

非線形レオロジーの微視的理論¹

東京大学総合文化研究 大槻 道夫²

(2007年3月8日受理)

従来のレオロジー研究の多くでは、物質の応力と剪断速度の關係に、現象論的な式を適用することで、現象の解析を行っている。だが、それらの研究が対象としている物質は、分子などの粒子によって構成されているのだから、それらの粒子の微視的な挙動から、その応力と剪断速度の間の關係を導くことが出来るはずである。そこで、特に降伏応力を持つガラス状物質に注目し、その非線形レオロジー特性の微視的モデルからの導出を行った。また、その結果を応用して、粉体と小さな空間に閉じ込められた流体の解析を行った。

目次

1	レオロジー	61
1.1	レオロジーとは	61
1.2	レオロジー特性の関わる現象	62
1.3	レオロジー特性の現象論的研究	62
1.4	レオロジー特性の微視的理論	64
1.4.1	モデル	64
1.4.2	応力の微視的な表現	65
1.4.3	応力の統計平均	67
1.5	本論文の方針：問題のとらえ直し	69
1.6	本論文の構成	70
2	乾燥破壊における記憶効果	73
2.1	導入	73
2.2	モデル	74
2.3	記憶効果の定性的な考察	76
2.4	定量的予言	79
2.5	まとめと議論	81

¹本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

²E-mail: otsuki@jiro.c.u-tokyo.ac.jp

3	ガラス状物質の非線形レオロジー I	83
3.1	導入	83
3.2	モデル	84
3.3	線形安定性解析	85
3.4	非線形解析	88
3.5	まとめと議論	90
4	小さな空間に閉じ込められた流体の非線形レオロジー	92
4.1	導入	92
4.2	モデル	92
4.3	平衡状態の性質	93
4.4	レオロジー特性	95
4.5	有限サイズスケーリング	97
4.6	まとめと議論	98
5	粉体の非線形レオロジー	99
5.1	導入	100
5.2	モデル	101
5.3	臨界的な挙動	101
5.4	次元解析	101
5.5	定圧条件下でのベキ乗則の解釈	104
5.6	まとめと議論	105
6	ガラス状物質のレオロジー特性 II	106
6.1	導入	106
6.2	モデル	108
6.3	線形安定性解析	108
6.4	非線形解析	109
6.4.1	設定	109
6.4.2	摂動計算	111
6.4.3	最終結果	116
6.5	係数の評価	116
6.6	秩序変数の挙動	118
6.7	まとめと議論	118
7	まとめと展望	120
7.1	まとめ	120
7.2	展望	121

A	剪断応力の密度時間相関関数による近似	122
A.1	設定	122
A.2	一般化グリーン・久保公式	123
A.3	剪断応力の密度相関関数による近似	123
B	最初に形成される亀裂の位置の解析的な解	125
B.1	$S(x, T_1)$ の計算	125
B.2	$t > T_3$ での $T_{xx}(x, t)$ の計算	127
C	フォッカー・プランク方程式の導出	129
D	2 体分布関数の時間発展方程式の導出	130
E	$M_i(\cdot; T)$, $M_i^\dagger(\cdot; T)$	131
F	$O_i(r; T)$	132
G	$P_1(\cdot, \cdot)$, $P_2(\cdot, \cdot)$, $P_3(\cdot, \cdot)$ と $Q(r)$	134

1 レオロジー

1.1 レオロジーとは

物質は、力を加えると変形や流動を起こす。この変形と流動の仕方は、物質によって大きく異なる。例えば、金属は、力を加えると僅かな変形しか起こさないうえに、加えた力を取り除くと、もとの形に戻ってしまう。一方、粘土は、少しの力で簡単に変形し、力を取り除いた後も変形がそのまま残る。また、水などの通常の流体は、斜面の上におかれると、斜面の角度がどれだけ小さくとも流れてしまう。ところが、ハミガキ粉などのペーストは、図 1 のように、斜面の角度がある程度大きくなり、加わる力が一定の大きさ以上にならないと流れない。

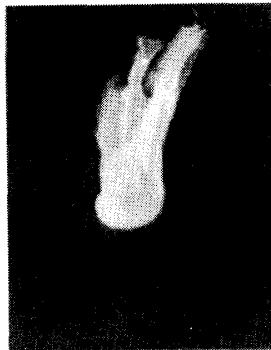


図 1: 斜面上のハミガキ粉。

このような、物質の変形と流動の性質を扱う学問はレオロジーと呼ばれる [1]。また、流動と変形に関する物質の性質はレオロジー特性と呼ばれる。レオロジーでは、主に物質の応力とひずみ、あるいはひずみ速度の間の関係が議論される。

1.2 レオロジー特性の関わる現象

このようなレオロジー特性が原因となって発生する興味深い現象が、幾つか存在する。その典型的な例は、中原と松尾によって研究されている、水と粉を混ぜたペーストの、乾燥破壊における記憶効果である [2]。この実験では、水と粉を混ぜたペーストを容器に入れて、一方向に容器を揺する。そして、そのペーストを乾燥させて、表面に形成される亀裂パターンを観測する。すると、乾燥前のペースト中の粉の密度が低い場合は、等方的でランダムな亀裂パターンが観測される。ところが、ペースト中の粉の密度が高い場合は、ペーストが揺すられた方向を記憶して、揺すられた方向と垂直の亀裂パターンが形成される。つまり、高密度のペーストは、揺すられた方向を記憶して、その記憶に依存した亀裂パターンを形成するのである。

ペーストを含む、ガラス、過冷却液体のような、緩和時間の極端に遅い物質はガラス状物質と呼ばれる。ガラス状物質のレオロジー特性は、物質の温度と密度によって大きく変化する。例えば、図2のような単純剪断を加えて、壁に加わる剪断応力 σ_{xy} を計測してみよう。ここで、 x 方向の速度を u として、剪断速度 $\gamma = du/dy$ と定義した。すると、そこで観測される剪断応力 σ_{xy} と剪断速度 γ の関係は図3のようになる。高温低密度状態では、 σ_{xy} が γ に対して線形に増加する。ところが、低温高密度状態では、その線形則がやぶれて、強い非線形関係が観測されるようになる。特に、極端に密度が高い場合は、 $\gamma \rightarrow 0$ の極限でも σ_{xy} が 0 にならずに有限のまま残る、降伏応力の発生が観測される。上記の乾燥破壊における記憶効果は、ペーストが降伏応力を持つ場合にのみ発生する事が実験的に示されている。このことから、ペーストの降伏応力を持つというレオロジー特性が、記憶効果と密接な関係を持つと理解されている [2]。

1.3 レオロジー特性の現象論的研究

このようなレオロジー特性の関わる現象の理論的研究の殆どが、図3のような応力とひずみ速度の間の関係を現象論的に仮定している。

例えば、水などの通常の流体に対しては、剪断応力と剪断速度の間に、式 (1) のような線形関係が仮定される。

$$\sigma_{xy} = \eta \gamma \quad (1)$$

ここで、 η は粘性係数である。この剪断応力と剪断速度の線形関係はニュートン則と呼ばれる。この、ニュートン則に基づいて流体の流動を取り扱う学問は流体力学と呼ばれ、学問的にも工業的にも大きな成果を上げている [3]。

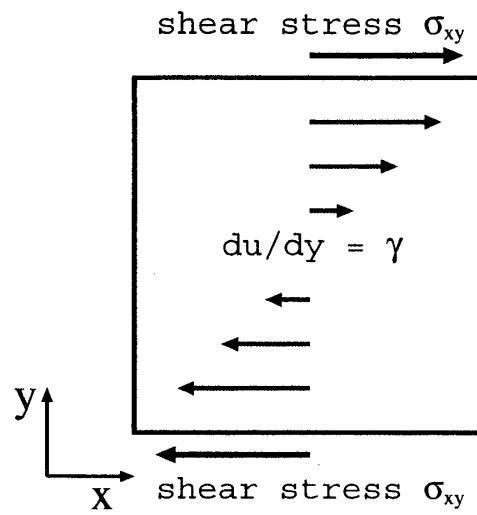


図 2: 単純剪断の様子

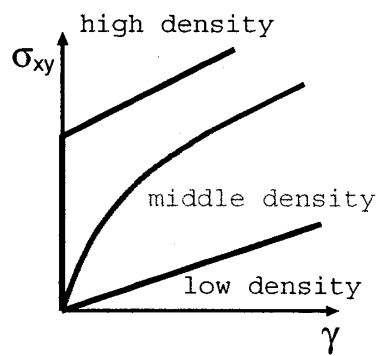


図 3: ガラス状物質のレオロジー特性

また、降伏応力をもつ流体のレオロジー特性は、多くの場合、以下の式で表されるビンガム則が適用される [4]。

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} 0, & (\sigma_{xy} < \sigma_Y), \\ a(\sigma_{xy} - \sigma_Y) & (\sigma_{xy} \geq \sigma_Y) \end{cases} \quad (2)$$

ここで、 σ_Y が降伏応力で、 a は係数である。この、式 (2) で表されるビンガム則を仮定したモデルによって、乾燥破壊の記憶効果の説明が行われている。(第 2 節参照。)

1.4 レオロジー特性の微視的理論

上記のように、多くのレオロジー研究で、物質の応力とひずみ速度の関係が現象論的に仮定される。だが、レオロジーの対象となる物質は分子などの粒子から構成されているのだが、そのレオロジー特性は現象論的な関係式を仮定せずとも、構成要素である粒子の微視的な挙動から理解されるはずである。そこで、本論文では、この「レオロジー特性の微視的視点からの理解」を目的とする。特に、図 3 のような、降伏応力の発生を含む非線形レオロジー特性の理解を目指す。

レオロジー特性の微視的な理解には、2 つの課題がある。一つは、「応力の微視的表現」を求めることであり、もう一つは、「応力の統計平均」の求めることである。以下では、これらの課題に関する先行研究 [5] の紹介を行う。

1.4.1 モデル

先行研究 [5] で解析されているモデルは、図 4 のような、 $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = (\gamma y, 0, 0)$ という流れを持った溶媒に N 個のコロイド粒子が浮かんだコロイド分散系である [6]。系の体積を V 、温度を T とする。 $\mathbf{r}_i$ を i 番目の粒子の位置とし、全粒子の位置を $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ とする。この粒子の位置の時間発展方程式は以下のランジュバン方程式で記述される。

$$R \left(\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} - \mathbf{v}(\mathbf{r}_i(t)) \right) = \mathbf{F}_i(\Gamma) + \boldsymbol{\xi}_i(t) \quad (3)$$

ここで、 R は粒子の摩擦係数、 t は時間、 $\mathbf{F}_i(\Gamma) = \nabla_i \sum_{j \neq i} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ は i 番目の粒子に働く力で、 $U(r)$ は粒子間ポテンシャルである。 $\boldsymbol{\xi}$ は、 k_B をボルツマン定数として、統計平均が以下の式で定義されるランジュバンノイズである。

$$\langle \xi_{\alpha i}(t_1) \xi_{\beta j}(t_2) \rangle = 2Rk_B T \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2) \quad (4)$$

このモデルでは、溶媒と粒子の流体力学的相互作用は無視している。また、慣性項は、溶媒の粘性に比べて十分小さいと仮定して無視している。

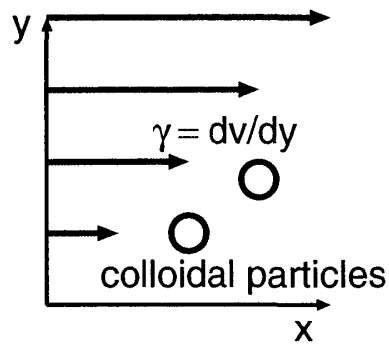


図 4: コロイド分散系のモデル

1.4.2 応力の微視的な表現

このモデルで応力の微視的な表現がどのようになるのかを考えてみよう。そのために、まずは応力のマクロな定義を思い出してみる。応力とは、物質の中の仮想的な面に対して働く力を表すものである。具体的には、以下のように定義される。まず、物質の中に仮想的な微小面 ΔS を考え、この面に垂直な法線ベクトルを $\mathbf{n}$ と定義する。そして、 $\mathbf{n}$ の向く側を面の表、その反対側を面の裏として、面を通じて表の物質が裏の物質に加える力を $\mathbf{T} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \Delta S$ と表す。ここで、 $\sigma_{\alpha\beta}$ が応力テンソルである。例えば、長さ 1 の立方体に加わる力は、応力テンソルの各成分によって図 5 のように表される。

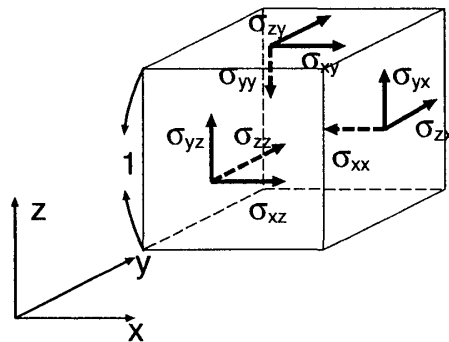


図 5: 単位立方体に加わる力

それでは、応力の微視的表現はどう表されるだろうか。それを考えるために、空間中のある領域 Ω 中の運動量の時間変化を考えてみよう。物質中の局所的な運動量密度を $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ とすると、空間中のある領域 V 中の運動量変化は

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

となる。次に、この領域中の物質に加わる力を考える。重力などの体積力が加わっていない場合は、この領域の物質に加わる力は、その周囲にある物質から加えられる力だけとなる。故に、こ

の領域に加わる力は Green の定理を用いて、以下のように表される。

$$\int_S d\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (6)$$

ここで、マクロな流れが非常に小さく、移流による運動量変化が応力による運動量変化に比べて無視できると仮定すると、ニュートンの法則より、以下の式が成立する。

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (7)$$

この式より、

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (8)$$

となる。この式は、応力が、ある面から単位時間に流入する運動量として表されることを意味している。それ故、ある面を通して流入する運動量の微視的な表現が得られれば、それが応力の微視的な表現となる。

そこで、面を通じて移動する運動量について考えてみよう。運動量の移動には、大きく分けて2種類の寄与が考えられる。一つは、運動量を持った物質の移動による寄与である。モデルとして考えているコロイド分散系では、運動量を持った物質として、コロイド粒子と溶媒がある。もう一つは、面の片側にある物質が、反対側の物質に加える力による寄与である。物質間に働く力としては、コロイド粒子同士に働く力、コロイド粒子と溶媒の間に働く力、溶媒同士に働く力の3種類がある。

ここで、本論文の対象である、降伏応力が発生するほどの低温高密度状態の物質を考えてみる。その場合、コロイド粒子が近接粒子と接触し、強い反発力を与え合っていると考えられるので、応力の寄与の中でも、粒子間相互作用による寄与が非常に卓越していると考えられる。故に、以下では、応力の微視的表現として、この支配的な成分だけを考えれば十分であると仮定する。

では、この仮定に基づいて応力の微視的な表現を求めてみよう。まず、図6のように、 y 軸に垂直で高さ y^* の位置にある面を考える。そして、この面より上にある物質が、下にある物質に加える単位面積あたりの x 方向の力を考えよう。これが、この面における応力 σ_{xy} である。これは、以下の式で表される。

$$\frac{1}{L^2} \sum_{i,j} \Theta(y_i, y_j, y^*) f_{ij,x} = -\frac{1}{L^2} \sum_{i,j} \Theta(y_i, y_j, y^*) \frac{x_{ji}}{r_{ij}} \frac{U(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (9)$$

ここで、 i, j は粒子の番号、 L は系の大きさ、 $f_{ij,x}$ は i 番目の粒子から j 番目の粒子に働く x 方向の力、 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ は粒子の位置で、 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ とした。また、 $\Theta(y_i, y_j, y)$ は以下の式で定義される関数であり、高さ y^* にある面の上側に i 番目の粒子があり、下側に j 番目の粒子がある場合にだけ値を持つ。

$$\Theta(y_i, y_j, y^*) = \begin{cases} 1, & (y_i > y^* > y_j) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (10)$$

ここで、系の一様性を仮定して、 y^* に関する空間平均を取ると、剪断応力 σ_{xy} は以下のように表現される。

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= -\frac{1}{L} \int_0^L dy^* \frac{1}{L^2} \sum_{i,j} \Theta(y_i, y_j, y^*) \frac{x_{ji}}{r_{ij}} \frac{U(r_{ij})}{dr_{ij}} \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{i \neq j} \frac{x_{ij} y_{ij}}{r_{ij}} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\end{aligned}\quad (11)$$

同様の計算によって、応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ の微視的な表現が以下のように表される [7]。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{L^3} \sum_{i \neq j} \frac{\alpha_{ij} \beta_{ij}}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}}\quad (12)$$

ここで、 $\alpha, \beta = x, y, z$ である。

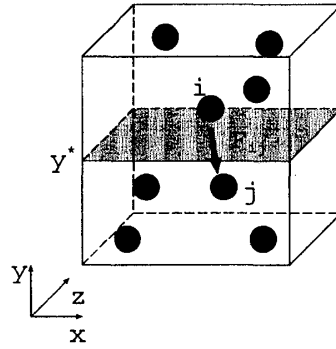


図 6: 面を通じて加わる力

1.4.3 応力の統計平均

線形応答理論

上で求めた微視的な応力の表現の統計平均は、どのように計算されるだろうか。降伏応力が存在しないほど高温低密度で剪断速度 γ が十分小さい場合に、式 (1) のニュートン則が成立し、その係数（粘性係数） η が以下のようなグリーン・久保公式から求まる（付録 A）。

$$\eta = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty ds \langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle_{eq}\quad (13)$$

ここで、 $\langle \cdot \rangle_{eq}$ は平衡状態での統計平均で、 $\langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle_{eq}$ は応力の時間相関関数である。 $\langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle_{eq}$ を微視的なモデルから計算する事が出来れば、 η が求まるのであるが、それは非常に難しい。そこで、先行研究では、応力の時間相関関数を射影演算子で近似した式

$$\eta = \frac{k_B T}{2} \int_0^\infty ds \int_0^\infty dk V(k) C_k^{(eq)}(s)^2\quad (14)$$

を用いている。ここで、 $V(k)$ は射影演算子による近似から求まる関数で、 $C_k^{(eq)}(s)$ は以下の式で定義される、平衡状態での密度の時間相関関数である。

$$C_k^{(eq)}(t) = \frac{\langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle_{eq}}{\langle \rho(\mathbf{k}, 0) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle_{eq}} \quad (15)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{k}, t)$ は密度 $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$ のフーリエ変換である。ある先行研究では、 $C_k^{(eq)}(s)$ を微視的モデルからモード結合理論を用いて計算して、粘性係数を導出している [8]。

非線形応答理論

上記のように、グリーン・久保公式を用いることで、ニュートン則が成立する領域のレオロジー特性が微視的な視点から理解できる。しかし、この手法では、降伏応力が発生して、ニュートン則が成立しなくなった場合の非線形なレオロジー特性は議論できない。そこで、非線形レオロジー特性を議論する場合には、以下のような一般化グリーン・久保公式が用いられている。

$$\sigma_{xy} = \frac{\gamma}{k_B T} \int_0^\infty ds \langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle^\gamma \quad (16)$$

ここで、 $\sigma_{xy}(\gamma)$ は、剪断速度 γ が加わった定常状態での剪断応力の平均値であり、 $\langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle^\gamma$ は $t = 0$ では平衡状態にあり、 $t > 0$ から剪断速度 γ が加えられたときの応力の時間相関関数である。

$\langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle^\gamma$ が微視的なモデルから解析的に求まれば、非線形レオロジー特性が議論できる。しかし、 $\langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle^\gamma$ を直接求める事は非常に困難である。そこで、先行研究では、 $\langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle^\gamma$ を射影演算子で近似することで得られる、以下の式を用いる。

$$\sigma_{xy} = \frac{\gamma k_B T}{2} \int_0^\infty ds \int_0^\infty dk V(k) C_k(s, \gamma)^2 \quad (17)$$

ここで、 $C_k(t, \gamma)$ は $t = 0$ までは平衡状態にあり、その時刻から剪断速度 γ が加えられたときの密度の時間相関関数で、剪断速度が加わった状態でも使えるように拡張されたモード結合理論によって計算される。

拡張されたモード結合理論の数値計算の結果では、 $C_k(t, \gamma)$ は以下のようにスケールされる [5]。

$$C_k(t, \gamma) = F\left(\frac{t}{\tau(\gamma)}\right) \quad (18)$$

ここで、 $\tau(\gamma)$ は剪断速度 γ の加わった状態での密度の緩和時間で、数値計算の結果では

$$\frac{1}{\tau(\gamma)} = \frac{1}{\tau_{eq}} + a\gamma \quad (19)$$

となる。ここで、 τ_{eq} は平衡での緩和時間で、 a は定数である。また、緩和時間 τ_{eq} は、系の密度 ρ が、しきい値 ρ_c を超えるか、温度 T がしきい値 T_c より低くなると発散することが知られている。それでは、モード結合理論の数値計算から求められる式 (18)、(19) を式 (17) に代入して、レオロ

ジー特性を見てみよう。すると、系の応力は以下の式で表される事がわかる。

$$\sigma_{xy}(\gamma) = \frac{\gamma k_B T}{2} \int_0^\infty ds \int_0^\infty dk V(k) F\left(\frac{s}{\tau(\gamma)}\right)^2 \quad (20)$$

$$= \frac{\gamma \tau(\gamma) k_B T}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{\tau(\gamma)} \int_0^\infty dk V(k) F\left(\frac{s}{\tau(\gamma)}\right)^2 \quad (21)$$

$$= B \gamma \tau(\gamma) \quad (22)$$

$$= B \frac{\gamma}{\frac{1}{\tau_{eq}} + a\gamma} \quad (23)$$

ここで、

$$B = \frac{k_B T}{2} \int_0^\infty ds' \int_0^\infty dk V(k) F(s')^2 \quad (24)$$

$$(25)$$

とした。この式から、特に $\gamma \rightarrow 0$ の極限を考えたとき、 $\rho < \rho_c$ あるいは $T > T_c$ では $\lim_{\gamma \rightarrow 0} \sigma_{xy} \sim \gamma$ というニュートン則が成立し、 $\rho > \rho_c$ あるいは $T < T_c$ では、 $\tau_{eq} = \infty$ となるために $\lim_{\gamma \rightarrow 0} \sigma_{xy} = \text{const.}$ という降伏応力の発生が観測される事がわかる。つまり、この非線形応答理論とモード結合理論を用いた枠組みでは、降伏応力の発生は、密度の緩和時間の発散が原因であると理解されるのである。

1.5 本論文の方針 : 問題のとらえ直し

一般化グリーン・久保公式を用いた先行研究では、密度の時間相関という動的な量によってレオロジー特性を議論している。しかし、本来、式 (12) の表現からもわかるように、応力は静的な量である粒子の配置から計算できる。実際、応力の平均値は 2 粒子間の距離の分布を洗わず 2 体分布関数 $g(\mathbf{r}, \gamma) = V^2/N^2 \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle$ によって、以下のように表される。

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \left\langle \frac{1}{2V} \sum_i \sum_{j \neq i}^N \frac{r_{\alpha,ij} r_{\beta,ij}}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2V} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i}^N \int d\mathbf{r} \frac{r_{\alpha,ij} r_{\beta,ij}}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle \\ &= \frac{\rho^2}{2} \int d\mathbf{r} \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r} g(\mathbf{r}, t) \frac{dU(r)}{dr}, \end{aligned} \quad (26)$$

それでは、このような静的な 2 体分布関数を用いた応力の表現から、降伏応力の発生というレオロジー特性はどのように理解されるだろうか。そこで、降伏応力の発生を表す図 3 を見てみよう。降伏応力の発生は $\gamma = 0$ で剪断応力 σ_{xy} が 0 から有限の値に不連続に変化する事を示している。これは同時に、2 体分布関数が $\gamma = 0$ で不連続に変化している事を示している。このことから、降伏応力が発生するほどの低温高密度状態では、 $\gamma = 0$ で 2 体分布関数が剪断速度 γ による摂動に対して不安定になっていると推測される。つまり、降伏応力の発生が、平衡状態 ($\gamma = 0$) の 2 体分布関数の不安定化として理解できると推測されるのである。

本論文では、この推測に基づき、静的な 2 体分布関数を用いて、微視的な模型からレオロジー特性を導出する。具体的には、 $\gamma = 0$ の状態で 2 体分布関数の線形安定性調べ、それが、降伏応力が発生すると期待される低温高密度状態で不安定化することを示す。ついで、その不安定化する状態の近傍での、剪断速度 γ のもとでの 2 体分布関数を、分岐解析によって導出する。そして、計算された 2 体分布関数によって、降伏応力の発生を含む非線形レオロジー特性を表す方程式を導出する。

1.6 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 2 節

第 2 節では、マクロなレオロジー特性を現象論的に仮定して現象の解析をする研究の例として、第 1.2 小節で紹介した、筆者が乾燥破壊の記憶効果に関して行った研究を紹介する。前に述べたように、乾燥破壊の記憶効果は、図 3 のような降伏応力の発生と密接な関係があることが知られている。しかし、ペーストが揺すりを記憶し、揺すりに対して垂直な亀裂が形成される理由は理解されていなかった。

ここで、降伏応力を持つ物質は、塑性変形を起こすことを思い出してみよう。塑性変形とは、物質に降伏応力以上の応力を加えた後に、加えた応力を取り除いても残ってしまう変形のことである。筆者は、揺すりによって降伏応力以上の応力を受けると、ペーストが塑性変形として揺すりを記憶し、その塑性変形が原因となって、揺すりと垂直な亀裂が形成されると推測した。

この推測の妥当性を示すために、降伏応力を持ったペーストのレオロジー特性を、現象論的に仮定した乾燥破壊のモデルを提案した。そして、このモデルの数値計算において、筆者の推測した機構によって、揺すりの方向に応じた亀裂が、形成されることを示した。さらに、このモデルの解析から、ペースト上に最初に形成される亀裂の位置を、容器を揺するために加えた外力の強さの関数として計算した。この計算によると、外力の強さにしきい値が存在し、その強さがしきい値以下の場合、最初の亀裂の位置はペーストの中心となる。だが、外力がしきい値を超えると、外力の強さとしきい値の差に比例してひび割れの位置が中心からずれる。筆者は、この位置に関する予言を、推測した記憶効果の機構の検証実験として提案した。

第 3 節

第 3 節では本論文のメインの内容が示される。ここでは、第 1.5 小節で示された方針にそって、ガラス状物質のレオロジー特性の微視的なモデルからの導出が行われる。まず、微視的なモデルから、2 体分布関数の時間発展方程式を求める。ただし、この方程式は、3 つの粒子の位置の分布を表す 3 体分布関数を含む。そこで、2 体分布関数の閉じた時間発展方程式を得るために、平

均場的な Kirkwood 近似を用いて、3 体分布関数を 2 体分布関数の積として表現する。この近似によって、2 体分布関数の閉じた時間発展方程式が得られる。

次いで、この 2 体分布関数の時間発展方程式をもとに、平衡状態での 2 対分布関数 $g_{eq}(r)$ の線形安定性を数値計算によって調べる。この数値計算の結果、 $g_{eq}(r)$ が低温高密度状態で不安定化することが示される。降伏応力は低温高密度状態で発生するので、この結果は降伏応力が $g_{eq}(r)$ の不安定化として考えられるという、本論文の推測と一致するものである。

最後に、 $g_{eq}(r)$ が不安定化する温度、密度に近い状態での 2 体分布関数の剪断速度 γ に対する依存性を、分岐解析を用いることで求める。この計算から、図 3 のような、高温低密度状態でニュートン則が成立し、低温高密度状態で降伏応力が発生するというレオロジー特性の変化を記述する秩序変数方程式が導出される。特に、降伏応力が発生する転移点の近傍では、剪断応力が剪断速度の $1/3$ 乗に比例するベキ乗則が成立することが示される。このベキ乗則は、シミュレーションでも観測されている。

第 4 節

第 4 節では、第 3 節の結果を応用して、小さな空間に閉じ込められた流体のレオロジー特性の研究を行う。通常の流体は、剪断応力と剪断速度の線形則（ニュートン則）が成立するので、 $\eta = \sigma_{xy}/\gamma$ で定義される粘性係数は γ に依存せず常に一定の値を持つ。ところが、このような通常の流体でも、分子数個程度の大きさの小さな空間に閉じ込められると、 γ の増大に対して η が減少する shear-thinning などの非線形レオロジー特性が見られるようになる。

このようなレオロジー特性の変化は、ガラス状物質を低温高密度状態にしたときに観測されるレオロジー特性の変化と非常に良く似ている。このことから、ガラス状物質と小さな空間に閉じ込められた流体は、幾つかの共通した性質を持つと推測される。特に、ガラス状物質では、粒子の協同的な運動の相関長が、系の大きさと同程度にまで増大するので、小さな空間に閉じ込められた流体でも、系の大きさを小さくすることで、協同的な運動の相関長と系の大きさが同程度になっていると考えられる。このことから、この相関長と系の大きさの拮抗が、小さな空間に閉じ込められた流体のレオロジー特性の変化の原因ではないかと推測した。

この推測の妥当性を検証するために、まず小さな空間に閉じ込められた流体の分子動力学シミュレーションを行い、温度 T 、剪断速度 γ 、系の大きさ L の状態での粘性係数 $\eta(T, \gamma, L)$ を計測し、レオロジー特性のサイズ依存性を確認する。次に、このシミュレーションで得られた粘性係数 $\eta(T, \gamma, L)$ が、第 3 節のガラス状物質のレオロジー特性の計算から得られるスケーリング則に従うことが示される。具体的には、粘性係数 $\eta(T, \gamma, L)$ が、その $\gamma \rightarrow 0$ の極限での値 $\eta_0(T, L)$ によって、 $\eta(T, \gamma, L) = \eta_0(T, L)G(\gamma\eta_0(T, L)^{3/2})$ とスケールされることを示す。最後に、 $\eta_0(T, L)$ が粒子の協同的な運動の相関長 $\xi(T)$ によって $\eta_0(T, L) = \eta_I(T)H(\xi(T)/L)$ とスケールされることを示す。ここで、 $\eta_I(T)$ は $L \rightarrow \infty$ の極限という熱力学極限での粘性係数である。これらのスケーリング則から、小さな空間に閉じ込められた流体で見られるレオロジー特性の変化の原因が、粒子の協同的な運動の相関長と系の大きさの拮抗であることが示される。

第5節

第5節では、第3節で得られた知見を用いて粉体系のレオロジー特性の解析を行っている。砂や粉などを含む粉体のレオロジー特性は、密度が低い状態において、剪断応力 σ_{xy} と圧力 p が剪断速度の2乗に比例するバグノルド則が成立することが知られている。一方、それとは別に、一定圧力を加えられた高密度の粉体においては、剪断速度が剪断速度の1/5乗に比例するということが示されている。

この、高密度状態で観測される1/5乗則の理論的理解を目指して、一定体積条件での粉体系のシミュレーションを行った。このシミュレーションによって、体積分率 ν に臨界値 ν_c が存在し、 $\nu < \nu_c$ の低密度状態ではバグノルド則が成立し、 $\nu > \nu_c$ の高密度状態では降伏応力の発生が観測されることが示される。また、 ν が臨界値 ν_c に非常に近い場合は、 $\sigma \sim \gamma^\alpha$ 、 $p \sim \gamma^\beta$ という、バグノルド則とは異なるべき乗則が成り立つことが示される。このような、低密度状態で成立する基本的なレオロジー特性が、高密度状態になると成立しなくなり、降伏応力が発生するようになるというレオロジー特性の変化は、コロイド分散系のレオロジー特性と非常に良く似ている。この類似性から、粉体でもレオロジー特性を記述する、何らかの秩序変数が存在すると推測される。そこで、この推測をもとにした次元解析を行うことで、臨界点の近傍で見られるべき乗則の指数 α と β の値を理論的に導出した。最後に、得られた一定体積条件のレオロジー特性をもとに、一定圧力のシミュレーションで観測される1/5乗則の解釈を行った。

第6節

第6節では、第3節で行った解析をさらに発展させる。第3節では、解析に2つの近似を用いた。第一の近似は、3体分布関数を2体分布関数の積で書き表す Kirkwood 近似である。第二の近似は、 $g_{eq}(r)$ の線形安定性解析を行う際に行った、 $g_{eq}(r)$ に対する摂動の関数系の制限である。第3節では、これらの近似を用いた解析で、ガラス状物質のレオロジー特性を記述する秩序変数方程式を導出した。この秩序変数方程式が記述するレオロジー特性は、シミュレーションの結果と概ね一致するが、低温高密度状態で剪断速度 γ が極端に低い場合の挙動が食い違う。

そこで、ガラス状物質のレオロジー特性のより正確な記述を得るために第3節で用いた近似のうち、第二の近似を取り除いた解析を行う。基本的な解析方法は第3節と同様である。まずは、Kirkwood 近似を用いて得た、2体分布関数の閉じた時間発展方程式を用いて、 $g_{eq}(r)$ の線形安定性を調べる。この解析で、低温高密度状態で、5つの固有モードが同時に不安定化することを示す。次に、固有モードが不安定化する臨界点の近傍で、レオロジー特性を記述する秩序変数方程式を導出した。この秩序変数は臨界モードに対応して5つあり、それぞれが剪断応力 σ_{xy} 、 σ_{yz} 、 σ_{zx} と法線応力差 $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz} - (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ に比例する。

導出された秩序変数方程式には、これらの剪断応力と法線応力差のカップリングを表す項が存在する。このカップリング項の係数が0の場合は、第3節で導出される秩序変数方程式と同様のレオロジー特性を表す。このカップリング項の係数が有限の場合でも、剪断速度がある程度大き

い領域では、そのレオロジー特性は第3節のものと変わらない。ところが、剪断速度が極端に低い領域は、このカップリング項のために、剪断応力 σ_{xy} の傾きが剪断速度 $\dot{\gamma}$ の上昇とともに増大する shear thickening が見られるようになる。この、極端に剪断速度が低い領域で見られる shear thickening が、剪断速度が極端に低い領域で見られる、ガラス状物質のシミュレーションと第3節の結果の食い違いの原因である可能性がある。

第7節

第7節では、本論文全体のまとめが書かれる。それに加えて、本論文の成果をもとにした、今後の展望が述べられる。

2 乾燥破壊における記憶効果

この節では、物質のレオロジー特性に現象論的な関係式を適用する事で、現象を理解する研究の例として、第1.2小節で紹介した、乾燥破壊の記憶効果に関する研究を紹介する。

2.1 導入

ひび割れは、岩や乾いた絵の具の表面等、様々なものに見られる。これらのひび割れは非常に興味深く、様々な研究がなされている。それらの中でも、特に乾燥破壊に関しては多くの研究者が研究を行っている。例えば、粉と水を混ぜたペーストを容器に入れて乾燥させると、ペーストは縮み、最終的にその表面に2次元の亀裂パターンが形成される [9]。

粉と水を混ぜたペーストをゆっくりと容器に注ぎ、そのまま乾燥させる場合は、ランダムで当方的な亀裂パターンが形成される。だが、乾燥前に容器を揺する事によって外力を加えると、ペーストが加えられた外力を記憶し、亀裂パターンが外力の加え方に応じて変化するという事が中原と松尾の実験によって示されている [2]。例えば、ペーストを乾燥前に一方向に揺すると、ひび割れは揺すった方向と垂直な方向に形成され、最終的に縞状の亀裂パターンが形成される。この亀裂パターンの形成には、ゆすりを加えてから3日以上かかる場合がある。これほど長い間、ゆすりを加えた影響が残るというのは非常に驚くべき事である。

この記憶効果は、第1.2小節で紹介したように、ペーストが降伏応力を持つほど高密度でないと起こらない。このことから、降伏応力を持つというペーストのレオロジー特性と記憶効果に密接な関係があることが推測される。だが、ペーストが外力を記憶して、外力と垂直な亀裂が形成される機構はよく理解されていない。

物質が降伏応力を持つ場合、降伏応力以上の応力が加えられると物質は塑性変形を起こす。このことから、筆者は外力によって降伏応力以上の応力が加えられると、ペーストが塑性変形として外力を記憶し、その塑性変形の影響で外力と垂直な亀裂パターンが形成されると推測した。この推測の妥当性を検証するために、第2.2小節では、ペーストを降伏応力を持つ粘弾性体だと仮定

し、粘塑性体における亀裂形成のモデルを提案する。第 2.3 小節では、そのモデルの数値計算を行うことで、粘塑性体が塑性変形によって乾燥前の外力の影響を記憶する事を示す。この塑性変形の影響で、外力を乾燥前に加えると、外力と垂直な方向の亀裂が他の方向の亀裂よりも早く形成される事がわかる。さらに、モデルの解析を行う事で、最初に出来るひび割れの位置を観測量によって解析的に表現する (第 2.4 小節)。この結果は、塑性変形によって乾燥破壊の記憶効果が引き起こされるという推測の妥当性の検証のために用いる事が出来ると考えられる。第 2.5 小節は、この節のまとめと議論を記している。解析計算の詳細は、付録 B に記しておいた。

2.2 モデル

ここでは、大信田と関本のモデル [10] を参考に、粘塑性体のモデルを提案する。系は、図 7 に表れているように高さ H 、幅 $2L$ の容器に入った粘塑性体とした。空間は (x, z) で表し、容器の中心を $x = 0$ 、容器の底面を $z = 0$ とする。モデルの取り扱いを簡単にするために、変形は平面歪として、 x 方向の変位 $u(x, z, t)$ と塑性変形 $s(x, z, t)$ だけを考える。ここで、塑性変形 $s(x, z, t)$ の時間変化が剪断速度に対応する。 $u(x, z, t)$ と $s(x, z, t)$ の時間発展方程式は以下のように表す。

$$\gamma \frac{\partial u(x, z, t)}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{xx}(x, z, t)}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xz}(x, z, t)}{\partial z} + \alpha(t) \quad (27)$$

$$B \frac{\partial s(x, z, t)}{\partial t} = \begin{cases} 0 & |\sigma_{xz}| < \sigma_Y(t) \\ (|\sigma_{xz}| - \sigma_Y(t)) \frac{\sigma_{xz}}{|\sigma_{xz}|} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (28)$$

ここで、 γ は粘性係数、 $\alpha(t)$ は外力、 $\sigma_Y(t)$ は降伏応力、 $\sigma_{xx}(x, z, t)$ は垂直応力、 $\sigma_{xz}(x, z, t)$ は剪断応力、 B は塑性変形の手数を決める係数である。塑性変形 $s(x, z, t)$ の時間変化に式 (2) で表されるビンガム則を仮定している。 $\sigma_{xx}(x, z, t)$ と $\sigma_{xz}(x, z, t)$ は以下の構成方程式で記述される。

$$\sigma_{xx}(x, z, t) = (\lambda + 2\mu) \left(\frac{\partial u(x, z, t)}{\partial x} + c(t) \right) \quad (29)$$

$$\sigma_{xz}(x, z, t) = \mu \left(\frac{\partial u(x, z, t)}{\partial z} - s(x, z, t) \right) \quad (30)$$

ここで、 λ と μ はラメ係数で、 $c(t)$ はひずみ率である。このモデルでは、ひずみ率を増加させる事で、乾燥による縮みを表現する [11, 12]。

以下では、 $\alpha(t)$ 、 $\sigma_Y(t)$ 、 $c(t)$ の時間変化が以下の式で表される場合を考える。

$$\alpha(t) = \begin{cases} \alpha_M \sin(\pi t/T_1) & t < T_1 \\ 0 & t > T_1 \end{cases} \quad (31)$$

$$\sigma_Y(t) = \begin{cases} \sigma_{Y0} & t < T_2 \\ \infty & t > T_2 \end{cases} \quad (32)$$

$$c(t) = \begin{cases} 0 & t < T_3 \\ b(t - T_3) & t > T_3 \end{cases} \quad (33)$$

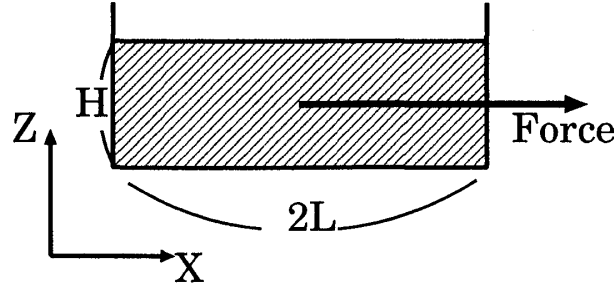


図 7: 容器の中の粘塑性体

ここで、 α_M, σ_{Y0}, b は最大外力、乾燥前の降伏応力、乾燥の速度を表している。

さらに、境界条件を設定する。粘塑性体が容器と接する部分で変位は常に 0 とする。一方、粘塑性体が容器と接していない部分は自由端境界として、境界での応力は 0 とする。ここで、乾燥時には重要な現象が起こる。何かというと、容器に入れた粉と水のペーストが乾燥すると、壁との境界が最初に剥がれるのである。この現象が起こるという事は、そのときに境界条件が変化するという事を意味している。この効果を取り入れるために、境界条件を時刻 $0 < t < T_2$ では

$$\begin{aligned} u(\pm L, z, t) &= 0 \\ u(x, 0, t) &= 0 \\ \sigma_{xz}(x, H, t) &= 0 \end{aligned} \quad (34)$$

時刻 $t > T_2$ では、

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}(\pm L, z, t) &= 0 \\ u(x, 0, t) &= 0 \\ \sigma_{xz}(x, H, t) &= 0 \end{aligned} \quad (35)$$

とする。ここで、 $t = T_2$ で境界との剥がれが起こるとした。表 1 には、時刻 $T_1 < T_2 < T_3$ として、パラメータと、壁での境界条件の時間変化がまとめられている。

表 1: 境界条件とパラメータ

	t	α	c	σ_Y	壁での境界条件
外力	$0 < t < T_1$	$\alpha_M \sin(\pi t/T_1)$	0	σ_{Y0}	$u(\pm L, z, t) = 0$
緩和	$T_1 < t < T_2$	0	0	σ_{Y0}	$u(\pm L, z, t) = 0$
	$T_2 < t < T_3$	0	0	∞	$\sigma_{xx}(\pm L, z, t) = 0$
乾燥	$T_3 < t$	0	$b(t - T_3)$	∞	$\sigma_{xx}(\pm L, z, t) = 0$

最後に、亀裂の形成条件を仮定する。先行研究において、亀裂の形成条件には 2 種類のものが提案されている。一つは臨界応力条件であり、もう一つはグリフィス条件である。臨界応力条件では、局所的な応力がしきい値を超えた場合に亀裂が形成されると考える。この条件は、計算機

で実装するのが比較的容易なため、多くのモデル [11] において採用されている。一方、グリフィス条件では、亀裂が形成されたときに解放される弾性エネルギーの量が、亀裂の形成による表面エネルギーの増加を上回るときに、亀裂が形成されるというものである。この形成条件は小松と佐々のモデルにおいて採用されている [12]。どちらの亀裂形成条件がより正しい条件かはわからないのであるが、扱いの簡単さから、臨界応力条件を採用する事にする。具体的には、位置 x での平均垂直応力を以下のように定義する。

$$\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle = \frac{1}{H} \int dz \sigma_{xx}(x, z, t) \quad (36)$$

そして、亀裂の形成条件は以下の式で与えられるとする。

$$\langle \sigma_{xx}(x_c, t_c) \rangle = \sigma_b \rightarrow \sigma_{xx}(x_c, z, t) = 0 \text{ for } t > t_c \quad (37)$$

ここで、 x_c は亀裂が形成される場所であり、 t_c は亀裂が形成される時刻である。ここでは、 x 軸に垂直な亀裂だけを考えている。

まとめると、この節のモデルは式 (27) と (28) で時間発展し、そのパラメータは式 (31)、(32)、(33) で変化し、境界条件を (34)、(35) として、亀裂の形成条件は (37) で表される。

2.3 記憶効果の定性的な考察

この粘塑性体のモデルが乾燥前に加えられた外力の影響をどのように記憶するかを調べるために、最大外力 α_M をコントロールパラメータとして、式 (27) と (28) を数値的に解く。数値計算においては、初期状態を $u(x, z, 0) = s(x, z, 0) = 0$ として、パラメータは $H = 1.0$ 、 $L = 10.0$ 、 $\lambda = 1.0$ 、 $\mu = 0.1$ 、 $\sigma_{Y0} = 0.05$ 、 $\sigma_b = 0.01$ 、 $\gamma = 1.0$ 、 $B = 1.0$ 、 $T_1 = 30$ 、 $T_2 = 60$ 、 $T_3 = 90$ 、 $b = 0.00019$ と設定する。以下では、長さの次元は H 、応力の次元は λ 、時間の次元は $(\gamma H^2 / \lambda)$ 、その他の物理量の次元はこれらの物理量の組み合わせで表す。

乾燥前に外力を加えない場合 ($\alpha_M = 0$) には、時刻 $t = T_3$ (乾燥の直前) で応力は 0 となる。乾燥前に外力が加えられた場合でも、 α_M が小さく、系の最大応力が降伏応力を超えない場合は、時刻 $t = T_3$ で応力は 0 のままである。しかし、 α_M が十分大きい場合は、塑性変形によって応力は時刻 $t = T_3$ で有限の値を持つ。

例として、最大外力 $\alpha_M = 0.08$ の場合の結果を見てみよう。最大外力 $\alpha(t)$ を 0 から増加させていくと、図 8 に示されているように、粘塑性体は x 方向へと変位する。境界条件 $u(\pm L, z, t) = 0$ の影響で、粘塑性体は左側 ($x < 0$) の領域では引っ張られ、右側 ($x > 0$) の領域では押しつぶされた状態になる。変形が十分大きくなると、剪断応力 $\sigma_{xz}(x, z, t)$ は降伏応力 σ_{Y0} を超えた値になる。すると、図 9 に示されているように、塑性変形が底面 ($z = 0$) 付近で発生する。この塑性変形の発生のために、外力 $\alpha(t)$ が 0 になった後でも、物質は左側 ($x < 0$) の領域で引っ張られ、右側 ($x > 0$) の領域で押し付けられた状態のままでいる。それゆえ、垂直応力 $\sigma_{xx}(x, z, T_3)$ は、図 10 に示されているように、左側 ($x < 0$) の領域で正の値を持ち、右側 ($x > 0$) の領域で負の値を持つ。このようにして、粘塑性体は乾燥前に外力を加えられると、塑性変形によって外力の影響を

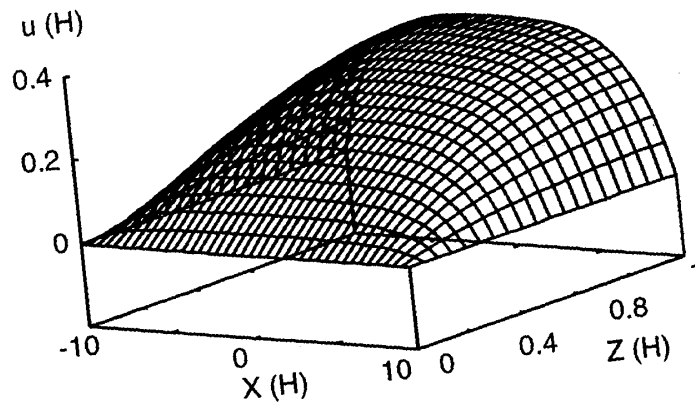


図 8: $\alpha_M = 0.08$ の場合の、 (x, z) の関数としての変位 $u(x, z, T_1/2)$

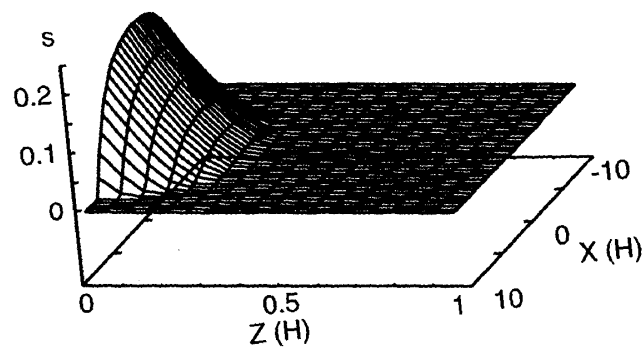


図 9: $\alpha_M = 0.08$ の場合の、 (x, z) の関数としての塑性変形 $s(x, z, T_3)$ 。

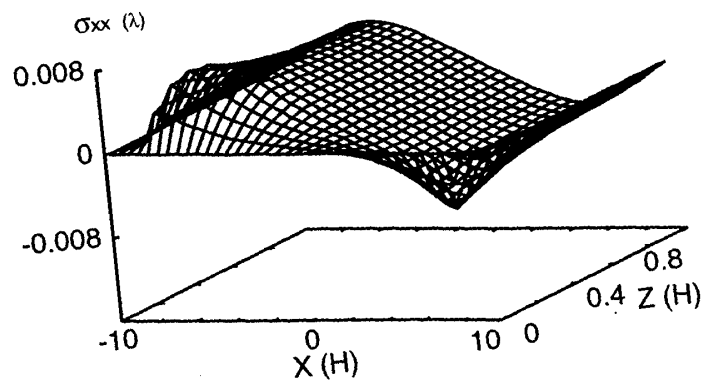


図 10: $\alpha_M = 0.08$ の場合の、 (x, z) の関数としての $\sigma_{xx}(x, z, T_3)$

記憶するのである。

次に、 $\alpha_M = 0$ と $\alpha_M = 0.08$ の場合の、 $\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle$ の $t \geq T_3$ (乾燥を始めた後) での時間発展を比較する事で、塑性変形が乾燥後の亀裂の形成に与える影響を調べる。図 11 と 12 に $\alpha_M = 0$ と $\alpha_M = 0.08$ の場合の、 $\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle$ の時間発展を示しておいた。 $\alpha_M = 0$ の場合には、乾燥の直前 ($t = T_3$) で $\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle = 0$ である。ところが、 $\alpha_M = 0.08$ の場合には、塑性変形の影響で、 $\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle$ は左側 ($x < 0$) で正の値を持ち、右側 ($x > 0$) では負の値を持つ。物質を乾燥させると、平均垂直応力 $\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle$ はどちらの場合でも増加する。しかし、亀裂が形成されるまでは、 $\alpha_M = 0.08$ での $\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle$ の最大値が $\alpha_M = 0$ での最大値よりも大きい。この応力のために、亀裂は $\alpha_M = 0$ の場合よりも $\alpha_M = 0.08$ の場合の方が早く形成される。

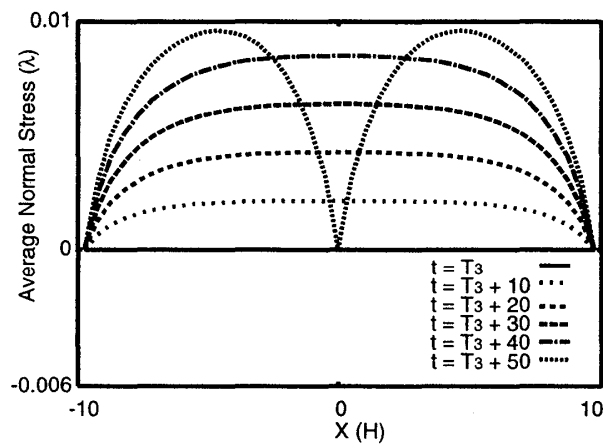


図 11: $\alpha_M = 0$ の場合の、平均垂直応力 $\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle$ の x 依存性

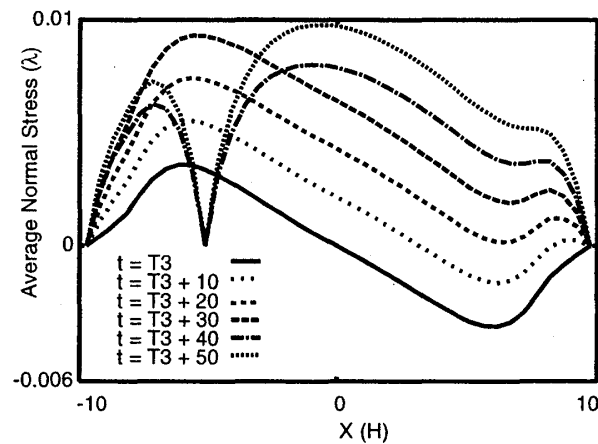


図 12: $\alpha_M = 0.08$ の場合の、平均垂直応力 $\langle \sigma_{xx}(x, t) \rangle$ の x 依存性。

ここで、この粘塑性体のモデルの結果と実験での結果の対応を考えてみよう。粘塑性体のモデルでは、亀裂は外力に垂直な方向に形成されると考えている。塑性変形の影響によって、このひび割れは外力を加えた場合の方が、外力を加えない場合に比べて、早く形成される。それゆえ、実

験の場合でも、乾燥前に外力を加えると、塑性変形の影響で外力に対して垂直な方向の亀裂が先に形成されると考えられる。

2.4 定量的予言

粘塑性モデルでは、最初に形成される亀裂の位置は、図 12 に表れているように、乾燥前に外力を加えた方向と反対側にずれる。この小節では、最初に形成される亀裂の位置 x_c を最大外力 α_M の関数として記述する事を目指す。ただし、偏微分方程式 (27) と (28) の解を解析的に求めるのは非常に難しいので、これらの式を幾つかの仮定のもとに簡略化する事にする。

まず、外力 $\alpha(t)$ とひずみ率 $c(t)$ の時間変化は、変位 $u(x, z, t)$ と塑性変形 $s(x, z, t)$ の緩和時間に比べて、非常にゆっくりであると仮定する。すると、最大外力 $\alpha(t)$ 、降伏応力 $\sigma_Y(t)$ 、ひずみ率 $c(t)$ のもとでの、式 (27) と (28) の定常解を求めるだけで良くなる。次に、 z による偏微分を以下のように近似する。

$$\frac{\partial u(x, H, t)}{\partial z} = \frac{u(x, H, t) - u(x, 0, t)}{H} = \frac{u(x, H, t)}{H} \quad (38)$$

$$\frac{\partial \sigma_z(x, H, t)}{\partial z} = \frac{\sigma_{xz}(x, H, t) - \sigma_{xz}(x, 0, t)}{H} = \frac{-\sigma_{xz}(x, 0, t)}{H} \quad (39)$$

ここで、 $u(x, 0, t) = 0$ で、 $\sigma_{xz}(x, H, t) = 0$ である (式 (34) と (35) 参照)。これらの近似に基づき、表面の変位 $U(x, t) = u(x, H, t)$ と表面の垂直応力 $T_{xx}(x, t) = \sigma_{xx}(x, H, t)$ と底面での剪断応力 $T_{xz}(x, t) = \sigma_{xz}(x, 0, t)$ は以下の式から決定される。

$$\frac{\partial T_{xx}(x, t)}{\partial x} - \frac{T_{xz}(x, t)}{H} + \alpha(t) = 0 \quad (40)$$

$$T_{xx}(x, t) = (\lambda + 2\mu) \left(\frac{\partial U(x, t)}{\partial x} + c(t) \right), \quad (41)$$

$$T_{xz}(x, t) = \mu \left(\frac{U(x, t)}{H} - S(x, t) \right) \quad (42)$$

ここで、 $S(x, t)$ は表面での塑性変形 ($s(x, H, t)$) である。 $S(x, t)$ の時間発展は以下になる。

$$|T_{xz}(x, t)| < \sigma_Y(t) \quad (43)$$

の場合は、 $S(x, t)$ は時間変化しない。しかし、

$$|T_{xz}(x, t)| > \sigma_Y(t) \quad (44)$$

の場合は、 $S(x, t)$ は以下の条件から決定される。

$$|T_{xz}(x, t)| = \sigma_Y(t) \quad (45)$$

この式から、以下の式が求められる。

$$S(x, t) = \frac{U(x, t)}{H} \pm \frac{\sigma_Y(t)}{\mu} \quad (46)$$

この式で、符号は $T_{xz}(x, t)$ の符号と同じものとする。式 (41) と (42) を式 (40) に代入する事で、変位 $U(x, t)$ の満たす式が以下のように導かれる。

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\mu}{H^2} U + \frac{\mu}{H} S + \alpha(t) = 0 \quad (47)$$

$\alpha(t)$, $\sigma_Y(t)$, $c(t)$ の関数系は式 (31), (32), (33) で表される。式 (34) と (35) から、境界条件は、時刻 $0 < t < T_2$ では

$$U(L, t) = U(-L, t) = 0 \quad (48)$$

となり、時刻 $T_2 < t$ では以下ようになる。

$$T_{xx}(L, t) = T_{xx}(-L, t) = 0 \quad (49)$$

式 (37) より、亀裂形成の条件は以下の式のように書き換えられる。

$$T_{xx}(x_c, t_c) = \sigma_b \quad (50)$$

さらに、 $T_{xx}(x, t_c)$ は $x = x_c$ で最大値をとるので、

$$\frac{\partial T_{xx}(x_c, t_c)}{\partial x} = 0 \quad (51)$$

が満たされる。

これらの式より、 x_c が求められる。この結果は以下のようにまとめられる (詳細な計算に関しては、付録 B を参照)。まず、最大外力のしきい値 α_{Y0} が以下の式で定義される。

$$\alpha_{Y0} = \frac{\sigma_{Y0} \cosh qL}{H(\cosh qL - 1)} \quad (52)$$

ここで、

$$q = \sqrt{\frac{\mu}{(\lambda + 2\mu)H^2}} \quad (53)$$

とした。そして、 $\alpha_M < \alpha_{Y0}$ の場合、最初に形成される亀裂の位置 x_c は

$$x_c = 0 \quad (54)$$

となる。

一方、 $\alpha_{Y0} < \alpha_M < \alpha_{Y1}$ の場合には x_c は以下の式から決定される。

$$\begin{aligned} \cosh qL &= B(0, x_c) + \frac{\sigma_b q H}{\sigma_{Y0} - \alpha_M H} \sinh q x_c \\ &\quad - \frac{D(L, x_s)}{\sinh qL} (1 - \cosh q x_c \cosh qL) \end{aligned} \quad (55)$$

ここで、 α_{Y1} は以下の式から定義される。

$$\alpha_{Y1} = \frac{\sigma_{Y0}(2 \cosh qL - B(L, x_s))}{\cosh qL - B(L, x_s)} \quad (56)$$

また、 $B(x_1, x_2)$ と $D(x_1, x_2)$ は以下の式で定義される。

$$B(x_1, x_2) = \cosh q(x_1 - x_2) + qx_2 \sinh(x_1 - x_2) \quad (57)$$

$$D(x_1, x_2) = \sinh q(x_1 - x_2) + qx_2 \cosh q(x_1 - x_2) \quad (58)$$

x_s は塑性変形の起こる領域を $-x_s < x < x_s$ のように表す値で、以下の式から計算される。

$$\alpha_M H + (\sigma_{Y0} - \alpha_M H) B(L, x_s) = 0 \quad (59)$$

さらに、 α_M が α_{Y0} に非常に近い場合を仮定して、 x_c の解析的な表現を求めてみよう。

$$qx_c \ll 1 \quad (60)$$

$$qx_s \ll 1 \quad (61)$$

と仮定して、式 (55) と (59) を x_c の一次、 x_s の二次まで展開する。すると、以下の式が求まる。

$$x_c = -\frac{(\cosh qL - 1)^2}{q^2 \sigma_b \cosh qL} (\alpha_M - \alpha_{Y0}) \quad (62)$$

x_c の計算において、もとの偏微分方程式を幾つかの仮定の下で簡略化した。そこで、式 (54) と (62) の定量的な妥当性を調べるために、もとの偏微分方程式の x_c の解を数値的に計算した。図 13 と 14 では、パラメータの値が第 2.3 小節で用いた値の場合 (caseA) と、 $H = 1.0$ 、 $L = 15.0$ 、 $\lambda = 1.0$ 、 $\mu = 0.2$ 、 $\sigma_{Y0} = 0.03$ 、 $\sigma_b = 0.02$ 、 $\gamma = 1.0$ 、 $B = 1.0$ 、 $T_1 = 300$ 、 $T_2 = 600$ 、 $T_3 = 500$ 、 $b = 0.000005$ とした場合 (caseB) の x_c を示している。 α_{Y0} が存在し、外力が α_M しきい値 α_{Y0} よりも小さい場合は、 x_c は 0 のままである。外力 α_M がしきい値 α_{Y0} を超えるほど大きくなると、 x_c は 0 からずれ始める。図 15 では、caseA のときの x_c の数値解を $\alpha_M - \alpha_{Y0}$ の関数として表している。この図は明らかに、 α_M と α_{Y0} が近い値の場合、 x_c が $\alpha_M - \alpha_{Y0}$ の比例関数である事を示している。これらの結果は、式 (54) と (62) の表現と良く一致している。ただし、 α_{Y0} の値は、簡略化した式の解析と数値計算で、多少異なったものになっている。

これらの結果から、実験においても、最初に形成される亀裂の位置と最大外力の関係は式 (54) と (62) によって表されると期待される。また、式 (54) と (62) を実験的に確認する事で、乾燥破壊における記憶効果の原因が、粘塑性体の塑性変形であるという推測の妥当性が検証される。

2.5 まとめと議論

この節では、物質のレオロジー特性を現象論的に仮定する研究の例として、粘塑性体のモデルによる乾燥破壊における記憶効果の研究を紹介した。このモデルの数値計算によって、乾燥前に外力を加えると、外力を加えた方向と垂直な方向のひび割れが、外力を加えない場合よりも早く形成されることがわかった。この現象は、粘塑性体の塑性変形が原因となって起こる。この結果が

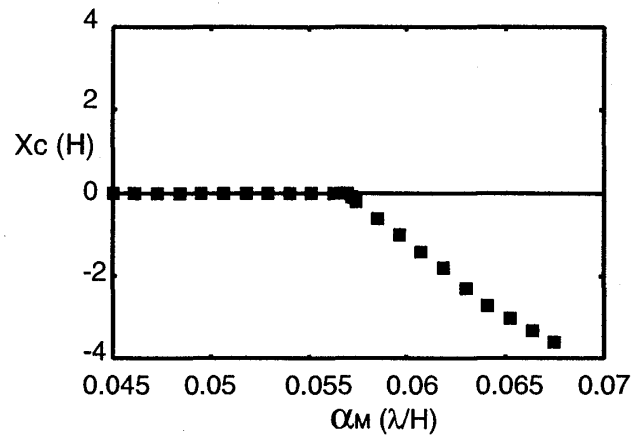


図 13: 最初に亀裂が形成される位置 x_c の α_M に対する変化。パラメータは caseA。

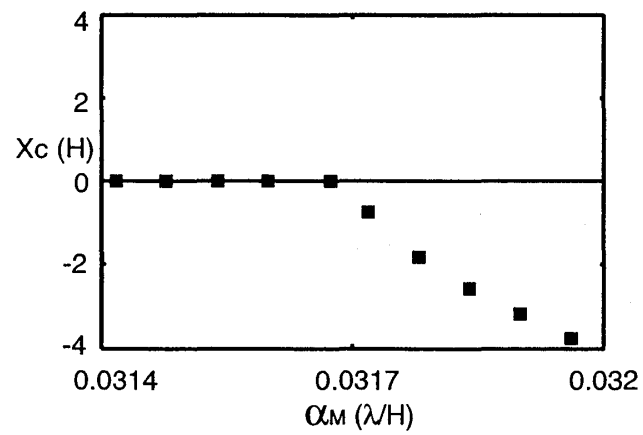


図 14: 最初に亀裂が形成される位置 x_c の α_M に対する変化。パラメータは caseB。

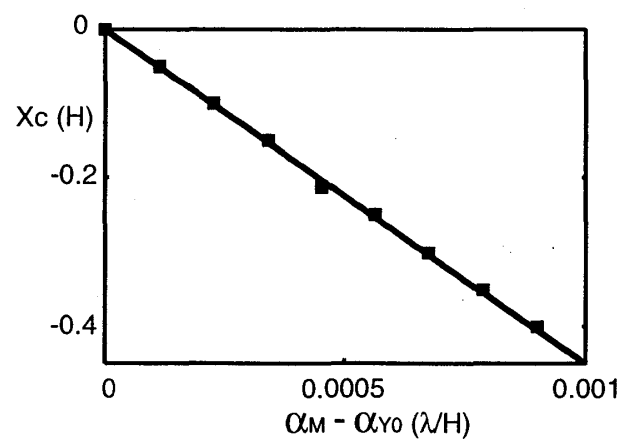


図 15: 最初に亀裂が形成される位置 x_c の α_M と α_{Y0} の差に対する変化。パラメータは caseA。

ら、塑性変形が乾燥破壊の記憶効果の原因であると推測される。この推測を検証するために、最初に形成される亀裂の位置の定量的予言を行った。もし、式 (54) と (62) が実験的に確認されれば、塑性変形が乾燥破壊の記憶効果の原因であると結論づけられるかもしれない。

このように、粘塑性を現象論的に仮定したモデルで、塑性が存在するときに乾燥破壊での記憶効果が起こる事は、ある程度理解された。だが、このような現象論的アプローチには限界がある。例えば、塑性をあらかじめ現象論的に仮定したモデルでは、粉をどの程度水に混ぜれば、塑性が発生し記憶効果が起こるか、という問いには全く答えられない。このような問いに答えるためにも、レオロジー特性を仮定するような現象論モデルではなく、その一つ下の階層のモデルから、そのレオロジー特性を調べる必要がある。

3 ガラス状物質の非線形レオロジー I

第 1.5 小節で示した方針にしたがって、ガラス状物質のレオロジー特性を微視的モデルから導出する。

3.1 導入

近年、ガラス状物質と呼ばれる物質に注目が集まっている。ガラス状物質とは、物理量の緩和時間が極端に遅い物質の事で、過冷却液体、コロイド分散系、ガラス、泡がその例としてあげられる。例として、過冷却液体の代表的なモデルである 2 成分レナード・ジョーンズ分子の分子動力学シミュレーションでは、低温になるほど緩和時間が何桁にもわたって増大し、ある有限の温度で緩和時間が無限大になるように見える [13]。

このような極端に緩和時間が長いガラス状物質は、特異的なレオロジー特性を示す [6, 14]。例えば、2 成分レナード・ジョーンズ分子の分子動力学シミュレーションで剪断応力 σ_{xy} と粘性係数 $\eta = \sigma_{xy}/\dot{\gamma}$ の剪断速度 $\dot{\gamma}$ に対する依存性を見ると、高温状態の場合、剪断速度が低い領域ではニュートン則が成立するが、剪断速度が高くなるとニュートン則が破れ、剪断速度が高くなるにつれて粘性係数 η が減少する shear thinning が観測される [15]。温度が低下すると、ニュートン則が成立する領域が減少してゆき、ある温度以下になるとその領域が完全に消えて、降伏応力が発生する。この、降伏応力が発生する転移温度は、密度の緩和時間が発散するようにみえる温度 T_{MCT} に非常に近い値を持つ。また、その転移温度では $\sigma_{xy} \sim \dot{\gamma}^{1-\alpha}$ $\eta \sim \dot{\gamma}^{-\alpha}$ というベキ乗則が観測される。この指数は文献 [15] では $\alpha = 1/3$ と見積もられている。この指数の値を計算する理論はこれまで存在していなかった。

このようなガラス状物質のレオロジー特性が、分子動力学法のシミュレーション [16, 17, 15] 以外にも、ランダム・スピン・モデルでの解析 [18, 19]、モードカップリング理論 [5, 20, 21] によって解析されている。

理論的な先行研究の中でも、もっとも標準的な手法はモードカップリング理論 (MCT) を用いた解析である。この解析では、第 1.4 小節で紹介したように、ガラス状物質のレオロジー特性を密度

の時間相関関数から計算している。だが、応力は第 1.5 小節で示したように 2 体分布関数からも計算できる量である。そこで、以下では、第 1.5 小節に示した方針に従い、ガラス状物質のレオロジー特性を 2 体分布関数から議論する。

3.2 モデル

モデルは、第 1.4 小節で紹介したコロイド分散系のモデルであり、溶媒中に浮かんだコロイド粒子の位置は、式 (3) で表されるランジュバン方程式に従って時間発展する。解析のために、まず、全粒子の位置の分布関数を以下のように定義する。

$$\Psi_N(\Gamma, t) = \langle \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \rangle = \langle \prod_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \hat{\mathbf{r}}_i(t)) \rangle \quad (63)$$

この分布関数の時間発展方程式は以下のように計算される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi_N(\Gamma, t) = \sum_i^N \nabla_i \left(\frac{k_B T}{R} \nabla_i - \frac{1}{R} \mathbf{F}_i - \mathbf{c}(\mathbf{r}_i) \right) \Psi_N(\Gamma, t) \quad (64)$$

式 (64) の導出は付録 C に示してある。この全粒子の位置の分布関数 $\Psi_N(\Gamma, t)$ から、2 体分布関数 $g(\mathbf{r}, t)$ は以下のように定義される。

$$g(\mathbf{r}, t) = V^2 \int d^3 \mathbf{r}_3 d^3 \mathbf{r}_4 \cdots d^3 \mathbf{r}_N \Psi_N(\Gamma, t) \quad (65)$$

ここで、 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ と定義される。

ここで、今後の議論を簡単にするために、 $g(\mathbf{r}, t)$ を球面調和関数で以下のように展開しておく。

$$g(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} G_{l,m}(r, t) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (66)$$

xy/r^2 は $\text{Im}Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi)$ に比例するので、この式は以下のように書き直せる。

$$g(\mathbf{r}, t) = f(r, t) \frac{xy}{r^2} + \tilde{g}(\mathbf{r}, t) \quad (67)$$

ここで、 $f(r, t)$ は以下のように定義される。

$$f(r, t) = -\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \text{Im}G_{2,-2}(r, t) \quad (68)$$

また、 $\tilde{g}(\mathbf{r}, t)$ は $\text{Im}Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi)$ と直行する。故に、この式を式 (12) に代入することで、以下の剪断応力の標識が得られる。

$$\sigma_{xy} = \frac{2\pi\rho^2}{15} \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial V(r)}{\partial r} f(r, t) \quad (69)$$

この表現は明らかに、応力の異常性が 2 体分布関数の異常性として現れることを示している。特に、降伏応力の存在は、2 体分布関数が $\gamma \searrow 0$ の極限のもとで平衡のものと異なることを表している。この事実から、第 1.5 小節で示したように、降伏応力の発生が平衡の 2 体分布関数 $g_{\text{eq}}(r)$ の

不安定性と密接な関係を持つことが推測される。そこで、以下では平衡の2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r)$ の安定性を調べる。

平衡の2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r)$ の不安定性を調べるには、2体分布関数の時間発展方程式が必要になる。全粒子の分布関数の時間発展方程式 (64) と2体分布関数の定義 (65) から2体分布関数の時間発展方程式を求めると、以下のようになる。

$$\frac{\partial g(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (70)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = & -2T\nabla g(\mathbf{r}, t) - 2\nabla V(r)g(\mathbf{r}, t) \\ & - 2\rho \left(\int d^3\mathbf{r}' \nabla V(r') g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \right) \\ & + \gamma y \frac{d}{dx} g(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (71)$$

である。 $g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ は3体分布関数であり、以下のように定義される。

$$g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = V^3 \int d\mathbf{r}_4 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_4, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (72)$$

ここで、 $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2$ とした。この2体分布関数の時間発展方程式の導出法は、付録Dに示してある。

この式からわかるように、2体分布関数を求めるには3体分布関数 $g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ を計算する必要がある。そこで、2体分布関数の閉じた方程式を得るために、Kirkwood 近似によって3体分布関数 $g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ を2体分布関数によって以下のように近似する [22]。

$$g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = g(\mathbf{r}, t)g(\mathbf{r}', t)g(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \quad (73)$$

この近似は平衡での2体分布関数の計算 [23] や剪断流動下の2体分布関数の計算 [24] に用いられている。この近似により、式 (71) は以下のように近似され、2体分布関数の閉じた方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = & -2T\nabla g(\mathbf{r}, t) - 2\nabla V(r)g(\mathbf{r}, t) \\ & - 2\rho \left(\int d^3\mathbf{r}' \nabla V(r') g(\mathbf{r}, t)g(\mathbf{r}', t)g(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \right) \\ & + \gamma y e_x g(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (74)$$

3.3 線形安定性解析

平衡の2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r; T)$ は $\gamma = 0$ の条件での $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0$ の等方的な解として定義される。この方程式は Born-Green 方程式と呼ばれ、数値的に解が求められる [23]。この $g_{\text{eq}}(r; T)$ の線形安定性を調べるために、2体分布関数を、平衡でのもの $g_{\text{eq}}(r; T)$ と平衡からの摂動 $h(\mathbf{r}, t)$ によって以下のように書き換える。

$$g(\mathbf{r}, t) = g_{\text{eq}}(r; T)(1 + h(\mathbf{r}, t)) \quad (75)$$

これを式 (74) に代入することで $J(\mathbf{r}, t)$ は以下の式に書き換えられる。

$$\begin{aligned}
J(\mathbf{r}, t) = & -\frac{2k_B T}{R} g_{\text{eq}}(r; T) \nabla h(\mathbf{r}, t) \\
& -\frac{2\rho}{R} \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\mathbf{r}' U'(\mathbf{r}')}{r' k_B T} \right) G(r, s, u; T) \\
& \times (h(\mathbf{r}', t) + h(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \\
& + h(\mathbf{r}, t)h(\mathbf{r}', t) + h(\mathbf{r}', t)h(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) + h(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t)h(\mathbf{r}, t) \\
& + h(\mathbf{r}, t)h(\mathbf{r}', t)h(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t)) \\
& + \gamma y e_x g_{\text{eq}}(r; T)(1 + h(\mathbf{r}, t))
\end{aligned} \tag{76}$$

ここで、 $r = |\mathbf{r}|, s = |\mathbf{r}'|, t = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ で

$$G(r, s, u; T) = g_{\text{eq}}(r; T)g_{\text{eq}}(s; T)g_{\text{eq}}(u; T) \tag{77}$$

と定義した。この式を (70) に代入することで、摂動 $h(\mathbf{r}, t)$ の方程式を以下のように求めることができる。

$$g_{\text{eq}}(r; T) \frac{\partial}{\partial t} h(\mathbf{r}, t) = \mathcal{L}(h; T) + \mathcal{N}_2(h, h; T) + \mathcal{N}_3(h, h, h; T) + \gamma \mathcal{G}(h; T) \tag{78}$$

ここで、 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ は以下で定義される線形演算子である。

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}(h; T) = & \frac{2k_B T}{R} \nabla \cdot (g_{\text{eq}}(r; T) \nabla h(\mathbf{r})) \\
& + \rho \frac{2k_B T}{R} \nabla \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\mathbf{r}' U'(\mathbf{r}')}{r' k_B T} + \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{u} \frac{U'(u)}{k_B T} \right) \\
& \times G(r, s, u; T) h(\mathbf{r}')
\end{aligned} \tag{79}$$

$\mathcal{N}_2(\cdot, \cdot; T)$ と $\mathcal{N}_3(\cdot, \cdot, \cdot; T)$ は非線形演算子で以下のように定義される。

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_2(f_1, f_2; T) = & \rho \frac{2k_B T}{R} \nabla \int d\mathbf{r}' \frac{\mathbf{r}'}{r'} \frac{U'(\mathbf{r}')}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
& \times (f_1(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r}') + f_1(\mathbf{r}')f_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + f_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}')f_2(\mathbf{r}))
\end{aligned} \tag{80}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_3(f_1, f_2, f_3; T) = & \rho \frac{2k_B T}{R} \nabla \int d\mathbf{r}' \frac{\mathbf{r}'}{r'} \frac{U'(\mathbf{r}')}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
& \times f_1(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r}')f_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')
\end{aligned} \tag{81}$$

$\mathcal{G}(\cdot; T)$ は剪断速度 γ に比例した部分の演算子で、以下のように定義される。

$$\mathcal{G}(h; T) = -y \frac{\partial}{\partial x} g_{\text{eq}}(r; T)(1 + h(\mathbf{r})) \tag{82}$$

$g_{\text{eq}}(r)$ は非負の関数であるので、 $\mathcal{L}$ が正の固有値を持つときに $g_{\text{eq}}(r)$ は不安定化する。故に、 $g_{\text{eq}}(r)$ の線形安定性を調べるには $\mathcal{L}$ の固有値を求めれば良い。しかし、 $h(\mathbf{r}, t)$ は 3 つの変数を持つ関数であり、その関数に作用する線形演算子 $\mathcal{L}$ の固有値をそのまま求めるのは難しい。そこで、この節では $h(\mathbf{r}, t)$ の形を以下のように制限する。

$$h(\mathbf{r}, t) = \psi(r, t) \text{Im} Y_{2,2}(\theta, \phi) \tag{83}$$

この制限は妥当だと考えられる。何故なら、平衡状態の2体分布関数は、少なくとも $\text{Im}Y_{2,2}(\theta, \phi)$ の形の摂動に対して不安定化していると考えられるからである。(式 (69) 参照。) ここで、 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ が $h(r, t)$ に作用するとき、以下ようになる。

$$\mathcal{L}(h; T) = \text{Im}Y_{2,2}(\theta, \phi) \mathcal{M}_2(\psi; T) \quad (84)$$

ここで、 $\mathcal{M}_2(\cdot; T)$ は $h(r, t)$ の動径部分にだけ作用する演算子で、その具体的な形は付録 E にまとめられている。この性質から、 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ の固有値を計算するには、 $\mathcal{M}_2(\cdot; T)$ の固有値を計算すれば良いことがわかる。

演算子 $\mathcal{M}_2$ の固有関数は、以下のように数値的に求められる。まず作用する関数 $\psi(r)$ の区間を $[0, l]$ に制限する。その際の境界条件は $r = 0$ と $r = l$ で $\psi(r) = 0$ とする。次に、演算子 $\mathcal{M}_l$ を離散化によって行列 M_2 に近似する。具体的には、以下のように近似を行った。

$$\frac{df(r)}{dr} \simeq \frac{f(r+dx) - f(r-dx)}{2dx} \quad (85)$$

$$\frac{d^2f(r)}{dr^2} \simeq \frac{f(r+dx) + f(r-dx) - 2f(r)}{dx^2} \quad (86)$$

$$\int_0^L dr f(r) \simeq \sum_{i=0}^{N_d} f(r+dx \cdot i) dx \quad (87)$$

ここで、 dx は離散化した区間の大きさであり、 $N_d = L/dx$ である [25]。このような離散化によって得られた行列 M_2 の固有値を幾つかの (ρ, T) に関してもとめた。その結果、低温高密度領域で M_2 のひとつの固有値が正の値を持つことがわかった。 M_2 の不安定化する固有関数 $\psi_c(r)$ の形は図 16 に表されている。

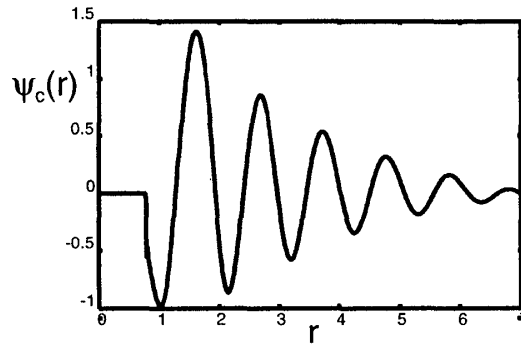


図 16: $\rho = 1.04, T = 2.42$ で不安定化する固有関数。数値計算のパラメータは $l = 7.0, dx = 7.0/512$ とした。

図 17 では、数値計算で得た相図を表している。この図から、平衡での2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r)$ が低温高密度領域で不安定化しているのがわかる。2つの領域の境界は (ρ, T) 面上での、MCT で計算された緩和時間発散の転移線 [26] と定性的に一致している。ただし、ある密度での転移温度の値は、MCT で得られる値の2倍程度になっている。この結果は Kirkwood 近似を用いたことで、

低温高密度領域での $g_{\text{eq}}(r)$ の値が不正確になっていることが原因であると考えられる。例えば、 $g_{\text{eq}}(r)$ のピークの位置や大きさはシミュレーションで得られるものと多少異なった値になっている。

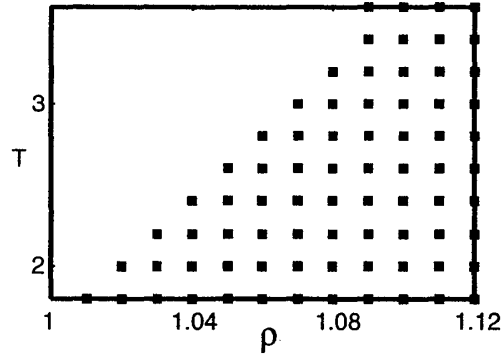


図 17: (ρ, T) 面上の相図。四角い点が M が正の固有値を持ち $g_{\text{eq}}(r)$ が不安定化している点である。数値計算のパラメータは $l = 7.0$ 、 $dx = 7.0/512$ とした。

3.4 非線形解析

次に、安定性が変化する臨界点近傍での系に注目しよう。密度 ρ を固定すると、その温度以下で $g_{\text{eq}}(r)$ が不安定化する臨界温度 T_s が定義される。ここで、 $\psi_*(r)$ を、 $T = T_s$ で不安定化する M_2 の固有関数としよう。そして、摂動 $h(r, t)$ を以下の形に書き換える。

$$h(r, t) = A(t)\psi_*(r)\text{Im}Y_{2,2}(\theta, \phi) + s(r, A(t)) \quad (88)$$

ここで、 $\psi_*(r)\text{Im}Y_{2,2}(\theta, \phi)$ は臨界モード、 A は臨界モードの振幅、 $s(r, A(t))$ は臨界モード以外からの $h(r, t)$ への寄与を表す関数で、その時間変化は振幅 A を通じてのみ行われると仮定している。臨界モード以外のモードの振幅は A の値によって決定される値に速やかに収束することから、この仮定は妥当であると考えられる。

そして、分岐解析を行うことで式 (78) と式 (88) から振幅 $A(t)$ の時間発展方程式を摂動的に、以下のように求めることが出来る。

$$\frac{d}{dt}A(t) = (T_s - T)aA(t) + G(A(t)) + \gamma H(A(t)) \quad (89)$$

ここで、 a は正の定数で、 $G(A)$ と $H(A)$ と一緒に、式 (78) から計算できる。ただし、それらは第 6 節で行う。代わりに、この節ではこれらの関数の一般的な形を考え、それによって剪断応力の特異的な挙動を、定性的に調べることにする。

まず、考えている系は $x \rightarrow -x$ と $\gamma \rightarrow -\gamma$ の変換に対して対象なので、 $G(A)$ は奇関数で $H(A)$ は偶関数であることがわかる。そのため、 $G(A)$ と $H(A)$ は以下のように展開される。

$$G(A) = b_3A^3 + b_5A^5 + \dots \quad (90)$$

$$H(A) = c_0 + c_2A^2 + \dots \quad (91)$$

次に、 $A_*(\gamma)$ を式 (89) の定常解としよう。すると、式 (69) と式 (88) から、 $T = T_s$ の近傍での剪断応力が以下のように表されることがわかる。

$$\sigma_{xy} \simeq A_*(\gamma) \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial U(r)}{\partial r} g_{eq}(r) \psi_*(r), \quad (92)$$

ここで、 $s(r, A(t))$ は A の線形項を持たないことから、 $s(r, A(t))$ からの寄与を無視した。剪断応力が振幅 A に比例している。つまり、この式は $A_*(\gamma)$ が臨界点近傍でのレオロジー特性を記述する、秩序変数であることを意味しているのである。

それでは、式 (89) と式 (92) で表されるレオロジー特性を調べてみよう。まず、 $b_3 < 0$ 場合を考える。この場合、 $\gamma \simeq 0$ で式 (89) は

$$\frac{d}{dt} A(t) = (T_s - T) a A(t) + b_3 A(t)^3 + \gamma c_0 \quad (93)$$

となる。ここで、 $\gamma \simeq 0$ であることを利用して、 γ と A の高次の項を無視した。この式と式 (92) から、 $\gamma \rightarrow 0$ の極限でのレオロジー特性は以下ようになる。 $T > T_s$ の場合、定常状態で $\sigma_{xy} \sim \gamma$ のニュートン則が成立する。また、 $T = T_s$ の場合、 $\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ のベキ乗則が成立する。このベキ乗則は、文献 [15] で観測されるベキ乗則であり、その指数まで一致している。 $T < T_s$ の低温状態では、 $\lim_{\gamma \rightarrow 0} \sigma_{xy} = \sigma_Y$ となり、降伏応力 σ_Y の発生が見られる。また、 γ がある程度大きい場合は、どの温度でも $\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ のベキ乗則が成立し、特に $T > T_s$ の高温状態では shear thinning が起こる。これらのレオロジー特性を図 18 に記しておいた。また、降伏応力 σ_Y の温度依存性も図 19 に示しておいた。降伏応力 σ_Y は T_s から連続的に発生する。

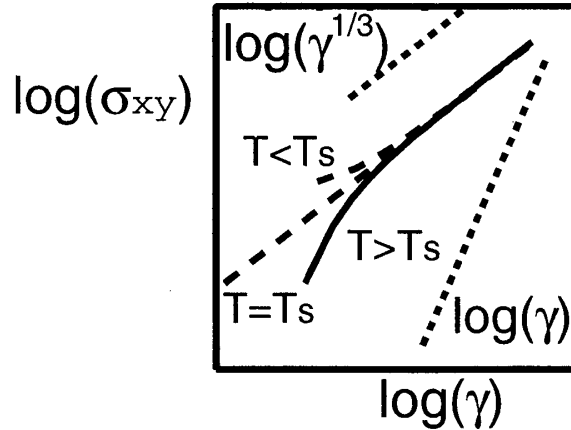


図 18: $b_3 < 0$ の場合の、剪断応力 σ_{xy} の剪断速度 γ 依存性

次に、 $b_3 > 0$ の場合を考える。その場合、 $b_5 < 0$ となることが期待される。そのとき、式 (89) は以下になる。

$$\frac{d}{dt} A(t) = (T_s - T) a A(t) + b_3 A(t)^3 + b_5 A(t)^5 + \gamma c_0 \quad (94)$$

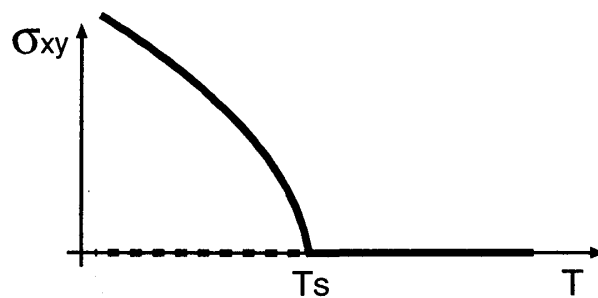


図 19: $b_3 < 0$ の場合の、降伏応力の温度依存性

この式で記述されるレオロジー特性を図 20 に書いておいた。この場合、剪断応力 σ_{xy} の傾きが γ の増大に対して増大する、shear thickening の発生が見られる。また、降伏応力は図 21 のように不連続に発生する。

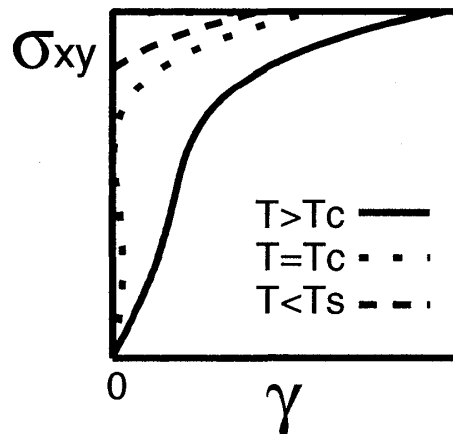
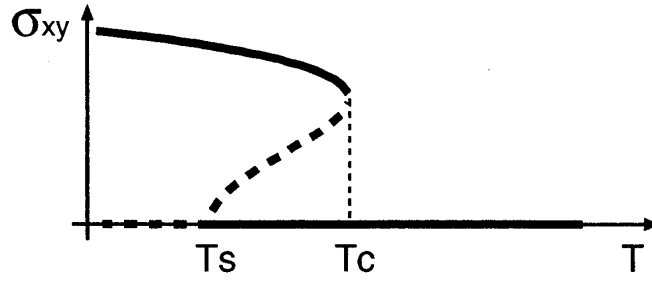


図 20: $b_3 > 0$ の場合の、剪断応力 σ_{xy} の剪断速度 γ 依存性

3.5 まとめと議論

この節では、最初にコロイド分散系のモデルから、平均場的な Kirkwood 近似を用いることで、2 体分布関数の閉じた時間発展方程式を求めた。次いで、その方程式をもとに、平衡状態での 2 体分布関数の安定性を調べ、それが低温高密度状態で不安定化することを示した。ただし、その際に、2 体分布関数の摂動の形を制限した。最後に、2 体分布関数が不安定化する臨界点の近傍で、分岐解析を行い、コロイド分散系のレオロジー特性を記述する秩序変数の方程式を導出した。

特に、式 (93) の秩序変数方程式は、秩序変数 A を磁化 M に、剪断速度 γ を磁場 h に読み替えると、磁性体の臨界現象で、平均場近似によって得られる式と同じ形となる。この類似性から、臨界現象の知見を取り入れることで、ガラス状物質のレオロジー特性の理論を発展させることが出来るかもしれない。

図 21: $b_3 > 0$ の場合の、降伏応力の温度依存性

式 (93) で表されるレオロジー特性は 2 成分レナード・ジョーンズ粒子のレオロジー特性を非常に良く表している [15]。特に、降伏応力が発生する転移温度で $\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ が成立しているが、このべき乗則は式 (93) の結果と完全に一致している。また、式 (93) から粘性係数 $\eta(\gamma) = \sigma_{xy}/\gamma$ に関する以下のようなスケーリング則が導出される。

$$\eta(\gamma) = \eta_0 G \left(\gamma \cdot \eta_0^{\frac{3}{2}} \right), \quad (95)$$

ここで、 $\eta_0 = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \eta(\gamma)$ と定義した。このスケーリング則は、2 成分レナード・ジョーンズ粒子のシミュレーションから計算した粘性係数に関しても成立している [15]。このことから、導出されたレオロジー特性がガラス状物質のレオロジー特性を非常に良く表していることが理解される。

このように、導出されたレオロジー特性を記述する秩序変数方程式は、文献 [15] で示されている、 $0.0001 < \gamma < 0.1$ の領域でのレオロジー特性と良く表している。だが、文献 [15] で示されているよりも、もっと低い領域では、秩序変数方程式の結果と、シミュレーションの結果に食い違いがでてくる。秩序変数方程式の結果では、 $\sigma_{xy} \sim \gamma$ のニュートン則が低剪断領域で成立する温度 ($T < T_s$) において、 $\log(\sigma_{xy})$ の $\log(\gamma)$ に対する傾きが $1/3$ を超えることは無い。ところが、文献 [27] に示されている $0.00001 < \gamma < 0.1$ でのシミュレーションの結果では、矢印で示した温度の曲線で、 $\sigma_{xy} \sim \gamma$ のニュートン則が成立しているにも関わらず、 $0.00001 < \gamma < 0.0001$ の領域で、 $\log(\sigma_{xy})$ の $\log(\gamma)$ に対する傾きが $1/3$ を超えている。

また、式 (93) に基づいて降伏応力を計算すると、転移点で降伏応力が 0 から連続的に発生するが、文献 [27] の結果は、降伏応力が不連続に発生するという MCT の結果を支持しているように見える [27]。

この節での解析は、平均場近似と 2 体分布関数の摂動の形の制限という 2 つの近似を用いている。それら影響で、このような剪断速度が小さい領域での挙動がきちんと記述できていないのかもしれない。この点に関しては、第 6 節で、2 体分布関数の摂動の制限をはずした解析を行った後に、もう一度議論する。

4 小さな空間に閉じ込められた流体の非線形レオロジー

この節では、小さな空間に閉じ込めることによって起こる流体のレオロジー特性の変化を、分子動力学法により調べる。特に前節で導出されたレオロジー特性のスケーリング則を利用した有限サイズスケーリングによって、このレオロジー特性の変化が、系の大きさと粒子の協同的な運動の相関長の拮抗によって発生することを示す。この解析の成功から、前節の成果の有用性が示される。

4.1 導入

流体が小さな空間に閉じ込められると、そのレオロジー特性は大きく変化する。このレオロジー特性の変化の典型的な例は、2枚の板の間に閉じ込められた流体の実験において観測される。板の間の距離が分子数個程度になると、流体は、粘性係数の増大や、shear thinning、降伏応力の発生などの現象を示すようになる [28]。このレオロジー特性の変化は実験 [29, 30] とシミュレーション [31, 32, 33, 34, 35] による研究が行われている。

何人かの研究者は、このレオロジー特性の変化は流体の構造変化が原因ではないかと推測している [32, 33, 34]。だが、幾つかのシミュレーションでは、流体の構造変化なしに、レオロジー特性の変化が観測されている [31]。故に、構造変化以外にも、このレオロジー特性の変化の原因があるのではないかと考えられる。

ここで、第3で取り扱ったガラス状物質も、低温高密度状態になると似たようなレオロジー特性の変化を示すことを思い出してみよう [6, 14, 15]。このことから、小さな空間に閉じ込められた流体とガラス状物質には幾つかの共通した特徴があると推測される [29, 30]。

特に、ガラス状物質では、動的相関長と呼ばれる、粒子の協同的な運動の相関長が系の大きさと同程度にまで発達する [36, 37]。例えば、ガラス状物質のシミュレーションで、一定時間の間に動かなかった粒子を表示させると文献 [37] に示されているように、動かない粒子のクラスターが観測される。このクラスターの大きさは、低温になるほど大きくなり、最終的には系のサイズと同程度になる。このことから推測すると、小さな空間に閉じ込められた流体でも、系の大きさが小さくなることで、動的相関長が系の大きさと同程度になっていると考えられる。このことから、系の大きさと動的相関長の拮抗がレオロジー特性の原因になっているのではないかと推測される。

ここで推測した系の大きさと動的相関長の拮抗が、実際のレオロジー特性の影響を与えているかどうかを調べるために、流体の構造変化の起こらないモデルを調べる。そして、このモデルで、有限サイズスケーリングを行って、小さな系のレオロジー特性の変化が、系の大きさと動的相関長が同程度の大きさになることが原因で発生することを示す。

4.2 モデル

モデルは構成比 80 : 20 の2成分レナードジョーンズ粒子系である。2種類の粒子をそれぞれ A, B と区別する。出来るだけ大きなサイズでのレオロジー特性まで調べるために系は2次元とす

る。粒子間ポテンシャルは以下のように表される。

$$U(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha\beta}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha\beta}|} \right)^6 \right] \quad (96)$$

ここで、 α と β は粒子の種類を表す。2成分系を用いたのは、粒子の結晶化を防ぐためである。粒子はすべて同一の質量を持つとする。粒子間相互作用のパラメーターは $\epsilon_{AB} = 1.5\epsilon_{AB}$, $\epsilon_{BB} = 0.5\epsilon_{AA}$, $\sigma_{AB} = 0.88\sigma_{AA}$, $\sigma_{BB} = 0.8\sigma_{AA}$ とする。長さ、エネルギー、時間の単位はそれぞれ σ_{AA} (粒子の直径), ϵ_{AA} (相互作用エネルギー), $\tau_0 = (m_A^2 \sigma_{AA} / \epsilon_{AA})^{1/2}$ とする。ここで、 m_A は粒子の質量で、 A が数の多い方の粒子を表す。粒子数密度は $\rho = N/L^2 = 1.13$ で固定する。 L は系のサイズを表す。

i 番目の粒子の位置 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ と速度 $\mathbf{v}_i = (u_i, v_i)$ の時間発展は以下の方程式で記述されるとする。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (97)$$

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial V(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} - m_i \zeta \mathbf{v}_i \quad (98)$$

ここで、温度 T を維持するために、摩擦係数 ζ の時間発展を以下のように与える能勢-Hoover 法を用いた [7]。

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\tau^2} \left(\sum_i \frac{m_i v_i^2}{2Nk_b T} - 1 \right) \quad (99)$$

係数 τ は $\tau = 1.0$ とした。境界条件による結晶化を防ぎつつ、 y 方向に γ の剪断速度を持った x 方向のずり流速を与えるために、Lees-Edwards 周期境界条件を課した。

4.3 平衡状態の性質

まずは、以下で定義した 2 体分布関数を計算してみた。

$$g(\mathbf{r}) = \frac{L^2}{N^2} \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \rangle_{T, \gamma, L}. \quad (100)$$

ここで、 $\langle \cdot \rangle_{T, \gamma, L}$ は温度 T 、剪断速度 γ 、系の大きさ L のもとでの平均を表す。図 22 に、 $T = 0.8$ 、 $\gamma = 0$ という条件の下での、幾つかの L に対する平衡での 2 体分布関数を示してある。系の大きさを小さくしても、構造変化が殆ど起こっていないように見える。

次に、[36, 37] に従って、動的相関長 $\xi(T)$ を測定してみる。その為に、局所的な構造緩和を表す量 $F(\mathbf{r}, t)$ を以下のように定義する。

$$F(\mathbf{r}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(0)) W(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)) \quad (101)$$

ただし、

$$W(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & (|\mathbf{r}| < a) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (102)$$

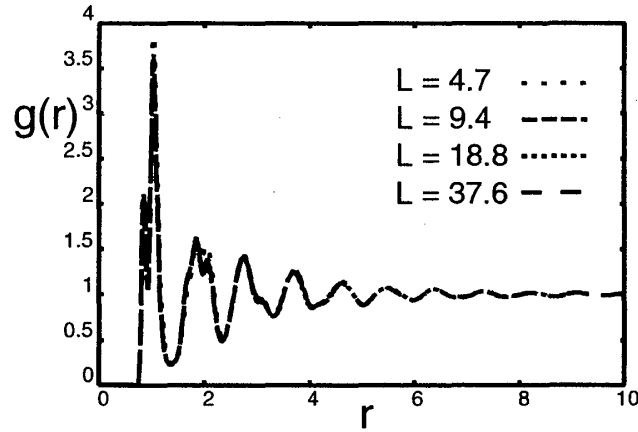


図 22: $T = 0.8$, $\gamma = 0$ という条件の下での、幾つかの L に対する平衡での 2 体分布関数

である。ここで、定数 $a = 0.3$ とした。この値は、[36] に従って、粒子の平均自乗変位で観測されるプラトーの値よりも少し小さい程度にしてある。ちなみに、 $\langle F(\mathbf{r}, t) \rangle$ は密度の緩和を表す中間散乱関数と似た挙動を示す関数である。さらに、 $F(\mathbf{r}, t)$ の相関関数 $C(\mathbf{r}, t, T)$ を以下のように定義する。

$$C(\mathbf{r}, t, T) = \frac{V^2}{N^2} \langle F(\mathbf{r}, t) F(\mathbf{0}, t) \rangle_{T, \gamma, L} - \frac{V^2}{N^2} \langle F(\mathbf{r}, t) \rangle_{T, \gamma, L}^2 \quad (103)$$

そして、 $C(\mathbf{r}, t, T)$ から、空間相関の大きさ $\chi(t, T)$ を以下のように定義する。

$$\chi(t, T) = \frac{1}{k_B T} \int d\mathbf{r} C(\mathbf{r}, t, T) \quad (104)$$

図 23 に、 $L = 37.6$ で $\gamma = 0$ の状態における、幾つかの温度 T での $\chi(t, T)$ の時間変化を示してある。 $\chi(t, T)$ は、ある時刻 $t_{\max}$ で最大値を持つ。温度を下げると $t_{\max}$ と $\chi(t_{\max}, T)$ が増大する。

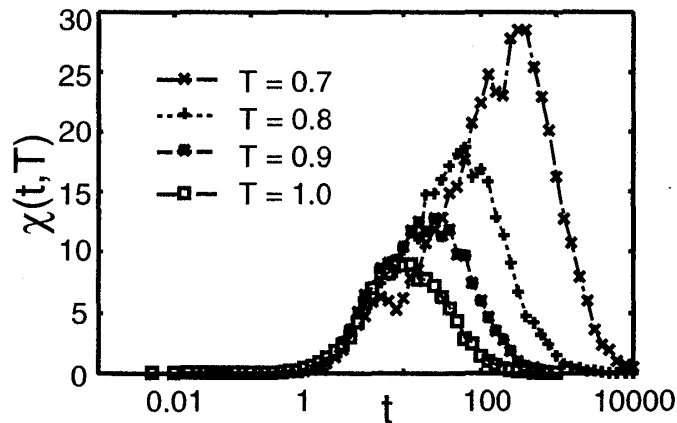


図 23: $L = 37.6$ の場合の、幾つかの温度 T における $\chi(t, T)$ の時間変化

動的相関長 $\xi(T)$ を見積もるために、 $C(\mathbf{r}, t, T)$ のフーリエ変換 $S(\mathbf{k}, t, T)$ を以下のように定義

する。

$$S(\mathbf{k}, t, T) = \int d\mathbf{r} C(\mathbf{r}, t, T) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (105)$$

ここで、

$$S(0, t, T) = k_B T \chi(t, T). \quad (106)$$

である。さらに、 $S(t, k, T)$ から $S_{\max}(k, T) = S(k, t_{\max}, T)$ を定義する。この $S_{\max}(k, T)$ の関数形を

$$S_{\max}(k, T) = \frac{S_{\max}(0, T)}{1 + (k\xi(T))^2} \quad (107)$$

と仮定する事で、動的相関長 $\xi(T)$ を定義する。図 24 に、 $\gamma = 0$ で $L = 37.6$ の場合の $S_{\max}(k, T)/S_{\max}(0, T)$ を $k\xi(T)$ の関数として示しておいた。また、図 25 に動的相関長 $\xi(T)$ を、温度 T の関数として示した。低温にするほど、動的相関長が増大している。

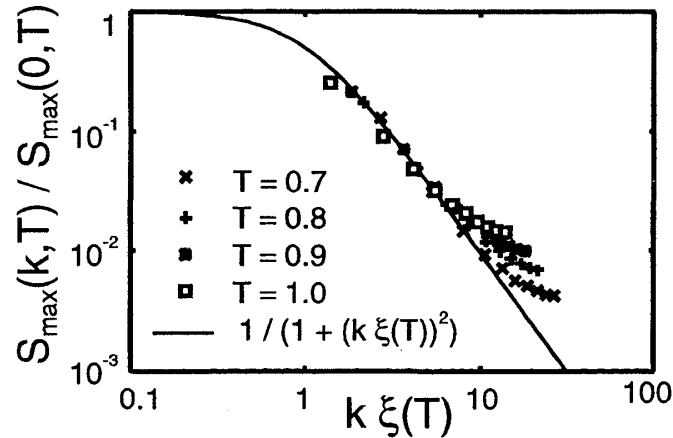


図 24: $L = 37.6$ での幾つかの温度 T における $S_{\max}(k, T)/S_{\max}(0, T)$ の $k\xi(T)$ に対する依存性。

4.4 レオロジー特性

レオロジー特性として、この節では粘性係数を測定する。この系では、剪断応力 $\sigma_{xy}(T, \gamma, L)$ が以下のように定義される。

$$\sigma_{xy}(T, \gamma, L) = \frac{1}{L^2} \left\langle - \sum_{i=1}^N m_i u_i v_i + \sum_{i \neq j} \frac{x_{ij} y_{ij}}{2r_{ij}} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle_{T, \gamma, L} \quad (108)$$

この剪断応力 $\sigma_{xy}(T, \gamma, L)$ 剪断速度 γ から、粘性係数 $\eta(T, \gamma, L)$ が以下のように定義される。

$$\eta(T, \gamma, L) = \frac{\sigma_{xy}(T, \gamma, L)}{\gamma} \quad (109)$$

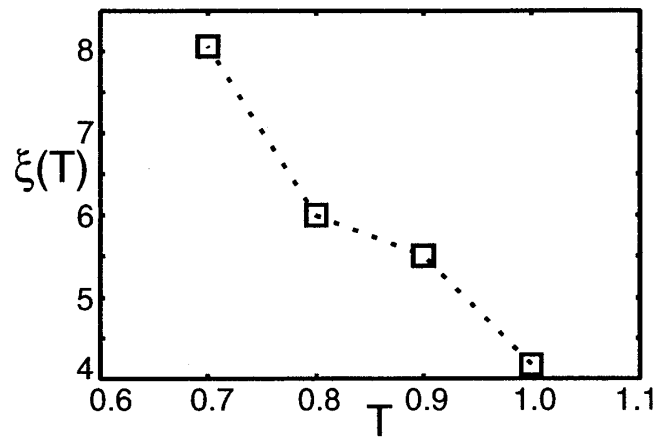


図 25: $L = 37.6$ の場合における、 $\xi(T)$ の温度 T 依存性。

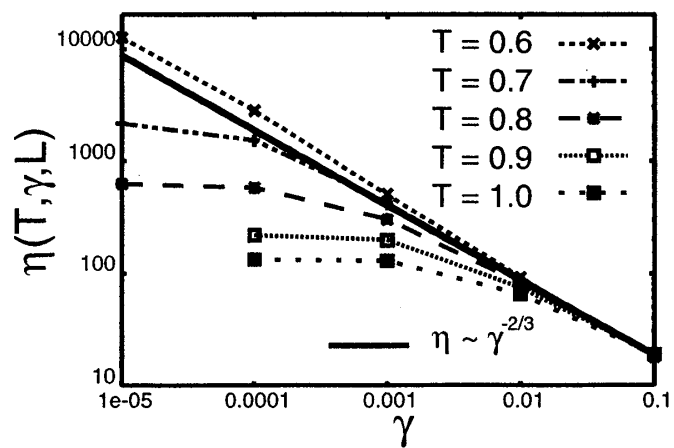


図 26: $L = 37.6$ で、幾つかの温度 T における $\eta(T, \gamma, L)$ の γ 依存性

図 26 に、 $L = 37.6$ での、幾つかの温度 T における $\eta(T, \gamma, L)$ の γ 依存性を示しておいた。 $T = 1.0$ では、 $\gamma < 0.001$ の領域で、粘性係数は剪断速度に依存しない。この領域は、ニュートン領域と呼ばれている。剪断速度が増加するにつれて、粘性係数は $\eta \sim \gamma^{-\alpha}$ というように減少する。温度を下げると、このニュートン領域が少なくなり、最後には消えてしまう。ここで、指数 $\alpha = 2/3$ とみつめるが、この指数は、壁に挟まれた流体の実験 [29] とシミュレーション [31] でも観測されている。また、この指数は、ガラス状物質のシミュレーションでも観測されている [15]。

ここで、レオロジー特性の系の大きさ L に対する依存性を見てみよう。例として、図 27 に、 $T = 0.6, 0.9$ での、幾つかの L における $\eta(T, \gamma, L)$ の γ 依存性を示しておいた。 $T = 0.6$ では、 η は L に対して殆ど変化しない。ところが、 $T = 0.9$ の場合、剪断速度が低い領域に置いて、 η が L に強く依存する。この現象は実験 [29, 30] とシミュレーション [31, 32, 33, 34, 35] で観測されているものである。

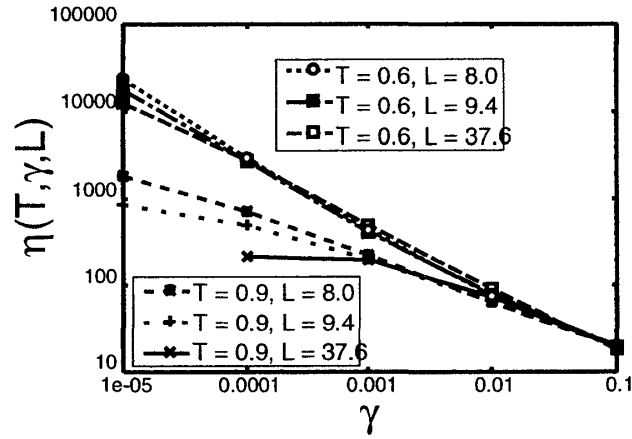


図 27: $T = 0.6, 0.9$ での、幾つかの L における $\eta(T, \gamma, L)$ の γ 依存性

4.5 有限サイズスケーリング

ここで、臨界現象で行われている有限サイズスケーリングを行う [38]。まず、粘性係数が以下のスケーリング則に従う事を仮定する。

$$\eta(T, \gamma, L) = \eta_0(T, L) G\left(\gamma \cdot \eta_0(T, L)^{\frac{3}{2}}\right) \quad (110)$$

ここで、 $\eta_0(T, L)$ は $\eta_0(T, L) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \eta(T, \gamma, L)$ で定義される。さらに、 $G(x)$ は以下の性質を持つ。

$$\lim_{x \rightarrow 0} G(x) = 1 \quad (111)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} G(x) \sim x^{-\frac{2}{3}} \quad (112)$$

$$(113)$$

このスケーリング則は、第3節のガラス状物質の解析から得られたものである。(式(95) 参照。) ちなみに、ここでは、 $\eta_0(T, L)$ が有限の値を持つ場合だけを考えている。次に、 $\eta_0(T, L)$ の関数系が、 $\xi(T)$ と L によって以下のように表されると仮定する。

$$\eta_0(T, L) = \eta_I(T) H(\xi(T)/L) \quad (114)$$

ここで、 $\eta_I(T)$ は、熱力学極限 $L \rightarrow \infty$ での粘性係数であり、 $H(x)$ は以下の性質をもつとしている。

$$\lim_{x \rightarrow 0} H(x) = 1 \quad (115)$$

それでは、これらの式(110)と(114)で表されるスケーリング則が成立しているかどうか、調べてみよう。図28に $\eta(T, \gamma, L)/\eta_0(T, L)$ を $\gamma \cdot \eta_0(T, L)^{3/2}$ の関数として示してある。それに加えて、 $\eta_0(T, L)/\eta_I(T)$ を $\xi(T)/L$ の関数として、図29に示した。これらの図は、式(110)と(114)のスケーリング則が良く成立している事を示している。さらに、熱力学極限における粘性係数 $\eta_I(T)$ を図29に示しておいた。これらの結果から、レオロジー特性のサイズ依存性の原因が L と $\xi(T)$ の拮抗であることが示されている。

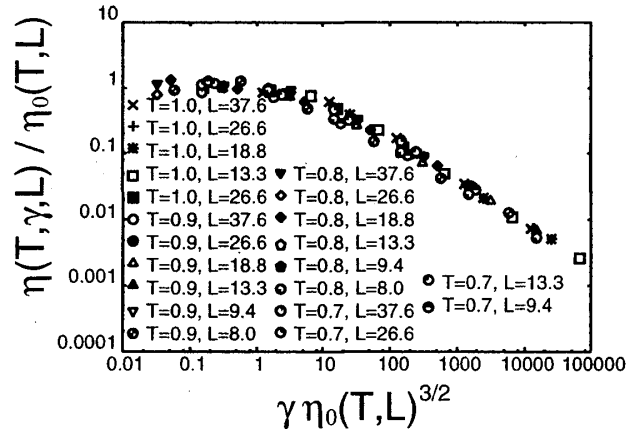


図 28: $\eta(T, \gamma, L)/\eta_0(T, L)$ の $\gamma \cdot \eta_0(T, L)^{3/2}$ 依存性

4.6 まとめと議論

小さい系での流体のレオロジー特性を調べるために、Lees-Edwards 周期境界条件を課した分子動力学シミュレーションを行った。このシミュレーションで、流体の構造変化が無いにも関わらず、レオロジー特性のシステムサイズ依存性が起こることを観測した。さらに、局所的な粒子の運動の相関長 $\xi(T)$ を測定した。この相関長とシステムサイズによって粘性係数が式(110)と(114)のようにスケールされる事を示す事で、観測されたレオロジー特性の変化が相関関数と系の大きさの拮抗で起こる事を示した。

この節では、境界に壁の無いモデルにおいて、提案した機構でレオロジー特性のシステムサイズ依存性が起こる事を示したが、実際の壁のある系で、提案した機構がどの程度効いているかは

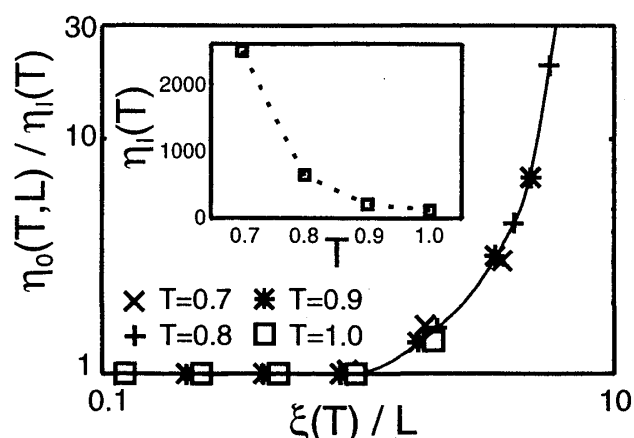


図 29: Main : $\eta_0(T, L)/\eta_I(T)$ の $\xi(T)/L$ 依存性。Inset : $\eta_I(T)$ の T 依存性。

わからない。そのような状況では、境界による流体の構造変化も起こるはずである。どの程度提案した機構が効いているかを確かめるには、壁のある系で相関長を測定し、提案したスケーリング則が成立するかを確かめなければいけない。

ここで、先行研究との関連について述べておく。文献 [39] では、ガラス状物質のシミュレーションにおいて、系の大きさと動的相関長が同程度の大きさになると密度の緩和時間が増大することが示されている。緩和時間が粘性係数に比例すると仮定すると [20]、文献 [39] の結果と式 (114) と図 29 で表される結果は非常に良く似ているように思える。だが、文献 [39] ではレオロジー特性を調べておらず、有限サイズスケーリングも行っていない。

最後に、この節の有限サイズスケーリングに、動的な量である局所的な密度変化の指標が用いられていたことを思い出してみよう。粘性係数が、第 1.4 小節で紹介されたように、密度の時間相関関数で近似的に計算されることを考えれば、このスケーリングに用いる量の選択は自然に思える。だが、一方、粘性係数は静的な物理量である応力から計算されることを思い出すと、スケーリングに静的な量の空間相関が表れると期待される。しかし、幾つかの静的な量の相関長を調べてみたのだが、そのどれによっても、有限サイズスケーリングを行うことは出来なかった。

5 粉体の非線形レオロジー

この節では、剪断流動下の粉体のレオロジー特性を調べる。一定体積条件下でのシミュレーションを行い、剪断応力と圧力が剪断速度のべき乗に比例する臨界体積分率が存在することを示す。さらに、第 3 節の知見を用いた簡単な次元解析により、そのべき指数を計算する。最後に、これらの結果を用いて、一定圧力条件下で見られるべき乗則の解釈を行う。この解析の成功から、第 3 節の成果の有用性が示される。

5.1 導入

砂などの粉体は、ガラス状物質や小さな空間に閉じ込められた流体と同様に、降伏応力を持つ。だが、粉体粒子とガラス状物質とはその構成粒子自体を見るとずいぶん違った挙動をする。例えば、粉体粒子は粒子同士の衝突の際に起こるエネルギーの散逸が、そのレオロジー特性に重要な役割を果たすのであるが、溶媒中に浮かんたコロイド粒子のレオロジー特性にはこのような散逸の効果はほとんど見られない。

このように、粒子間相互作用に散逸の効果が強く働く粉体のレオロジー特性として、最も有名なものはバグノルド則である。これは、粉体に一様剪断流が加えられたときに、剪断応力を σ_{xy} 、剪断速度を γ として、その間に

$$\sigma_{xy} \sim \gamma^2 \quad (116)$$

という関係が成り立つものである。このバグノルド則は、比較的低密度状態で見られるものである。

一方、比較的高密度の圧力 p の加えられた圧縮粉体層において、圧力によって無次元化された剪断速度 $I = \sqrt{m/(pa)}\gamma$ と σ/p の間に

$$\frac{\sigma}{p} \simeq I^\phi \quad (117)$$

という関係が成り立つことが、波多野の離散要素法のシミュレーションで発見されている [40]。ここで、 a は最大粒子半径である。図 30 に示されているように指数 ϕ は $1/5$ と矛盾しない値となっている。

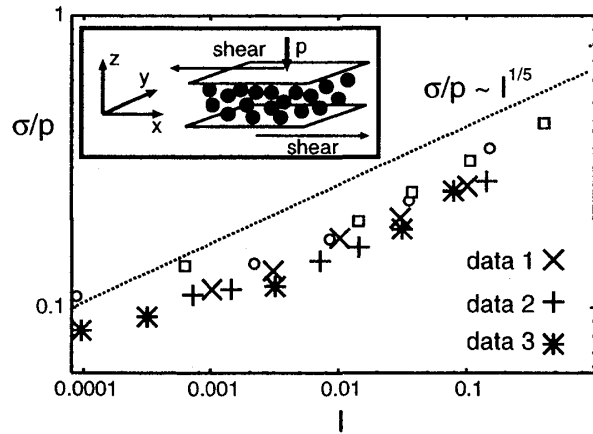


図 30: σ/p と I の関係。この結果はこの節で用いたモデルと似たモデルで得られている。主な違いは (i) z 方向の丈夫の壁が一定圧力で押されている (ii) 剪断速度が上下の壁を動かすことで直接与えられている、という点である。詳しくは図の中の模式図を参照。パラメータの値は $L_x/a = L_y/a = 25$ 、 $N = 10800$ 、 $\eta/\sqrt{km} = 1.0$ 。 $pa/k = 1.92 \times 10^{-3}$ (data 1), 3.75×10^{-5} (data 2), $pa/k = 4.35 \times 10^{-3}$ かつ $L_x/a = L_y/a = 15$ (data 3)。さらに、正方形と円形の点は図 31 と 32 のデータから $pa/k = \Pi = 1.25 \times 10^{-3}$ (square symbol) と 5.4×10^{-5} (circle symbol) の点をプロットしたものである。

この高密度の圧縮粉体層で見られるベキ乗則の理解のために、体積一定の系についてのシミュレーションを行う。さらに、その結果をコロイド分散系での秩序変数によるアプローチを踏まえた次元解析によって解釈し、最後に定積系での結果をもとにして、定圧系でのベキ乗則の解釈を行う。

5.2 モデル

扱うモデルは、質量 m の粉体粒子を N 個含んだ 3 次元の系である。系の長さは x 、 y 、 z 方向に L_x 、 L_y 、 L_z とする。 $\mathbf{v} = (\gamma z, 0, 0)$ という剪断速度を与えるために Lees-Edwards 境界条件を用いた [7]。粒子の直径は $0.7a$ 、 $0.8a$ 、 $0.9a$ 、 a として、それぞれの個数を $N/4$ とした。粒子間の距離がそれぞれの粒子半径 r_1 と r_2 の合計よりも小さくなったときに粒子間相互作用が働くとする。粒子間相互作用としては弾性による力 $k(\delta r - (r_1 + r_2))$ と粘性力 $\eta \delta v$ を考える。ここで、 δr は粒子間距離であり、 δv は粒子の相対速度である。問題を簡単にするために、接線方向の力は考えないことにする。ここでは特に、 $L_x/a = L_y/a = L_z/a$ 、 $N = 1728$ 、 $\eta/\sqrt{km} = 1.0$ の場合を考える。すると、コントロールパラメータは体積分率 $\nu \equiv N\pi a^3/(6L_x L_y L_z)$ と無次元化された剪断速度 $\Gamma \equiv \gamma\sqrt{m/k}$ のみとなる。以下では、無次元化した剪断応力 $\Sigma = \sigma a/k$ と無次元化した z 方向の圧力 $\Pi = pa/k$ を測定する。剪断応力と圧力の微視的標識は [7] に書いてある。

5.3 臨界的な挙動

Σ と Π の (Γ, ν) に依る依存性を $\Sigma = f_\sigma(\Gamma, \nu)$ と $\Pi = f_p(\Gamma, \nu)$ と表す。図 31 と 32 は幾つかの ν において、これらを Γ の関数として表している。これらのグラフは体積分率に、臨界値 ν_c が存在し、臨界値以下ではバグノルド則が成立し、臨界値以上では降伏応力が発生することを示している。また、臨界点においては $\Gamma \rightarrow 0$ の極限において以下のベキ乗則が成り立つ

$$f_\sigma(\Gamma, \nu_c) \simeq \Gamma^\alpha \quad (118)$$

$$f_p(\Gamma, \nu_c) \simeq \Gamma^\beta \quad (119)$$

このレオロジー特性は、ガラス状物質のレオロジー特性と良く似ている。以下では、式 (118) と (119) で示されているベキ乗則について議論を行う。

5.4 次元解析

ここでは温度を使って次元解析を行う。温度 T は以下のように定義される。

$$T = \frac{m}{3N} \left(\sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{v}_i|^2 \rangle - |\langle \mathbf{v}_i \rangle|^2 \right) \quad (120)$$

ここで、 $\mathbf{v}_i$ は i 番目の粒子の速度である。 T は外部からコントロールできる量ではなく Γ や ν に依存した量であるが、粉体のダイナミクスはこの温度によって記述されると考えられている [42]。

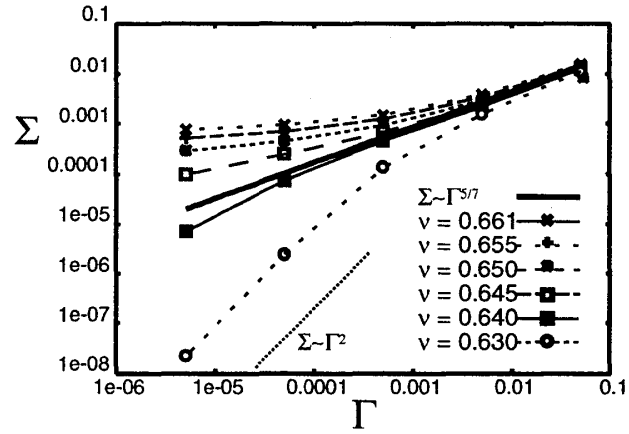


図 31: 幾つかの ν における Σ の Γ 依存性。太い直線は、後の次元解析で得られる臨界点でのベキ乗則 $\Sigma \propto \Gamma^{5/7}$ を表す。 $\nu = 0.630$ では $\Gamma \leq 10^{-4}$ でバグノルド則が見られる [41]。

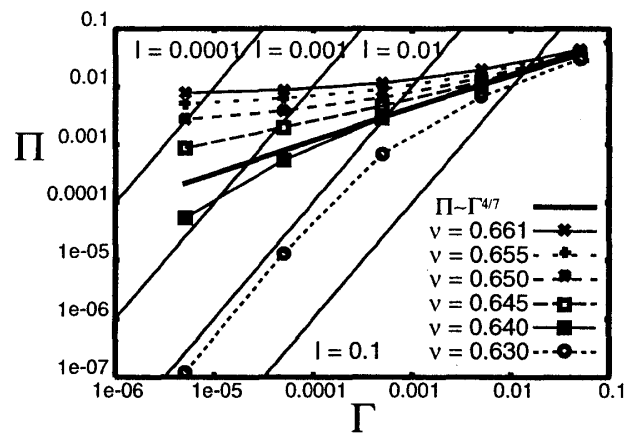


図 32: 幾つかの ν における Π の Γ 依存性。太い直線は、後の次元解析で得られる臨界点でのベキ乗則 $\Pi \propto \Gamma^{4/7}$ を表す。さらに他の直線は I 一定の線を表す。これらの直線は一定圧力下における σ/p の I 依存性を理解するのに役立つ。

特に、エネルギー散逸の時間スケールは $(\sqrt{T/m}/a)^{-1}$ で決定されると考えられている。このことを確認するには定常状態におけるエネルギーの釣り合いの方程式

$$\frac{N}{L_x L_y L_z} \frac{T^{3/2}}{a \sqrt{m}} \simeq \sigma \gamma \quad (121)$$

を調べればよい [42]。これは

$$\nu \left(\frac{T}{ka^2} \right)^{3/2} \simeq \Sigma \Gamma \quad (122)$$

を意味する。図 33 は式 (122) がある程度成立していることを示している。この結果から、以下ではエネルギー散逸の時間スケールが $(\sqrt{T/m}/a)^{-1}$ で記述されると仮定する。

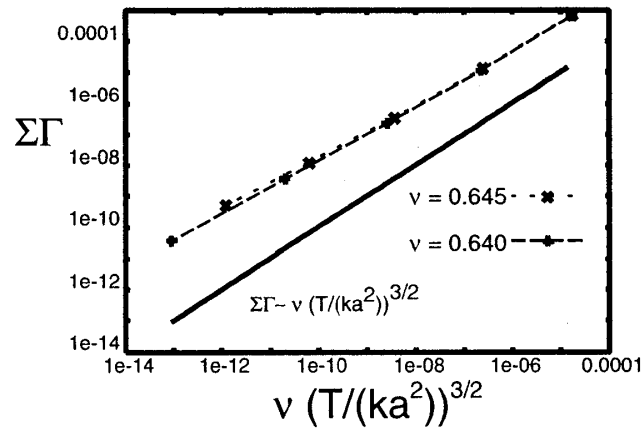


図 33: $\nu(T/(ka^2))^{3/2}$ の $\Sigma\Gamma$ 依存性。 ν が臨界値 ν_c に近い場合のものをのせている。実線は式 (122) に対応している。ベストフィットでは $\nu(T/(ka^2))^{3/2} \sim (\Sigma\Gamma)^{0.9}$ なので、式 (122) からは少しずれている。

ここで、エネルギー散逸の無次元量を考える。まず、この系の独立な無次元量の組は $(\nu, \Gamma, \eta/\sqrt{km})$ だった。ここでは、エネルギー散逸と物理過程の時間スケールの比を無次元量としてとりたい。ここで、重要と思われる時間スケールとして以下の二つが考えられる。一つは剪断速度の逆数 γ^{-1} であり、もう一つは弾性力の緩和を表す η/k である。故に Γ と $\eta/\sqrt{km}$ の代わりに、

$$\xi_1 = a \sqrt{\frac{m}{T}} \gamma \quad (123)$$

$$\xi_2 = \frac{1}{ka} \sqrt{\frac{T}{m}} \eta \quad (124)$$

を無次元量として用いる。

そして、臨界点における $\Sigma(\xi_1, \xi_2)$ と $\Pi(\xi_1, \xi_2)$ の $\Gamma \rightarrow 0$ の極限での関数形を求める。関数の形を制限するために σ が k に依存しないと仮定する。ここで、 $\Gamma \rightarrow 0$ のもとで $\xi_2 \rightarrow 0$ である。すると、 Σ は

$$\Sigma \simeq A(\xi_1) \xi_2 \quad (125)$$

となる。ここで、 $A(\xi_1)$ は T を通じてではなく、 Γ から直接影響を受ける寄与を表す。

ここで、 $A(\xi_1)$ の満たす方程式を、第3小節の解析で得た知見をもとにして求める。コロイド分散系では、剪断速度に依存した無次元の秩序変数が存在し、その秩序変数は、適当な近似のもとで、磁性体の臨界現象の平均場近似で得られる式に対応した形の式 (89) を満たす。粉体でも同様の無次元の秩序変数が存在すると仮定し、その秩序変数が $A(\xi_1)$ だと考えて、 $A(\xi_1)$ が以下の方程式を満たすとする。

$$c_0(\nu - \nu_c)A(\xi_1) - c_1A(\xi_1)^3 = \xi_1 \quad (126)$$

ここで、 c_0 と c_1 は定数である。臨界点では第一項は消えるので、

$$A(\xi_1) \simeq \xi_1^{1/3} \quad (127)$$

となる。

これらの仮定に基づいて、指数 α を求める。具体的には、式 (127) を式 (125) に代入して

$$\Sigma \simeq \xi_1^{1/3} \xi_2 \quad (128)$$

となる。さらに式 (128) を式 (122) とあわせて

$$T \simeq a^2 m^{1/7} \eta^{6/7} \gamma^{8/7} \quad (129)$$

となる。これを式 (123) と (124) と一緒に式 (128) に代入して以下の式が導かれる。

$$\Sigma \simeq \left(\frac{\eta}{\sqrt{km}} \right)^{9/7} \Gamma^{5/7} \quad (130)$$

それ故、式 (118) の指数 $\alpha = 5/7$ が求まる。この指数は図 31 で見られるベキ的な振る舞いと一致した値となっている。

同様に、 $\Pi(\xi_1, \xi_2) \simeq \xi_2$ と仮定して、

$$\Pi \simeq \left(\frac{\eta}{\sqrt{km}} \right)^{10/7} \Gamma^{4/7} \quad (131)$$

が求まる。この仮定は、 Π (圧力) が ξ_1 (剪断速度) に直接依存しないことを表している。これは、垂直応力が剪断速度に直接影響されることがないからである。図 32 で見られるように、式 (119) の指数 $\beta = 4/7$ は数値計算の結果と一致する。

5.5 定圧条件下でのベキ乗則の解釈

次に、上で得られた定積条件下での結果をもとに定圧条件下で見られるベキ乗則を解釈する。まず、臨界点で成立する式 (118) と (119) から式 (117) の指数が以下のように見積もれる。

$$\phi = \frac{2(\alpha - \beta)}{2 - \beta} \quad (132)$$

先に求めた指数 $\alpha = 5/7$ と $\beta = 4/7$ から、指数 $\phi = 1/5$ が求まる。この ϕ の値は数値計算の結果と一致する。しかし、このベキ乗則は定積条件下の臨界点におけるものであり、定圧条件下でのものではない。

定圧条件下での定量的な挙動を考察するために、定圧条件下での体積分率と剪断応力を $\nu = g_\nu(\Gamma, \Pi)$ と $\Sigma = g_\sigma(\Gamma, \Pi)$ と表す。そして、図 31 と 32 から、これらの関数を求める。最初に、図 32 の上の点 (Γ, Π) から、体積分率が求まる。ここで、この体積分率が定圧条件下の Π と Γ のもとで実現し、剪断応力もこの体積分率のもとでの図 31 の定積条件下の値と一致すると仮定する。ちなみに、ここで用いた仮定が成立することは数値計算によって確認している。

この仮定により、定圧条件下での体積分率を Γ の関数として求めることで、 σ/p の I 依存性が得られる。参照のために、図 32 に $I = \text{const.}$ の線を引いておいた。例として図 32 で $\Pi = 10^{-3}$ の場合を考えてみる。この場合、十分小さい Γ では体積分率は臨界値よりも大きい。これは $I \leq 10^{-3}$ で $\nu \geq 0.650$ の場合に成り立つ。図 31 において、この場合剪断応力はほとんど一定の値を示す。一方、 $10^{-3} \leq I \leq 10^{-1}$ の区間では、 $\Pi = 10^{-3}$ の場合臨界状態に非常に近い。そのため、この領域では σ/p が臨界状態の場合のように振る舞うことが期待され、その挙動が式 (117) で表されるようになると思われる。

上記の議論から考えて、一様剪断状態での σ/p の I 依存性は以下のように考えられる。

$$\sigma/p \approx \text{const. for } I \ll I_0 \quad (133)$$

$$\approx I^{1/5} \text{ for } I_0 < I < I_1 \quad (134)$$

ここで、 I_0 と I_1 は圧力に依存する定数であり、極端に大きな圧力や小さな圧力の場合には、上記の振る舞いは観測されないと考えられる。図 30 で観測されるベキ乗則が成立する領域がどの程度あるかを確かめるために、図 31 と 32 から見積もった定圧条件下での $(I, \sigma/p)$ のデータを図 30 に書いておいた。上記の考察から期待されたようにベキ乗則は $\Pi = 1.25 \times 10^{-3}$ の場合にはきちんと成立している。さらに、図 32 を見る限りでは臨界状態よりも密度がかなり低い $\Pi = 5.4 \times 10^{-5}$ の場合でさえもベキ乗則が見られる。これほど広い領域でベキ乗則が観測される理由はまだわかっていない。

5.6 まとめと議論

この節では、数値計算と次元解析によって、Lees-Edwards 境界条件を用いた体積一定の系で式 (118) と (119) によって表されるベキ乗則が成り立つことを示した。さらに、このスケーリング関係式から圧力一定の系において観測されるベキ的な振る舞いの解釈を行った。この結果は式 (133) と (134) にまとめている。

ここまでの結果は粒子間相互作用を線形のパネ的なポテンシャルで得られたものであるが、この結果がこのポテンシャルの選び方にどの程度依存しているか気になるところである。そこで、粒子間相互作用のポテンシャルをヘルツ的なものに変更して、これまでと同様の解析を試みた。実際に数値計算を行ってみたところ、定圧条件下での指数は $1/5$ からほとんど変化しなかった。一

方、指数 α と β は多少の変化が見られた。これらの結果は図 34, 35 と 36 に示されている。この系では、上で用いた次元解析の議論ができなかったが、モデルのパラメータから粒子の衝突に関する量を取り出すことができなかったのが原因であると思われる。

この節で行った解析では、式 (126) を仮定して、臨界点におけるレオロジー特性を導出した。だが、このようなレオロジー特性は、粉体粒子の時間発展方程式から 2 体分布関数の式を求める事で導出できるはずである。このような導出を具体的に行う事が、今後の課題としてあげられる。

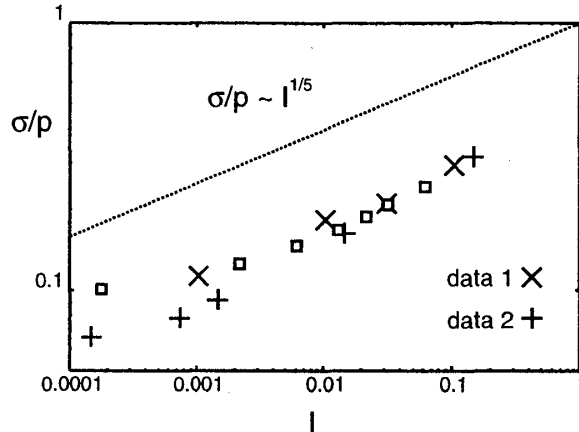


図 34: σ/p の I 依存性。図 30 で用いた系と、粒子間相互作用をヘルツ的な $k'(1 - \delta r/(r_1 + r_2))^{3/2}$ というものに変えた以外は全く同じである。パラメータの値は $L_x/a = L_y/a = 25$, $N = 10800$, $\eta\sqrt{a}/\sqrt{k'm} = 1.0$ で $pa^2/k' = 3.75 \times 10^{-5}$ (data 1), 1.92×10^{-3} (data 2) とした。さらに正方形は図 35 と 36 から圧力一定の結果を見積もったものである。図 35 と 36 では粒子間相互作用は $k''((r_1 + r_2) - \delta r)^{3/2}$ として、 $p\sqrt{a}/k'' = 6.625 \times 10^{-4}$ とした。

6 ガラス状物質のレオロジー特性 II

6.1 導入

第 3 節では、2 つの近似を用いてガラス状物質のレオロジー特性を記述する秩序変数方程式を導出した。第一の近似は、平衡状態での 2 体分布関数 $g_{eq}(r)$ に対する摂動 $h(\mathbf{r}, t)$ の形を式 (83) のように制限した点である。第二の近似は、3 体分布関数を平均場的に 2 体分布関数の積で置き換えた Kirkwood 近似である。

得られた秩序変数方程式が記述するレオロジー特性とシミュレーションの結果は、剪断速度がある程度大きい領域では良く一致していたが、剪断速度が極端に低い領域では、多少の食い違いがでる。この食い違いの原因は、解析に用いた 2 つの近似の影響かもしれない。

そこで、本節では、第 3 節で用いた近似のうち、第一の近似をはずした解析を行い、ガラス状物質のレオロジー特性の、より正確な記述の導出を行う。具体的には、まず式 (83) の制限をせずに、 $g_{eq}(r)$ の線形安定性解析を行う。この解析から、低温高密度状態で 5 つの固有モードが、同時に不安定化することが示される。次に、この固有モードが不安定化する臨界点の近傍での非線形

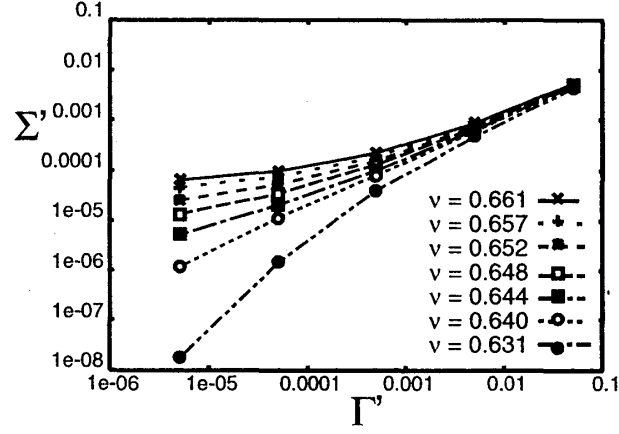


図 35: 幾つかの ν における無次元化剪断応力 Σ' の無次元化剪断速度 Γ' に対する依存性。粒子間相互作用は $k''((r_1 + r_2) - \delta r)^{3/2}$ とした。無次元化剪断応力と無次元化剪断速度は $\Sigma' = \sigma\sqrt{a}/k''$ と $\Gamma' = \gamma\sqrt{m/(k''\sqrt{a})}$ と定義した。パラメータの値は $N = 1728$ 、 $\eta/\sqrt{k''m\sqrt{a}} = 1.0$ とした。

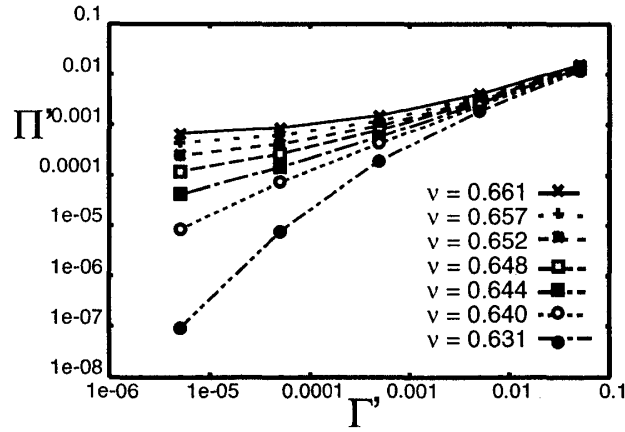


図 36: 幾つかの ν における無次元化圧力 Π' の無次元化剪断速度 Γ' に対する依存性。粒子間相互作用は $k''((r_1 + r_2) - \delta r)^{3/2}$ とした。無次元化剪断圧力と無次元化剪断速度は $\Sigma' = \sigma\sqrt{a}/k''$ と $\Pi' = p\sqrt{a}/k''$ と定義した。パラメータの値は $N = 1728$ 、 $\eta/\sqrt{k''m\sqrt{a}} = 1.0$ とした。

解析を行い、レオロジー特性を記述する秩序変数方程式の導出を行う。最後に、この秩序変数方程式の定性的な振る舞いを、数値計算により調べる。

6.2 モデル

モデルは、第3節と同様に、第1.4小節で紹介したコロイド分散系であり、溶媒中に浮かんだコロイド粒子の位置は、式(3)で表されるランジュバン方程式に従って時間発展する。そして、この系の2体分布関数の時間発展は、Kirkwood近似を用いて導出された、式(70)と式(74)で記述されるとする。

ここで、今後の議論を簡単にするために、球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ から関数 $X_{l,m}(\theta, \phi)$ を

$$X_{l,m}(\theta, \phi) = \begin{cases} \text{Im}Y_{l,m}(\theta, \phi) & (m > 0) \\ \text{Re}Y_{l,m}(\theta, \phi) & (m < 0) \\ Y_{l,m}(\theta, \phi) & (m = 0) \end{cases} \quad (135)$$

と定義する。ここで、 $l = 0, 1, \dots$ 、 $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ である。これらの関数は以下の関係を満たす。

$$\int_1^{-1} d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\phi X_{l,m}(\theta, \phi) X_{l',m'}(\theta, \phi) = \begin{cases} 1 & (l = l' \cap m = m' \cap m = 0) \\ \frac{1}{2} & (l = l' \cap m = m' \cap m \neq 0) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (136)$$

さらに、この関数によって2体分布関数 $g(\mathbf{r}, t)$ を以下のように展開する。

$$g(\mathbf{r}, t) = \sum_{l \geq 0; |m| \leq l} f_{l,m}(r, t) X_{l,m}(\theta, \phi) \quad (137)$$

式(137)を式(12)に代入することで、応力 $\sigma_{\alpha\beta}$ が以下のように表現される。

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} &= \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial V(r)}{\partial r} f_{2,2}(r, t) \\ \sigma_{xx} - \sigma_{yy} &= \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial V(r)}{\partial r} f_{2,-2}(r, t) \\ \sigma_{xz} &= \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial V(r)}{\partial r} f_{2,1}(r, t) \\ \sigma_{yz} &= \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial V(r)}{\partial r} f_{2,-1}(r, t) \\ \sigma_{zz} - (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3 &= \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial V(r)}{\partial r} f_{2,0}(r, t) \end{aligned} \quad (138)$$

6.3 線形安定性解析

$g_{\text{eq}}(r; T)$ の線形安定性を調べるために、2体分布関数を、平衡でのもの $g_{\text{eq}}(r; T)$ と平衡からの摂動 $h(r, t)$ によって $g(\mathbf{r}, t) = g_{\text{eq}}(r; T)(1 + h(\mathbf{r}, t))$ と書き換える。この式を(70)に代入すること

で、摂動 $h(\mathbf{r}, t)$ の時間発展方程式 (78) が得られる。この時間発展方程式の、式 (79) で表される線形演算子 $\mathcal{L}$ 固有値を調べることで、 $g_{\text{eq}}(r; T)$ の安定性を知ることが出来る。

第3節では、式 (83) のように $h(\mathbf{r}, t)$ の制限を行って、 $\mathcal{L}$ の固有値を求めたが、この節ではそのような制限を行わない。代わりに、 $\mathcal{L}$ の持つ、以下の性質を用いて固有値を求める。 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ は $h(\mathbf{r}) = f(r)X_{l,m}(\theta, \phi)$ という形をした関数に作用した場合、

$$\mathcal{L}(h; T) = \mathcal{M}_l(f; T)X_{l,m}(\theta, \phi) \quad (139)$$

$$(140)$$

という形になる。 $l = 0, 2, 4$ の場合の、 $\mathcal{M}_l(\cdot; T)$ は付録 E に記しておいた。この性質から、演算子 $\mathcal{M}_l$ の固有値が $\mathcal{L}$ の固有値となることがわかる。

演算子 $\mathcal{M}_l$ の固有値と固有関数は、第3節で用いた差分化を行って、数値的に求められる。その結果、低温高密度領域で $\mathcal{M}_2$ のひとつの固有値が正の値を持つことがわかった。これより、転移点で $\mathcal{L}$ の5つの固有関数が同時に不安定化し、それぞれがそれぞれ、 $\psi_c(r)X_{2,2}(\theta, \phi)$ 、 $\psi_c(r)X_{2,-2}(\theta, \phi)$ 、 $\psi_c(r)X_{2,1}(\theta, \phi)$ 、 $\psi_c(r)X_{2,-1}(\theta, \phi)$ 、 $\psi_c(r)X_{2,0}(\theta, \phi)$ の形を持つことがわかる。ここで、 $\psi_c(r)$ は $\mathcal{M}_2$ の不安定化する固有関数である。数値計算によって得られた形は第3節の図 16 に表されている。ここで、 $\psi_c(r)X_{2,2}(\theta, \phi)$ は第3節で求めた臨界固有モードである。また、安定性の相図は第3節の図 17 で表されていて、平衡での2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r)$ が低温高密度領域で不安定化しているのがわかる。ここで、第3節で求めた $\psi_c(r)X_{2,2}(\theta, \phi)$ 以外に4つの臨界モードが表れる原因は、演算子 $\mathcal{L}$ の回転対称性である。

6.4 非線形解析

6.4.1 設定

次に、第3節で行ったのと同様に、臨界温度 $T = T_s$ の近傍で、臨界固有関数 $\psi_c(r)X_{2,m}(\theta, \phi)$ を用いて2体分布関数の摂動 $h(\mathbf{r}, t)$ の書き換えを行う。ただし、 $\psi_c(r)X_{2,1}(\theta, \phi)$ と $\psi_c(r)X_{2,-1}(\theta, \phi)$ は、系の変換 $x \rightarrow -x$ と $\gamma \rightarrow -\gamma$ に対する対称性から、0 となるため、ここでの解析では考慮しない。まず、 $h(\mathbf{r}, t)$ を以下のように書き換える。

$$h(\mathbf{r}, t) = A(t)h_1(\mathbf{r}) + B(t)h_2(\mathbf{r}) + C(t)h_3(\mathbf{r}) + s(A(t), B(t), C(t), \mathbf{r}) \quad (141)$$

ここで、

$$h_1(\mathbf{r}) = \psi_c(r)X_{2,2}(\theta, \phi) \quad (142)$$

$$h_2(\mathbf{r}) = \psi_c(r)X_{2,-2}(\theta, \phi) \quad (143)$$

$$h_3(\mathbf{r}) = \psi_c(r)X_{2,0}(\theta, \phi) \quad (144)$$

と定義した。また、 $s(A, B, C, \mathbf{r})$ は臨界固有関数以外からの寄与を表す。ここで、 $s(A, B, C, \mathbf{r})$ の時間変化は振幅 $A(t), B(t), C(t)$ を通じて行われると仮定している。臨界固有関数に比例しない

成分は $A(t), B(t), C(t)$ よりも速く緩和すると考えられるので、この仮定は妥当なものだと考えられる。

ここで、振幅 A, B, C の意味するものを考えてみよう。式 (138) と式 (141) から、臨界点 $T = T_s$ かつ $\gamma = 0$ に近い状態での応力は以下のように表される。

$$\sigma_{xy} \simeq A(t) \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial U(r)}{\partial r} g_{\text{eq}}(r) \psi_c(r) \quad (145)$$

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} \simeq B(t) \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial U(r)}{\partial r} g_{\text{eq}}(r) \psi_c(r) \quad (146)$$

$$\sigma_{zz} - 2(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \simeq C(t) \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial U(r)}{\partial r} g_{\text{eq}}(r) \psi_c(r) \quad (147)$$

ここで、 $s(\mathbf{r}, A(t), B(t), C(t))$ は A, B, C の線形項を含んでいないので、 $s(\mathbf{r}, A(t), B(t), C(t))$ から寄与を無視した。これらの式から、振幅 A が臨界点近傍での剪断応力を、 B, C が垂直応力差を表すことがわかる。この意味で、これらの振幅が、レオロジー特性を記述する秩序変数であるという事がわかる。故に、これらの秩序変数の時間発展方程式を求めれば、ガラス状物質のレオロジー特性を知ることが出来る。

A, B, C の時間発展方程式を計算するために、以下では幾つかの定義を行う。まず、関数 $f(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r})$ の内積を以下のように定義する。

$$(f, g) = \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) \quad (148)$$

また、 $f(r)$ と $g(r)$ の内積を以下のように定義する。

$$\langle f, g \rangle = \int dr r^2 f(r) g(r) \quad (149)$$

そして、 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ の共役な演算子 $\mathcal{L}^\dagger(\cdot; T)$ を以下の式で定義する。

$$(f, \mathcal{L}(g; T)) = (g, \mathcal{L}^\dagger(f; T)) \quad (150)$$

この定義から $\mathcal{L}^\dagger(\cdot; T)$ は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^\dagger(h; T) &= \frac{2k_B T}{R} \nabla \cdot (g_{\text{eq}}(r; T) \nabla h(\mathbf{r})) \\ &+ \rho \frac{2k_B T}{R} \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{u} \frac{U'(u)}{k_B T} - \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{U'(r)}{k_B T} \right) \\ &\times G(r, s, u; T) \nabla_{\mathbf{r}'} h(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (151)$$

$\mathcal{L}^\dagger(\cdot; T)$ は $h(\mathbf{r}) = f(r) X_{l,m}(\theta, \phi)$ という形をした関数に作用した場合、 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ の式 (140) で表される性質と同様に、

$$\mathcal{L}^\dagger(h; T) = \mathcal{M}_l^\dagger(f; T) X_{l,m}(\theta, \phi) \quad (152)$$

という形になる。 $(\mathcal{M}_l^\dagger(\cdot; T))$ の形は付録 E 参照。)

線形演算子 $\mathcal{M}_l(\cdot; T)$ 、 $\mathcal{M}_l^\dagger(\cdot; T)$ は共役なので、同じ固有値 $\lambda_{l,n}$ を持つ。また、固有値 $\lambda_{l,n}$ に対応する、それぞれの演算子の固有関数を $\psi_{l,n}(r)$ 、 $\psi_{l,n}^\dagger(r)$ と定義する。これらの固有関数は以下の直行条件を満たす。

$$\langle \psi_{l,n}^\dagger, \psi_{l',n'} \rangle = \begin{cases} 1, & (l = l' \cap n = n') \\ 0, & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (153)$$

これらの固有関数から、式 (140) と式 (152) の性質を使うと、線形演算子 $\mathcal{L}$ と $\mathcal{L}^\dagger$ の固有値 $\lambda_{l,n}$ に対応する固有関数 $e_{l,m,n}(\mathbf{r})$ 、 $e_{l,m,n}^\dagger(\mathbf{r})$ が

$$e_{l,m,n}(\mathbf{r}) = \psi_{l,n}(r) X_{l,m}(\theta, \phi) \quad (154)$$

$$e_{l,m,n}^\dagger(\mathbf{r}) = \psi_{l,n}^\dagger(r) X_{l,m}(\theta, \phi) \quad (155)$$

と求まる。これらの固有関数は以下の直行関係を満たす。

$$\begin{aligned} \langle e_{l,m,n}, e_{l',m',n'}^\dagger \rangle &= \delta_{m,m'} \langle \psi_{l,n}, \psi_{l',n'}^\dagger \rangle \\ &= \begin{cases} 1, & (l = l' \cap m = m' \cap n = n' \cap m = 0) \\ \frac{1}{2}, & (l = l' \cap m = m' \cap n = n' \cap m \neq 0) \\ 0, & (\text{otherwise}) \end{cases} \end{aligned} \quad (156)$$

6.4.2 摂動計算

それでは、式 (141) の振幅 $A(t)$ 、 $B(t)$ 、 $C(t)$ の時間発展を摂動的に求めてみよう。まず、 $A(t)$ 、 $B(t)$ 、 $C(t)$ の時間発方程式を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} \frac{dA(t)}{dt} &= F(A(t), B(t), C(t)) \\ \frac{dB(t)}{dt} &= G(A(t), B(t), C(t)) \\ \frac{dC(t)}{dt} &= H(A(t), B(t), C(t)) \end{aligned} \quad (157)$$

次に、演算子 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ 、 $\mathcal{N}_2(\cdot, \cdot; T)$ 、 $\mathcal{N}_3(\cdot, \cdot, \cdot; T)$ を以下のように $T = T_c$ の周りで展開する。

$$\mathcal{L}(\cdot; T) = \mathcal{L}_0(\cdot) + \mu \mathcal{L}_1(\cdot) + \frac{1}{2} \mu^2 \mathcal{L}_2(\cdot) + o(\mu^3) \quad (158)$$

$$\mathcal{N}_2(\cdot, \cdot; T) = \mathcal{N}_{2,0}(\cdot, \cdot) + \mu \mathcal{N}_{2,1}(\cdot, \cdot) + o(\mu^2) \quad (159)$$

$$\mathcal{N}_3(\cdot, \cdot, \cdot; T) = \mathcal{N}_{3,0}(\cdot, \cdot, \cdot) + o(\mu) \quad (160)$$

ここで、 $\mu = T - T_c$ であり、

$$\mathcal{L}_0(\cdot) = \mathcal{L}(\cdot; T_c) \quad (161)$$

$$\mathcal{L}_1(\cdot) = \left. \frac{\partial \mathcal{L}(\cdot; T)}{\partial T} \right|_{T=T_c} \quad (162)$$

$$\mathcal{L}_2(\cdot) = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}(\cdot; T)}{\partial T^2} \right|_{T=T_c} \quad (163)$$

$$\mathcal{N}_{2,0}(\cdot, \cdot) = \mathcal{N}_2(\cdot, \cdot; T_c), \quad (164)$$

$$\mathcal{N}_{2,1}(\cdot, \cdot) = \left. \frac{\partial \mathcal{N}_2(\cdot; T)}{\partial T} \right|_{T=T_c} \quad (165)$$

$$\mathcal{N}_{3,0}(\cdot, \cdot) = \mathcal{N}_3(\cdot, \cdot; T_c) \quad (166)$$

と定義した。

そして、微小なインディケータ ϵ を導入することで、式(141)を以下のように書き換えた。

$$h(\mathbf{r}, t) = \epsilon(A(t)h_1(\mathbf{r}) + B(t)h_2(\mathbf{r}) + C(t)h_3(\mathbf{r})) + s(A(t), B(t), C(t), \mathbf{r}). \quad (167)$$

さらに、 μ と γ を $\mu \rightarrow \epsilon\mu$ 、 $\gamma \rightarrow \epsilon^3\gamma$ と書き換え、 $s(A, B, C, \mathbf{r})$, $F(A, B, C)$, $G(A, B, C)$, $H(A, B, C)$ を ϵ によって以下のように展開する。

$$s(A, B, C, \mathbf{r}) = \epsilon s_1(A, B, C, \mathbf{r}) + \epsilon^2 s_2(A, B, C, \mathbf{r}) + \epsilon^3 s_3(A, B, C, \mathbf{r}) + o(\epsilon^4) \quad (168)$$

$$F(A, B, C) = \epsilon F_1(A, B, C) + \epsilon^2 F_2(A, B, C) + \epsilon^3 F_3(A, B, C) + o(\epsilon^4) \quad (169)$$

$$G(A, B, C) = \epsilon G_1(A, B, C) + \epsilon^2 G_2(A, B, C) + \epsilon^3 G_3(A, B, C) + o(\epsilon^4) \quad (170)$$

$$H(A, B, C) = \epsilon H_1(A, B, C) + \epsilon^2 H_2(A, B, C) + \epsilon^3 H_3(A, B, C) + o(\epsilon^4) \quad (171)$$

最後に、式(141), (158), (159), (160), (169), (170), (171)を式(78)に代入して、 ϵ の各次数の係数を0とする方程式を解くことで、 F_i , G_i , H_i , s_i が摂動的に求まる。これらを式(168), (169), (170), (171)と式(157)に代入し、 $\epsilon = 1$ と置くことで、 $A(t)$, $B(t)$, $C(t)$ の時間発展方程式を得ることができる。

ϵ の1次

ϵ の1次で得られる式は以下ようになる。

$$\mathcal{L}_0(s_1) = 0. \quad (172)$$

ここで、 $h_1^\dagger(\mathbf{r})$, $h_2^\dagger(\mathbf{r})$, $h_3^\dagger(\mathbf{r})$ を以下のように定義する。

$$h_1^\dagger(\mathbf{r}) = \psi_c^\dagger(r) X_{2,2}(\theta, \phi) \quad (173)$$

$$h_2^\dagger(\mathbf{r}) = \psi_c^\dagger(r) X_{2,-2}(\theta, \phi) \quad (174)$$

$$h_3^\dagger(\mathbf{r}) = \psi_c^\dagger(r) X_{2,0}(\theta, \phi) \quad (175)$$

そして、

$$\begin{aligned}\left(h_1^\dagger, s_1\right) &= 0 \\ \left(h_2^\dagger, s_1\right) &= 0 \\ \left(h_3^\dagger, s_1\right) &= 0\end{aligned}\tag{176}$$

と仮定して、 $s_1(A, B, C, \mathbf{r}) = 0$ が得られる。

ϵ の 2 次

ϵ の 2 次で得られる方程式は

$$\begin{aligned}& g_{\text{eq}}(\mathbf{r})h_1(\mathbf{r})F_1(A, B, C) + g_{\text{eq}}(\mathbf{r})h_2(\mathbf{r})G_1(A, B, C) + g_{\text{eq}}(\mathbf{r})h_3(\mathbf{r})H_1(A, B, C) \\ &= \mathcal{L}_0(s_2) + \mu A \mathcal{L}_1(h_1) + \mu B \mathcal{L}_1(h_2) + \mu C \mathcal{L}_1(h_3) \\ &+ A^2 \mathcal{N}_{2,0}(h_1, h_1) + B^2 \mathcal{N}_{2,0}(h_2, h_2) + C^2 \mathcal{N}_{2,0}(h_3, h_3) \\ &+ AB(\mathcal{N}_{2,0}(h_1, h_2) + \mathcal{N}_{2,0}(h_2, h_1)) \\ &+ BC(\mathcal{N}_{2,0}(h_2, h_3) + \mathcal{N}_{2,0}(h_3, h_2)) \\ &+ CA(\mathcal{N}_{2,0}(h_3, h_1) + \mathcal{N}_{2,0}(h_1, h_3))\end{aligned}\tag{177}$$

となる。

この式と、 $h_1^\dagger(\mathbf{r}), h_2^\dagger(\mathbf{r}), h_3^\dagger(\mathbf{r})$ との内積をとることで、 $F_1(A, B, C)$ 、 $G_1(A, B, C)$ 、 $H_1(A, B, C)$ が以下のように求まる。

$$F_1(A, B, C) = a_1 \mu A + 4b_1 AC\tag{178}$$

$$G_1(A, B, C) = a_1 \mu B + 4b_1 BC\tag{179}$$

$$H_1(A, B, C) = a_1 \mu C + b_1(A^2 + B^2 - 2C^2)\tag{180}$$

ここで、

$$a_1 = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\langle \psi_c^\dagger(\mathbf{r}), \mathcal{M}_2(\psi_c(\mathbf{r}); T) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger(\mathbf{r}), g_{\text{eq}}(\mathbf{r}) \psi_c(\mathbf{r}) \rangle} \Big|_{T=T_c}\tag{181}$$

$$b_1 = \frac{\langle \psi_c^\dagger(\mathbf{r}), O_2(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger(\mathbf{r}), g_{\text{eq}}(\mathbf{r}) \psi_c(\mathbf{r}) \rangle}\tag{182}$$

である。 $O_1(\mathbf{r}; T), O_2(\mathbf{r}; T), O_3(\mathbf{r}; T)$ は付録 F に記述されている。

さらに、 $s_2(\mathbf{r})$ を求めるために、 $s_2(\mathbf{r})$ を以下のように展開する。

$$s_2(\mathbf{r}) = \sum_{l,m,n} \hat{s}_{l,m,n} e_{l,m,n}(\mathbf{r}).\tag{183}$$

この式を式 (177) に代入することで 以下の式を得る。

$$\begin{aligned}
& \sum_{l,m,n} \lambda_{l,m,n} \hat{s}_{l,m,n} e_{l,m,n}(\mathbf{r}) \\
= & g_{\text{eq}}(r) h_1(\mathbf{r}) F_1(A, B, C) + g_{\text{eq}}(r) h_2(\mathbf{r}) G_1(A, B, C) + g_{\text{eq}}(r) h_3(\mathbf{r}) H_1(A, B, C) \\
& - \mu A \mathcal{L}_1(h_1) - \mu B \mathcal{L}_1(h_2) - \mu C \mathcal{L}_1(h_3) \\
& - A^2 \mathcal{N}_{2,0}(h_1, h_1) - B^2 \mathcal{N}_{2,0}(h_2, h_2) - C^2 \mathcal{N}_{2,0}(h_3, h_3) \\
& - AB(\mathcal{N}_{2,0}(h_1, h_2) + \mathcal{N}_{2,0}(h_2, h_1)) \\
& - BC(\mathcal{N}_{2,0}(h_2, h_3) + \mathcal{N}_{2,0}(h_3, h_2)) \\
& - CA(\mathcal{N}_{2,0}(h_3, h_1) + \mathcal{N}_{2,0}(h_1, h_3))
\end{aligned} \tag{184}$$

この式と $e_{l,m,n}^\dagger(\mathbf{r})$ の内積をとることで、 $\hat{s}_{l,m,n}$ が求まる。これを式 (183) に代入して、 $s_2(\mathbf{r})$ が以下のように計算される。

$$\begin{aligned}
s_2(\mathbf{r}) = & 4ABK_1(r)X_{4,4}(\theta, \phi) - 2(A^2 - B^2)K_1(r)X_{4,-4}(\theta, \phi) \\
& + 8\sqrt{\frac{3}{14}}ACK_1(r)X_{4,2}(\theta, \phi) + 8\sqrt{\frac{3}{14}}BCK_1(r)X_{4,-2}(\theta, \phi) \\
& + \sqrt{\frac{2}{35}}(A^2 + B^2 + 12C^2)K_1(r)X_{4,0}(\theta, \phi) \\
& + (\mu A(a_1K_2(r) - K_3(r)) + 4AC(b_1K_2(r) - K_4(r)))X_{2,2}(\theta, \phi) \\
& + (\mu B(a_1K_2(r) - K_3(r)) + 4BC(b_1K_2(r) - K_4(r)))X_{2,-2}(\theta, \phi) \\
& + (\mu C(a_1K_2(r) - K_3(r)) + (A^2 + B^2 - 2C^2)(b_1K_2(r) - K_4(r)))X_{2,0}(\theta, \phi) \\
& - (A^2 + B^2 + 2C^2)K_5(r)X_{0,0}(\theta, \phi)
\end{aligned} \tag{185}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
K_1(r) &= \sum_n \frac{1}{\lambda_{4,n}} \langle \psi_{4,n}^\dagger, O_1 \rangle \psi_{4,n}(r) \\
K_2(r) &= \sum_n \frac{1}{\lambda_{2,n}} \langle \psi_{2,n}^\dagger, g_{\text{eq}}\psi_c \rangle \psi_{2,n}(r) \\
K_3(r) &= \sum_n \frac{1}{\lambda_{2,n}} \langle \psi_{2,n}^\dagger, \mathcal{M}_{2,1}(\psi_c) \rangle \psi_{2,n}(r) \\
K_4(r) &= \sum_n \frac{1}{\lambda_{2,n}} \langle \psi_{2,n}^\dagger, O_2 \rangle \psi_{2,n}(r) \\
K_5(r) &= \sum_n \frac{1}{\lambda_{0,n}} \langle \psi_{0,n}^\dagger, O_3 \rangle \psi_{0,n}(r)
\end{aligned} \tag{186}$$

と定義した。

ϵ の 3 次

ϵ の 3 次での式は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
 & g_{\text{eq}}(r) (h_1(\mathbf{r})F_2(A, B, C) + h_2(\mathbf{r})G_2(A, B, C) + (r)h_3(\mathbf{r})H_2(A, B, C)) \\
 & g_{\text{eq}}(r) \left(F_1(A, B, C) \frac{\partial}{\partial A} + G_1(A, B, C) \frac{\partial}{\partial B} + H_1(A, B, C) \frac{\partial}{\partial C} \right) s_2(A, B, C, \mathbf{r}) \\
 = & \mathcal{L}_0(s_3) + \mu \mathcal{L}_1(s_2) + \frac{1}{2} \mu^2 \mathcal{L}_2(h_{\text{all}}) \\
 & + \mathcal{N}_{2,0}(s_2, h_{\text{all}}) + \mathcal{N}_{2,0}(h_{\text{all}}, s_2) + \mu \mathcal{N}_{2,1}(h_{\text{all}}, h_{\text{all}}) \\
 & + \mathcal{N}_{3,0}(h_{\text{all}}, h_{\text{all}}, h_{\text{all}}) - \gamma \frac{xy}{r^2} r \frac{d}{dr} g_{\text{eq}}(r)
 \end{aligned} \tag{187}$$

ここで $h_{\text{all}}(\mathbf{r})$ を以下のように定義した。

$$h_{\text{all}}(\mathbf{r}) = Ah_1(\mathbf{r}) + Bh_2(\mathbf{r}) + Ch_3(\mathbf{r}) \tag{188}$$

そして、 $h_1^\dagger(\mathbf{r}), h_2^\dagger(\mathbf{r}), h_3^\dagger(\mathbf{r})$ との内積をとることによって、 $F_2(A, B, C), G_2(A, B, C), H_2(A, B, C)$ が以下のように求まる。

$$F_2(A, B, C) = a_2 \mu^2 A + 4a_3 \mu AC + 2b_2(A^2 + B^2 + 2C^2)A - c\gamma \tag{189}$$

$$G_2(A, B, C) = a_2 \mu^2 B + 4a_3 \mu BC + 2b_2(A^2 + B^2 + 2C^2)B \tag{190}$$

$$G_2(A, B, C) = a_2 \mu^2 C + a_3 \mu(A^2 + B^2 - 2C^2) + 2b_2(A^2 + B^2 + 2C^2)B \tag{191}$$

ここで、

$$a_2 = \frac{\langle \psi_c^\dagger, \mathcal{M}_1(a_1 K_2 - K_3) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} + \frac{1}{2} \frac{\langle \psi_c^\dagger, \mathcal{M}_2(\psi_c) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} - a_1 \frac{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}}(a_1 K_2 - K_3) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} \tag{192}$$

$$\begin{aligned}
 a_3 = & \frac{\langle \psi_c^\dagger, \mathcal{M}_1(b_1 K_2 - K_4) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} + \frac{\langle \psi_c^\dagger, \mathcal{P}_1(\psi_c, a_1 K_2 - K_3) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} + \frac{1}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} \frac{\partial}{\partial T} \langle \psi_c^\dagger O_2 \rangle \Big|_{T=T_c} \\
 & - b_1 \frac{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}}(a_1 K_2 - K_3) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} - 2a_1 \frac{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}}(b_1 K_2 - K_4) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle}
 \end{aligned} \tag{193}$$

$$\begin{aligned}
 b_2 = & -\frac{72}{35} \frac{\langle \psi_c^\dagger, \mathcal{P}_1(\psi_c, K_1) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} + \frac{\langle \psi_c^\dagger, \mathcal{P}_2(\psi_c, b_1 K_2 - K_4) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} \\
 & - \frac{\langle \psi_c^\dagger, \mathcal{P}_3(\psi_c, K_5) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} + \frac{\langle \psi_c^\dagger, Q \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} - 2b_1 \frac{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}}(b_1 K_2 - K_4) \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle}
 \end{aligned} \tag{194}$$

$$c = 2\sqrt{\frac{2\pi}{15}} \frac{\langle \psi_c^\dagger, g_d \rangle}{\langle \psi_c^\dagger, g_{\text{eq}} \psi_c \rangle} \tag{195}$$

である。ここで、演算子 $\mathcal{P}_1(\cdot, \cdot), \mathcal{P}_2(\cdot, \cdot), \mathcal{P}_3(\cdot, \cdot)$ と関数 $Q(r)$ は付録 G に記述しておいた。 $g_d(r)$ は $g_d(r) = r g'_{eq}(r)$ と定義される。

6.4.3 最終結果

ϵ^3 の次数まで求めた $F_i(A, B, C), G_i(A, B, C), H_i(A, B, C)$ を式 (157) に代入して $\epsilon = 1$ と置くことで、 $A(t), B(t), C(t)$ の以下のように時間発展方程式が求まる。

$$\frac{dA(t)}{dt} = a_1\mu A + a_2\mu^2 A + 4a_3\mu AC + 4b_1AC + 2b_2(A^2 + B^2 + 2C^2)A - c\gamma \quad (196)$$

$$\frac{dB(t)}{dt} = a_1\mu B + a_2\mu^2 B + 4a_3\mu BC + 4b_1BC + 2b_2(A^2 + B^2 + 2C^2)B \quad (197)$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = a_1\mu C + a_2\mu^2 C + a_3\mu(A^2 + B^2 - 2C^2) + b_1(A^2 + B^2 - 2C^2) + 2b_2(A^2 + B^2 + 2C^2)C \quad (198)$$

この式で、 $B = C = 0$ と置いたものが、第 3 節の式 (92) となる。

6.5 係数の評価

ここで、係数 $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, c$ の値を粒子間ポテンシャル $U(r)$ と密度 ρ から求めることが出来れば、コロイド分散系のレオロジー特性をミクロから完全に計算できることになる。そこで、実際にこれらの係数を計算してみた。具体的には、第 3.3 小節で用いた差分法を用いて、線形演算子 $\mathcal{M}$ と $\mathcal{M}^\dagger$ の固有値 $\lambda_{l,n}$ と固有関数 $\psi_{l,n}, \psi_{l,n}^\dagger$ を数値的に求めた。ついで、これらの固有値と固有関数から、式 (181)、(192)、(193)、(182)、(194)、(195) と式 (186) を用いて係数を計算した。

これらの係数を求めるにあたって、線形演算子 $\mathcal{M}$ と $\mathcal{M}^\dagger$ の差分法を行うのだが、この差分法には、第 3.3 小節で示したように、2 つのパラメータが存在する。一つは、線形演算子の作用する関数の区間 $[0, l]$ の長さを表す l である。もう一つは、離散化した区間の大きさである dx である。ここでは、 $dx = 7.0/512$ に固定して、 $l = 7.0$ の場合と $l = 14.0$ の場合の係数を計算してみた。これらの結果は、図 37 に示されている。係数は l の値によって 2 倍程度近く異なるものもある。また、さらに大きなサイズで係数を計算してみても、確定した値を得ることが出来なかった。

これらの l の大きさに対して、係数の値が収束しない原因は、数値計算によって得られる固有関数の形が原因であると思われる。例として、 $l = 7.0$ の場合と $l = 14.0$ の場合の $\mathcal{M}_2$ の固有関数を図 38 に示している。ここで、これらの固有関数は、対応する固有値が 20 程度のものを選んでいく。この図からわかるように、関数の制限区間の長さ l を大きくすると、それにつれて、固有関数が大きく変化している。この固有関数の変化は、 l を大きくしても収束することは無い。この事が原因となって、係数 $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, c$ の値が l を大きくしても収束しないと思われる。

これらの係数の値をきちんと決定するには、 $\mathcal{M}_l$ の固有関数の計算の仕方に工夫が必要だと思われるが、それは今のところ出来ていない。そこで、以下では係数の値を適当なものに仮定して秩序変数方程式 (198) が記述するレオロジー特性の定性的な振る舞いを議論する。

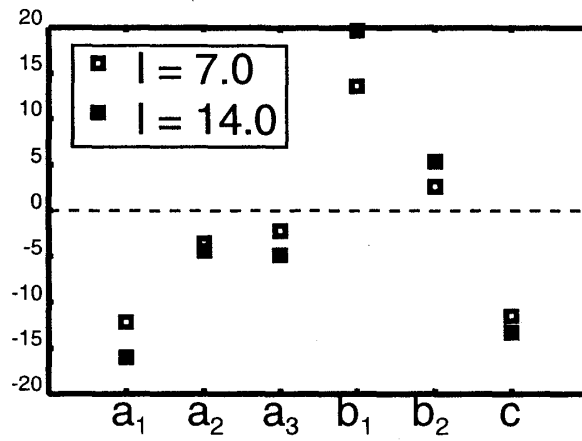


図 37: $\rho = 1.04$ での、 $l = 7.0$ の場合と $l = 14.0$ の場合の係数 $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, c$

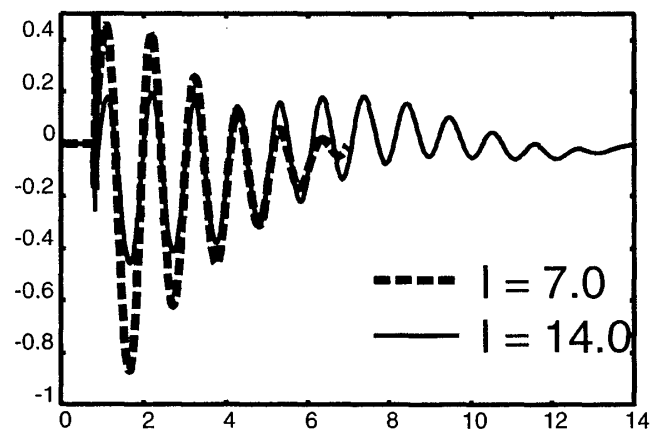


図 38: $\rho = 1.04$ での、 $l = 7.0$ の場合と $l = 14.0$ の場合の M_2 の固有関数。(対応する固有値が 20 程度のもの)

6.6 秩序変数の挙動

まずは、係数 $a_1 = -1, a_2 = -1, a_3 = -1, b_2 = -1, c = -1$ とするが、 $b_1 = 0$ として剪断応力と垂直応力差のカップリング項を落とした場合の結果を数値的に求めてみた。図 39 に、係数を上記のように仮定して式 (198) の A の定常解を数値的に求めて、それによって得たレオロジー特性を示した。得られた結果は、第 3 節で求めたレオロジー特性を記述する式 (93) の結果と定性的に一致する。実際、 $T > T_s$ ではニュートン則が見られ、 $T = T_s$ では $\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ の関係式が成り立ち、 $T < T_s$ では降伏応力の発生が見られる。

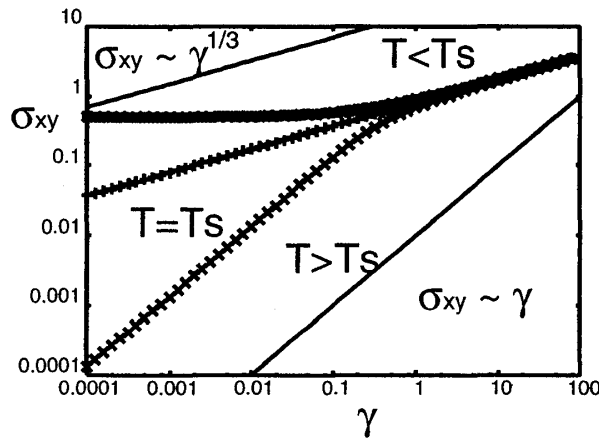


図 39: 係数 $a_1 = -1, a_2 = -1, a_3 = -1, b_2 = -1, c = -1$ で $b_1 = 0$ と仮定した場合の式 (198) の σ_{xy} の γ 依存性。ここでは、定性的な挙動を見るために、単純に $A = \sigma_{xy}$ としている。

次いで、係数 $a_1 = -1, a_2 = -1, a_3 = -1, b_2 = -1, c = -1$ は変えずに、 $b_1 = 0.1$ としてすべての項を考慮した場合の結果を数値的に求めてみた。図 40 に、係数を上記のように仮定して式 (198) の A の定常解を数値的に求めた結果を示した。剪断速度が比較的大きい領域では A 意外の項を無視した結果と定性的に一致する。実際、 $T > T_s$ ではニュートン則が見られ、 $T = T_s$ では $\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ の関係式が成り立ち、 $T < T_s$ では降伏応力の発生が見られように思われる。ところが、 $b_1 \neq 0$ なので、剪断応力と法線応力差のカップリング項が存在し、その影響で、 σ_{xy} の傾きが γ の上昇につれて増大する shear thickening が、剪断速度の小さい領域で見られるようになる。この shear thickening が第 3 節で紹介した文献 [27] で見られる、 $\sigma_{xy} \sim \gamma$ のニュートン則が成立する温度 ($T < T_s$) において、 $\log(\sigma_{xy})$ の $\log(\gamma)$ に対する傾きが $1/3$ を超えるという現象の原因となっているかもしれない。実際、このような shear thickening が発生している状況では、ニュートン則が見えるような温度で、図の丸で示したように $\log(\sigma_{xy})$ の傾きが $1/3$ を超えている領域が存在する。

6.7 まとめと議論

この節では、第 3 節で用いた 2 つの近似のうち、 $g_{eq}(r)$ に対する摂動の制限を取り除いた解析を行い、ガラス状物質のレオロジー特性の、より正確な記述の導出を目指した。まず、摂動の制限

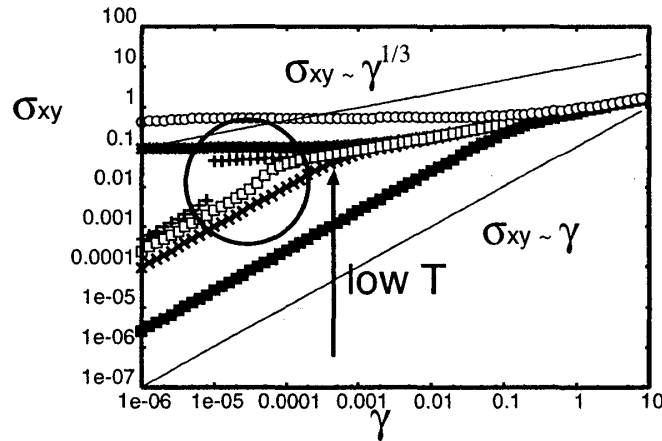


図 40: 係数 $a_1 = -1, a_2 = -1, a_3 = -1, b_2 = -1, c = -1$ で $b_1 = 0.1$ と仮定した場合の式 (198) の σ_{xy} の γ 依存性。ここでは、定性的な挙動を見るために、単純に $A = \sigma_{xy}$ としている。

をせずに $g_{eq}(r)$ の線形安定性を調べ、低温高密度状態で5つの固有モードが同時に不安定化することを発見した。次に、固有モードが不安定化する臨界点の近傍で分岐解析を行い、レオロジー特性を記述する秩序変数方程式を導出した。第3節の秩序変数方程式は、剪断応力 σ_{xy} に比例する秩序変数1つだけの方程式だったが、この節で導出された秩序変数方程式は、剪断応力 σ_{xy} 以外に、法線応力差 $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ と $\sigma_{zz} - (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ に比例する秩序変数も含むものであった。(剪断応力 σ_{yz}, σ_{zx} に比例する秩序変数は、 xy 平面上に剪断を加えている状況では0となるので、考慮しなかった。)

導出された秩序変数方程式 (198) は、剪断応力と法線応力差のカップリングを表す項が存在する。このカップリング項の係数が0の場合は、第3節の秩序変数方程式と同様の挙動を示す。ところが、カップリング項の係数が0以外の値をとる場合、剪断応力の傾きが剪断速度の上昇とともに増大する shear thickening が発生する。この shear thickening が第3節で紹介した、 $\sigma_{xy} \sim \gamma$ のニュートン則が成立する温度 ($T < T_s$) において、 $\log(\sigma_{xy})$ の $\log(\gamma)$ に対する傾きが $1/3$ を超えるという現象の原因となっているかもしれない。ただし、このシミュレーションで観測される現象の原因が shear thickening であることを示すには、より低い剪断速度の領域までシミュレーションを行い、shear thickening を確認する必要がある。

この節では、第3節で用いた2つの近似のうち、一つの近似を取り除くことで、第3節の秩序変数方程式を拡張した。だが、この秩序変数方程式でも、実験やシミュレーションで観測される現象と食い違う面が存在する。この秩序変数方程式では、降伏応力が発生するほど低温の場合、剪断速度 $\gamma = 0$ の状態でも、 $\sigma_{xy} \sim 0$ の初期条件から有限の剪断応力が発生する。このような剪断応力の自発的な発生は、実験やシミュレーションでは観測されない。この食い違いの原因は、この節の解析で用いた唯一の近似である、平均場的な Kirkwood 近似の影響かもしれない。このような現象まで正確に記述するには、この平均場的な近似を改善する必要がある。

7 まとめと展望

7.1 まとめ

従来のレオロジー特性の大半の理論的研究は、物質の応力と剪断速度のマクロな関係に、現象論的な式を適用することで、現象の解析を行っている。だが、それらの研究が対象としている物質は、分子などの粒子によって構成されている。故に、それらの粒子の微視的な挙動から、その応力と剪断速度の間の関係を導くことが出来るはずである。そこで、本論文では、特に降伏応力を持つガラス状物質などの物質に注目し、その非線形レオロジー特性の微視的モデルからの導出を目指した。

先行研究では、動的な量である、密度の時間相関関数を微視的なモデルから計算することで、非線形レオロジー特性の計算が行われている。しかし、応力は本来、静的な量である粒子の配置から求まる量である。そこで、本論文では、2粒子間の距離の分布を表す2体分布関数を計算することで、非線形レオロジー特性を記述する式の導出を行った。

まず、第2節では、応力と剪断速度の間のマクロな関係式を現象論的に仮定する研究の例として、水と粉を混合したペーストで起こる乾燥破壊における記憶効果の解析を行った。この記憶効果は、ペーストが降伏応力を持つ場合にだけ発生する。このことから、物質が降伏応力を超える応力を加えられたときに発生する塑性変形が、記憶効果の原因であると推測した。この推測の妥当性を示すために、降伏応力の存在を現象論的に仮定した乾燥破壊のモデルを提案し、その数値計算を行った。この数値計算によって、このモデルで塑性変形が原因となって記憶効果が再現されることを示した。さらに、このモデルの解析計算により、推測の妥当性の検証実験を提案した。

第3節では、本論文の主題である、微視的モデルからのガラス状物質の非線形レオロジー特性の導出を行った。降伏応力の発生は、平衡の2体分布関数 $g_{eq}(r)$ の不安定化を意味していると推測される。そこで、平均場的な近似によって2体分布関数の時間発展方程式を導出し、その式によって $g_{eq}(r)$ の不安定性解析を行った。この解析により、降伏応力が発生する低温高密度状態で、 $g_{eq}(r)$ が不安定化することを示した。次に、 $g_{eq}(r)$ が不安定化する状態の近傍での、2体分布関数の剪断速度依存性を分岐解析によって求めた。この分岐解析による解析から、非線形レオロジー特性を記述する秩序変数の方程式が導出された。

第4節では、小さな空間に閉じ込められた流体のレオロジー特性の解析を行った。まず、分子動力学法により、小さな空間に閉じ込められた流体のレオロジー特性の、空間サイズ依存性を調べた。さらに、第3節で得られた、非線形レオロジー特性のスケーリング則を利用した有限サイズスケーリングを行い、このレオロジー特性が、系のサイズと粒子の協同的な運動の相関長との拮抗で起こることを示した。このことは、小さな空間に閉じ込められた時の流体のレオロジー特性の変化が、ガラス状物質の有限サイズ効果としてとらえられることを意味している。

第5節では、離散要素法を用いたシミュレーションを行うことにより、体積一定の条件のもとでの粉体のレオロジー特性を調べた。このシミュレーションから、体積分率に臨界値が存在し、臨界値よりも体積分率が低い場合には、剪断速度 σ と圧力 p が剪断速度 γ の2乗に比例するバグノ

ルド則が成立し、臨界値より体積分率が高い場合は、降伏応力が発生することが示された。また、体積分率が臨界値に近い場合は、 $\sigma \sim \gamma^\alpha$ 、 $p \sim \gamma^\beta$ というベキ乗則が成立することが示された。さらに、このベキ乗則の指数 α, β を、第3節のコロイド分散系の計算で得られるような秩序変数の存在を仮定した次元解析によって導出した。最後に、これらの一定体積条件でのレオロジー特性に関する結果をもとにして、一定圧力条件での粉体で観測される $\sigma \sim \gamma^{1/5}$ というベキ乗則の解釈が行われた。

第6節では、第3節でのガラス状物質の解析をさらに発展させた。まず、第3節と同様に、 $g_{eq}(r)$ の線形安定性を調べた。ただし、その安定性解析では、第3節で用いた $g_{eq}(r)$ に対する摂動の関数系の制限は行わなかった。この解析によって、低温高密度状態で、第3節で発見した臨界モード以外に、4つの固有モードが同時に不安定化することを発見した。ついで、この不安定化が起る臨界点近傍で、分岐解析を行いガラス状物質のレオロジー特性を記述する秩序変数の方程式を導出した。この方程式は、第3節で導出した秩序変数方程式で見られる項に加えて、剪断応力と法線応力差のカップリングを表す項が存在する。この秩序変数方程式が表すレオロジー特性は、剪断速度が比較的大きい領域では、第3節で導出した秩序変数方程式が表すレオロジー特性と変わらない。ところが、剪断速度が極端に低い領域では、剪断応力と法線応力差のカップリング項のために、第3節で導出した秩序変数方程式では見られない、shear thickening が発生する。この shear thickening の発生が、剪断速度が低い領域で観測される、シミュレーションと第3節の秩序変数方程式の結果の食い違いの原因となっている可能性がある。

7.2 展望

本論文では、平均場的な近似を使って、ガラス状物質のレオロジー特性を記述する秩序変数方程式を導出した。この式は、ガラス状物質のレオロジー特性を定性的に良く表しているのであるが、平均場近似を使っているために、応力等の物理量の定量的な値は大きく異なったものになる。平均場近似を超えて、この理論を定量的にも妥当なものに発展させることが今後の課題として残っている。

ガラス状物質のレオロジー特性を導出するのに、2体分布関数を通じて解析を行ったが、この手法は非常に汎用的なもので、ガラス状物質以外の物質のレオロジー特性を記述する式の導出にも用いることが出来るはずである。何故なら、分子などの粒子から構成されている物質は、どのような物質でも粒子間に働く力と、粒子間の距離の分布から応力が決定されるからである。実際、第4節と第5節で示したように、第3節で得た知見が、小さな空間に閉じ込められた流体と粉体のレオロジー特性の解析に有効であったことから、これらの系のレオロジー特性の導出が、第3節で用いた手法の拡張によって行えると期待される。

例えば、粉体のレオロジー特性に関して、粉体の標準的なシミュレーション法である離散要素法の運動方程式から、全ての粉体粒子の位置と速度の分布関数の時間発展方程式を得ることが可能である。この分布関数の時間発展方程式から、2体分布関数の時間発展方程式の導出が行えれば、コロイド分散系の場合と同様に、線形安定性解析と分岐解析によって、粉体のレオロジー特

性を記述する式の導出が出来るはずである。

また、小さな空間に閉じ込められた流体のレオロジー特性は、ガラス状物質の有限サイズ効果として考えられると第4節で示されている。このことから、第3節で、平均場近似を用いることで求められた秩序変数方程式に空間揺らぎの効果を取り入れることで、小さな空間に閉じ込められた流体のレオロジー特性の変化が議論できると期待される。

これらの系以外にも、様々な系で2体分布関数を用いた、微視的視点からのレオロジー特性の計算が出来ると期待される。これらのレオロジー特性の導出も、今後の課題として残っている。

A 剪断応力の密度時間相関関数による近似

A.1 設定

ここでは、式(3)で表されるランジュバン方程式から、式(13)で表されるグリーン・久保公式と式(16)で表される一般化グリーン・久保公式、及び、これらの式の密度の時間相関関数による近似式(14)と式(17)の導出を行う。

まず、時刻 $t = 0$ で全粒子の位置 $\mathbf{\Gamma}(0)$ はカノニカル分布

$$P(\mathbf{\Gamma}(0)) \propto \exp\left(-\frac{1}{k_B T} U(\mathbf{\Gamma}(0))\right) \quad (199)$$

で与えられるとする。この系において、時刻 $t = 0$ で $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}_0$ の時、それに引き続く時間 $s(0 < s \leq t)$ に shear γ がかった中で、 $\mathbf{\Gamma}$ が $\mathbf{\Gamma}(s)$ という経路をたどる確率を $T(\mathbf{\Gamma}(s), 0 < s \leq t | \mathbf{\Gamma}_0, \gamma)$ と表す。この経路の確率 $T(\mathbf{\Gamma}(s), 0 < s \leq t | \mathbf{\Gamma}_0, \gamma)$ は

$$T(\mathbf{\Gamma}(s), 0 < s \leq t | \mathbf{\Gamma}_0, \gamma) \propto \exp\left(-\frac{1}{4R} \int_0^t ds \sum_i \xi_i^2(s)\right) \quad (200)$$

と表される。

ここで、この系で全粒子の位置 $\mathbf{\Gamma}$ で決まる物理量 $f(\mathbf{\Gamma})$ の時刻 t での平均値を $\langle f(t) \rangle^\gamma$ と表す。また、時刻 t での物理量 $f(\mathbf{\Gamma}(t))$ と時刻 0 での物理量 $g(\mathbf{\Gamma}(0))$ の相関を $\langle f(t)g(0) \rangle^\gamma$ とする。ここで、剪断速度 γ がかった中での平均という事を明示するために $\langle \dots \rangle^\gamma$ という記号を用いた。 $\langle f(t) \rangle^\gamma$ と $\langle f(t)g(0) \rangle^\gamma$ は $P(\mathbf{\Gamma}(0))$ と経路の確率 $T(\mathbf{\Gamma}(s), 0 < s \leq t | \mathbf{\Gamma}_0, \gamma)$ を用いて

$$\langle f(t) \rangle^\gamma = \int \{d\mathbf{\Gamma}(s)\} f(\mathbf{\Gamma}(t)) P(\mathbf{\Gamma}(0)) T(\mathbf{\Gamma}(s), 0 < s \leq t | \mathbf{\Gamma}_0, \gamma) \quad (201)$$

$$\langle f(t)g(0) \rangle^\gamma = \int \{d\mathbf{\Gamma}(s)\} f(\mathbf{\Gamma}(t)) g(\mathbf{\Gamma}(0)) P(\mathbf{\Gamma}(0)) T(\mathbf{\Gamma}(s), 0 < s \leq t | \mathbf{\Gamma}_0, \gamma) \quad (202)$$

と表される。

A.2 一般化グリーン・久保公式

経路 $\Gamma(s)$ ($0 \leq s \leq t$) に対して、この経路と逆の時間発展をする経路 $\tilde{\Gamma}(s)$ を

$$\tilde{\Gamma}(s) = \Gamma(t - s) \quad (203)$$

で定義する。ここで、 $P(\Gamma(0))T(\Gamma(s), 0 < s \leq t | \Gamma_0, \gamma)$ を $P(\tilde{\Gamma}(0))T(\tilde{\Gamma}(s), 0 < s \leq t | \tilde{\Gamma}_0, -\gamma)$ で割った量を考える。これは、

$$\frac{P(\Gamma(0))T(\Gamma(s), 0 < s \leq t | \Gamma_0, \gamma)}{P(\tilde{\Gamma}(0))T(\tilde{\Gamma}(s), 0 < s \leq t | \tilde{\Gamma}_0, -\gamma)} = \exp \left(-\frac{\gamma}{k_B T} \int_0^t ds \sigma_{xy}(\Gamma(s)) \right) \quad (204)$$

と表される。ここで、 $\sigma_{xy}(\Gamma(s))$ は式 (12) で表される剪断応力である。

これと式 (201) によって $\langle f(t) \rangle^\gamma$ は

$$\langle f(t) \rangle^\gamma = \left\langle f(0) \exp \left(-\frac{\gamma}{k_B T} \int_0^t ds \sigma_{xy}(\Gamma(s)) \right) \right\rangle^{-\gamma} \quad (205)$$

と表される。また、 $\langle f(t)g(0) \rangle^\gamma$ は

$$\langle f(t)g(0) \rangle^\gamma = \left\langle f(0)g(t) \exp \left(-\frac{\gamma}{k_B T} \int_0^t ds \sigma_{xy}(\Gamma(s)) \right) \right\rangle^{-\gamma} \quad (206)$$

と表される。

式 (205) を時間 t で微分して、式 (206) を用いると

$$\frac{\partial \langle f(t) \rangle^\gamma}{\partial t} = -\frac{\gamma}{k_B T} \left\langle f(0) \sigma_{xy}(t) \exp \left(-\frac{\gamma}{k_B T} \int_0^t ds \sigma_{xy}(s) \right) \right\rangle^{-\gamma} = \frac{\gamma}{k_B T} \langle f(t) \sigma_{xy}(0) \rangle \quad (207)$$

となる。

これを再び積分すると

$$\langle f(t) \rangle^\gamma = \langle f(0) \rangle^\gamma + \frac{\gamma}{k_B T} \int_0^t ds \langle f(s) \sigma_{xy}(0) \rangle^\gamma \quad (208)$$

となる。これが一般化グリーン・久保公式である。ここで、物理量 $f(t)$ を剪断応力とすると、式 (16) が得られる。また、式 (16) で $\gamma \rightarrow 0$ の極限をとると式 (13) が得られる。

A.3 剪断応力の密度相関関数による近似

ここで、密度の 2 体相関関数 $\rho_{\mathbf{k}}(\Gamma)\rho_{-\mathbf{k}}(\Gamma)$ を

$$\rho_{\mathbf{k}}(\Gamma)\rho_{\mathbf{k}}(\Gamma) = \sum_i \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (209)$$

で定義する。そして、 Γ の関数 $f(\Gamma)$ の密度の 2 体相関関数への射影演算子 P を

$$Pf(\Gamma) = \int d\mathbf{k} \frac{\langle f \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle_0}{\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle_0} \rho_{\mathbf{k}}(\Gamma) \rho_{\mathbf{k}}(\Gamma) \quad (210)$$

で定義する。

式 (28) を射影演算子 P によって以下のように近似する。

$$\langle \sigma_{xy} \rangle_s \simeq \frac{\gamma}{k_B T} \int_0^\infty ds \langle (P \sigma_{xy}(s)) (P \sigma_{xy}(0)) \rangle^\gamma \quad (211)$$

$$= \frac{\gamma}{k_B T} \int_0^\infty ds \int dk dk' \frac{\langle \sigma_{xy} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle_0 \langle \sigma_{xy} \rho_{\mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}'} \rangle_0 \langle \rho_{\mathbf{k}}(0) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rho_{\mathbf{k}'}(s) \rho_{-\mathbf{k}'}(s) \rangle^\gamma}{\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}'} \rangle_0 \langle \rho_{\mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}'} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle_0} \quad (212)$$

ここで、任意の関数 $f(\mathbf{\Gamma})$ に関して

$$\langle f F_{ix} \rangle_0 = - \langle f \partial_{x_i} U(\mathbf{\Gamma}) \rangle_0 = -k_B T \langle \partial_{x_i} f(\mathbf{\Gamma}) \rangle_0 \quad (213)$$

という等式が成り立つ。故に、 $\langle \sigma_{xy} \rho_{\mathbf{k}'} \rho_{\mathbf{k}'} \rangle$ は静的構造因子 $S(k) = (1/N) \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle$ により、

$$\langle \sigma_{xy} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = -k_B T N \frac{k_x k_y}{k} S'(k) \quad (214)$$

と表される。この式を式 (212) に代入すると、

$$\langle \sigma_{xy} \rangle_s \simeq \gamma k_B T \int_0^\infty ds \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{k_x k_y k'_x k'_y}{k k'} \frac{S'(k) S'(k')}{S_4(k, k, 0) S_4(k', k', 0)} S_4(k, k', s) \quad (215)$$

と表される。ここで、 $S_4(k, k', s)$ は

$$N^2 S_4(k, k', s) = \langle \rho_{\mathbf{k}}(0) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rho_{\mathbf{k}'}(s) \rho_{-\mathbf{k}'}(s) \rangle^\gamma \quad (216)$$

で表される密度の 4 体相関関数である。

ここで、密度の 4 体相関関数 $S_4(k, k', s)$ をファクトリゼーション近似により

$$\begin{aligned} N^2 S_4(k, k', s) &= \langle \rho_{\mathbf{k}}(0) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rho_{\mathbf{k}'}(s) \rho_{-\mathbf{k}'}(s) \rangle^\gamma \\ &\simeq \langle \rho_{\mathbf{k}}(0) \rho_{-\mathbf{k}'}(s) \rangle \langle \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rho_{\mathbf{k}'}(s) \rangle + \langle \rho_{\mathbf{k}}(0) \rho_{\mathbf{k}'}(s) \rangle \langle \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rho_{-\mathbf{k}'}(s) \rangle \\ &= N^2 S^2(k) C_k^2(s, \gamma) (\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}(t)'} + \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}(t)'}) \end{aligned} \quad (217)$$

と表す。ここで、 $\mathbf{k}(t)$ は

$$\mathbf{k}(t) = (k_x, k_y + \gamma t k_x, k_z) \quad (218)$$

で表され、 $C_k^2(s, \gamma)$ は

$$C_k^2(s, \gamma) = \frac{\langle \rho_{\mathbf{k}(t)} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle}{N S(k)} \quad (219)$$

で表される密度の 2 点相関関数である。

これらの近似によって、式 (17) が得られる。ここで、

$$V(k) = \frac{k_x^2 k_y k_y(t)}{k k(t)} \frac{S'(k) S'(k(t))}{S^2(k(t))} \quad (220)$$

である。また、式 (17) の $\gamma \rightarrow 0$ の極限をとることで、式 (14) が得られる。

B 最初に形成される亀裂の位置の解析的な解

この付録では、最初に形成される亀裂の位置 x_c を記述する式 (54) と (55) の導出の仕方を示す。この付録は2つの小節に分かれている。最初の小節では、 $S(x, T_1)$ を求め、次の小節では、 $T_{xx}(x, t)$ ($t > T_3$) を計算する。この $T_{xx}(x, t)$ の表現を式 (50) と (51) に代入する事で、式 (54) と (55) が得られる。これらの計算において、計算を簡単化するために、 $T_1 < T_2 < T_3$ を仮定している。

B.1 $S(x, T_1)$ の計算

まず、塑性変形が発生する最大外力 α_{Y0} を計算する。塑性変形が起こらないと仮定して ($S(x, t) = 0$) 境界条件 (48) のもとで式 (47) の解を求めると、以下の式が得られる。

$$U(x, t) = \frac{\alpha(t)H^2}{\mu} \left(1 - \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) \quad (221)$$

ここで、

$$q^2 = \frac{\mu}{(\lambda + 2\mu)H^2} \quad (222)$$

とした。式 (221) を式 (42) に代入する事で、剪断応力 $T_{xz}(x, t)$ が以下のように記述される。

$$T_{xz}(x, t) = \alpha(t)H \left(1 - \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) \quad (223)$$

この式の導出で仮定した $S(x, t) = 0$ は、以下の式が満たされているときに成立する。

$$T_{xz}(x, t) < \sigma_{Y0} \quad (224)$$

この条件は、以下の式と等しい。

$$\alpha(t) < \alpha_{Y0} \quad (225)$$

ここで、

$$\alpha_{Y0} = \frac{\sigma_{Y0} \cosh qL}{H(\cosh qL - 1)} \quad (226)$$

となる。そのため、 $\alpha_M < \alpha_{Y0}$ の場合には、

$$S(x, T_1) = 0 \quad (227)$$

である。

$\alpha_M > \alpha_{Y0}$ の場合には、塑性変形が起こる。そして、塑性変形が $-x_s < x < x_s$ の領域で起こると仮定して、 $S(x, T_1/2)$ を計算する。式 (46) から、 $S(x, t)$ は以下のように求められる。

$$S(x, t) = \begin{cases} 0 & x < -x_s \\ \frac{U}{H} - \frac{\sigma_{Y0}}{\mu} & -x_s < x < x_s \\ 0 & x_s < x \end{cases} \quad (228)$$

この式を式 (47) に代入し、 $\alpha(T_1/2) = \alpha_M$ とする事で、 $U(x, T_1/2)$ の満たす式が以下のように求まる。

$$\begin{cases} (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\mu}{H^2} U + \alpha_M = 0 & x < -x_s \\ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\sigma_{Y0}}{H} + \alpha_M = 0 & -x_s < x < x_s \\ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\mu}{H^2} U + \alpha_M = 0 & x_s < x \end{cases} \quad (229)$$

これらの式を境界条件 (48) と $U(x, T_1/2)$, $T_{xx}(x, T_1/2)$, $S(x, T_1/2)$ が $x = \pm x_s$ で連続であるという条件を用いる事で、 $U(x, T_1/2)$ の表現と x_s を計算する式が得られる。 $U(x, T_1/2)$ は以下のように表される。

$$U(x, T_1/2) = \begin{cases} \frac{\alpha_M H^2}{\mu} + \frac{A_s H}{\mu} B(x, -x_s) & x < -x_s \\ \frac{A_s H}{2\mu} q^2 (x^2 - x_s^2) + \frac{\sigma_{Y0} H}{\mu} & -x_s < x < x_s \\ \frac{\alpha_M H^2}{\mu} + \frac{A_s H}{\mu} B(x, x_s) & x_s < x \end{cases} \quad (230)$$

ここで、

$$A_s = \sigma_{Y0} - \alpha_M H \quad (231)$$

$$B(x_1, x_2) = \cosh q(x_1 - x_2) + qx_2 \sinh(x_1 - x_2) \quad (232)$$

である。 x_s を決定する式は以下の通りである。

$$\alpha_M H + A_s B(L, x_s) = 0 \quad (233)$$

式 (230) を式 (228) に代入して、 $S(x, T_1/2)$ が以下のように得られる。

$$S(x, T_1/2) = \begin{cases} 0 & x < -x_s \\ \frac{A_s}{2\mu} q^2 (x^2 - x_s^2) & -x_s < x < x_s \\ 0 & x_s < x \end{cases} \quad (234)$$

最後に、 $S(x, T_1)$ を計算する。まず $U(x, T_1)$ を以下の仮定によって計算する。

$$S(x, T_1) = S(x, T_1/2). \quad (235)$$

式 (235) を式 (47) に代入して、 $\alpha(t) = 0$ とすることで、 $U(x, T_1)$ が満たす式が以下のように表される。

$$\begin{cases} (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\mu}{H^2} U = 0 & x < -x_s \\ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\mu}{H^2} U + \frac{A_s}{2H} q^2 (x^2 - x_s^2) = 0 & -x_s < x < x_s \\ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\mu}{H^2} U = 0 & x_s < x \end{cases} \quad (236)$$

この式を境界条件等のもとで解く事によって、 $U(x, T_1)$ が以下のように表される。

$$U(x, T_1) = \begin{cases} \frac{A_s H}{\mu} \left(B(x, -x_s) - B(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) & x < -x_s \\ \frac{A_s H}{\mu} \left(1 + \frac{q^2(x^2 - x_s^2)}{2} - B(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) & -x_s < x < x_s \\ \frac{A_s H}{\mu} \left(B(x, x_s) - B(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) & x_s < x \end{cases} \quad (237)$$

この式 (235) を式 (42) に代入する事で、 $T_{xz}(x, T_1)$ を以下のように計算できる。

$$T_{xz}(x, T_1) = \begin{cases} A_s \left(B(x, -x_s) - B(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) & x < -x_s \\ A_s \left(1 - B(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) & -x_s < x < x_s \\ A_s \left(B(x, x_s) - B(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) & x_s < x \end{cases} \quad (238)$$

$S(x, T_1) = S(x, T_1/2)$ という仮定は、式

$$|T_{xz}(x, T_1)| < \sigma_{Y0} \quad (239)$$

が満たされるときに成立する。これは、 $S(x, T_1) = S(x, T_1/2)$ が $T_1/2 < t < T_1$ の間に塑性変形が起こらない事を表している。この条件は、以下の式と等価である。

$$\alpha_M < \alpha_{Y1} \quad (240)$$

ここで、

$$\alpha_{Y1} = \frac{\sigma_{Y0}(2 \cosh qL - B(L, x_s))}{\cosh qL - B(L, x_s)} \quad (241)$$

である。そのため、もし

$$\alpha_{Y0} < \alpha_M < \alpha_{Y1} \quad (242)$$

となる場合は、 $S(x, T_1)$ が式 (235) によって表される。

B.2 $t > T_3$ での $T_{xx}(x, t)$ の計算

この小節では、 $\alpha_M < \alpha_{Y0}$ かつ $\alpha_{Y0} < \alpha_M < \alpha_{Y1}$ のときの、時刻 $t > T_3$ での $T_{xx}(x, t)$ を計算する。

$\alpha_M < \alpha_{Y0}$ の場合は $S(x, T_1) = 0$ である。 $\sigma_Y = \infty$ なので、 $t > T_3$ では $S(x, t) = 0$ となる。 $S(x, t) = 0$ と $\alpha(t) = 0$ を式 (47) に代入して、時刻 $t > T_3$ での $U(x, t)$ が以下の式から求まる。

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\mu}{H^2} U = 0 \quad (243)$$

この方程式を境界条件 (49) のもとで求めると、時刻 $t > T_3$ での $U(x, t)$ が以下の式のように求まる。

$$U(x, t) = -\frac{c(t) \sinh qx}{q \cosh qL} \quad (244)$$

この式を式 (41) に代入して、 $\alpha_M < \alpha_{Y0}$ の場合の $T_{xx}(x, t)$ が以下の式のように求まる。

$$T_{xx}(x, t) = (\lambda + 2\mu)c(t) \left(1 - \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) \quad (245)$$

$\alpha_{Y0} < \alpha_M < \alpha_{Y1}$ の場合、 $S(x, T_1)$ は式 (235) で表される。 $\sigma_Y = \infty$ なので、時刻 $t > T_3$ では

$$S(x, t) = S(x, T_1) \quad (246)$$

となる。ここで、 $S(x, T_1)$ は式 (235) によって表される。式 (246) を式 (47) に代入し、 $\alpha(t) = 0$ とすることで、 $U(x, t)$ が式 (236) のように求まる。この式を境界条件 (49) 等の条件の下で解くと、時刻 $t > T_3$ での $U(x, t)$ が以下のように求まる。

$$U(x, t) = \begin{cases} -\frac{c(t) \sinh qx}{q \cosh qL} + \frac{A_s H}{\mu} \left(B(x, -x_s) - D(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\sinh qL} \right) & x < -x_s \\ -\frac{c(t) \sinh qx}{q \cosh qL} + \frac{A_s H}{\mu} \left(1 + E(x, x_s) - D(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\sinh qL} \right) & |x| < x_s \\ -\frac{c(t) \sinh qx}{q \cosh qL} + \frac{A_s H}{\mu} \left(B(x, x_s) - D(L, x_s) \frac{\cosh qx}{\sinh qL} \right) & x_s < x \end{cases} \quad (247)$$

ここで、

$$D(x_1, x_2) = \sinh q(x_1 - x_2) + qx_2 \cosh q(x_1 - x_2) \quad (248)$$

$$E(x, x_s) = \frac{q^2(x^2 - x_s^2)}{2} \quad (249)$$

である。この式を式 (41) に代入すると、時刻 $t > T_3$ での $\alpha_{Y0} < \alpha_M < \alpha_{Y1}$ の場合の $T_{xx}(x, t)$ が求められる。

$$T_{xx}(x, t) = \begin{cases} (\lambda + 2\mu)c(t)F(x, L) + \frac{A_s}{qH} \left(D(x, -x_s) - D(L, x_s) \frac{\sinh qx}{\sinh qL} \right) & x < -x_s \\ (\lambda + 2\mu)c(t)F(x, L) + \frac{A_s}{qH} \left(qx - D(L, x_s) \frac{\sinh qx}{\sinh qL} \right) & |x| < x_s \\ (\lambda + 2\mu)c(t)F(x, L) + \frac{A_s}{qH} \left(D(x, x_s) - D(L, x_s) \frac{\sinh qx}{\sinh qL} \right) & x_s < x. \end{cases} \quad (250)$$

ここで、

$$F(x, L) = \left(1 - \frac{\cosh qx}{\cosh qL} \right) \quad (251)$$

である。

C フォッカー・プランク方程式の導出

ここでは、式 (64) の導出を行う。まず、時刻 t の物理量 $A(\hat{\Gamma}(t))$ の平均値を以下のように定義する。

$$\langle A(\hat{\Gamma}) \rangle = \int d\hat{\Gamma} A(\hat{\Gamma}) \Psi_N(\hat{\Gamma}, t) \quad (252)$$

ここで、 $\Psi_N(\Gamma, t)$ は Γ の時刻 t における分布関数である。さらに、 $\Psi_N(\Gamma, t)$ 自体は以下の式で表される。

$$\Psi_N(\Gamma, t) = \langle \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \rangle = \langle \Pi_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \hat{\mathbf{r}}_i(t)) \rangle \quad (253)$$

$\Psi_N(\Gamma, t)$ の時間発展方程式であるフォッカー・プランク方程式を導くために、式 (3) を時刻 $[t, t + \Delta t]$ の区間で積分すると以下の方程式が求まる。

$$\hat{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) = \hat{\mathbf{r}}_i(t) + \left(\frac{1}{R} \mathbf{F}_i(\hat{\Gamma}) + \mathbf{v}(\hat{\mathbf{r}}_i(t)) \right) \Delta t + \frac{1}{R} \int_t^{t+\Delta t} ds \hat{\xi}_i(s) + o(\Delta t^2) \quad (254)$$

この式を用いて、 $\Psi_N(\hat{\Gamma}, t + \Delta t)$ は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \Psi_N(\hat{\Gamma}, t + \Delta t) &= \langle \Pi_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \hat{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t)) \rangle \\ &= \langle \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \rangle - \left\langle \sum_i^N \left(\nabla_i \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \right) \left(\frac{1}{R} \mathbf{F}_i(\hat{\Gamma}) + \mathbf{c}(\hat{\mathbf{r}}_i(t)) \right) \right\rangle \Delta t \\ &\quad + \left\langle \sum_{\alpha}^3 \sum_i^N \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha i}} \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \frac{1}{R^2} \left(\int_t^{t+\Delta t} ds \hat{\xi}_i(s) \right)^2 \right\rangle + o(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (255)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\nabla_i \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \right) \mathbf{F}_i(\hat{\Gamma}) \right\rangle &= \int d\hat{\Gamma} \left(\nabla_i \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \right) \mathbf{F}_i(\hat{\Gamma}) \Psi_N(\hat{\Gamma}, t) \\ &= - \int d\hat{\Gamma} \left(\hat{\nabla}_i \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \right) \mathbf{F}_i(\hat{\Gamma}) \Psi_N(\hat{\Gamma}, t) \\ &= \int d\hat{\Gamma} \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \hat{\nabla}_i \left(\mathbf{F}_i(\hat{\Gamma}) \Psi_N(\hat{\Gamma}, t) \right) \\ &= \nabla_i (\mathbf{F}_i(\Gamma) \Psi_N(\Gamma, t)), \end{aligned} \quad (256)$$

$$\left\langle \left(\nabla_i \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \right) \mathbf{c}(\hat{\mathbf{r}}_i(t)) \right\rangle = \nabla_i (\mathbf{c}(\mathbf{r}_i(t)) \Psi_N(\Gamma, t)), \quad (257)$$

$$\left\langle \sum_{\alpha}^3 \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha i}} \delta(\Gamma - \hat{\Gamma}(t)) \frac{1}{R^2} \left(\int_t^{t+\Delta t} ds \hat{\xi}_i(s) \right)^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{R} \nabla_i^2 \Psi_N(\Gamma, t) \Delta t \quad (258)$$

であり、 $\hat{\nabla}_i = (\partial/\partial \hat{x}_i, \partial/\partial \hat{y}_i, \partial/\partial \hat{z}_i)$ とした。この導出においては、伊藤の公式と以下の式を用いた。

$$\left\langle \left(\int_t^{t+\Delta t} ds \hat{\xi}_i(s) \right)^2 \right\rangle = k_B T R \Delta t \quad (259)$$

これらの式を式 (255) に代入することで、式 (64) のフォッカー・プランク方程式が求まる。

D 2体分布関数の時間発展方程式の導出

2体分布関数 $g(\mathbf{r}, t)$ の時間発展方程式を得るために、式 (64) を $\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots, \mathbf{r}_N$ に関して積分する。この積分において、任意の関数 $f(\Gamma)$ に対して $n \neq 1, 2$ では

$$\int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \nabla_n f(\Gamma) = 0 \quad (260)$$

であり、

$$\nabla_1 f(\mathbf{r}) = -\nabla_2 f(\mathbf{r}) = \nabla f(\mathbf{r}). \quad (261)$$

である。そのため、

$$\int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_i^N \nabla_i^2 \Psi_N(\Gamma, t) = \frac{1}{V^2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) g(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{V^2} \nabla^2 g(\mathbf{r}, t) \quad (262)$$

$$(263)$$

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_i^N \nabla_i \cdot (c(\mathbf{r}_i) \Psi_N(\Gamma, t)) &= \frac{1}{V^2} (c(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 + c(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2) g(\mathbf{r}, t), \\ &= c(\mathbf{r}) \cdot \nabla g(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (264)$$

$$(265)$$

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_i^N \nabla_i \cdot (F_i \Psi_N(\Gamma, t)) &= -\frac{1}{V^2} \left(\nabla_1 \cdot \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}} \frac{dU(r_{12})}{dr_{12}} + \nabla_2 \cdot \frac{\mathbf{r}_{21}}{r_{21}} \frac{dU(r_{12})}{dr_{12}} \right) g(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \frac{N-2}{V^3} \int d\mathbf{r}_3 \left(\nabla_1 \cdot \frac{\mathbf{r}_{13}}{r_{13}} \frac{dU(r_{13})}{dr_{13}} \right) g_3(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \mathbf{r}_{13}, t) \\ &\quad - \frac{N-2}{V^3} \int d\mathbf{r}_3 \left(\nabla_1 \cdot \frac{\mathbf{r}_{13}}{r_{13}} \frac{dU(r_{13})}{dr_{13}} \right) g_3(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \mathbf{r}_{13}, t) \\ &= -\frac{2}{V^2} \nabla \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dU(r)}{dr} g(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \frac{2\rho}{V^2} \int d\mathbf{r}' \left(\nabla \cdot \frac{\mathbf{r}'}{r'} \frac{dU(r')}{dr'} \right) g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r}', t) \end{aligned} \quad (266)$$

となる。ここで、3体分布関数 $g_3(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \mathbf{r}_{13}, t)$ は以下のように定義される。

$$g_3(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \mathbf{r}_{13}, t) = V^3 \int d\mathbf{r}_4 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi_N(\Gamma, t) \quad (267)$$

この3体分布関数は以下の性質を持つ。

$$g_3(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \mathbf{r}_{13}, t) = g_3(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}, t) \quad (268)$$

ゆえに、 $g(\mathbf{r}, t)$ の時間発展方程式は以下のように求められる。

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (269)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{2k_B T}{R} \nabla g(\mathbf{r}, t) - \frac{2k_B T}{R} \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dU(r)}{dr} g(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \frac{2\rho}{R} \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\mathbf{r}'}{r'} \frac{dU(r')}{dr'} \right) g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r}', t) \\ &\quad + v(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (270)$$

E $M_i(\cdot; T)$, $M_i^\dagger(\cdot; T)$

$\mathcal{L}(\cdot; T)$ と $\mathcal{L}^\dagger(\cdot; T)$ は $h(\mathbf{r}) = f(r)X_{l,m}(\theta, \phi)$ という形の関数に作用すると式 (140)、(152) のように、動径部分 $f(r)$ にのみ作用する。これらの性質を導きだすのに、以下の手法を用いた。

まず、 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ と $\mathcal{L}^\dagger(\cdot; T)$ を $f(r)X_{l,m}(\theta, \phi)$ に作用させ、その式の積分変数を $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ から (s, θ'', ϕ'') へと以下のように変換する。:

$$\mathbf{r}' = s \sin \theta'' \cos \phi'' \mathbf{e}_1 + s \sin \theta'' \sin \phi'' \mathbf{e}_2 + s \cos \theta'' \mathbf{e}_3 \quad (271)$$

ここで、 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ は以下のように定義した。

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} \mathbf{e}_3 = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (272)$$

さらに、 $u = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ と定義すると、 $\cos \theta''$ は (r, s, u) によって以下のように表される。

$$\cos \theta'' = \frac{r^2 + s^2 - u^2}{2rs} \quad (273)$$

次に、積分変数 θ'' を u に変更し、 ϕ'' に関する積分を実行する。最後に ∇ を作用させ、以下の関係式を用いる。

$$\nabla \cdot \mathbf{e}_1 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \theta}{r \sin \theta} \quad (274)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{e}_2 = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (275)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{e}_3 = \left(\frac{2}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (276)$$

すると、 $\mathcal{L}(f(r)Y_{i,j}(\theta, \phi); T)$ と $\mathcal{L}^\dagger(f(r)Y_{i,j}(\theta, \phi); T)$ は以下のように変形される。

$$\mathcal{L}(f(r)Y_{i,j}(\theta, \phi); T) = \mathcal{M}_i(f(r); T)Y_{i,j}(\theta, \phi) \quad (277)$$

$$\mathcal{L}^\dagger(f(r)Y_{i,j}(\theta, \phi); T) = \mathcal{M}_i^\dagger(f(r); T)Y_{i,j}(\theta, \phi) \quad (278)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_i(f(r); T) &= \frac{2k_B T}{R} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 g_{\text{eq}}(r; T) \frac{d}{dr} f(r) \right) - \frac{(i+1)i}{r^2} g_{\text{eq}}(r; T) f(r) \right) \\ &+ \frac{2k_B T}{R} \rho \int_0^\infty ds \left(\left(\frac{2}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) D_i(r, s) + E_i(r, s) \right) f(s) \end{aligned} \quad (279)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_i^\dagger(f(r); T) &= \frac{2k_B T}{R} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 g_{\text{eq}}(r; T) \frac{d}{dr} f(r) \right) - \frac{(i+1)i}{r^2} g_{\text{eq}}(r; T) f(r) \right) \\ &+ \frac{2k_B T}{R} \rho \int_0^\infty ds \left(\left(\frac{2}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) D_i^\dagger(r, s) + E_i^\dagger(r, s) \right) f(s) \end{aligned} \quad (280)$$

$i = 0, 2, 4$ の場合 $D_i(r, s)$ と $E_i(r, s)$ は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} D_0(r, s; T) &= \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{2\pi}{u} \frac{1}{k_B T} \\ &\times (rU'(u) + (uU'(s) - sU'(u))Co(r, s, u)) \end{aligned} \quad (281)$$

$$E_0(r, s; T) = 0, \quad (282)$$

$$D_2(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{\pi}{u} \frac{1}{k_B T} (-1 + 3Co(r, s, u)^2) \times (rU'(u) + (uU'(s) - sU'(u))Co(r, s, u)) \quad (283)$$

$$E_2(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{6\pi}{ru} \frac{1}{k_B T} \times (uU'(s) - sU'(u))(-1 + Co(r, s, u)^2)Co(r, s, u) \quad (284)$$

$$D_4(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{\pi}{4u} \frac{1}{k_B T} \times (3 - 30Co(r, s, u)^2 + 35Co(r, s, u)^4) \times (rU'(u) + (uU'(s) - sU'(u))Co(r, s, u)) \quad (285)$$

$$E_4(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{5\pi}{ru} \frac{1}{k_B T} (uU'(s) - sU'(u)) \times (-1 + Co(r, s, u)^2)Co(r, s, u)(-3 + 7Co(r, s, u)^2) \quad (286)$$

$i = 0, 2, 4$ の場合 $D_i^\dagger(r, s)$ と $E_i^\dagger(r, s)$ は以下のように計算される。

$$D_0^\dagger(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{2\pi}{u} \frac{1}{k_B T} \times (-sU'(u) + (rU'(u) - uU'(r))Co(r, s, u)) \quad (287)$$

$$E_0^\dagger(r, s; T) = 0, \quad (288)$$

$$D_2^\dagger(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{\pi}{u} \frac{1}{k_B T} (-1 + 3Co(r, s, u)^2) \times (-sU'(u) + (rU'(u) - uU'(r))Co(r, s, u)) \quad (289)$$

$$E_2^\dagger(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{6\pi}{ru} \frac{1}{k_B T} \times (uU'(r) - rU'(u))(-1 + Co(r, s, u)^2)Co(r, s, u) \quad (290)$$

$$D_4^\dagger(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{\pi}{4u} \frac{1}{k_B T} \times (3 - 30Co(r, s, u)^2 + 35Co(r, s, u)^4) \times (-sU'(u) + (rU'(u) - uU'(r))Co(r, s, u)) \quad (291)$$

$$E_4^\dagger(r, s; T) = \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} G(r, s, u; T) \frac{5\pi}{ru} \frac{1}{k_B T} (uU'(r) - rU'(u)) \times (-1 + Co(r, s, u)^2)Co(r, s, u)(-3 + 7Co(r, s, u)^2) \quad (292)$$

F $O_i(r; T)$

$O_i(r; T)$ は以下のように表される。

$$O_i(r; T) = \frac{2\rho k_B T}{R} \left(I_i(r; T) + \left(\frac{2}{r} + \frac{d}{dr} \right) J_i(r; T) \right) \quad (293)$$

$i = 1, 2, 3$ の場合は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
I_1(r; T) = & \frac{5}{8} \sqrt{\frac{5\pi}{14}} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{rt^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \{ (-4rs\psi_c(r)\psi_c(s) + 3rs\psi_c(s)\psi_c(t)) \\
& + (4t^2\psi_c(r)\psi_c(s) + 4s^2\psi_c(r)\psi_c(t) + 4r^2\psi_c(s)\psi_c(t) - 6s^2\psi_c(s)\psi_c(t)) Co(r, s, u) \\
& + (4rs\psi_c(r)\psi_c(t) - 18rs\psi_c(s)\psi_c(t)) Co(r, s, u)^2 \\
& + (-4t^2\psi_c(r)\psi_c(s) - 4s^2\psi_c(r)\psi_c(t) - 4r^2\psi_c(s)\psi_c(t) + 20s^2\psi_c(s)\psi_c(t)) Co(r, s, u)^3 \\
& + 15rs\psi_c(s)\psi_c(t) Co(r, s, u)^4 \\
& - 14s^2\psi_c(s)\psi_c(t) Co(r, s, u)^5 \} \quad (294)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_2(r; T) = & \frac{3}{14} \sqrt{5\pi} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{rt^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \{ (-rs\psi_c(r)\psi_c(s) - rs\psi_c(s)\psi_c(t)) \\
& + (t^2\psi_c(r)\psi_c(s) + s^2\psi_c(r)\psi_c(t) + r^2\psi_c(s)\psi_c(t) + 2s^2\psi_c(s)\psi_c(t)) Co(r, s, u) \\
& + (rs\psi_c(r)\psi_c(t) - rs\psi_c(s)\psi_c(t)) Co(r, s, u)^2 \\
& + (-t^2\psi_c(r)\psi_c(s) - s^2\psi_c(r)\psi_c(t) - r^2\psi_c(s)\psi_c(t) - 2s^2\psi_c(s)\psi_c(t)) Co(r, s, u)^3 \\
& + 2rs\psi_c(s)\psi_c(t) Co(r, s, u)^4 \} \quad (295)
\end{aligned}$$

$$I_3(r; T) = 0 \quad (296)$$

$$\begin{aligned}
J_1(r; T) = & \frac{1}{16} \sqrt{\frac{5\pi}{14}} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{rt^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
& \times \{ (4rt^2 \psi_c(r) \psi_c(s) - 8r^3 \psi_c(r) \psi_c(t) + 4rs^2 \psi_c(r) \psi_c(t) \\
& + 4r^3 \psi_c(s) \psi_c(t) - 3rs^2 \psi_c(s) \psi_c(t)) Co(r, s, u) \\
& + (16r^2 s \psi_c(r) \psi_c(t) - 24r^2 s \psi_c(s) \psi_c(t)) Co(r, s, u)^2 \\
& + (-12rt^2 \psi_c(r) \psi_c(s) - 12rs^2 \psi_c(r) \psi_c(t)) Co(r, s, u)^3 \\
& + (-14r^3 \psi_c(s) \psi_c(t) + 30rs^2 \psi_c(s) \psi_c(t)) Co(r, s, u)^3 \\
& + 40r^2 s \psi_c(s) \psi_c(t) Co(r, s, u)^4 \\
& - 35rs^2 \psi_c(s) \psi_c(t) Co(r, s, u)^5 \} \quad (297)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_2(r; T) = & \frac{1}{14} \sqrt{5\pi} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{rt^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
& \times \{ (rt^2 \psi_c(r) \psi_c(s) - 2r^3 \psi_c(r) \psi_c(t) + rs^2 \psi_c(r) \psi_c(t) \\
& + r^3 \psi_c(s) \psi_c(t) + rs^2 \psi_c(s) \psi_c(t)) Co(r, s, u) \\
& + (4r^2 s \psi_c(r) \psi_c(t) + r^2 s \psi_c(s) \psi_c(t)) Co(r, s, u)^2 \\
& + (-3rt^2 \psi_c(r) \psi_c(s) - 3rs^2 \psi_c(r) \psi_c(t)) Co(r, s, u)^3 \\
& + (-3r^3 \psi_c(s) \psi_c(t) - 3rs^2 \psi_c(s) \psi_c(t)) Co(r, s, u)^3 \\
& + 3r^2 s \psi_c(s) \psi_c(t) Co(r, s, u)^4 \} \quad (298)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_3(r; T) = & \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{rt^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
& \times \{ (-rt^2 \psi_c(r) \psi_c(s) + 2r^3 \psi_c(r) \psi_c(t) - rs^2 \psi_c(r) \psi_c(t) \\
& - r^3 \psi_c(s) \psi_c(t) + 2rs^2 \psi_c(s) \psi_c(t)) Co(r, s, u) \\
& + (-4r^2 s \psi_c(r) \psi_c(t) - 4r^2 s \psi_c(s) \psi_c(t)) Co(r, s, u)^2 \\
& + (3rt^2 \psi_c(r) \psi_c(s) + 3rs^2 \psi_c(r) \psi_c(t)) Co(r, s, u)^3 \}. \quad (299)
\end{aligned}$$

G $\mathcal{P}_1(\cdot, \cdot), \mathcal{P}_2(\cdot, \cdot), \mathcal{P}_3(\cdot, \cdot)$ と $Q(r)$

演算子 $\mathcal{P}_1(\cdot, \cdot), \mathcal{P}_2(\cdot, \cdot), \mathcal{P}_3(\cdot, \cdot)$ は以下のように定義される。

$$\mathcal{P}_i(\alpha(r), \beta(r)) = \frac{2\rho k_B T}{R} \left(\mathcal{S}_i(\alpha(r), \beta(r)) + \left(\frac{2}{r} + \frac{d}{dr} \right) \mathcal{I}_i(\alpha(r), \beta(r)) \right) \quad (300)$$

$i = 1, 2, 3$ の場合は, $S_i(\alpha(r), \beta(r))$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned}
S_1(\alpha(r), \beta(r)) = & -\frac{1}{8}\sqrt{\frac{5\pi}{14}} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{rt^4} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
& \times \{ (-8rst^2\alpha(t)\beta(r) - 8rst^2\alpha(t)\beta(s) + 20r^3s\alpha(r)\beta(t) \\
& - 15rs^3\alpha(r)\beta(t) - 15r^3s\alpha(s)\beta(t) + 20rs^3\alpha(s)\beta(t)) \\
& + (8t^4\alpha(s)\beta(r) + 8s^2t^2\alpha(t)\beta(r) + 15t^4\alpha(r)\beta(s) + 15r^2t^2\alpha(t)\beta(s) \\
& - 12s^2t^2\alpha(t)\beta(s) - 60r^2s^2\alpha(r)\beta(t) + 15s^4\alpha(r)\beta(t) + 8r^4\alpha(s)\beta(t) \\
& - 9r^2s^2\alpha(s)\beta(t) - 12s^4\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u) \\
& + (8rst^2\alpha(t)\beta(r) + 48rst^2\alpha(t)\beta(s) - 20r^3s\alpha(r)\beta(t) \\
& + 90rs^3\alpha(r)\beta(t) + 18r^3s\alpha(s)\beta(t) - 12rs^3\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u)^2 \\
& + (-8t^4\alpha(s)\beta(r) - 8s^2t^2\alpha(t)\beta(r) - 50t^4\alpha(r)\beta(s) - 50r^2t^2\alpha(t)\alpha(s) \\
& + 12s^2t^2\alpha(t)\beta(s) + 60r^2s^2\alpha(r)\beta(t) - 50s^4\alpha(r)\beta(t) - 8r^4\alpha(s)\beta(t) \\
& + 6r^2s^2\alpha(s)\beta(t) + 12s^4\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u)^3 \\
& + (-40rst^2\alpha(t)\beta(s) - 75rs^3\alpha(r)\beta(t)Co(r, s, u)^4 \\
& + (-3r^3s\alpha(s)\beta(t) - 8rs^3\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u)^4 \\
& + (35t^4\alpha(r)\beta(s) + 35r^2t^2\alpha(t)\beta(s) \\
& + 35s^4\alpha(r)\beta(t) + 3r^2s^2\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u)^5 \} \quad (301)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_2(\alpha(r), \beta(r)) = & -\frac{3}{14}\sqrt{5\pi} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{rt^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
& \times \{ (rs\alpha(t)\beta(r) + rs\alpha(t)\beta(s) + rs\alpha(r)\beta(t) + rs\alpha(s)\beta(t)) \\
& + (-t^2\alpha(s)\beta(r) - s^2\alpha(t)\beta(r) - t^2\alpha(r)\beta(s) - r^2\alpha(t)\beta(s) \\
& - 2s^2\alpha(t)\beta(s) - s^2\alpha(r)\beta(t) - r^2\alpha(s)\beta(t) - 2s^2\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u) \\
& + (-rs\alpha(t)\beta(r) + rs\alpha(t)\beta(s) - rs\alpha(t)\beta(s) + rs\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u)^2 \\
& + (t^2\alpha(s)\beta(r) + s^2\alpha(t)\beta(r) + t^2\alpha(r)\beta(s) + r^2\alpha(t)\alpha(s) \\
& + 2s^2\alpha(t)\beta(s) + s^2\alpha(r)\beta(t) + r^2\alpha(s)\beta(t) + 2s^2\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u)^3 \\
& + (-2rs\alpha(t)\beta(s) - 2rs\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u)^4 \} \quad (302)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_3(\alpha(r), \beta(r)) = & -\frac{3}{2}\sqrt{\pi} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{rt^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
& \times \{ (-rs\alpha(t)\beta(r) - rs\alpha(t)\beta(s)) \\
& + (t^2\alpha(s)\beta(r) + s^2\alpha(t)\beta(r) + s^2\alpha(t)\beta(s) + t^2\alpha(s)\beta(t))Co(r, s, u) \\
& + (rs\alpha(t)\beta(r) + rs\alpha(t)\beta(s))Co(r, s, u)^2 \\
& + (-t^2\alpha(s)\beta(r) - s^2\alpha(t)\beta(r))Co(r, s, u)^3 \\
& + (-s^2\alpha(t)\beta(s) - t^2\alpha(s)\alpha(t))Co(r, s, u)^3 \} \quad (303)
\end{aligned}$$

$T_i(\alpha(r), \beta(r))$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 T_1(\alpha(r), \beta(r)) = & \frac{1}{16} \sqrt{\frac{5\pi}{14}} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{t^4} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
 & \times \{ (4t^4 \alpha(s) \beta(r) - 8r^2 t^2 \alpha(t) \beta(r) + 4s^2 t^2 \alpha(t) \beta(r) - 3t^4 \alpha(r) \beta(s) \\
 & - 3r^2 t^2 \alpha(t) \beta(s) + 4s^2 t^2 \alpha(t) \beta(s) - 8r^4 \alpha(r) \beta(t) + 24r^2 s^2 \alpha(s) \beta(t) \\
 & - 3s^4 \alpha(r) \beta(t) + 4r^4 \alpha(s) \beta(t) - 27r^2 s^2 \alpha(s) \beta(t) + 4s^4 \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u) \\
 & + (16rst^2 \alpha(t) \beta(r) - 24rst^2 \alpha(t) \beta(s) - 48rs^3 \alpha(r) \beta(t) \\
 & + 24r^3 s \alpha(s) \beta(t) + 24rs^3 \alpha(s) \beta(t) + 32r^3 s \alpha(r) \beta(t)) Co(r, s, u)^2 \\
 & + (-12t^4 \alpha(s) \beta(r) - 12s^2 t^2 \alpha(t) \beta(r) + 30t^4 \alpha(r) \beta(s) + 30r^2 t^2 \alpha(t) \alpha(s) \\
 & - 12s^2 t^2 \alpha(t) \beta(s) - 72r^2 s^2 \alpha(r) \beta(t) + 30s^4 \alpha(r) \beta(t) - 12r^4 \alpha(s) \beta(t) \\
 & - 18r^2 s^2 \alpha(s) \beta(t) - 12s^4 \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u)^3 \\
 & + (40rst^2 \alpha(t) \beta(s) + 80rs^3 \alpha(r) \beta(t) Co(r, s, u)^4 \\
 & + (+8r^3 s \alpha(s) \beta(t) + 8rs^3 \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u)^4 \\
 & + (-35t^4 \alpha(r) \beta(s) - 35r^2 t^2 \alpha(t) \beta(s) \\
 & - 35s^4 \alpha(r) \beta(t) - 3r^2 s^2 \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u)^5 \} \quad (304)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_2(\alpha(r), \beta(r)) = & \frac{1}{14} \sqrt{5\pi} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{t^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
 & \times \{ (t^2 \alpha(s) \beta(r) - 2r^2 \alpha(t) \beta(r) + s^2 \alpha(t) \beta(r) + t^2 \alpha(r) \beta(s) \\
 & + r^2 \alpha(t) \beta(s) + s^2 \alpha(t) \beta(s) - 2r^2 \alpha(r) \beta(t) + s^2 \alpha(r) \beta(t) \\
 & + r^2 \alpha(s) \beta(t) + s^2 \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u) \\
 & + (4rs \alpha(t) \beta(r) + rs \alpha(t) \beta(s) + 4rs \alpha(r) \beta(t) + rs \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u)^2 \\
 & + (-3t^2 \alpha(s) \beta(r) - 3s^2 \alpha(t) \beta(r) - 3t^2 \alpha(r) \beta(s) - 3r^2 \alpha(t) \alpha(s) \\
 & - 3s^2 \alpha(t) \beta(s) - 3s^2 \alpha(r) \beta(t) - 3r^2 \alpha(s) \beta(t) - 3s^2 \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u)^3 \\
 & + (3rs \alpha(t) \beta(s) + 3rs \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u)^4 \} \quad (305)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_3(\alpha(r), \beta(r)) = & \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{1}{t^2} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \\
 & \times \{ (-t^2 \alpha(s) \beta(r) + 2r^2 \alpha(t) \beta(r) - s^2 \alpha(t) \beta(r) + 2t^2 \alpha(r) \beta(s) \\
 & + 2r^2 \alpha(t) \beta(s) - s^2 \alpha(t) \beta(s) + 2t^2 \alpha(r) \beta(t) - t^2 \alpha(s) \beta(t)) Co(r, s, u) \\
 & + (-4rs \alpha(t) \beta(r) - 4rs \alpha(t) \beta(s)) Co(r, s, u)^2 \\
 & + (3t^2 \alpha(s) \beta(r) + 3s^2 \alpha(t) \beta(r) \\
 & + 3s^2 \alpha(t) \beta(s) + 3t^2 \alpha(s) \alpha(t)) Co(r, s, u)^3 \} \quad (306)
 \end{aligned}$$

$Q(r)$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned}
Q(r) = & \frac{2\rho k_B T}{R} \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \psi_c(r) \psi_c(s) \psi_c(u) \frac{15}{112rt^2} \\
& \times \{-rs + (-2r^2 + 2s^2)Co(r, s, u) + 8rsCo(r, s, u)^2 \\
& + (2r^2 - 8s^2)Co(r, s, u)^3 - 7rsCo(r, s, u)^4 + 6s^2Co(r, s, u)^5\} \\
& + \frac{2\rho k_B T}{R} \left(\frac{2}{r} + \frac{d}{dr} \right) \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{r+s} du \frac{su}{r} \frac{U'(s)}{k_B T} G(r, s, u; T) \psi_c(r) \psi_c(s) \psi_c(u) \frac{15}{112rt^2} \\
& \{(-r^3 + s^2r)Co(r, s, u) + (3r^3 - 2rs^2)Co(r, s, u)^3 \\
& - 4r^2sCo(r, s, u)^4 + 3rs^2Co(r, s, u)^5\}
\end{aligned} \tag{307}$$

謝辞

本論文は、筆者が大学院生活で接してきた人々に多くを負っている。特に、指導教官の佐々真一氏には、研究上の議論などを通じて、非常に多くの影響を受けてきた。そもそも、学部時代に佐々氏の授業を受けていなければ、筆者が大学院で研究をしようとは思わなかったであろうし、氏の手助けが無ければ、この研究はなされなかったであろう。中原明生氏と松尾洋介氏には、大学院入学直後に、その後の研究の指針となる実験をみせてもらった。両氏の実験が、その後の研究の方向性を決めたといっても過言ではない。また、福島孝治氏、金子邦彦氏、池上高志氏にはセミナーにおいて様々な議論をして頂いた。特に、福島氏には、本研究に関わる様々なアドバイスを頂いた。また、早川尚男氏、田崎晴明氏、大信田丈志氏、御手洗菜美子氏、中西秀氏には、学会や研究会において、様々な有用なコメントを頂いた。佐藤勝彦氏には、大学院生活の折に触れて、研究上の議論をして頂き、強い刺激を受けてきた。波多野恭弘氏には、研究室の先輩として、また、共同研究者として大きな影響を受けた。中村壮伸氏、林久美子氏、寺本央氏、堀田浩司氏からは自主セミナーなどの交流を通じて、様々な刺激を受けてきた。これらの人々の支えによって行われてきた研究は、筆者に多くの喜びを与えてくれた。ここに、謹んで感謝の意を表したい。

公表論文

出版論文

- "Memory effect on the formation of drying cracks"
Michio Otsuki
Phys. Rev. E 72, 046115 (2005)
- "An order parameter equation for the dynamic yield stress in dense colloidal suspensions"
Michio Otsuki and Shin-ichi Sasa
Journal of Statistical Mechanics, L10004 (2006)

- "Criticality and scaling relations in a sheared granular material"

Takahiro Hatano, Michio Otsuki and Shin-ichi Sasa,
Journal of Physical Society Japan に掲載予定

投稿中論文

- "Finite-size scaling for non-linear rheology of fluids confined in a small space
Michio Otsuki

参考論文

- " Anomalous time correlation in two-dimensional driven diffusive systems"
Takenobu Nakamura, Michio Otsuki, Shin-ichi Sasa
Phys. Rev. E 71, 061107 (2005)

参考文献

- [1] 山本 三三三, レオロジー, (槇書店, 東京, 1964).
- [2] A. Nakahara and Y. Matsuo, J. Stat. Mech., (2006) P07016.
- [3] ランダウ、リフシッツ 流体力学
- [4] 尾崎 邦宏, レオロジーの世界, (工業調査会, 東京, 2004).
- [5] M. Fuchs and M. E. Cates, Phys. Rev. Lett. **89**, 248304 (2002).
- [6] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, New York, 1989).
- [7] D. J. Evans and G. Morris, *Statistical mechanics of Nonequilibrium Liquids*, (Academic, London, 1990).
- [8] A. J. Banchio, J. Bergenholtz, and G. Nagele, Phys. Rev. Lett. **82**, 1792 (1999).
- [9] G. Groisman and E. Kaplan, Europhys. Lett **25**, 415 (1994).
- [10] T. Ooshida and K. Sekimoto, cond-mat/0410306.
- [11] S. Kitsunezaki, Phys. Rev. E **60**, 6449 (1999).
- [12] T. S. Komatsu and S. Sasa, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 391 (1997).
- [13] W. Kob and H. C. Andersen, Phys. Rev. Lett. **73**, 1376 (1994).

- [14] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [15] L. Berthier and J.-L. Barrat, J. Chem. Phys. **116**, 6228 (2002).
- [16] P. Strating, J. Chem. Phys. **103**, 10226 (1995).
- [17] R. Yamamoto and A. Onuki, Phys. Rev. E **58**, 3515 (1998).
- [18] L. Berthier, J.-L. Barrat, and J. Kurchan, Phys. Rev. E **61**, 5464 (2000).
- [19] M. Sellitto and J. Kurchan, cond-mat/0507128.
- [20] K. Miyazaki, D. R. Reichman and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **70**, 011501 (2004).
- [21] C. B. Holmes, M. E. Cates, M. Fuchs, and P. Sollich, J. Rheol. **49**, 237 (2005).
- [22] H. S. Green, *The Molecular Theory of Fluids* (North-Holland, Amsterdam, 1952).
- [23] A. A. Broyles, J. Chem. Phys. **33**, 456 (1960).
- [24] T. Ohtsuki, Physica **108A**, 441 (1981).
- [25] L. M. Delves and J. L. Mohamed, *Computational Methods for Integral equations* (Cambridge, London, 1985).
- [26] U. Bengtzelius, Phys. Rev. A **33**, 3433 (1986).
- [27] Varnik F and Henrich O, 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174209
- [28] Y-Z. Hu and S. Granick, Tribol. Lett. **5**, 81 (1998).
- [29] H-W. Hu, G. A. Carson, and S. Granick, Phys. Rev. Lett. **66**, 2758 (1991).
- [30] S. Yamada, G. Nakamura, Y. Hanada, and T. Amiya, Tribol. Lett. **15**, 83 (2003).
- [31] P. A. Thompson, G. S. Grest, and M. O. Robbins, Phys. Rev. Lett. **68**, 3448 (1992).
- [32] A. Jabbarzadeh, P. Harrowell, and R. I. Tanner, Phys. Rev. Lett. **96**, 206102 (2006).
- [33] J. Klein and E. Kumacheva, J. Chem. Phys. **108**, 6996 (1998).
- [34] S. T. Cui, P. T. Cummings, and H. D. Cochran, J. Chem. Phys. **114**, 7189 (2001).
- [35] S. T. Cui, C. McCabe, P. T. Cummings, and H. D. Cochran, J. Chem. Phys. **118**, 8941 (2003).

- [36] N. Lacevic, F. W. Starr, T. B. Schroder, and S. C. Glotzer, J. Chem. Phys. **119**, 7372 (2003).
- [37] L. Berthier, Phys. Rev. E **69**, 020201 (2004).
- [38] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group* (Addison-Wesley, New York, 1992).
- [39] K. Kim, and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **61**, R41 (2000).
- [40] T. Hatano, e-print cond-mat/0612360.
- [41] R. A. Bagnold, Proc. R. Soc. London A **225**, 49 (1954).
- [42] N. Mitarai and H. Nakanishi, Phys. Rev. Lett. **94**, 128001 (2005).