

修士論文 (2007年度)

Wormlike-Chain モデルに基づく単一高分子鎖の粘弾性挙動

京都大学 理学研究科 物理学第一教室 非線形動力学研究室

平岩 徹也¹

目次

1 はじめに	34
2 単一高分子鎖の実験のレビュー	37
3 単一高分子鎖の伸張の理論のレビュー	40
4 Hallatschek らの方法のレビュー	55
5 線形化した方程式の解析	65
6 数値計算	76
7 結論	82
A Wormlike-Chain モデルに関する諸性質	84
B 断熱近似、局所平衡近似の条件	86
C グリーン関数を用いた方法	87
D J' 、 J'' の指数の計算	89
E 複素コンプライアンスと複素弾性率の関係	91

1 はじめに

高分子系や液晶、コロイド、界面活性剤、生体分子などのメゾスケールの内部構造を有する物質群は、総称してソフトマターと呼ばれる。ソフトマターの特徴としては、原子、分子のスケー

¹E-mail: hiraiwa@ton.scphys.kyoto-u.ac.jp

ルから身の回りのスケールに至るまでの数層の階層構造と、非常に長い緩和時間をもち非平衡性が重要となること、“柔らかな”力学的応答に基づく非線形性が挙げられる。

ソフトマターのうちでも高分子系は昔からよく研究されている対象である。その高分子系が成す階層の段階の一つである単一の高分子鎖のレベルが本論文の対象である。高分子一本鎖のレベルでの理解はミクロ非平衡の物理や生体高分子などの機能の発現の理解につながる。また、よりマクロな階層である高分子集合体を構成する要素レベルの理解として、工学的応用にもつながると考えられる。従って単一高分子鎖のレベルでの振る舞いを理解することは重要な課題である。

特に本研究では伸びきりに近い状況の伸張のダイナミクスを取り扱う。ただし、個々の系や個々の状況の個別性に基づいた意義も重要であると同時に、概念や手法における物理としての普遍性が極めて重要であると考えられている。本研究を通して普遍性を少しでもつかむことのできるように努めたいと考えている。

1.1 単一高分子鎖について

近年の実験技術の進歩により、AFM（原子間力顕微鏡）や光ピンセット、SMF（単分子蛍光）などを用いた単一高分子鎖の伸張や形態転移の精密な実験が可能になってきた [1, 2, 3, 4, 5, 6]。単一高分子鎖の大きさとしては例えばナノメートルスケールのポリスチレン [7] など、用いられる力の大きさとしてはピコニュートンスケール²での実験が行われている。以前は高分子に関する実験は、高分子溶液などバルクに関する実験のみであった。単一高分子鎖の実験は生物物理の分野でも生体高分子の性質を調べるのによく用いられており、高分子の形態と生体高分子としての機能の関係が研究されている。揺らぎが相対的に強く働く環境下での非平衡の熱力学（「nonequilibrium thermodynamics of small systems」 [8, 9]）を研究するのにも用いられている。

特に最近では、準静的な実験に加えて動的な実験、測定も可能になってきたことで、単一高分子鎖の弾性のみでなく散逸的性質も実験により測定できるようになってきている [7, 10, 11, 12, 13, 15, 16]。弾性だけでなく散逸の性質も合わせて単一高分子鎖の粘弾性と呼ばれる。この粘弾性測定は、高分子鎖の端に周期外力を加えることで可能であるが、直接に周期外力を加えなくても揺らぎを利用した方法いわゆるノイズ解析 [15, 16] を用いても可能である。高分子鎖としてタンパク質やDNAを用いて、凝縮-脱凝縮 (folding-unfolding) などの形態転移のダイナミクスも研究されている [14, 18]。また、この形態転移に要する仕事量から揺らぎの定理や Jarzynski 等式などのミクロ非平衡系の関係式の検証を試みる実験も行われている [4, 8, 19, 20]。

単一高分子鎖を用いた実験が有力であるのは、バルクの実験では得られない相補的な情報を得られるからである。バルクの実験においても、希薄溶液の実験などから単一の高分子鎖についての情報もある程度は得ることが出来る。最も大きな違いとしては平均のされ方にあり、例えば、文献 [4] ではタンパク質の形態転移 [21] における中間状態について話が挙げられている。ある種のタン

²単一の高分子中で働く力の大きさの程度としては、熱揺動力が 10^{-14} N すなわち 10 fN 程度、ATP (adenosine triphosphate) 由来の化学エネルギーを力学的な仕事に変換する分子モーターが 10^{-11} N 程度、疎水性相互作用、水素結合などの共有結合ではない凝集力が 10^{-10} N 程度、共有結合が 10^{-9} N 程度であるようだ [6]。

パク質は溶液中において、ある温度 T_m 以下の温度の状態においては凝縮された形態がより安定な（自由エネルギーの低い）状態であり、 T_m 以上まで加熱することで脱凝縮した形態に変成するらしい。 T_m 以下の温度の状態ではほとんどのタンパク質が凝縮された形態にあり、 T_m 以上の温度の状態ではほとんど脱凝縮された形態にある。しかし、この変成過程においては寿命の極めて短い中間状態を経由することもあるようだ。温度を T_m をまたいで変化させることで変成過程を調べようとしても、中間状態にあるタンパク質の個数はその滞留時間の短さにより凝縮状態もしくは脱凝縮状態にある個数と比べて極めて個数が少なくなるため、バルクを用いて熱量測定の実験をする限りは観測することができない。単分子実験において初めて、変成過程における中間状態を観測することができる。

単一高分子鎖の実験のうち伸張の実験³は、高分子一本鎖に関して提案された諸モデルの検証や、高分子鎖の内部構造の解明に非常に有用であると考えられている [15]。準静的な伸張の実験においては両端に加える力と末端間距離の関係を表した「力-伸張曲線 (force-extension curve)」が測定される。詳細は本文中に譲るが、高分子鎖のモデルとしてガウス鎖モデル、自由連結鎖モデル、wormlike-chain モデルや、それらに諸々の修正を加えたモデルが考案されている。例えば、少なくとも DNA やポリスチレンの力-伸張曲線に対しては wormlike-chain モデルが実験結果を最も上手く説明できること、自由連結鎖モデルと wormlike-chain モデルは高分子鎖の部分的な構造自体が伸びる効果（このことはよくエンタルピックな弾性と呼ばれている [22]。）を含んでいないが、エンタルピックな弾性を加えると更に上手く実験結果を説明できることなどが単一高分子鎖の伸張の実験から示されている。また DNA の準静的な伸張での力-伸張曲線において、極端に強い力を加えると overstretching-transition と呼ばれる転移 [23] が見られる事、また溶媒に 3 価のカチオンであるスペルミジン (spermidine) を加えると、その濃度に応じて力が平坦になる領域 (force plateau) やノコギリ刃状の応答 (stick-release response) などが見られる [18] ことなども伸張の実験により見出されている。

単一高分子鎖の理論も実験の進展と共に進んでいる。特に伸張の理論に関して、最近の研究を以下に簡単にまとめよう。昔から平衡のモデルは盛んに研究され整理されている [3]。ダイナミクスに関しては、最近、内部摩擦をもつラウスモデル [24] が散逸的性質も測定した単一高分子の伸張実験 [16] を解析するのに用いられた。しかし、屈曲鎖の平衡の性質を記述するガウス鎖モデルや同様に屈曲鎖に対してのダイナミクスを記述するラウスモデルは、高分子鎖の伸びきりの効果すなわち大きな外力を加えて伸張させた際の末端間距離の応答の飽和の効果を取り入れてはいない。対して、伸びきりの効果を加味したモデルとして半屈曲鎖に対する wormlike-chain モデルが考案されており、平衡の場合の力-伸張曲線に関しては実験結果を説明することに成功している [22, 25]。Wormlike-chain モデルは元は平衡の場合を記述するモデルであるが、ダイナミクスに適応できるように素朴に拡張されたモデルも考案されている。Wormlike-chain モデルには伸びきりの効果を加える拘束条件が含まれており、その非線形性のために解析的計算はかなり制限され [26]、半屈曲鎖や剛直鎖に対しては数値シミュレーションが有効な手段となっていた [27, 28, 29, 30]。しかし最

³単一高分子の伸張方法としては、流れ場中で鎖の片端を固定する方法と、両端を固定してその固定点を動かす方法が考えられる [22] が、ここでは後者のみを指している。

近、Hallatschek らにより wormlike-chain モデルのダイナミクスを伸びきりに近い極限⁴において解析的に計算する方法が考案された [31, 32]。この方法は断熱近似、局所平衡の近似をすることによって線張力の伝播を表す非線形偏微積分方程式を与えるものである。また彼らはこの方法により、両端に加えた外力を急激に変化させた場合の緩和過程の理論研究を行っている [33, 34]。

本論文ではこの方法を外力を周期的に加えた場合に適応した。特に線張力の伝播を記述する方程式を線形化することにより、その結果を単一高分子鎖の粘弾性挙動として複素コンプライアンスを用いて表現した。これによりラウスモデルを用いた Khatri らの研究 [24] との比較ができる。また、伸びきりに由来する非線形の効果を見ることを線張力の伝播を表す非線形方程式を線形化せずに数値計算することで行った。この複素コンプライアンスの導出と考察に関しては文献 [35] で公表予定である。

1.2 本論文の構成

本論文の構成を説明する。まず、第2章にてどのような単一高分子鎖の実験があるか示すために簡単なレビューを行う。次に、第3章で単一高分子鎖の理論の一般的なレビューを伸張の問題に絞って行う。第2章に示すように広範囲な実験が行われているが、理論研究としては解析的にできることは現状ではかなり制限されてしまっている。単一高分子鎖については非常に多くの平衡のモデルとダイナミクスのモデルが考案されているが、そのうち本研究に直接関係するモデルについて説明する。これらのモデルはミクロから導出されたモデルではなく、着目したい性質をもつように導入されるモデルであることは重要である。それぞれのモデルの適応範囲や伸張の理論の結果について簡単にまとめて、Wormlike-Chain をダイナミクスに拡張したモデルでの伸張の理論が一部未解決であることを説明する。第4章で本論文で用いられる Hallatschek らの方法をレビューする。この方法から線張力の伝播の方程式が得られる。この方程式は非線形の偏微積分方程式であり、解析的な解を一般に求めることはできそうにない。これ以下の節での、この方程式の解析が本研究の目的となっている。第5章でその方程式を線形化して解析的に計算、考察した。具体的には複素コンプライアンスを解析的に導出して従来得られている結果との比較を行った。第6章では線形化せずに数値計算することを試みた。まだまとめきれてはいないが、摂動計算することにより最低次の非線形性を見ることができた。最後に第7章で結果のまとめと今後の展望を記した。本文中での議論の流れを妨げそうな内容は付録としてまとめている。

2 単一高分子鎖の実験のレビュー

2.1 単一高分子の実験

単一高分子鎖の実験に関する様々な手法や対象が文献 [2, 4, 5, 6] にまとめられている。実際にどのような単一高分子鎖の実験が行われているか示すために、主に文献 [4] に従って筆者のわかる範

⁴Hallatschek らは剛直鎖（鎖が極めて曲がりにくいために外力を加えずとも伸びきりに近い状況が実現される鎖）の場合も合わせて、この方法を展開している。

囲でレビューする。⁵単一高分子鎖の実験手法としては、主に AFM(原子間力顕微鏡)[15, 40, 41]、光ピンセット [1, 42]、MT(Magnetic Tweezers)[43] や蛍光色素を用いた可視化 [2, 18] が用いられる。各手法のセットアップの模式図を図 1 に示す。

AFM は、先端を尖らせた探針を用いて物質表面をなぞるように動かすことで表面の状態を可視化する、走査型プローブ顕微鏡の一種である。特に AFM は原子同士に働く力を用いている。その名の通り元来は”顕微鏡”であり、原子、分子程度の分解能で可視化する(図 2) ことに用いられるが、基質とカンチレバーの先に取り付けられた探針の間に高分子鎖をはさみこむことで、単一分子の力とひずみの関係を測定することにも用いられる [15] (模式図 1 の (b))。20pN ~ 10nN の範囲の力の測定が可能である [4]。

光ピンセットはレーザー光の放射圧を利用して対象をビームの中心付近にトラップする方法である [42]。高分子鎖の伸張に用いる場合は、鎖の端にシリカ等のビーズをつけて、そのビーズを光ピンセットで固定し動かすことで行う。測定可能な力の範囲は 0.1 ~ 100pN 程度である [4]。

MT は磁場勾配中において磁化されたビーズに働く力を利用する方法である。高分子鎖の伸張に用いる場合は、鎖の端に磁化されたビーズをつけて、そのビーズを MT で固定し動かすことで行う。MT の特徴は力に対しての敏感さであり、 $10^{-2} \sim 10$ pN の範囲での測定が可能である [4]。

図 3 は、片端を壁面に固定された DNA がずりにより生じる流れ場中にあるときのセットアップの模式図と、様々な流速における DNA を蛍光色素 (YOYO) により可視化した図である [2]。ここで、 W_i は Weissenberg number と呼ばれる流れの強さを示す無次元量であり、shear rate を $\dot{\gamma}$ 、末端間距離の平衡における自己相関関数の緩和時間を τ として、

$$W_i \equiv \dot{\gamma}\tau \quad (1)$$

により定義される。実験結果をフィッティングすることで得られる緩和時間はこの場合 $\tau = 2.56$ s である。全長 L 、末端間距離 R として、 $\epsilon = 1 - R/L$ で定義される ϵ の shear rate $\dot{\gamma}$ に関するスケール則を調べることで各高分子鎖のモデルの検証に用いることが可能であり、実験結果は後述の wormlike-chain モデルから演繹される結果に良い一致を示しているようだ。[2]

図 1: 単一高分子実験の各手法の模式図。(a)(b) が AFM、(c) が光ピンセット、(d) が MT を表す。各図に関しては、図 (a) は参考文献 [40] の Fig. 1 を、(b) は [4] の Figure 2.(A) を、(c) は [4] の Figure 2.(B) を、(d) は [4] の Figure 2.(C) を参照のこと。

図 2: AFM を用いて DNA を可視化した図。参考文献 [41] の Figure 3. の b) を参照のこと。

図 3: 流れ場中の片端を固定された DNA の蛍光色素を用いた可視化。DNA の全長は $56.7\mu\text{m}$ 。図 (a) はセットアップの模式図、(b) は可視化の図。(a) は参考文献 [2] の Figure 1. を、(b) は文献 [44] の Figure 4. を参照のこと。

⁵大変恐縮であるが、この章の図は著作権の関係で全て割愛させていただき、代わりに参考文献とそこでの Fig 番号だけ挙げさせていただくことにしたい。

2.2 伸張の実験と力-伸張曲線及び粘弾性測定

本節では様々な伸張の実験を示そう。以下では単一高分子鎖の伸張と呼ぶ時は両端を固定しその固定点を動かすことによる伸張に限ることとする。

図 4 は DNA の伸張の実験を示す。図 4(a)(c) は光ピンセットを用いており、図 4(b) は MT を用いた結果である。図 4(a) は CCD カメラによる写真。図 4(b) が ds-DNA と呼ばれる DNA を用いた場合の力-伸張曲線、図 4(c) が λ -DNA と呼ばれる DNA を用いた場合の力-伸張曲線である。図 4(b)(c) における点線は wormlike-chain モデルによるフィッティング曲線を表す。ds-DNA では wormlike-chain モデルによるフィッティングが図中のほぼ全ての領域でよく実験結果に合っていることがわかる。 λ -DNA の場合も 5pN 以下の領域では、上手くフィッティングされているが、5pN 以上の領域では末端間距離が鎖の全長以上になっており、この領域ではエンタルピックな弾性も加えたモデルが必要であることがわかる。また、 λ -DNA の場合 65pN 辺りで転移が起きていることがわかる。これは overstretching-transition と呼ばれる。[4, 5]

図 4: DNA の伸張の実験。図 (a) は文献 [4] の Figure 3.(A) を、(b) は文献 [23] の Figure 1. を、(c) は文献 [4] の Figure 3.(A) を参照のこと。

図 5 は 3 価のカチオンである SPD(スperlミジン) を凝縮剤として添加した水溶液中での DNA の準静的な伸張を示す [18, 45]。DNA は負に帯電した荷電高分子鎖であるため高い SPD 濃度の中では凝縮した状態 (collapsed state) にあり、また伸張により脱凝縮させることができる。目的の SPD 濃度の水溶液に入れ替えた後に、緩和と伸張のサイクルを 3 度繰り返す。200 μ M 以下の SPD 濃度の場合には wormlike-chain モデル的な力-伸張曲線が得られる。これ以上の SPD 濃度で比較的低い濃度 (a) では力が 1 ~ 2pN 辺りで、ほぼ平坦になる現象が見られる。これは force plateau と呼ばれる。また、比較的高い SPD 濃度の場合 (d) には、ノコギリの刃状の力-伸張曲線を示している。これは stick-release response と呼ばれ、半屈曲鎖の場合に起こる toroidal condensation に由来している。[18]

図 5: 様々な SPD 濃度における凝縮状態の DNA の folding と unfolding における力-伸張曲線。文献 [45] の Figure 1. を参照のこと。

図 6 は RNA の folding (RNA ヘアピン: 図 6(b)) を伸張により unfolding することを利用して、Crooks Fluctuation Theorem[46, 47]

$$\frac{P_F(W)}{P_R(-W)} = \exp\left(\frac{W - \Delta G}{k_B T}\right) \quad (2)$$

を検証する実験を示している。ここで、 W は伸張における力学的な仕事量であり、初期の末端間距離を z_0 、終状態での末端間距離を z_f 、外力 $F(z)$ として、

$$W = \int_{z_0}^{z_f} F(z) dz \quad (3)$$

である。コントロールパラメータを末端間距離 $z = z(t)$ にとっている。F、R は各々、順過程、逆過程を表す添え字であり、 $P_F(W)$ 、 $P_R(-W)$ は各々、順過程、逆過程における仕事の分布である。 ΔG はコントロールパラメータ $z = z_f$ で実現される平衡状態の自由エネルギーと $z = z_i$ に対応する自由エネルギーの差である。模式図 6(a) のようなセットアップで RNA の unfolding と refolding に必要な仕事を力-伸張曲線 (図 6(c)) から計算する。これを同じプロトコル $z = z(t)$ で繰り返すことで図 6(d) のように仕事の分布が見積もられ、crooks fluctuation theorem (2) 式の検証と自由エネルギー差 ΔG の測定が行われている。[4, 8, 19, 20]

図 6: RNA の伸張の実験による揺らぎの定理の検証。図 (a) は文献 [8] の Figure 4. を、(b) は文献 [4] の Figure 12. (A) を、(c) は文献 [4] の Figure 12. (B) を、(d) は文献 [4] の Figure 12. (C) を参照のこと。

図 7 はノイズ解析 [15] による単一高分子鎖の粘弾性測定を表す。AFM のチップと基質の間に高分子鎖を一定の力のもとではさんでおき、カンチレバーの熱揺らぎを測定する。図 7(a) がセットアップの模式図である。図 7(c)(d) が力と伸びの時間発展を表し、それより図 7(b) のような力-伸張曲線が得られる。様々な力におけるカンチレバーの揺らぎから図 7(e) のように PSD (パワースペクトル密度) が得られる。高分子鎖として、図 7(b)(c)(d) ではデキストラン、図 7(e) ではセルロースが用いられている。PSD から複素コンプライアンスという粘弾性測定における指標が得られる。この理論については参考文献 [24] に詳しく書かれている。[16]

図 7: ノイズ解析による粘弾性測定に関する図。図 (a) は参考文献 [16] の Figure 2. (a) を、(b) は参考文献 [16] の Figure 2. (b) を、(c) は参考文献 [16] の Figure 2. (c) を、(d) は参考文献 [16] の Figure 3. を参照のこと。

上記の実験においては DNA を用いた実験がほとんどであるが、これは DNA は物性がほぼ決まっており分散がなく、また比較的長い高分子鎖であるため、単一高分子鎖の実験に適しているからという理由もあるだろう。

3 単一高分子鎖の伸張の理論のレビュー

2 章では単一高分子鎖の実験一般についてレビューした。本章では理論のレビューを行うが、解析的に出来ることは制限される。最も基本となるモデルに限り、更に伸張の理論に絞ろう。

3.1 高分子鎖の伸張における平衡分布

温度一定の大きな熱浴中の系の平衡の分布、すなわちカノニカル分布については、教科書 [52, 53, 55] などに詳しく書かれている。この節では、これらの教科書に従い、単一高分子鎖の平衡分布について準備する。

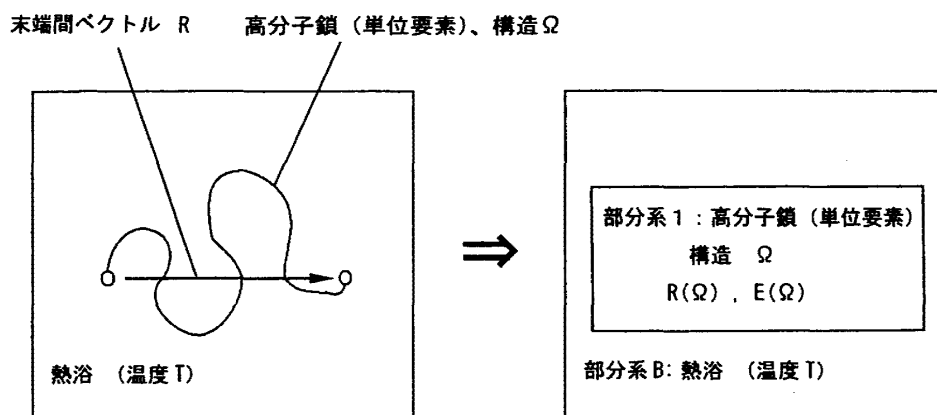


図 8: 1 つの単位要素の場合の全系の概念図

3.1.1 高分子鎖の平衡分布

温度 T で一定の十分大きな熱浴中の高分子鎖を構成する単位要素を考える。一般にはこの単位要素は高分子鎖全体であってもよいし、高分子鎖のある一部分でもよい。図 8 のように、この単位要素を部分系 1、熱浴を部分系 B と名づける。

カノニカル分布の一般論 [52] より、等重率の原理が成立する限りは、部分系 1 のエネルギーが E にある確率密度は、規格化因子を除いて

$$P(E) = \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4)$$

となる。ここで、 k_B はボルツマン定数である。

着目する単位要素がとっている構造（具体的にどのような座標系をとるのがよいかは考えている物体によるであろう。）の事を Ω と記述することにする。構造が完全に決まっているとすれば、部分系 1 のエネルギー E_1 と末端間ベクトル $\mathbf{R}$ が与えられる。

$$E_1 = E_1(\Omega), \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}(\Omega).$$

従って、構造が Ω である確率密度は、

$$P(\Omega) = N_o \exp\left(-\frac{E_1(\Omega)}{k_B T}\right) \quad (5)$$

となる。 N_o は規格化因子。

単位要素の構造自体ではなく、末端間ベクトルのみに注目する場合を考えよう。すなわち、考察する物理量が、単位要素の末端間ベクトルのみの関数 $f = f(\mathbf{R})$ である場合を考えよう。この時、末端間ベクトルが $\mathbf{R}$ である確率密度は、規格化因子を除いて

$$D(\mathbf{R}) = \exp\left(-\frac{V(\mathbf{R})}{k_B T}\right) \quad (6)$$

となる。区別のため、慣用に従い分布関数 $D(\mathbf{R})$ と書くことにする。ここで、単位要素内のエントロピーの寄与も含んだ実効的な内部エネルギー

$$V(\mathbf{R}) = -k_B T \log \left\{ N_o \int_{\Omega \in \Omega_R} d\Omega \exp\left(-\frac{E_1(\Omega)}{k_B T}\right) \right\} \quad (7)$$

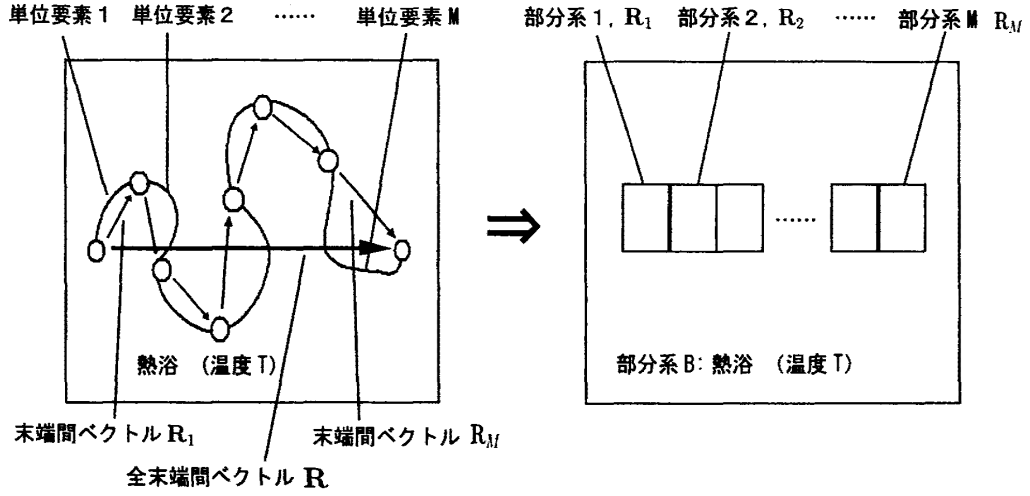


図 9: 複数の単位要素の場合の全系の概念図

である。ここで、 $\Omega_{\mathbf{R}}$ は末端間距離が $\mathbf{R}$ になる構造の集合を表す。本論文においては、内部エネルギー V をミクロな分子の構造から導出することはしない。 V は考察したい状況に応じたモデルとして経験的に導入される。

3.1.2 複数の単位要素から成る高分子鎖の系

N 個の単位要素が順に結合した系を考えよう。これら単位要素を、順に部分系 $1, 2, \dots, N$ と名付ける。これら部分系達の末端間ベクトルを $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ とし、全末端間ベクトルを $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i$ とする。また、全系の内部エネルギーは一般に $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ と表される。図 9 はこの模式図である。

但し、以下の考察では各部分系は単独で内部エネルギーを記述できる場合もしくは隣同士の系のみで記述できるとするモデルのみを考えるので、それらの場合は単に $V_i(\mathbf{R}_i)$ 、 $V_i(\mathbf{R}_{i-1}, \mathbf{R}_i)$ などと書くことにする。これらエネルギーの独立性が強い仮定であることは想像に難くない [55]。エネルギーの独立性を仮定すれば、各部分系の末端間距離が $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ である確率密度を表す分布関数は、規格化因子を除いて、

$$\begin{aligned} D(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) &= \prod_{i=1}^N D_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \\ &= \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^N V_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)}{k_B T} \right) = \exp \left(- \frac{V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。 D_i は部分系 i の分布関数。上式の最後の形は、全系のボルツマン因子であるので、エネルギーの独立性を仮定しなくても常に成立するだろう。

高分子鎖の末端に外力 $\mathbf{f}$ を加える場合、内部エネルギーに $-\mathbf{f} \cdot \mathbf{R}$ の外場エネルギーを加えた有効エネルギー

$$H(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) - \mathbf{f} \cdot \mathbf{R} \quad (9)$$

を用いてボルツマン因子とすればよい。ここで、 $\mathbf{R}$ は全末端間ベクトル $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i$ である。

単一の単位要素の場合の、確率密度と分配関数の式を具体的に書くと、分布は

$$D(\mathbf{R}) \propto \exp\left(-\frac{V(\mathbf{R}) - \mathbf{f} \cdot \mathbf{R}}{k_B T}\right) \quad (10)$$

分配関数は

$$Z(\mathbf{f}) = \frac{1}{v_0} \int d^3 \mathbf{R} \exp\left(-\frac{V(\mathbf{R}) - \mathbf{f} \cdot \mathbf{R}}{k_B T}\right) \quad (11)$$

である。 v_0 は分配関数の次元を無次元にするための、体積の次元をもつ定数である。複数の単位要素をつなげた系の場合、分布及び分配関数は

$$D(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \propto \exp\left(-\frac{V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) - \mathbf{f} \cdot \mathbf{R}}{k_B T}\right) \quad (12)$$

$$Z(\mathbf{f}) = \frac{1}{v_0^N} \int \left(\prod_i d^3 \mathbf{R}_i\right) \exp\left(-\frac{V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) - \mathbf{f} \cdot \mathbf{R}}{k_B T}\right) \quad (13)$$

となる。文献 [3, 17, 22] などではこの分布と分配関数により高分子鎖の伸張を取り扱っている。

3.2 ガウス鎖モデルに基づく平衡における伸張の理論

各単位要素が調和振動子バネでつながっているモデル (模式図 10(a)) を考えよう。(12) 式において、

$$V_i(\mathbf{R}_i) = \frac{3k_B T}{2d^2} \mathbf{R}_i^2. \quad (14)$$

である。 d^2 は $\mathbf{R}_i$ の分散を表す。これはガウス鎖モデルと呼ばれる。[48, 3]

この場合、規格化まで考慮すると分布関数は

$$D(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = \left(\frac{3}{2\pi d^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\sum_i \frac{3\mathbf{R}_i^2}{2d^2} + \frac{\mathbf{f} \cdot \mathbf{R}}{k_B T}\right) \quad (15)$$

となる。 $\mathbf{R}$ は全末端間距離 $\mathbf{R} = \sum_i \mathbf{R}_i$ である。(15) 式を用いると $\mathbf{f} = 0$ の時確かに

$$\langle \mathbf{R}_j^2 \rangle = \frac{\int (\prod_i d^3 \mathbf{R}_i) \mathbf{R}_j^2 D(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) |_{\mathbf{f}=0}}{\int (\prod_i d^3 \mathbf{R}_i) D(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) |_{\mathbf{f}=0}} = d^2 \quad (16)$$

となるように d が定義されていることがわかる。積分は全空間での積分。第2行から第3行へは部分積分を用いた。この分布関数を用いて、外力 $\mathbf{f}$ で引っ張った際の末端間距離の平均の応答 $\langle \mathbf{R} \rangle$ は、

$$\langle \mathbf{R} \rangle = \frac{\int (\prod_i d^3 \mathbf{R}_i) (\sum_j \mathbf{R}_j) D(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)}{\int (\prod_i d^3 \mathbf{R}_i) D(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)} = \frac{Nd^2}{3k_B T} \mathbf{f} \quad (17)$$

となる。積分は全空間での積分。第3行から第4行は $\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_i + \mathbf{f}d^2/3k_B T$ の変数変換、第4行から第5行は奇関数の積分がゼロになることを用いた。これは、ガウス鎖全体は、バネ定数 $3k_B T/Nd^2$ 、自然長ゼロでフックの法則に従う弾性バネとして振舞うことを示している。この弾性は伸びによる鎖の配位エントロピーの減少に起因しており、ガウス鎖モデルはエントロピックな弾性を記述するモデルとなっている [48]。この結果は、スケーリングと次元解析を用いた議論からも同様に導出される [56, 30, 57]。

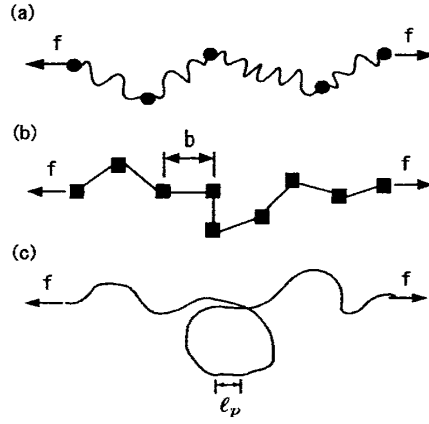


図 10: 各モデルの模式図。(a) ガウス鎖モデル、(b) 自由連結鎖モデル、(c) Wormlike-chain モデルを表している。

3.3 自由連結鎖モデルに基づく平衡における伸張の理論

各単位要素の末端間距離 $R_i = |\mathbf{R}_i|$ が全ての i に対して一定値 b であるとしよう（模式図 10(b)）。(12) 式において、

$$V_i^w(\mathbf{R}_i) = \begin{cases} 0 & ||\mathbf{R}_i| - b| \leq w \text{ の時} \\ +\infty & \text{それ以外の時} \end{cases}$$

$$V_i(\mathbf{R}_i) = \lim_{w \rightarrow +0} V_i^w(\mathbf{R}_i) \quad (18)$$

すなわち

$$\exp\left(-\frac{V_i(\mathbf{R}_i)}{k_B T}\right) \propto \delta(|\mathbf{R}_i| - b). \quad (19)$$

これは自由連結鎖モデルと呼ばれる。[55, 3]

簡単の為、 $\mathbf{f}$ の方向を軸として、その軸と $\mathbf{R}_i$ の角度を θ_i とする。すなわち、 $f = |\mathbf{f}|$ として $\mathbf{f} \cdot \mathbf{R}_i = fb \cos \theta_i$ である。この時、有効エネルギーは

$$H(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) = -fb \sum_i \cos \theta_i \quad (20)$$

となる。従って、 $\mathbf{R}$ の外力 $\mathbf{f}$ 軸方向への射影の平衡平均 z は

$$z = \frac{\int (\prod_i d\theta_i 2\pi b^2 \sin \theta_i) (\sum_j b \cos \theta_j) \exp\left(-\frac{fb \sum_i \cos \theta_i}{k_B T}\right)}{\int (\prod_i d\theta_i 2\pi b^2 \sin \theta_i) \exp\left(-\frac{fb \sum_i \cos \theta_i}{k_B T}\right)} = -Nk_B T \frac{\partial}{\partial f} \log Z \quad (21)$$

である。第 2 式は、3 次元における極座標表示での単位体積要素 $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ を用いている。ここで、分配関数

$$Z = \frac{2\pi b^2}{v_0} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp\left(-\frac{fb \cos \theta}{k_B T}\right) \quad (22)$$

であるが、これは解析的に計算できて、

$$Z = \frac{2\pi b^2}{v_0} \frac{2k_B T}{fb} \sinh\left(\frac{fb}{k_B T}\right) \quad (23)$$

となるので、

$$z = Nk_B T \left[\frac{b}{k_B T} \coth\left(\frac{fb}{k_B T}\right) - \frac{1}{f} \right] \quad (24)$$

が得られる。

$f \rightarrow +0$ の時は $\coth\left(\frac{fb}{k_B T}\right) \sim \frac{k_B T}{fb} + \frac{1}{2} \frac{fb}{k_B T}$ と近似できるので、

$$z \sim \frac{Nb^2}{2k_B T} f \quad (25)$$

となり、数係数を除いてガウス鎖モデルの場合と一致する。しかし、外力の大きさ f が弱い外力の極限から離れると、 f に関して線形の式から離れていく。

逆に $f \rightarrow +\infty$ の時は、 $\coth\left(\frac{fb}{k_B T}\right)$ は指数関数的に 1 に漸近するので、

$$\frac{z}{Nb} \sim 1 - \frac{k_B T}{fb} \quad (26)$$

となる。ここで、 z が f^{-1} のはやさで伸びきり長 Nb に漸近することは、他のモデルとの結果の比較において重要となる。

3.4 Wormlike-chain モデルに基づく平衡における伸張の理論

3.4.1 半屈曲鎖と Wormlike-Chain モデル

幾種類かの高分子、特に伸張の実験によく用いられるような DNA などの高分子は、曲がりにくという物性を強く持っている⁶。この曲がりにくさを表す量として曲げ弾性を導入する。定義は後に説明する。考察する状況に対して大きな曲げ弾性をもつ高分子は半屈曲鎖 (semiflexible polymer) もしくは剛直鎖 (stiff polymer) と呼ばれる。特に、曲げ弾性が小さく、外力をかけない極限では適度に粗視化することで屈曲鎖として扱える場合（後述の持続長 l_p を用いて言えば、 $l_p \ll L$ の場合）には半屈曲鎖と呼ばれ、逆に曲げ弾性が比較的大きい場合（ $l_p \gg L$ や $l_p \sim L$ の場合）には剛直鎖と呼ばれることが多い。本論文ではこの語法に従うこととし、またこの節以降では半屈曲鎖のみ、すなわち $l_p \ll L$ の場合のみを取り扱おう。3.2 節、3.3 節のモデルでは半屈曲鎖の曲げ弾性が直接は考慮されておらず、曲げ弾性が利かない程度の空間スケールで粗視化した場合のみ有効なモデルであろう。

半屈曲鎖もしくは剛直鎖に対する諸々の理論モデルとそれらの平衡統計の性質は文献 [62] にまとめられている。特に、wormlike-chain モデル [38] を用いて広く理論的に研究されている。wormlike-chain モデルの性質や取り扱い、教科書 [58, 63] や論文 [59, 60, 61, 26] に詳しく書かれている。この節では、これらの文献に従い Wormlike-chain モデルの導入及び性質を説明する。

今、曲げ弾性を導入するためには、隣同士の単位要素のペアでのエネルギーも考える必要があるので、一般に

$$D(R_1, R_2, \dots, R_N) \propto \exp \left(- \frac{V_1(R_1) + \sum_{i=2}^N V_i(R_{i-1}, R_i)}{k_B T} \right) \quad (27)$$

⁶高分子が高分子としての形状を保つためには、理論的にはわずかでも曲げ弾性が必要になると考えられる。確かに現実には高分子の化学的な構造があるため、どんな高分子にも曲げ弾性があるだろうと考えられる。

の形の分布関数を考えるのが良い。

曲げ弾性のエネルギーとして、

$$V_1(\mathbf{R}_1) = 0, \quad V_i(\mathbf{R}_{i-1}, \mathbf{R}_i) = -\frac{\kappa_i}{2} \hat{\mathbf{R}}_{i-1} \cdot \hat{\mathbf{R}}_i \quad (28)$$

とする。この係数 κ_i が、曲げ弾性を表す係数であり、剛直性とも呼ばれる。ここで、 $\hat{\mathbf{R}}_i \equiv \mathbf{R}_i/|\mathbf{R}_i|$ である。従って、高分子鎖全体の有効エネルギーは

$$H = -\sum_{i=1}^N \kappa_i \hat{\mathbf{R}}_{i-1} \cdot \hat{\mathbf{R}}_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \kappa_i |\hat{\mathbf{R}}_i - \hat{\mathbf{R}}_{i-1}|^2 + \text{Const.} \quad (29)$$

となる。この各単位要素のインデックス i を連続変数 s に連続極限において

$$H \rightarrow \frac{1}{2} \int_0^L \kappa(s) \left| \frac{d\hat{\mathbf{t}}(s)}{ds} \right|^2 ds \quad (30)$$

となる。ここで、 $\mathbf{t}(s)$ は点 s における鎖の接線ベクトルであり、 $\hat{\mathbf{t}}$ は $\mathbf{t}(s)$ 方向の単位ベクトル $\hat{\mathbf{t}}(s) = \mathbf{t}(s)/|\mathbf{t}(s)|$ である。この導出は教科書 [63] に従っている。別の導入としては、Flory は教科書 [55] において各結合が一定の結合角で連結されている「自由回転鎖」モデルからその連続極限としてモデルとして考察している。(30) 式は連続変数 s のスケールを適切にとることで、単に接線ベクトルを用いて

$$H(\{\mathbf{t}(s)\}_{s=0}^L) = \frac{1}{2} \int_0^L \kappa(s) \left| \frac{d\mathbf{t}(s)}{ds} \right|^2 ds \quad (31)$$

とも記述できる。鎖上の点 s の適当な原点からの位置ベクトル $\mathbf{r}(s)$ とすると、 $\mathbf{t}(s) = \partial \mathbf{r}(s)/\partial s$ となるが、これは $\mathbf{t}(s)$ が常に単位ベクトルになるように s のスケールを定義するということである。この時、 s は鎖に沿っての一方の端点からの距離（以下、弧長と呼ぶ。）、 L は全長として解釈できる。以降はこの記法を用いる。また、実際の高分子鎖を想定して、このように s をスケールした際に $\kappa(s)$ は s に依存しない定数 $\kappa(s) = \kappa$ になると仮定すると、

$$H(\{\mathbf{t}(s)\}_{s=0}^L) = \frac{\kappa}{2} \int_0^L \left| \frac{d\mathbf{t}(s)}{ds} \right|^2 ds \quad (32)$$

及び接線ベクトルが単位長さのベクトルであるための制約条件、

$$|\mathbf{t}(s)| = 1 \quad (33)$$

となる（模式図 10(c)）。このモデルが [22] などで用いられている。 κ の代わりに長さの次元を持つ係数 $l_p \equiv \kappa/k_B T$ が用いられることも多い。 l_p は持続長と呼ばれる。外力 $\mathbf{f} = 0$ のとき l_p が

$$\langle \mathbf{t}(s) \cdot \mathbf{t}(s') \rangle = \exp(-|s - s'|/l_p) \quad (34)$$

という性質を持つ量であるからである。この導出は付録:A に書いておく。

この連続極限において、分布関数は経路積分の方法を用いて、

$$D[\mathbf{t}(s)] \propto \int_{|\mathbf{t}(s)|=1} \mathcal{D}\mathbf{t}(s) \exp\left(-\frac{H(\mathbf{t}(s))}{k_B T}\right) \quad (35)$$

となる。特に、Wormlike-chain モデルに外力をかけて引っ張る場合を考えると、有効エネルギーに外力 $\mathbf{f}$ に対するポテンシャルを加えて、

$$H(\{t(s)\}_{s=0}^L) = \frac{\kappa}{2} \int_0^L \left| \frac{dt(s)}{ds} \right|^2 ds - \mathbf{f} \cdot \int_0^L t(s) ds \quad (36)$$

となる。この場合の末端間距離の応答は Marko らによる計算されている [22]。

この計算をするには実際に経路積分を計算しないといけないが、条件 $|t(s)| = 1$ (以降この条件を inextensibility constraint と呼ぶ。) により容易ではない。解析的には、近似として補間公式を用いた方法が有効である。シュレディンガー方程式とのアナロジーから球面調和関数を用いて数値計算することも可能である。以下、文献 [22] に従い、これらの計算方法を説明する。シュレディンガー方程式とのアナロジーに関しては、論文 [59, 10, 61] などにも詳しく書かれている。

3.4.2 伸張の理論 1：補間公式

- 外力の大きさ $f = |\mathbf{f}|$ が極めて大きい状況を考える。この時、末端間距離は全長 L に漸近し、 $t(s)$ の向きの $\mathbf{f}$ の向きからのずれはわずかなになるであろう。

以下、 $\mathbf{f}$ の方向を z 軸と定め、 $t(s)$ の z 軸方向の成分を $t_z(s)$ 、 z 軸と垂直な面への射影を $t_\perp(s)$ とする。今のように $t(s)$ の向きの $\mathbf{f}$ の向きからのずれがわずかな場合は、幾何学的に

$$t_z(s) = \sqrt{1 - t_\perp(s)^2} = 1 - \frac{1}{2} t_\perp(s)^2 + O(t_\perp(s)^4) \quad (37)$$

となるから、 $\mathbf{f} \cdot t(s) = t_z$ より、有効エネルギーは $t_\perp$ の 2 次までの近似で、

$$H = \frac{1}{2} \int_0^L ds \{ \kappa |\partial_s t_\perp(s)|^2 + f |t_\perp(s)|^2 \} - fL \quad (38)$$

と書ける。 $-fL$ の項は規格化で消えるので以下省略する。ここで、フーリエ級数展開

$$\begin{cases} t_\perp(s) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{t}_{\perp n} e^{+ \frac{2\pi i n s}{L}} \\ \tilde{t}_{\perp n} = \frac{1}{L} \int_0^L t_\perp(s) e^{- \frac{2\pi i n s}{L}} \end{cases}$$

を行う。但し、

$$\tilde{t}_{\perp -n}^* = \tilde{t}_{\perp n} \quad (39)$$

が成立している。この時、有効エネルギーは

$$H = \frac{L}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ \kappa \left(\frac{2\pi n}{L} \right)^2 + f \right\} |\tilde{t}_{\perp n}|^2 \quad (40)$$

となる。これより、条件 (39) 式による積分区間の制限に注意しながら、

$$\begin{aligned} \langle |\tilde{t}_{\perp n}|^2 \rangle &= \frac{\int (\prod_m d\tilde{t}_{\perp m}) |\tilde{t}_{\perp n}|^2 \exp \left(- \frac{L}{2k_B T} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \kappa \left(\frac{2\pi m}{L} \right)^2 + f \right\} |\tilde{t}_{\perp m}|^2 \right)}{\int (\prod_m d\tilde{t}_{\perp m}) \exp \left(- \frac{L}{2k_B T} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \kappa \left(\frac{2\pi m}{L} \right)^2 + f \right\} |\tilde{t}_{\perp m}|^2 \right)} \\ &= 2 \frac{k_B T}{L \left\{ \kappa \left(\frac{2\pi n}{L} \right)^2 + f \right\}} \end{aligned} \quad (41)$$

が得られる。ところで、パーセバルの公式

$$\frac{1}{L} \int_0^L ds |t_{\perp}(s)|^2 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |\tilde{t}_{\perp n}|^2 \quad (42)$$

が成立するから、その統計平均をとれば

$$\frac{1}{L} \int_0^L ds \langle |t_{\perp}(s)|^2 \rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \langle |\tilde{t}_{\perp n}|^2 \rangle \quad (43)$$

も成立する。従って、上式に (41) 式を代入すれば、

$$\frac{1}{L} \int_0^L ds \langle |t_{\perp}(s)|^2 \rangle = 2k_B T \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{L} \times \frac{1}{\{\kappa(\frac{2\pi n}{L})^2 + f\}} \quad (44)$$

これは全長 L が十分長ければ、

$$\frac{1}{L} \int_0^L ds \langle |t_{\perp}(s)|^2 \rangle \sim 2k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{1}{\kappa q^2 + f} = \frac{k_B T}{(f\kappa)^{1/2}} \quad (45)$$

としてよい。すなわち、外力の大きさ f の大きい極限での末端間距離 z は

$$z = \int_0^L \langle t_z(s) \rangle = L - \frac{1}{2} \int_0^L ds \langle t_{\perp}(s)^2 \rangle = L \left[1 - \frac{k_B T}{(4f\kappa)^{1/2}} \right] \quad (46)$$

である。ここで、自由連結鎖モデルでの結果との相違点として z が $f^{-1/2}$ のはやさで伸びきり長 L に漸近することが挙げられる。

- 外力の大きさ $f = |f|$ が極めて小さい状況を考える。

全長が持続長より十分に長い場合、持続長より十分に大きな空間スケールで粗視化するならば、Wormlike-chain モデルは自由連結鎖モデルの結果に一致する筈である。このことは、外力 f が十分小さく鎖の末端間距離が小さい場合に成り立つであろう。従って、付録:A で導かれる性質を考慮すれば、 $2l_P = b$ 、 $L = Nb$ の対応があると考えられる。従って、(25) 式から外力 f が十分小さい場合の末端間距離の応答は

$$z = \frac{Ll_P}{k_B T} f = \frac{L\kappa}{(k_B T)^2} f \quad (47)$$

であると考えられる。

上記の2つの状況は外力 f の弱い極限及び強い極限であるが、この2つの極限での結果に一致するような関数形として、

$$f = \frac{k_B T}{l_P} \left[\frac{z}{L} + \frac{1}{4(1 - z/L)^2} - \frac{1}{4} \right] \quad (48)$$

をとることができる。これを f 全体で成立する関係式と考えよう。このようにして導かれる近似式は補間公式 (interpolation formula) と呼ばれる。

3.4.3 伸張の理論2: シュレディンガー方程式とのアナロジーと数値計算、及び補間公式との比較

弧長 s の両端を一般的に s_0, s_1 とした有効エネルギー

$$H(s_1, s_0) = \frac{\kappa}{2} \int_{s_0}^{s_1} \left| \frac{dt(s)}{ds} \right|^2 ds - \mathbf{f} \cdot \int_{s_0}^{s_1} \mathbf{t}(s) ds \quad (49)$$

を導入する。これを用いて、弧長 s_0, s_1 での接線ベクトルを各々 $\mathbf{t}_0, \mathbf{t}_1$ とした場合の分配関数を

$$Z(s_1, \mathbf{t}_1; s_0, \mathbf{t}_0) = \int_{\mathbf{t}(s_0)=\mathbf{t}_0, |\mathbf{t}|=1}^{\mathbf{t}(s_1)=\mathbf{t}_1} \mathcal{D}\mathbf{t} \exp[-H(s_1, s_0)/k_B T] \quad (50)$$

とする。簡単の為、規格化 $\int d^2 t_1 Z(s_1, \mathbf{t}_1; s_0, \mathbf{t}_0) = 1$ が満たされているように経路積分 $\mathcal{D}\mathbf{t}$ を定めるとする。

点 s での接線ベクトル $\mathbf{t}$ の分布を $\psi(\mathbf{t}, s)$ と表すと、

$$\psi(\mathbf{t}, s) = \int d^2 t' Z(s, \mathbf{t}; s', \mathbf{t}') \psi(\mathbf{t}', s') \quad (51)$$

となる。(51) 式において $\Delta s = s - s' \rightarrow 0$ の極限で展開して Δs の一次のみとすることで、シュレディンガー方程式に似た形の方程式

$$\partial_s \psi(\mathbf{t}, s) = \left[\frac{k_B T}{2\kappa} \hat{L}^2 + \frac{\mathbf{f} \cdot \mathbf{t}}{k_B T} \right] \psi(\mathbf{t}, s) \quad (52)$$

が得られる [59]。ここで $\mathbf{L}$ は”角運動量”演算子 $\mathbf{L} \equiv \mathbf{t} \times \nabla_{\mathbf{t}}$ である。経路積分の方法については、教科書 [64] に書かれている。 $\mathbf{f} = |\mathbf{f}|$ 、 $\mathbf{t}$ の $\mathbf{f}$ の方向からの向きを θ とするならば、

$$\partial_s \psi(\theta, s) = \left[\frac{k_B T}{2\kappa} \hat{L}^2 + \frac{f \cos \theta}{k_B T} \right] \psi(\theta, s) \quad (53)$$

と表される。

$\mathbf{f}$ を固定して、この方程式の固有値問題を考える。右辺の演算子 $\left[\frac{k_B T}{2\kappa} \hat{L}^2 + \frac{f \cos \theta}{k_B T} \right]$ は s に陽に依存しない演算子なので、関数を変数分離 $\psi(\theta, s) = \psi_\theta(\theta) \psi_s(s)$ すると、

$$\psi_\theta(\theta) \{ \partial_s \psi_s(s) \} = \left\{ \left[\frac{k_B T}{2\kappa} \hat{L}^2 + \frac{f \cos \theta}{k_B T} \right] \psi_\theta(\theta) \right\} \psi_s(s) \quad (54)$$

右辺の演算子の固有関数 $\psi_\theta(\theta) \psi_s(s) = \psi_\theta^g(\theta) \psi_s^g(s)$ に対する固有値を $-g$ とすると、 $\partial_s \psi_s^g(s) = -g \psi_s^g(s)$ となり、この解は $\psi_s^g(s) = \psi_s^g(0) e^{-g \cdot s}$ である。従って (53) 式の解は

$$\psi^g(\theta, s) = e^{-g \cdot s} \psi^g(\theta, 0) \quad (55)$$

の形の解の重ね合わせで書ける。

任意の θ, s での $\psi(\theta, s)$ が求まれば与えられた $\mathbf{f}$ に関して分配関数 $Z(L; 0)$ を求めることができる。この分配関数は $\mathbf{f}$ の関数となっている。この分配関数から、

$$z(\mathbf{f}) = \frac{d}{d\mathbf{f}} \log Z \quad (56)$$

により末端間距離の平均を計算することができる。

(53) 式は球面調和関数 $Y_{lm}(\mathbf{t})$ を用いて対角化することができる。量子数 l の大きい方のカットオフを決めれば、数値計算が可能である [22]。その数値計算の結果が図 11⁷ の実線 (exact) である。 l のカットオフは 100 にとっている。補間公式の結果も比較のため、同じ図中にのせてある。

⁷Reprinted with permission from [22]. Copyright©2008 American Chemical Society.

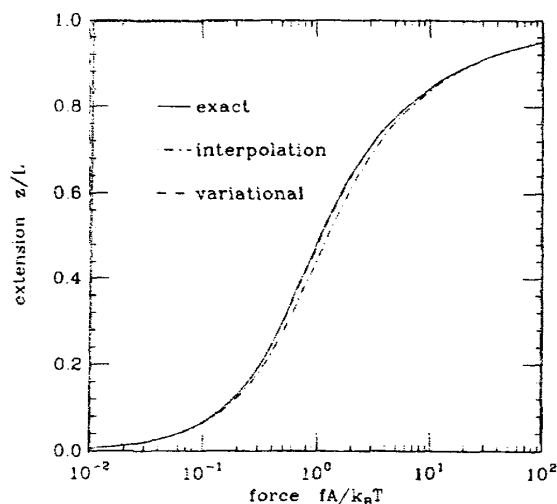


図 11: Wormlike-chain モデルの 3 つの計算方法による結果の比較の図。実線 (exact) が数値計算、点破線 (interpolation) が補間公式の結果を表す [22]。破線 (variational) は変分法を用いた結果であるが、詳細は参考文献 [22] を参考のこと。

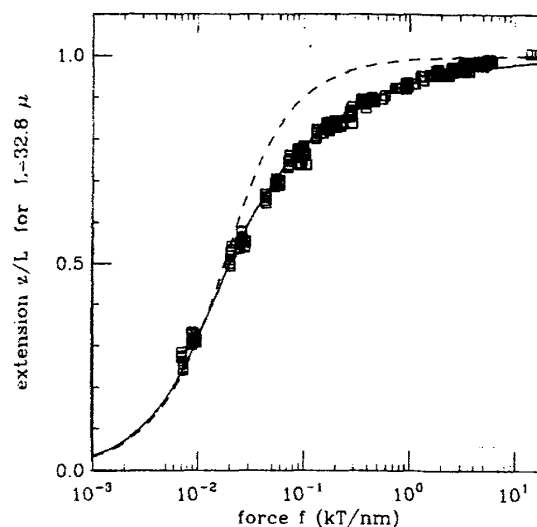


図 12: 実験による得られる力-伸張曲線と、各モデルでフィットすることで得られる力-伸張曲線の図。四角が DNA を用いた伸張実験の結果。実線はそれを Wormlike-chain モデルを用いてフィットした結果であり、破線は自由連鎖モデルを用いてフィットした結果である。[22]

3.4.4 実験との比較

両端に加える外力 $f = |f|$ と末端間距離の平均 z の関係を示す曲線は、力-伸張曲線 (force-extension curve) と呼ばれる。図 12⁸ は実験により得られる力-伸張曲線と、理論モデルによるフィット結果の比較である。図 12 左の四角印は DNA を用いた実験結果である。破線は自由連鎖モデルを用いて実験結果を最小二乗法によりフィットした結果で、セグメント長 $b = 100\text{nm}$ となる。実線は Wormlike-Chain モデルを用いてフィットした結果で、全長 $L = 32.8\mu\text{m}$ 、持続長 $l_p = 53\text{nm}$ となる [22]。自由連鎖モデルを用いた場合、外力 f が小さい方では比較的良く合っているのに対し外力 f が大きい方ではずれが顕著になることが見られるが、Wormlike-Chain モデルの場合は比較すると全体で合っていることが見られる。参考文献 [7] の Fig. 1 をみると、ポリスチレンを用いた伸張実験の結果に対しても、WLC モデルで適切にフィッティングできるようだ。自由連鎖モデルを用いたフィット結果のずれは、曲げ弾性が利かない程度の空間スケール粗視化が伸びきりに近い状況では有効ではない事を示している。これらの高分子鎖では曲げ弾性を持つため、伸びきりに近い状況を考えるためには、Wormlike-Chain モデルが比較的適切であるのではないかと考えられる。

3.5 伸張のダイナミクス：線張力の伝播に由来する非平衡性

前節までは平衡の状況を考察したが、以降の節では伸張の問題の非平衡ダイナミクスを考察する。

⁸Reprinted with permission from [22]. Copyright©2008 American Chemical Society.

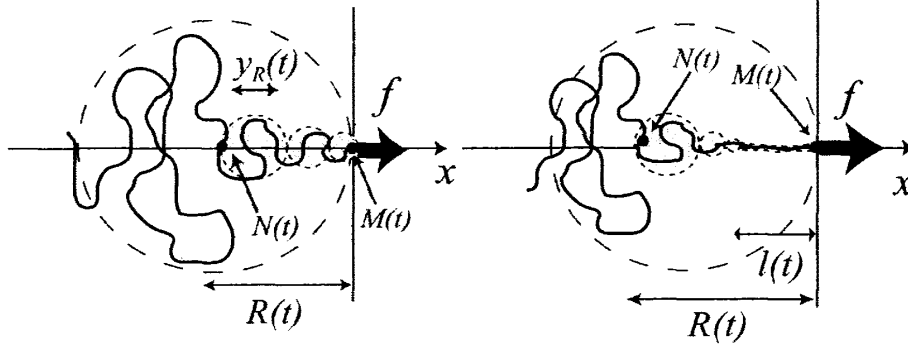


図 13: 穴を通り抜ける高分子鎖の線張力の伝播の概念図 [49]。図の記号の意味は参考文献 [49] を参照。

平衡の場合と同様に、高分子鎖が複数の単位要素から成ると考えよう。ここで、後の便宜上、単位要素 $(i-1)$ と i の間の結節点をビーズ i と呼ぶことにする。高分子のダイナミクスのモデルは、各ビーズ $i = 1, 2, \dots, N$ に対するランジュバン方程式の形をした方程式

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{r}_i(t)}{\partial t} = \mathbf{g}_{el,i}(t) + \mathbf{f}_i(t) + \boldsymbol{\xi}_i(t) \quad (57)$$

で与えられることが多い。ここでは簡単のため over-damped の形を仮定してある。 t は時刻を表す引数。 $\mathbf{r}_i(t)$ はビーズ i の位置ベクトルであり、前節までの記号を用いて表すならば $\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_{i-1}(t) = \mathbf{R}_i(t)$ 。 ζ は i 番目のビーズと溶媒との間の摩擦係数、 $\mathbf{f}_i(t)$ は i 番目のビーズに働く外力、 $\boldsymbol{\xi}_i(t)$ は i 番目のビーズに働く揺動力である。 $\mathbf{g}_{el,i}(t)$ を如何に与えるかによって、各モデルの特性が決まる。特に $\mathbf{g}_{el,i}(t)$ を、

$$\mathbf{g}_{el,i}(t) = \mathbf{T}_{i,i-1}(t) + \mathbf{T}_{i,i+1}(t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (58)$$

の形に分離して書こう。ここで、 $\mathbf{T}_{i,j}(t)$ はビーズ j がビーズ i に及ぼす力、 $\mathbf{F}_i(t)$ はそこに含まれない部分の力を表す。 $\mathbf{T}_{i,j}(t)$ はビーズ i と j の間に働く張力と解釈されるであろう。

非平衡な状況を考えるにあたっては、線張力の非一様性、伝播を考慮することが重要となる場合がある⁹。線張力の非一様性の導入の必要性は論文 [49, 50] などで示唆されている。¹⁰例えば、膜面にある穴を通り抜ける高分子鎖の問題では線張力の非一様性と伝播が重要になるようだ [49]。図 13 はその模式図である¹¹。また、両端に加える外力を急に変化させた場合にも線張力の非一様性と伝播が重要になることがある。Hallatschek らの論文 [50] では Wormlike-Chain モデルをダイナミクスに拡張したモデルを用いて、半屈曲鎖における線張力の伝播を解析している。

線張力の非一様性を入れた解析をするには、上記までの平衡のモデルは適応外であり、ダイナミクスを記述するモデルを用いる必要がある。力-伸長曲線は、外力 f で微分すると $\Delta z = \frac{dz(f)}{df} \Delta f$

⁹状況によっては非一様性が重要でないときもある。例えば Bohbot-raviv ら [54] は半屈曲鎖の伸びきった状態からの緩和について、線張力を一様としてダイナミクスのモデルを導入し計算している。実験との比較も行っており、実験結果ともよく一致している。

¹⁰もちろん揺らぎがあるために線張力が完全に一様になることはない。本論文では平均的な意味で一様、非一様と呼ぶことにする。

¹¹Reprinted figure with permission from [49]. Copyright©2008 by the American Physical Society. <http://link.aps.org/abstract/PRE/v76/p021803>

の形であるので、各外力を与えたときの弾性係数を表しているとも読み取れる。これをダイナミクスに拡張した場合の定量的な指標としては、レオロジーの分野で用いられる複素コンプライアンスが適切である。

以下では Khatri らの論文 [24] の方法を参考に、ラウスモデルを用いて複素コンプライアンスを導出する。ラウスモデルを解析的に厳密に解く場合、線張力の伝播は注意しなくても必然的に導入されている。Khatri らの論文においての主眼は内部摩擦の影響を解析することであるが、ここでは内部摩擦は考慮しないことにする。

3.6 ラウスモデルを用いた伸張のダイナミクスの理論

ラウスモデルは各ビーズが同一の線形バネでつながっていて、かつ、そのようなポテンシャル中で各ビーズがランジュバン方程式に従うとするダイナミクスのモデル

$$\zeta \frac{d\mathbf{r}_n(t)}{dt} = k(\mathbf{r}_{n-1}(t) - 2\mathbf{r}_n(t) + \mathbf{r}_{n+1}(t)) + \mathbf{f}_n(t) + \boldsymbol{\xi}_n(t) \quad (59)$$

である。ここでは over-damp の状況を仮定した。各ビーズに外力 $\mathbf{f}_n$ を加えているとした。 ζ は各単位要素に対する溶媒に由来する摩擦係数、 k は各ビーズをつなぐ線形バネの弾性係数である。 $\mathbf{r}_n$ は n 番目のビーズの適当な原点からの位置ベクトルであり、 $\boldsymbol{\xi}_n$ は n 番目のビーズに働く揺動力を表す。但し、揺動力 $\boldsymbol{\xi}_n$ は白色ガウシアンノイズであり、第 2 種揺動散逸関係

$$\langle \boldsymbol{\xi}_n(t) \boldsymbol{\xi}_m^\dagger(t') \rangle = 2k_B T \zeta \mathbf{I} \delta_{nm} \delta(t - t') \quad (60)$$

を満たすと仮定する。ここでのベクトルを 2 つ並べた場合はテンソル積を表している。 $\mathbf{I}$ は単位行列である。

ビーズの数が大きい場合、(59) 式の連続化極限

$$\zeta \frac{d\mathbf{r}(n,t)}{dt} = k \frac{\partial^2 \mathbf{r}(n,t)}{\partial n^2} + \mathbf{f}(n,t) + \boldsymbol{\xi}(n,t) \quad (61)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi}(n,t) \boldsymbol{\xi}^\dagger(m,t') \rangle = 2k_B T \zeta \mathbf{I} \delta(n - m) \delta(t - t') \quad (62)$$

を考えても良い。 n, m を連続量とし、 $0 \leq n, m \leq N$ である。以下では (61) 式を用いて解析する。まず、(61) 式を正規座標表示する。

$$\mathbf{X}_0(t) = \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{r}(n,t) dn, \quad \mathbf{X}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{r}(n,t) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) dn \quad (63)$$

また、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\xi}_0(t) &= \frac{1}{N} \int_0^N \boldsymbol{\xi}(n,t) dn, \quad \boldsymbol{\xi}_p(t) = 2 \times \frac{1}{N} \int_0^N \boldsymbol{\xi}(n,t) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) dn \\ \mathbf{f}_0(t) &= \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{f}(n,t) dn, \quad \mathbf{f}_p(t) = 2 \times \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{f}(n,t) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) dn \end{aligned} \quad (64)$$

を用いて (61) 式を変換すると

$$\zeta_p \frac{d\mathbf{X}_p(t)}{dt} = -k_p \mathbf{X}_p(t) + \mathbf{f}_p(t) + \boldsymbol{\xi}_p(t) \quad (65)$$

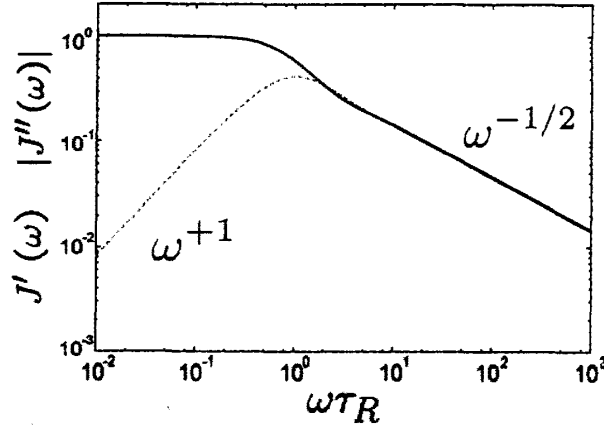


図 14: ラウスモデルを用いた場合の複素コンプライアンス $J(\omega) = J'(\omega) + iJ''(\omega)$ のグラフ。実線が $J'(\omega)$ で、破線が $J''(\omega)$ である。グラフは $\omega \rightarrow 0$ で $J'(\omega) \rightarrow 1$ となるように規格化してある。

となる。 p は 0 以上の整数。ここで、 $\zeta_0 = N\zeta$ かつ $p > 0$ で $\zeta_p = 2N\zeta$ 、 $k_p = 2\pi^2 p^2 k/N$ である。この式は特徴的な緩和時間 $\tau_p = \zeta_p/k_p$ をもち、特に τ_0 はラウスの最長緩和時間と呼ばれる。ラウスの最長緩和時間を $\tau_R = \tau_1$ と書くと、 $\tau_p = \tau_R/p^2$ ($p > 0$ の場合) の関係がある。

Khatri ら [24] は線形応答の一般論を利用して複素コンプライアンスを導出しているが、ここでは後との対応をつけるため両端に伸張の外力を加えた状況から導出する。両端に伸張の外力を加えた状況は、

$$f(n, t) = f(t) [\delta(n - N) - \delta(n)] , \quad f_p(t) = \frac{2f(t)}{N} [\cos(p\pi) - 1] \quad (66)$$

と表される。(65) に代入して、両辺統計平均をとり、更に時間に関してフーリエ変換して整理すると、

$$\langle \tilde{X}_p(\omega) \rangle = \frac{2\tilde{f}(\omega) \{\cos(p\pi) - 1\}}{i\omega\zeta_p + k_p} = \frac{1}{k_p} \frac{2\tilde{f}(\omega) \{\cos(p\pi) - 1\}}{1 + i\omega\tau_p} \quad (67)$$

が得られる。ここで、 $\tilde{X}_p(\omega)$ 、 $\tilde{f}(\omega)$ は各々 $X_p(t)$ 、 $f(t)$ のフーリエ変換を表す。

ここで、末端間ベクトルを $\mathbf{R}(t) = \mathbf{r}(N, t) - \mathbf{r}(0, t)$ のように定義すると、

$$\mathbf{R}(t) = -4 \sum_{p: \text{odd}}^{\infty} \mathbf{X}_p(t) \quad (68)$$

となる。末端間距離には奇数の p のモードだけが寄与する。ラウスモデルは線形であるので、各量を時刻 $t = 0$ からの変位と考えても同様の式が成立する。前に Δ をつけた際は時刻 $t = 0$ からの変位としての量を表すとする。ところで上式から末端間距離には奇数の p のモードだけが寄与することがわかる。従って、上式をフーリエ変換したものに (67) 式を代入すれば、

$$\langle \Delta \tilde{\mathbf{R}}(\omega) \rangle = \left(16 \sum_{p: \text{odd}}^{\infty} \frac{1}{k_p} \frac{1}{1 + i\omega\tau_p} \right) \Delta \tilde{\mathbf{f}}(\omega) \quad (69)$$

が得られる。ここで、 $\Delta \tilde{\mathbf{R}}(\omega)$ は $\Delta \mathbf{R}(t)$ のフーリエ変換を表す。これより、複素コンプライアンス

$J(\omega) = J'(\omega) + iJ''(\omega)$ として

$$J(\omega) = 16 \sum_{p:\text{odd}} \frac{1}{k_p} \frac{1}{1 + i\omega\tau_p} = \frac{2N}{\pi k} \frac{\tanh\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{i\omega\tau_R}\right)}{\sqrt{i\omega\tau_R}} \quad (70)$$

が得られることがわかる。これをグラフに表したのが図 14 の実線 (J') と破線 (J'') である。 $J'(\omega)$ 、 $J''(\omega)$ は各々 $J(\omega)$ の実数部分と虚数部分を意味する。

各極限での指数

$$\begin{aligned} \omega \text{ の大きい極限} : J'(\omega) &\propto \omega^{-1/2}, J''(\omega) \propto \omega^{-1/2} \\ \omega \text{ の小さい極限} : J'(\omega) &= (\text{定数}), J''(\omega) \propto \omega^{+1} \end{aligned} \quad (71)$$

は解析的に求められ、結果の比較に用いられる。

3.7 単一高分子鎖の伸張の理論のまとめ

以上のレビューを表 1 にまとめる。表の見方としては、左の列から順に 1. どのような性質を考慮して、2. どのような状況下の場合には、3. どの理論モデルを用いて解析するのが適当か、また、4. その理論モデルからどのような結果が得られているか、を記してある。FJC モデルは自由連結鎖モデル、WLC モデルは Wormlike-Chain モデルの略語である。

ダイナミクスに関して、ツィムモデル、RIF モデル (Rouse model with Internal Friction : 内部摩擦を含むラウスモデル)、流体効果を含む WLC モデル、及び内部摩擦を含む WLC モデルに関

表 1: 高分子の伸張の理論のまとめ

1. 考慮する性質	2. 状況	3. 適切な理論モデル	4. 得られる結果
A. エントロピー弾性	平衡	ガウス鎖モデル	線形ばね (17)
	ダイナミクス	ラウスモデル	複素コンプライアンス (70)
A + 流体効果	ダイナミクス	ツィムモデル [65]	(緩和シミュレーション [65])
A + 内部摩擦	ダイナミクス	RIF モデル [24]	複素コンプライアンス [24]
B. エントロピー弾性 (伸びきり効果) (曲げ弾性)	平衡	FJC モデル	伸びきり非線形ばね (24)
C. エントロピー弾性 伸びきり効果 曲げ弾性	平衡	平衡の場合の WLC モデル	伸びきり非線形ばね (図 11)
	ダイナミクス	ダイナミクスの場合の WLC モデル	(stretching dynamics [34]) [本研究の目的]
C + 流体効果	ダイナミクス	Winkler et al. [66]	—
C + 内部摩擦	ダイナミクス	Poirier et al. [39]	—

しては本修士論文の主題には直接関係しないので割愛したが、詳細は各々論文 [65][24][66][39] を参考のこと。

FJCモデルについては曲げ弾性が効かない程度のスケールで見ていると考えて、その意味で(曲げ弾性)と記した。この意味では、伸びきりに近い極限では適切なモデルでなくなるので、(伸びきり効果)と記した¹²。各モデルの適応範囲に気をつけて、WLCモデルをより粗視化することでFJCモデルに対応し、またFJCモデルをより粗視化することでガウス鎖モデルに対応することがわかる(付録:A)。但しこのことは、WLCモデルが常に他の2つのモデルよりも”正しい”、現実の実験結果を適切に説明するモデルであることとは言い切れないであろう。例えば、より粗視化することでirrelevantなパラメータの寄与が落ちることもあるだろう。

流体効果に関しては、プレアベレーシング [48] をとって解析がなされることが多いが、高分子の伸張の問題に関してこの近似はあまり妥当でないことがQuake[65]により指摘されている。プレアベレーシングをしない場合は解析的な計算が困難になる。

また、この表においては高分子の鎖のエンタルピックな弾性の効果には言及していない。このことも例えばDNAなどの伸張の問題において小さくない寄与を与える事が実験結果からも示唆されている(2.2節)。理論モデルを用いた解析も行われている [17]。

隣同士でない単位要素に働く相互作用や溶媒との相互作用の寄与にも言及していない。コイル=グロビュール転移などの形態転移を説明するにはこれらが必要である。ここでは説明しないが形態転移に由来する非平衡性も生体高分子の物理などにおいての重要なテーマである [18, 28]。また、排除体積の効果も入っていないが、これも高分子物理を考える上で重要な効果である [48]。

半屈曲鎖の場合の伸張のダイナミクスの解析は、stretching dynamics [34] を除いてまだなされていない。そこで、半屈曲鎖の特性が効いてくる場合のダイナミクスの理論解析が本研究の広い意味での目的である。特に3.5節の線張力の伝播による非平衡性を取り入れたい。この目的のためにHallatschekらが考案したWormlike-chainのダイナミクスのモデルで線張力の伝播を取り扱う方法を用いる。但し、この方法は伸びきりに近い状況下に対する近似を用いている。そこでまずは外力が大きく伸びきりに近い極限での振る舞いに着目して、その状況下での解析、特に周期外力に対する応答、複素コンプライアンスの導出を本研究の具体的な目的とする。逆の極限、すなわち十分に長い半屈曲鎖に対する外力の弱い極限はエントロピー弾性のみで記述できるだろうので、ラウスモデルより導かれる結果 [24] が適用できるだろう。この目的のための準備として、第4章でWormlike-chainのダイナミクスのモデルの導入と、Hallatschekらの方法をレビューする。第5章以降で、その近似を用いて解析、考察をする。

4 Hallatschekらの方法のレビュー

まずはHallatschekらの論文 [31, 32] に基づいて伸びきりに近い状況下での線張力の伝播の考え方を導入する。ただし、今回の状況に合わせた必要なだけの一般性に留めて、若干簡単にま

¹²正しくはガウス鎖モデルやラウスモデルでも持続長が短い場合であろう。ただしこれらのモデルの場合はパラメータをまとめてバネ弾性としてのみ与えていることで、曲げ弾性が表式の上で直接的には入っていない。

とめてある。

4.1 Wormlike-chain のダイナミクスの方程式の導入

平衡の場合の Wormlike-Chain モデルを元に、Wormlike-Chain モデルのダイナミクスに対するモデルを導入する。文献 [59] など、多くの文献ではほぼ同様のモデルが仮定されている。まず、平衡の場合と同様に

- Wormlike-Chain の有効エネルギー

$$H = \frac{\kappa}{2} \int_0^L ds \left| \frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} \right|^2 \quad (72)$$

- inextensibility constraint

$$\left| \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right|^2 = 1 \quad (73)$$

を仮定する。ここで、 t は時刻、 s は鎖上における鎖に沿った位置（以下、弧長と呼ぶ。）である。 $\mathbf{r}(s, t)$ は弧長 s の時刻 t での適当な原点からの位置ベクトルで、 κ は鎖の曲げ弾性¹³である。

ダイナミクスのモデルの場合には、弧長 s の点に働く力として、inextensibility-constraint の下でのハミルトニアン¹⁴の微分として、単位弧長あたりの弾性力 $\mathbf{g}_{el}(s, t)$ を与える。この際、ラグランジュの未定乗数により inextensibility-constraint を取り入れる。

$$\mathbf{g}_{el}(s, t) = -\frac{\delta H}{\delta \mathbf{r}} \Big|_{|\mathbf{r}'|^2=1} = -\kappa \mathbf{r}'''' + (f(s, t) \mathbf{r}')'. \quad (74)$$

この式と以降では、プライム' は s による 1 階微分を表すとする。ここで、 $f(s, t)$ はラグランジュの未定乗数であり、物理的には時刻 t での弧長 s の点における線張力と解釈できる [51]。

この単位弧長あたりの弾性力 $\mathbf{g}_{el}$ と、単位弧長あたりの摩擦抵抗 $\mathbf{g}_{fr}$ と単位弧長あたりの揺動力 $\boldsymbol{\xi}$ の釣り合いをもって、ダイナミクスのモデルの運動方程式とする。(over-damp されたランジュバン方程式)

$$\mathbf{g}_{el} + \mathbf{g}_{fr} + \boldsymbol{\xi} = 0 \quad (75)$$

ここで、

$$\mathbf{g}_{fr}(s, t) = -\boldsymbol{\zeta}(s, t) \partial_t \mathbf{r}(s, t) \quad (76)$$

さらに、鎖の軸回りの回転対称性が成り立ち、かつ鎖のどの点でも摩擦抵抗が変わらないとすると、

$$\boldsymbol{\zeta}(s, t) = [\zeta_{\perp}(1 - \mathbf{r}'(s, t) \otimes \mathbf{r}'(s, t)) + \zeta_{\parallel} \mathbf{r}'(s, t) \otimes \mathbf{r}'(s, t)] . \quad (77)$$

特に硬くて細い棒状高分子の場合は $\zeta_{\perp} = 2\zeta_{\parallel} \simeq 4\pi\eta$ となる。[48]

また、揺動力 $\boldsymbol{\xi}$ は白色ガウシアンかつ揺動散逸関係を満たすとする。

$$\langle \xi_i(s, t) \rangle = 0 \quad (78)$$

$$\langle \xi_i(s, t) \xi_j(s', t') \rangle = 2k_B T \zeta_{ij} \delta(s - s') \delta(t - t') . \quad (79)$$

¹³ これはあくまで静的な意味での曲がりにくさを表している。ダイナミクスを考える上では、動的な意味での曲がりにくさも考慮しなければならない [57]。これは内部散逸の効果として取り入れられるだろう [16]。

これらを計算した結果、鎖の運動方程式は

$$\zeta \cdot \partial_t \mathbf{r}(s, t) = -\kappa \mathbf{r}'''' + (f(s, t) \mathbf{r}'(s, t))' + \mathbf{g}(s, t) + \boldsymbol{\xi}(s, t) \quad (80)$$

$$|\mathbf{r}'(s, t)|^2 = 1 \quad (81)$$

と記述される。後の議論の都合上、時刻 t で弧長 s の点にかかる単位弧長あたりの外力 $\mathbf{g}(s, t)$ も導入した。(80) 式を解く事で $\mathbf{r}(s, t)$ の時間発展が未定乗数 $f(s, t)$ を含む形で与えられるので、その解を (81) 式 (inextensibility-constraint) に代入することで未定乗数 $f(s, t)$ を具体的に定める。この未定乗数を解 $\mathbf{r}(s, t)$ に代入し直すことで、 $\mathbf{r}(s, t)$ の時間発展が決まる。

4.2 Weakly-bending の場合のダイナミクスの式

この節では伸びきりに近い（揺らぎが相対的に弱い）場合の近似を導入する。この近似は文献 [22, 54] などでも簡単な形で用いられており、Wormlike-Chain モデルの解析において有用な近似である。

x -軸（後に両端の外力を導入するときの力の方向）の垂直面内の運動（2次元）と水平方向の運動（1次元）に分離して考える。

$$\mathbf{r}(s, t) = (\mathbf{r}_\perp, s - r_\parallel). \quad (82)$$

weakly-bending の近似とは、

$$r_\perp'(s, t)^2 = O(\epsilon) \ll 1, \quad s \in (0, L) \quad (83)$$

である。ここで $\epsilon \equiv \sqrt{\frac{k_B T}{l_p f}}$ は静的な伸長の力 f に対する相対的な揺らぎの強さを表すパラメータであり、これを微小パラメータとしての摂動展開を考えている。 l_p は持続長であり、 $l_p = \kappa / k_B T$ である。静的な伸長の力の定義は状況に拠るが、今回の場合では、始めに平衡にしておく両端の外力となる。

今、(82) 式を微分することで、

$$\mathbf{r}'(s, t) = (\mathbf{r}'_\perp, 1 - r'_\parallel) \quad (84)$$

だから、inextensibility-constraint より、

$$r'_\parallel = \frac{1}{2} \mathbf{r}'_\perp{}^2 + O(\epsilon^2) = O(\epsilon) \quad (85)$$

という幾何学的な関係式が成立する。

ダイナミクスの式 (80) より、オーダー $\epsilon^{\frac{1}{2}}$ 以上の項を無視して、 $\perp$ 成分のみを分離すると、 $\perp$ 成分の運動方程式として以下の式が得られる。

$$\zeta_\perp \partial_t \mathbf{r}_\perp = -\kappa \mathbf{r}''''_\perp + (f(s, t) \mathbf{r}'_\perp)' + \mathbf{g}_\perp + \boldsymbol{\xi}_\perp. \quad (86)$$

ここで $\mathbf{g} = (g_{\perp}, g_{\parallel})$ 。また、 s での 1 回偏微分をした後に、オーダー $\epsilon^{\frac{3}{2}}$ 以上の項を無視して、 $\parallel$ 成分のみを分離すると、以下の式が得られる。(ここでの計算は、定義 (77) に注意してきちんと計算すると、 $\perp$ 成分も入ってくる。)

$$-\zeta_{\parallel} \partial_t r'_{\parallel} + (\zeta_{\parallel} - \zeta_{\perp})(\mathbf{r}'_{\perp} \cdot \partial_t \mathbf{r}_{\perp})' = -\kappa(-r''''_{\parallel}) + (f(s, t)(1 - r'_{\parallel}))'' + g'_{\parallel} + \xi'_{\parallel} \quad (87)$$

ここで得られた 2 式に対して、無次元量 $\hat{\zeta} \equiv \zeta_{\parallel}/\zeta_{\perp}$ を定義して、かつ、 f/κ を改めて f と書き直し ($\mathbf{g}$ と ξ に対しても同様の変換をする)、 $\kappa t/\zeta_{\perp}$ を改めて t と書き直す単位系を適用すると、

$$\begin{aligned} \partial_t \mathbf{r}_{\perp} &= -\mathbf{r}''''_{\perp} + (f(s, t)\mathbf{r}'_{\perp})' + \mathbf{g}_{\perp} + \xi_{\perp} \\ \hat{\zeta} \partial_t r'_{\parallel} &= (\hat{\zeta} - 1)(\mathbf{r}'_{\perp} \cdot \partial_t \mathbf{r}_{\perp})' - r''''_{\parallel} - f(s, t)'' + (f(s, t)(r'_{\parallel}))'' - g'_{\parallel} - \xi'_{\parallel} \end{aligned} \quad (88)$$

とまとめられる。この単位系を用いた際、 f と t の次元は各々 $[\text{length}^{-2}]$ と $[\text{length}^4]$ になる。更に、 $\epsilon \rightarrow 0$ とする (すなわち、 ϵ の最低次のみ考える) ならば、

$$\partial_t \mathbf{r}_{\perp} = -\mathbf{r}''''_{\perp} + (f(s, t)\mathbf{r}'_{\perp})' + \mathbf{g}_{\perp} + \xi_{\perp} \quad (89)$$

$$f(s, t)'' = -g'_{\parallel}(s, t) \quad (90)$$

と表される。

ここで、伸張の問題、すなわち鎖の両端のみに等しい大きさで x -軸方向かつ向きは反対の外力 $f(t)$ が加えられている場合

$$g_{\perp}(s, t) = 0, \quad g_{\parallel}(s, t) = f(t)[\delta(s - L) - \delta(s)]$$

を考えよう。境界条件として、鎖の両端の接線ベクトルは近似的に外力の方向を向いているとする。この事は Weak bending の仮定により正当化される。この場合 (90) 式を計算することで、最低次のオーダーでは鎖状の至る点で一様な線張力、すなわち

$$f(s, t) = f(t) : s \text{ によらない定数} \quad (91)$$

となることが得られる。少なくともこのオーダーでは、線張力の伝播は現れないことを示している。

4.3 stored excess length

後の便宜のため、stored excess length $\rho(s, t)$ という量を導入しておく。時刻 t 、点 s における stored excess length の定義は

$$\rho(s, t) \equiv \frac{1}{2} \mathbf{r}_{\perp}'^2(s, t) = O(\epsilon) \quad (92)$$

とする。今、鎖の末端間距離の $\parallel$ 成分は、

$$R_{\parallel} \equiv L - r_{\parallel}(L) + r_{\parallel}(0) = L - \int_0^L r'_{\parallel} ds \quad (93)$$

であるから、上の定義の stored excess length は、

$$L - R_{\parallel} = \int_0^L \rho(s, t) ds + o(\epsilon) \quad (94)$$

を意味することがわかる。

平衡（とりあえずここでは時刻 0 での値）からの差でもって、

$$\Delta\rho(s, t) \equiv \rho(s, t) - \rho(s, 0), \quad \Delta R_{\parallel}(t) \equiv R_{\parallel}(t) - R_{\parallel}(0) \quad (95)$$

とすると、

$$\Delta R_{\parallel}(t) = - \int_0^L \Delta\rho(s, t) ds + o(\epsilon) \quad (96)$$

となる。後では、この統計平均

$$\langle \Delta R_{\parallel} \rangle(t) = - \int_0^L \langle \Delta\rho \rangle(s, t) ds + o(\epsilon) \quad (97)$$

を考える。

4.4 一様な線張力の場合の stored excess length

$\epsilon \rightarrow 0$ の極限の運動方程式 (89) から、stored excess length を計算する。この極限の場合は前述の通り一様な線張力 $f(s, t) = f(t)$ となる。この極限の stored excess length は後に局所平衡の仮定をする時にも用いられる。

4.4.1 準備

グリーン関数 $\chi(s, s'; t, t')$ を用いて計算する。

$$\mathbf{r}_{\perp}(s, t) = \int_0^L ds' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(s, s'; t, t') \boldsymbol{\xi}(s', t') \quad (98)$$

を、運動方程式 (89) に代入すると、

$$\partial_t \chi(s, s'; t, t') = -\partial_s^4 \chi(s, s'; t, t') + f(t) \partial_s^2 \chi(s, s'; t, t') + \delta(s - s') \delta(t - t') \quad (99)$$

境界条件の寄与の部分と、バルクの場合のグリーン関数の部分とを分離する。

$$\chi(s, s'; t, t') = \bar{\chi}(s - s'; t, t') + \chi_{b.c.}(s, s'; t, t') \quad (100)$$

- $\bar{\chi}(s - s'; t, t')$: バルクの場合のグリーン関数。 s に対して並進対称であるため、差の一変数の関数となる。また、 s に関して反転対称性ももつ。
- $\chi_{b.c.}(s, s'; t, t')$: 境界条件の寄与。

バルク部分の式は、

$$\partial_t \bar{\chi}(s; t, t') = [-\partial_s^2 + f(t)] \partial_s^2 \bar{\chi}(s; t, t') + \delta(s) \delta(t - t') . \quad (101)$$

これは、 s に関してのフーリエ変換

$$\bar{\chi}(q; t, t') = \int_{-\infty}^{+\infty} ds \bar{\chi}(s; t, t') e^{-iqs} \quad (102)$$

$$\bar{\chi}(s; t, t') = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \bar{\chi}(q; t, t') e^{+iqs} = \int_0^{+\infty} \frac{dq}{\pi} \bar{\chi}(q; t, t') \cos(qs) \quad (103)$$

($\bar{\chi}(s)$ の反転対称性より、 $\bar{\chi}(q)$ も反転対称)

を用いて計算できて、

$$\bar{\chi}(q; t, t') = \Theta(t - t') \exp \left[- \int_{t'}^t d\hat{t} \lambda(q, \hat{t}) \right] \quad (104)$$

となる。ここで、 $\lambda(q, t) = q^4 + f(t)q^2$ であり、また $\Theta(t)$ はヘビサイド関数を表す。対して、境界条件の寄与の部分は、

$$\partial_t \chi_{b.c.}(s, s'; t, t') = [-\partial_s^2 + f(t)] \partial_s^2 \chi_{b.c.}(s, s'; t, t') \quad (105)$$

を与えられた境界条件の下で解いたものである。

グリーン関数を用いると、stored excess length は

$$\langle \rho \rangle (s, t) \equiv \frac{1}{2} \langle \mathbf{r}'^2(s, t) \rangle \quad (106)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{-\infty}^t dt' \int_0^L ds' \int_{-\infty}^t d\tilde{t}' \int_0^L d\tilde{s}' \partial_s \chi(s, s'; t, t') \partial_s \chi(s, \tilde{s}'; t, \tilde{t}') \frac{\langle \boldsymbol{\xi}_\perp(s', t') \cdot \boldsymbol{\xi}_\perp(\tilde{s}', \tilde{t}') \rangle}{2} \\ &= \frac{2}{l_p} \int_{-\infty}^t dt' \int_0^L ds' (\partial_s \chi(s, s'; t, t'))^2 \end{aligned} \quad (107)$$

で与えられる¹⁴。境界条件の寄与から来る stored excess length の部分を厳密に求めるのは困難であるが、バルク部分（の統計平均）は求めることができる。ただし、単純に $\chi \rightarrow \bar{\chi}$ の置き換えをもって $\bar{\rho}$ としてしまうと、後にバルクの値のみで真の値を近似するのが、適切な近似でなくなってしまう¹⁵。これは、 $\rho = \bar{\rho} + \rho_{b.c.}$ が、 χ の二乗に対応する量なので、クロスタームが出てくるからである。

以下、このことを見るために極限的（semi-infinite polymer の仮定）な場合を考えて、このバルク近似が悪くなさそうな $\langle \bar{\rho} \rangle$ を定義しよう。

4.4.2 バルク部分と境界条件の影響の部分の分離

グリーン関数の分離は上述の通り、

$$\chi(s, s'; t, t') = \bar{\chi}(s - s'; t, t') + \chi_{b.c.}(s, s'; t, t') \quad (108)$$

¹⁴ リスケールされていることに注意。

¹⁵ 最後に静的な場合を極限として考えるときに、値が2倍分ずれてしまう。

- $\bar{\chi}(s; t, t')$: バルクの場合のグリーン関数。 $s \in (-\infty, +\infty)$ 、反転対称。
- $\chi_{b.c.}(s, s'; t, t')$: 境界条件の寄与。

である。

以降、 $s = 0$ を端点として、 $L \rightarrow +\infty$ とする極限を考える。これは、semi-infinite polymer の仮定と呼ばれる。更に、簡単のため $s = 0$ の境界条件を以下の2つ、

$$\begin{cases} \chi_h(0, s'; t, t') = \partial_s^2 \chi_h(0, s'; t, t') = 0 & (\text{hinged}) \\ \partial_s \chi_c(0, s'; t, t') = \partial_s^3 \chi_c(0, s'; t, t') = 0 & (\text{clamped}) \end{cases} \quad (109)$$

に限るとする。この場合、b.c. まで込めた正味のグリーン関数 $\chi_{h/c}$ (h[複合は上をとる]は hinged の境界条件の場合、c[複合は下をとる]は clamped の境界条件の場合を表すとする。) は、

$$\chi_{h/c}(s, s'; t, t') = \bar{\chi}(s - s'; t, t') \mp \bar{\chi}(s + s'; t, t') \quad (110)$$

となることがわかる。これより stored excess length は更に計算できて、

$$\langle \Delta \rho_{h/c} \rangle(s, t) = \int_0^\infty \frac{dq}{\pi} [\hat{\rho}(q, t) - \hat{\rho}(q, 0)] \times [1 \pm \cos(2qs)] \quad (111)$$

$$\hat{\rho}(q, t) \equiv \frac{2q^2}{l_p} \int_{-\infty}^t d\tilde{t} \bar{\chi}^2(q; t, \tilde{t}) \quad (112)$$

となる。これを用いて、バルクの stored excess length を

$$\langle \Delta \bar{\rho} \rangle(t) \equiv \frac{\langle \Delta \rho_h \rangle(s, t) + \langle \Delta \rho_c \rangle(s, t)}{2} = \int_0^\infty \frac{dq}{\pi} [\hat{\rho}(q, t) - \hat{\rho}(q, 0)] \quad (113)$$

と定義する¹⁶。

4.4.3 平衡からの変化分の具体的な表式

$t < 0$ で境界条件 f_0 (両端の張力、すなわち両端のみに外力 f_0 を加えて引っ張っている。) で平衡化させてある場合の、 $t > 0$ で境界条件を変化させる場合を考える。

$$\begin{cases} t < 0 & f(t) = \text{const} \equiv f_0 \\ t > 0 & f(t) : \text{任意} \end{cases} \quad (114)$$

このような $f(t)$ の時間発展の場合、 $\hat{\rho}(q, t)$ が更に整理できて、

$$\hat{\rho}(q, t) \times l_p = \frac{\bar{\chi}^2(q; t, 0)}{q^2 + f_0} + 2q^2 \int_0^t d\tilde{t} \bar{\chi}^2(q; t, \tilde{t}) \quad (115)$$

と計算できる。また、 $F(t)$ を、

$$F(t) \equiv \int_0^t d\tilde{t} f(\tilde{t}) \quad (116)$$

¹⁶ 自然と s 依存性がなくなることが最後の形からわかる。これはバルクの並進対称性に矛盾しない。

と定義して、これら及び χ の具体形 (104) をバルクの表式 (112)(113) に代入整理すれば、

$$\begin{aligned} \langle \Delta \bar{\rho} \rangle(t) = & \int_0^\infty \frac{dq}{\pi l_p} \left\{ \frac{\exp(-2q^2[q^2 t + F(t)]) - 1}{q^2 + f_0} \right. \\ & \left. + 2q^2 \int_0^t d\tilde{t} \exp(-2q^2[q^2(t - \tilde{t}) + F(t) - F(\tilde{t})]) \right\} \end{aligned} \quad (117)$$

が得られる。次章で局所平衡の仮定を行うときは、この表式を用いる。

4.5 線張力の伝播

4.4 節は相対的な揺らぎの強さのパラメータ ϵ の最低次のみを用いての計算であった。この節では、(88) 式を元に ϵ に関して摂動展開の高次までとりいれて計算する。またこの際、空間スケールの分離も行う。空間スケールの分離に基づいて断熱近似、局所平衡の近似を行うことで、線張力の伝播および構造の伝播の方程式が得られる。また、ここでの近似が妥当になる条件の評価に関しては付録:B で言及しておく。

4.5.1 摂動展開、multiple-scale analysis

空間スケールの分離

- 「 $x \equiv s$, $y \equiv s\epsilon^{\frac{1}{2}}$ として、 x と y を独立とみなす」
- x : 小さなスケール、 y : 大きなスケール
- $\partial_s = \partial_x|_y + \epsilon^{\frac{1}{2}} \partial_y|_x$

及び、各関数の $\epsilon^{\frac{1}{2}}$ での摂動展開、

$$r_\perp(x, y) = \epsilon^{\frac{1}{2}} h_1(x, y) + o(\epsilon^{\frac{1}{2}}) \quad (118)$$

$$f(x, y) = f_{le}(x, y) + \epsilon^{\frac{1}{2}} f_1(x, y) + \epsilon f_2(x, y) + o(\epsilon) \quad (119)$$

$$\xi_\perp(x, y) = \epsilon^{\frac{1}{2}} \xi_{\perp,1}(x) + o(\epsilon^{\frac{1}{2}}) \quad (120)$$

$$\xi_\parallel(x, y) = \epsilon^{\frac{1}{2}} \xi_{\parallel,1}(x) + \epsilon \xi_{\parallel,2}(x, y) + o(\epsilon) \quad (121)$$

を外力項を落とした形のダイナミクスの式 (88) に代入して、 $\epsilon^{\frac{1}{2}}$ での摂動展開を行う。すると、

$$0 = \epsilon^{\frac{1}{2}} [\partial_t h_1 + \partial_x^4 h_1 - \partial_x(f_{le} \partial_x h_1) - \xi_{\perp,1}] + o(\epsilon^{\frac{1}{2}}) \quad (122)$$

$$0 = \partial_x^2 f_{le} + \epsilon^{\frac{1}{2}} [2\partial_x \partial_y f_{le} + \partial_x^2 f_1 + \xi'_{\parallel,1}] + \epsilon [\partial_y^2 f_{le} + \partial_y \partial_x f_1 + \partial_x^2 f_2 + X_2(x, y) + \xi'_{\parallel,2}] + o(\epsilon) \quad (123)$$

が得られる。ここで、

$$X_2(x, y) \equiv \frac{\hat{\zeta}}{2} \partial_t (\partial_x h_1)^2 - (\hat{\zeta} - 1) \partial_x \{(\partial_x h_1)(\partial_t h_1)\} + \frac{1}{2} \partial_x^4 (\partial_x h_1)^2 - \frac{1}{2} \partial_x^2 [f_{le} (\partial_x h_1)^2] \quad (124)$$

は、 $\mathbf{h}_1$ の寄与を集めた項であり、 $\mathbf{h}_1$ に関して非線形である。

(123) 式を、各オーダー毎に係数がゼロとすることで

$$\partial_x^2 f_{le}(x, y) = 0 \quad (125)$$

$$2\partial_x \partial_y f_{le} + \partial_x^2 f_1 + \xi'_{\parallel,1} = 0 \quad (126)$$

$$\partial_y^2 f_{le} + \partial_y \partial_x f_1 + \partial_x^2 f_2 + X_2(x, y) + \xi'_{\parallel,2} = 0 \quad (127)$$

が得られ、これより

$$f_{le}(x, y) = \hat{f}_{le}(y) : x \text{ に依存しない関数} \quad (128)$$

$$f_2(x, y) = \int_0^x d\tilde{x} \int_0^{\tilde{x}} d\hat{x} \left\{ -\partial_y^2 \hat{f}_{le}(y) - X_2(\hat{x}, y) - \partial_x \partial_y f_1(\hat{x}, y) - \xi'_{\parallel,2}(\hat{x}) \right\} \quad (129)$$

が導かれる。摂動展開が破綻しないための必要条件として、各関数の摂動展開の係数が大きなスケールの極限 ($x \rightarrow +\infty$ をとった極限) で無限大に発散してはならない。 f_2 が無限大に発散しないための必要条件として、(129) 式より、

$$\partial_y^2 \hat{f}_{le}(y) = \overline{-X_2(x, y) - \partial_x \partial_y f_1(x, y) - \xi'_{\parallel,2}(y)} \quad (130)$$

が得られる。ここで、

$$\overline{g(x, y)} \equiv \lim_{l_{c.g.} \rightarrow \infty} \int_0^{l_{c.g.}} \frac{dx}{l_{c.g.}} g(x, y) \quad (131)$$

で x に関する平均を定義した。 $l_{c.g.}$ は粗視化の長さであるが、形式的には $l_{c.g.} \rightarrow +\infty$ と扱う。すなわち、自由度を一つ増やしたことで $\hat{f}_{le}(y)$ は任意の関数であったが、摂動展開により計算しようとするならば (130) を満たすように定まっているべきである。

$l_{c.g.} \rightarrow \infty$ の極限では表面項は全て落ちて、 x 平均下で ∂_x が全体にかかっている項は消える。すると、

$$\partial_y^2 \hat{f}_{le}(y) = -\frac{\hat{\zeta}}{2} \partial_t (\overline{(\partial_x \mathbf{h}_1)^2}) \quad (132)$$

が得られるので、これを t で積分すれば、

$$\frac{1}{\hat{\zeta}} \partial_y^2 \hat{F}_{le}(y) = -\frac{1}{2} \left[\overline{(\partial_x \mathbf{h}_1)^2}(y, t) - \overline{(\partial_x \mathbf{h}_1)^2}(y, 0) \right] = -\epsilon^{-1} \overline{\Delta \rho}(y, t) \quad (133)$$

となる。

4.5.2 断熱近似及び局所平衡の仮定

結局、(122) と合わせて、閉じた方程式系が以下のように得られた。

$$\partial_t \mathbf{h}_1(x, y, t) + \partial_x^4 \mathbf{h}_1 - \partial_x \left(\hat{f}_{le}(y, t) \partial_x \mathbf{h}_1(x, y, t) \right) - \xi_{\perp,1}(x, y, t) = 0 \quad (134)$$

$$\frac{1}{\hat{\zeta}} \partial_y^2 \hat{F}_{le}(y, t) = -\epsilon^{-1} \overline{\Delta \rho}(y, t) . \quad (135)$$

(134) では $\epsilon^{\frac{1}{2}}$ の係数のみ考えている。

(135) 式は大きなスケール (y) の空間変調のみで記述され、(134) 式はそこで得られる線張力 ($\hat{f}(y)$) の元での小さなスケール (x) の偏微分のみでの運動方程式となっている。このことは、摂動展開および粗視化により 2 つの空間スケールに分離されたことを表している。これにより (134,135) 式から自己無撞着に計算できるはずである。

$$\begin{array}{ccc} r(x, y, t) \ (\ h_1(x, y, t) \) & \xrightarrow{\text{定義より}} & \overline{\Delta\rho}(y, t) \\ \uparrow_{(134)} & & \downarrow_{(135)} \\ \hat{f}_{le}(y, t) \ (\ f_{le}(x, y, t) \) & \xleftarrow{\text{定義より}} & \hat{F}_{le}(y, t) \end{array}$$

しかし上の方程式系 (134)(135) をそのまま解析的に計算することは困難である。そこでまず統計平均 $\langle \rangle$ を考える。中心極限定理が適応できる程度に粗視化の長さがとられているならば、

$$\overline{\Delta\rho}(y, t) = \langle \Delta\rho \rangle (y, t) \quad (136)$$

とできる。

また (134) 式を直接計算する代わりに、局所平衡を仮定して、 y における stored excess length は至る点一様な線張力 $f_{le}(y, t)$ の元で計算した場合 (4.4 節) のバルクの場合の表式と一致すると近似する。

$$\langle \Delta\rho \rangle (y, t) \simeq \langle \Delta\bar{\rho} \rangle (y, t) \quad (137)$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^\infty \frac{dq}{\pi l_p} \left\{ \frac{\exp(-2q^2[q^2 t + F(y, t)]) - 1}{q^2 + f_0} \right. \\ &\quad \left. + 2q^2 \int_0^t d\tilde{t} \exp(-2q^2[q^2(t - \tilde{t}) + F(y, t) - F(y, \tilde{t})]) \right\} \end{aligned} \quad (138)$$

f の y 依存性より、 y 依存性は含むようになっていることには注意。但し簡略化のため、 F と h の上の $\wedge$ と、下つき添え字の le は省略した。以降も同様とする。

これにより大きなスケール (y) で閉じた系となる。以降では ϵ のオーダーに注意しながら y を s で書き直す。結局、整理すると閉じた方程式系は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \partial_s^2 F(s, t) &= \hat{\zeta} \int_0^\infty \frac{dq}{\pi l_p} \left\{ \frac{1 - \exp(-2q^2[q^2 t + F(s, t)])}{q^2 + f_0} \right. \\ &\quad \left. - 2q^2 \int_0^t d\tilde{t} \exp(-2q^2[q^2(t - \tilde{t}) + F(s, t) - F(s, \tilde{t})]) \right\} \end{aligned} \quad (139)$$

$$\langle \Delta\bar{\rho} \rangle (s, t) = -\frac{1}{\hat{\zeta}} \partial_s^2 F(s, t) . \quad (140)$$

これでも積分方程式の形になっていて、しかも非線形であり少し厄介である。次章以降では、この方程式系を解析する。次章以降では簡単の為、 $K \equiv \pi l_p / \hat{\zeta}$ の記号を用いる。

5 線形化した方程式の解析

5.1 線形化

(139) 式を直接計算するのは困難なので、線形化した方程式を考えたい。

$$F(s, t) = F_0(t) + \Delta F(s, t) \quad (141)$$

$$F_0(t) \equiv f_0 t, \quad \Delta F(s, t) \equiv \int_0^t d\tilde{t} \Delta f(s, \tilde{t})$$

として、(139) 式に代入して ΔF の 1 次までとると、

$$K \partial_s^2 \Delta F(s, t) = \int_0^\infty dq \left\{ \frac{2q^2}{q^2 + f_0} \Delta F(s, t) - 4q^4 \int_0^t d\tilde{t} \Delta F(s, \tilde{t}) e^{-2q^2(q^2 + f_0)(t - \tilde{t})} \right\} \quad (142)$$

となる。更に整理すると、形式的には、

$$\mathcal{L} \Delta F(s, t) = 0 \quad (143)$$

の形で書ける。ここで線形演算子 $\mathcal{L}$ は、

$$\mathcal{L} h(s, t) \equiv K \partial_s^2 h(s, t) + 4 \int_0^t d\tilde{t} h(s, \tilde{t}) M(t - \tilde{t}) \quad (144)$$

である。もしくは積分変数 $\tilde{t}$ を $t - \tilde{t}$ に変数変換した形で、

$$K \partial_s^2 \Delta F + 4 \int_0^t d\tilde{t} \Delta F(s, t - \tilde{t}) M(\tilde{t}) = 0 \quad (145)$$

と書ける。 h は任意関数。(144) 式、(145) 式におけるメモリー関数 M は、

$$M(t) \equiv \int_0^\infty dq \left\{ q^4 e^{-2q^2(q^2 + f_0)t} - \frac{q^2}{q^2 + f_0} \delta(t) \right\} \quad (146)$$

で与えられる。

計算の都合上、スケールされたメモリー関数 $\bar{M}(x)$ を

$$M(t) = f_0^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty dq \left\{ q^4 e^{-2q^2(q^2 + 1)f_0^2 t} - \frac{q^2}{q^2 + 1} \delta(f_0^2 t) \right\} = f_0^{\frac{5}{2}} \bar{M}(f_0^2 t) \quad (147)$$

$$\bar{M}(x) \equiv \int_0^\infty dq \left\{ q^4 e^{-2q^2(q^2 + 1)x} - \frac{q^2}{q^2 + 1} \delta(x) \right\} \quad (148)$$

で定義しておく¹⁷。(147) 式では $q \rightarrow \sqrt{f_0} q$ の置換をした。以下、(143) を元に計算する。線形偏微積分方程式を与えられた境界条件 $\Delta F(0, t)$ と $\Delta F(L, t)$ の下で解く問題となっている。以下、境界条件が両方の端で等しい場合を考える場合がほとんどなので、その場合は $\Delta F(0, t) = \Delta F(L, t) \equiv \Delta F(t)$ と記法を用いるよう約束する。

¹⁷ $x > 0$ での $\bar{M}(x) \sim x^{-\beta}$ の漸近形は $x \rightarrow 0$ で $\beta = 5/4$ 、 $x \rightarrow +\infty$ で $\beta = 5/2$ となっている。但し $x = 0$ ではデルタ関数を含んでいる。

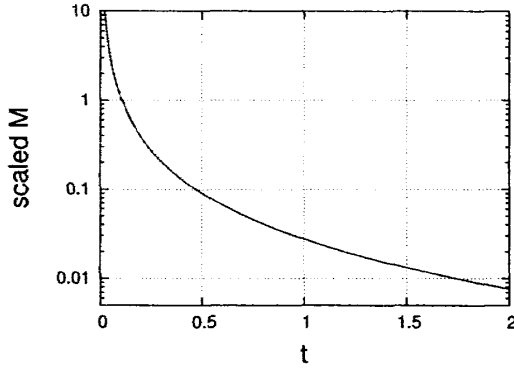


図 15: $\bar{M}(x)$ のプロット。横軸 x 、縦軸はスケールされたメモリー関数 $\bar{M}(x)$ 。

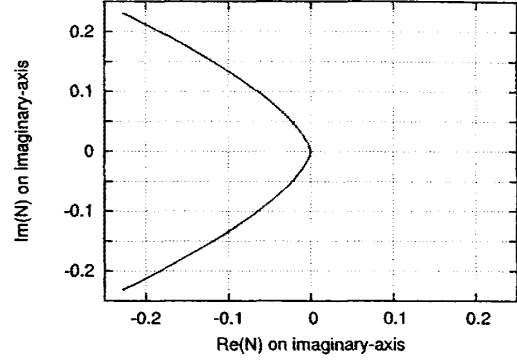


図 16: $\bar{N}(y)$ のプロット。横軸は y が純虚数での $\bar{N}(y)$ の実部。縦軸は虚部。

5.2 ラプラス変換を用いた線張力の伝播の解析計算

(143) 式を時間に関してラプラス変換すると、

$$K\partial_s^2\Delta\tilde{F}(s, z) + 4N(z)\Delta\tilde{F}(s, z) = 0 \quad (149)$$

となる。ここで、 $N(z)$ は $M(t)$ のラプラス変換であり、

$$N(z) \equiv \int_0^\infty dt M(t)e^{-zt} = \int_0^\infty dq \left\{ \frac{q^4}{2q^2(q^2 + f_0) + z} - \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + f_0} \right\} \quad (150)$$

という表式をしている。後の便宜の為、これをスケールした関数も以下のように定義しておく。

$$N(z) = f_0^{\frac{1}{2}} \bar{N}(f_0^{-2}z) \quad (151)$$

$$\bar{N}(y) \equiv \int_0^\infty dq \left\{ \frac{q^4}{2q^2(q^2 + 1) + y} - \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + 1} \right\} \quad (152)$$

ここで、 $\bar{N}(y)$ の性質を簡単にまとめておく。

- 原点ではゼロ。 $\bar{N}(0) = 0$ 。
- z の実軸上では常に $\bar{N}(y)$ は実数、それ以外では常に 0 でない虚数部分を持つ。
- 実軸上正の領域では、負の実数。

$$\bar{N}(\text{Re}(y) \geq 0, \text{Im}(y) = 0) \leq \bar{N}(0) = 0$$

- y が虚軸上をたどった際の $\bar{N}(y)$ のプロファイルは図 16 の通り。

以下、境界条件として両方の端で等しい外力の場合を計算する。そこで、境界条件のラプラス変換を、 $\Delta\tilde{F}(0, z) = \Delta\tilde{F}(L, z) \equiv \Delta\tilde{F}(z)$ とおく。境界条件のラプラス変換の例を 3 つ挙げておく。

1. 境界の外力を $t=0$ で、 f_0 から $f_0 + f_A$ に急に変化させるとき。

すなわち、 $\Delta F(t) = f_A t$ の時。

→ $\Delta\tilde{F}(z) = f_A/z^2$ となる。

2. 時刻 $0 \sim \Delta t$ の間両端の外力を $f_0 + f_A$ にして、その後 f_0 に戻す時。

すなわち $\Delta F(t) = f_A t$ (for $t \leq \Delta t$) 及び $f_A \Delta t$ (for $t \geq \Delta t$) の時。

$\rightarrow \Delta \tilde{F}(z) = \{1 - \exp(-z\Delta t)\} f_A / z^2$ となる。

3. 両端の外力を周期的に変化させるとき。

すなわち、 $\Delta F(t) = \int_0^t f_A \sin(\omega \tilde{t}) d\tilde{t} = \frac{f_A}{\omega} [1 - \cos(\omega t)]$ の時。

$\rightarrow \Delta \tilde{F}(z) = \frac{f_A}{\omega^{-1} z (1 + \omega^{-2} z^2)}$ となる。

(149) 式は s に関して 2 階の常微分方程式なので計算できて、

$$\Delta \tilde{F}(s, z) = \Delta \tilde{F}(z) \frac{\cos \left(\sqrt{\frac{N(z)}{K}} [2s - L] \right)}{\cos \left(\sqrt{\frac{N(z)}{K}} L \right)} \quad (153)$$

となる。これを逆ラプラス変換すると、

$$\Delta F(s, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \Delta \tilde{F}(z) \frac{\cos \left(\sqrt{\frac{N(z)}{K}} [2s - L] \right)}{\cos \left(\sqrt{\frac{N(z)}{K}} L \right)} e^{zt} dz \quad (154)$$

となる。

ここでの議論は、グリーン関数を用いた一般的方法を用いても、もちろん同様にできる。その方が物理的な意味などもわかりやすくなるが、本目的には若干遠回りになるため付録:Cに譲る。

一般には、留数定理を用いてこの逆ラプラス変換を実行して解析的に計算することは困難である。しかし、線張力の平衡からの変化分 (数式上正しくはその時間積分 ΔF) の各減衰モードに対する空間プロファイルが $\cos$ の中の $\sqrt{N(z)}$ によって決定されることはわかる。5.4 節において、この事実を用いて拡散方程式型の時空間発展と比較をする。

5.3 周期外力に対する末端間距離の応答

5.3.1 表式の導出

線張力の空間プロファイル全体を解析計算するのは困難なので、末端間距離のみに縮約して考える。(140) 式を用いて ΔF から stored excess length の空間プロファイル計算できて、

$$\langle \Delta \bar{\rho} \rangle(s, t) = \frac{1}{2\pi i \zeta} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \Delta \tilde{F}(z) \frac{4N(z)}{K} \frac{\cos \left(\sqrt{\frac{N(z)}{K}} [2s - L] \right)}{\cos \left(\sqrt{\frac{N(z)}{K}} L \right)} e^{zt} dz \quad (155)$$

更に、鎖の末端間距離の平衡からの変化分は

$$\begin{aligned} \Delta R(t) &= - \int_0^L ds \langle \Delta \bar{\rho} \rangle(s, t) \\ &= - \frac{1}{2\pi i \zeta} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \Delta \tilde{F}(z) 4\sqrt{\frac{N(z)}{K}} \tan \left(\sqrt{\frac{N(z)}{K}} L \right) e^{zt} dz \end{aligned} \quad (156)$$

と計算できる。但し簡略化の為、統計平均の記号 $\langle \rangle$ と平行成分を表す下付き添え字 $\parallel$ は省略した。この逆ラプラス変換の極は、境界条件 $\Delta \tilde{F}(z)$ に起因するモードと、緩和するモード $\text{Re}(z) \leq 0$ のみであることが見てとれる。

両端に等しく角振動数 ω 、振幅 f_A の周期外力を加える。この時、境界条件は $\Delta \tilde{F}(z) = \frac{f_A}{\omega^{-1}z(1+\omega^{-2}z^2)}$ で与えられる。また、周期外力を加え始めてから十分時間がたてば、鎖の末端間距離も同じ周期の振動に落ち着くはずである。そこで、緩和した先のみの計算を試みよう。これは、逆ラプラス変換を留数定理を用いて実行する際に虚軸上の極のみを用いて計算することに対応する。実際に $z = 0, \pm i\omega$ の極のみを用いて留数定理を用いて計算すると、

$$\frac{\Delta R(t)}{L} = \frac{\pi}{4K\hat{\zeta}\sqrt{f_0}} \left(\frac{f_A}{f_0} \right) \phi(f_0, \omega, t) \quad (157)$$

$$\begin{aligned} \phi(f_0, \omega, t) = \frac{16Kf_0^{\frac{3}{2}}}{\pi L\omega} & \left[\text{Re} \left\{ \sqrt{\frac{N(+i\omega)}{K}} \tan \left(\sqrt{\frac{N(+i\omega)}{K}} L \right) \right\} \cos(\omega t) \right. \\ & \left. - \text{Im} \left\{ \sqrt{\frac{N(+i\omega)}{K}} \tan \left(\sqrt{\frac{N(+i\omega)}{K}} L \right) \right\} \sin(\omega t) \right] \end{aligned} \quad (158)$$

となる。ちなみに、 $f_0^3 \gg \left(\frac{\pi}{16}\right)^2 \frac{L^4 \omega^2}{K^4}$ が成立する時は更に近似できて、

$$\phi(f_0^{-2}\omega, t) = \left\{ \frac{16}{\pi f_0^{-2}\omega} \text{Re} \bar{N}(if_0^{-2}\omega) \right\} \cos(\omega t) - \left\{ \frac{16}{\pi f_0^{-2}\omega} \text{Im} \bar{N}(if_0^{-2}\omega) \right\} \sin(\omega t) \quad (159)$$

となる¹⁸。 ϕ は、 $\omega \rightarrow 0$ で 1 に漸近する無次元関数で、非平衡の効果を表していると考えられる。

5.3.2 複素コンプライアンス

まず以下の無次元パラメータと特徴的時間スケールを定義する。

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv \frac{f_0^{\frac{1}{4}} L}{K^{\frac{1}{2}}}, \quad C \equiv \frac{1}{2\pi\hat{\zeta}K\sqrt{f_0}} \\ \tau_N &\equiv f_0^{-2} \quad (\text{元の単位系で書くと } \tau_N \equiv \frac{k_B T l_P \zeta_{\perp}}{f_0^2} [\text{s}]) \\ \tau &\equiv \frac{\alpha^2}{4\pi} \tau_N \quad (\text{元の単位系で } \tau = \frac{(k_B T)^{1/2} \zeta_{\parallel} L^2}{4\pi^2 l_P^{1/2} f_0^{3/2}} [\text{s}]). \end{aligned} \quad (160)$$

α 、 τ_N 、 τ のうち独立な量は 2 つのみで、例えば、 α が決まっている場合には、 τ のみが決まれば τ_N も与えられる。 τ を定義することは余計なことであるが、この τ を定義した意味は 5.6 節でわかる。これらを用いて (158) 式を整理すると、

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R(t)}{L} = \frac{f_A 2C}{f_0 \omega \tau} & \left[\text{Re} \left\{ \alpha \sqrt{\bar{N}(+i\omega\tau_N)} \tan \left(\alpha \sqrt{\bar{N}(+i\omega\tau_N)} \right) \right\} \cos(\omega t) \right. \\ & \left. - \text{Im} \left\{ \alpha \sqrt{\bar{N}(+i\omega\tau_N)} \tan \left(\alpha \sqrt{\bar{N}(+i\omega\tau_N)} L \right) \right\} \sin(\omega t) \right] \end{aligned} \quad (161)$$

¹⁸今回は都合上外力の振動を $\Delta f(t) = f_A \sin(\frac{t}{\tau})$ と $\sin$ で与えているので注意。

となる。

複素コンプライアンス $J(\omega) = J'(\omega) + iJ''(\omega)$ にあたる量を計算してみる。ここで $J'(\omega)$ と $J''(\omega)$ は、 $\Delta f(t) = f_A \sin(\omega t)$ の外力を与えた際の末端間距離の応答

$$\frac{\Delta R(t)}{L} = \frac{f_A}{f_0} [J'(\omega) \sin(\omega t) - J''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (162)$$

として無次元量で定義する。この時、

$$\begin{aligned} J'(\omega) &= -\frac{2C}{\omega\tau} \text{Im} \left\{ \alpha \sqrt{\bar{N}(+i\omega\tau_N)} \tan \left(\alpha \sqrt{\bar{N}(+i\omega\tau_N)} \right) \right\} \\ J''(\omega) &= -\frac{2C}{\omega\tau} \text{Re} \left\{ \alpha \sqrt{\bar{N}(+i\omega\tau_N)} \tan \left(\alpha \sqrt{\bar{N}(+i\omega\tau_N)} \right) \right\} \end{aligned} \quad (163)$$

となる。 C と α 、及び τ (もしくは τ_N) を定めるとこれらの量が決まる。計算した結果を、図(17)(18)にまとめてある。この J' 、 J'' をラウスモデルを用いた場合の J' 、 J'' (図14) と似たプロファイルを示していることが見て取れる。但し、後述の通り指数が異なること、緩和の時間スケールの表式 τ がラウスの最長緩和時間 τ_R 異なることは重要である。

図(17)に見られるように、 J' と J'' は $\omega \rightarrow \infty$ と $\omega \rightarrow 0$ の極限で ω の冪に従いそうである。実際、付録:D に示すように (158) 式を計算することで極限を見積もることができて、結果は

$$\begin{aligned} & - \omega \rightarrow \infty \text{ の極限} \\ & \quad \begin{cases} J'(\omega) \propto \omega^{-\frac{7}{8}} \\ J''(\omega) \propto \omega^{-\frac{7}{8}} \\ \log J'(\omega) - \log J''(\omega) \sim \log 0.199 \quad (10 \text{ を底とすると } -0.701 \text{ 程度}) \\ \quad : \text{ いかなるパラメーターにも依存しない定数} \end{cases} \\ & - \omega \sim 0 \text{ の極限} \\ & \quad \begin{cases} J'(\omega) \sim \frac{\pi}{4K\hat{\zeta}\sqrt{f_0}} : \text{ 定数} \\ J''(\omega) \propto \omega^{+\frac{1}{2}} \end{cases} \end{aligned}$$

となる。この $\omega \sim 0$ の時の結果は、Marko らの平衡の wormlike-chain モデルの結果に矛盾しない。確かに、平衡な場合の wormlike-chain モデルの外力の大きい極限 $f_0 \rightarrow \infty$ での結果 (46) 式を今の単位系で書くと

$$\frac{R(f_0)}{L} = 1 - \frac{1}{2l_p\sqrt{f_0}} \quad (164)$$

であり、 $\omega \sim 0$ での $J'(\omega)$ の値

$$J'(\omega) \sim \frac{\pi}{4K\hat{\zeta}\sqrt{f_0}} = \frac{1}{4l_p\sqrt{f_0}} \quad (165)$$

が (164) 式より計算される線形の範囲の外力変化に対する末端間距離の応答

$$\frac{\Delta R}{L} \equiv \frac{R(f_0(1+\delta))}{L} - \frac{R(f_0)}{L} = \frac{1}{4l_p\sqrt{f_0}}\delta + o(\delta^1) \quad (166)$$

と一致していることがわかる。

また、(162) 式を時間並進させて見方を変えれば、 $\Delta R(t) = R_A \sin(\omega t)$ の末端間距離を与えた際の境界外力の応答、

$$\frac{\Delta f(t)}{f_0} = \frac{R_A}{L} [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (167)$$

として、複素弾性率 $G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ を定義できる。これらは、複素コンプライアンスと

$$G'(\omega) = \frac{J'(\omega)}{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2}, \quad G''(\omega) = \frac{J''(\omega)}{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2} \quad (168)$$

という関係がある。この関係の導出は付録:E に記してある。上の指数をこの関係式に代入すれば、 G' と G'' は $\omega \rightarrow \infty$ で $\omega^{+7/8}$ の冪に従うことがわかる¹⁹。

ここでの解析は断熱近似と局所平衡近似に基づいているが、 $\omega \rightarrow \infty$ の極限でもこの近似が成立することは付録 B に示しておく。

5.3.3 実際の高分子鎖の物性値を用いた場合の値

水溶液中の λ -phage DNA の物性値 [32]

$$l_P \sim 50[\text{nm}], \quad L \sim 20[\mu\text{m}], \quad \zeta_{\perp} \sim 1.3 \times 10^{-3}[\text{Pas}] = 1.3 \times 10^{-3}[\text{pN} \cdot \text{s} / \mu\text{m}^2]$$

を用いて、各パラメータを評価してみよう。また、 $\hat{\zeta} \sim 1/2$ である。初期の張力は $f_0 \sim 5\text{pN}$ としておき、室温付近の状況 $k_B T \sim 4.1[\text{pN} \cdot \text{nm}]$ を仮定する。ちなみにこの時、方程式系 (139) 中の諸パラメータは、本論文の単位系を用いて

$$K \sim 0.3[\mu\text{m}], \quad L \sim 20[\mu\text{m}], \quad f_0 \sim 2.5 \times 10^4[\mu\text{m}^{-2}]$$

となる。これらの値を用いて (160) 式の諸量を評価すると、(時間に関しては元の単位系で記す。)

$$\alpha \sim 4.6 \times 10^2$$

$$C \sim 0.006$$

$$\tau_N \sim 1.1 \times 10^{-8}[\text{s}]$$

$$\tau \sim 1.1 \times 10^{-3}[\text{s}] = 1.1[\text{ms}]$$

が得られる。

この場合以外でも、対象とする高分子の物性値 l_P 、 L 、 $\zeta_{\perp}$ (及び $\zeta_{\parallel}$) が分かっているれば、与えられた状況 f_0 、 $k_B T$ の元での各無次元量と特徴的時間スケールの具体的な値が計算できる。

¹⁹ $\omega \rightarrow \infty$ で複素コンプライアンスの絶対値が減少していく、もしくは複素弾性率の絶対値が増加していくのは早い周期の外力に対しては鎖の端の方しか応答しないためである。

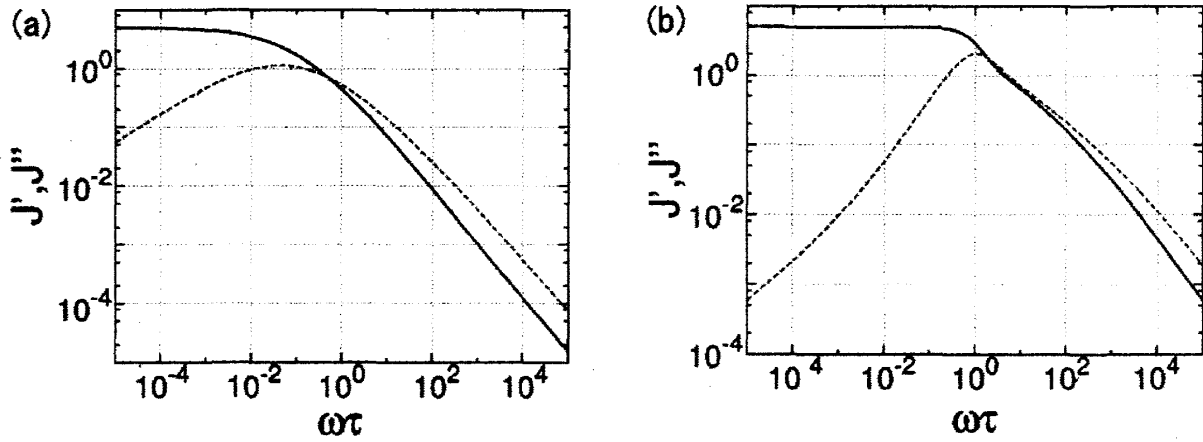


図 17: J' 、 J'' のプロット。横軸は $\omega\tau$ である。(a) は $C=1.0$ 、 $\alpha = 1.0$ で、(b) は $C=1.0$ 、 $\alpha = 100.0$ で計算した。実線が J' 、破線が J'' である。

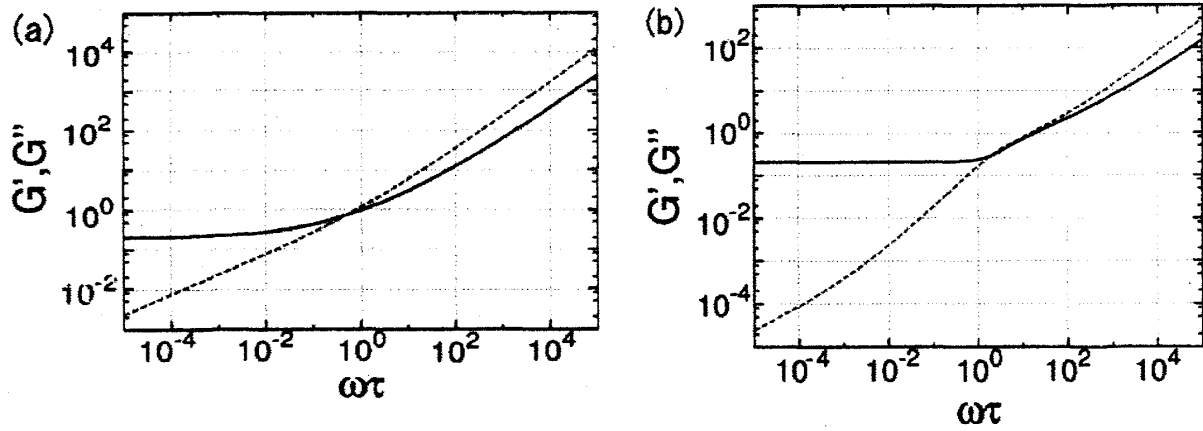


図 18: G' 、 G'' のプロット。横軸は $\omega\tau$ である。(a) は $C=1.0$ 、 $\alpha = 1.0$ で、(b) は $C=1.0$ 、 $\alpha = 100.0$ で計算した。実線が G' 、破線が G'' である。

5.3.4 振動数が大きい極限での指数のスケーリングの考え方をを用いた説明

$\omega \rightarrow \infty$ の極限における J', J'' の指数については、次元解析を用いることで簡潔に求めることもできる。まず、前述の [length] スケールのみの単位系を用いると、

$$K[\text{length}], L[\text{length}], f_0[\text{length}^{-2}], \omega[\text{length}^{-4}] \text{ and } t[\text{length}^{+4}] \quad (169)$$

の5つのパラメータのみで記述されている。そのため、4つの無次元量 $(\omega^{\frac{1}{4}}K), (\omega^{\frac{1}{4}}L), (\omega^{-\frac{1}{2}}f_0), (\omega t)$ を用いて、スケーリングの仮定、

$$\frac{\Delta R(t)}{L} = (\omega^{\frac{1}{4}}K)^\alpha (\omega^{\frac{1}{4}}L)^\beta (\omega^{-\frac{1}{2}}f_0)^\gamma \left(\frac{f_A}{f_0}\right) g(\omega t) \quad (170)$$

が成立するとする。ここで、 g は $\omega \rightarrow \infty$ において K, L, f_0 に依存しない、振動を表す無次元関数。 f_A に関して線形であることは仮定しておく。これより、

$$\frac{\Delta R(t)}{L} = \omega^{(\frac{1}{4}\alpha + \frac{1}{4}\beta - \frac{1}{2}\gamma)} K^\alpha L^\beta f_0^\gamma \left(\frac{f_A}{f_0}\right) g(\omega t) \quad (171)$$

となり、 K, L, f_0 の次数が物理的要請より全て求まれば、同時に ω の次数も導かれる。

まず、 K は $K\partial_s^2\Delta F(s, t)$ の形のみで系に現れることから分かるように、“拡散”の速さを規定するパラメータである。これは $e = s/\sqrt{K}$ を用いて $\partial_e^2\Delta F(e, t)$ とできるため、 s のスケールに繰り込めることが分かる。拡散の速さを一定として、振動外力の角振動数 ω を極めて大きくすれば、鎖中の内部の、端点より十分離れた点では $\Delta F(s, t)$ は打ち消しあって 0 になると考えられる。この端点の振動外力の効果の伝わる距離スケール ξ は ω のみに依存し、 ω が大きくなると共に短くなり、0 に漸近すると思われる。この為、鎖の全長 L 及び、「screening length」すなわち平衡時の外力 f_0 がそれより長波長側で有為に効いてくる長さスケール $f_0^{-1/2}$ は²⁰、 ξ に比べて極めて大きくなってしまうため $\Delta R(t)$ は L, f_0 に依らないと考えられる。更に、

$$\Delta R(t) \propto \int_0^L ds \partial_s^2 \Delta F(s, t) = \frac{1}{\sqrt{K}} \int_0^{\frac{L}{\sqrt{K}}} de \partial_e^2 \Delta F(e, t) \quad (172)$$

であり、上述の通り全長には依存しないはずなので、 $\Delta R(t)$ は $K^{-1/2}$ に比例することがわかる。これらより、 $\alpha = -\frac{1}{2}, \beta = -1, \gamma = 1$ が得られるため、 ω の指数は $\frac{1}{4}\alpha + \frac{1}{4}\beta - \frac{1}{2}\gamma = -\frac{7}{8}$ となる。この指数は、解析的に計算した結果と一致している。

5.4 線張力の伝播の時間発展と拡散方程式、波動方程式型の時間発展との比較

(143) 式で記述されるメモリー関数による ΔF の時空間発展の代わりに、拡散方程式や波動方程式の形の方程式をラプラス変換しても (149) 式と同形の式が得られる。その後の議論（末端間距離など）も同様に行える。違いは $N(z)$ の関数形としてのみ現れる。

(143) 式による時間発展から得られる $N(z)$ を $N_{\text{memory}}(z)$ 、拡散方程式から得られる $N(z)$ を $N_{\text{diff}}(z)$ 、波動方程式から得られる $N(z)$ を $N_{\text{wave}}(z)$ としてまとめておくと、

$$N_{\text{memory}}(z) = \int_0^\infty dq \left\{ \frac{q^4}{2q^2(q^2 + f_0) + z} - \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + f_0} \right\} \quad (173)$$

$$N_{\text{diff}}(z) = -\frac{z}{4} \quad (174)$$

$$N_{\text{wave}}(z) = -\frac{z^2}{4} \quad (175)$$

である。各々の $N(z)$ から得られる $\sqrt{N(z)}$ の、 z が虚軸上を辿った時のプロファイルを図示すると、図 19 の様になる。線張力の時間発展 (154) によると、 $\cos(\sqrt{\frac{N}{K}}[2s - L])$ のみで空間プロファイルは決定される。特に、 $\sqrt{\frac{N}{K}}$ が実数なら正弦波の形になり、純虚数なら減衰の形になる。 $\sqrt{\frac{N}{K}}$ が複素数の場合は、近似的には実部と虚部の大きさの比較により波長に対する減衰の距離の比が決まるであろう。図 19 を見ても分かる通り、(143) 式による時間発展の場合は拡散方程式による場合以上に z の虚数成分の方が卓越しているので、より減衰の効果が強いことがわかる。これは、波動方程式型か拡散方程式型か比べた場合、(143) 式による時間発展は拡散方程式型であることを意味している。

²⁰ この意味は (80) 式の s に関するフーリエ変換を考えると分かりやすい。波数が大きいと曲げ弾性 κ の項が、波数が小さいと線張力 f の項が支配的になる。これらのちょうど入れ代わる辺りの波数の逆数の長さスケールが存在する。もしくはブロッツ描像 [57] でのブロッツの大きさといってもよいだろう。

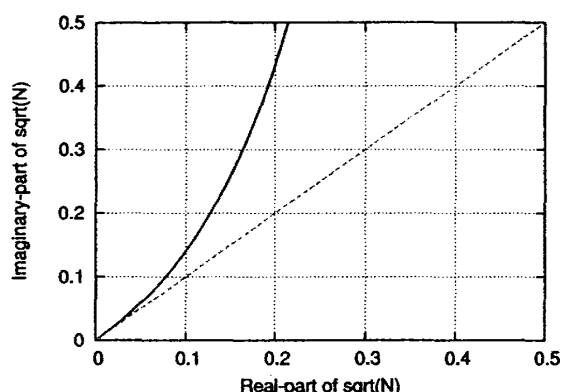


図 19: $\sqrt{N}(z)$ のプロット。積分は台形公式により計算した。横軸が $\sqrt{N}(z)$ の実部、縦軸が虚部。実線は $\sqrt{N_{\text{memory}}}(z)$ を、破線は $\sqrt{N_{\text{diff}}}(z)$ を、点線は $\sqrt{N_{\text{wave}}}(z)$ を各々、 z を虚軸上辿ってプロットした線。点線は見づらいが、実軸上正の部分に一致している。

5.5 マルコフ近似

(143) 式はメモリー関数との畳み込み積分の形になっているので、マルコフ近似を試みる。ただし、ここでは $\Delta F(t - \tilde{t}) = \Delta F(t) - \tilde{t} \frac{\partial \Delta F}{\partial t} + \frac{\tilde{t}^2}{2} \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial t^2} + \dots$ とテイラー展開することで、その最低次の項のみから計算されるものを通常のマルコフ近似として、始めの2項から計算されるものを「2次の」マルコフ近似、始めの3項から計算されるものを「3次の」マルコフ近似、…、と順次呼ぶことにしよう。

5.5.1 通常のマルコフ近似

(143) 式に $\Delta F(t - \tilde{t}) = \Delta F(t)$ を代入して、時間積分の上端 $t \rightarrow \infty$ とすると、

$$K \partial_s^2 \Delta F(s, t) = 0 \quad (176)$$

が計算により得られる。これより、

$$\Delta F(s, t) = \frac{s \Delta F(L, t) + (L - s) \Delta F(0, t)}{L} \quad (177)$$

となり、更にもし両端を引っ張る外力が両方の端で等しければ、 $\Delta F(s, t) = \Delta F(t)$ となるため、鎖上の至る点で線張力が一様であるという結果になる。これは、十分ゆっくりと時間変化させた場合、時空間尺度を十分粗視化しさえすれば平衡を保ち続けるように見えることを意味しており、直感とも矛盾しない。

5.5.2 2次のマルコフ近似

(143) 式に $\Delta F(t - \tilde{t}) = \Delta F(t) - \tilde{t} \frac{\partial \Delta F}{\partial t}$ を代入して、時間積分の上端 $t \rightarrow \infty$ とすると、

$$K \partial_s^2 \Delta F(s, t) = + \frac{\pi}{4 f_0^2} \partial_t \Delta F(s, t) \quad (178)$$

と計算できて、拡散方程式が得られる。これは、線張力が一様に見えるような状況から時空間尺度の精度を高くした場合、最初に見える空間的な時間発展は拡散方程式型であることを意味していると思われる。

ちなみに、(178) はディリクレ型境界条件を持つ拡散方程式であるので $L \rightarrow +\infty$ を仮定すると解析的に解くことができ、解は

$$\Delta F(s, t) = \int_0^t G(s, t-t') \Delta F(0, t') dt'$$

$$G(s, t) \equiv \frac{1}{4t^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{f_0^{\frac{3}{2}} K}{\pi}}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{4t} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{f_0^{\frac{3}{2}} K}{\pi}}} \right)^2 \right\}$$

で与えられる。

5.5.3 より高次のマルコフ近似

(143) 式に $\Delta F(t - \tilde{t}) = \Delta F(t) - \tilde{t} \frac{\partial \Delta F}{\partial t} + \frac{1}{2} \tilde{t}^2 \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial t^2}$ を代入して、時間積分の上端 $t \rightarrow \infty$ とすると、

$$K \partial_s^2 \Delta F(s, t) = + \frac{\pi}{4f_0^{\frac{3}{2}}} \partial_t \Delta F(s, t) - 2 \frac{\partial^2 \Delta F(t)}{\partial t^2} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t d\tilde{t} \tilde{t}^2 M(\tilde{t}) \quad (179)$$

が得られるが、右辺第2項の時間積分の部分を計算すると、

$$\int_0^t d\tilde{t} \tilde{t}^2 M(\tilde{t}) = -\frac{t^2}{2} \int_0^\infty dq \frac{q^2}{q^2 + f_0} - \frac{t}{2} \int_0^\infty dq \frac{1}{(q^2 + f_0)^2} + \int_0^\infty dq \frac{1 - e^{-2q^2(q^2 + f_0)t}}{4q^2(q^2 + f_0)^3} \quad (180)$$

となる。

第1項と第2項の q 積分に関しては有限確定値に収束することが容易にわかる。第3項の q 積分に関しては、先に $t \rightarrow \infty$ をとってしまっていた場合、赤外発散が生じてしまう。しかし、 $q \sim 0$ 付近で $\exp$ を展開すれば、赤外発散が実はないことがすぐにわかる。極限をとる順序に注意が必要である。

5.6 ラウスモデルの場合との比較

Wormlike-Chain の伸びきりに近い状況が相対的に揺らぎの弱い極限であるとする、その逆の極限としてラウスモデルによる記述が考えられる。ラウスモデルからの複素コンプライアンス J' 、 J'' の導出に関しては3.6節において、Khatri らの計算 [24] をレビューした。本研究の結果とラウスモデルの場合の結果を比較、検討する。

メモリー関数による線張力の伝播を表す式 (143) は、 s に関する微分を両辺に適応してもそのまま成立するので、両辺 s 微分を2回施し、 $\hat{\zeta}$ で割ることで、

$$K \partial_s^2 \langle \Delta \bar{\rho} \rangle(s, t) + 4 \int_0^t d\tilde{t} \langle \Delta \bar{\rho} \rangle(s, \tilde{t}) M(t - \tilde{t}) = 0 \quad (181)$$

という stored excess length の伝播の式に書き直せる。マルコフ近似も同様にできるため、(178) 式に対応する式として、

$$\frac{\pi}{4f_0^{\frac{3}{2}}} \partial_t \langle \Delta \bar{\rho} \rangle (s, t) = K \partial_s^2 \langle \Delta \bar{\rho} \rangle (s, t) \quad (182)$$

が得られる。

ラウスモデルにおける n 番目のビーズのランジュバン方程式は

$$\zeta_R \partial_t \mathbf{r}_n(t) = \sigma (\mathbf{r}_{n-1}(t) - 2\mathbf{r}_n(t) + \mathbf{r}_{n+1}(t)) + \boldsymbol{\xi} \quad (183)$$

である。ここで区別のため摩擦係数を ζ_R 、ラウスモデルのバネ係数を σ とおいてある。183 式から、 n 番目のビーズのランジュバン方程式と $(n+1)$ 番目のビーズのランジュバン方程式の差をとり、 x -軸（伸張方向の軸）との平行成分の統計平均を考えると、

$$\zeta_R \partial_t \langle d_{n\parallel} \rangle (t) = \sigma \{ \langle d_{n-1\parallel} \rangle (t) - 2 \langle d_{n\parallel} \rangle (t) + \langle d_{n+1\parallel} \rangle (t) \} \quad (184)$$

$$d_n(t) = \mathbf{r}_{n+1}(t) - \mathbf{r}_n(t) \quad (185)$$

となる。この $d_{\parallel}(t)$ は、 $R_{\parallel}(t)$ を末端間距離の平行成分として、 $R_{\parallel}(t) = + \sum_{n=1}^N d_{n\parallel}(t)$ という性質を持つ。但し N はビーズの総数とする。更に、 N が十分大きければ連続化は良い近似となり [48]、

$$\zeta_R \partial_t \langle d_{\parallel} \rangle (n, t) = \sigma \partial_n^2 \langle d_{\parallel} \rangle (n, t) \quad (186)$$

$$R_{\parallel}(t) = + \int_{n=1}^N d_{\parallel}(n, t) dn \quad (187)$$

とも記述される。

今の状況のみに限れば、(182) と (186) を比較することで、

$$\frac{4Kf_0^{\frac{3}{2}}}{\pi} \rightarrow \frac{\sigma}{\zeta_R}, \quad -\langle \Delta \bar{\rho} \rangle (s, t) \rightarrow \langle d_{\parallel} \rangle (n, t), \quad s \rightarrow n, \quad L \rightarrow N$$

という変換²¹により、形式的にラウスモデルの場合に対応することがわかる。

この対応を用いると、ラウスの最長緩和時間 $\tau_R \equiv N^2 \zeta_R / \pi^2 \sigma$ に対応する時間スケール、

$$\tau_R \leftrightarrow \frac{L^2}{\pi^2} \frac{\pi}{4Kf_0^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{4\pi} \alpha^2 \tau_N = \tau \quad (188)$$

が得られる。

この対応関係が、本研究の条件の場合とラウスモデルの場合で”似た”傾向の J' 、 J'' が与えられる形式上の理由であるが、これは、両場合においてその非平衡性の起源が張力及び構造の拡散的な有限速度の伝播に由来するためとも言い換えられる。しかし伝播の速度の違いにより緩和時間スケールに違いが現れる²²。また、両場合が完全に対応するのは通常の（最低次の）マルコフ近似が妥当な場合に限られるため、 $\omega \sim 0, \omega \rightarrow \infty$ での指数の違いが現れる。これは $N_{\text{memory}}(z)$ と $N_{\text{diff}}(z)$ の違いに対応しており、具体的な伝播の仕方の違いが複素コンプライアンスの詳細な形の違いに対応していると考えられる。

²¹ ρ は「たわみ」、 d は「伸び」として定義したため、変換の際に符号を反転させている。

²² ラウスモデルの場合、緩和時間は外力の強さ f_0 に依存しない

6 数値計算

5章では元の方程式系 (139) を線形化して解析的に計算した。この章では線形化せずに数値計算する事で、非線形性がどのように現れるかを検討する。

6.1 数値計算上の問題点

$f(s, t) = f_0 + \Delta f(s, t)$ として定義される (始めに平衡化させる外力からの) 変化分 $\Delta f(s, t)$ を用いる。(139) 式の両辺を 1 回 t で偏微分すると、

$$\{K\partial_s^2 - A[F(s, \tilde{t}), 0 \leq \tilde{t} \leq t; s, t]\} \Delta f(s, t) = B[F(s, \tilde{t}), 0 \leq \tilde{t} \leq t; s, t] \quad (189)$$

の形にできる。ここで、各係数は

$$A[F(s, \tilde{t}); s, t] = \int_0^\infty dq \left\{ \frac{2q^2}{q^2 + f_0} Q[F(s, t); s, t] + 4q^4 R[F(s, \tilde{t}); s, t] \right\} \quad (190)$$

$$B[F(s, \tilde{t}); s, t] = \int_0^\infty dq \{ 2q^2 (Q[F(s, t); s, t] - 1) + 4q^4 (q^2 + f_0) R[F(s, \tilde{t}); s, t] \} \quad (191)$$

$$Q[F(s, t); s, t] = \exp\{-2q^2[q^2 + F(s, t)]\} \quad (192)$$

$$R[F(s, \tilde{t}); s, t] = \int_0^t d\tilde{t} \exp\{-2q^2[q^2(t - \tilde{t}) + F(s, t) - F(s, \tilde{t})]\} \quad (193)$$

であり、 ΔF と Δf の関係は、

$$F(s, t) \equiv \int_0^t d\tilde{t} f(s, \tilde{t}) = f_0 t + \int_0^t d\tilde{t} \Delta f(s, \tilde{t}) \equiv F_0(s, t) + \Delta F(s, t) \quad (194)$$

である。

一見 (189) は、 q 積分と $\tilde{t}$ 積分を台形公式を用いて、 $\Delta f(s, t) = \partial \Delta F(s, t) / \partial t$ に対する時間微分を Euler 法を用いることで計算できそうだが、離散化の幅 Δt が有限である限りは、各係数が q の積分の $+\infty$ の方で発散してしまう²³。今のところ上手く計算できる式変形を見つけることはできていない。そこでこの方程式における非線形の効果を見積もる別の方針として、摂動の計算を行った。

外力 ($\Delta f(s, t)$ の境界条件) の大きさのパラメータを λ 、すなわち $\Delta f(0, t) = \Delta f(L, t) = \lambda \Delta f(t)$ として、 $F(s, t) = F_0(t) + \lambda g_1(s, t) + \lambda^2 g_2(s, t) + \dots$ と展開²⁴して (139) 式に代入して、 λ の各次数で係数比較する。

- 0 次：代入計算すると常に成立することがわかる。
- 1 次：代入して λ の係数比較すると、5章の線形化方程式 (143) が得られる。

²³おそらく ΔF の部分に由来して出てくる $q^2 \Delta t \Delta f(s, t)$ のためである。

²⁴ λ は「微小さ」の次数を表現する為の便宜的なパラメータ。 $\lambda \rightarrow 1$ として計算する。

- 2次：代入して λ^2 の係数比較すると、若干の計算の後、

$$K\partial_s^2 g_2(s, t) + 4 \int_0^t d\tilde{t} g_2(s, \tilde{t}) M(t - \tilde{t}) = S_2(g_1; s, t) \quad (195)$$

$$S_2(g_1; s, t) \equiv \int_0^\infty dq \left[-\frac{2q^4}{q^2 + f_0} g_1^2(s, t) - \int_0^t d\tilde{t} \{ -2g_1(s, t)g_1(s, \tilde{t}) + 4g_1^2(s, \tilde{t})q^6 \exp(-2q^2(q^2 + f_0)(t - \tilde{t})) \} \right] \quad (196)$$

境界条件として $g_2(0, t) = g_2(L, t) = 0$

が得られる。M は線形化方程式のメモリー関数と全く同じ形。

- 3次以降も同様に計算できる。

一般に、

$$\begin{aligned} \mathcal{L}g_\alpha(s, t) &= S_\alpha(g_1, g_2, \dots, g_{\alpha-1}; s, t) \quad (\alpha = 1, 2, \dots) \\ \alpha \geq 2 \text{ では、境界条件 } g_\alpha(0, t) &= g_\alpha(L, t) = 0 \end{aligned} \quad (197)$$

の表式になる²⁵ことが容易に分かる。 $\alpha = 3$ 以上の摂動の次数の湧き出し項 S_α の具体的な形は後の計算に用いないので省略する。ここで $\mathcal{L}$ は (144) 式の線形演算子である。各次数での違いは湧き出し項 S の違いとして現れるのみで、左辺の線形演算子とそのグリーン関数は常に同様の形 (付録:C) で与えられる。グリーン関数の形も同様であるのは、どの次数 α に対しても、ディリクレ型の境界条件となっているからである。まとめると、各次数は

- 1次の効果は両端を引っ張る力に対応する境界条件からの伝播で与えられる。
- 2次の効果は、各点で1次の値に応じて微小な湧き出しが生じて、その湧き出しからの寄与が伝播していく効果。
- 3次以降の効果はそれ以下の次数での各点の値に応じる湧き出しからの寄与。
- 伝播の性質自体は各次数で変化しない。

と形式的に解釈して計算できる。このことを利用して2次まで計算した。その結果を6.2、6.3節で説明する。但し簡単のため実際に数値計算するときはグリーン関数の方法は用いずに、微分方程式 (197) をそのまま数値計算した。

²⁵—1次の際は、 $S_1(s, t) = 0$ 。代わりに境界条件 (両端で引っ張る外力) が与えられる。

6.2 線形化された方程式と摂動の2次まで加えた方程式の数値計算

3つの無次元量、

$$\begin{aligned}\pi_1 &\equiv f_0^2 \omega^{-1} : \text{振動外力の「遅さ」を表す無次元量} \\ l &\equiv \frac{1}{K^{1/2} f_0^{-1/4}} L : \text{無次元化された全長 (後述の } e \text{ で表した場合の全長)} \\ X &\equiv \frac{\pi_1}{K f_0^{1/2}} \sim \pi_1 \epsilon\end{aligned}$$

を用いると、方程式系 (139) を線形化した式は、

$$\begin{cases} \partial_e^2 \bar{g}_1(e, \theta) + 4\pi_1 \int_0^\theta \bar{g}_1(e, \tilde{\theta}) \bar{M}(\pi(\theta - \tilde{\theta})) d\tilde{\theta} = 0 \\ \text{境界条件として } \bar{g}_1(0, \theta) = \bar{g}_1(l, \theta) = \frac{\omega}{f_0} \Delta F(t) \end{cases}$$

$$\overline{\Delta R}(\theta) = -\frac{1}{\zeta} \int_0^l de \partial_e^2 \bar{g}_1(e, \theta)$$

$$\frac{\Delta R(\theta)}{L} = X \frac{\overline{\Delta R}(\theta)}{l} \quad (198)$$

と表すことができる。ここで、 $\bar{g}_1(e, \theta) = \omega g_1(s, t)/f_0$ かつ $e = ls/L = s/(K^{1/2} f_0^{-1/4})$ 、 $\theta = \omega t$ であり、これらは無次元化された量を表す。 $\bar{M}$ は以前の通り。

また摂動の2次まで加えた場合の方程式は

$$\begin{aligned}g_1 \text{ についての式 : } &\begin{cases} \partial_e^2 \bar{g}_1(e, \theta) + 4\pi_1 \int_0^\theta \bar{g}_1(e, \tilde{\theta}) \bar{M}(\pi(\theta - \tilde{\theta})) d\tilde{\theta} = 0 \\ \text{境界条件として } \bar{g}_1(0, \theta) = \bar{g}_1(l, \theta) = \frac{\omega}{f_0} \Delta F(t) \end{cases} \\ S_2(\bar{g}_1; e, \theta) &= -\pi_1 \int_0^\infty dq \left\{ \int_0^\theta \frac{4q^4 [\bar{g}_1(e, \theta) - \bar{g}_1(e, \tilde{\theta})] \frac{\partial}{\partial \theta} \bar{g}_1(e, \tilde{\theta})}{q^2 + 1} e^{-2q^2(q^2+1)\pi_1(\theta-\tilde{\theta})} d\tilde{\theta} \right\} \\ g_2 \text{ についての式 : } &\begin{cases} \partial_e^2 \bar{g}_2(e, \theta) + 4\pi_1 \int_0^\theta \bar{g}_2(e, \tilde{\theta}) \bar{M}(\pi(\theta - \tilde{\theta})) d\tilde{\theta} = S_2(\bar{g}_1; e, \theta) \\ \text{境界条件として } \bar{g}_2(0, \theta) = \bar{g}_2(l, \theta) = 0 \end{cases} \\ \overline{\Delta R}(\theta) &= -\frac{1}{\zeta} \int_0^l de \partial_e^2 \{ \bar{g}_1(e, \theta) + \bar{g}_2(e, \theta) \} \\ \frac{\Delta R(\theta)}{L} &= X \frac{\overline{\Delta R}(\theta)}{l} \quad (199)\end{aligned}$$

と表される。ここでの S_2 は数値計算できるように (196) 式を変形したものである。 g_1 についての式を解くことで、任意の e, θ に対する $\bar{g}_1(e, \theta)$ が求まり、これを用いて S_2 が求まる。この S_2 を用いて $\bar{g}_2$ を求める。

ここで、元のパラメータ K, f_0, ω, L を適切にとることで、無次元パラメータ π_1, l, X は独立に選ぶことが出来る。従って X を十分に大きくとってしまうと、 $\overline{\Delta R}(\theta)/l$ は π_1, l のみにより決定されるため、 $\Delta R(\theta)/L > 1$ となり矛盾する。これは伸びきりに近い状況 $\epsilon \ll 1$ を破ってしまい、断熱近似などの近似が適用できなくなるためであろう。

6.3 数値計算結果の図

実際に (198) (199) を周期外力を加える状況 $\omega \Delta F(t)/f_0 = 1 - 0.90 \sin \theta$ で、台形公式と Euler 法を用いて数値計算した結果を図示する。図 20、図 21 は、パラメータ

$$\pi_1 = 0.1, l = 10, X = 1$$

$$\text{時間の離散化の刻み幅 } \Delta\theta = 0.005$$

$$\text{空間の離散化の刻み幅 } \Delta e = 0.05$$

$$q \text{ 積分の刻み幅 } \Delta q = 0.10$$

$$q \text{ 積分のカットオフ } \Gamma = 100$$

で計算した結果である。破線は線形の式の結果、実線は摂動の 2 次までの結果であるが、ほぼ一致しているため図では区別できない。図 20 は線張力の時間発展を表すが、線張力は一様でなく伝播していることが見てとれる。

また、図 22 図 23 は、パラメータ

$$\pi_1 = 100, l = 1, X = 100$$

$$\text{時間の離散化の刻み幅 } \Delta\theta = 0.02$$

$$\text{空間の離散化の刻み幅 } \Delta e = 0.01$$

$$q \text{ 積分の刻み幅 } \Delta q = 0.10$$

$$q \text{ 積分のカットオフ } \Gamma = 100$$

で計算した結果である。破線は線形の式の結果、実線は摂動の 2 次までの結果である。この場合、線張力がほぼ一様になっている。破線と実線は図 22 ではほぼ一致しているため区別できないが、図 23 では違いが見える。これは非線形の寄与であるが、末端間距離の変化の端において、伸びを縮める働きをしていることが分かる。これは直感的には、今は伸びきりのある高分子鎖を考えているため、伸びた場合はより”硬く”なり、縮んだ場合はより”軟らかく”なるためと解釈できる。線形化した方程式の場合はその非対称性がなくなるため、その効果は現れない。このことは平衡の場合の結果 (48) 式とも矛盾しない。

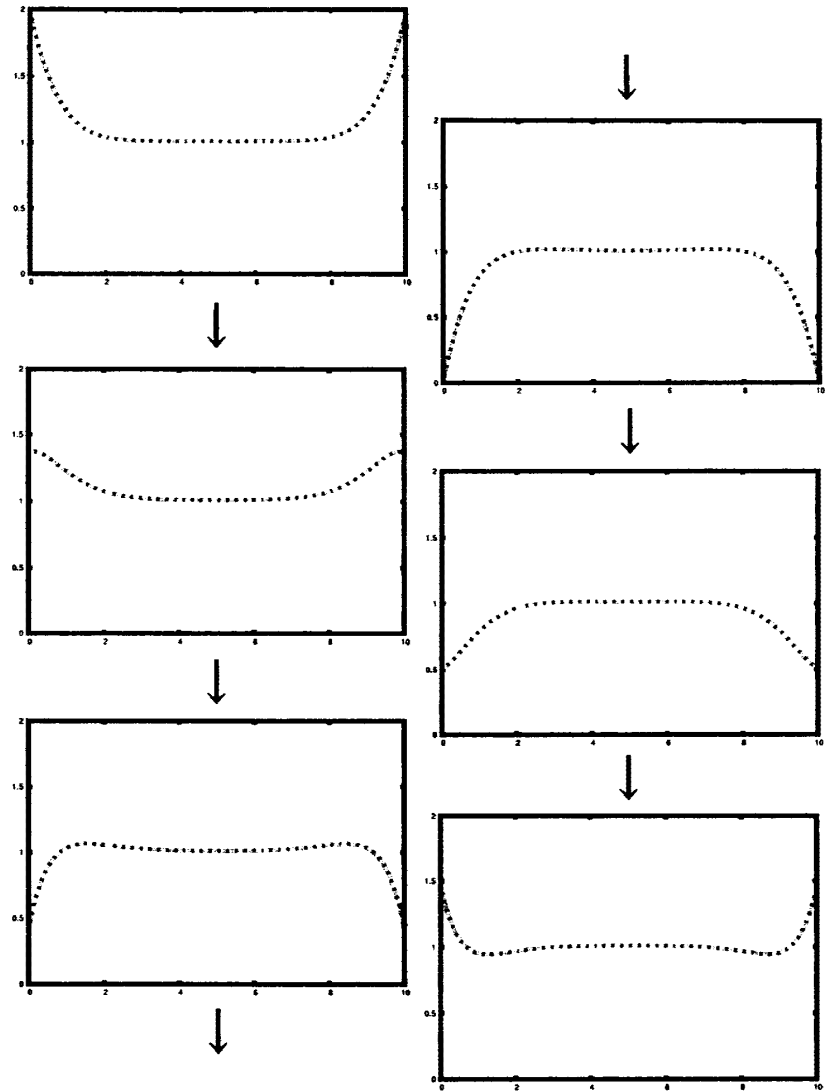


図 20: $\pi_1 = 0.1, l = 10, X = 1$ 。線張力の時間発展の図。縦軸が線張力 $f(e, \theta)/f_0$ 、横軸が無次元化された弧長 e 。矢印に順じて時間発展をみている。線形と 2 次を同時に表示しているが、ほぼ一致しているため差はみてとれない。線張力の伝播が見える。

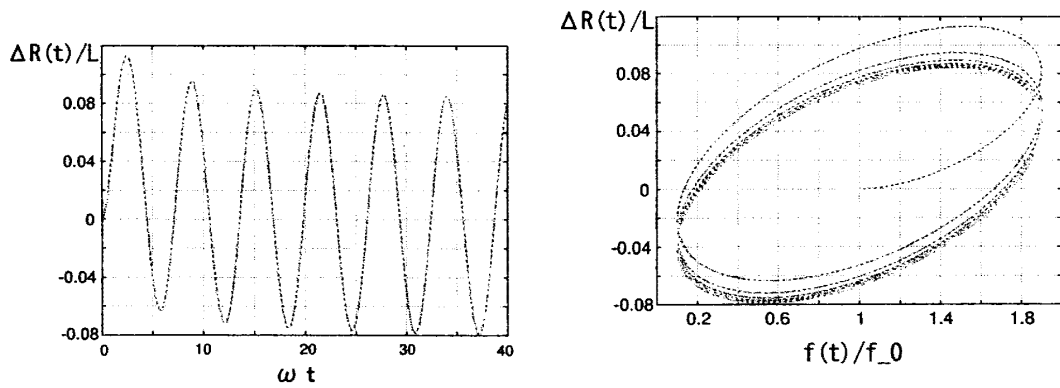


図 21: $\pi_1 = 0.1, l = 10, X = 1$ の場合の外力に対する末端間距離の応答。線形と 2 次を同時に表示しているが、ほぼ一致しているため差はみてとれない。

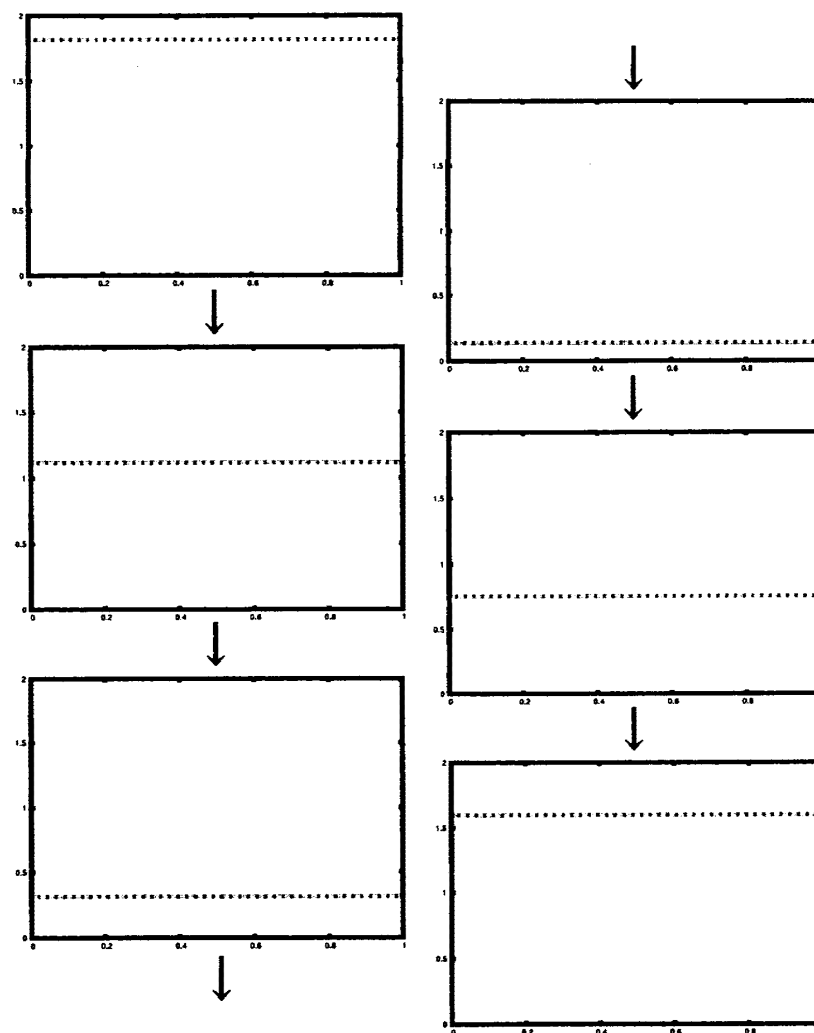


図 22: $\pi_1 = 100, l = 1, X = 100$. 線張力の時間発展の図。縦軸が線張力 $f(e, \theta)/f_0$ 、無次元化された弧長 e 。矢印に順じて時間発展をみている。線形と2次を同時に表示しているが、ほぼ一致しているため差はみえてとれない。線張力はほぼ緩和して一様になっている。

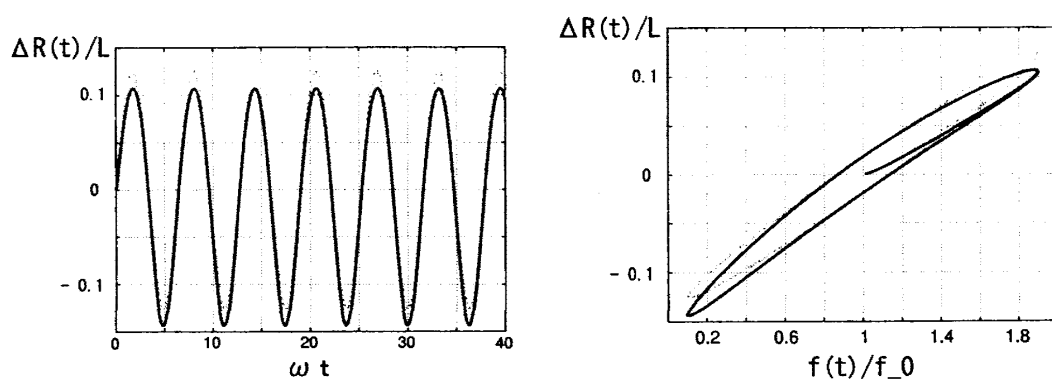


図 23: $\pi_1 = 100, l = 1, X = 100$ の場合の外力に対する末端間距離の応答。破線が線形化した場合、実線が2次までとった場合の数値計算結果。

7 結論

7.1 まとめと考察

本論文の最も主要な結果を述べる。我々は線張力の伝播に由来する複素コンプライアンスを、Wormlike-Chain をダイナミクスに拡張したモデルを元に Hallatschek らの方法に基づいて計算した。これは高分子鎖にとってエントロピー弾性と並んで基本的な性質である伸びきりの効果と曲げ弾性の効果を考慮した方法である。議論の流れと諸結果を以下にまとめる。

ラウスモデルを元にした複素コンプライアンスは既に導出されていることを3章で説明した。ラウスモデルは高分子鎖の性質の内、エントロピー弾性に注目したダイナミクスのモデルである。主に線張力もしくは構造の伝播が有限速度であることから非平衡性が現れる。我々は Wormlike-Chain モデルを元のモデルとして、線張力もしくは構造の伝播に由来する非平衡性に着目して複素コンプライアンスを導出することを目的とした。物理的直感からは、ラウスモデルとの違いが確かに存在するだろうこと、線張力の伝播という原理を同じにすることから得られる複素コンプライアンスの形はラウスモデルと”似た”形になるであろうこと、ただし詳細な伝播の仕方の違いから厳密には異なる形になるであろうこと、ラウスタイムに対応するような特徴的な時間スケールとして異なる時間スケールが得られるであろうことが予想される。また、伸びきりに由来する非線形性が現れるだろうことも予想される。我々はこのことを解析的に確かめるために、理想的に伸びきりに近い状況に対する Hallatschek らの方法を用いた。この方法を4章で説明した。伸びきりに近い状況では外力により、持続長より大きなスケールの湾曲が抑えられることで屈曲鎖としてのモデルでは得られない半屈曲鎖の特性が理想的に効いてくる。Hallatschek らの方法は multiple-scale analysis により、断熱近似と局所平衡の近似²⁶を導入して、線張力の伝播の方程式を得る方法である。我々はこの線張力の伝播の方程式を使って目的の効果を計算した。

第5章にて、まずは線形化することにより線張力の伝播と末端間距離の応答、複素コンプライアンスを解析的に計算した。特に5.1～5.3節では複素コンプライアンスを導出、考察した。この結果、角振動数の小さい極限で既に得られている Marko らによる平衡の結果(3.4節)と一致することがわかり、角振動数の大きい極限での指数も求められた。この指数はスケーリングの議論によっても説明できることがわかった。5.4節にて線張力の伝播の仕方を考察し、今の場合は拡散よりもより減衰が強い形の伝播をすることがわかった。また5.5節と5.6節にて、マルコフ近似することでラウスモデルの結果との対応も考察した。これら第5章の結果により、伸びきりに近い半屈曲鎖の特性に基づいた複素コンプライアンスが理論的には確かに存在すること、その形がラウスモデルの結果と”似て”いるが詳細な形とくに角振動数の大きい極限での指数が異なること、特徴的な時間スケールも異なることを定量的に確認できた。

また第6章にて、線張力の伝播の方程式に対して摂動を用いた数値計算を行うことで、ラウスモデルには見られない伸びきりに由来する非線形性も見ることができた。ただし、この非線形性については定量的に評価、整理することはまだできていない。

²⁶同時にバルク近似を用いていることにも注意すべきであろう。

最後に本研究の意義と将来への期待を述べて、7.2節で具体的な展望を列挙しよう。伸びきり長と曲げ弾性という高分子鎖の基本的な特性に由来する直感的にはあるはずの効果（半屈曲鎖の特性に基づいた複素コンプライアンス）を定量的に導出することで、少なくとも理想的な状況ではその効果が存在することを確認し、またその効果がどのあたりに現れるかを評価できた。これにより、実験や数値シミュレーションに対して示唆が与えられることは意義があるのではないだろうか。実験を介してのモデルの適応範囲の検証としての意味もある。またこの現象の本質的な点は、線張力や構造のゆがみが伝播することで系全体の応答が生じて、その系全体の応答は伝播の仕方がどのようにによって決まる点だと考えられる。この意味では高分子鎖の物理だけでなく他様々な物理現象にも通じており、理論自体としても興味深い。

本研究の結果はラウスモデルからは得られない wormlike-chain モデルにおいて初めて得られる結果である。単一高分子鎖のモデルや粗視化、ソフトマターの階層構造に関しての理解の一助につながることを期待したい。また、高分子の末端間距離すなわち伸びきりの状況からのたわみの程度というのは、（両端に加える外力の大きさに対する）熱揺らぎの大きさの程度に対応している。特に伸びきりに近い極限ではこのことの意味はわかりやすい。熱揺らぎが重要になるようなミクロ非平衡系の物理の具体的な系の一つとして示唆が与えられるようになることも期待したい。生体高分子や分子モーターなどに見られるような機能の発現に関する普遍的性質の研究につながることも期待したい。

7.2 展望

- 本論文では伸びきりに近い状況（つまり相対的に揺らぎが弱い極限）についてのみ議論しているが、より興味深いのは伸びきりより手前の状況のようである。例えば、sakai ら [7] の論文によると、伸びきっていない状況で顕著な時間遅れが出るようである²⁷。確かに、物理的に考えても²⁸分かる通り、今回のような伸びきりに近い状況は高分子鎖の曲げ弾性が顕著に効く極限である。対して、外力が弱い極限（揺らぎが強い極限）では、鎖は十分に持続長より大きなスケールで変形するため、屈曲鎖としてバネ弾性を用いて扱うことができる。伸びきりに近づけば近づくほどバネ弾性として扱われる描像が適応できなくなり、本研究のような半屈曲鎖としての特性が理想的に効いてくる。なので、中間領域は屈曲鎖として扱える領域と本研究で扱われている領域とのクロスオーバーとして考えられるのではないかと予想される。屈曲鎖として扱える領域の粘弾性挙動はラウスモデルなどで既に求められているので、中間領域の考察を進めたい。（概念図 24）
- 上記項目とも関係するが、実際に伸張の実験をした際には本論文の効果がどのように現れるのかも興味深い。本論文の理論は伸びきりに近い極限の理想的な状況の理論であるが、実際には如何に伸びきりに近くても有限の伸びの状況であるし、本論文にて取り入れなかった流

²⁷sakai らの結果 [7] は実際には内部摩擦など別の効果かもしれないが、定量的な評価ができればその可能性の一つとしての検証が可能になる。一般的な示唆を与えることはできるだろう。

²⁸持続長よりブロッグが小さく、細かい鎖の配置の揺らぎだけが効いているので、曲げ弾性は顕著に効いてくるはず。

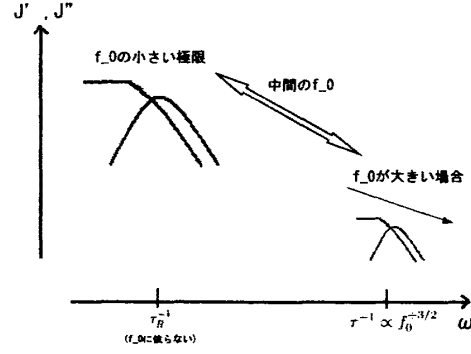


図 24: 概念図

体効果や内部散逸、ミクロなコンフォメーションの変化などもある。どのような状況でどのような高分子を用いればこの効果が観測され得るのか、どのように現れるのか知ることは実験の上でも重要であろうと考えられる。この結果が何らかの形で実験でも測定されることを期待したい。

- 本論文では伸張の理論の非平衡性を表す指標として、線形化することによって粘弾性測定で用いられる複素コンプライアンスを導出している。これは解析的に取り扱いやすく、物理的な解釈もわかりやすい。また、ラウスモデル（これはそもそも線形のモデルである。）の結果との比較も行いやすい。ただし、第6章で検討したような伸びきりに基づく非線形性を表すことはできない。非線形性もまとめることのできる適切な指標を導出できると良い。
- 本論文では簡単なモデルに限定してその非平衡性を考察している。モノマー、モノマー間の相互作用やモノマー、溶媒間の相互作用等を考慮することで、生体高分子によく見られるような形態転移に関係する非平衡性も解析的に取り扱えるように検討したい。この場合にも線張力の伝播の概念が適応できるか考察したい。
- 本論文の計算は高分子鎖に限っているが、数学的には1次元から2次元に拡張することで、ベシクルのような膜面にも適用できると考えられる。その方面も大変興味深い。実際、平衡の場合の Wormlike-Chain モデルの計算方法を2次元に応用したモデルは考案、解析されている [67, 68]。

A Wormlike-Chain モデルに関する諸性質

A.1 持続長 l_p について

まず、(34) 式左辺は分配関数を用いて

$$\langle t(s) \cdot t(s') \rangle = \frac{\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta' \int_0^{2\pi} d\phi' \sin \theta \sin \theta' (t(s) \cdot t(s')) Z(s, t(s); s', t(s'))|_{f=0}}{\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta' \int_0^{2\pi} d\phi' \sin \theta \sin \theta' Z(s, t(s); s', t(s'))|_{f=0}} \quad (200)$$

であるので、 $f = 0$ での分配関数を求める必要がある。ここで、 (θ, ϕ) と (θ', ϕ') は各々 $t(s)$ 、 $t(s')$ の角度である。簡単のため、 $s \geq s'$ とする。方程式 (52) において $f = 0$ としたときの解は、規格化因子は除いて、球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ を用いて

$$\psi(s, \theta, \phi) = e^{-\frac{1}{2l_p} l(l+1)s} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (201)$$

の重ね合わせで書ける。ここで、規格化された球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ は

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^{|m|} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_{l,m}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (202)$$

であり、 $P_{l,m}$ はルジャンドルの陪関数で

$$P_{l,m}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \quad , \quad P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l. \quad (203)$$

$P_l(x)$ はルジャンドルの多項式。

この球面調和関数は直交規格化条件

$$\int d\theta \int d\phi Y_{l,m}(\theta, \phi) Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (204)$$

を満たしていることから、分配関数は

$$Z(s, t(s); s', t(s'))|_{f=0} = \sum_{l,m} e^{-\frac{1}{2l_p} l(l+1)(s-s')} Y_{l,m}(\theta, \phi) Y_{l,m}^*(\theta', \phi') \quad (205)$$

となる。従って、系の回転対称性から $t(s') = (1, 0)$ となるように座標を回転させて考えれば、

$$\langle t(s) \cdot t(s') \rangle = \frac{\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta \cos \theta Z}{\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta Z} \quad (206)$$

$$Z = \sum_{l,m} e^{-\frac{1}{2l_p} l(l+1)(s-s')} Y_{l,m}(\theta, \phi) Y_{l,m}^*(0, 0) \quad (207)$$

としてもよい。このとき θ, ϕ は $t(s)$ の $t(s')$ に対する角度。ところで、 $(l, m) = (1, 0)$ 以外の場合は

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta \cos \theta Y_{l,m}(\theta, \phi) = 0 \quad (208)$$

であり、 $(l, m) = (1, 0)$ の場合に限り (208) の積分は有限である。また、 $(l, m) = (0, 0)$ 以外の場合は

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta Y_{l,m}(\theta, \phi) = 0 \quad (209)$$

であり、 $(l, m) = (0, 0)$ の場合に限り (209) の積分は有限である。これらより、(206) 式の分子分母が計算できて、

$$\langle t(s) \cdot t(s') \rangle = \exp \left(-\frac{s-s'}{l_p} \right) \quad (210)$$

が得られる。 $s' > s$ の時も s と s' を入れ替えて同様の議論ができることから (34) 式が得られる。

A.2 Wormlike-chain モデルと自由連結鎖モデル、ガウス鎖モデルの対応について

Wormlike-Chain モデルは持続長 l_p 、全長 L 、自由連結鎖モデルは要素数 N と単位要素の長さ l 、ガウス鎖モデルは要素数 M と標準偏差 d と各々 2 つのパラメータを持つ。これらのモデルを全く独立のモデルと見るのではなく、同じ高分子鎖に対してそれぞれのモデルに見合った状況において適応すると考えるならば、これらのパラメータの間にはそれぞれ関係があるはずである。パラメータの数を考えて、この関係を導出するには何らかの 2 つの物理量を比較して一致するように関係式を定めればよい。以下では高分子鎖の全長が十分長いと仮定してこの関係を考えたい。[22]

例えば、ガウス鎖モデルは外力の弱い極限で適応できるモデルである。Wormlike-Chain モデルと自由連結鎖モデルもこの状況では適応可能である。従って、比較する 1 つの物理量としては、外力のない状況における末端間距離の 2 乗平均 $\langle R^2 \rangle_{f=0}$ が適当であろう。Wormlike-Chain モデルの場合は、(34) 式を利用して

$$\langle R^2 \rangle_{f=0}^{WLC} = 2 \int_0^L ds \int_0^s ds' \langle \mathbf{t}(s) \cdot \mathbf{t}(s') \rangle = 2l_p \left\{ L - l_p + l_p e^{-\frac{L}{l_p}} \right\}. \quad (211)$$

自由連結鎖モデルの場合は、各単位要素が独立なため容易に計算できて、

$$\langle R^2 \rangle_{f=0}^{FJC} = Nb^2. \quad (212)$$

ガウス鎖モデルの場合も、各単位要素が独立なため容易計算できて

$$\langle R^2 \rangle_{f=0}^G = Md^2 \quad (213)$$

である。

Wormlike-Chain モデルと自由連結鎖モデルは伸びきりの寄与も持つため、2 つ目の物理量としては全長が適切だろう。これは、WLC モデルでは L 、自由連結鎖モデルでは Nb である。ガウス鎖モデルには全長は存在しないので、代わりに自由連結鎖モデルの場合と要素数を比較する。自由連結鎖モデルの p 個がガウス鎖モデルの一つの単位要素に対応する、つまり $N = pM$ とする。

これら全長と要素数の対応、及び末端間距離の 2 乗平均 (211) (212) (213) 式を $L \rightarrow +\infty$ の極限で一致させることで、各パラメータの間の関係式として

$$\frac{d}{\sqrt{p}} = b = 2l_p, \quad L = Nb, \quad N = pM$$

が得られる。

自由連結鎖モデルを粗視化したモデルとしてガウス鎖モデルを考えるならば、 p は十分大きくとられるべきであろう。この場合は中心極限定理により、ガウス鎖モデルの各単位要素が弾性バネとして振舞うことも近似的には対応付けられる。このことは分布関数を考えればわかる。[55]

B 断熱近似、局所平衡近似の条件

これらスケールの分離に関する近似が正当であるには、時刻 0 での端での外力の変化が時刻 t までに伝わる長さのスケール「tension propagation length」 $l_{\parallel}(t)$ と、時刻 t 迄に垂直方向の変調が

表 2: 「tension propagation length」 $l_{\parallel}(t)$ と 「transverse equilibrate length」 $l_{\perp}(t)$ の比較の図 [50]。外力 f に対して、クロスオーバー時間 $t_f = f^{-2}$ がある。

	$l_{\perp}(t)$	$l_{\parallel}(t)$
$t \ll t_f$	$t^{1/4}$	$t^{1/8}(l_P/\zeta)^{1/2}$ [70]
$t \gg t_f$	$t^{1/2}f^{1/2}$	$t^{1/4}f^{1/4}(l_P/\zeta)^{1/2}$ [69]

平衡に達するような長さのスケール「transverse equilibrate length」 $l_{\perp}(t)$ の間に

$$l_{\parallel}(t) \gg l_{\perp}(t) \quad (214)$$

の関係が成立することである [31, 50]。これが成立するとき、

$$l_{\parallel} \gg l_{c.g.} \gg l_{\perp} \quad (215)$$

が成り立つような弧長の粗視化の長さスケール $l_{c.g.}$ をとることが可能で、これにより断熱近似、局所平衡の近似ができる。時刻 t での transverse equilibrate length $l_{\perp}(t)$ の導出は文献 [50] でスケーリングを用いて説明されている。tension propagation length $l_{\parallel}(t)$ の導出に関してはそれぞれ表中の文献で説明されている。結果をまとめた表 2 を同文献から抜粋しておく。

表 2 よりどちらの状況においても、与えられた時刻 t に対して、

$$l_{\perp}/l_{\parallel} \sim O(\epsilon^{1/2}) \quad (216)$$

となるため、 $\epsilon \rightarrow 0$ の極限であることが十分条件となっていることがわかる。特に、 $t \ll t_f$ の時は、

$$l_{\perp}/l_{\parallel} \sim t^{1/8}f^{1/4}\epsilon^{1/2} \quad (217)$$

となっているので、 f と ϵ が与えられた時にも時刻 t が十分早い内は成立することがわかる。

ところで、外力 f_0 の周りでの角振動数 ω の周期的な外力を与えた場合を考えよう。この時、 $\omega t_1 \sim 1$ で与えられる時間スケール t_1 より長い緩和時間の垂直方向の運動モードは、線張力の時間平均 f_0 のもとでの運動とみなせるため、線張力の変化の影響を受けないと考えられる。

従って、垂直方向の運動に関しては、 $l_{\perp}(1/\omega)$ より短い波長スケールのモードを考えればよい。ここで、表 2 からわかるように、 $\omega \rightarrow \infty$ では、

$$l_{\parallel}\left(\frac{1}{\omega}\right) \propto \omega^{-1/8}, \quad l_{\perp}\left(\frac{1}{\omega}\right) \propto \omega^{-1/4} \quad (218)$$

であるので、 $\omega \rightarrow \infty$ でも常にスケール分離 $l_{\parallel}/l_{\perp} \gg 1$ は成立する。

C グリーン関数を用いた方法

一般の方法に従い、線形演算子 $\mathcal{L}$ のグリーン関数 $\mathcal{G}$ を求める。グリーン関数の方法は教科書 [71, 72] に詳しく書かれている。グリーン関数の定義式、

$$\mathcal{L}\mathcal{G}(s, s', t, t') = \delta(s - s')\delta(t - t') \quad (219)$$

これを、 t に関するラプラス変換 ($\rightarrow z$) すると、

$$(K\partial_s^2 + N(z))\tilde{\mathcal{G}}(s, s', z, t') = \delta(s - s')e^{-zt'} \quad (220)$$

となる。これを s に関してのみの微分方程式と見ると、この左辺の同次方程式の一般解は、

$$\tilde{\mathcal{G}}_1 = \cos\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}s\right), \quad \tilde{\mathcal{G}}_2 = \sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}s\right) \quad (221)$$

であり、ロンスキアン

$$W(s) = \begin{vmatrix} \tilde{\mathcal{G}}_1(s) & \tilde{\mathcal{G}}_2(s) \\ \tilde{\mathcal{G}}_1'(s) & \tilde{\mathcal{G}}_2'(s) \end{vmatrix} = 2\sqrt{\frac{N(z)}{K}} \quad (222)$$

を用いた一般論より、この一般解 $\tilde{\mathcal{G}}$ は

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}(s, s', z, t') = & -\tilde{\mathcal{G}}_1(s) \int_{s_1}^s \frac{\delta(s'' - s')e^{-zt'}\tilde{\mathcal{G}}_2(s'')}{KW(s'')}ds'' + \tilde{\mathcal{G}}_2(s) \int_{s_2}^s \frac{\delta(s'' - s')e^{-zt'}\tilde{\mathcal{G}}_1(s'')}{KW(s'')}ds'' \\ & + c_1\tilde{\mathcal{G}}_1(s) + c_2\tilde{\mathcal{G}}_2(s) \end{aligned} \quad (223)$$

となる。ここで、 s_1, s_2 は適当に定める積分の下端、 c_1, c_2 は各々対応する積分定数であり、境界条件から決定される。 s_1, s_2 は計算上形式的に負の値にとると便利なのでそのようにとる。ディリクレ型境界条件 ($\tilde{\mathcal{G}}(s = 0, s', z, t') = 0$ かつ $\tilde{\mathcal{G}}(s = L, s', z, t') = 0$) の下でこのグリーン関数を計算すると、

$$\tilde{\mathcal{G}}(s, s', z, t') = \begin{cases} -\frac{1}{2K}\sqrt{\frac{K}{N(z)}}\frac{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}(L-s)\right)\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}s'\right)}{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}L\right)}e^{-zt'} & (s > s' \text{ のとき}) \\ -\frac{1}{2K}\sqrt{\frac{K}{N(z)}}\frac{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}(L-s')\right)\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}s\right)}{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}L\right)}e^{-zt'} & (s \leq s' \text{ のとき}) \end{cases} \quad (224)$$

が得られる。これを逆ラプラス変換すると、求めるグリーン関数

$$\mathcal{G}(s, s', t, t') = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi Ki} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} dz e^{z(t-t')} \sqrt{\frac{K}{N(z)}} \frac{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}(L-s)\right)\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}s'\right)}{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}L\right)} \\ -\frac{1}{4\pi Ki} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} dz e^{z(t-t')} \sqrt{\frac{K}{N(z)}} \frac{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}(L-s')\right)\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}s\right)}{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}}L\right)} \end{cases} \quad (225)$$

となる。上式が $s > s'$ の場合、下式が $s \leq s'$ の場合の式である。時間に関しては、 $t - t'$ の形でしか入ってこないで、

$$\mathcal{G}(s, s'; t - t') = \mathcal{G}(s, s', t, t') \quad (226)$$

と記述してもよいであろう。

一般に今の形の方程式 $\mathcal{L}h(s, t) = r(s, t)$ の解 $h(s, t)$ をグリーン関数を用いて表すと、

$$\begin{aligned} h(s, t) = & \int_0^L ds' \int_0^t dt' \mathcal{G}(s, s'; t - t') r(s', t') \\ & + K \int_0^t dt' \left\{ [h(s', t') \partial_{s'} \mathcal{G}(s, s'; t - t')]_{s'=0}^{s'=L} - [\mathcal{G}(s, s'; t - t') \partial_{s'} h(s', t')]_{s'=0}^{s'=L} \right\} \end{aligned} \quad (227)$$

となる。これは、時間に関するラプラス変換の畳み込みに注意しながら、ヘルムホルツ型方程式の解のグリーン関数の記述と同様の計算で導出できる。これは、今のようにディリクレ型境界条件かつ湧き出し項なし ($r(s, t) = 0$) の場合は、

$$\Delta F(s, t) = K \int_0^t dt' [\Delta F(s', t') \partial_{s'} \mathcal{G}(s, s' : t - t')]_{s'=0}^{s'=L} \quad (228)$$

となる。ただし、 $\mathcal{G}$ は (225) 式のように一般には逆ラプラス変換が解析的にできないので厄介である。そこで、(228) 式を時間に関してラプラス変換をした式を用いて (224) より計算した方が簡潔である。

結果として、

$$\Delta F(s, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} dz e^{zt} \left[\tilde{\Delta F}(L, z) \frac{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}} s\right)}{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}} L\right)} + \tilde{\Delta F}(0, z) \frac{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}} (L-s)\right)}{\sin\left(2\sqrt{\frac{N(z)}{K}} L\right)} \right] \quad (229)$$

が得られ、境界条件が両端で等しい値をとるとすれば、確かに再び (154) 式が導かれる。

D J'、J'' の指数の計算

J'、J'' の $\omega \rightarrow 0, +\infty$ 極限での指数の計算方法を示す。まず、 $\bar{N}(\omega\tau_N)$ の $\omega \rightarrow 0, +\infty$ での振舞いを計算し、それを用いて J'、J'' の $\omega \rightarrow 0, +\infty$ での振る舞いを調べる。ここで (152) 式より、

$$\text{Re}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) = \int_0^\infty dq \left\{ \frac{2q^6(q^2+1)}{4q^4(q^2+1)^2 + (\omega\tau_N)^2} - \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2+1} \right\} \quad (230)$$

$$\text{Im}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) = \pm \int_0^\infty dq \frac{-(\omega\tau_N)q^4}{4q^4(q^2+1)^2 + (\omega\tau_N)^2} \quad (231)$$

である。

D.1 $\omega \rightarrow +\infty$ の極限

$q \Rightarrow (\omega\tau_N)^{1/4} q$ と変換すると、

$$\text{Re}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) = (\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}} \int_0^\infty dq \left\{ \frac{2q^6(q^2 + \frac{1}{\sqrt{(\omega\tau_N)}})}{4q^4(q^2 + \frac{1}{\sqrt{(\omega\tau_N)}})^2 + 1} - \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + \frac{1}{\sqrt{(\omega\tau_N)}}} \right\} \quad (232)$$

$$\text{Im}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) = \mp (\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}} \int_0^\infty dq \frac{q^4}{4q^4(q^2 + \frac{1}{\sqrt{(\omega\tau_N)}})^2 + 1} \quad (233)$$

が得られる。 $\omega \rightarrow +\infty$ に際して、 $1/\sqrt{\omega\tau_N} \rightarrow 0$ とすると、

$$\begin{aligned} \text{Re}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) &\rightarrow (\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}} \int_0^\infty dq \left\{ \frac{2q^8}{4q^8+1} - \frac{1}{2} \right\} = -\frac{(\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}}}{2} \int_0^\infty dq \frac{1}{4q^8+1} \equiv -\frac{(\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}}}{2} A \\ \text{Im}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) &\rightarrow \mp (\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}} \int_0^\infty dq \frac{q^4}{4q^8+1} \equiv \mp (\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}} B \end{aligned} \quad (234)$$

となる。ここで、 $A \sim 0.862$ 、 $B \sim 0.178$ となる。合わせて、

$$\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) = -(\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{A}{2} + iB \right) = -A(\omega\tau_N)^{\frac{1}{4}} \left(+\frac{1}{2} \pm ir \right) \quad (235)$$

$$\sqrt{\bar{N}(\pm i\omega\tau_N)} = (\omega\tau_N)^{\frac{1}{8}} i\sqrt{A}(a \pm bi) \quad (236)$$

となる。ここで $r \equiv B/A \sim 0.206$ 、 $(a+bi)^2 = \frac{1}{2} + ir$ 。 a が正の実数になるようにとると、 $a \sim 0.721$ 、 $b \sim 0.142$ となる。これより、

$$\begin{aligned} \alpha\sqrt{\bar{N}(\pm i\omega\tau_N)} \tan \left(\alpha\sqrt{\bar{N}(\pm i\omega\tau_N)} \right) &= (\omega\tau_N)^{\frac{1}{8}} \alpha\sqrt{A}(a \pm bi) \frac{e^{\mp(2\alpha\sqrt{A}b(\omega\tau_N)^{\frac{1}{8}})i} e^{-(2\alpha\sqrt{A}a)(\omega\tau_N)^{\frac{1}{8}}} - 1}{e^{\mp(2\alpha\sqrt{A}b(\omega\tau_N)^{\frac{1}{8}})i} e^{-(2\alpha\sqrt{A}a)(\omega\tau_N)^{\frac{1}{8}}} + 1} \\ &\rightarrow -\alpha\sqrt{A}(a \pm bi)(\omega\tau_N)^{\frac{1}{8}} \end{aligned} \quad (237)$$

これを、(163) 式に用いると、 ω が極めて大きい時、

$$\begin{aligned} J'(\omega) &= \frac{2\alpha C\sqrt{A}\tau_N^{\frac{1}{8}}}{\tau} b\omega^{-\frac{7}{8}} \\ J''(\omega) &= \frac{2\alpha C\sqrt{A}\tau_N^{\frac{1}{8}}}{\tau} a\omega^{-\frac{7}{8}} \end{aligned} \quad (238)$$

が得られる。結局、 $J'(\omega)J''(\omega)$ とともに $\omega \rightarrow +\infty$ では $\omega^{-7/8}$ に比例することがわかる。また、 $J'(\omega)/J''(\omega)$ は、いかなるパラメータにも依存しない定数 $b/a \sim 0.199$ となり、 $\log_{10} J'(\omega) - \log_{10} J''(\omega) \sim -0.701 < 0$ となる。

D.2 $\omega \rightarrow 0$ の極限

$q \Rightarrow (\omega\tau_N)^{1/2}q$ と変換すると、

$$\begin{aligned} \text{Re}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) &= (\omega\tau_N)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dq \left\{ \frac{2q^6((\omega\tau_N)q^2 + 1)}{4q^4((\omega\tau_N)q^2 + 1)^2 + 1} - \frac{1}{2} \frac{q^2}{(\omega\tau_N)q^2 + 1} \right\} \\ &= -(\omega\tau_N)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dq \frac{q^2}{2q^4((\omega\tau_N)q^2 + 1)\{4((\omega\tau_N)q^2 + 1)^2 + 1\}} \end{aligned} \quad (239)$$

Im-part は q に関して変換せずに

$$\text{Im}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) = \mp(\omega\tau_N) \int_0^\infty dq \frac{1}{4(q^2 + 1)^2 + \left(\frac{\omega\tau_N}{q^2}\right)^2} \quad (240)$$

とする。 $\omega \rightarrow 0$ に際して、実数部分に関しては $(\omega\tau_N)q^2 \rightarrow 0$ 、虚数部分に関しては $(\omega\tau_N)q^{-2} \rightarrow 0$ とすると、

$$\begin{aligned} \text{Re}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) &\rightarrow (\omega\tau_N)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dq \left\{ \frac{2q^6}{4q^4 + 1} - \frac{1}{2}q^2 \right\} = -\frac{(\omega\tau_N)^{\frac{3}{2}}}{2} \int_0^\infty dq \frac{q^2}{4q^4 + 1} \equiv -\frac{(\omega\tau_N)^{\frac{3}{2}}}{2} S \\ \text{Im}\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) &\rightarrow \mp(\omega\tau_N) \int_0^\infty dq \frac{1}{4(q^2 + 1)} \equiv \mp(\omega\tau_N) T \end{aligned} \quad (241)$$

となる。ここで、留数定理より容易に計算できて、 $S = \pi/8$ 、 $T = \pi/16$ 。合わせて、

$$\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) = -\left(\frac{S}{2}(\omega\tau_N)^{\frac{3}{2}} \pm iT(\omega\tau_N)\right) \quad (242)$$

である。 $\omega \sim 0$ で $\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) \sim 0$ であることも考慮して、これより、

$$\alpha\sqrt{\bar{N}(\pm i\omega\tau_N)} \tan\left(\alpha\sqrt{\bar{N}(\pm i\omega\tau_N)}\right) \sim \alpha^2\bar{N}(\pm i\omega\tau_N) = -\left\{\frac{\alpha^2 S}{2}(\omega\tau_N)^{\frac{3}{2}} \pm i\alpha^2 T(\omega\tau_N)\right\} \quad (243)$$

これを、(163) 式に用いると、 ω が極めて小さい時は、

$$\begin{aligned} J'(\omega) &\sim \frac{2C\alpha^2 T\tau_N}{\tau} = \frac{\pi}{4K\hat{\zeta}\sqrt{f_0}} \quad : \text{定数} \\ J''(\omega) &\sim \frac{C\alpha^2 S\tau_N^{\frac{3}{2}}}{\tau}\omega^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi}{4K\hat{\zeta}f_0^{\frac{3}{2}}}\omega^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (244)$$

となることが分かる。

E 複素コンプライアンスと複素弾性率の関係

鎖の両端に加える外力として $\Delta f(t) = f_A \sin(\omega t)$ を与えると、

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R(t)}{L} &= \frac{f_A}{f_0} [J'(\omega) \sin(\omega t) - J''(\omega) \cos(\omega t)] \\ &= \frac{f_A}{f_0} \sqrt{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2} [\cos(\delta(\omega)) \sin(\omega t) - \sin(\delta(\omega)) \cos(\omega t)] \\ &= \frac{f_A}{f_0} \sqrt{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2} \sin(\omega t - \delta(\omega)) \end{aligned} \quad (245)$$

となる。ここで、 $\delta(\omega)$ は、

$$\cos(\delta(\omega)) = \frac{J'(\omega)}{\sqrt{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2}}, \quad \sin(\delta(\omega)) = \frac{J''(\omega)}{\sqrt{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2}} \quad (246)$$

を満たす位相差として定義される量である。これより $\Delta R(t)$ は $\sin$ の時間発展に従うことが分かるので、その振幅を

$$\Delta R(t) \equiv R_A(\omega) \sin(\omega t - \delta(\omega)) \quad (247)$$

と、 $R_A(\omega)$ で定義する。ここで、 f_A との間に

$$R_A(\omega) = L \frac{f_A}{f_0} \sqrt{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2} \quad (248)$$

の関係が成立している。これは、両端の外力 $\Delta f(t) = f_A \sin(\omega t)$ を与えたとして末端間距離が $\Delta R(t) = R_A(\omega) \sin(\omega t - \delta(\omega))$ と時間変化したとみているが、これを時間並進させることで、 $\Delta R(t) = R_A \sin(\omega t)$ を与えたとして、その際にかかった外力が $\Delta f(t) = f_A(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega))$ と時間変化するともみることができる。末端間距離を与えると考える際の $\Delta R(t)$ の振幅を R_A と定義

し、その時に加わる外力の振幅を $f_A(\omega)$ としている。ここで (248) 式の ω 依存性が f_A の方にあると考え直せば、(これは $\Delta R(t)$ の方が与えられているとすることに対応する。)

$$\Delta f(\omega) = f_0 \frac{R_A}{L} \frac{1}{\sqrt{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2}} \quad (249)$$

という関係式になる。これより、 $\Delta R(t) = R_A \sin(\omega t)$ を与える場合は、

$$\frac{\Delta f(t)}{f_0} = \frac{f_A(\omega)}{f_0} \sin(\omega t + \delta(\omega)) = \frac{R_A}{L} \frac{1}{\sqrt{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2}} [\cos(\delta(\omega)) \sin(\omega t) + \sin(\delta(\omega)) \cos(\omega t)] \quad (250)$$

となるので、 $\sin(\delta(\omega))$ 、 $\cos(\delta(\omega))$ の具体的な表式を代入して G' 、 G'' の定義式 (167) と比較すれば、 G' 、 G'' の表式 (168) らが得られる。

謝辞

本論文に至るにあたり、非常に多くの方々にお世話になりました。

まず、直接の指導教官であります太田隆夫教授に深く感謝致しております。あまりに未熟で物理に関しても研究の進め方に関しても何もわかっていない私に対して、研究の心構え、研究テーマから具体的な計算のアイデア、結果のまとめ方まで、研究に関するあらゆる面で丁寧にご指導いただきました。また発表準備や論文にあたって自分に甘くなってしまうがちでありました私を、何度も戒めていただきました。心より感謝の意を申し上げたいと思います。誠にありがとうございました。

同じ研究室の方々には研究生活する上での様々な面で支えていただきました。特に坂上貴洋氏、畠山多加志氏、加賀雅文氏、大熊孝広氏、玉手亮多氏、外崎陽介氏には、物理の細かい議論にまで付き合ってくださいました。皆様、大変感謝致しております。坂上貴洋氏と畠山多加志氏には、高分子の物理に関して議論、ご指導いただきました。大変お世話になりました。ありがとうございました。

ポスター発表や研究会、及び個人的な関わりにおいては、多くの方々に貴重なアドバイスをいただきました。皆様のおかげで何とか研究を進めていくことができました。感謝致しております。また、見えない部分で研究生活を支えて下さいました秘書様や事務の方々、精神的に支えて下さった友人達に感謝申し上げます。そして、両親を始めとする家族の皆様には、修士課程の2年間、さらにはそれに至る過程の長い間に渡り経済的にも精神的にも支えていただき大変お世話になっております。誠にありがとうございました。

お世話になりました皆様のうち、誰一人にでも接する機会がなかったとしたら、本論文の形にまとめることは決してありませんでした。改めてお礼申し上げます。誠にありがとうございました。

参考文献

- [1] M. D. Wang, H. Yin, R. Landick, J. Gelles and S. M. Block: BioPhys. J. **72** 1335 (1997).

- [2] B. Ladoux, J. Quivy, P. S. Doyle, G. Almouzni, and J. Viovy: *Science Prog.* **84** 267 (2001).
- [3] S. Cocco, J. F. Marko and R. Monasson: *C. R. Physique* **3** 569 (2002).
- [4] F. Ritort: *J. Phys.:Condens. Matter* **18** R531 (2006).
- [5] C. Bustamante, J. C. Macosko and G. Wuite, *Nat. Rev.* **1** 130 (2000).
- [6] T. Strick, J. Allemand, V. Croquette and D. Bensimon: *Physics Today*, 46 (2001).
- [7] Y. Sakai, T. Ikehara, T. Nishi, K. Nakajima, and M. Hara: *Appl. Phys. Lett.* **81** 724 (2002).
- [8] C. Bustamante, J. Liphardt and F. Ritort, *Physics today*, 43 (2005).
- [9] K. Sekimoto, ゆらぎのエネルギー論 (岩波書店,2004) .
- [10] A. D. L. Humphris, M. Antognozzi, T. J. McMaster, and M. J. Miles: *Langmuir* **18** 1729 (2002).
- [11] H. Janovjak, D. J. Müller, and A. D. L. Humphris: *Biophys. J.* **88** 1423 (2005).
- [12] M. Kawakami, K. Byrne, B. Khatir, T. C. B. McLeish, S. E. Radford, and D. A. Smith: *Langmuir* **20** 9299 (2004).
- [13] M. Kawakami, K. Byrne, B. Khatir, T. C. B. McLeish, S. E. Radford, and D. A. Smith: *Langmuir* **21** 4765 (2005).
- [14] M. Kawakami, K. Byrne, B. Khatir, D. J. Brockwell, S. E. Radford, and D. A. Smith: *Biophys. J.* **91** L16 (2006).
- [15] 中嶋 健, 大野 直人, 渡辺 謙治, 西 敏夫, 高分子論文集, 64, 441 (2007) .
- [16] B. S. Khatir, M. Kawakami, K. Byrne, D. A. Smith, and T. C. B. McLeish: *Biophys. J.* **92** 1825 (2007).
- [17] F. Hanke and H. J. Kreuzer: *Eur. Phys. J. E* **22** 163 (2007).
- [18] Y. Murayama, H. Wada, R. Ishida, and M. Sano: *Prog. Theor. Phys. Supp.* **165** 144 (2006).
- [19] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco Jr and C. Bustamante, *Nature*, **437**(8), 231 (2005).
- [20] C. Jarzynski, *Prog. Theor. Phys. Supp.* **165**, 1 (2006).
- [21] T. E. Fisher, A. F. Oberhauser, M. Carrion-Vazquez, P. E. Marszalek and J. M. Fernandez, *Trends Biochem. Sci.* **24**, 379 (1999).

- [22] J. F. Marko, and E. D. Siggia: *Macromolecules* **28**, 8759 (1995).
- [23] C. Bustamante, S. B. Smith, J. Liphardt and D. Smith, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **10**, 279 (2000).
- [24] B. S. Khatri, and T. C. B. McLeish: *Macromolecules* **40**, 6770 (2007).
- [25] C. Bouchiat, M. D. Wang, J.-F. Allemand, T. Strick, S. M. Block, and V. Croquette: *Biophys. J.* **76**, 409 (1999).
- [26] B. Hamprecht and H. Keinert: *Phys. Rev. E* **71**, 031803 (2005).
- [27] M. Somasi, B. Khomami, N. J. Woo, J. S. Hur and E. S. G. Shaqfeh: *J. Non-newtonian Fluid Mech.* **108**, 227 (2002).
- [28] N. Yoshinaga, K. Yoshikawa and T. Ohta: *Eur. Phys. J. E* **17**, 485 (2005).
- [29] A. K. Chattopadhyay and D. Marenduzzo: *Phys. Rev. Letters* **98**, 088101 (2007).
- [30] G. Morrison, C. Hyeon, N. M. Toan, B.-Y. Ha and D. Thirumalai: *Macromolecules* **40**, 7343 (2007).
- [31] O. Hallatschek, E. Frey, and K. Kroy: *Phys. Rev. E* **75**, 031905 (2007).
- [32] O. Hallatschek, E. Frey, and K. Kroy: *Phys. Rev. E* **75**, 031906 (2007).
- [33] B. Obermayer and O. Hallatschek: *Phys. Rev. Letters* **99**, 098302 (2007).
- [34] B. Obermayer, O. Hallatschek, E. Frey, and K. Kroy: *Eur. Phys. J. E* **23**, 375 (2007).
- [35] T. Hiraiwa and T. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn* (in press)
- [36] T. Munk, O. Hallatschek, C. H. Wiggins and E. Frey: *Phys. Rev. E* **74**, 041911 (2006).
- [37] R. G. Winkler: *Phys. Rev. Letters* **97**, 128301 (2006).
- [38] O. Kratky and G. Porod: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **68**, 1106 (1949).
- [39] M. G. Poirier and J. F. Marko: *Phys. Rev. Letters* **88**, 228103 (2002).
- [40] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**(9), 930 (1986).
- [41] F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. G ómez-Herrero and A. M. Baró, *Phys. Rev. E*, **69**, 031915 (2004).
- [42] A. Ashkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **94**, 4853 (1997).
- [43] C. Gosse and V. Croquette, *Biophys. Jour.* **82**, 3314 (2002).

- [44] B. Ladoux and P. S. Doyle, *Europhys. lett.* **52**, 511 (2000).
- [45] Y. Murayama, Y. sakamaki and M. Sano, *Phys. Rev. lett.* **90** (1), 08102 (2003).
- [46] G. E. Crooks, *Phys. Rev. E*, **60**(3), 2721 (1999).
- [47] G. E. Crooks, *Phys. Rev. E*, **61**(3), 2361 (2000).
- [48] M. Doi, and S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [49] T. Sakaue: *Phys. Rev. E* **76**, 021803 (2007).
- [50] O. Hallatschek, E. Frey, and K. Kroy: *Phys Rev. Lett.* **23**, 077804 (2005).
- [51] J. Deutsch: *Science* **240**, 922 (1988).
- [52] 岩波講座 現代物理学の基礎 第2版 5 統計物理学 (岩波書店, 2004) .
- [53] M. Doi, [物理の考え方2] 統計力学 (朝倉書店, 2006) .
- [54] Y. Bohbot-Raviv, W. Z. Zhao, M. Feingold, C. H. Wiggins, and R. Granek, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 9 (2004).
- [55] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. (Interscience, New York 1969).
- [56] P. Pincus, *Macromolecules*, **9**, 386 (1976).
- [57] P. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University, 1979).
- [58] H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harper and Row, New York, 1971).
- [59] N. Saito, K. Takahashi and Y. Yunoki, *Jour. Phys. Soc. Jap.* **22**, 1 (1967).
- [60] H. Yamakawa, *Pure and Appl. Chem.*, **46**, 131-141 (1976).
- [61] G. S. Chirikjian and Y. Wang, *Phys. Rev. E* **62**, 880 (2000).
- [62] R. G. Winkler, P. Reineker, and L. Harnau, *J. Chem. Phys.* **101**(9), 1 (1994).
- [63] T. Kawakatsu, 臨時別冊・数理科学「高分子物理の基礎-統計物理的方法を中心に」(サイエンス社, 2001) .
- [64] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, Inc, New York, 1965).
- [65] S. R. Quake, *J. Chem. Phys.* **101**(5), 4307 (1994).

- [66] R. G. Winkler, S. Keller and J. O. Rädler, Phys. Rev. Lett. **73**, 041919 (2006).
- [67] R. Granek, J. Phys. II France, **7**, 1761 (1997).
- [68] D. S. Dean and R. R. Horgen, Phys. Rev. E, **76**, 041102 (2007).
- [69] U. Seifert, W. Wintz, and P. Nelson, Phys. Rev. Lett. **77**, 5389 (1996).
- [70] R. Everaers, F. Julicher, A. Ajdari, and A. C. Maggs, Phys. Rev. Lett. **82**, 3717 (1999).
- [71] J.D.Jackson *Classical Electrodynamics* (New York, Wiley 1975).
- [72] T. Imamura, 物理とグリーン関数 (岩波書店, 1981).