

レオロジー物理学特論

畝山多加志

5 高分子の粗視化分子モデル

前節で用いたダンベルモデルは高分子のメソスケールでの運動とレオロジーを関連付けるといって有用であったが、高分子をかなり単純化してしまっているため、現実的なレオロジー挙動と比較するにはあまり有用とは言えない。そこで、より詳細に高分子を取り扱える粗視化分子モデルを導入し、どのようなダイナミクスとレオロジーを示すのかを調べる。

5.1 Rouse モデル

まずは、ダンベルモデルをもう少し詳細に考えてみる。ダンベルモデルでは高分子を 2 つの粒子で表していたが、さすがに 2 つだけでというのは記述が大まかすぎる。十分な数の粒子 (セグメント) をつないで高分子を表現すればよりよいモデルになるであろうと期待できる。そこで、 N 個の粒子をバネでつないで高分子とし、ダンベルモデルと同じく高分子が線形バネでつながった理想鎖としてモデル化できるとする。 j 個目のセグメントの位置を \mathbf{R}_j とすれば、相互作用エネルギーは

$$U(\{\mathbf{R}_j\}) = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{3k_B T}{2b^2} (\mathbf{R}_{j+1} - \mathbf{R}_j)^2 \quad (1)$$

となる。ここで、 b はセグメントサイズと呼ばれる量であり、個々のバネのおおよその大きさの指標である。また、バネ定数に相当する量は $3k_B T/b^2$ となり、温度 T に比例する。これはバネがエントロピー弾性に由来するためである¹。

続いて運動方程式を考えるが、ここではダンベルモデルと同じ慣性を無視した Langevin 方程式を仮定してやることにする²。

$$\frac{d\mathbf{R}_j(t)}{dt} = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_j} + \boldsymbol{\xi}_j(t) \quad (2)$$

ここで、 ζ はセグメントの摩擦係数、 $\boldsymbol{\xi}_j(t)$ は以下の関係を満たすような熱ノイズである。

$$\langle \boldsymbol{\xi}_j(t) \rangle = 0, \quad \langle \boldsymbol{\xi}_j(t) \boldsymbol{\xi}_k(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} \delta_{jk} \mathbf{1} \delta(t - t') \quad (3)$$

¹詳細は高分子物理の教科書等を参照せよ。理想鎖は相互作用がないモデルであり、そのため通常の意味でのエネルギーを持たない。ここで相互作用エネルギーとしているものは厳密には自由エネルギーである。この自由エネルギーはエントロピーのみで書けるのでこのような温度依存性となる。

²この仮定は全く自明ではない。着目している高分子の周囲には自分と同種の高分子があるのだから、少なくともモデル化しようとしている高分子と同程度には複雑な運動をしているはずである。単純な摩擦係数と熱ノイズでモデル化できるというのはかなり乱暴な近似である。しかし、溶融体の実験データは Rouse モデルとよく整合しており、この経験的事実をもって Rouse モデルは正当化される。

相互作用エネルギーを代入して整理してやれば

$$\frac{d\mathbf{R}_1(t)}{dt} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + \boldsymbol{\xi}_1(t) \quad (4)$$

$$\frac{d\mathbf{R}_j(t)}{dt} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2}(2\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j+1} - \mathbf{R}_{j-1}) + \boldsymbol{\xi}_j(t) \quad (j = 1, 2, \dots, N-1) \quad (5)$$

$$\frac{d\mathbf{R}_N(t)}{dt} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2}(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + \boldsymbol{\xi}_N(t) \quad (6)$$

この Langevin 方程式で記述されるモデルは Rouse モデルと呼ばれる。末端 ($j = 1, N$) ではセグメントにはバネは 1 つしか付いていないので、末端の Langevin 方程式は末端以外のものと比べて少し違う形となっているが、 j によらず \mathbf{R}_j について線形の方程式である。つまり、複雑に見えるかもしれないが Rouse モデルは解析的に解けるモデルということである。

解析的に解けると言ってもそのまま解くのは簡単ではない。そこで、近似を導入して扱いやすい形へと変形する。高分子は通常十分重合度が高く、連結されているセグメントの数 N は大きいと考えていいはずであり、 j を連続変数 s ($0 \leq s \leq N$) で置き換えるという近似が考えられる。 $\mathbf{R}_j(t)$ は j についての変化がゆるやかであれば $\mathbf{R}(s, t)$ のように s の連続関数としてしまってもよいであろう。さらにこのとき、

$$\mathbf{R}_{j+1} - 2\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j-1} \approx \frac{\partial^2 \mathbf{R}(s, t)}{\partial s^2} \quad (7)$$

と近似できる³。従って Langevin 方程式は以下のように近似できる。

$$\frac{\partial \mathbf{R}(s, t)}{\partial t} = \frac{3k_B T}{\zeta b^2} \frac{\partial^2 \mathbf{R}(s, t)}{\partial s^2} + \boldsymbol{\xi}(s, t) \quad (8)$$

ただし、 $\boldsymbol{\xi}(s, t)$ は

$$\langle \boldsymbol{\xi}(s, t) \rangle = 0, \quad \langle \boldsymbol{\xi}(s, t) \boldsymbol{\xi}(s', t') \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} \mathbf{1} \delta(s - s') \delta(t - t') \quad (9)$$

を満たすような Gaussian ノイズである。また、末端 ($s = 0, N$) ではバネが 1 つしか付いていなかったため Langevin 方程式が少し違う形となっていたが、これは境界条件

$$\left. \frac{\partial \mathbf{R}(s, t)}{\partial s} \right|_{s=0, N} = 0 \quad (10)$$

として表現できる。(もとの運動方程式において、仮想的に 0 番目と $(N+1)$ 番目のセグメントを置き、 $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_{N+1} = \mathbf{R}_N$ とすればよい。)

j を連続変数 s に置き換えたことで、Rouse モデルは常微分方程式ではなく拡散方程式と類似した形の偏微分方程式の問題になった。これは Fourier 変換を用いることで Rouse モデルを解析的に解けるようになったということである。境界条件より、 $\mathbf{R}(s, t)$ は Fourier cosine 展開を用いて表現するのが都合がよい。すなわち、展開係数 $\mathbf{X}_p(t)$ を用いて

$$\mathbf{R}(s, t) = \mathbf{X}_0 + \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{X}_p(t) \cos\left(\frac{\pi p s}{N}\right) \quad (11)$$

³数値計算で Laplacian のような 2 階微分を近似すると同様の取扱いである。 x の関数 $f(x)$ を有限の刻み幅 h で離散化して $f_j = f(jh)$ のみで表現するとすると、2 階微分は $d^2 f/dx^2|_{x=jh} \approx (f_{j+1} - 2f_j + f_{j-1})/h^2$ と近似できる。

とするのが妥当である。これは高分子の形態を $\cos(\pi ps/N)$ という s 依存性を持った正弦派型の変形の重ね合わせとして表現するという事に相当する。 $p = 0$ は高分子の重心位置を表す。 $p = 1$ のとき、変形はゆるやかで、高分子全体が重心まわりになだらかに曲がったり伸びたりするような変形を表す。 p が大きくなるとより変調の激しい変形になり、ぐちゃぐちゃと細かく曲げたり折りたたむような変形を表すようになる。このような個々の変形の形状は Rouse モードと呼ばれる。また、三角関数の直交性より、

$$\mathbf{X}_0(t) = \frac{1}{N} \int_0^N ds \mathbf{R}(s, t) \quad (12)$$

$$\mathbf{X}_p(t) = \frac{2}{N} \int_0^N ds \mathbf{R}(s, t) \cos\left(\frac{\pi ps}{N}\right) \quad (p = 1, 2, 3, \dots) \quad (13)$$

として形状を個々の Rouse モードへと分解することができる。

さて、Langevin 方程式に対して同様の変換を行えば Rouse モードに対する Langevin 方程式を得ることができる。ここで、

$$\begin{aligned} \frac{2}{N} \int_0^N ds \frac{\partial^2 \mathbf{R}(s, t)}{\partial s^2} \cos\left(\frac{\pi ps}{N}\right) &= \frac{2}{N} \int_0^N ds \mathbf{R}(s, t) \frac{\partial^2}{\partial s^2} \cos\left(\frac{\pi ps}{N}\right) \\ &= -\frac{\pi^2 p^2}{N^2} \frac{2}{N} \int_0^N ds \mathbf{R}(s, t) \cos\left(\frac{\pi ps}{N}\right) \\ &= -\frac{\pi^2 p^2}{N^2} \mathbf{X}_p(t) \end{aligned} \quad (14)$$

となることを用いれば、

$$\frac{d\mathbf{X}_0(t)}{dt} = \mathbf{\Xi}_0(t) \quad (15)$$

$$\frac{d\mathbf{X}_p(t)}{dt} = -\frac{3\pi^2 k_B T}{\zeta N^2 b^2} p^2 \mathbf{X}_p(t) + \mathbf{\Xi}_p(t) \quad (p = 1, 2, 3, \dots) \quad (16)$$

となる。ただし、

$$\mathbf{\Xi}_0(t) = \frac{1}{N} \int_0^N ds \boldsymbol{\xi}(s, t) \quad (17)$$

$$\mathbf{\Xi}_p(t) = \frac{2}{N} \int_0^N ds \boldsymbol{\xi}(s, t) \cos\left(\frac{\pi ps}{N}\right) \quad (p = 1, 2, 3, \dots) \quad (18)$$

とした。 $\mathbf{\Xi}_p$ は $\boldsymbol{\xi}(s, t)$ の線形結合であり、 $\boldsymbol{\xi}(s, t)$ と同じく Gauss 分布に従うランダムノイズとなる。また、三角関数の直交性より、 $\mathbf{\Xi}_p$ は以下の単純な関係を満たす。

$$\langle \mathbf{\Xi}_p(t) \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{\Xi}_p(t) \mathbf{\Xi}_q(t) \rangle = \begin{cases} \frac{2k_B T}{N\zeta} \mathbf{1} \delta(t-t') & (p = q = 0) \\ \frac{4k_B T}{N\zeta} \mathbf{1} \delta(t-t') & (p = q \neq 0) \\ 0 & (p \neq q) \end{cases} \quad (19)$$

$\mathbf{\Xi}_p$ の性質より、 p の異なる Rouse モードは互いに無関係であることがわかる。つまり、Rouse モデルを解くためには、個々の Rouse モードについてそれぞれ計算を行い、必要に応じて異なる Rouse モードの寄与を足し合わせればよいということになる。Rouse モードが固有関数になっているわけである⁴。

⁴連続変数で近似した Rouse モデルは $\mathbf{R}(s, t)$ について線形な微分方程式であるから、しかるべき固有関数を導入すれば個々のモードに完全に分解できるということである。もし Langevin 方程式中に非線形な結合があれば、このような単純な分解はできなくなる。

個々の Rouse モードについて解析を行う。まず、 $p = 0$ のモードは単なる Brown 運動を記述する Langevin 方程式である。従って、以前解いたように、変位の平均と分散は

$$\langle [\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0)] \rangle = 0, \quad \langle [\mathbf{X}_0(t) - \mathbf{X}_0(0)]^2 \rangle = \frac{6k_B T}{N\zeta} t \quad (20)$$

となる。これは Rouse モデルの重心が単純な Brown 運動を示すということを意味する。ただし、上式の分散の t の係数が $6k_B T/\zeta$ ではなく $6k_B T/\zeta N$ になっている点には気をつける必要がある。高分子が全体として動くのが重心運動なので、実効的な摩擦係数が個々のセグメントの摩擦係数 ζ の N 倍で $N\zeta$ となっているのである。 $p = 1, 2, 3, \dots$ のモードはダンベルモデルのボンドベクトルの従う Langevin 方程式と同じである。従って

$$\langle \mathbf{X}_p(t) \cdot \mathbf{X}_p(0) \rangle = \frac{2Nb^2}{\pi^2 p^2} e^{-p^2 t/\tau_R} \quad (21)$$

となる。ただし、

$$\tau_R \equiv \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (22)$$

とした。 τ_R は Rouse モデルの最長緩和時間 ($p = 1$ のモードの緩和時間) であり、Rouse 時間と呼ばれる。Rouse 時間の重合度依存性は $\tau_R \propto N^2$ であり、ダンベルモデルと同様である。

Rouse モデルに従う高分子 1 本の剪断応力は

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N \frac{\partial U}{\partial R_{j,x}} R_{j,y} \\ &\approx -\frac{1}{V} \int_0^N ds \frac{3k_B T}{b^2} \frac{\partial^2 R_x(s)}{\partial s^2} R_y(s) \\ &= \frac{1}{V} \frac{3\pi^2 k_B T}{2Nb^2} \sum_{p=1}^{\infty} p^2 X_{p,x} X_{p,y} \end{aligned} \quad (23)$$

となる。系全体の応力は νV 本の高分子の寄与の和ということと p の異なる Rouse モードの間に相関が無いこと、 x 方向と y 方向の運動に相関がないことに気をつけて Green-Kubo 公式を用いれば、

$$\begin{aligned} G(t) &= \nu V \times \frac{V}{k_B T} \left(\frac{1}{V} \frac{3\pi^2 k_B T}{2Nb^2} \right)^2 \left\langle \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} p^2 q^2 X_{p,x}(t) X_{p,y}(t) X_{q,x}(0) X_{q,y}(0) \right\rangle_{\text{eq}} \\ &= \nu k_B T \left(\frac{3\pi^2}{2Nb^2} \right)^2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{p^4}{9} \langle \mathbf{X}_p(t) \cdot \mathbf{X}_p(0) \rangle_{\text{eq}}^2 \\ &= \nu k_B T \sum_{p=1}^{\infty} e^{-2p^2 t/\tau_R} \end{aligned} \quad (24)$$

となる。これは Maxwell モデルを多数足し合わせた一般化 Maxwell モデルの緩和弾性率の表式と同じである。ダンベルモデルでは緩和弾性率は単一 Maxwell モデルになっていた。Rouse モデルではセグメントを N 個使って高分子を表現したため、ダンベルモデルでは取り扱えなかったような様々な緩和の効果が反映されたものと解釈できる。

高分子の密度 ν は重合度によって変化するが、セグメント密度は重合度にはあまり依存せずほとんど一定である。そこで、セグメント密度を ρ としてやれば $\nu = \rho/N$ とできる。

長時間領域 ($t \gg \tau_R$) では、緩和時間の最も長い $p = 1$ のモード以外の寄与はほぼ無視できるはずであるから、

$$G(t) = \frac{\rho k_B T}{N} \sum_{p=1}^{\infty} e^{-2p^2 t / \tau_R} \approx \frac{\rho k_B T}{N} e^{-2t / \tau_R} \quad (25)$$

とできるはずである。つまり、長時間領域では Maxwell モデルと同様に緩和時間 $\tau_R/2$ の指数関数型の緩和を示す。ゼロ剪断粘度を Maxwell モデルのものを使って見積もると

$$\eta_0 \approx \frac{\rho k_B T}{N} \frac{\tau_R}{2} = \frac{\rho \zeta N b^2}{6\pi^2} \propto N \quad (26)$$

となり、ダンベルモデルと同じく N に比例する。なお、正確にはゼロ剪断粘度は

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} dt G(t) = \frac{\rho k_B T}{N} \frac{\tau_R}{2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} = \frac{\rho N \zeta b^2}{36} \quad (27)$$

なのだが、上記の大雑把な見積りでも N 依存性は変わらない。

一方、短時間領域 $t \ll \tau_R$ では $p = 2, 3, 4, \dots$ のモードを無視することはできない。そこで、十分多数のモードが寄与すると考え、 p についての和を積分で近似してやる⁵。

$$G(t) \approx \frac{\rho k_B T}{N} \int_0^{\infty} dp e^{-2p^2 t / \tau_R} = \frac{\rho k_B T}{2N} \sqrt{\frac{\pi \tau_R}{2t}} = \frac{\rho k_B T}{2} \sqrt{\frac{\zeta b^2}{6\pi k_B T}} t^{-1/2} \quad (28)$$

短時間領域においては $G(t)$ は重合度によらず一定であり、しかも時間 t に対して $G(t) \propto t^{-1/2}$ という冪的な依存性を示す。これはダンベルモデルでは見られなかった性質であり、多数のセグメントを用いて高分子の形態を扱って初めて得られた結果であると言える。 $G(t) \propto t^{-1/2}$ という時間依存性は重合度の低い高分子の溶融体で実際に観測されている。

また、貯蔵・損失弾性率は緩和弾性率を用いて

$$G'(\omega) + iG''(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} dt G(t) e^{-i\omega t} \quad (29)$$

として計算できる。従って

$$G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{\rho k_B T}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(\tau_R \omega / 2p^2)^2 + i\tau_R \omega / 2p^2}{1 + (\tau_R \omega / 2p^2)^2} \quad (30)$$

となり、低周波数領域 ($\omega \ll 1/\tau_R$) においては

$$G'(\omega) + iG''(\omega) \approx \frac{\rho k_B T}{N} \frac{(\tau_R \omega / 2)^2 + i\tau_R \omega / 2}{1 + (\tau_R \omega / 2)^2} \quad (31)$$

高周波数領域 ($\omega \gg 1/\tau_R$) においては

$$\begin{aligned} G'(\omega) + iG''(\omega) &\approx \frac{\rho k_B T}{N} \int_0^{\infty} dp \frac{(\tau_R \omega / 2p^2)^2 + i\tau_R \omega / 2p^2}{1 + (\tau_R \omega / 2p^2)^2} \\ &= \frac{\rho k_B T}{N} \sqrt{\frac{\tau_R \omega}{2}} \int_0^{\infty} d\tilde{p} \frac{\tilde{p}^{-4} + i\tilde{p}^{-2}}{1 + \tilde{p}^{-4}} \\ &= \frac{\pi \rho k_B T}{4N} \sqrt{\tau_R \omega} (1 + i) \end{aligned} \quad (32)$$

となる。ただし、 $\tilde{p} = \sqrt{\tau_R \omega / 2} p$ とした。高周波数領域では $G'(\omega) \approx G''(\omega) \propto \omega^{1/2}$ となり、 $G(t) \propto t^{-1/2}$ という冪的挙動に対応する振る舞いが見られる。

⁵ $p = 1, 2, 3, \dots$ に対する和を近似した積分であるから、本来は積分区間は 1 から ∞ とするほうが自然だが、0 から 1 の区間の寄与は全体で見るとごくわずかであるので、ここでは 0 から ∞ の積分で近似する。

5.2 レプテーションモデル

Rouse モデルの緩和弾性率は重合度の比較的低いときにはよく実験結果と整合しているが、重合度がある程度以上高くなると実験的に得られる緩和弾性率は Rouse モデルから大幅にずれることがわかっている。これは溶融体中にある長い高分子は周囲の高分子によって運動に強い拘束がかかっているためであり、この動的な拘束は「からみあい」と呼ばれる。Rouse モデルでは連結されたセグメントは単純な Langevin 方程式に従うものと仮定していたが、この仮定はからみあいの効果が顕在化する場合にはもはや妥当ではない。Rouse モデルではなく、何か別の運動モデルを考えねばからみあいを取り扱うことはできない。しかし、からみあいは極めて複雑かつ強い多体相関であり、からみあいがどのように発現しているのか、からみあいとはミクロスケールでは何に対応するのか、等は未だ未解決である。それらに対して真面目に理論を考えるのではなく、ここではからみあいを現象論的に取り扱うメソスケールモデルを考える。

Rouse モデルと同じく、対象を高分子 1 本に限定することにする。からみあいは動的な効果であり、からみあいが効いていても高分子 1 本の形態は理想鎖でよく表現できることがわかっているので、Rouse モデルと同じくセグメントをバネでつないで高分子を表現する。からみあった高分子がどのように運動するかについて考えてみる。まず、ごく短時間・短距離では、周囲の高分子はさほど障害としては働かないであろう。(そうでなければ、重合度が低い場合ですら Rouse モデルから大きくずれるはずである。) 従って周囲の高分子による拘束はある程度の時間・大きさになって初めて見えてくるはずである。からみあいによる拘束が効いているような時間領域では、高分子は拘束のせいほとんど動けないであろう。ただし、全く動けないのではいつまで経っても緩和が進まないの、何らかの形で動くことはできるはずである。いくつか可能な運動が考えられるが、主要な運動様式は高分子が形態をほとんど変えずに自分自身にそって動くような運動である。ちょうど、高分子が管状の拘束に押し込められていて、その中を動いているようなものである。これならば末端部分が周囲を少し押しのけられれば何とか動けるはずである。このような運動は爬虫類(蛇)の動きに例えてレプテーション運動と呼ばれる⁶。

最も単純なからみあい高分子のメソスケールモデルとして、レプテーション運動のみで動くというモデルを考える。レプテーション運動だけをうまく記述するために、管の太さとちょうど同じくらいのセグメントを考えると都合がよい。これならば高分子は管の中心軸に沿って 1 次元的に詰まったような状態とみなせる。このような大きさのセグメントはからみあいセグメントと呼ばれる。Rouse モデルのセグメント N_e 個をまとめたものをからみあいセグメントとすると、高分子は $Z = N/N_e$ 個のからみあいセグメントをバネでつないだものとして表現できる。 N_e はからみあい点間セグメント数と呼ばれる。 k 番目からみあいセグメントの位置を \bar{R}_k とすれば、相互作用エネルギーは

$$U(\{\bar{R}_k\}) = \frac{3k_B T}{2a^2} \sum_{k=1}^{Z-1} (\bar{R}_{k+1} - \bar{R}_k)^2 \quad (33)$$

となる。ただし、 $a = \sqrt{N_e} b$ はからみあいセグメントの大きさに相当するパラメータである。レプテーション運動はセグメントが隣のセグメントの位置へ動くような運動としてモデル化できる。

あとはからみあいセグメントの運動方程式を立てればダイナミクスや緩和弾性率を求められるはずである。レプテーション運動によるからみあいセグメント位置の時間発展はモデルに忠実に考えれば

$$\bar{R}_k(t + \Delta t) = \bar{R}_{k \pm 1}(t) \quad (34)$$

⁶英語では“reptation”(爬虫類は reptile)。よく間違えられるが“reputation”(評判、世評くらいの意味)ではない。

のように表現できる。ここで、 Δt はレプテーション運動によってセグメントが動くまでに必要な待ち時間、 \pm は $+$ か $-$ どちらかがランダムに確率的に選ばれるものとする。 $+$ に動いた場合には $k = Z$ の末端が、 $-$ に動いた場合には $k = 1$ の末端が管状の拘束からはみ出すことになる。はみ出した部分については新しく拘束が作られるとする。逆に、 $+$ に動いた場合の $k = 1$ 、 $-$ に動いた場合の $k = Z$ にあった拘束は末端が抜け出すために拘束が消える。このようにして、拘束の生成と消滅が絶えず起こるような運動となる。

運動を記述するルールとしては上記で問題はないのだが、解析的にはどうにも取扱いづらい。そこで、Rouse モデルの場合と同様に k を連続変数 s ($0 \leq s \leq Z$) で置き換えるという近似を用いることにする。からみあいセグメント位置は $\bar{R}(s, t)$ のように s, t の関数になる。応力は

$$\hat{\sigma}(\{\bar{R}_k\}) = \frac{3k_B T}{V a^2} \sum_{k=1}^{Z-1} (\bar{R}_{k+1,x} - \bar{R}_{k,x})(\bar{R}_{k+1,y} - \bar{R}_{k,y}) \approx \frac{3k_B T}{V a^2} \int ds \bar{u}_x(s) \bar{u}_y(s) \quad (35)$$

と表現できる。ただし、 $\bar{u}(s) = \partial \bar{R}(s) / \partial s$ として隣接からみあいセグメントをつなぐボンドベクトルを定義した。緩和弾性率は

$$G(t) = \nu k_B T \left(\frac{3}{a^2} \right)^2 \int_0^Z ds \int_0^Z ds' \langle \bar{u}_x(s, t) \bar{u}_y(s, t) \bar{u}_x(s', 0) \bar{u}_y(s', 0) \rangle \quad (36)$$

とできる。レプテーション運動ではからみあいセグメントはとなりのからみあいセグメントの位置へと動く。末端が抜けない限り、あるからみあいセグメントの位置はどこか別のセグメント位置に移動するだけであると言える。逆に言えば、末端が抜けてしまえばセグメント位置の情報は消えてしまう。このことに基づいてボンドベクトルについて考える。末端が抜けていなければ、セグメント位置は s' から s へと移動しただけなので、ボンドベクトルに対して $\bar{u}(s', 0) = \bar{u}(s, t)$ なる s が存在してボンドベクトル自体は残っていると解釈できる。末端が抜けていれば古いボンドベクトルと新しいボンドベクトルの間には特に相関は残っていないはずである。従って、時刻 0 における場所 s のボンドベクトルが時刻 t において残っている確率を $\Phi(s, t)$ とすれば、

$$\begin{aligned} G(t) &= \nu k_B T \left(\frac{3}{a^2} \right)^2 \int_0^Z ds \langle \bar{u}_x^2(s, 0) \bar{u}_y^2(s, 0) \rangle \Phi(s, t) \\ &= \nu k_B T \int_0^Z ds \Phi(s, t) \end{aligned} \quad (37)$$

とできる。 $\Phi(s, t)$ は生存関数と呼ばれる。 $\Phi(s, t)$ の形がわかれば緩和弾性率は計算できるということになる。

生存関数を求める問題は、確率解析において第一通過時間問題と呼ばれる問題に帰着する。初期状態 $t = 0$ においてはすべてのボンドベクトルが残っているので

$$\Phi(s, 0) = 1 \quad (38)$$

である。末端が抜けるとボンドベクトルの相関は無くなるのだから、末端においては常に $\Phi(s, t)$ はゼロとしてよい。つまり

$$\Phi(0, t) = \Phi(Z, t) = 0 \quad (39)$$

である。これらが $\Phi(s, t)$ に対する初期条件と境界条件に相当する。また、レプテーション運動では高分子は $+$ か $-$ の方向にランダムで動くのであったから、その運動は本質的に 1

次元ランダムウォークと同様である。1次元ランダムウォークは拡散的に振る舞うので、生存関数についても拡散的なダイナミクスに従うと考えてよい。

$$\frac{\partial \Phi(s, t)}{\partial t} = D_l \frac{\partial \Phi(s, t)}{\partial s^2} \quad (40)$$

拡散定数に相当する定数 D_l は時間の逆数の次元を持つ量であり、以下のようにして見積もられる。からみあいセグメント 1 個が管状の拘束に沿って動くときのからみあいセグメントサイズ 1 個分の距離 a 移動するのにかかる拡散時間が単純な Brown 運動のものと同じだとすると $\tau_l = \bar{\zeta} a^2 / k_B T$ と見積もれる。ただしここで、 $\bar{\zeta} = N_e \zeta$ はからみあいセグメントの摩擦係数である。Rouse モデルと同様に Z 個のからみあいセグメントがまとめて動くため、摩擦係数は Z 倍され、拡散時間は $1/Z$ になる。以上から、定数は $D_l = 1/\tau_l Z$ と見積もられる。結局

$$\frac{\partial \Phi(s, t)}{\partial t} = \frac{k_B T}{Z \bar{\zeta} a^2} \frac{\partial \Phi(s, t)}{\partial s^2} \quad (41)$$

という形の拡散方程式を考えれば良いことになる。

拡散方程式を境界条件のもとで解くには固有関数展開を使うと都合がよい。(これは Rouse モデルの場合も同様であった。) また、対称性より $\Phi(s, t) = \Phi(Z - s, t)$ となるから、一部の固有モードはゼロとなる。Fourier sine 展開を用いれば

$$\Phi(s, t) = \sum_{p:\text{odd}} Y_p(t) \sin \frac{p\pi s}{Z} \quad (42)$$

となる。ただし、 p についての和は奇数の自然数のみに対して取るものとする ($p = 1, 3, 5, \dots$)。 p が偶数のモードは上述の対称性から消えるはずなので、奇数のモードのみを考えればよいためである。 $Y_p(t)$ の従う方程式は

$$\frac{dY_p(t)}{dt} = -\frac{p^2 \pi^2 k_B T}{\bar{\zeta} Z^3 a^2} Y_p(t) \quad (43)$$

であり、初期値は

$$Y_p(0) = \frac{2}{Z} \int_0^Z \sin \frac{p\pi s}{Z} = \frac{4}{p\pi} \quad (44)$$

であるから、

$$Y_p(t) = \frac{4}{p\pi} e^{-p^2 t / \tau_{\text{rep}}} \quad (45)$$

となる。ただし、

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{\bar{\zeta} Z^3 a^2}{\pi^2 k_B T} = \frac{\zeta N^3 b^2}{\pi^2 N_e k_B T} \quad (46)$$

とした。 τ_{rep} はレプテーションモデルの最長緩和時間であり、レプテーション時間と呼ばれる。 $\tau_{\text{rep}} \propto Z^3 \propto N^3$ であるから、からみあいによる拘束があると緩和時間は Rouse モデルよりも強い重合度依存性を示すということがわかる。生存関数の形は最終的には

$$\Phi(s, t) = \frac{4}{\pi} \sum_{p:\text{odd}} \frac{1}{p} e^{-p^2 t / \tau_{\text{rep}}} \sin \frac{p\pi s}{Z} \quad (47)$$

となる。

緩和弾性率は

$$\begin{aligned}
 G(t) &= \nu k_B T \frac{4}{\pi} \sum_{p:\text{odd}} \frac{1}{p} \int_0^Z ds e^{-p^2 t / \tau_{\text{rep}}} \sin \frac{p\pi s}{Z} \\
 &= \nu k_B T \frac{8Z}{\pi^2} \sum_{p:\text{odd}} \frac{1}{p^2} e^{-p^2 t / \tau_{\text{rep}}}
 \end{aligned} \tag{48}$$

と表現できる。Rouse モデルと同じく一般化 Maxwell モデルの形になってはいるが、 p が奇数のモードしか寄与しないうえに p が大きくなると $1/p^2$ の因子のために強度がどんどん弱くなっていく。このような挙動の違いは、からみあいの効果で緩和の様式が大きく変化しているためであると解釈できる。長時間領域 ($t \gg \tau_{\text{rep}}$) においては $p = 1$ のモードのみが主要な寄与となるため、

$$G(t) \approx \frac{8\rho k_B T}{\pi^2 N_e} e^{-t/\tau_{\text{rep}}} \tag{49}$$

のように近似できる。ただし、 $\nu = \rho/N = \rho/N_e Z$ を用いた。一方、短時間領域 ($t \ll \tau_{\text{rep}}$) では $p = 1, 3, 5, \dots$ の全てのモードが寄与すると考えられる。さらに、 $e^{-p^2 t / \tau_{\text{rep}}} \approx 1$ とし

$$G(t) \approx \frac{\rho k_B T}{N_e} \frac{8}{\pi^2} \sum_{p:\text{odd}} \frac{1}{p^2} = \frac{\rho k_B T}{N_e} \tag{50}$$

のように近似できる。もう少し詳細な緩和弾性率の解析から、比較的広い時間領域で $G(t)$ が $G(0)$ とほとんど同じ値を保ちつづけることがわかっており、 $t \lesssim \tau_{\text{rep}}$ では $G(t)$ がほぼ一定で、 $t \gtrsim \tau_{\text{rep}}$ では指数型で緩和する、ということになる。しかも、 $\tau_{\text{rep}} \propto N^3$ であるから、重合度が大きいときには $G(t)$ は非常に広い時間領域にわたってほぼ一定となる。この挙動はからみあった高分子がからみあいのせいでほぼ動けず、過渡的にあたかも固定されているかのように振る舞っているために生じると解釈できる。あるいは、からみあった高分子は過渡的にはゴムのような架橋した高分子のような弾性体であるとみなしてもよい。古典的なゴム弾性の理論によれば、架橋した高分子の剪断弾性率 (時間に依存せず一定) は架橋点間の重合度を N_c とすれば

$$G_0 = \frac{\rho k_B T}{N_c} \tag{51}$$

となる。これは先ほど求めた短時間領域の緩和弾性率の N_e が N_c に変わっているだけの式である。従って、 N_e はからみあいのある種の架橋のようなものとみなしたときの架橋点間の重合度に対応する量とみなせる。

また、ゼロ剪断粘度はレプテーション時間と短時間領域の弾性率から $\eta_0 \approx \rho k_B T \tau_{\text{rep}} / N_e \propto N^3$ という重合度依存性を持つと見積もれる。緩和時間と同じく、Rouse モデルよりも強い重合度依存性を示す。より正確には

$$\eta_0 = \int_0^\infty dt G(t) = \frac{8\rho k_B T \tau_{\text{rep}}}{\pi^2 N_e} \sum_{p:\text{odd}} \frac{1}{p^4} = \frac{\pi^2 \rho k_B T \tau_{\text{rep}}}{12 N_e} \tag{52}$$

であるが、重合度依存性は大雑把な見積りと同じである。貯蔵・損失弾性率に変換してやれば

$$G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{\rho k_B T}{N_e} \frac{8}{\pi^2} \sum_{p:\text{odd}} \frac{1}{p^2} \frac{(\tau_{\text{rep}} \omega / p^2)^2 + i\tau_{\text{rep}} \omega / p^2}{1 + (\tau_{\text{rep}} \omega / p^2)^2} \tag{53}$$

であるから、低周波数領域 ($\omega \ll 1/\tau_{\text{rep}}$) では

$$G'(\omega) + iG''(\omega) \approx \frac{8\rho k_B T}{\pi^2 N_e} \frac{(\tau_{\text{rep}} \omega)^2 + i\tau_{\text{rep}} \omega}{1 + (\tau_{\text{rep}} \omega)^2} \tag{54}$$

となり、高周波数領域 ($\omega \ll 1/\tau_{\text{rep}}$) では

$$G'(\omega) \approx \frac{\rho k_B T}{N_e} \frac{8}{\pi^2} \sum_{p:\text{odd}} \frac{1}{p^2} = \frac{\rho k_B T}{N_e} \quad (55)$$

$$G''(\omega) \approx \frac{\rho k_B T}{N_e} \frac{8}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{dp}{2} \frac{\tau_{\text{rep}} \omega / p^4}{1 + (\tau_{\text{rep}} \omega)^2 / p^4} = \frac{4\rho k_B T}{\pi N_e \sqrt{2\tau_{\text{rep}}}} \omega^{-1/2} \quad (56)$$

となる。 $G'(\omega)$ は Maxwell モデルとよく似た挙動を示すが、 $G''(\omega)$ は高周波数領域では $G''(\omega) \propto \omega^{-1/2}$ となり Maxwell モデルとは異なる周波数依存性を示す。

これらの挙動はからみあいによって粘弾性挙動が大きく変わるという実験事実と整合している。ただし、実際には実験データはレプテーションモデルの予測とは完全には一致せず、最長緩和時間とゼロ剪断粘度は $\tau_d \propto N^{3.4}$, $\eta_0 \propto N^{3.4}$ のようなより強い分子量依存性を示す。また、高周波数領域の $G''(\omega)$ は $G''(\omega) \propto \omega^{-1/4}$ という少し弱い周波数依存性を示す。このような違いはあるものの、レプテーションモデルは動的な拘束であるからみあいの効果をうまく表現しているモデルであり、レプテーション運動はからみあった高分子の基本的な運動様式である。レプテーション運動以外の緩和機構を追加した改良版モデルでは実験データと半定量的に一致する粘弾性挙動を再現することができるが知られている。

なお、レプテーションモデルでの高分子の重心運動は生存関数等を用いないで求めることが可能である。レプテーション運動で高分子が + か - かに動く際、重心は片方の末端セグメントの寄与が消えてもう片方の末端セグメントの寄与が増えるという変化をする。時刻 t での重心を $\bar{R}_{\text{cm}}(t)$ とすると、待ち時間 Δt 後にレプテーション運動が生じたとして

$$\bar{R}_{\text{cm}}(t + \Delta t) = \bar{R}_{\text{cm}}(t) + \begin{cases} [\mathbf{R}_Z(t + \Delta t) - \mathbf{R}_1(t)]/Z & (+) \\ [\mathbf{R}_1(t + \Delta t) - \mathbf{R}_Z(t)]/Z & (-) \end{cases} \quad (57)$$

のようになる。ただし、 $\mathbf{R}_Z(t + \Delta t)$, $\mathbf{R}_1(t + \Delta t)$ はレプテーション運動で管状の拘束からはみ出した側セグメント位置である。高分子が十分長ければ、この新しいセグメント位置はほとんど $\mathbf{R}_Z(t)$, $\mathbf{R}_1(t)$ と同じとみなせる。従って、

$$\bar{R}_{\text{cm}}(t + \Delta t) = \bar{R}_{\text{cm}}(t) \pm \frac{1}{Z} [\mathbf{R}_Z(t) - \mathbf{R}_1(t)] \quad (58)$$

となる。

上述の運動をさらに、連続時間に対する微分方程式の形で近似してやる。 $\bar{\xi}(t)$ を 1 次元的热ノイズとして、

$$\frac{\partial \bar{R}_{\text{cm}}(t)}{\partial t} = \frac{1}{Z} [\mathbf{R}_Z(t) - \mathbf{R}_1(t)] \bar{\xi}(t) \quad (59)$$

とすればよからう。ここで、熱ノイズは

$$\langle \bar{\xi}(t) \rangle = 0, \quad \langle \bar{\xi}(t) \bar{\xi}(t') \rangle = 2D_l \delta(t - t') \quad (60)$$

を満たす。 $D_l = k_B T / Z \bar{\zeta} a^2$ は生存関数の時間発展方程式に表れた拡散定数に相当する量である。これを解くと重心の変位の平均は

$$\langle [\bar{R}_{\text{cm}}(t) - \bar{R}_{\text{cm}}(0)] \rangle = 0 \quad (61)$$

となり、分散は

$$\langle [\bar{R}_{\text{cm}}(t) - \bar{R}_{\text{cm}}(0)]^2 \rangle = \frac{2D_l}{Z^2} \langle [\mathbf{R}_Z(t) - \mathbf{R}_1(t)]^2 \rangle t = \frac{2k_B T}{Z^2 \bar{\zeta}} t \quad (62)$$

となる。従ってレプテーションモデルでも Rouse モデルと同様に単純な Brown 運動を示す。ただし、拡散係数は $Z^{-2} \propto N^{-2}$ に比例する。Rouse モデルでは拡散係数は N^{-1} に比例していたから、レプテーションモデルでの重心拡散は Rouse モデルよりもさらに強く N に依存し、遅くなっていると解釈できる。これもやはりからみあいの効果である。(実験的には拡散係数の N 依存性はもう少し強く、 $N^{-2.4}$ 程度であることがわかっている。)