

# ランダムな接続性を有する ネットワークポリマーの緩和挙動

佐々木裕

東亞合成

Desember 16, 2022

## ① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- ゴムの強靭性
- ゴムのモデル化

## ② ランダムネットワークの検討

- ランダムネットワークについて
- ランダムネットワークの作成
- ランダムネットワークのシミュレーション

## ③ ランダムネットワークのせん断変形

- 分岐数の異なるネットワークのせん断変形
- 4-Cain NW のせん断変形時のヒステリシス
- おわりに

# 本研究の目標とアプローチ

## 目標

- 高分子材料の破壊耐性向上の設計指針を得たい。
- 耐久性、可逆性に優れた材料として、  
**ゴム材料（柔らかいネットワーク）をターゲット**

## アプローチ

- 実験的アプローチ
  - 超分子前駆体から構造明確な三分岐ネットワーク
  - フィラー無添加での**高い破断伸びと強度**
  - 既知のモデルとの多数の整合点と、**よくわからない点。**
- シミュレーションでモデルを構築
  - 単純化したモデルで小さなスケールから始めたい。
  - 長さの揃ったストランドで MD シミュレーション

# 破壊エネルギーとヒステリシスロス

- ヒステリシスロス
  - ヒステリシス：変形履歴による応答変化
  - サイクル変形でエネルギー散逸
- 破壊エネルギーと正の相関<sup>a</sup>
  - 変形温度にも強く依存
  - SBR のガラス転移温度との距離？
- ヒステリシスロス発生の起源<sup>b</sup>
  - 粘弾性に基づくもの
  - 結晶化に由来するもの
  - 添加したフィラーに起因

<sup>a</sup>K.A.Grosch, J.A.C.Harwood, A.R.Payne, Rub. Chem. Tech., 41, 1157(1968)

<sup>b</sup>A.R.Payne, J.Poly.Sci.:Sympo., 48, 169(1974)

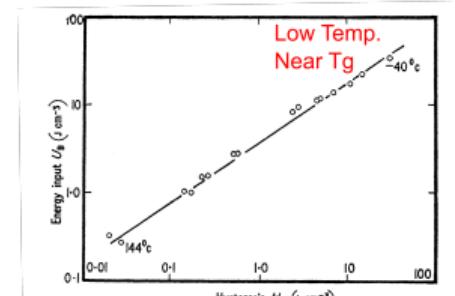
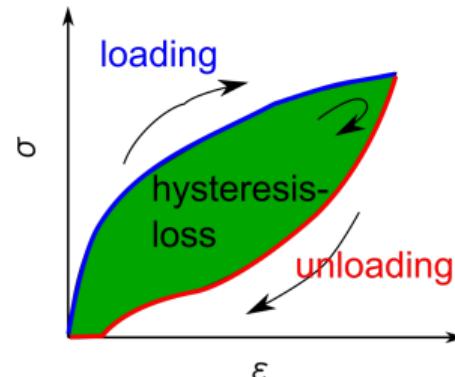
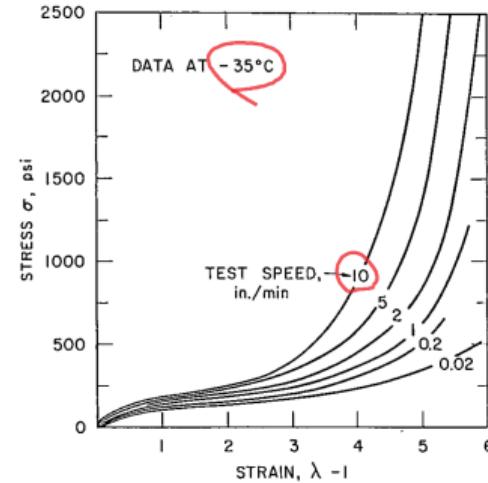
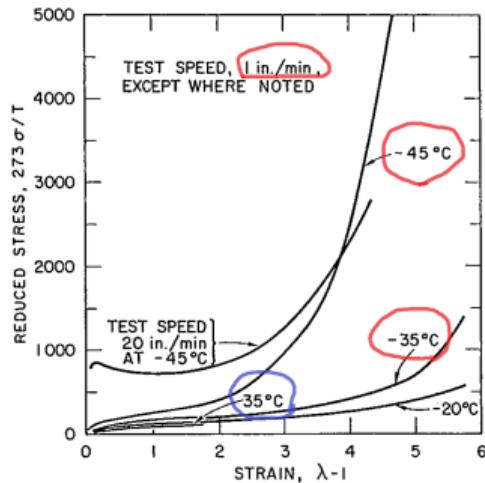


Fig. 1.—Energy input at break  $U_B$  against hysteresis  $H$  at break for SBR gum vulcanizate over a temperature range of -40 to 144°C.

## S-S curves for SBR at varied temp. and speed



- 低温、高速変形で SBR でも伸びきり効果が発現<sup>a</sup>

<sup>a</sup>T.L. Smith, R.A. Dickie, J. Pol. Sci. part A-2, 7 635 (1969)

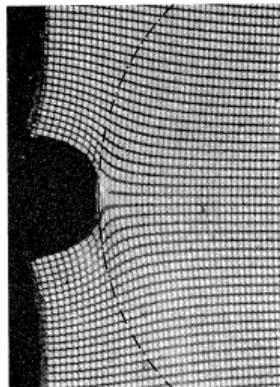
# ゴムの破壊と時間温度換算則

## ゴムの破壊について

- クラック先端での大変形を伴う非線形現象
- 時間温度換算則の成立が多数報告<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Smith T., Stedry P., J. Appl. Phys., 31 1892 (1960)

### 亀裂先端近傍での大変形



### 時間温度換算則の成立

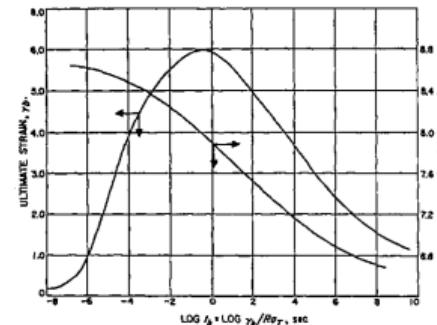


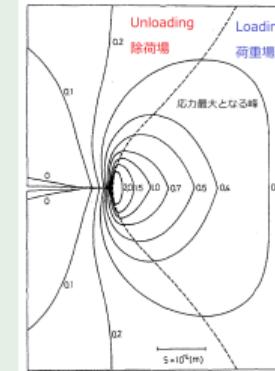
FIG. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break ( $t_b$ ) reduced to  $-10^\circ\text{C}$ . (Data from work cited in footnote 1.)

# ゴムの破壊耐性

## Andrews 理論

- クラック近傍の応力場に注目<sup>a</sup>
  - Loading 場と Unloading 場
- クラック進展時に応力場が遷移
  - ヒステリシスロス ⇒ エネルギー散逸
  - クラックの進展を抑制

<sup>a</sup>E.H.Andrews, Y.Fukahori, J. of Mat. Sci. 12, 1307 (1977)



## 疲労破壊も考慮すると

- 可逆的であることが望ましい。≠ 犠牲結合
- 変形の周期に対応できるように、回復速度も重要。
- 粘弾性挙動としてのヒステリシスロス ⇔ 緩和挙動

# Classical Theory of Rubber Elasticity

## Free Energy Density of Rubbers against Strain invariant

$$\frac{F}{V} = W = C_0 + \underbrace{C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)}_{\text{Mooney-Rivlin Model}} + \sum_{i,j=1}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j$$

### Neo-Hookean Model

$$W = C_1(I_1 - 3)$$

against Uniaxial elongation

$$\sigma_{nom} = 2C_1 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = G \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

### Mooney-Rivlin Model

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$$

against Uniaxial elongation

$$\sigma_{nom} = 2 \left( C_1 + C_2 \frac{1}{\lambda} \right) \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

## With or without Junction Points fluctuation

### Affine Network Model <sup>a</sup>

$$G_{affine} = \nu k_B T$$

$\nu$ : Number density of strands in the system

### Phantom Network Model <sup>a</sup>

$$G_{phantom} = \nu k_B T \left( 1 - \frac{2}{f} \right) f: \text{Functionality}$$

<sup>a</sup>P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, (1953)

H.M. James, E.J. Guth, Chem. Phys., 21, 6, 1039 (1953)

# Constraint Factors for Junction Points and Strands

## Vicinity of Junction Point

- Junction points are surrounded by many of adjacent strands(x in fig.).
- Fluctuation of junction points are suppressed.

Storage modulus  $G$  is combination of  $G_c$  and  $G_e$

- Constrained Junction Model
  - Constraints are reduced and  $G$  approaches to  $G_c$ .<sup>a</sup>
- Topological relationships
  - Contribution of entanglement.<sup>b</sup>

$$G_e = T_e G_N^0$$

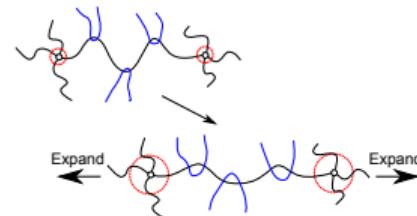
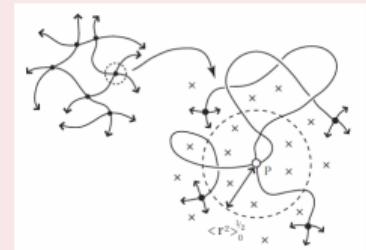


Figure 4. Three topological relationships between two closed loops:  
(a) not entwined, (b) once entwined, (c) twice entwined.

<sup>a</sup> P.J.Flory, J.Chem.Phys., 66, 12, 5720 (1977)

<sup>b</sup> D.S.Pearson and W.Graessley, Macromol., 11, 3, 528 (1978)

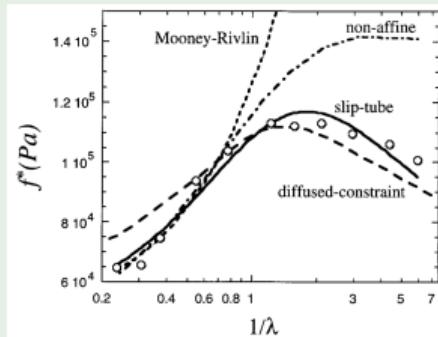
# Recent approach for Constraints (Entanglements)

## Recent Models for accounting $G_e$

- Diffused-Constraint Model
  - Confining potential affect all points along the chain.<sup>a</sup>
- Nonaffine Tube Model
  - Improved model of "Edwards' Tube Model".<sup>b</sup>
- Slip-tube Model
  - A pairwise interaction of chains is introduced.<sup>c</sup>

$$f^*(\lambda^{-1}) = G_c + \frac{G_e}{0.74\lambda + 0.61\lambda^{-1/2} - 0.35}$$

$$G_c = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{\phi}\right), \quad G_e = \frac{4}{7} \nu k_B T L$$



**Figure 5.** Fit of the data by Pak and Flory<sup>20</sup> on cross-linked poly(dimethylsiloxane) (open circles) by the diffused-constrained model (dashed line), Mooney–Rivlin expression (dotted line), nonaffine tube model (dash-dotted line), and the slip-tube model (solid line).

<sup>a</sup> A. Kloczkowski, J.E. Mark, B. Erman, *Macromol.*, 28, 5089 (1995)

<sup>b</sup> M. Rubinstein, S. Panyukov, *Macromol.*, 30, 25, 8036 (1997)

<sup>c</sup> M. Rubinstein, S. Panyukov, *Macromol.*, 35, 6670 (2002)

## ① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- ゴムの強靭性
- ゴムのモデル化

## ② ランダムネットワークの検討

- ランダムネットワークについて
- ランダムネットワークの作成
- ランダムネットワークのシミュレーション

## ③ ランダムネットワークのせん断変形

- 分岐数の異なるネットワークのせん断変形
- 4-Cain NW のせん断変形時のヒステリシス
- おわりに

# ランダムネットワークの検討

- 前述のモデルの問題点
  - ひずみ依存性の議論が主で、変形速度依存性の議論が陽には行われていない。
  - $G_c$  の基本となるファンタムネットワークモデルの再現が必須。
- **連結性にランダム性を導入  $\Leftrightarrow$  ファントムネットワークの要件に合致<sup>a</sup>**
  - ストランドが独立に等方的にゆらぎ、その末端間距離がガウス分布
  - ゆらぎがひずみの影響を受けない
- 既往研究
  - Random end-crosslink for telechelic polymers<sup>b</sup>
  - Primitive Chain Network Simulation<sup>c</sup>

<sup>a</sup>P. J. Flory, Proc. R. Soc. London. Series A, 351, 351 (1976)

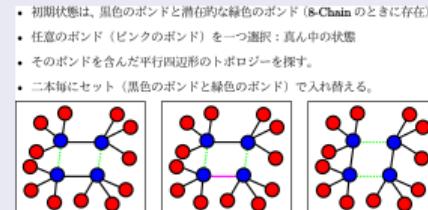
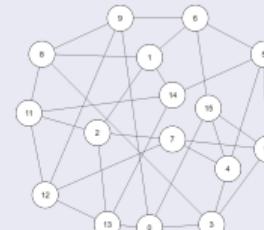
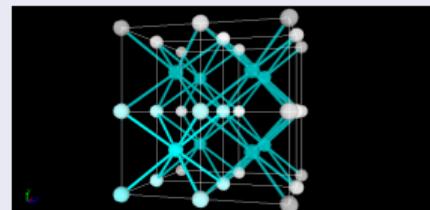
<sup>b</sup>G.S. Grest, et.al., Non-Cryst. Solids, 274, 139 (2000)

<sup>c</sup>Y. Masubuchi, Nihon Reoroji Gakkaishi, 49, 2, 73 (2021)

# ランダムネットワークの作成

## 初期構造の作成

- ① 実空間で 8-Chain Model から初期構造を作成。
  - 所望の分岐数にランダムに選択した結合を除去
  - 除去したジオメトリー ⇒ トポロジー モデル
- ② トポロジー 空間でランダム性の導入
  - エッジ交換でノードごとにランダムな接続性導入
- ③ 対応する実空間でのネットワーク初期構造を作成
- ④ 適正なストランド長となるように多密度設定
- ⑤ Slow Push Off により初期構造を緩和



# 初期構造の緩和

## KG鎖をストランドとするネットワーク

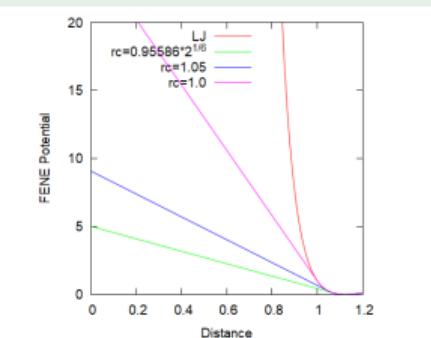
- KG鎖は「非素抜け」なので、**初期構造の緩和**が重要。

$$U_{KG}(r) = \begin{cases} U_{nonbond} = U_{LJ} \text{ where } r_c = 2^{(1/6)}\sigma \\ U_{bond} = U_{LJ} + U_{FENE} \end{cases}$$

## 初期構造の緩和

- Auhl等の方法<sup>a</sup>に従い、step-wiseに絡み合いを導入
  - force-capped-LJポテンシャル
  - Slow Push Offで初期構造を緩和

$$U_{FCLJ}(r) = \begin{cases} (r - r_{fc}) * U'_{LJ}(r_{fc}) + U_{LJ}(r_{fc}) & r < r_{fc} \\ U_{LJ} & r \geq r_{fc} \end{cases}$$



<sup>a</sup>R. Auhl et al. J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)

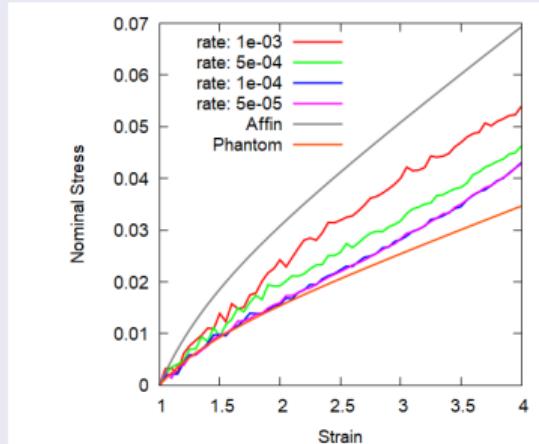
# 「素抜け鎖」の力学応答

## 「素抜け鎖」でのランダムネットワーク

- 「排除体積効果および絡み合いのない」ネットワーク

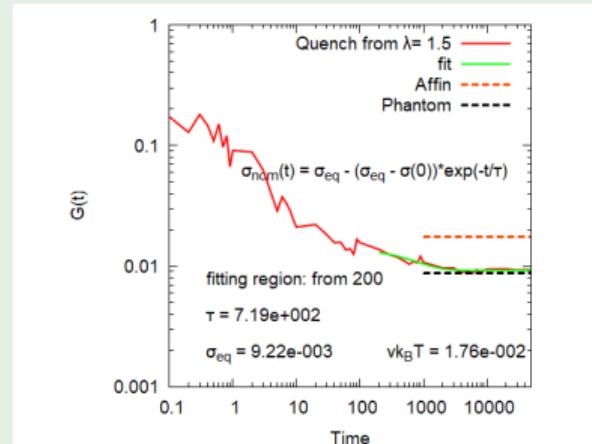
### 一軸伸張結果

- 速度低下でファンтом応答に漸近



### ステップ変形の応力緩和

- $\dot{\gamma} = 1e^{-3}$ ,  $\lambda = 1.5$



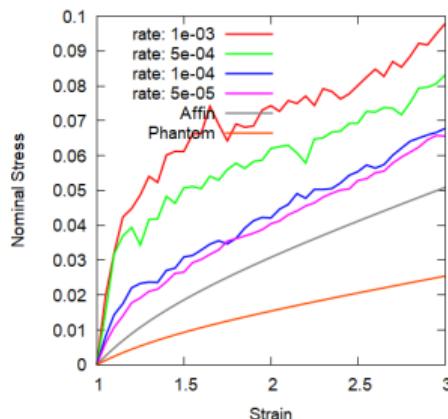
# KG 鎖の力学応答

## KG 鎖の四分岐ランダムネットワーク

### LJ ポテンシャルによる排除体積効果および絡み合い

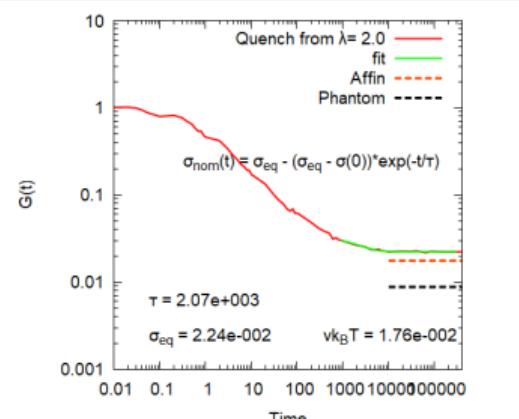
#### 一軸伸張結果

- ネオフッキアンに漸近
- ANM よりも応力は高い

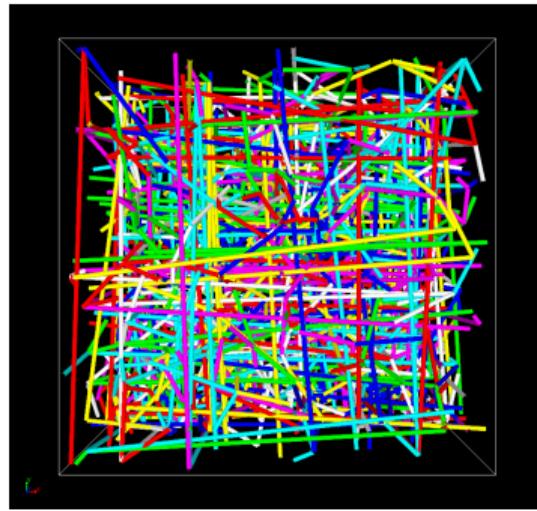


#### 応力緩和関数 $G(t)$

- ステップ変形 ( $\lambda = 2.0$ )
- ANM よりも高弾性率



# ランダムネットワークの絡み合い解析: Z1-code



## ホモポリマーとの比較

- $Z$  は一本鎖あたりの絡み合い
- 今回のネットワークは、  
ホモポリマーと同等

	Homo	4 Chain NW
Segments	50	48
Chains	200	768
Entanglements	204	800
Entangled Chains	134	557
$\langle Z \rangle_{Z1}$	1.02	1.04

## Z1-code とは

- 絡み合いを可視化するアルゴリズム <sup>a</sup>

<sup>a</sup>M. Kröger, Comput. Phys. Commun. 168, 209 (2005)

# 絡み合いの効果について

## Entanglement effect in Slip-tube Model

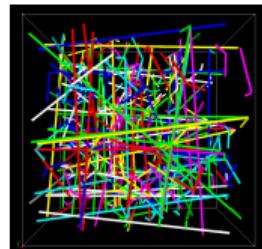
Rubinstein らの先行研究 <sup>a</sup>

$$G_c = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{\phi}\right), \quad G_e = \frac{4}{7} \nu k_B T L$$

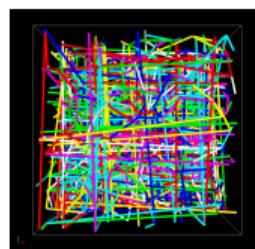
and L is the number of slip-links per network chain

---

<sup>a</sup>M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromolecules, 35, 6670 (2002)



NPT



NVT

	NPT	NVT
<i>Chains, <math>\nu</math></i>	768, 0.018	
$G_c = \nu \times (1 - 2/4)$	0.009	
Entanglements	278	800
Entangled Chains	249	557
$L$	$278/768=0.36$	$800/768=1.04$
$G_e = 4/7 \times \nu \times L$	0.004	0.011
$G_{calcd.} = G_c + G_e$	0.013	0.020
$G_{measd.}$	0.013	0.022

## ① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- ゴムの強靭性
- ゴムのモデル化

## ② ランダムネットワークの検討

- ランダムネットワークについて
- ランダムネットワークの作成
- ランダムネットワークのシミュレーション

## ③ ランダムネットワークのせん断変形

- 分岐数の異なるネットワークのせん断変形
- 4-Cain NW のせん断変形時のヒステリシス
- おわりに

# シミュレーションによる評価

## ① KG 鎖 (N=20) 初期構造の確認

- Kröger らの方法により Z\_1 Code で絡み合いを評価<sup>a</sup>
  - 対応するホモポリマーメルトと同程度 ( $\langle Z \rangle_{Z1} \simeq 0.15$ )
  - 鎖長が短いので絡み合いは少ない

## ② 各種アンサンブル平均を評価

- ストランド長の分布関数
- 鎖に沿ったセグメント間距離

## ③ 力学特性の評価

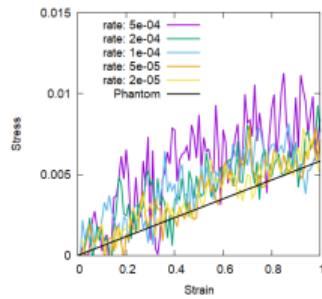
- 一軸伸張において、生じる応力を評価
- ステップ変形による応力緩和
- Lees-Edwards 条件によりずりせん断を付与し、生じる応力を評価
- 連続した変形を付与して、ヒステリシスを評価

<sup>a</sup>S. Shanbhag, M. Kröger, Macromol. 40 2897 (2007)

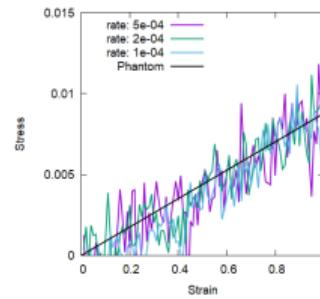
# 分岐数の異なるネットワークのせん断変形

「素抜け鎖」でのランダムネットワーク

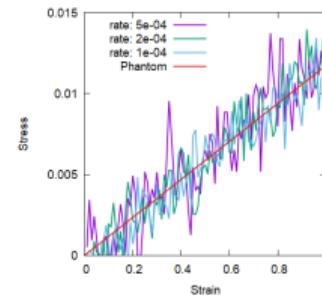
- 「排除体積効果および絡み合いのない」ネットワーク
- 分岐数が異なるネットワークのせん断変形力学応答
- 分岐数によらず Phantom Network Model:PNM へと漸近



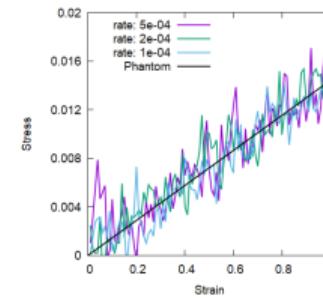
3-Chain NW  
(N=48)



4-Chain NW  
(N=48)



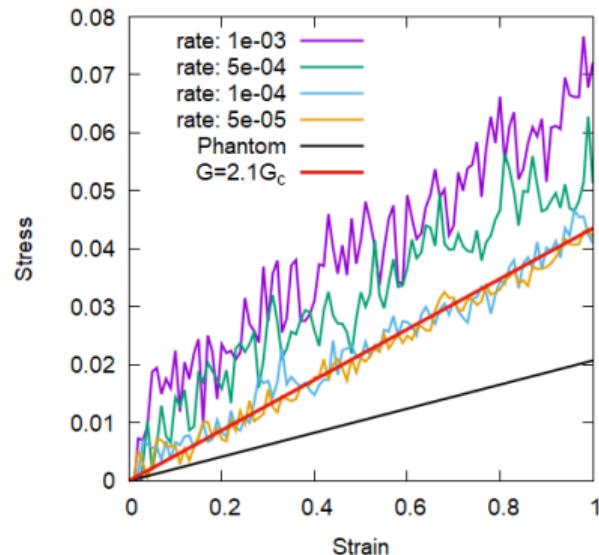
6-Chain NW  
(N=48)



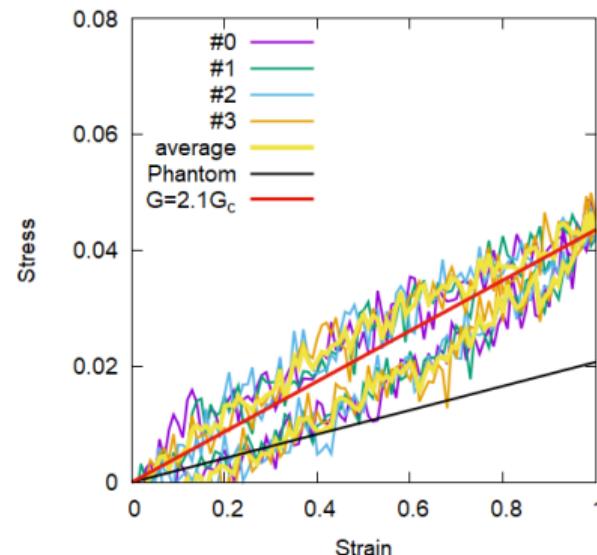
5-Chain NW  
(N=35)

## 4-Cain NW (KG Chain: N=20) のせん断変形

- PNM へと漸近する変形速度 ( $\dot{\gamma} = 2e^{-4}$ ) で複数回の連続した変形に対しても迅速な回復を伴った力学的ヒステリシス (Hysteresis loss  $\simeq 0.34$ ) を示した。

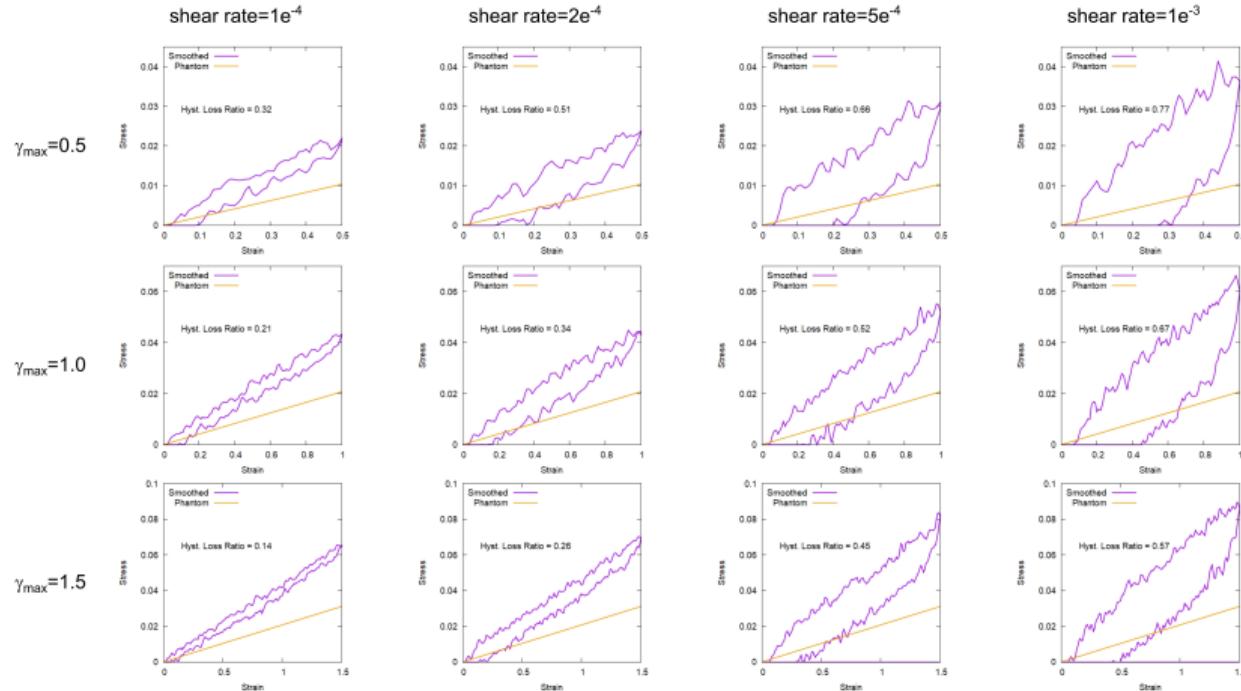


S-S Curves for 4-chain NW (N=20)



Hysteresis Response

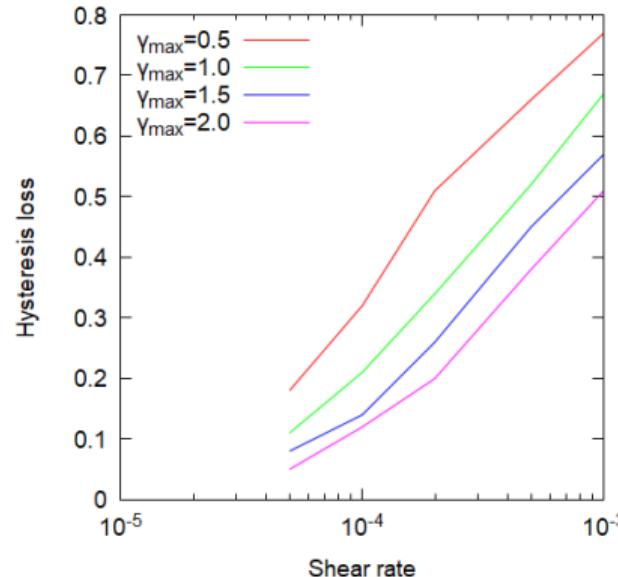
# 各種の変形条件での力学的ヒステリシス



Hysteresis losses for valid shear rate and maximum deformation

# ヒステリシスロス

- 変形速度の低下に伴いヒステリシスロスは減少
- $\dot{\gamma} \sim 1e^{-5}$  程度のオーダーの時間スケールで消失



Comparison of Hysteresis losses for 4-Chain NW (N=20)

# ストランドの最長緩和時間

## 最長緩和時間 ( $\tau$ ) を評価

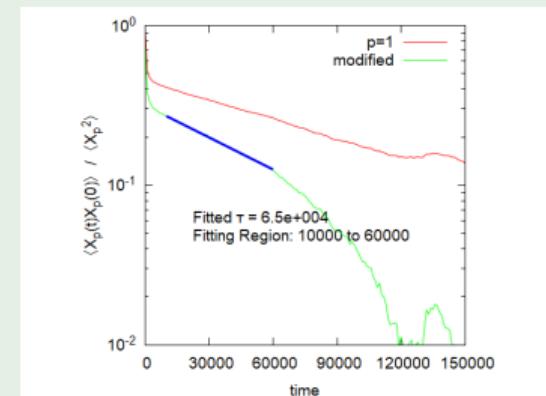
- ストランドのラウスモード ( $p=1$ ) の自己相関関数  $C_p(t)$

$$C_p(t) = \langle X_p(t)X_p(0) \rangle / \langle X_p^2 \rangle$$

- 相関関数の振る舞い
  - 空間的な拘束のため、長時間極限で一定値に収束
  - $C_p(\infty)$  を差し引いて評価
  - 推定された最長緩和時間は、

$$\tau \simeq 6.5e^4$$

ヒステリシスロスが消失する変形速度 ( $\sim 1e^{-5}$ ) と対応



# おわりに

## 本発表の内容

- ストランド長が揃った分岐数の異なるランダムネットワーク
  - ずりせん断での力学応答を評価
  - 分岐数に応じたファントムネットワーク挙動を確認
- 迅速な回復を伴った力学的ヒステリシスを確認
  - ストランドの最長緩和時間が長時間化 ( $\tau \simeq 6.5e^4$ )
  - ヒステリシスロスの消失する変形速度と対応
- 今後の検討
  - ストランド長および分岐数を変更したものを網羅的に検討
  - 今回の知見に基づき、一軸伸張での検討を整理

# 補足資料

## ④ 背景

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

## ⑤ ランダムネットワークについて

- ランダムネットワークの作成
- ネットワークのトポロジー
- ラプラシアン行列

## ⑥ その他

# 高分子材料への期待と不安

地球温暖化対策の CO<sub>2</sub> 削減へ向けて、  
「自動車を中心とした運送機器の抜本的な軽量化」が提唱

## 高分子材料への期待

- 鉄鋼主体 ⇒ 高分子材料を含むマルチマテリアル化
- 高分子材料によるマルチマテリアル化のポイント
  - 高い比強度の有効利用
  - 特徴を生かした適材適所 ⇔ 適切な接合方法の選択
    - 「接着接合」への高分子の利用
    - 「柔らかさを生かした弾性接着接合」

## 柔軟材料としてゴム材料に注目

- しなやかな強さを有する材料
- 強度や耐久性の定義が不明確（特に疲労破壊に対して）

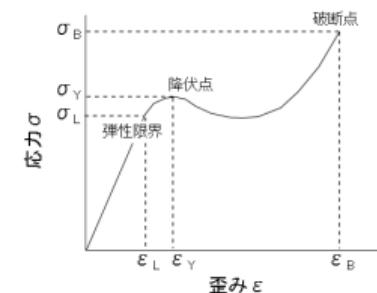
# ガラス状態の高分子材料の疲労と破壊

## 破壊のモード（巨視的）

- 脆性破壊  $\Leftrightarrow$  延性破壊
- 脆性破壊は、降伏前にミクロなクラックが進展した破壊

## 降伏と劣化

- 韌性向上のため
  - 局所的な降伏が必須。（クレイズのような局所的な破壊も）
  - 一般に、高分子材料の降伏は不可逆。
- 降伏による劣化
  - 降伏  $\Leftrightarrow$  本質的には、少しづつ破壊。
  - 破壊領域への水分の浸透  $\Leftarrow$  長期耐久性の欠如



# 破壊工学の考え方

## 破壊工学の考え方

- 系中にクラックが存在することを前提
  - グリフィスの条件（脆性材料）<sup>a</sup>
  - 弾塑性材料の延性破壊への拡張<sup>b</sup>

<sup>a</sup>A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A221, 163 (1921)

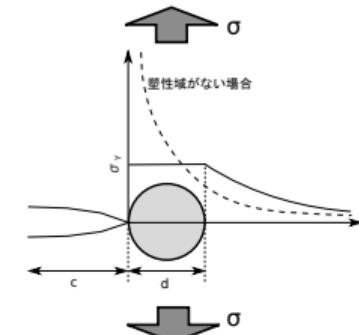
<sup>b</sup>G.R.Irwin, J. Appl. Mech., 24, 361 (1957)

- 応力拡大係数  $K_I$  で評価

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$$

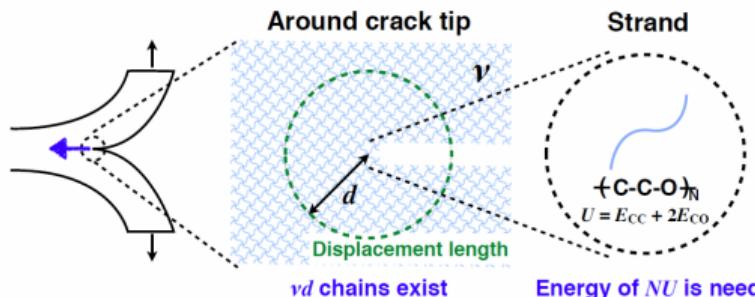
- 先端での局所降伏領域:  $d \Rightarrow$  降伏応力  $\sigma_Y$  に反比例

$$d \propto \left( \frac{K_I}{\sigma_Y} \right)^2$$



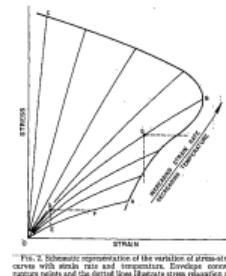
# ゴムの破断強度の時間温度依存

- 粘弾性極限（高温・低速）において<sup>a</sup>



<sup>a</sup>G.J. Lake and A.G. Thomas, R. Soc. Lond. A300, 108 (1967)

- 変形速度、温度で破壊包絡線<sup>a</sup>



<sup>a</sup>T. Smith, P. Stedry, J. Appl. Phys., 31 1892 (1960)

## ゴムの引き裂きエネルギー

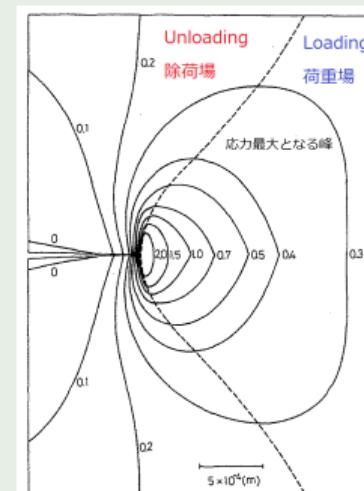
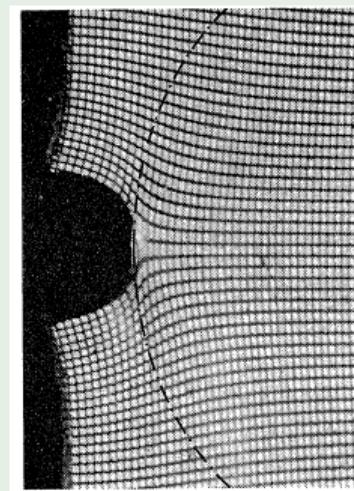
$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 \times \Phi(\dot{c}, T, \epsilon_0)$$

where  $\dot{c}$  is crack velocity and  $\epsilon_0$  is applied strain

# Andrews 理論

## Andrews 理論

- クラック近傍の応力場に注目<sup>a</sup>
  - Loading 場と Unloading 場
  - クラック進展時に遷移
- ヒステリシスロスを有する材料では
  - この差が、全体の変形に要したエネルギーの多くを散逸
  - 鎖の破断へのエネルギーが低減  
⇒ 強靭さの起源。
- 実験的に、 $\Phi$  を求めている。



<sup>a</sup>E.H. Andrews, Y. Fukahori,  
J. of Mat. Sci., 12, 1307 (1977)

# ひずみ不变量

主伸張比  $\lambda$  を用いて以下のように、  
ひずみの第 1 不变量、第 2 不变量、第 3 不变量

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$$

どの座標系においても不变であり、  
物理的には以下のように解釈される。

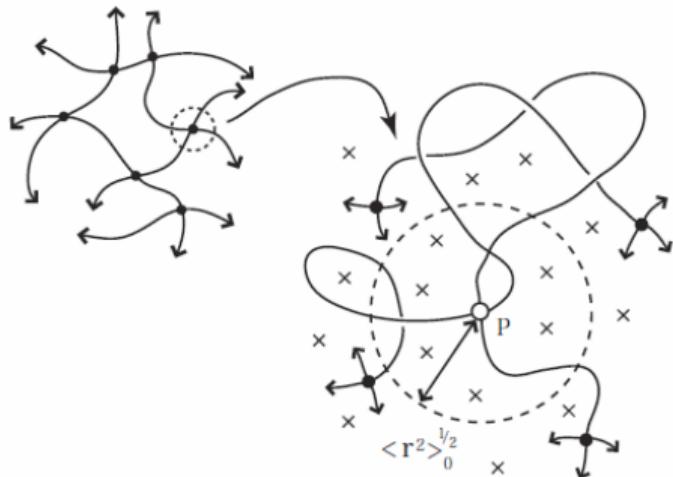
ひずみの第 1 不变量 長さの変化量

ひずみの第 2 不变量 表面積の変化量

ひずみの第 3 不变量 体積の変化量

# 架橋点近傍の拘束状態に基づく二つのモデル

## ストランドと架橋点



架橋点はストランド経由で直接連結した架橋点以外の、近接する多数のストランド（図中の×）に囲まれている。

- “Affine NW Model”

架橋点が巨視的変形と相似に移動。  
(Affine 变形)

$$G = \nu k_B T$$

$\nu$  は、ストランドの数密度

- “Phantom NW Model”

架橋点が大きく揺らぎ、ずり弾性率  
( $G$ ) が低下<sup>a</sup>。

$$G = \xi \nu k_B T$$

$$\xi = 1 - \frac{2}{f}$$

$f$  は架橋点の分岐数

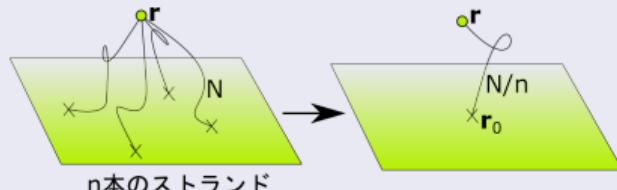
---

<sup>a</sup>P. J. Flory, Proc. R. Soc. London. Series A, 351, 351 (1976)

# Phantom Network Model (System size effect)

## 末端の壁面固定の効果

- 壁面に末端が固定
  - $n$  本のストランド
  - セグメント数 :  $N$
  - 他端が架橋点 ( $r$ )
- 架橋点の運動性
  - 壁と  $N/n$  個の短いストランドと等価
  - 壁の移動（変形）の影響減少

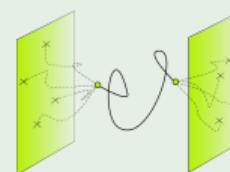


## 内部の鎖が受ける変形

- システム内部の鎖の末端はガウス分布
- 壁面固定の末端からの変形が内部に伝達して、

$$G = \xi \nu k_B T$$

$$\begin{cases} \xi_\infty = 1 - \frac{2}{f} & \text{System } \sim \infty \\ \xi_s = \frac{f-1}{f+1} & \text{Small Limit} \end{cases}$$



# ファントムネットワークのゆらぎ

## ゆらぎの入ったポテンシャル

- ストランドの末端間ベクトル  $R_{nm}$  を、架橋点の位置ベクトル  $r_n$  を用いて、

$$\mathbf{R}_{nm} \equiv \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m$$

- 系のポテンシャルエネルギーは、

$$U = \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} \mathbf{R}_{nm}^2$$

- これは、自然長で決まる定数項と、ゆらぎに起因した第二項に分割でき、その和で以下となる。

$$U = \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} \mathbf{R}_{nm}^{(0)2} + \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} \Delta \mathbf{R}_{nm}^2$$

# ファントムネットワークのゆらぎ

## アンサンブル平均の 2 つの表式

$$\begin{cases} \langle U \rangle = N_{strands} \frac{k}{2} \langle \Delta \mathbf{R}^2 \rangle \\ \langle U \rangle = 3(N_{nodes} - 1) \frac{1}{2} k_B T \end{cases}$$

なお、第二式は等分配側より導出した。

## ファントムネットワークでのゆらぎ

- 架橋点数  $N_{nodes}$ 、架橋点官能基数  $f$  とすれば、

$$\langle \Delta \mathbf{R}^2 \rangle = \frac{3k_B T}{k} \frac{2}{f} \left( 1 - \frac{1}{N_{nodes}} \right)$$

- 適切な条件で、ストランドの自然長  $R_0$  を用いて、

$$\langle \Delta \mathbf{R}^2 \rangle = \frac{2}{f} R_0^2$$

## 4 背景

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

## 5 ランダムネットワークについて

- ランダムネットワークの作成
- ネットワークのトポロジー
- ラプラシアン行列

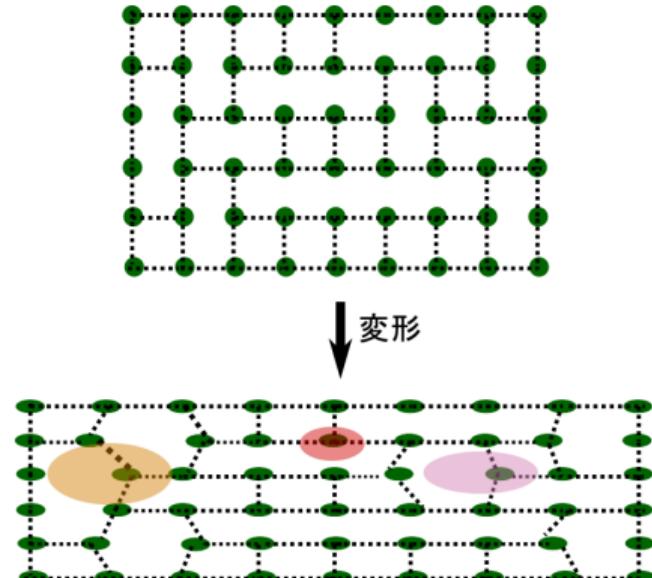
## 6 その他

# ランダム性の導入

## 連結のランダム性を導入

- 連結性を不均一に
  - 連結に**位置依存性**
- 巨視的な変形後
  - 結節点のゆらぎが不均一
  - 多様な緩和モード
  - **緩和の長時間化？**
- **解析を容易**に、
  - 既往研究で反応系
  - **ストランド長と結合数を一定**

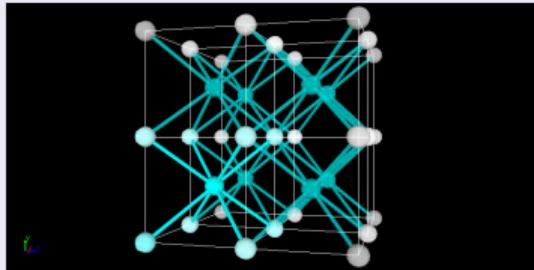
## ランダム構造の模式図



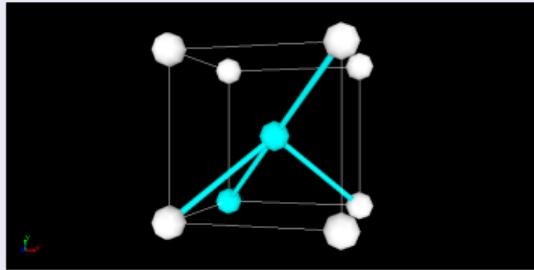
# トポロジーモデルへの変換

## 実空間での初期構造

- $2 \times 2 \times 2$  個のユニットセル

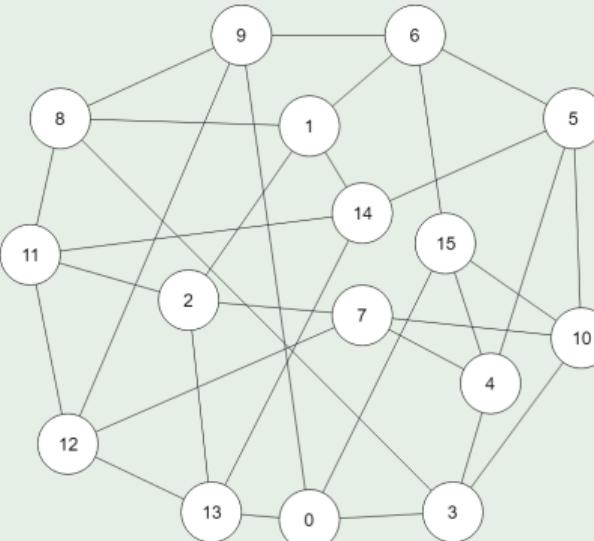


- ユニットセルから除去



## トポロジーモデル

分岐数を 4 に減じた  
トポロジーモデル



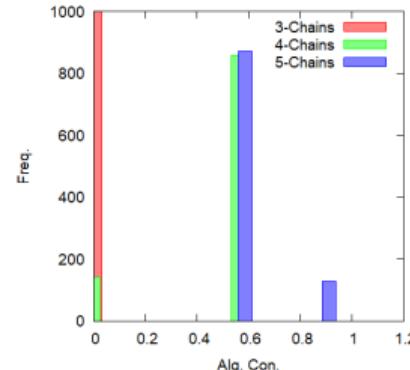
# それぞれの分岐数での初期構造

## 初期構造の作成

- 実空間で 8-Chain Model で初期構造を作成。
- 所望の分岐数にランダムに選択した結合を除去
- 除去したジオメトリーに対応したトポロジーモデル

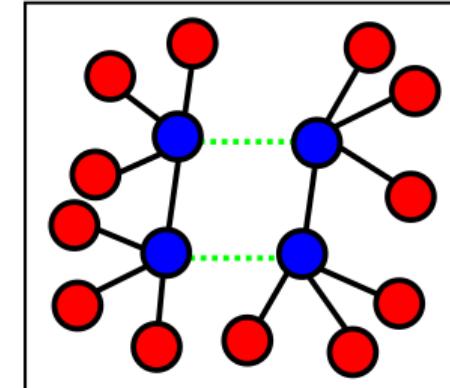
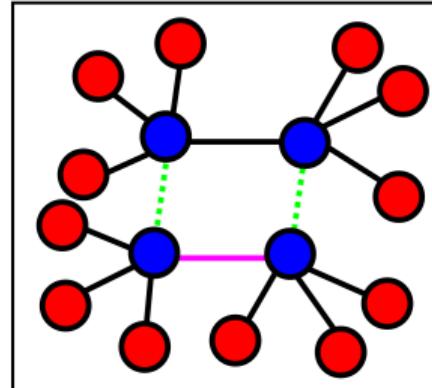
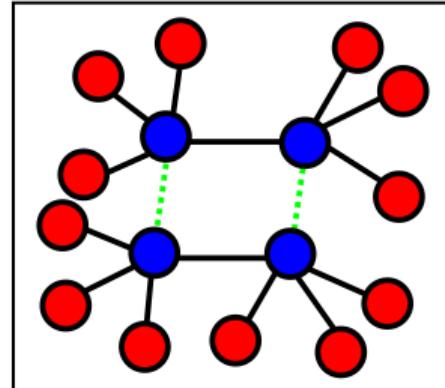
## 分岐数： 3, 4, 5 分岐

- 3 分岐では、全てが連結していない
- 4 分岐では、連結していないものもある
- 5 分岐でも二種類のみ



# トポロジーモデルからのランダム性の導入

- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド（8-Chain のときに存在）
- 任意のボンド（ピンクのボンド）を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット（黒色のボンドと緑色のボンド）で入れ替える。



# 代数的連結性の分布関数

## サンプリング数の増加 (> 1000,000 times)

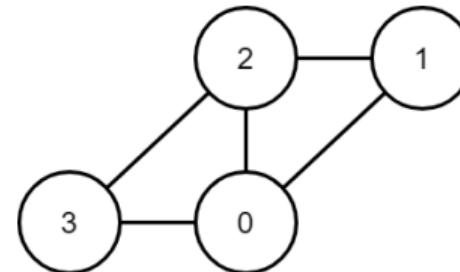
- 3, 5 分岐トポロジーモデルは、単峰性に
- 4 分岐のトポロジーモデルでは、二峰性、サンプリング数を増やすと若干変化

100000

90000

# ネットワークの分岐数の処理

以下のようにノード番号を付与したネットワークを考えると、



隣接行列、および、次数行列は、

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

となる。

# ラプラシアン行列

ラプラシアン行列は、隣接行列  $A$  と次数行列  $D$  により以下のように定義される。

$$L \equiv D - A$$

4つのノードからなるネットワークの例であれば、

$$L = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 3 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

となり、非負の固有値。

グラフが非連結であるとき、連結した成分ごとにブロック対角化できるので、固有値 0 の重複数がグラフの連結成分ブロックの総数となる。

## 「代数的連結性」

「グラフが連結である場合、ラプラシアン行列の固有値 0 の重複数は 1」となる。固有値を昇順にみた時、0 に次ぐ 2 番目の固有値がグラフの連結性の強さを示す指標となり、「代数的連結性」と呼ばれる。

## 4 背景

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

## 5 ランダムネットワークについて

- ランダムネットワークの作成
- ネットワークのトポロジー
- ラプラシアン行列

## 6 その他