紙の粘弾性性質について*

(その3. 紙の構造との関連)

藤井良彦**

On the Rheological Properties of Paper

(Part 3 Relation with Structure of Paper)

Yoshihiko Fujii

It was studied from microscopic (molecular) standpoint of paper.

1. It is deduced, that the part which corresponds to rheological properties of paper is not main valency bond in crystallite or micelle, but hydrogen bond between amorphous part. By this consideration we can expect that the decrease of paper strength at high humidity and increase of tensile strength during the beating.

2. From the microscopic standpoint, assuming the strain of paper under the stress is the sum of strain of elastic part and slip part between atoms, stress-strain relation was represented.

This relation agrees with equation from mechanical Maxwell model in previous report and introducing this slip part, it is supposed easily that paper makes continuous breaking.

3. This equation also can be derived directly from Morse equation which represent distance~energy curve between atoms, and apparent Youngs modulus which is represented by substance constant from microscopic standpoint, 10^{10} dyne/cm² was obtained.

4. From these results, it was deduced the number of hydrogen bond in one cubic centimeter at paper corresponding to viscoelastic properties of paper, is 10^{21} /cm³ as rough order and O-H-O bond energy is 10^{-13} erg or several kilo calories per mol, which agree with result relating hydrogen bond.

序

第1報、第2報において論じた如く紙の粘弾性性質は Spring Dashpot 遅延、緩和時間の適当な分布函数を定めることにより合理的に説明される。又振動法と stress-strain 曲線との対応も説明がついた。併しそれでも述べた如く、これは可成り抽象的な概念であり紙構造そのものとは今までは何の関連も有していない。本報告においては主としてこの紙構造と紙の粘弾性について述べる。

5. 紙の構造の多様性について

紙の構造と一口に言っても紙は一本一本の繊維が多くの平面内に乱雑に並び合って結合したものであり、紙の構造はそのどの部分を指すか殆んど不明である。従って今まで明白に知られている事実によりこの構造を推定するより外に我々のとるべき方法はない。我々の採用すべき事実は次のようなものである。

a) 紙の見掛け Young 率は 10^{10} dyne/cm² の order であること。

b) 紙は弾性の外に著しい遅延弾性、又は粘弾性性質を有すること。

c) 紙の引張強度が湿度上昇により低下すること。

d) 紙の強度は叩解と共に変化すること。(例えば抗張力は殆んど例外なく叩解初期において上昇する。)

以上の事実を考え合せて見よう。

例えば紙の弾性性質を単繊維中の結晶部分即ちミセル中の結晶部分によるとしよう。

この結晶中に全部変形が蓄積され $\Delta L/L$ なる変形があるとしよう。結晶中の結合間隔が同じ比で増すとすれば正常の結合間隔を x として弾性変形のための energy 増加 $\Delta \epsilon$ は、

$$\Delta \epsilon = \frac{1}{2} N f (x_0 \Delta L/L)^2 \dots \dots \dots (5.1)$$

の程度である。ここで N は単位体積中で歪を受ける結合の数、即ち単位体積中の原子の数の程度である。一方 f は単繊維中結晶部分の結合の力の常数、例えば C-C 結合の力の常数は 5.0×10^5 dyne/cm であるが主原子価結合、イオン結合の力の常数はすべてこの程度である。

又一方 $\Delta \epsilon$ は

$$\Delta \epsilon = \frac{1}{2} E (\Delta L/L)^2 \dots \dots \dots (5.2)$$

$$\therefore \text{弾性率 } E = N f x_0^2 \dots \dots \dots (5.3)$$

N として 10^{22} /cm³, $f \sim 10^5$ dyne/cm, $x_0 \sim 10^{-8}$ cm を代入してやると、各々の数字の係数の積が約 10^9 の order

*原稿受付 31.9.5

**神崎製紙KK 研究所

として、

$$e = 10^{22} \times 10^5 \times 10^{-16} \sim 10^{12} \text{ dyne/cm}^2$$

となり紙の Young 率の大体 100 倍程度となり少し結晶部分より由来するとするのは大きすぎる。この理論は結晶が殆んど完全である場合の理論であるので結晶は不完全であると仮定して紙の Young 率は $10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ の order になることを認めるにしてもこれでは湿度上昇による紙の引張強度の低下、叩解による紙力の変化を説明することは殆んど不可能のように思われる。(ここでは結晶部分に弾性率が依存すれば何故湿度が低下しないかの議論は行わない。例えば詳しくは水島三一郎編高分子物質 p. 179 参照。又ゴムが示すゴム状弾性或いはエントロピー弾性はここでは全然問題にならない。) 従って紙の粘弾性性質に関係するものは主に紙の amorphous part の部分であるとするのは合理的であろう。このように紙の構造についても少しは限定されたが amorphous part であると言う議論も可成り焦点がぼやけたものである。ここで最後の事実、即ち叩解により紙力が変化するという事実を考え且つ以前報告した如く叩解による紙力(粘弾性性質の場合は殆んど抗張度試験に限定される)の変化の原因の最も主なものは水和(Hydration)であることを考えると、紙の粘弾性性質を紙の構造に求める際主要な役割をはたすものは繊維の Amorphous part の結合、或いは amorphous part と amorphous part を結合する Hydrogenbond であるとしよう。これは例えば A. H. Nissan により述べられている事実⁹⁾と一致する。彼はこれにより定速歪の際の stress-strain 曲線、紙の異方向性を説明しているが本報においては定量的にこれを議論して見よう。

6. それでは水素結合によるとして(5.3)式を使用して Young 率 E を導き出そう。

f としては水素結合に対しては 10^4 dyne/cm が一般に認められている。又 α_0 は、 10^{-8} 、 N は $10^{21}/\text{cm}^3$ とすると

$$E = 10^{21} \times 10^4 \times 10^{-16} \sim 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$$

となり略々合致する。従って我々の仮定の正しいことが判った。(この N が $10^{21}/\text{cm}^3$ の order であることは後で計算される)

叩解過程と共に見掛け Young 率の増すことはよく認められているがこれは上記 N が増加するのであり何ら今までの事実とは矛盾しない。従って以前報告した⁹⁾叩解過程の抗張力増加の項目中の水和なる現象の中には少くとも1つ叩解過程と共に水素結合の増加することも含まれている。次に Microscopic な立場より紙の粘弾性を説明して見よう。

a) 紙の Young 率に關与するものは水素結合によるものであるからこれよりある簡単な仮定を置けば定速歪或いは間欠緩和の定量的な關係が求められる筈である。

ここでは応力をかけた際原子間隔の増大をなすものは原子間の弾性による項と slip (これは粘性に相当する)との和であるとして理論をおし進めて行こう¹⁾。且つこの slip に対しては Eyring の粘性流動理論を適用して見よう。歪 γ は弾性部分の歪 E' と slip の部分の歪 γ' とに分けられ

$$\gamma = E' + \gamma'$$

となる。或いは時間微分をとり

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{dE'}{dt} + \frac{d\gamma'}{dt} \quad \dots\dots\dots(6.1)$$

$\frac{d\gamma'}{dt}$ は単位時間内に slip する割合であるからこれに Eyring の理論を適用して、

$$\frac{d\gamma'}{dt} = 2\lambda/\lambda_1 k_1 \sinh\left(\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}\right) \quad \dots\dots\dots(6.2)$$

となる²⁾。 $f\lambda_2\lambda_3\lambda < 2kT$ の時には、

$$\frac{d\gamma'}{dt} = 2\lambda/\lambda_1 k_1 \frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}$$

である。或いは $\frac{\lambda^2\lambda_2\lambda_3}{\lambda_1 kT} = b$ と置けば

$$\frac{d\gamma'}{dt} = k_1 b f \quad \dots\dots\dots(6.3)$$

となる。粘度 η は定義により

$$\eta = \frac{f}{\frac{d\gamma}{dt}}$$

なる故

$$\eta = \frac{1}{k_1 b} \quad \dots\dots\dots(6.4)$$

である。即ち一つ一つの原子団についての少し不鮮明な考えではあるが所謂 microscopic な意味で粘度は温度一定なる限り一定となる。さて S と E との關係は $f = GE'$ とおくことが出来るので

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\gamma}{dt} + k_1 b f = \frac{dE'}{dt} + k_1 b G E' \quad (6.5)$$

これは全く Maxwell 方程式と同一の型であり、 $\frac{d\gamma}{dt} = \alpha$ が一定の時、

$$E' = \alpha\tau(1 - e^{-t/\tau})$$

$$\text{又は } f = \alpha G\tau(1 - e^{-t/\tau}) \quad \dots\dots\dots(6.6)$$

となる。但し $\tau = \frac{1}{k_1 b G} = \frac{\eta}{G}$ これは以前 Maxwell model において求めたものと全く一致する。

さて次にこのような水素結合を紙の単位体積中に平均 N 個あるとしよう。この物質の自由 energy ϕ は、

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N G_i E_i'^2 \quad \dots\dots\dots(6.7)$$

である。自由 energy ϕ を歪 r で微分してやれば単位面積当りの巨視的な応力 S が出る筈である。

$$S = \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_T = \sum_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial E_i} \right)_T \left(\frac{\partial E_i}{\partial r} \right) \\ = \sum_i \left(\frac{\partial \psi}{\partial E_i} \right)_T \left(\frac{\partial E_i}{\partial t} \right) \frac{1}{\alpha} = \sum_{i=1}^N G_i E_i' e^{-t/\tau_i} \quad \dots\dots\dots (6.8)$$

$$\therefore S = \frac{\alpha}{k_1 b} \sum_{i=1}^N (1 - e^{-t/\tau_i}) e^{-t/\tau_i} \quad \dots\dots\dots (6.8')$$

或いはすべての τ_i が等しいとすれば、

$$S = \frac{N\alpha}{k_1 b} (1 - e^{-t/\tau}) e^{-t/\tau} \quad \dots\dots\dots (6.9)$$

となる。又応力緩和の現象は $\frac{dr}{dt} = 0$ の現象である故に誘導出来積分常数を c とし、

$$E' = ce^{-Gt/\eta} = ce^{-t/\tau} \quad \dots\dots\dots (6.10)$$

巨視的な応力 S との関係は自由 energy の概念を用いてすべての τ が相等しいとして、

$$S = NGc \left(\frac{dc}{dr_0} \right) e^{-t/\tau} \quad \dots\dots\dots (6.11)$$

$$\text{或いは } S = c \left(\frac{dc}{dr_0} \right) \sum G_i e^{-t/\tau_i} \quad \dots\dots\dots (6.12)$$

となる。(6.6)(6.12)は何れも前の mechanical model における Maxwell element で求めた式と全く同一形である。

b) さてこのような統計理論においては原子～原子間の potential 及び弾性常数により巨視的な応力 S を求めたのであるが、原子～原子間の distance-energy 曲線又は force～distance 曲線があればより速にこの巨視的な応力を出すことが出来ることは当然予想せられる。原子間の distance～energy 曲線としてまず一般に認められているものは Morse 曲線³⁾である。これは原子間の距離 r の時の potential energy を ϵ とした場合

$$\epsilon = \epsilon_0 [e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}] \quad \dots\dots\dots (6.13)$$

で表わされるものである。但し ϵ_0 は $r = r_0$ 即ち平衡状態の時の potential energy であり a は、

$$a = \sqrt{\frac{8\pi^2 c \mu \omega_0 x}{h}} \quad \dots\dots\dots (6.14)$$

で表わされる常数である。ここに h = Planck 常数, c = 光速, $1/\mu = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ を満足する所謂、換算質量, ω_0 は結合固有振動数であり, x は所謂、非調和因子であり ϵ_0 , $\omega_0 x$, ω_0 と次のように関係づけられる。

$$\epsilon_0 = \frac{\omega_0^2}{4\omega_0 x} \quad \dots\dots\dots (6.15)$$

(6.13) 式のままで是不便であるので少し変形し、

$$\epsilon = \epsilon_0 [e^{-2Ar} - 2e^{-Ar}] \quad \dots\dots\dots (6.16)$$

とすると $A = ar_0$ となり $r = \frac{r-r_0}{r_0}$ は、即ち歪を表わすことになる。今紙の単位体積中にかかる結合が N 個あ

るとすると全 potential energy E は単位体積について、

$$E = N\epsilon_0 [e^{-2Ar} - 2e^{-Ar}] \quad \dots\dots\dots (6.17)$$

$$E_0 = N\epsilon_0$$

E は巨視的な energy, S は $\frac{\partial E}{\partial r} = S$ であるので、

$$S = 2N\epsilon_0 A [1 - e^{-Ar}] e^{-Ar} \quad \dots\dots\dots (6.18)$$

となり全く (6.9) 式と一致する。或いは等速歪を仮定すれば $r = \alpha t$ であるので、

$$S = 2N\epsilon_0 A [1 - e^{-A\alpha t}] e^{-A\alpha t} \quad \dots\dots\dots (6.19)$$

$$\text{となり, } A\alpha = \frac{1}{\tau}, \quad 2\epsilon_0 A = \frac{\alpha}{k_1 b} \quad \dots\dots\dots (6.20)$$

となる。

c) さて上式は Mechanical model における Maxwell element より出発した等速歪の式とは異なるものである。併しその異り方は極少量である。今これを証明して見よう。

このように統計的に導かれた式が等速歪の式と異ると言っても2つの理論より導かれた式が一致する以上、そしてそれが紙の粘弾性性質をよく表わすためには等速歪の場合においても、もし等速歪より離反するとしてもその離反の仕方はほんの少しのものであらねばならない。1つの Maxwell element の方程式は、

$$\frac{dS}{dt} + G/\eta \cdot S = G \frac{dr}{dt}, \quad \text{ここで } \frac{dr}{dt} = \alpha e^{-\alpha_1 t} \quad \dots\dots\dots (6.21)$$

としよう。即ち $r = \alpha/\alpha_1 (1 - e^{-\alpha_1 t})$ であり $\alpha_1 t \gg 1$ なる限り $\frac{dr}{dt} \approx \alpha$ であるわけである。 r をこのように仮定して S を求めると、 $t = 0$ において $S = 0$ であるから

$$S = \frac{\eta G \alpha}{G - \eta \alpha_1} e^{-\alpha_1 t} \left[1 - e^{-\left\{ \frac{G}{\eta} - \alpha_1 \right\} t} \right] \quad \dots\dots\dots (6.22)$$

となり形において全く (6.9) 式と同一となった。これより α_1 は Morse 式と同一になるためには

$$\alpha_1 = \frac{G}{\eta} - \alpha_1 \quad \therefore \alpha_1 = \frac{G}{2\eta} \quad \dots\dots\dots (6.23)$$

$$\therefore S = 2\eta \alpha e^{-Gt/2\eta} (1 - e^{-Gt/2\eta}) \\ = G\tau \alpha e^{-t/\tau} (1 - e^{-t/\tau}) \quad \dots\dots\dots (6.24)$$

Appendix 6 参照。

$$\therefore \frac{N\alpha}{k_1 b} = G\tau \alpha = 2N\epsilon_0 A$$

$$A\alpha = \frac{1}{\tau} = \frac{G}{2\eta} \quad \dots\dots\dots (6.25)$$

$$G = 2N\epsilon_0 A^2 = \frac{N}{k_1 b} \cdot \frac{1}{\tau} \quad \dots\dots\dots (6.26)$$

となり、見掛けの Young 率 G は、

$$\omega_0 = \frac{\nu}{c}$$

であるので、

$$G = 2N\epsilon_0 A^2 = \frac{2\pi^2 c \mu r_0^2 \omega_0^2}{h} = \frac{4\pi^2}{hc} \mu \nu^2 r_0^2$$

となり振動数の2乗に比例する。

d) Young 率が原子の振動数の2乗に比例することは統計力学よりの結論であり上記の結論と一致する。この掛け Young 率が $\epsilon_0 A^2$ に比例することは次のようにしても出せる。即ち巨視的な応力 S は Morse 式によると (6.18) 式なのであるがこれは等速歪の場合に対応し且つすべての原子が全く等しい力を受けると仮定したのであるから歪のかなり大きい場合は兎も角歪の小さい場合は実験事実によく合う筈である。A. H. Nissan⁵⁾は直観的に等速歪の場合に Morse 式を適用し歪の小さい(1%以下)場合として(6.18)式を展開し、

$$S = 2N\epsilon_0 A^2 r - 3N\epsilon_0 A^3 r^2 = Er - Kr^2$$

を誘導した。これは以前報告した歪の小さい場合の等速歪の応力～歪方程式であり見掛け Young 率は $2N\epsilon_0 A^2$ となり一致する。Nissan は更に推論を進め見掛け Young 率 E と第2弾性常数 K との間には、

$$\frac{K}{E} = \frac{3}{2} A$$

なる関係があり従って K と E の実測値を求めれば A が求まる筈である。 K と E については O. Andersson 及び E. Berklyto の data を用い Nissan は Newspaper, kraft paper につき縦、横方向平均して $A=16.9$ なる値を導き出した。(Table 5 参照) 但しこのよう

Table 5

News print	machine 方向	16.9
	横 方 向	18.3(平均17.6)
Kraft paper	machine 方向	13.4
	横 方 向	19.2(平均16.3)
全部の平均		16.9

Table 6

		見掛けYoung率より	第2弾性常数より
News print	machine 方向	7.8×10^7	7.8×10^7
	横 方 向	3.0×10^7	3.3×10^7
Kraft	machine 方向	13.2×10^7	10.6×10^7
	横 方 向	6.8×10^7	7.8×10^7

にもし歪速度の如何にかかわらず A が一定になることは、歪速度の如何にかかわらず或る一定の歪に対する応力が一定になることであり、前報の $\tau\alpha$ = 一定に対応することになる。これは勿論ごくあらい近似である。さてこのように A が求まれば見掛け Young 率 E 従ってこの場合には K も判っている故 $N\epsilon_0$ が判る筈である。Nissanはこのようにして $N\epsilon_0$ を求め (Table 6 参照) $N\epsilon_0$ が $10^7 \sim 10^8$ erg の order であることを見出した。この Table における machine 方向及び横方

向の $N\epsilon_0$ の相違は A を一定としたのでそのまま見掛け Young 率の異方性となる。このことについては又別に述べよう。

ここまで定量的に求まっているので例えば、 N, ϵ_0 の大体の order を見当をつけることも出来るわけである。今ごく大雑把であるがこれを計算して見よう。例えば水素結合力常数を $k=4.2 \times 10^4$ dyne/cm とすればこれは波数、 250cm^{-1} に対応する。これは振動数に換算すると $7.5 \times 10^{12}/\text{sec}$ なりこれを (6.27) 式に代入して、 r_0 を O-H-O 距離の $2.6 \times 10^{-8}\text{cm}$, μ として質量 $1.3 \times 10^{-23}\text{g}$ を各々代入して計算してやれば

$$G \sim N \times 10^5/\text{cm}$$

となる。これは波数であるので energy に換算すると、

$$G \sim N \times 2 \times 10^{-11}$$

となり G は 10^{10} dyne/cm² の order であるのでこれより N を求めると、 $N \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ となる。(但しこれはすべての粘弾性に関与する Hydrogen bond が加えられた力方向に配列している場合であり実際には種々な方向をとりうるので実在の N はこれより少し多くなる筈である) $N\epsilon_0 \sim 10^7 \sim 10^8$ erg であるので $\epsilon_0 \sim 10^{-13}\text{erg}$ となり 1mol については数 kcal の order になり大体水素結合の値として現在認められているものと合致する。又 A を求めると A は (6.14) 及び (6.15) 式により、

$$A = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu \omega_0^2}{k \epsilon_0}} r_0$$

ω_0 として、 $2.5 \times 10^3/\text{cm}$, ϵ_0 として 10^{-13}erg (波数に直せば、 $5 \times 10^3/\text{cm}$), μ として、 $1.3 \times 10^{-23}\text{g}$, r_0 として $2.6\text{\AA}$ の値を代入して計算してやれば $A \approx 10$ となり略々一致する。

なお今一つ簡単に興味ある考察をしよう、それは紙がどの程度の伸びにおいて切斷するかの rough な考察である。即ち歪～応力曲線を表わす (6.18) 式は少し変形すれば、

$$S = -2N\epsilon_0 A \left(e^{-Ar} - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{N\epsilon_0 A}{2}$$

今 $e^{-Ar} - \frac{1}{2} = x$ とすれば、

$$x^2 = \frac{1}{4} - \frac{S}{2NA\epsilon_0} \geq 0 \quad (\because x \text{ は虚数にはならない})$$

これより S の最大値は、

$$S = \frac{AN\epsilon_0}{2}$$

この時 $x=0$ となりこの時に切斷するものとすれば、

$$A=16.9 \text{ として、} r \approx 4.1\%$$

となりこれが最大の伸びに対応し大体合理的と思われる。

総 括

微視的な観点よりの紙の粘弾性が論じられた。

1. 紙の粘弾性性質に寄与をなすものは結晶部分の主原子価結合ではなく amorphous part 内分子間の水素結合であることが推論された。これにより湿気による抗張力の低下、叩解による抗張力の増大を期待することが出来る。

2. 紙に応力をかけた際の歪は microscopic には原子～原子間の slip と弾性部分の和によるとして、応力～歪方程式が提出された。これは前報告の Maxwell model より誘導せるものと殆んど形式的に一致する。又この slip の項を導入することにより紙の連続的の破断がなされていることが容易に想像がつく。

3. 又この式は原子～原子間の distance-energy 曲線を表わす Morse 式からも direct に導くことが出来、これより見掛け Young 率が microscopic な物質常数を用いて誘導され、よく現在認められている値 10^{10} dyne/cm² の order を表わした。

4. この結果紙 1 cm³ 中の紙の弾性率に關与する水素結合の数は大体の order として 10^{21} 個、又 O-H-O 間の energy は 10^{-13} erg 又は 1 mol については数 kcal の order であることが推論された。

本報告は信州大学教授呉裕吉博士の御助言による所が多い、併記して感謝の意を表わす次第である。

付記：ここで言う紙は普通使用しているロジン、クレーその他一切のものを含まない純粋の fiber～fiber の結合したものである。

Appendix 6

$$f = 2\gamma\alpha e^{-\frac{G}{2\gamma}t} (1 - e^{-\frac{G}{2\gamma}t})$$

$$= 2G\tau\alpha e^{-\frac{t}{\tau}} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

を例により $\Sigma G = \frac{B}{\tau} d\tau$ として積分して巨視的応力 S を出せば $t < \tau_1$ $t \ll \tau_2$ では

$$S = Br \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) \frac{Br^2}{\alpha} \quad (1')$$

但し $r = \alpha t$ とした。

又 $t \gg \tau_1$ $t \ll \tau_2$

$$S = rB(l_n\tau_2 - c - l_n r + l_n \alpha - l_n 2) \quad (2')$$

となり(1')の場合は第2項の係数の少しの差で

又(2')は括弧中の付加常数の差で異なり大要は同一である。

参 考 文 献

- 1) S. Hayashi Journal of Physical Society of Japan vol. 9 No. 1 Jan.~Feb. 1954
- 2) A. V. Tobolsky and H. Eyring Journal Chem. Physic 11 (1943) 125
- 3) Morse phys Rev. 34 (1929) 57
- 4) O. Andersson and E. Berktyto, Svensk Paperstidning 54 437 (1951)
- 5) A. H. Nissan Tappi vol. 39 (1956) No. 2 Feb.
- 6) 藤井, 紙パ技協誌 Vol. 10, No. 9

主 要 記 号

A $a\gamma_0$ を表わす。

a $\sqrt{\frac{8\pi^2 c \mu \omega_0 x}{l}}$

B 常数, $\phi_L(\tau)$ を表わす。

b 常数 $= \frac{\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3}{\lambda_1 kT}$

ϵ 原子～原子間の potential energy.

E 見掛け Young 率又は単位体積当りの energy を表わす。

f 微視的な力

r 歪

k Boltzman 常数

k_1 所謂絶対反応速度

λ 運動方向における平衡位置間の距り

λ_1 λ_2 , λ_3 に直角な方向における分子又は原子間の距り

λ_2 運動方向における2つの分子間の距り

λ_3 運動方向に直角な2つの分子間の距り

r_0 平衡距り (Morse 式における)

S 巨視的応力

T 絶対温度

t 時間

τ 緩和時間

ϕ 自由 energy 又は緩和時間の spectrum を示す函数