理学研究科 物理学教室

山崎義弘² ・ 井村誠孝³ 著

(1999年2月2日受理)

¹ 名古屋大学大学院工学研究科

² 広島大学大学院理学研究科

³ 奈良先端科学技術大学院大学情報科学研究科

目 次

1. 序	558
1.1 本講義の目的	558
1.2 高分子の描像と実験事実	558
1.2.1 粗視化レベルに応じた高分子の姿	559
1.2.2 粗視化レベル間のつながり	561
2. (やや) ミクロな描像に基づく高分子の統計	562
2.1 $\xi \ll l \ll L$ の場合	563
2.1.1 バネービーズモデル	564
2.1.2 外部ポテンシャル中のバネービーズモデルの分布関数について	565
2.1.3 ガウス鎖の性質	566
2.1.4 排除体積効果	567
2.1.5 溶媒中での高分子鎖の広がり	568
2.2 $\xi \sim l$ の場合	570
2.2.1 曲げ弾性を考慮したモデル	571
2.2.2 モデルの性質	572
2.2.3 曲げに関する実験例	573
2.2.4 排除体積効果	574
2.3 溶媒中での高分子の動力学	575
2.3.1 溶媒中での高分子の輸送係数と運動方程式の導出	576
2.3.2 式を解く	577
2.3.3 DNA を用いた実験	580
2.4 ネットワーク中での高分子の動力学	589
2.4.1 自由な空間での動力学 ($t \lesssim \tau_e$)	591
2.4.2 管中での動力学 ($\tau_e \lesssim t \lesssim \tau_d$)	592

2.4.3	管の運動, レプテーション ($\tau_d \leq t$)	593
2.4.4	実験とシミュレーション	595
3.	高分子濃厚溶液系のダイナミクスとメソ・スケールでのモデル	600
3.1	メソ・スケールでのモデル	600
3.1.1	秩序パラメータの時間発展式	601
3.1.2	メソ・スケールでの自由エナジの一般的表式	603
3.2	輸送係数の決定	605
3.2.1	局所的運動の線形近似	605
3.2.2	流体の影響	606
3.3	臨界点近傍での自由エナジの展開式	607
3.3.1	ギンツブルグーランダウ展開と線形平均場近似	607
3.3.2	高分子系への適用例	610
3.3.3	動力学への拡張	619
3.4	自由エナジの直接計算	629
3.4.1	直接計算で解くべき式	631
3.4.2	経路積分による自由エナジの直接計算	631
3.4.3	動的密度汎関数法を用いた動力学への拡張	640
4.	結び	642
A.	関係演算子の表記	645
B.	離散的表現と連続的表現との対応	645
C.	片仮名表記について	646
D.	注釈	647

1. 序

この章では、本講義の目的を示し (1.1)、高分子に対する物理的な描像とその描像の正当性を裏付けるいくつかの実験事実を簡単に紹介する (1.2)。

1.1 本講義の目的

本講義では、高分子の示す特徴が統計力学によっていかに理解されてきたかを紹介することが目的である。一般に、簡単な原子団 (モノマ, monomer) の繰り返しからできている鎖状の分子を高分子 (ポリマ, polymer) と呼ぶ。一本の高分子での原子団の繰り返し数を重合度といい、高分子では重合度が非常に大きい (> 100)。

高分子の多体系 (高分子溶液, 融液) を問題にする場合、一本の高分子自体が大きな内部自由度を持ち、構成要素の特徴的サイズが相分離におけるドメイン構造やマクロな粘弾性といった現象のスケールと同程度の大きさであるために、構成要素の内部自由度が現象に影響を及ぼすことになる。これは、「単純液体」のマクロな物性に対する統計的な取り扱いと大きく異なる点である。単純液体では、構成要素を微小体積で平均化することによって定義される密度をもとにして理論を構成することができるので、構成要素の個性が、着目している現象に直接反映してこない (つまり、構成要素と現象の間でスケールの分離が可能である)。対照的に、高分子系は「複雑液体」の一つとして取り上げられ [1]、また、高分子系の示す現象がレオロジカルには固体の性質と液体の性質とを合わせ持っているために「ソフトマテリアル」として取り扱われている [2]。

以上のように高分子系では、構成要素と現象の間でスケールの分離ができないので、着目する現象自体が階層構造を内在している点に注意しなければならない。実際、高分子溶液中での構造に関しては、単純液体では見られない中間スケールでの多彩な構造形成を見せ、また運動的側面においても、互いに絡まりあった多数の高分子鎖の運動相関が重要な効果を担う、いわゆるレプテーション (2.4 参照) のような単純液体と比べて異常な緩和に支配されているのである。本講義では、このような階層構造を持つために現れる多彩な現象 (特に、相転移、パタン形成およびレオロジー) に着目する。

1.2 高分子の描像と実験事実

1.1 で触れたような、階層構造が内在した現象に対してもモデル化を試みる場合にはやはり、現象を適当なスケールで記述する必要がある。そこで、高分子系を捉える空間スケール (粗視化レベル) を次の表 1-1 のように分類することにする。

表 1-1：高分子系を考える際の粗視化レベル。

空間スケール	特徴的長さ [m]	特徴的比	キーワード
ミクロ	$10^{-10} \sim 10^{-9}$	1	原子・モノマ
(やや) ミクロ	$10^{-9} \sim 10^{-8}$	1 ~ 10	セグメント
メソ	$10^{-9} \sim 10^{-4}$	1 ~ 10^5	高分子の配位の情報・統計
(やや) マクロ	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	$10^3 \sim 10^6$	ドメイン構造
マクロ	$10^{-3} \sim$	$10^6 \sim$	粘弾性の構成方程式

ここで特徴的比は、高分子を構成している単位原子団の大きさを $10^{-9}[\text{m}]$ とした場合の各粗視化レベルの大きさを表している。また、セグメントという用語は高分子を統計力学として扱う際の構成単位を意味している (2. 参照)。

一般に (高分子系に限らず)、現象を理解するには空間スケール、時間スケールを明確にする必要がある。問題にしている空間スケールをミクロからマクロに移行することは粗視化に対応するが、高分子系では現象自体がスケールの階層性を含んでいるために単純な平均ではすまず、階層間をつなぐ方法論を確立することが重要である。以下では、先ず各々の空間スケールで観られる代表的な実験事実と対応する高分子の描像、およびその描像に基づく理論を簡単に紹介し (1.2.1)、次に、各粗視化レベルがどのように関連しているかを一つの具体例を通じて概観する (1.2.2)。

1.2.1 粗視化レベルに応じた高分子の姿

高分子系の実験事実を統計力学を用いて理解しようとする際、大きく分けて次の4つの粗視化レベルで現象を捉えることができるであろう。

(1°)(やや) ミクロなスケール

高分子の化学的な構成単位であるモノマを粗視化して統計力学で取り扱う際の構成単位となるセグメントのサイズが (やや) ミクロなスケールに対応し、高分子はセグメントが連結したひもという描像で捉えられる。セグメントのサイズは、粗視化の程度によって、いろいろな大きさとれ、繰り込みをどの程度行うかに依存する。長くて曲がりやすいひもの描像を裏付ける実験としては DNA やアクチン・フィラメントの観察実験がある。またこの粗視化レベルは、レプテーション過程を理解するための基盤となるスケールでもある。

(2°) メソ・スケール

メソ領域は、ミクロとマクロの間のすべての領域を指しており、線形平均場近似 (3.3) や経路積分法 (3.4) によって計算された自由エナジを用いた高分子相分離系のモデルのように、セグメントを平均化して塗りつぶした「濃度分布」のような場の量で表現できるスケールであると考えられる。ただし、系が場の量で表現されと言っても、自由エナジの表式において、経路積分から計算された高分子鎖の配位エントロピーや、ミクロ相分離したドメイン構造に起因する鎖の伸びの弾性エナジなどの、鎖の配位の情報が重要であるような領域を考えている点に注意すべきである (したがって、「(やや) ミクロ」な領域と重複しているとも考えられる)。メソ・スケールで捉えられる現象の例としては、異種の高分子鎖を化学結合によってつないだブロック共重合体のミクロ相分離等がある。(図 1-1, 図 1-2 参照. [3])

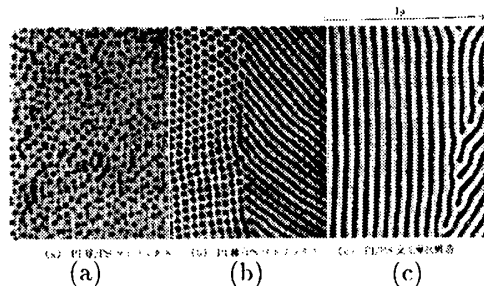


図 1-1：ポリスチレン (PS, 白) - ポリイソプロピレン (PI, 黒) ブロック共重合体の典型的ミクロ相分離構造. [Po]

(a)PI 球/PS マトリクス, (b)PI 棒/PS マトリクス, (c)PS/PI 交互層状構造.

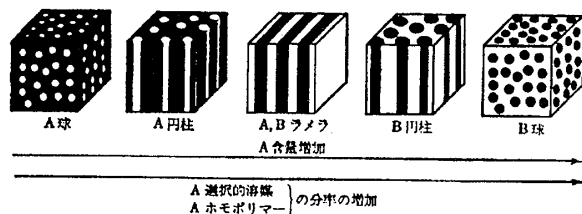


図 1-2：ブロック共重合体における基本的ドメイン構造の模式図. [Po]

(3°)(やや) マクロなスケール

(やや) マクロなスケールについてはメソ・スケールと明確な違いは無いが、敢えて定義するならば、(やや) マクロなスケールとは鎖の配位の情報がもう重要ではなく、粘性率や弾性率、あるいは界面張力といったマクロな物性値によって特徴づけられている一様状態や、あるいは局所的に一様状態のドメインからなるドメイン構造で系が表現されるような領域を指しているということができるであろう。この定義に従えば、通常のギンツブルグ-ランダウ・モデル (3.3 参照) などはマクロな領域とメソ領域の境界あたりのメソ側に位置すると考えられる。

(4°) マクロ・スケール

マクロなスケールでは、ドメイン構造さえも平均化されて見えなくなってしまう、系は一様な流体とみなされる。したがって、流体力学のナビエ-ストークス方程式や、粘弾性体の応力・緩和の動力学を経験的に特徴づけている構成方程式を用いた粘弾性体の運動方程式によって系は記述されることになる。マクロ・スケールで捉えられる現象の例としては、ワイゼンベルグ効果、およびダイ・スウェル等がある ([Lo] 参照)。

以上の実験、描像、理論をまとめると以下の表 1-2 のようになるであろう。ただし、これらスケールどうしのつながりが密接であるためにスケール間の境界は曖昧である。

表 1-2：粗視化レベルと対応する描像、実験、および理論 (一例)。

空間スケール	描像	実験	理論
(やや) ミクロ	長く曲がり易いひも	DNA の運動	レプテーション
メソ, (やや) マクロ	ドメイン	ミクロ相分離	ギンツブルグ ランダウ・モデル
マクロ	歪み, 応力	粘弾性効果	構成方程式

1.2.2 粗視化レベル間のつながり

ここでは、粗視化レベルの階層構造が高分子系において着目する現象に内在していることを表す実験の例として、ブロック共重合体系におけるマイクロ相分離構造の出現による弾性率の変化を紹介する(図1-3参照 [Gehlsen *et al.* 92]). 高温で一様な状態にあるブロック共重合体溶液は、低温ではマイクロ相分離してラメラと呼ばれる層状の構造に相転移する。このとき、弾性率の高振動数側(短時間かつ小規模な応力緩和)はほとんど影響を受けないのに対して、低振動数側(長時間、マクロ・スケールでの緩和)ではラメラ構造の出現のために弾性率が急激に高まっていることが分かる。系のマクロな力学特性において長時間の緩和が特に重要な寄与をすることを考慮すれば、この事実はマイクロ相分離によって生じるメソ・スケールのドメイン構造が弾性率というマクロな物理量に本質的な影響を及ぼしていることを示している。したがって、異なる粗視化レベルに基づく描像が共存する現象を理解するためには、階層間をつなぐ方法論の確立が必要となってくるのである。

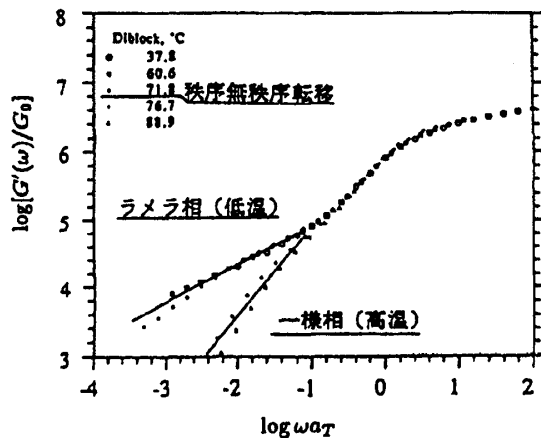


図1-3：ポリイソプレン ポリブタジエン
ブロック共重合体のマイクロ相分離に伴う
周波数依存貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ の変化。

Reprinted with permission from [Gehlsen *et al.* 92].
Copyright 1992 American Chemical Society.

2. (やや) ミクロな描像に基づく高分子の統計

(やや) ミクロな視点で見ると、一つの高分子は長くて曲がりやすいひもとみなすことができる (1.2 参照). 出発点として、ひもを長さ b_* の棒が N 個一列に連結したもので構成されていると考えよう (棒をボンド (bond), 連結点をセグメント (segment) と呼ぶ). 全長 $L \equiv Nb_*$ の高分子の形を決定するには、両端の 2 点を含めた $(N+1)$ 個のセグメントの位置 $\{\mathbf{R}_n\}$, $(n = 0, 1, \dots, N)$ を束縛条件 $|\mathbf{r}_n| \equiv |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}| = b_*$ の下で指定すればよい (図 2-1 参照)[4]. 高分子鎖内の微視的な構造 (セグメントの位置, ボンドの回転角) は具体的な分子構造に基づくボンド間の相互作用に応じて限定されるが、取りうる位置 (回転角) が一意でない場合、高分子全体の形状は確率 (ミクロブラウン運動) に支配される. 従って、問題はボンド間の相互作用を考慮したうえで確率分布 $\mathcal{P}(\{\mathbf{R}_n\}, N)$ を求めることに帰着される.

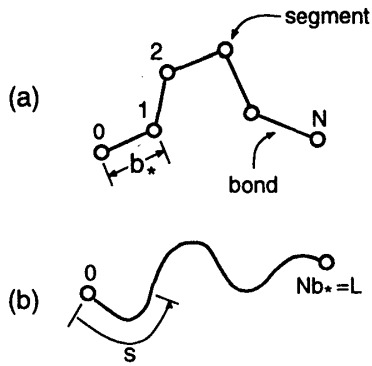


図 2-1: (やや) ミクロな描像の高分子.
(a) は離散的, (b) は連続的な描像.

いま、分布が次の形で書ける場合、

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{r}_n\}, N) = \prod_j P(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j+1}, \dots, \mathbf{r}_{j+k}), \quad (2.1)$$

(k は有限値, $k \ll N$), 相関 $\langle \hat{\mathbf{r}}_n \cdot \hat{\mathbf{r}}_m \rangle$ は $|n - m|$ が大きいとき、指数関数的に減衰する.

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{r}}_n \cdot \hat{\mathbf{r}}_m \rangle &\approx e^{-a|n-m|}, \\ \Downarrow \\ \langle \hat{\mathbf{r}}(s+s_0) \cdot \hat{\mathbf{r}}(s_0) \rangle &\cong e^{-\frac{s}{\xi}}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

ここで、 a, ξ は適当な正の値、 $\langle \cdot \rangle$ は確率分布 $\mathcal{P}$ での平均を表す. また、 $\hat{\mathbf{r}}$ は単位ベクタを示している. 式 (2.1) が成り立つような例として、ボンド間の相互作用 U が次のような形式で表される場合の系のカノニカル分布が考えられる.

$$U = \sum_j u(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j+1}, \dots, \mathbf{r}_{j+k}). \quad (2.3)$$

このような U は近距離相互作用と呼ばれている. (ここでの距離とはひもに沿っての距離を意味している.) 高分子の形状を特徴付ける量の一つとして両端間距離の 2 乗平均 $\langle (\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(L))^2 \rangle$ を計算すると、式 (2.2) より

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(L))^2 \rangle &\cong \int_0^L d\sigma \int_0^L d\sigma' \langle \hat{\mathbf{r}}(\sigma) \cdot \hat{\mathbf{r}}(\sigma') \rangle, \\ &= 2L\xi - 2\xi^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{\xi}\right) \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

となる。式 (2.4) において、次のような 2 つの極限を考える。

(1°) $\frac{L}{\xi} \gg 1$ の場合,

$$\langle (R(0) - R(L))^2 \rangle \approx 2\xi L \sim L. \quad (2.5)$$

$L \gg \xi$ では、式 (2.2) において $s \gg \xi$ であるから、隣接するボンド間に相関がなく、各ボンドの向きを独立に決めることができる。したがって、高分子の形状は N 歩のランダム・ウォークによってできた軌跡と一致すると考えられ、式 (2.5) はその裏付けになっている。

(2°) $\frac{L}{\xi} \ll 1$ の場合,

$$\langle (R(0) - R(L))^2 \rangle \approx L^2. \quad (2.6)$$

式 (2.6) は、両端間の距離がひもの全長 L に比例していること意味する。つまり、ひもをまっすぐで曲がらない棒と見なすことができる。式 (2.2) で表されている相関は、ひもの曲がりにくさの現れであり、 ξ はひもが剛直性を持続させる特徴的な長さ (相関長, 保持長 (persistent length)) に対応している。

この講義では、特定の物質に対する具体的な $\mathcal{P}(\{\mathbf{R}_n\}, N)$ は求めない。代わりに、粗視化スケール l で保持長 ξ , 全長 L の高分子を観察するとして、 l の満たす条件 (i) $\xi \ll l \ll L$, または (ii) $\xi \sim l$ のそれぞれに対する数学的に取り扱いやすい分布で $\mathcal{P}(\{\mathbf{R}_n\}, N)$ を近似し、近似した分布のもつ性質を調べる ((i) $\rightarrow$ 2.1, (ii) $\rightarrow$ 2.2)。

以上の議論ではボンド間の近距離相互作用 U のみを考えてきた。このような近距離相互作用のみが働いているような高分子を理想鎖 (ideal chain) と呼ぶ。しかし、高分子鎖の分子構造だけでは決定することができない効果も確率分布 $\mathcal{P}$ の性質に決定的な影響を及ぼすはずである。例えば、高分子鎖が一つの点で重なり合わないという配置上の制限 (排除体積効果) や溶媒との相互作用 (流体力学的相互作用) などが考えられる (これらの効果は対照的に遠距離相互作用と呼ばれている)。排除体積効果および溶媒との相互作用の確率分布 $\mathcal{P}$ への影響はそれぞれ 2.1.4, 2.1.5 で考察する。さらに 2.3 では、2.1 の確率分布に基づいて溶媒中での高分子の動力学を取り扱う。

2.1 $\xi \ll l \ll L$ の場合

$\xi \ll l \ll L$ の極端な場合として、各ボンドが独立に配置する場合 (ランダム・フライト・モデル) を考える。これは、 $\xi \sim b_*$ に対応する。ボンド $\mathbf{r}$ が従う分布 $P(\mathbf{r})$ は、

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi b_*^2} \delta(|\mathbf{r}| - b_*) \quad (2.7)$$

であり、高分子全体の形状は次の分布に従う。

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{r}_n\}, N) = \prod_{n=1}^N P(\mathbf{r}_n). \quad (2.8)$$

このとき、両端間のベクトルが $\mathbf{R}$ になる確率 $\mathcal{P}'(\mathbf{R}, N)$ は、

$$\mathcal{P}'(\mathbf{R}, N) = \int \prod_{n=1}^N d\mathbf{r}_n \delta(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n) \mathcal{P}(\{\mathbf{r}_n\}, N),$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \left(\frac{\sin kb_*}{kb_*} \right)^N, \\
&\approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \exp\left(-\frac{Nb_*^2}{6}|\mathbf{k}|^2\right), \\
&= \left(\frac{3}{2\pi Nb_*^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb_*^2}\right)
\end{aligned} \tag{2.9}$$

のようにガウス分布に従うことが示される [5].

2.1.1 バネービーズモデル

$\xi \ll l$ であるので, 粗視化スケール l 程度で高分子鎖を見ると, 広がりが l 程度の部分鎖はガウス分布に従っている. 注目している部分鎖が N 個のセグメントから成り, その両端間ベクトルを $\mathbf{r}$ で表すと, 部分鎖の分布 $P(\mathbf{r})$ は, 式 (2.9) で Nb_*^2 を b^2 と置けば,

$$P(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3\mathbf{r}^2}{2b^2}\right) \tag{2.10}$$

と表される. ここで, $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = b^2$ なので, b は部分鎖の広がりを ($b \sim l$) を表している (図 2-2 参照). 全体の高分子鎖を広がり l 程度の部分鎖が連結したものだと考えれば, 各部分鎖どうしが独立なので, 粗視化スケール l で見たときの高分子鎖全体が従う分布は部分鎖の数を $N \equiv \frac{l}{b}$ として,

$$\mathcal{P}_0(\{\mathbf{r}_n\}, N) = \prod_{n=1}^N \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3\mathbf{r}_n^2}{2b^2}\right) \tag{2.11}$$

であり, $\mathbf{r}_n$ の両端が $\mathbf{R}_{n-1}$, $\mathbf{R}_n$ で表され, それぞれ連結しているとすれば,

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_0(\{\mathbf{R}_n\}, N) &= \prod_{n=1}^N \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2}{2b^2}\right), \\
&= \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \exp\left(-\sum_{n=1}^N \frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2}{2b^2}\right)
\end{aligned} \tag{2.12}$$

が求まる. 分布 (2.12) を, カノニカル分布 $\frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{H}}$, ($\beta^{-1} \equiv k_B T$, $\mathcal{Z}$ は状態和) として解釈すれば, 対応するハミルトニアンは,

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \frac{3}{\beta b^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \tag{2.13}$$

であり, これはバネ定数 $k_0 \equiv \frac{3}{\beta b^2}$, 自然長 0 のバネが位置 $\mathbf{R}_n$ で連結しているモデルであると理解することも可能である (バネービーズモデル). 一般に, $\mathcal{H}_0(2.13)$ に対し, 相互作用項 $\mathcal{V}(\{\mathbf{R}_n\})$ を追加したハミルトニアン $\mathcal{H}$ で記述される系のカノニカル分布は

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(\{\mathbf{R}_n\}, N) &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \mathcal{V}(\{\mathbf{R}_m\}) \right\}\right], \\
&\Rightarrow \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial \mathbf{R}(n)}{\partial n} \right)^2 + \mathcal{V}(\{\mathbf{R}(m)\}) \right\}\right]
\end{aligned} \tag{2.14}$$

で与えられる. ただし, $\mathcal{Z}$ は次式で与えられる.

$$\mathcal{Z} = \int d\mathbf{R}_0 \cdots d\mathbf{R}_N \exp\left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \mathcal{V}(\{\mathbf{R}_m\}) \right\}\right],$$

$$\Rightarrow \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n)] \exp \left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial \mathbf{R}(n)}{\partial n} \right)^2 + \mathcal{V}(\{\mathbf{R}(m)\}) \right\} \right] . \quad (2.15)$$

ただし, $\int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n)]$ は汎関数積分を表しており, $\int d\mathbf{R}_0 \cdots d\mathbf{R}_N$ の連続表現として定義されている (付録 B. 参照). 式 (2.15) では, 高分子鎖が $n=0$ から $n=N$ までのセグメント位置の連結 (経路と呼ばれる) としてあらわに示されており, 分配関数は高分子鎖に沿って進むことのできるあらゆる経路の和で表されている (経路積分表示).

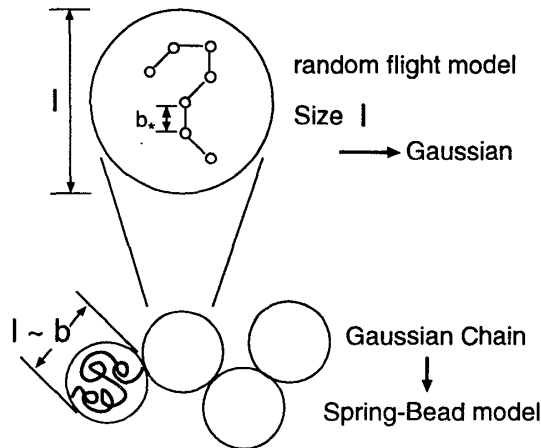


図 2-2: ランダムフライトモデルとバネービーズモデル. $\xi \ll l$ での描像.

2.1.2 外部ポテンシャル中のバネービーズモデルの分布関数について

式 (2.14) の相互作用 $\mathcal{V}$ が外部ポテンシャル

$$\mathcal{V}(\{\mathbf{R}_n\}) = \sum_{n=0}^N \mathcal{V}(\mathbf{R}_n) \Rightarrow \int_0^N dn \mathcal{V}(\mathbf{R}(n)) \quad (2.16)$$

の形で表される場合, 以下のような性質がある.

(1°) 部分鎖は統計的に独立である. すなわち,

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_M\}, M) \cdot \mathcal{P}(\{\mathbf{R}_{M+1}, \dots, \mathbf{R}_N\}, N - M - 1) \approx \mathcal{P}(\{\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_N\}, N),$$

(連続的表現では,)

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{R}(n)\}, 0 \leq n \leq M) \cdot \mathcal{P}(\{\mathbf{R}(n)\}, M \leq n \leq N) = \mathcal{P}(\{\mathbf{R}(n)\}, 0 \leq n \leq N) \quad (2.17)$$

が成り立つ [6].

(2°) 部分鎖 $(k, \dots, l)$ の両端がそれぞれ $\mathbf{R}(k) = \mathbf{R}'$, $\mathbf{R}(l) = \mathbf{R}$ となる確率 $\mathcal{P}'(k, \mathbf{R}'; l, \mathbf{R})$ は, 式 (2.14) より,

$$\mathcal{P}'(k, \mathbf{R}'; l, \mathbf{R}) = \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n)] \mathcal{P}(\{\mathbf{R}(n)\}, 0 \leq n \leq N) \delta(\mathbf{R}(k) - \mathbf{R}') \delta(\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}) \quad (2.18)$$

で与えられる. 式 (2.18) はさらに次のように表すことができる.

$$\begin{aligned} \mathcal{P}'(k, \mathbf{R}'; l, \mathbf{R}) &= \frac{1}{\mathcal{Z}_P} \int d\mathbf{R}'' \tilde{Q}(k, \mathbf{R}') Q(k, \mathbf{R}' | l, \mathbf{R}) Q(l, \mathbf{R} | N, \mathbf{R}'') , \\ \mathcal{Z}_P &\equiv \int d\mathbf{R}' d\mathbf{R} d\mathbf{R}'' \tilde{Q}(k, \mathbf{R}') Q(k, \mathbf{R}' | l, \mathbf{R}) Q(l, \mathbf{R} | N, \mathbf{R}'') . \end{aligned} \quad (2.19)$$

ただし, $\tilde{Q}(k, \mathbf{R}')$ と, $Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R})$ は次のように定義されるものとする.

$$\begin{aligned}\tilde{Q}(k, \mathbf{R}') &\equiv \frac{1}{Z_{\tilde{Q}}} \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n)] \exp \left[-\beta \int_0^k dn \left\{ \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 + \mathcal{V}(\mathbf{R}(n)) \right\} \right] \delta(\mathbf{R}(k) - \mathbf{R}'), \\ Z_{\tilde{Q}} &\equiv \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n)] \exp \left[-\beta \int_0^k dn \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 \right],\end{aligned}\quad (2.20)$$

$$\begin{aligned}Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}) &\equiv \frac{1}{Z_Q} \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n)] \exp \left[-\beta \int_k^l dn \left\{ \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}(n)}{\partial n} \right)^2 + \mathcal{V}(\mathbf{R}(n)) \right\} \right] \delta(\mathbf{R}(k) - \mathbf{R}') \delta(\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}), \\ Z_Q &\equiv \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n)] \exp \left[-\beta \int_k^l dn \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}(n)}{\partial n} \right)^2 \right].\end{aligned}\quad (2.21)$$

(3°) 式 (2.19), (2.20), (2.21) より

$$\frac{\int d\mathbf{R}'' \tilde{Q}(k, \mathbf{R}') Q(k, \mathbf{R}'|N, \mathbf{R}'')}{\int d\mathbf{R}' d\mathbf{R}'' \tilde{Q}(k, \mathbf{R}') Q(k, \mathbf{R}'|N, \mathbf{R}'')} \quad (2.22)$$

は, k 番目のセグメントが位置 $\mathbf{R}(k) = \mathbf{R}'$ にある確率を表し,

$$\frac{Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R})}$$

は, k 番目のセグメントが位置 $\mathbf{R}(k) = \mathbf{R}'$ にあるとき, l 番目のセグメントが位置 $\mathbf{R}(l) = \mathbf{R}$ にある (条件付き) 確率を意味している.

(4°) $Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R})$ について, 次の関係式が成り立っている.

$$Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{R}'' Q(k, \mathbf{R}'|m, \mathbf{R}'') Q(m, \mathbf{R}''|l, \mathbf{R}). \quad (2.23)$$

この関係式 (2.23) からさらに, 次の方程式が得られる [7].

$$\frac{\partial}{\partial l} Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}) = \left(\frac{b^2}{6} \nabla^2 - \beta \mathcal{V}(\mathbf{R}) \right) Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}). \quad (2.24)$$

このとき, $Q(k, \mathbf{R}'|k, \mathbf{R}) = \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$ を満たしている (初期条件).

2.1.3 ガウス鎖の性質

$\mathcal{V} \equiv 0$ の場合, 理想鎖は確率分布 (2.12) に従う故にガウス (Gauss) 鎖と呼ばれる. ここでは, ガウス鎖の統計的性質をまとめておく.

(1°) バネ定数の定義から, 各バネの平均長は

$$\langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \rangle = \frac{3}{\beta k_0} \equiv b^2 \quad (2.25)$$

で与えられる. b は クーン (Kuhn) 長と呼ばれている.

(2°) 部分鎖 $\{\mathbf{R}_n\}$, ($j \leq n \leq k$) を考え, $n = j, k$ のセグメントがそれぞれ $\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k$ にあるための確率分布 $\mathcal{P}'_0(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j, |k - j|)$ は, (2.12) より

$$\mathcal{P}'_0(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j, |k - j|) = \left(\frac{3}{2\pi|k - j|b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j)^2}{2|k - j|b^2} \right) \quad (2.26)$$

である [8].

(3°) ガウス鎖の両端間の距離の二乗平均 R^2 は

$$R^2 \equiv \langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2 \rangle = Nb^2 \quad (2.27)$$

で与えられる [9].

(4°) ガウス鎖の慣性半径 R_g は,

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N+1} \left\langle \sum_{n=0}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_G)^2 \right\rangle \approx \frac{1}{6} Nb^2 \quad (2.28)$$

である [10]. ここで, $\mathbf{R}_G$ は重心のベクタである.

$$\mathbf{R}_G \equiv \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N \mathbf{R}_n \quad (2.29)$$

(5°) 両端間距離が R から $R + dR$ になる確率は, $4\pi R^2 \mathcal{P}'_0(\mathbf{R}, N) dR$ であり, 極大値は

$$R = \sqrt{\frac{2}{3} Nb^2} \sim \sqrt{N} \quad (2.30)$$

のときに与えられ, ガウス鎖の広がり を式 (2.30) によっても見積もることができる.

(3°), (4°), (5°) のように, 鎖全体を特徴付ける長さが $\sqrt{N}$ に比例するという性質はガウス鎖だけではなく理想鎖についても成り立っている.

2.1.4 排除体積効果

現実の高分子はセグメントどうし重なり合うことができない. つまり, 一つのセグメントが占有する体積 (排除体積, v_c で表す) の中に二つ以上のセグメントが同時に存在しえないということである. このような排除体積効果を考慮した高分子鎖の統計分布は, 理想鎖のものとは全く異なったものになるであろう. ここで, 理想鎖の両端間ベクタ $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0$ に対する統計分布 $\mathcal{P}'_0(\mathbf{R}, N)$ に補正を加えることによって排除体積鎖の統計分布 $\mathcal{P}'_e(\mathbf{R}, N)$ を見積もってみる.

いま, $\mathbf{R}$ と N に対する分布を考えているので, 各セグメントは体積 R^3 程度の範囲に平均して一様に存在していると仮定する. (j 番目の) セグメントが占有する体積は v_c なので, 他の (k 番目の) セグメントは $R^3 - v_c$ に存在している. また, N 個のセグメントから異なる二つのセグメントを選択する場合の数は $\frac{N(N-1)}{2}$ であるので, 互いにセグメントが重なり合わない確率 $\phi(\mathbf{R}, N)$ は

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{R}, N) &= \left(1 - \frac{v_c}{R^3} \right)^{\frac{N(N-1)}{2}} = \exp \left[\frac{N(N-1)}{2} \ln \left(1 - \frac{v_c}{R^3} \right) \right], \\ &\approx \exp \left(-\frac{N^2 v_c}{2R^3} \right) \end{aligned} \quad (2.31)$$

となるので、 $\mathcal{P}'_e(\mathbf{R}, N)$ は次のように見積もることができる。

$$\begin{aligned}\mathcal{P}'_e(\mathbf{R}, N) &\cong C\phi(\mathbf{R}, N)\mathcal{P}'_0(\mathbf{R}, N), \\ &= C \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2v_c}{2R^3}\right),\end{aligned}\quad (2.32)$$

(C は規格化定数). 理想鎖の性質 (5°) で行ったように $4\pi R^2\mathcal{P}'_e(\mathbf{R}, N)$ の極大値を与える R の値で排除体積鎖の広がりを見積もると [11],

$$R \approx \left(\frac{N^3v_cb^2}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \sim N^{\frac{3}{5}} \quad (2.33)$$

となり, 理想鎖の場合 (2.30) とは異なり, R は N の $\frac{3}{5}$ 乗に比例する. (排除体積効果を考慮した場合の R の N 依存性については, 多くの理論的考察がある. 例えば, [DE]pp.27-32 参照. 特に, 繰り込み群による考察については [Oono 85].)

排除体積鎖の統計分布 (2.32) をカノニカル分布として解釈すれば, 対応するハミルトニアン $\mathcal{H}'_e$ は

$$\begin{aligned}\mathcal{H}'_e &= -\frac{3R^2}{2\beta Nb^2} - \frac{N^2v_c}{2\beta R^3} = -\frac{3R^2}{2\beta Nb^2} - \frac{v_c}{2\beta} R^3 \left(\frac{N}{R^3}\right)^2, \\ &= -\frac{3R^2}{2\beta Nb^2} - \frac{v_c}{2\beta} R^3 \bar{\varphi}^2\end{aligned}\quad (2.34)$$

である. ここで, $\bar{\varphi}$ はセグメントの平均濃度を表しており, $\varphi(\mathbf{R})$ を局所濃度

$$\varphi(\mathbf{R}) \equiv \sum_{n=0}^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)$$

とすれば, $\varphi(\mathbf{R})$ が $\mathbf{R}$ に依存しない場合に

$$\bar{\varphi} \equiv \frac{N}{R^3} \cong \frac{\int \varphi(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int d\mathbf{R}} \quad (2.35)$$

として定義される. 平均濃度 $\bar{\varphi}$ を, $\varphi(\mathbf{R})$ に置き換えることで, 式 (2.34) 第二項はセグメント間の二体相互作用であると解釈できる.

$$\left(\frac{v_c}{2\beta} R^3 \bar{\varphi}^2 - \right) \frac{v_c}{2\beta} \int d\mathbf{R} \varphi(\mathbf{R})^2 = \frac{v_c}{2\beta} \sum_m \sum_n \delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m). \quad (2.36)$$

式 (2.36) を用いて, 一般に $\varphi(\mathbf{R})$ が $\mathbf{R}$ に依存する場合の排除体積効果を調べることもなされている.

2.1.5 溶媒中での高分子鎖の広がり

溶媒中に高分子が存在する場合, 溶媒とセグメントの間に相互作用が働くために, 溶媒は高分子の統計分布に影響を及ぼすと考えられる. 実際, 相互作用のために変化した系全体のエナジを ΔV とすると, カノニカル分布を仮定すれば排除体積鎖の統計分布は次のように修正される.

$$\mathcal{P}'_s(\mathbf{R}, N) \cong C e^{-\beta \Delta V} \mathcal{P}'_e(\mathbf{R}, N). \quad (2.37)$$

ΔV は以下のように見積もることができる. 溶液中のセグメント存在確率は $\varphi(\mathbf{R})v_c$ で与えられるので, 単位体積あたりのセグメント-セグメント, セグメント-溶媒, 溶媒-溶媒相互作用エナジをそれぞれ

$\epsilon_{pp}, \epsilon_{ps}, \epsilon_{ss} (> 0)$ とすれば, 高分子を混合したことによるエナジ変化 ΔV は

$$\begin{aligned}\Delta V &= - \int d\mathbf{R} \left[\frac{1}{2} \epsilon_{pp} (\varphi(\mathbf{R}) v_c)^2 + \epsilon_{ps} \varphi(\mathbf{R}) v_c (1 - \varphi(\mathbf{R}) v_c) + \frac{1}{2} \epsilon_{ss} ((1 - \varphi(\mathbf{R}) v_c)^2 - 1) \right], \\ &= - \int d\mathbf{R} [\Delta \epsilon v_c^2 \varphi(\mathbf{R})^2 + (\epsilon_{ps} - \epsilon_{ss}) v_c \varphi(\mathbf{R})]\end{aligned}\quad (2.38)$$

で与えられる. ただし, $\Delta \epsilon \equiv \frac{1}{2}(\epsilon_{pp} + \epsilon_{ss} - 2\epsilon_{ps})$ であり, 通常, 高分子のセグメントと溶媒分子の親和性が高い場合には $\Delta \epsilon > 0$ である. ここで, $\varphi(\mathbf{R})$ を平均濃度 $\bar{\varphi}$ (2.35) で置き換えると

$$\begin{aligned}\Delta V &\approx - [\Delta \epsilon v_c^2 \bar{\varphi}^2 + (\epsilon_{ps} - \epsilon_{ss}) v_c \bar{\varphi}] R^3, \\ &= - \frac{\Delta \epsilon v_c^2 N^2}{R^3} - (\epsilon_{ps} - \epsilon_{ss}) v_c N, \\ &\approx - \frac{\Delta \epsilon v_c^2 N^2}{R^3}\end{aligned}\quad (2.39)$$

が得られる. したがって式 (2.32), (2.37), (2.39) より, 溶媒を考慮した場合の統計分布は,

$$\begin{aligned}\mathcal{P}'_s(\mathbf{R}, N) &\cong C \exp \left(\frac{\beta \Delta \epsilon v_c^2 N^2}{R^3} \right) \exp \left(- \frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2 v_c}{2R^3} \right), \\ &= C \exp \left[- \frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2 v_c}{2R^3} (1 - 2\chi) \right].\end{aligned}\quad (2.40)$$

ここで, ΔV のうち R に依存しない部分は C に含めている. χ は

$$\chi \equiv \frac{\Delta \epsilon v_c}{k_B T} \quad (2.41)$$

で定義され χ パラメータと呼ばれている. $\Delta \epsilon$ の大きさによって高分子の広がりに対する溶媒の影響は大きく異なる. (i) $\Delta \epsilon$ が小さく, $(1 - 2\chi)$ が常に正である場合, 排除体積効果により高分子鎖は理想鎖に比べて広がった状態であり, そのような溶媒を良溶媒という. (ii) $\Delta \epsilon$ が大きく, $(1 - 2\chi)$ の符号が入れ替わるような温度が存在する場合, $1 - 2\chi = 0$ となる温度を Θ 温度と定義すると, Θ 温度における溶液では, 統計分布 (2.40) のうち排除体積の部分になるので, 統計上理想鎖のように取り扱うことができる. また, Θ 温度より低温の状態の溶媒のことを貧溶媒と呼ぶ. 以上, R の N 依存性は溶媒の性質に応じて変化し, 表 2-1 のようにまとめられる (図 2-3 参照).

表 2-1: R の N 依存性と溶媒の性質.

N 依存性	溶媒の温度	状態	備考
$R \sim N^{\frac{3}{5}}$	$T > \Theta$	コイル (coil)	良溶媒
$R \sim N^{\frac{1}{2}}$	$T = \Theta$	$\uparrow$ (転移)	Θ 溶媒
$R \sim N^{\frac{1}{3}}$	$T < \Theta$	グロビュル (globule)	貧溶媒

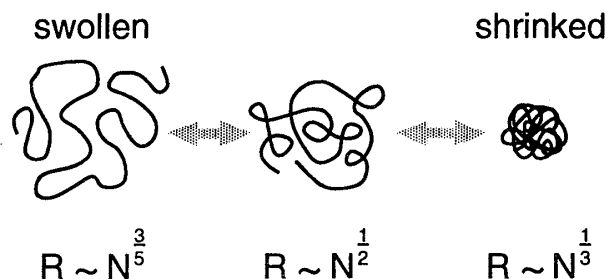


図 2-3: 排除体積効果と溶媒の影響による高分子の広がりの変化.

2.2 $\xi \sim l$ の場合

実験で使われてきた従来の高分子 (ポリエチレン, ポリプロピレン等, 総称してコンベンショナル・ポリマ (conventional polymer) と呼ばれる) は, セグメントのサイズが小さいために, 実際にひも状の構造を観察することは困難である. したがって, 巨視的な物理量 (粘性率など) の重合度依存性を測定することにより間接的にモデルとの整合性を議論することがよく行われてきた. 高分子がひも状の構造をしていることを直接確かめるにはセグメントサイズが大きいものを選択しなければならない. しかしながら, セグメントサイズが大きくなれば, 保持長 ξ が長くなるために相関が残り 2.1 のような粗視化スケール $l \gg \xi$ の下での議論は成り立たなくなる. つまり, 高分子の全長 L と ξ の比 $\frac{L}{\xi}$ が大きくない場合, $l \sim \xi$ 程度の大きさにした場合のモデルを考えなければならない. 実際, 高分子の直接観察には, DNA やアクチン・フィラメント (actin filament) を用いることが多く, 従来の高分子と $\frac{L}{\xi}$ を比較した結果が表 2-2 に示されている.

表 2-2: $\frac{L}{\xi}$ と曲がりにくさ.

Sample	Flexibility	Persistent Length ξ	Total Length L	Ratio $\frac{L}{\xi}$
Conventional Polymer	Flexible	$\sim 1[\text{nm}]$	$10^2 \sim 10^3[\text{nm}]$	$10^2 \lesssim$
$\vdots$	$\uparrow$			
DNA	$\downarrow$	$\sim 50[\text{nm}]$	$10^1 \sim 10^2[\text{nm}]$	$10^1 \sim 10^2$
Actin Filament	Rigid	$\sim 1[\mu\text{m}]$	$10^1[\mu\text{m}]$	$10^1 \sim$

この節では, 粗視化スケール l が $l \sim \xi$ で相関が残っている場合の確率分布を考えることによりモデルを導出し (2.2.1), その性質を調べ (2.2.2), モデルの正当性を確かめるために行われたいくつかの実験を紹介する (2.2.3).

相関が残る簡単な例として, 式 (2.1) が次のように表される場合を考える.

$$P(\{\mathbf{r}_n\}, N) = \prod_j P(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j+1}) = \prod_j C \delta(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{j+1} - b_*^2 \cos \theta), \quad (2.42)$$

(C は規格化定数). 式 (2.42) は一定の長さ b_* の隣接する二つのボンドのなす角 (結合角) が θ で固定され, 回転角 φ が任意であるようなモデル (図 2-4(a) 参照) に応じた確率分布である. このとき, 相関 $\langle \hat{\mathbf{r}}_n \cdot \hat{\mathbf{r}}_m \rangle$ は次式で与えられ, 式 (2.2) で述べたように $|n - m|$ が大きいとき指数関数的に減衰する [12].

$$\langle \hat{\mathbf{r}}_n \cdot \hat{\mathbf{r}}_m \rangle = (\cos \theta)^{|n-m|} = \exp \left(-|n-m| \ln \frac{1}{\cos \theta} \right). \quad (2.43)$$

式 (2.43) は $s \equiv |n - m| b_*, \theta \rightarrow 0, b_* \rightarrow 0, \frac{b_*}{1 - \cos \theta} \rightarrow \xi$ によって連続表現,

$$\langle \hat{\mathbf{r}}(s_0) \cdot \hat{\mathbf{r}}(s_0 + s) \rangle = \exp \left(-\frac{s}{\xi} \right) \quad (2.44)$$

に移行する [13]. 式 (2.42) はボンド・ベクタについての分布関数であるが, 図 2-4(b) で示されているように, 各ボンド・ベクタの終点が単位ステップ $b_* \theta$ で半径 b_* の球面上をランダム・ウォーク (回転に関するブラウン運動, Rotational Brownian Motion) している場合の分布関数とも解釈できる. いま, $b_* \ll 1, \theta \ll 1$ の状況を考える. 1 番目のボンド $\mathbf{r}_1$ から $M (M \gg 1)$ 番目までのボンド $\mathbf{r}_M$ を考えたとき, もし, $\sqrt{M} \theta \ll 1$ を

満たすように M を決めれば、球面上のランダム・ウォークを平面上のランダム・ウォークに近似することができ (図 2-5), $\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_1$ に対して次のような分布関数が与えられる. (C は規格化定数, $\theta_0 \equiv \sqrt{M}\theta \ll 1$.)

$$\mathcal{P}'(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_1, M) \approx C \exp \left[-\frac{2(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_1)^2}{2M(b_*\theta)^2} \right] = C \exp \left[-\frac{(\hat{\mathbf{r}}_M - \hat{\mathbf{r}}_1)^2}{\theta_0^2} \right]. \quad (2.45)$$

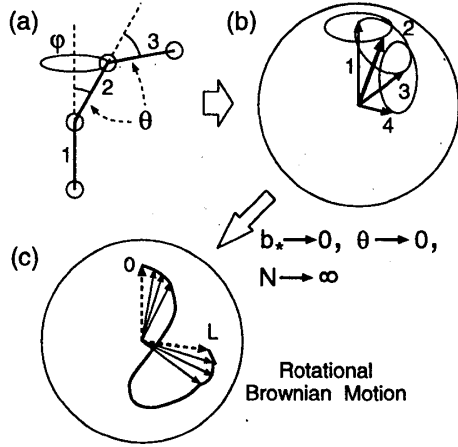


図 2-4: 回転についてのブラウン運動.

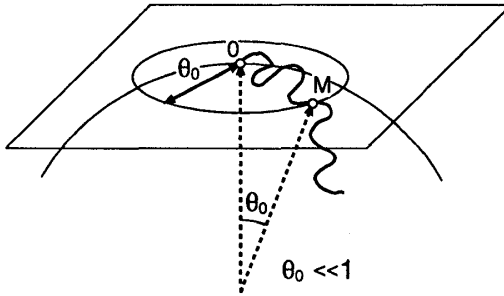


図 2-5: 球面上と平面上のランダム・ウォーク.

2.2.1 曲げ弾性を考慮したモデル

以上の議論に基づいて, M 個のボンドを一つのボンドであるとみなし, $M \rightarrow 1, \frac{N}{M} \rightarrow N$ という粗視化を行えば [14], 確率分布 (2.42) は式 (2.45) を用いて,

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\{\mathbf{r}_n\}, N) &\approx \prod_j C \exp \left[-\frac{(\hat{\mathbf{r}}_{j+1} - \hat{\mathbf{r}}_j)^2}{\theta_0^2} \right], \\ &= C' \exp \left[-\sum_{j=0}^{N-1} \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{j+1} - \hat{\mathbf{r}}_j)^2}{\theta_0^2} \right] \rightarrow C' \exp \left[-\frac{\xi}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{r}}}{\partial s} \right)^2 ds \right], \end{aligned} \quad (2.46)$$

(C, C' は規格化定数) と表される. ただし, $N \rightarrow \infty, b_* \rightarrow 0, \theta_0 \rightarrow 0, L \equiv Nb_* \rightarrow \text{const.}, \xi \equiv \frac{2b_*}{\theta_0^2} \rightarrow \text{const.}$ の下で極限操作を行った. また, C' は分配関数 $\mathcal{Z}$ の逆数に一致している.

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{C'} = \int \mathcal{D}[\hat{\mathbf{r}}(s)] \exp \left[-\frac{\xi}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{r}}}{\partial s} \right)^2 ds \right]. \quad (2.47)$$

極限操作後の $\mathcal{P}(\{\mathbf{r}_n\}, N)$ は, 図 2-4(c) で表されるような半径 1 の球面上での回転に関するブラウン運動についての分布関数であると見なすことができる. ここで, 分布 (2.46) をカノニカル分布として解釈すると,

対応するハミルトニアン $\mathcal{H}_b$ は,

$$\mathcal{H}_b = \frac{1}{2} \frac{\xi}{\beta} \int_0^L \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{r}}}{\partial s} \right)^2 ds \quad (2.48)$$

であり, これは弾性定数 κ が $\kappa \equiv \frac{\xi}{\beta}$ であるような曲げ弾性の効果を考慮したモデルであると理解することができ, ボンド間に相関が残るということを高分子鎖の曲がりにくさという現象と結び付けたことになる. このようなモデルは, 高分子電解質 (polyelectrolyte) である DNA やアクチン・フィラメントのモデルとして使われてきており, このモデルで記述されるような高分子鎖はワーム・ライク鎖 (worm-like chain, WLC) と呼ばれることがある.

2.2.2 モデルの性質

(1°) 上述のように, 式 (2.46) は半径 1 の球面上でのブラウン運動の確率分布を表しているので, その分配関数 (2.47) は次の拡散方程式に従う [15].

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial L} = \frac{1}{2\xi} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \varphi^2} \right] \equiv \frac{1}{2\xi} \hat{\mathcal{L}} \mathcal{Z} . \quad (2.49)$$

(2°) $\hat{\mathbf{r}}(s_0)$ と $\hat{\mathbf{r}}(s_0 + s)$ の相関 $\langle \hat{\mathbf{r}}(s_0) \cdot \hat{\mathbf{r}}(s_0 + s) \rangle$ は拡散方程式 (2.49) より,

$$\langle \hat{\mathbf{r}}(s_0) \cdot \hat{\mathbf{r}}(s_0 + s) \rangle = \exp \left(-\frac{s}{\xi} \right) \quad (2.50)$$

となり, 式 (2.44) を再現している [16].

(3°) 2 次元の場合, 法線ベクタ $\mathbf{n}(s) \equiv \frac{d\hat{\mathbf{r}}}{ds}$ と曲率 $c(s)$ (図 2-6 参照) の間に

$$c(s) = |\mathbf{n}(s)| = \left| \frac{d\hat{\mathbf{r}}}{ds} \right| = \left| \frac{d\theta(s)}{ds} \right| \quad (2.51)$$

という関係があるので (ただし, $\theta(s)$ は接線ベクタの方向を表す角度. 図 2-6 参照), 曲げ弾性のエナジ (2.48) は 2 次元の場合, 次のように書くことができる.

$$\mathcal{H}_{b2D} = \frac{\kappa}{2} \int_0^L \left(\frac{d\hat{\mathbf{r}}}{ds} \right)^2 ds = \frac{\kappa}{2} \int_0^L [c(s)]^2 ds = \frac{\kappa}{2} \int_0^L \left(\frac{d\theta(s)}{ds} \right)^2 ds . \quad (2.52)$$

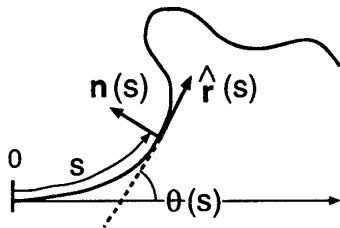


図 2-6: 2 次元のワーム・ライク鎖.

(4°) $\theta(s)$ を鎖の両端が自由端であるという境界条件のもとでフーリエ級数展開する.

$$\theta(s) = \theta_0 + \sum_{q>0} a_q \cos(qs) . \quad (2.53)$$

ただし, q は $q = \frac{n\pi}{L}$, ($n = 1, 2, 3, \dots$) を満たす. 式 (2.53) を式 (2.52) に代入すると, $\mathcal{H}_{b2D}$ は,

$$\mathcal{H}_{b2D} = \frac{\kappa}{4} L \sum_{q>0} q^2 a_q^2 \quad (2.54)$$

と表される [17]. いま, ハミルトニアン (2.54) の系が絶対温度 T の熱浴に接し, 平衡状態になっているのであれば, エナジ等分配則 $\langle a_p \frac{\partial \mathcal{H}_{b2D}}{\partial a_q} \rangle = \frac{1}{\beta} \delta_{pq}$ が成り立つので, 次の関係が得られる.

$$\langle a_q \frac{\partial \mathcal{H}_{b2D}}{\partial a_q} \rangle = \frac{\kappa}{2} L q^2 \langle a_q^2 \rangle = \frac{1}{\beta}. \quad (2.55)$$

従って, $\kappa = \frac{\xi}{\beta}$ より, 鎖の保持長 ξ とフーリエ成分 $\langle a_q^2 \rangle$ の間には次のような関係があり, 実験により $\langle a_q^2 \rangle$ を得ることができる (2.2.3 参照) ので, ξ を見積もることができる.

$$\xi = \frac{2}{L q^2 \langle a_q^2 \rangle}. \quad (2.56)$$

2.2.3 曲げに関する実験例

保持長 ξ や曲げ弾性定数 κ は種々のレオロジカルな測定量と関係しているために, それらの値を正確に測定することは重要な実験である. 光散乱や粘度計による動的, または鎖の両端間距離を測定することによる静的測定法などがあるが, アクチン・フィラメントを蛍光顕微鏡で実際に観察し, 観察した画像を解析することによる保持長, 曲げ弾性定数の計算も行われている [Käs *et al.* 93]. 図 2-7(a) は 2 枚のガラス (ガラス間の距離は約 $0.7[\mu\text{m}]$) に挟まれたアクチン・フィラメントの蛍光顕微鏡による観察像で, 図 2-7(b) のように二本の糸がよれたような構造になっている. また, ガラス板に挟まれているため運動は 2 次元であり, 観察像からアクチン・フィラメントの各弧長 s における角度 $\theta(s)$, および全長 L を決定することができる (図 2-8 参照). 実験により $\theta(s)$ が求まれば, 式 (2.53) にしたがって, フーリエ成分 $\langle a_q^2 \rangle$ が計算できるので, 式 (2.56) によって保持長, および曲げ弾性定数を (各波数 q に対して) 計算することができる. 実際, 観察像から曲げ弾性 $\kappa(q)$ を求めたものが図 2-9 である. この図によれば, $q > 2 \times 10^6 [\text{m}^{-1}]$ では, ほぼ κ は一定で, $2 \times 10^6 [\text{m}^{-1}] < q < 10 \times 10^6 [\text{m}^{-1}]$ の範囲にある $a_q q \sqrt{L}$ の度数分布はガウス分布にしたがっていることが分かる. そして, ガウス分布の分散から曲げ弾性定数の値は $\kappa = (4.0 \pm 0.4) \times 10^{-27} [\text{Jm}]$, したがって保持長 ξ は $\xi = 0.5 [\mu\text{m}]$ であると見積もることができる. さらに $\kappa(q)$ の q 依存性が認められるが, 波数依存性に関しては (i) 曲げとねじれのモードの結合, (ii) 曲げのモードとフォノン・モードとの結合, (iii) 曲げのモード間の結合などの可能性が示唆されている.

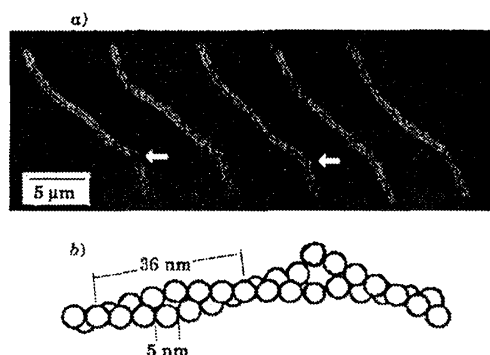


図 2-7: アクチン・フィラメントの
蛍光顕微鏡観察像. [Käs *et al.* 93]

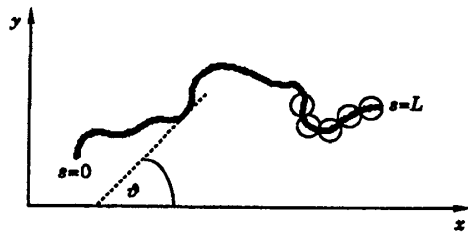


図 2-8：各弧長 s における角度 $\theta(s)$, 全長 L の決定. [Käs et al. 93]

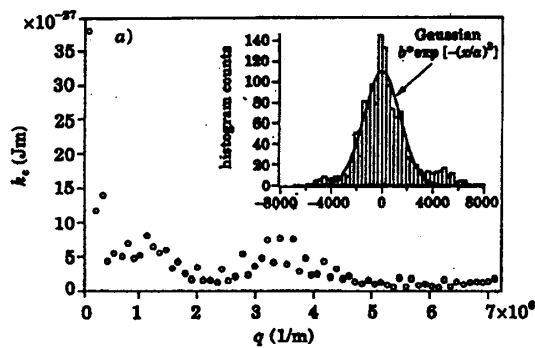


図 2-9： q に対する $\kappa(q)$ のグラフ (図中では k_s), および $a_q q \sqrt{L}$ の度数分布. [Käs et al. 93]

2.2.4 排除体積効果

WLC に対する排除体積効果を考える場合, 鎖に保持長 ξ が存在するために描像としては ξ 程度の長さを持った剛体棒が連結したものを想定すべきであろう (図 2-10(b) 参照). このような剛体棒が連結したモデルの場合, ガウス鎖の場合に対する排除体積効果と同様の取り扱いをすると (2.1.4 参照), セグメントが棒状であるために統計的に見積もることのできる各セグメントの排除体積どうしが重なりうるので, 排除体積効果が弱くなると考えられる (図 2-11 参照). したがって, 慣性半径 R_g の N 依存性 ($R_g \sim N^\nu$) はガウス鎖に対する排除体積効果の場合 ($\nu = \frac{3}{5}$) より小さくなると予想できる. 実際, 実験によって DNA の場合には $\nu \approx 0.53$ であることが知られている. なお, 高分子電解質における排除体積効果の議論については [Odijk and Howwart 78] を参照.

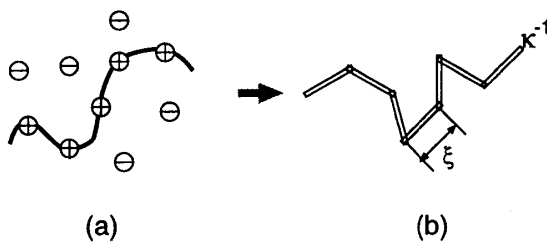


図 2-10：高分子電解質の描像 (図 a). 鎖が荷電されているために近接のセグメントどうしは反発しあい, 長さが保持長 ξ 程度の剛体棒が連結したもの (図 b) とみなすことができる. ここで, κ^{-1} は溶媒中に存在するカウンター・イオンによる遮蔽効果から定まる長さ (デバイ長) である.

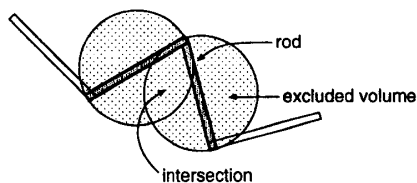


図 2-11：棒状高分子に対する排除体積効果. 網掛の領域は各剛体棒による統計的な排除体積を示している.

2.3 溶媒中での高分子の動力学

高分子は巨大なため、単独（気体状態）では存在せず、一本の高分子の性質を知るために希薄溶液の外場に対する応答（拡散定数や緩和時間など）を測定することが行われてきた。したがって、高分子希薄溶液が（平衡状態から少しずれた）非平衡状態から平衡状態へ緩和するときの溶液中の高分子の運動を知る必要がある。2.1では、セグメントが（マイクロ）ブラウン運動しているために、セグメント位置に対する確率分布を求め、統計的に一本の高分子の性質を特徴付けた（バネービーズモデル）。従って、希薄溶液中における非平衡状態から平衡状態への緩和を記述するには、セグメント位置に対する確率分布の時間発展式（フォッカー-プランク (Fokker-Planck) 方程式）を導出すればよい。この講義では、確率分布の時間発展式と等価な別形式であるセグメント位置に対する確率的時間発展式（ランジュバン (Langevin) 方程式）によって高分子の運動を記述する。ランジュバン方程式は、セグメント位置の時間発展を直接取り扱うことができるので、シミュレーションには向いている。

一般に、着目している変数 $\{A_j\}$ に対するカノニカル分布 $\exp[-\beta\mathcal{H}(A)]$ で表された平衡状態近傍から平衡状態への緩和は、以下の時間発展式によって表される。

$$\frac{dA_j}{dt} = J_j - L_{jk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_k} + B_{jk}(t) \xi_k(t) . \quad (2.57)$$

ここで、第1項と第2項はそれぞれ平衡状態からずれているために生じる流れのうち可逆な部分と不可逆な部分を表し、不可逆な部分については緩和が示強パラメータ（熱力学的な力） $-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A}$ の線形結合で表されると仮定されている。ここで、 L_{jk} は輸送係数と呼ばれることがある。また、 $B_{jk} \xi_k(t)$ は揺動力を表しており、確率過程 $\xi_j(t)$ は次の性質を持っている。

- (i) 平均について： $\langle \xi(t) \rangle = 0$.
- (ii) 各時間の揺らぎが独立： $\langle \xi_j(t) \xi_k(t') \rangle = \Gamma \delta_{jk} \delta(t - t')$.
- (iii) $\xi(t)$ は分散1のガウス分布に従う： $\Gamma = 1$.

輸送係数 L_{jk} がすでに知られているものとすれば、 B_{jk} は平衡状態を再現するために満たすべき（第二種）揺動散逸定理によって次のように決定される [18].

$$B_{jl} B_{kl} = 2k_B T L_{jk} . \quad (2.58)$$

以上の枠組みにしたがえば、溶媒中での高分子のセグメント位置に対する運動方程式を導出することができる。ここで、平衡状態を記述するハミルトニアンについては2.1で議論してきたものを用いることにする。したがって残りの問題は、高分子の輸送係数 L_{jk} を決定することである。以下では、溶媒中の高分子の輸送係数を求め、式(2.57)に基づいてセグメント位置の運動方程式を導出し(2.3.1)、導出した運動方程式の持つ性質を調べ(2.3.2)、DNAを用いた実験結果と比較する(2.3.3)。

2.3.1 溶媒中での高分子の輸送係数と運動方程式の導出

いま、着目している変数はセグメントの位置ベクタ $\mathbf{R}_j$ である。 $\frac{d}{dt}\mathbf{R}_j (\equiv \mathbf{v}_j(t))$ はセグメントの速度であり、流体力学にしたがえば $\mathbf{v}_j$ とセグメントに働く力 $\mathbf{F}_j$ の関係が分かるので、輸送係数 L_{jk} を決定できる。ここで、 L_{jk} は $j = k$ のとき、溶媒中でのセグメントの易動度 (mobility)、 $j \neq k$ のときは、 k 番目のセグメントにはたらく力と、その力を受けて k 番目のセグメントが移動することによって誘導される j 番目のセグメント位置での溶媒の速度との比例係数 (流体力学的相互作用) に対応している。セグメントを半径 a の球であると仮定し、溶媒のみの粘性係数を η_s とし、(i) レイノルズ数が極めて小さく慣性項が無視でき (ストークス近似)、(ii) 溶媒の流速場の緩和が十分に速く、各時刻でのセグメントの運動に断熱的に追従し (断熱近似)、(iii) 非圧縮であるという仮定を課すと、 L_{jk} はナビエ-ストークス (Navier-Stokes) 方程式を解くことによって [19],

$$j = k : \mathbf{v}_j = \frac{1}{6\pi a\eta_s} \mathbf{F}_j \text{ より,} \quad L_{jk} = \frac{1}{6\pi a\eta_s} \equiv \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\zeta}, \quad (2.59)$$

$$j \neq k : \quad L_{jk} = \frac{1}{8\pi\eta_s|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} \left[\frac{(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)_\alpha(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)_\beta}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|^2} + \delta_{\alpha\beta} \right] \equiv \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \quad (2.60)$$

のように表される (ζ は摩擦係数, $\alpha, \beta = x, y, z$). Ω はオセーン (Oseen) テンサと呼ばれ、式 (2.60) をフーリエ変換すると、波数空間では

$$\Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\eta_s|\mathbf{k}|^2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} \right) \quad (2.61)$$

と表される。

次に、外部流動場 $\mathbf{V}_0(\mathbf{R})$ のもとで、 $\mathbf{R}_j$ の満たす時間発展式を導出する。熱揺らぎがなければ各セグメントは $\mathbf{V}_0$ の速度で流れるが、熱揺らぎのため $\mathbf{v}_j$ は $\mathbf{V}_0$ からずれる [20]。そこで、ずれの復元力が外部流動場、溶媒の効果を考えないバネ-ビーズモデルのハミルトニアン $\mathcal{H}_0$ (2.13) から得られると仮定すると [21]、平衡状態は確率分布 (2.12) に従い、復元力 (示強パラメータ) は

$$\mathbf{F}_{0j} = -\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \mathbf{R}_j} = k_0 (\mathbf{R}_{j+1} + \mathbf{R}_{j-1} - 2\mathbf{R}_j) \quad (2.62)$$

で与えられる。よって、式 (2.57), (2.59), (2.60), (2.62) より、 $\mathbf{R}_j$ の時間発展式は、

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_j - \mathbf{V}_0 &= -L_{jk} \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \mathbf{R}_j} + B_{jk}(t) \xi_k(t), \\ \frac{d\mathbf{R}_j}{dt} = \mathbf{v}_j &= \mathbf{V}_0(\mathbf{R}_j) + \frac{1}{\zeta} \mathbf{F}_{0j} + \sum_{k \neq j} \Omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \mathbf{F}_{0k} + B_{jk}(t) \xi_k(t) \end{aligned} \quad (2.63)$$

となる (この場合、可逆項 J は無い)。ただし、式 (2.58) より、 B_{jk} は次式を解くことによって得られる。

$$B_{jl} B_{kl} = \begin{cases} \frac{2}{\beta \zeta}, & (j = k), \\ \frac{2}{\beta} \Omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k), & (j \neq k). \end{cases} \quad (2.64)$$

2.3.2 式を解く

この節では、実験と比較できる量として、重心拡散定数 D_G 、回転緩和時間 τ_r を求めるために式 (2.63) を近似的に解き、またシミュレーションによって解く際の注意点をまとめる。

流体力学的相互作用を無視した場合

流体力学的相互作用 $\Omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)$ を 0 とした場合、式 (2.63) は、

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{R}_j}{dt} &= \mathbf{V}_0(\mathbf{R}_j) + \frac{k_0}{\zeta} (\mathbf{R}_{j+1} + \mathbf{R}_{j-1} - 2\mathbf{R}_j) + \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta}} \xi_j, \\ \Rightarrow \mathbf{V}_0(\mathbf{R}(n)) + \frac{k_0}{\zeta} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{R}(n)}{\partial n^2} \right) + \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta}} \xi(n) \end{aligned} \quad (2.65)$$

で与えられ、溶媒の影響を考えないので「流体素抜けモデル」やラウス (Rouse) モデルと呼ばれている [22]. 高分子の両端を固定していない自由鎖を考え、境界条件 $\frac{\partial}{\partial n} \mathbf{R}_0 = \frac{\partial}{\partial n} \mathbf{R}_N = 0$ を満たすようにセグメントの位置 $\{\mathbf{R}_n\}$ を基準モードの重ねあわせ

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_n &= \mathbf{X}_0 + 2 \sum_{p=1,2,3,\dots} \mathbf{X}_p \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right), \\ \left(\mathbf{X}_p &= \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{R}_n \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) dn \right) \end{aligned} \quad (2.66)$$

で表すことにすると、 $\mathbf{V}_0(\mathbf{R}_j) \equiv 0$ として、式 (2.65) は基準座標 $\mathbf{X}_p$ を用いて

$$\dot{\mathbf{X}}_p = -\frac{k_p}{\zeta_p} \mathbf{X}_p + \Xi_p, \quad (2.67)$$

$$\langle \Xi_{p\alpha}(t) \Xi_{q\beta}(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta_p} \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (2.68)$$

と書き直すことができる (ただし、 $\zeta_p = N\zeta(2 - \delta_{0p})$, $k_p = \frac{2p^2\pi^2 k_0}{N}$) [23]. 式 (2.67), (2.68) より、相関関数に対し次の関係式が得られる [24].

$$\langle (\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0))_\alpha (\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0))_\beta \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta_0} t \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.69)$$

$$\langle X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0) \rangle = \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{k_p} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right). \quad (2.70)$$

式 (2.70) 中の緩和時間 $\tau_p \equiv \frac{\zeta_p}{k_p}$ は p^{-2} に比例しているので、実験では最も長い $p = 1$ のモードの緩和が観測され则认为てよい。したがって、 $\Omega(2.60)$ を無視した場合の D_G , τ_r は

$$D_G \equiv \frac{\langle (\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0))^2 \rangle}{6t} = \frac{k_B T}{\zeta_0} = \frac{k_B T}{N\zeta}, \quad (2.71)$$

$$\tau_r \equiv \tau_1 = \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{N^2 \zeta}{\pi^2 k_0} \quad (2.72)$$

と求められる [25].

流体力学的相互作用を平均化して考慮した場合

式 (2.63) は $\Omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)$ のために $\mathbf{R}$ について非線形であって、解くのは困難である。そこで、 Ω を平衡状態の確率分布で平均化 (preaveraging) したものに置き換えて式を線形化することを試みる。

$$\Omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) - \langle \Omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \rangle_0 \equiv \int \prod_n d\mathbf{R}_n \Omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \mathcal{P}_0(\{\mathbf{R}_n\}, N) . \quad (2.73)$$

ここで、 $\mathcal{P}_0$ は式 (2.12) で与えられる確率分布である。実際、

$$\langle \Omega_{jk} \rangle_0 \equiv \langle \Omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \rangle_0 = \frac{1}{\eta_s b} \sqrt{\frac{1}{6\pi^3 |j-k|}} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.74)$$

である [26]。したがって流体力学的相互作用を平均化した場合の運動方程式は、

$$\frac{d\mathbf{R}_j}{dt} = \left[\frac{\delta_{jk}}{\zeta} + (1 - \delta_{jk}) \langle \Omega_{jk} \rangle_0 \right] k_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{R}_k}{\partial k^2} \right) + B_{jk} \xi_k , \quad (2.75)$$

$$B_{jl} B_{kl} = 2k_B T \left[\frac{\delta_{jk}}{\zeta} + (1 - \delta_{jk}) \langle \Omega_{jk} \rangle_0 \right] \quad (2.76)$$

となり、この式はゾィム (Zimm) モデルと呼ばれている。さらに、基準座標 $\mathbf{X}_p$ (2.66) を用いて式 (2.75)、式 (2.76) は次のように書き換えることができる [27]。

$$\dot{\mathbf{X}}_p = - \sum_q \omega_{pq} k_q \mathbf{X}_q + \Xi_p , \quad (2.77)$$

$$\langle \Xi_{p\alpha}(t) \Xi_{q\beta}(t') \rangle = 2k_B T \omega_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') . \quad (2.78)$$

ただし、 ω_{pq} は

$$\omega_{pq} \equiv \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi m}{N}\right) \omega(n - m) , \quad (2.79)$$

$$\omega(n - m) \equiv \frac{\delta(n - m)}{\zeta} + (1 - \delta(n - m)) \langle \Omega_{nm} \rangle_0 \quad (2.80)$$

で定義されている。実際、 ω_{pq} は N が非常に大きいとして、

$$\omega_{pq} = \begin{cases} \frac{1}{\eta_s b} \frac{1}{\sqrt{12\pi^3 p}} \frac{1}{\sqrt{N}} \delta_{pq} , & (p \neq 0) , \\ \frac{8}{3\eta_s b} \frac{1}{\sqrt{6\pi^3}} \frac{1}{\sqrt{N}} , & (p = 0) \end{cases} \quad (2.81)$$

のように見積もることができるので [28]、式 (2.77)、式 (2.78) に代入して基準座標 $\mathbf{X}_p$ について最終的に次の時間発展式が得られる。

$$\dot{\mathbf{X}}_p = - \frac{k_p}{\zeta_p} \mathbf{X}_p + \Xi_p , \quad (2.82)$$

$$\langle \Xi_{p\alpha}(t) \Xi_{q\beta}(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta_p} \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') . \quad (2.83)$$

ただし、

$$k_p \equiv \frac{6\pi^2 k_B T p^2}{N b^2} , \quad (2.84)$$

$$\zeta_p \equiv \frac{1}{\omega_{pp}} = \begin{cases} \sqrt{12\pi^3} \eta_s b \sqrt{p} \sqrt{N} , & (p \neq 0) , \\ \frac{3}{8} \sqrt{6\pi^3} \eta_s b \sqrt{N} , & (p = 0) \end{cases} \quad (2.85)$$

である。式 (2.82)、(2.83) は式 (2.67)、(2.68) と同じ形式なので、重心拡散定数 D_G および回転緩和時間 τ_r は式 (2.69)、(2.70)、(2.71)、(2.72) を用いて次のように計算される。

$$D_G = \frac{k_B T}{\zeta_0} = \frac{8k_B T}{3\sqrt{6\pi^3} \eta_s b \sqrt{N}} , \quad (2.86)$$

$$\tau_r \equiv \tau_1 = \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{\eta_s (\sqrt{N}b)^3}{\sqrt{3\pi}k_B T} \quad (2.87)$$

まとめ

ラウス描像とゾイム描像から得られた結果に対し、いくつかの注意点をまとめる。

(1°) 排除体積効果について

溶媒が良溶媒である場合には、排除体積の影響を無視することができない。例えば、ゾイム描像では平衡状態での確率分布を理想鎖のもの P_0 から、排除体積効果を入れた確率分布 P_e に代えて流体力学的相互作用を平均化 (preaveraging) することで、排除体積効果を考慮した場合の D_G や τ_r を計算することができる (具体的な計算は [DE] pp.100-103)。

排除体積鎖における物理量の重合度 N 依存性については、「動的スケイリング」の性質を用いることによって容易に知ることができる。一般に、 N の大きい曲がりやすい高分子では、動的な物理量 (拡散定数や緩和時間など) $A(N, b)$ に対して、

$$A\left(\frac{N}{\lambda}, b\lambda^\nu\right) = \lambda^x A(N, b) \quad (2.88)$$

が成り立つとされる (動的スケイリング仮説)。実際、次元解析を行うことにより、 D_G , τ_r , τ_p に対する各描像での N, p 依存性が明らかになる [29]。

$$D_G = \begin{cases} \frac{k_B T}{\zeta} f(N) \rightarrow \frac{k_B T}{\zeta \lambda} f\left(\frac{N}{\lambda}\right) \cong C \frac{k_B T}{\zeta} N^{-1} & (\text{Rouse}), \\ \frac{k_B T}{\eta_s b^3} f(N) \rightarrow \frac{k_B T}{\eta_s b \lambda^\nu} f\left(\frac{N}{\lambda}\right) \cong C \frac{k_B T}{\eta_s b^3} N^{-\nu} & (\text{Zimm}), \end{cases} \quad (2.89)$$

$$\tau_r = \begin{cases} \frac{\zeta}{k_B T} b^2 f(N) \rightarrow \frac{\zeta \lambda}{k_B T} b^2 \lambda^{2\nu} f\left(\frac{N}{\lambda}\right) \cong C \frac{\zeta b^2}{k_B T} N^{2\nu+1} & (\text{Rouse}), \\ \frac{\eta_s b^3}{k_B T} f(N) \rightarrow \frac{\eta_s b^3 \lambda^{3\nu}}{k_B T} f\left(\frac{N}{\lambda}\right) \cong C \frac{\eta_s b^3}{k_B T} N^{3\nu} & (\text{Zimm}), \end{cases} \quad (2.90)$$

$$\tau_p = \begin{cases} \frac{\zeta}{k_B T} b^2 f\left(\frac{N}{p}\right) \rightarrow \frac{\zeta \lambda}{k_B T} b^2 \lambda^{2\nu} f\left(\frac{1}{\lambda} \frac{N}{p}\right) \cong C \frac{\zeta b^2}{k_B T} \left(\frac{N}{p}\right)^{2\nu+1} & (\text{Rouse}), \\ \frac{\eta_s b^3}{k_B T} f\left(\frac{N}{p}\right) \rightarrow \frac{\eta_s b^3 \lambda^{3\nu}}{k_B T} f\left(\frac{1}{\lambda} \frac{N}{p}\right) \cong C \frac{\eta_s b^3}{k_B T} \left(\frac{N}{p}\right)^{3\nu} & (\text{Zimm}). \end{cases} \quad (2.91)$$

ただし、ラウス描像において、 ζ はセグメントの数に比例するので $\zeta \rightarrow \zeta \lambda$ を用いた。また、 $f(N)$, C は適当な関数、定数である。

(2°) 結果のまとめ

各描像における重合度 N 依存性、モード p 依存性は以下ようになる。

表 2-3: 各物理量の N, p 依存性.

	ラウス	ゾイム
D_G	N^{-1}	$N^{-\nu}$
τ_r	$N^{2\nu+1}$	$N^{3\nu}$
$\tau_p \equiv \tau_r p^x$	$p^{-(2\nu+1)}$	$p^{-3\nu}$

ν の値は、理想鎖のとき $\frac{1}{2}$, 排除体積鎖のとき $\frac{3}{5}$ をとる。ゾイムモデルによる流体力学的相互作用の平均化は実験と矛盾しない。これは、相互作用が長距離にまで及んでいるからであると考えられる。また、 D_G は高分子鎖の摩擦係数を ζ として $D_G \sim \frac{1}{\zeta}$ という関係があるので、ラウス描像では $\zeta \sim N$, ゾイム描像では $\zeta \sim N^\nu$ が得られる。この結果は次のように解釈することができるであろう。ラウス描像では、摩擦係数が全セグメント数に比例しているため、流動場の影響が全セグメント

に及んでいる。したがって、流動場が鎖の存在する領域を素通りしていると考えられる(図 2-12(a) 参照)。ところが、ゾイム描像では、高分子鎖の広がり N^2 のオーダーであることから高分子鎖の領域が半径 N^2 程度の剛体球と見なしたときの摩擦係数を与えている。この事実は高分子鎖が広がっている領域では流動場が遮蔽されていることを意味していると考えられる(図 2-12(b) 参照)。

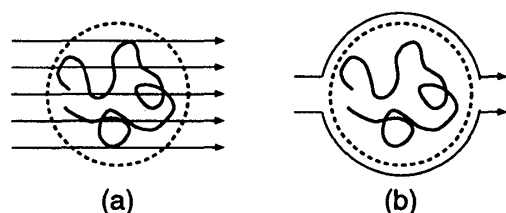


図 2-12：流動場の遮蔽に対する描像。
(a) 流体素抜けと、(b) 流体非素抜け。

2.3.3 DNA を用いた実験

ここでは、(やや)ミクロなスケールでの高分子鎖の描像に基づいた今までの議論の正当性を確かめるために行われた実験結果について紹介する。実験としては、先ず高分子の希薄溶液を用いて拡散定数や粘性係数などのマクロな物理量をレオロジカルな測定によって求めるということが考えられるであろう。しかしながら、このような測定方法では、(i) 拡散定数や粘性係数が多数の鎖についての平均値としてしか得られない、(ii) 高分子鎖に多分散性がある、(iii) 測定時間が高分子鎖の特徴的な緩和時間にくらべて極めて短い、などの不都合な点があるために、理論との一致を間接的にしか確認することができない。そこで、高分子鎖が実際に観察でき、(やや)ミクロなスケールでの描像と直接対応が付けられるということで、DNA を用いた実験が最近よく行われている。DNA は 2 本の糖-リン酸構造の間に塩基対 (base pair) がスタックされた分子構造を持ち、直径は $2[\text{nm}]$ 、長さは塩基対 1 個当たり $0.34[\text{nm}]$ である。したがって、ナノ・スケールで観れば、DNA は固い棒状の分子として振る舞うと考えることができる(図 2-13(a) 参照)。しかし、2.2 で見てきたように DNA の保持長 ξ は(水溶液中で) $\xi \sim 50[\text{nm}]$ なので、ミクロン・スケールで DNA はひも状の高分子鎖と見なすべきである(図 2-13(b) 参照)。ここで、全長を L として、比 $\frac{L}{\xi}$ の大きさに応じて適用すべきモデルが変わることに注意しなければならない(表 2-2 参照)。

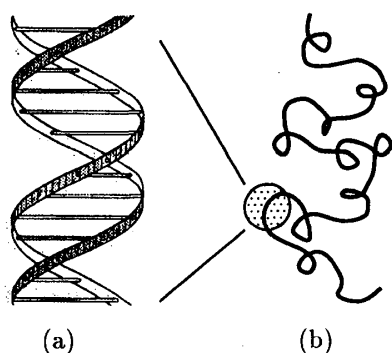


図 2-13：スケールの違いによる DNA の描像。
(a) ナノ・スケール、(b) ミクロン・スケール。

DNA の直接観察は、適当な蛍光色素で染色した DNA に対し、蛍光顕微鏡を用いることによって可能である。また、DNA を捕捉し操作する方法として「光ピンセット」法がよく用いられる。この方法は、溶媒の屈折率よりも大きな屈折率を持つ数ミクロン程度の球形の粒子(例えば、水に対しポリスチレン球)を DNA に接

着し、単一レーザー光を集光して接着した粒子に照射し、放射圧の勾配によって粒子に生じる力で DNA を操作するという方法である。この方法は、まわりの溶媒が作る流動場にほとんど影響を与えずに DNA を操作することができるという利点がある。レーザーによる捕捉の原理は図 2-14 を用いて以下のように説明することができる。いま、光路 a を考える。光路 a は対物レンズによって集光された後、ビーズに入射し、2 回屈折している。屈折のために変化する光子の運動量は $\mathbf{a}_f - \mathbf{a}_i$ に比例し、その反作用としての力 $\mathbf{F}_a$ がビーズに働くと考えられる。このようなレーザーによる反作用の力の合力は焦点の方向に向いており、この合力と光子の圧力とが釣りあう点で粒子が捕捉されることになる。捕捉の力は (i) 光の強度が強いほど、(ii) 粒子の屈折率が大きいほど、(iii) 粒子の直径が大きいほど強くなると考えられる (より詳しくは例えば、[Ashkin *et al.* 86])。

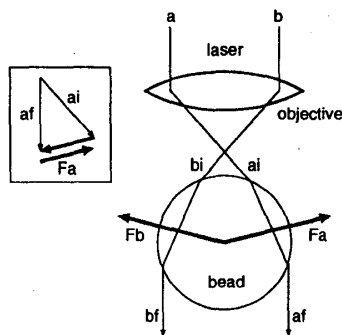


図 2-14: 「光ピンセット」法で使われるレーザーによる捕捉の原理。

図 2-15 は実際に「光ピンセット」法で捕捉した DNA の蛍光顕微鏡による像である [Perkins *et al.* 94a]。下端のやや大きく写っている部分がビーズである。この図はビーズを急に下方へ移動させた後の DNA の動きを観察している。また、図 2-16 は伸長流中での DNA の像である [Perkins *et al.* 97]。DNA が流れのよどみ点 (流れ図中の■) 付近に到達すると、伸長流によって上下に引き伸ばされる様子を表している。図には特徴的な 4 つの配位が示されており、配位によって伸長のダイナミクスが大きく異なることが指摘されている。したがって、1 本の高分子鎖の運動を記述する場合、多数の高分子鎖の運動を平均した物理量だけを考慮しては不十分で、各高分子鎖を直接観察することで得られる各試料に依存した特徴も重要になる。

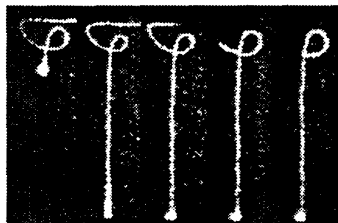


図 2-15: 蛍光顕微鏡による DNA の観察像。

左から時刻 0, 1.3, 1.6, 2.3, 3.0 秒の像。

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, *Science* **264** (1994) 819.
Copyright 1994 American Association for
the Advancement of Science.

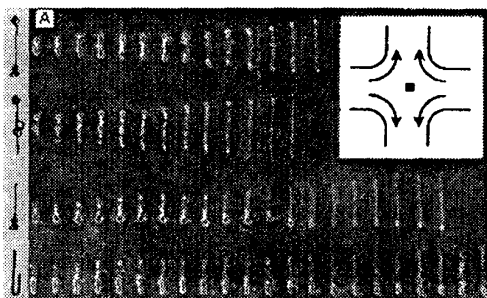


図 2-16: 伸長流中での DNA の配位の時間変化。
左端の模式図のような 4 つの特徴的な配位の場合を示している。各像の時間間隔は 0.13 秒。

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, *Science* **276** (1997) 2016.
Copyright 1997 American Association for
the Advancement of Science.

以下では、実際に DNA を用いて行われた実験結果と理論予測との比較について紹介する。

(1°) DNA の自己拡散係数の測定 [Smith *et al.* 96]

$L \gg \xi$ で排除体積効果と流体力学的相互作用を考慮した場合の高分子鎖の自己拡散定数 D_G はゾイム描像に基づく計算 (2.89) より,

$$D_G \sim N^{-\nu} \sim L^{-\nu} \quad (2.92)$$

であると考えられる。ただし、 $\nu = \frac{3}{5}$ であり、DNA の全長 L と全セグメント数 N は比例しているとした。 D_G と L との関係を調べる実験は 2 枚のガラス板の間に希薄な DNA 溶液をはさみ (用いた DNA は、 $\xi=50[\mu\text{m}]$, $L=2\sim 140[\mu\text{m}]$, $R_G = 0.18 \sim 2.47[\mu\text{m}]$, 2 枚のガラスの間隔は $75[\mu\text{m}]$), 染色した DNA を蛍光顕微鏡で観察し、その重心位置 $(x(t), y(t))$ を時間とともに記録する (ガラス板で挟んでいるので、運動は 2 次元である)。多くのサンプルで記録した $(x(t), y(t))$ より得られる平均 2 乗変位 $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle$, $\langle (y(t) - y(0))^2 \rangle$ と D_G の間には $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \langle (y(t) - y(0))^2 \rangle = 2D_G t$ という関係があり、 D_G を求めることができる。また、 L については、一様流動場中で「光ピンセット」法を用いて DNA の一点を固定したときの DNA の伸びによって与えられるとした。図 2-17 は以上のようにして測定された D_G と L との関係を示したグラフで、黒丸が得られた結果を表している。確かに、 $D_G \sim L^{-\nu}$ という関係が成り立っており、 $\nu = 0.611 \pm 0.016$ であり、式 (2.92) とほぼ一致していることが分かる。したがって、 $L = 2 \sim 140[\mu\text{m}]$ では $L \gg \xi$ におけるゾイム描像が適切な描像であるといえる。白丸は動的散乱実験による結果を示しており、 $L = 0.1 \sim 1[\mu\text{m}]$ では $\nu = 0.68$ ということが知られている。 ν が期待すべき値 $\frac{3}{5}$ からずれるという事実は $L \gg \xi$ という仮定が成り立たないことを意味し、 ξ の影響をモデルに取り入れなければならず、ゾイム描像の適用限界を示唆している。

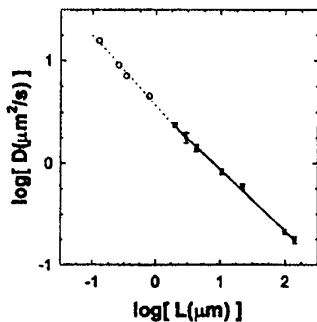


図 2-17: D_G (図中では D) と L の関係。黒丸は直接観察の結果。白丸は動的散乱実験の結果。

Reprinted with permission from [Smith *et al.* 96].
Copyright 1996 American Chemical Society.

(2°) 伸長した DNA の緩和に関する実験 [Perkins *et al.* 94b]

一様流中で伸長させた DNA が、流れを止めたときにどのように緩和するかを調べることによって、高分子鎖に対するラウス描像やゾイム描像の正当性を議論する実験が行われている。図 2-18 には実験の装置が模式的に示されている。「光ピンセット」法によって DNA ($L = 4 \sim 43[\mu\text{m}]$) の一端を固定し、まわりのガラスを移動させることによって一様流を作り、DNA を伸長させる。そして、ガラスの移動を止め、伸長した DNA を緩和させる。図 2-19 は伸長した DNA が緩和していく様子を表している。さらに図 2-20 には、各時間における DNA の長さを $x(t)$ として、時間に対して $x(t)$ をプロットした結果が示されている。

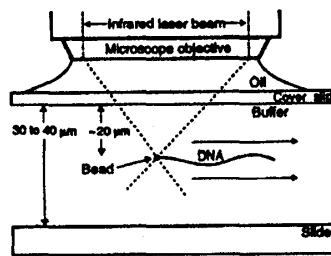


図 2-18：伸長した DNA の緩和に関する実験の模式図。

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, Science 264 (1994) 822.
Copyright 1994 American Association for
the Advancement of Science.

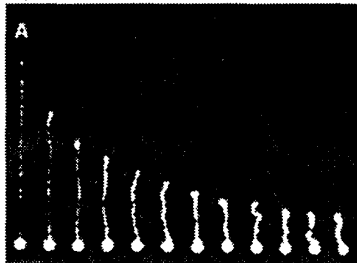


図 2-19：伸長した DNA (長さ 39[μm]) が緩和していくときの蛍光顕微鏡による像。時間間隔は 4.5 秒。

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, Science 264 (1994) 822.
Copyright 1994 American Association for
the Advancement of Science.

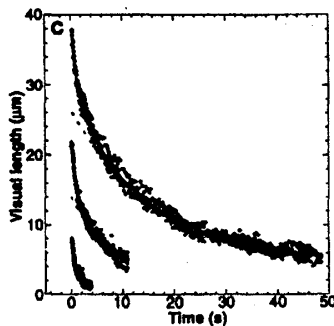


図 2-20：DNA の長さの時間変化 $x(t)$ のプロット。
図には、異なる 3 つの L (上から 39.1, 21.1, 7.7[μm])
に対する $x(t)$ が表示されている。

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, Science 264 (1994) 822.
Copyright 1994 American Association for
the Advancement of Science.

ここで、図 2-20 の $x(t)$ に対し逆ラプラス変換を行えば、各緩和モードに対する振幅を求めることができる。実際、振幅は図 2-21 のように表され、離散的にピークが存在することがわかる。この事実は式 (2.66) で表されるような基準モードの描像の正当性を示している。また図 2-22 のように、各 L に対する最長緩和時間 τ_1 をプロットすると、 $\tau_1 \sim L^\alpha$ という関係が成り立っていることが分かる。この関係より、 $\alpha \cong 1.66$ が求まり、この値は光散乱実験による時間相関の緩和および溶液の粘性係数から得られる値 1.65 とほぼ一致している。理論的には式 (2.91) より、排除体積鎖におけるゾイム描像 $\tau_1 \sim L^{3\nu}$ から得られる指数 α の値 1.8 の場合と対応していると考えられる。以上の議論は伸びきった高分子鎖の緩和に関する実験結果に対し、平衡状態における微小な揺らぎに対する緩和の理論と比較検討しているので議論の正当性については注意を要するであろう。

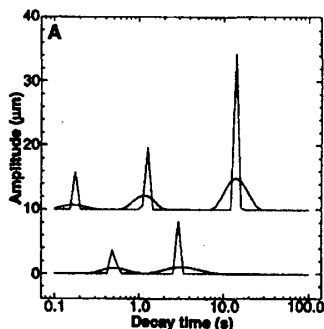


図 2-21: 図 2-20 の $x(t)$ を逆ラプラス変換して得られた各緩和モードに対する振幅. 図には 2 種類の L の場合 (38.3(上), 12.8(下)[μm]) が示されている.

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, Science **264** (1994) 822.
Copyright 1994 American Association for
the Advancement of Science.

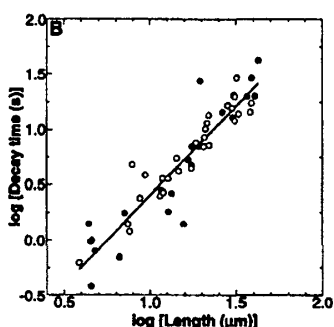


図 2-22: L と図 2-21 から得られる最長緩和時間 τ_1 の関係.

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, Science **264** (1994) 822.
Copyright 1994 American Association for
the Advancement of Science.

(3°) 一様流中で一端を固定された DNA 鎖の配位 [Perkins *et al.* 95]

ここでは, DNA 鎖を定速の一様流中に置いたときにどのような配位になるかを直接観察し, 伸びと DNA に働く力の関係を調べる. 実際, いくつかの流速中での DNA 像が図 2-23 に示されている. 観察像から計測した伸び x を流速 v に対しプロットしたグラフが図 2-24 である. また, 伸びと流速の間にスケイリングの関係が成り立っているかを調べるために長さ L の違う DNA について v と $x(v, L)$ の関係をプロットしたグラフが図 2-25(A) に示されている. さらに, この図より $\frac{x}{L}$ を vL^α に対してプロットし, 図 2-25(B) のように一つのスケイリング関数で表すことができる場合の α を求めると, $\alpha = 0.54 \pm 0.05$ であることが分かっている.

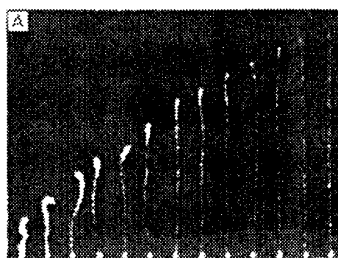


図 2-23: 64.6[μm] の DNA を定速の一様流中に置いたときの配位. 下端の丸い部分が「光ピンセット」法で固定したビーズ. したがって, 下から上に一様流ができていく. 流速 v は左から 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 12, 15, 30, 40, 50 [$\mu\text{m}/\text{s}$]. また, 溶媒の粘性 η は 0.95[cP].

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, Science **268** (1995) 83.
Copyright 1995 American Association for
the Advancement of Science.

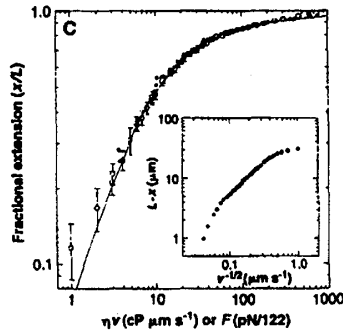


図 2-24：図 2-23 から DNA の伸び $x(v)$ を計測し、流速 v に対してプロットした図。

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, *Science* **268** (1995) 83.
Copyright 1995 American Association for
the Advancement of Science.

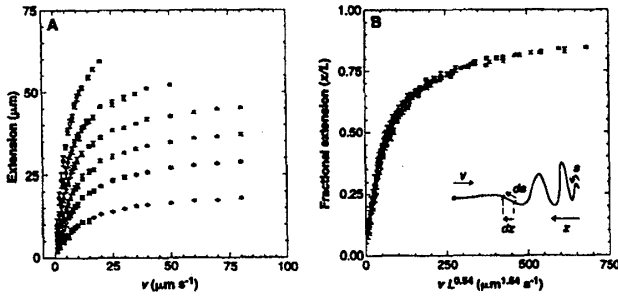


図 2-25：(A) いくつかの L に対する流速 v と伸び x の関係。上から $L = 22.4, 34.8, 44.0, 53.1, 63.6, 83.8 [\mu\text{m}]$ 。(B) スケイリング関数 (G) で表した場合の v と x の関係。 $\frac{x}{L} = G(vL^\alpha)$, $\alpha = 0.54 \pm 0.05$ が成り立っている。

Reprinted with permission from
T. T. Perkins *et al.*, *Science* **268** (1995) 83.

Copyright 1995 American Association for
the Advancement of Science.

以上の実験事実に対して、いくつかの理論的考察がなされている。

(i) 流体相互作用のもとで弱く引き伸ばされた鎖に対する伸びと流速の関係。

いま、高分子鎖が一樣流動場のために平衡状態から微小に変形した状態 (伸びと復元力の間に線形の関係が成り立つ状態) を考える。変形が微小であれば、高分子鎖はやはり統計的には半径 R_g の球形で存在しているとみなせるであろう。このとき、流体相互作用が働いていれば、2.3.2 でみてきたように仮想的な球の内部では流動場を遮蔽しているので、高分子鎖が存在する領域を半径 R_g の (剛体) 球であると考えることができる。したがって、流速を v 、球に働く力を F 、溶媒の粘性係数を η とすれば、

$$F \cong 6\pi\eta R_g v \sim vL^\nu \quad (2.93)$$

が成り立つ。また、伸び $\frac{x}{L}$ と復元力 F は比例していると仮定しているので式 (2.93) より、

$$\frac{x}{L} \sim vL^\nu \quad (2.94)$$

が得られる。実験では DNA の場合 $\nu \approx 0.55$ であることが知られているので、図 2-25(B) で示したスケイリングの関係と指数がほぼ一致し、流体力学的効果がスケイリングの関係に対し支配的であるという結論が得られるかにみえる。しかしながら、実験では DNA が強く引き伸ばされており、高分子鎖が剛体球のように振る舞うという仮定と相容れないために、この結論は流速 v が遅く、 v と x の間に線形の関係が成り立つ場合にしか適用できないことに注意しなければならない。

(ii) WLC モデルによる鎖の伸びと力の関係 [Marko and Siggia 95].

(i) の場合とは対照的に、高分子鎖が図 2-26(b) のように強く引き伸ばされた場合の鎖の伸びと力の関係を WLC モデル (2.48) に基づいて導出することが試みられている。いま、WLC の両端に力 $F\hat{x}$ を

かけて鎖を伸長させている状況を考える (ここで $\hat{x}$ は x 方向の単位ベクタを表す). この場合, 系のハミルトニアンは,

$$\mathcal{H} = \frac{\kappa}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial \hat{r}}{\partial s} \right)^2 ds - F \hat{x} \cdot \int_0^L \hat{r} ds \quad (2.95)$$

で与えられる. 鎖が x 方向に強く伸長していれば, 単位接線ベクタ $\hat{r} \equiv (\hat{r}_x, \hat{r}_\perp)$ に対して $|\hat{r}_\perp| \ll 1$ という仮定が成り立つであろう. したがって, $|\hat{r}| = 1$ より

$$\hat{r}_x \approx 1 - \frac{1}{2} |\hat{r}_\perp|^2, \quad \left| \frac{\partial \hat{r}}{\partial s} \right|^2 = \left(\frac{\partial \hat{r}_x}{\partial s} \right)^2 + \left| \frac{\partial \hat{r}_\perp}{\partial s} \right|^2 \approx \left| \frac{\partial \hat{r}_\perp}{\partial s} \right|^2 \quad (2.96)$$

という近似式が得られる. 式 (2.96) を式 (2.95) に代入すれば, 次のような線形近似されたハミルトニアンが得られる.

$$\mathcal{H} \approx \int_0^L \left(\frac{\kappa}{2} \left| \frac{\partial \hat{r}_\perp}{\partial s} \right|^2 + \frac{F}{2} |\hat{r}_\perp|^2 \right) ds - FL = \int dq \frac{1}{2} (\kappa q^2 + F) |\mathbf{a}_q|^2 - FL. \quad (2.97)$$

ただし, 第1式から第2式への計算の際, フーリエ変換

$$\hat{r}_\perp(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dq \mathbf{a}_q e^{-iqs} \quad (2.98)$$

を用いた. ここで, ハミルトニアン (2.97) の系が絶対温度 T の熱浴に接し, 平衡状態になっていると仮定すると, 自由度が2であることを考慮してエナジ等分配則より次の関係が得られる.

$$\begin{aligned} \frac{1}{L} \int_0^L \langle |\hat{r}_\perp(s)|^2 \rangle ds &= \frac{1}{2\pi} \int dp dq \langle \mathbf{a}_p \cdot \mathbf{a}_q^* \rangle \cdot \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(p-q)s} ds, \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dq \langle |\mathbf{a}_q|^2 \rangle, \\ &= 2 \int \frac{dq}{2\pi} \frac{k_B T}{\kappa q^2 + F} = \frac{k_B T}{\sqrt{\kappa F}}. \end{aligned} \quad (2.99)$$

したがって, 伸び x と力 F の関係は

$$\frac{x}{L} \approx 1 - \frac{1}{2L} \int_0^L ds \langle |\hat{r}_\perp(s)|^2 \rangle = 1 - \sqrt{\frac{k_B T}{4\xi F}} \quad (2.100)$$

のようになる ($\kappa = k_B T \xi$). 式 (2.100) を F について解けば

$$F = \frac{k_B T}{\xi} \frac{1}{4 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^2}, \quad (\text{変形が大きい場合}) \quad (2.101)$$

が得られる. 一方, F が弱く, 伸びが微小である場合 (図 2-26(a) 参照), WLC をガウス鎖であると仮定すると, 式 (2.5) より, $2\xi L = Nb^2$ であることが示される. よって, ガウス鎖の自由エナジは式 (2.26) より $\frac{3}{4} k_B T \frac{R^2}{\xi L}$ で与えられるので, 力 F と伸び $\frac{x}{L}$ の間には次の関係が成り立っている.

$$F = \frac{3}{4} k_B T \frac{\partial R^2}{\partial x \xi L} = \frac{k_B T}{\xi} \frac{3x}{2L}, \quad (\text{変形が微小な場合}). \quad (2.102)$$

以上, WLC モデルでの力 F と伸び $\frac{x}{L}$ の関係式は式 (2.101) と式 (2.102) を内挿する形で次のように表すことができる.

$$\frac{\xi}{k_B T} F = \frac{x}{L} + \frac{1}{4 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^2} - \frac{1}{4}. \quad (2.103)$$

図 2-24 には式 (2.103) から得られる曲線と実験結果が合わせて示されており, よく一致していることが分かる ($F \sim v$ に注意).

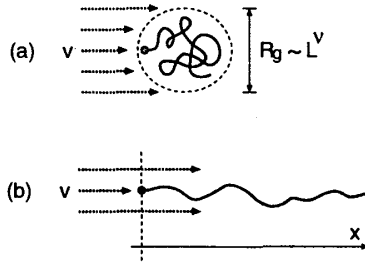


図 2-26: DNA 鎖を流速 v の一様流中に一端を固定して置いた場合の模式図. (a) v が小さく伸びが微小な場合. (b) v が大きく強く引き伸ばされた場合.

(iii) WLC モデルに対し流体相互作用を考慮した場合のシミュレーション [Larson *et al.* 97].

(ii) で議論してきた WLC モデルによる力と伸びの関係 (2.103) は実験とよく一致しているが, 全ての面において受け入れられるべき結果を示しているわけではない. 例えば, (1) 式 (2.103) の導出の際には流体力学的相互作用が全く考慮されていない, (2) 図 2-27 のように鎖のセグメント分布が後方で大きく不均一になっており, 式 (2.103) で暗黙に仮定されているセグメント分布が位置によらず一定であることと相容れない, という問題点も残っている. そこで, これらの問題点を考慮したモデルを考え, シミュレーションすることによって得られた結果から, 式 (2.103) が何故実験とよく一致したかについて議論がなされている. 先ず, DNA 鎖を N 個に分割し, 式 (2.103) で与えられるような長さ $l \equiv \frac{L}{N}$ のバネが連結したもので構成されると考える. つまり, 各バネに対して伸びが $\frac{r_j}{l}$ のとき,

$$\frac{F_j^{sp} \bar{\xi}}{k_B T} = \frac{r_j}{l} + \frac{1}{4 \left(1 - \frac{r_j}{l}\right)^2} - \frac{1}{4} \quad (2.104)$$

の力が働いていると仮定する. (ただし, j はバネの番号. $\bar{\xi}$ は分割することによって変化した保持長. sp は spring の略.) さらに鎖が伸長すると, 摩擦係数が変化することを流体力学的相互作用を通して導入する. 伸びが微小な場合, 鎖は半径が L のオーダーの球形をなしていると見なすことで, 摩擦係数は $\zeta_{coil} \sim L^{0.5}$ で与えられる (理想鎖を仮定). また伸長が大きい場合, 鎖は長さ L , 直径 d の剛体棒であると考えれば, 摩擦係数は $\zeta_{rod} \sim \frac{L}{\ln(L/d)}$ に変化するであろう ([DE] 第 8 章参照). したがって, 摩擦係数の変化を表す因子を h として流体力学的相互作用による力を次のように表す.

$$F_j^{hy} = v \zeta k_B T - \frac{h}{N} \sum_{k \neq j} \Omega_{jk} F_k^{hy} \quad (2.105)$$

ここで, v は流速, ζ は流体力学的相互作用を無視した場合の各バネの摩擦係数, Ω はオセーン・テンサを表している. (hy は hydrodynamic の略.) また, h は $\frac{\zeta_{rod}}{\zeta_{coil}}$ の関数であり, $\frac{\zeta_{rod}}{\zeta_{coil}} = 1$ のとき, 摩擦係数に変化がないので $h = 0$ とする. したがって, 定常状態における鎖の配位を決定するために, WLC モデルのバネの力 (2.104), 流体力学的相互作用による力 (2.105), 揺動力の 3 力が働いていることを表す次のポテンシャル W_j で記述される系をモンテ・カルロ (Monte Carlo) 法によって解く.

$$\frac{W_j \bar{\xi}}{k_B T} = l \sum_{k=0}^1 \left[\frac{1}{4} \left(1 - \frac{r_{j+k}}{l}\right)^{-1} - \frac{1}{4} \frac{r_{j+k}}{l} + \frac{1}{2} \left(\frac{r_{j+k}}{l}\right)^2 \right] - x_j \frac{F_j \bar{\xi}}{v k_B T} v \quad (2.106)$$

ただし, x_j は j 番目のバネの x 座標である. 図 2-27 は鎖のセグメント分布に関して実験とシミュレーションの結果を比較したもので, 両者がよく一致していることが分かる. また, 図 2-28 はシミュレーションの結果得られた力と伸びの関係を示している. 注目すべき点は, $h = 0$, つまり流体力学的相互作用の影響がなければ実験値からずれるという点である. $h \neq 0$ の場合, 実験とよく一致していることを

考えれば、式 (2.103) の導出の際には、セグメントの分布を一様だと考えることで、伸びを過大評価し、配位が変化したことによる摩擦係数の変化を無視することによって、伸びを過小評価していたと考えられる。つまり、(ii) で議論した式 (2.103) の実験との一致は鎖を連結したバネと見なすことによって考慮すべきセグメント分布の位置依存性の効果と流体力学的相互作用によって取り入れるべき伸びによる摩擦係数の変化の効果が無視することで起こった誤差が相殺されていたために起こったのではないかという結論が得られる。

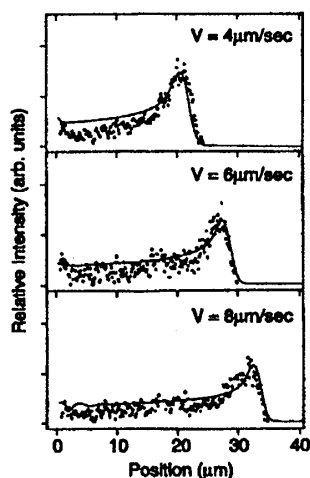


図 2-27: セグメントの位置に関する分布.

●は実験値のプロット. 実線は MC シミュレーションの結果.

[Larson *et al.* 97] より引用.

Copyright 1997 by the American Physical Society.

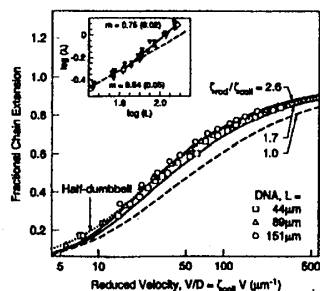


図 2-28: 流速 v と伸びの関係. プロットした点は DNA による実験値. 点線は式 (2.103) による曲線. 破線はシミュレーション結果で流体力学的相互作用を無視した場合. また, 2 本の実線は流体力学的相互作用を考慮した場合.

[Larson *et al.* 97] より引用.

Copyright 1997 by the American Physical Society.

2.4 ネットワーク中での高分子の動力学

高分子濃厚溶液中のある一本の高分子、またはゲルのネットワーク中に存在する一本の高分子に着目した場合、着目した高分子は他の高分子やネットワークとの絡み合いの効果のために自由な運動を妨げられている。着目した高分子の各セグメントの運動を高分子鎖に接する方向成分 $l_{\parallel}$ と垂直な成分 $l_{\perp}$ に分解して、それぞれの方向への運動を考える。図 2-29(a) のようなネットワーク中のセグメントは、 $l_{\parallel}$ の方向には障害物の影響を受けずに運動することができる。そしてそのような $l_{\parallel}$ 方向への運動は高分子鎖全体の運動（重心運動）を伴っている。ところが、 $l_{\perp}$ の方向に関する両端以外の各セグメントの運動は、障害物の存在のために制限されると考えられる。つまり、ネットワークの存在は高分子鎖の運動の方向性に対し制限を与えることになる。そこで、ネットワークの持つこのような特徴を単純化して、着目した高分子は次のような運動しかできないと仮定する。(i) $l_{\parallel}$ 方向の運動は自由、(ii) $l_{\perp}$ 方向の運動は制限され、ネットワークの平均間隔を a とすると、 $l_{\perp}$ 方向には a 程度の距離は自由に運動できるが、 a 以上の距離は動けない。つまり、高分子鎖は a 程度の幅を持った管の中に存在していると見なすことができる（図 2-29(b) 参照）。

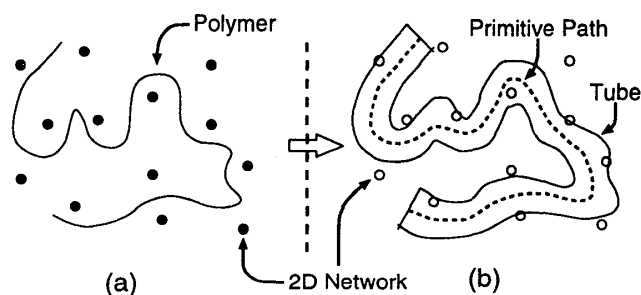


図 2-29：(a) ネットワーク中の高分子。
(b) 仮想的な管の存在。

そこで、次のような管モデル (tube model) によって、ネットワーク中の高分子の運動を特徴付ける。

- (T1) 高分子鎖はラウス描像（濃厚溶液系では、高い粘性のために流体力学的相互作用が短い時間スケールに対して抑えられ、一般に流体効果を無視できる）で記述され、平衡状態はガウス鎖の統計分布で表現されるものとする。平衡状態がガウス鎖の統計で表されるという仮定は、高分子溶液が濃厚であると、セグメント間にエントロピーに起因する引力相互作用が生じ、排除体積効果をもたらす斥力の影響が遮蔽されるため、高分子の全体の配位を考える際には正しいものとされている（より詳しくは、[PG]pp.40-48）。セグメントの数を N 、ボンド長を b 、各セグメントの摩擦係数を ζ とする。各セグメントの拡散定数 D_0 は

$$D_0 \equiv \frac{k_B T}{\zeta} \quad (2.107)$$

で与えられる。

- (T2) 高分子鎖を囲んでいる管は次のように定義されるとする ([DE] pp. 192, 193).

(T2-a) ネットワークの平均間隔 a 程度の幅を持っている。

(T2-b) 管の全長 L は一定だと仮定し、ネットワークに対して着目した高分子鎖と同じトポロジーを持った、高分子鎖の両端を結んでできる最短の経路 (primitive path) によって決まるものとする。 L に対して揺らぎを考慮した議論も可能である ([DE] pp.205-215)。

(T2-c) 管は長さ方向に沿って拡散している。このような高分子鎖に沿っての拡散による運動をレプテーション (reptation) と呼んでいる。このときの拡散定数 (自己拡散定数と呼ばれる) を D_c で表す。上で考察したように高分子鎖に沿った方向の運動は全体の重心運動を伴うので

$$D_c = \frac{k_B T}{N \zeta} \quad (2.108)$$

で与えられる。

(T2-d) 管の一端から距離 s のところにあるセグメントの位置ベクトルを $\tilde{\mathbf{R}}(s)$ とすると, $\tilde{\mathbf{R}}(s)$ の分布がボンド長 a のガウス鎖の分布に従うものと仮定する。したがって, $s = s$ と $s = s'$ にあるセグメントの距離の二乗平均 $\langle (\tilde{\mathbf{R}}(s) - \tilde{\mathbf{R}}(s'))^2 \rangle$ は

$$\langle (\tilde{\mathbf{R}}(s) - \tilde{\mathbf{R}}(s'))^2 \rangle = a |s - s'|. \quad (2.109)$$

ここで, $s = 0, s' = L$ のとき, (i) より, 高分子鎖はガウス鎖であるので,

$$\langle (\tilde{\mathbf{R}}(0) - \tilde{\mathbf{R}}(L))^2 \rangle = La = \langle (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_N)^2 \rangle = Nb^2 \quad (2.110)$$

が成り立つ。したがって管の全長 L は

$$L = \frac{Nb^2}{a} \quad (2.111)$$

で与えられる。ネットワークは等方的に存在し, その間隔が a 程度であるために, 管の存在を仮定することは a 程度の広がりの中にある高分子のセグメント全体を一つのセグメントとしてみることであり, 管の形状はセグメントの数 $Z \equiv \frac{L}{a} = \frac{Nb^2}{a^2}$, ボンド長 a , 各セグメントの摩擦係数 $\zeta \equiv \frac{N}{Z} \zeta$ で構成されるガウス鎖と見なすことができるのである。

以上のように定義される管モデルによって, ネットワーク中の高分子は, ラウス描像に基づく高分子とそれを取り巻く管という2つのモデルによって表現することができ, 高分子と管それぞれの時間発展を考えればよいということになる。

いま, 高分子と管の時間発展は拡散によると仮定しているので, 特徴的な時間スケールとして, 高分子と管の配位に関する緩和時間が考えられる。配位に関する緩和時間とは高分子や管が時刻 $t = 0$ に有していた形を完全に更新するまでにかかる時間に相当し, 高分子および管の緩和時間をそれぞれ τ_R, τ_d で表すと, 次のような関係が成り立つ。(ここで, τ_R については本来, 希薄溶液中の高分子に対する緩和時間として定義されることに注意。)

(1°) τ_R は高分子の重心拡散によって, 高分子鎖が R_g 程度移動するのに必要な時間であり,

$$\tau_R \cong \frac{\langle (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_N)^2 \rangle}{N^{-1} D_0} = \frac{\zeta N^2 b^2}{k_B T} \sim N^2. \quad (2.112)$$

となる (図 2-30(a) 参照)。ここで, $N^{-1} D_0$ はラウス描像の高分子鎖の重心拡散定数 D_G (2.71) に等しい。

(2°) τ_d は管が管に沿った拡散によって全長 L だけ移動するのに必要な時間に相当する (図 2-30(b) 参照)。

$$\tau_d \cong \frac{L^2}{D_c} = \frac{\zeta N^3 b^4}{a^2 k_B T} \sim N^3. \quad (2.113)$$

さらに, 高分子鎖が管の中に入っているために, 高分子鎖が拡散することによって管の存在を感じ始める時間スケール τ_e が導入される.

(3°) τ_e は管中の高分子のセグメントのうち, a 程度の広がり存在する $\frac{N}{2}$ 個のセグメントが全体で a 程度移動するのに必要な時間に対応し,

$$\tau_e \cong \frac{N}{ZD_0} a^2 = \frac{\zeta a^4}{k_B T b^2} \sim N^0 \quad (2.114)$$

のように見積もることができる (図 2-30(c) 参照).

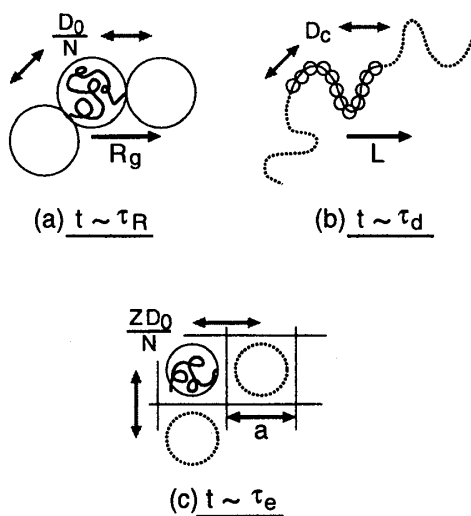


図 2-30: 緩和時間の説明. (a) 高分子 τ_R , (b) 管 τ_d , (c) 高分子鎖が管を感じ始める時間 τ_e .

以上のように管モデルでは, τ_R , τ_d , τ_e という 3 つの特徴的な時間スケールが存在し, それぞれの N 依存性から $\tau_e \ll \tau_R \ll \tau_d$ という大小関係があるため, 次の 4 つの高分子鎖の動力学に対する特徴的な時間領域が存在する: (i) $t \lesssim \tau_e$, (ii) $\tau_e \lesssim t \lesssim \tau_R$, (iii) $\tau_R \lesssim t \lesssim \tau_d$, (iv) $\tau_d \lesssim t$.

以下では, 上で定義した各時間領域における高分子鎖の動力学を考えることによって, 高分子の緩和と関連している物理量の例としてセグメントの平均二乗変位 $\psi_n(t) \equiv \langle (\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \rangle$ を見積もることを試みる ($t \lesssim \tau_e \rightarrow$ 2.4.1, $\tau_e \lesssim t \lesssim \tau_R \rightarrow$ 2.4.2, $\tau_R \lesssim t \rightarrow$ 2.4.3). さらに 2.4.4 では, レブティションに関する実験やシミュレーションを紹介する. (管モデルや, レブティションに関して: スケイリングに基づく考察は [PG] 第 VIII 章, 管モデルを用いた具体的な計算は [DE]pp.188-217, 格子モデルを用いた考察は [DO]pp.103-113 に紹介されている.)

2.4.1 自由な空間での動力学 ($t \lesssim \tau_e$)

時刻 $t = 0$ における高分子鎖とそれを取り囲む管の形の緩和に対し, 時刻 0 からの緩和時間 t が $t \lesssim \tau_e$ である場合, 高分子鎖は管による制限を受けずに運動しているので, 高分子鎖は自由空間におけるラウス描像の時間発展 (2.65) に従うと考えられる. したがって, 平均二乗変位 $\psi_n(t)$ は, 式 (2.66), 式 (2.69), 式 (2.70)

より次のように与えられる [30].

$$\psi_n(t) = \frac{6k_B T}{N\zeta} t + \frac{4Nb^2}{\pi^2} \sum_p \frac{1}{p^2} \cos^2 \frac{p\pi n}{N} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right). \quad (2.115)$$

式 (2.72) より, $\tau_p = \frac{\tau_r}{p^2}$ であり, ラウス描像における高分子鎖の緩和時間 τ_R (2.112) は正確には,

$$\tau_R = \tau_r = \frac{N^2 \zeta b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (2.116)$$

で与えられる. $t (\leq \tau_c) \ll \tau_R$ では, 式 (2.115) の第二項目からの寄与が大きく, $\psi_n(t)$ は近似的に次のように表される [31].

$$\psi_n(t) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi^3}} Nb^2 \left(\frac{t}{\tau_R} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{12k_B T b^2}{\pi \zeta} t \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (t \ll \tau_R). \quad (2.117)$$

τ_c の定義により, $\psi_n(\tau_c) \cong a^2$ なので, 式 (2.117) より, τ_c は次のように見積もることができる.

$$\tau_c \cong \frac{\pi}{12} \frac{\zeta a^4}{k_B T b^2}. \quad (2.118)$$

この値は数係数を除いて式 (2.114) と一致している.

2.4.2 管中での動力学 ($\tau_c \leq t \leq \tau_d$)

$t \geq \tau_c$ では, 管の中の高分子鎖は管の軸に垂直な方向 $\mathbf{l}_\perp$ への運動が制限される. また, $t \leq \tau_d$ であるため, 管は未だ完全には緩和していない. したがって, この時間領域では高分子鎖は固定された管中で管の軸方向 $\mathbf{l}_\parallel$ に沿った 1 次元運動をしていると見なすことができる. そこで, 管中の高分子鎖はモデルの性質 (T2-d) より, セグメントの数 Z , ボンド長 a , 各セグメントの摩擦係数 ζ で構成された理想鎖と見なせるので, 高分子鎖の一方の端から測った弧長を $s_n(t)$ で表すと, 高分子鎖の運動は式 (2.65) の場合と同様に考えて次のランジュバン方程式に従う.

$$\frac{\partial s_n}{\partial t} = \frac{3k_B T}{\zeta a^2} \frac{\partial^2 s_n}{\partial n^2} + \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta}} \xi_n, \quad (2.119)$$

$$\langle \xi_n(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_n(t) \xi_m(t') \rangle = \delta(n-m) \delta(t-t').$$

ここで, 式 (2.65) は 3 次元運動を表しているのに対し, 式 (2.119) は弧長方向に沿った 1 次元運動を表現していることに注意. モデルの性質 (T2-b) より, 高分子鎖全体の弧長 $\langle s_Z - s_0 \rangle$ は L に等しく, また $s_0(t) = 0$ なので, 式 (2.119) の平均を取ることによって

$$\langle s_n \rangle = \frac{L}{Z} n \quad (2.120)$$

が得られる. 式 (2.66) の場合と同様に, 高分子鎖の両端を固定していない場合には弧長 s_n は基準モードの重ねあわせで表すことができる.

$$s_n - \frac{L}{Z} n = Y_0 + 2 \sum_{p=1,2,3,\dots} Y_p \cos\left(\frac{p\pi n}{Z}\right),$$

$$Y_0 = \frac{1}{Z} \int_0^Z s_n dn - \frac{L}{2},$$

$$Y_p (p=1,2,3,\dots) = \frac{1}{Z} \int_0^Z \left(s_n - \frac{L}{Z} n \right) \cos\left(\frac{p\pi n}{Z}\right) dn. \quad (2.121)$$

式 (2.119) は基準座標 Y_p を用いて、式 (2.67) の導出と同様の手順によって書き直すことができる。

$$\dot{Y}_p = -\frac{\tilde{k}_p}{\tilde{\zeta}_p} Y_p + \Xi_p, \quad \langle \Xi_p(t) \Xi_q(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\tilde{\zeta}_p} \delta_{pq} \delta(t-t'), \quad (2.122)$$

(ただし, $\tilde{\zeta}_p = Z\tilde{\zeta}(2 - \delta_{0p})$, $\tilde{k}_p = \frac{6p^2 \pi^2 k_B T}{Za^2}$). したがって, Y_p の時間相関関数に対して、式 (2.69), (2.70) と同様の関係式が成り立つ。

$$\langle (Y_0(t) - Y_0(0))^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\tilde{\zeta}_0} t, \quad (2.123)$$

$$\langle Y_p(t) Y_q(0) \rangle = \delta_{pq} \frac{k_B T}{\tilde{k}_p} \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\tau}_p}\right). \quad (2.124)$$

ただし, $\tilde{\tau}_p (p = 1, 2, 3, \dots)$ は,

$$\tilde{\tau}_p \equiv \frac{\tilde{\zeta}_p}{\tilde{k}_p} = \frac{2Z\tilde{\zeta}Za^2}{6\pi^2 k_B T p^2} = \frac{1}{p^2} \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} = \frac{1}{p^2} \tau_R \quad (2.125)$$

である。管の性質 (T2-d) の式 (2.109) より、管の中にある高分子鎖の平均二乗変位 $\psi_n(t)$ は、

$$\begin{aligned} \psi_n(t) &= \left\langle \left(\tilde{\mathbf{R}}(s_n(t), 0) - \tilde{\mathbf{R}}(s_n(0), 0) \right)^2 \right\rangle, \\ &= a \langle |s_n(t) - s_n(0)| \rangle, \\ &\approx a \langle (s_n(t) - s_n(0))^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.126)$$

と表すことができ、式 (2.115) の場合と同様に、式 (2.123), (2.124) を用いて、

$$\begin{aligned} \langle (s_n(t) - s_n(0))^2 \rangle &= \frac{2k_B T}{Z\tilde{\zeta}} t + \frac{4Za^2}{3\pi^2} \sum_p \frac{1}{p^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R} p^2\right) \right) \cos^2\left(\frac{p\pi n}{Z}\right), \\ &= \begin{cases} \frac{2}{3\sqrt{\pi^3}} N b^2 \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{4k_B T b^2}{3\pi\tilde{\zeta}} t\right)^{\frac{1}{2}}, & (t \lesssim \tau_R), \\ \frac{2k_B T}{N\tilde{\zeta}} t, & (t \gtrsim \tau_R) \end{cases} \end{aligned} \quad (2.127)$$

が得られるので、式 (2.126) より、 $\psi_n(t)$ は各時間領域で次のように見積もることができる。

$$\psi_n(t) = \begin{cases} \left(\frac{4k_B T a^4 b^2}{3\pi\tilde{\zeta}} t\right)^{\frac{1}{4}}, & (\tau_c \lesssim t \lesssim \tau_R), \\ \left(\frac{2k_B T a^2}{N\tilde{\zeta}} t\right)^{\frac{1}{2}}, & (\tau_R \lesssim t \lesssim \tau_d). \end{cases} \quad (2.128)$$

2.4.3 管の運動、レプテイション ($\tau_d \lesssim t$)

この時間領域では、管の中の高分子が管から抜け出そうとする運動によって管の運動が特徴づけられる。管の時間発展は管の性質 (T2-c) より、管の軸方向に拡散定数 D_c で拡散している。したがって、微小時間 Δt の間に拡散によって管の軸に沿って Δs だけ移動すると考えれば、

$$\tilde{\mathbf{R}}(s, t + \Delta t) = \tilde{\mathbf{R}}(s + \Delta s, t) \quad (2.129)$$

という時間発展式が成り立つであろう。ここで、 Δs は平均 $\langle \Delta s \rangle = 0$ 、分散 $\langle \Delta s^2 \rangle = 2D_c \Delta t$ のガウス分布に従う (この時間発展式に対する注意点: [DE]pp.197-198). 式 (2.129) を

$$\mathbf{R}(s, t + \Delta t) \approx \mathbf{R}(s, t) + \frac{\partial}{\partial s} \mathbf{R} \Delta s \quad (2.130)$$

と書き直すと、式 (2.130) は弧長 s にあるセグメントが鎖の弧長 s での接線方向へ (1 次元的な) ランダム・ウォークしていると考えることができる (図 2-31 参照). このとき、時間間隔 Δt でのランダム・ウォークのステップは $\sqrt{\langle \Delta s^2 \rangle} = \sqrt{2D_c \Delta t}$ である.

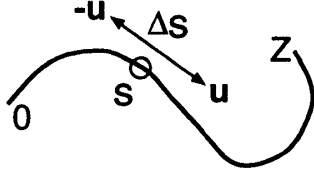


図 2-31: 接線方向への 1 次元ランダム・ウォーク.

$t \approx \tau_d$ は時刻 $t = 0$ における管の形状が完全に更新された時間領域である. この時間領域では Z 個のセグメントで構成された管全体が (管の方向へ 1 次元的に) ブラウン運動していると考えられ, その運動の単位ステップはネットワークの幅 a 程度である. したがって管全体の拡散定数は $\frac{D_c}{Z}$ で与えられるので, 平均二乗変位 $\psi_n(t)$ は,

$$\psi_n(t) = 2 \frac{D_c}{Z} t = \frac{2k_B T a^2}{N^2 \zeta b^2} t \quad (2.131)$$

と見積もることができるであろう (図 2-32 参照). 実際, レブティション過程の時間発展式 (2.129) に基づいて, $\psi_n(t)$ は次のように表されることが知られている. (具体的な計算は [DE]pp.198-200.)

$$\psi_n(t) = 2 \frac{D_c}{Z} t + \frac{4La}{\pi^2} \sum_p \frac{1}{p^2} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_d} p^2 \right) \right) \cos^2 \left(\frac{p\pi s}{L} \right), \quad (2.132)$$

$$\tau_d \equiv \frac{\zeta N^3 b^4}{\pi^2 k_B T a^2}. \quad (2.133)$$

τ_d (2.133) は定数係数を除いて (2.113) に等しい.

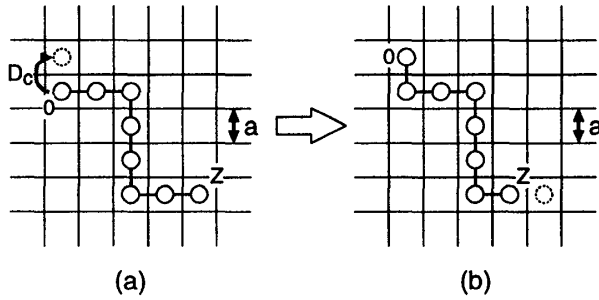


図 2-32: レブティション運動による拡散過程.

以上, 2.4.1, 2.4.2 と合わせて管モデルによるネットワーク中でのラウス描像に基づく高分子の各セグメントに対する平均二乗変位 $\psi_n(t)$ の t 依存性は次のようにまとめられる (図 2-33 参照).

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{(i)} & t \leq \tau_e : \psi_n(t) \sim t^{\frac{1}{2}}, \\ \text{(ii)} & \tau_e \leq t \leq \tau_R : \psi_n(t) \sim t^{\frac{1}{4}}, \\ \text{(iii)} & \tau_R \leq t \leq \tau_d : \psi_n(t) \sim t^{\frac{1}{2}}, \\ \text{(iv)} & \tau_d \leq t : \psi_n(t) \sim t^1. \end{array} \right. \quad (2.134)$$

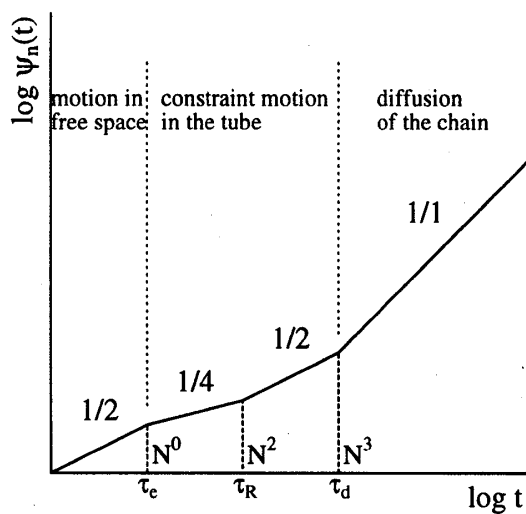


図 2-33：平均二乗変位 $\psi_n(t)$ の t 依存性.

2.4.4 実験とシミュレーション

ここでは、レプテーション過程の存在を裏付けるための実験、およびシミュレーションを紹介する。

(1°) アクチン・フィラメントを用いたレプテーション過程の直接観察 [Käs *et al.* 94]

アクチン・フィラメントの濃厚溶液中に、蛍光塗料で着色したアクチン・フィラメントを一本いれて、蛍光顕微鏡でその着色したフィラメントを観察することによってレプテーション過程を直接調べることができる。図 2-34(b) は顕微鏡による観察像で、(c) のように各時刻の像を重ねあわせれば管の直径 a を決定することができる。図 2-35(a) は、上のようにして見積もった管の中でのフィラメントの運動を 20 秒ごとに観察した結果である。高分子の両端が揺らいでいることに注目されたい。図 2-35(b) は 450 秒間隔を置いた二つの像を重ねあわせたものである。管の更新が高分子の両端から起こっていることが分かる。(中央の部分がずれているが、これは周りのフィラメントが移動したことによって運動の制限が外れたためと考えられる。)

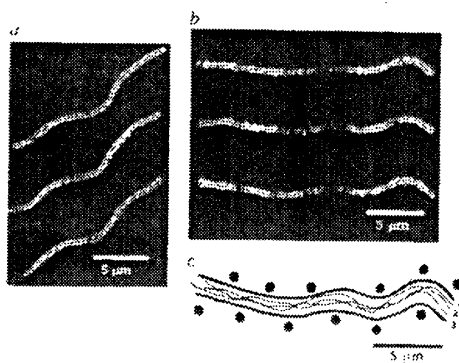


図 2-34：運動中のアクチン・フィラメントの蛍光顕微鏡像。
(a) 自由空間中、(b) 準希薄溶液中。
(c) は (b) の像を重ねあわせて構成される仮想的な管の図。
[Käs *et al.* 94]

Reprinted by permission from Nature
Vol No. 368 pp. 226-229 Publication Date 1994/3/17
Copyright: Macmillan Magazines Ltd.

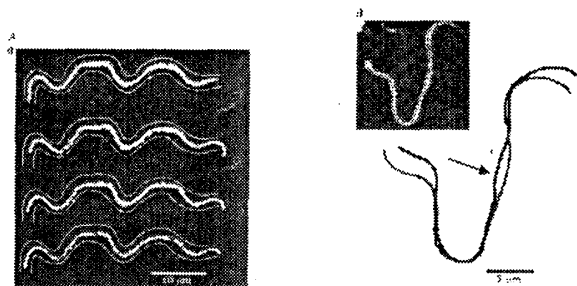


図 2-35: (a) 20 秒毎のアクチン・フィラメントの運動 (準希薄溶液中).

(b) 7.5 分後の像との重ねあわせ. [Käs *et al.* 94]

Reprinted by permission from Nature

Vol No. 368 pp. 226-229 Publication Date 1994/3/17

Copyright: Macmillan Magazines Ltd.

両端のセグメントの揺らぎの軌跡から、管に沿った方向の拡散定数 D_c を見積もることができる。 D_c の高分子の全長 L に対する依存性を示したものが図 2-36 である。これから、 $D_c \sim L^{-1}$ であるということが分かる。式 (2.111) より、 $L \sim N$ なので、 $D_c \sim L^{-1}$ は式 (2.108) の正当性を示している。

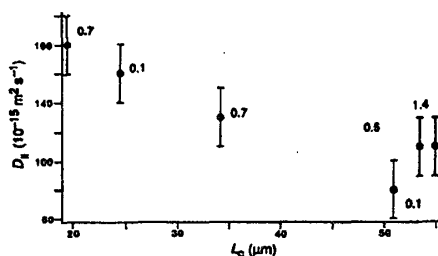


図 2-36: D_c (図中では $D_{||}$) の高分子の全長 L に対する依存性. [Käs *et al.* 94]

Reprinted by permission from Nature

Vol No. 368 pp. 226-229 Publication Date 1994/3/17

Copyright: Macmillan Magazines Ltd.

(2°) 中性子スピン・エコー実験による動的構造因子の測定 [Richter *et al.* 90]

高分子の濃厚溶液に対し中性子スピン・エコー法を用いて測定した動的構造因子 $S(Q, t)$ の振る舞いを理論的な予想と比較して、レプテーション過程の存在 (管の径の存在) を微視的に実証することがなされている。 $S(Q, t)$ は理論的に次のように見積もることができる。

- (i) $t \leq \tau_e \ll \tau_R$ のとき、系を特徴付ける長さのスケールは (高分子鎖の全長を除いて) ボンド長 b だけであり、 $S(Q, t)$ は

$$\frac{S(Q, t)}{S(Q, 0)} = \exp \left[-\frac{Q^2 b^2}{6} \sqrt{Wt} \right], \quad W \equiv \frac{12 k_B T}{\pi \zeta b^2} \quad (2.135)$$

という緩和式で表される。(この式に対するスケイリングに基づく議論は [DE]pp.106-107, 具体的な導出は [DE]pp.132-135.)

- (ii) $t \geq \tau_e$ では、高分子鎖は周りの管の影響を受けるために、ボンド長 b に加えて、管の径 a も長さのスケールとして考慮しなければならない。レプテーション過程を考慮した動的構造因子 $Q(S, t)$ の Q 依存性は次のように表されることが知られている [de Gennes 81].

$$\frac{S(Q, t)}{S(Q, 0)} = 1 - \frac{Q^2 a^2}{36} + \frac{Q^2 a^2}{36} \exp \left(\frac{Q^4 b^4}{36} Wt \right) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{Q^2 b^2}{6} \sqrt{Wt} \right) \right]. \quad (2.136)$$

式 (2.135) とは異なり、式 (2.136) は Q に依存したある割合しか減衰しない。減衰しない部分は管によって長時間にわたりセグメント間の相関が残っていることによるものと考えられる。

図 2-37 は特定の波数 Q に対する $S(Q, t)$ の振る舞いを表している。破線は式 (2.135) であり、時間が経つにつれて実験値からずれていくことが分かる。実線はレプテーション過程を考慮したロンカ (Ronca)

モデル [Ronca 83] による値であり、実験値と非常によくあっている。また、実験値が Q に依存したある割合までしか減衰しないという事実は式 (2.136) の結果と一致している。このように、中性子スピン・エコー法を用いれば、 $0 < t \sim \tau_c$ までの高分子の濃厚溶液における緩和過程を調べることができる。

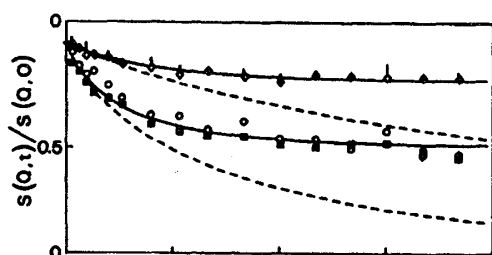


図 2-37: 中性子スピン・エコー方による $S(Q, t)$.
実線はロンカ (Ronca) モデル, 破線は式 (2.135) の
計算結果.

[Richter *et al.* 90] より引用。

Copyright 1990 by the American Physical Society.

(3°) 高分子濃厚, 準希薄溶液のシミュレーション [Kremer and Grest 92, 総合報告]

理論的に予想されたレプテーション過程の存在を実証するために、主に分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法とモンテ・カルロ (Monte Carlo, MC) 法による計算機実験が行われている。次のようなアルゴリズムがそれぞれの方法の代表的なものとして使われてきた。

(i) ボンド・揺らぎ (Bond-fluctuation) 法 (MC) [Carmesin and Kremer 88, Paul *et al.* 91a, b]

以下の議論は、2次元の場合である。まず、高分子鎖は N 個のセグメントから成り立っているとす。計算は正方格子で行われ、各セグメントは単位格子 (格子定数は 1) を作る 4 つの格子点で表される (4-サイト・モデル, 図 2-38 参照)。ボンド長 l は $2 \leq l < 4$ を満たし、この条件はボンドどうしの交差を避けるために必要である。高分子鎖の移動はランダムに一つのセグメントを選択することから始まる。選択したセグメントを上下左右ランダムな方向へ 1 格子分移動させ、その時、ボンド長 l が上の条件を満たし、かつセグメントが他のセグメントと格子点を共有しない条件 (排除体積の条件) を満たせば、その移動は完了し、条件を満たさなければ、セグメントを選択する時点からやり直すという操作をくり返す。なお、この操作 1 回をモンテカルロ・ステップ (Monte Carlo step, MCS) と呼ぶ。3次元の場合も、以上の議論をそのまま拡張し、同様に計算することができる。

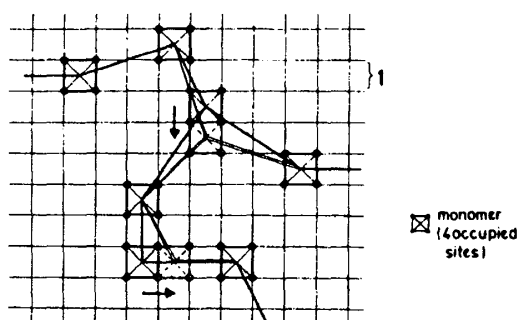


図 2-38: ボンド・揺らぎ法の説明。
(2次元, 4-サイトモデル).

Reprinted with permission from
[Carmesin and Kremer 88].

Copyright 1988 American Chemical Society.

(ii) バネ・ビーズモデルに基づく運動方程式を解く (MD) [Kremer and Grest 90]

セグメントの多体系の時間発展をニュートン (Newton) の運動方程式を数値積分することによって求める。各高分子鎖は非線形なバネで結びついた N 個のセグメント (質量 m) から成り立っているとす。このとき、 j 番目のセグメントに対して他の全てのセグメントとの間にレナード・ジョーンズ (Lennard-Jones) 相互作用 $U_0(R_{jk})$ と j 番目のセグメントとバネでつながっているセ

グメントとの間にバネの効果を表す引力相互作用 $U_{bond}(R_{jk})$ が働いている。また、溶媒中での摩擦係数を Γ とすると、各セグメントの運動方程式は次のように表される。

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}_j}{dt^2} = -\nabla(U_0 + U_{bond}) - m\Gamma \frac{d\mathbf{R}_j}{dt} + \boldsymbol{\Xi}_j(t), \quad (2.137)$$

$$\langle \boldsymbol{\Xi}_j(t) \rangle = 0, \quad \langle \boldsymbol{\Xi}_j(t) \boldsymbol{\Xi}_k(t') \rangle = 2k_B T \Gamma \delta_{jk} \delta(t - t') \mathbf{1},$$

$$U_0(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right], & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases}$$

$$U_{bond}(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2} k R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right], & r \leq R_0, \\ \infty, & r > R_0. \end{cases}$$

いま、高分子鎖の重心拡散定数 D_G に着目する。高分子鎖のセグメント数 N が、一本の鎖の上における絡み合いの点の平均間隔にあるセグメント数 $N_e \equiv \frac{N}{\nu} = \frac{a^2}{b^2}$ に対して $N < N_e$ の場合、絡み合いは起こらないので高分子鎖は自由空間におけるラウス描像で記述でき、拡散定数は式 (2.71) で表され、 $D_G \sim N^{-1}$ である。 $N > N_e$ の場合は、レプテーション過程のため管の方向に沿った拡散しかできず、式 (2.131) より $D_G \sim N^{-2}$ という N 依存性がある。図 2-39 は MD および MC のシミュレーション結果で、 $\frac{D_G}{D_G(N < N_e)}$ を N/N_e に対して表したものであり、確かに $N \cong N_e$ のあたりで、拡散定数の N 依存性が N^{-1} から N^{-2} へと遷移していることが分かる。

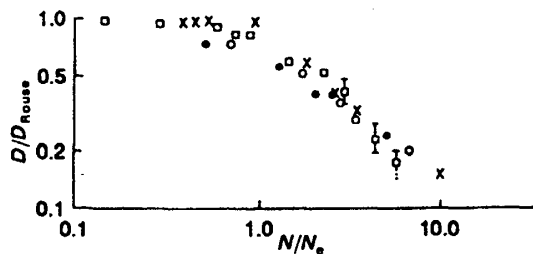


図 2-39: 重心拡散定数 D_G (図中では D) の重合度 N 依存性。図中の D_{Rouse} はラウス描像における重心拡散定数 $D_G(N < N_e)$ を表している。

[Kremer and Grest 92] より引用。

Copyright 1992 by the Royal Society of Chemistry.

次に、平均二乗変位 $\psi_n(t)$ の変化 (2.134) を調べることによって、時間領域の (i) $t \leq \tau_e$ から (ii) $\tau_e \leq t \leq \tau_R$ へ、そして (iii) $\tau_R \leq t$ への遷移を確認することができる。図 2-40、図 2-41 はいずれも横軸が時間 t 、縦軸が平均二乗変位である。図 2-40 は MD の結果で、 $N \geq 100$ のとき、時刻 1800τ 頃から傾きが緩やかになる傾向が見られ、実際に傾きは 1800τ までの部分では 0.5 であるが、 1800τ を越えた部分は 0.28 ± 0.03 になっていることが分かる。したがって、この時刻 1800τ が τ_e (2.118) に対応していると考えられ、平均二乗変位に対するレプテーションによる予想 (時間領域 (i) から (ii) への遷移) が誤差の範囲内で確かめられたことになる。また、図 2-41 は MC の結果で、 $10 \leq t \leq 10^3$ (MCS) では、平均二乗変位は $t^{0.5}$ に従い、 $t \leq \tau_e$ であると考えられる。そして、 $10^5 \leq t \leq 7 \times 10^6$ (MCS) では $t^{0.3}$ に従っており、 $t \leq \tau_e$ における理論的な予想 (2.134) $t^{0.25}$ よりやや大きい指数となっている。これは、 N が N_e に対しあまり大きくないからであると考えられる。さらに、 $t > 7 \times 10^6$ (MCS) では、 $t^{0.62}$ に従い、この領域でも理論的な予想 $t^{0.5}$ よりやや大きい指数となっている。この理由は、やはり N が N_e に対しあまり大きくないので管の制限と自由な拡散のクロスオーバーが生じていると考えられる。このように (現時点では)、MD や MC によって $t \sim \tau_R$ までの緩和過程を調べることができる。

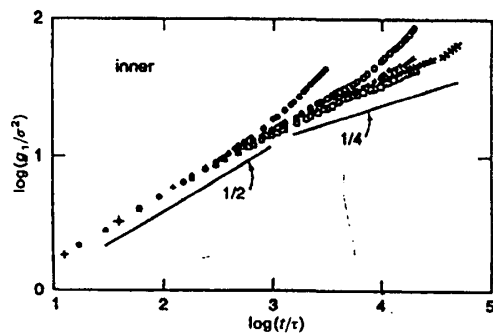


図 2-40: MD シミュレーションによる $\psi_n(t)$ (図中では g_1) の変化.

[Kremer and Grest 92] より引用。

Copyright 1992 by the Royal Society of Chemistry.

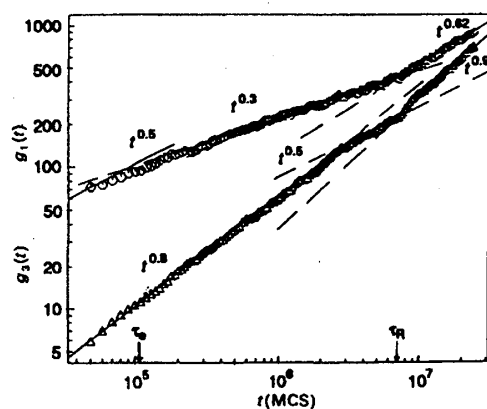


図 2-41: MC シミュレーションによる $\psi_n(t)$ (図中では g_1) の変化.

[Kremer and Grest 92] より引用。

Copyright 1992 by the Royal Society of Chemistry.

MD では、各セグメントの位置をプロットすることによって高分子鎖の管に沿っての運動を視覚化することができる。実際、図 2-42は x - y , y - z , z - x 各平面に高分子鎖を射影したものであり、図 2-43は 3 次元プロットである。これらの図より、鎖の中央部分の運動は管の中に限定されており、管は、鎖の両端の運動によって緩やかに更新されていることが分かる。この事実はレプテーションの性質と一致している。

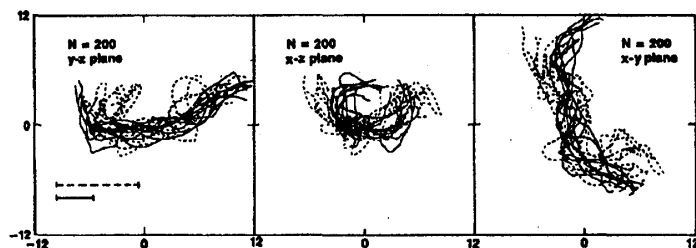


図 2-42: MD シミュレーションで得られた各時刻における高分子鎖の射影. [Kremer and Grest 90]

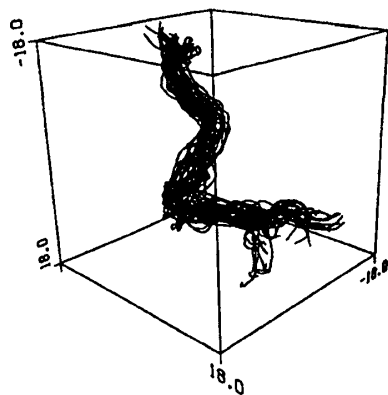


図 2-43: MD シミュレーションで得られた各時刻における高分子鎖の 3 次元プロット.

[Kremer and Grest 90]

3. 高分子濃厚溶液系のダイナミクスとメソ・スケールでのモデル

2. では(やや)ミクロなスケールの視点に立って、高分子をセグメントで構成された一本のひもと見なし、セグメントの運動を統計力学に基づいて記述することによって高分子の運動を理解してきた。このような理解の仕方は、希薄溶液中の高分子(2.3)や、ネットワーク中での高分子一本の運動(2.4)を特徴付けるには適した方法である。しかしながら高分子濃厚溶液の場合、1.2の具体例にもあるように、観察される特徴的な空間スケール(例えばブロック共重合体濃厚溶液のミクロ相分離過程で見られる成分濃度の空間的変化の周期など、図3-1参照)は構成している高分子のセグメントの特徴的な大きさよりも大きいので、必ずしも高分子一本に着目した理論に基づく考察が有効であるとは限らない。そこで、高分子濃厚溶液で観られる現象を扱うのに適したスケール(メソ・スケール)での高分子の運動に対する理論を考える必要性が生じる。

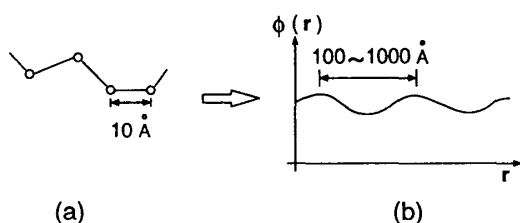


図3-1：(a)(やや)ミクロなスケールでの高分子の描像。(b)メソ・スケールでの高分子濃厚溶液系の描像。

3.1 メソ・スケールでのモデル

いま、適当な単位体積 ΔV 中に存在する成分 k のセグメントの数を平均化して(局所的平均)濃度を定義する。着目している単位体積の代表位置を $\mathbf{r}$ で表すと、成分 k ($1 \leq k \leq K$) の局所的な平均濃度 $\phi_k(\mathbf{r})$ は、

$$\phi_k(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\Delta V(\mathbf{r})} \int_{\mathbf{R} \in V(\mathbf{r})} \sum_{a,n} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{an}^{(k)}) \quad (3.1)$$

で表される(図3-2参照)。ただし、和は $\Delta V(\mathbf{r})$ に含まれるセグメントに対して行われ、 $\mathbf{R}_{an}^{(k)}$ は成分 k に属する a 番目の高分子の一方の端から数えて n 番目のセグメントの位置ベクトルである。高分子濃厚溶液系では、成分濃度 ϕ_k についてその平均値 $\bar{\phi}_k$ からのずれ(分散)が小さいので、系に存在する各相に対して平均成分濃度の組 $\{\bar{\phi}_k\}$ を一意に対応させることができる。したがって、図3-3のように代表点 $\mathbf{r}$ で表される空間では、各 $\mathbf{r}$ をある相が占有し、急激に濃度変化している部分を境界として $\{\bar{\phi}_k\}$ で特徴付けられた領域を定義することができる。このような領域をドメインと呼ぶと、メソ・スケールで取り扱う現象とはドメインの運動(または、パターン形成)であるともいえる。ドメインに着目した見方をすれば、メソ・スケールで観察される高分子濃厚溶液系の現象は高分子に特有の問題ではなく、磁区構造の運動や、合金系の時効析出で見られる析出相の構造など他の物理系にも共通した現象であると理解することができる。(ただし、考察している系に応じて ϕ の持つ物理的意味は異なる。例えば、磁区であればスピンの向き、合金系では結晶の対称性を表すことになる。一般的に ϕ は、秩序パラメータと呼ばれている。)したがって、(メソ・スケールでの)ドメインの運動、パターン形成、さらにそれに伴うレオロジーの性質に対し、特定の物理系にとらわれない一般的な枠組み(秩序パラメータの運動方程式)を構築することが可能である。そして秩序パラメータの時間発展という枠組みを高分子濃厚溶液系に適用し、主に以下のような現象を理解していくことが本講義の目的である。

- (i) 最安定構造が未知の高分子系の構造予測 (高分子混合系, ブロック共重合体系の相分離).
- (ii) 急冷による相分離で生じる欠陥を含んだ (系の変化の履歴に依存した) 準安定状態の構造予測.
- (iii) 高分子の架橋反応 (ゲル化) によるパタン形成, または重合反応, 吸着反応と相分離との競合 (例えば高分子の固体表面への吸着など) といった複雑な動力学的解析.
- (iv) 粘弾性特性の予測 (高分子濃厚系の粘弾性).

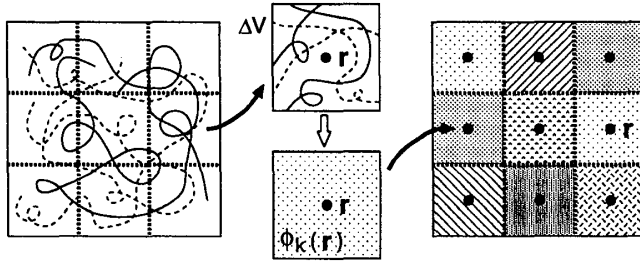


図 3-2: セグメントの配位空間 (左側) と各代表点 $\mathbf{r}$ における局所的な平均濃度 (右側).

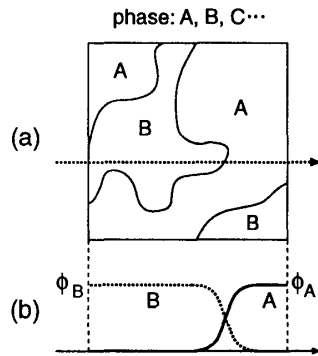


図 3-3: (a) ドメインの模式図.
(b) ドメインと局所的な平均濃度の関係.

3.1.1 秩序パラメータの時間発展式

ここでは平衡状態への緩和過程におけるドメインの運動について考える. 代表点 $\mathbf{r}$ で表される各単位体積 ΔV において, それぞれ平衡状態になっているとすると, 系全体は分配関数 $\mathcal{Z}[\{\phi_k(\mathbf{r})\}]$ によって特徴づけられる. つまり, 熱平衡状態における系の自由エネルギーは, $\mathcal{F}[\{\phi_k(\mathbf{r})\}] \equiv -k_B T \ln \mathcal{Z}$ で与えられ, また緩和過程における各代表点 $\mathbf{r}$ での示強パラメータ $\mu_k(\mathbf{r})$ は $\Delta V \rightarrow 0$ で $\mathbf{r}$ が連続分布しているとすれば,

$$\mu_k(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \quad (3.2)$$

で定義される (汎関数微分については付録 B. 参照). 秩序パラメータ $\phi_k(\mathbf{r})$ の時間発展式は式 (2.57) の場合と同様に, 以下のように表されると仮定する.

$$\frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = J_k(\mathbf{r}, t) - \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu_{k'}(\mathbf{r}', t) + \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' B_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \xi_{k'}(\mathbf{r}', t). \quad (3.3)$$

ただし, $\xi_k(\mathbf{r}, t)$ は, (i) $\langle \xi_k \rangle = 0$, (ii) $\langle \xi_k(\mathbf{r}, t) \xi_{k'}(\mathbf{r}', t') \rangle = \delta_{kk'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$ を満たす. また, $B_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は式 (2.58) と同じく次の関係式から決定される.

$$\sum_l \int d\mathbf{r}'' B_{kl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') B_{k'l}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = 2k_B T L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.4)$$

式(3.3)に関して、次のような注意点をまとめておく。

(1°) 式(3.3)には、マルコフ (Markov) 性の仮定が課せられている。

例えば、高分子濃厚溶液系の動力学的過程としては次の様なものが考えられるであろう。

- (i) セグメントの単純拡散 (3.2.1)
- (ii) 流体力学的相互作用 (3.2.2)
- (iii) セグメントのレプテーション拡散
- (iv) 粘弾性効果
- (v) 反応過程 (ゲル化など)

過程 (i),(ii),(iii) はマルコフ的であるが、過程 (iv) は高分子が絡まりあうためにマルコフ的ではない。また、過程 (v) についても高分子の絡み合いの他に反応速度とも関連しマルコフ的でない。したがって過程 (iv), (v) を考慮する場合には式 (3.3) を非マルコフ過程が取り扱えるように拡張修正しなければならない。

(2°) 秩序パラメータが成分濃度を表しており、成分濃度の和が各代表点 $\mathbf{r}$ に関係なく一定の場合、

$$\sum_k \phi_k(\mathbf{r}, t) = \text{const.} \quad (3.5)$$

という付加的条件 (非圧縮条件) のために自由度が一つ減り、さらに輸送係数 $L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が $L_{kk'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ で表される場合、 ϕ_k の運動方程式は波数空間 $\mathbf{q}$ で次のように表すことができる [32]。

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi_k(\mathbf{q}, t) = \tilde{J}_k(\mathbf{q}) - \sum_{k'} \tilde{L}_{kk'}(\mathbf{q}) \mu_{k'}(\mathbf{q}) + \Xi_k(\mathbf{q}), \quad (3.6)$$

$$\langle \Xi_k \rangle = 0, \quad \langle \Xi_k(\mathbf{q}, t) \Xi_{k'}(\mathbf{q}', t') \rangle = 2k_B T \tilde{L}_{kk'}(\mathbf{q}) \delta \mathbf{q} \mathbf{q}' \delta(t - t'). \quad (3.7)$$

ただし、 $\tilde{J}_k, \tilde{L}_{kk'}$ は

$$\begin{aligned} \tilde{J}_k &\equiv J_k - \frac{\sum_{k'} L_{kk'}}{\sum_{nn'} L_{nn'}} \sum_m J_m, \\ \tilde{L}_{kk'} &\equiv L_{kk'} - \frac{\sum_m \sum_{m'} L_{km'} L_{mk'}}{\sum_{nn'} L_{nn'}} \end{aligned}$$

で定義される。

(3°) 相分離の後期過程ではドメインの運動に対し、熱揺らぎの効果が重要でなくなることがあり、その時は式(3.3)の熱揺らぎの項を無視して、次の決定論的な時間発展式がドメインの運動を記述するために用いられる。

$$\frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = J_k(\mathbf{r}, t) - \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu_{k'}(\mathbf{r}', t). \quad (3.8)$$

以上のような秩序パラメータの時間発展式という一般的な枠組みでは、高分子の特徴は運動係数や自由エナジの表式に現れることになる。したがって問題は、高分子濃厚溶液系における自由エナジ $\mathcal{F}$ 、輸送係数 $L_{kk'}$ をどのように決定すればよいかにことに帰着される。以下ではメソ・スケールにおける自由エナジの一般的な定式化を行い (3.1.2)、次に輸送係数を決定し (3.2)、さらに高分子濃厚溶液系の自由エナジを求め、ダイナミクスをシミュレーションによって理解する (3.3, 3.4)。

3.1.2 メソ・スケールでの自由エナジの一般的表式

この節では、自由エナジ $\mathcal{F}[\{\varphi_k(\mathbf{r})\}]$ の濃度 (秩序パラメータ) $\varphi_k(\mathbf{r})$ による一般的な表式を求める。いま、成分が K 種類、成分 k に属する高分子が M_k 本、一本の高分子に N 個セグメントがあるような系 S を考える。成分 k に属する a 番目の高分子の一方の端から数えて n 番目のセグメントの位置ベクタを $\mathbf{R}_{an}^{(k)}$ 、セグメントの配位空間を $\Gamma \equiv \{\mathbf{R}_{an}^{(k)}\}$ で表し、平衡状態にある系 S が次のハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}(\Gamma)$ によるカノニカル分布で特徴づけられていると仮定する。

$$\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) = \hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) + \hat{\mathcal{W}}(\Gamma) . \quad (3.9)$$

$\hat{\mathcal{H}}_0$ は基準状態 (reference state) を表すハミルトニアン、 $\hat{\mathcal{W}}$ は基準状態からのずれを表す相互作用項である。すると、系 S の分配関数 $\mathcal{Z}$ は、

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{\prod_k M_k!} \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) + \hat{\mathcal{W}}(\Gamma) \right) \right] \quad (3.10)$$

で与えられる。ここで、濃厚溶液系を代表点 (座標) $\mathbf{r}$ の集合で表すことができると仮定すれば、連続分布した代表点 $\mathbf{r}$ における成分 k の (局所的平均) 濃度 $\varphi_k(\mathbf{r})$ は (やや) ミクロな描像におけるセグメント分布関数 $\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)$ を用いて、

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \langle \hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma) \rangle \equiv \frac{1}{\mathcal{Z} \prod_k M_k!} \int d\Gamma \hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma) e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}(\Gamma)} , \quad (3.11)$$

$$\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma) \equiv \sum_{a,n} \delta \left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{an}^{(k)} \right) \quad (3.12)$$

で与えられる (ただし、 $d\Gamma \equiv \prod_{k,a,n} d\mathbf{R}_{an}^{(k)}$)。

さらに、式 (3.9) の $\hat{\mathcal{W}}(\Gamma)$ が $\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)$ によってのみ Γ に依存している、つまりセグメント分布関数 $\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)$ の関数 $\mathcal{W}[\{\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)\}]$ で表されると仮定すると、 $\mathcal{Z}$ は数係数を無視して次のように書き直すことができる [33]。

$$\mathcal{Z} \cong \int \mathcal{D}[\varphi_k(\mathbf{r})] \int \mathcal{D}[V_k(\mathbf{r})] \exp \left[-\beta \left\{ -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_e[V_k] + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \right\} \right] . \quad (3.13)$$

ただし、 $\mathcal{Z}_e[V_k]$ は

$$\mathcal{Z}_e[V_k] = \frac{1}{\prod_k M_k!} \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) + \sum_{k,a,n} V_k(\mathbf{R}_{an}^{(k)}) \right) \right] \quad (3.14)$$

を表している。したがって系 S の自由エナジは次のような漸近的評価によって平均濃度 $\varphi_k^0(\mathbf{r})$ で表すことができる [34]。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\varphi_k^0] &= -k_B T \ln \mathcal{Z} , \\ &\approx -k_B T \ln \mathcal{Z}_e[V_k^0] + \mathcal{W}[\varphi_k^0] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k^0(\mathbf{r}) \varphi_k^0(\mathbf{r}) , \end{aligned} \quad (3.15)$$

(ただし、 $\{\varphi_k^0(\mathbf{r})\}$ 、 $\{V_k^0(\mathbf{r})\}$ をそれぞれ φ_k^0 、 V_k^0 と置いた)。ここで、 $\varphi_k^0(\mathbf{r})$ 、 $V_k^0(\mathbf{r})$ は次式で与えられる。

$$V_k^0(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta \mathcal{W}[\varphi_k]}{\delta \varphi_k(\mathbf{r})} \right|_{\varphi_k = \varphi_k^0} , \quad (3.16)$$

$$\varphi_k^0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_c} \frac{\delta Z_c}{\delta V_k(\mathbf{r})} \Big|_{V_k=V_k^0} . \quad (3.17)$$

特別な場合として、セグメント濃度がすでに $\varphi_k(\mathbf{r}) = \phi_k(\mathbf{r})$ で固定されている場合の分配関数 Z_c は次式で与えられる [35].

$$\begin{aligned} Z_c \cong & \int \mathcal{D}[\varphi_k(\mathbf{r})] \int \mathcal{D}[V_k(\mathbf{r})] \int \mathcal{D}[\gamma_k(\mathbf{r})] \exp \left[-\beta \left\{ -\frac{1}{\beta} \ln Z_c[V_k] + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \right\} \right] \\ & \times \exp \left[-\beta \sum_k \int d\mathbf{r} \gamma_k(\mathbf{r}) \{ \varphi_k(\mathbf{r}) - \phi_k(\mathbf{r}) \} \right] . \end{aligned} \quad (3.18)$$

したがって、このような拘束条件下での自由エナジ $\mathcal{F}_c$ は、式 (3.15) の場合と同様の漸近的評価によって次のように与えられる.

$$\mathcal{F}_c[\phi_k] \approx -k_B T \ln Z_c[V_k^0] + \mathcal{W}[\phi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k^0(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) . \quad (3.19)$$

ただし $V_k^0(\mathbf{r})$, $\gamma_k^0(\mathbf{r})$ は次式で与えられる.

$$V_k^0(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{W}[\varphi_k]}{\delta \varphi_k(\mathbf{r})} \Big|_{\varphi_k=\phi_k} + \gamma_k^0(\mathbf{r}) , \quad (3.20)$$

$$\phi_k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_c} \frac{\delta Z_c}{\delta V_k(\mathbf{r})} \Big|_{V_k=V_k^0} . \quad (3.21)$$

さらに、局所的濃度 $\varphi_k(\mathbf{r})$ に対して非圧縮性の条件

$$\sum_k \varphi_k(\mathbf{r}) = 1 \quad (3.22)$$

が課せられている場合の分配関数 Z_i は式 (3.18) の場合と同様に次式で与えられる.

$$\begin{aligned} Z_i \cong & \int \mathcal{D}[\varphi_k(\mathbf{r})] \int \mathcal{D}[V_k(\mathbf{r})] \int \mathcal{D}[\gamma_k(\mathbf{r})] \int \mathcal{D}[\lambda(\mathbf{r})] \exp \left[-\beta \left\{ -\frac{1}{\beta} \ln Z_c[V_k] + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \right\} \right] \\ & \times \exp \left[-\beta \sum_k \int d\mathbf{r} \gamma_k(\mathbf{r}) \{ \varphi_k(\mathbf{r}) - \phi_k(\mathbf{r}) \} \right] \cdot \exp \left[-\beta \int d\mathbf{r} \lambda(\mathbf{r}) \left(\sum_k \varphi_k(\mathbf{r}) - 1 \right) \right] . \end{aligned} \quad (3.23)$$

したがって自由エナジ $\mathcal{F}_i$ は、式 (3.15), 式 (3.19) の場合と同様の漸近的評価によって得られる.

$$\mathcal{F}_i[\phi_k] \approx -k_B T \ln Z_c[V_k^0] + \mathcal{W}[\phi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k^0(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) . \quad (3.24)$$

ここで $V_k^0(\mathbf{r})$, $\gamma_k^0(\mathbf{r})$ および $\lambda^0(\mathbf{r})$ は次式で与えられる.

$$V_k^0(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{W}[\varphi_k]}{\delta \varphi_k(\mathbf{r})} \Big|_{\varphi_k=\phi_k} + \gamma_k^0(\mathbf{r}) + \lambda^0(\mathbf{r}) , \quad (3.25)$$

$$\phi_k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_c} \frac{\delta Z_c}{\delta V_k(\mathbf{r})} \Big|_{V_k=V_k^0} , \quad (3.26)$$

$$\sum_k \phi_k(\mathbf{r}) = 1 . \quad (3.27)$$

したがって今後の問題は、式 (3.15), (3.19) および (3.24) で表される自由エナジに基づいて議論を進めていくとき、自由エナジを如何にして具体的に評価するかということである. **3.3**では基準状態での平衡値 φ_0 に対し相互作用項が加わったことによる φ_0 からのずれ $\delta\varphi$ が微小で、自由エナジが $\delta\varphi$ について展開できる場合を取り扱う. また、**3.4**では式 (3.9) の $\mathcal{H}_0(\Gamma)$ がバネ-ビーズモデル (2.13) で与えられる (基準状態がガウス鎖で構成される) 場合の分配関数 Z_c (3.14) の直接計算手法を考える.

3.2 輸送係数の決定

ここでは次の2つの状況に対応する輸送係数を考える。(i) 単純拡散のような局所的運動 (3.2.1), (ii) 流体の影響 (3.2.2).

3.2.1 局所的運動の線形近似

秩序パラメータ ϕ_k が非保存量 ($\frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{r} \phi_k \neq 0$) の場合, 各セルが平衡状態からずれていると, 局所的運動として各セルは独立に示強パラメータ (化学ポテンシャル) $-\mu_k(\mathbf{r})$ に比例して緩和すると仮定することができる. したがって輸送係数 $L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は,

$$L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = L_{kk'}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.28)$$

と表すことができるので, 式 (3.8) より非保存系の局所的運動に基づく時間発展式は次のように表される.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= J_k(\mathbf{r}, t) - \sum_{k'} L_{kk'}(\mathbf{r}) \mu_{k'}(\mathbf{r}, t), \\ &= J_k(\mathbf{r}, t) - \sum_{k'} L_{kk'}(\mathbf{r}) \frac{\delta F}{\delta \phi_k(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

実際には, $L_{kk'}(\mathbf{r})$ は定数でかつ対角化されたものを用いることが多い.

$$L_{kk'}(\mathbf{r}) = L_k \delta_{kk'}. \quad (3.30)$$

次に ϕ_k が保存量 ($\frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{r} \phi_k = 0$) の場合, すなわち系全体にわたる ϕ_k の総和が時間変化に対し定数であるという場合には, 保存則のため各セルが独立に緩和することができない. そこで, 隣接セルとの示強パラメータの差である熱力学的力 $-\nabla \mu_{k'}$ に比例した流れ $\mathbf{j}_k$ (拡散流) が生じるという線形の仮定をおくことにする (フィック (Fick) の法則, 図 3-4 参照).

$$\mathbf{j}_k = - \sum_{k'} L_{kk'} \nabla \mu_{k'}. \quad (3.31)$$

ここで, 温度は一定であると仮定している. したがって連続の式により, 式 (3.31) を用いて保存系の局所的運動に基づく時間発展式は,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= J_k(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \mathbf{j}_k, \\ &= J_k(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \left(\sum_{k'} L_{kk'}(\mathbf{r}) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \right), \\ &= J_k(\mathbf{r}, t) + L_k \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi_k(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

ただし, J_k は $\int d\mathbf{r} J_k = 0$ を満たすものとし, 式 (3.32) の最後の式の導出には式 (3.30) を用いた. また, 式 (3.8) と比較して, 輸送係数が位置および秩序パラメータに依存しない場合, 保存系の輸送係数は次のように表される.

$$L_{kk'}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \left(\sum_{k'} L_{kk'}(\mathbf{r}) \nabla \right) = -L_k \nabla^2. \quad (3.33)$$

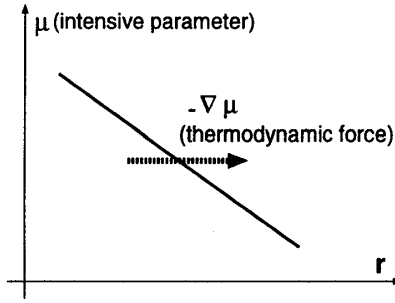


図 3-4：示強パラメータと熱力学的力の概念図.

3.2.2 流体の影響

溶媒などの流体中での秩序パラメータの時間発展は、流動場 $\mathbf{v}$ が存在するため流体の時間発展も同時に考慮しなければならない。溶媒のレイノルズ数が極めて小さく慣性項が無視できるならば、流体の時間発展式は流体の密度を ρ 、粘性を η 、圧力を p として

$$\frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t} = J_{v\alpha} - \partial_\alpha p + \eta \nabla^2 v_\alpha \quad (3.34)$$

と表すことができる。また、秩序パラメータの時間発展式は式 (3.8)

$$\frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = J_k(\mathbf{r}, t) - \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu_{k'}(\mathbf{r}', t)$$

で与えられるので、式 (3.34)、(3.8) における可逆項 (streaming term) $J_{v\alpha}$ および $J_k(\mathbf{r}, t)$ は次のようにして定めることができる。まず、 $J_k(\mathbf{r}, t)$ は流動場 $\mathbf{v}$ によって ϕ_k が輸送されるので、

$$J_k(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot (\phi_k \mathbf{v}) \quad (3.35)$$

と仮定できる (系の温度は一定とした)。このとき、 $J_{v\alpha}$ は可逆性の条件を満たすように式 (3.35) および示強パラメータ $\mu_k(\mathbf{r})$ (3.2) を用いて

$$J_{v\alpha} = -\sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \partial_\alpha \mu_k(\mathbf{r}) = -\sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \partial_\alpha \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \quad (3.36)$$

で与えられる [36]。式 (3.36) は ϕ_k の揺らぎの結果生じるストレス・テンサによる力である ([37], [DO]pp.170,171)。

ここで、(i) 流動場の時間変化が秩序パラメータのそれに比して速く、(ii) 流体が非圧縮であり、(iii) 相分離によって生じる各相の密度、粘性が相によらず一定であれば、2.3.1 におけるオセーン・テンサの導出の場合と同様の考察によって、秩序パラメータの時間発展式は以下のように表される [38]。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ &= -\sum_{k'} \int d\mathbf{r}' (\partial_\alpha \phi_k(\mathbf{r})) \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\partial'_\beta \phi_{k'}(\mathbf{r}')) \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_{k'}(\mathbf{r}')} - \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_{k'}(\mathbf{r}')} , \\ &\equiv -\sum_{k'} \int d\mathbf{r}' \Lambda_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_{k'}(\mathbf{r}')} . \end{aligned} \quad (3.37)$$

ただし、 $\Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ はオセーン・テンサ (2.60) である。したがって流動場下での輸送係数 $\Lambda_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は

$$\Lambda_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv (\partial_\alpha \phi_k(\mathbf{r})) \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\partial'_\beta \phi_{k'}(\mathbf{r}')) + L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.38)$$

と表すことができる。

3.3 臨界点近傍での自由エナジの展開式

いま、ハミルトニアン $\hat{H}(3.9)$ で記述される系 S が、転移点 T_c において P 相から Q 相へ相転移するような状況を考える。ここで、系 S は $T > T_c$ で P 相が安定、 $T < T_c$ では Q 相が安定であると仮定する。P 相での平衡状態のセグメント濃度を φ_k^0 とし、 φ_k^0 からのずれを $\delta\varphi_k$ 、そして濃度が $\varphi_k^0 + \delta\varphi_k$ のときの系 S の自由エナジを $\mathcal{F}[\delta\varphi_k]$ で表すとき、 $T > T_c$ では P 相が安定、つまり $\frac{\delta^2 \mathcal{F}}{\delta(\delta\varphi_j)\delta(\delta\varphi_k)}$ が正定値なので、 $\delta\varphi_k$ は 0 へ緩和する傾向にある。ところが、 $T < T_c$ では $\delta\varphi_k$ が緩和せず増大し (特に、二次相転移では $\frac{\delta^2 \mathcal{F}}{\delta(\delta\varphi_j)\delta(\delta\varphi_k)}$ の固有値の少なくとも 1 つが負値になるため P 相は不安定である)、系 S のセグメント濃度が Q 相での平衡状態のそれに一致するように変化するのであろう。このように、相転移現象を特徴付ける平衡状態からのずれに対する系の応答は系の自由エナジに基づいて理解することができる。ここで、冷却度 $T - T_c$ が小さい場合、ずれ $\delta\varphi_k$ も微小であると考えられるので、自由エナジを $\delta\varphi_k$ によって展開することができる。このような自由エナジを $\delta\varphi_k$ の展開式によって表す方法はギンツブルグーランダウ (Ginzburg-Landau) 展開と呼ばれている。

この節では、先ず 3.3.1 で自由エナジの展開式を定式化し、展開式を評価するための近似 (線形平均場近似) を行う。次に 3.3.2 で、高分子溶液系、高分子混合溶液系、そしてブロック共重合体系などに応用して自由エナジの具体的な展開式を導出する。さらに 3.3.3 では、3.1.1 において議論した秩序パラメータの時間発展式に基づいてギンツブルグーランダウ展開の動力学への応用を考える。

3.3.1 ギンツブルグーランダウ展開と線形平均場近似

先ず、系 S のハミルトニアン $\hat{H}_S$ が式 (3.9) で記述され、

$$\hat{H}_S(\Gamma) = \hat{H}_0(\Gamma) + \hat{W}(\Gamma), \quad (3.39)$$

非圧縮条件が課せられていると仮定する。

$$\sum_k \varphi_k = 1 \quad \text{あるいは} \quad \sum_k \delta\varphi_k = 0. \quad (3.40)$$

ここで、 $\hat{H}_0(\Gamma)$ は相互作用の効果を見捨てる、かつ非圧縮条件が課されていない基準状態を表している。さらに、P 相の平衡濃度 $\varphi_k^0(\mathbf{r})$ からのずれ $\delta\varphi_k(\mathbf{r}) = \varphi_k(\mathbf{r}) - \varphi_k^0(\mathbf{r})$ がすでに $\delta\phi_k(\mathbf{r})$ で与えられている場合、

$$\delta\varphi_k(\mathbf{r}) = \delta\phi_k(\mathbf{r}) \quad (3.41)$$

も束縛条件として考慮しなければならない。このとき、式 (3.39) の $\hat{H}_S(\Gamma)$ で表される状態が一様混合状態 (P 相) であるとすれば、式 (3.14), (3.19), (3.20), そして式 (3.21) において、 $\hat{H} \rightarrow \hat{H}_S$, $\hat{W} \rightarrow 0$, $\gamma_k^0 \rightarrow \gamma_k$, $\varphi_k \rightarrow \delta\varphi_k$ と置くことによって系 S の自由エナジを次のように表すことができる。

$$\mathcal{F}_S[\delta\phi_k] = -k_B T \ln \mathcal{Z}_S[\gamma_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} \gamma_k(\mathbf{r}) \delta\phi_k(\mathbf{r}). \quad (3.42)$$

ただし、

$$\delta\phi_k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\mathcal{Z}_S} \frac{\delta \mathcal{Z}_S}{\delta \gamma_k}, \quad (3.43)$$

$$\mathcal{Z}_S[\gamma_k] = \frac{1}{\prod_k M_k!} \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\hat{H}_S(\Gamma) + \sum_k \int d\mathbf{r} \gamma_k \delta\varphi_k \right) \right]. \quad (3.44)$$

ここで非圧縮条件は、系 S のハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}_S$ (3.39) を用いたボルツマン (Boltzmann) 因子によって平均を行う際に考慮するので、式 (3.42) ではあらわに現れないことに注意。

γ_k は濃度 φ_k に対し P 相の平衡濃度 φ_k^0 から $\delta\phi_k$ だけのずれを引き起こす外場であると見なせる。いま、 γ_k が小さいとして式 (3.42) の $\ln Z_S[\gamma_k]$ を γ_k について展開すると、

$$\begin{aligned} \ln Z_S[\gamma_k] &\approx \ln Z_S[0] + \gamma_k \partial_k (\ln Z_S) + \cdots \\ &+ \sum_{m_1 + \cdots + m_K = n} \frac{\gamma_1^{m_1} \cdots \gamma_K^{m_K}}{m_1! \cdots m_K!} \partial_1^{m_1} \cdots \partial_K^{m_K} \ln \left\langle \exp \left(-\beta \sum_l \int d\mathbf{r} \gamma_l \delta\hat{\varphi}_l \right) \right\rangle \Big|_{\gamma_k=0} + \cdots, \end{aligned} \quad (3.45)$$

($\partial_k \equiv \frac{\partial}{\partial \gamma_k}$). 式 (3.45) 中の記号 $\langle * \rangle$ は

$$\langle * \rangle \equiv \frac{\int * \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}_S) d\Gamma}{\int \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}_S) d\Gamma} \quad (3.46)$$

で定義され、展開係数

$$\partial_1^{m_1} \cdots \partial_K^{m_K} \ln \left\langle \exp \left(-\beta \sum_l \int d\mathbf{r} \gamma_l \delta\hat{\varphi}_l \right) \right\rangle \Big|_{\gamma_k=0} \equiv \ll \delta\hat{\varphi}_1^{m_1} \cdots \delta\hat{\varphi}_K^{m_K} \gg \quad (3.47)$$

はキュムラント (cumulant) と呼ばれている。展開式 (3.45) の 1 次の項は、

$$\ll \delta\hat{\varphi}_k \gg = -\beta \langle \delta\hat{\varphi}_k \rangle = 0 \quad (3.48)$$

である。ここで、最後の関係は $\delta\hat{\varphi}_k$ が平衡状態のまわりの揺らぎを表しているので、平均すれば 0 になるため得られる。また、2 次の項は、

$$\ll \delta\hat{\varphi}_j \delta\hat{\varphi}_k \gg = \beta^2 (\langle \delta\hat{\varphi}_j \delta\hat{\varphi}_k \rangle - \langle \delta\hat{\varphi}_j \rangle \langle \delta\hat{\varphi}_k \rangle) = \beta^2 \langle \delta\hat{\varphi}_j \delta\hat{\varphi}_k \rangle, \quad (3.49)$$

3 次以上の高次の項も同様に計算できるがここでは省略する。式 (3.45), (3.48), そして式 (3.49) より、系 S の自由エナジ (3.42) は 2 次までの展開で次のように表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\delta\phi_k] &\approx -k_B T \ln Z_S[0] - \frac{\beta}{2} \sum_{j,k} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \delta\hat{\varphi}_j(\mathbf{r}) \delta\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}') \rangle \gamma_j(\mathbf{r}) \gamma_k(\mathbf{r}') - \sum_k \int d\mathbf{r} \gamma_k(\mathbf{r}) \delta\phi_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.50)$$

また、式 (3.43), (3.45) より、外場 γ_k に対する系の線形応答の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} \delta\phi_j(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_S} \frac{\delta Z_S}{\delta \gamma_j}, \\ &= -\beta \sum_k \int d\mathbf{r}' \langle \delta\hat{\varphi}_j(\mathbf{r}) \delta\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}') \rangle \gamma_k(\mathbf{r}'), \\ &\equiv -\beta \sum_k \int d\mathbf{r}' S_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \gamma_k(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (3.51)$$

ここで、 S は散乱関数の行列を意味し、さらに、

$$\sum_k \int d\mathbf{r}' (S^{-1})_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') S_{kl}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \delta_{jl} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \quad (3.52)$$

で定義される S^{-1} (散乱関数 S の逆行列) を用いれば式 (3.51) は

$$\gamma_j(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta} \sum_k \int d\mathbf{r}' (S^{-1})_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\phi_k(\mathbf{r}') \quad (3.53)$$

となるので、式 (3.50) に代入すると

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\delta\phi_k] &= \mathcal{F}_S[0] + \frac{1}{2\beta} \sum_{j,k} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (S^{-1})_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\phi_j(\mathbf{r}) \delta\phi_k(\mathbf{r}') , \\ &= \mathcal{F}_S[0] + \frac{1}{2\beta} \sum_{j,k} \int d\mathbf{q} (S^{-1})_{jk}(\mathbf{q}) \delta\phi_j(-\mathbf{q}) \delta\phi_k(\mathbf{q}) . \end{aligned} \quad (3.54)$$

第2式はフーリエ変換を用いて、波数空間で表現したものである。

いままでは、自由エナジを系 S の一様状態のまわりで展開し、一様状態からのずれで表してきた。したがって問題は、散乱関数 S を決定することに帰着されるが、 S を求めるとき、相互作用や非圧縮性の条件を全て取り入れた状態での平均を行う必要があり、一般に計算することがむずかしい。そこで今度は、散乱関数の計算が比較的簡単に行うことのできる基準状態を考え、その基準状態のまわりで展開を行い、両者を比較することで系 S における散乱関数を近似的に評価することを試みる。

まず、系 S の自由エナジ $\mathcal{F}_S[\delta\phi_k]$ は式 (3.24), (3.25), (3.26) と同様の関係式で表される。

$$\mathcal{F}_S[\delta\phi_k] = -k_B T \ln \mathcal{Z}_0[V_k] + \mathcal{W}[\delta\phi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \delta\phi_k(\mathbf{r}) . \quad (3.55)$$

ただし、

$$V_k(\mathbf{r}) = \frac{\delta\mathcal{W}}{\delta(\delta\phi_k)} + \gamma_k + \lambda , \quad (3.56)$$

$$\delta\phi_k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \frac{\delta\mathcal{Z}_0}{\delta V_k} , \quad (3.57)$$

$$\mathcal{Z}_0[V_k] = \frac{1}{\prod_k M_k!} \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) + \sum_k \int d\mathbf{r} V_k \delta\hat{\phi}_k \right) \right] , \quad (3.58)$$

$$\sum_k \delta\phi_k = 0 . \quad (3.59)$$

λ は非圧縮性の条件を満たすように系にはたらく外場であると見なせる。式 (3.55) を V_k で展開することは式 (3.42) に対する γ の場合と同様なので、最終的に自由エナジは式 (3.54) と比較して

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\delta\phi_k] &= -k_B T \ln \mathcal{Z}_0[0] + \mathcal{W}[\delta\phi_k] + \frac{1}{2\beta} \sum_{j,k} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (S_0^{-1})_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\phi_j(\mathbf{r}) \delta\phi_k(\mathbf{r}') , \\ &= \mathcal{F}_0[0] + \mathcal{W}[\delta\phi_k] + \frac{1}{2\beta} \sum_{j,k} \int d\mathbf{q} (S_0^{-1})_{jk}(\mathbf{q}) \delta\phi_j(-\mathbf{q}) \delta\phi_k(\mathbf{q}) . \end{aligned} \quad (3.60)$$

外場 V_k に対する系の線形応答の関係式も式 (3.51) と同様に

$$\begin{aligned} \delta\phi_j(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \frac{\delta\mathcal{Z}_0}{\delta V_j} , \\ &= -\beta \sum_k \int d\mathbf{r}' \langle \delta\hat{\phi}_j(\mathbf{r}) \delta\hat{\phi}_k(\mathbf{r}') \rangle_0 V_k(\mathbf{r}') , \\ &\equiv -\beta \sum_k \int d\mathbf{r}' (S_0)_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V_k(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.61)$$

で与えられる。ただし、 S_0 は基準状態の散乱関数を、 $\langle * \rangle_0$ は

$$\langle * \rangle_0 \equiv \frac{\int * \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}_0) d\Gamma}{\int \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}_0) d\Gamma} \quad (3.62)$$

を意味している。したがって式 (3.51), (3.56), さらに式 (3.61) から次の関係式が得られる。

$$\delta\phi_j(\mathbf{r}) = -\beta \sum_k \int d\mathbf{r}' S_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \gamma_k(\mathbf{r}') = -\beta \sum_k \int d\mathbf{r}' (S_0)_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left(\frac{\delta\mathcal{W}}{\delta(\delta\phi_k)} + \gamma_k + \lambda \right) \quad (3.63)$$

ここで、式 (3.63) をフーリエ変換すれば、波数空間で

$$\delta\phi_j(\mathbf{q}) = -\beta \sum_k S_{jk}(\mathbf{q}) \gamma_k(\mathbf{q}) = -\beta \sum_k (S_0)_{jk}(\mathbf{q}) \left(\frac{\delta\mathcal{W}}{\delta(\delta\phi_k)} + \gamma_k + \lambda \right) \quad (3.64)$$

のように表される。式 (3.63)(または式 (3.64)) と系 S に対する非圧縮性の条件 (3.40) を用いることによって S_{jk} を $(S_0)_{jk}$ と線形化した平均場 $\frac{\delta\mathcal{W}}{\delta(\delta\phi_k)}$ で近似的に評価することができる。この近似は、系 S における平衡状態への緩和率 S_{jk} を基準状態への緩和率 $(S_0)_{jk}$ で表すことを試みるものである。一般に S_{jk} と $(S_0)_{jk}$ は異なるので、平衡状態における外場 γ_k に対する応答 $\delta\phi_k$ と基準状態における応答とが線形の範囲で等しくなるためには、基準状態では外場 γ_k に加えて相互作用や束縛条件から得られる平均場がはたらかなければならぬということを意味している (図 3-5 参照)。このような線形平均場による近似方法は慣習として乱雑位相近似 (Random Phase Approximation, RPA) と呼ばれている。

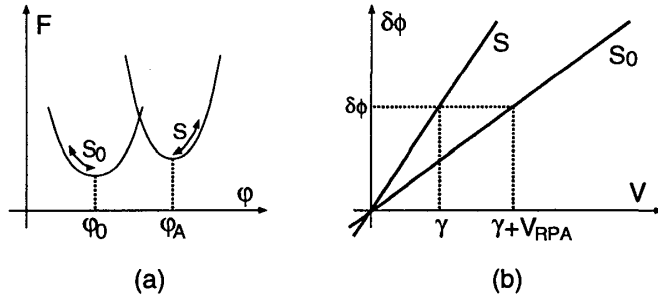


図 3-5 : (a) 平衡状態と基準状態の近傍の概念図。 (b) 線形平均場近似の模式図。

3.3.2 高分子系への適用例

ここでは、3.3.1で定式化した平衡状態と基準状態の関係 (3.64) を用いて高分子濃厚系における自由エナジの展開式を求め、相転移の特徴を調べる。簡単のために成分数 K を 2 (A 成分と B 成分) とする。また、基準状態を A と B の相互作用および非圧縮条件のない一様でランダムなガウス鎖の配位の状態であると仮定する。(このとき、相互作用と非圧縮条件の効果は平均場に現れる。) 相互作用項 $\mathcal{W}[\delta\phi_k]$ は、溶媒と高分子の相互作用 (2.38) の場合と同様に

$$\mathcal{W}[\delta\phi_k] = - \int d\mathbf{r} \left(\frac{1}{2} \epsilon_{AA} \delta\phi_A^2 + \epsilon_{AB} \delta\phi_A \delta\phi_B + \frac{1}{2} \epsilon_{BB} \delta\phi_B^2 \right) \quad (3.65)$$

で与えられるものとする。ただし、 ϵ_{AA} , ϵ_{AB} , ϵ_{BB} は体積の次元を持った A-A, A-B, B-B 相互作用エナジを表している ($k_B T$ の効果も含まれている)。系 S の平衡状態では、非圧縮性条件 $\delta\hat{\phi}_A + \delta\hat{\phi}_B = 0$ のため、式 (3.51) より、

$$S_{AA} = S_{BB} = -S_{AB} = -S_{BA} \equiv S_S(q) \quad (3.66)$$

が成り立っている。ここで $\delta\phi_A = -\delta\phi_B \equiv \delta\phi$ と置けば、平衡状態と基準状態の関係 (3.64) より、

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\beta}\delta\phi_A &= -\frac{1}{\beta}\delta\phi = S_S(\mathbf{q})(\gamma_A - \gamma_B), \\ &= (S_0)_{AA}(\mathbf{q})[\gamma_A - (\epsilon_{AA} - \epsilon_{AB})\delta\phi + \lambda] + (S_0)_{AB}(\mathbf{q})[\gamma_B - (-\epsilon_{AB} + \epsilon_{BB})(-\delta\phi) + \lambda], \\ -\frac{1}{\beta}\delta\phi_B &= \frac{1}{\beta}\delta\phi = S_S(\mathbf{q})(\gamma_B - \gamma_A), \\ &= (S_0)_{BA}(\mathbf{q})[\gamma_A - (\epsilon_{AA} - \epsilon_{AB})\delta\phi + \lambda] + (S_0)_{BB}(\mathbf{q})[\gamma_B - (-\epsilon_{AB} + \epsilon_{BB})(-\delta\phi) + \lambda] \end{aligned} \quad (3.67)$$

が得られる。したがって、平衡状態での外場 $\gamma_A - \gamma_B$ に対する応答 $\delta\phi$ は次のように表される。

$$\delta\phi = -\beta S_S(\mathbf{q})(\gamma_A - \gamma_B) = -\beta \frac{1}{\tilde{S}_0^{-1}(\mathbf{q}) - 2\chi} (\gamma_A - \gamma_B). \quad (3.68)$$

ただし、 $\chi \equiv \beta \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB})$ であり、 $\tilde{S}_0^{-1}(\mathbf{q})$ は

$$\tilde{S}_0^{-1}(\mathbf{q}) \equiv \frac{(S_0)_{AA} + (S_0)_{AB} + (S_0)_{BA} + (S_0)_{BB}}{(S_0)_{AA}(S_0)_{BB} - (S_0)_{AB}(S_0)_{BA}} \quad (3.69)$$

で定義されている。したがって問題は、一様でかつランダムだと仮定した基準状態での散乱関数 $(S_0)_{jk}$ を計算することに帰着される。以下では具体的な高分子濃厚系における $(S_0)_{jk}$ の計算および自由エナジの展開式を求め、各系で観られる相転移の特徴について議論する。

高分子混合系

高分子混合系では、成分 A と B が異種の高分子を指していると考えればよい。いま、各成分の高分子がそれぞれ M_A, M_B 本あり、1 本あたりのセグメント数をそれぞれ N_A, N_B とし、基準状態が一様でランダムに加えて、それぞれの高分子鎖がガウス鎖の統計分布にしたがう状態であると仮定する。このとき、系の体積を V とすれば

$$\bar{\varphi}_A = \langle \hat{\varphi}_A \rangle_0 = \frac{M_A N_A}{V}, \quad \bar{\varphi}_B = \langle \hat{\varphi}_B \rangle_0 = \frac{M_B N_B}{V} \quad (3.70)$$

が得られる。また、成分 A と B のセグメントは必ず異なる高分子鎖に属しており、したがって A と B のセグメントどうしには相関がないので、

$$(S_0)_{AB} = (S_0)_{BA} = \langle \delta\hat{\varphi}_A(\mathbf{r})\delta\hat{\varphi}_B(\mathbf{r}') \rangle_0 = \langle \delta\hat{\varphi}_A(\mathbf{r}) \rangle_0 \langle \delta\hat{\varphi}_B(\mathbf{r}') \rangle_0 = 0 \quad (3.71)$$

が成り立つ。さらに各高分子はガウス鎖の統計にしたがっているため、 X を A または B として

$$\begin{aligned} (S_0)_{XX} &= \langle \delta\hat{\varphi}_X(\mathbf{r})\delta\hat{\varphi}_X(\mathbf{r}') \rangle_0 = \langle (\hat{\varphi}_X(\mathbf{r}) - \bar{\varphi}_X)(\hat{\varphi}_X(\mathbf{r}') - \bar{\varphi}_X) \rangle_0, \\ &= \sum_{m,n} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m^{(X)})\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_n^{(X)}) \rangle_0 - \bar{\varphi}_X^2, \\ [\mathbf{x} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'] &= \frac{1}{V} \sum_{m,n} \langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}_m^{(X)} + \mathbf{R}_n^{(X)}) \rangle_0 - \bar{\varphi}_X^2, \\ &= \bar{\varphi}_X(g_X(\mathbf{x}) - \bar{\varphi}_X) \end{aligned} \quad (3.72)$$

と表される。ここで、 $g_X(\mathbf{x})$ はセグメント密度の対相関関数であり、次のように定義される。

$$g_X(\mathbf{x}) \equiv \frac{1}{M_X N_X} \sum_{m,n} \left\langle \delta(\mathbf{x} - (\mathbf{R}_m^{(X)} - \mathbf{R}_n^{(X)})) \right\rangle_0. \quad (3.73)$$

$g_X(\mathbf{x})$ は、波数空間では平均を行う際、理想鎖の性質 (2.26) に着目して次のように表される [39].

$$\begin{aligned} g_X(\mathbf{q}) &\equiv \int d\mathbf{x} g_X(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} = \frac{1}{N_X} \sum_{m,n} \left\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m^{(X)} - \mathbf{R}_n^{(X)})] \right\rangle_0, \\ &= \frac{1}{N_X} \sum_{m,n} \exp\left(-\frac{|\mathbf{q}|^2 b^2}{6} |n - m|\right), \\ &\rightarrow N_X h(|\mathbf{q}|^2 R_{Xg}^2). \end{aligned} \quad (3.74)$$

ここで m, n についての和は 1 本の高分子鎖について行う. 式 (2.28) より $R_{Xg}^2 = \frac{N_X b^2}{6}$ で, $h(x)$ は,

$$h(x) \equiv \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) \approx \begin{cases} \frac{2}{x}, & (x \gg 1), \\ 1 - \frac{x}{3}, & (x \ll 1) \end{cases} \quad (3.75)$$

を表している. $\mathbf{q} \neq 0$ では $(S_0)_{XX}(\mathbf{q}) = \bar{\varphi}_X g_X(\mathbf{q})$ なので, 式 (3.68), (3.69), (3.71), (3.74) より

$$\begin{aligned} S_S^{-1}(\mathbf{q}) = \tilde{S}_0^{-1}(\mathbf{q}) - 2\chi &= \frac{1}{(S_0)_{AA}(\mathbf{q})} + \frac{1}{(S_0)_{BB}(\mathbf{q})} - 2\chi, \\ &= \frac{1}{\bar{\varphi}_A g_A(\mathbf{q})} + \frac{1}{\bar{\varphi}_B g_B(\mathbf{q})} - 2\chi, \\ &\approx \frac{1}{N_A \bar{\varphi}_A} + \frac{1}{N_B \bar{\varphi}_B} - 2\chi + \frac{b^2 \bar{\varphi}_0}{18 \bar{\varphi}_A \bar{\varphi}_B} |\mathbf{q}|^2. \end{aligned} \quad (3.76)$$

最後の関係式では $\bar{\varphi}_A + \bar{\varphi}_B = \bar{\varphi}_0$ (一定) を用いた. したがって, 式 (3.54), (3.76) より, 高分子混合体の自由エナジの展開式は次のように表される.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\delta\varphi] &= \mathcal{F}_S[0] + \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{q} \left(\frac{1}{N_A \bar{\varphi}_A} + \frac{1}{N_B \bar{\varphi}_B} - 2\chi + \frac{b^2 \bar{\varphi}_0}{18 \bar{\varphi}_A \bar{\varphi}_B} |\mathbf{q}|^2 \right) |\delta\varphi(\mathbf{q})|^2, \\ &= \mathcal{F}_S[0] + k_B T \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{N_A \bar{\varphi}_A} + \frac{1}{N_B \bar{\varphi}_B} - 2\chi \right) \delta\varphi^2(\mathbf{r}) + \frac{b^2 \bar{\varphi}_0}{36 \bar{\varphi}_A \bar{\varphi}_B} |\nabla \delta\varphi(\mathbf{r})|^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.77)$$

ここで, 系 S において独立な揺らぎの自由度が各波数に対して 1 であることに注意. 以上の計算に基づいて, 高分子混合体の相分離の性質をいくつかの注意点とともに議論する. (ただし, 今後 $\bar{\varphi}_0 = 1$ とおく.)

(i) 相分離のドメイン・サイズについて

例として $N_A = N_B = N$, $\bar{\varphi}_A = \bar{\varphi}_B = 0.5$ の場合, $S_S^{-1}(\mathbf{q})$ (3.76) の第 2 式の概形は図 3-6 のようになる. $S_S^{-1}(\mathbf{q}) < 0$ となるような $|\mathbf{q}|$ が存在するとき, 系は相分離を起こすが, これは $\chi N > 2.0$ の場合に起こることが分かる. したがって, $\chi N = 2.0$ が転移点に対応し, $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ で $S_S^{-1}(\mathbf{q}) = 0$ となるので, 相分離で観られる構造の特徴的なサイズが系のサイズ程度に達するまで相分離は進行する (マクロ相分離).

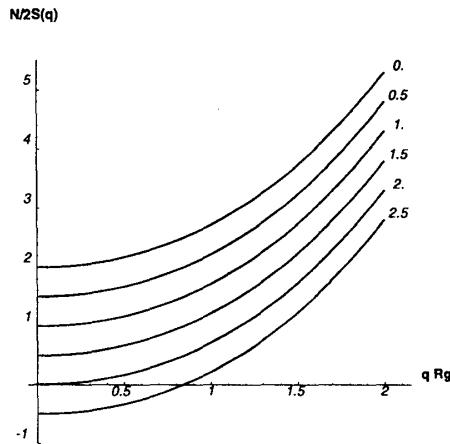


図 3-6: $S_S^{-1}(q)$ (式 (3.76) の第 2 式) の概形.
 $N_A = N_B = N$, $\bar{\varphi}_A = \bar{\varphi}_B = 0.5$ の場合.

(ii) 相溶性について

式 (3.76) の第 3 式より, 高分子が相溶して系が一様な相になるには $S_S^{-1}(q) > 0$, つまり,

$$\chi < \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N_A \bar{\varphi}_A} + \frac{1}{N_B \bar{\varphi}_B} \right) \sim O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (3.78)$$

が成り立たなければならない. したがって $\chi = \frac{\Delta\epsilon}{k_B T}$ とから, 相互作用エナジ $\Delta\epsilon$ と熱揺らぎの程度を表す $k_B T$ との比を $\frac{1}{N}$ 程度の大きさにしなければ系は一様な相にならないということであるが, この条件を満たす高分子系は少ないと言われている. また式 (3.78) で $N_B = 1$ とすれば, この式は 1 成分高分子濃厚溶液系における相溶性の条件を示しており, $\chi < O(1)$ であれば相溶することになるので, 比較的容易に相溶させることができる.

(iii) フローリー-ハギンス (Flory-Huggins) 理論との関連

式 (3.54), (3.66) および式 (3.77) より,

$$\left. \frac{\delta^2 \mathcal{F}_S}{\delta \varphi_A^2} \right|_{\varphi_A = \bar{\varphi}_A} = \left. \frac{\delta^2 \mathcal{F}_S}{\delta (\delta \varphi)^2} \right|_{\delta \varphi = 0} = k_B T \left(\frac{1}{N_A \bar{\varphi}_A} + \frac{1}{N_B \bar{\varphi}_B} - 2\chi \right) \quad (3.79)$$

であるが, ここで $\bar{\varphi}_A$ を $\varphi_A(\mathbf{r})$ と考えることによって, 式 (3.79) を境界条件 $\mathcal{F}_S[\varphi_A(\mathbf{r}) = 0] = \mathcal{F}_S[\varphi_A(\mathbf{r}) = 1] = 0$ のもとで積分すると次のような形式の自由エナジが得られる.

$$\mathcal{F}_S[\varphi_A] = k_B T \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{N_A} \varphi_A(\mathbf{r}) \ln \varphi_A(\mathbf{r}) + \frac{1}{N_B} (1 - \varphi_A(\mathbf{r})) \ln (1 - \varphi_A(\mathbf{r})) + \chi \varphi_A(\mathbf{r}) (1 - \varphi_A(\mathbf{r})) \right]. \quad (3.80)$$

この式はフローリー-ハギンスの自由エナジと呼ばれ, 同じ粗視化レベルの議論として格子モデルを用いた場合の数を計算することからも導出することができる [40] (具体的な計算は [DO]pp.24-27, [Ku]p.400 参照). ここで, 式 (3.77) を式 (3.80) で置き換えることによって

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\varphi_A] &= k_B T \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{N_A} \varphi_A \ln \varphi_A + \frac{1}{N_B} (1 - \varphi_A) \ln (1 - \varphi_A) + \chi \varphi_A (1 - \varphi_A) + \frac{b^2}{36 \varphi_A (1 - \varphi_A)} |\nabla \varphi_A|^2 \right] \end{aligned} \quad (3.81)$$

が得られ, この式 (3.81) はフローリー-ハギンスード・ジャンの自由エナジと呼ばれている.

ブロック共重合体

1.2.1で紹介したように、ブロック共重合体は二種類以上の高分子を結合した高分子である。簡単のために、ここでは成分 A と B の高分子がー列に結合した A-B ブロック共重合体を考える (図 3-7 参照)。

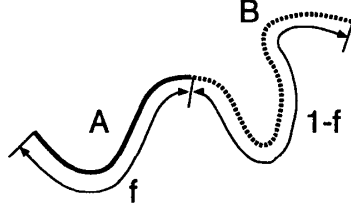


図 3-7: A-B 型ブロック共重合体の模式図。

A の部分の割合を f とすれば、各成分のセグメント数 N_A, N_B は f と N を用いて

$$N_A + N_B = N, \quad N_A = fN, \quad N_B = (1-f)N \quad (3.82)$$

で表される。基準状態を上述の高分子混合体の場合と同じく一様かつランダムで、それぞれのブロック共重合体がガウス鎖の統計分布にしたがう状態であると仮定する。このとき、やはり式 (3.70) が成り立ち、散乱関数 $(S_0)_{XX} (X = A, B)$ は式 (3.72) および式 (3.74) と同様の計算を行うことで次のように表される。

$$\begin{aligned} (S_0)_{AA} &= \frac{1}{N} \int_0^{N_A} dn \int_0^{N_A} dm \exp\left(-\frac{|q|^2 b^2}{6} |n-m|\right) = N f^2 h(fw), \\ (S_0)_{BB} &= \frac{1}{N} \int_{N_A}^N dn \int_{N_A}^N dm \exp\left(-\frac{|q|^2 b^2}{6} |n-m|\right) = N (1-f)^2 h((1-f)w). \end{aligned} \quad (3.83)$$

ここで $w \equiv |q|^2 R_g^2$ であり、 $h(x)$ は式 (3.75) で定義されている。ブロック共重合体における $(S_0)_{AB}$ は、高分子混合体の場合と異なり、一つの高分子の中に異種の成分が共存しているので、0 でない。実際、

$$\begin{aligned} (S_0)_{AB} = (S_0)_{BA} &= \frac{1}{N} \int_0^{N_A} dn \int_{N_A}^N dm \exp\left(-\frac{|q|^2 b^2}{6} |n-m|\right), \\ &= \frac{N}{2} [h(w) - (1-f)^2 h((1-f)w) - f^2 h(fw)] \end{aligned} \quad (3.84)$$

である。したがって、ブロック共重合体の $S_S^{-1}(q)$ は式 (3.68), (3.69), (3.83), そして式 (3.84) を用いて

$$\begin{aligned} S_S^{-1}(q) &= \tilde{S}_0^{-1}(q) - 2\chi, \\ &= \frac{1}{N} \frac{h(w)}{f^2(1-f)^2 h(fw) h((1-f)w) + \frac{1}{4} [h(w) - (1-f)^2 h((1-f)w) - f^2 h(fw)]^2} - 2\chi, \\ &\equiv \frac{1}{N} F(w) - 2\chi \end{aligned} \quad (3.85)$$

と表される。図 3-8 は式 (3.85) の $f = 0.5$ の場合をプロットしたものである。ここで、式 (3.75) を用いて $F(w)$ を漸近的に評価すると、

$$F(w) = \begin{cases} \frac{w}{2f(1-f)}, & (w \gg 1), \\ \frac{3}{2f^2(1-f)^2} \frac{1}{w}, & (w \ll 1) \end{cases} \quad (3.86)$$

となるので、この 2 つの極限を内挿する形で (定性的に) $S_S^{-1}(q)$ (3.85) は次のように評価することができる [Ohta and Kawasaki 86].

$$S_S^{-1}(q) \approx \frac{3}{2N f^2 (1-f)^2} \frac{1}{w} + \frac{1}{2N f (1-f)} w - 2\chi,$$

$$= \frac{9}{N^2 b^2} \frac{1}{f^2(1-f)^2} \frac{1}{|q|^2} + \frac{b^2}{12} \frac{1}{f(1-f)} |q|^2 - 2\chi. \quad (3.87)$$

したがって、式 (3.54), (3.87) より、ブロック共重合体の自由エナジの展開式は

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\delta\phi] &= \mathcal{F}_S[0] + \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{q} \left(\frac{9}{N^2 b^2} \frac{1}{f^2(1-f)^2} \frac{1}{|q|^2} + \frac{b^2}{12} \frac{1}{f(1-f)} |q|^2 - 2\chi \right) |\delta\phi(\mathbf{q})|^2, \\ &= \mathcal{F}_S[0] + k_B T \int d\mathbf{r} \left(-\chi \delta\phi^2(\mathbf{r}) + \frac{b^2}{24} \frac{1}{f(1-f)} |\nabla \delta\phi(\mathbf{r})|^2 \right) \\ &\quad + \frac{9k_B T}{2N^2 b^2} \frac{1}{f^2(1-f)^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta\phi(\mathbf{r}) \delta\phi(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.88)$$

と表すことができる。ここで、 $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ はグリーン (Green) 関数で、 $\nabla^2 G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ を満たしている。式 (3.88) 中の長距離相互作用項は、ブロック共重合体が一本の高分子鎖の中に各成分を一定の割合で含んでいるために、高分子よりも大きな領域では各成分のセグメント数が一定となることから、長波長の濃度揺らぎが抑えられている効果を表したものであると理解できる。

以上の計算に基づいて、ブロック共重合体系の相転移の性質をいくつかの注意点とともに議論する。

(i) 相分離のドメイン・サイズについて

例えば $f = 0.5$, $N_A = N_B = \frac{1}{2}N$ の場合の $S_S^{-1}(\mathbf{q})$ (3.85) を表した図 3-8 より、 $\chi N \gtrsim 10$ のとき $S_S^{-1}(\mathbf{q}) < 0$ となる $|\mathbf{q}|$ が存在し、系は相分離を起こす。したがって、 $\chi N \approx 10$ が転移点に対応し、 $\mathbf{q} = \mathbf{q}_c \neq 0$ のとき $S_S^{-1}(|\mathbf{q}| = |\mathbf{q}_c|) = 0$ となるので、ブロック共重合体系の相分離で観られる構造の特徴的なサイズに上限 ($\lesssim \frac{1}{|\mathbf{q}_c|}$) が存在することが分かる (マイクロ相分離)。

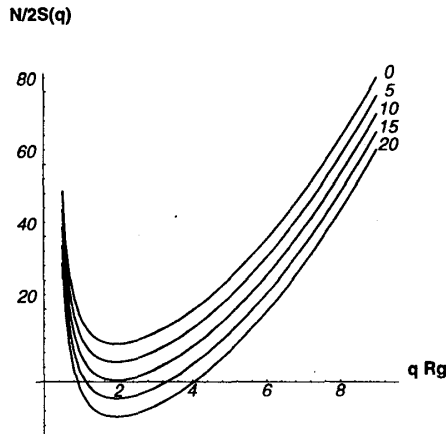


図 3-8: $S_S^{-1}(\mathbf{q})$ (式 (3.85)) の概形。
 $f = 0.5$, $N_A = N_B = \frac{1}{2}N$ の場合。

(ii) 相溶性について

式 (3.85) より、ブロック共重合体の各成分が均一に存在するためには $S_S^{-1}(\mathbf{q}) > 0$, つまり、

$$\chi < \frac{1}{2N} F(w) \sim O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (3.89)$$

が成り立たなければならない。したがって高分子混合体の場合と同様、相互作用エナジ $\Delta\epsilon$ と熱揺らぎの程度を表す $k_B T$ との比を $\frac{1}{N}$ 程度の大きさにしなければ均一な相にならない。

(iii) 平均場理論によるブロック共重合体の相図の作成 [Leibler 80]

式 (3.54) は自由エナジを秩序パラメータ $\delta\phi$ の 2 次まで展開した式であるが, 2 次の展開式は秩序パラメータの大きさ $|\delta\phi|^2$ にのみ依存し, 秩序相の空間構造を特徴付ける $\mathbf{q}$ の方向には依存せず, 自由エナジに関して全ての構造が同じ大きさを与える. そこで, (a) 秩序相の構造を区別するために自由エナジを高次 (4 次) の展開まで行い, (b) 転移点 $(\chi N)_c$ 近傍では式 (3.85) と図 3-7 より $\mathbf{q} = \mathbf{q}_c$ において $S(\mathbf{q})$ が非常に大きくなるので, $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q}_c|$ の寄与のみを考える (濃度揺らぎを無視する) と, 並進対称性を考慮して自由エナジの 4 次までの展開式は一般に次のような形式で書くことができる.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\delta\phi] = & \mathcal{F}_S[0] + \frac{1}{2\beta} \frac{(\chi N)_c - (\chi N)}{N} \sum_{\mathbf{q}}' |\delta\phi(\mathbf{q})|^2 \\ & + \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3}' \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \Gamma_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \delta\phi(\mathbf{q}_1) \delta\phi(\mathbf{q}_2) \delta\phi(\mathbf{q}_3) \\ & + \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}' \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4) \Gamma_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) \delta\phi(\mathbf{q}_1) \delta\phi(\mathbf{q}_2) \delta\phi(\mathbf{q}_3) \delta\phi(\mathbf{q}_4) . \end{aligned} \quad (3.90)$$

Γ_3, Γ_4 は線形平均場近似を 4 次まで拡張して用いることによって計算することができる. また, $\sum'$ は秩序相の構造を決定する逆格子ベクタの組 $\{\mathbf{Q}_k\}_S$ から選んだ $\mathbf{q}$ の和である. (S は構造の組を表す. ただし, $|\mathbf{Q}_k| = |\mathbf{q}_c|$ を満たす.) 組 $\{\mathbf{Q}_k\}_S$ は, $\Gamma_3 \neq 0$ のときは $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = 0$ という条件, Γ_3 が 0 か非常に小さいときには $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4 = 0$ という条件を満たすように決定される. 実際, $\Gamma_3 \neq 0$ のときは六角相 (HEX), 体心立方相 (BCC) などが, Γ_3 が無視できるときはラメラ相 (LAM) などが条件に合致する. ここで, 構造 S における $\delta\phi(\mathbf{Q}_{k,S})$ を

$$\delta\phi(\mathbf{Q}_{k,S}) = \frac{1}{\sqrt{n_S}} \psi_S e^{i\theta_{k,S}} \quad (3.91)$$

と表せば (n_S は構造 S を表すのに必要十分な逆格子ベクタの数), 式 (3.90) に代入することによって

$$\mathcal{F}_S[\psi_S, \theta_S] = \mathcal{F}_S[0] + \frac{1}{2\beta} \frac{(\chi N)_c - (\chi N)}{N} \psi_S^2 + \alpha_S(\theta_{k,S}, \Gamma_3) \psi_S^3 + \beta_S(\theta_{k,S}, \Gamma_4) \psi_S^4 \quad (3.92)$$

という形式で表される. よって, 対称性の条件に合致した相のうちどの相が実際に出現するかは, f と χN を固定して, 式 (3.92) より各構造に対して $\mathcal{F}_S[\psi_S, \theta_S]$ を最小にする秩序パラメータ $(\bar{\psi}_S, \bar{\theta}_{k,S})$ を求め, 各相の自由エナジの最小値を比較することによって知ることができる.

以上の手続きにしたがえば, 4 次までの線形平均場近似によるブロック共重合体の相分離の予想は表 3-1 のようにまとめられ, 相図は図 3-9 のように表される (DIS は無秩序一様相).

表 3-1：平均場理論によるブロック共重合体相分離の予想.

$f \neq 0.5$	DIS	$(\chi N)_t \rightarrow$ 1 次転移	$< (\chi N)_c <$ BCC	$(\chi N)_1 \rightarrow$ 1 次転移	$< (\chi N)_3$ HEX	$\rightarrow$ 1 次転移	LAM
$f = 0.5$	DIS		$(\chi N)_c \rightarrow$ 2 次転移				LAM

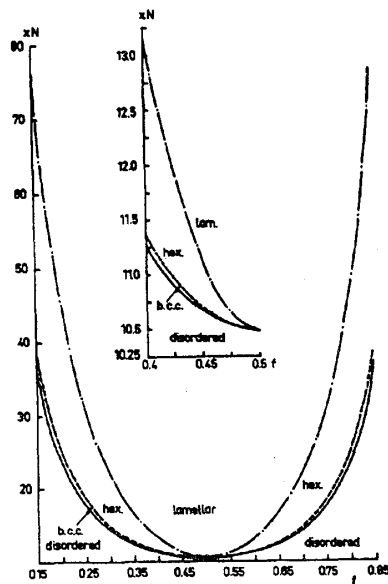


図 3-9：平均場理論によるブロック共重合体系における相分離の相図.

Reprinted with permission from [Leibler 80].
Copyright 1980 American Chemical Society.

(iv) ブロック共重合体の相分離に対する濃度揺らぎの効果 [Fredrickson and Helfrand 87]

転移点 $(\chi N)_c$ 近傍では濃度揺らぎの効果を無視することができない。そこで、濃度揺らぎの効果をハートリー(Hartree)近似によって繰り込むと [Brazovskii 75], (iii) で得られた平均場による結果が以下のように修正される。

(a) 平均場によれば、 $f = 0.5$ では DIS から LAM への転移は 2 次であったが、濃度揺らぎのために 1 次転移になり、このときの (χN) は $(\chi N)_c$ よりも大きい $((\chi N) - (\chi N)_c \sim N^{\frac{1}{3}})$ 。

(b) DIS 相から直接 LAM, HEX 相へ (1 次) 転移する f の領域が存在する (図 3-10 参照)。

これらの結果は実験と一致しており、濃度揺らぎの効果が重要であることが分かる。

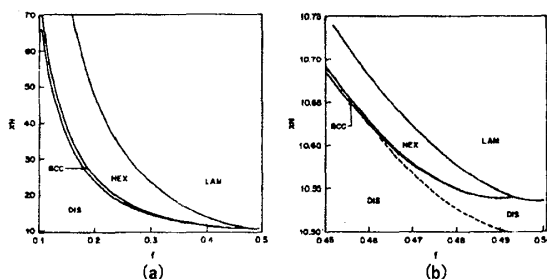


図 3-10：(a) 平均場理論から得られる相図。
(b) 濃度揺らぎの効果を取り入れた場合の相図。
[Fredrickson and Helfrand 87]

(v) ラメラ相の周期と重合度の関係 [Ohta and Kawasaki 86, 90]

いま, 系がミクロ相分離し, ラメラ相をなしている状況を考える. ここで体積が L^3 の系に対し, x 方向に周期 H のラメラ構造ができているとき, 自由エナジ $\mathcal{F}_S[\delta\phi]$ (3.88) のうち H に依存する部分は,

$$\mathcal{F}_S[\delta\phi] = \frac{C}{2} \int d\mathbf{r} |\nabla \delta\phi(\mathbf{r})|^2 + \frac{D}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\phi(\mathbf{r}) \delta\phi(\mathbf{r}') , \quad (3.93)$$

$$C \equiv \frac{k_B T b^2}{12} \frac{1}{f(1-f)} , \quad D \equiv \frac{9k_B T}{N^2 b^2} \frac{1}{f^2(1-f)^2} \quad (3.94)$$

である. 式 (3.93) 第 1 項は $\delta\phi$ が空間的に変化している部分からの寄与であり, 界面エナジを表している. そこで界面の幅を ϵ として界面張力を $\sigma \cong \frac{C}{\epsilon}$ とすれば,

$$\frac{C}{2} \int d\mathbf{r} |\nabla \delta\phi(\mathbf{r})|^2 \cong \frac{\sigma}{H} L^3 \quad (3.95)$$

と見積もることができる. さらに, 相分離の後期過程でラメラ構造が明確に定義できる状況 (strong segregation limit) では, 界面の幅は f によらず一定なので, 界面張力 σ も f に依存しない (そのため, C (3.94) を後期過程に適用できるように拡張修正しなければならない).

$$\sigma \cong \frac{k_B T b^2}{\epsilon} . \quad (3.96)$$

また, 式 (3.93) 第 2 項の H 依存性は, $\int dx \delta\phi = 0$ を満たすように

$$\delta\phi(x) = \begin{cases} 1-f , & (-\frac{H}{2} \leq x \leq -\frac{H}{2} + fH) , \\ -f , & (-\frac{H}{2} + fH \leq x \leq \frac{H}{2}) \end{cases} , \quad (3.97)$$

と仮定し, $\delta\phi(x)$ をフーリエ級数で表せば

$$\delta\phi(x) = \sum_{m \neq 0} \frac{(-1)^m}{2\pi m i} (1 - e^{-i2\pi m f}) e^{i\frac{2\pi m}{H} x} \quad (3.98)$$

となる. また, グリーン関数 $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ に関しては $\frac{d^2}{dx^2} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ より,

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = G(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') = \frac{1}{L} \sum_{m \neq 0} \frac{H^2}{4\pi^2 m^2} e^{i\frac{2\pi m}{H} x} \delta(y - y') \delta(z - z') \quad (3.99)$$

と表すことができる [41]. したがって, 式 (3.98), (3.99) を式 (3.93) 第 2 項に代入して,

$$\begin{aligned} \frac{D}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\phi(\mathbf{r}) \delta\phi(\mathbf{r}') &= \frac{D}{2} \frac{L^3 H^2}{4\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} (1 - \cos(2\pi n f)) , \\ &= \frac{D}{2} \frac{L^3 H^2}{12} f^2 (1-f)^2 \end{aligned} \quad (3.100)$$

が得られる [42]. 故に, 式 (3.95), (3.100) より自由エナジ $\mathcal{F}_S[\delta\phi]$ (3.93) は

$$\mathcal{F}_S[\delta\phi] \cong \frac{\sigma}{H} L^3 + \frac{D}{2} \frac{L^3 H^2}{12} f^2 (1-f)^2 \quad (3.101)$$

であり, $\mathcal{F}_S[\delta\phi]$ を H について最小にする条件 $\frac{d\mathcal{F}_S}{dH} = 0$ より, ラメラ構造の周期 H と重合度 N の間には,

$$H \cong \left(\frac{\sigma}{D f^2 (1-f)^2} \right)^{\frac{1}{3}} \cong \left(\frac{N^2 b^4}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{3}} \sim N^{\frac{2}{3}} \quad (3.102)$$

という関係が成り立ち, 実験によってもこの関係 (3.102) は支持されている.

3.3.3 動力学への拡張

3.3.1で考えてきたような自由エナジ $\mathcal{F}_S$ の秩序パラメータ ϕ_k による展開式

$$\begin{aligned} \beta\mathcal{F}_S[\phi] - \beta\mathcal{F}_S[0] &= \frac{1}{2} \sum_{j,k} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' H_{jk}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') + \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' H_{jkl}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}'') + \dots \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' T_{jk}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \partial_\alpha \phi_j(\mathbf{r}) \partial_\beta \phi_k(\mathbf{r}') + \dots \end{aligned} \quad (3.103)$$

を式 (3.2), (3.8) に適用すれば, ϕ_k の時間発展式は次のように表される.

$$\frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = J_k(\mathbf{r}, t) - \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu_{k'}(\mathbf{r}', t), \quad (3.104)$$

$$\begin{aligned} \mu_j(\mathbf{r}) &= \sum_k \int d\mathbf{r}' H_{jk}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' H_{jkl}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}'') + \dots \\ &\quad - \partial_\alpha \left(\sum_k \int d\mathbf{r}' T_{jk}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \partial_\beta \phi_k(\mathbf{r}') \right) + \dots \end{aligned} \quad (3.105)$$

このような形の時間発展式 (3.104), (3.105) を時間に依存したギンツブルグーランダウ (time dependent Ginzburg-Landau, TDGL) 方程式と呼んでいる. 特に, 式 (3.103), (3.104) が $a, b(>0), c(>0), L(>0)$ を適当な定数として,

$$\mathcal{F}_S[\phi] = \mathcal{F}_S[0] + \sum_j \int d\mathbf{r} \left(\frac{a}{2} \phi_j^2(\mathbf{r}) + \frac{b}{4} \phi_j^4(\mathbf{r}) + \frac{c}{2} |\nabla \phi_j(\mathbf{r})|^2 \right), \quad (3.106)$$

$$\frac{\partial \phi_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = L \nabla^2 (a \phi_j(\mathbf{r}) + b \phi_j^3(\mathbf{r}) - c \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r})) \quad (3.107)$$

と表されるとき, これらの式はカーン-ヒリアード (Cahn-Hilliard) 方程式として知られており, スピノダル分解を表す単純なモデルとしてよく使われている. 以下では TDGL 方程式 (3.104) を数値計算 (シミュレーション) によって解くための手法を概観し, シミュレーションによって得られる結果を述べ, そして具体的な高分子系への応用例を紹介する.

シミュレーション手法の概要

(i) シミュレーションは格子で行われるので, 空間は離散化される.

$$\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \phi(j, k), \quad (2 \text{次元のとき}).$$

(ii) 空間の差分幅 Δx は粗視化モデルが対象とする現象のうち, 最も小さいスケールの現象よりも小さくしなければならない. 例えば, 相分離の後期過程で, ドメイン構造が形成されているような状況では界面が最小のスケールの現象であると考えられ, Δx は界面幅よりも小さくしなければならない.

- (iii) 空間微分の差分形式については格子の異方性に注意すべきである。例えば、 ∇^2 を 2 次元格子で差分化するとき、次のような式がよく使われる。

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{3}{\Delta x^2} (\ll \phi(j, k) \gg_{2D} - \phi(j, k)) , \quad (3.108)$$

$$\ll \phi(j, k) \gg_{2D} \equiv \frac{1}{6} \sum_{n.n} \phi(j, k) + \frac{1}{12} \sum_{n.n.n} \phi(j, k) .$$

ただし、 $n.n$ は最近接格子 (nearest neighbor), $n.n.n$ は第 2 近接格子 (next nearest neighbor) を意味する。

- (iv) 流体力学的相互作用のような非局所的な寄与

$$\phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \Lambda(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{q} \Lambda(\mathbf{q}) u(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.109)$$

の計算には高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transformation, FFT) がよく用いられる。

- (v) 時間発展

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = A(\mathbf{r}, t) \quad (3.110)$$

に関しては、以下のような手法で解かれることが多い。ただし、 $A(\mathbf{r}, t)$ には差分式も含まれている。

- (a) オイラー (Euler) 差分

$$\phi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \phi(\mathbf{r}, t) + \Delta t A(\mathbf{r}, t) . \quad (3.111)$$

時間の刻み幅 Δt は、単純な拡散問題 $\partial_t \phi = D \nabla^2 \phi$ の場合、 $\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1$ を満たさなければならない (安定性の基準)。

- (b) 陰的 (Implicit) 差分 (クランク–ニコルソン (Crank-Nicholson) 法)

$$\phi(\mathbf{r}, t + \Delta t) - \phi(\mathbf{r}, t) = \frac{\Delta t}{2} [A(\mathbf{r}, t + \Delta t) + A(\mathbf{r}, t)] . \quad (3.112)$$

単純な拡散問題にこの手法を用いた場合、(a) とは対照的に任意の時間刻み幅 Δt で安定であることが知られている。

- (c) セル・ダイナミクス法 (Cell Dynamical System, CDS)[Puri and Oono 88]

$$\phi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = F(\phi(\mathbf{r}, t)) . \quad (3.113)$$

ただし $F(x)$ は、もとの時間発展式を定性的に再現するような写像である。例えば、式 (3.110) の $A(\mathbf{r}, t)$ が $A = -a\phi - b\phi^3$ である場合、次のような写像がよく用いられる。

$$F(\phi(\mathbf{r}, t)) = C \tanh \phi(\mathbf{r}, t) , \quad (3.114)$$

(C は 1 より大きい定数)。したがって式 (3.114) とオイラー差分 (3.111) の間には次のような対応関係がある。

$$\Delta t A(\mathbf{r}, t) \Leftrightarrow C \tanh \phi(\mathbf{r}, t) - \phi(\mathbf{r}, t) . \quad (3.115)$$

以上の手法以外にもモンテ・カルロ法 (MC) を用いた高分子系のシミュレーションもある (フローリー-ハギンス格子モデル [Sariban and Binder 91, Brown and Chakrabarti 93b]).

シミュレーションで得られる結果

シミュレーションを行うと、各時刻における秩序パラメータ $\phi(\mathbf{r}, t)$ が求まるが、実験結果および理論予測と比較するために次のような表現、解析がよく行われる。実験や理論と比較してはじめてシミュレーションに用いたモデルの (物理的な) 正当性が主張できる。

(a) スナップショット

$\phi(\mathbf{r}, t)$ を濃淡を付けて格子上にプロットすれば各時刻における空間パターンを視覚化することができる。このような空間パターンを用いれば、電子顕微鏡写真などと (定性的に) 比較検討することができる。

(b) 散乱関数

散乱関数 $S(\mathbf{q}, t)$ は散乱実験と直接結び付けることができる。秩序パラメータ $\phi(\mathbf{r}, t)$ をフーリエ変換したものを $\phi(\mathbf{q}, t)$ とすれば、 $S(\mathbf{q}, t)$ は

$$S(\mathbf{q}, t) = |\phi(\mathbf{q}, t)|^2 \quad (3.116)$$

で与えられる。

(c) スケイリングの関係

各時刻の空間パターンおよび散乱関数より、空間パターンの特徴的なサイズ $l(t)$ を見積もることができる。相分離の後期過程では $l(t)$ に対し $l(t) \sim t^\alpha$ となる領域 (スケイリング領域) の存在が理論的、実験的にも示されており、シミュレーションで得られたべき指数 α を理論、実験の結果と比較することができる。

高分子系への応用

(1°) 高分子混合体 [Brown and Chakrabarti 93a, Chakrabarti *et al.* 89](オイラー差分)

簡単のため、 $N_A = N_B = N$ とする。また流体力学的相互作用を無視した単純拡散を考えると、保存系のため輸送係数は式 (3.33) で与えられる。また、高分子混合体の自由エナジがフローリー-ハギンス・ジャンの自由エナジ (3.81) で表されるとすれば、時間発展式は以下の組で記述される。

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial t} = L \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}_{FHdG}}{\delta \phi(\mathbf{r})}, \quad (3.117)$$

$$\mathcal{F}_{FHdG} \equiv \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{N} \{ \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \} + \chi \phi(1 - \phi) + \frac{1}{36\phi(1 - \phi)} |\nabla \phi|^2 \right]. \quad (3.118)$$

いま、実験との対応を考慮し、式 (3.117), (3.118) を $\mathbf{x} = \sqrt{\chi - \chi_s} \mathbf{r}$, $\tau = L(\chi - \chi_s)^2 t$ で変換した次の形式を用いることにする。(温度に関するリスケール。ただし、 $\chi_s \equiv \frac{\chi_c}{4\bar{\phi}(1 - \bar{\phi})}$, $\chi_c \equiv \frac{2}{\bar{N}}$, $\bar{\phi}$ は平均濃度。)

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \nabla_x^2 \left(\frac{\chi_c}{2(\chi - \chi_s)} \ln \frac{\phi}{1 - \phi} - \frac{2\chi}{\chi - \chi_s} \phi + \frac{1 - 2\phi}{36\phi^2(1 - \phi)^2} |\nabla_x \phi|^2 - \frac{\nabla_x^2 \phi}{18\phi(1 - \phi)} \right). \quad (3.119)$$

ここで、 χ がコントロール・パラメータである。

式 (3.119) をオイラー差分により解いた結果は以下の通りである。図 3-11 は 2 次元シミュレーションのスナップショットである。(a) は $\bar{\phi} = 0.5$, (b) は $\bar{\phi} = 0.3$ の場合を示している。

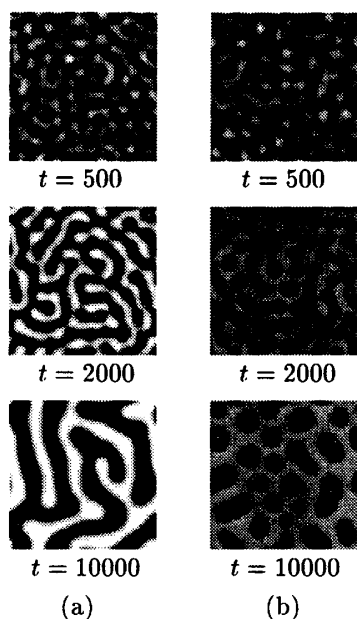


図 3-11: フローリー-ハギンス-ド・ジャン自由エネルギーを用いた高分子混合体の相分離シミュレーション。
(a) は $\bar{\phi} = 0.5$, (b) は $\bar{\phi} = 0.3$ のとき。
その他のパラメータは, $\chi = 0.6$, $N = 1000$,
 $\Delta t = 0.01$, $\Delta x = 1.0$.

図 3-12, 3-13 はともに 3 次元シミュレーション (システム・サイズは 50^3) の結果である。図 3-12 は散乱関数 $S(k, \tau)$ のピーク位置 k_m の時間発展を, 図 3-13 は散乱関数 $S(k, \tau)$ の形を示している。図 3-12 より, $k_m \sim t^{-\alpha}$ が成り立っており, 冷却度の程度によらず α が一定である ($= 0.28 \pm 0.01$) ことが分かる。 $\alpha = 0.28 \pm 0.01$ という値は期待されるべき値 $\frac{1}{3}$ と大きくかけ離れてはいない (実際, 平均ドメイン・サイズ $l(t)$ に対し, $l(t) = a + bt^\alpha$ でフィッティングすれば $\alpha \approx 0.33$ となることが示されている)。図 3-13 はスケイリング仮説 $S(k, t) = k_m^{-3} F\left(\frac{k}{k_m}\right)$ が成り立っているとしてプロットした図である。 $t \geq 1350$ でスケイリングが成り立っていることが分かる。このとき, 波数 k が大きい領域では $S(k, t) \sim k^{-3.6}$ という結果が得られ, 期待されるべき値 $S(k, t) \sim k^{-4}$ (ポーロッド則 (Porod's law)) に近い値であることが分かる。(スケイリングの議論に関しては [DO] 第 8 章参照。また, ポーロッド則については例えば [Tomita 86] を参照。)

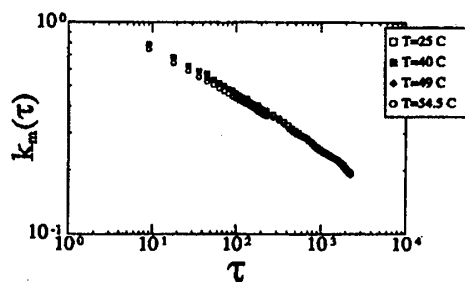


図 3-12: 構造因子 $S(k, \tau)$ のピーク位置 k_m の時間発展。 $k_m \sim t^{-\alpha}$ が成り立っている ($\alpha = 0.28 \pm 0.01$)。

[Chakrabarti *et al.* 89] より引用。
Copyright 1989 by the American Physical Society.

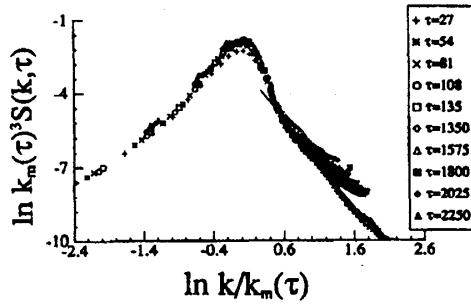


図 3-13: k_m でスケールした構造因子 $S(k, \tau)$ の概形. 時間 $t \leq 1350$, 波数 k が大きい領域で $S(k, t) \sim k^{-3.6}$ が成り立っている.

[Chakrabarti *et al.* 89] より引用.
Copyright 1989 by the American Physical Society.

(2°) ブロック共重合体 [Bahiana and Oono 90](CDS)

ブロック共重合体のスピノダル分解を表す自由エナジは式 (3.88), (3.106) を合わせて次のように表すことができる.

$$\mathcal{F}_{co}[\phi] = \mathcal{F}_{co}[0] + \int d\mathbf{r} \left(\frac{a}{2} \phi^2(\mathbf{r}) + \frac{b}{4} \phi^4(\mathbf{r}) + \frac{C}{2} |\nabla \phi(\mathbf{r})|^2 \right) + \frac{D}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\phi(\mathbf{r}) \delta\phi(\mathbf{r}'). \quad (3.120)$$

ここで, $\phi = 1$ が成分 A, $\phi = -1$ が成分 B を表すものとする. また, $\delta\phi = \phi - \bar{\phi}$ で, $\bar{\phi}$ は A 成分と B 成分の系全体における平均濃度の差を表し, ブロック分率 f との間に $\bar{\phi} = 2f - 1$ という関係が成り立っている. 時間発展式は単純拡散を仮定すると, 式 (3.117) と同様に与えられる.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = L \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}_{co}}{\delta \phi} = L \nabla^2 (a\phi + b\phi^3 - C \nabla^2 \phi) - LD(\phi - \bar{\phi}). \quad (3.121)$$

ここでは, 式 (3.121) を CDS によって解くことを考える. 化学ポテンシャル (示強パラメータ) $\mu(\mathbf{r}) = a\phi + b\phi^3 - C \nabla^2 \phi$ は CDS への置き換え (3.115) により以下のように表すことができる.

$$L\mu(\mathbf{r}) \Leftrightarrow L\mu_{CDS}(\mathbf{r}) = -A \tanh \phi + \phi - C \nabla^2 \phi. \quad (3.122)$$

したがって, 式 (3.121) は CDS では次のように表される ($B \equiv LD$).

$$\phi(t+1) = \phi(t) - B(\phi(t) - \bar{\phi}) + L \nabla^2 \mu_{CDS}(t). \quad (3.123)$$

ここで, B と $\bar{\phi}$ がコントロール・パラメータである. 式 (3.123) を系全体で積分すると, 保存系であるために $\int d\mathbf{r} \phi = \bar{\phi} V$ が成り立っていることに注意.

図 3-14 は CDS による式 (3.123) の時間発展のスナップショットである (2次元). (a) は $f = 0.5$, (b) は $f = 0.4$ の場合を示している. ブロック分率 f の違いによって, 得られる構造が大きく変化していることが分かる ((a) はラメラ構造, (b) はスフェリカル構造と呼ばれている). また, これらの構造はこれ以上粗大化しない [43]. (ミクロ相分離. 長距離相互作用と短距離相互作用との競合.)

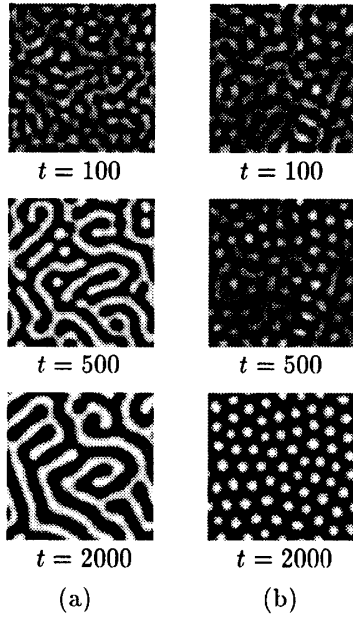


図 3-14：ブロック共重合体の相分離シミュレーション。
(a) は $f = 0.5(\bar{\phi} = 0.0)$, (b) は $f = 0.4(\bar{\phi} = 0.2)$ のとき。
その他のパラメータは, $A = 1.3, C = 0.5, L = 1.0,$
 $B = 0.02$.

(3°) 高分子-ブロック共重合体混合系 [Ohta and Ito 95](CDS)

高分子とブロック共重合体が混合した系では, 高分子とブロック共重合体の間でマクロ相分離が, ブロック共重合体に関してはミクロ相分離が起こり, 2種類の相分離の機構が競合していることになる。ブロック共重合体が A, B 成分から成り, 高分子が C 成分で構成されているとすると, 各成分の局所濃度 ϕ_A, ϕ_B, ϕ_C の間には非圧縮性条件 $\phi_A + \phi_B + \phi_C = \text{定数}$ が成り立っている。ここで, 新しく秩序パラメータ η, ϕ を次のように設定する。

$$\eta \equiv \phi_A + \phi_B - \eta_0, \quad \phi \equiv \phi_A - \phi_B. \quad (3.124)$$

ただし, η_0 はマクロ相分離の臨界点におけるブロック共重合体の体積分率を意味する。 η はマクロ相分離, ϕ はミクロ相分離を表す秩序パラメータであると解釈することができる。次に, 系の自由エナジはスケールの違いによる2つの寄与から構成されていると仮定する。

$$\mathcal{F}_{B-C}[\eta, \phi] = \mathcal{F}_S[\eta, \phi] + \mathcal{F}_L[\eta, \phi]. \quad (3.125)$$

$\mathcal{F}_S[\eta, \phi]$ は短距離領域で起こる相分離の機構からの寄与を表し, 短距離であるために A-B 共重合体のつながりの効果は重要でなく, A 成分, B 成分を別々の高分子と考えてもよい。したがって, ブロック共重合体に対してもフローリー-ハギンスの自由エナジを用いて表すことができる [Kawakatsu 94].

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\eta, \phi] &= \int d\mathbf{r} \left(W(\phi_A, \phi_B, \phi_C) + \frac{c_1}{2}(\nabla\eta)^2 + \frac{c_2}{2}(\nabla\phi)^2 \right), \\ W(\phi_A, \phi_B, \phi_C) &= \frac{1}{N_A}\phi_A \ln \phi_A + \frac{1}{N_B}\phi_B \ln \phi_B + \frac{1}{N_C}\phi_C \ln \phi_C + \sum_{X,Y} \epsilon_{XY} \phi_X \phi_Y, \end{aligned} \quad (3.126)$$

($X, Y = A, B, C$). ここで, 式 (3.124) を用いて, ϕ_A, ϕ_B, ϕ_C を η, ϕ で表し, η_0 に比して η, ϕ が小さいとすれば, $\mathcal{F}_S[\eta, \phi]$ は次のように表すことができる。

$$\mathcal{F}_S[\eta, \phi] = \int d\mathbf{r} \left(g_1(\eta) + g_2(\phi) + b_1\eta\phi - \frac{b_2}{2}\eta\phi^2 - \frac{b_3}{2}\eta^2\phi + \frac{c_1}{2}(\nabla\eta)^2 + \frac{c_2}{2}(\nabla\phi)^2 \right). \quad (3.127)$$

式 (3.127) において, η, ϕ の 1 次の項は系の平衡位置をずらすだけで相分離自体に影響を及ぼさないと考えて無視した. また, g_1, g_2 は相分離を表すために適当にギンツブルグーランダウ展開した自由エナジで, $b_1 \equiv \frac{1}{4}(\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) - \frac{1}{2}(\epsilon_{AC} - \epsilon_{BC})$ は各成分間の相互作用項に対応し, $b_2 \equiv \frac{3}{2\eta_0^2} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right)$ はミクロ相分離がブロック共重合体の濃度が高い部分で起こるようにするために必要な項, $b_3 \equiv \frac{3}{2\eta_0^2} \left(\frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_B} \right)$ はブロック共重合体の成分比 f の非対称性を表す項である.

$\mathcal{F}_L[\eta, \phi]$ は長距離領域で考慮しなければならないブロック共重合体のつながりからの寄与を表す. ϕ_A と ϕ_B の間には非圧縮性の条件がないために, 直接 3.3.2 で議論した結果を適用できない. そこで, C 成分と A, B 成分の間にはつながりの影響がないこと, さらに, 式 (3.54) および式 (3.87) における長波長からの寄与を考慮すれば, $\mathcal{F}_L[\eta, \phi]$ は平均濃度 $\bar{\eta}, \bar{\phi}$ からのずれを $\delta\eta \equiv \eta - \bar{\eta}, \delta\phi \equiv \phi - \bar{\phi}$ として $|\mathbf{q}| \ll 1$ で次のように表すことができる.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_L[\eta, \phi] &= \frac{k_B T}{2} \int d\mathbf{q} \left[(S^{-1})_{AA} \delta\phi_A \delta\phi_A + 2 (S^{-1})_{AB} \delta\phi_A \delta\phi_B + (S^{-1})_{BB} \delta\phi_B \delta\phi_B \right], \\ &= \int d\mathbf{q} \left(\frac{\alpha}{2} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} |\delta\phi|^2 + \beta \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \delta\phi \delta\eta + \frac{\gamma}{2} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} |\delta\eta|^2 \right), \\ &= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\frac{\alpha}{2} \delta\phi(\mathbf{r}) \delta\phi(\mathbf{r}') + \beta \delta\phi(\mathbf{r}) \delta\eta(\mathbf{r}') + \frac{\gamma}{2} \delta\eta(\mathbf{r}) \delta\eta(\mathbf{r}') \right). \quad (3.128) \end{aligned}$$

ただし C を正定数として, $\alpha \equiv C \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right)^2$, $\beta \equiv C \left(\frac{1}{N_A^2} - \frac{1}{N_B^2} \right)$, $\gamma \equiv C \left(\frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_B} \right)^2$ であることが知られている [Ohta and Kawasaki 86].

輸送係数に関して, やはり簡単のために単純拡散を仮定すると, 高分子-ブロック共重合体混合系の相分離における時間発展は

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = L_1 \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}_{B-C}}{\delta \eta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial t} = L_2 \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}_{B-C}}{\delta \phi} \quad (3.129)$$

と表すことができる. 実際, 式 (3.125), (3.127), (3.128), そして式 (3.129) より, 解くべき時間発展式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial t} &= L_1 \nabla^2 \left(\frac{\partial g_1}{\partial \eta} + b_1 \phi - \frac{1}{2} b_2 \phi^2 - b_3 \eta \phi - c_1 \nabla^2 \eta \right) - L_1 [\beta(\phi - \bar{\phi}) + \gamma(\eta - \bar{\eta})], \\ \frac{\partial \phi}{\partial t} &= L_2 \nabla^2 \left(\frac{\partial g_2}{\partial \phi} + b_1 \eta - b_2 \eta \phi - \frac{1}{2} b_3 \eta^2 - c_2 \nabla^2 \phi \right) - L_2 [\alpha(\phi - \bar{\phi}) + \beta(\eta - \bar{\eta})] \quad (3.130) \end{aligned}$$

であり, CDS で解く場合は式 (3.115) にしたがって $\frac{\partial g_1}{\partial \eta}$ と $\frac{\partial g_2}{\partial \phi}$ をそれぞれ $-A_1 \tanh \eta + \eta$ と $-A_2 \tanh \phi + \phi$ に置き換えればよい. また, $f = 0.5$ のとき $b_3 = \beta = \gamma \equiv 0$ であることに注意.

図 3-15 は, CDS による式 (3.130) の時間発展のスナップショットである (2 次元). $f = 0.5, \bar{\eta} = 0.0$ の場合を示している. (a) と (b) はセグメント間の相互作用項 b_1 の大きさが異なるだけである. 実際, (a) は $b_1 = 0.07$, (b) は $b_1 = 0.03$ である. 時間発展を見ると, 先ずマクロ相分離が起こり, その後ブロック共重合体の濃度が高い領域でミクロ相分離を起こしていることが分かる. さらに, b_1 の違いにより, ミクロ相分離で生じたラメラ構造の縞がマクロ相分離の界面に対し平行になる場合 (a) と垂直になる場合 (b) が存在することが示されている.

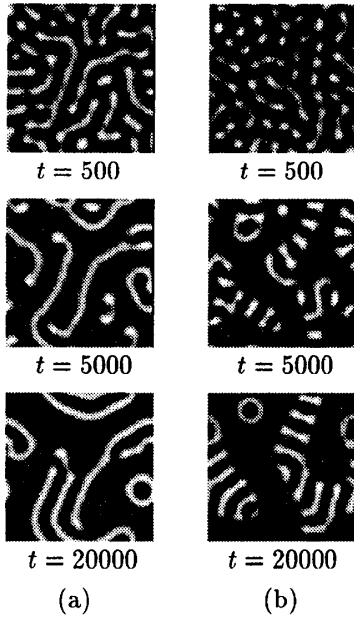


図 3-15：高分子-ブロック共重合体系の相分離シミュレーション. (a) は $b_1 = 0.07$, (b) は $b_1 = 0.03$ のとき. そのほかのパラメータは, $L_1 = L_2 = 1.0$, $A_1 = 1.3$, $A_2 = 1.1$, $c_1 = c_2 = 0.5$, $b_2 = 0.2$, $\alpha = 0.02$, $f = 0.5$, $b_3 = \beta = \gamma = 0.0$, $\bar{\phi} = \bar{\eta} = 0.0$.

(4°) 流体の影響 [Koga and Kawasaki 91, Shinozaki and Oono 93](CDS)

流体の存在は 3.2.2 で述べたように輸送係数に影響を及ぼす (流体力学的相互作用). 例えば, 1 成分系でスピノダル分解を表す自由エナジ (3.106)

$$\mathcal{F}[\phi] = \mathcal{F}[0] + \int d\mathbf{r} \left(\frac{a}{2} \phi^2(\mathbf{r}) + \frac{b}{4} \phi^4(\mathbf{r}) + \frac{c}{2} |\nabla \phi(\mathbf{r})|^2 \right) \quad (3.131)$$

に対する流体の影響を考慮した時間発展式は式 (3.33), (3.37) より,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \int d\mathbf{r}' (\partial_\alpha \phi(\mathbf{r})) \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\partial'_\beta \phi(\mathbf{r}')) \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}(\mathbf{r}') + L \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}(\mathbf{r}') \quad (3.132)$$

で与えられる. 式 (3.132) に対するシミュレーションを行う場合, 次のような手法を用いる.

(i) CDS では, 式 (3.115) の置き換えを行う.

$$a\phi + b\phi^3 \Leftrightarrow -A \tanh \phi + \phi. \quad (3.133)$$

(ii) 時間発展について. $\phi(t+1)$ を求めるとき, $\phi(t)$ を用いて流体と相分離の効果を同時に考慮した加算的 (additive) な時間発展 $\phi(t+1) = \phi(t) + F_{Hydro}(\phi(t)) + F_{CH}(\phi(t))$ では, 長時間のシミュレーションや粘性が小さい場合に不安定になりやすいということが (経験的に) 知られている. そこで, 不安定性を避けるために, 流体と相分離の効果を分離した時間発展を考える.

$$\begin{aligned} \phi^*(\mathbf{r}, t) &= \phi(\mathbf{r}, t) - (\partial_\alpha \phi(\mathbf{r}, t)) \int d\mathbf{r}' \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\partial'_\beta \phi(\mathbf{r}', t)) \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}(\mathbf{r}', t), \\ &= \phi(\mathbf{r}, t) - \partial_\alpha (\phi(\mathbf{r}, t) v_\alpha(\mathbf{r}, t)), \\ \phi(\mathbf{r}, t+1) &= \phi^*(\mathbf{r}, t) + L \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}(\phi^*(\mathbf{r}, t)). \end{aligned} \quad (3.134)$$

ただし,

$$v_\alpha(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\partial'_\beta \phi(\mathbf{r}', t)) \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}(\mathbf{r}', t) \quad (3.135)$$

であり, $\partial_\alpha \Omega_{\alpha\beta} = 0$ という性質を用いた (非圧縮性).

(iii) $v_\alpha(\mathbf{r}, t)$ の計算について. $(\partial'_\beta \phi(\mathbf{r}', t)) \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}(\mathbf{r}', t) \equiv G(\mathbf{r}', t)$ とおけば, 式 (3.135) は波数空間で式 (2.61) を用いて次のように表される.

$$v_\alpha(\mathbf{k}, t) = \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) G(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\eta_s |\mathbf{k}|^2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} \right) G(\mathbf{k}, t), \quad (3.136)$$

(ただし, $\Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}=0) = 0$ とする). したがって, 先ず $G(\mathbf{r}, t)$ をフーリエ変換 (FFT) し, 式 (3.136) より $v_\alpha(\mathbf{k}, t)$ を計算し, 逆フーリエ変換を行って $v_\alpha(\mathbf{r}, t)$ を求めればよい.

図 3-16 は同じ初期条件から時間発展を始めたとき, 流体力学的相互作用の有無がドメイン成長に対するどのような影響を及ぼすかを, ある時刻 ($t = 1000$) のスナップショットによって表したものである (ただし, 臨界濃度 ($\bar{\phi} = 0.0$) における 2 次元シミュレーション). この図より, 流体相互作用がドメインの成長を促進させることが分かる. また, 図 3-17 はドメイン境界の全長 $L(t)$ の時間変化をプロットしたものである. $L(t)$ はドメインの特徴的サイズの逆数に比例していると考えられる. したがってこの図からも, 流体力学的相互作用によるドメイン成長の促進が認められる. さらに, 後期過程 ($t \geq 500$) ではスケイリングの関係 $L(t) \sim t^{-\alpha}$ が成り立っているように見える. 実際, 臨界濃度 $\bar{\phi} = 0.0$ における 2 次元シミュレーションでは,

$$\alpha = \begin{cases} \frac{1}{3}, & (\text{流体力学的相互作用なし}), \\ \frac{2}{3}, & (\text{流体力学的相互作用あり}) \end{cases} \quad (3.137)$$

となることが知られている. ($\alpha = \frac{1}{3}$ は一般に流体効果のない保存系のダイナミクスで成り立つ.)

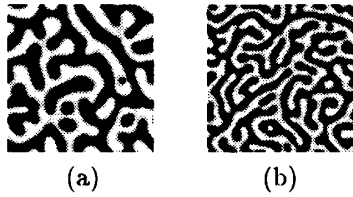


図 3-16: 流体力学的相互作用を考慮した相分離シミュレーションで得られたスナップショット ($t = 1000, \bar{\phi} = 0.0$). (a) は相互作用のある場合. (b) は相互作用のない場合.

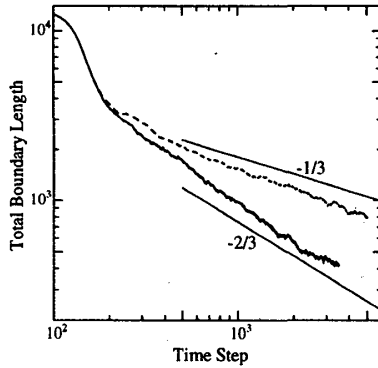


図 3-17: ドメイン境界全長の時間変化 (初期条件は同じ). 実線は相互作用のある場合. 破線は相互作用のない場合 (2 次元シミュレーション).

3 次元の場合, 以下のような理論予測や実験結果との比較がなされている. 先ず, 理論について紹介する. 図 3-18 のように界面が明確に定義できるような状況では, 式 (3.131), (3.135) は次のように表すことができる.

$$\begin{aligned} v_\alpha(\mathbf{r}, t) &= - \int d\mathbf{r}' \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\partial'_\beta \phi(\mathbf{r}', t)) c \nabla^2 \phi(\mathbf{r}'), \\ &\cong - \int dS \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \sigma \nabla \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_s) n_\beta(\mathbf{r}_s). \end{aligned} \quad (3.138)$$

ただし, $\sigma \cong \frac{c}{2} \int (\partial_n \phi)^2$ は界面張力, r_s は界面上の点を表している. また, ドメインの特徴的なサイズを l とする. ここで, 溶液が臨界濃度でない場合 ($\bar{\phi} \neq 0$), 一方のドメインが分離し, ほぼ球形になるために (図 3-11(a), 図 3-18(b) 参照), 分離した各ドメインの界面の曲率が位置に依存しなくなり, $v_n = 0$ となる [44]. したがって $\bar{\phi} \neq 0$ ではドメイン成長に対する流体の影響がなくなり, $l \sim t^{\frac{1}{3}}$ であると考えられる. 臨界濃度 $\bar{\phi} = 0$ の場合は, 各成分のドメインがともに連続相をなし, 曲率が位置に依存するため一般に $v_n \neq 0$ である. そこで, 式 (3.138) 第 2 式の左辺を l でスケールすると, 式 (2.60) を考慮して, 全体では l に依存せず定数になることから

$$v \sim \frac{l}{t} \cong \frac{\sigma}{\eta_s}, \quad (3.139)$$

つまり, $l \sim t$ が得られる. この関係は次元解析からも得ることができる [45]. (以上の理論的考察について, 詳しくは [DO]pp.187,188, [Siggia 79, Kawasaki and Ohta 83] 参照.) 図 3-19 は 3 次元シミュレーション (CDS) の結果であり, $t = 1000 \sim 4000$ の範囲で $\langle k \rangle^{-1} \sim l \sim t$ が成り立っているようにみえる. (ただし, 有限サイズ効果のために徐々に $l \sim t$ からずれていくことに注意.)

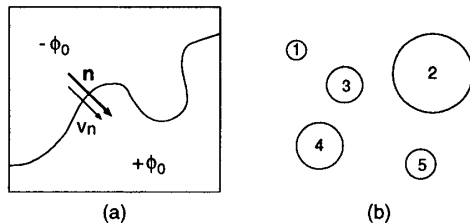


図 3-18: (a) ドメイン間の界面の模式図. n は単位法線ベクタ. (b) $\bar{\phi} \neq 0$ の場合のパターン.

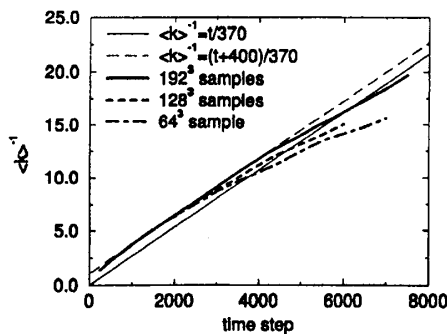


図 3-19: 散乱関数による波数 k の平均 $\langle k \rangle$ の逆数の時間変化 (3 次元 CDS シミュレーション).

[Shinozaki and Oono 93] より引用。

Copyright 1993 by the American Physical Society.

次にポリブタジエン-ポリイソブレン混合溶液の臨界濃度におけるスピノダル分解の実験とシミュレーションを比較した結果を紹介する [Takenaka and Hashimoto 92]. 図 3-20 は, 散乱関数のピーク値を与える波数の値 q_m の時間変化をプロットしたものである. 図にはいくつかの温度で行った実験の結果が表されており, いずれの場合にもスピノダル分解の後期過程で $q_m \sim l^{-1} \sim t^{-1}$ が成り立っていることが分かる.

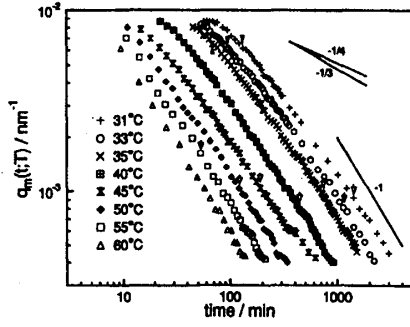


図 3-20：各温度における q_m (散乱関数のピーク値を与える波数) の時間変化. 後期過程で $q_m \sim t^{-1} \sim t^{-1}$ が成り立っている. [Takenaka and Hashimoto 92]

これらの他にも興味深い例として, 高分子準希薄溶液で重要となる高分子の配位に関する粘弾性の効果による相分離の動力学への影響を調べるためのモデルも提案されている [Taniguchi and Onuki 96].

3.4 自由エナジの直接計算

冷却度 $T - T_c$ が小さく, 秩序パラメータ ϕ の揺らぎ $\delta\phi$ が平衡状態における値 ϕ_0 に比して微小であると見なせる場合, 自由エナジを平衡状態のまわりで $\delta\phi$ について展開した表式を用いて, 平衡状態における構造や動力学に対するシミュレーションを行うことができる (3.3). しかしながら, 冷却度 $T - T_c$ が大きくなるにつれて $\delta\phi$ も大きくなり, 一般に展開式の収束性も悪くなる. また, 高分子の構造自体が複雑な場合には展開の操作そのものが困難になっていく. したがって, 展開式が適用できない場合には, 展開式以外の自由エナジの評価を考えなければならない. そこで, この節では自由エナジの直接計算を試みる.

成分 k ($1 \leq k \leq K$) の高分子 M_k 本から構成される系 S のハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}_S$ が式 (3.9) のように基準状態 $\hat{\mathcal{H}}_0$ と相互作用項 $\hat{\mathcal{W}}$ の和

$$\hat{\mathcal{H}}_S(\Gamma) = \hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) + \hat{\mathcal{W}}(\Gamma) \quad (3.140)$$

で表され (Γ はセグメントの配位空間 $\{\mathbf{R}_{an}^{(k)}\}$), さらに $\hat{\mathcal{W}}(\Gamma)$ がセグメント分布関数 $\hat{\varphi}_k$ を通して Γ に依存している ($\hat{\mathcal{W}}(\Gamma) = \mathcal{W}[\{\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)\}]$) 場合, 解くべき自由エナジの一般的表式は 3.1.2 で示したような漸近的評価を行うことによって表すことができる.

$$\mathcal{F}_S[\varphi_k] \approx -k_B T \ln \mathcal{Z}_c[V_k] + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}). \quad (3.141)$$

ただし, $\mathcal{Z}_c[V_k]$ は式 (3.14) と同様に

$$\mathcal{Z}_c[V_k] = \frac{1}{\prod_k M_k!} \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left\{ \hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) + \sum_{k,a,n} V_k(\mathbf{R}_{an}^{(k)}) \right\} \right] \quad (3.142)$$

である. V_k は相互作用項および拘束条件といったセグメント間の多体効果を微小空間 $d\mathbf{r}$ で平均化した場 (平均場) であり, 例として次のように表される.

(i)：相互作用項 $\mathcal{W}[\{\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)\}]$ のみの場合 [式 (3.16)]

$$V_k(\mathbf{R}_n) = \left. \frac{\delta \mathcal{W}[\varphi_k]}{\delta \varphi_k(\mathbf{r})} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}_n}. \quad (3.143)$$

(ii)-a: (i) の条件とセグメント濃度が $\varphi_k(\mathbf{r}) = \phi_k(\mathbf{r})$ で与えられている場合 [式 (3.20)]

$$V_k(\mathbf{R}_n) = \left. \frac{\delta \mathcal{W}[\varphi_k]}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}_n} + \gamma_k(\mathbf{R}_n) . \quad (3.144)$$

ここで, γ_k は拘束条件 $\varphi_k(\mathbf{r}) = \phi_k(\mathbf{r})$ を満たすように決定すべき場である.

(ii)-b: (i) の条件とさらに非圧縮性の条件 $\sum_k \varphi_k(\mathbf{r}) = 1$ が与えられている場合 [式 (3.25)]

$$V_k(\mathbf{R}_n) = \left. \frac{\delta \mathcal{W}[\varphi_k]}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}_n} + \lambda(\mathbf{R}_n) . \quad (3.145)$$

ここで, λ は非圧縮性条件を満たすように決定すべき場である.

特に, 基準状態を各高分子鎖が独立なガウス鎖の集団であると仮定すると, ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma)$ はバネービーズモデル (2.13) を用いて次のように記述することができる.

$$\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) = \sum_k \sum_a \int_0^N dn \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}_a^{(k)}(n)}{\partial n} \right)^2 . \quad (3.146)$$

この場合, $\mathcal{Z}_c[V_k]$ (3.142) は

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_c[V_k] &= \frac{1}{\prod_k M_k!} \int d\Gamma \exp \left[-\beta \sum_k \sum_a \int_0^N dn \left\{ \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}_a^{(k)}(n)}{\partial n} \right)^2 + V_k(\mathbf{R}_a^{(k)}(n)) \right\} \right] , \\ &= \prod_k \frac{1}{M_k!} \left[\int d\Gamma_k \exp \left[-\beta \int_0^N dn \left\{ \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}^{(k)}(n)}{\partial n} \right)^2 + V_k(\mathbf{R}^{(k)}(n)) \right\} \right] \right]^{M_k} , \\ &= \prod_k \frac{\mathcal{Z}_k[V_k]^{M_k}}{M_k!} , \end{aligned} \quad (3.147)$$

$$\mathcal{Z}_k[V_k] \equiv \int d\Gamma_k \exp \left[-\beta \int_0^N dn \left\{ \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}^{(k)}(n)}{\partial n} \right)^2 + V_k(\mathbf{R}^{(k)}(n)) \right\} \right] \quad (3.148)$$

と表すことができる. ただし, $\Gamma_k \equiv \{\mathbf{R}^{(k)}(n)\}$ は k 成分の高分子一本の配位空間を表している. 式 (3.148) はバネービーズモデルにおける分配関数 (2.15) と一致しているので式 (2.20) より,

$$\mathcal{Z}_k[V_k] = \mathcal{Z}_k^0 \int d\mathbf{R} \tilde{\mathcal{Q}}_k(N, \mathbf{R}) \quad (3.149)$$

と表すことができる. ただし, $\mathcal{Z}_k^0, \tilde{\mathcal{Q}}_k(N, \mathbf{R})$ は

$$\mathcal{Z}_k^0 \equiv \int \mathcal{D}[\mathbf{R}^{(k)}(n)] \exp \left[-\beta \int_0^N dn \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}^{(k)}(n)}{\partial n} \right)^2 \right] , \quad (3.150)$$

$$\tilde{\mathcal{Q}}_k(N, \mathbf{R}) \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}_k^0} \int \mathcal{D}[\mathbf{R}^{(k)}(n)] \exp \left[-\beta \int_0^N dn \left\{ \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}^{(k)}(n)}{\partial n} \right)^2 + V_k(\mathbf{R}^{(k)}(n)) \right\} \right] \delta(\mathbf{R}^{(k)}(N) - \mathbf{R}) \quad (3.151)$$

である ($d\Gamma_k \rightarrow \mathcal{D}[\mathbf{R}^{(k)}(n)]$). 式 (3.150) より, 基準状態の分配関数 $\mathcal{Z}_0$ は式 (3.147) と比較して

$$\mathcal{Z}_0 = \prod_k \frac{(\mathcal{Z}_k^0)^{M_k}}{M_k!} \quad (3.152)$$

と表される.

3.4.1 直接計算で解くべき式

以上の議論および 2.1.2 より, 直接計算によって基準状態の自由エナジ $\mathcal{F}_0 \equiv -k_B T \ln \mathcal{Z}_0$ からのずれ $\mathcal{F}_S - \mathcal{F}_0$ を求める際に解くべき式は次のようにまとめることができる.

(F1) 式 (3.141), (3.147), (3.149), (3.152) より,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\varphi_k] - \mathcal{F}_0 &\approx -k_B T \ln \frac{\mathcal{Z}_e[V_k]}{\mathcal{Z}_0} + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}), \\ &= -k_B T \sum_k M_k \ln \int d\mathbf{R} \tilde{Q}_k(N, \mathbf{R}) + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.153)$$

(F2) 平均場 $V_k(\mathbf{r})$ は相互作用項 $\mathcal{W}[\varphi_k]$ と φ_k に対する付加的条件 (拘束条件, 非圧縮条件など) を表す場 V'_k によって与えられる (式 (3.143), (3.144), (3.145) 参照).

$$V_k(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{W}[\varphi_k]}{\delta \varphi_k(\mathbf{r})} + V'_k(\mathbf{r}). \quad (3.154)$$

(F3) k 成分の局所濃度 $\varphi_k(\mathbf{r})$ は式 (2.22) を用いて次のように表すことができる.

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = M_k \sum_{n=0}^N \frac{\int d\mathbf{R}'' \tilde{Q}_k(n, \mathbf{r}) Q_k(n, \mathbf{r} | N, \mathbf{R}'')}{\int d\mathbf{R}'' \tilde{Q}_k(N, \mathbf{R}'')}. \quad (3.155)$$

(F4) 0 番目のセグメントの位置 $\mathbf{r}$ に対する統計的重みを $\rho_k^0(\mathbf{r})$ とすれば, $\tilde{Q}_k$ と Q_k の間には次のような関係が成り立つ.

$$\tilde{Q}_k(n, \mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho_k^0(\mathbf{r}') Q_k(0, \mathbf{r}' | n, \mathbf{r}). \quad (3.156)$$

ここで, $\rho_k^0(\mathbf{r})$ は 0 番目のセグメントに働く外部ポテンシャル $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ に応じたボルツマン因子 $\exp[-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})]$ に比例しており, 外部ポテンシャル $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ の中に最初のセグメントを配置する際の自由エナジのコストの効果を表している. (それゆえ, セグメント分布関数とは本質的に異なる.) 従って, 非常に長い鎖について連続体の極限を用いた記述を行う場合には, 0 番目のセグメントからの鎖全体に対する統計重率への寄与は無視できるほど小さくなり, $\rho_k^0(\mathbf{r}) = 1(\text{const.})$ とすることができる. これに対して, 1 次元高分子ブラシ系 (3.4.2 具体例 (1°) 参照) のように, 0 番目のセグメントが $x = 0$ に固定されている場合にはこの効果を無視することはできず, $\rho_k^0(x) = \delta(x)$ となる.

(F5) Q_k は次の微分方程式に従う (式 (2.24) 参照).

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} Q_k(m, \mathbf{r}' | n, \mathbf{r}) &= \left(\frac{b^2}{6} \nabla^2 - \beta V_k(\mathbf{r}) \right) Q_k(m, \mathbf{r}' | n, \mathbf{r}), \\ Q_k(m, \mathbf{r}' | m, \mathbf{r}) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (3.157)$$

3.4.2 経路積分による自由エナジの直接計算

3.4.1 で示した方程式系 (F1)~(F5) を解くことによって, 系 S の自由エナジを評価することができるが, 解析的に解くことは困難なので実際には繰り返し法によって数値的に計算される.

繰り返し法について

繰り返し法については以下の手順で行われる。

(S1) 平均場 V_k に対し, 適当な初期値 $V_k^{(0)}$ を仮定する. (繰り返し回数 $i = 0$.)

[(S2) へ]

(S2) $V_k^{(i)}$ と式 (F5) より $Q_k^{(i+1)}(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$ を求める.

[(S3) へ]

(S3) $Q_k^{(i+1)}(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$ と式 (F3), (F4) より $\varphi_k^{(i+1)}(\mathbf{r})$ を求める.

[(S4) へ]

(S4) 収束条件 (例えば, 誤差を ϵ として $\left| \frac{\varphi_k^{(i+1)} - \varphi_k^{(i)}}{\varphi_k^{(i)}} \right| \leq \epsilon$) を満たせば (S6) へ.

[(S5) へ]

(S5) $\varphi_k^{(i+1)}$ と $V_k^{(i)}$ より $V_k^{(i+1)}$ を求める (自己無撞着場の更新, 式 (F2) 参照).

[$i = i + 1$ として (S2) へ]

(S6) φ_k, V_k の収束値, および式 (F1) より $\mathcal{F}_S[\varphi_k] - \mathcal{F}_0$ を求める.

[終了]

繰り返し法では平均場 $V_k(\mathbf{r})$ を高分子鎖の配位 $\varphi_k(\mathbf{r})$ と無矛盾に決定しなければならないために, $V_k(\mathbf{r})$ のことを自己無撞着場 (self-consistent field, SCF) と呼んでいる.

自己無撞着場の更新について

(S5) における自己無撞着場の更新については, 収束した平均場が式 (F2) で表されるように $V_k^{(i)}$ を緩和させなければならない. つまり, 緩和因子を α として相互作用に関しては

$$V_k^{(i+1)} = V_k^{(i)} - \alpha \left(V_k^{(i)} - \frac{\delta \mathcal{W}[\varphi_k]}{\delta \varphi_k^{(i)}} \right), \quad (3.158)$$

拘束条件 $\varphi_k = \phi_k$ については,

$$V_k^{(i+1)} = V_k^{(i)} + \alpha \left(\varphi_k^{(i)} - \phi_k \right), \quad (3.159)$$

さらに非圧縮条件 $\sum_k \varphi_k = 1$ に関しては,

$$V_k^{(i+1)} = V_k^{(i)} + \alpha \left(\sum_k \varphi_k^{(i)} - 1 \right) \quad (3.160)$$

とすればよい. 実際, これらの手順により V_k が一定値に収束するように緩和因子 α を選べば, 相互作用または種々の付加条件を満たした自己無撞着場 (3.154) を求めることができる.

具体例

(1°) 1次元高分子ブラシ

いま簡単のため, 図 3-21 のように高分子の一端が y - z 平面で表される壁に一様分布した 1 成分系 ($x \geq 0$) を考える. この系は壁に高分子の一端が一様に分布しているので x 方向の 1 次元系と見なすことができる. ここで, 単位面積あたりの高分子の本数を M , 一本の高分子のセグメント数を N とすると, 方程式系 (F3)(3.155) および (F4)(3.156) より局所濃度 $\varphi(x)$ は

$$\varphi(x) = M \sum_{n=0}^N \frac{\int dx' dx'' \rho^0(x') Q(0, x'|n, x) Q(n, x|N, x'')}{\int dx' dx'' \rho^0(x') Q(0, x'|N, x'')} \quad (3.161)$$

と表される. ここで, $\rho^0(x) = \delta(x)$ であり,

$$\begin{aligned} F(n, x) &\equiv \int dx' \rho^0(x') Q(0, x'|n, x), \\ G(n, x) &\equiv \int dx'' Q(n, x|N, x'') \end{aligned} \quad (3.162)$$

とおけば, 式 (3.161) は次のように表すことができる.

$$\varphi(x) = M \sum_{n=0}^N \frac{F(n, x) G(N-n, x)}{\int dx'' F(N, x'')} \quad (3.163)$$

さらに, $F(n, x)$ と $G(n, x)$ の満たすべき方程式は (F5)(3.157) より

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} F(n, x) &= \left(\frac{b^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \beta V(x) \right) F(n, x), \\ \frac{\partial}{\partial n} G(n, x) &= \left(\frac{b^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \beta V(x) \right) G(n, x) \end{aligned} \quad (3.164)$$

であることが分かる. ただし, それぞれの初期条件は

$$F(0, x) = \delta(x), \quad G(0, x) = 1 \quad (3.165)$$

で, 壁の存在による境界条件

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial G}{\partial x} = 0, \quad (x = 0, S) \quad (3.166)$$

のもとで解かなければならない.

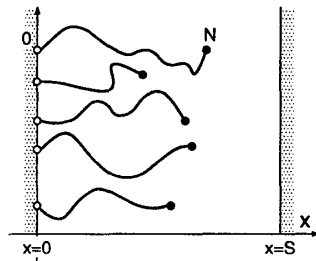


図 3-21: 1次元高分子ブラシの模式図.
高分子の一端が壁 $x = 0$ に固定されている.

式 (3.164) 中の自己無撞着場 $V(x)$ の更新は高分子系と溶媒の関係に応じて考えなければならない. そこで次の 2 つの状況を考える.

(a) 溶媒が良溶媒の場合, 排除体積効果 (2.36)

$$\mathcal{W}[\varphi] = \frac{1}{2} k_B T v_c \int dx \varphi(x)^2 \quad (3.167)$$

が働いていることを考慮して, 式 (3.158) より $V(x)$ の更新は

$$V^{(i+1)} = V^{(i)} + \alpha \left(k_B T v_c \varphi^{(i)} - V^{(i)} \right) \quad (3.168)$$

とすればよい.

(b) 貧溶媒で $T < \Theta$ の場合, 高分子鎖は凝集し, 一様な濃度分布で存在していると考えられる (2.1.5 参照). したがって, 貧溶媒の場合は高分子に働く相互作用を考えるよりも, 高分子の濃度がすでに与えられているものとして方程式系 (F1)~(F5) を解くべきである. (本来, 凝集状態に対しガウス鎖の統計は適用できないが, 凝集状態を高分子濃厚溶液 (良溶媒) または溶融体から成り立っていると仮定することによってガウス鎖の統計分布の性質を用いた今までの議論が適用可能となる.) 壁に凝集した一様状態での高分子の濃度分布 $\phi(x)$ が

$$\phi(x) = \begin{cases} \varphi_0 & , (x \leq R) , \\ 0 & , (x > R) \end{cases} \quad (3.169)$$

で与えられるとすれば, 式 (3.159) を用いて $V(x)$ の更新は

$$V^{(i+1)} = V^{(i)} + \alpha \left(\varphi^{(i)} - \phi \right) \quad (3.170)$$

であればよいことになる. ただし, R は壁 ($x=0$) から高分子鎖がガウス鎖の状態に密にかつ一定の濃度 φ_0 で分布している場合の分布領域の大きさ (高分子メルト・ブラシの厚さ) を表しており, セグメント・サイズ (ボンド長) b と M, N を用いて φ_0 と R は次のように表すことができる (図 3-22 参照).

$$\varphi_0 = \frac{1}{b^3}, \quad R = \frac{NM}{\varphi_0} = NMb^3. \quad (3.171)$$

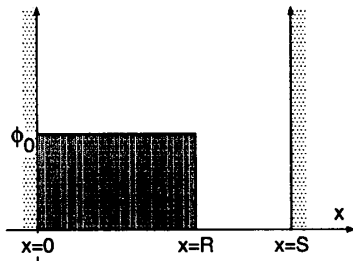


図 3-22: 貧溶媒中で凝縮した高分子ブラシの濃度分布プロファイル. 高分子の一端は壁 $x=0$ に固定されている.

以上より, 1次元高分子ブラシ系で解くべき方程式は式 (3.163), (3.164), および式 (3.168) (または式 (3.170)) であり, 初期条件は (3.165), 境界条件は (3.166) で表される. 実際にこの方程式系を繰り返しの法により数値計算して得られた結果 (セグメント濃度分布 φ , 自己無撞着場 V , 高分子鎖の端の分布 $G(N, x)$ の形状) が図 3-23 に示されている.

図 3-23(a) は, 1次元高分子ブラシ系におけるセグメント濃度分布を求めて得られる放物線状のプロファイルを示している. 放物線形の濃度プロファイルに関しては解析的に自己無撞着場を計算するこ

とによっても得られている [Milner *et al.* 88]. 実際, 高分子ブラシの一端が到達することのできる最大の x 座標を x^* として, セグメント濃度分布 $\phi(x)$ は

$$\phi(x) = \frac{B}{v_c} (x^{*2} - x^2) \quad (3.172)$$

で与えられる (ただし, $B \equiv \frac{\pi^2}{8N^2}$). 図 3-24 は $\phi(x)$ の概形 (実線) と高分子鎖の自由端の確率分布の概形 (破線) を表している. また, x^* については $x^* \equiv \left(\frac{12Mv_c}{\pi^2}\right)^{\frac{1}{3}} N$ という関係があり, 簡単な平均場の考察によっても導出することができる [46]. さらにこのような放物線形で表される濃度分布については, モンテ・カルロ法 [Laradji *et al.* 94] や分子動力学法 [Murat and Grest 89] を用いたシミュレーションによっても支持されている (図 3-25, 3-26 参照). ただし, 図 3-26 の曲線 c, d については単位面積当たりの高分子の本数が多いために, 壁付近ではメルト状態になっていると考えられる. したがって, プロファイルとしてはメルト・ブラシの場合 (図 3-23(b) 参照) に近くなっている.

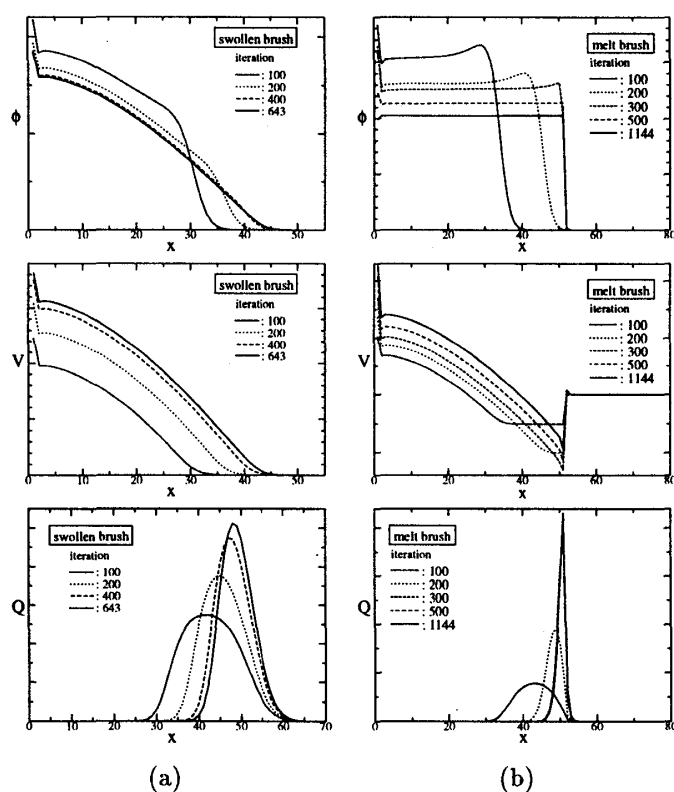


図 3-23: 1次元高分子ブラシ系に対する繰返し法による数値計算結果. (a), (b) はそれぞれ良溶媒, 貧溶媒の場合. 上からセグメント濃度分布, 自己無撞着場, 高分子鎖の端の分布を表している.

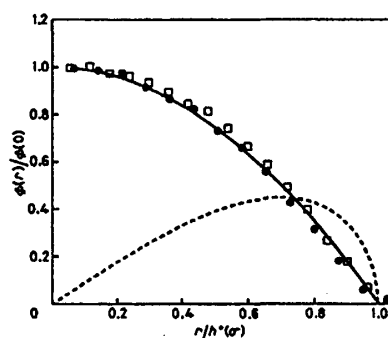


図 3-24: 自己無撞着場を解析的に解いて得られた $\phi(x)$ (実線) と高分子鎖の自由端の確率分布 (破線). [Milner *et al.* 88]

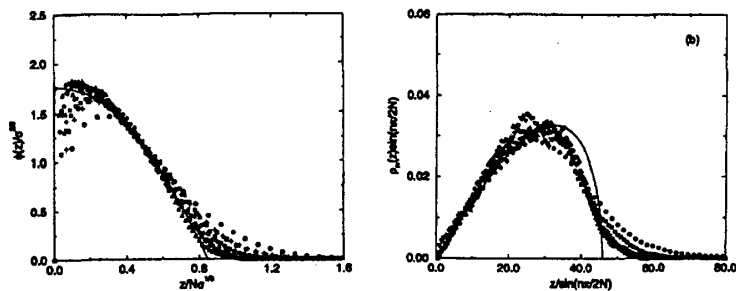


図 3-25: MC シミュレーションによる $\phi(x)$ (左) と高分子鎖の自由端の確率分布 (右). 実線は解析的に得られた解.

[Laradji *et al.* 94] より引用。

Copyright 1994 by the American Physical Society.

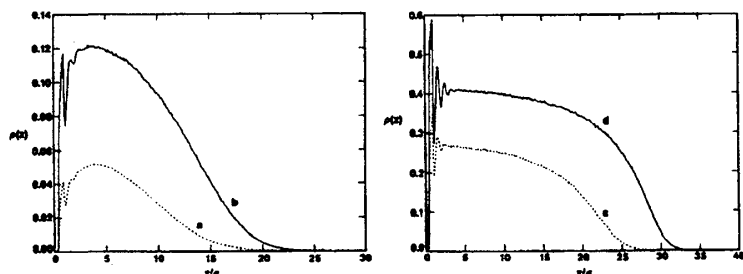


図 3-26: MD シミュレーションによる $\phi(x)$ の概形. a,b,c,d となるにしたがい単位面積当たりの高分子鎖の本数が多くなる。

Reprinted with permission from [Murat and Grest 89].

Copyright 1989 American Chemical Society.

(2°) 1次元ブロック共重合体

A-B 型ブロック共重合体がラメラ構造を形成している状況を考える。ここでブロック共重合体が N_A 個の成分 A と N_B 個の成分 B のセグメントで構成され、成分 A でできた端を 0 として結合部分のセグメントの番号が $J(\equiv N_A)$ で表されるものとする (図 3-27(a) 参照)。ラメラ構造の層が x 軸に垂直にできているとすれば各物理量は x のみに依存し、系は 1 次元系と見なすことができる。以下では、図 3-27(b) にしたがって $0 \leq x \leq R$ の範囲で考えることにする (ただし、 $x = 0$ は B 層の midpoint、 $x = R$ は A 層の midpoint を指している)。

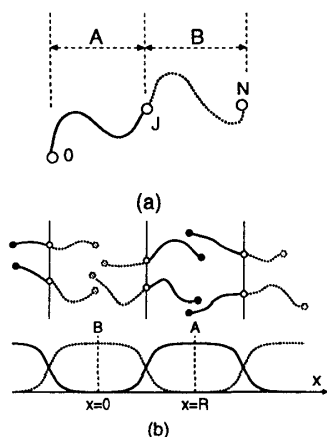


図 3-27: (a) A-B 型ブロック共重合体の模式図。

(b) ラメラ構造。

ブロック共重合体は複数の成分が一つの高分子に混在しているために、局所濃度を求めるとき、方程式系 (F3)(3.155) を拡張して適用しなければならない。実際、各成分の濃度 φ_A, φ_B は次のように与えられる。

$$\begin{aligned}\varphi_A(x) &= M \sum_{n=0}^J \frac{\int dx' d\bar{x} dx'' \rho^0(x') Q_A(0, x'|n, x) Q_A(n, x|J, \bar{x}) Q_B(J, \bar{x}|N, x'')}{\int dx' d\bar{x} dx'' \rho^0(x') Q_A(0, x'|J, \bar{x}) Q_B(J, \bar{x}|N, x'')}, \\ \varphi_B(x) &= M \sum_{n=J}^N \frac{\int dx' d\bar{x} dx'' \rho^0(x') Q_A(0, x'|J, \bar{x}) Q_B(J, \bar{x}|n, x) Q_B(n, x|N, x'')}{\int dx' d\bar{x} dx'' \rho^0(x') Q_A(0, x'|J, \bar{x}) Q_B(J, \bar{x}|N, x'')}. \quad (3.173)\end{aligned}$$

M は単位面積あたりのブロック共重合体の本数を意味している。ここで、方程式系 (F4) において $\rho^0(x') = 1$ の場合 (つまり、0 番目のセグメントに働く外部ポテンシャルがない場合) を考え、

$$\begin{aligned}F_A(n, x) &\equiv \int dx' Q_A(0, x'|n, x), \\ F_B(n, x) &\equiv \int dx'' Q_B(N - n, x|N, x''), \\ G_A(n, x) &\equiv \int d\bar{x} dx'' Q_A(J - n, x|J, \bar{x}) Q_B(J, \bar{x}|N, x''), \\ &= \int d\bar{x} Q_A(J - n, x|J, \bar{x}) F_B(N - J, \bar{x}), \\ G_B(n, x) &\equiv \int dx' d\bar{x} Q_A(0, x'|J, \bar{x}) Q_B(J, \bar{x}|J + n, x), \\ &= \int d\bar{x} F_A(J, \bar{x}) Q_B(J, \bar{x}|J + n, x) \quad (3.174)\end{aligned}$$

とおけば式 (3.173) は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}\varphi_A(x) &= M \sum_{n=0}^J \frac{F_A(n, x) G_A(J - n, x)}{\int d\bar{x} F_A(J, \bar{x}) F_B(N - J, \bar{x})}, \\ \varphi_B(x) &= M \sum_{n=0}^{N-J} \frac{F_B(N - J - n, x) G_B(n, x)}{\int d\bar{x} F_A(J, \bar{x}) F_B(N - J, \bar{x})}. \quad (3.175)\end{aligned}$$

さらに、 $F_X(n, x)$ と $G_X(n, x)$ の満たすべき方程式は (F5)(3.157) より

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial n} F_X(n, x) &= \left(\frac{b^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \beta V_X(x) \right) F_X(n, x), \\ \frac{\partial}{\partial n} G_X(n, x) &= \left(\frac{b^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \beta V_X(x) \right) G_X(n, x) \quad (3.176)\end{aligned}$$

であることが分かる ($X = A, B$)。ただし、それぞれの初期条件は

$$F_A(0, x) = F_B(0, x) = 1, \quad G_A(0, x) = F_B(N - J, x), \quad G_B(0, x) = F_A(J, x) \quad (3.177)$$

で、構造の対称性 (図 3-27(b) 参照) から境界条件

$$\frac{\partial F_X}{\partial x} = \frac{\partial G_X}{\partial x} = 0, \quad (x = 0, R, \quad X = A, B) \quad (3.178)$$

のもとで解けばよいことになる。

式 (3.176) 中の自己無撞着場 $V(x)$ の更新については成分間の相互作用 (式 (3.65) 参照)

$$\mathcal{W}[\varphi_A, \varphi_B] = - \int dx \left(\frac{1}{2} \epsilon_{AA} \varphi_A^2 + \epsilon_{AB} \varphi_A \varphi_B + \frac{1}{2} \epsilon_{BB} \varphi_B^2 \right) \quad (3.179)$$

と非圧縮条件

$$\varphi_A + \varphi_B = \varphi_0, \quad (3.180)$$

(φ_0 は定数) を考慮しなければならない。したがって、式 (3.158) と (3.160) より、 $V(x)$ の更新手続きとして

$$\begin{aligned} V_A^{(i+1)} &= V_A^{(i)} - \alpha_1 \left(\epsilon_{AA} \varphi_A^{(i)} + \epsilon_{AB} \varphi_B^{(i)} + V_A^{(i)} \right) + \alpha_2 \left(\varphi_A^{(i)} + \varphi_B^{(i)} - \varphi_0 \right), \\ V_B^{(i+1)} &= V_B^{(i)} - \alpha_1 \left(\epsilon_{AB} \varphi_A^{(i)} + \epsilon_{BB} \varphi_B^{(i)} + V_B^{(i)} \right) + \alpha_2 \left(\varphi_A^{(i)} + \varphi_B^{(i)} - \varphi_0 \right) \end{aligned} \quad (3.181)$$

が考えられる (α_1, α_2 は緩和因子)。この更新手続き (3.181) は式 (3.179) で表される相互作用項の他に弾性エナジ $\frac{\alpha_2}{2\alpha_1} \int dx (\varphi_A + \varphi_B - \varphi_0)^2$ が加わった相互作用下での自己無撞着場の計算であるとも解釈することができる。

以上より、1次元ブロック共重合体のラメラ構造系で解くべき方程式は式 (3.175), (3.176), および式 (3.181) であり、初期条件は (3.177), 境界条件は (3.178) である。実際、この方程式系を繰り返し法により数値計算して得られた結果 (セグメント濃度分布 φ , 自己無撞着場 V , 結合点の分布 $\rho(x) (\equiv F_A(J, x) F_B(N - J, x))$ の形状) が図 3-28 に示されている。

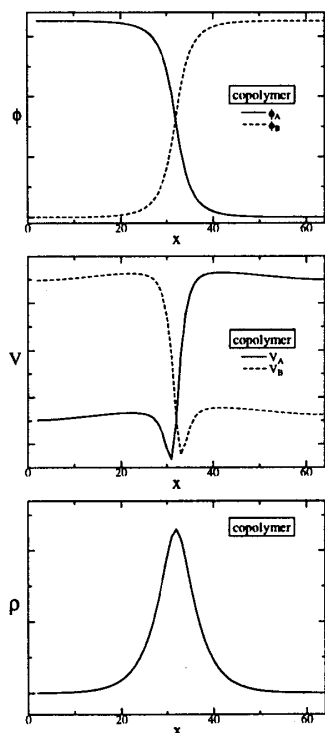


図 3-28: 1次元ブロック共重合体に対する繰り返し法による数値計算結果。実線はA成分, 破線はB成分を表す。上からセグメント濃度分布, 自己無撞着場, 結合点の分布を表している。

ここではラメラ構造を1次元系と見なして経路積分法を用いて式 (3.175), (3.176), および式 (3.181) のように定式化し、セグメント濃度を求めてきたが、さらに自由エナジを計算し、実験値と比較する研究もなされている [Helfand and Wassermann 76]。このような取り組みは他の構造 (スフェリカル構造やシリンダ構造) に対しても行われており、やはり問題を1次元系に置き換えて同様に定式化し、それぞれの自由エナジを計算し、具体的な実験値と比較されている。(例えば、スフェリカル構造に関しては [Helfand and Wassermann 78], シリンダ構造に関しては [Helfand and Wassermann 80] 参照。)

(3°) ブロック共重合体溶融系の自由エナジを直接計算することで予想される複雑な構造

[Masten and Schick 94, Masten and Bates 96]

図 3-9 の相図でも示されているようにブロック共重合体溶融系の相分離構造としては従来, LAM, HEX, BCC の 3 種類しか存在しないと考えられていた. ところが最近いくつかの新しい構造が LAM 相と HEX 相の間に存在することが分かり, それらの新しい構造が熱力学的に安定な構造であるかどうかの問題になっている. 新しい構造のうち, OBDD(ordered, bicontinuous, double-diamond), CL(catenoid-lamellar), G(gyroid) 相と呼ばれている構造がよく観察される. OBDD 相では, どちらの成分のドメインも連続相をなし, 成分比の小さいドメインが互いに貫通しあった 2 つのダイヤモンド格子を形成している. CL 相では, ラメラ構造を形成しているが成分比の大きい方の各層が互いに管で連結しているような構造をなしている. そして, G 相では, どちらの成分のドメインも連続相をなし, 成分比の小さいドメインが互いに鏡像の関係にある, 貫通しあった 2 つの 3 点バーテックス状の格子をなしている相を表している. (図 3-29 には各相の構造が模式的に表され, 図 3-30 には各構造のドメイン境界が描かれている.) そこで, どの相が安定な相であるかを調べるために, 各相に着目して構造の対称性を持つ正規直交関数 $f_i(\mathbf{r})$ で方程式系に現れる任意の関数を展開し, それぞれの構造に対する自由エナジを計算し, $(f, \chi N)$ に対する各構造の中での自由エナジの最小値となる安定構造を決定する. 図 3-31 は以上の操作によって得られた相図であり, LAM, HEX, BCC 相に加えて G 相が安定になるような領域が存在し, その領域は 3 重点 ($\chi N = 11.4$, $f = 0.452, 0.548$) で終わっている.

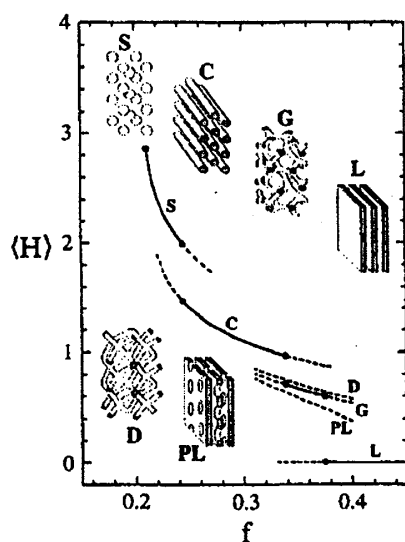


図 3-29: 各構造の模式図. S は BCC 相, C は HEX 相, D は OBDD 相, PL は CL 相を表している.
 $\langle H \rangle$ は界面で平均された平均曲率の数値を意味する.

Reprinted with permission from [Masten and Bates 96].
 Copyright 1996 American Chemical Society.

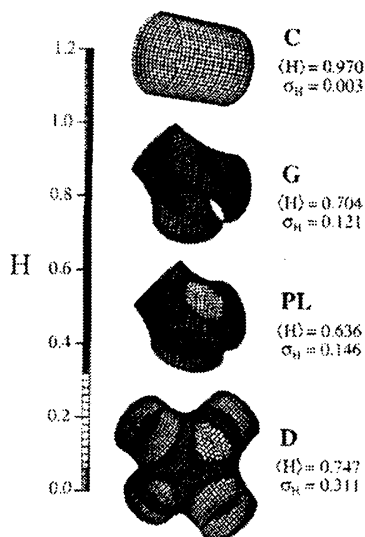


図 3-30：各相のドメイン境界. C は HEX 相, D は OBDD 相, PL は CL 相を表している. H は界面で平均された平均曲率の数値を意味する.

Reprinted with permission from [Masten and Bates 96].
Copyright 1996 American Chemical Society.

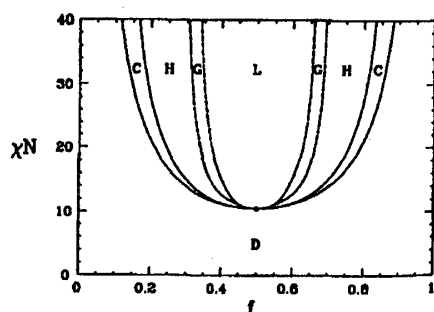


図 3-31：ブロック共重合体溶融系の自由エナジを直接計算することで予想される相図.

[Masten and Schick 94] より引用.
Copyright 1994 by the American Physical Society.

(4°) ブロック共重合体溶融系に関するその他の研究

ブロック共重合体溶融系については以上の研究以外にも (i) 界面構造について経路積分法によって計算し、実験値と合うように調節するパラメータを設定せずに実験値を再現した研究 [Torikai *et al.* 97], (ii) 相溶しない成分 A, B の高分子混合体に A-B ブロック共重合体を加えたときの A-B 界面の性質を調べた研究 [Israels *et al.* 95] などがある.

3.4.3 動的密度汎関数法を用いた動力学への拡張

3.4.1では自由エナジを直接計算するために解くべき式をまとめ、3.4.2では実際の計算方法 (繰返し法) を示してきた. これまでは、平衡状態における物質の構造についての議論を行ってきたが、3.1.1で紹介した秩序パラメータに対する時間発展の枠組みを用いることによって動力学へ拡張することが可能である. たとえば簡単な例として、セグメント濃度 $\phi_k(\mathbf{r}, t)$ の時間発展が式 (3.8) で与えられている場合を考える.

$$\frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_{k'}(\mathbf{r}')}, \quad (3.182)$$

(ただし, $J_k(\mathbf{r}, t) \equiv 0$ とした). このとき、化学ポテンシャルの部分直接計算によって求めなければならないが、いま、式 (3.182) においてセグメント濃度 $\phi_k(\mathbf{r})$ が $\phi_k(\mathbf{r}) = \phi_k(\mathbf{r})$ に拘束されているものと考えれば、

式 (3.18) における $\gamma_k(\mathbf{r})$ がセグメント濃度の拘束に必要な力を表しており, この力 $\gamma_k(\mathbf{r})$ は化学ポテンシャルと

$$-\gamma_k(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \quad (3.183)$$

という関係にあると考えられる. さらに式 (3.20) より, 化学ポテンシャルは

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} = \frac{\delta W[\phi_k]}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} - V_k(\mathbf{r}) \quad (3.184)$$

で表されるので [47], 3.4.2 の繰り返し法によって $V_k(\mathbf{r})$ を計算することができれば化学ポテンシャルを求めることができる. したがって, 式 (3.184) によって求めた化学ポテンシャルの値を式 (3.182) に代入することによってセグメント濃度の時間発展を再現することができる. 動的密度汎関数法 (Dynamic Density Functional Method) と呼ばれるこのような手法は, 平均場近似の範囲で (やや) ミクロな鎖の構造に立脚して臨界点から離れた系の相分離過程の定量的な再現を可能にし, 材料設計の際に行うべき物性予測などに対する計算手法として重要性が高まってきている. 動的密度汎関数法を用いた計算例としては (i) ブロック共重合体のミクロ相分離 (2 次元) [Fraaije 93], (ii) ブロック共重合体のミクロ相分離とずりの効果 (3 次元) [Zvelindovski *et al.* 98], および (iii) 高分子の固体表面への吸着現象に対する応用 [Hasegawa and Doi 97] などがある. また, 輸送係数に対しても経路積分を用いることによってラウス描像やレプテイション過程など (やや) ミクロな描像に基づく運動を非局所輸送係数として取り入れることができる (レプテイション拡散に関しては [Kawasaki and Sekimoto 87] 参照). 実際, (やや) ミクロな描像に基づく非局所輸送係数を用いた研究として (i) ブロック共重合体溶融体のミクロ相分離 [Maurits and Fraaije 97], (ii) 非局所輸送係数における鎖配位の変化の効果 [Kawakatsu 97] などが行われている.

4. 結び

本講義では、高分子系を例にとり、ミクロからマクロの幅広いスケールにわたる空間的・時間的な階層構造を持つような系に対する、粗視化の手法を用いた統計力学的な取り扱いと計算機シミュレーションについて解説を試みた。1.2の表 1-1 に示した種々の粗視化レベルのそれぞれに対応した適切なモデル化とシミュレーション手法を、表 4-1 に改めて列挙する。各階層で使用されるモデルは、それに隣接する階層のモデルと種々のパラメータを通じて互いに関連づけられており、粗視化の手法とは、これら隣接する階層のモデル間のパラメータ対応を明らかにすることに他ならない。

より上位の階層のモデルは、対象とする系のミクロな詳細には依存しないユニバーサルな性質、すなわち多種多様な系の持つ物理的な共通性を議論する際に特に有効な手段となる。(ギンツブルグ-ランダウモデルの表現する臨界現象やドメイン構造などを思い起こしてほしい。)我々が系のこのようなユニバーサルな性質だけに注目する際には、モデルのパラメータとして、系のミクロな情報と直接の対応のない現象論的なパラメータを用いても十分であるが、粗視化の手法を用いることで、このような現象論的なモデルにミクロな基礎付けを与えることができる。

このような粗視化の手法によるモデル間の接続は、理論的な興味ばかりでなく、応用面での大きな可能性も持っている。モデル間のパラメータ対応が明らかになれば、上位の階層のモデルを用いることで、対象とする系の長時間かつ大規模な現象の定量的なシミュレーションが可能になり、計算機を用いた物性予測の道が開けてくることになる。たとえば現実的な問題として、高分子鎖の枝分かれ構造や鎖上でのモノマーの配列を制御することで、高分子系のマクロな物性を制御したいと考えたとしよう。この問題をミクロな分子動力学シミュレーションだけで解決することは、計算機の手数やメモリの容量からみて現実的ではない。しかしながら、与えられた高分子の構造から粗視化モデルのパラメータを順次決定してゆくことができれば、最終的なマクロ物性を現実的な時間内で計算できるようになるはずである。また逆に、望ましいマクロ物性が与えられたときに、そのような性質を実現できるミクロ構造の「候補」を探すこともできると考えられ、効率的な物質設計が可能となるであろう。(ミクロなモデルからマクロなモデルへの対応は多対一であるので、逆写像はユニークではなく、あくまでいくつかの候補を見つけることができるだけである。)

現段階では、物性予測・物質設計に必要なミクロなモデルからマクロなモデルに至る粗視化の道筋はまだ完全には確立されてはおらず、各階層間での理論の飛躍や、実験データなどを用いた現象論的なパラメータの導入が必要になる場合が多々見られる。実際に、以下のような問題はいまだ未解決か、あるいは現象論的なレベルでのみ解決されているにすぎない。

- (i) 量子力学的な方法で計算された原子間ポテンシャルと、バネ-ビーズモデルで用いられるバネ、曲げ弾性などのセグメント間の相互作用ポテンシャルの間の関係を定量的に明らかにすること。
- (ii) 経路積分法やギンツブルグ-ランダウモデルで必要となる χ -パラメータと、バネ-ビーズモデルのポテンシャル関数の間の関係をつけること。(実際、 χ -パラメータをミクロから決定しようとする試みはなされているが、一般的な条件下で定量的に満足できる結果を与える方法論はまだ確立されていない。)

- (iii) 強い非平衡条件下 (外部流動など) における高分子鎖の運動や配位の変化を, 定量的に予想すること.
また, これらの鎖の運動と相分離で出現するドメインの動力学の関係を明らかにすること.
- (iv) マクロな粘弾性を記述する構成方程式を, ミクロなモデル, たとえばバネ-ビーズモデルや経路積分法による計算から求めること.
- (v) 複数の階層の現象が共存する場合に, どのように系をモデル化するかという問題. 種々のモデルを単にパラメータ対応でつなぐのではなく, 異なる描像のモデルの共存を可能とする仕組みを開発すること.

このような問題を順次解決してゆくことが, 多階層構造を持つ複雑な系の本質的な物理を理解し, その物性予測を実現するための重要なステップとなるのである.

表 4-1: 高分子系の種々の粗視化レベルに対するモデル化とシミュレーション手法.

空間スケール [キーワード]	理論・モデル	シミュレーション法	隣り合う階層をつなぐ概念
ミクロ [原子・モノマ]	量子力学 ニュートン力学	分子動力学法	
⇕	⇕	⇕	相互作用ポテンシャル
(やや) ミクロ [セグメント]	バネ-ビーズモデル ランジュバン方程式	(粗視化) 分子動力学法 モンテカルロ法	↑ ↓
⇕	⇕	⇕	χ -パラメータ, 鎖のトポロジー
メソ [高分子の配位]	ガウス鎖の統計	密度汎関数法 経路積分表示	↑ ↓
⇕	⇕	⇕	界面構造, 界面張力
(やや) マクロ [ドメイン構造]	ギンツブルグ-ランダウモデル セルダイナミクス法	有限差分法	↑ ↓
⇕	⇕	⇕	構成方程式
マクロ [粘弾性]	連続体記述	有限要素法	

謝辞

以下の出版社からは図の掲載許可をいただきました。謹んで感謝いたします。

出版社	図番号
東京化学同人	図 1-1, 図 1-2
The American Physical Society	図 2-27, 図 2-28, 図 2-37, 図 3-12, 図 3-13, 図 3-19, 図 3-25, 図 3-31
American Chemical Society	図 1-3, 図 2-17, 図 2-38, 図 3-9, 図 3-26, 図 3-29, 図 3-30
American Institute of Physics	図 2-42, 図 2-43, 図 3-10, 図 3-20,
EDP Sciences	図 2-7, 図 2-8, 図 2-9, 図 3-24,
The Royal Society of Chemistry	図 2-39, 図 2-40, 図 2-41
Nature	図 2-34, 図 2-35, 図 2-36,
Science	図 2-15, 図 2-16, 図 2-18, 図 2-19, 図 2-20, 図 2-21, 図 2-22, 図 2-23, 図 2-24, 図 2-25

A. 関係演算子の表記

式の関係を明確にするために、本講義ノートでは以下のような関係演算子を用いた ([PG] に準拠)。

演算子	意味	例
$=$	数係数を含めた正確な計算	
$\cong$	次元因子の一致 (数係数無視)	$R \cong N^{\frac{1}{2}}b$
$\sim$	スケイリングの関係	$R \sim N^{\frac{2}{5}}$
$\approx$	$N \gg 1$ などに対する近似	$N+1 \approx N$
$\rightarrow$	極限操作	$b_* \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$
$\Rightarrow$	連続表現への移行	$\mathbf{R}_n \Rightarrow \mathbf{R}(n)$
$\equiv$	定義	
$\mapsto$	式の置き換え	$\Omega_{jk} \mapsto \langle \Omega_{jk} \rangle_0$

B. 離散的表現と連続的表現との対応

高分子を構成しているセグメントの数 N が非常に大きいため、2. では、分布関数や自由エナジの表現を離散的なもの、連続的なものの間で自由に入れ替え、数学的に扱いやすい方を採用してきた。離散表現でセグメントの位置を $\{\mathbf{R}_n\}$ 、セグメントの数を N 、各ボンドの長さを b 、一端から測った弧長を s 、高分子の全長を $L \equiv Nb$ とする。連続表現への移行は、次のような極限操作を意味している: $N \rightarrow \infty, b \rightarrow 0, L \rightarrow \text{const.}$

以下に、入れ替えの規則をまとめておく。

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_n \equiv \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1} &\Rightarrow \mathbf{r}(n) \equiv \frac{\partial \mathbf{R}(n)}{\partial n}, \\
 \hat{\mathbf{r}}_n \equiv \frac{\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}}{b} &\rightarrow \hat{\mathbf{r}}(s) \equiv \frac{\partial \mathbf{R}(s)}{\partial s}, \\
 \sum_{n=j}^k &\Rightarrow \int_j^k dn, \\
 F(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_N) &\Rightarrow F[\mathbf{R}(n)] \text{ (汎関数)}, \\
 \frac{\partial F(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_N)}{\partial \mathbf{R}_n} &\Rightarrow \frac{\delta F[\mathbf{R}]}{\delta \mathbf{R}(n)} \text{ (汎関数微分)}, \\
 \int d\mathbf{R}_0 \cdots d\mathbf{R}_N &\Rightarrow \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n)] \text{ (汎関数積分)}.
 \end{aligned}$$

C. 片仮名表記について

この講義ノートでは, いくつかの外来語に対する片仮名に関して通常とは異なった表記が使われている.
以下に, 通常の表記との比較を示す.

講義ノートでの表記		通常の表記 (1999 年)
エナジ	energy	エネルギー
キーワード	key word	キーワード
レイザー	laser	レーザー
レヴェル	level	レベル
モノマ	monomer	モノマー
ポリマ	polymer	ポリマー
ポテンシャル	potential	ポテンシャル
レプテーション	reptation	レプテーション
スケイル	scale	スケール
シムレイション	simulation	シミュレーション (シムレーション)
テンサ	tensor	テンソル
ユニヴァーサル	universal	ユニバーサル
ベクタ	vector	ベクトル

D. 注釈

- [1] 「複雑液体」は原子・分子のスケールと流体のスケールとの間の自由度の分離が比較的クリアである単純液体に対比して使われる。現在の「複雑液体」に対する認識は次のようにまとめられているようである。

「1. 環境条件による複雑液体：極端に高密度な液体（例：過冷却液体）、気液、液液間の超臨界領域にある液体（密度揺らぎが非常に大きくなっている）、超高压下といった極端な状況での液体。2. 構成原子、構成分子が複雑である：構成分子が複雑な構造を持っている液体（例：巨大分子や液晶）、電子や水素結合の存在によって液体の構造が複雑になった液体（液体構造が電子状態と強い関わりを持つ液体金属）。」例えば、S. A. Safran and N. A. Clark, eds.: “*Physics of Complex and Supramolecular Fluids*” (Wiley, New York, 1987) または、米沢富美子, 好村滋洋, 土井正男, 辻和彦編: 「複雑液体の物理」(固体物理, 1994年4月, 第29巻第4号)を参照。

- [2] 「ソフトマテリアル」という言葉には現在、次のような意味が付されているようである。

「高分子、液晶、エマルジョン、DNA、生体膜、コロイド、ガラスなどを総称する言葉であり、中間スケールの構成要素による多体系のために固体、液体で区別することのできない物性を示し（例えば粘弾性効果）、小さい外力に対する応答が大きくなりうる（例えばゴム弾性）物質のこと。」ソフトマテリアルに関しては例えば、P. G. de Gennes, J. Badoz: “*Fragile objects –soft matter, hard science, and the thrill of discovery–*” (Copernicus, New York, 1996)を参照。

- [3] ブロック共重合体のマイクロ相分離によって現れる構造（ラメラ、ヘキサゴナル構造など）と同様の構造を示す系として界面活性剤多成分系がある。界面活性剤は1分子中に親水性の部位と疎水性の部位を合わせ持った構造をしているために、(i) 系（例えば、水-油系）の界面エナジを低下させ、系を熱力学的に安定化させる「界面活性効果」、および(ii) 系の溶解性を促進させる「相溶化効果」を示す。したがって、系に界面活性剤が存在することによって界面の性質が変わるので、溶媒中でミセルや液晶などの自己組織体を形成することが可能となる。界面活性剤溶液で観られる構造に関しては例えば、日本化学会編: 「現代界面コロイド化学の基礎—講義と測定マニュアル—」(丸善, 1997)を参照。

- [4] $b \rightarrow 0, N \rightarrow \infty, Nb \rightarrow L$ でひもを連続的に表現することができる: $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}(s)$ (ただし、 s は端点 $\mathbf{R}_0$ からの弧長)。

- [5] より詳しくは、

$$\begin{aligned} \mathcal{P}'(\mathbf{R}, N) &= \int \prod_{n=1}^N d\mathbf{r}_n \delta\left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n\right) \mathcal{P}(\{\mathbf{r}_n\}, N), \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \int \prod_{n=1}^N d\mathbf{r}_n \exp\left[i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n\right)\right] \mathcal{P}(\{\mathbf{r}_n\}, N), \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left[\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathcal{P}(\{\mathbf{r}\}, N) \right]^N, \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\frac{\sin kb_*}{kb_*} \right)^N, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \exp\left(-\frac{Nb_*^2}{6}|\mathbf{k}|^2\right) , \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dk \exp\left(-\frac{Nb_*^2}{6}k^2 + iRk\right) \right]^3 , \\
 &= \left(\frac{3}{2\pi Nb_*^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb_*^2}\right) .
 \end{aligned}$$

ここで, $\mathbf{r}$ についての積分 (上から 3 行目の括弧内の積分) は,

$$\begin{aligned}
 &\int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \delta(|\mathbf{r}| - b_*) \\
 &= 2\pi \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty dr \, r^2 \sin\theta \exp(-ikr \cos\theta) \delta(r - b_*) \frac{1}{4\pi b_*^2} , \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \exp(-ikb_* \cos\theta) , \\
 &= \frac{1}{2} \int_\pi^0 d(\cos\theta) \exp(-ikb_* \cos\theta) , \\
 &= \frac{\sin kb_*}{kb_*} .
 \end{aligned}$$

また, $N \gg 1, kb_* \ll 1$ では, 次の近似ができる.

$$\begin{aligned}
 \sin kb_* &\approx kb_* - \frac{(kb_*)^3}{3!} + \dots , \\
 \left(\frac{\sin kb_*}{kb_*} \right)^N &\approx \left[1 - \frac{(kb_*)^2}{3!} \right]^N \approx 1 - \frac{Nb_*^2}{6} k^2 .
 \end{aligned}$$

[6] 離散の表現:

$$\begin{aligned}
 &\exp \left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \sum_{n=0}^N \mathcal{V}(\mathbf{R}_n) \right\} \right] \\
 &= \exp \left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \sum_{n=1}^M (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \sum_{n=0}^M \mathcal{V}(\mathbf{R}_n) \right\} \right] \\
 &\quad \times \exp \left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \sum_{n=M+2}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \sum_{n=M+1}^N \mathcal{V}(\mathbf{R}_n) \right\} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\beta k_0}{2} (\mathbf{R}_{M+1} - \mathbf{R}_M)^2 \right] , \\
 &\approx \exp \left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \sum_{n=1}^M (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \sum_{n=0}^M \mathcal{V}(\mathbf{R}_n) \right\} \right] \\
 &\quad \times \exp \left[-\beta \left\{ \frac{k_0}{2} \sum_{n=M+2}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \sum_{n=M+1}^N \mathcal{V}(\mathbf{R}_n) \right\} \right] .
 \end{aligned}$$

連続の表現:

$$\exp \left[\int_0^M \dots \right] \times \exp \left[\int_M^N \dots \right] = \exp \left[\int_0^N \dots \right] .$$

[7] 式 (2.23) より,

$$\mathcal{Q}(k, \mathbf{R}'|l + \Delta l, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{R}'' \mathcal{Q}(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}'') \mathcal{Q}(l, \mathbf{R}''|l + \Delta l, \mathbf{R}) .$$

ここで、ポテンシャル $\mathcal{V}$ の空間変動が緩やかであるとすれば、次の近似が成り立つ。

$$\begin{aligned} Q(l, \mathbf{R}''|l + \Delta l, \mathbf{R}) &= \frac{1}{Z_Q} \exp \left[-\beta \int_l^{l+\Delta l} dn \left\{ \frac{k_0}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 + \mathcal{V} \right\} \right], \\ &\approx \exp[-\beta \mathcal{V}(\mathbf{R}) \Delta l] Q_0(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}). \end{aligned}$$

ここで、 Q_0 は、 $\mathcal{V} \equiv 0$ のときの Q である。従って、変数変換 $\mathbf{r} = \mathbf{R}'' - \mathbf{R}$ を行くと、

$$\begin{aligned} Q(k, \mathbf{R}'|l + \Delta l, \mathbf{R}) &\approx \exp[-\beta \mathcal{V}(\mathbf{R}) \Delta l] \int d\mathbf{r} Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R} + \mathbf{r}) Q_0(\mathbf{r}), \\ &\approx \exp[-\beta \mathcal{V}(\mathbf{R}) \Delta l] \int d\mathbf{r} \left(1 + r_\alpha \frac{\partial}{\partial R_\alpha} + \frac{1}{2} r_\alpha r_\beta \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \frac{\partial}{\partial R_\beta} \right) Q_0(\mathbf{r}) Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}), \\ &\approx (1 - \beta \mathcal{V}(\mathbf{R}) \Delta l) \left(1 + \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \Delta l \right) Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}), \\ &\approx Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}) + \left(\frac{b^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \beta \mathcal{V}(\mathbf{R}) \right) \Delta l Q(k, \mathbf{R}'|l, \mathbf{R}) \end{aligned}$$

が得られる。

[8] ガウス積分の性質

$$\sqrt{\frac{1}{a\pi}} \sqrt{\frac{1}{b\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \exp \left[- \left(\frac{(x - x')^2}{a} + \frac{(x' - x'')^2}{b} \right) \right] = \sqrt{\frac{1}{(a+b)\pi}} \exp \left[- \frac{(x - x'')^2}{a+b} \right]$$

を用いる。さらに、 $k - j - 1 \approx k - j$ とする。

[9] 確率分布 (2.26) で、 $j = 0, k = N$ とおけばよい。また別の方法として、

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2 \rangle &= \langle [(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + \cdots + (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0)]^2 \rangle, \\ &= \langle (\mathbf{r}_N + \cdots + \mathbf{r}_1)^2 \rangle, \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_k \rangle, \\ &= \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{r}_j^2 \rangle = N b^2. \end{aligned}$$

このとき、変数が $\mathbf{R}$ から $\mathbf{r}$ にかわるので平均の取り方に注意。

[10]

$$\begin{aligned} R_g^2 &\equiv \frac{1}{N+1} \left\langle \sum_{j=0}^N (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_G)^2 \right\rangle, \\ &= \frac{1}{N+1} \left\langle \sum_{j=0}^N \left(\mathbf{R}_j - \frac{1}{N+1} \sum_{k=0}^N \mathbf{R}_k \right)^2 \right\rangle, \\ &= \frac{1}{N+1} \sum_{j=0}^N \left\langle \left(\mathbf{r}_j^2 - \frac{2}{N+1} \sum_{k=0}^N \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_k + \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_l \right) \right\rangle, \\ &= \frac{1}{2(N+1)} \left\langle \left(\sum_{j=0}^N \mathbf{r}_j^2 + \sum_{k=0}^N \mathbf{r}_k^2 - \frac{2}{N+1} \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_k \right) \right\rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \langle (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)^2 \rangle, \\
 &\approx \frac{1}{2N^2} \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N |j - k| b^2 \rightarrow \frac{1}{2N^2} \int_0^N dj \int_0^N dk |j - k| b^2 = \frac{N}{6} b^2.
 \end{aligned}$$

[11] $4\pi R^2 \mathcal{P}'_e(\mathbf{R}, N)$ の極大値を与える R は,

$$-\frac{3}{2} \frac{R^2}{Nb^2} + \frac{3}{4} \frac{N^2 v_c}{R^3} + 1 = 0$$

を満たす. いま, $R \sim N^\nu$ に従うとすれば, 各項の N 依存性はそれぞれ, $N^{2\nu-1}, N^{2-3\nu}, N^0$ となる. $N \gg 1$ では, 三項全てが釣りあうことはない. そこで三項のうち二項が釣りあって, かつ残りの項が無視できる場合を考えると,

$$\frac{3}{2} \frac{R^2}{Nb^2} \approx \frac{3}{4} \frac{N^2 v_c}{R^3}$$

が得られる.

[12] $\mathbf{r}_n$ を固定すれば, $\langle \mathbf{r}_n \rangle_n = \cos \theta \mathbf{r}_{n-1}$ が成り立つので ($\langle \cdot \rangle_n$ は $\mathbf{r}_n$ についての平均), 次の関係式が得られる.

$$\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \cos \theta \langle \mathbf{r}_{n-1} \cdot \mathbf{r}_m \rangle.$$

[13] $s \equiv |n - m| b_*, \theta \rightarrow 0, b_* \rightarrow 0, \frac{b_*}{1 - \cos \theta} \rightarrow \xi$ の下で,

$$\begin{aligned}
 \exp \left[-|n - m| \ln \frac{1}{\cos \theta} \right] &= \exp \left[\frac{s}{b_*} \ln (1 - (1 - \cos \theta)) \right], \\
 &\approx \exp \left[-\frac{s}{b_*} (1 - \cos \theta) \right] \rightarrow \exp \left(-\frac{s}{\xi} \right).
 \end{aligned}$$

[14] 各量の N 依存性は, $L = Nb_* = \text{const.}$ なので, $b_* \sim N^{-1}$. $\xi = \frac{2b_*}{\theta_0^2} = \text{const.}$ なので, $\theta_0 \sim N^{-\frac{1}{2}}$ のように依存する. さらに, $M \sim N^0$ である.

[15] 質量 m の自由粒子に対する波動関数 Ψ の経路積分表示

$$\Psi = \int \mathcal{D}[\mathbf{x}(t)] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt \frac{m}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right)^2 \right]$$

がシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi$$

を満たすことの類推による ($\frac{im}{\hbar}$ を ξ で置き換えればよい).

$$\hat{\mathcal{L}} \equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

は軌道角運動量演算子に相当し, 次の性質を有する (エルミート性). 任意の関数 $f(\theta, \varphi), g(\theta, \varphi)$ に対し,

$$\int f^* (\hat{\mathcal{L}} g) = \int (\hat{\mathcal{L}} f)^* g.$$

- [16] 式 (2.47) で, 積分の下限を $0 \rightarrow s_0$, 上限を $L \rightarrow s_0 + \sigma$ と置き換えれば, $Z(\theta, \varphi, \sigma)$ は $s = \sigma$ のとき $\hat{r}(s_0)$ と $\hat{r}(s_0 + \sigma)$ のなす角が (θ, φ) となる確率分布を表している. 以上のような積分範囲の変更を行っても拡散方程式 (2.49) は満たしているので, $\hat{r}(s_0) \cdot \hat{r}(s_0 + \sigma) = \cos \theta$ に対し, 次の式が成り立つ.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \hat{r}(s_0) \cdot \hat{r}(s_0 + \sigma) \rangle}{\partial \sigma} &= \frac{\partial \langle \cos \theta \rangle}{\partial \sigma} = \frac{\partial}{\partial \sigma} \int \cos \theta Z \sin \theta d\theta d\varphi, \\ &= \int \cos \theta \frac{1}{2\xi} \left(\hat{L} Z \right) \sin \theta d\theta d\varphi, \\ &= \frac{1}{2\xi} \int \left(\hat{L} \cos \theta \right) Z \sin \theta d\theta d\varphi, \\ &= \frac{1}{2\xi} \int (-2 \cos \theta) Z \sin \theta d\theta d\varphi, \\ &= -\frac{1}{\xi} \langle \cos \theta \rangle = -\frac{1}{\xi} \langle \hat{r}(s_0) \cdot \hat{r}(s_0 + \sigma) \rangle. \end{aligned}$$

- [17] $\theta(s)$ の展開式 (2.53) を $\mathcal{H}_{b2D}$ (2.52) に代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{2} \int_0^L ds \sum_q \sum_{q'} a_q a_{q'} \cos(qs) \cos(q's) \\ = \frac{\kappa}{2} \int_0^L ds \sum_q \sum_{q'} a_q a_{q'} \frac{1}{2} [\cos((q+q')s) + \cos((q-q')s)] = \frac{\kappa}{4} L \sum_q q^2 a_q^2. \end{aligned}$$

- [18] (第二種) 揺動散逸定理

$$\langle B_{jl} \xi_l(t) B_{km} \xi_m(t') \rangle = 2k_B T L_{jk} \delta(t - t')$$

より,

$$\begin{aligned} \langle B_{jl} \xi_l(t) B_{km} \xi_m(t') \rangle &= B_{jl} B_{km} \langle \xi_l(t) \xi_m(t') \rangle, \\ &= B_{jl} B_{km} \delta_{lm} \delta(t - t'), \\ &= B_{jl} B_{kl} \delta(t - t') = 2k_B T L_{jk} \delta(t - t'). \end{aligned}$$

- [19] 流動場 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ に圧力 p と力 $\mathbf{f}$ が働いている場合のナビエーストークス方程式は

$$\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p - \eta_s \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f}$$

である. いま, (i) レイノルズ数が極めて小さく慣性項が無視でき $((\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \rightarrow 0)$, (ii) 断熱近似が成り立ち $(\partial_t \mathbf{v} \rightarrow 0)$, (iii) 非圧縮 $(\nabla \cdot \mathbf{v} = 0)$ という仮定より, 解くべき式は

$$\begin{aligned} \eta_s \nabla^2 \mathbf{v} + \nabla p &= \mathbf{f}, \\ \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \end{aligned}$$

となる. これらの式をフーリエ変換すれば

$$\begin{aligned} -\eta_s |k|^2 \hat{\mathbf{v}} - ik \hat{p} &= \hat{\mathbf{f}}, \\ \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{v}} &= 0. \end{aligned}$$

よって, $\hat{p}$ について解いて得られる式,

$$-i\hat{p} = \frac{\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{f}}}{|k|^2}$$

によって $\hat{p}$ を消去すると $\hat{\mathbf{v}}$ と $\hat{\mathbf{f}}$ の関係式が得られる.

$$\hat{v}_\alpha = -\frac{1}{\eta_s |\mathbf{k}|^2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} \right) \hat{f}_\beta .$$

したがって輸送係数 $L(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ のフーリエ変換 $L(\mathbf{k})$ は

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\eta_s |\mathbf{k}|^2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{|\mathbf{k}|^2} \right)$$

なので, 逆変換 $L(\mathbf{r})$ は

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta_s |\mathbf{r}|} \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{r_\alpha r_\beta}{|\mathbf{r}|^2} \right)$$

となり, これはオセーン・テンサ $\Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ (2.60) である.

[20] 流体力学的相互作用によっても $\mathbf{v}_j$ は $\mathbf{V}_0$ からずれる.

[21] 本来なら 溶媒と $\mathbf{V}_0$ を考慮したときの平衡状態を記述するハミルトニアン $\mathcal{H}'$ による熱力学的力 $-\frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \mathbf{R}_j}$ を用いるべきだが, 平衡状態が存在しない場合や, ハミルトニアンを見積もることが困難な場合に $\mathbf{V}_0$ のないときのバネ-ビーズモデルから得られる力をずれからの復元力として代わりに用いている.

熱ゆらぎは, 外的な拘束力 (外部流動場) がない場合に, 系の状態をボルツマン分布で与えられる平衡状態にもたらそうとする力である.

[22] 式 (2.65) の揺動力の項について考える. 式 (2.64) において Ω を 0 とする近似をしているので $B_{jl}B_{kl} = \frac{2}{\beta\zeta} \delta_{jk}$ である. したがって, $B_{jk} = B\delta_{jk}$ とおけば $B^2 = \frac{2}{\beta\zeta}$ が得られる.

[23] 式 (2.65) を時間微分し, $\mathbf{R}_n$ に式 (2.66) を代入すると,

$$\dot{\mathbf{X}}_p = \frac{1}{N} \int_0^N dn \left[\mathbf{V}_0 + \frac{k_0}{\zeta} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{R}_j}{\partial n^2} \right) + \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta}} \xi_j \right] \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) .$$

[...] の中の第 1 項は,

$$\frac{1}{N} \int_0^N dn \mathbf{V}_0 \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) = \begin{cases} \mathbf{V}_0 , & (p=0) , \\ 0 , & (p \neq 0) . \end{cases}$$

[...] の中の第 2 項は,

$$\frac{1}{N} \int_0^N dn \frac{k_0}{\zeta} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{R}_j}{\partial n^2} \right) \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) = \begin{cases} 0 , & (p=0) , \\ -\frac{k_0}{\zeta} \frac{p^2 \pi^2}{N^2} \mathbf{X}_p , & (p \neq 0) . \end{cases}$$

[...] の中の第 3 項を

$$\Xi_p \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta}} \xi_j \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right)$$

と置けば,

$$\begin{aligned} \langle \Xi_p \Xi_q \rangle &= \frac{2k_B T}{\zeta} \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) \cos \left(\frac{q\pi m}{N} \right) \langle \xi_m \xi_n \rangle , \\ [\langle \xi_m \xi_n \rangle = \delta_{mn} \mathbf{1}] &= \frac{2k_B T}{N^2 \zeta} \int_0^N dn \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) \cos \left(\frac{q\pi n}{N} \right) , \\ &= \begin{cases} \frac{2k_B T}{N\zeta} \mathbf{1} , & (p=q=0) , \\ \frac{2k_B T}{2N\zeta} \mathbf{1} , & (p=q \neq 0) , \\ 0 , & (p \neq q) . \end{cases} \end{aligned}$$

[24] $p = 0$ の場合, 式 (2.67) より $\dot{\mathbf{X}}_0 = \boldsymbol{\Xi}_0$, $\langle \boldsymbol{\Xi}_0 \boldsymbol{\Xi}_0 \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta_0}$.

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0))_\alpha (\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0))_\beta \rangle &= \left\langle \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma (\dot{\mathbf{X}}_0)_\alpha (\dot{\mathbf{X}}_0)_\beta \right\rangle , \\ &= \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \langle (\boldsymbol{\Xi}_0)_\alpha (\boldsymbol{\Xi}_0)_\beta \rangle , \\ &= \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \frac{2k_B T}{\zeta_0} \delta_{\alpha\beta} \delta(\tau - \sigma) = \frac{2k_B T}{\zeta_0} t \delta_{\alpha\beta} . \end{aligned}$$

$p \neq 0$ の場合, 式 (2.67) で $\alpha_p \equiv \frac{k_p}{\zeta_p}$ と置けば, $\dot{\mathbf{X}}_p = -\alpha_p \mathbf{X}_p + \boldsymbol{\Xi}_p$, $\langle \boldsymbol{\Xi}_p \boldsymbol{\Xi}_p \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta_p}$. すると, $\mathbf{X}_p(t)$ は

$$\mathbf{X}_p(t) = \int_{-\infty}^t \boldsymbol{\Xi}_p(t') e^{-\alpha_p(t-t')} dt'$$

となるので,

$$\begin{aligned} \langle X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0) \rangle &= \int_{-\infty}^t d\tau \int_{-\infty}^0 d\sigma e^{-\alpha_p(t-\tau)} e^{\alpha_p \sigma} \langle \Xi_{p\alpha} \Xi_{q\beta} \rangle , \\ \text{[式 (2.68) より]} &= \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{2k_B T}{\zeta_p} \int_{-\infty}^t d\tau \int_{-\infty}^0 d\sigma e^{-\alpha_p(t-\tau-\sigma)} \delta(\tau - \sigma) , \\ &= \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{2k_B T}{\zeta_p} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{-\alpha_p(t-2\tau)} = \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{k_p} e^{-\alpha_p t} . \end{aligned}$$

[25] 正確には回転緩和時間を求めなければならない. 高分子の両端間のベクタを $\mathbf{P}(t) \equiv \mathbf{R}_N(t) - \mathbf{R}_0(t)$ と置けば, 式 (2.66) より

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) = \mathbf{R}_N(t) - \mathbf{R}_0(t) &= \left(\mathbf{X}_0 + 2 \sum_p \mathbf{X}_p \cos(p\pi) \right) - \left(\mathbf{X}_0 + 2 \sum_p \mathbf{X}_p \right) , \\ &= 2 \sum_p \mathbf{X}_p ((-1)^p - 1) , \\ &= -4 \sum_{p:\text{odd}} \mathbf{X}_p(t) . \end{aligned}$$

したがって,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{P}(t) \cdot \mathbf{P}(0) \rangle &= 16 \sum_p' \sum_q' \langle \mathbf{X}_p(t) \cdot \mathbf{X}_q(0) \rangle , \\ \text{[式 (2.70) より]} &= 16 \sum_p' \mathbf{X}_p \delta_{pq} 3 \frac{k_B T}{k_p} \exp\left(-\frac{k_p t}{\zeta_p}\right) , \\ \left[\frac{k_B T}{k_p} = \frac{N k_B T}{2\pi^2 k_0 p^2} \text{ より} \right] &= 24 \frac{N k_B T}{k_0} \sum_p' \frac{1}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1} p^2\right) . \end{aligned}$$

[26] 式 (2.60) より,

$$\langle \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \rangle_0 = \frac{1}{8\pi\eta_s} \left\langle \frac{1}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)_\alpha (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)_\beta}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|^2} \right) \right\rangle_0 .$$

ここで, ガウス分布 $\mathcal{P}'_0(2.26)$ に対する平均を行うとき, 距離 $|\mathbf{R}|$ の分布と方向 $\hat{\mathbf{R}} \equiv \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|}$ の分布が独立であるためにそれぞれを分離して平均できることに着目して,

$$\langle \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \rangle_0 = \frac{1}{8\pi\eta_s} \left\langle \frac{1}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} \right\rangle_0 \left\langle \delta_{\alpha\beta} + (\widehat{\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k})_\alpha (\widehat{\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k})_\beta \right\rangle_0 ,$$

$$\begin{aligned}
 \left[\langle \hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta \rangle_0 = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \text{より} \right] &= \frac{1}{6\pi\eta_s} \left\langle \frac{1}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} \right\rangle_0 \delta_{\alpha\beta} , \\
 [\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k = \mathbf{R} \text{において}] &= \frac{\delta_{\alpha\beta}}{6\pi\eta_s} \int_0^\infty 4\pi R^2 \left(\frac{3}{2\pi|j-k|b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2|j-k|b^2}\right) \frac{1}{R} dR , \\
 &= \frac{\delta_{\alpha\beta}}{6\pi\eta_s} 4\pi \left(\frac{3}{2\pi|j-k|b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \frac{2|j-k|b^2}{3} , \\
 &= \frac{\delta_{\alpha\beta}}{6\pi\eta_s} \sqrt{\frac{6}{\pi|j-k|b^2}} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\eta_s b} \sqrt{\frac{1}{6\pi^3|j-k|}} .
 \end{aligned}$$

[27] 式 (2.75), (2.80) より流体力学的相互作用を平均化した場合の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{R}_j}{dt} = \omega_{jk} k_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{R}_k}{\partial k^2} \right) + B_{jk} \xi_k$$

と表すことができる (輸送係数 $L_{jk} = \omega_{jk} k_0$). そこで, 式 (2.66) を時間微分し, $\dot{\mathbf{R}}_n$ に上式を代入すると,

$$\dot{\mathbf{X}}_p = \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm \left[\omega(n-m) k_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{R}(m)}{\partial m^2} \right) + B_{nm} \xi_m \right] \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) .$$

[...] の中の第 1 項は,

$$k_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{R}(m)}{\partial m^2} \right) = -2k_0 \sum_q \frac{q^2 \pi^2}{N^2} \mathbf{X}_q \cos\left(\frac{q\pi m}{N}\right)$$

より,

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm \omega(n-m) k_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{R}(m)}{\partial m^2} \right) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \\
 &= \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm \omega(n-m) (-2k_0) \sum_q \frac{q^2 \pi^2}{N^2} \mathbf{X}_q \cos\left(\frac{q\pi m}{N}\right) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) , \\
 &= -\sum_q \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \omega(n-m) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi m}{N}\right) \frac{2\pi^2 q^2}{N} k_0 \mathbf{X}_q , \\
 &= -\sum_q \omega_{pq} (k_q \mathbf{X}_q) .
 \end{aligned}$$

ただし, 最後の式の導出には, 式 (2.79), $k_q \equiv \frac{2\pi^2 q^2}{N} k_0$ を用いた.

[...] の中の第 2 項を

$$\Xi_p \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm B_{nm} \xi_m \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right)$$

と置けば,

$$\begin{aligned}
 \langle \Xi_{p\alpha} \Xi_{q\beta} \rangle &= \left\langle \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm B_{nm} \xi_{m\alpha} \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \frac{1}{N} \int_0^N d\nu \int_0^N d\mu B_{\nu\mu} \xi_{\mu\beta} \cos\left(\frac{q\pi\nu}{N}\right) \right\rangle , \\
 &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \int_0^N d\nu \int_0^N d\mu \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi\nu}{N}\right) B_{nm} B_{\nu\mu} \langle \xi_{m\alpha} \xi_{\mu\beta} \rangle , \\
 [\langle \xi_m \xi_n \rangle = \delta_{mn}] &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N d\nu \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi\nu}{N}\right) \int_0^N dm B_{nm} B_{\nu m} \delta_{\alpha\beta} , \\
 [\text{式 (2.76) より}] &= 2k_B T \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N d\nu \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi\nu}{N}\right) \omega(n-\nu) , \\
 [\text{式 (2.79) より}] &= 2k_B T \omega_{pq} .
 \end{aligned}$$

[28] 式 (2.79) について, $p = q = 0$ の場合,

$$\begin{aligned}
 \omega_{pq} = \omega_{00} &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \omega(n-m) , \\
 [\text{式 (2.80) より}] &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \left[\frac{1}{\zeta} \delta(n-m) + (1 - \delta(n-m)) \frac{1}{\eta_s b} \sqrt{\frac{1}{6\pi^3 |n-m|}} \right] , \\
 &= \frac{1}{N\zeta} + \frac{1}{\eta_s b} \frac{1}{N^2} \frac{1}{\sqrt{6\pi^3}} \int_0^N dn \int_0^N dm \sqrt{\frac{1}{|n-m|}} , \\
 &= \frac{1}{N\zeta} + \frac{1}{\eta_s b} \frac{1}{\sqrt{6\pi^3}} \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{8}{3} , \\
 &\approx \frac{8}{3} \frac{1}{\sqrt{6\pi^3}} \frac{1}{\eta_s b} \frac{1}{\sqrt{N}} .
 \end{aligned}$$

また, $p \neq 0, q \neq 0$ の場合は,

$$\begin{aligned}
 \omega_{pq} &\equiv \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi m}{N}\right) \omega(n-m) , \\
 [l = m - n, \omega(l) : \text{even}] &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_{-n}^{N-n} dl \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi(n+l)}{N}\right) \omega(l) , \\
 &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi n}{N}\right) \int_{-n}^{N-n} dl \omega(l) \cos\left(\frac{q\pi l}{N}\right) \\
 &\quad - \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \sin\left(\frac{q\pi n}{N}\right) \int_{-n}^{N-n} dl \omega(l) \sin\left(\frac{q\pi l}{N}\right) .
 \end{aligned}$$

$N \gg n \gg 1$ のとき, 第 2 項は

$$\int_{-n}^{N-n} dl \omega(l) \sin\left(\frac{q\pi l}{N}\right) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dl \omega(l) \sin\left(\frac{q\pi l}{N}\right) = 0 .$$

第 1 項は,

$$\begin{aligned}
 \int_{-n}^{N-n} dl \omega(l) \cos\left(\frac{q\pi l}{N}\right) &\approx \int_{-\infty}^{\infty} dl \left\{ \frac{1}{\zeta} \delta(l) + (1 - \delta(l)) \frac{1}{\eta_s b} \sqrt{\frac{1}{6\pi^3 |l|}} \right\} \cos\left(\frac{q\pi l}{N}\right) , \\
 &= \frac{1}{\zeta} + \frac{2}{\eta_s b} \sqrt{\frac{1}{6\pi^3}} \int_0^{\infty} dl \frac{1}{\sqrt{l}} \cos\left(\frac{q\pi l}{N}\right) , \\
 &= \frac{1}{\zeta} + \frac{2}{\eta_s b} \sqrt{\frac{1}{6\pi^3}} \sqrt{\frac{N}{2q}} , \\
 &\approx \frac{1}{\eta_s b} \sqrt{\frac{N}{3\pi^3 q}} .
 \end{aligned}$$

ただし積分を評価するとき, フレネル (Fresnel) 積分 $C(z)$ の性質

$$\begin{aligned}
 C(z) &\equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z \frac{\cos t}{\sqrt{t}} dt = \int_0^z \cos\left(\frac{\pi}{2} t^2\right) dt , \\
 &\approx \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi z} \sin \frac{\pi}{2} z^2 + O\left(\frac{1}{z^2}\right) , \\
 &\rightarrow \frac{1}{2}, (z \rightarrow \infty)
 \end{aligned}$$

を用いた. ゆえに, $p \neq 0, q \neq 0$ の場合は

$$\omega_{pq} = \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi n}{N}\right) \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{3\pi^3 q \eta_s b}} = \frac{1}{\eta_s b} \frac{1}{\sqrt{12\pi^3 q}} \frac{1}{\sqrt{N}} \delta_{pq} .$$

[29] 先ずラウス描像で現れる物理量は, $k_B T$, ζ , N , b で, それぞれの次元は

$$k_B T : \left[\frac{ML^2}{T^2} \right], \quad \zeta : \left[\frac{M}{T} \right], \quad N : [1], \quad b : [L]$$

である. したがって D_G , τ_r , τ_p はそれぞれ

$$D_G : \left[\frac{L^2}{T} \right] \Rightarrow \frac{k_B T}{\zeta} f(N), \quad \tau_r : [T] \Rightarrow \frac{\zeta b^2}{k_B T} f(N), \quad \tau_p : [T] \Rightarrow \frac{\zeta b^2}{k_B T} f\left(\frac{N}{p}\right).$$

ただし, τ_p についてはモード $\cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right)$ の成分なので N 依存性を $\frac{N}{p}$ に置き換えたスケイリングの関係を用いなければならない. 次にツイム描像で現れる物理量は $k_B T$, η_s , N , b で, それぞれの次元は

$$k_B T : \left[\frac{ML^2}{T^2} \right], \quad \eta_s : \left[\frac{M}{TL} \right], \quad N : [1], \quad b : [L]$$

である. したがって D_G , τ_r , τ_p はそれぞれ

$$D_G : \left[\frac{L^2}{T} \right] \Rightarrow \frac{k_B T}{\eta_s b} f(N), \quad \tau_r : [T] \Rightarrow \frac{\eta_s b^3}{k_B T} f(N), \quad \tau_p : [T] \Rightarrow \frac{\eta_s b^3}{k_B T} f\left(\frac{N}{p}\right).$$

[30]

$$\begin{aligned} \psi_n(t) &= \langle (\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \rangle, \\ \text{[式 (2.66) より]} &= \left\langle \left[(\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0)) + 2 \sum_p \left\{ (\mathbf{X}_p(t) - \mathbf{X}_p(0)) \cos \frac{p\pi n}{N} \right\} \right]^2 \right\rangle, \\ \text{[各モード } p \text{ が独立なので]} &= \langle (\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0))^2 \rangle + 4 \sum_p \langle (\mathbf{X}_p(t) - \mathbf{X}_p(0))^2 \rangle \cos^2 \frac{p\pi n}{N}, \\ \text{[式 (2.69), (2.70) より]} &= \frac{6k_B T}{N\zeta} t + \frac{4Nb^2}{\pi^2} \sum_p \frac{1}{p^2} \cos^2 \frac{p\pi n}{N} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right). \end{aligned}$$

[31] $t (\lesssim \tau_e) \ll \tau_R$ では, 式 (2.115) の第二項目からの寄与が大きき, さらに p が大きい場合, $\cos^2\left(\frac{p\pi n}{N}\right)$ を平均値 $\frac{1}{2}$ に置き換えて, 次式が得られる.

$$\begin{aligned} \psi_n(t) &\approx \frac{4Nb^2}{\pi^2} \sum_p \frac{1}{p^2} \frac{1}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right), \\ &\rightarrow \int_0^\infty \frac{2Nb^2}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R} p^2\right) \right) dp, \\ \left[\sqrt{\frac{t}{\tau_R}} p = x \text{ と変換して} \right] &= \frac{2Nb^2}{\pi^2} \sqrt{\frac{t}{\tau_R}} \int_0^\infty \frac{1}{x^2} \left(1 - e^{-x^2} \right) dx, \\ \left[\int_0^\infty \frac{1}{x^2} \left(1 - e^{-x^2} \right) dx = \sqrt{\pi} \text{ より} \right] &= 2Nb^2 \sqrt{\frac{t}{\tau_R}} \frac{1}{\sqrt{\pi^3}}, \\ &= \left(\frac{12k_B T b^2}{\pi \zeta} t \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

[32] 式 (3.3), (3.5) より, 揺動力の項を無視して秩序パラメータの時間発展式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= J_k(\mathbf{r}, t) - \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu_{k'}(\mathbf{r}', t), \\ \sum_k \phi_k(\mathbf{r}, t) &= \text{const.} \end{aligned}$$

である。非圧縮性の拘束条件は時間発展式に対し外場 $U(\mathbf{r})$ として取り入れることができるので、拘束条件を加味した時間発展式を波数 $\mathbf{q}$ 空間で表すと、

$$\dot{\phi}_k(\mathbf{q}) = J_k(\mathbf{q}) - \sum_{k'} L_{kk'}(\mathbf{q}) (\mu_{k'}(\mathbf{q}) + U(\mathbf{q})) .$$

$U(\mathbf{q})$ は、非圧縮条件を満たすように決定される。実際、

$$\sum_k \dot{\phi}_k(\mathbf{q}) = \sum_k J_k(\mathbf{q}) - \sum_k \sum_{k'} L_{kk'}(\mathbf{q}) (\mu_{k'}(\mathbf{q}) + U(\mathbf{q})) = 0$$

より、

$$U = \frac{\sum_k J_k - \sum_k \sum_{k'} L_{kk'} \mu_{k'}}{\sum_n \sum_{n'} L_{nn'}}$$

である。したがって、非圧縮条件下の秩序パラメータの時間発展式は

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_k &= J_k - \sum_{k'} L_{kk'} \mu_{k'} - \sum_{k'} L_{kk'} \frac{\sum_m J_m - \sum_m \sum_{m'} L_{mm'} \mu_{m'}}{\sum_n \sum_{n'} L_{nn'}} , \\ &= J_k - \frac{\sum_{k'} L_{kk'}}{\sum_n \sum_{n'} L_{nn'}} \sum_m J_m - \sum_{k'} \left(L_{kk'} - \frac{\sum_m \sum_{m'} L_{km'} L_{mn'}}{\sum_n \sum_{n'} L_{nn'}} \right) \mu_{k'} \end{aligned}$$

と表される。

[33] 式 (3.10) と、 $\dot{W}(\Gamma) = \mathcal{W}[\{\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)\}]$ より、

$$\begin{aligned} I &\equiv \int d\Gamma e^{-\beta[\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) + \dot{W}(\Gamma)]} , \\ &= \int d\Gamma e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma)} \cdot e^{-\beta\mathcal{W}[\{\hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)\}]} , \\ &= \int \mathcal{D}[\varphi_k(\mathbf{r})] \int d\Gamma \prod_k \delta(\varphi_k(\mathbf{r}) - \hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)) e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma)} \cdot e^{-\beta\mathcal{W}[\{\varphi_k(\mathbf{r})\}]} . \end{aligned}$$

ここで、デルタ関数 $\delta(x)$ に対する公式 (ラプラス (Laplace) 逆変換)

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{s'-i\infty}^{s'+i\infty} e^{sz} ds , \quad (s' > -\infty)$$

を用いると形式的に、

$$\begin{aligned} I &\equiv \left(\frac{\beta}{2\pi i} \right)^K \int \mathcal{D}[\varphi_k(\mathbf{r})] \int d\Gamma \int \mathcal{D}[V_k(\mathbf{r})] \exp \left[\sum_k \int d\mathbf{r} \beta V_k(\mathbf{r}) (\varphi_k(\mathbf{r}) - \hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma)) \right] \\ &\quad \times e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma)} \cdot e^{-\beta\mathcal{W}[\{\varphi_k(\mathbf{r})\}]} , \\ &\cong \int \mathcal{D}[\varphi_k(\mathbf{r})] \int \mathcal{D}[V_k(\mathbf{r})] \exp \left[-\beta \left\{ \mathcal{W}[\{\varphi_k(\mathbf{r})\}] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \right\} \right] \\ &\quad \times \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left\{ \hat{\mathcal{H}}_0(\Gamma) + \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \hat{\varphi}_k(\mathbf{r}; \Gamma) \right\} \right] . \end{aligned}$$

したがって、式 (3.14) で定義される Z_e を用いれば、系 S の分配関数 Z は式 (3.13) のように書き表される。

[34] 式 (3.13) で表された Z の指数関数の肩は、 V_k と φ_k の (汎) 関数になっている。そこで、指数関数の肩

$$-\beta \left\{ -\frac{1}{\beta} \ln Z_e[V_k] + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \right\}$$

を $G[X_k]$, ($X_k \equiv \{\varphi_k, V_k\}$) で表すと, G が $X_k = X_k^0$ で極大値を取り, e^G がそのとき非常に鋭い極大値になるのであれば, 式 (3.13) の積分を極大値の周りでの積分に近似的に置き換えることが可能であり (鞍点法), 次のような近似式を得る.

$$\begin{aligned} Z &\equiv \int \mathcal{D}[X_k(\mathbf{r})] e^{G[X_k]} \approx \int \mathcal{D}[X_k(\mathbf{r})] \exp \left[G[X_k^0] + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 G}{\delta X_k^2} (\Delta X_k)^2 + \dots \right], \\ &= \exp [G[X_k^0]] \cdot \int \mathcal{D}[\Delta X_k(\mathbf{r})] \exp \left[\frac{1}{2} \frac{\delta^2 G}{\delta X_k^2} (\Delta X_k)^2 \right], \\ &= I \cdot \exp [G[X_k^0]]. \end{aligned}$$

ここで, I は ΔX_k についての積分で, また, X_k^0 は次式で与えられる.

$$\frac{\delta G[X_k]}{\delta X_k} = 0.$$

故に, 系を構成している粒子数, 体積が大きければ

$$\ln Z = G[X_k^0] + \ln I \approx G[X_k^0]$$

が得られる.

[35] 式 (3.13) より, セグメント濃度がすでに ϕ_k に定まっているときには, 分配関数 Z_c は,

$$\begin{aligned} Z_c &= \int \mathcal{D}[\varphi_k] \int \mathcal{D}[V_k] \exp \left[-\beta \left\{ -\frac{1}{\beta} \ln Z_c[V_k] + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \right\} \right] \\ &\quad \times \prod_k \delta(\varphi_k(\mathbf{r}) - \phi_k(\mathbf{r})), \\ &\cong \int \mathcal{D}[\varphi_k] \int \mathcal{D}[V_k] \int \mathcal{D}[\gamma_k] \exp \left[-\beta \left\{ -\frac{1}{\beta} \ln Z_c[V_k] + \mathcal{W}[\varphi_k] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \right\} \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\beta \sum_k \int d\mathbf{r} \gamma_k(\mathbf{r}) (\varphi_k(\mathbf{r}) - \phi_k(\mathbf{r})) \right] \end{aligned}$$

となる.

[36] 式 (3.34), (3.35) および式 (3.8) で不可逆項, 圧力項を無視すれば,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \phi_k &= J_k(\mathbf{r}, t) = -\partial_\alpha (\phi_k v_\alpha), \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho v_\alpha) &= J_{v\alpha}(\mathbf{r}, t). \end{aligned}$$

ここで, 運動量 ρv と濃度 ϕ_k に共役な示強パラメータをそれぞれ $F_{\rho v}$, F_{ϕ_k} とすれば

$$\begin{aligned} F_{\rho v}(\mathbf{r}) &\equiv -\frac{1}{T} v(\mathbf{r}), \\ F_{\phi_k}(\mathbf{r}) &\equiv -\frac{1}{T} \mu_k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{T} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_k(\mathbf{r})}. \end{aligned}$$

で定義されている. ただし, 温度 T は一定であるとする. いま ρv , ϕ_k が次の時間発展式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \phi_k &= \int d\mathbf{r}' \{ \phi_k(\mathbf{r}), (\rho v)(\mathbf{r}') \} F_{\rho v}(\mathbf{r}'), \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho v) &= \sum_k \int d\mathbf{r}' \{ (\rho v)(\mathbf{r}), \phi_k(\mathbf{r}') \} F_{\phi_k}(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

で表されると仮定する。(ここで $\{A, B\}$ は, 反対称性の関係 $\{A, B\} = -\{B, A\}$ を満たす。) さらに

$$\{\phi_k(\mathbf{r}), (\rho v)(\mathbf{r}')\} = \nabla [\phi_k(\mathbf{r}) T \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]]$$

とおけば,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \phi_k &= \int d\mathbf{r}' \partial_\alpha [\phi_k(\mathbf{r}) T \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \left(-\frac{1}{T} v_\alpha(\mathbf{r}') \right), \\ &= -\partial_\alpha \left[\phi_k(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') v_\alpha(\mathbf{r}') \right], \\ &= -\partial_\alpha (\phi_k(\mathbf{r}) v_\alpha(\mathbf{r})) \end{aligned}$$

となり, 式 (3.35) を再現することができる. そして反対称性の関係より

$$\begin{aligned} \{(\rho v_\alpha)(\mathbf{r}), \phi_k(\mathbf{r}')\} &= -\{\phi_k(\mathbf{r}'), (\rho v_\alpha)(\mathbf{r})\}, \\ &= -\partial'_\alpha [\phi_k(\mathbf{r}') T \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] , \\ &= \phi_k(\mathbf{r}) T \partial_\alpha [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \end{aligned}$$

が成り立っているので (ここで $\frac{\partial}{\partial x'} [f(x') \delta(x - x')] = -f(x) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x')$ という関係を用いた),

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho v_\alpha) &= \sum_k \int d\mathbf{r}' \phi_k(\mathbf{r}) T \partial_\alpha [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \left(-\frac{1}{T} \mu_k(\mathbf{r}') \right), \\ &= -\sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \partial_\alpha \mu_k(\mathbf{r}), \\ &= -\sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \partial_\alpha \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \end{aligned}$$

となり, 式 (3.36) が得られる.

[37] ϕ_k の揺らぎによるストレス・テンサを $\Pi_{\alpha\beta}$ とすれば, 流体の運動量の時間発展における可逆項 $J_{v\alpha}$ は

$$J_{v\alpha} = \partial_\beta \Pi_{\alpha\beta}$$

で表せる. 実際, $\Pi_{\alpha\beta}$ は自由エナジ $\mathcal{F}$ で記述される系の位置 $\mathbf{r}$ における微小体積 v が $\mathbf{r}' \equiv \mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r})$ に移動したときの $\mathcal{F}$ の変化 $\delta \mathcal{F}$ から求めることができる.

$$\delta \mathcal{F} \equiv \mathcal{F}[\phi'_k, \partial'_\alpha \phi'_k, \dots] - \mathcal{F}[\phi_k, \partial_\alpha \phi_k, \dots] = \int d\mathbf{r} \Pi_{\alpha\beta} \partial_\alpha u_\beta(\mathbf{r})$$

として ($\phi'_k \equiv \phi_k(\mathbf{r}')$, $\partial'_\alpha \equiv \frac{\partial}{\partial x'_\alpha}$),

$$\Pi_{\alpha\beta} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta D_{\alpha\beta}},$$

($D_{\alpha\beta} \equiv \partial_\alpha u_\beta$). 実際, 先ず ϕ_k は濃度を表しているので

$$v \phi_k(\mathbf{r}) = v(1 + \nabla \cdot \mathbf{u}) \phi_k(\mathbf{r}')$$

が成り立つので, ϕ_k に対する変換式

$$\phi_k(\mathbf{r}') = \phi_k(\mathbf{r}) - (\nabla \cdot \mathbf{u}) \phi_k(\mathbf{r})$$

が得られる. 次に, ∂_α に対する変換式は

$$\partial'_\alpha = \partial_\alpha - D_{\alpha\beta} \partial_\beta$$

で与えられる。また積分については

$$\int d\mathbf{r}' \dots = \int d\mathbf{r} (1 + \nabla \cdot \mathbf{u}) \dots$$

という関係が成り立っている。したがって、以上の変換式より $\mathcal{F}[\phi'_k, \partial' \phi'_k, \dots]$ を ϕ_k, ∂ で表し、 $D_{\alpha\beta}$ の 1 次の寄与を考えれば $\Pi_{\alpha\beta}$ が求まる。例えば、

$$\mathcal{F} = \int d\mathbf{r} [f(\phi) + \frac{1}{2} |\nabla \phi|^2]$$

のときの $\Pi_{\alpha\beta}$ は

$$\Pi_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \left(f - \phi \frac{\partial f}{\partial \phi} + \frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 + \phi \nabla^2 \phi \right) - \partial_\alpha \phi \partial_\beta \phi$$

と計算され、実際

$$\partial_\beta \Pi_{\alpha\beta} = -\phi \partial_\alpha \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \nabla^2 \phi \right) = -\phi \partial_\alpha \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}$$

となり式 (3.36) と矛盾しないことが分かる。

[38] 解くべき方程式系は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\partial_\alpha (\phi_k(\mathbf{r}) v_\alpha(\mathbf{r})) - \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' L_{kk'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu_{k'}(\mathbf{r}', t), \\ \frac{\partial (\rho v_\alpha)}{\partial t} &= -\sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \partial_\alpha \mu_k(\mathbf{r}) - \partial_\alpha p + \eta \nabla^2 v_\alpha \end{aligned}$$

である。ここで、第二式の時間変化を無視してフーリエ変換し、流体場の非圧縮性条件 $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ により圧力 p を消去し、さらに逆フーリエ変換すれば、 $\Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ をオセーン・テンサ (2.60) として

$$v_\alpha(\mathbf{r}) = -\int d\mathbf{r}' \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_k (\phi_k(\mathbf{r}') \partial'_\alpha \mu_k(\mathbf{r}'))$$

という関係式が得られる。したがって、この式を第 1 式右辺第 1 項に代入して

$$\begin{aligned} -\partial_\alpha (\phi_k v_\alpha) &= \int d\mathbf{r}' \partial_\alpha \left[\phi_k \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{k'} (\phi_{k'} \partial'_\beta \mu_{k'}(\mathbf{r}')) \right], \\ &= \sum_{k'} \int d\mathbf{r}' \partial_\alpha \phi_k(\mathbf{r}) \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{k'}(\mathbf{r}') \partial'_\beta \mu_{k'}(\mathbf{r}'), \\ &= -\sum_{k'} \int d\mathbf{r}' (\partial_\alpha \phi_k(\mathbf{r})) \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\partial'_\beta \phi_{k'}(\mathbf{r}')) \mu_{k'}(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

となる。ここで、オセーン・テンサにおける非圧縮条件の帰結

$$\partial_\beta \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = 0$$

を用いた。以上より式 (3.38) を得る。

[39] 式 (3.74) より (ただし、 X は省略する)、

$$g(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{x} g(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}},$$

$$[\text{式 (3.73) より. } m, n \text{ は高分子鎖全体での和.}] = \frac{1}{MN} \sum_{m,n} \left\langle \int d\mathbf{x} \delta(\mathbf{x} - (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \right\rangle_0,$$

[各高分子鎖間に相関がないので,

$$\begin{aligned} m, n \text{ は高分子鎖一本についての和。}] &= M \cdot \frac{1}{MN} \sum_{m,n} \left\langle \int dx \delta(x - (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \right\rangle_0, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{m,n} \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \rangle_0. \end{aligned}$$

ここで, 平均 $\langle * \rangle_0$ はガウス分布によるものなので, $\mathbf{r} \equiv \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$ として,

$$\begin{aligned} \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \rangle_0 &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \left(\frac{3}{2\pi|n-m|b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3\mathbf{r}^2}{2|n-m|b^2}\right), \\ &= \exp\left(-\frac{|\mathbf{q}|^2 b^2}{6}|n-m|\right) \end{aligned}$$

が得られる.

[40] 格子上での高分子鎖の配位に関する場合の数 W を考える. 格子の全体積を V , 各セグメントの配位数を z , A, B 成分の高分子鎖数を M_A, M_B , 高分子鎖 1 本あたりのセグメント数を N_A, N_B とすれば, 各成分の濃度 φ_A, φ_B は

$$\varphi_A = \frac{N_A M_A}{V}, \quad \varphi_B = \frac{N_B M_B}{V}$$

で与えられ, いま,

$$\varphi_A + \varphi_B = 1$$

が成り立っていると仮定する. まず, 成分 A の高分子鎖が j 本格子上に存在するとき, $j+1$ 番目の高分子鎖を配置する場合の数 w_{j+1} は近似的に,

$$w_{j+1} \approx (V - N_A j) \left[(z-1) \left(1 - \frac{N_A}{V} j \right) \right]^{N_A-1} \approx V(z-1)^{N_A-1} \left(1 - \frac{N_A}{V} j \right)^{N_A}$$

で評価することができる. 同様に, 成分 A の高分子鎖がすでに M_A 本, 成分 B の高分子鎖が k 本格子上に存在するとき, $k+1$ 本目の高分子鎖を配置する場合の数 u_k も近似的に,

$$\begin{aligned} u_k &\approx (V - N_A M_A - N_B k) \left[(z-1) \left(1 - \frac{N_A M_A}{V} - \frac{N_B}{V} k \right) \right]^{N_B-1}, \\ &\approx V(z-1)^{N_B-1} \left(1 - \frac{N_A M_A}{V} - \frac{N_B}{V} k \right)^{N_B} \end{aligned}$$

と表すことができる. したがって場合の数は

$$W = \frac{1}{M_A!} \prod_j w_j \frac{1}{M_B!} \prod_k u_k$$

であり, 無熱系における自由エナジ (エントロピー) $\mathcal{F} \equiv -k_B T \ln W$ は,

$$\begin{aligned} -\beta \mathcal{F}(V, \varphi_A, \varphi_B) &= \ln W, \\ &= \sum_j (\ln w_j - \ln j) + \sum_k (\ln u_k - \ln k), \\ &\approx \int_0^{M_A} dj (\ln w_j - \ln j) + \int_0^{M_B} dk (\ln u_k - \ln k), \\ &= \int_0^{M_A} dj \left[\ln V + (N_A - 1) \ln(z-1) + N_A \ln \left(1 - \frac{N_A}{V} j \right) - \ln j \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int_0^{M_B} dk \left[\ln V + (N_B - 1) \ln(z - 1) + N_B \ln \left(1 - \frac{N_A M_A}{V} - \frac{N_B k}{V} \right) - \ln k \right] , \\
& = V \left(\frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln \varphi_B - \frac{\varphi_A}{N_A} \ln \frac{e N_A}{z - 1} - \frac{\varphi_B}{N_B} \ln \frac{e N_B}{z - 1} - \ln \frac{z - 1}{e} \right)
\end{aligned}$$

となる。よって、異種の高分子を混合したことによる自由エナジの変化は、

$$\mathcal{F}(V, \varphi_A, \varphi_B) - \mathcal{F}(V \varphi_A, 1, 0) - \mathcal{F}(V \varphi_B, 0, 1) = k_B T V \left(\frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln \varphi_B \right)$$

である。

[41] 次のフーリエ級数の式

$$\begin{aligned}
f(x) &= \frac{1}{L} \sum_n A_n \exp \left(i \frac{2\pi n}{L} x \right) , \\
A_n &= \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx f(x) \exp \left(-i \frac{2\pi n}{L} x \right)
\end{aligned}$$

を用いる。 $\delta\varphi(x)$ (3.97) に対しては、

$$A_n = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \delta\varphi(x) \exp \left(-i \frac{2\pi n}{L} x \right)$$

で A_n が求まるが、 $\frac{2\pi n}{L} = \frac{2\pi}{H} \frac{H}{L} n$ として $n = \frac{H}{L} m$, ($m = 1, 2, \dots$) を満たす n だけを考える。

$$\begin{aligned}
A_m &= \frac{L}{H} \int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} dx \delta\varphi(x) \exp \left(-i \frac{2\pi m}{H} x \right) , \\
[(3.97) \text{ より}] &= \frac{L}{H} \int_{-\frac{H}{2}}^{-\frac{H}{2} + fH} dx (1 - f) \exp \left(-i \frac{2\pi m}{H} x \right) - \frac{L}{H} \int_{-\frac{H}{2} + fH}^{\frac{H}{2}} dx f \exp \left(-i \frac{2\pi m}{H} x \right) , \\
&= \frac{L}{2\pi m i} (-1)^m (1 - e^{-2\pi m i f}) .
\end{aligned}$$

したがって、

$$\delta\varphi(x) = \frac{1}{L} \sum_m \frac{L}{2\pi m i} (-1)^m (1 - e^{-2\pi m i f}) \exp \left(i \frac{2\pi m}{H} x \right)$$

となり式(3.98)を得る。また、グリーン関数 $G(x - x')$ に関しては、

$$G(x) = \frac{1}{L} \sum_n A_n \exp \left(i \frac{2\pi n}{L} x \right) = \frac{1}{L} \sum_m A_m \exp \left(i \frac{2\pi m}{H} x \right)$$

とおいて、

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dx^2} G(x) &= -\frac{1}{L} \sum_m A_m \left(\frac{2\pi m}{H} \right)^2 \exp \left(i \frac{2\pi m}{H} x \right) , \\
&= -\delta(x) , \\
&= -\frac{1}{L} \sum_m \exp \left(i \frac{2\pi m}{H} x \right)
\end{aligned}$$

より、 $A_m = \frac{H^2}{4\pi^2 m^2}$ (式(3.99)) を得る。

[42] $0 \leq x \leq 1$ で次のように定義される関数 $G(x, \xi)$ を考える。

$$G(x, \xi) = \begin{cases} x(1 - \xi), & (x < \xi) , \\ \xi(1 - x), & (\xi < x) . \end{cases}$$

$G(x, \xi)$ をフーリエ級数で表すと

$$G(x, \xi) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin n\pi\xi \cdot \sin n\pi x}{(n\pi)^2}$$

となる。したがって、

$$x(1-x) = G(x, x) = \frac{1}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos 2\pi nx}{(n\pi)^2}$$

であるが、この式を2回積分すると積分定数を C, D として

$$\frac{x^3}{6} - \frac{x^4}{12} + Cx + D = \frac{x^2}{12} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos 2\pi nx}{4(n\pi)^2}$$

を得る。 $x=0$ と $x=1$ の値によって C と D を求めることによって

$$x^2(1-x)^2 = \frac{3}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2\pi nx}{n^4}$$

が得られる。

- [43] 2次元では、シリンダ構造とスフェリカル構造の区別はないことに注意。また、 $f=0.4$ という値は3次元系における相分離の後期過程 (strong segregation limit) ではラメラ相に相当するパラメータ領域に属することを考えると、次元性が結果に対し定量的に効いてくる例である。

- [44] 各ドメインの曲率半径を R_j 、界面を S_j 、 S_j で囲まれた領域を V_j として式 (3.138) より

$$\begin{aligned} v_\alpha(\mathbf{r}, t) &\cong - \int dS \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \sigma \nabla \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_s) n_\beta(\mathbf{r}_s) , \\ &= - \sum_j \frac{2\sigma}{R_j} \int dS_j \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) n_\beta(\mathbf{r}_j) , \\ &= - \sum_j \frac{2\sigma}{R_j} \int dV_j \partial_\beta \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) , \\ &= 0 , \end{aligned}$$

(図 3-18(b) 参照)。

- [45] 流体の粘性 η_s 、ドメインのサイズ l 、ドメイン間の界面張力 σ の次元はそれぞれ

$$\eta_s : \left[\frac{M}{TL} \right] , \quad l : [L] , \quad \sigma : \left[\frac{M}{T^2} \right]$$

である。

- [46] 壁方向には高分子鎖が一様に分布しており、壁からの距離にのみ依存した1次元系である。このとき、セグメントが一様に分布している場合のブラシの厚さを R として、式 (2.34) からの類推によって系の自由エナジ $\mathcal{F}$ は

$$\mathcal{F} \sim \frac{R^2}{N} + M v_c \frac{N^2}{R}$$

と評価することができる。したがって、自由エナジが最小になるときの $R(\sim x^*)$ は

$$R \sim (M v_c)^{\frac{1}{3}} N$$

という N, M, v_c 依存性を持つことになる。

- [47] 拘束下でのセグメント濃度 $\phi_k(\mathbf{r})$ が $\phi_k(\mathbf{r}) \rightarrow \phi_k(\mathbf{r}) + \delta\phi_k(\mathbf{r})$ と変化するのに伴って $V_k(\mathbf{r})$ および $Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$ が

$$V_k(\mathbf{r}) \rightarrow V_k(\mathbf{r}) + \delta V_k(\mathbf{r}), \quad Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r}) \rightarrow Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r}) + \delta Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$$

のように変化したとする。 $Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$ は式 (3.157) を満たしており、変化後の $V_k(\mathbf{r})$ と $Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$ を代入することによって $\delta Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$ の満たすべき式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial n} \delta Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r}) = \left(\frac{b^2}{6} \nabla^2 - \beta V_k(\mathbf{r}) \right) \delta Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r}) - \beta \delta V_k(\mathbf{r}) Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r}) .$$

ここで、 $Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$ が式 (3.157) に対するグリーン関数であることに着目すると、 $\delta Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r})$ は次のように表すことができる。

$$\delta Q_k(m, \mathbf{r}'|n, \mathbf{r}) = -\beta \sum_j \int d\mathbf{r}'' Q_k(m, \mathbf{r}'|j, \mathbf{r}'') \delta V_k(\mathbf{r}'') Q_k(j, \mathbf{r}''|n, \mathbf{r}) .$$

系の自由エナジは式 (3.153) で与えられているので、 $\phi_k(\mathbf{r})$ が $\phi_k(\mathbf{r}) + \delta\phi_k(\mathbf{r})$ へと変化したことによる自由エナジの変化 $\mathcal{F}_S[\phi_k + \delta\phi_k(\mathbf{r})] - \mathcal{F}_S[\phi_k]$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_S[\phi_k + \delta\phi_k(\mathbf{r})] - \mathcal{F}_S[\phi_k] &= -\frac{1}{\beta} M_k \frac{-\beta \sum_j \int d\mathbf{R} \tilde{Q}_k(j, \mathbf{r}) \delta V_k(\mathbf{r}) Q_k(j, \mathbf{r}|N, \mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \tilde{Q}_k(N, \mathbf{r})} + \frac{\delta \mathcal{W}[\phi_k]}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \delta \phi_k(\mathbf{r}) \\ &\quad - V_k(\mathbf{r}) \delta \phi_k(\mathbf{r}) - \phi_k(\mathbf{r}) \delta V_k(\mathbf{r}) , \\ [\text{式 (3.155) より}] &= \frac{\delta \mathcal{W}[\phi_k]}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \delta \phi_k(\mathbf{r}) - V_k(\mathbf{r}) \delta \phi_k(\mathbf{r}) . \end{aligned}$$

したがって、式 (3.184) が得られる。

参考図書

- [DE] M. Doi and S. F. Edwards: *"The Theory of Polymer Dynamics"* (Oxford Clarendon Press, 1988).
- [DI] 土井正男: 「複雑流体のレオロジー (講義ノート)」 石原貴光 作成, (物性研究, 第 61 巻, p.p.179-221, 1993).
- [DO] 土井正男, 小貫明: 「高分子物理・相転移ダイナミクス」 (岩波書店, 1996).
- [Fu] 藤坂博一: 「非平衡系の統計力学」 (産業図書, 1998).
- [Ka] N. G. van Kampen: *"Stochastic Processes in Physics and Chemistry"* (North-Holland, 1992).
- [Ki] 北原和夫: 「非平衡系の統計力学」 (岩波書店, 1997).
- [Ku] 久保亮五: 「大学演習 熱学・統計力学」 (裳華房, 1961).
- [Lo] ロッジ: 「弾性液体-大変形レオロジー入門-」 倉田道夫, 尾崎邦宏 共訳, (吉岡書店, 1975).
- [PG] ド・ジャン: 「高分子の物理学-スケーリングを中心にして-」 久保亮五 監修, 高野宏, 中西秀 共訳, (吉岡書店, 1984).
- [Po] 高分子学会編: 「ポリマーアロイ-基礎と応用-」 (東京化学同人, 1981).
- [Sa] 斎藤信彦: 「高分子物理学」 (裳華房, 1967).

参考論文

- [Ashkin *et al.* 86] Ashkin *et al.* : Optics Letters **11** (1986) 288.
[光ピンセット法についての説明. : 2.3.3]
- [Bahiana and Oono 90] Bahiana and Y. Oono: Phys. Rev. A **41** (1990) 6763.
[CDS 法によるブロック共重合体の相分離シミュレーション. : 3.3.3]
- [Brazovskii 75] S. A. Brazovskii: Sov. Phys. JETP **41** (1975) 85.
[ハートリイ近似による繰り込みの手法. 揺らぎによる相転移の次数変化. : 3.3.2]
- [Brown and Chakrabarti 93a] G. Brown and A. Chakrabarti: J. Chem. Phys. **98** (1993) 2451.
[フローリー-ハギンズ・ジャン自由エナジを用いた高分子混合体の相分離シミュレーション. : 3.3.3]
- [Brown and Chakrabarti 93b] G. Brown and A. Chakrabarti: Phys. Rev. E **48** (1993) 3705.
[高分子混合体の相分離に関する MC シミュレーション. : 3.3.3]
- [Carmesin and Kremer 88] I. Carmesin and K. Kremer: Macromolecules **21** (1988) 2819.
[ボンダー揺らぎ法 (MC) の解説. : 2.4.4]
- [Chakrabarti *et al.* 89] Chakrabarti *et al.* : Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2702.
[フローリー-ハギンズ・ジャン自由エナジを用いた高分子混合体の相分離シミュレーション. : 3.3.3]
- [de Gennes 81] P. G. de Gennes: J. Phys. (Paris) **42** (1981) 735.
[レプテーション過程を考慮した散乱関数の導出. : 2.4.4]
- [Fraaije 93] J. G. E. M. Fraaije: J. Chem. Phys. **99** (1993) 9202.
[ブロック共重合体のミクロ相分離 (2 次元). : 3.4.3]
- [Fredrickson and Helfrand 87] Fredrickson and Helfrand: J. Chem. Phys. **87** (1987) 697.
[ブロック共重合体の相分離に対する濃度揺らぎの効果. : 3.3.2]
- [Gehlsen *et al.* 92] M. D. Gehlsen: Macromolecules **9** (1976) 879.
[ダイブロック共重合体とトリブロック共重合体のレオロジー特性. : 1.2.2]
- [Hasegawa and Doi 97] R. Hasegawa and M. Doi: Macromolecules **30** (1997) 3086.
[高分子の固体表面への吸着. : 3.4.3]
- [Helfand and Wassermann 76] E. Helfand and Wassermann: Macromolecules **9** (1976) 879.
[ブロック共重合体溶融系がラメラ構造をなす場合の自由エナジの直接計算. : 3.4.2]
- [Helfand and Wassermann 78] E. Helfand and Wassermann: Macromolecules **11** (1978) 960.
[ブロック共重合体溶融系がスフェリカル構造をなす場合の自由エナジの直接計算. : 3.4.2]
- [Helfand and Wassermann 80] E. Helfand and Wassermann: Macromolecules **13** (1980) 994.
[ブロック共重合体溶融系がシリンダー構造をなす場合の自由エナジの直接計算. : 3.4.2]

- [Israels *et al.* 95] Israels *et al.* : J. Chem. Phys. **102** (1995) 8149.
 [成分 A, B の高分子混合体に A-B ブロック共重合体を加えたときの A-B 界面の性質. : 3.4.2]
- [Käs *et al.* 93] J. Käs *et al.* : Europhys. Lett. **21** (1993) 865.
 [アクチン・フィラメントの観察と曲げ弾性 (保持長) の測定. : 2.2.3]
- [Käs *et al.* 94] J. Käs *et al.* : Nature **368** (1994) 226.
 [アクチン・フィラメントを用いたレプテイション過程の直接観察. : 2.4.4]
- [Kawakatsu 94] T. Kawakatsu: Phys. Rev. **E 50** (1994) 2856.
 [両親媒性のブロック共重合体を含んだ 2 成分溶液の相分離に対する TDGL モデル. : 3.3.3]
- [Kawakatsu 97] T. Kawakatsu: Phys. Rev. **E 56** (1997) 3240.
 [非局所輸送係数における鎖配位の変化の効果. : 3.4.3]
- [Kawasaki and Ohta 83] K. Kawasaki and T. Ohta: Physica A **118** (1983) 175.
 [流体力学的相互作用を考慮した界面ダイナミクス. : 3.3.3]
- [Kawasaki and Sekimoto 87] K. Kawasaki and K. Sekimoto: Physica A **143** (1987) 349.
 [レプテイション過程を考慮した輸送係数の導出. : 3.4.3]
- [Koga and Kawasaki 91] T. Koga and K. Kawasaki: Phys. Rev. **A 44** (1991) 817.
 [2 成分流体のスピンダル分解. 流体力学的相互作用の影響. : 3.3.3]
- [Kremer and Grest 90] K. Kremer and G. S. Grest: J. Chem. Phys. **92** (1990) 5057.
 [分子動力学法による高分子濃厚溶液の動力学の研究. : 2.4.4]
- [Kremer and Grest 92] K. Kremer and G. S. Grest: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **88** (1992) 1707.
 [高分子濃厚, 準希薄溶液の特性に対する MD と MC によるシミュレーションの総合報告. : 2.4.4]
- [Laradji *et al.* 94] M. Laradji *et al.* : Phys. Rev. **E 49** (1994) 3199.
 [良溶媒中の高分子ブラシに対するモンテ・カルロ法によるシミュレーション. : 3.4.2]
- [Larson *et al.* 97] R. G. Larson *et al.* : Phys. Rev. **E 55** (1997) 1794.
 [WLC モデルによる鎖の伸びと力の関係に対する MC シミュレーション. : 2.3.3]
- [Leibler 80] L. Leibler: Macromolecules **13** (1980) 1602.
 [平均場理論によるブロック共重合体の相図の作成. : 3.3.2]
- [Marko and Siggia 95] J. F. Marko and E. D. Siggia: Macromolecules **28** (1995) 8759.
 [WLC モデルによる鎖の伸びと力の関係の理論的考察. : 2.3.3]
- [Masten and Schick 94] M. W. Masten and Schick: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 2660.
 [ブロック共重合体溶融系の自由エナジを直接計算することで予想される相図. : 3.4.2]
- [Masten and Bates 96] M. W. Masten and F. S. Bates: Macromolecules **29** (1996) 7641.
 [ブロック共重合体溶融系の自由エナジで予想される構造とドメイン境界の曲率との関係. : 3.4.2]

- [Maurits and Fraaije 97] N. M. Maurits and Fraaije: J. Chem. Phys. **107** (1997) 5879.
[ブロック共重合体溶融体のミクロ相分離, 非局所輸送係数の効果. : 3.4.3]
- [Milner *et al.* 88] S. T. Milner *et al.* : Europhys. Lett. **5** (1988) 413.
[高分子ブラシの濃度分布に対する自己無撞着場の解析的計算, 古典力学との類似性. : 3.4.2]
- [Murat and Grest 89] M. Murat and G. S. Grest: Macromolecules **22** (1989) 4054.
[高分子ブラシに対する分子動力学法によるシミュレーション. : 3.4.2]
- [Odijk and Howwart 78] T. Odijk and A. C. Howwart: J. Poly. Sci. :Polym. Phys. **16** (1978) 627.
[高分子電解質の排除体積効果. : 2.3.3]
- [Ohta and Ito 95] T. Ohta and A. Ito: Phys. Rev. **E 52** (1995) 5250.
[CDS による高分子-ブロック共重合体混合系の相分離シミュレーション. : 3.3.3]
- [Ohta and Kawasaki 86] T. Ohta and K. Kawasaki: Macromolecules **19** (1986) 2621.
[ブロック共重合体のミクロ相分離に関する平均場理論による議論, 自由エナジの導出. : 3.3.2]
- [Ohta and Kawasaki 90] T. Ohta and K. Kawasaki: Macromolecules **23** (1990) 2413.
[ミクロ相分離で生じたラメラ相の周期 (L) のブロック分率依存性 (f) に対するコメント. : 3.3.2]
- [Oono 85] Y. Oono: Adv. Chem. Phys. **61** (1985) 301.
[繰り込み群の高分子系への応用, 排除体積効果がある場合の R の N 依存性など. : 2.1.4]
- [Paul *et al.* 91a] W. Paul *et al.* : J. Chem. Phys. **95** (1991) 7726.
[ボンダー揺らぎ法 (MC) による高分子濃厚溶液の動力学の研究. : 2.4.4]
- [Paul *et al.* 91b] W. Paul *et al.* : Macromolecules **24** (1991) 6332.
[高分子濃厚溶液の巨視的な物性値の決定に対するボンダー揺らぎ法 (MC) の応用. : 2.4.4]
- [Perkins *et al.* 94a] T. T. Perkins *et al.* : Science **264** (1994) 819.
[蛍光顕微鏡による DNA の観察像, レプテイション運動の直接観察. : 2.3.3]
- [Perkins *et al.* 94b] T. T. Perkins *et al.* : Science **264** (1994) 822.
[一様流中での DNA の伸びと緩和の実験. : 2.3.3]
- [Perkins *et al.* 95] T. T. Perkins *et al.* : Science **268** (1995) 83.
[一様流中で一端を固定された DNA 鎖の配位に関する実験. : 2.3.3]
- [Perkins *et al.* 97] T. T. Perkins *et al.* : Science **276** (1997) 2016.
[伸長流中での DNA の伸びに関する実験. : 2.3.3]
- [Puri and Oono 88] S. Puri and Y. Oono: Phys. Rev. **A 38** (1988) 1542.
[CDS の解説, スピノダル分解への応用. : 3.3.3]
- [Richter *et al.* 90] D. Richter *et al.* : Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1389.
[中性子スピン・エコー実験による動的構造因子の測定, レプテイション過程の微視的な実証. : 2.4.4]

[Ronca 83] P. F. Ronca: J. Chem. Phys. **79** (1983) 1031.

[高分子間の弾性相互作用を考慮した運動方程式による散乱関数の波数依存性などの議論. : 2.4.4]

[Sariban and Binder 91] A. Sariban and K. Binder: Macromolecules **24** (1991) 578.

[高分子混合体の相分離に関する MC シミュレーション. フローリーハギンス格子モデルの説明. : 3.3.3]

[Shinozaki and Oono 93] A. Shinozaki and Y. Oono: Phys. Rev. **E 48** (1993) 2622.

[スピノダル分解の CDS シミュレーション (3 次元). 流体力学的相互作用の影響について. : 3.3.3]

[Siggia 79] E. D. Siggia: Phys. Rev. **A 20** (1979) 595.

[2 成分溶液でのスピノダル分解の後期過程に対する考察. : 3.3.3]

[Smith *et al.* 96] D. E. Smith *et al.* : Macromolecules **29** (1996) 1372.

[DNA の自己拡散係数の測定. : 2.3.3]

[Takenaka and Hashimoto 92] M. Takenaka and T. Hashimoto: J. Chem. Phys. **96** (1992) 6177.

[ポリブタジエン-ポリイソプレン混合溶液のスピノダル分解の実験. : 3.3.3]

[Taniguchi and Onuki 96] T. Taniguchi and A. Onuki: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4910.

[粘弾性効果を考慮した高分子溶液の相分離シミュレーション. : 3.3.3]

[Tomita 86] H. Tomita: Prog. Theor. Phys. **75** (1986) 482.

[乱れた界面で構成される系における統計的な性質. ポーロッド則の導出. : 3.3.3]

[Torikai *et al.* 97] N. Torikai *et al.* : Macromolecules **30** (1997) 2907.

[経路積分法によるラメラ構造の界面の計算. 実験値との比較. : 3.4.2]

[Zvelindovski *et al.* 98] A. V. Zvelindovski *et al.* : Phys. Rev. **E 57** (1998) 4879.

[ブロック共重合体のマイクロ相分離とずりの効果 (3 次元). : 3.4.3]