

講義ノート

弾む液体^{*)}

東京都立大・理 土 井 正 男

§1 Introduction

おもちゃに「スライム」とか「ニーヴァ」と言ったような一見固体のように見えるが、実は液体の性質を示すおもしろいものがある。これらは弾性的性質とともに粘性的性質をそなえている。これらのおもちゃの正体は高分子が複雑にからみ合った液体なのである。これらの高分子液体の特徴は、

- (1) 高い粘性を持つ
- (2) 弾性を持つ
- (3) 非線形性を持つ

とあげることが出来る。特に(1)と(2)を合わせて粘弾性を持つと言うことがある。

連続体力学での運動方程式は、 ρ を密度、 $\vec{g}$ を体積力、 $\vec{v}$ を速度場、 $\vec{\sigma}$ を応力テンソルとすると、非圧縮的であるとき

$$\rho \frac{Dv_\alpha}{Dt} = \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} + \rho g_\alpha \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 \quad (2)$$

と書ける。(double suffix はEinsteinの規約に従うものとする)

Newton流体では

$$\sigma_{\alpha\beta} = \eta \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} \right) + p \delta_{\alpha\beta} \quad (3)$$

であることより粘性率 η を測定出来る。 p は圧力である。ここで velocity gradient tensor $\kappa_{\alpha\beta}$

DOI, Masao

*) これは、昭和58年6月30日から7月2日にかけて土井先生が京都大学理学部物理学第一教室でなされた大学院特別講義の講義ノートをまとめたものです。(宮下哲がまとめ、土井先生に目を通していただきました。)

記録：京大・理 宮下 哲

土 井 正 男

$$\kappa_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}$$

を導入すると、(3)は

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = \eta (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) + p\delta_{\alpha\beta}$$

と書ける。特に shear flow ($v_x = \kappa y$, $v_y = v_z = 0$) では、ずり応力 σ_{xy} とずり速度 κ は比例する。しかしこれが高分子系となると様子は違ってくる。定常的な shear flow における κ と σ_{xy} の関係は、もはや比例ではなくなる。また、

$$\eta(\kappa) \equiv \frac{\sigma_{xy}}{\kappa}$$

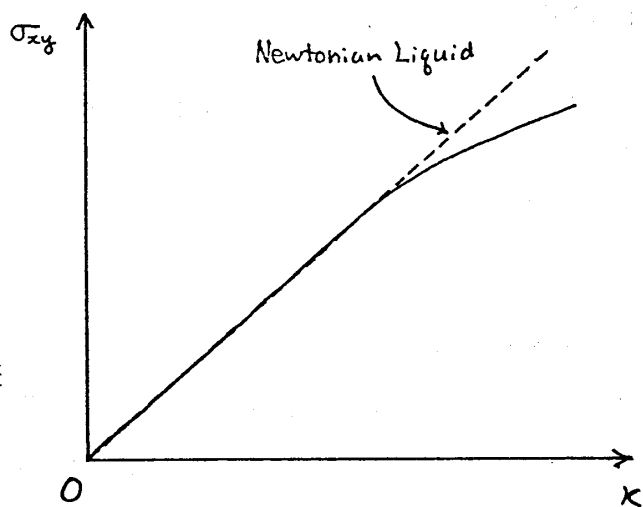
と定義して $\ln \kappa - \ln \eta$ の関係を見ると、 $\ln \kappa$ が $\ln \kappa_c$ 以上では $\ln \eta$ は一定ではなくなる。これらを見ると明らかに非線形性が見られる。一般にこれらの系の応力 $\sigma_{\alpha\beta}$ は、

$$\sigma_{\alpha\beta} = \mathcal{F}[\kappa(t'); t' < t]$$

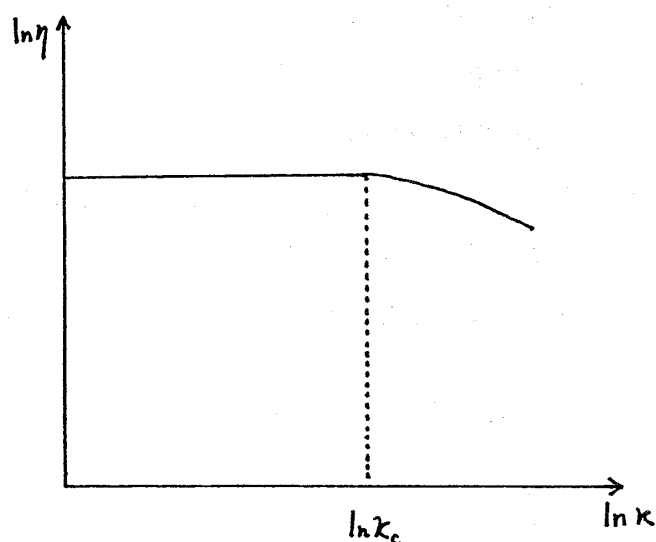
という $\kappa(t)$ についての functional で書ける。これを構成方程式 (constitutive equation) と言う。構成方程式はこれ以上の事は明らか

にはしていない。ただここで言えているのは、ある点のずり応力はその点が過去に感じた変形にのみ依存する (局所性の仮定) という事である。これは高分子の大きさが巨視的な長さに比べて小さいという事から来る経験則である。特に構成方程式に重ね合わせの原理が適用出来るとき (つまり線型の場合), $\sigma_{\alpha\beta}$ は線型応答理論で扱える。もし $\sigma_{\alpha\beta}(t)$ がわかれば ①より運動の記述は完全になる。

このように物体の変形と流動を取り扱う学問をレオロジー (Rheology) と言う。この学問は、連続体力学と物性論の境界領域に位置する。物性論としてのレオロジーは非線形の力学的性質を扱う学問と言える。高分子系は非線形性が顕著でかつ現象が多様であるために特に良く研究されてきた。この他にもコロイド、粉体、土砂等興味深い研究対象は多い。粉体の研究は絶対零度の古典粒子系を扱う事である。そういう系の研究は、大げさに言えば新しい統計力学を必



Polymer 系に steady flow を与えたときの $\kappa - \sigma$ の関係



要とする。

レオロジーについての良い入門書は次のものがある。

- 中川鶴太郎：流れる固体（岩波科学の本）
- 岡小天 編著；レオロジー入門（工業調査会）

この講義では、高分子系のレオロジーを物性論の立場から解説する。

§2 ブラウン運動

2-1 Langevin 方程式

最初にブラウン運動の復習をしておく。流体中に浮んだ球形粒子の一次元の運動を考える。粒子の質量を m とすると運動方程式は、

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{friction}}$$

ここで F_{friction} は Stokes の法則より、 η を粘性係数、 a を球の半径とすると、

$$F_{\text{friction}} = -6\pi\eta a v \equiv -\zeta v$$

これに、 $t \uparrow \infty$ で v が Boltzmann 分布に従うという要請より driving force として random force $f(t)$ をつけ加えると、

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + f(t) \quad (1)$$

という Langevin 方程式が得られる。

random force $f(t)$ には次の条件を課す。

- (i) $\langle f(t) \rangle = 0$ ($\langle * \rangle$ は後に出て来る確率分布関数で定義される平均)
- (ii) $\langle f(t) f(t') \rangle = A \delta(t - t')$ (A は定数)

(ii) は粒子の運動を特徴づける時間 τ よりも $f(t)$ の相関時間が大変短いことから来ている。

(1) を解くと、

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t')} f(t')$$

$$\begin{aligned} \langle v(t) v(0) \rangle &= \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t_1-t_2)} \langle f(t_1) f(t_2) \rangle \\ &= \frac{A}{m^2} \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-\frac{\zeta}{m}(t-2t_2)} = \frac{A}{2m\zeta} e^{-\frac{\zeta}{m}t} \end{aligned}$$

土 井 正 男

$t = 0$ として

$$\langle v^2 \rangle = \frac{A}{2m\zeta}$$

一方、統計力学の要請より

$$\langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (2)$$

であるから

$$\therefore A = 2\zeta k_B T$$

考えている粒子が大きければ、それは粒子のまわりのたくさんの分子と相互作用をしており、 $f(t)$ はそれから受けるランダムな力の和である。各々の分子から受ける力は統計的に独立とみなせるから、 $f(t)$ は Gauss 分布をしていると仮定して良いだろう。即ち、

$$(iii) P[f(t)] \propto e^{-\frac{1}{4\zeta k_B T} \int \{f(t)\}^2 dt}$$

ここで $P[f(t)]$ は $f(t)$ である確率を示す。

さて、 $x(t)$ を粒子の座標とすると、

$$x(t) - x(0) = \int_0^t v(t_1) dt_1$$

これより、

$$\begin{aligned} \langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1) v(t_2) \rangle \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{\zeta}{m} |t_1 - t_2|} \\ &= \frac{2k_B T}{\zeta} \{t - \tau_v (1 - e^{-t/\tau_v})\} \end{aligned}$$

ここで、

$$\tau_v \equiv \frac{m}{\zeta}$$

であり、これは速度の相関がなくなる時間の目安である。これを高分子について評価してみると、 $a \sim 100 \text{ \AA}$ 、 $\tau_v \sim 10^{-10} \text{ sec}$ となる。高分子の場合、我々が問題にしている時間は 10^{-6} sec より長い時間であり、このような time scale では $t \gg \tau_v$ とみなせるから、

$$\langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} t$$

一方、粒子の自己拡散定数を D とすると、

$$\langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle = 2Dt$$

と書ける。これと上の式を比較して

$$D = \frac{k_B T}{\zeta}$$

を得る。これを Einstein の関係式と言う。

以上をまとめると、random な力を受ける Brown 粒子の運動は、

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\zeta \frac{dx}{dt} + f(t) - \frac{\partial U(x)}{\partial x}$$

$U(x)$ は Potential energy。第一項と第二項の比をとると、高分子の系では、

$$\frac{m \frac{d^2 x}{dt^2}}{\zeta \frac{dx}{dt}} \sim \frac{\tau_v}{\tau} \ll 1 \quad (\tau \text{ は注目している System の特徴的な時間})$$

で、左辺を無視出来る。よって高分子系の Langevin 方程式は、

$$\zeta \frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} + f(t)$$

と表わせる。

2-2 Smoluchowski 方程式

$\psi(x, t)$ を粒子が時刻 t で場所 x に見つかる確率分布関数とし、これが従う方程式を求めることを考える。このような方程式は Langevin 方程式から導くことも出来るが、ここでは発見的な方法で求めてみよう。 $\psi(x, t)$ は濃度に比例すると考えられるので以後濃度 $c(x, t)$ で考える。Brown 運動によって粒子が拡散していく様子は、Fick の法則として知られる現象論の式で記述される。これによると、粒子の流速密度 $j(x, t)$ は濃度勾配 $\partial c / \partial x$ に比例する。

即ち、

$$j(x, t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad D: \text{拡散係数}$$

これと連続方程式より

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

と拡散方程式が得られる。この解は、 $t \uparrow \infty$ で

$$c(x, \infty) = \text{const.}$$

土 井 正 男

となる。Fickの法則は外場ポテンシャル $U(x)$ がある場合には正しくない。なぜならば、Boltzmannの原理によれば、平衡状態での濃度勾配は、

$$c(x, \infty) \propto e^{-U(x)/k_B T}$$

で与えられなくてはならないからである。 $U(x)$ がある場合Fickの法則はどのようなになるだろうか？

熱力学によれば、平衡状態で一定になるべき量は濃度ではなく、Chemical Potential $\mu(x)$ である。相互作用の無視出来る粒子系については $\mu(x)$ は $c(x)$ と次の関係にある。

$$\mu(x, t) = + k_B T \ln c(x, t) + U(x) + (\text{terms which are independent of } x)$$

そこでFickの法則を拡張して、 $j(x, t)$ は $\mu(x, t)$ の勾配に比例すると考えよう。即ち、

$$j(x, t) = -A \frac{\partial \mu(x, t)}{\partial x}$$

比例定数 A を決めるため $U(x) = 0$ のとき（外力の働かない場合）を考える。このとき、

$$j(x, t) = -A \frac{k_B T}{c(x, t)} \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}$$

これとFickの式と比較して

$$\therefore A = \frac{Dc(x, t)}{k_B T}$$

よってFickの法則は、

$$j(x, t) = - \frac{Dc(x, t)}{k_B T} \frac{\partial \mu(x, t)}{\partial x} \quad (*)$$

となる。

さて、濃度勾配による流れよりも外場による流れの方がずっと大きな場合を考えよう。即ち、

$$\frac{\partial U(x)}{\partial x} \gg k_B T \frac{\partial}{\partial x} \ln c(x, t) \quad (3)$$

このとき粒子の速度 $V(x)$ は、通常の力学で与えられるはずであり、

$$V(x) = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial U(x)}{\partial x}$$

となる。従って $j(x, t)$ は次のように表わせる。

$$j(x, t) = c(x, t) V(x) = -\frac{c(x, t)}{\zeta} \frac{\partial U(x)}{\partial x}$$

この式と(*)とを比較すると,

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{D}{k_B T}$$

という Einstein の関係式が得られる。

これらの式より外場があるときの拡散方程式は,

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + \frac{c(x, t)}{k_B T} \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right)$$

或いは確率分布関数 $\psi(x, t)$ を使うと,

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} + \frac{\psi(x, t)}{k_B T} \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right)$$

となる。これを Smoluchowski 方程式と言う。

この解は平衡状態では Boltzmann 分布となる。

以上をまとめて一般化すると,

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} (\psi(x, t) V(x, t)) \\ V(x, t) \equiv - \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x} (k_B T \ln \psi(x, t) + U(x)) \end{cases} \quad (4)$$

となる。 $k_B T \ln \psi(x, t)$ を忘れると, Stokes の法則となる。Brown 運動の効果は $k_B T \ln \psi(x, t)$ に出て来る。つまり, もとの Potential に $k_B T \ln \psi(x, t)$ を加えると Brown 運動を取り入れたことになる。そこで $k_B T \ln \psi(x, t)$ を Brownian Potential と呼ぶことにする。

ここで Brown 運動に従う粒子の確率分布関数の時間発展方程式の作り方の処方箋をまとめると次のようになる。

- (i) 外場の Potential に Brownian potential $k_B T \ln \psi(x, t)$ を付け加える。
- (ii) 与えられた Potential の下で粒子の速度 $V(x, t)$ を流体力学に従って計算する。
- (iii) 連続の方程式

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} (\psi(x, t) V(x, t))$$

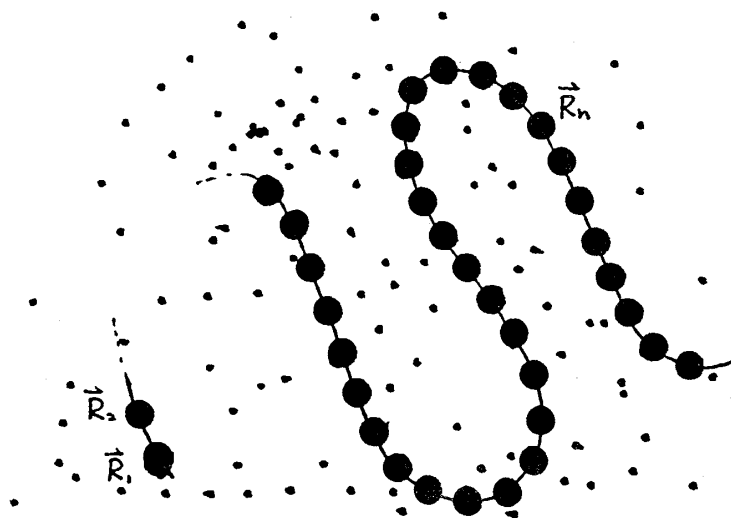
を解く。

2-3 相互作用をする Brown 粒子系

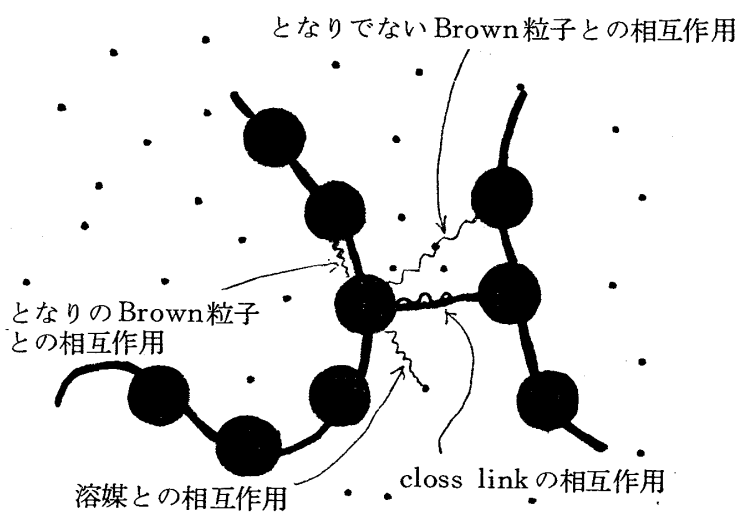
それではこれを高分子溶液系に応用してみよう。ここでは鎖状高分子 (例えばポリエチレン $(CH_2)_n$) を考える。モデルとして図のような高分子中の segment をいくつかまとめた Brown

土 井 正 男

粒子を考え、それが数珠の様につながっていて、それぞれの Brown 粒子が周りの溶媒粒子とか、となり或いは他の Brown 粒子と相互作用をしていると考える。



高分子の segment をいくつかまとめて作った Brown 粒子
($\vec{R}_n$ はそれぞれの Brown 粒子の位置ベクトルである)



いろいろな相互作用

この高分子系の座標として

$$\{R\} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$$

をとり、確率分布関数 $\psi(\{R\}, t)$ を考える。そしてこの例の Potential を van der Waals 力とか cross link とかによるものすべてをひっくるめて $U(\{R\})$ と書くことにする。この場合について先ほどの処方箋に従って時間発展方程式を求めてみよう。

Step (i); Brown 運動をも入れた n 番目の Brown 粒子に働く力 $\vec{F}_n$ は

$$\vec{F}_n = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_n} \{ U(\{R\}) + k_B T \ln \psi(\{R\}, t) \}$$

(ここで $\partial/\partial \vec{R}_n$ は gradient を意味する。)

Step (ii); $\vec{v}(\vec{r})$ を溶媒流体の速度場とする。簡単のために溶媒は Newtonian fluid であると仮定する。そのときの場の方程式は,

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{Dv_\alpha}{Dt} = \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \\ \sigma_{\alpha\beta} \equiv \eta \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} \right) - p \delta_{\alpha\beta} \end{array} \right.$$

ここで Stokes 近似と呼ばれる次の近似を行う。

- ① 慣性項を無視する。
- ② 非圧縮的として $\partial v_\alpha / \partial x_\alpha = 0$ と考える。

以上を考えると場の方程式は

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial^2 v_\alpha}{\partial x_\beta^2} - \frac{\partial p}{\partial x_\alpha} = 0 \\ \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 \end{array} \right. \quad \left(\frac{\partial^2}{\partial x_\beta^2} \text{ は Laplacian の意味} \right)$$

となる。この流体の中に一個の粒子があって $\vec{F}$ の力を受けるものとする。原点に point force が働いたとすると,

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \frac{\partial^2 v_\alpha}{\partial x_\beta^2} - \frac{\partial p}{\partial x_\alpha} + F_\alpha \delta(\vec{r}) = 0 \\ \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 \end{array} \right.$$

この方程式は解くことが出来て,

$$v_\alpha(\vec{r}) = T_{\alpha\beta}(\vec{r}) F_\beta$$

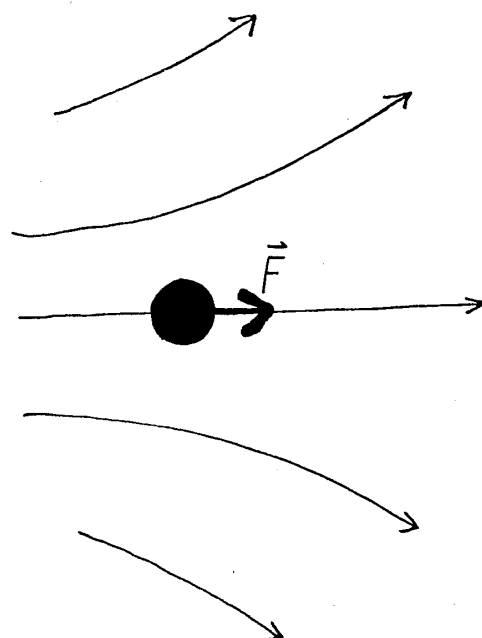
ここで $T_{\alpha\beta}(\vec{r})$ は Oseen tensor と呼ばれていて,

$$T_{\alpha\beta}(\vec{r}) \equiv \frac{1}{8\pi\eta r} \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{x_\alpha x_\beta}{r^2} \right)$$

以上が粒子が一個だけある場合である。沢山の粒子がある場合は, この重ね合わせになって,

$$\vec{v}(\vec{r}) = \sum_m^N \vec{T}(\vec{r} - \vec{R}_m) \cdot \vec{F}_m$$

$\vec{R}_n$ での速度場 $\vec{V}_n$ は,



($\leftrightarrow$ は tensor の意味である。)

土 井 正 男

$$\vec{V}_n = \vec{v}(\vec{R}_n) = \sum_m \vec{T}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \cdot \vec{F}_m = \vec{T}(\vec{0}) \cdot \vec{F}_n + \sum_{n \neq m} \vec{T}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \cdot \vec{F}_m$$

この第一項は point force と考えると発散してしまう。しかし point force と考えなければ、この項は $\frac{1}{\zeta} \vec{F}_n$ となる。以上をまとめると、

$$\vec{H}_{nm} \equiv \begin{cases} \frac{1}{\zeta} \vec{T} & n = m \quad ((\vec{T})_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}) \\ \vec{T}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) & \text{otherwise} \end{cases}$$

と tensor $\vec{H}_{nm}$ を定義して、

$$\vec{V}_n = \sum_m^N \vec{H}_{nm} \cdot \vec{F}_m$$

と書ける。

Step (iii); 連続の式と組み合わせると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= - \sum_n \frac{\partial}{\partial \vec{R}_n} (\vec{V}_n \psi) = - \sum_n \frac{\partial}{\partial \vec{R}_n} \left(\sum_m \vec{H}_{nm} \cdot \vec{F}_m \psi \right) \\ &= \sum_{n,m} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_n} \left[\vec{H}_{nm} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{R}_m} (U + k_B T \ln \psi) \right\} \psi \right] \\ &= \sum_{n,m} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_n} \vec{H}_{nm} \cdot \left(\psi \frac{\partial U}{\partial \vec{R}_m} + k_B T \frac{\partial \psi}{\partial \vec{R}_m} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

これが多粒子系での時間発展方程式である。

ここで $U\{R\}$ の決め方が問題になる。これは model を考えなければならないが、逆に平衡状態で

$$\psi(\{R\}) \propto e^{-\frac{U(\{R\})}{k_B T}}$$

であることを使い、 $\psi(\{R\})$ が Random walk 等によってわかることから $U(\{R\})$ を推定することが出来る。

さて、次に巨視的な流れがある場合について考える。そのときの場の方程式は、

$$\eta \nabla^2 \vec{v} - \nabla p = \sum_m \vec{F}_m \delta(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

この一般解は次のように書ける。

$$\vec{v}(\vec{r}) = \vec{v}^{(0)}(\vec{r}) + \sum_m \vec{T}(\vec{r} - \vec{R}_m) \cdot \vec{F}_m \quad (6)$$

$\vec{v}^{(0)}(\vec{r})$ は point force のない場合の解であり、次の方程式を満す。

$$\begin{cases} \eta \nabla^2 \vec{v}^{(0)} - \nabla p^{(0)} = \vec{0} \\ \nabla \cdot \vec{v}^{(0)} = 0 \end{cases}$$

$\vec{v}^{(0)}(\vec{r})$ として homogeneous な速度場を考える。即ち,

$$\vec{v}^{(0)}(\vec{r}) = \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{r} \quad (\text{constant velocity gradient})$$

高分子の大きさは巨視的な長さに比べて十分に小さいので、高分子の感じる流れの場はいつもこのようなものであると仮定できる。 n 番目の segment の速度 $\vec{V}_n$ は位置 $\vec{R}_n$ における流体の速度 $\vec{v}(\vec{R}_n)$ に等しいから,

$$\vec{V}_n = \vec{v}^{(0)}(\vec{R}_n) + \sum_m \overleftrightarrow{H}_{nm} \cdot \vec{F}_m = \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{R}_n + \sum_m \overleftrightarrow{H}_{nm} \cdot \vec{F}_m \quad (6')$$

となる。これを (5) につけ加えると

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_{n,m} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_n} \overleftrightarrow{H}_{nm} \cdot \left(k_B T \frac{\partial \psi}{\partial \vec{R}_m} + \psi \frac{\partial U}{\partial \vec{R}_m} \right) - \sum_n \frac{\partial}{\partial \vec{R}_n} (\overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{R}_n \psi) \quad (7)$$

となる。

Brown 粒子に外場が働いていないなら、 $\vec{v}^{(0)}(\vec{r})$ は流体全体の巨視的な速度場とみなすことが出来る。なぜならば、 $\vec{r}$ 点の平均の速度は,

$$\langle \vec{v}(\vec{r}) \rangle = \vec{v}^{(0)}(\vec{r}) + \sum_m \langle \overleftrightarrow{T}(\vec{r} - \vec{R}_m) \cdot \vec{F}_m \rangle \quad (8)$$

高分子の分布は場所によらないから、 $\langle \overleftrightarrow{T}(\vec{r} - \vec{R}_m) \cdot \vec{F}_m \rangle$ は $\vec{r}$ によらないはずである。従って、粒子に働く力の平均が 0 ならば

$$\langle \overleftrightarrow{T}(\vec{r} - \vec{R}_m) \cdot \vec{F}_m \rangle = \langle \overleftrightarrow{T}(\vec{r} - \vec{R}_m) \rangle \cdot \langle \vec{F}_m \rangle = \vec{0}$$

結局,

$$\langle \vec{v}(\vec{r}) \rangle = \vec{v}^{(0)}(\vec{r}) = \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{r} \quad (9)$$

となる。(Brown 粒子が重力場・電場等から力を受け、溶媒に対して相対運動をするときには (9) 式は成立しない。)

次に流体中の巨視的な応力を求める。例として応力 σ_{xz} 成分を考える。この微視的な意味は次のとおりである。図のように巨視的に一様に流れている流体中に底面積 A 、高さ H の領域を考える。この領域を高さ $z = h$ によって 2 つの部分に分け、この面より上にある流体が下の面に及ぼす力を $\mathcal{F}$ とすると,

$$\sigma_{xz} = \frac{1}{A} \mathcal{F}_x$$

土井正男

である。 $\mathcal{F}_x$ には二種類の寄与がある。

- (i) 面 $z = h$ 上の溶媒の流れによる
粘性力。

$$\mathcal{F}_x^{(s)} = \int_A dx dy \eta_s \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \quad (\eta_s \text{ は溶媒の粘度}) \quad (10)$$

- (ii) 面の上にある粒子が下にある粒子に及ぼす力。今、粒子 m が粒子 n に作用する力を $\vec{F}_{nm}$ と書くと、この力は、

$$\mathcal{F}_x^{(p)} = \sum_{n,m} F_{nmx} \Theta(R_{nz} - h) \Theta(h - R_{nz}) \quad (11)$$

ここに、

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

であり、2つの Θ 関数は、力の中で面 $z = h$ を界して働くものだけを拾い出すためにつけた。(11)の和は考えている領域内のすべての粒子についてとる。

(10), (11)より平均の応力は、

$$\sigma_{xz} = \eta_s \left\langle \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right\rangle + \frac{1}{A} \sum_{n,m} \langle F_{nmx} \Theta(R_{nz} - h) \cdot \Theta(h - R_{nz}) \rangle \quad (12)$$

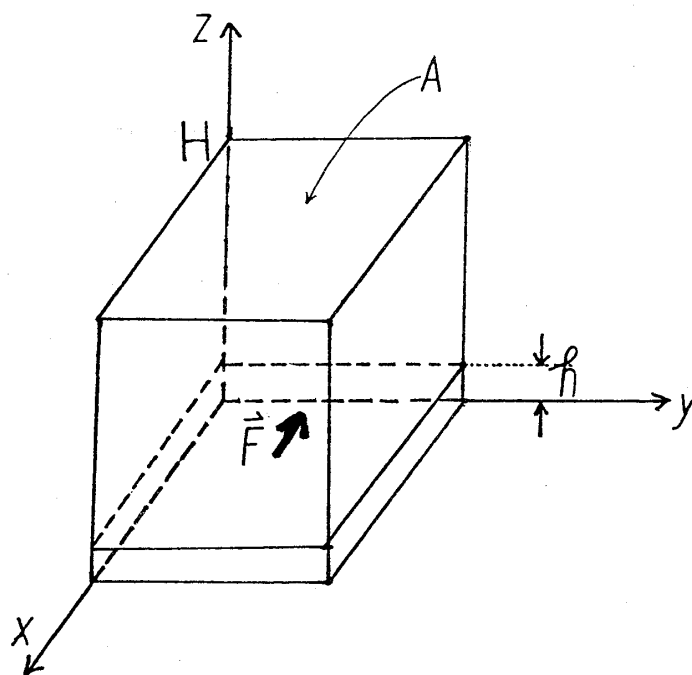
第一項は(9)により、

$$\sigma_{xz}^{(s)} = \eta_s \left\langle \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right\rangle = \eta \left(\frac{\partial}{\partial z} \langle v_x \rangle + \frac{\partial}{\partial x} \langle v_z \rangle \right) = \eta (\kappa_{xz} + \kappa_{zx})$$

第二項は、面の高さ h について平均をとると、

$$\begin{aligned} \sigma_{xz}^{(p)} &= \frac{1}{AH} \int_0^H dh \sum_{n,m} \langle F_{nmx} \Theta(R_{nz} - h) \Theta(h - R_{nz}) \rangle \\ &= \frac{1}{AH} \sum_{n,m} \langle F_{nmx} (R_{nz} - R_{nz}) \Theta(R_{nz} - R_{nz}) \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

作用反作用の法則より



$$\vec{F}_{nm} = -\vec{F}_{mn}$$

だから、上式は次のように変形出来る。

$$\begin{aligned}\sigma_{xz}^{(p)} &= \frac{1}{AH_{n,m}} \sum \frac{1}{2} \langle F_{nm,x} (R_{mz} - R_{nz}) \rangle = \frac{1}{2AH_{n,m}} \sum \langle -F_{mn,x} R_{mz} - F_{nm,x} R_{nz} \rangle \\ &= -\frac{1}{AH_n} \sum \langle F_{nx} R_{nz} \rangle\end{aligned}$$

ここで、

$$\vec{F}_n \equiv \sum_m \vec{F}_{nm}$$

AH は考えている領域の体積を表わす。以後単位体積を考え、 $\sum_n$ を単位体積中の粒子についての和を意味するものとすれば、巨視的な応力として次式を得る。

$$\sigma_{xz} = \eta (\kappa_{xz} + \kappa_{zx}) - \sum_n \langle F_{nx} R_{nz} \rangle$$

一般には

$$\sigma_{\alpha\beta} = \eta (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) + p\delta_{\alpha\beta} - \sum_n \langle F_{n\alpha} R_{n\beta} \rangle \quad (14)$$

与えられた $\kappa_{\alpha\beta}$ について応力を計算するには Smoluchowski 方程式を解いて ψ を求め、これを (14) に用いて応力を計算すれば良い。

粒子による応力への寄与は、

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = - \sum_n \langle F_{n\alpha} R_{n\beta} \rangle \quad (15)$$

と書ける。この式と誘電体の分極

$$\vec{P} = \sum_n \langle q_n \vec{R}_n \rangle \quad (q_n; \text{電荷}, \vec{R}_n; \text{電荷の位置})$$

とを比べる事は興味深い。(15) では電荷 q_n のかわりに力 $\vec{F}_n$ が入っている。従って応力は、粒子による単位体積中の force-dipole を表わしていると言える。

$\vec{F}_n$ の中には Brownian potential による項 $-k_B T \partial \ln \psi / \partial \vec{R}_n$ もつけ加えなければならない。この事を最初に指摘したのは斎藤と Kirkwood である。このような項が必要であることは、粒子濃度の不均一が浸透圧として巨視的に観測できることを考えれば納得できる。

これまでの議論は一般論であり、考えている粒子は高分子でなくとも良い。又、濃度について何も仮定していないので、濃厚系についても用いる事が出来るはずである。Brown 運動を無視すれば流体力学の問題にも有効である。

土 井 正 男

§ 3 棒状高分子系のレオロジー

3-1 棒状高分子系

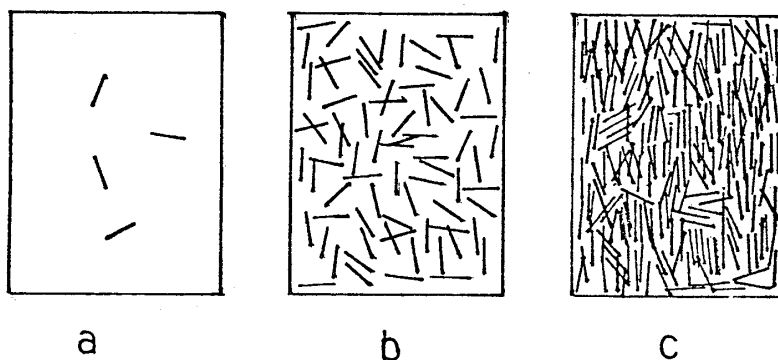
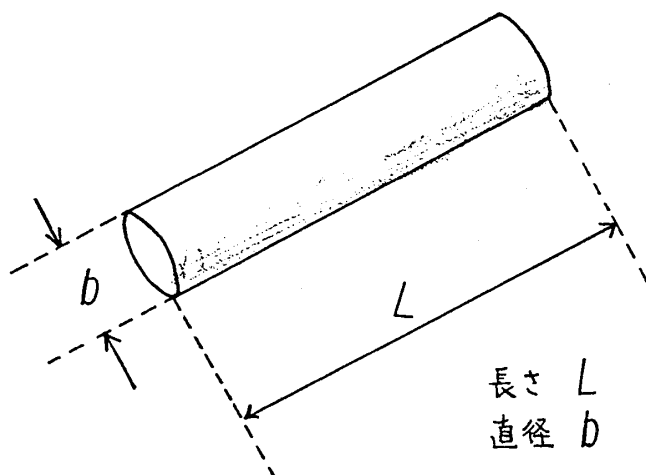
それでは、§ 2 を使って棒状高分子系の性質を考えてみる。そこでまず右図のような棒の形をした高分子を考える。

そして

$$L \gg b$$

と考える。 c を単位体積あたり的高分子の数

とすると、棒状高分子系は濃度 c によって次の 3 つの特徴的な状態にわけることができる。



即ち、

- a dilute region $c \ll 1/L^3$
- b semidilute region $1/L^3 < c < c^*$
- c liquid crystal (Onsager による) $c^* < c$

ここで c^* は、

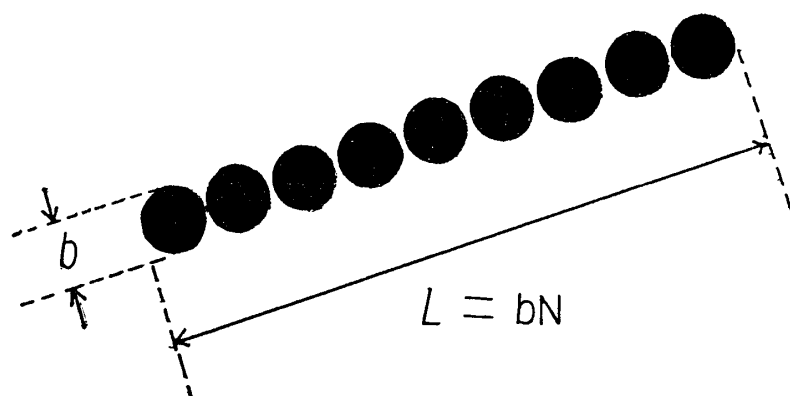
$$c^* \simeq 1/bL^2$$

である。 $c > c^*$ では高分子は自発的にある方向を向きネマティック液晶 (nematic liquid crystal) を形成する。 $c < c^*$ の相を等方相 (isotropic phase) とも言う。以後各々の濃度領域のレオロジーを微視的な立場から考察する。

3-2 Dilute solution

ここでは下図の様な Brown 粒子が直線上に並んだ“だんごモデル”を使う。だんごの直径を b とすると、1 つの高分子中の Brown 粒子の数は $N (= L/b)$ 個となる。

1 つの高分子中の Brown 粒子の位置は、



$$-\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}$$

という n で指定する。(n は整数)

この棒状高分子の自由度は、重心と棒の方向である。(軸のまわりの回転は簡単のために無視する。)

重心の座標を $\vec{R}_G$ とし、棒の方向を示す単位ベクトルを $\vec{u}$ で表わす。簡単のため粒子の配置が一様である場合のみを考えれば、確率分布関数 ψ は $\vec{u}$ のみに依存し、

$$\psi = \psi(\vec{u}; t)$$

と書ける。

§ 2 でやったようにして ψ の従う方程式を求めてみる。

Step (i); まず、棒に働くトルク $\vec{N}$ は、operator $\vec{\mathcal{R}}$

$$\vec{\mathcal{R}} \equiv \vec{u} \times \frac{\partial}{\partial \vec{u}}$$

を導入し、もとの Potential U に Brownian potential $k_B T \ln \psi$ をつけ加えると、

$$\vec{N} = -\vec{\mathcal{R}}(k_B T \ln \psi + U)$$

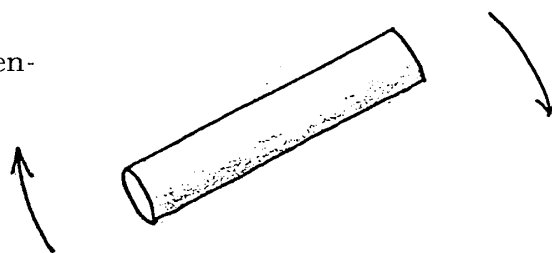
と書ける。

Step (ii);

$$\vec{v}(\vec{r}) = \vec{\kappa} \cdot \vec{r}$$

で与えられる流れの場の中におかれた棒状の物体が、上のようなトルク $\vec{N}$ を受けているとすると、棒の回転の角速度 $\vec{\omega}$ と重心の速度 $\vec{V}_G$ は流体力学より計算出来て、次のように与えられる。

$$\vec{\omega} = \frac{1}{\zeta_r} \vec{N} + \vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u})$$



土 井 正 男

$$\vec{V}_G = \vec{\kappa} \cdot \vec{R}_G$$

ここで,

$$\zeta_r \equiv \frac{\pi \eta L^3}{3 \ln L/b}$$

だんごモデルに基づいてこの式を導出することは付録で行なっている。

Step (iii); $\vec{u}$ の時間変化は

$$\dot{\vec{u}} = \vec{\omega} \times \vec{u}$$

で与えられるから, 連続の方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial u} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{u}) \psi = - \vec{\mathcal{R}} \cdot \vec{\omega} \psi$$

Step (i) で求めた $\vec{N}$ を代入すると,

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \vec{\mathcal{R}} \cdot \frac{k_B T}{\zeta_r} (\vec{\mathcal{R}} \psi + \psi \vec{\mathcal{R}} U) - \vec{\mathcal{R}} \cdot \{ \vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u}) \} \psi$$

$\psi \vec{\mathcal{R}} U$ の項は以後現われないので無視する。また,

$$D_r \equiv \frac{k_B T}{\zeta_r}$$

と定義すると,

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D_r \vec{\mathcal{R}}^2 \psi - \vec{\mathcal{R}} \cdot (\vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u})) \psi \quad (11)$$

第一項は回転にさからう力の寄与で, 第二項は回転させる力の寄与である。

次に応力を計算してみる。

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = - \sum_n c \langle F_{n\alpha} R_{n\beta} \rangle \quad (12)$$

をまず思い出す。 $\vec{r}_n$ を 1 つの高分子の重心からの位置ベクトルとする。

n 番目の Brown 粒子の速度は,

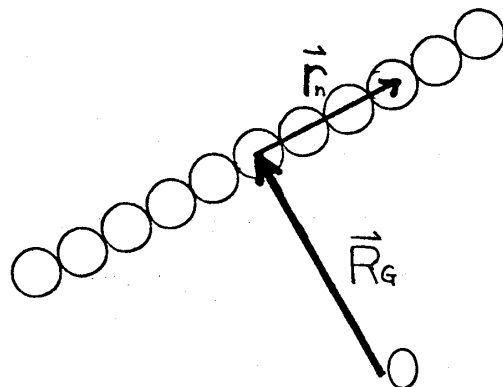
$$\vec{V}_n = \vec{V}_G + \vec{\omega} \times \vec{r}_n$$

となるが,

$$\vec{r}_n = n b \vec{u}$$

だから,

$$\vec{V}_n = \vec{\kappa} \cdot \vec{R}_G + n b \vec{\omega} \times \vec{u}$$



となる。これと

$$\vec{V}_n = \vec{\kappa} \cdot \vec{R}_n + \sum_m \vec{H}_{nm} \vec{F}_m$$

より $\vec{F}_m$ を求めると,

$$\vec{F}_n = (\vec{H}_{nm}^{-1}) (\vec{V}_n - \vec{\kappa} \cdot \vec{R}_n) = (\vec{H}_{nm}^{-1}) (\vec{\omega} \times \vec{u} - \vec{\kappa} \cdot \vec{u})_{nb}$$

となる。ここで $\vec{H}_{nm}^{-1}$ は,

$$\sum_m (\vec{H}_{nm}^{-1}) \cdot \vec{H}_{mk} = \delta_{nk} \vec{I}$$

を満たすテンソルである。

これより (12) を使って応力を計算すると, 若干の計算の後, 次式を得る。(付録を参照)

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = c \langle e_{\alpha\mu\nu} u_\beta u_\mu \mathcal{R}_\nu k_B T \ln \psi \rangle + \frac{c\zeta_r}{2} \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \kappa_{\mu\nu}$$

ここで $e_{\alpha\beta\gamma}$ は,

$$e_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 1 & (\alpha, \beta, \gamma) \text{ が } (x, y, z) \text{ の偶置換の場合} \\ -1 & (\alpha, \beta, \gamma) \text{ が } (x, y, z) \text{ の奇置換の場合} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

となるようなテンソル (Eddington のイプシロン) である。

第一項は,

$$\begin{aligned} c \langle e_{\alpha\mu\nu} u_\beta u_\mu \mathcal{R}_\nu k_B T \ln \psi \rangle &= k_B T c \int d^2 \vec{u} (e_{\alpha\mu\nu} u_\beta u_\mu \mathcal{R}_\nu \psi) \\ &= -k_B T c \int d^2 \vec{u} \psi (\mathcal{R}_\nu e_{\alpha\mu\nu} u_\beta u_\mu) = 3 k_B T c \langle u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle \end{aligned}$$

ただしここでは部分積分の公式

$$\int d^2 \vec{u} A(\vec{u}) \mathcal{R} B(\vec{u}) = - \int d^2 \vec{u} (\mathcal{R} A(\vec{u})) B(\vec{u})$$

を用いた。すると,

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = 3 c k_B T \langle u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle + \frac{c\zeta_r}{2} \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \kappa_{\mu\nu}$$

となる。第一項は Brownian potential による配向をもとに戻す力であって, 等方的な場合 0 となる。配向させておいてから配向を急にとれば, 存在している配向によって応力が生じることになる。つまり, dilute solution にも弾性が存在する。

次のようなテンソル $S_{\alpha\beta}$ を定義する。

土 井 正 男

$$S_{\alpha\beta} \equiv \langle u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle$$

今, (11) 式の両辺に $u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}$ をかけて $\vec{u}$ について積分すると,

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{\alpha\beta} = \int d^2 \vec{u} (u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \{ D_r (\vec{\mathcal{R}}^2 \psi - (\vec{\mathcal{R}} \cdot (\vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u}))) \psi \}$$

部分積分を使って計算していくと,

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{\alpha\beta} = -6 D_r S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) + \kappa_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} + \kappa_{\beta\mu} S_{\alpha\mu} - 2 \kappa_{\mu\nu} \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle$$

最後の項は流れが弱ければ, 平衡状態の値

$$\frac{2}{15} \kappa_{\mu\nu} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu} + \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu})$$

におきかえられる。

上式は Weak flow ($\kappa/D_r \ll 1$) のときは,

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{\alpha\beta} = -6 D_r S_{\alpha\beta} + \frac{1}{5} (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha})$$

となる。もし

$$\kappa_{\alpha\beta} = \begin{cases} \kappa & \alpha = x, \beta = y \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

のような Shear flow をしているとすれば,

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{xy} = -6 D_r S_{xy} + \frac{1}{5} \kappa$$

となる。特に Steady state の場合には,

$$S_{xy} = \frac{1}{30} \frac{\kappa}{D_r}$$

すると,

$$\sigma_{xy}^{(p)} = 3 c k_B T S_{xy} + \frac{c}{30} \zeta_r \kappa = \frac{c}{15} \zeta_r \kappa$$

$$\zeta_r \equiv \frac{\pi \eta L^3}{3 \ln L/b}$$

と書ける。これより溶液全体の応力は,

$$\sigma_{xy} = \eta_s \kappa + \frac{c}{15} \zeta_r \kappa = \left(\eta_s + \frac{c}{15} \zeta_r \right) \kappa$$

よって系の粘度は,

$$\eta^{\text{total}} \equiv \eta_s + \frac{c}{15} \zeta_r = \eta_s \left(1 + \frac{\pi}{45 \ln L/b} c L^3 \right)$$

と書ける。

$$\frac{\pi}{45 \ln L/b} \sim 1$$

であることより,

$$\eta^{\text{total}} = \eta_s (1 + c L^3)$$

と書ける。 $c L^3 \ll 1$ であったので, dilute solutionの場合は,

$$\eta^{\text{total}} \sim \eta_s$$

となって溶媒の粘度が主であることになる。したがって dilute solution に粘弾性はあっても, その効果は顕著でない。しかし実験的には高分子の寄与の分を測定し, それより ζ_r や L を求めるといふ事が行われている。

3-3 Semidilute solution (準希薄系)

次に準希薄高分子系 $1/L^3 \ll c \ll 1/bL^2$ について考える。この系は理想溶液と考えられる。即ち, Π を浸透圧としてビリアル展開をすると,

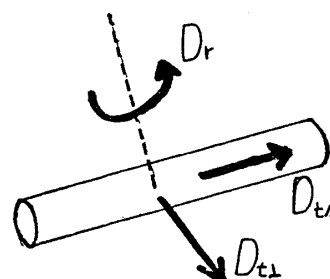
$$\Pi = c k_B T (1 + A_2 c + \dots)$$

と書けるが, 排除体積 (bL^2) と見なせる第2ビリアル係数 A_2 は, この系で,

$$c A_2 \ll 1$$

となっている。そして棒間の相互作用はないものとして棒の配向は random とする。しかし, からみあい相互作用, 即ち棒は互いにクロスすることが出来ないという条件は存在するものとする。つまりこの系は, 熱力学的には理想溶液ではあるが, 棒の運動は束縛されていると考えることにする。

以後 dilute solution を意味するときは index 0 を用いることにする。希薄溶液では右図のような運動に関連する拡散係数は, 流体力学の計算より求まる。回転の拡散係数 D_{r0} は,



土 井 正 男

$$D_{r0} = \frac{k_B T}{\zeta_{r0}} = \frac{3 k_B T \ln L / b}{\pi \eta L^3}$$

並進拡散係数 D_t は,

$$D_{t//0} = \frac{k_B T}{\zeta_{t//0}} = \frac{k_B T \ln L / b}{2 \pi \eta L}$$

$$D_{t\perp 0} = \frac{k_B T}{\zeta_{t\perp 0}} = \frac{k_B T \ln L / b}{4 \pi \eta L}$$

さて、準希薄溶液では、

$$D_r \ll D_{r0}$$

$$D_{t//} = D_{t//0}$$

$$D_{t\perp} \cong 0$$

となると予想出来る。それでは D_r はいったいどのくらいになるであろうか。

この問題を考えるにあたって、からみ合いをしている棒状分子の1つに着目し、その分子が動き得る領域を半径 r の tube と考える近似を行う。(Tube Model)

まずこの tube の半径 r を評価してみる。この tube を貫く棒の数を $N(r)$ とする。この tube の側面の面積 ΔS を貫く棒の数は、だいたい

$$\Delta S L c$$

すると、

$$N(r) \cong c L S = 2 \pi r c L^2$$

となる。そこで

$$N(a) \sim 1$$

となる a は、

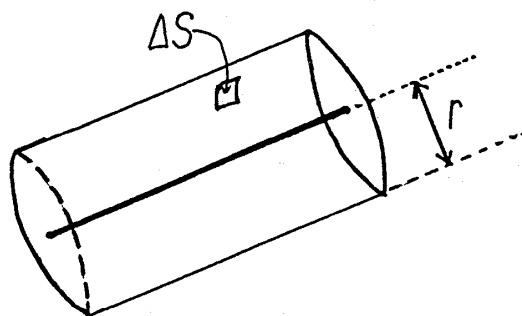
$$a \sim \frac{1}{c L^2}$$

と評価出来る。準希薄系では、

$$L \gg a \gg b$$

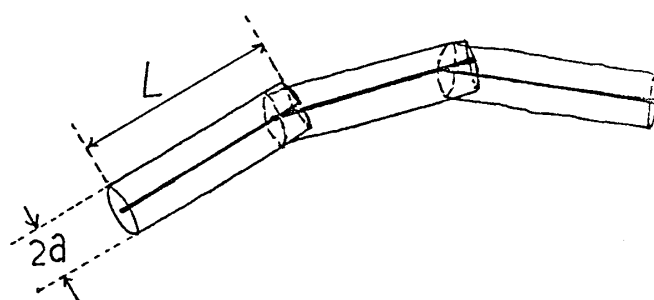
となっている。

tube 中の分子は、tube に垂直な方向は a の程度しか移動出来ないが、tube に平行な方向



には自由に動けるものとする。この tube は有限時間の平均をとったという意味では平均場となっている。

さて、棒状分子の回転を考えよう。先程述べたように、分子は tube の半径方向に動くときには制限を受けるが、tube に平行には自由に動ける。従って tube 方向に動いて、この tube から脱出すること



分子は tube から脱出することで回転出来る

により分子は回転出来る。(もちろん、ある tube から脱出しても別の tube に入るだけである。) 分子は自分の方向に L 動くと、

$$\Delta\theta \cong \frac{a}{L}$$

程度回転出来る。分子が自分の方向に L だけ動く時間を τ_d とすると、

$$\tau_d = \frac{L^2}{D_{t//}} \cong \frac{L^2}{D_{t//0}} \cong \frac{1}{D_{r0}}$$

と書ける。この τ_d を tube からの脱出時間という。これを使って D_r を評価してみると、

$$D_r \cong \frac{\Delta\theta^2}{\tau_d} = \left(\frac{a}{L}\right)^2 D_{r0} \cong D_{r0} (cL^3)^{-2} \propto c^{-2} L^{-9}$$

となる。ただし

$$D_{r0} \cong \frac{k_B T}{\eta L^3}$$

を使った。

このように D_r は強い長さ依存性を持つことがわかる。 D_r は分子が $\Delta\theta \cong a/L$ より大きい方向の変化をするような運動についての実効的な拡散定数である。(分子の管の中でのゆらぎを記述する拡散定数は D_{r0} である。) $\Delta\theta$ が充分小さくて、 $\Delta\theta$ より小さな方向のゆらぎを無視すれば、高分子配向分布関数の従う方程式は、希薄溶液に対する式の D_{r0} を D_r におきかえたもので与えられる。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D_r \vec{\mathcal{R}}^2 \psi - \vec{\mathcal{R}} \cdot \{ \vec{u} \times \vec{\kappa} \cdot \vec{u} \} \psi$$

一方、応力の表式の方は変更を受けない。

土 井 正 男

$$\sigma_{\alpha\beta} = 3ck_B T \langle u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle + \frac{1}{2} c \zeta_0 \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \kappa_{\mu\nu} + \eta (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha})$$

右辺第一項はBrownian potentialの項であり，第二項は流体力学的摩擦の項であり，これらの項はからみ合いの影響を受けない。

この系に希薄系のとときと同じshearをかけると，

$$\sigma_{xy}^{\text{total}} = \eta \kappa + 3ck_B T \langle u_x u_y \rangle + \frac{1}{2} c \zeta_{r0} \langle u_x^2 u_y^2 \rangle \kappa = \sigma_{xy}^{(I)} + \sigma_{xy}^{(II)} + \sigma_{xy}^{(III)}$$

となる。ただし，

$$\sigma_{xy}^{(I)} = \eta \kappa$$

$$\sigma_{xy}^{(II)} = 3ck_B T \langle u_x u_y \rangle$$

$$\sigma_{xy}^{(III)} = \frac{1}{2} c \zeta_0 \langle u_x^2 u_y^2 \rangle \kappa$$

である。

weak flowの場合には，

$$\langle u_x u_y \rangle \cong \frac{\kappa}{D_r}, \quad \langle u_x^2 u_y^2 \rangle \cong 1$$

と書けることから

$$\sigma_{xy}^{(II)} = 3ck_B T \frac{\kappa}{D_r} = 3ck_B T \frac{\kappa}{D_{r0}} (cL^3)^2 \cong c \zeta_0 (cL^3)^2 \kappa = \eta_s (cL^3)^3 \kappa$$

$$\sigma_{xy}^{(III)} \simeq c \zeta_{r0} \kappa \simeq \eta_s c L^3 \kappa$$

であり， $\sigma_{xy}^{(II)}$ がdominantである。この項のみを残せば，粘度は，

$$\eta \cong \eta_s (cL^3)^3$$

となる。 η は η_s よりも $(cL^3)^3 \gg 1$ も大きくなることは注意を要する。 $\sigma_{xy}^{(II)} = 3ck_B T \langle u_x u_y \rangle$ がdominantであることは，この系の粘弾性が著しい事を意味する。これについては次の演習問題を参照して欲しい。

演習問題 [1]

棒状高分子の準濃厚溶液の配向分布関数 $\psi(\vec{u}, t)$ は次式を満たす。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D_r \vec{\mathcal{R}}^2 \psi - \vec{\mathcal{R}} \cdot [\vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u}) \psi] \quad \text{但し } \vec{\mathcal{R}} = \vec{u} \times \frac{\partial}{\partial \vec{u}}$$

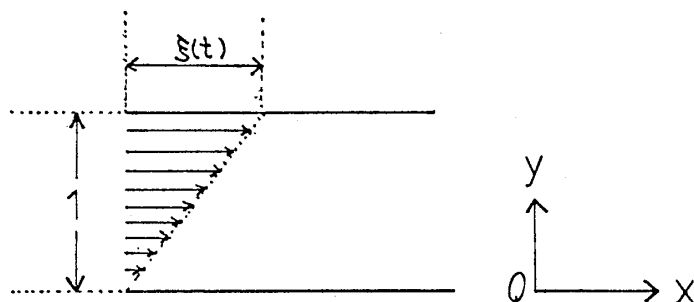
(i) order parameter tensor $S_{\alpha\beta} \equiv \langle u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle$ が次式を満たすことを示せ。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} S_{\alpha\beta} = & -6D_r S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) + \kappa_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} + \kappa_{\beta\mu} S_{\alpha\mu} \\ & - 2\kappa_{\mu\nu} \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \end{aligned}$$

(ii) weak flow ($|\kappa_{\alpha\beta}|/D_r \ll 1$) の場合について, $S_{\alpha\beta}(t)$ を求めよ。

(iii) 二枚の平行平板の間に高分子溶液

をはさみ下面を固定し, 上面を下
面に平行に移動させる。上面の移
動距離を $\xi(t)$, 平行平板の間の距
離を 1 とすると, ずり速度は



$$\kappa_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{d\xi}{dt} & \alpha = x, \beta = y \text{ の時} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$$

で与えられる。 $\xi(t)$ を次の (a), (b), (c) に従って, 動かした時発生するずり応力 $\sigma_{xy}(t) = 3ck_B T S_{xy}(t)$ を求めよ。

$$(a) \quad \xi(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \kappa t & t > 0 \end{cases} \quad (b) \quad \xi(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \xi_0 \quad (= \text{const}) & t > 0 \end{cases}$$

$$(c) \quad \xi(t) = \xi_0 \cos \omega t$$

(iv) (iii) の実験で $\xi = \kappa t$ で長時間流し系を定常状態にした時, ずり応力 σ_{xy} を 0 にした。その後の $\xi(t)$ の時間変化を議論せよ。但し, ずり応力は

$$\sigma_{xy}(t) = 3ck_B T S_{xy}(t) + \eta_\infty \kappa_{xy}(t) \quad (\eta_\infty \text{ は定数})$$

で与えられるものとする。

解答例

[1] (i)

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D_r \vec{\mathcal{R}}^2 \psi - \vec{\mathcal{R}} \cdot [\vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u}) \psi]$$

の両辺に

土 井 正 男

$$a_{\alpha\beta} \equiv u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}$$

をかけて $\vec{u}$ について積分する。operator $\vec{\mathcal{R}}$ について

$$\int d^2 \vec{u} A(\vec{u}) \vec{\mathcal{R}} B(\vec{u}) = - \int d^2 \vec{u} (\vec{\mathcal{R}} A(\vec{u})) B(\vec{u})$$

が成り立つ事に注意すると、例えば右辺第一項は、

$$\int d^2 \vec{u} a_{\alpha\beta} \vec{\mathcal{R}}^2 \psi = \int d^2 \vec{u} (\vec{\mathcal{R}}^2 a_{\alpha\beta}) \psi = \langle \vec{\mathcal{R}}^2 a_{\alpha\beta} \rangle$$

となる。 ϵ_{ijk} を Eddington の ϵ とすると、

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{R}}^2 a_{\alpha\beta} &= \left(\vec{u} \times \frac{\partial}{\partial \vec{u}} \right) \cdot \left(\vec{u} \times \frac{\partial}{\partial \vec{u}} \right) \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \\ &= \epsilon_{ijk} u_j \frac{\partial}{\partial u_k} \epsilon_{ilm} u_l \frac{\partial}{\partial u_m} \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \\ &= \epsilon_{ijl} \epsilon_{il\alpha} u_j u_\beta + \epsilon_{ij\beta} \epsilon_{il\alpha} u_j u_l + \epsilon_{ij\alpha} \epsilon_{il\beta} u_l u_j + \epsilon_{ijl} \epsilon_{il\beta} u_\alpha u_j \end{aligned}$$

これを

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} = (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}), \quad \epsilon_{ijk} \epsilon_{ijl} = 2 \delta_{kl}$$

を使って計算すると、

$$\vec{\mathcal{R}}^2 a_{\alpha\beta} = -6 u_{\alpha\beta} + 2 \delta_{\alpha\beta} = -6 a_{\alpha\beta}$$

となる。右辺第二項も同様にして計算出来る。

(ii)

weak flow (i. e. $|\kappa_{\alpha\beta}|/D_r \ll 1$) の場合

$$\frac{d}{dt} S_{\alpha\beta} = -6 D_r S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) + \kappa_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} + \kappa_{\beta\mu} S_{\alpha\mu} - 2 \kappa_{\mu\nu} \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle$$

の $\kappa_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} + \kappa_{\beta\mu} S_{\alpha\mu}$ は無視出来る。また、 $\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle$ は近似として一様分布の値に置きかえ
ると、

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle = \frac{1}{4\pi} \int d^2 \vec{u} u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu$$

被積分関数が奇関数の場合積分は 0。0 でないのは、 $\alpha = \beta$ のときと、 $\alpha \neq \beta$ でも $\langle u_\alpha^2 u_\beta^2 \rangle$ の
ときである。極座標を使うと、 $\alpha = \beta$ のとき

$$\int u_\alpha^4 d^2 \vec{u} = \frac{4}{5} \pi$$

$\alpha \neq \beta$ のとき

$$\int u_\alpha^2 u_\beta^2 d^2 \vec{u} = \frac{4}{15} \pi$$

対称性を考慮すると一般に

$$\langle u_m u_n u_\alpha u_\beta \rangle = \frac{1}{15} (\delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} + \delta_{m\alpha} \delta_{n\beta} + \delta_{m\beta} \delta_{n\alpha})$$

従って

$$\kappa_{\mu\nu} \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle = \frac{1}{15} (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha})$$

ただし、非圧縮性の条件

$$\kappa_{\alpha\alpha} = 0$$

を用いた。すると、

$$\frac{d}{dt} S_{\alpha\beta} = -6D_r S_{\alpha\beta} + \frac{1}{5} (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha})$$

$t = t_0$ の $S_{\alpha\beta}$ の値を $S_{\alpha\beta}(t_0)$ と書くと、

$$S_{\alpha\beta}(t) = \exp[-6D_r(t-t_0)] S_{\alpha\beta}(t_0) + \frac{1}{5} \int_{t_0}^t dt' \exp[-6D_r(t-t')] \{ \kappa_{\alpha\beta}(t') + \kappa_{\beta\alpha}(t') \}$$

$t_0 \downarrow -\infty$ として

$$S_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{5} \int_{-\infty}^t dt' \exp[-6D_r(t-t')] \{ \kappa_{\alpha\beta}(t') + \kappa_{\beta\alpha}(t') \}$$

(iii) (a)

$$\sigma_{xy}(t) = \frac{3ck_B T}{5} \int_0^t dt' \exp[-6D_r(t-t')] \kappa = \frac{ck_B T}{10D_r} \kappa [1 - \exp(-6D_r t)]$$

$t \uparrow \infty$ では粘度が $ck_B T/10D_r$ の液体のふるまいとなる。(a 図)

(b)

$$\sigma_{xy}(t) = \frac{3ck_B T}{5} \int_{-\infty}^t dt' \exp[-6D_r(t-t')] \delta(t') \xi_0 = \frac{3ck_B T}{5} \xi_0 \exp(-6D_r t)$$

$t \ll 1/D_r$ では、弾性率が $3ck_B T/5$ の固体のようにふるまう。(b 図)

(c)

$$\sigma_{xy}(t) = \frac{3ck_B T}{5} \int_{-\infty}^t dt' \exp[-6D_r(t-t')] \xi_0 \cos \omega t$$

土井正男

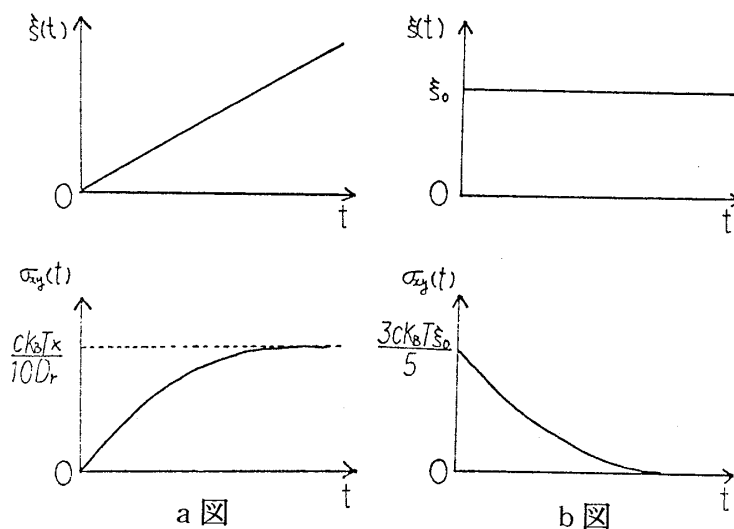
$$= \frac{3c\omega k_B T}{5(\omega^2 + 36D_r^2)} \xi_0 [\omega \cos \omega t - 6D_r \sin \omega t]$$

 $\omega \ll D_r$ では,

$$\sigma_{xy} = -\frac{c\omega}{10D_r} k_B T \xi_0 \sin \omega t = \frac{ck_B T}{10D_r} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

となり, 粘性率 $ck_B T/10D_r$ の液体のようにふるまう。 $\omega \gg D_r$ では,

$$\sigma_{xy} = \frac{3ck_B T}{5} \xi_0 \cos \omega t = \frac{3ck_B T}{5} \xi(t)$$

となり, 弾性率 $3ck_B T/5$ の固体のようにふるまう。(IV) (iii) の (a) で, $t \rightarrow \infty$ とすると,

$$S_{\alpha\beta} = \frac{\kappa}{30D_r}$$

 $\sigma = 0$ としたときを新しく時刻 0 とすると, それ以後満すべき方程式は,

$$\begin{cases} 0 = 3ck_B T S_{xy}(t) + \eta_\infty \kappa_{xy}(t) \\ \frac{d}{dt} S_{xy}(t) = -6D_r S_{xy}(t) + \frac{1}{5} \kappa_{xy}(t) \\ \kappa_{xy}(t) = \frac{d\xi}{dt} \end{cases}$$

これを使うと, ξ についての二階の常微分方程式になる。

$$\frac{\eta_\infty}{3ck_B T} \frac{d^2 \xi}{dt^2} + \left(-\frac{2D_r \eta_\infty}{ck_B T} + \frac{1}{5} \right) \frac{d\xi}{dt} = 0$$

$t=0$ で $\xi=\xi_0$, $S_{xy}(0)=\kappa/30D_r$ という初期条件を使うと,

$$\xi(t) = \xi_0 + \frac{ck_B T}{\eta_\infty} \frac{\kappa}{10D_r} \frac{1}{(6D_r + \frac{3ck_B T}{5\eta_\infty})} \left\{ \exp \left[- \left(6D_r + \frac{3ck_B T}{5\eta_\infty} \right) t \right] - 1 \right\}$$

となる。つまり、弾性体のように逆に引き戻されることになる。

3-4 高分子液晶

液晶は1949年にOnsagerによって取り扱われた。ここでは、その取り扱いに従って考えてみる。まず右図のような棒状高分子を考える。

c を単位体積中の分子数とすると、単位体積の系の分配関数 Z は,

$$Z = \int d^2 \vec{u}_1 \cdots d^2 \vec{u}_c \int d^3 \vec{R}_1 \cdots d^3 \vec{R}_c e^{-U/k_B T}$$

ただし,

$$e^{-U/k_B T} = \begin{cases} 1 & \text{allowed} \\ 0 & \text{forbidden} \end{cases}$$

ここで、 $\beta(\vec{u}_i, \vec{u}_j)$ は、 $\vec{u}_j$ を変えずに $\vec{R}_j$ を動かしたとき、(i はfixed) 重心の動けない体積(排除体積)である。

この体積は,

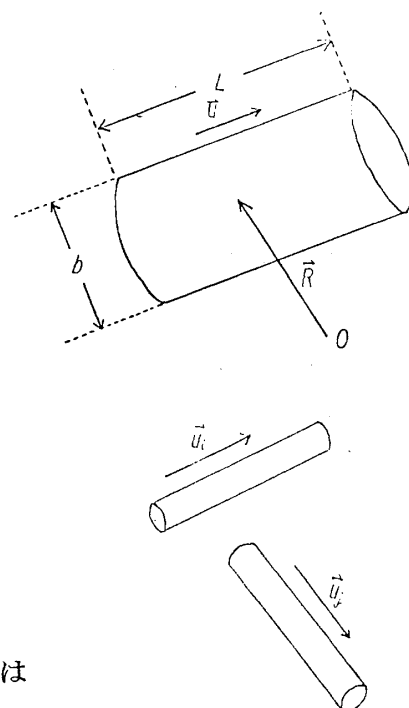
$$\beta(\vec{u}_i, \vec{u}_j) = 2bL^2 |\vec{u}_i \times \vec{u}_j|$$

となる。すると,

$$\begin{aligned} Z &= \int d^2 \vec{u}_1 \cdots d^2 \vec{u}_c \prod_{i=1}^c \left[1 - \sum_{j=i+1}^c \beta(\vec{u}_i, \vec{u}_j) \right] \\ &= \int d^2 \vec{u}_1 \cdots d^2 \vec{u}_c \exp \left[\sum_{i=1}^c \ln \left\{ 1 - \sum_{j=i+1}^c \beta(\vec{u}_i, \vec{u}_j) \right\} \right] \\ &\cong \int d^2 \vec{u}_1 \cdots d^2 \vec{u}_c \exp \left[- \sum_{i=1}^c \sum_{j=i+1}^c \beta(\vec{u}_i, \vec{u}_j) \right] \end{aligned}$$

さて、 $\vec{u}$ についての積分であるが、これは単位球面を面積 4 の部分に分割し、その代表値でおきかえる。

部分 a の方向を $\vec{u}_a$, その中に入っている分子数を c_a ($\sum_a c_a = c$)とすると、分配関数は次のように計算される。



土井正男

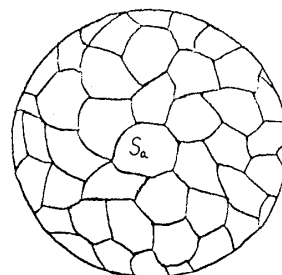
$$Z = \frac{c!}{\prod_a c_a!} \exp \left\{ - \sum_{a>b} c_a c_b \beta(\vec{u}_a, \vec{u}_b) \right\}$$

単位体積あたりの自由エネルギー $\mathcal{A}$ は、定数項を無視して、

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= -k_B T \ln Z \\ &= c k_B T \sum_a \frac{c_a}{c} \ln \frac{c_a}{c} + \frac{k_B T}{2} \sum_{a,b} c_a c_b \beta(\vec{u}_a, \vec{u}_b) \end{aligned}$$

$c_a = \psi(\vec{u}_a)$ $\mathcal{A}$ を用いて和を積分でおきかえると、

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= c k_B T \int d^2 \vec{u} \psi \ln \psi \\ &\quad + \frac{c^2 k_B T}{2} \int d^2 \vec{u} d^2 \vec{u}' \psi(\vec{u}) \psi(\vec{u}') \beta(\vec{u}, \vec{u}') \end{aligned}$$



(単位球面上の分割)
 S_a ; 面積 Δ , 分子数 c_a ,
配向 $\vec{u}_a$ の部分

上の式は、自由エネルギーの濃度についての展開になっている。展開の一般形は、Cluster 展開の方法で与えられる。

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \text{[diagram of two intersecting lines]} + \text{[diagram of a triangle]} + \text{[diagram of a square]} + \dots$$

例えば 3 次の項は、

$$\begin{aligned} &c^3 \times (\text{3本の棒が接触している体積}) \\ &= c^3 \int d^2 \vec{u}_1 d^2 \vec{u}_2 d^2 \vec{u}_3 \psi(\vec{u}_1) \psi(\vec{u}_2) \psi(\vec{u}_3) \beta_3(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3) \\ &\cong c^3 b^3 L^3 \end{aligned}$$

Cluster 展開の展開係数の第 3 項と第 2 項との比をとると、

$$\frac{(\text{第 3 項})}{(\text{第 2 項})} \cong c b^2 L$$

ところで液晶となる濃度 c^* は、

$$c^* \sim \frac{1}{bL^2}$$

で、この近くでは

$$c b^2 L = c b L^2 \left(\frac{b}{L} \right) \ll 1$$

となっている。よって、 $L \gg b$ のときは展開を 2 次で打ち切って良い。

さて、

$$\mathcal{A}[\psi] = ck_B T \left[\int d^2 \vec{u} \psi \ln \psi + \frac{c}{2} \int d^2 \vec{u} d^2 \vec{u}' \beta(\vec{u}, \vec{u}') \psi(\vec{u}) \psi(\vec{u}') \right]$$

において第1項は、棒のばらまきかたが等方的分布にした方が小さく、逆に第2項は棒が平行になった方が小さいことに注意しよう。転移は両者がbalanceするところである。 ψ についての

$$\int \psi(\vec{u}) d^2 \vec{u} = 1$$

という条件を思い出して Lagrange の未定乗数法を使う。

$$\tilde{\mathcal{A}} \equiv \mathcal{A} - \lambda \int \psi(\vec{u}) d^2 \vec{u}$$

とし、

$$\frac{\delta \tilde{\mathcal{A}}}{\delta \psi} = 0$$

の要請より

$$\ln \psi(\vec{u}) + c \int d^2 \vec{u}' \beta(\vec{u}, \vec{u}') \psi(\vec{u}') = \text{const.}$$

となり、

$$\begin{cases} \psi = \text{const.} \cdot e^{-V_{\text{SCF}}(\vec{u})/k_B T} \\ V_{\text{SCF}}(\vec{u}) \equiv 2 k_B T b L^2 c \int d^2 \vec{u}' \psi(\vec{u}') |\vec{u} \times \vec{u}'| \end{cases}$$

となる。これは ψ についての分子場近似の非線形方程式となっている。

Onsagerはこの方程式を解くかわりに、次の変分法を用いた。分布関数を次の形に仮定する。

$$\psi(\vec{u}) = \text{const.} \cdot \cosh(\alpha \vec{u} \cdot \vec{n})$$

ここで $\vec{n}$ は分子の平均の向きである。 α はパラメーターで、 $\alpha = 0$ で isotropic phaseを表わし、 $\alpha \uparrow \infty$ で液晶を表わす。

これを自由エネルギーの表式 $\mathcal{A}$ に代入すると、functional $\mathcal{A}[\psi]$ はfunction となって、

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}(\alpha, c)$$

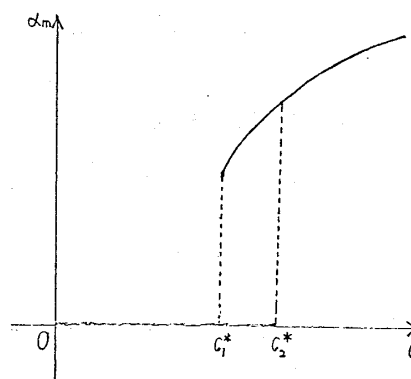
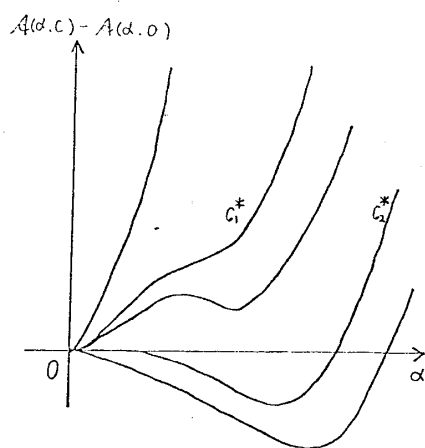
変分パラメーター α は $\mathcal{A}$ が最小になるという条件から決める。 c をいろいろ変えて $\mathcal{A}(\alpha, c)$ を計算すると下図のようになる。

液晶の配向パラメーターとして

$$S_{\alpha\beta} \equiv \langle u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle = \int d^2 \vec{u} \psi(\vec{u}) (u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta})$$

を導入する。 $S_{\alpha\beta}$ はisotropicで0、液晶で0ではない。この事から $S_{\alpha\beta}$ の事を Order para-

土井正男



α_m ; 左図の minimum position の位置

meter tensor と言う。この tensor の性質は、

$$S_{\alpha\alpha} = 0, \quad S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$$

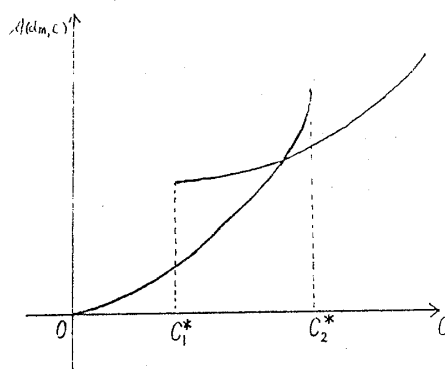
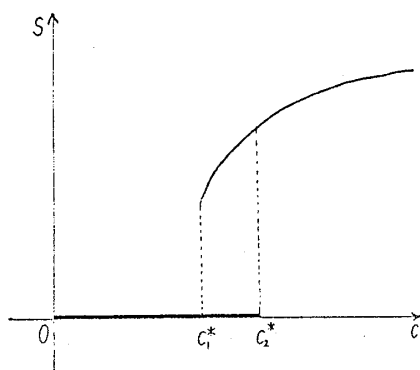
である。nematic 相では一軸対称性を持っているため、

$$S_{\alpha\beta} \equiv S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right)$$

と書くことが出来る。ここで S は

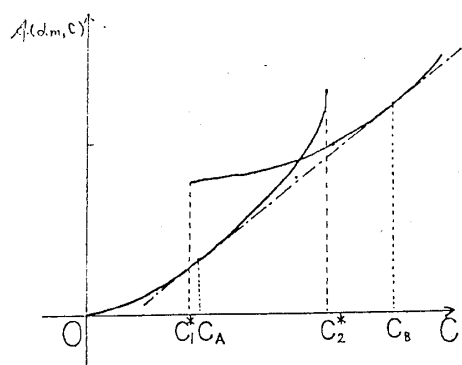
$$S \equiv \frac{3}{2} n_\alpha n_\beta S_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \langle |\vec{u} \cdot \vec{n}|^2 - \frac{1}{3} \rangle$$

で与えられる order parameter である。 α のかわりに order parameter S で書くと、下図のようになる。



α_m ; S の極小値を与える α

この系はまた溶液であるので相分離がおこる。



— · — · — ; 共通接線

$c < c_A$; isotropic

$c_A < c < c_B$; coexistent

$c_B < c$; liquid crystal

参考文献

P. G. de Gennes

The Physics of Liquid Crystals 1974

Oxford University Press

さて、液晶を記述する方程式は、

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D_r \vec{\mathcal{R}} \cdot \left[\vec{\mathcal{R}} \psi + \frac{\psi}{k_B T} \vec{\mathcal{R}} V_{\text{SCF}} \right] - \vec{\mathcal{R}} \cdot [\vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u}) \psi]$$

準希薄系の場合と異なるのは平均場ポテンシャル V_{SCF} が入っている点である。

これを使って応力を計算する。それには、系に仮想変位 $\delta \varepsilon_{\alpha\beta}$ を与えたときの $\mathcal{A}$ の変化を計算すれば良い。仮想変位 $\delta \vec{\varepsilon}$ により ψ は次の

$$\delta \psi = -\vec{\mathcal{R}} \cdot [\vec{u} \times (\delta \vec{\varepsilon} \cdot \vec{u}) \psi]$$

のように変化する、これより $\delta \mathcal{A}$ が計算出来る。 $\delta \mathcal{A}$ より $\sigma_{\alpha\beta}$ は

$$\delta \mathcal{A} = \sigma_{\alpha\beta} \delta \varepsilon_{\alpha\beta}$$

と求まる。この手続きは、§2-3で述べた一般論からも正当化される。(詳しくは M. Doi, J. Chem. Phys. 1983 参照)

$$\sigma_{\alpha\beta} = 3ck_B T \langle u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle + c \langle u_\alpha (\vec{u} \times \vec{\mathcal{R}} V_{\text{SCF}})_\beta \rangle$$

V_{SCF} がない場合には、これは §3-2 の結果と一致する。

これで任意の velocity gradient に対する応力が計算出来る。(これ以後の話は演習問題[2] 及び M. Doi, J. Polym. Sci. 19 229 (1981) 参照)

演習問題 [2] 棒状高分子濃厚溶液の配向の分布関数 $\psi(\vec{u}, t)$ は次式を満たす。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D_r \vec{\mathcal{R}} \cdot \left[\vec{\mathcal{R}} \psi + \frac{\psi}{k_B T} \vec{\mathcal{R}} V_{\text{SCF}} \right] - \vec{\mathcal{R}} \cdot [\vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u}) \psi] \quad (1)$$

ここに

$$V_{\text{SCF}} = -\frac{3}{2} U k_B T (u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) S_{\alpha\beta}$$

土 井 正 男

であり U は濃度に比例するパラメータである。

(i) $\vec{\kappa} = 0$ の時, (1) の平衡状態の解は

$$\psi_{\text{eq}}(\vec{u}) = \text{const.} \cdot \exp [\alpha (\vec{u} \cdot \vec{n})^2]$$

(α は定数, $\vec{n}$ は任意の方向の単位ベクトル) と書かれることを示し, α の満たすべき方程式を求めよ。この方程式を数値的に解き α を U の関数としてグラフに書け。

(ii) $S_{\alpha\beta}$ は次の方程式を満たす事を示せ。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} S_{\alpha\beta} = & -6D_r S_{\alpha\beta} + 6D_r U \left[\frac{1}{3} S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} - \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle S_{\mu\nu} \right] \\ & + \frac{1}{3} (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) + \kappa_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} + \kappa_{\beta\mu} S_{\alpha\mu} - 2\kappa_{\mu\nu} \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \end{aligned}$$

(iii) $\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle S_{\mu\nu} \cong \langle u_\alpha u_\beta \rangle \langle u_\mu u_\nu \rangle S_{\mu\nu}$

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \kappa_{\mu\nu} \cong \langle u_\alpha u_\beta \rangle \langle u_\mu u_\nu \rangle \kappa_{\mu\nu}$$

の decoupling 近似を用い $S_{\alpha\beta}$ についての閉じた式を求めよ。

(iv) $\vec{\kappa} = 0$ の時, (iii) で得られた式を解き, 平衡状態のオーダーパラメータを U の関数としてあらわせ。

解答例 (i)

$$\psi_{\text{eq}} = \text{const.} \cdot \exp [\alpha (\vec{u} \cdot \vec{n})^2]$$

が (1) 式を満たすことを示す。 ψ_{eq} は $\vec{n}$ を対称軸とする一軸対称性を持つから, 一般に

$$S_{\alpha\beta} = S n_\alpha n_\beta + b \delta_{\alpha\beta}$$

と書ける。(S, b は定数) $S_{\alpha\alpha} = 0$ より

$$S_{\alpha\beta} = S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right)$$

とおける。従って

$$\begin{aligned} V_{\text{SCF}} &= -\frac{3}{2} U k_B T S \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \\ &= -\frac{3}{2} U S k_B T \left[(\vec{u} \cdot \vec{n})^2 - \frac{1}{3} \right] \end{aligned}$$

$$\therefore \vec{\mathcal{R}} V_{\text{SCF}} = -\frac{3}{2} U S k_B T \vec{\mathcal{R}} (\vec{u} \cdot \vec{n})^2$$

一方,

$$\vec{\mathcal{R}}\psi = 2\psi\vec{\mathcal{R}}(\vec{u}\cdot\vec{n})^2$$

従って

$$\alpha = \frac{3}{2}US \quad (2)$$

であれば，平衡状態の式

$$\vec{\mathcal{R}} \cdot \left[\vec{\mathcal{R}}\psi + \frac{\psi}{k_B T} \vec{\mathcal{R}}V_{\text{SCF}} \right] = 0$$

は満たされる。一方，

$$S = \frac{3}{2} \langle (\vec{u} \cdot \vec{n})^2 - \frac{1}{3} \rangle$$

だから(2)の条件は，

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{3}{2}U \frac{\frac{3}{2} \int d^2\vec{u} \left[(\vec{u} \cdot \vec{n})^2 - \frac{1}{3} \right] \exp[\alpha (\vec{u} \cdot \vec{n})^2]}{\int d^2\vec{u} \exp[\alpha (\vec{u} \cdot \vec{n})^2]} \\ &= \frac{9}{4} \int_0^1 dx \left(x^2 - \frac{1}{2} \right) \exp(\alpha x^2) / \int_0^1 dx \exp(\alpha x^2) \end{aligned}$$

積分を Simpson法 (100 分割) で計算して U と α の関係を求めると図 A のようになる。

(ii) ; これは [I] の (i) と同様にすれば良い。…… 略

(iii) ; decoupling 近似

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle S_{\mu\nu} \cong \langle u_\alpha u_\beta \rangle \langle u_\mu u_\nu \rangle S_{\mu\nu}$$

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \kappa_{\mu\nu} \cong \langle u_\alpha u_\beta \rangle \langle u_\mu u_\nu \rangle \kappa_{\mu\nu}$$

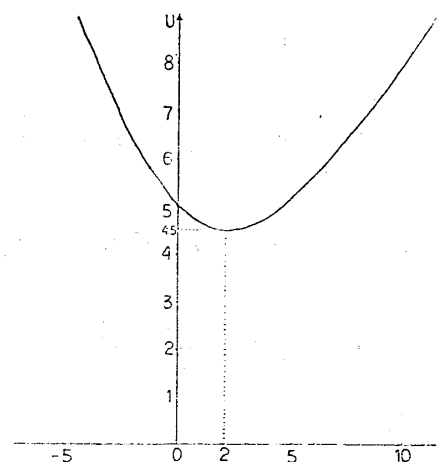
を使うと，

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle S_{\mu\nu} &\cong \left(S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \left(S_{\mu\nu} + \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \right) S_{\mu\nu} \\ &= \left(S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) S_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \end{aligned}$$

ただし

$$S_{\alpha\alpha} = 0$$

を使った。また，



土 井 正 男

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \kappa_{\mu\nu} \cong (S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) (S_{\mu\nu} + \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu}) \kappa_{\mu\nu}$$

これを使うと,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S_{\alpha\beta} = & -6D_r S_{\alpha\beta} + 6D_r U \left[\frac{1}{3} S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} - (S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) S_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \right] \\ & + \frac{1}{3} (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) + \kappa_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} + \kappa_{\beta\mu} S_{\alpha\mu} - 2\kappa_{\mu\nu} (S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) (S_{\mu\nu} + \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu}) \end{aligned}$$

となる。

(V); $\vec{\kappa} = \vec{0}$, $\partial/\partial t = 0$ とすると,

$$0 = -6D_r S_{\alpha\beta} + 6D_r U \left[\frac{1}{3} S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} - (S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) S_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \right]$$

このとき

$$S_{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha \neq \beta)$$

$$S_{xx} = S_{yy} = -2S_{zz}$$

となっている。

S_{xx} については

$$0 = -6D_r S_{xx} + 6D_r U \left[\frac{1}{3} S_{xx} + S_{xx}^2 - (S_{xx} + \frac{1}{3}) (S_{xx}^2 + S_{xx}^2 + 4S_{xx}^2) \right]$$

$$\therefore 0 = -S_{xx} + U \left[\frac{1}{3} S_{xx} - S_{xx}^2 - 6S_{xx}^3 \right]$$

$$0 = S_{xx} U \left[-\frac{1}{U} + \frac{1}{3} - S_{xx} - 6S_{xx}^2 \right]$$

よって

$$S_{xx} = 0, \quad \frac{-1 \pm \sqrt{9 - 24/U}}{12}$$

$$S_{yy} = S_{xx}$$

$$S_{zz} = -2S_{xx}$$

となる。

付録

重心の速度を $\vec{V}_G$, 棒の回転速度を $\vec{\omega}$ とすると, n 番目の Brown 粒子の速度 $\vec{V}_n$ は,

$$\vec{V}_n = \vec{V}_G + \vec{\omega} \times (n b \vec{u})$$

と与えられる。これと,

$$\vec{V}_n = \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{R}_n + \sum_m \overleftrightarrow{H}_{nm} \cdot \vec{F}_m$$

より $\vec{F}_n$ を求めると,

$$\vec{F}_n = (\overleftrightarrow{H}^{-1})_{nm} (\vec{V}_m - \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{R}_m) = (\overleftrightarrow{H}^{-1})_{nm} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{u} - \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{u}) m b \quad (\text{A-1})$$

ここで $(\overleftrightarrow{H}^{-1})_{nm}$ は,

$$\sum_m (\overleftrightarrow{H}^{-1})_{nm} \overleftrightarrow{H}_{ml} = \delta_{nl} \vec{I}$$

を満たすテンソルである。

$\overleftrightarrow{H}_{nm}$ の定義より

$$\overleftrightarrow{H}_{nm} = h_{nm} (\vec{I} + \overleftrightarrow{u u})$$

$$h_{nm} = \frac{1}{8\pi\eta |n-m|b}$$

$\overleftrightarrow{u u}$ はテンソルで,

$$(\overleftrightarrow{u u})_{\alpha\beta} = u_\alpha u_\beta$$

だから $(\overleftrightarrow{H}^{-1})_{nm}$ は

$$(\overleftrightarrow{H}^{-1})_{nm} = (h^{-1})_{nm} (\vec{I} - \frac{\overleftrightarrow{u u}}{2}) \quad (\text{A-2})$$

$(h^{-1})_{nm}$ とは,

$$\sum_m h_{nm} (h^{-1})_{ml} = \delta_{nl}$$

となるような h_{nm} の逆行列である。

さて, 粒子に働くトルク $\vec{N}$ は

$$\sum_n (\vec{R}_n - \vec{R}_G) \times \vec{F}_n$$

と表わされるから, (A-1) を用いて

$$\vec{N} = \sum_{n,m} n b \vec{u} \times (\overleftrightarrow{H}^{-1})_{nm} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{u} - \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{u}) m b$$

(A-2) を用いれば,

$$\begin{aligned} \vec{N} &= \{ \sum_{n,m} n m b^2 (h^{-1})_{nm} \} \vec{u} \times (\vec{I} - \frac{\overleftrightarrow{u u}}{2}) \cdot (\vec{\omega} \times \vec{u} - \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{u}) \\ &= \zeta_r (\vec{\omega} - \vec{u} \times \overleftrightarrow{\kappa} \cdot \vec{u}) \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

土井 正 男

ここで,

$$\zeta_r \equiv \sum_{n,m} nmb^2 (\hbar^{-1})_{nm} \quad (\text{A-4})$$

(A-3)より, 横の回転速度は,

$$\vec{\omega} = \frac{\vec{N}}{\zeta_r} + \vec{u} \times (\vec{\kappa} \cdot \vec{u})$$

と与えられることがわかる。これを(A-1)に代入すると,

$$\begin{aligned} \vec{F}_n &= \sum_m (\vec{H}^{-1})_{nm} \cdot \left(\frac{1}{\zeta_r} \vec{N} \times \vec{u} - (\vec{u} \cdot (\vec{\kappa} \cdot \vec{u})) \vec{u} \right) mb \\ &= \sum_m (\hbar^{-1})_{nm} \left(\frac{1}{\zeta_r} \vec{N} \times \vec{u} - \frac{1}{2} (\vec{u} \cdot (\vec{\kappa} \cdot \vec{u})) \vec{u} \right) mb \end{aligned}$$

従って応力は, ($\sum_n \vec{F}_n = \vec{0}$ を用いて)

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_n F_{n\alpha} (\vec{R}_n - \vec{R}_G)_\beta = \sum_{n,m} nmb^2 (\hbar^{-1})_{nm} \left(\frac{1}{\zeta_r} \vec{N} \times \vec{u} - \frac{1}{2} (\vec{u} \cdot (\vec{\kappa} \cdot \vec{u})) \vec{u} \right)_\alpha u_\beta$$

(A-4)を用いれば,

$$\sigma_{\alpha\beta} = (\vec{N} \times \vec{u})_\alpha u_\beta - \frac{\zeta_r}{2} (\vec{u} \cdot (\vec{\kappa} \cdot \vec{u})) u_\alpha u_\beta$$

となる。

$$\vec{N} = -k_B T \vec{\mathcal{R}} \ln \psi$$

を用いれば, 本文中の応力の式が得られる。