

レオロジー物理学特論

畝山多加志

3 レオロジーのミクروسケール分子論

物質はミクروسケールで見ると分子からなる。従って、レオロジー的性質を含む物性は究極的にはミクروسケールの分子の情報から決められることになる。ここでは、マクروسケールのレオロジー的性質をミクロスケールにおける分子運動と関連付けることを考える。通常、統計力学（平衡統計力学）ではミクロスケールの状態とマクロスケールの静的な熱力学量の関係を与えるものであった。ここで説明する方法は線形非平衡統計力学と呼ばれ、対象とする系が平衡から少しずれた際にどのような緩和挙動を示すかを与えるものである。

3.1 ミクロな状態と運動方程式

まず、ミクロスケールにおいて系の状態を記述することを考える。古典力学の範囲内ではミクロスケールの状態は個々の分子を形成する粒子（原子）の位置と運動量が決められ一意に決定される¹。系は N 個の粒子からなるとし、 i 番目の粒子の位置を r_i 、運動量を p_i とする。このとき、系の状態は $\{r_i\}, \{p_i\}$ で指定できる。これは温度や体積といったマクロな自由度しか考えない熱力学とは随分異なるが、平衡統計力学で行うように、最終的にはミクロスケールの状態とマクロスケールの熱力学量が結びつけられることになる。

個々の粒子は運動しているため時間とともに系の状態は変化していく。ある時刻 t における位置と運動量を $\{r_i(t)\}, \{p_i(t)\}$ と表現することにする。また、簡単のためこれらを一とまとめにして $\Gamma(t) = \{r_i(t), p_i(t)\}$ のように表現することにする。 $\Gamma(t)$ は $6N$ 次元の位相空間中の位置と解釈でき、これが系のミクロスケールの状態を与える（図 1）。位置と運動量の時間発展、つまり系の状態の時間発展は運動方程式で与えられる。古典系の記述には Hamilton の正準方程式を用いるのが都合がよい。

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma(t))}{\partial p_i(t)} \quad (1)$$

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma(t))}{\partial r_i(t)} \quad (2)$$

ここで、 $\mathcal{H}(\Gamma)$ は Hamiltonian である。 i 番目の粒子の質量を m_i 、粒子間の相互作用ポテンシャルを $U(\{r_i\})$ とすれば、

$$\mathcal{H}(\Gamma) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\{r_i\}) \quad (3)$$

である²。相互作用ポテンシャル $U(\{r_i\})$ は例えば粒子間に働く Lennard-Jones ポテンシャルや静電相互作用ポテンシャル、化学結合による結合ポテンシャル等の寄与からなる。ただし、以下の議論は $U(\{r_i\})$ の具体的な形はほとんど依存しない。

¹量子力学的に考える場合にはもちろんこの限りではない。ここでは量子効果は無視できて古典的記述で十分な場合のみを考える。ただし、ここで扱う理論自体は量子力学的に考えてもほぼ同じであり、その意味では量

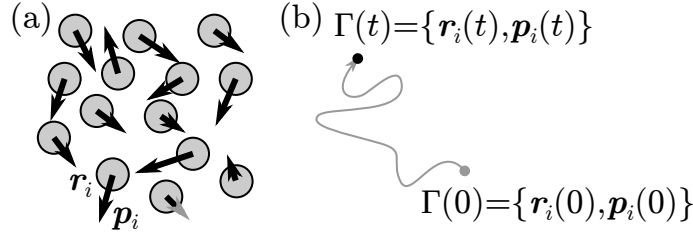


図 1: ミクروسケールの状態のイメージ。(a) N 個の粒子があり、相互作用しながら運動している。灰色の丸が個々の粒子を表す。 i 番目の粒子の位置と運動量を r_i, p_i とする。(b) $\Gamma(t) = \{r_i(t), p_i(t)\}$ とすると、状態は $6N$ 次元空間中の点として表現される。

ミクروسケールの状態とマクロスケールの物理量を結びつけることを考える。物理量はミクروسケールの状態で表現できるので、位置と運動量の関数つまり位相空間上の位置 Γ の関数として例えば $\hat{A}(\Gamma)$ のように書くことにする。上述のように状態が時間とともに変わるので、この物理量も時間に依存する量 $\hat{A}(\Gamma(t))$ となる。さて、 $\Gamma(t)$ は時間とともに変換するわけだが、その時間発展は式 (1),(2) で決まっている。式 (1),(2) はある時刻の $\Gamma(t)$ からその時刻での $d\Gamma(t)/dt$ を与えるという形になっており、時間発展をたどれば任意の $t > 0$ における $\Gamma(t)$ は初期条件 $\Gamma(0)$ で決まることになる³。時刻 $t=0$ における $\Gamma(0)$ を Γ と書くとする、 $\Gamma(t)$ は t と Γ に依存した量であるから、 $\hat{A}(\Gamma; t) = \hat{A}(\Gamma(t))$ のように表現してもよいであろう。以降では場合に応じて扱いやすいほうを使うことにする。また、混乱のおそれがない限り、 Γ をあらわに書くことを省略して $\hat{A}(t)$ という表記も使うことにする。

さて、 $\hat{A}(\Gamma; t)$ の時間発展は式 (1),(2) を使えば

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{A}(\Gamma; t)}{dt} &= \frac{d\hat{A}(\Gamma(t))}{dt} = \frac{\partial\hat{A}(\Gamma(t))}{\partial r_i(t)} \cdot \frac{dr_i(t)}{dt} + \frac{\partial\hat{A}(\Gamma(t))}{\partial p_i(t)} \cdot \frac{dp_i(t)}{dt} \\ &= \frac{\partial\mathcal{H}(\Gamma(t))}{\partial p_i(t)} \cdot \frac{\partial\hat{A}(\Gamma(t))}{\partial r_i(t)} - \frac{\partial\mathcal{H}(\Gamma(t))}{\partial r_i(t)} \cdot \frac{\partial\hat{A}(\Gamma(t))}{\partial p_i(t)} = \mathcal{L}\hat{A}(\Gamma(t)) \end{aligned} \quad (4)$$

とできる。ただしここで、Liouville 演算子 \mathcal{L} を以下のように定義した⁴。

$$\mathcal{L}\Phi(\Gamma) \equiv \frac{\partial\mathcal{H}(\Gamma)}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial\Phi(\Gamma)}{\partial r_i} - \frac{\partial\mathcal{H}(\Gamma)}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial\Phi(\Gamma)}{\partial p_i} \quad (5)$$

なお、Liouville 演算子の性質上、 \mathcal{L} は Γ に作用する演算子として解釈することも $\Gamma(t)$ に作用する演算子として解釈することもできる。運動方程式 (4) を積分してやれば、ある時刻 t における $\hat{A}(t)$ は形式的に

$$\hat{A}(\Gamma; t) = e^{t\mathcal{L}}\hat{A}(\Gamma; 0) \quad (6)$$

と書ける。式 (6) より、 $e^{t\mathcal{L}}$ は物理量 \hat{A} に作用して時間 t をだけ進める演算子であると解釈できる。

これで物理量の時間発展がどのような方程式で記述されるかがわかった。しかし、 $\hat{A}(\Gamma)$ のような量はマクロスケールにおいて直接観測される量ではない。マクロスケールの試料は膨大な数の分子を含み、しかも観測は有限の時間をかけて行われる。そのため、マクロス

子効果の有無はさほど重要ではない。

²本来はより一般的な座標で Hamiltonian を考えてよいのだが、のちに変形をかけることを想定して位置が直交座標で表現されている場合のみを考える。

³古典力学が決定論的であることに相当する。

⁴Liouville 演算子を $i\mathcal{L}$ のように定義することも多い。虚数単位 i を付けておくと、 \mathcal{L} が自己共役となるため都合がよい。

ケールでは物理量はある瞬間の特定の状態ではなく、さまざまな状態についての平均という形で測定されることになる。すなわち、ミクروسケールの状態の確率分布を表す分布関数 $\Psi(\Gamma)$ を用いて、

$$\langle \hat{A} \rangle \equiv \int d\Gamma \hat{A}(\Gamma) \Psi(\Gamma) \quad (7)$$

という形の統計平均量が実際に測定される量であると考えねばならない。ただしここで、

$$\int d\Gamma \dots \equiv \int d\{\mathbf{r}_i\} d\{\mathbf{p}_i\} \dots \quad (8)$$

は位相空間に対する積分を表すものとした。

式 (6) で表されるように物理量は $\hat{A}(\Gamma; t)$ のようにミクロな物理量は一般に初期状態 Γ および 時間 t に依存する。式 (7) における $\Psi(\Gamma)$ を時刻 $t = 0$ における分布とみなしてやれば

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(t) \rangle &= \int d\Gamma \hat{A}(\Gamma; t) \Psi(\Gamma) \\ &= \int d\Gamma [e^{t\mathcal{L}} \hat{A}(\Gamma; 0)] \Psi(\Gamma) \end{aligned} \quad (9)$$

と書ける。式 (9) 少し変形して、以下のように書き換えてみる。

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \int d\Gamma \hat{A}(\Gamma; 0) [e^{t\mathcal{L}^\dagger} \Psi(\Gamma)] \quad (10)$$

ただし、 \mathcal{L}^\dagger は

$$\int d\Gamma [\mathcal{L}\Phi(\Gamma)] \Psi(\Gamma) = \int d\Gamma \Phi(\Gamma) [\mathcal{L}^\dagger \Psi(\Gamma)] \quad (11)$$

で定義される、 \mathcal{L} に共役な演算子である。Liouville 演算子の具体的な形 (5) を用いると、

$$\begin{aligned} &\int d\Gamma [\mathcal{L}\Phi(\Gamma)] \Psi(\Gamma) \\ &= \int d\Gamma \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \Phi(\Gamma)}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \Phi(\Gamma)}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \Psi(\Gamma) \\ &= \int d\Gamma \Phi(\Gamma) \left[-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \Psi(\Gamma) \right] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \Psi(\Gamma) \right] \right] \\ &= \int d\Gamma \Phi(\Gamma) [-\mathcal{L}\Psi(\Gamma)] \end{aligned} \quad (12)$$

となる。つまり、 $\mathcal{L}^\dagger = -\mathcal{L}$ である。従って $\langle \hat{A}(t) \rangle$ は最終的に

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \int d\Gamma \hat{A}(\Gamma; 0) [e^{-t\mathcal{L}} \Psi(\Gamma)] \quad (13)$$

と表現できる。ここで、時刻 t における統計平均が時刻 0 における物理量 $\hat{A}(0)$ を使って表現されていることに注意せよ。これは、式 (4) では物理量自体が時間発展していた代わりに、式 (15) では状態の分布関数のほうが時間発展しているために物理量は時刻 0 から変化していないと解釈できる。つまり、分布関数を時間依存する量とみなし、時刻 t における分布関数を $\Psi(\Gamma; t)$ のように表現するとすれば、

$$\Psi(\Gamma; t) = e^{-t\mathcal{L}} \Psi(\Gamma; 0) \quad (14)$$

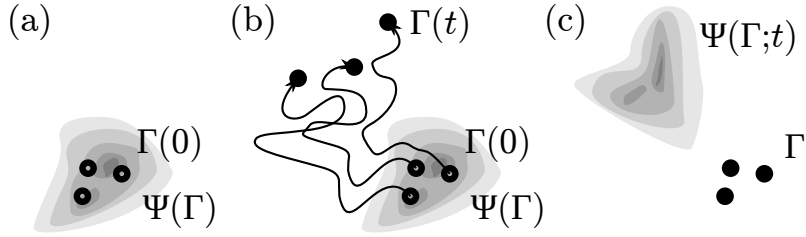


図 2: ミクروسケールの時間発展。(a) 初期状態における位置 Γ と分布関数 $\Psi(\Gamma)$ 。(b) Heisenberg 描像による時間発展。 $\Psi(\Gamma)$ は変わらず位置が $\Gamma(t)$ のように変化していく。(c) Schrödinger 描像による時間発展。位置 Γ は変化せず、分布関数が $\Psi(\Gamma;t)$ のように変化していく。

となる。式 (14) を使えば式 (13) は

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \int d\Gamma \hat{A}(\Gamma;0) \Psi(\Gamma;t) = \int d\Gamma \hat{A}(\Gamma) \Psi(\Gamma;t) \quad (15)$$

のように変形できる。また、式 (14) 両辺の時間微分を取ってやれば Liouville 方程式

$$\frac{\partial \Psi(\Gamma;t)}{\partial t} = -\mathcal{L}\Psi(\Gamma;t) \quad (16)$$

が得られる⁵。

式 (4) や式 (6) のように物理量が時間とともに変化するとみなしても、式 (15) のように分布関数が時間とともに変化するとみなしても、得られる結果に違いはない。これは解釈の問題であり、それぞれ量子力学における Heisenberg 解釈と Schrödinger 解釈とに相当する (図 2)。

3.2 平衡状態

前節ではミクروسケールの状態を分布関数 $\Psi(\Gamma)$ を用いて表現したが、分布関数の形は特に指定はしていなかった。分布関数としてはもちろん任意のものを考えることができるのだが、しかし分布関数の形が決まらなければ具体的な計算を進めることはできない。何らかの「自然な」分布関数を用いるのが都合がよい。

熱力学第二法則に従えば、孤立系はやがてはエントロピーが最大の状態に落ち着く。統計力学的には、エルゴード性があれば系の等エネルギーの全ての状態を等確率で取ることになる。このような分布が熱力学的に最も自然な分布と期待される。事前情報がない場合、系の分布は与えられた拘束のもとで情報的にもっとも確からしい分布に収束するはずと考えてもよい。ここでは、温度一定・体積一定の条件を考え、カノニカル分布を基準にする。カノニカル分布の分布関数を平衡分布とし、 $\Psi_{\text{eq}}(\Gamma)$ と表現する。平衡分布は

$$\Psi_{\text{eq}}(\Gamma) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right] \quad (17)$$

となる。ただし、 \mathcal{Z} は次式で定義される分配関数である⁶。

$$\mathcal{Z} \equiv \int d\Gamma \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right] \quad (18)$$

⁵古典力学的ではなく量子力学的に考える場合には、Schrödinger 方程式から出発して分布を表す密度行列の時間発展方程式を得れば類似した時間発展方程式 (von Neumann 方程式) が得られる。

⁶分配関数の定義には本当は Gibbs 因子等が必要だが、ここではそれらの因子が重要になることはないので省略し、分配関数は単なる規格化定数としておく。

分布関数は Liouville 方程式 (16) に従って時間発展することから、平衡分布 (17) の時間発展を求めてみると

$$\begin{aligned} -\mathcal{L}\Psi_{\text{eq}}(\Gamma) &= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \left[\frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right] - \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right] \right] \\ &= \frac{1}{k_B T \mathcal{Z}} \left[\frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right] = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

となる。すなわち、Liouville 方程式で時間発展する系において、平衡分布は時間依存しない定常分布になっている。

従って、初期状態において平衡状態 $\Psi(\Gamma; 0) = \Psi_{\text{eq}}(\Gamma)$ であったならば、それ以降の時間においても $\Psi(\Gamma; t) = \Psi_{\text{eq}}(\Gamma)$ とでき、マクロスケールで観測される物理量は時間に依存しない。そこで、式 (15) において $\Psi(\Gamma; t) = \Psi_{\text{eq}}(\Gamma)$ とした際の平衡状態におけるマクロスケールの平均物理量を

$$\langle \hat{A}(\Gamma) \rangle_{\text{eq}} = \int d\Gamma \hat{A}(\Gamma) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) \quad (20)$$

のように表現することにする。これはカノニカル平均に他ならない。すなわち、Liouville 方程式 (16) で時間発展を考えた場合に、時間発展しない平衡分布 (17) を用いて平均を取れば時間依存しないカノニカル平均が出るという、平衡統計力学の結果が自動的に再現されることになると言える。しかも、Liouville 方程式は平衡分布以外に対しても適用できるので、レオロジーで扱うような緩和現象も表現することができる。

平衡分布は単に定常分布であるだけでなく、より「強い」性質を持つ。もともとの Hamilton の正準方程式 (1), (2) は以下の時間反転対称操作について対称である。

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{p}_i \rightarrow -\mathbf{p}_i, \quad t \rightarrow -t \quad (21)$$

つまり、ある時点において時間および運動量（あるいは速度）を反転しても運動方程式は変化しない。また、Hamiltonian 自体にも変化はなく、全エネルギーが保存する。

統計力学においては、ある状態 $\Gamma = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ が微小時間 Δt 後に別の状態 $\Gamma' = \{\mathbf{r}'_i, \mathbf{p}'_i\}$ に変化するとき、これらの状態間におけるある種の対称性が重要となる。いま考えている Liouville 方程式では系の状態は正準方程式に従って変化していたので、微小時間 Δt の間に Γ は

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \Delta t \frac{\partial \mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (22)$$

$$\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - \Delta t \frac{\partial \mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (23)$$

のように動く。また、時間反転対称操作として運動量の反転を考えると (図 3(a)(b))、逆の経路として $\tilde{\Gamma}' = \{\mathbf{r}'_i, -\mathbf{p}'_i\}$ が微小時間 Δt で $\tilde{\Gamma} = \{\mathbf{r}_i, -\mathbf{p}_i\}$ に動くことになる。さて、平衡状態においては、状態 Γ が実現する確率は平衡分布で与えられる。従って、「 Γ に状態があり、 Γ' に動く確率」と「 $\tilde{\Gamma}'$ に状態があり、 $\tilde{\Gamma}$ に動く確率」はそれぞれ

$$P(\Gamma, \Gamma') = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right], \quad P(\tilde{\Gamma}', \tilde{\Gamma}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\tilde{\Gamma}')}{k_B T} \right] \quad (24)$$

で与えられる。しかし、正準方程式による時間発展では全エネルギーは変化しないので、 $\mathcal{H}(\Gamma) = \mathcal{H}(\Gamma')$ である。すなわち、

$$P(\Gamma, \Gamma') = P(\tilde{\Gamma}', \tilde{\Gamma}) \quad (25)$$

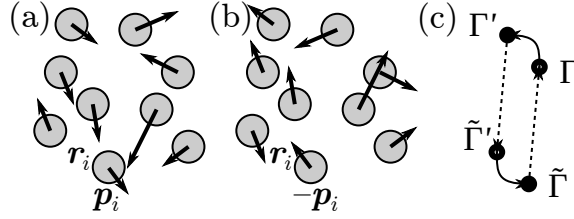


図 3: 詳細釣り合い条件のイメージ。(a) ミクروسケールの状態 $\Gamma = \{r_i, p_i\}$ 。(b) 状態 Γ から運動量を反転した状態 $\tilde{\Gamma} = \{r_i, -p_i\}$ 。(c) 微小時間 Δt での位相空間内の状態の移動。状態 Γ が Γ' へ、 $\tilde{\Gamma}$ が $\tilde{\Gamma}'$ へと移動する。破線は運動量反転操作 ($\Gamma' \rightarrow \tilde{\Gamma}'$, $\tilde{\Gamma} \rightarrow \Gamma$ 。) 平衡状態では 2 つの経路を取る確率は等しい。

であり、ここで考えた 2 つの確率は一致する (図 3(c))。これは Liouville 方程式 (16) による時間発展は、統計力学的観点からは本質的に「流れ」のない状態であることを意味する。この条件は平衡条件を実現するために必須であり、詳細釣り合い条件とよばれる。定常状態は分布関数が増減しなければ実現されるが、詳細釣り合い条件 (25) は一般には成立していない。例えば、粘弾性流体に一定剪断速度の剪断流を印加し続けるとやがて応力が一定の定常状態にいたるが、この定常状態は詳細釣り合い条件を満たさず、したがって平衡状態ではない。平衡状態は定常状態の中でも特別なものである。

3.3 ひずみと応力

レオロジーを考えるには応力とひずみがどのようにミクروسケールの状態を用いて表現できるかを知る必要がある。ミクروسケールの状態から応力を表現するための方法はいくつかあるが、ここでは操作論的な立場からの導出を行う。

まず、ひずみをつけることを考える。運動方程式にひずみ速度に依存した外力に相当する項を加えてやれば系にひずみを印加することができる。 x 方向を剪断方向、 y 方向を速度勾配方向として、ひずみ速度 $\dot{\gamma}(t)$ で剪断ひずみを加えるとする。ひずみ速度は時間に依存して変化してもよいとする。このとき、運動方程式は以下のような形で書ける。

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma(t))}{\partial p_i(t)} + \dot{\gamma}(t) r_{iy}(t) e_x \quad (26)$$

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma(t))}{\partial r_i(t)} - \dot{\gamma}(t) p_{iy}(t) e_x \quad (27)$$

ここで、 e_x は x 方向の単位ベクトルを表す。 $\dot{\gamma} r_{iy} e_x$ は、印加した剪断流による位置の移動を表現する項である。運動量がゼロの粒子は印加した剪断流に沿って移動することになる。すなわち、運動量 p_i は真の運動量 (あるいは研究室座標での運動量) ではなく、真の運動量から剪断流の寄与を引いた運動量 (独自運動量⁷) である。真の運動量が変わらなくても、独自運動量の x 成分は位置の y 座標によって変化する。この効果は $-\dot{\gamma} p_{iy} e_x$ によって再現される。運動方程式 (26), (27) は SLLOD 運動方程式と呼ばれる⁸。SLLOD 運動方程式 (26), (27) を変形すると以下の運動方程式に帰着する。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i(t)\})}{\partial \mathbf{r}_i(t)} + m_i \frac{d\dot{\gamma}(t)}{dt} r_{iy}(t) e_x \quad (28)$$

⁷“peculiar momentum” と呼ばれる。日本語での訳語は特に決まっていないうので、ここでは「独自運動量」としておく。

⁸もともと、正準方程式に剪断を印加する方法として Dolls テンソルというものがあるのだが、Dolls テンソルは剪断速度が大きいうまくいかないという問題があった。Dolls テンソルを「ひっくり返す」ことでこの問題が解消でき、名前もひっくり返して SLLOD と命名されたらしい。

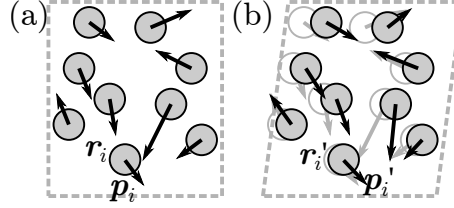


図 4: 瞬間的な剪断変形 (ステップ剪断) によるミクروسケールの状態の変化。(a) 剪断変形印加前、(b) 剪断変形印加後の状態。粒子の位置だけでなく運動量も変化する。

式 (28) は右辺第 2 項を除けば Newton の運動方程式である。つまり、SLLOD 運動方程式は Newton の運動方程式に剪断流を表現するための追加の力を加えたものと解釈することができる。さらに、追加の力は $d\dot{\gamma}(t)/dt$ に比例しているので、 $t < 0$ で平衡状態にあった系に $t > 0$ で一定速度の剪断を印加することは (つまりスタートアップ剪断をかけることは) $t = 0$ にて撃力を与えることに相当することがわかる。

以降は式 (28) ではなく SLLOD 運動方程式 (26), (27) を基本的な運動方程式とみなして解析を進める。式 SLLOD 運動方程式 (26), (27) に対応する Liouville 演算子は

$$\mathcal{L}(t) = \mathcal{L}_0 + \Delta\mathcal{L}(t) \quad (29)$$

$$\mathcal{L}_0 = \frac{\partial\mathcal{H}(\Gamma)}{\partial\mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_i} - \frac{\partial\mathcal{H}(\Gamma)}{\partial\mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_i} \quad (30)$$

$$\Delta\mathcal{L}(t) = \dot{\gamma}(t)r_{iy}\frac{\partial}{\partial r_{ix}} - \dot{\gamma}(t)p_{iy}\frac{\partial}{\partial p_{ix}} \quad (31)$$

のようになる。 \mathcal{L}_0 は流れのない平衡系での時間発展を表す Liouville 演算子であり、 $\Delta\mathcal{L}$ は剪断流の寄与を表す Liouville 演算子である⁹。

ミクروسケールの状態 Γ に対して、瞬間的に剪断変形 (ステップ剪断) を与えた際に状態がどう変化するか考える。剪断ひずみを γ とし、変形方向を x 方向、勾配方向を y 方向とし、変形後の状態を $\Gamma' = \{\mathbf{r}'_i, \mathbf{p}'_i\}$ とする (図 4)。SLLOD 運動方程式 (26), (27) と同様に考えれば

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \gamma r_{iy}\mathbf{e}_x, \quad \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - \gamma p_{iy}\mathbf{e}_x \quad (32)$$

となるはずである。($\dot{\gamma}(t) = \gamma\delta(t)$ として式 (26), (27) を $t = -0$ から $t = +0$ まで積分してやってもよい。) 変形前後で系の全エネルギーの変化 ΔE は Hamiltonian を使って表現すれば

$$\Delta E = \mathcal{H}(\Gamma') - \mathcal{H}(\Gamma) \quad (33)$$

とできる。ここで、ひずみ γ が小さければ ΔE は γ について展開できるので、

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_i \frac{p_i'^2 - p_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}'_i\}) - U(\{\mathbf{r}_i\}) \\ &= \sum_i \frac{-\gamma p_{ix} p_{iy}}{m_i} + \sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} \gamma r_{i,y} \\ &= \gamma \left[\sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} r_{i,y} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right] \end{aligned} \quad (34)$$

⁹剪断流の場合には特に問題ないのだが、体積変形をとまなうような流れに対しては Liouville 演算子 $\Delta\mathcal{L}$ の共役演算子は $-\Delta\mathcal{L}$ とならない。この場合には慎重に考えて $\Delta\mathcal{L}^\dagger$ を求める必要がある。

が得られる。ただし、 γ について高次の項の寄与は無視した。一方、マクロスケールの視点からは、系に剪断変形を与えた際のエネルギーの変化はひずみと剪断応力 $\hat{\sigma}$ を用いて

$$\Delta E = \gamma \hat{\sigma} V \quad (35)$$

のように書けるはずである。やはり γ について高次の項の寄与は無視した。 V は系の体積である ($\gamma \hat{\sigma}$ はエネルギー密度に相当するので、体積をかけてエネルギーに変換している)。式 (34), (35) を比較するとミクロスケールの状態の関数として剪断応力を

$$\hat{\sigma}(\Gamma) = \frac{1}{V} \left[\sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} r_{i,y} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right] \quad (36)$$

のように表現できる。特に、相互作用ポテンシャルが2粒子間の距離 $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ のみの関数として

$$U(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i>j} u(r_{ij}) \quad (37)$$

のように与えられるとき、式 (36) は

$$\hat{\sigma}(\Gamma) = \frac{1}{V} \left[\sum_{i>j} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij,x} r_{ij,y}}{r_{ij}} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right] \quad (38)$$

のように書き換えられる。ただし、 $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ とした。

3.4 線形応答理論と緩和弾性率

前節まで議論から、系のミクロスケールの状態 Γ は Liouville 方程式 (16) に従って時間発展すること、平衡分布 $\Psi_{\text{eq}}(\Gamma)$ (式 (17)) は時間依存性を持たないことが示された。さらに、系に剪断ひずみを印加する際の Liouville 演算子 (式 (29)-(31)) と応力のミクロスケールの表式 (36) も得られた。

平衡状態にある系に対して、十分に小さなひずみを印加するような状況を考える。この際、ひずみは摂動とみなすことができる。系に摂動を加えた場合と加えない場合とでは、ミクロスケールの状態の時間発展は少しだけ異なるものになるはずである。そのため、分布関数の時間発展もやはり摂動によって少し変化するものと考えられる。実際、時間発展を決めている Liouville 演算子 (29) には剪断流の寄与 (31) が含まれている。

ひずみが十分に小さければ摂動の効果はほぼ無視できるはずだから、 $\mathcal{L}(t) \approx \mathcal{L}_0$ であり、このときミクロスケールの初期状態が平衡分布 $\Psi_{\text{eq}}(\Gamma)$ に従えば時間変化はない。そこで、状態分布を平衡分布 $\Psi_{\text{eq}}(\Gamma)$ と平衡からのずれ $\Delta\Psi(\Gamma; t)$ に分けると扱いやすい。

$$\Psi(\Gamma; t) = \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) + \Delta\Psi(\Gamma; t) \quad (39)$$

平衡分布が時間依存しないことから、

$$\frac{\partial \Psi(\Gamma; t)}{\partial t} = \frac{\partial \Delta\Psi(\Gamma; t)}{\partial t} \quad (40)$$

また、分布関数の時間発展は Liouville 方程式 (16) で与えられるので、Liouville 演算子 (29) を用いると

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta\Psi(\Gamma; t)}{\partial t} &= -[\mathcal{L}_0 + \Delta\mathcal{L}(t)][\Psi_{\text{eq}}(\Gamma) + \Delta\Psi(\Gamma; t)] \\ &= -\mathcal{L}_0 \Delta\Psi(\Gamma; t) - \Delta\mathcal{L}(t) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) - \Delta\mathcal{L}(t) \Delta\Psi(\Gamma; t) \end{aligned} \quad (41)$$

とできる。ここで、式 (41) の最後の行の第 3 項は分布の平衡からのずれという小さい量に小さい摂動が作用する形になっているので、摂動が小さければ他の項より十分に小さくなるものと想定される。そこで、これを無視すれば式 (41) は

$$\frac{\partial \Delta \Psi(\mathbf{\Gamma}; t)}{\partial t} = -\mathcal{L}_0 \Delta \Psi(\mathbf{\Gamma}; t) - \Delta \mathcal{L}(t) \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma}) \quad (42)$$

と表現できる。式 (42) は $\Delta \Psi(\mathbf{\Gamma}; t)$ について線形であるから、形式的に解くことができる。解は以下のような形となる。

$$\begin{aligned} \Delta \Psi(\mathbf{\Gamma}; t) &= \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} [-\Delta \mathcal{L}(t') \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma})] \\ &= \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} \left[\dot{\gamma}(t') \left(-r_{iy} \frac{\partial}{\partial r_{ix}} + p_{iy} \frac{\partial}{\partial p_{ix}} \right) \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma}) \right] \\ &= \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} \left[\left(r_{iy} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}{\partial r_{ix}} - p_{iy} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}{\partial p_{ix}} \right) \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma}) \right] \dot{\gamma}(t') \\ &= \frac{V}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} [\hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma})] \dot{\gamma}(t') \end{aligned} \quad (43)$$

摂動が与えられた系での時刻 t における剪断応力 $\hat{\sigma}(t)$ の平均を求める。Schrödinger 描像 (式 (15)) で考えれば

$$\begin{aligned} \langle \hat{\sigma}(t) \rangle &= \int d\mathbf{\Gamma} \hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) [\Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma}) + \Delta \Psi(\mathbf{\Gamma}; t)] \\ &= \int d\mathbf{\Gamma} \hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) \Delta \Psi(\mathbf{\Gamma}; t) \end{aligned} \quad (44)$$

となる。ここで、平衡状態では剪断応力の平均はゼロとなることを用いた ($\langle \hat{\sigma} \rangle_{\text{eq}} = 0$)。先ほど求めた式 (43) を使ってやれば式 (44) をさらに変形して

$$\begin{aligned} \langle \hat{\sigma}(t) \rangle &= \frac{V}{k_B T} \int d\mathbf{\Gamma} \hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} [\hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma})] \dot{\gamma}(t') \\ &= \frac{V}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' \left[\int d\mathbf{\Gamma} \hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} [\hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma})] \right] \dot{\gamma}(t') \\ &= \frac{V}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' \left[\int d\mathbf{\Gamma} [e^{(t-t')\mathcal{L}_0} \hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma})] \hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) \Psi_{\text{eq}}(\mathbf{\Gamma}) \right] \dot{\gamma}(t') \end{aligned} \quad (45)$$

とできる。ここで、平衡状態において $e^{(t-t')\mathcal{L}_0}$ が時間を進める演算子であることから (式 (6) 参照)、 $e^{(t-t')\mathcal{L}_0} \hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) = \hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}; t-t')$ とできる。また、式 (45) 中の $\mathbf{\Gamma}$ についての積分は平衡状態での平均を取ったことに相当するので (式 (20))、最終的に式 (45) は

$$\langle \hat{\sigma}(t) \rangle = \frac{V}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' \langle \hat{\sigma}(t-t') \hat{\sigma}(0) \rangle_{\text{eq}} \dot{\gamma}(t') \quad (46)$$

となることがわかる。

マクロスケールにおいては、応力は緩和弾性率 $G(t)$ と Boltzmann の重畳原理を用いて

$$\langle \hat{\sigma}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \dot{\gamma}(t') \quad (47)$$

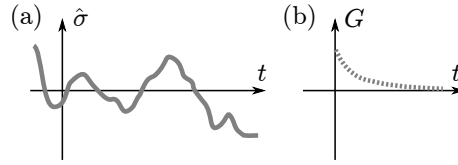


図 5: Green-Kubo 公式による緩和弾性率。(a) 平衡状態において、平均の剪断応力はゼロだが ($\langle \sigma \rangle_{\text{eq}} = 0$)、剪断応力 $\hat{\sigma}(t)$ そのものはミクロスケールの状態の変化を反映してゆらぐ。(b) Green-Kubo 公式はこのような平衡状態での剪断応力のゆらぎをマクロスケールで観測される緩和弾性率 $G(t)$ と関係付ける。

と表現されていた。式 (46), (47) を比較すると、緩和弾性率はミクロスケールの情報を用いて以下のように表現できることがわかる。

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \hat{\sigma}(t) \hat{\sigma}(0) \rangle_{\text{eq}} \quad (48)$$

この公式は Green-Kubo 公式¹⁰ と呼ばれる。

Green-Kubo 公式 (48) は一般にマクロスケールにおける緩和や応答を記述する応答関数とミクロスケールの情報との関係を与える公式であり、線形粘弾性をはじめとする緩和現象に幅広く適用できる。Green-Kubo 公式 (48) の主張は、緩和弾性率は本質的に剪断応力の「平衡状態における」相関関数として表現できる、ということである (図 5)。ここで、「平衡状態における」情報だけで表現されている点が重要な点である。ひずみをかけることで系を平衡状態から乱したのであるから、安直に考えれば緩和弾性率は平衡状態とは異なる情報を含みそうなものであるが、純粋に平衡状態の情報のみで決まるのである。

これは摂動として与えたひずみが弱いことに起因している。摂動が弱ければ、系は平衡状態からわずかに乱されるだけですみ、その結果として運動がほとんど平衡状態のものと一致しているのである。実際、ひずみが強くなれば、Liouville 方程式を近似するとき無視した項が大きくなってきて非自明な寄与が現れる。Green-Kubo 公式は、平衡からのずれが小さく、「非平衡の程度 (非平衡度)」について「線形」で近似できる範囲で成立しているとみなせる。これが線形非平衡の領域に相当する。非平衡度について非線形の効果が生じるような系は非線形非平衡とよばれ、少なくとも現在のところ Green-Kubo 公式のような一般的に使える公式や原理は見つかっていない¹¹。

¹⁰この公式ははじめ電気伝導に対して Nakano によって導出されたものであり、その後 Kubo によって単純かつ一般的な定式化がなされた。従って本来であれば、Nakano 公式、あるいは Nakano-Kubo 公式と呼ぶべきであるが、ここでは広く用いられる呼称に従っておくことにする。なお、Green は Nakano, Kubo より少し前にこの公式を示しているが、それはミクロからの導出ではなくむしろ現象論的な導出である。

¹¹「ゆらぎの定理 (fluctuation theorem)」、「散逸の定理 (dissipation theorem)」と呼ばれる定理は非線形非平衡系でも広く成り立っていることが報告されており、非線形非平衡における一般的な法則とみなせるかもしれない。ただし、ゆらぎの定理は非常に形式的な関係式であり、Green-Kubo 公式のような意味で「使える」関係式とは言えない。散逸の定理は Green-Kubo 公式と類似した形の関係式を与えるが、その応用はまだあまり考えられていないようである。