

早川尚男，高田智史
『非線形レオロジー：粉体の非平衡統計物理』

本稿は粉体のレオロジーの教科書

早川尚男, 高田智史, 2025, 非線形レオロジー：粉体の非平衡統計物理, 共立出版株式会社, 東京

のまとめノートである。ただし本稿は教科書の内容をほぼ網羅しているものの、内容を多少、取捨選択している。さらに本稿には筆者の誤りや勘違いが潜んでいるかもしれないことをあらかじめ断っておく。言うまでもなく、原著を当たるに越したことはない。7.2節, 7.3節に関しては表面的に教科書の内容をまとめはしたものの、ほとんど理解が及ばなかったことを告白しておく。著者らが教科書のサポートページを公開している：
https://web.tuat.ac.jp/~takada/nonlinear_rheology/

なお本稿の他にも理論物理の各種ノートを以下のページで公開している。

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

「まえがき」のまとめ・抜粋

本稿では粉粒体の物理学を専らレオロジーの観点からまとめる。粉粒体を含め日常スケールの物理学の進展は十分ではない。

本書の前半では、連続体力学の基礎、レオロジーの一般論、液体論の基礎を手短に紹介し、後半で粉体が固体的状態にあるときのレオロジー、粒子がばらばらに気体のように動く際の運動論、一種の固液相転移であるジャミング転移について最近の研究成果に基づき、粉体の非線形レオロジーの最前線を紹介する。(iii 頁より)

目次

第 1 章 粉体の非線形レオロジーの概観	5
1.1 粉体の非線形レオロジーとは	5
1.2 歴史的回顧	6
1.3 ジャミングとシアジャミング	6
1.3.1 ジャミング	6
1.3.2 不連続シアシックニング	6
1.3.3 シアジャミング	8
1.4 本書の構成	9
1.5 付録：衝撃に伴う液体の硬化現象について	11
第 2 章 連続体力学の基礎	13
2.1 連続体力学の必要性	13
2.2 連続の式	13
2.3 ストレステンソルの性質	17
2.4 フック弾性体	18
2.5 ニュートン流体	21
第 3 章 レオロジーの一般論	23
3.1 4つの弾性率	23
3.1.1 ヤング率	23
3.1.2 歪剛性率	24
3.1.3 体積剛性率	25
3.1.4 ポアソン比	25
3.2 熱力学的関係式とエントロピー弾性	27
3.3 粘性	29
3.4 塑性流动	30
3.5 粘弾性モデル	31
3.5.1 マクスウェルモデル	31
3.5.2 ケルビン・フォークトモデル	32
3.6 応力歪曲線	32
3.7 粉体のモデル	36
3.8 単純剪断と純粹剪断	39
第 4 章 液体論の基礎	40
4.1 状態方程式	40
4.2 接線応力	43
4.2.1 接触応力	43
4.2.2 運動論的応力	45

4.3 Carnahan-Starling 公式	46
4.4 相関関数の近似解法	47
4.4.1 BBGKY ヒエラルキーと Yvon 近似	48
4.4.2 热力学的矛盾問題	52
4.4.3 Ornstein-Zernike 関係式と満たすべき条件式	53
4.4.4 Percus-Yevic 方程式	54
4.4.5 HNC 方程式	56
第 5 章 固体のレオロジー	57
5.1 固体とは何か	57
5.2 3 体モデル	57
5.2.1 モデル	57
5.2.2 理論解析	61
5.3 多体系のシミュレーションとの比較	65
5.4 応力歪曲線の固有モード解析による再現	67
5.4.1 固有モード解析の序	67
5.4.2 モデル	67
5.4.3 固有値解析	69
5.4.4 計算結果と議論	73
5.4.5 固有モード解析の結論	76
5.5 振動剪断系のモード解析	78
5.6 付録 : 5.2.2 項の詳細な計算	81
第 6 章 運動論	88
6.1 バグノルド理論	88
6.2 運動論の概略	89
6.3 運動論的応力	94
6.3.1 稀薄気体の運動論的応力	94
6.3.2 ハードコア極限での接触応力	96
6.4 SLLOD 方程式	99
6.5 近似的クロージャー理論	103
6.5.1 エンスコッグ近似	103
6.5.2 Grad 近似	103
6.6 剪断粉体ガスの定常レオロジー	105
6.7 運動論の慣性サスペンションへの応用	106
6.7.1 ランジュバン方程式とボルツマン方程式	106
6.7.2 有限密度系への拡張	109
6.7.3 ペンバ効果	110
6.8 本章のまとめ	112
第 7 章 ジャミング転移	113

7.1	ジャミング転移の概略	113
7.2	レプリカ対称性の破れ	114
7.2.1	レプリカ対称性の破れとは何か	114
7.2.2	レプリカ対称性の破れとジャミング転移の関係	116
7.3	レプリカ理論によるジャミング転移の記述	118
7.3.1	平衡統計力学	118
7.3.2	レプリカ液体論の一般的枠組み	119
7.3.3	ハードコア近似	121
7.3.4	$T \rightarrow 0$ でのジャミング転移	122
7.3.5	ソフト球のジャミング転移	125
7.4	ランダム行列理論	128
7.4.1	Wishart アンサンブルと Marchenko-Pastur 則	128
7.4.2	ランダム行列理論のジャミングへの応用	133
	第 8 章 まとめ	137

第1章 粉体の非線形レオロジーの概観

1.1 粉体の非線形レオロジーとは

我々は粉体の集団運動の記述に非平衡統計物理の伝統的手法を適用し、延いてはレオロジーの一般論の理解を目指す。レオロジー(rheology)は物質の変形と流動を連続体力学に基づき記述する学問であり、固体力学と流体力学の双方にまたがる学問と言える。

粉体とは、巨視的なサイズを持つ固体粒子の集団のことを指す。粒径が0.005mm以下である「粘土」のように小さな粒子の集団は、粒子間引力が顕著でありペースト状になる。そこで典型的な粉体としては、粒径0.074–2mmの「砂」のようなサイズの粒子集団に興味が持たれる。実験物理では粒径分布が制御可能で、摩耗や変形に耐え得るガラスビーズやスチールボールが好んで用いられる。他方で理論物理の観点からは、斥力相互作用をする球形の巨視的粒子として粉体を捉えられる。ここで捨象される粒子の微小変形や振動、音波放射、熱化、空気抵抗などにより、相互作用は散逸を伴うことになる。

巨視的な粒子は熱揺動によって動かず、したがって温度の影響を受けないため、しばしば粉体は温度ゼロの系と呼ばれる。(溶媒に浸かったコロイド粒子も、粒径が十分大きいと揺動力の影響を受けない。)ただし例えば第6章ではある種の「温度」を——あくまで従属変数としてではあるが——導入する。

さて、静止状態にある粉体に図1(a)のように剪断歪(せんだんひずみ)を加えるとき、歪は $\gamma := l/H$ で定義される。歪 γ が小さいときには、粉体集団は弾性的な応答を示す固体のように振舞う。ところが歪が臨界値を超えると、粒子配置の組み換え等の不可逆的な変形(塑性変形)が生じる。塑性領域は玉突き状の粒子の動きを伴って雪崩のように拡がっていく(塑性流動)。歪を増すと間欠的な塑性流動の頻度が高まり、遂には粒子集団が定常的に流れようになる。この流動状態の制御変数としては歪そのものよりも、むしろ剪断率 $\dot{\gamma} := d\gamma/dt$ が用いられる。これは歪速度(速度勾配)に他ならない [$\dot{\gamma} = \dot{l}/H$]。また剪断応力(ストレス)の歪速度 $\dot{\gamma}$ に対する比として定義される粘性率が、しばしば流動状態を特徴付ける量として用いられる。粘性率が $\dot{\gamma}$ に依る流体は非Newton流体と呼ばれ[2.5節の最終段落も見よ]、粉体の流れは典型的な非Newton流体である。なお現実的な系では図1(b)のようにバルクが境界についていけなくなり、 $\dot{\gamma}$ は非一様となる。しかし我々は γ や $\dot{\gamma}$ が空間的に均一な制御変数となる、理想化されたレオロジーを扱う。

粉体のレオロジーの特徴の1つは、例えば斜面流に見られるように、気体、液体、固体の特徴が1つの実験で同時に現れ得る点にある。しかし我々はそれらの特徴を分離して個別に記述する。また非平衡統計力学の手

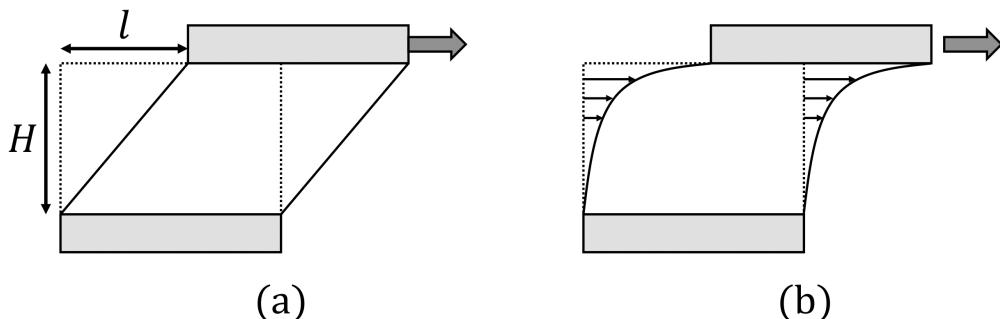


図1 境界を引っ張ることで系に剪断をかける場合の模式図。(a) 系が境界と一緒に動く場合。(b) 剪断歪が大きくなり、系が境界についていけなくなった場合。

法を導入するために、あえて境界や重力の影響を直接考慮しない理想化された形で、粉体のレオロジーを記述することを試みる。

1.2 歴史的回顧

- 粉体の物理は新しい統計力学を建設するという 1990 年頃の当初の期待とは裏腹に、堅実な物質科学として進展した。これまでに導入された統計力学的手法は粒子配置の予言能力がないため、粒子や接触点の配置情報のインプットが必要であり、理論として自立していない。これは粒子の僅かの接触点の変化が連鎖的に粒子配置の変化をもたらすという、高密度粒子系に共通の問題に起因する困難である。
- 粒子が硬く接触時間を無視できるハードコア極限をとった理想的な粉体モデルについて、統計力学に基づき何が言えるかを整理するのも良い時期に来ている。[4.1 節の最終段落で導入される剛体球ポテンシャルで記述されるハードコア粒子に対して、力積を有限に保ちながら (斥力) $\rightarrow \infty$, (接触時間) $\rightarrow 0$ である。]
- 非線形レオロジーの主たる対象は高分子やコロイドである。しかしながらコロイドで観測される非線形レオロジー現象の多くは、溶媒のない粉体のみでも観測可能である。

1.3 ジャミングとシアジャミング

本節では興味のある現象として、ジャミング、不連続シアシックニング、シアジャミングについて簡単に紹介する。ジャミング転移の理論は第 7 章で取り上げる。他方で不連続シアシックニングとシアジャミングは粒子間摩擦由来の現象と考えられており^{*1}、満足のいく理論的説明は未だなされていない。

1.3.1 ジャミング

密度が低い場合には粒子が互いに重ならない配置が可能である。ところが外圧をかけて系を圧縮すると、ある臨界密度を境に粒子同士の接触による内圧が生じて、その圧力ではそれ以上圧縮できなくなる。このとき外圧を除いても内圧は有限に留まる。このように(動いていない)粒子系の圧力がゼロから有限になる転移をジャミング転移といい、その密度をジャミング密度あるいは単にジャミング点と呼ぶ。ジャミング転移した系では接触した粒子のネットワークを介した力の伝播(応力鎖)がパーコレートする〔端から端まで途切れず繋がる(パーコレーション)〕。

粒子が熱揺動で動かないという意味ではジャミング転移は温度ゼロの転移である。他方で有限温度で粒子が動いている状態から動かなくなる転移は、粗く言えばガラス転移と呼ばれる。これらのアナロジーに触発されて文献 A. Liu and S. Nagel, Nature (London) **396**, 21 (1998) では図 2 のような相図が定性的に描かれ、ガラス転移とジャミング転移の統一的な理解を動機付けた。

1.3.2 不連続シアシックニング

非 Newton 流体に対して

- シアシニング (shear thinning) …… 剪断率 $\dot{\gamma}$ とともに粘性率が下がる現象
 - マヨネーズやケチャップなど

^{*1} [摩擦は抗力の接線成分として定義され,] 粒子間相互作用が法線方向のみの系は、散逸があっても摩擦なし系と呼ぶ。

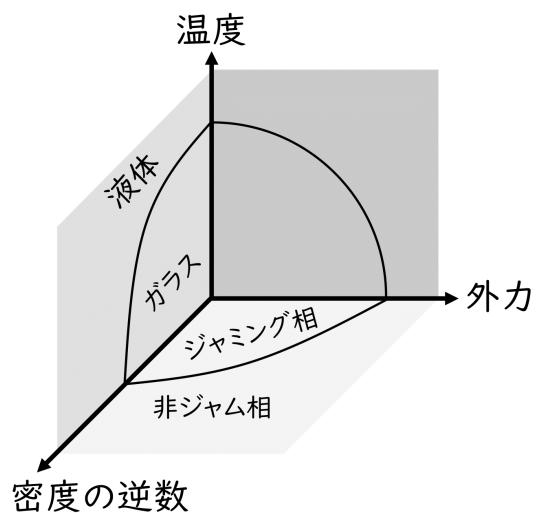


図 2 ジャミングの相図

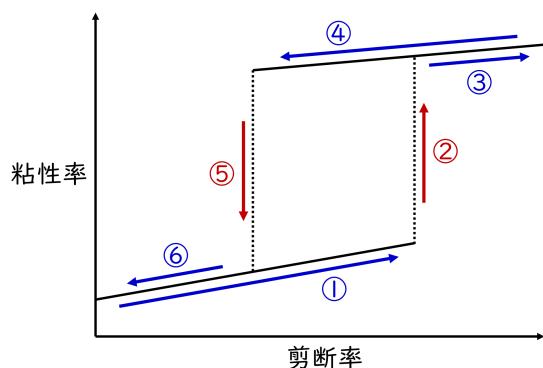


図 3 不連続シアシックニングの模式図

- かき混ぜることで溶液中の高分子等のネットワークが切断されてサラサラになる
- シアシックニング (shear thickening) …… 剪断率 $\dot{\gamma}$ とともに粘性率が上がる現象
 - コーンスターチや片栗粉など
 - かき混ぜることで粒子同士の接触が増し、粒子間摩擦が大きくなり抵抗力が増大する
- 不連続シアシックニング …… 特に粘性率が不連続的に変化する場合のシアシックニング
 - コーンスターチ等のコロイド粒子系のみならず、溶媒のない粉体系でも観測される
 - 平衡系の 1 次相転移の場合と同様にヒステリシスがある：すなわち $\dot{\gamma}$ を徐々に増大または減少させる際に準安定な分岐が現れ、遂には不連続に粘性率が変化する (図 3).

一般に流布している、コーンスターチ溶液上を走ることができるべき理由や防弾ジョッキのメカニズムを不連続シアシックニングに求める説明は誤りである。実際、不連続シアシックニングは空間的に一様な接線応力の変化が持続する定常過程であるのに対し、例えばボールを溶液に落とした際の硬化現象では接線応力の上昇は僅かであり、圧力が局所的に短時間だけ上昇するに過ぎない (付録 1.5 節参照)。

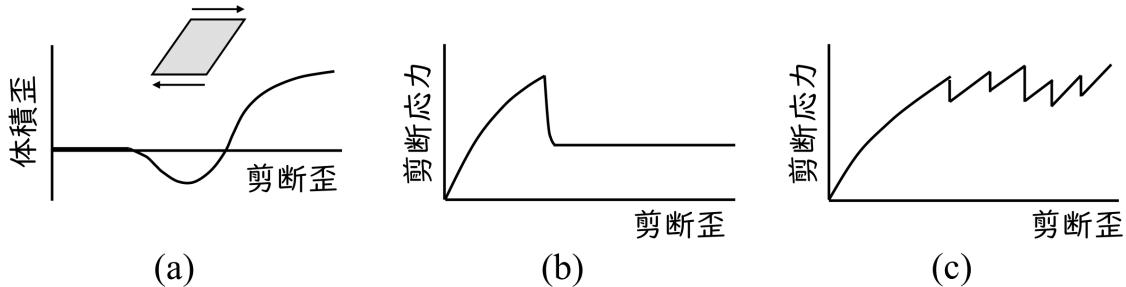


図 4 (a) 典型的な負のダイラタンシーとダイラタンシーを示す模式図. (b) はコロイド系, (c) は粉体系で見られる典型的な応力歪曲線.

ここでダイラタンシー (dilatancy) についても説明しておく. ダイラタンシーとは剪断歪に伴う体積膨張およびそれによる応力の低下である. ただし歪がある程度小さいうちは, 一般に体積圧縮(負のダイラタンシー)が起きる. これは初期に不安定な平衡配置にあった粒子が, より安定な配置に移行する過程としてイメージできる. このとき応力は初め Hooke の法則に従い歪に比例して上昇し, 次いで非線形領域に入りピークを迎える. さらに歪を増すとダイラタンシーにより突然応力が低下し(降伏点), 降伏値より大きい歪では応力一定の塑性流動が起きる. このとき粒子が互いを乗り越えてながら配置を変えており, その結果として体積が膨張すると考えられる. (以上, 図 4 (a),(b) を見よ.)

これに対し粉体では歪と応力の関係は, 典型的には図 4 (c) のようになる. 至るところで配置変化等に伴う応力の不連続な変化があり, 有限温度系に比べて降伏点がはっきりしない. ただしサンプル平均をとると, 弾性領域から塑性領域に滑らかに遷移する.

1.3.3 シアジャミング

系の密度(体積分率 φ)と剪断応力の平面におけるジャム相と非ジャム相は, 粒子間摩擦のない系では図 5 (a) のように単純に分離しており, これは図 2 における温度 $T = 0$ の相図に対応する. これに対し粒子間摩擦がある系では, ジャミング点 φ_J より低い密度でジャミングが起きるだけでなく, 図 5 (b) のように有限の[すなわちゼロでない]剪断応力(したがって有限歪)において φ_S でジャミングが起きる. この現象はシアジャミングと呼ばれる. またシアジャミングが起きる点より下ではフラジャイル [fragile] と呼ばれる脆弱な相になっている.

- シアジャミングの概念はまず実験的論文
 - D. Bi, J. Zhang, B. Chakraborty, and R. P. Behringer, Nature (London) **480**, 355 (2011).
で紹介された. (相図 5 も同文献に基づく.)
- その後の論文では, とりわけシアジャミングと不連続シアシックニングの関係を論じた
 - I. R. Peters, S. Majumdar, and H. M. Jaeger, Nature (London) **480**, 355 (2011).
 - A. Fall, F. Bertrand, D. Hautemayou, C. Mezière, P. Moucheront, A. Lemaître, and G. Ovarlez, Phys. Rev. Lett, **114**, 098301 (2015).
- 等の実験が興味深い.
- これらの関係は数値的に論文
 - M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **101**, 032905 (2020).

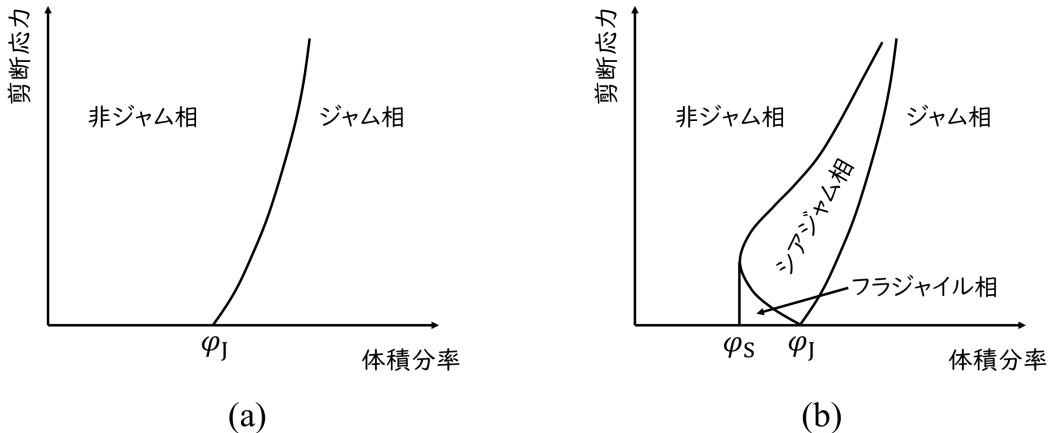


図 5 (a) 摩擦がないときのジャミング相図. (b) 粒子間摩擦があるときの相図. φ_J はジャミング点, φ_S はシアジャミング密度である.

でほぼ明らかになった.

- 面白いことに、密度を上げると同じ歪であっても剛性率が下がる。これをソフト化という。
これらの現象は必ずしも粒子間摩擦を必要としないものの、粒子間摩擦があると顕著になる。
- また観測状態の歪を一定にしても、初期歪に応じてシアジャミングやソフト化を観測できる。
 - S. Dagois-Bohy, E. Somfai, B. P. Tighe, and M. van Hecke, Soft Matter **13**, 9036 (2017).
 - M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. Lett. **128**, 208002 (2022).
- すなわち、これらの現象は履歴効果と捉えられる。
- さらに振動歪では、シアジャミングが起り始める歪は、振動の位相に依存する。[概念的には位相と歪を軸として相図を描けると考えられる。] またフラジャイル領域と非ジャム領域の境界で不連続シアシックニングが生じる。
 - M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **101**, 032905 (2020).

今後の課題として、これらの機構を微視的理論に基づき定量的に説明することが求められる。

1.4 本書の構成

まず第 1 段落の特筆事項を抜粋する。

なお、ニュートン流体の従うナビエ・ストークス (Navier-Stokes) 方程式は移流項 [式 (2.10) の $(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$ の項] の影響で非線形方程式であるが、レオロジー的観点に基づくとストレステンソルを平衡状態から速度勾配テンソルで展開した最低次のニュートン流体として扱えるので [この意味で] 線形レオロジーの範疇になる。

[構成方程式 (歪 (速度) と応力の関係) が非線形になることが「非線形レオロジー」という呼称の所以と考えられる (2.5 節末尾も見よ).]

次に最終段落を引用する。

大雑把に言って第2-4章は、よく知られた事実のまとめであり、その記述内容についてより詳しく論じた教科書を見つけることは容易である。一方、第5章以降は最新の研究成果も含めており、これらを網羅した類書はおそらくないだろう。したがって、本書の後半部分には著者の嗜好が色濃く出ており、本書をユニークたらしめている。しかし、そのことが本書の価値の客観性を失わせるおそれもあるうえに、賞味期限が短いおそれもある。

[とは言え内容が偏っていることは、必ずしも知識を得る妨げにはならない；それどころか、その役に立つ場合さえある。]

第2章

- 著者自身のレクチャーノート

[21] 早川尚男, 連続体力学, 京都大学OCW, <https://ocw.kyoto-u.ac.jp/course/9/>.

- 定評ある過去の教科書

[22] 異友正, 流体力学(培風館, 1982).

[23] 異友正, 連続体の力学(岩波書店, 1995).

[24] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Fluid Mechanics (Pergamon Press, Oxford, 1959).

[25] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Theory of Elasticity (Pergamon Press, Oxford, 1959).

第3章

第2章のレクチャーノート[21]とLandau=Lifshitz[24-25]の他に、以下の文献が挙げられる。

[7] 早川尚男, 散逸粒子径の力学(岩波書店, 2003).

[26] 中川鶴太郎, レオロジー第2版(岩波, 1978).

[27] M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics (Oxford Univ. Press, Oxford, 1986).

[28] 早川尚男, 那須野悟, 粉体の物理 現代物理学最前線1(共立出版, 2000).

第4章

第3章の[27]に加えて、基本的な文献として以下が挙げられる。

[29] J. P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids, 3rd Ed.
(Academic Press, London, 2006).

[30] B. Balescu, Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics (Wiley, New York, 1974).

[31] L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, 1st Ed. (Univ. Texas Press, Austin, 1980).

[32] A. Santos, in 5th Warsaw School of Statistical Physics (Warsaw Univ. Press, Warsaw, 2013).

第5章

- 基本的文献

[5] C. E. Maloney and A. Lemaître, Phys. Rev. E **74**, 016118 (2006).

- 著者の論文

[33] M. Otsuki and H. Hayakawa, Soft Matter **19**, 2127 (2023).

[34] D. Ishima, K. Saitoh, M. Otsuki, and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **107**, 034904 (2023).

第 6 章

- 粉体ガスの運動論の教科書

- [35] B. V. Brilliantov and T. Pöschel, Kinetic Theory of Granular Gases (Oxford Univ. Press, Oxford, 2004).
- [36] V. Garzó, Granular Gaseous Flows — A Kinetic Theory Approach to Granular Gaseous Flows (Springer Nature, Cham, 2019).

- そのベースとなっている希薄気体の運動論

- [37] S. Chapman and T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Nonuniform Gases, 3rd Ed. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1970).
- [38] 早川尚男, 非平衡統計力学 (サイエンス社 SGC ライブライ 54, 2007).

- 慣性サスペンションの文献

- [39] D. L. Koch and R. J. Hill, Annu. Rev. Fluid Mech. **33**, 619 (2001).
- [40] H. Hayakawa and S. Takada, Prog. Theor. Exp. Phys. **2019**, 08301J (2019).
- [41] H. Hayakawa, S. Takada, and V. Garzó, Phys. Rev. E **96**, 042903 (2017);
[Erratum] **101**, 069904(E) (2020).
- [42] S. Takada, H. Hayakawa, A. Santos, and V. Garzó, Phys. Rev. E **102**, 022907 (2020).

第 7 章

基本文献は以下である.

- [43] G. Parisi and F. Zamponi, Rev. Mod. Phys. **82**, 789 (2010).
- [44] L. Berthier, H. Jacquin, and F. Zamponi, Phys. Rev. E **84**, 051103 (2011).
- [45] F. Zamponi, Theory of Simple Glasses: Exact Solutions in Infinite Dimensions (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2020).
- [46] M. Potters and J.-P. Bouchaud, A First Course in Random Matrix Theory: For Physicists, Engineers and Data Scientists (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2021).
- [47] H. Ikeda and M. Shimada, Phys. Rev. E **106**, 024904 (2022).

1.5 付録：衝撃に伴う液体の硬化現象について

1.3.2 項で述べたように、コーンスターク溶 液の上を走ることができる理由を不連続シアシックニングに求めるのは誤りである。実際、論文

Pradipio and H. Hayakawa, Phys. Rev. Fluid **6**, 033301 (2021).

では懸濁液^{*2}に球体を落下させるシミュレーションが行われた。すると図 6 のように、衝突球の直下において垂直応力は増大したものの、剪断応力の増加はその 1/4 程度以下となり、ずっと小さかった^{*3}。また、この応力の上昇は時間的にも空間的にも局所的であった。このように衝撃に伴う液体の硬化現象は、接線応力の上昇

^{*2} 固体粒子が液体中に浮遊している状態であり、サスペンションとも呼ばれる（教科書 p.13 の脚注）。

^{*3} ただし壁の近傍では剪断応力も垂直応力と同程度に大きな値をとった。

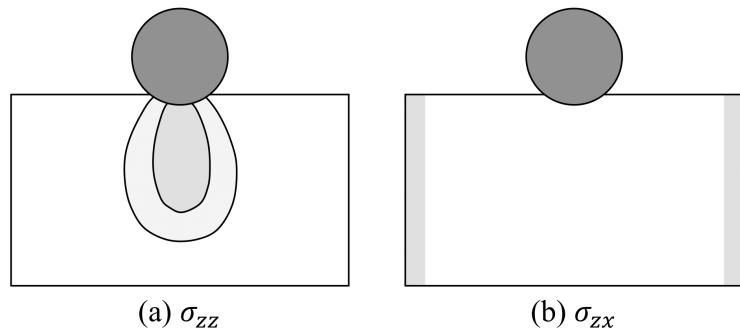


図 6 衝突直後における垂直応力 σ_{zz} と剪断応力 σ_{zx} の模式図

が一様かつ定常に起る不連続シアシックニングとは、似て非なる現象である。

第2章 連続体力学の基礎

2.1 連続体力学の必要性

粉体物理の究極の目的の1つは粉体集団を連続体として特徴付けることである。粉体は各粒子の動きが目に見えており、粒子スケールの運動がマクロな集団運動にも影響を与えるという意味では本来、連続体力学の適用範囲外にある。しかしながら連続体としての粉体の理解は着実に進歩しており、状況を限定すれば定量的に正しい結果も得られるようになった。そこで本章では準備として、連続体の基礎をごく簡単にまとめる。

2.2 連続の式

初期位置 \mathbf{X} でラベルされる連続体のトレーサー粒子の、時刻 t における位置 $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{X}, t)$ で評価した関数を $F(\mathbf{X}, t) = f(\mathbf{r}(\mathbf{X}, t), t)$ と書こう。その時間変化率は〔連鎖律〕

$$\frac{d}{dt} F(\mathbf{X}, t) = \frac{D}{Dt} f(\mathbf{r}, t), \quad \frac{D}{Dt} := \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \quad (2.1)$$

で与えられ、ここに $\mathbf{v} := (d/dt)\mathbf{r}(\mathbf{X}, t)$ は粒子の速度、また $\nabla := (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)^T$ であり、 $D_t := D/Dt$ は Lagrange 微分と呼ばれる。ここで初期時刻での〔連続体に固定した〕領域 $\Omega(0)$ の時刻 t での領域を $\Omega(t)$ と書くと、

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \{ D_t f + f \nabla \cdot \mathbf{v} \} \quad (2.2)$$

が成り立つことを示そう。 $\mathbf{r}(t)$ [= $\mathbf{r}(\mathbf{X}, t)$] と \mathbf{X} の成分をそれぞれ $x_\alpha(t), X_\beta$ として Jacobian [の絶対値] $J(t) := |\det(\partial x_\alpha(t)/\partial X_\beta)|$ を導入すると、恒等的に

$$\int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega(0)} d\mathbf{X} J(t) F(\mathbf{X}, t)$$

と変数変換できる。すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}, t) &= \int_{\Omega(0)} d\mathbf{X} \left\{ \left(\frac{d}{dt} F(\mathbf{X}, t) \right) J(\mathbf{X}, t) + F(\mathbf{X}, t) \frac{d}{dt} J(\mathbf{X}, t) \right\} \\ &= \int_{\Omega(0)} d\mathbf{X} J \left\{ \frac{dF}{dt} + F(\nabla \cdot \mathbf{v}) \right\} \\ &= \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \{ D_t f + f \nabla \cdot \mathbf{v} \} \end{aligned} \quad (2.3)$$

となるので、上式 (2.2) が得られる。ただし第2の等号では $dJ(t)/dt = (\nabla \cdot \mathbf{v})J(t)$ を用いた〔本稿次節で補足〕。

関数 $f(\mathbf{r}, t)$ を質量密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ に選ぶと、〔連続体に固定した領域 $\Omega(t)$ 内の質量は不变なので〕 式 (2.2) は

$$0 = \frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \{ D_t \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \} \quad (2.4)$$

を与える。これが任意の積分領域 $\Omega(t)$ に対して成り立つため、最右辺の被積分関数はゼロである。こうして質量保存則は〔連続の式〕

$$\partial_t \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot (\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)) = 0 \quad (2.5)$$

で表される。

質量保存則 (2.5) の下では式 (2.2) とより

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho f = \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho D_t f \quad (2.6)$$

が成り立つ [本稿次節で確認]。

次に運動量保存則を考える。領域 $\Omega(t)$ の連続体が持つ運動量 $\mathbf{p}(t) := \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho \mathbf{v}$ を用いて、運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}_{\text{tot}} \quad (2.7)$$

と書ける。ここで \mathbf{F}_{tot} は領域 $\Omega(t)$ に働く力であり、一般に体積力と面積力から成ると考えられる。そこで単位体積あたりに働く体積力を $\rho \mathbf{K}$ [したがって \mathbf{K} は単位質量あたりの力 (重力場など)]、ストレステンソルを $\overleftrightarrow{\sigma}$ とする [式 (2.19) で定義]。また領域 $\Omega(t)$ は閉曲面 $\partial\Omega(t)$ を境界に持つと仮定し、その外向き法線ベクトルを \mathbf{n} [面積要素を $n dS$] とすると

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{tot}} &= \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho \mathbf{K} + \int_{\partial\Omega(t)} dS \overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{n} \\ &= \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \{ \rho \mathbf{K} + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} \} \end{aligned} \quad (2.8)$$

と書ける。ただし第 2 の等号では Gauss の定理を用いた [本稿次節で補足]。他方で式 (2.6) の f に \mathbf{v} [の成分 v_α] を代入すると $d\mathbf{p}/dt = \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho D_t \mathbf{v}$ であり、これを上式と等置して得られる関係

$$\int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} [\rho \{ \partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \} - \{ \rho \mathbf{K} + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} \}] = 0 \quad (2.9)$$

が任意に選んだ領域 $\Omega(t)$ に対して成り立つことを要求すると、運動方程式

$$[D_t \mathbf{v} =] \partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \mathbf{K} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} \quad (2.10)$$

を得る。

次にエネルギーに対する連続の式を求めよう。単位体積に含まれる連続体のエネルギーは、力学的エネルギー密度 $\rho \mathbf{v}^2/2$ と内部エネルギー密度 $\rho \epsilon$ の和である [ϵ は単位質量あたりの内部エネルギーとして定義]。領域 $\Omega(t)$ に含まれるエネルギーの単位時間あたりの増加は、熱流 \mathbf{q} の表面 $\partial\Omega(t)$ からの流入と、力の仕事率 $\int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho \mathbf{K} \cdot \mathbf{v} + \int_{\partial\Omega(t)} dS (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{v}$ によってのみもたらされる。したがって式 (2.10) の導出と同様の手順を踏めば

$$\begin{aligned} \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \epsilon \right) &= \nabla \cdot (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{v} - \mathbf{q}) + \rho \mathbf{K} \cdot \mathbf{v} \\ &= \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\sigma_{\alpha\beta} v_\beta - q_\alpha) + \rho K_\alpha v_\alpha \end{aligned} \quad (2.11)$$

が得られる [本稿次節で確認]。ここに式 (2.10) を代入すると

$$\rho \frac{D\epsilon}{Dt} = \overleftrightarrow{\sigma} : \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (2.12)$$

を得る [本稿次節で確認]。ただし $\overleftrightarrow{a} : \overleftrightarrow{b} = a_{\alpha\beta} b_{\alpha\beta}$ である。

ここで熱力学第一法則 $d\epsilon = -Pd(1/\rho) + Tds$ を思い出そう (T は温度, P は圧力). [内部エネルギー ϵ と同様, エントロピー s は単位質量あたりの量であり, また連続体の単位質量が占める体積は $1/\rho$ である.] これを用いると式 (2.12) はエントロピー密度 s の変化の式

$$\begin{aligned}\rho T \frac{Ds}{Dt} &= \sigma_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} + Pv_{\alpha\alpha} - \partial_\alpha q_\alpha \\ &= \sigma'_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} - \partial_\alpha q_\alpha\end{aligned}\quad (2.13)$$

に書き直せる [本稿次節で確認]. ここに $\sigma'_{\alpha\beta} := \sigma_{\alpha\beta} + P\delta_{\alpha\beta}$ は偏差応力 [応力 $\sigma_{\alpha\beta}$ の圧力 $-P\delta_{\alpha\beta}$ (式 (2.40) を見よ) からのズレ] であり, また $v_{\alpha\beta} := \partial_\alpha v_\beta$ を導入した.

領域 Ω の全エントロピー $S := \int_\Omega d\mathbf{r} \rho s$ の変化量は, 式 (2.6), (2.13) より

$$\frac{d}{dt} \int_\Omega d\mathbf{r} \rho s = \int_\Omega d\mathbf{r} \rho \frac{Ds}{Dt} = \int_\Omega d\mathbf{r} \frac{\sigma'_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta}}{T} - \int_\Omega d\mathbf{r} \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) - \int_\Omega d\mathbf{r} \frac{\nabla T}{T^2} \cdot \mathbf{q} \quad (2.14)$$

となる. [最右辺で $(\nabla \cdot \mathbf{q})/T$ を 2 項に分けたことは次の事情から動機付けられる. すなわち] 領域 Ω を充分大きくとると, 遠方で領域外へ出る熱流などは, したがって式 (2.14) 右辺第 2 項を表面積分に書き換えた項は無視できる. よって熱力学第二法則は

$$0 \leq \frac{d}{dt} \int_\Omega d\mathbf{r} \rho s = \int_\Omega d\mathbf{r} \frac{\sigma'_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta}}{T} + \int_\Omega d\mathbf{r} \left(-\frac{\nabla T}{T^2} \cdot \mathbf{q} \right) \quad (2.15)$$

を与える. 热流の有無は状況に応じたものなので, 右辺の 2 つの項 (の被積分関数) はそれぞれ独立に非負とならねばならない. すると $T > 0$ より, 条件

$$\sigma'_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} \geq 0, \quad -\mathbf{q} \cdot \nabla T \geq 0 \quad (2.16)$$

が課される. 第 1 式は粘性発熱と呼ばれる項である. またしばしば熱流は温度勾配に比例し, κ を (非負の) 热伝導率として

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T \quad (2.17)$$

と表される. このとき式 (2.16) の第 2 式は

$$\kappa (\nabla T)^2 \geq 0 \quad (2.18)$$

となって自動的に満たされる. (議論の順序を逆転させると, 式 (2.18) から $\kappa \geq 0$ が帰結する.)

2.2 節について

■式 (2.3) 第 2 の等号における $dJ(t)/dt = (\nabla \cdot \mathbf{v})J(t)$ について 連続体は空間反転を伴わない連続的な変形を行うと仮定して, 絶対値を外した Jacobi 行列式

$$J(t + \Delta t) = \frac{\partial(\mathbf{r}(t + \Delta t))}{\partial(\mathbf{r}(t))} \frac{\partial(\mathbf{r}(t))}{\partial(\mathbf{X})}$$

を考える. $x_\mu(t + \Delta t) = x_\mu(t) + v_\mu(t)\Delta t + O(\Delta t^2)$ を代入すると

$$\frac{\partial(\mathbf{r}(t + \Delta t))}{\partial(\mathbf{r}(t))} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial x_1(t + \Delta t)}{\partial x_\alpha(t)} \frac{\partial x_2(t + \Delta t)}{\partial x_\beta(t)} \frac{\partial x_3(t + \Delta t)}{\partial x_\gamma(t)} = 1 + (\nabla \cdot \mathbf{v})(t)\Delta t + O(\Delta t^2)$$

を得る ($\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ は式 (2.21) の Levi-Civita 記号). ただし $(\nabla \cdot \mathbf{v})(t) = \partial v_\alpha(t)/\partial x_\alpha(t)$ においては, 粒子の速度

$$\mathbf{v}(t) := \mathbf{v}(\mathbf{X}, t) = \frac{d}{dt} \mathbf{r}(\mathbf{X}, t)$$

を改めて“初期位置”(Lagrange 座標) $x_\alpha(t)$ の関数 $v_\alpha(\{x_\alpha(t)\}, t)$ の関数と見て微分をとった。その値はもちろん粒子の位置 $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t) := \mathbf{r}(\mathbf{X}, t)$ で評価した速度場 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ の発散に一致する。こうして体積の変化率を与える、よく知られた公式

$$\frac{d}{dt} J(\mathbf{X}, t) = [(\nabla \cdot \mathbf{v})(\mathbf{X}, t)] J(\mathbf{X}, t)$$

が導かれる。

質量保存則を用いざとも例えば非圧縮性流体に対して $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ であることが、ここから直接的に言える。

■式(2.6)の確認 通常の微分に対する Leibniz 則は定義式(2.1)を通じて、Lagrange 微分にも引き継がれることが確かめられる：

$$D_t(\rho f) = f D_t \rho + \rho D_t f.$$

ここで式(2.5)の代わりに等価的に式(2.4)の形の連続の式を適用して、上式の右辺第1項を書き換えると

$$D_t(\rho f) = -\rho f \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho D_t f$$

が見出される。そこで積 ρf に対して公式(2.2)を適用すると

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho f = \frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \{ D_t(\rho f) + (\rho f) \nabla \cdot \mathbf{v} \} = \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho D_t f : (2.6)$$

を得る。

■式(2.8)の面積力について ストレステンソルを式(2.19)で定義していることから、面積力の第 α 成分は

$$\int_{\partial\Omega} dS \sigma_{\alpha\beta} n_\beta = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \partial_\beta \sigma_{\alpha\beta}$$

である。ここで α を固定して得られるベクトル $\boldsymbol{\sigma}_\alpha = (\sigma_{\alpha 1}, \sigma_{\alpha 2}, \sigma_{\alpha 3})$ に対して、通常の Gauss の発散定理を適用すれば良い。右辺も後の式(2.11)のように隣り合う添字で和をとる形で $[\nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma}]_\alpha := \partial_\beta \sigma_{\beta\alpha}$ を定義するならば、式(2.8)最右辺を得るには対称性(2.20): $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$ を利用する必要がある。

■エネルギーに対する連続の式(2.11)の導出 エネルギー保存則

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \epsilon \right) = - \int_{\partial\Omega(t)} dS \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} + \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho \mathbf{K} \cdot \mathbf{v} + \int_{\partial\Omega(t)} dS (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{v}$$

の左辺は公式(2.6)を用いて書き換えられる。他方で右辺の面積分は Gauss の定理を用いて

$$\begin{aligned} \int_{\partial\Omega(t)} dS \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} &= \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{q}, \\ \int_{\partial\Omega(t)} dS (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{v} &= \int_{\partial\Omega(t)} dS \sigma_{\alpha\beta} n_\beta v_\alpha = \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \partial_\beta (\sigma_{\alpha\beta} v_\alpha) = \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \partial_\alpha (\sigma_{\alpha\beta} v_\beta) = \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \nabla \cdot (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{v}) \end{aligned}$$

と書き換えられる。ただし第2式の第3の等号では対称性(2.20): $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$ を用いた。すると

$$\int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho D_t \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \epsilon \right) = - \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{q} + \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \rho \mathbf{K} \cdot \mathbf{v} + \int_{\Omega(t)} d\mathbf{r} \nabla \cdot (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{v})$$

となって式(2.11)が得られる。

■式 (2.12) の導出

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \right) = \frac{1}{2} (\partial_t + v_\beta \partial_\beta) v_\alpha^2 = v_\alpha (\partial_t + v_\beta \partial_\beta) v_\alpha = \mathbf{v} \cdot \frac{D\mathbf{v}}{Dt}$$

のように、Leibniz 則は Lagrange 微分にも引き継がれる。ただし上式第 2 項の $v_\alpha^2 = v_\alpha v_\alpha$ においても α で和をとる。ここに運動方程式 (2.10) を代入すると

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \right) = \mathbf{v} \cdot \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \mathbf{v} \cdot \left(\mathbf{K} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} \right)$$

となるので、エネルギーの式 (2.11) は

$$\rho \frac{D\epsilon}{Dt} = -\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \right) + \nabla \cdot (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{v} - \mathbf{q}) + \rho \mathbf{K} \cdot \mathbf{v} = -\mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma}) + \nabla \cdot (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{q}$$

と書き換えられる。さらに最右辺において

$$-\mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma}) + \nabla \cdot (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{v}) = -v_\beta (\partial_\alpha \sigma_{\alpha\beta}) + \partial_\alpha (\sigma_{\alpha\beta} v_\beta) = \sigma_{\alpha\beta} (\partial_\alpha v_\beta) =: \overleftrightarrow{\sigma} : \nabla \mathbf{v}$$

と変形すると式 (2.12) を得る。

■エントロピー密度の変化率 (2.13) の導出 第一法則 $d\epsilon = -Pd(1/\rho) + Tds$ を連続体の単位質量の粒子に関する単位時間あたりの変化量を見ると、

$$\rho T \frac{Ds}{Dt} = \rho \frac{D\epsilon}{Dt} + \rho P \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{\rho} \right).$$

ここで右辺の第 1 項に式 (2.12) を代入する。また第 2 項では定義式 (2.1) を通じて合成関数の微分法が Lagrange 微分にも引き継がれることに注意し、次いで連続の式 (2.4) を用いて

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) = -\frac{1}{\rho^2} \frac{D\rho}{Dt} = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{v}$$

と書き換える。すると

$$\rho T \frac{Ds}{Dt} = \overleftrightarrow{\sigma} : \nabla \mathbf{v} + P \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} = \sigma_{\alpha\beta} \partial_\alpha v_\beta + Pv_{\alpha\alpha} - \partial_\alpha q_\alpha : (2.13)$$

とまとめられる。

2.3 ストレステンソルの性質

ストレステンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ は応力テンソルとも呼ばれ、 β 軸に垂直な法線ベクトル n_β を持つ微小面積 δA に働く力の第 α 成分を

$$F_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} n_\beta \delta A \quad (2.19)$$

で与える。[これは連続体の \mathbf{n} 側の部分が面積 δA を介して $-\mathbf{n}$ 側の部分に及ぼす面積力である (式 (2.8) を見よ).]

ストレステンソルは

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha} \quad (2.20)$$

を満たす対称テンソルである。実際、対称性 (2.20) は静止状態でトルクに対する安定性を表す。[連続体が任意の運動状態にある場合にも、体積力に比べて面積力が支配的となる微小要素に対しては、角運動量とトルクの関係は応力によるトルクのつり合いに帰着し、対称性 (2.20) が帰結する [1, pp.178–179]。それは以下の導出と完全には等価でない。] 対称性 (2.20) は次のように示すことも可能である。Levi-Civita 記号

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} +1 & (\alpha, \beta, \gamma \text{ が } [1, 2, 3] \text{ の] 偶置換}) \\ -1 & (\alpha, \beta, \gamma \text{ が } [1, 2, 3] \text{ の] 奇置換}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (2.21)$$

を導入して式 (2.6) で f を $(\mathbf{r} \times \mathbf{v})_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta v_\gamma$ とおくと、[領域 $\Omega(t)$ を占める連続体の角運動量の変化率は]

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho \epsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta v_\gamma = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho \epsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta \frac{Dv_\gamma}{Dt} \quad (2.22)$$

と表される。[ただし \mathbf{r} は空間に固定した位置であって、力学変数ではなく単なるパラメータである。] ここで体積力はないと仮定し、上式 (2.22) を面積力のトルク

$$\int_{\partial\Omega} dS \epsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta \sigma_{\gamma\delta} n_\delta = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial x_\delta} (\epsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta \sigma_{\gamma\delta}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \left(x_\beta \frac{\partial \sigma_{\gamma\delta}}{\partial x_\delta} + \sigma_{\gamma\beta} \right) \quad (2.23)$$

と等置すると、

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta \left[\rho \frac{Dv_\gamma}{Dt} - \frac{\partial \sigma_{\gamma\delta}}{\partial x_\delta} \right] = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_{\gamma\beta} \quad (2.24)$$

を得る。ところが運動方程式 (2.10): $\rho D_t v_\gamma = \partial_\delta \sigma_{\gamma\delta}$ より上式 (2.24) 左辺はゼロである。[対称性 (2.20) をあらかじめ仮定せず導かれる運動方程式はこの形なので循環論法に陥らない。] そこで右辺が任意に選んだ積分領域 Ω に対して成り立つことを要求すると $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_{\gamma\beta} = 0$, したがって

$$0 = \epsilon_{\delta\zeta\alpha} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_{\gamma\beta} = (\delta_{\beta\delta} \delta_{\zeta\gamma} - \delta_{\delta\gamma} \delta_{\zeta\beta}) \sigma_{\gamma\beta} = \sigma_{\zeta\delta} - \sigma_{\delta\zeta}$$

となり、対称性 (2.20) が帰結する。[$\sigma_{\gamma\beta}$ の対称部分は和 $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_{\gamma\beta}$ に寄与せず、条件 $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_{\gamma\beta} = 0$ は $\sigma_{\gamma\beta}$ の反対称部分が消えることを課す。]

最後に節末の脚注 (教科書 p.22) の全文を引用しておく：

トルクバランスが他の自由度を通して実現する場合はストレステンソルは非対称になつてもよい。例としては磁性流体が挙げられる。また素子に回転自由度がある系を連続体で表現するときも非対称テンソルになる。例えば後者であれば、マイクロ回転 (micro-rotation) はカップルストレスの発散とストレステンソルの反対称部分が時間発展に寄与する。

2.4 フック弹性体

粉体に対するストレステンソルの構成方程式 [歪 (速度) と応力の関係式] の決定は本稿の主題である。本章では典型的な線形構成方程式として Hooke 弹性体と Newton 流体の場合を取り上げる。

歪 (ひずみ) テンソル $u_{\alpha\beta}$ と歪速度テンソル $v_{\alpha\beta}$ を

$$u_{\alpha\beta} := \frac{1}{2}(\partial_\alpha u_\beta + \partial_\beta u_\alpha), \quad v_{\alpha\beta} := \frac{1}{2}(\partial_\alpha v_\beta + \partial_\beta v_\alpha) \quad (2.25)$$

で定義する。ここで $u_\alpha := x'_\alpha - x_\alpha$ は連続体要素の平衡位置 x_α からの変位である。[2.2 節で導入した $v_{\alpha\beta} := \partial_\alpha v_\beta$ の対称部分が上式 (2.25) の歪速度 $v_{\alpha\beta}$ である。ただし反対称部分は対称テンソル $\sigma'_{\alpha\beta}$ との縮約に寄与しないので、式 (2.13) 以降においても $v_{\alpha\beta}$ を歪速度に読み換えて良い。]

連続体の変形は 2 点 $\mathbf{x}, \mathbf{x} + \delta\mathbf{x}$ における変位の差

$$\delta u_\alpha := \delta x'_\alpha - \delta x_\alpha = (\partial_\beta u_\alpha) \delta x_\beta + \frac{1}{2} (\partial_\beta \partial_\gamma u_\alpha) \delta x_\beta \delta x_\gamma + \dots \quad (2.26)$$

$$\simeq (u_{\alpha\beta} + \Omega_{\alpha\beta}) \delta x_\beta \quad (2.27)$$

に関係付けられる。ただし反対称部分 $\Omega_{\alpha\beta} := (\partial_\beta u_\alpha - \partial_\alpha u_\beta)/2$ は [剛体的な回転をもたらし変形に寄与せず、また対偶なテンソルは] $\Omega_\alpha := \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \partial_\beta u_\gamma / 2$ と書ける。特に [$\alpha \neq \beta$ に対して $u_{\alpha\beta} = 0$ となる] 等方的歪の下では、微小体積要素 $\delta V = \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3$ は

$$\delta V' = \delta x'_1 \delta x'_2 \delta x'_3 = (1 + u_{11})(1 + u_{22})(1 + u_{33}) \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3 \simeq (1 + u_{\alpha\alpha}) \delta V \quad (2.28)$$

に移されるため、歪テンソルのトレース

$$u_{\alpha\alpha} = \frac{\delta V' - \delta V}{\delta V} \quad (2.29)$$

は体積歪 [膨張率] を与える。

Hooke 弹性体はストレスが平衡位置からの変形に比例するモデルであり、構成方程式は

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial u_{\gamma\delta}} \right)_{\text{eq}} u_{\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\gamma\delta} \quad (2.30)$$

という形をとる。ここで添字 eq は平衡位置での値を意味する。特に等方弾性体では

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \lambda \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \mu (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \quad (2.31)$$

と書けるので、構成方程式 (2.30) は

$$\sigma_{\alpha\beta} = \lambda u_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta} + 2\mu u_{\alpha\beta} \quad (2.32)$$

となる。ここに λ, μ は Lamé (ラメ) の弾性率と呼ばれる。[文献 [1, pp.183–184] には流体の文脈で、等方テンソルの表式 (2.31) をあからさまには経由しない式 (2.32)(ないし式 (2.40)) の等価的な導出がある。]

ここで領域 Ω を占める Hooke 弹性体を δu_α だけ微小変位させることを考えよう。[与えられた点での変位 u_α の変分 δu_α を、異なる点での変位の差 (2.26) と混同しないように注意する。] 応力が常につり合っており [運動方程式 (2.10) の右辺において] $\partial_\beta \sigma_{\alpha\beta} = 0$ が成り立つ準静的な変形を仮定すると、このとき [外から表面に加える] 応力のする仕事は

$$\int_{\partial\Omega} dS \sigma_{\alpha\beta} n_\beta \delta u_\alpha = \int_{\Omega} dr \partial_\beta (\sigma_{\alpha\beta} \delta u_\alpha) = \int_{\Omega} dr \sigma_{\alpha\beta} \delta (\partial_\beta u_\alpha) = \int_{\Omega} dr \sigma_{\alpha\beta} \delta u_{\alpha\beta} \quad (2.33)$$

と表される。[最後の等号では $\partial_\beta u_\alpha$ の反対称部分が対称テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ との縮約に寄与しないことに注意した。] よって応力がする単位体積あたりの仕事は $\delta W = \sigma_{\alpha\beta} \delta u_{\alpha\beta}$ と同定できる。準静的な等温変化では系のされた仕事と自由エネルギー \mathcal{F} の変化は等しいので [$d\mathcal{F} = -SdT - dW$ した]、

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\partial \delta W}{\partial u_{\alpha\beta}} = \frac{\partial \delta \mathcal{F}}{\partial u_{\alpha\beta}} \quad (2.34)$$

が成り立つ [第 1 の等号を本稿次節で補足]。したがって

$$\delta W = \delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} C_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\delta} = \frac{\lambda}{2} u_{\alpha\alpha} u_{\beta\beta} + \mu u_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} \quad (2.35)$$

と書ける [係数 $1/2$ を本稿次節で補足]. ここで [トレースレスであり, したがって式 (2.28–29) の] 等方圧縮と関係ない剪断歪変形を表すテンソル

$$u'_{\alpha\beta} := u_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}u_{\gamma\gamma}$$

を導入しよう. これを用いると式 (2.32), (2.35) は

$$\delta\mathcal{F} = \mu u'_{\alpha\beta}u'_{\alpha\beta} + \frac{K}{2}u_{\alpha\alpha}u_{\beta\beta}, \quad (2.36)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = Ku_{\gamma\gamma}\delta_{\alpha\beta} + 2\mu u'_{\alpha\beta} \quad (2.37)$$

と書き直され, ここに $K := \lambda + (2/3)\mu$ は体積弾性率と呼ばれる [その意味は式 (2.37) に含まれている]. 変形がない状態が最安定なので, 変形に伴う自由エネルギーの変化 (2.36) は $\delta\mathcal{F} \geq 0$ である. これが (体積変化のない [$u_{\alpha\alpha} = 0$]) 剪断歪と (剪断のない [$u'_{\alpha\beta} = 0$]) 等方圧縮歪の各々に対して成り立たねばならないので, 条件

$$K > 0, \quad \mu > 0 \quad (2.38)$$

が課せられる.

2.4 節について

■体積歪 (2.29) について 式 (2.3) の箇所で補足も見よ. あるいは $u_{\alpha\alpha} = \partial_\alpha u_\alpha$ の空間積分

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{u} dV = \int_{\partial V} \mathbf{u} \cdot dS$$

の右辺は弾性体の体積変化となっていることが見て取れる.

■自由エネルギー変化 $\delta\mathcal{F}$ の導出 (2.33–36) について 主に弾性率 $\mu, K > 0$: (2.38) を導くための準備である. これは 2.2 節末尾でエントロピー生成 $dS/dt \geq 0$ から熱伝導率 $\kappa \geq 0$ を導いた議論と似ている. 一連の結果を以下にまとめると:

- エントロピー生成 $dS/dt \geq 0$

$$\rightarrow \text{式 (2.16)} \rightarrow \begin{cases} \text{熱伝導率 } \kappa \geq 0 & (\text{式 (2.18) の箇所}) \\ \text{粘性率 } \eta, \chi_0 > 0 & (\text{式 (2.42) の箇所}) \end{cases}$$

- 自由エネルギー変化 $\delta\mathcal{F} \geq 0 \rightarrow$ 弹性率 $\mu, K > 0$: (2.38)

これらの正値性が単に経験的事実として仮定されるのではなく, 理論内部で要請されるのは興味深い.

なお 3.2 節で弾性エネルギーを論じる際にも公式 (2.33) を用いる.

■式 (2.33) について Landau=Lifshitz『弾性理論』§ 3 の記述が概念的に明快である. 変位ベクトル u_α が微小量 δu_α だけ変化する変形において, 内部の応力がする仕事を調べよう. 単位体積あたりの応力 $F_\alpha = \partial_\beta \sigma_{\alpha\beta}$ のする仕事は $\delta R = (\partial_\beta \sigma_{\alpha\beta})\delta u_\alpha$ であり, これを積分すると

$$\int \delta R dV = \oint \sigma_{\alpha\beta} \delta u_\alpha dS_\beta - \int \sigma_{\alpha\beta} \partial_\beta \delta u_\alpha dV.$$

空間に固定した積分領域を充分大きくとり、その表面で $\sigma_{\alpha\beta} = 0$ とすると、第1の面積積分は消える。第2の積分は、テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ の対称性を利用すると、

$$\int \delta R dV = -\frac{1}{2} \int \sigma_{\alpha\beta} (\partial_\beta \delta u_\alpha + \partial_\alpha \delta u_\beta) dV = -\frac{1}{2} \int \sigma_{\alpha\beta} \delta u_{\alpha\beta} dV$$

と書き換えられる。こうして弾性体の単位体積がした仕事

$$\delta R = -\sigma_{\alpha\beta} \delta u_{\alpha\beta}$$

が見出される（応力に逆らう力にされた仕事 δW はその逆符号）。

■式(2.34)の第1の等号について 本来 $u_{\alpha\beta}$ は定義により対称テンソルであるものの、ここでは $u_{\alpha\beta}$ と $u_{\beta\alpha}$ を独立変数と見なして微分をとらねばならない。実際このとき初めて式(2.34)第1の等号が成り立つ。式(2.34)から変分記号 δ を除き、単に

$$\delta W = \delta \mathcal{F} = \sigma_{\alpha\beta} \delta u_{\alpha\beta}, \quad \therefore \sigma_{\alpha\beta} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial u_{\alpha\beta}}$$

と書いても良い（ \mathcal{F} の平衡値は微分に寄与しないため）。

また単位体積あたりではなく領域全体での仕事(2.33)の仕事を改めて δW と書けば、応力は式(2.34)の代わりに汎関数微分

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\delta W}{\delta u_{\alpha\beta}}$$

で表される。この場合にも $u_{\alpha\beta}$ と $u_{\beta\alpha}$ を独立に扱わねばならないことに変わりはない。

■式(2.35)の係数 $1/2$ について ここでは式(2.33)とは対照的に、微分の際に $\sigma_{\alpha\beta}$ の $u_{\alpha\beta}$ 依存性を考慮するため、式(2.34): $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\partial \delta W}{\partial u_{\alpha\beta}}$ を再現するには $\delta W = \sigma_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta}$ に機械的に構成方程式(2.30): $\sigma_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\gamma\delta}$ を代入するだけでは不充分であり、式(2.35)のように係数 $1/2$ を要する。

2.5 ニュートン流体

[節タイトルにある Newton 流体の定義に関しては、1.1 節(教科書 p.3)を本節の最終段落と併せて参照せよ。]

流体のストレスは歪テンソル $u_{\alpha\beta}$ の代わりに歪速度テンソル $v_{\alpha\beta}$ に依存すると考えられる。そこで構成方程式を $v_{\alpha\beta}$ に関して線形な形

$$\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha\beta})_{\text{eq}} + \left(\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial v_{\gamma\delta}} \right)_0 v_{\gamma\delta} = C'_{\alpha\beta} + C'_{\alpha\beta\gamma\delta} v_{\gamma\delta} \quad (2.39)$$

におこう。等方流体を仮定すると、

$$\begin{aligned} C'_{\alpha\beta} &= -P \delta_{\alpha\beta}, \quad [\text{常に働く圧力}] \\ C'_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \lambda_0 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \eta (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}), \quad [\text{等方テンソル(2.31)の形}] \\ \therefore \sigma_{\alpha\beta} &= -P \delta_{\alpha\beta} + \lambda_0 v_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta} + 2\eta v_{\alpha\beta} \quad [\text{式(2.32)と比較される}] \\ &= (-P + \chi_0 v_{\gamma\gamma}) \delta_{\alpha\beta} + 2\eta v'_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.40)$$

と書ける。最右辺では〔弾性体の式(2.37)と同様に再び〕トレースレス部分

$$v'_{\alpha\beta} := v_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} v_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}$$

を導入し、体積粘性率 $\chi_0 := \lambda_0 + 2\eta/3$ を定義した。他方で η は通常、粘性率と呼ばれる。このとき

$$\sigma_{\alpha\alpha} = 3(-P + \chi_0 v_{\alpha\alpha}), \quad \text{また } \alpha \neq \beta \text{ に対して } \sigma_{\alpha\beta} = 2\eta v_{\alpha\beta}$$

が満たされる。

しばしば非圧縮整流体を仮定して $[\nabla \cdot \mathbf{v} =] v_{\alpha\alpha} = 0$ とおくことが有用である。さらに粘性率の空間依存性を無視でき、また外力〔体積力〕もない場合には、〔運動方程式 (2.10) は〕(狭義の) Navier-Stokes 方程式

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \mathbf{v} \quad (2.41)$$

に帰着する $[2\eta \partial_\beta v_{\alpha\beta} = \eta \partial_\beta (\partial_\alpha v_\beta + \partial_\beta v_\alpha) = \eta \nabla^2 v_\alpha]$ による]。粘性率は比 η/ρ (動的粘性率と呼ぶ) の形でのみ現れる。

式 (2.16) で定義した粘性発熱は Newton 流体に対しては

$$\begin{aligned} (0 \leq) \Phi := \sigma'_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} &= (\chi_0 v_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta} + 2\eta v'_{\alpha\beta}) \left(v'_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} v_{\delta\delta} \delta_{\alpha\beta} \right) \\ &= 2\eta v'_{\alpha\beta} v'_{\alpha\beta} + \chi_0 v_{\gamma\gamma} v_{\delta\delta} \end{aligned} \quad (2.42)$$

となるので、 $\eta \geq 0, \chi_0 \geq 0$ が帰結する。

最後に、本章では歪または剪断率が小さい等方連続体に対して、応力が歪(速度)に線形な場合を考えた。他方で本稿の主題である非線形レオロジーでは、線形連続体で導入した弾性率 λ, μ, K または粘性率 η, χ_0 が歪や剪断率に依存し得る量になる結果、構成方程式が非線形になるという見方を採用する。〔代わりに構成方程式に歪(速度)の高次の項を付け加えて同じ構成方程式が得られるとしても、物理的解釈の違いは必ずしも力学的等価性に還元し切れないと考えられる。〕

第3章 レオロジーの一般論

3.1 4つの弾性率

3.1.1 ヤング率

図7のように断面積 A , 長さ L の棒を, 一軸方向 [ここでは長さ方向] に力 F_n を加えて δL だけ伸ばすことを考える. このとき圧力 $P_n := F_n/A$ と伸び歪 [伸び率] $\varepsilon_n := \delta L/L$ [は, ε_n が小さいときには比例関係にあると期待され^{*4}, これら] の比

$$Y := \frac{P_n}{\varepsilon_n} = \frac{F_n/A}{\delta L/L} \quad (3.1)$$

を Young 率と呼ぶ. 弾性体を $\delta L \geq 0$ だけ伸ばすには力 $F_n \geq 0$ が必要なので $Y \geq 0$ である. またしばしばコンプライアンスと呼ばれる量

$$J := \frac{1}{Y} \quad (3.2)$$

が導入される (本稿では用いない).

前章の Hooke 弹性体に対しては

$$Y = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (3.3)$$

が成り立つ [本稿次項で確認].

3.1.1 項について

■Hooke 弹性体の Young 率 (3.3) の確認 歪テンソル $u_{\alpha\beta}$ の定義式 (2.25) より, とりわけ $u_{\gamma\gamma} = \partial_\gamma u_\gamma$ となることに注意すると, Hooke 弹性体の構成方程式 (2.32): $\sigma_{\alpha\beta} = \lambda u_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta} + 2\mu u_{\alpha\beta}$ は具体的には

$$\sigma_{11} = (\lambda + 2\mu) \partial_1 u_1 + \lambda \partial_2 u_2 + \lambda \partial_3 u_3, \quad \sigma_{12} = \mu(\partial_1 u_2 + \partial_2 u_1), \quad \text{etc.}$$

を与える.

ここで図7のように棒を長さ方向に伸ばす場合を考えよう. 長さ方向に沿って x 軸をとると, このとき伸び率は $\varepsilon_n = \delta L/L = \partial_1 u_1$ であり, ゼロでない応力成分は $P_n = \sigma_{11}$ のみである. また変位 u_α は y, z に依存

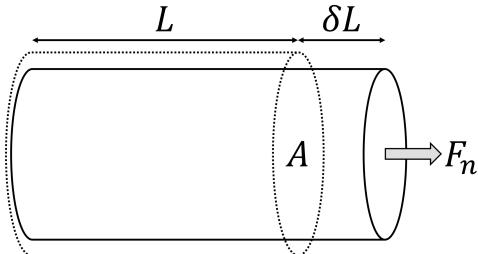


図7 長さ L の棒状の弾性体の断面積 A に力 F_n をかけ, 長さを δL 伸ばした様子 [左端は固定]

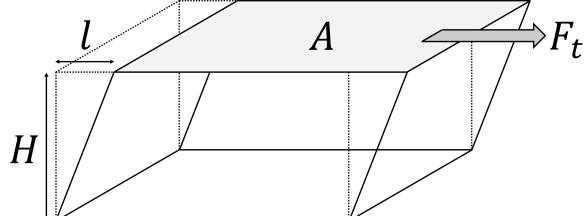


図8 高さ H の弾性体の面積 A の上面に力 F_t をかけ, 上面を力の方向に l だけ動かした様子 [底面は固定]

^{*4} 添字 n は normal の頭文字, また次項の添字 t は tangential の頭文字と推察される.

してもよく、 $u_{22} = \partial_2 u_2$, $u_{33} = \partial_3 u_3$ は一般にノンゼロであることに注意する。実際、後の 3.1.4 項ではこれらを用いて Poisson 比 (3.9–10) が定義される。さらに軸対称性から $\partial_2 u_2 = \partial_3 u_3$ が期待される^{*5}。すると

$$\begin{aligned} 0 &= \sigma_{22} = \lambda \partial_1 u_1 + (\lambda + 2\mu) \partial_2 u_2 + \lambda \partial_3 u_3 \\ &= \lambda \partial_1 u_1 + 2(\lambda + \mu) \partial_2 u_2 \end{aligned}$$

より Poisson 比 (3.9) は

$$\nu = \frac{-\partial_2 u_2}{\partial_1 u_1} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \left(< \frac{1}{2} \right) : (3.10)$$

と表される^{*6}。これを用いて $\partial_2 u_2$ を消去すると

$$P_n = \sigma_{11} = (\lambda + 2\mu) \partial_1 u_1 + 2\lambda \partial_2 u_2 = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \partial_1 u_1$$

となるので、 $\varepsilon_n = \partial_1 u_1$ の係数として Young 率を式 (3.3) のように同定できる [2, pp.106–107]。

これらの式 (3.3), (3.10) では実験から直接的に求まる弾性率 Y, ν が、理論的により基本的な弾性率 (Lamé 定数) λ, μ で表されている。

3.1.2 歪剛性率

図 8 のように弾性体の面積 A に力 F_t を、したがって剪断応力 $\sigma_t = F_t/A$ を加えて剪断歪 $\gamma := l/H$ をもたらす場合を考える。剪断歪 γ がある程度小さいうちは σ_t は γ に比例すると考えられ、そこでその比例係数として歪剛性率 (shear modulus)

$$G := \frac{\sigma_t}{\gamma} \quad (3.4)$$

が定義される。一般に $G > 0$ である。また G は線形弾性体の Lamé 係数の 1 つ μ に対応している [本稿次項で補足]。線形な比例関係が成り立たない場合にも式 (3.4) を G の定義として採用すると、 G は歪 γ に依存しても良い [2.5 節の最終段落も見よ]。

3.1.2 項について

■剛性率 G と Lamé 定数 μ の関係 図 9 のように歪を xy 面内にとると、ゼロでない微分係数 $\partial_\beta u_\alpha$ は $\partial_2 u_1 = \gamma$ のみである。(これは図 9 に示したずれの角度 θ に一致している。) したがって歪テンソルのゼロでない成分は

$$u_{12} = u_{21} = \gamma/2 = \theta/2$$

である^{*7}。このとき歪と応力の関係式 (2.32) より、ゼロでない応力成分は

$$\sigma_t = \sigma_{12} = 2\mu u_{12} = \mu\gamma$$

であり、ここから剛性率は $G = \mu$ と同定される [2, pp.108–109]。

^{*5} 実際この関係は

$$0 = \sigma_{22} = \lambda \partial_1 u_1 + (\lambda + 2\mu) \partial_2 u_2 + \lambda \partial_3 u_3, \quad 0 = \sigma_{33} = \lambda \partial_1 u_1 + \lambda \partial_2 u_2 + (\lambda + 2\mu) \partial_3 u_3$$

を辺々引くと得られる。

^{*6} $\lambda > 0$ を仮定しない $\nu < 1/2$ の説明が式 (3.12) の箇所にある。

^{*7} ただし歪テンソル u_{12}, u_{21} による変位の場 $u_\alpha = u_{\alpha\beta} x_\beta$ は図 10 のような純粹なずれ歪であり [1, pp.32–33]、図 9 のようなずれを実現するには、2.4 節の回転の寄与 $\Omega_{12} = -\Omega_{21} = \partial_1 u_2/2 = -\theta/2$ を要する (教科書 3.8 節)。

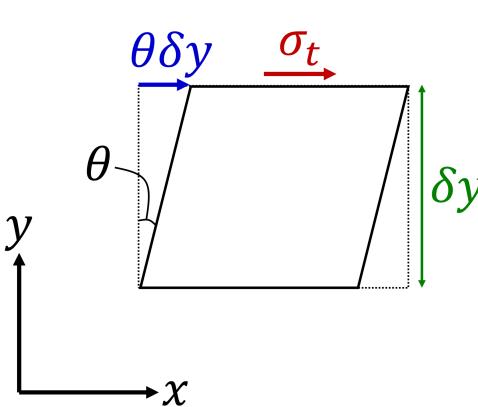


図 9 剪断歪の図 8 への座標系の導入

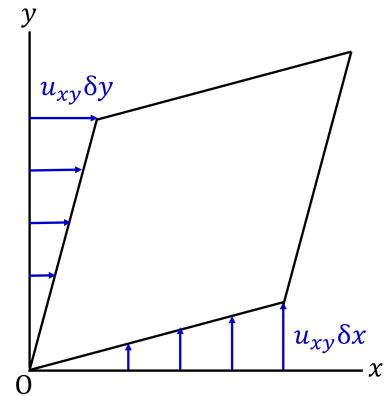


図 10 歪テンソル $u_{12}(=u_{21})$ による変形

3.1.3 体積剛性率

[前項では体積変化を伴わない歪を考えた。次に] 物体に加える圧力 P を $P + \delta P$ へと僅かに変化させたとき、体積が V から $V + \delta V$ へと変化した場合を考える。体積歪を $\varepsilon_V := -\delta V/V$ で定義すると [圧縮 $\delta V < 0$ に対して $\varepsilon_V > 0$]、これは $\delta P/P$ に [あるいは δP に^{*8}] 比例すると考えられ、そこで等温圧縮条件下では正の比例係数として、体積剛性率 (bulk modulus) ないし体積弾性率

$$K := -\frac{\delta P}{\delta V/V} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.5)$$

を導入できる。逆数

$$\beta_c := \frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.6)$$

を圧縮率 (compressibility) と呼ぶ。[単位の圧力増大から得られる体積歪 $-\delta V/\delta P$ である。]

ここで導入した体積弾性率 K は、式 (2.36–38) で導入した K と等価であることを見ておこう。 [$\sigma_{\alpha\beta} = -\delta P \cdot \delta_{\alpha\beta}$ とすれば] 構成方程式 (2.37) の対角和は

$$\sigma_{\alpha\alpha} = -3\delta P = 3Ku_{\alpha\alpha}, \quad \therefore u_{\alpha\alpha} = -\frac{\delta P}{K} \quad (3.8')$$

を与える。[ここで $u_{\alpha\alpha} = \partial_\alpha u_\alpha$ は式 (2.29) で見たように体積変化率 $\delta V/V$ である。] すると上式 (3.5): $K = -\delta P / \delta V/V$ が再現されるので、式 (2.36–36) の K は体積弾性率に一致する。

3.1.4 ポアソン比

3.1.1 項の図 7 のように、棒を引っ張ると棒は横方向 [棒の軸に垂直な方向] にも変形する。そこで Poisson 比を横方向に収縮歪 $[-\gamma$ との比]

$$\nu := -\frac{\gamma}{\varepsilon_n} \quad (3.9)$$

で定義する。

^{*8} 理想気体の等温変化では $PV = \text{const.}$ より $\delta P/P = -\delta V/V$ が成立立つ (3.2 節も見よ)。

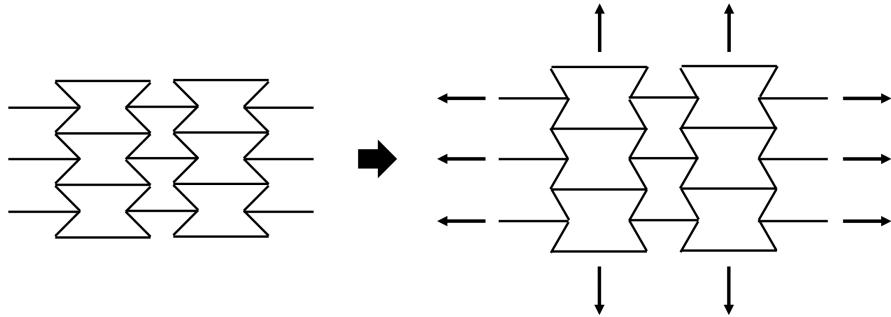


図 11 負の Poisson 比を示す弾性体の模式図

Hooke 弾性体では

$$\nu = -\frac{u_{22}}{u_{11}} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} = \frac{3\chi - 2\mu}{2(3\chi + \mu)} \quad (3.10)$$

が成り立つ [第 3 番までを式 (3.3) とともに確認済み]. ただし最右辺では体積弾性率 $K := \lambda + (2/3)\mu$ を改めて χ と書いた. [Young 率 (3.3) と Poisson 比 (3.10) は理論においてより基本的な Lamé 定数で表されている. これを逆に解いて] Lamé 定数 λ, μ と体積弾性率 χ を Y と γ で表すと

$$\lambda = \frac{\nu Y}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}, \quad \mu = \frac{Y}{2(1 + \nu)}, \quad \chi = \frac{Y}{3(1 - 2\nu)} \quad (3.11)$$

となる [本稿次項で確認].

ところで式 (2.38) で熱力学的観点から示したように, $\chi (= K) > 0, \mu > 0$ である. これらを上式 (3.11) に課すと, Poisson 比のとり得る値への制限

$$-1 < \nu < \frac{1}{2} \quad (3.12)$$

が見出される. 上式 (3.12) によれば Poisson 比が負の値をとることは禁じられていない. 確かに Poisson 比が負ということは, 弾性体を引き伸ばすと横方向にも膨らむことを意味し, 一見すると実現しそうにない. しかしながら近年, Poisson 比が負の弾性体を現に人工的に製作可能であることが, 多数の例で明らかになっている. 例えば図 11 のような弾性体を左右に引っ張ると, 疊み込まれていた部分が上下方向に広がる^{*9}.

2.5 節末尾で述べたように, 本稿ではここで導入した弾性率は歪に依存し得るという立場をとる.

3.1.4 項について

■ λ, μ, χ を Y, γ で表した式 (3.11) の確認 例えば

$$\text{式 (3.3)} : Y = \frac{1}{\lambda} \frac{(\mu/\lambda)\{3 + 2(\mu/\lambda)\}}{1 + (\mu/\lambda)}, \quad \text{式 (3.10)} : \nu = \frac{1}{2\{1 + (\mu/\lambda)\}}$$

と書いておき, 第 2 式を比 μ/λ について解くと

$$1 + \frac{\mu}{\lambda} = \frac{1}{2\nu}, \quad \frac{\mu}{\lambda} = \frac{1 - 2\nu}{2\nu}$$

^{*9} R. Lakes, Science 235, 1038 (1987).

となる。これを冒頭の第1式に代入すると

$$Y = \frac{1}{\lambda} \cdot 2\nu \cdot \frac{1-2\nu}{2\nu} \cdot \left(3 + \frac{1-2\nu}{\nu} \right) = \frac{1}{\lambda} \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{\nu}$$

となるので、式(3.11)の第1式を得る。すると

$$\mu = \lambda \cdot \frac{\mu}{\lambda} = \frac{\nu Y}{(1+\nu)(1-2\nu)} \cdot \frac{1-2\nu}{2\nu} = \frac{Y}{2(1+\nu)}$$

のように、式(3.11)の第2式が得られる。最後に式(3.11)のはじめの2式を体積弾性率 $\chi = \lambda + (2/3)\mu$ に代入すると、式(3.11)の第3式を得る。

■Poisson比 ν に関する考察 図7の円筒状の弾性体(半径を r とおく)について、体積 $V = \pi r^2 L$, $dV = \pi r(r dL + 2L dr)$ より

$$\nu = \frac{-dr/r}{dL/L} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{dV}{\pi r^2 dL} \right).$$

よって式(3.12): $\nu < 1/2$ は $dV > 0$ を意味する。

同じ伸び dL/L に対して太さ方向の縮み $-dr/r$ は、“伸びやすい”材質ほど大きく、“固い”材質ほど太さの方向にあまり縮まない¹⁰。このため $\nu_{\text{ゴム}} > \nu_{\text{ガラス}}$ である[2, p.107]。

直観的にも式の上でも理解できるように、同じ伸び dL/L に対して太さの縮み $-dr/r$ が小さい材質ほど、体積の増大 dV は大きく変化する。したがって“固い”材質の方が同じ伸びに対する体積変化は大きいことになる(強引な変形と解釈できる)。

3.2 热力学的関係式とエントロピー弾性

歪 ε と単位体積あたりの弾性エネルギー w の関係を考えよう。圧力による場合は

$$w = \int_0^\varepsilon P d\varepsilon' \quad (3.13)$$

である。Hooke弾性体では $P = K\varepsilon$ が成り立つので、

$$w = \frac{1}{2} K \varepsilon^2 \quad \Leftrightarrow \quad K = \frac{\partial^2 w}{\partial \varepsilon^2} \quad (3.14)$$

が導かれる。剪断歪の場合も同様に

$$w = \frac{1}{2} G \gamma^2 \quad \Leftrightarrow \quad G = \frac{\partial^2 w}{\partial \gamma^2} \quad (3.15)$$

が成り立つ。[以上、本稿次節で補足する。]

なお剛性率 K は等温過程と断熱過程とでは大きく異なる。例えば1モルの理想気体では、等温過程に対し定義式(3.5): $K_{\text{is}} := -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ より

$$P = \frac{RT}{V}, \quad \therefore \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V}, \quad \therefore K_{\text{is}} = P$$

¹⁰これは言い換えると、同じ太さ方向の縮み $-dr/r$ に対し“伸びやすい”材質ほど、長さ方向の伸び dl/l は小さいということである(まだ伸びる余地がある)。逆と勘違いしないよう、要注意である。

となる (R は気体定数). 他方で断熱過程では, γ を比熱比とすると (剪断歪 γ との混同に注意)

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad \therefore V^\gamma dP + \gamma PV^{\gamma-1}dV = 0, \quad \therefore \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V}, \quad \therefore K_{\text{ad}} := -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma P$$

となり, K_{ad} は K_{is} の γ 倍も異なる (单原子分子で $\gamma = 5/3$, 2 原子分子で $\gamma = 7/5$).

以下では等温過程を考え, この場合にもエントロピー弾性 [したがってエントロピー変化の弾性率 K への寄与] があることを説明する. 単位体積あたりの自由エネルギー, 内部エネルギー, エントロピー \mathcal{F}, ϵ, s の間には熱力学的関係 $d\mathcal{F} = d\epsilon - Tds$ が成り立つ. [自由エネルギーの定義 $\mathcal{F} = \epsilon - Ts$ を温度一定の下で微分した^{*11}.] これと式 (2.34) を圧力に対して書き換えた $P = (\partial\mathcal{F}/\partial\varepsilon)_T$ [本稿次節の式 (1): $\delta\mathcal{F} = P\delta\varepsilon$] より,

$$P = a + bT, \quad a := \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\varepsilon}\right)_T, \quad b := -\left(\frac{\partial s}{\partial\varepsilon}\right)_T \quad (3.16)$$

を得る. さらに線形関係 $P = K\varepsilon$ は $K = (\partial P/\partial\varepsilon)_T$ と書き換えられる. そこで非線形領域でも K をこの式で定義すると

$$K = a' + b'T, \quad a' := \left(\frac{\partial a}{\partial\varepsilon}\right)_T, \quad b' := -\left(\frac{\partial b}{\partial\varepsilon}\right)_T \quad (3.17)$$

となる. b' はエントロピー変化に起因しているので, エントロピー弾性を表す.

3.2 節について

■ 弹性エネルギー (3.13–15) について ばねの弾性力 $F(x) = -kx$ による弾性エネルギーの導出

$$U = \int_0^x (-F(x')) dx' = \frac{1}{2} kx^2$$

と同様に, 歪に線形な応力に逆らって, 歪を与えられた値まで増加させる仕事をして弾性エネルギーを求めよう.

まず 3.1.3 項で見た圧力 P による体積歪 ε を考える. 圧力 P に逆らって弾性体を δV だけ体積変化させる仕事を $-P\delta V$ であり, 単位体積あたりでは $\delta w = -P\delta V/V = +P\delta\varepsilon$ と書ける. あるいは式 (2.33) の結果に基づき, 圧力 $\sigma_{\alpha\beta} = -P\delta_{\alpha\beta}$ に逆らって歪

$$u_{\alpha\beta} = -\frac{1}{3}\varepsilon\delta_{\alpha\beta} \quad (\because \text{式 (2.29)}: u_{\alpha\alpha} = \partial_\alpha u_\alpha = -\varepsilon)$$

の微小変化 $\delta\varepsilon$ をもたらす仕事を

$$\delta w = \sigma_{\alpha\beta}\delta u_{\alpha\beta} = P\delta\varepsilon \quad (1)$$

と求めることもできる. 歪を積分変数 ε' に置き換える, これが ε に達するまでに応力 $P = K\varepsilon'$ も変化することに注意して δw を積分すると

$$w = \int_0^\varepsilon P d\varepsilon' = \frac{1}{2} K\varepsilon^2$$

を得る.

次に図 8 で見た剪断歪を考えよう. 歪 $\delta\gamma = \delta l/H$ をもたらす仕事を単位体積あたり

$$\delta w = \frac{F_t\delta l}{AH} = \sigma_t\delta\gamma$$

^{*11} なお 2.2 節では ϵ, s を流体系に対して単位 “質量” あたりの量と定義した.

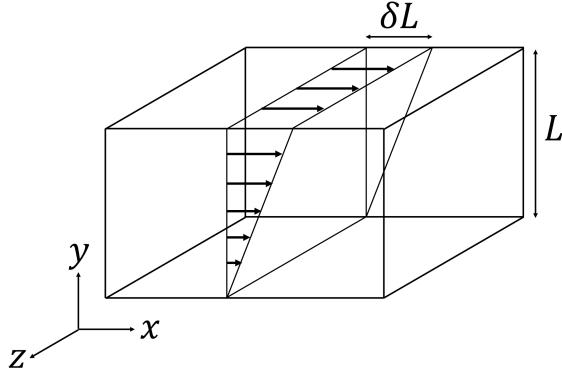


図 12 単純剪断流の模式図. y 座標に比例した x 軸方向の流れが生じている.

である. あるいは

$$\partial_2 u_1 = \gamma, \quad \partial_1 u_2 = 0, \quad \therefore u_{12} = u_{21} = \frac{1}{2}\gamma, \quad \sigma_{12} = \sigma_t = G\gamma (= \sigma_{21})$$

から

$$\delta w = \sigma_{\alpha\beta} \delta u_{\alpha\beta} = \sigma_t \delta\gamma = G\gamma \delta\gamma$$

としても良い. これを積分して

$$w = \int_0^\gamma \sigma_t d\gamma' = \frac{1}{2}G\gamma^2$$

を得る.

実際, 教科書 3.6 節 p.41 では応力仕事 (3.49) を「応力仕事率 (粘性発熱) の積分」と説明している.

3.3 粘性

図 12 のような単純剪断流を考えると, Newton 流体では剪断ストレス σ_t が速度勾配 $\dot{\gamma} = \partial v_x / \partial y$ に比例し, 粘性率は

$$\eta = \frac{\sigma_t}{\dot{\gamma}} \quad (3.18)$$

を満たす. [実際, 式 (2.40) は $\sigma_t = \sigma_{12} = 2\eta v_{12} = \eta\dot{\gamma}$ を与える.] 非 Newton 流体に対しても粘性率を上式 (3.18) で定義すると, η は一般に $\dot{\gamma}$ に依存し得る.

また水飴やアスファルトのような非 Newton 流体に荷重を加えると, (弾性だけでなく) 流れに伴う粘性も生じる. 図 7 のような荷重による伸張に対して荷重方向の圧力 P_n と $\dot{\varepsilon}_n := \delta\dot{L}/L$ を定義すると (ドットは時間微分 $[\delta\dot{L} = (d/dt)\delta L]$), 比例関係

$$P_n = \lambda \dot{\varepsilon}_n \quad (3.19)$$

が成り立つ. この λ を垂直粘性率 (normal viscosity) と呼ぶ [Young 率 (3.3) の対応物]. このような粘性が現れる流体は一般に非 Newton 流体であって, しばしば圧力は等方的でない. [そうであるならば上式 (3.19) を式 (2.40) から導く試みはナンセンスである.]

さらに前章の体積粘性率 χ_0 は, 圧力の微小変化 $P \rightarrow P + \delta P$ とそれに伴う体積歪速度 $\dot{\varepsilon} := -\delta\dot{V}/V$ の比例係数に現れる:

$$\delta P = \chi_0 \dot{\varepsilon}_V = -\chi_0 \frac{\delta\dot{V}}{V}. \quad (3.20)$$

[実際、体積変化 $v_{\alpha\alpha} = -\dot{\varepsilon}_V$, $v'_{\alpha\beta} = 0$ に対して式 (2.40) は $-\delta P \cdot \delta_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} - (-P)\delta_{\alpha\beta} = -\chi_0\dot{\varepsilon}_V$ を与える。]

前章 [の式 (2.16), (2.42)] で導入した粘性発熱 Φ は [もとの式 (2.13) より系に流入する熱であり], 定常状態ではエネルギー損失 [むしろ (内部の) 応力のした仕事 (3.15) (ただし $G \rightarrow \eta, \gamma \rightarrow \dot{\gamma}$)] とバランスするので,

$$\Phi = \frac{1}{2}\eta\dot{\gamma}^2 \quad (3.21)$$

となることを意識しておきたい。

3.4 塑性流動

粉体のように一定の応力以下では弾性体として振舞い、それを越すと流れる流動形態を塑性流動 (plastic flow) と呼ぶ。塑性流動の最も簡単なモデルとして Bingham (ビンガム) 流体が知られている。その構成方程式は σ_Y を降伏応力として

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} 0 & (\sigma < \sigma_Y \text{ のとき}) \\ \frac{1}{\eta_B}(\sigma - \sigma_Y) & (\sigma > \sigma_Y \text{ のとき}) \end{cases} \quad (3.22)$$

で与えられ、これは $\sigma_Y = 0$ のとき式 (3.18) に帰着する。

ここで Bingham 流体に圧力をかけて半径 R の円筒内で流すことを考えよう。円筒の軸 [z 軸に選ぶ] に沿って L 進んだときの圧力降下を δP とする。[圧力勾配 $dp/dz = -\delta P/L$ は一定であり、したがって流れが z 軸方向に並進対称性を持つ場合を考える。] 軸から距離 r の円筒面にかかる剪断力は $2\pi r L \sigma_{rz}(r)$ である。[本稿では引き続き σ_{rz} を r が大きい側が小さい側に及ぼす応力と定義し、節末までの σ_{rz} 等の符号を一貫して修正する。定常流を仮定すると、幅 δr の円環を底面とする柱の] 力のつり合いは

$$(2\pi L)[(r + \delta r)\sigma_{rz}(r + \delta r) - r\sigma_{rz}(r)] + 2\pi r \delta r \delta P = 0, \quad (3.23)$$

$$\therefore \frac{d}{dr}(r\sigma_{rz}(r)) = -\frac{\delta P}{L} \quad (3.24)$$

と書ける。 $r = 0$ で $\sigma_{rz}(0)$ が有限であることを要求すると、ここから

$$\sigma_{rz}(r) = -\frac{\delta P}{2L}r \quad (3.25)$$

が得られる [発散する項 $\sim 1/r$ をもたらす積分定数をゼロとおいた]。このとき結果的に $\sigma_{rz}(0) = 0$ が得られるものの、これは式 (3.24) の境界条件ではないことに注意する。[またこのとき円柱の力のつり合い $2\pi r L \sigma_{rz}(r) + \pi r^2 \delta P = 0$ も成り立つ。ここまで Bingham 流体の仮定を用いていない。]

さて、剪断応力 (3.25) [の絶対値] が σ_Y に一致する半径

$$r_Y = \frac{2L\sigma_Y}{\delta P} \quad (3.26)$$

の内部 $r \leq r_Y$ では $|\sigma_{rz}| \leq \sigma_Y$ なので、速度勾配 [の絶対値] が $\dot{\gamma} = |dv_z/dr| = 0$ の一様な流れになっている [固体のように振舞う]。この領域はプラグと呼ばれる。他方で $r \geq r_Y$ では [速度勾配 dv_z/dr は剪断応力 σ_{rz} を同じく負と考え (図 13 参照)], 式 (3.22) で絶対値を $\sigma = -\sigma_{rz}, \dot{\gamma} = -dv_z/dr$ とおいた関係]

$$-\sigma_{rz} = \sigma_Y - \eta_B \frac{dv_z}{dr} = -\frac{\delta P}{2L}r, \quad \therefore \frac{dv_z}{dr} = -\frac{1}{\eta_B} \left(\frac{\delta P}{2L}r - \sigma_Y \right) \quad (3.27)$$

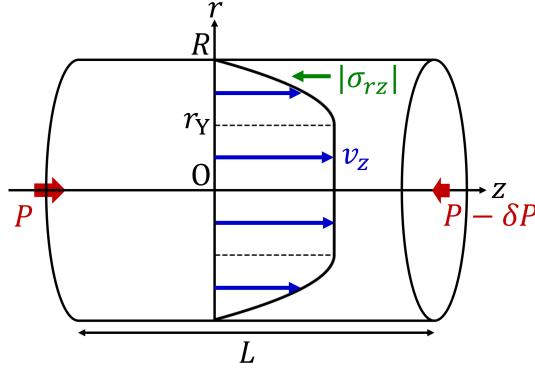


図 13 Bingham 流体の速度プロファイル. $r_Y/R = 1/2$ として描画した. [$\tilde{v} = \eta_B v_z / \sigma_Y R$, $\tilde{r} = r/R$ と無次元化すると, 式 (3.28) はこのとき $\tilde{v} = \tilde{r}(1 - \tilde{r})$ となる.]

が満たされている. 円筒の壁面での境界条件を $v_z(r = R) = 0$ とすると, $r_R \leq r \leq R$ での速度場は

$$\begin{aligned} v_z(r) &= -\frac{1}{\eta_B} \left(\frac{\delta P}{4L} r^2 - \sigma_Y r \right) + \frac{1}{\eta_B} \left(\frac{\delta P}{4L} R^2 - \sigma_Y R \right) \\ &= \frac{\delta P \cdot R^2}{4\eta_B L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] - \frac{\sigma_Y R}{\eta_B} \left(1 - \frac{r}{R} \right) \\ &= \frac{\sigma_Y R}{\eta_B} \left[\frac{R}{2r_Y} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\} - \left(1 - \frac{r}{R} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.28)$$

となる. 速度場の連続性からプラグ $r \leq r_Y$ の速度は

$$v_z(r) = v_z(r_Y) = \frac{\sigma_Y R^2}{\eta_B r_Y} \left[1 - \left(\frac{r_Y}{R} \right)^2 - \frac{2r_Y}{R} \left(1 - \frac{r_Y}{R} \right) \right] = \frac{\delta P \cdot R^2}{4\eta_B L} \left(1 - \frac{r_Y}{R} \right)^2 \quad (3.29)$$

と求まる. こうして速度場は図 13 のようになる. [σ_{rz} の符号と運動して, 教科書では速度場 (3.28–29) が逆符号 $v_z \leq 0$ となっている. しかし $+z$ 向きの圧力勾配をかけたにも関わらず流体が逆向き $v_z \leq 0$ に流れるのは不自然である. Newton 流体に対しては $\sigma_Y = 0$, $\therefore r_Y = 0$ より Poiseuille 流 [1, pp.190–191] に帰着する.]

3.5 粘弾性モデル

レオロジー研究では粘性と弾性の両方を兼ね備えたレオロジーにも関心が持たれる. 以下ではその代表的なモデルを紹介する.

3.5.1 マクスウェルモデル

式 (3.4) の時間微分をとると応力変化の形 $\dot{\sigma} = G\dot{\gamma}$ を得る. これに緩和時間 τ_M での応力の緩和を記述する項を加えた現象論的な方程式

$$\dot{\sigma}_t = G\dot{\gamma} - \frac{1}{\tau_M} \sigma_t \quad (3.30)$$

を考えよう. これを Maxwell モデルという. 時間変化しない一定の歪 $\gamma = \gamma_0$ を加えたときには [右辺第 1 項が落ち], 対応する初期値を $\sigma_t = G\gamma_0$ とすると, 応力は

$$\sigma_t = G\gamma_0 e^{-t/\tau_M} \quad (3.31)$$

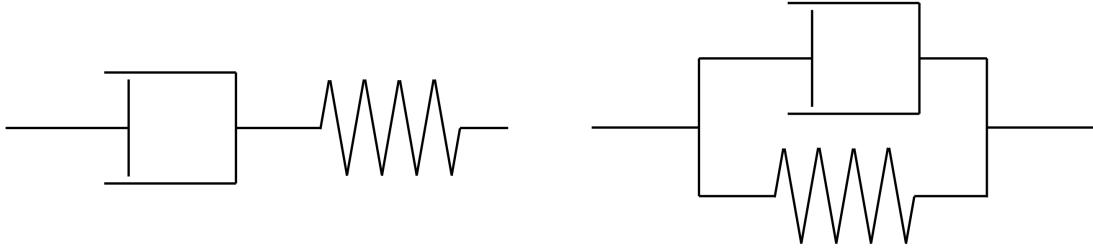


図 14 Maxwell モデルの模式図

図 15 Kelvin-Voigt モデルの模式図

に従ってゼロへと緩和する。[もちろん時間の原点の選び方に対応して初期値には任意性がある。] 他方で応力 $\sigma_t = \sigma_0$ が一定の場合には、上式 (3.30) は [式 (3.18) の形]

$$\sigma_0 = \eta \dot{\gamma}, \quad \eta := G\tau_M \quad (3.32)$$

となる。

Maxwell モデルは変位 [歪速度 $\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}_t}{G} + \frac{\sigma_t}{\eta}$] が弾性変位と粘性変位の和となっているので、しばしば図 14 のようなバネとダッシュポットを直列に繋いだ模式図で表される。[共通の応力による各々の歪速度の和が実際の歪速度を与える。]

3.5.2 ケルビン・フォークトモデル

ストレスを弹性的な寄与と粘性的な寄与の和

$$\sigma_t = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \quad (3.33)$$

で表したモデルは Kelvin-Voigt (ケルビン・フォークト) モデルと呼ばれる。特に応力 $\sigma_t = \sigma_0$ が一定の場合には

$$\dot{\gamma} = -\frac{G}{\eta}\gamma + \frac{\sigma_0}{\eta} = -\frac{1}{\tau_K}(\gamma - \gamma_\infty), \quad \tau_K := \frac{\eta}{G}, \quad \gamma_\infty := \frac{\sigma_0}{G}. \quad (3.34)$$

これを例えば初期歪 $\gamma(0) = 0$ の下で解くと

$$\gamma(t) = \gamma_\infty \left(1 - e^{-t/\tau_K}\right) \quad (3.35)$$

となり、歪 γ の緩和時間 τ_K での γ_∞ への漸近的な移行を記述できる。[γ_∞ は式 (3.4) に対応する歪の値である。]

なお Kelvin-Voigt モデルはしばしば図 15 のような、バネとダッシュポットを並列に繋いだ模式図で表される。[共通の歪に対応する各々の応力の和が実際の応力を与える。]

3.6 応力歪曲線

振動的な歪として、例えば剪断 $\mathbf{r}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{X} + \gamma(t)Y\mathbf{e}_X$ を考え、振動剪断歪を

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3.36)$$

で与える [図 16 参照]。ただし $\mathbf{X} := (X, Y, Z)$ であり、また \mathbf{e}_X は歪のかかっていない初期状態での X 方向の単位ベクトルである。このとき歪速度ないし速度勾配は

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) = \gamma_0 \omega \operatorname{Re}(e^{i\omega t}) \quad (3.37)$$

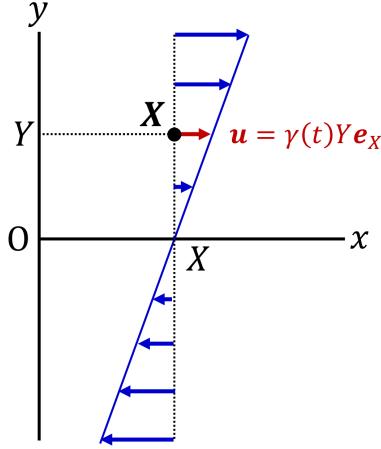


図 16 2.2 節で導入した初期位置 \mathbf{X} でラベルされる粒子の変位 $\mathbf{u}(t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{X} = \gamma(t)Y\mathbf{e}_X$ の、ある瞬間ににおける分布。粒子の y 座標 Y は常に一定であり、 $\partial u_x(t)/\partial y = \gamma(t)$ は歪に他ならない。

となる (Re は実部)。

時間に依存した外部変数 $\dot{\gamma}(t)$ による応答を畳み込み積分の形

$$\sigma_{xy}(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \dot{\gamma}(t') \quad (3.38)$$

に書きこう。【歪 γ の代わりに $\dot{\gamma}$ を入力変数に採ったため、上式 (3.38) で定義される Green 関数 $G(t)$ は剛性率 G の次元を持つ^{*12.}】式 (3.37) を代入すると

$$\sigma_{xy}(t) = \gamma_0 \omega \operatorname{Re} \left[\int_{-\infty}^t dt' G(t-t') e^{i\omega t'} \right] = \gamma_0 \omega \operatorname{Re} \left[e^{i\omega t} \int_0^\infty d\tau G(\tau) e^{-i\omega \tau} \right] \quad (\tau \equiv t-t')$$

と書き換えられる。ここで

$$\sigma_{xy}(t) = \gamma_0 \omega \operatorname{Re} \left[\frac{G^*(\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} \right] \quad (3.39)$$

と書いて複素弾性率 $G^*(\omega)$ を定義する。2 式を比較すると

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} G(t) \quad (3.40)$$

と同定できる。【これは結果的には係数 $i\omega$ の違いを除き Green 関数の Fourier 変換となっており、Green 関数の引数 $t < 0$ は積分範囲から除ける (式 (3.38) と同様)。】複素弾性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ の実部と虚部

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty dt \sin(\omega t) G(t), \quad (3.41)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty dt \cos(\omega t) G(t) \quad (3.42)$$

^{*12} 実際、教科書 p.39, 1.5 には「剛性率 $G(t)$ 」とある。同様に以下の式 (3.39) は複素表示の歪 $\gamma^*(t) = \gamma_0 \omega e^{i\omega t}/i\omega$ を導入すると $\sigma_{xy}(t) = \operatorname{Re}[G^* \gamma^*(t)]$ と等価なので、複素弾性率 $G^*(\omega)$ はその名の通り剛性率 G の対応物と理解できる。式 (3.45) の箇所も見よ。

はそれぞれ貯蓄弾性率 (storage modulus), 損失弾性率 (loss modulus) と呼ばれる [名前の由来は式 (3.44–45) の箇所を参照].

ここで $\gamma_0\omega$ を一定に保ったまま $\omega \rightarrow 0$ の極限をとると, 歪速度 (3.37) は一定値 $\dot{\gamma} = \gamma_0\omega$ に移行するため, 単純剪断の関係 $\sigma_{xy} \approx \eta_{\text{eff}}\gamma_0\omega$ が成り立つはずである. 実際, 同じ極限で式 (3.39) は $\sigma_{xy} \rightarrow \gamma_0G''(\omega)$ となるため,

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{G''(\omega)}{\omega} = \int_0^\infty dt G(t) \quad (3.43)$$

と同定される. そこで有限の ω においても, 上式 [第 2 辺] で粘性率 η_{eff} を定義することが理に適っていると期待される. 実際, 式 (3.39) で実部 $G'(\omega) = 0$ とおくと [式 (3.46) で $G''(\omega)$ の項に着目することに相当], 有限の ω での粘性的応答

$$\sigma_{xy}(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega}\dot{\gamma}(t) \quad (3.44)$$

を得る. [教科書では有限の ω での η_{eff} を式 (3.43) の最右辺で定義しているものの, 上式 (3.44) のように粘性率に相当するのは式 (3.43) 第 2 边である. また式 (3.44) さえ提示すれば $\omega \rightarrow 0$ の議論は省略可能であるものの, 式 (3.43) は教育的である.]

他方, 式 (3.39) で虚部 $G''(\omega) = 0$ とおくと [式 (3.46) で $G'(\omega)$ の項に着目することに相当],

$$\sigma_{xy}(t) = G'(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t) = G'(\omega)\gamma(t) \quad (3.45)$$

となる. ここから $G'(\omega)$ は剛性率に直結していることが見て取れる.

式 (3.39) は一般には [弾性項と粘性項の和]

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}(t) &= \gamma_0\{G'(\omega)\sin(\omega t) + G''(\omega)\cos(\omega t)\} \\ &= G'(\omega)\gamma(t) + \frac{G''(\omega)}{\omega}\dot{\gamma}(t) \end{aligned} \quad (3.46)$$

となっている. 上式 (3.46) に $\sin(\omega t)$ または $\cos(\omega t)$ を掛けて $\theta = \omega t$ の区間 $[0, 2\pi]$ で積分すると, 応力から貯蓄弾性率と損失弾性率を求める有用な公式

$$G'(\omega) = \frac{1}{\pi\gamma_0} \int_0^{2\pi} d\theta \sigma_{xy}(\theta) \sin \theta, \quad (3.47)$$

$$G''(\omega) = \frac{1}{\pi\gamma_0} \int_0^{2\pi} d\theta \sigma_{xy}(\theta) \cos \theta, \quad (3.48)$$

が見出される [$\sigma_{xy}(t) = \sigma_{xy}(\theta/\omega) \rightarrow \sigma_{xy}(\theta)$ と書き改めた].

歪と応力の関係を σ_{xy} - γ グラフに描くと, $G''(\omega) = 0$ の場合には Hooke 弾性体の式 (3.45) が成り立つので図 17 のような直線となり, $G'(\omega) = 0$ の場合 (3.44) には歪と応力が位相差 $\pi/2$ を保ちながら振動するため, 図 18 のように軸が座標軸に一致する橈円となる. 一般の粘弾性に対しては橈円

$$\sigma_{xy}(t) = \gamma_0 \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} \sin(\omega t + \delta), \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad \tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

が得られる.

ここで単位体積あたりの 1 周期の応力仕事

$$\mathcal{W} = \oint \sigma_{xy}(t) d\gamma(t) \quad (3.49)$$

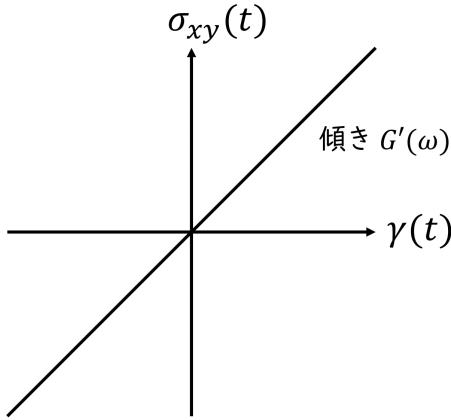


図 17 Hooke 弹性体の応力歪曲線

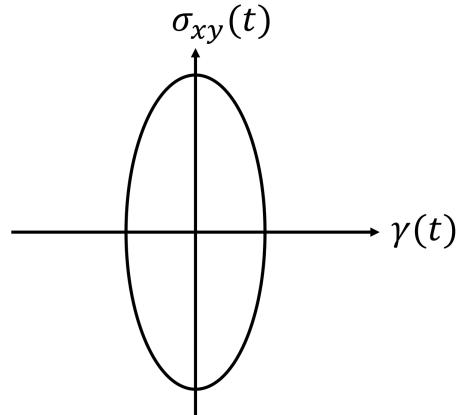


図 18 粘性体の応力歪曲線

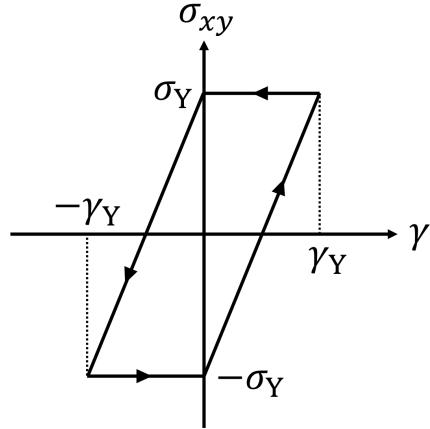


図 19 弾塑性体の応力歪曲線. 矢印は操作の向きを表す.

を考えよう [式 (3.13–15) の箇所を見よ]. これは応力歪曲線が 1 周期で囲む面積となっている. 純粹に弾性的な応答では、粘性がないことから期待されるように、 $\mathcal{W} = 0$ となることが図 17 から見て取れる.

粘性がなくとも塑性があれば $\mathcal{W} \neq 0$ となり得る. 実際、例えば降伏歪 γ_Y と降伏応力 $\sigma_Y = G\gamma_Y/2$ を導入して、図 19 のサイクル

$$\sigma_{xy} = \begin{cases} G\gamma - \sigma_Y & (\gamma : 0 \rightarrow \gamma_Y, \text{ 弹性的に } \gamma \text{ を増加}) \\ \sigma_Y & (\gamma : \gamma_Y \rightarrow 0, \text{ 塑性的に } \gamma \text{ を減少}) \\ \sigma_Y - G\gamma & (\gamma : 0 \rightarrow -\gamma_Y, \text{ 弹性的に } \gamma \text{ を減少}) \\ -\sigma_Y & (\gamma : -\gamma_Y \rightarrow 0, \text{ 塑性的に } \gamma \text{ を増加}) \end{cases} \quad (3.50)$$

で定義される弾塑性モデルを考えると、応力歪曲線は有限の面積を囲んで $\mathcal{W} \neq 0$ である. 式 (3.50) のような弾塑性モデルでは、式 (3.48) で定義される $G''(\omega)$ はゼロでない値を持つものの、それはもはや粘性を意味しない.

式 (3.38) の $G(t)$ と式 (3.39) の $G^*(\omega)$ は本来、 γ_0 が非常に小さく、 ω に関する高調波も無視できる線形応答領域で定義される. しかし非線形領域においても $G'(\omega), G''(\omega)$ を用いて、その γ_0 依存性を見ることがしばしば行われる.

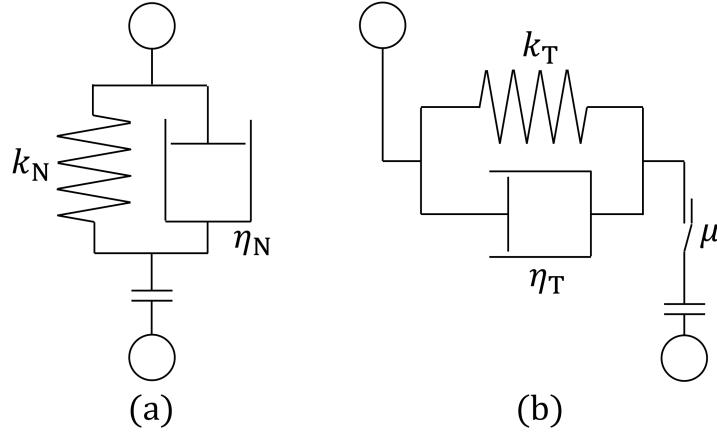


図 20 離散要素法の模式図. デバイダーは接触時にのみ相互作用があることを表す. (a) 法線方向 (バネ定数 k_N , 粘性係数 η_N). (b) 法線方向 (バネ定数 k_T , 粘性係数 η_T).

3.7 粉体のモデル

本節では粉体のシミュレーションモデルである離散要素法を紹介する.

P. A. Cundall and O. D. L. Strack, Géotechnique **29**, 47 (1979).

非常に割り切った言い方をすれば, 粉体とは接触した際に Kelvin-Voigt モデルで相互作用をする離散要素の集団である. [なるほど教科書 3.5.2 項 p.36 にあるように, 「ストレスを弾性的な寄与と粘性的な寄与の和で表現するのは自然な成行き」として納得できる.] 図 20 (a),(b) はそれぞれ順に, 法線方向と接線方向の接触力を模式的に表しており, Kelvin-Voigt モデルの図 15 と比べて, 粒子の接触の有無を表すデバイダー (2 本の平行線 [の隔たり (divider)]) が追加されている. デバイダーは粒子が接触した場合にのみ閉じて, 接触力を伝えることを意味する. 右側の接線方向の力の図において, 摩擦係数 μ の隣にある記号はスライダーと呼ばれ, その意味は後の滑り条件の式 (3.55) に含まれている.

各粒子 i を質量 m_i , 慣性モーメント I_i , 粒径 d_i の拡がりを持つ物体 [球状の対称こま] として記述しよう. i 番目の粒子の [中心] 位置を \mathbf{r}_i , 角速度を $\boldsymbol{\omega}_i$, また

$$d_{ij} := \frac{1}{2}(d_i + d_j), \quad \mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{n}_{ij} := \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|}$$

とする. [ただしトルクの表式 (3.52) が適正となるよう, 相対位置ベクトル \mathbf{r}_{ij} (したがって方向単位ベクトル \mathbf{n}_{ij}) の定義を, 粒子 i を始点として教科書の逆ベクトルに修正した.] 重力が無視できる場合の並進と回転に対する運動方程式は

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j \Theta(d_{ij} - |\mathbf{r}_{ij}|) \mathbf{f}_{ij}, \quad (3.51)$$

$$I_i \dot{\boldsymbol{\omega}}_i = \frac{1}{2} \sum_j \Theta(d_{ij} - |\mathbf{r}_{ij}|) d_{ij} (\mathbf{n}_{ij} \times \mathbf{f}_{ij}) \quad (3.52)$$

と書ける [本稿次節で補足]. ただしドットは時間微分,

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases}$$

はステップ関数 [階段関数] であり, また \mathbf{f}_{ij} は粒子 i, j 間の接触力 [粒子 j が粒子 i に及ぼす力] を表す.

簡単のために xy 平面上での 2 次元的な運動を考えると接線方向は一意的に決まり, 法線方向 $\mathbf{n}_{ij} := (n_{ij}^x, n_{ij}^y)^T$ に対して [これを時計回りに 90° 回転した^{*13}] 接ベクトル $\mathbf{t}_{ij} := (n_{ij}^y, -n_{ij}^x)^T$ で与えられる (T は転置). また角速度 $\boldsymbol{\omega}_i = (0, 0, \omega_i)$ は 1 成分となる. このとき

$$\xi_{N,ij} := d_{ij} - |\mathbf{r}_{ij}|, \quad T_{ij} := -\frac{d_{ij}}{2} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{t}_{ij} \quad [\text{反時計回りを正とするトルク, 数係数 } 1/2 \text{ を補った}]$$

を用いて式 (3.52) は

$$I_i \dot{\omega}_i = \sum_j \Theta(\xi_{N,ij}) T_{ij} \quad (3.53)$$

と書ける [和の添字を $i \rightarrow j$ と修正した]. また

$$\text{換算質量} \quad m_{ij} := \frac{m_i m_j}{m_i + m_j},$$

$$\text{相対速度成分} \quad v_{N,ij} := \mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}, \quad v_{T,ij} := \mathbf{t}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} + \frac{1}{2}(d_i \omega_i + d_j \omega_j) \quad [\text{本稿次節で補足}]$$

$$\text{接線方向の変位} \quad \xi_{T,ij}(t) := \int_0^t dt' v_{T,ij}(t') \quad [\text{本稿次節で補足}]$$

を用いて, 接触力の法線成分 $f_{N,ij} := \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij}$ と接線成分 $f_{T,ij} := \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{t}_{ij}$ をそれぞれ

$$f_{N,ij} := k_N \xi_{N,ij}^{3/2} - m_{ij} \eta_N \sqrt{\xi_{N,ij}} v_{N,ij} \quad (3.54)$$

$$f_{T,ij} := \begin{cases} \tilde{f}_{T,ij} & (|\tilde{f}_{T,ij}| < \mu |f_{N,ij}|) \\ \mu |f_{N,ij}| & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (3.55)$$

$$\tilde{f}_{T,ij} := k_T \sqrt{\xi_{N,ij}} \xi_{T,ij} - m_{ij} \eta_T \sqrt{\xi_{N,ij}} v_{T,ij} \quad (3.56)$$

で与える [本稿次節で補足^{*14}]. ここで式 (3.54) の弾性力の項は Hertz (ヘルツ) の接触力と呼ばれ, 粒子 i, j の Young 率を Y_i, Y_j , Poisson 比を ν_i, ν_j として

$$f_{N,ij}^{(el)} = \frac{\xi_{N,ij}^{3/2}}{D_{ij}} \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^{1/2}, \quad D_{ij} := \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_i^2}{Y_i} + \frac{1 - \nu_j^2}{Y_j} \right) \quad (3.57)$$

と書けることが知られている. 式 (3.55) の上側は粘着接触を, 下側は滑り接触を表しており, このように粉体粒子の接触は動摩擦係数と静止摩擦係数を区別せず单一の摩擦係数 μ で特徴付けるのが普通である.

- 円盤状の粉体粒子に対しては簡単に

$$F_{N,ij} = k_N \xi_{N,ij} - \eta_N m_{ij} v_{N,ij}$$

とモデル化できる. しかし実はこのとき反発係数 e_n は衝突速度に依らないことになる点で, このモデルは単純化しすぎである [本稿次節で補足].

^{*13} 角速度 ω_i は反時計回りを正としているため, 接単位ベクトル \mathbf{t}_{ij} も反時計回りの向きに採った方が見通しが良い. しかし本稿では教科書に合わせて, 一貫して時計回りの向きの接ベクトル \mathbf{t}_{ij} を用いて接線成分を定義する.

^{*14} 本稿では \mathbf{n}_{ij} を教科書と逆符号で定義したので, 式 (3.54) 右辺第 1 項には負号を補わねばなるまい.

- Hertz 則 (3.54),(3.57) に対して反発係数 e_n は、簡単な摂動計算から

$$1 - e_n \propto V_N^{1/5}$$

となることが分かる。

- 早川尚男, 散逸粒子系の力学 (岩波書店, 2003).
- F. G. Bridges, A. Hatzes, and D. N. C. Lin, Nature (London) **309**, 333 (1984).
- G. Kuwabara and K. Kono, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1230 (1987).
- N. V. Brilliantov, F. Spahn, J.-M. Hertzsch, and T. Pöschel, Phys. Rev. E **53**, 5382 (1996).
- 軟らかな基盤に硬い球を斜め衝突させると水切りのような状態になって
反発係数は容易に 1 を超えることが可能である。
 - M. Y. Louge and M. E. Adams, Phys. Rev. E **65**, 021303 (2002).
 - H. Kuninaka and H. Hayakawa, Phys. Rev. Lett. **93**, 154301 (2004).
- 球同士の衝突では衝突の中心線がずれていると巻き込みのような効果で
負の反発係数が現れることもある。
 - K. Saitoh, A. Bodrova, H. Hayakawa, and N. V. Brilliantov, Phys. Rev. Lett. **105**, 238001 (2010).
 - P. Müller, D. Krengel, and T. Pöschel, Phys. Rev. E **85**, 041306 (2012).
- 表面をコーティングしてナノクラスター間の引力を落として熱ゆらぎを上手く利用すると,
低速衝突では正面衝突でも反発係数が 1 を超えるという理論計算がある。
 - H. Kuninaka and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **79**, 031309 (2009).
 - R. Murakami and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **89**, 012205 (2014).

3.7 節について

■運動方程式 (3.51–52) について 粒子 i, j の中心間距離 (表面で接したとき d_{ij}) に関する階段関数により, 冒頭の予告通り粒子が接触した場合のみ力が働くことを表現できている。ただし式 (3.52) 右辺のトルクでは力 \mathbf{f}_{ij} があたかも, 粒子 i, j が接したときの中点 $d_{ij}/2$ (一般的な $d_i \neq d_j$ のとき接点に一致しない) に作用するかのように立式している。全ての粒子が共通の直径 d を持ち, 接触時にも大きく変形しないならば, 上式 (3.52) で単に $d_{ij} \rightarrow d$ と置き換えて良い。

■相対速度と変位の成分 $v_{T,ij}, \xi_{T,ij}$ の定義について

$$\text{粒子 } i \text{ の粒子 } j \text{ との接点は } \mathbf{r}_i + \frac{d_i}{2} \mathbf{n}_{ij}, \quad \text{粒子 } j \text{ の粒子 } i \text{ との接点は } \mathbf{r}_j + \frac{d_j}{2} \mathbf{n}_{ji}$$

と表される。2 点は考えている瞬間には一致しているものの一般には異なる速度を持ち, 相対速度は

$$\left(\dot{\mathbf{r}}_j - \frac{d_j}{2} \omega_j \mathbf{t}_{ji} \right) - \left(\dot{\mathbf{r}}_i - \frac{d_i}{2} \omega_i \mathbf{t}_{ij} \right) = \dot{\mathbf{r}}_{ij} + \frac{1}{2} (d_i \omega_i + d_j \omega_j) \mathbf{t}_{ij} \quad (\because \mathbf{t}_{ji} = -\mathbf{t}_{ij})$$

と表される。方向単位ベクトル \mathbf{t}_{ij} との内積を作ると, 接線成分 $v_{T,ij} := \mathbf{t}_{ij} \cdot \dot{\mathbf{r}}_{ij} + (d_i \omega_i + d_j \omega_j)/2$ を得る。
 x 軸上を円盤 (半径 a , 中心 (x, a) , 反時計回りの角速度 ω) が滑らず転がる場合の拘束条件 $\Delta x + \omega \Delta t = 0$ と同様に, 粘着接触では接点を成す 2 点の相対速度成分が $v_{T,ij} = 0$ となると考えられる。すると本文で定義した接線方向の変位 $\xi_{T,ij}(t) := \int_0^t dt' v_{T,ij}(t')$ は粘着接触の間は初期値のまま不变であり, したがって (一定

の $f_{N,ij}$ の下では) 滑り接触に移行しないことになり, 不条理である. 実際には接線方向の変位は $v_{T,ij}$ の代わりに, 5.2.1 項と 5.6 節のように粒子の中心の相対速度成分

$$v_{ij}^{(t)} := \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{t}_{ij} = -(d_i \omega_i + d_j \omega_j)/2 \quad (\because v_{T,ij} = 0) \quad (2)$$

を用いて, $\xi_{T,ij}(t) := \int_0^t dt' v_{ij}^{(t')}(t')$ で定義するのが自然と考えられる. 実際, この $\xi_{T,ij}$ は接触点の円盤表面に沿う変位に他ならない.

もっとも 5.2.1 項と 5.6 節では回転の自由度を無視して, 力学変数としては角速度を $\omega_i = 0$ と扱っているため, 式の上では接点の相対速度 $v_{T,ij}$ と粒子の相対速度 $v_{ij}^{(t)}$ に違いはない. しかしその場合にも, 円盤が滑らず転がるための運動学的条件としては $\omega_i \neq 0$ が必要であり, したがって上式 (2) の $v_{ij}^{(t)}$ は一般にノンゼロである. (左辺の与えられた $v_{ij}^{(t)}$ の値に応じて, 実際には右辺の角速度 ω_i がゼロでない値をとると見る.)

■接觸力 (3.54–57) について 式 (3.54),(3.56) は Kelvin-Voigt モデルを反映しており, また式 (3.55) は図 20 の滑り状態を含んでいる. したがって階段関数を含む運動方程式 (3.51–52) と併せて, 冒頭の予告通り図 20 のモデルが具現化・実装されている.

ただし Kelvin-Voigt モデル (3.54),(3.56) において, 力の歪 (速度) への依存性は非自明である. 式 (3.54) の右辺第 1 項 (3.57) に関しては, 教科書で挙げられている Landau=Lifshitz 『弾性理論』 § 9 にあるように, Hooke 弾性体の接觸力として導出できる. このとき応力は歪の 1 次式でありながら, 力 $f_{N,ij}^{(el)}$ が変位 $\xi_{N,ij}$ の $3/2$ 乗となるのは著しい. また式 (3.54) の第 2 項は現象論的に, 接線成分 (3.56) は単に法線成分 (3.54) との類似性から関数形を与えている可能性が考え得る.

■「衝突速度によらない反発係数を持つ粒子を重力下で基盤と衝突させると有限時間内で無限回の衝突が起こる」(p.45, I.6–8) について 例えば床との反発係数が定数 e の物体を床からの高さ h から初速ゼロで落とすと, 額面通りにはその後, 物体は床と無限回の衝突を繰り返すことになる. $v_0 = \sqrt{2gh}$ とおくと $n (= 1, 2, \dots)$ 回目の衝突後の速度は $v_n = e^n v_0$ であり, したがって n 回目の衝突から $(n+1)$ 回目の衝突までの時間 $t_n = \frac{2v_n}{g} \equiv e^n t_0$ (ただし $t_0 \equiv \frac{2v_0}{g} = 2\sqrt{\frac{2h}{g}}$) は指数関数的に短くなり, その和 $\sum_{n=1}^{\infty} t_n = \frac{e}{1-e} t_0$ は有限に留まる.もちろんこの結果はある程度の時間が経つと物体は床で静止することを意味すると解釈するのが穩当である.

3.8 単純剪断と純粹剪断

本稿では 3.1.2 項のノートで既に指摘したように, 単純剪断 (図 9) は純粹剪断 (図 10) と剛体的回転の重合せから成る. 図 10 の純粹剪断では物体は直線 $y = x$ の対角方向に沿って伸張されると同時に, それに直交する方向に沿って圧縮を受けており, 四重極的な変形がある. [四重極モーメントで表される電荷分布 (の振動) とアナログである.]

第4章 液体論の基礎

液体論は古くからの膨大な研究の蓄積があるが、その計算は往々にして複雑であり、また現在の学部の講義では顧みられない傾向がある。本章では T を通常の環境の温度、また Boltzmann 定数を $k_B = 1$ として、平衡液体論を論じる。その対象は水のような複雑な液体ではなく、高密度状態にしたアルゴンなどの貴ガス [希ガスとも表記]、あるいは水銀などの液体金属を念頭に置く。

4.1 状態方程式

体積 $V = L^3$ の容器に閉じ込められた、位置 $\mathbf{r}^N := \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\} = \{q_i\}_{i=1}^{3N}$ の $N (\gg 1)$ 個の分子 [質量 m の同種粒子] から成る液体を考えよう。温度 T (逆温度 $\beta := 1/T$) の平衡液体の圧力は、自由エネルギー $\mathcal{F} = -T \ln Z_N$ (Z_N は分配関数) を用いて

$$P = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}(V, T, N)}{\partial V} \right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N(V, T) \right)_{T, N} = \frac{TL}{3V} \left(\frac{\partial}{\partial L} \ln Z_N(V, T) \right)_{T, N} \quad (4.1)$$

と表される。[最後の等号では容器を立方体に保つ体積変化を考えた。] ところが分配関数において運動エネルギーの寄与は積分して分離できるので、 $\phi_N(\mathbf{r}^N)$ を粒子間 [相互作用の] ポテンシャル、 $\mathbf{x}^N = \mathbf{r}^N/L$ を無次元化した空間座標、 h を Planck 定数として

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_0^L dq_1 \cdots \int_0^L dq_{3N} \exp[-\beta\phi_N(\mathbf{r}^N)] \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_0^1 dx_1 \cdots \int_0^1 dx_{3N} \exp[-\beta\phi_N(L\mathbf{x}^N)] \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる [本稿次節で補足]。ここで

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_N(V, T)}{\partial L} \right)_{T, N} &= \frac{3N}{L} Z_N(V, T) \\ &\quad - \frac{\beta V^N}{N!h^{3N}} \int_0^1 dx_1 \cdots \int_0^1 dx_{3N} \left(\frac{\partial \phi_N(L\mathbf{x}^N)}{\partial L} \right)_{T, N} \exp[-\beta\phi_N(L\mathbf{x}^N)] \end{aligned} \quad (4.3)$$

である。さらに相対位置ベクトルを $\mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ として、 N 体ポテンシャルが 2 体ポテンシャル $\phi(\mathbf{r}_{ij})$ の分子対にわたる和 $\phi_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \phi(\mathbf{r}_{ij})$ で書けると仮定すると^{*15}、

$$\frac{\partial \phi_N(L\mathbf{x}^N)}{\partial L} = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}}{\partial L} \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \frac{1}{2L} \sum_{i,j(i \neq j)} \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \quad (4.4)$$

が成り立つ。[このように“使い捨ての”変数 \mathbf{x} を導入すると指数の L 依存性の見通しが良くなる。] 以上の計算結果 (4.2–4) を式 (4.1) に代入すると、圧力は

$$P = nT - \frac{n^2}{6} \int d\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{12} \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}} g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.5)$$

^{*15} 外場はなく 1 体ポテンシャルの寄与はないとする。

と表される。[第2項で位置 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ に関する2重の体積積分を、相対位置ベクトル \mathbf{r}_{12} に関する単一の体積積分に修正した。本稿次節で上式(4.5)を確認する。]ここに $n = N/V$ は粒子数密度であり、また $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は2体の相関関数であって

$$n^2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i,j(i \neq i)} \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \rangle \quad (4.6)$$

を満たす ($\langle \cdot \rangle$ はアンサンブル平均) [本稿次節を見よ]。希薄極限を考えて式(4.5)で n の1次の項のみを残すと、理想気体の状態方程式が得られる [k_B を復元すると $P = nk_B T$]。

ここでポテンシャルが球対称な場合 $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \phi(r)$ を考えると ($r = |\mathbf{r}|$)、式(4.5)は [球殻積分に直して]

$$P = nT - \frac{2\pi n^2}{3} \int_0^\infty dr \phi'(r) g_2(r) r^3 \quad (4.7)$$

と書き換える ($\phi'(r) = d\phi(r)/dr$)。このとき相関関数は

$$ng_2(r) = \frac{1}{N} \sum_{i,j(i \neq i)} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle \quad (4.8)$$

と書ける [本稿次節を見よ]。

ここで [直径 d の剛体球ポテンシャル]

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & (r > d) \\ \infty & (r < d) \end{cases} \quad \therefore e^{-\beta\phi(r)} = \begin{cases} 1 & (r > d) \\ 0 & (r < d) \end{cases}$$

で記述されるハードコア粒子 [初出は1.2節] を考える。変数

$$y(r) := e^{\beta\phi(r)} g_2(r) \quad (4.9)$$

を導入すると式(4.5) [ないし式(4.7)] は

$$\begin{aligned} \frac{P}{nT} &= 1 - \frac{2}{3}\pi\beta n \int_0^\infty dr \phi'(r) y(r) e^{-\beta\phi(r)} r^3 \\ &= 1 + \frac{2}{3}\pi n \int_0^\infty dr r^3 y(r) \frac{d}{dr} e^{-\beta\phi(r)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

と書き換える。これは [任意の $\phi(r)$ に対する] 有用な関係式である。特に今の場合 $e^{-\beta\phi(r)}$ はステップ関数であり、その微分はデルタ関数 $\delta(r - d)$ なので、

$$\frac{P}{nT} = 1 + \frac{2}{3}\pi n \lim_{r \rightarrow d} r^3 y(r) = 1 + \frac{2}{3}\pi n d^3 g_0(\varphi) \quad (4.11)$$

を得る。ここに粒子の体積分率 $\varphi = (\pi/6)nd^3$ に対して $g_0(\varphi) := g_2(r = d; \varphi)$ である [本稿次節で補足]。

[以上、本節は概ね文献 [3, § 38] の内容に対応している。]

4.1 節について

■配置分配関数(4.2)について 運動量空間の積分 $\prod_{i=1}^{3N} \int dp_i \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}$ は体積に依らないので、圧力の公式(4.1)は Z_N を配置分配関数(4.2)に置き換えても成り立つ。式(4.2)分母の因子 $1/N!$ は同種粒子の補正である。なお教科書では Planck 定数を $h \rightarrow 2\pi\hbar$ と書いている。Planck 定数も運動量積分に含めて配置分配関数(4.2)からは省略し得る。

■圧力の表式(4.5)の確認 式(4.1),(4.3-4)を組合せると

$$P = \frac{TL}{3V} \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial L} = \frac{TL}{3V} \frac{1}{Z_N} \left\{ \frac{3N}{L} Z_N - \frac{\beta V^N}{N! h^{3N}} \int d^N \mathbf{x} \left(\frac{1}{2L} \sum_{i,j(\neq i)} \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right) e^{-\beta \phi_N(L \mathbf{x}^N)} \right\}$$

となる。最右辺の第1項は $\frac{N}{V} T = nT$ とまとめられるので、式(4.5)の第1項に一致する。

次に第2項の $N(N-1) \simeq N^2$ 通りの組 (i, j) にわたる和における各項は、積分変数の入れ替えにより同じ寄与を持つので、

$$\begin{aligned} (\text{第2項}) &= - \frac{TL}{3V} \frac{1}{Z_N} \times \frac{\beta V^N}{N! h^{3N}} \times \frac{N^2}{2L} \int d^N \mathbf{x} \mathbf{r}_{12} \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}} e^{-\beta \phi_N(L \mathbf{x}^N)} \\ &= - \frac{N^2}{6V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_{12} \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}} \left\{ \frac{1}{N!} \int \frac{d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{h^{3N}} \frac{e^{-\beta \phi_N(\mathbf{r}^N)}}{Z_N} \right\} \end{aligned}$$

と書き換えられる。さらに積分変数 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ を重心座標と相対座標に変数変換すると、重心の積分は体積 V を与える。そこで $\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rightarrow V \int d\mathbf{r}_{12}$ と置き換え、さらに2体の相関関数を

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V^2 \left\{ \frac{1}{N!} \int \frac{d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{h^{3N}} \frac{e^{-\beta \phi_N(\mathbf{r}^N)}}{Z_N} \right\} \quad (3)$$

で定義すると式(4.5)の第2項を得る。

こうして教科書の式(4.5)の2重積分 $\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ は本稿のように、单一の積分 $\int d\mathbf{r}_{12}$ に修正せねばならない。この措置は後の式(4.7)と整合し、また次元の確認から正当化できる。実際あらかじめ運動量空間の積分を省いたことを反映して、配置分配関数(4.2)は $[Z_N] = [V^N / h^{3N}] = 1 / (\text{運動量})^{3N}$ の次元を持つことに注意すると、上式(3)で定義した相関関数は後の式(4.6),(4.8)の $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と同じく、無次元量となっていることが見て取れる。また $k_B = 1$ の単位系でエネルギー $\phi(\mathbf{r}_{12})$ は温度と同じ次元を持つことに注意すると、式(4.5)の第2項は本稿のように修正して初めて第1項と同じ次元 $[T/V]$ を持つことが見て取れる。

■2体の相関関数の表式(4.6),(4.8)について 相関関数 $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の定義式(3)における因子

$$\{\dots\} = \frac{1}{V^2} g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

は、配置 \mathbf{r}^N の確率 $e^{-\beta \phi_N(\mathbf{r}^N)} / Z_N$ と状態数 $d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N / N! h^{3N}$ の積から成るので、2粒子を位置 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ に見出す確率密度となっていることが見て取れる。実際これは規格化条件 $\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \{\dots\} = 1$ を満たしている。よってこれを N^2 倍した量は、粒子数密度 $n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ (そのアンサンブル平均が $\langle n(\mathbf{r}) \rangle = n$) に対する2体密度

$$n^2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \rangle = \sum_{i,j} \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \rangle$$

である。 $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$ を想定すれば和から $i = j$ の項を省いて式(4.6)のように書くことができ、式の意味はさほど変わらない[3, § 49]。

次に $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ が球対称な関数 $g_2(r)$ である場合を考えよう。ただし r は相対位置ベクトル $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ の大きさである。このとき式(4.6)の両辺を重心 $\mathbf{r}_G = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ で積分すると

$$n^2 V g_2(r) = \int d\mathbf{r}_G \sum_{i,j(\neq i)} \left\langle \delta \left(\mathbf{r}_G + \frac{\mathbf{r}}{2} - \mathbf{r}_i \right) \delta \left(\mathbf{r}_G - \frac{\mathbf{r}}{2} - \mathbf{r}_j \right) \right\rangle = \sum_{i,j(\neq i)} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle$$

となって、式(4.8)が得られる。

■式(4.11)における「 $g_0(\varphi) := g_2(r = d; \varphi)$ 」(p.51, 1.4)について 体積分率 φ とは与えられた体積に剛体球が占める体積の割合であり、したがって剛体球の体積 $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6}d^3$ と数密度 n の積 $\varphi = \frac{\pi}{6}nd^3$ で与えられる。

さて、剛体球に対して $y(r) = e^{\beta\phi(r)}g_2(r)$ は $r > d$ で $g_2(r)$ に一致する一方で、素朴には一見すると $r < d$ では $\infty \times 0$ の不定形となる。そこで $y(d)$ を極限値 $\lim_{r \rightarrow d+0} y(r) = g_2(d)$ と解釈・定義するのが妥当である。右辺 $g_2(d)$ は剛体球が表面で接触する距離 $r = d$ で評価した相関関数であり、(与えられた n に対して) 上式 $\varphi = \frac{\pi}{6}nd^3$ を通じて体積分率 φ の関数となっているため、これを改めて $g_0(\varphi)$ と表記するのは理に適っている。

4.2 接線応力

序文(教科書 p.51)を引用する:

前節では圧力を考えたが、本節ではストレステンソルの非対角部分に対応する接線応力を考えてみよう。結論から言えば平衡状態では接線応力は現れない。つまり接線応力は非平衡状態になって初めて現れる量である。

4.2.1 接触応力

応力は粒子の運動で決まる運動論的な応力と、粒子の配置で決まる接線応力から成る[本稿次項で補足]。ここでは後者を考える。

引き続き粒子 i, j の相対位置ベクトルを $\mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ として、相互作用ポテンシャル $\phi(\mathbf{r}_{ij})$ で記述される、粒子 i が粒子 j から受ける力 $\mathbf{f}_{ij} = -\partial\phi(\mathbf{r}_{ij})/\partial\mathbf{r}_{ij}$ を考えよう。ここである高さ $z = h$ の面を介して働く応力(の第 α 成分) $\sigma_{\alpha z}(h)$ は、 $z < h$ 側の粒子が $z > h$ 側の粒子から受ける力を面の面積 A (容器の断面積)で割ると得られるので、

$$\sigma_{\alpha z}(h) = \frac{1}{A} \sum_{i,j(i \neq i)} f_{ij,\alpha} \Theta(h - z_i) \Theta(z_j - h) \quad (4.12)$$

と表される。ただし $\Theta(x)$ は[3.7節で導入した]ステップ関数である。

特定の高さ h での応力(4.12)そのものよりも、容器の高さ L にわたる平均の応力

$$\bar{\sigma}_{\alpha z} := \frac{1}{L} \int_0^L dh \sigma_{\alpha z}(h) \quad (4.13)$$

に興味が持たれる。容器の体積を $V := AL$ とすると、恒等式

$$\int_0^L dh \Theta(h - z_i) \Theta(z_j - h) = z_{ji} \Theta(z_{ji}) \quad (4)$$

[本稿次項で確認]より、上式(4.13)は

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{\alpha z} &= \frac{1}{V} \sum_{i,j(i \neq i)} f_{ij,\alpha} \int_0^L dh \Theta(h - z_i) \Theta(z_j - h) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{i,j(i \neq i)} f_{ij,\alpha} z_{ji} \Theta(z_{ji}) \quad (\because \text{式(4)}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2V} \sum_{i,j(\neq i)} [f_{ij,\alpha} z_{ji} \Theta(z_{ji}) + f_{ji,\alpha} z_{ii} \Theta(z_{ij})] \quad [\text{第2項ではダミー添字 } i \leftrightarrow j] \\
&= -\frac{1}{2V} \sum_{i,j(\neq i)} f_{ij,\alpha} z_{ij} \{\Theta(z_{ji}) + \Theta(z_{ij})\} \quad (\because f_{ij} = -f_{ji}, r_{ij} = -r_{ji}) \\
&= -\frac{1}{2V} \sum_{i,j(\neq i)} f_{ij,\alpha} z_{ij} \quad (\because \Theta(z_{ji}) + \Theta(z_{ij}) = 1) \\
&= -\frac{1}{V} \sum_{i < j} f_{ij,\alpha} z_{ij}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

と書き換えられる。

z 軸に限らず任意の β 軸に垂直な面の応力も、同様の表式で与えられる。そのアンサンブル平均

$$\langle \sigma_{\alpha\beta}^c \rangle := -\frac{1}{V} \sum_{i < j} \langle f_{ij,\alpha} r_{ij,\beta} \rangle \tag{4.15}$$

を接触応力と呼ぶ。[c は contact (接触) の頭文字と推察される。バルクにわたる平均 (4.13) と合わせて 2 重の平均操作が施されている。]

特にこれを 4.1 節の平衡分布

$$\frac{d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{N!h^{3N}} \frac{e^{-\beta\phi_N(\mathbf{r}^N)}}{Z_N} \tag{5}$$

に関するアンサンブル平均 $\langle \cdot \rangle_{\text{eq}}$ として評価すると、

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_{\alpha\beta}^c \rangle_{\text{eq}} &= -\frac{1}{V} \sum_{i < j} \langle f_{ij,\alpha} r_{ij,\beta} \rangle_{\text{eq}} \\
&= \frac{1}{2V} \sum_{i,j(\neq i)} \int \frac{d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{N!h^{3N}} \frac{e^{-\beta\phi_N(\mathbf{r}^N)}}{Z_N} \left(\frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right)_\alpha r_{ij,\beta} \\
&= \frac{N^2}{2V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int \frac{d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{N!h^{3N}} \frac{e^{-\beta\phi_N(\mathbf{r}^N)}}{Z_N} \left(\frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}} \right)_\alpha r_{12,\beta} \\
&= \frac{N^2}{2V} \int d\mathbf{r}_G \int d\mathbf{r}_{12} \frac{1}{V^2} g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(\frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}} \right)_\alpha r_{12,\beta} \quad (\mathbf{r}_G := (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2, g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \text{ の定義式 (3)}) \\
&= \frac{n^2}{2} \int d\mathbf{r}_{12} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(\frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}} \right)_\alpha r_{12,\beta}
\end{aligned} \tag{4.16'}$$

が得られる。ここで $\alpha = \beta$ とおいて和をとると、接触応力の対角成分の平均として定義される圧力への寄与

$$P^c := -\frac{1}{3} \langle \sigma_{\alpha\alpha}^c \rangle_{\text{eq}} = -\frac{1}{6} n^2 \int d\mathbf{r}_{12} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}} \cdot \mathbf{r}_{12}$$

は式 (4.5) の右辺第2項に一致する。また中心力を仮定して $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow g_2(r_{12})$, $\left(\frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}} \right)_\alpha \rightarrow \phi'(r_{12}) \frac{r_{12,\alpha}}{r_{12}}$ とおくと

$$\langle \sigma_{\alpha\beta}^c \rangle_{\text{eq}} = \frac{n^2}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \frac{r_{12,\alpha} r_{12,\beta}}{r_{12}} \phi'(r_{12}) g_2(r_{12}). \tag{4.17'}$$

これは $\alpha \neq \beta$ のとき変数 $r_{12,\alpha}, r_{12,\beta}$ の各々に対する奇関数の積分となって消える。よって本節冒頭で予告したように、接触応力の非対角成分（接線応力）は平衡状態でゼロとなる。

- 接線応力が残るには 2 体の相関関数が異方的となる必要がある。
そのような例として系に剪断などの動的な外力がある場合が挙げられる。
- ここでは等方的な速度分布を仮定して運動量積分を分離した平衡分布 (5) を用いた。他方で速度分布に異方性がある気体では、位置分布が等方的であっても接線応力は非ゼロの値をとり得る。

4.2.1 項について

■第 1 段落における「運動論的な応力と粒子の配置で決まる接線応力」(教科書 p.51 下から 7 行目)について
空間に固定した領域内に含まれる流体の運動量変化は周りの流体から受ける力積と、流入する流体が持つ運動量によってもたらされる。標準的な力学では力が粒子の配置で決まるため(静的極限の遠隔相互作用を反映),
力積の寄与は本稿で見る「粒子の配置で決まる接線応力」(p.51 下から 7 行目)に対応すると考えられる。さらに式 (4.16) の段落では粒子間相互作用に起因する圧力への寄与が式 (4.5) の右辺第 2 項に一致することが説明される^{*16}。他方で運動量の流入の寄与 (6.24) もまたある種の応力と見なされる。実際それは気体分子運動論において分子が仮想的な壁に及ぼす圧力と同じ形を持ち、平衡状態では理想気体の状態方程式 $P = nk_B T$ で記述される圧力 $-P\delta_{\alpha\beta}$ は、この運動論的ストレス (6.24) に起因する [5, pp.117–120]。すると圧力の式 (4.5)
では既に移流と粒子間相互作用の寄与が、それぞれ第 1 項と第 2 項とで分離されていると見なせる。

■応力 (4.12) について $i = j$ の項は粒子間力 $f_{ij,\alpha}$ がよく定義されないので、和から除いておいた。もっとも $i = j$ に対してはステップ関数の積が自動的にゼロとなる。近距離相互作用を考えると、実質的には面の近くの粒子のみが寄与を持つことになる。なお有限の拡がりを持つ粒子を考えれば、中心が $z_i < h, z_j > h$ に位置する場合にも粒子は面 $z = h$ に重なり得る。

■恒等式 (4) の確認 被積分関数は

$$\Theta(h - z_i)\Theta(z_j - h) = \begin{cases} 1 & (z_i < h \text{かつ } h < z_j \text{のとき}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases}$$

であり、上側の条件が成立するには与えられた粒子の位置が $z_i < z_j$ を満たしている必要がある。この条件は相対位置ベクトル成分 $z_{ji} = z_j - z_i > 0$ と等価であり、この下で

$$\int_0^L dh \Theta(h - z_i)\Theta(z_j - h) = \int_{z_i}^{z_j} dh = z_j - z_i = z_{ji}$$

となる。さもなくば積分はゼロとなるので、結果は式 (4) のようにまとめられる。

4.2.2 運動論的応力

以下に全文を引用する(教科書 p.53) :

また、運動量由来の応力がある。この運動量由来の応力は特に気体的振る舞いをする際に重要になる。例えば式 (6.24) を参照せよ。その詳細については第 6 章(特に 6.3 節参照)で述べることにして、ここでは省略する。

^{*16} Newton もまた空気中の音波を考察する際、圧力の起源を粒子間斥力に求めた [4, pp.158–163]。

4.3 Carnahan-Starling 公式

平衡液体では 2 体の相関関数 $g_2(r)$ を求めることに興味が持たれる。[そこから圧力 (4.7), (4.16) を計算できる。] ここでは液体論で近似としてよく用いられる Carnahan-Starling の公式を [半ば天下りにではあるが] 説明する。

N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969).

ビリアル展開

$$\frac{P}{nT} = 1 + B_2 n + B_3 n^2 + B_4 n^3 + \dots \quad (4.18)$$

から始めよう^{*17}。稀薄系では相関関数は密度依存性を無視して平衡分布 $g_2(r) \simeq e(r) := e^{-\beta\phi(r)}$ で近似できる。これを式 (4.2) に適用すると、第 2 ビリアル係数の公式

$$B_2 = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left[1 - e^{-\beta\phi(r)} \right] \quad (4.19a)$$

が見出される。

上式 (4.19a) の導出 (教科書 p.54 脚注 4) 式 (4.7) に $g_2(r) = e(r)$ を代入し、 $e'(r) = -\beta\phi'(r)e(r)$ に注意すると

$$\frac{P}{nT} = 1 - \frac{2\pi\beta n}{3} \int_0^\infty dr r^3 \phi'(r) e(r) = 1 + \frac{2\pi n}{3} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d}{dr}(e(r) - 1).$$

最右辺における $e(r) - 1$ は Mayer 関数と呼ばれる。[図 21 のようなポテンシャル $\phi(r)$ に対し Mayer 関数の概形は図 22 のようである [3, pp.190–191]。敢えて $e(r)$ から 1 を引いているため、 $r \rightarrow \infty$ で Mayer 関数はゼロになる。これを踏まえると] 上式最右辺の部分積分から生じる境界項はゼロになると期待され、

$$\frac{P}{nT} = 1 - 2\pi n \int_0^\infty dr r^2 (e(r) - 1)$$

が得られる。これをビリアル展開 (4.18) と比較すると、係数 B_2 は式 (4.19a) のように同定される。[実際、式 (4.19a) は密度 n 依存性を持たないので、ビリアル展開の高次の項に寄与しない。]

note $g_2(r)$ はその定義 (3) より、ある分子から距離 r の位置に別の分子を見出す、無次元に規格化された確率密度と解釈できる。それを 2 体の相互作用のみ考慮した因子 $e^{-\beta\phi(r)}$ で与える際に稀薄系の仮定を用いていると推察される。(他方で圧力 (4.5), (4.7) が 2 体の相関関数 g_2 で表されること自体は、その導出過程より稀薄系の仮定に依らないと考えられる。) なお文献 [3, § 38–39] では相関関数の仮定 $g_2(r) \simeq e(r)$ の代わりに、等価的に配置分配関数の Mayer 関数 $f(r) = e(r) - 1$ による展開を 1 次まで評価して圧力を、したがってビリアル係数 B_2 を計算した。特に 4.1 節末尾で導入したハードコア極限 $1 - e^{-\beta\phi(r)} = \Theta(d - r)$ に対して上式 (4.19a) を評価すると、

$$B_2 = 2\pi \int_0^d dr r^2 = \frac{2}{3}\pi d^3 \quad (4.19b)$$

を得る。またハードコア極限では $B_3 = \frac{5}{8}B_2^2 = \frac{5}{18}\pi^2 d^6$ となることも知られている。

*17 教科書 p.54 脚注 3 の全文を引用する：

コロイドの場合は、稀薄極限でも理想気体にならないので、ここで議論の変更が必要になるかもしれない。しかし稀薄極限での浸透圧の式は理想気体の状態方程式と同じ形であり、同様の議論は可能である。実際、理論的にはブラウン運動をする多体粒子系に対して、ここで議論に変更は必要ない。

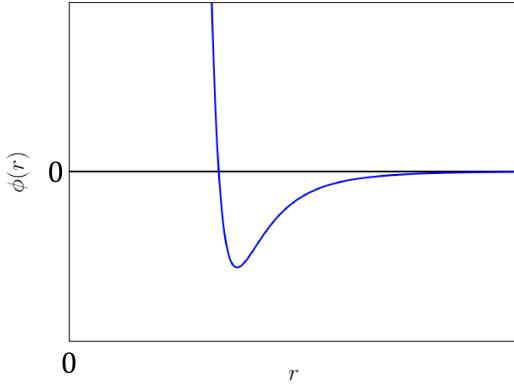


図 21 相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ の典型的な概形

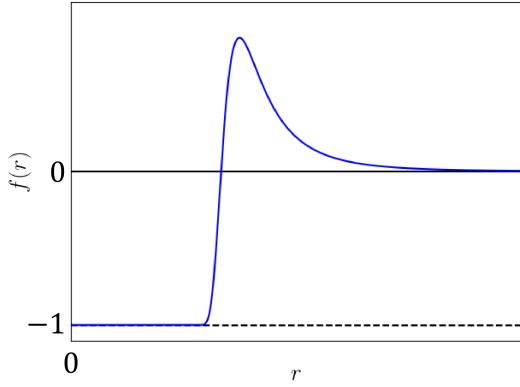


図 22 対応する $f(r) = e^{-\beta\phi(r)} - 1$ の概形

ここでビリアル展開 (4.18) は、[4.1 節末尾で導入した体積分率 $\varphi = \frac{\pi}{6}nd^3$ へと変数を改め、各項を $B_k n^{k-1} = b_k \varphi^k$ ($k = 2, 3, \dots$) とすると]

$$\frac{P}{nT} = 1 + b_2\varphi + b_3\varphi^2 + b_4\varphi^3 + \dots, \quad b_k := \frac{B_k}{(\pi d^3/6)^{k-1}} \quad (4.20)$$

と書き直せる。するとハードコア球に対する係数 B_2, B_3 の計算結果は $b_2 = 4, b_3 = 10$ と書き直される。これらの値を再現する一般項として、

$$b_k = k^2 + k - 2 \quad (4.21)$$

がある程度上手くいく ($k \geq 4$ に対しては近似)。これを用いると式 (4.18) は

$$\frac{P}{nT} = 1 + \sum_{k=2}^{\infty} b_k \varphi^{k-1} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (n^2 + 3n) \varphi^n = \frac{1 + \varphi + \varphi^2 - \varphi^3}{(1 - \varphi)^3} \quad (4.22)$$

となる^{*18}。これを式 (4.11): $\frac{P}{nT} = 1 + 4\varphi g_0(\varphi)$ と等置すると

$$g_0(\varphi) = \frac{1 - (\varphi/2)}{(1 - \varphi)^3} \quad (4.23)$$

を得る。式 (4.22–23) は Alder 転移 (斥力のみの液体系にも関わらず生じる固体への転移) が起きる φ の値 $\varphi_A = 0.49$ 以下で非常に精度の高い近似式であることが知られている。

4.4 相関関数の近似解法

本節では液体論における 2 体の相関関数 $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を近似的に求める手法を紹介する。

^{*18} 最後の等号では和の公式

$$\sum_{n=1}^{\infty} n\varphi^n = \frac{\varphi}{(1 - \varphi)^2}, \quad \sum_{n=1}^{\infty} n^2\varphi^n = \frac{\varphi(1 + \varphi)}{(1 - \varphi)^3}$$

を用いた。[これらは無限等比級数和の公式 $\sum_{n=0}^{\infty} \varphi^n = \frac{1}{1-\varphi}$ を φ で微分して得られる。]

4.4.1 BBGKY ヒエラルキーと Yvon 近似

2 体の相関関数 $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の代わりに、ここでは改めて 2 体の非平衡分布関数 $f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t)$ を考えよう [それらの関係は本稿次項の式 (6)]. 1 体分布と 2 体分布は

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) := \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t)) \rangle, \quad (4.24)$$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}'; t) := \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)) \delta(\mathbf{v}' - \mathbf{v}_j(t)) \rangle \quad (4.25)$$

で定義される。一般に N 体の分布関数を求めるには $(N+1)$ 体の分布関数が必要となる。これを BBGKY (Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon) ヒエラルキー [階層性] という。したがって [無限後退に陥ることなく] 分布関数を求めるには、何らかの近似解法を用いて分布関数の閉じた方程式を得る必要がある。

このことをソフトコア系に対して簡単に説明する。[文献 [6] のノートの付録では Liouville 方程式による BBGKY 階層性の導出を一般的にまとめた。] 1 体分布関数 f は連続の式

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{J}_r - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \mathbf{J}_v \quad (4.26)$$

を満たし、ここに

$$\mathbf{J}_r = \sum_{i=1}^N \langle \dot{\mathbf{r}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i) \rangle, \quad (4.27)$$

$$\mathbf{J}_v = \sum_{i=1}^N \langle \dot{\mathbf{v}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i) \rangle \quad (4.28)$$

である [本稿次項で補足]。ここで粒子分布の連続極限では $\mathbf{J}_r \rightarrow \mathbf{v}f$ と書ける。また粒子の運動方程式 $\dot{\mathbf{v}}_i = -\frac{1}{m} \sum_{j(j \neq i)} \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i}$ より

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_v &= -\frac{1}{m} \sum_i \left\langle \sum_{j(j \neq i)} \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i) \right\rangle \\ &= -\frac{1}{m} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{v}' \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}'; t) \end{aligned} \quad (4.29)$$

となる。[上式 (4.29) 最右辺に $f^{(2)}$ の式 (4.25) を直に代入すると、第 2 辺に戻る。これらの流束 $\mathbf{J}_r, \mathbf{J}_v$ を式 (4.26) に代入すると分かるように、] このとき 1 体分布 f の発展方程式には 2 体分布 $f^{(2)}$ が現れる。

平衡状態では [分布 f の] 時間発展がなくなるので、式 (4.26) は

$$-\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) + \frac{1}{m} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{v}' \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}'; t) = 0 \quad (4.30)$$

と簡略化される。[式 (4.26) で $\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \mathbf{J}_r = f\mathbf{v}, \mathbf{J}_v =$ (式 (4.29)) とおいた。] ここで [4.2.1 項末尾で述べたように]、平衡液体論では速度分布が逆温度 $\beta = 1/T$ での等方的な Maxwell 分布

$$f_M(\mathbf{v}) = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{-3/2} \exp \left(-\beta \frac{mv^2}{2} \right) \quad \left[\text{規格化条件 } \int_0^\infty f_M(\mathbf{v}) 4\pi v^2 dv = 1 \text{ を満たす} \right]$$

で与えられると仮定する。このとき1体分布は位置分布 $n^{(1)}(\mathbf{r})$ との積

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t \rightarrow \infty) = n^{(1)}(\mathbf{r}) f_M(\mathbf{v}) \quad (4.31)$$

で表される [左辺の $t \rightarrow \infty$ は平衡状態を意味する]。これを式 (4.30) に代入すると

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.32)$$

を得る [本稿次項で確認^{*19}]。外場 $\phi_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ がある場合、上式 (4.32) は

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r}) - \beta \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.33)$$

と修正される。[本稿次項で上式 (4.33) を確認する。こうして位置の平衡分布 $n^{(1)}(\mathbf{r})$ の支配方程式にも2体密度 $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が現れる。]

ここで低密度では相関を無視して

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}') \quad (4.34)$$

と書けると仮定する。この [無限後退の] 切断近似を式 (4.33) に代入すると、 $n^{(1)}(\mathbf{r})$ で閉じた式

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} - \beta \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}') \quad (4.35)$$

が得られる。

ここで $n^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ は、粒子を位置 \mathbf{r}_2 に固定したときの位置 \mathbf{r}_1 における条件付き密度 $n_{\mathbf{r}_2}^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ に読み替えることで、2体相関関数 $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ に関係付けられる。実際、位置 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ に粒子を見出す確率密度は

$$\frac{n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{N^2} = \frac{\langle n^{(1)}(\mathbf{r}_2) \rangle}{N} \frac{n_{\mathbf{r}_2}^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{N} = \frac{n}{N^2} n_{\mathbf{r}_2}^{(1)}(\mathbf{r}_1), \quad (4.36')$$

$$\therefore \langle n^{(1)}(\mathbf{r}_2) \rangle = n. \quad (4.38a)$$

これを確率密度の別表現

$$\frac{n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{N^2} = \frac{1}{V^2} g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.37')$$

と等置すると

$$n_{\mathbf{r}_2}^{(1)}(\mathbf{r}_1) = n g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.38b)$$

が得られる。

そこで式 (4.35) で $n^{(1)}(\mathbf{r})$ を上式 (4.38b) に置き換え、さらに球対称な関数 $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(r_{12}), g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_2(r_{12})$ (ただし $r_{12} := |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$) を仮定しよう。実際、平衡状態では $g_2(\mathbf{r})$ は相対距離 $r = |\mathbf{r}|$ のみに依存し、動径分布関数と呼ばれる。すると、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} g_2(r_{12}) = -\beta \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} - \beta n \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} g_2(r_{12}) g_2(r_{32}) \quad (4.39')$$

を得る。[教科書では以降、粒子間相互作用による外場の“平均場”近似 $\phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_1) = \phi(r_{12})$ を行っているものの、本稿ではこの近似を用いない。] さらに

$$h(r) := g_2(r) - 1 \quad (4.40)$$

^{*19} 教科書の $n^{(2)}$ の引数 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を修正した (式 (4.33) も同様)。

を導入する。この関数は $r \rightarrow \infty$ で $h(r) \rightarrow 0$ を満たすため [本稿次項で補足]、Fourier 変換可能である点などにおいて便利である。さらに $|h(r)| \ll 1$ を仮定して線形化すると、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} h(r_{12}) = -\beta \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} - \beta n \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} h(r_{23}), \quad (4.41')$$

$$\therefore h(r_{12}) = -\beta \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_1) - \beta n \int d\mathbf{r}_3 \phi(r_{13}) h(r_{23}) \quad (4.42')$$

が導かれる [本稿次項で式 (4.41') を導出]。上式 (4.42') を Yvon 近似の式という。[これが本項の最終的な結果にあたる^{*20.}] 改めて両辺を n 倍して左辺を

$$n h(r_{12}) = n(g_2(r_{12}) - 1) = n_{\mathbf{r}_2}^{(1)}(\mathbf{r}_1) - n =: \delta n(\mathbf{r}_1)$$

と書き換え、さらに $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_0, \mathbf{r}_3 \rightarrow \mathbf{r}'$ とおくと、Yvon 近似の式 (4.42') は

$$\delta n(\mathbf{r}) = -\beta n \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \beta n^2 \int d\mathbf{r}' h(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.43')$$

とも書ける。最後に簡単のため外場が $\phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}) = 0$ の場合を考えると、式 (4.43') はポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ に対する線形応答の形

$$\delta n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}'), \quad (4.44)$$

$$\chi(\mathbf{r}) := -\beta n^2 h(\mathbf{r}) \quad (4.45')$$

に書ける [本稿次項で補足]。

4.4.1 項について

■連続の式 (4.26) について 系が生成・消滅することのない粒子から成ることを反映して、状態空間 (\mathbf{r}, \mathbf{v}) における密度 f と流束 $(\mathbf{J}_r, \mathbf{J}_v)$ をデルタ関数で適切に表現すれば、(アンサンブル平均 $\langle \dots \rangle$ をとらずとも) 自動的に連続の式 (4.26) が恒等的に満たされることが期待される。そのことの直接的な計算による確認は例えば文献 [7, pp.81–82] で見た。ここから逆に粒子系の流束を式 (4.27–28) のように同定したことが正当化される [6, pp.43–44]。

連続の式 (4.26) は衝突項のない Boltzmann 方程式 $Df/Dt = 0$ に対応する (D は式 (2.1) の Lagrange 微分)。実際、式 (4.27–28) 直後の連続極限「 $\mathbf{J}_r \rightarrow vf$ 」(教科書 p.56 下から 3 行目) と同時に置き換え $\mathbf{J}_v = \frac{F}{m} f$ を施すと、連続の式 (4.26) は

$$0 = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v} f) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\mathbf{F}}{m} f \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \frac{Df}{Dt}$$

と書き換えられる。ただし $Df/Dt = 0$ の前提となる Liouville の定理が成り立つ条件として、力が位置のみの関数 $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ であるか、あるいは Lorentz 力 $\mathbf{F}(\mathbf{v}) = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ である場合を仮定した (文献 [6] のノートの付録を見よ)。実際このとき上式第 2 の等号のように

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{v}) = q \frac{\partial}{\partial v_i} (\epsilon_{ijk} v_j B_k) = q \epsilon_{ijk} \delta_{ij} B_k = 0$$

とできるので、自己無撞着性を納得できる。

^{*20} Yvon 近似の式 (4.42') は右辺にも未知量 $h(r)$ を含んでいる。そこで逐次代入による取り扱いが考えられる。

Boltzmann 方程式では力 \mathbf{F} として外力のみを考慮し、粒子間相互作用の寄与は衝突項として別個に扱うのに対し、式 (4.29) 以降では粒子間相互作用を素直に \mathbf{F} に含めており、したがって改めて衝突項を導入せずとも、この意味で式 (4.26) は正確なダイナミクスを記述することに注意する。

■式 (4.32) の確認 平衡状態における 1 体の分布関数の式 (4.31) に加えて、2 体の分布関数が

$$f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}'; t \rightarrow \infty) = n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_M(\mathbf{v}) f_M(\mathbf{v}') \quad (6)$$

と表されることを仮定する。ここで Maxwell 分布 $f_M(\mathbf{v}) \sim e^{-\beta m v^2 / 2}$ の微分は $\frac{\partial f_M(\mathbf{v})}{\partial \mathbf{v}} = -\beta m \mathbf{v} f_M(\mathbf{v})$ となることに注意すると、このとき平衡分布に対する支配方程式 (4.30) の左辺は

$$\begin{aligned} & -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial n^{(1)}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} f_M(\mathbf{v}) + \frac{1}{m} \int d\mathbf{r}' \left(\int d\mathbf{r}' f_M(\mathbf{v}') \right) \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f_M(\mathbf{v}')}{\partial \mathbf{v}} n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= -f_M(\mathbf{v}) \mathbf{v} \cdot \left[\frac{\partial n^{(1)}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} + \beta \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \end{aligned} \quad (7)$$

とまとめられる。そこで右辺の因子 $[\dots]$ をゼロとおいて式 (4.32) を得る。

■式 (4.33) の確認 外場 $\phi_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ を考慮すると、 \mathbf{J}_v の式 (4.29) には付加的な項

$$-\frac{1}{m} \sum_{n=1}^N \left\langle \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i) \right\rangle = -\frac{1}{m} \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$$

が現れる。その式 (4.30) 左辺への寄与は $+\frac{1}{m} \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)}{\partial \mathbf{v}}$ であり、これを平衡分布 (4.31) に対して評価すると

$$-f_M(\mathbf{v}) \mathbf{v} \cdot \left[\beta \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r}) \right]$$

となる。これを上式 (7) に加え、改めて式全体をゼロとおくと式 (4.33) を得る。

■ $g_2(r = \infty) = 1$ (式 (4.40) の箇所) について 式 (4.38b) より 2 体相関関数 $g_2(r)$ は、ある粒子 (または適当な空間原点) を中心とする球殻体積 $4\pi r^2 dr$ の中の粒子数を

$$\frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr$$

で与える動径分布関数である。このとき

- 粒子の近く $r \rightarrow 0$ では斥力が強くなるので、他の粒子が存在できず $g(r) \rightarrow 0$ となり、
- 遠方 $r \rightarrow \infty$ では相互作用が及ばず、球殻には体積に比例する粒子数

$$\frac{N}{V} 4\pi r^2 dr$$

が含まれるので、 $g(r) \rightarrow 1$ となる

ことが期待される [8, pp.240–241].

■式 (4.41') の導出 式 (4.39') に式 (4.40): $g_2(r) = h(r) + 1$ を代入し、右辺第 2 項において $h(r)$ の 2 次の項を棄てて $h(r)$ に関して線形化する。さらに右辺第 1 項で外力 $\frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1}$ は弱いと仮定し、 $h(r_{12})$ との積は 2 次の微小量として落とす。すると

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} g_2(r_{12}) = -\beta \frac{\partial \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} - \beta n \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} (h(r_{23}) + h(r_{12}) + 1)$$

が得られる。ここで「積分の両端でポテンシャルが消える」(教科書 p.58 一番下)ため

$$\int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} = - \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_3} = 0$$

となることに注意すると、 $h(r_{12}) + 1$ の項は積分に寄与しない。このため式 (4.41') が導かれる。

■線形応答 (4.44'-45') の導出 式 (4.43') で外場をゼロとおき、並進対称性 $h(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}') = h(-\mathbf{r}')$ を利用する。また h は距離 $r' = |\mathbf{r}'|$ の関数なので $h(-\mathbf{r}') = h(\mathbf{r}')$ が成り立つことに注意すると、

$$\delta n(\mathbf{r}) = -\beta n^2 \int d\mathbf{r}' h(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\beta n^2 \int d\mathbf{r}'' h(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}'') \quad (\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

となるので、式 (4.44'-45') を得る。

4.4.2 热力学的矛盾問題

動径分布関数 $g_2(r)$ を求めるのに用いた近似的理論によっては、得られる観測量の平衡統計値たちが一貫性を持たない場合がある。これは熱力学的矛盾問題と呼ばれる。

例えばハードコア液体のエネルギーの平衡期待値 $\langle E \rangle_{\text{eq}}$ を考えよう。それは理想気体に対する表式と相互作用の寄与

$$\langle E \rangle_{\text{eq}}^{\text{id}} = \frac{3}{2}NT, \quad \langle E \rangle_{\text{eq}}^{\text{pot}} = \frac{nN}{2} \int d\mathbf{r}_{12} g_2(r_{12}) \phi(r_{12})$$

の和

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\text{eq}} &= \frac{N}{2} \left[3T + 4\pi n \int_0^\infty dr r^2 g_2(r) \phi(r) \right] \\ &= \frac{N}{2} \left[3T + 4\pi n \int_0^\infty dr r^2 e^{-\beta\phi(r)} \phi(r) y(r) \right] \quad [y(r) \text{ の式 (4.9)}] \end{aligned} \quad (4.46)$$

で与えられる〔本稿次項で補足〕。他方で圧力 (4.7) もまた $g_2(r)$ から計算される。しかるに、これらの量は \mathcal{F} を Helmholtz の自由エネルギーとして

$$\langle E \rangle_{\text{eq}} = \frac{\partial(\beta\mathcal{F})}{\partial\beta}, \quad P = -\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial V}$$

で関係付けられる。さらに式 (3.6) の(等温)圧縮率 β_T や化学ポテンシャル μ もまた \mathcal{F} を用いて

$$\beta_T^{-1} = V \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V^2} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N} \right)_{T,V}$$

と表されるため、無関係ではない。ところが近似計算で得た $g_2(r)$ を用いると往々にして、これらの物理量の間に相互矛盾が生じる。

4.4.2 項について

■ハードコア粒子系のエネルギー平衡値 (4.46) について Ω_N を式 (4.2) の配置分配関数として、分配関数 $Z_N = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \Omega_N$ を用いると、カノニカル分布によるエネルギーの期待値は

$$\langle E \rangle_{\text{eq}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N = \langle E \rangle_{\text{eq}}^{\text{id}} + \langle E \rangle_{\text{eq}}^{\text{pot}}, \quad \langle E \rangle_{\text{eq}}^{\text{id}} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NT, \quad \langle E \rangle_{\text{eq}}^{\text{pot}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Omega_N$$

と計算される。 $\langle E \rangle_{\text{eq}}^{\text{pot}}$ に関しては改めて期待値の直接的な計算の形に戻すと、

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_{\text{eq}}^{\text{pot}} &= \int \frac{d^N \mathbf{r}}{N! h^{3N}} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} \phi(r_{ij}) \right) \frac{e^{-\beta \phi_N(\mathbf{r}^N)}}{\Omega_N} = \frac{N^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi(r_{12}) \int \frac{d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{N! h^{3N}} \frac{e^{-\beta \phi_N(\mathbf{r}^N)}}{\Omega_N} \\ &= \frac{N^2}{2V} \int d\mathbf{r}_{12} \phi(r_{12}) g_2(r_{12}) = \frac{nN}{2} \int dr 4\pi r^2 \phi(r) g_2(r) \quad (\because g_2(r) \text{ の定義式 (3)})\end{aligned}$$

と書き換えられるので、式 (4.46) を得る。

4.4.3 Ornstein-Zernike 関係式と満たすべき条件式

直接相関関数 $c(r)$ を「自己無撞着な式」

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int d\mathbf{r}_3 c(r_{13}) h(r_{23}) \quad (4.47)$$

で定義する。これは粒子 1,2 の相関が短距離の直接的な相関 $c(r_{12})$ と、粒子 3 を介しての相関から成ることを意味し [4 体以上は考えない]，Ornstein-Zernike の式と呼ばれる。これは Yvon 近似の式 (4.42') と同じ形をしていることに注意しよう。ただし未知変数 $h(r), c(r)$ を定めるには、もう 1 つの方程式が必要である。

そこで条件付き密度が [特定の 2 体間のみの相互作用を考慮した] 平衡分布

$$n_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r}) \approx n \exp[-\beta \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)], \quad \therefore \beta \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \approx -\ln \left[\frac{n_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r})}{n} \right]$$

で与えられると仮定する。さらに多体効果による補正を [式 (4.43) の箇所で定義した] 分布のズレ $\delta n(\mathbf{r})$ に関して線形な形に書いて

$$\beta \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \approx -\ln \left[\frac{n_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r})}{n} \right] + \int d\mathbf{r}' X(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta n(\mathbf{r}') \quad (4.48)$$

とおく。基本的にこれが後述 [4.4.5 項] の HNC (hypernetted chain) 近似である。

- T. Morita, Prog. Theor. Phys. **20**, 920 (1958).
- J. M. van Leeuwen, J. Groeneveld, and J. de Boer, Physica **25**, 792 (1959).

ただし上式 (4.48) で定義した応答関数 $X(|\mathbf{r}|)$ [以降では $X(\mathbf{r})$ と表記] は、この時点では未知関数である。

実は $X(|\mathbf{r}|)$ は直接相関関数 $c(\mathbf{r})$ に一致する。実際、 $\ln \left[\frac{n_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r})}{n} \right] = \ln \left[1 + \frac{\delta n(\mathbf{r})}{n} \right] \approx \frac{\delta n(\mathbf{r})}{n}$ として式 (4.48) を $\delta n(\mathbf{r}')$ に関して線形化すると

$$\beta \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \approx \int d\mathbf{r}' \left\{ -\frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{n} + X(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right\} \delta n(\mathbf{r}') \quad (4.49)$$

となる。これは式 (4.44) を逆に解いた形になっているので、積分核

$$\chi^{-1}(\mathbf{r}) := -T \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r})}{n} + X(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.50)$$

は [簡単のため $\mathbf{r}_0 = 0$ とおけば、代入により確かめられるように]

$$\int d\mathbf{r}'' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \chi^{-1}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.51)$$

を満たす [という意味で $\chi(\mathbf{r})$ の“逆行列”である]. 式(4.45): $\chi(\mathbf{r}) = -\beta n(\delta(\mathbf{r}) + nh(\mathbf{r}))$ [右辺第2項を教科書と逆符号に修正した^{*21}] と式(4.50)を上式(4.51)に代入すると

$$h(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -X(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - n \int d\mathbf{r}'' X(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') h(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \quad (4.52)$$

となる. これを式(4.47)と比較すると $c(\mathbf{r}) = -X(\mathbf{r})$ と同定できる.

なお式(4.48)は

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r}) &= n \exp \left[-\beta \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) + \int d\mathbf{r}' X(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta n(\mathbf{r}') \right] \\ &\approx n \exp [-\beta \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] \left[1 + \int d\mathbf{r}' X(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta n(\mathbf{r}') \right] \end{aligned} \quad (4.53)$$

と書き換えることもできる. これが^g Percus-Yevic 近似である.

J. K. Percus and G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).

4.4.4 Percus-Yevic 方程式

Percus-Yevick (PY) 方程式は、直接相関関数を

$$c(r) = g_2(r)[1 - e^{\beta\phi(r)}] \quad (4.54)$$

と近似することに対応する. これを式(4.47)に代入すると

$$g_2(r)e^{\beta\phi(r)} - 1 = -n \int d\mathbf{r}' \left[g_2(r')e^{\beta\phi(r')} - 1 - h(r') \right] h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (4.55)$$

となる [本稿次項を参照].

PY 方程式の利点は、その近似方程式が厳密に解けることがある. 証明抜きに結果のみを紹介すると, $r^* := r/d$ として厳密解は

$$c(r) = \begin{cases} -\frac{(1+2\varphi)^2}{(1-\varphi)^4} + \frac{6\varphi(1+\varphi/2)^2}{(1-\varphi)^4} r^* - \frac{\varphi(1+2\varphi)^2}{2(1-\varphi)^4} r^{*3} & (r^* \leq 1) \\ 0 & (r^* > 1) \end{cases} \quad (4.56)$$

と書ける.

- B. Balescu, Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics (Wiley, New York, 1974).
- M. S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963).
- E. Thiele, J. Chem. Phys. **39**, 474 (1964).
- M. S. Wertheim, J. Math. Phys. **5**, 643 (1964).

なお PY 方程式は近似方程式なので、圧力 P と動径分布関数 $g_0(\varphi)$ は求め方により結果が異なる (熱力学

^{*21} 対応して式(4.52)右辺第1項と結論 $c(\mathbf{r}) = -X(\mathbf{r})$ が本稿では教科書と逆符号になっている. この修正は後の式(4.54–55)とも整合する.

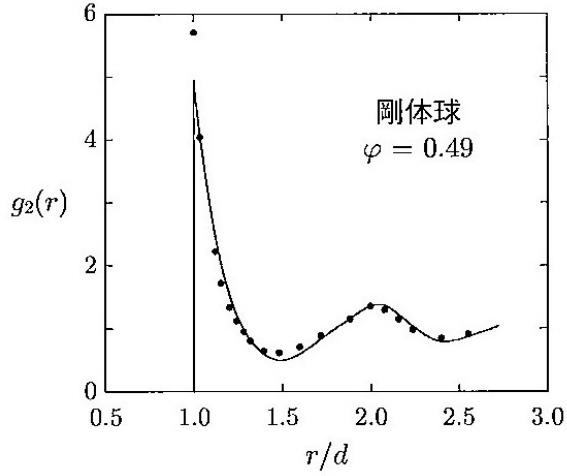


図 23 剛体球系における充填率 $\varphi = 0.49$ での動径分布関数 $g_2(r)$ の振舞い [本稿では教科書から図を採った]

的矛盾問題). しばしばビリアル展開に基づく表式

$$\frac{P}{nT} = \frac{1 + 2\varphi + 3\varphi^2}{(1 - \varphi)^2}, \quad (4.57)$$

$$g_0(\varphi) = \frac{1 + \varphi/2}{(1 - \varphi)^2} \quad (4.58)$$

が用いられる. これらは式 (4.22–23) とはずれており, また数値計算等の結果とも一致しない. しかしながら動径分布関数 $g_2(r)$ に関しては図 23 のように, 数値計算とのずれが小さい. また [HNC 近似 (4.48) をさらに近似すると PY 近似 (4.53) が得られるので], 理屈の上では HNC 近似の方が正確なはずであるにも関わらず, 実際には PY 近似の方がかえって正確な結果を与える.

4.4.4 項について

■PY 方程式 (4.55) の式 (4.54) からの導出と, PY 近似 (4.53) との関係, および式 (4.54) の動機付け 式 (4.38b) と $h(r)$ の定義式 (4.49) に基づき, PY 近似の式 (4.53) の最左辺と最右辺でそれぞれ

$$n_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r}) \rightarrow n g_2(r), \quad \delta n(\mathbf{r}') \rightarrow n(g_2(r') - 1) = nh(r') \quad (8)$$

と置き換えると,

$$g_2(r)e^{\beta\phi(r)} - 1 = n \int d\mathbf{r}' X(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)h(|\mathbf{r}'|) = n \int d\mathbf{r}'' X(|\mathbf{r}''|)h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) \quad (\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

となる. ここで 4.4.3 項で得た結果 $X(r'') = -c(r'')$ を適用し, さらに直接相関関数を式 (4.54) のように設定すると PY 方程式 (4.55) が導かれる.

なお式 (4.54) それ自体の意味は逐次近似的観点から理解できる. すなわち上記の置き換え $n_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r}) \rightarrow n g_2(r)$ を 4.4.3 項の多体効果を無視した第ゼロ近似 $n_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r}) \rightarrow ne^{-\beta\phi(r)}$ と等置すると,

$$g_2(r) = e^{-\beta\phi(r)}, \quad \therefore h(r) = g_2(r) - 1 = e^{-\beta\phi(r)} - 1 = e^{-\beta\phi(r)}(1 - e^{\beta\phi(r)}) = g_2(r)(1 - e^{\beta\phi(r)})$$

を得る. 同様に式 (4.47) で多体効果の項を無視した関係 $h(r) = c(r)$ と上式を比較すると式 (4.54) を得る.

4.4.5 HNC 方程式

HNC 近似では直接相関関数は

$$c(r) = g_2(r) - 1 - \ln g_2(r) - \beta\phi(r) \quad (4.59)$$

を満たし、このとき

$$\ln [g_2(r)e^{\beta\phi(r)}] = -n \int d\mathbf{r}' \left\{ \ln [g_2(r')e^{\beta\phi(r')}] - h(r') \right\} h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (4.60)$$

が成り立つ [本稿次項を参照]。ここで [$r \rightarrow \infty$ で成り立つ式] $y(r) := e^{\beta\phi(r)}g_2(r) \approx 1$ を念頭に

$$\ln [g_2(r)e^{\beta\phi(r)}] = \ln [1 + (g_2(r)e^{\beta\phi(r)} - 1)] \rightarrow g_2(r)e^{\beta\phi(r)} - 1$$

と近似すると PY 近似 [式 (4.55)] が再現される。

4.4.5 項について

■HNC 方程式 (5.60) の式 (4.59) からの導出と、HNC 近似 (4.48) との関係 HNC 近似の式 (4.48) は式 (4.53) の 1 行目と等価であり、そこで再び置き換え (8) を施すと

$$\ln[g_2(r)e^{\beta\phi(r)}] = n \int d\mathbf{r}' X(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)h(|\mathbf{r}'|) = n \int d\mathbf{r}'' X(|\mathbf{r}''|)h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|)$$

となる。ここで 4.4.3 項で得た結果 $X(r'') = -c(r'')$ を適用し、これと連動して直接相関関数を式 (4.59) の逆符号

$$c(r) = -(g_2(r) - 1) + (\ln g_2(r) + \beta\phi(r)) = \ln[g_2(r)e^{\beta\phi(r)}] - h(r)$$

と設定すると、HNC 方程式 (4.60) が導かれる。

第5章 固体のレオロジー

本章では粉体のように、分散した粒子が高密度になり固体的に振舞う場合のレオロジーに関して、最近の研究成果をまとめる。5.1節では固体とは何かを簡単に論じる。5.2節では文献

M. Otsuki and H. Hayakawa, Soft Matter **19**, 2127 (2023)

に基づき、可解な3体モデルを用いて粉体多体系の応力歪曲線の再現を試みる。5.3節で3体モデルの計算とシミュレーションの直接比較を行う。5.4節では固有モード解析に基づき応力歪曲線の再現を試みる。5.5節では固有モード解析を振動剪断系に適用する。

5.1 固体とは何か

物理学の教科書ではしばしば固体と液体の差異は、離散対称性を持つ状態と連続対称性を持つ状態の違いとして説明される。しかし離散対称性は結晶特有の性質であり、アモルファス固体を含む固体全般を特徴付けることはできない。そこで我々は固体の特徴を剛性の存在に求める。

平衡統計力学を用いれば体積剛性(弾性)率 K を計算できる。実際、体積剛性率の定義式(3.5)に圧力(4.7)を代入し、 $n = N/V$ の微分が $\partial n / \partial V = -n/V$ となることに注意すると

$$K = nT - \frac{4\pi}{3}n^2 \int_0^\infty dr \phi'(r)g_2(r)r^3 \quad (5.1)$$

を得る。この結果によれば気体もゼロでない剛性率を持つので、剛性の存在だけで固体を特徴付けるのは難しい。[気体では理想気体の項(第1項)が主要項なので、固体と液体を対象とする] 固体・液体相転移を論じるには $T \rightarrow 0$ の状況を考える必要がある。実際に通常の固体ではポテンシャル寄与(第2項)が支配的となる。ところが $g_2(r) \geq 0$ であることに注意すると、弾性体が安定な条件(2.38): $K > 0$ が成り立つには $\phi'(r) < 0$ [斥力 $f(r) = -\phi'(r) > 0$] の領域が必要である。斥力由来の剛性は粒子が分散している粉体系で実際に観測される。そのような系では高密度に圧縮された状態が不安定であり、圧縮がない状態へと緩和することが剛性の起源となっていると理解できる。また純粋な斥力系に限らず、例えば平衡位置への復元力があれば、斥力の働く範囲が生じるため、 $K > 0$ が満たされる余地がある。

5.2 3体モデル

ここでは3体の粒子のみを考慮した弾塑性モデルを用いて、[3.6節で導入した] 貯蓄弾性率 $G'(\omega)$ と損失弾性率 $G''(\omega)$ を記述することを試みる。粒子が結晶を組んだ状態では、3体モデルの解析解は驚くほど正確に G', G'' を再現する。

5.2.1 モデル

xy 面内で振動剪断歪を受ける2次元の粉体系を、摩擦のある円盤の集まり(全て直径 d)としてモデル化しよう(図24)。多体問題を理論的に直接扱うのは困難である。そこで図25のような3体の問題の解析を通じて多体を記述することを試みる。粒子の相互配置を凍結したまま剪断をかけられるためには、粒子が少なくとも3つ必要なので、3体モデルは考え得る最も簡単なモデルと言える。そこで多体問題としても図24(b)のようなランダムな運動自由度のある粉体は対象とせず、図24(a)のように結晶を組んだ粉体を考える。

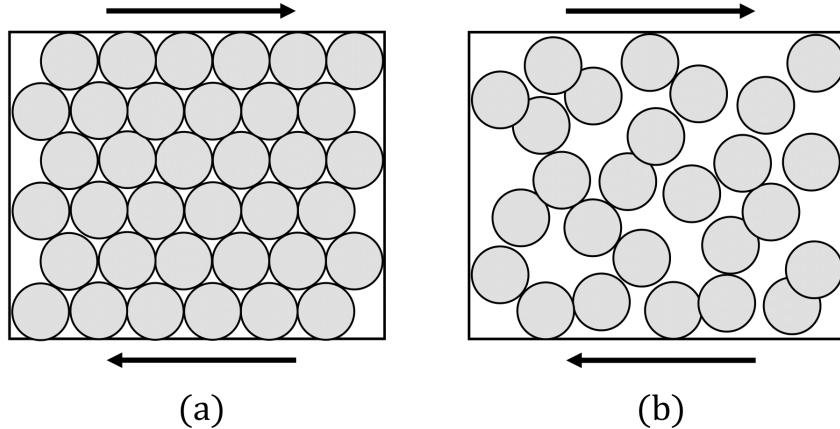


図 24 結晶になっている多体系 (a) と乱れた系 (b) の模式図

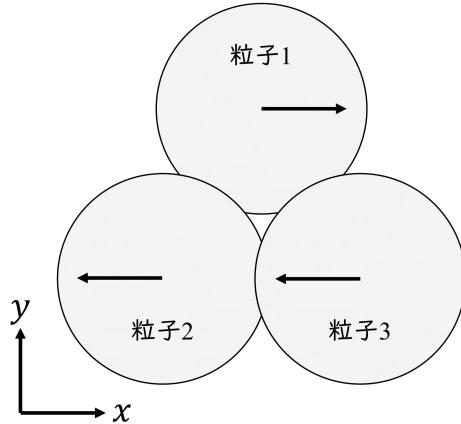


図 25 3 体モデルの模式図 [座標軸を書き加えた]

剪断をかける方向を x 軸に選び、時刻 t での剪断歪を $\gamma(\theta(t))$ とすると、粒子間距離を l として結晶を組んだ 3 粒子の配置は

$$\mathbf{r}_1(t) = \left(\frac{\sqrt{3}\gamma(\theta(t))l}{4}, \frac{\sqrt{3}l}{4} \right), \quad (5.2)$$

$$\mathbf{r}_2(t) = \left(-\frac{\sqrt{3}\gamma(\theta(t))l}{4} - \frac{l}{2}, -\frac{\sqrt{3}l}{4} \right), \quad (5.3)$$

$$\mathbf{r}_3(t) = \left(-\frac{\sqrt{3}\gamma(\theta(t))l}{4} + \frac{l}{2}, -\frac{\sqrt{3}l}{4} \right) \quad (5.4)$$

で決まる [本稿次項で補足]. 後の便宜のため圧縮歪 $\varepsilon := (d - l)/d = 1 - l/d$ を導入しておく. また剪断歪は [式 (3.36) と同様に],

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 \sin \theta, \quad \gamma_0 : \text{歪振幅}, \quad \theta = \omega t : \text{位相}, \quad \omega : \text{角振動数} \quad (5.5)$$

で与える.

ここでは [3.7 節の定義を改めて], 粒子 i, j に関する相対位置ベクトルと方向単位ベクトルを

$$\mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \begin{pmatrix} x_{ij} \\ y_{ij} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{n}_{ij} := \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} = \begin{pmatrix} n_{ij,x} \\ n_{ij,y} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{t}_{ij} := \begin{pmatrix} -n_{ij,y} \\ n_{ij,x} \end{pmatrix} \quad (r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|)$$

で定義する. その上で粒子 i, j 間の相互作用を接触力

$$\mathbf{f}_{ij} = \left(f_{ij}^{(n)} \mathbf{n}_{ij} + f_{ij}^{(t)} \mathbf{t}_{ij} \right) \Theta(d - r_{ij}) \quad (5.6)$$

で与える ($\Theta(\cdot)$ はステップ関数). また粒子回転の効果は無視する^{*22}.

k_N をばね定数, $u_{ij}^{(n)} := d - r_{ij}$ を粒子間の相対(圧縮)接触距離として, 法線方向の接触力を

$$f_{ij}^{(n)} = k_N u_{ij}^{(n)} \quad (5.7)$$

で与える [3.7 節後半(粘性項なし)]. 接線方向に関しても今一つのばね定数 k_T を導入して接触力 $\tilde{f}_{ij}^{(t)} = k_T u_{ij}^{(t)}$ を考え [$u_{ij}^{(t)}$ については 3.7 節の変位 $\xi_{T,ij}$ のノートを参照^{*23}], その $\mu_d f_{ij}^{(n)}$ (μ_d は摩擦係数)との大小に応じて接触力を

$$f_{ij}^{(t)} = \min \left(|\tilde{f}_{ij}^{(t)}|, \mu_d f_{ij}^{(n)} \right) \operatorname{sgn}(\tilde{f}_{ij}^{(t)}) \quad (5.8)$$

で与える ($\operatorname{sgn}(\cdot)$ は符号関数) [式 (3.55–56) に対応^{*24}].

ここで接觸応力 $\sigma := \sigma_{xy}$ を法線方向と接線方向の力の寄与に分けて

$$\sigma(\theta; \gamma_0, \mu_d) = \sigma^{(n)}(\theta; \gamma_0, \mu_d) + \sigma^{(t)}(\theta; \gamma_0, \mu_d) \quad (5.9)$$

と書こう. [引数は振動剪断歪 (5.5) の位相 θ , 振幅 γ_0 , および摩擦係数 μ_d である.] 運動学的寄与 [$P = nT$] を除いた接觸応力の公式 (4.15) を適用すると, 各項は

$$\sigma^{(n)}(\theta; \gamma_0, \mu_d) = -\frac{1}{A} \sum_i \sum_{j(>i)} \frac{x_{ij} y_{ij}}{r_{ij}} f_{ij}^{(n)}, \quad (5.10)$$

$$\sigma^{(t)}(\theta; \gamma_0, \mu_d) = -\frac{1}{A} \sum_i \sum_{j(>i)} \frac{x_{ij}^2 - y_{ij}^2}{r_{ij}} f_{ij}^{(t)} \quad (5.11)$$

と表される. ここに $A = \sqrt{3}l^2/2$ は 2 次元系の面積である. [以上を本稿次項で補足する.] また左辺の独立変数 θ, γ_0, μ_d を右辺では明示しない. 同様に接觸応力による圧力は, 公式 (4.15) の対角成分の平均(の逆符号)として

$$P(\theta; \gamma_0, \mu_d) = \frac{1}{2A} \sum_i \sum_{j(>i)} (x_{ij} f_{ij,x} + y_{ij} f_{ij,y}) \quad (5.12)$$

^{*22} このときストレステンソルは対称と仮定できる. 2.3 節末尾を見よ.

^{*23} 本項では粒子 i, j の相対位置ベクトルを $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = (x_{ij}, y_{ij})$, 接単位ベクトルを $\mathbf{t}_{ij} = (-y_{ij}, x_{ij})/r_{ij}$, 相対速度 $\mathbf{v}_{ij} = \dot{\mathbf{r}}_{ij}$ の成分を $v_{ij}^{(t)} = \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{t}_{ij}$ で定義したため, 粘着接觸では接觸点が変化せず, 接觸点の相対速度成分は

$$0 = \mathbf{t}_{ij} \cdot \left\{ \left(\mathbf{v}_i - \omega_i \frac{d}{2} \mathbf{t}_{ij} \right) - \left(\mathbf{v}_j + \omega_j \frac{d}{2} \mathbf{t}_{ij} \right) \right\} = v_{ij}^{(t)} - \frac{d}{2} (\omega_i + \omega_j),$$

粒子の中心の相対速度成分は $v_{ij}^{(t)} = \frac{d}{2} (\omega_i + \omega_j)$ と表される.

^{*24} ただし粒子 j に対して粒子 i が $\pm \mathbf{t}_{ij}$ 向きに変位するとき, 接線方向の力が逆向き($\mp \mathbf{t}_{ij}$ 向き)となるには, 式 (5.8) の符号の因子は正しくは $-\operatorname{sgn}(u_{ij}^{(t)}) = -\operatorname{sgn}(\tilde{f}_{ij}^{(t)})$ と考えられる (\mathbf{t}_{ij} の定義が何であれ). 他方で 5.6 節では変位が逆符号 $u_{ij}^{(t)}(t) = -\int_0^t dt' v_{ij}^{(t)}(t')$ で定義しており, その場合にはこの修正は不要である.

と書ける。

我々は準静的な変形を考え、 σ と P の $\omega \rightarrow 0$ での振舞いを解析する。また振動剪断を何回か繰り返して初期条件の影響がなくなった、統計的定常状態における $\sigma(\theta)$ を論じる。なお貯蓄弾性率 G' と損失弾性率 G'' はそれぞれ式 (3.47), (3.48) で定義する。[式 (3.45) の箇所で見たように、貯蓄弾性率 G' は剛性率に関係する。それは 5.1 節で挙げられた、固体を特徴付ける量に他ならない。]

5.2.1 項について

■3 体の系と多体系の関係について 3 体の系に対して求めたストレスがそのまま直接、多体系のストレスと比較されることになる。ストレスはその示強性から、着目している領域が多数の粒子を含む限り領域の採り方に依らず、そこで適当に小さな領域を選んでストレスを計算すれば良い。しかし領域が 3 体しか含まない場合にも多体系に対する巨視的なストレスが正確に得られることは、必ずしも自明ではない。あるいはそれは結晶系の対称性から、ある程度は期待されることかもしれない(教科書 p.75 の「アフィン変形」)。

■粒子配置 (5.2-4) について 歪が $\gamma = 0$ のとき、粒子の中心位置 (5.2-4) は図 25 に描かれているように、一边 l の正三角形の頂点の座標

$$\mathbf{r}_1 = \left(0, \frac{\sqrt{3}l}{4} \right), \quad \mathbf{r}_2 = \left(-\frac{l}{2}, -\frac{\sqrt{3}l}{4} \right), \quad \mathbf{r}_3 = \left(\frac{l}{2}, -\frac{\sqrt{3}l}{4} \right) \quad (9)$$

を与える。ここに粒子の一定の y 座標に比例する変位 $(\gamma y, 0)$ を加えると式 (5.2-4) を得る。ここでは原点は正三角形の重心には一致せず、 x 軸は正三角形の高さを 2 等分する位置に選んであるため、歪の項は単に粒子 1 と粒子 2,3 とで同大逆符号になる。

■滑り接触では変位 $u_{ij}^{(t)}$ が一定に保たれること(教科書 p.68 の I.9-11, p.97 の I.2-3)について 接触力の接線成分が $f_{ij}^{(t)} = \mu_d f_{ij}^{(n)}$ に達した後の滑り接触においても、粘着接触の場合の式 $f_{ij}^{(t)} = k_T u_{ij}^{(t)}$ を保持するならば(式 (5.101) の箇所で実際にそうしているように)、人為的な定義として $u_{ij}^{(t)}$ は一定の閾値に留まると見なさねばならない。

■接触応力 (5.10-11) と 2 次元系の面積 A について 奥行き z 方向には単位長さの厚みを想定すると、接触応力の公式 (4.15) は面積 A の 2 次元系に対して $V \rightarrow A$ と置き換えた式

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{A} \sum_{i < j} f_{ij,\alpha} r_{ij,\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y)$$

に修正されると考えられる。ただし上式ではバルクにわたる平均のみを考慮しており、アンサンブル平均 $\langle \cdot \rangle$ の表記は省略した。

3 体モデルのように極端に粒子数の少ない系に対してストレスのバルク平均の概念が意味を成すかは疑問の余地があるものの、平均のストレスが公式 (4.15) で与えられること自体は、式 (4.15) の導出が任意の粒子数の系に対して成り立つため正しい。3 体系に対してもストレスを式 (4.15) で定義したことは、5.3 節でその有用性が判明することから結果的に正当化できる。

ここで脚注*22 を踏まえ、あらかじめ接触応力 $\sigma := \sigma_{xy}$ をストレステンソルの対称性が明白に保証される形

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}) = -\frac{1}{2A} \sum_{i < j} (f_{ij,x} y_{ij} + f_{ij,y} x_{ij})$$

に書こう。これが本文の「回転があるので僅かに存在する非対称部分は無視して」(教科書 p.68, 1.12–13) という但し書きの意味するところと推察される。実際、ここに式 (5.6):

$$f_{ij,x} = f_{ij}^{(n)} \frac{x_{ij}}{r_{ij}} - f_{ij}^{(t)} \frac{y_{ij}}{r_{ij}}, \quad f_{ij,y} = f_{ij}^{(n)} \frac{y_{ij}}{r_{ij}} + f_{ij}^{(t)} \frac{x_{ij}}{r_{ij}}$$

を代入すると、法線方向と接線方向の力 $f_{ij}^{(n)}, f_{ij}^{(t)}$ の寄与はそれぞれ順に

$$\sigma^{(n)} = -\frac{1}{A} \sum_{i < j} \frac{x_{ij} y_{ij}}{r_{ij}} f_{ij}^{(n)} : (5.10), \quad \sigma^{(t)} = -\frac{1}{A} \sum_{i < j} \frac{x_{ij}^2 - y_{ij}^2}{r_{ij}} f_{ij}^{(t)} : (5.11)$$

と同定される。

2 次元系の面積 A としては粒子の位置 (9) を頂点とする一辺 l の正三角形の面積 $A = \sqrt{3}l^2/4$ ではなく、元の公式 (4.15) の導出過程に即して、底辺 \mathbf{r}_{23} 、高さ $y_{12}(= y_{13})$ の長方形の面積 $A = \sqrt{3}l^2/2$ を採っていることに注意する。実際、正三角形とは対照的にこの長方形は粒子対 1,2 および 1,3 の相互作用を明白に含んでいる。他方で粒子 2,3 を結ぶ線は長方形の境界に位置するため、粒子対 2,3 の相互作用をこの長方形に含まれると見なすかには曖昧さがあるものの、もとよりストレス (5.104), (5.107) に粒子対 2,3 は寄与しないため、この点は実質的に問題にならない。同様に粒子 1 の左右に粒子が隣接している場合にも、それらと粒子 1 の相互作用は考えなくて良い。したがって 3 粒子の周りに粒子が敷き詰められている場合にも、(少なくとも歪 $\gamma = 0$ の平衡位置では) この長方形は粒子対 $(i, j) = (1, 2), (1, 3)$ (および (2,3)) 以外の相互作用を含まない。さらに 5.6 節で見るよう、長方形の面積 $A = \sqrt{3}l^2/2$ を用いて初めてストレスの式 (5.13), etc. が導かれる。

5.2.2 理論解析

$\gamma_0 \ll \varepsilon \ll 1$ を仮定すると [圧縮歪 ε は 5.2.1 項で定義]、式 (5.10) の $\sigma^{(n)}(\theta)$ は

$$\sigma^{(n)}(\theta) = \frac{\sqrt{3}k_N\gamma(\theta)}{4} \quad (5.13)$$

となる。また式 (5.11) の $\sigma^{(t)}(\theta)$ は粘着状態 $\gamma_0 < \gamma_c(\mu_d)$ に対して

$$\sigma^{(t)}(\theta) = \frac{\sqrt{3}k_T\gamma(\theta)}{4} \quad (5.14)$$

となり、ここに

$$\gamma_c(\mu_d) = \frac{4\mu_d k_N \varepsilon}{3k_T} \quad (5.15)$$

である。他方で $\gamma_0 \geq \gamma_c(\mu_d)$ の場合には

$$f_{12}^{(t)} = \begin{cases} \frac{\mu_d k_N \varepsilon}{\sqrt{3}} & \left(0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}\right) \\ \frac{\mu_d k_N \varepsilon}{\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{3}k_T(\gamma(\theta) - \gamma_0)}{4} & \left(\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2} + \Psi\right) \\ -\frac{\mu_d k_N \varepsilon}{\sqrt{3}} & \left(\frac{\pi}{2} + \Psi \leq \theta < \frac{3\pi}{2}\right) \\ -\frac{\mu_d k_N \varepsilon}{\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{3}k_T(\gamma(\theta) - \gamma_0)}{4} & \left(\frac{3\pi}{2} \leq \theta < \frac{3\pi}{2} + \Psi\right) \\ \frac{\mu_d k_N \varepsilon}{\sqrt{3}} & \left(\frac{3\pi}{2} + \Psi \leq \theta < 2\pi\right) \end{cases} \quad (5.16)$$

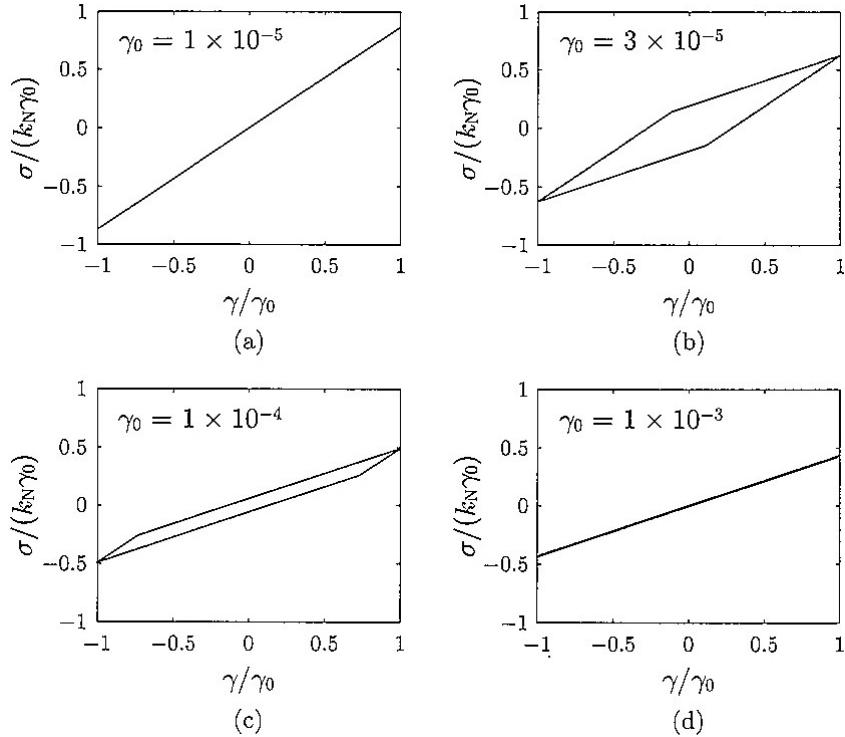


図 26 理論式 (5.9),(5.13–16) による応力歪曲線 (σ - γ グラフ). このでは $k_T/k_N = 1.0$, $\varepsilon = 0.001$, $\mu_d = 0.01$ とした. [このとき式 (5.15) の γ_0 は 1.3×10^{-5} となるので, (a) は常に粘着状態であり, (b)–(d) は接触状態の転移を伴う. 本稿では教科書から図を採った.]

となり, ここに $\Psi = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2\gamma_c(\mu_d)}{\gamma_0} \right)$ である. $\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2} + \Psi$ と $\frac{3\pi}{2} \leq \theta < \frac{3\pi}{2} + \Psi$ は粘着接触状態となっており, それ以外は滑り接触状態である. 以上の導出は 5.6 節にまとめてある. すると応力歪曲線は図 26 のような理論曲線となり, 接触状態の転移がある $\gamma_0 \geq \gamma_c$ の場合は有限面積を囲む平行四辺形のヒステリシスループが得られる. 粘性がなくとも面積が $\mathcal{W} \neq 0$ となり得ることは, 3.6 節末尾の弾塑性モデルで既に見た通りであり, これは有効粘性 (3.43) がゼロでないことに対応する [後の式 (5.20–21)].

γ_0 の増大に伴い, 応力の最大値

$$\tilde{\sigma}_{\max} = (\sigma/\gamma_0)|_{\gamma/\gamma_0=1} = \begin{cases} \frac{\sqrt{3}}{4}(k_N + k_T) & (\gamma_0 < \gamma_c) \\ \frac{\sqrt{3}}{4}k_N + \frac{\mu_d k_N \varepsilon}{\sqrt{3}\gamma_0} = \frac{\sqrt{3}}{4} \left(k_N + k_T \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \right) & (\gamma_0 \geq \gamma_c) \end{cases}$$

は, その最大値 $\sqrt{3}(k_N + k_T)/4$ から最小値 $\sqrt{3}k_N/4$ へと減少する (図 26 も見よ). しかるに貯蓄弾性率 G' は近似的に $\tilde{\sigma}_{\max}$ で与えられる [本稿次項で補足]. したがって $\tilde{\sigma}_{\max}$ の減少は G' の減少を意味する. また損失弾性率 G'' は [定義式 (3.48): $G'' = \frac{1}{\pi\gamma_0^2} \oint \sigma d\gamma$ から分かるように] ループの面積に比例する. ところが図 26 の直線 (a) はもとより, $\gamma_0 (> \gamma_c)$ の比較的大きい (d) においてもループが潰れているので [$\gamma_0 \rightarrow \infty$ で粘着状態の幅 $\Psi \rightarrow 0$], γ_0 の中間的な値で G'' はピークを持つ.

式(5.9),(5.13–16)を代入すると、貯蓄弾性率(3.47)は

$$G' = \begin{cases} \frac{\sqrt{3}(k_N + k_T)}{4} & (\gamma_0 \leq \gamma_c(\mu_d)) \\ \frac{\sqrt{3}}{4} \left\{ k_N + \frac{k_T}{\pi} (\Psi - \sin \Psi \cos \Psi) \right\} & (\gamma_0 > \gamma_c(\mu_d)) \end{cases} \quad (5.17)$$

と求まる[本稿次項で式(5.18)と併せて確認]. 振幅歪 γ_0 が $\gamma_c(\mu_d)$ を超えると、 G' は第2式から第1式へと減少する.[第2式の因子 $(\Psi - \sin \Psi \cos \Psi)$ は常に π 以下である^{*25}.]このような G' の減少は、既に文献

- M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **95**, 062902 (2017).
- M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. Lett. **128**, 208002 (2022).

で知られていた. なお上式(5.17)は等価的に

$$G' = \begin{cases} \frac{\sqrt{3}(k_N + k_T)}{4} & (\gamma_0 \leq \gamma_c(\mu_d)) \\ \frac{\sqrt{3}}{4} k_N + \frac{\sqrt{3}k_T \gamma_c}{\pi \gamma_0} \sin \Psi + \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} (\Psi + \sin \Psi \cos \Psi - 2 \sin \Psi) & (\gamma_0 > \gamma_c(\mu_d)) \end{cases} \quad (5.18)$$

と書くこともできる. 実際 $\gamma_c/\gamma_0 = (1 - \cos \Psi)/2$ なので、上式(5.18)第2式は

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\sqrt{3}}{4} \left\{ k_N + \frac{k_T}{\pi} [2(1 - \cos \Psi) \sin \Psi + \Psi + \sin \Psi \cos \Psi - 2 \sin \Psi] \right\} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4} \left\{ k_N + \frac{k_T}{\pi} (\Psi - \sin \Psi \cos \Psi) \right\} \end{aligned} \quad (5.19)$$

となって、式(5.17)第2式に戻る.

同様に式(5.9),(5.13–16)を代入すると、損失弾性率(3.48)は

$$G'' = \begin{cases} 0 & (\gamma_0 \leq \gamma_c(\mu_d)) \\ \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} (1 - \cos^2 \Psi) & (\gamma_0 > \gamma_c(\mu_d)) \end{cases} \quad (5.20)$$

と求まる[本稿次項で式(5.21)と併せて確認]. これは等価的に

$$G'' = \begin{cases} 0 & (\gamma_0 \leq \gamma_c(\mu_d)) \\ \frac{\sqrt{3}k_T}{\pi} \left\{ \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \cos \Psi + \sin^4 \left(\frac{\Psi}{2} \right) \right\} & (\gamma_0 > \gamma_c(\mu_d)) \end{cases} \quad (5.21)$$

とも書ける.

上式(5.20)から γ_0 が γ_c を超えると、 γ_0 の増大に伴い G'' はゼロから増大してピークとなり、その後ゼロへと漸近することが読み取れる[脚注*25参照]. これは視覚的には図26のループに囲まれた面積の増減に対応する. この3体モデルの G'' の振舞いは多体モデルのシミュレーション結果

M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. Lett. **128**, 208002 (2022).

と基本的には同じである.

なお5.6節で示すように、圧力については

$$P_0 := P(\theta = 0, \gamma_0, \mu_d) = \sqrt{3}k_N \varepsilon \quad (5.22)$$

が得られる.

^{*25} $\gamma_c : \gamma_0 \rightarrow \infty$ のとき $\Psi : \pi \rightarrow 0$ である.

5.2.2 項について

■ $\tilde{\sigma}_{\max} \simeq G'$ (教科書 p.71, 1.2-3) について 原論文の説明をここに載せておく。応力 $\sigma(\theta)$ は位相 θ に関して周期 2π の周期関数なので,

$$\sigma(\theta) = \gamma_0 \sum_{n=1}^{\infty} G'_n \sin(n\theta) + \gamma_0 \sum_{n=1}^{\infty} G''_n \cos(n\theta)$$

と Fourier 展開できる。これを式 (3.46) と比較すると $G'_1 = G'$, $G''_1 = G''$ と同定できる。そこで $n > 1$ の高調波成分による補正を無視すると,

$$G' = \frac{\sigma(\theta = \pi/2)}{\gamma_0} = \tilde{\sigma}_{\max}.$$

■ G' の式 (5.17-18) の導出 まず $\gamma_0 < \gamma_c$ でのストレスは式 (5.9), (5.13), (5.14) より

$$\sigma(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{4}(k_T + k_N)\gamma(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{4}(k_T + k_N)\gamma_0 \sin \theta$$

と表される。よって貯蓄弾性率 (3.47) は

$$G'(\omega) = \frac{1}{\pi\gamma_0} \int_0^{2\pi} d\theta \sigma(\theta) \sin \theta = \frac{\sqrt{3}}{4\pi}(k_T + k_N) \int_0^{2\pi} d\theta \sin^2 \theta = \frac{\sqrt{3}}{4}(k_T + k_N)$$

となり、式 (5.17-18) の第 1 式が得られる。

次に $\gamma_0 \geq \gamma_c$ の場合を考える。 $\sigma^{(n)}$ は依然として式 (5.13) で表されるので、その貯蓄弾性率 G' への寄与は再び $\sqrt{3}k_N/4$ で与えられる。これが式 (5.17-18) 第 2 式の第 1 項である。他方で $\sigma^{(t)}$ の式 (5.16) は、5.6 節ノートの式 (13), (14) より

$$\begin{aligned} \sigma^{(t)} &= \frac{1}{\sqrt{3}l} f_{12}^{(t)} = \frac{1}{\sqrt{3}l} k_T u_{12}^{(t)} = \frac{\sqrt{3}k_T \gamma_0}{4} \times \frac{4}{3} \frac{u_{12}^{(t)}/l}{\gamma_0}, \\ \therefore \frac{1}{\pi\gamma_0} \sigma^{(t)}(\theta) &= \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} \times \begin{cases} \frac{\gamma_c}{\gamma_0} & (0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}) \\ \frac{\gamma_c}{\gamma_0} + (\sin \theta - 1) & (\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2} + \Psi) \\ -\frac{\gamma_c}{\gamma_0} & (\frac{\pi}{2} + \Psi \leq \theta < \frac{3\pi}{2}) \\ -\frac{\gamma_c}{\gamma_0} + (\sin \theta + 1) & (\frac{3\pi}{2} \leq \theta < \frac{3\pi}{2} + \Psi) \\ \frac{\gamma_c}{\gamma_0} & (\frac{3\pi}{2} + \Psi \leq \theta < 2\pi) \end{cases} \end{aligned}$$

と書き換えられる。すると G' への寄与は

$$\begin{aligned} G'^{(t)} &\equiv \frac{1}{\pi\gamma_0} \int_0^{2\pi} \sigma^{(t)}(\theta) \sin \theta d\theta \\ &= \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} \left[\frac{\gamma_c}{\gamma_0} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}+\Psi} \left\{ \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_0} - 1 \right) \sin \theta + \sin^2 \theta \right\} d\theta - \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \int_{\frac{\pi}{2}+\Psi}^{\frac{3\pi}{2}} \sin \theta d\theta \right. \\ &\quad \left. + \int_{\frac{3\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{2}+\Psi} \left\{ \left(-\frac{\gamma_c}{\gamma_0} + 1 \right) \sin \theta + \sin^2 \theta \right\} d\theta + \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \int_{\frac{3\pi}{2}+\Psi}^{2\pi} \sin \theta d\theta \right]. \end{aligned}$$

ここで最右辺の角括弧 $[\dots]$ において,

$$(\text{第 1 項}) + (\text{第 5 項}) = \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \int_{-\frac{\pi}{2}+\Psi}^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta = \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \sin \Psi$$

とまとめられる。また第3項は変数変換 $\theta' = \theta - \pi$ により上式(の第2辺)に一致することが分かる。同様に第4項は

$$(第2項) = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}+\Psi} \left\{ \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_0} - 1 \right) \sin \theta + \sin^2 \theta \right\} d\theta = \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_0} - 1 \right) \sin \Psi + \frac{1}{2} \Psi + \frac{1}{4} \sin 2\Psi$$

に一致する。以上より

$$G^{(t)'} = \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} \left[2 \left(2 \frac{\gamma_c}{\gamma_0} - 1 \right) \sin \Psi + \Psi + \sin \Psi \cos \Psi \right]$$

を得る。これは式(5.18)第2式の残りの項に正確に一致している。

最後に式(5.19)を用いて式(5.18)を書き換えると、式(5.17)が得られる。

■ G'' の式(5.20-21)の導出 式(5.13)の $\sigma^{(n)}$ の G'' に対する寄与は

$$G^{(n)''} \equiv \frac{1}{\pi\gamma_0} \int_0^{2\pi} \sigma^{(n)}(\sigma) \cos \theta d\theta = \frac{\sqrt{3}k_N}{4\pi} \int_0^{2\pi} \sin \theta \cos \theta d\theta = 0.$$

同様に $\gamma_0 < \gamma_c$ での $\sigma^{(t)}$ (式(5.14)) の寄与もゼロなので、式(5.20-21)の第1式を得る。

他方で $\gamma_0 \geq \gamma_c$ では $\sigma^{(t)}$ は式(5.16)で与えられ、その G'' への寄与は

$$\begin{aligned} G^{(t)''} &\equiv \frac{1}{\pi\gamma_0} \int_0^{2\pi} \sigma^{(t)}(\theta) \cos \theta d\theta \\ &= \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} \left[\frac{\gamma_c}{\gamma_0} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta d\theta + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}+\Psi} \left\{ \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_0} - 1 \right) \cos \theta + \sin \theta \cos \theta \right\} d\theta - \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \int_{\frac{\pi}{2}+\Psi}^{\frac{3\pi}{2}} \cos \theta d\theta \right. \\ &\quad \left. + \int_{\frac{3\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{2}+\Psi} \left\{ \left(-\frac{\gamma_c}{\gamma_0} + 1 \right) \cos \theta + \sin \theta \cos \theta \right\} d\theta + \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \int_{\frac{3\pi}{2}+\Psi}^{2\pi} \cos \theta d\theta \right] \\ &= \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} \left[2 \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \int_{-\frac{\pi}{2}+\Psi}^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta d\theta + 2 \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}+\Psi} \left\{ \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_0} - 1 \right) \cos \theta + \sin \theta \cos \theta \right\} d\theta \right] \\ &= \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} \left[2 \frac{\gamma_c}{\gamma_0} (1 + \cos \Psi) + 2 \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_0} - 1 \right) (\cos \Psi - 1) + (\cos^2 \Psi - 1) \right] \\ &= \frac{\sqrt{3}k_T}{4\pi} \left(4 \frac{\gamma_c}{\gamma_0} \cos \Psi + (1 - \cos \Psi)^2 \right) \\ &= \frac{\sqrt{3}k_T}{\pi} \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_0} \cos \Psi + \sin^4 \frac{\Psi}{2} \right) \end{aligned} \tag{10}$$

となるので、式(5.21)第2式を得る。

上式(10)に $\gamma_c/\gamma_0 = (1 - \cos \Psi)/2$ を代入すると、 $G'' = G^{(t)''}$ を式(5.20)へ書き換える。

5.3 多体系のシミュレーションとの比較

3体モデルは厳密に解ける簡単なモデルでありながら、粒子が結晶配置を保ったまま振動剪断を受ける多体系の応答を定量的に再現できるという意味で教育的である。

結晶を組む多体系粒子系のモデルとして、格子定数 l の三角格子上に配置された等サイズの円盤の集まりを考え(図24(a)), 数値シミュレーションを行う。境界効果を避けるために Lees-Edwards 境界条件^{*26}を採用し、

^{*26} 歪がかかる系に対する空間的な周期境界条件。A. Lees and S. Edwards, J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 1921 (1972).

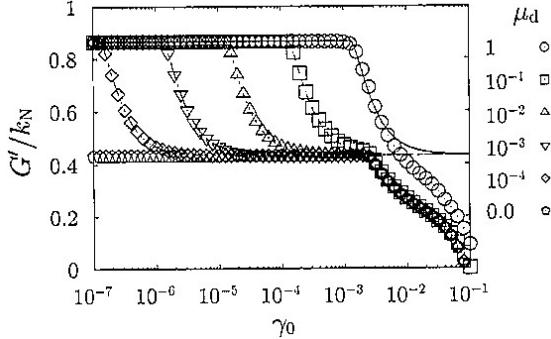


図 27 様々な μ_d に対する貯蓄弾性率 G' の γ_0 依存性

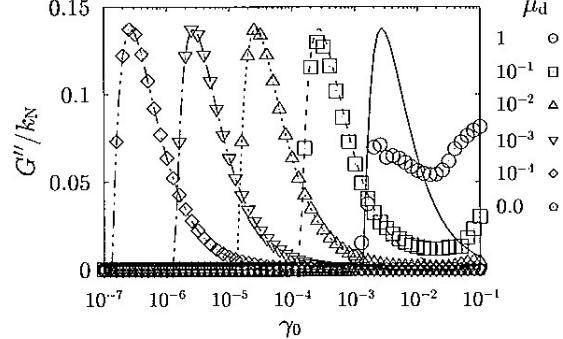


図 28 様々な μ_d に対する損失弾性率 G'' の γ_0 依存性

バルクに剪断をかける SLLOD と呼ばれるモデル [6.4 節も見よ]^{*27}で振動剪断を表現する。多体シミュレーションでは粘性力も含めて、接触力の法線成分と接線成分をそれぞれ

$$f_{ij}^{(n)} \rightarrow \left(k_N u_{ij}^{(n)} + \eta_n v_{ij}^{(n)} \right), \quad (v_{ij}^{(n)} = \dot{u}_{ij}^{(n)}) \quad (5.23)$$

$$f_{ij}^{(t)} \rightarrow \min \left(|\tilde{f}_{ij}^{(t)}|, \mu_d f_{ij}^{(n,el)} \right) \operatorname{sgn}(\tilde{f}_{ij}^{(t)}), \quad (f_{ij}^{(n,el)} = k_N u_{ij}^{(n)}) \quad (5.24)$$

$$\tilde{f}_{ij}^{(t)} \rightarrow \left(k_T u_{ij}^{(t)} + \eta_t v_{ij}^{(t)} \right) \quad (v_{ij}^{(t)} = \dot{u}_{ij}^{(t)}) \quad (5.25)$$

とする。パラメータの値は

$$[\text{粒子数}] N = 64, \quad \frac{k_T}{k_N} = 1.0, \quad \varepsilon = 0.001, \quad \eta_t = \eta_n = \sqrt{mk_N}, \quad \omega = 0.0001 \sqrt{\frac{m}{k_N}}$$

と設定し、振動の $N_c = 20$ サイクル目の 1 周期で式 (3.47–48), (5.12) に基づき、 G' , G'' および $P_0 := P(\theta = 0, \gamma_0, \mu_d)$ を計測する。

貯蓄弾性率 G' の γ_0 依存性を様々な摩擦係数 μ_d に対してプロットした結果を図 27 に示す。曲線は 3 体モデルの解析解 (5.17) を表しており、 $\mu_d = 1$ での $\gamma_0 \geq 0.003$ の場合を除いて、多体シミュレーションのデータ点とよく合っている (フィッティングパラメータはない)。多体系のシミュレーションでは、 $\gamma_0 < \gamma_c(\mu_d)$ では G' で一定であり、 γ_0 が $\gamma_c(\mu_d)$ を超えると G' は減少し、 $\mu_d \leq 0.001$ では $G'/k_N \simeq 0.4$ の 2 つ目のプラトー [横這いの水平線] に移行していることが見て取れる。さらに 2 つ目の γ_0 の臨界値を超えると再び G' が減少している。一方、3 体モデルの解析解はこの第 2 の G' の低下を捉えられていない。これは [γ_0 の増大に伴い解析解の仮定] $\gamma_0 \ll \varepsilon$ が満たされなくなったためである。実際、3 体モデルに対しても数值解を用いれば、定性的には第 2 の G' の低下を再現できる。

次に損失弾性率 G'' の γ_0 依存性を様々な摩擦係数 μ_d に対してプロットした結果を、3 体モデルの解析解 (5.20) による理論曲線とともに図 28 に示す。3 体モデルの解析解は $\gamma_0 \leq 10^{-3}$ ではほぼ完全に多体シミュレーションの結果と一致する。ただし μ_d が比較的大きい場合における大きな γ_0 (とりわけ $\mu_d = 1, \gamma_0 > 10^{-2}$) に対して、 G'' は解析解 (5.20) に反してゼロにならず増加に転じている。これは結晶構造が壊れて塑性変形が生じたためだと想像される。

^{*27} D. J. Evans and G. Morriss, Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids, 2nd Ed. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2008).

なお結晶を組まないアモルファス系に対して大きな γ_0 では、粒子配置の組み換えによる塑性変形が本質的となることから納得できるように、多体系の振舞いを単なる 3 体モデルの改良で捉えることはできない。また粒径が分散を持つために結晶を組まない系の理論解析は現時点では困難であるのに対し、粒子配置が結晶を保ちながらも結合 (k_T, k_N) がランダムな系に対しては、第 7 章で紹介するランダム行列理論が有効と考えられる。

5.4 応力歪曲線の固有モード解析による再現

本節ではランダムな粒子配置を持つアモルファス固体に剪断を加えた際の、剛性率 G の歪 γ 依存性を調べる。[ここでも 5.1 節で言及した剛性率に興味がある。] 手法としては完全な理論的解析を諦め、井嶋等の論文

D. Ishima, K. Saitoh, M. Otsuki, and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **107**, 034904 (2023)

にならった固有モード解析を紹介する。

5.4.1 固有モード解析の序

[原著では多数の参考文献が引用されているが、本稿ではそれらをいちいち孫引かない。]

粉体、コロイド、泡、エマルジョンのような斥力相互作用をする分散粒子から成るアモルファス粒子系は、ジャミング点より高密度で脆弱な固体として振舞う。そのような物質に歪 γ を加えると、剛性率 G が歪に依存しない線形領域が得られるものの、非線形領域では γ の増加に伴い G は減少すること（ソフト化）が知られている。また降伏点移転より上ではストレス雪崩等の塑性流動が生じる。[1.3.2 項の図 4 も見よ。]

摩擦のない粒子系から成るアモルファス固体では、粒子配置で決まる Hesse (ヘッセ) 行列を用いた固有値解析が剛性率の計算に広く用いられてきた。しかし従来の研究結果はシミュレーションによる実測値と必ずしも一致していない。なお臨界歪 γ_c より僅かに小さい歪 γ に対して、Hesse 行列の非ゼロの最小固有値が γ とともに減少することがストレス雪崩の予兆であるとする指摘がある。

一般に摩擦力は接触の履歴に依存するので、Hesse 行列の固有値解析は摩擦のある現実の巨視的物体には適用できないと考えられてきた。実際、例えばイスラエルのグループは Jacobi 行列を用いた固有値解析に基づき、粒子間摩擦由来の振動不安定性があると予言している。

そこで本節では摩擦のある 2 次元粒子系に対して、歪を少し増すごとに十分に安定な配置に緩和させる AQS (athermal quasi-static) プロトコルを採用し、接触点での滑りを無視できると仮定する。そのような系では結局、Jacobi 行列による固有値解析と Hesse 行列による解析は完全に一致し、粒子配置さえ与えられれば、ストレスと歪の複雑な関係式を完全に再現できることが判明する。また非線形ポテンシャルで粒子間相互作用を記述する従来の研究の結果とは異なり、本節で見る調和ポテンシャルで相互作用する粒子系では、ストレス雪崩の予兆はないことが分かった。

Hesse 行列の固有値解析は有効であり、摩擦の有無は結果に本質的な差をもたらさないことが分かったことを踏まえ、5.4.3 項で説明する理論解析では簡単のため摩擦のない粒子系を対象とする。

5.4.2 モデル

2 次元平面に配置された N 個の摩擦のない円盤を考える。粒径 d_i (添字 i は粒子番号) には分散があり、それ故に粒子系は結晶化しないとする。また質量密度は全粒子に共通であり、したがって粒子 i の質量は d_i^2 に比例するものとする。[例えば粒子はサイズにばらつきがあるものの、いずれも共通の材質からできていると

想定すれば良い²⁸.] 粒子 i の一般化座標

$$\mathbf{q}_i := \mathbf{r}_i \quad (5.26)$$

を Descartes 座標 $\mathbf{r}_i := (x_i, y_i)^T$ に選び、また θ_i を粒子 i の回転角とすると、運動方程式は

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i, \quad (5.27)$$

$$I_i \frac{d^2 \theta_i}{dt^2} = T_i. \quad (5.28)$$

[摩擦のある場合には一般化座標 \mathbf{q}_i に回転角 θ_i を含める必要があるものの、摩擦がない場合には \mathbf{q}_i と \mathbf{r}_i の区別は必要ない(教科書 p.81, 1.1-3).] ここで重力等の体積力を無視できる場合には、粒子 i に働く力は

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j(\neq i)} \mathbf{f}_{ij} - m_i \eta_D \dot{\mathbf{r}}_i \quad (5.29)$$

と書けるだろう(ドットは時間微分). ただし η_D は背景流体との相対運動に起因する抵抗力の係数である. また粒子 j が粒子 i に及ぼす力は接触力

$$\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}_{N,ij} \Theta((d_{ij}/2) - |\mathbf{r}_{ij}|) \quad (5.30)$$

で表され、ここに $d_{ij} := d_i + d_j$, $\mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ である. ここでは k_N をバネ定数、変位を $\xi_{N,ij} := (d_{ij}/2) - |\mathbf{r}_{ij}|$, 法単位ベクトルを $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ として、接触時の力を

$$\mathbf{f}_{N,ij} = k_N \xi_{N,ij} \mathbf{n}_{ij} \quad (5.31)$$

で与える.

[5.3 節で紹介した] Lees-Edwards 境界条件の下で、 x 方向の振動歪を実装する. 粒子のランダムな状態から等方的な圧縮を準静的にかけて、式 (5.27) に従い時間発展させつつ、歪をかける前の初期状態を生成する生成する. 次いで各粒子 i に微小歪 $\Delta\gamma$ による変位(「アフィン変形」) $\Delta x_i(\Delta\gamma) := \Delta\gamma \cdot \mathbf{y}_i^{FB}(0)$ を加える. ここで上付き添字 FB は力のバランス(force balance) $\mathbf{F}_i = 0$ の成り立った状態(FB 状態)を表す. 5.4.3 項で示すように、FB 状態はポテンシャルの極小状態に他ならない. アフィン変形を加えた後に系を FB 状態まで緩和させることを繰り返して、歪を $\Delta\gamma$ ずつ増大させると、任意の歪 γ の FB 状態を生成できる.

歪の増大に伴う塑性変形を排除するために、バックトラッキング法を用いる. すなわち歪を $\Delta\gamma_{in}$ だけ増大させた後で塑性イベントが生じた場合、その試行を取り消し、増加量を $0.1\Delta\gamma_{in}$ に変更して改めて歪を増大させる. なお塑性イベントが生じた場合、増加量を $0.01\Delta\gamma_{in}$ に変更する、といった試行を繰り返して塑性イベントがなくなる歪の増加量を採用し、この手続きを歪の増加が与えられた目標 $\Delta\gamma_{in}$ に達するまで繰り返す.

ここで $\zeta = x, y$ として、 $r_i^{FB,\zeta}(\gamma)$ に対して非アフィン変形率

$$\frac{dr_i^{\zeta}(\gamma)}{d\gamma} := \lim_{\Delta\gamma \rightarrow 0} \frac{r_i^{FB,\zeta}(\gamma + \Delta\gamma) - r_i^{FB,\zeta}(\gamma)}{\Delta\gamma} - \delta_{\zeta x} y_i^{FB}(\gamma) \quad (5.32)$$

を導入する. [すなわち $\Delta\gamma$ に伴う変位を $\Delta x_i^{FB} = \Delta\gamma \cdot \mathbf{y}_i^{FB} + \Delta \dot{x}_i$, $\Delta y_i^{FB} = \Delta \dot{y}_i$ と見る²⁹. 以上が 5.4.1 項で言及した AQS である(教科書 p.80).]

²⁸ 教科書 5.3 節では粒径が 2 種類の粒子から成るアモルファス系の多体シミュレーションにも(半ば形式的に)言及されており、「アモルファス系の 2 種の粒子は質量密度が等しいとしよう」(p.73, 1.2-3) とある. ここでも同一種類の粒子のバルクにおける質量密度ではなく、個々の粒子そのものの質量密度のことを述べていると考えられる.

²⁹ しばらく空間位置を文字 \mathbf{x}, \mathbf{y} などで表すことはないので、単に $r_i^x \rightarrow x_i$, $r_i^y \rightarrow y_i$ などと書いても表記上の問題は生じない.

系を特徴付ける一般化座標をまとめて $\mathbf{q}(\gamma) := (\mathbf{q}_1(\gamma), \dots, \mathbf{q}_N(\gamma))^T$ と書き、歪 γ での FB 状態におけるその値を $\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma)$ で表す。1つのサンプルの $\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma)$ に対して剪断応力は [式 (4.15) の対称化]

$$\sigma(\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma)) = -\frac{1}{2L^2} \sum_i \sum_{j(>i)} [f_{ij}^x(\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma))r_{ij}^y(\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma)) + f_{ij}^y(\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma))r_{ij}^x(\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma))] \quad (5.33)$$

で与えられる。

1つのサンプルに対する剛性率は

$$g := \left. \frac{d\sigma(\mathbf{q}(\gamma))}{d\gamma} \right|_{\mathbf{q}(\gamma)=\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma)} \quad (5.34)$$

で定義される。この右辺の微分の意味は

$$\left. \frac{d\sigma(\mathbf{q}(\gamma))}{d\gamma} \right|_{\mathbf{q}(\gamma)=\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma)} = \lim_{\Delta\gamma \rightarrow 0} \frac{\sigma(\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma + \Delta\gamma)) - \sigma(\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma))}{\Delta\gamma}. \quad (5.35)$$

様々な初期条件に応じたサンプルにわたるアンサンブル平均

$$G := \langle g \rangle \quad (5.36)$$

で剛性率を求める。

5.4.3 固有値解析

(1) Hesse 行列

i, j を粒子番号、また $\alpha, \beta = x, y$ として、Hesse 行列は行列要素

$$H_{ij}^{\alpha\beta} := \left. \frac{\partial^2 \delta e_{ij}(\mathbf{q}(\gamma))}{\partial r_i^\alpha \partial r_j^\beta} \right|_{\mathbf{q}(\gamma)=\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma)} \quad (5.37)$$

で定義される。ただし δe_{ij} は粒子配置の FB 状態 $\{\mathbf{r}_i^{\text{FB}}\}$ からのズレ $\delta \mathbf{r}_i := \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\text{FB}}$ に付随する有効ポテンシャル・エネルギー

$$\delta e_{ij} := \frac{k_N}{2} (\delta \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij})^2 \quad (5.38)$$

であり、ここに

$$\delta \mathbf{r}_{ij} := \delta \mathbf{r}_i - \delta \mathbf{r}_j. \quad (5.39)$$

[上式 (5.38) は接触力 (5.30–31) に基づいており、したがって] 粒子 i と j が接触していない場合には $H_{ij}^{\alpha\beta} = 0$ と約束する。

式 (5.37) を行列要素を持つ Hesse 行列は

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{N1} & \cdots & H_{NN} \end{bmatrix} \quad (5.40)$$

の形をとり、ここで各ブロックは粒子対 i, j に関する 2×2 のサブ行列

$$H_{ij} = \begin{bmatrix} H_{ij}^{xx} & H_{ij}^{xy} \\ H_{ij}^{yx} & H_{ij}^{yy} \end{bmatrix} \quad (5.41)$$

である。

Hesse 行列 \mathbf{H} の固有値 λ_n に属する (右) 固有ベクトルを $|\Phi_n\rangle$ と書くと、これらは固有方程式

$$\mathbf{H}|\Phi_n\rangle = \lambda_n |\Phi_n\rangle \quad (5.42)$$

を満たす。ところが Hesse 行列 \mathbf{H} は実対称行列なので、固有値は実数であり、固有関数は実際に選ぶことができ、さらに異なる固有値に属する固有関数は互いに直交する。すなわち左固有ベクトル $\langle\Phi_n|$ (行ベクトル) を導入すると、規格化された固有ベクトルは正規直交性 $\langle\Phi_m|\Phi_n\rangle = \delta_{mn}$ を満たす。また安定性を考慮すると、全ての固有値が非負である^{*30}。以下では簡単のため Hesse 行列の固有値に縮退はない仮定する^{*31}。

(2) 固有モードに基づく剛性率の表式

次に固有値解析を用いて式 (5.36) の剛性率を決める方法を説明する。[大局的なポイントは剛性率の式 (5.33–34) における力が、後の式 (5.46) を通じて Hesse 行列要素で表されることである。すると非アフィン変形に伴う変位を与える歪微分 (5.48) や、非アフィン変形の剛性率への寄与 (5.53) が \mathbf{H} の固有値・固有ベクトルから計算できることになる。]

力のベクトル

$$|F(\mathbf{q}(\gamma))\rangle := [\mathbf{F}_1(\mathbf{q}(\gamma)), \mathbf{F}_2(\mathbf{q}(\gamma)), \dots, \mathbf{F}_N(\mathbf{q}(\gamma))]^T \quad (5.43)$$

を導入する。FB 状態では

$$|F(\mathbf{q}(\gamma))\rangle|_{\mathbf{q}(\gamma)=\mathbf{q}^{FB}(\gamma)} = |0\rangle, \quad \frac{d|F(\mathbf{q}(\gamma))\rangle}{d\gamma}\Big|_{\mathbf{q}(\gamma)=\mathbf{q}^{FB}(\gamma)} = |0\rangle \quad (5.44)$$

が成り立つ ($|0\rangle$ はゼロ・ベクトル)。

ここで

$$\left| \frac{d\dot{\mathbf{q}}}{d\gamma} \right\rangle := \left[\frac{d\dot{r}_1^x}{d\gamma}, \frac{d\dot{r}_1^y}{d\gamma}, \dots, \frac{d\dot{r}_N^x}{d\gamma}, \frac{d\dot{r}_N^y}{d\gamma} \right]^T \quad (5.45)$$

を導入して式 (5.32) を用いると、力の歪微分はアフィン変形と非アフィン変形の寄与に分けて

$$\frac{d|F(\mathbf{q}(\gamma))\rangle}{d\gamma}\Big|_{\mathbf{q}(\gamma)=\mathbf{q}^{FB}(\gamma)} = -|\Xi\rangle + \mathbf{H}\left| \frac{d\dot{\mathbf{q}}}{d\gamma} \right\rangle \quad (5.46)$$

と書くことができ [本稿次項で導出]、ここに

$$|\Xi\rangle := \sum_j \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{j1}^{xx} r_{1j}^y \\ \mathbf{H}_{j1}^{xy} r_{1j}^y \\ \vdots \\ \mathbf{H}_{jN}^{xx} r_{Nj}^y \\ \mathbf{H}_{jN}^{xy} r_{Nj}^y \end{bmatrix} \quad (5.47)$$

である。

式 (5.46) の左辺はゼロなので

$$\left| \frac{d\dot{\mathbf{q}}}{d\gamma} \right\rangle = \sum_n' \frac{\langle\Phi_n|\Xi\rangle}{\lambda_n} |\Phi_n\rangle \quad (5.48)$$

^{*30} この性質は Lees-Edwards 境界条件の下で剪断をかけても成り立つ。

^{*31} 縮退がある場合にも同じ固有値に属する固有ベクトルを直交系に選べるため、縮退の有無によって本質的な違いは現れない。

と書ける [本稿次項で補足]. ただし \sum_n' は分母の固有値 $\lambda_n \neq 0$ を満たす固有状態にわたる和である^{*32}. 塑性変形があると固有値と固有関数は、したがって上式 (5.48) は不連続に変化する.

剛性率をアフィン変形の寄与 g_A と非アフィン変形の寄与 g_{NA} に分けて

$$g := g_A + g_{NA} \quad (5.49)$$

と書くと、式 (5.33–34) より

$$g_A := \frac{1}{2L^2} \sum_{i,j(i \neq j)} r_{ij}^y [r_{ij}^y H_{ji}^{xx} + r_{ij}^x H_{ji}^{yx}], \quad (5.50)$$

$$g_{NA} := \frac{1}{2L^2} \sum_{i,j(i \neq j)} \left[\sum_{\zeta=x,y} \left(r_{ij}^y H_{ij}^{x\zeta} + r_{ij}^x H_{ij}^{y\zeta} \right) \frac{dr_{ij}^\zeta}{d\gamma} \right] \quad (5.51)$$

と同定される [本稿次項で補足]. ただし

$$\frac{dr_{ij}^\beta}{d\gamma} := \frac{dr_i^\beta}{d\gamma} - \frac{dr_j^\beta}{d\gamma} \quad (5.52)$$

を導入した.

式 (5.48) を代入すると、非アフィン変形に伴う剛性率 (5.51) は

$$g_{NA} = -\frac{1}{L^2} \sum_n' \frac{\langle \Phi_n | \Xi \rangle \langle \Xi | \Phi_n \rangle}{\lambda_n} \quad (5.53)$$

と書ける. またアフィン変形に伴う剛性率 (5.50) は

$$g_A = \frac{1}{L^2} \langle Y | \Xi \rangle \quad (5.54)$$

と書くことができ、ここに

$$\langle Y | := [y_1, 0, y_2, 0, \dots, y_N, 0] \quad (5.55)$$

である. [上式 (5.53–54) を本稿次項で補足する.]

数値計算との比較には剛性率そのものよりもストレスを用いる方が便利である. その場合、理論的なストレス $\sigma^{\text{th}}(\gamma)$ は剛性率 (5.49) を用いて

$$\sigma^{\text{th}}(\gamma + \Delta\gamma) := \sigma(\mathbf{q}^{\text{FB}}(\gamma)) + g(\gamma)\Delta\gamma \quad (5.56)$$

で与える.

5.4.3 項について

■式 (5.46) の導出 便宜的に相互作用ポテンシャルの粒子対にわたる和を V とおくと、

$$\frac{dF_i^\alpha}{d\gamma} \Big|_{\text{FB}} = - \frac{d}{d\gamma} \frac{\partial V}{\partial r_i^\alpha} \Big|_{\text{FB}} = - \sum_{j,\beta} \frac{dr_j^\beta}{d\gamma} \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^\alpha \partial r_j^\beta} \Big|_{\text{FB}} = - \sum_{j,\beta} \frac{dr_j^\beta}{d\gamma} \frac{\partial^2 \delta e_{ij}}{\partial r_i^\alpha \partial r_j^\beta} \Big|_{\text{FB}} = - \sum_{j,\beta} \frac{dr_j^\beta}{d\gamma} \Big|_{\text{FB}} H_{ij}^{\alpha\beta}.$$

^{*32} 実際の計算では非ゼロであっても $\lambda_n/k_N \leq 10^{-12}$ 以下の固有モードは無視する.

ここで微分 $\frac{dr_j^\beta}{d\gamma} \Big|_{FB}$ は式 (5.35) と同様に定義していることを踏まえて、式 (5.32): $\frac{dr_j^\beta}{d\gamma} \Big|_{FB} = \delta^{\beta x} (r_j^y)^{FB} + \frac{dr_j^\beta}{d\gamma}$ を代入すると、

$$\frac{dF_i^\alpha}{d\gamma} \Big|_{FB} = - \sum_j H_{ij}^{\alpha x} (r_j^y)^{FB} - \sum_{j,\beta} H_{ij}^{\alpha\beta} \frac{dr_j^\beta}{d\gamma}$$

を得る。ところで FB 状態の粒子配置に任意の一様な並進 $\delta r_j^\beta = \delta a^\beta$ を施しても、粒子に働く力は $F_i^\alpha = 0$ に留まるので、Hesse 行列に対する条件

$$0 = (\delta F_i^\alpha)^{FB} = - \sum_{j,\beta} \delta a^\beta \cdot H_{ij}^{\alpha\beta}, \quad \therefore \sum_j H_{ij}^{\alpha\beta} = 0$$

が見出される。すると上式第 1 項で $-(r_j^y)^{FB} \rightarrow (r_{ij}^y)^{FB}$ と置き換えたときのおつりはゼロなので、

$$(0 =) \frac{dF_i^\alpha}{d\gamma} \Big|_{FB} = + \sum_j H_{ji}^{x\alpha} (r_{ij}^y)^{FB} - \sum_{j,\beta} H_{ij}^{\alpha\beta} \frac{dr_j^\beta}{d\gamma} \quad (11)$$

を得る。したがって式 (5.46) は右辺全体の符号が逆と考えられる^{*33}。また $|\Xi\rangle$ の式 (5.47) における r_{ij}^y は FB 状態で評価される。

■式 (5.48) について 式 (5.46) に左から $\langle \Phi_n |$ を掛けると、

$$\langle \Phi_n | \Xi \rangle = \left\langle \Phi_n \left| H \left| \frac{dq}{d\gamma} \right. \right. \right\rangle = \lambda_n \left\langle \Phi_n \left| \frac{dq}{d\gamma} \right. \right\rangle$$

を得る。これは「非アフィン変形を H の固有関数で展開し」(教科書 p.83, l.11) た関係

$$|\Xi\rangle = \sum_m \lambda_m |\Phi_m\rangle \left\langle \Phi_m \left| \frac{dq}{d\gamma} \right. \right\rangle$$

と等価である。すると固有値 $\lambda_n \neq 0$ の固有状態 $|\Phi_n\rangle$ に関する $\left| \frac{dq}{d\gamma} \right\rangle$ の展開係数は $\left\langle \Phi_n \left| \frac{dq}{d\gamma} \right. \right\rangle = \frac{\langle \Phi_n | \xi \rangle}{\lambda_n}$ ので、式 (5.48) を得る。

ただしこの導き方から、式 (5.48) にはゼロ固有値に属する固有状態を加える任意性があるはずである。もともと式 (5.48) の段落 (教科書 p.83) にあるように塑性変形の有無を判定する指標として式 (5.48) を用いるだけならば、この不定性は問題にならないと考えられる。しかし 5.4.4 項 (教科書 p.85, l.12-14) では塑性変形を (i) ストレスの減少 $\sigma(\gamma) - \sigma(\gamma - \Delta\gamma) < 0$ または (ii) 剛性率の減少 $G(\gamma - \Delta\gamma) - G(\gamma) > 1.0 \times 10^{-2} k_N$ のいずれかが満たされる場合として判定している。また 5.4.4 項では式 (5.48) のベクトル $|dq/d\gamma\rangle$ そのものを主要な結果として描画している。さらに g_{NA} の式 (5.53) には和の範囲が直接影響する。

そこで我々の目標はあくまで FB 状態を保持しつつ、系の歪を次第に増加させることであったことを思い出そう。歪はエネルギー変化 (3.15) をもたらし、したがって対偶をとると、系のエネルギー変化を伴わない変位は歪の増大に寄与しない。さて、一般に粒子の微小変位 δr_i^α に伴う系のエネルギー変化は、Hesse 行列 (5.37) の 2 次形式

$$\delta e = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha,\beta} H_{ij}^{\alpha\beta} \delta r_i^\alpha \delta r_j^\beta$$

で表される。(FB 状態を考えているので変位の 1 次の項は現れない。) しかるに H のゼロ固有値に対応する固有ベクトル v_j^β は固有方程式 (5.42): $\sum_{j,\beta} H_{ij}^{\alpha\beta} v_j^\beta = 0$ を満たす。このときこの固有ベクトルに比例する変位

^{*33} 式 (5.46) 全体をゼロとおいて得られる後の式 (5.48) には、符号の違いは影響しない。剛性率の式 (5.50-51) には影響する。

$\delta r_j^\beta \sim v_j^\beta$ は系のエネルギー変化 δe をゼロにするので、変位を与える式 (5.48) において我々の興味から除外できる。

■ g_A, g_{NA} の式 (5.50–51) について 歪微分 (5.46) の符号を上式 (11) のように修正する。微小な歪 γ に対して力は歪微分 (11) の γ 倍

$$F_i^\alpha = \sum_j f_{ij}^\alpha, \quad f_{ij}^\alpha = \gamma \left\{ H_{ji}^{x\alpha} r_{ij}^y - \sum_\beta H_{ij}^{\alpha\beta} \frac{d\hat{r}_j^\beta}{d\gamma} \right\}$$

で与えられる(以降、ラベル FB は適宜省略)。これを応力 (5.33):

$$\sigma = -\frac{1}{2 \cdot 2L^2} \sum_{i,j(i \neq j)} (f_{ij}^x r_{ij}^y + f_{ij}^y r_{ij}^x)$$

に代入すると、剛性率 (5.34) は

$$g = \left. \frac{d\sigma}{d\gamma} \right|_{FB} = -\frac{1}{4L^2} \sum_{i,j} \left\{ r_{ij}^y (H_{ji}^{xx} r_{ij}^y + H_{ji}^{xy} r_{ij}^x) - \sum_\beta (H_{ij}^{x\beta} r_{ij}^y + H_{ij}^{y\beta} r_{ij}^x) \frac{d\hat{r}_j^\beta}{d\gamma} \right\}$$

と表される。よって式 (5.50–51) 全体の数係数を修正して

$$g_A := -\frac{1}{4L^2} \sum_{i,j} r_{ij}^y (H_{ji}^{xx} r_{ij}^y + H_{ji}^{yx} r_{ij}^x), \quad (5.50')$$

$$g_{NA} := +\frac{1}{4L^2} \sum_{i,j} \sum_\beta (H_{ij}^{x\beta} r_{ij}^y + H_{ij}^{y\beta} r_{ij}^x) \frac{d\hat{r}_j^\beta}{d\gamma} = -\frac{1}{8L^2} \sum_{i,j} \sum_\beta (H_{ij}^{x\beta} r_{ij}^y + H_{ij}^{y\beta} r_{ij}^x) \frac{d\hat{r}_{ij}^\beta}{d\gamma} \quad (5.51')$$

と同定できる。ただし式 (5.50') 第 2 項では Hesse 行列の対称性 $H_{ji}^{xy} = H_{ji}^{yx}$ を考慮した。また式 (5.51') 第 2 の等号では因子 $(H_{ij}^{x\beta} r_{ij}^y + H_{ij}^{y\beta} r_{ij}^x)$ が添字 i, j に関して反対称なので、 $\frac{d\hat{r}_{ij}^\beta}{d\gamma} = \frac{d\hat{r}_i^\beta}{d\gamma} - \frac{d\hat{r}_j^\beta}{d\gamma}$ の 2 項の寄与が等しいことに注意した。

■ g_A, g_{NA} の式 (5.53–54) について 式 (5.50'),(5.51') に 2 つの項が現れるのは、ストレスをあらかじめ x, y に関する対称化した形 (5.33) に書いたことに起因している。この措置を施さなければ、式 (5.50'),(5.51') の第 1 項(の 2 倍)のみが得られる。そこで式 (5.51') 第 2 項の第 1 項の因子は

$$\sum_{i,\zeta} \left(\sum_j H_{ji}^{x\zeta} r_{ij}^y \right) \frac{d\hat{r}_i^\zeta}{d\gamma} = \left\langle \Xi \left| \frac{d\hat{q}}{d\gamma} \right. \right\rangle = \sum_n' \frac{\langle \Phi_n | \Xi \rangle \langle \Xi | \Phi_n \rangle}{\lambda_n}$$

のように、式 (5.53) の形へと書き換える。また式 (5.50') 第 1 項の因子は、式 (5.54) の形

$$\sum_{i,j} r_{ij}^y \cdot H_{ji}^{xx} r_{ij}^y = \sum_{i,j} (y_i - y_j) H_{ji}^{xx} r_{ij}^y = 2 \sum_{i,j} H_{ji}^{xx} r_{ij}^y \cdot y^i = \langle Y | \Xi \rangle$$

に書き換える。

5.4.4 計算結果と議論

ここでは摩擦(したがって回転)のある粒子系に対して、固有値解析と数値シミュレーションの結果を比較する。

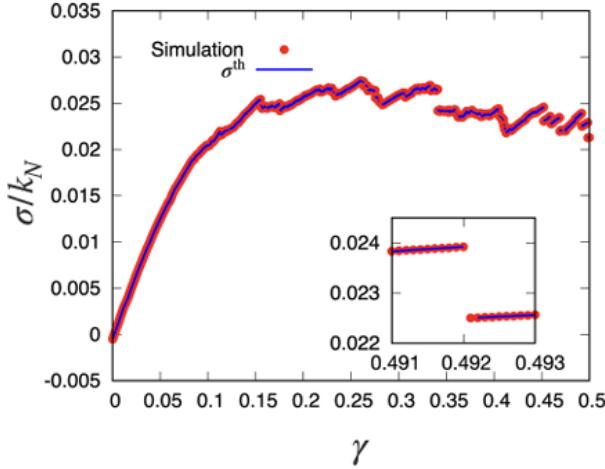


図 29 歪 $0 \leq \gamma \leq 0.5$ に対する 1 サンプルの応力歪曲線 (粒子数 $N = 128$). 実線は固有値解析に基づく理論曲線, ●はシミュレーション結果を表す. [本稿では原論文から図を採った.]

まず応力歪曲線の典型的なサンプルを図 29 に示す. ここから塑性変形が多数あるような γ が大きい領域においても, 固有値解析とシミュレーションで求めたストレスはほぼ一致していることが見て取れる. ただし塑性変形の起きる降伏点 $\gamma = \gamma_c$ では系が不安定であり, 固有値解析の式 (5.56) を適用できないため, γ_c で理論曲線は途切れている.

次に降伏点近傍での最小固有値のプロットを図 30 (a) に示す. ここから最小固有値は降伏点で予兆なく突然不連続に降下していることが読み取れる. これはストレス降下の降伏減少の予兆を非ゼロの最小固有値の振舞いから推定できるとする, 非線形ポテンシャルで相互作用する系に対する従来の報告とは異なっている [本研究では調和ポテンシャル (5.38) を仮定]. 剛性率もまた図 30 (b) のように予兆なく突然不連続に変化しており, 先行研究で報告されている降伏点付近の振舞い $g - g_{\text{reg}} \sim -(\gamma_c - \gamma)^{-1/2}$ (ただし g_{reg} は「正則な部分」(教科書 p.77, 1.4–5)) は, ここでは見られない. したがって地震をはじめとするストレス雪崩に対して, 系によっては塑性現象の予兆が得られない場合もあり得るということが, 教訓として言える.

ここで降伏点に達する (a) 直前の歪 γ_{c-} と (b) 直後の歪 γ_{c+} での, 最小固有値に対応する固有ベクトルをそれぞれ順に図 31 (a),(b) に示す. [固有ベクトルの $2N$ 個の成分は N 粒子の各々に対して 2 次元のベクトルを定義する. これは式 (5.48) より非アフィン変形に伴う粒子の変位の主要項と解釈できる.] ただし $R_{n,i}^l$ は対応する固有ベクトルの回転成分を表す. [粉体系が連続体として] 時計回りと反時計回りに回転している領域が共存しており, 各領域内では粒子は協同的に動いていることが見て取れる.

図 32 は $\gamma = \gamma_{c+}$ における $|d\dot{\mathbf{q}}/d\gamma\rangle$ を, (a) 固有値解析と (b) シミュレーションに対して示している (l/d は粒子回転に関わる成分). それらの結果は区別が付かず, ここから固有モード解析の有効性が裏付けられる.

[前述のように] 降伏点 γ_c での塑性変形は固有値解析で捉えられない. そこで降伏点を挟んでの非アフィン変形を

$$\Delta\dot{\mathbf{q}}|_c := \begin{bmatrix} \Delta\dot{\mathbf{q}}_1|_c \\ \Delta\dot{\mathbf{q}}_2|_c \\ \vdots \\ \Delta\dot{\mathbf{q}}_N|_c \end{bmatrix}, \quad \Delta\dot{\mathbf{q}}_i|_c := \begin{bmatrix} r_i^{\text{FB},x}(\gamma_{c+}) - r_i^{\text{FB},x}(\gamma_{c-}) - \Delta\gamma r_i^{\text{FB},y}(\gamma_{c-}) \\ r_i^{\text{FB},y}(\gamma_{c+}) - r_i^{\text{FB},y}(\gamma_{c-}) \\ l_i^{\text{FB}}(\gamma_{c+}) - l_i^{\text{FB}}(\gamma_{c-}) \end{bmatrix} \quad (5.57-58)$$

で求め, 図 33 にプロットする. ただし $l_i := d_i \theta_i / 2$ であり, θ_i は粒子 i の回転角を表す. 図 33 から

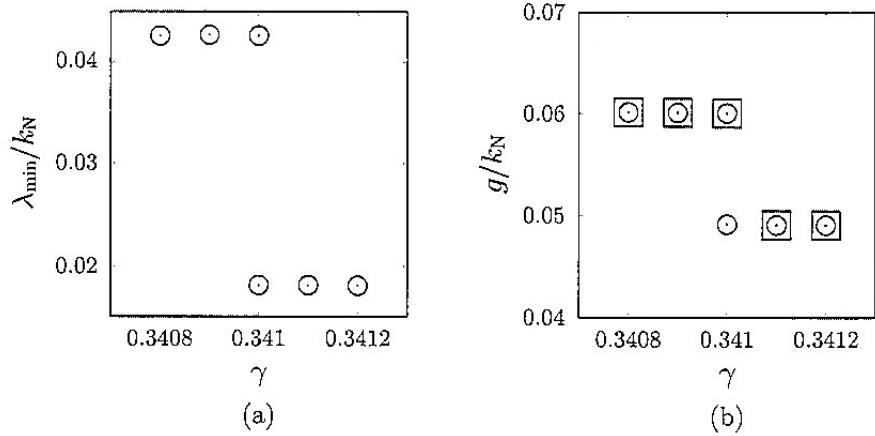


図 30 降伏点近傍 $0.3408 \leq \gamma \leq 0.3413$ での (a) 最小固有値 λ_{\min} の振舞い、および (b) 固有値解析から得られた剛性率 g (四角) とシミュレーションによって得られた剛性率 (丸) の振舞いのプロット。粒子数は $N = 128$ 。[本稿では教科書から図を採った.]

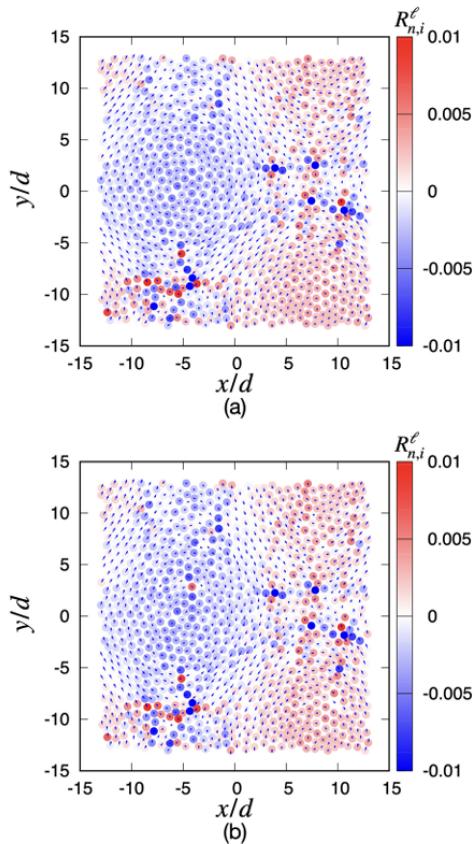


図 31 (a) γ_{c-} と (b) γ_{c+} での最小固有値に対応する固有ベクトルの空間プロット。ここで $R_{n,i}^l$ は対応する固有ベクトルの回転成分を表す。[本稿では原論文から図を採った.]

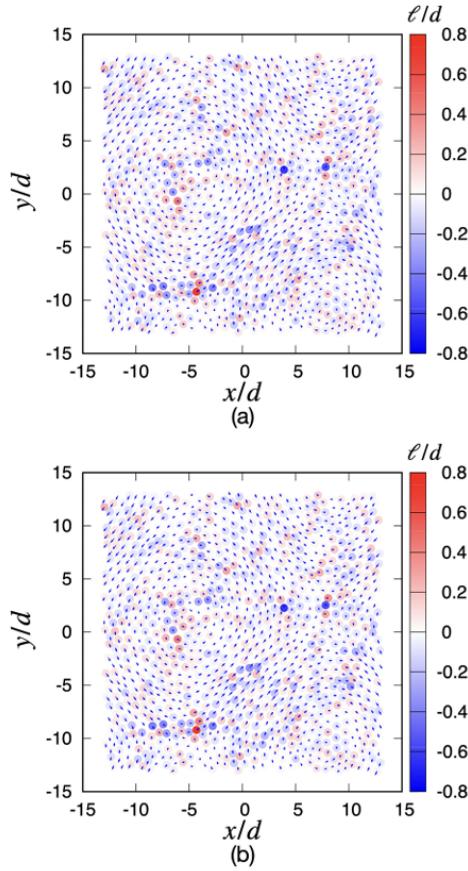


図 32 $\gamma = \gamma_{c+}$ での $|d\hat{q}/d\gamma\rangle$ のプロット. (a) は固有値解析によるもので (b) はシミュレーション解析に基づく図である. [本稿では原論文から図を採った.]

- (i) 粒子間摩擦の影響で粒子は回転しながら動いていること
- (ii) 協同して動いている粒子から成る 4 つの領域があり, 3.8 節で説明した四重極構造が実現していること

が見て取れる.

最後にサンプル平均から求めた剛性率 $G = \langle g \rangle$ を図 34 に示す. ここでは降伏点のデータを除去してあるため, 剛性率 G の γ 依存性に不連続性はなくなっているものの, 接触点や粒子配置の変化に伴い G も複雑な変化を示している. またシミュレーションと固有値解析で求めた剛性率はほぼ完全に一致している.

5.4.5 固有モード解析の結論

Hesse 行列の固有値解析は降伏点には適用できないものの, 調和ポテンシャルで相互作用する粒子系に対しては, 粒子配置が安定でありさえすれば, 塑性流動の起きる大きな歪においても, また粒子間摩擦がある場合にも, 剪断歪を掛けた際の剛性率の計算に有効であることが示された.

1. 粒子間摩擦は履歴に依存し, 単純な固有値解析を無効にすると言わされてきた.
そこで今後この履歴依存性の有無を明らかにする必要がある.
2. 調和ポテンシャル系の固有値解析では, 降伏現象の予兆が見られなかった. このため必ずしも

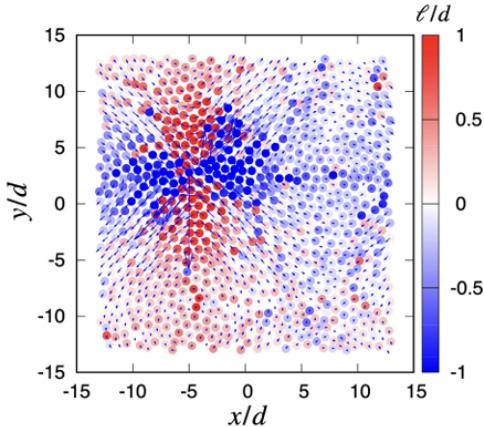


図 33 降伏点を挟む非アフィン変位 $\Delta\dot{q}|_c$ のシミュレーションに基づくプロット。[本稿では原論文から図を採った。]

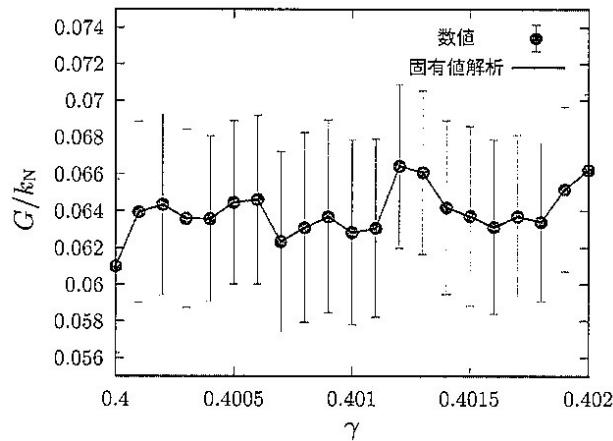


図 34 固有値解析で求めた平均化された剛性率 G (線) とシミュレーションによるもの (●) の比較図。エラーバーは標準偏差を表す。[本稿では教科書から図を採った。]

全ての系に対してストレス雪崩の兆候が得られる保証はないことを肝に銘じる必要がある。

3. 粒子配置さえ与えられれば固有値解析により剛性率を再現できるものの、実現する粒子配置を理論的に理解することは今後の大きな課題である。

なお図 33 で示した四重極的な粒子の動きは純粋剪断の特徴であるにも関わらず、[降伏点を挟んでいるため] 固有値解析では捉えられない。そこで四重極ありきで塑性変形の理論を構成することが考えられる。例えば文献

R. Dasgupta, G. H. Hentschel, and I. Procaccia, Phys. Rev. E **87**, 022810 (2013)

では図 10 のように対角方向に傾いた多数の四重極が相互作用する場合、それらが一定の高さ y で x 軸に平行に並んだ配置が安定になることを示した。この結果は剪断により x 軸に平行な亀裂が生じて、上下に分離するという日常経験と整合している。さらに同論文では 1 次元的に並んだ四重極が充分多くあり、その密度 n (領

域のサイズで無次元化する)を定義できる場合には、歪 γ での歪エネルギーが

$$E \sim \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_Y}\right)n - Bn^3 + Cn^5 \quad (5.59)$$

と書けることを予言している。ただし B, C は正定数であり、 γ_Y は降伏歪を表す。すると

- $\gamma < \gamma_Y$ のとき $\partial E / \partial n|_{n \rightarrow 0}$ は正なので、四重極のない $n = 0$ が安定となる。
- γ が γ_Y を超えた瞬間、 $\partial E / \partial n|_{n \rightarrow 0}$ は負となり、安定な n は [$\gamma = \gamma_Y$ での式(5.59)の極小を与える]
 $n = \sqrt{3B/5C}$ へと不連続に飛ぶ。

この理論の定的な正しさは確認されているものの、その定量的な正しさと有効性については未だ盛んに議論されている。

5.5 振動剪断系のモード解析

前節では微小歪を加え続けた場合に非線形領域まで固有モード解析が有効であることを示した。本節では線形応答領域では、同様の手法で振動剪断での G', G'' を求められることを示す。

Y. Hara, H. Mizuno, and A. Ikeda, Soft Matter **19**, 6046 (2023).

簡単のため粒子間摩擦は無視する。ただし【共鳴の起こり得る強制】振動を記述するため、ここでは速度に比例する抵抗を考慮する。ここで歪を【これまでと同様、単純剪断に対する非対称テンソル】 $\gamma_{\alpha\beta} = \gamma\delta_{\alpha x}\delta_{\beta y}$ で与える。平衡位置からの変位を $|u\rangle$ 、粒子 $i (= 1, \dots, N)$ に働く外力 \mathbf{f}_i をまとめて $\mathbf{F} := \{\mathbf{f}_i\}_{i=1}^N$ 、その歪微分を $|\Xi\rangle := \{\Xi_i\}_{i=1}^N = \partial\mathbf{F}/\partial\gamma$ と書こう【 $\Xi \rightarrow |\Xi\rangle$ と改め、その定義から負号を除いた^{*34}】。外力を歪で線形化し、また加速度項を無視すると、運動方程式は

$$\mathbf{C}|\dot{u}\rangle + \mathbf{M}|u\rangle = \gamma|\Xi\rangle \quad (5.60)$$

と書ける。ただしドットは周期外場【外力】の角振動数 ω_0 で無次元化した時間 $\tau := \omega_0 t$ に関する微分を表す。また \mathbf{M} はポテンシャル ϕ のHesse行列であり、粒子對 i, j に関するブロック行列 \mathbf{M}_{ij} の行列要素

$$\mathbf{M}_{ij}^{\alpha\beta} := \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{i,\alpha} \partial u_{j,\beta}} \quad (5.61)$$

で定義される。

【外力 $\mathbf{F} \simeq \gamma|\Xi\rangle$ を周期的と仮定したことに整合して】歪は周期性 $\gamma(t + (2\pi/\omega_0)) = \gamma(t)$ を満たすとする。そこで式(5.60)のFourier変換をとると

$$(i\omega\mathbf{C} + \mathbf{M})|\hat{u}(\omega)\rangle = \hat{\gamma}(\omega)|\hat{\Xi}(\omega)\rangle \quad (5.62)$$

を得る(量 $A(t)$ のFourier変換を $\hat{A}(\omega)$ と表記)。Green関数テンソル $\mathbf{G}(\omega) := (i\omega\mathbf{C} + \mathbf{M})^{-1}$ を導入すると、上式(5.62)は

$$|\hat{u}(\omega)\rangle = \hat{\gamma}(\omega)\mathbf{G}(\omega)|\hat{\Xi}(\omega)\rangle \quad (5.63)$$

と書き換えられる。

^{*34} 実際このとき $(\text{合力}) = \gamma|\Xi\rangle - \mathbf{C}|\dot{u}\rangle - \mathbf{M}|u\rangle$ となるので、式(5.60)を得る。また式(5.64)の箇所で定義される $\Xi := \partial\mathbf{F}/\partial\gamma^{\leftrightarrow}$ とも対応がとれる。

ここで一般の歪 $\gamma_{\alpha\beta}$ に伴う応力を、アフィン変形の寄与 (Hooke の弾性則 [式 (2.39)]) と非アフィン変形の寄与に分けて

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = C_{\alpha\beta\delta\zeta,\infty} \gamma_{\delta\zeta}(t) - \frac{1}{V} \langle \Xi_{\alpha\beta} | u(t) \rangle \quad (5.64)$$

と書こう。ここに $|\Xi_{\alpha\beta}\rangle$ は $\partial F^\iota / \partial \gamma_{\alpha\beta}$ を第 $\iota (= 1, \dots, 2N)$ 成分を持つベクトルであり、また V は系の体積である。[分母の V は次元解析から納得でき、また巨視的な外力に関する量 $\Xi_{\alpha\beta}$ を局所的な示強変数にする働きを担っていると考えられる。] 上式 (5.64) に式 (5.63) を代入すると、

$$\hat{\sigma}_{\alpha\beta}(\omega) = C_{\alpha\beta\delta\zeta}(\omega) \hat{\gamma}_{\delta\zeta}(\omega), \quad (5.65)$$

$$\text{with } C_{\alpha\beta\delta\zeta}(\omega) := C_{\alpha\beta\delta\zeta,\infty} - \frac{1}{V} \langle \Xi_{\alpha\beta} | G(\omega) | \Xi_{\delta\zeta} \rangle \quad (5.66)$$

が得られる [本稿次節を見よ]。したがって Green 関数テンソル $G(\omega)$ が決まればレオロジーが決まる。

以下では再び摩擦のない粒子系を考え、固有値解析を行う。摩擦のない粒子系では 5.4.3 項 (1) で説明したように M は実対称行列であり、固有値は正の実数である [ゼロ固有値を除外した]。したがって固有方程式を

$$M |\varphi(\omega_k)\rangle = \omega_k^2 C |\varphi(\omega_k)\rangle \quad (5.67)$$

と書ける。[上式 (5.67) は右辺における抵抗行列 C を対角行列とする仮定に依拠していると考えられる^{*35}] ここで $\tilde{M} := C^{-1/2} M C^{-1/2}$ および $|\tilde{\varphi}(\omega_k)\rangle := C^{1/2} |\varphi(\omega_k)\rangle$ を導入して、固有値が $\omega_k^2 C_{ii}^{\alpha\alpha}$ の代わりに単に ω_k^2 となる形

$$\tilde{M} |\tilde{\varphi}(\omega_k)\rangle = \omega_k^2 |\tilde{\varphi}(\omega_k)\rangle \quad (5.68)$$

に固有方程式を書き変えられる。[多自由度の系に対する基準振動の理論との対応から、] ω_k を固有振動数と解釈する。ただし [上式 (5.67) における M と C は運動方程式 (5.60) より次元が等しいので]、固有振動数 ω_k もまた ω_0 で無次元化されていると考える。 M は [対称行列なので直交行列] $E = (|\varphi(\omega_1)\rangle, \dots, |\varphi(\omega_{dN})\rangle)$ (d は空間の次元) を用いて $\Omega := E^T M E = \text{diag}(\omega_1^2, \dots, \omega_{dN}^2)$ と対角化できる [本稿次節で補足]。すると式 (5.62) は

$$(\Omega + i\omega 1) E^{-1} |\hat{u}(\omega)\rangle = E^T \hat{\gamma}_{\alpha\beta}(\omega) |\hat{\Xi}_{\alpha\beta}(\omega)\rangle, \quad (5.69)$$

$$\therefore |\hat{u}(\omega)\rangle = E (\Omega + i\omega 1)^{-1} E^T \hat{\gamma}_{\alpha\beta}(\omega) |\hat{\Xi}_{\alpha\beta}(\omega)\rangle \quad (5.70)$$

と書き換えられる [本稿次節で補足]。ただし $1 := (\delta_{\alpha\beta})$ は単位行列である。したがって [これを式 (5.63) と比較すると]、Green 関数テンソルは

$$G(\omega) = E (\Omega + i\omega 1)^{-1} E^T = \sum_k \frac{C^{-1/2} |\tilde{\varphi}(\omega_k)\rangle \langle \tilde{\varphi}(\omega_k)| C^{-1/2}}{\omega_k^2 + i\omega} \quad (5.71)$$

と同定される [最右辺は基底 $|\tilde{\varphi}(\omega_k)\rangle$ に関する展開]^{*36}。ここで状態密度を

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{1}{V} \sum_k \delta(\omega - \omega_k) \quad (5.72)$$

^{*35} 実際 C を対角行列と仮定していることは、「各粒子に働く抵抗が対角要素に現れるとする」(教科書 p.92, 1.10) という記述から示唆される。対角行列 C に対してはすぐ後の $C^{\pm 1/2}$ の意味は明白である。

^{*36} 振動数 ω, ω_k は ω_0 で無次元化されているため、分母の 2 項 ω と ω_k^2 の次数が異なることは問題ない (式 (5.73) も同様)。

で導入すると^{*37}, 式(5.66)の第2項は

$$\frac{1}{V} \langle \Xi_{\alpha\beta} | G(\omega) | \Xi_{\delta\zeta} \rangle = \int_0^\infty d\omega' \frac{\mathcal{D}(\omega') \Gamma_{\alpha\beta\delta\zeta}(\omega')}{\omega'^2 + i\omega}, \quad (5.73)$$

with $\Gamma_{\alpha\beta\delta\zeta}(\omega') := \langle \Xi_{\alpha\beta} | C^{-1/2} | \tilde{\varphi}(\omega') \rangle \langle \tilde{\varphi}(\omega') | C^{-1/2} | \Xi_{\delta\zeta} \rangle$

と書ける [右辺で $\rho(\omega')$ を $\mathcal{D}(\omega')$ に修正した^{*38}]. このように固有関数と固有値が分かれれば Green 関数テンソルが, したがって [3.6 節と同様に] 貯蓄弾性率 G' と損失弾性率 G'' が分かる.

一般に固有値を求めるに比べると, 固有関数を求めることが困難である. そこで固有関数の助けを借りずに, 近似的に Green 関数テンソルを求めるに興味が持たれる. 実際, 冒頭に挙げた論文をはじめとする研究では $\delta = x, \zeta = y$ とした際に, Γ を固有関数に依存しない定数として $\Gamma_{\alpha\beta xy} \approx \Gamma \delta_{\alpha\beta}$ と近似しても数値的に良い結果が得られることが示唆されている. また技術的にはコンプライアンス $1/G^*$ を計算した方が精度が良いようである. もし実際にこの近似が妥当であるならば, 第7章で紹介する理論から求めた状態密度と合わせると, 粒子配置の情報を“カンニング”することなく複素剛性率の近似値を計算できることになる.

5.5 節について

■構成方程式の Fourier 変換 (5.65–66) について 式(5.62–63) では歪微分 $|\Xi\rangle$ の Fourier 変換 $|\hat{\Xi}(\omega)\rangle$ を定義した. しかしここでは外力 $\mathbf{F} \simeq \gamma |\Xi\rangle$ の周期性は歪 γ が担い, $|\Xi\rangle$ は時間依存性を持たないと仮定しよう. また一般の歪 $\gamma_{\alpha\beta}$ に対して $|\Xi_{\delta\zeta}\rangle = \partial \mathbf{F} / \partial \gamma_{\delta\zeta}$ を定義したことを踏まえ, $\gamma_{\delta\zeta}$ と $\gamma_{\zeta\delta}$ を独立に扱い $\mathbf{F} = \gamma_{\delta\zeta} |\Xi_{\delta\zeta}\rangle$ と書こう. すると式(5.63)は

$$|\hat{u}(\omega)\rangle = \hat{\gamma}_{\delta\zeta}(\omega) G(\omega) |\Xi_{\delta\zeta}\rangle$$

に置き換わる. これを代入すると, 歪-応力関係式(5.64)の Fourier 変換は

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{\alpha\beta}(\omega) &= C_{\alpha\beta\delta\zeta,\infty} \hat{\gamma}_{\delta\zeta}(\omega) - \frac{1}{V} \langle \Xi_{\alpha\beta} | \hat{u}(\omega) \rangle \\ &= \left(C_{\alpha\beta\delta\zeta,\infty} - \frac{1}{V} \langle \Xi_{\alpha\beta} | G(\omega) | \Xi_{\delta\zeta} \rangle \right) \hat{\gamma}_{\delta\zeta}(\omega) \end{aligned}$$

となるので, 式(5.65–66)を得る.

■対角化 $\Omega = E^T M E$ (式(5.68)の直後) について 引き続き C が対角行列であることを仮定すれば, M と同様に $\tilde{M} := C^{-1/2} M C^{-1/2}$ もまた対称行列である. したがって固有方程式(5.68)に基づき, 直交行列 $\tilde{E} := (|\tilde{\varphi}(\omega_1)\rangle, \dots, |\tilde{\varphi}(\omega_{dN})\rangle)$ を用いて

$$\text{diag}(\omega_1^2, \dots, \omega_{dN}^2) = \tilde{E}^T \tilde{M} \tilde{E} = \tilde{E}^T (C^{-1/2} M C^{-1/2}) \tilde{E} = E^T M E =: \Omega$$

と対角化できる. ただし第3の等号では定義より $C^{-1/2} \tilde{E} = E$ であり, したがって再び $C^{-1/2}$ が対角行列であることとより $E^T = \tilde{E}^T C^{-1/2}$ となることに注意した. 上式から \tilde{M} の対角化 Ω は M の対角化でもあることが見て取れる.

^{*37} また固有値 $\lambda_k = \omega_k^2$ に関する分布 $\rho(\lambda)$ を $\rho(\lambda)d\lambda = \mathcal{D}(\omega)d\omega$, すなわち $\mathcal{D}(\omega) = 2\omega\rho(\lambda = \omega^2)$ で導入する.

^{*38} ここで左辺の $1/V$ を状態密度の定義(5.72)に吸収させたことになる.

■式(5.69)について 固有方程式(5.67)の式(5.68)への書き換えに対応して、簡単のため $C = 1$ とおいてい
ると考えられる^{*39}。この下で再び式(5.62)を、一般的の歪 $\gamma_{\alpha\beta}$ に対して

$$\hat{\gamma}_{\alpha\beta}(\omega) |\hat{\Xi}_{\alpha\beta}(\omega)\rangle = (i\omega\mathbf{1} + \mathbf{M}) |\hat{u}(\omega)\rangle = (i\omega\mathbf{1} + \mathbf{E}\Omega\mathbf{E}^T) |\hat{u}(\omega)\rangle$$

と修正する。ただしここでは $|\Xi_{\alpha\beta}\rangle$ の時間依存性を仮定・考慮し、Fourier 変換 $|\hat{\Xi}_{\alpha\beta}(\omega)\rangle$ を定義した。上式の両辺に左から $\mathbf{E}^T = \mathbf{E}^{-1}$ を掛けると、式(5.69)を得る。

■固有値分布 $\rho(\lambda)$ (教科書 p.94 脚注 10) について 関係 $\rho(\lambda)d\lambda = \mathcal{D}(\omega)d\omega$ から期待されるように、 $\lambda = \omega^2$ に関する分布 $\rho(\lambda)$ もまた式(5.72)と類似の式で表される。実際、

$$\frac{1}{V} \sum_k \delta(\lambda - \lambda_k) = \frac{1}{V} \sum_k \delta(\omega^2 - \omega_k^2) = \frac{1}{V} \sum_k \frac{1}{2\omega_k} \delta(\omega - \omega_k) = \frac{1}{2\omega} \mathcal{D}(\omega) = \rho(\lambda).$$

5.6 付録：5.2.2 項の詳細な計算

本節では 5.2.2 項で紹介した 3 体モデルの解析の詳細をまとめることにする。歪振幅 $\gamma_0 \ll 1$ の場合に、剪断応力の接線・法線成分と圧力を計算しよう。

note 連続体物理の常として、因果律に即して力から運動を説明することよりも、連続体の適当なモデルに基づき、与えられた運動(ここでは式(5.2-4))に対して応力を計算することに興味が持たれる。

粒子配置(5.2-4)に対して、相対位置 $\mathbf{r}_{ij}(t) := \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)$ は

$$\mathbf{r}_{12}(\theta(t)) = \left(\frac{\sqrt{3}\gamma(\theta(t)) + 1}{2}l, \frac{\sqrt{3}l}{2} \right), \quad (5.74)$$

$$\mathbf{r}_{13}(\theta(t)) = \left(\frac{\sqrt{3}\gamma(\theta(t)) - 1}{2}l, \frac{\sqrt{3}l}{2} \right), \quad (5.75)$$

$$\mathbf{r}_{23}(\theta(t)) = (-l, 0) \quad (5.76)$$

である。すると変位 $u_{ij}^{(n)} = d - r_{ij}$ は

$$u_{12}^{(n)}(t) = \varepsilon d - \frac{\sqrt{3}}{4}l\gamma(\theta(t)) + O(\gamma_0^2), \quad (5.77)$$

$$u_{13}^{(n)}(t) = \varepsilon d + \frac{\sqrt{3}}{4}l\gamma(\theta(t)) + O(\gamma_0^2), \quad (5.78)$$

$$u_{23}^{(n)}(t) = \varepsilon d \quad (5.79)$$

となるので [本稿次節で確認]、接触力の法線成分(5.7): $f_{ij}^{(n)} = k_N u_{ij}^{(n)}$ は

$$f_{12}^{(n)} = k_N \left(\varepsilon d - \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma(\theta)l \right) + O(\gamma_0^2), \quad (5.80)$$

$$f_{13}^{(n)} = k_N \left(\varepsilon d + \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma(\theta)l \right) + O(\gamma_0^2), \quad (5.81)$$

$$f_{23}^{(n)} = k_N \varepsilon d \quad (5.82)$$

^{*39} しかしながら式(5.69)以降の $\Omega = \mathbf{E}^T \mathbf{M} \mathbf{E}$ などを、一貫して $\Omega = \tilde{\mathbf{E}}^T \tilde{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{E}}$ からチルダを省いた量と見なす必要はない。実際、式(5.71)最右辺の分子はチルダのない量 \mathbf{E}, \mathbf{E}^T の、基底 $|\tilde{\varphi}(\omega_k)\rangle$ に関する展開となっている。

で与えられる [式 (5.81) 第 2 項の符号を修正した].

次に相対速度 $\mathbf{v}_{ij}(t) = \dot{\mathbf{r}}_{ij}(t)$ は、式 (5.74–76) の時間微分

$$\mathbf{v}_{12}(t) = \left(\frac{\sqrt{3}\dot{\gamma}(\theta(t))l}{2}, 0 \right), \quad (5.83)$$

$$\mathbf{v}_{13}(t) = \left(\frac{\sqrt{3}\dot{\gamma}(\theta(t))l}{2}, 0 \right), \quad (5.84)$$

$$\mathbf{v}_{23}(t) = (0, 0) \quad (5.85)$$

で与えられ、ここに $\dot{\gamma} := d\gamma/dt$ は歪速度 (剪断率) の意味を持つ。また接単位ベクトル $\mathbf{t}_{ij} = (-y_{ij}, x_{ij})/r_{ij}$ は

$$\mathbf{t}_{12}(t) = \left(-\frac{\sqrt{3}l}{2}, \frac{\sqrt{3}\gamma(\theta(t)) + 1}{2}l \right) / |\mathbf{r}_{12}|, \quad (5.86)$$

$$\mathbf{t}_{13}(t) = \left(-\frac{\sqrt{3}l}{2}, \frac{\sqrt{3}\gamma(\theta(t)) - 1}{2}l \right) / |\mathbf{r}_{13}|, \quad (5.87)$$

$$\mathbf{t}_{23}(t) = (0, -1) \quad (5.88)$$

なので、速度の接線成分 $v_{ij}^{(t)} := \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{t}_{ij}$ は

$$v_{12}^{(t)}(t) = -\frac{3}{4}l\dot{\gamma}(\theta(t)) + O(\gamma_0^2), \quad (5.89)$$

$$v_{13}^{(t)}(t) = -\frac{3}{4}l\dot{\gamma}(\theta(t)) + O(\gamma_0^2), \quad (5.90)$$

$$v_{23}^{(t)}(t) = 0 \quad (5.91)$$

と求まる [本稿次節で確認]。粘着接触では変位は $u_{ij}^{(t)}(t) = -\int_0^t dt' v_{ij}^{(t)}(t')$ と表されるので、

$$u_{12}^{(t)}(t) = u_{13}^{(t)}(t) = \frac{3}{4}l\gamma(\theta(t)) + O(\gamma_0^2), \quad (5.92)$$

$$u_{23}^{(t)}(t) = 0 \quad (5.93)$$

を得る [本稿次節で補足]。これを (粘着接触での) 接触力の接線成分 $f_{ij}^{(t)} = k_T u_{ij}^{(t)}$ に代入すると、

$$f_{12}^{(t)}(t) = u_{13}^{(t)}(t) = \frac{3}{4}k_T\gamma(\theta(t))l + O(\gamma_0^2), \quad (5.94)$$

$$f_{23}^{(t)}(t) = 0 \quad (5.95)$$

を得る。粘着から滑りへの転移が生じない条件は、 $\gamma = \gamma_0$ で $f_{12}^{(t)} < \mu_d f_{12}^{(n)}$ となることである。仮定 $\gamma_0 \ll \varepsilon$ の下で式 (5.80), (5.94) はそれぞれ $f_{12}^{(n)} \simeq k_N \varepsilon d$, $f_{12}^{(t)} \simeq \frac{3}{4}k_T\gamma_0 l$ となるので、この条件は

$$\gamma_0 < \gamma_c := \frac{4\mu_d k_N \varepsilon}{3k_T} : (5.15)$$

と書き換える [$\varepsilon \ll 1$ も仮定しているので $d/l \simeq 1$ とした].

他方で $\gamma_0 > \gamma_c$ の場合にはサイクルに滑り接触を含む過程が実現する。滑り接触では $u_{ij}^{(t)}$ は一定と見なされる [5.2.1 項のノート参照^{*40}]。このとき変位 $u_{ij}^{(t)}$ は

$$u_{12}^{(t)} = \begin{cases} \frac{\mu_d k_N \varepsilon l}{k_T} & \left(0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}\right) \\ \frac{\mu_d k_N \varepsilon l}{k_T} + \frac{3l(\gamma(\theta) - \gamma_0)}{4} & \left(\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2} + \Psi\right) \\ -\frac{\mu_d k_N \varepsilon l}{k_T} & \left(\frac{\pi}{2} + \Psi \leq \theta < \frac{3\pi}{2}\right) \\ -\frac{\mu_d k_N \varepsilon l}{k_T} + \frac{3l(\gamma(\theta) + \gamma_0)}{4} & \left(\frac{3\pi}{2} \leq \theta < \frac{3\pi}{2} + \Psi\right) \\ \frac{\mu_d k_N \varepsilon l}{k_T} & \left(\frac{3\pi}{2} + \Psi \leq \theta < 2\pi\right) \end{cases} \quad (5.96)$$

$$u_{13}^{(t)} = u_{12}^{(t)} \quad (5.97)$$

$$u_{23}^{(t)} = 0 \quad (5.98)$$

で与えられる [本稿次節で補足]。ここで Ψ は

$$-\frac{\mu_d k_N \varepsilon l}{k_T} - \frac{3l(\gamma(\frac{\pi}{2} + \Psi) - \gamma_0)}{4} = \frac{\mu_d k_N \varepsilon l}{k_T} \quad (5.99)$$

の解

$$\Psi = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2\gamma_c}{\gamma_0} \right) \quad (5.100)$$

で与えられる。変位 (5.96–98) を $f_{ij}^{(t)} = k_T u_{ij}^{(t)}$ に代入すると、接触力成分は

$$f_{12}^{(t)} = \begin{cases} \mu_d k_N \varepsilon l & \left(0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}\right) \\ \mu_d k_N \varepsilon l + \frac{3k_T l(\gamma(\theta) - \gamma_0)}{4} & \left(\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2} + \Psi\right) \\ -\mu_d k_N \varepsilon l & \left(\frac{\pi}{2} + \Psi \leq \theta < \frac{3\pi}{2}\right) \\ -\mu_d k_N \varepsilon l + \frac{3lk_T(\gamma(\theta) - \gamma_0)}{4} & \left(\frac{3\pi}{2} \leq \theta < \frac{3\pi}{2} + \Psi\right) \\ \mu_d k_N \varepsilon l & \left(\frac{3\pi}{2} + \Psi \leq \theta < 2\pi\right) \end{cases} \quad (5.101)$$

$$f_{13}^{(t)} = f_{12}^{(t)} \quad (5.102)$$

$$f_{23}^{(t)} = 0 \quad (5.103)$$

となる。[教科書の式 (5.101) を逆符号に修正した^{*41}]。

^{*40} 滑り接触の場合も含めて常に $f_{ij}^{(t)} = k_T u_{ij}^{(t)}$ が成り立つように $u_{ij}^{(t)}$ を定義したため、この $u_{ij}^{(t)}$ に対して後の $f_{ij}^{(t)}$ の式 (5.10) が成り立つ。

^{*41} 実際、例えば粒子 1 が $+x$ 向きに、粒子 2 が $-x$ 向きに変位する $0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}$ の間に、粒子 1 が粒子 2 から受ける力の x 成分は負と考えるのが自然である。しかるに接単位ベクトル t_{12} の x 成分は負なので (式 (5.86))、接線成分 $f_{12}^{(t)}$ は正のはずである。また節末で見るよう、このように修正して初めて $\sigma^{(t)}$ の式 (5.16) が導かれる。

力の法線成分のストレスへの寄与 (5.10) は

$$\sigma^{(n)} = \sigma_{12}^{(n)} + \sigma_{13}^{(n)}, \quad (5.104)$$

$$\sigma_{12}^{(n)} = -\frac{1}{A} \frac{x_{12}y_{12}}{r_{12}} f_{12}^{(n)}, \quad (5.105)$$

$$\sigma_{13}^{(n)} = -\frac{1}{A} \frac{x_{13}y_{13}}{r_{13}} f_{13}^{(n)} \quad (5.106)$$

で与えられ、ここに相対位置ベクトル成分 (5.74–75) と接触力成分 (5.80–81) を代入すると式 (5.13): $\sigma^{(n)} = \sqrt{3}k_N\gamma(\theta)/4$ を得る [本稿次節を参照].

力の接線成分のストレスへの寄与 (5.11) は

$$\sigma^{(t)} = \sigma_{12}^{(t)} + \sigma_{13}^{(t)}, \quad (5.107)$$

$$\sigma_{12}^{(t)} = -\frac{1}{2A} \frac{x_{12}^2 - y_{12}^2}{r_{12}} f_{12}^{(t)}, \quad (5.108)$$

$$\sigma_{13}^{(t)} = -\frac{1}{2A} \frac{x_{13}^2 - y_{13}^2}{r_{13}} f_{12}^{(t)} \quad (5.109)$$

で与えられる。[常に $f_{23}^{(t)} = 0$, $\therefore \sigma_{23}^{(t)} = 0$ および $f_{12}^{(t)} = f_{13}^{(t)}$ であることに注意した.] ここに相対位置ベクトル (5.74–75) と、粘着状態 $\gamma_0 < \gamma_c$ での接触力成分 $f_{12}^{(t)}$ の式 (5.94) を代入すると式 (5.14): $\sigma^{(t)} = \sqrt{3}k_T\gamma(\theta)/4$ が得られ、代わりに滑り状態 $\gamma_0 \geq \gamma_c$ での $f_{12}^{(t)}$ の式 (5.101) 用いると $\sigma^{(t)}$ の式 (5.16) が得られる [本稿次節を参照].

式 (5.12) の圧力 P は 3 体モデルでは

$$P = P_{12} + P_{13} + P_{23}, \quad (5.110)$$

$$P_{ij} = \frac{1}{2A} r_{ij} f_{ij}^{(n)} \quad (5.111)$$

と書ける [本稿次節を参照]. ここに相対位置ベクトル (5.74–76) の大きさと接触力成分 (5.80–82) を代入し $\gamma \rightarrow 0$ とすると、式 (5.22): $P = \sqrt{3}k_N\varepsilon$ を得る [本稿次節を参照]. なお圧力 (5.12) は一見すると接触ペアの数に伴い増大するように見えるものの、実際にはそれに応じて分母の面積 A が増大するので、圧力の示強性が保証される.

5.6 節について

■変位 $u_{ij}^{(n)}$ の式 (5.77–78) について 粒子対 $(i, j) = (1, 2), (1, 3)$ に対してそれぞれ順に複号の上側と下側を探ることにすると、相対位置ベクトル (5.74–75) の大きさは

$$r_{ij} = l \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}\gamma \pm 1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2} = l \sqrt{1 \pm \frac{\sqrt{3}}{2}\gamma + O(\gamma_0^2)} = l \left(1 \pm \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma\right) + O(\gamma_0^2) \quad (12)$$

なので、

$$u_{ij}^{(n)} := d - r_{ij} = d - l \mp \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma l + O(\gamma_0^2).$$

5.2.1 項で導入した圧縮歪 $\varepsilon := 1 - l/d$ を用いて、最右辺において $d - l = \varepsilon d$ と書き換えると式 (5.77–78) を得る.

■相対速度の接線成分 (5.89–90) について 粒子対 $(i, j) = (1, 2), (1, 3)$ に対して相対速度 (5.83–84) と接単位ベクトル (5.86–87) の内積は

$$v_{ij}^{(t)} := \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{t}_{ij} = -\frac{3}{4} \dot{\gamma} \frac{l^2}{r_{ij}}$$

であり、最右辺は既に γ_0 の 1 次の微小量 $\dot{\gamma}$ に比例している。よって分母の r_{ij} を l に置き換えたときの誤差は、上式 (12) とより $O(\gamma_0^2)$ となるので、式 (5.89–90) を得る。

■変位 $u_{ij}^{(t)}$ の式 (5.92–93) について ここでは粘着接触での変位が負号を付けて $u_{ij}^{(t)}(t) = -\int_0^t dt' v_{ij}^{(t)}(t')$ と定義されているので、 \mathbf{t}_{ij} と逆向きを正とした成分となっている。このとき初めて接線方向の力の表式 (5.8) が適正となる。

例えば粒子 i へ向かうベクトル $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ の向きに y 軸を、また簡単のため粒子 j の半径を無限大として、その水平な境界に沿って x 軸を、 xy 座標系が右手系となるように採る。このとき \mathbf{t}_{ij} は \mathbf{r}_{ij} を反時計回りに $\pi/2$ 回転した $-x$ 向きの方向単位ベクトルであり、他方で $u_{ij}^{(t)}$ は $+x$ 向きを正とする変位となる。

速度成分 $v_{ij}^{(t)}$ を時間積分して変位 (5.92–93) を得る際、剪断歪 (5.5) の初期値が $\gamma(\omega t)|_{t=0} = 0$ であることを考慮している。

■滑り接触のある場合の式 (5.96–100) について まず変位 $u_{12}^{(t)}(t)$ の式 (5.92) は常に粘着接触が成り立つ場合の式なので、これを滑り接触のある場合にも用いて、粘着接触が実現する時間を条件

$$|f_{12}^{(t)}(t)| < \mu_d f_{12}^{(t)}(n) \simeq \mu_d k_N \varepsilon l \quad \text{i.e.} \quad |\gamma(t)| < \gamma_c$$

から求めることはできない。(他方でこれが任意の時刻 t で成り立つことを要求すれば、もちろん改めて滑りへの転移が生じない条件 $\gamma_0 < \gamma_c$ が導かれる。)

そこで歪 $\gamma(\theta) = \gamma_0 \sin \theta$ の大きさが最大値 γ_0 から減少するしばらくの間

$$\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2} + \Psi, \quad \frac{3\pi}{2} \leq \theta < \frac{3\pi}{2} + \Psi$$

に限って、 $|f_{12}^{(t)}(t)|$ が閾値 $\mu_d f_{12}^{(t)}(n) \simeq \mu_d k_N \varepsilon l$ を下回って粘着接触が実現すると仮定しよう。ただし $\pm x$ 向きの入れ替えに関する系の x 方向の反転対称性から、粘着接触の起きる幅 Ψ は 2 つの区間に共通とした。

このとき変位 $u_{12}^{(t)}$ と接触力 $f_{12}^{(t)}$ は式 (5.96),(5.101) のように定まる。実際、図 35 のように

- $\gamma(\theta)$ が最大値 γ_0 から減少に転じる $\theta = \frac{\pi}{2}$ の直前では $u_{12}^{(t)}$ は正の閾値を、
- $\gamma(\theta)$ が最小値 γ_0 から増大に転じる $\theta = \frac{3\pi}{2}$ の直前では $u_{12}^{(t)}$ は負の閾値をとる

と考えられる。また

- $\theta = \frac{\pi}{2}$ からの $\gamma(\theta)$ の減少に伴い $\theta = \frac{\pi}{2} + \Psi$ に達すると、 $u_{12}^{(t)}$ は負の閾値に振り切れ、
- $\theta = \frac{3\pi}{2}$ からの $\gamma(\theta)$ の増大に伴い $\theta = \frac{3\pi}{2} + \Psi$ に達すると、 $u_{12}^{(t)}$ は正の閾値に振り切れる

と考えられる。その閾値 $\mu_d k_N \varepsilon l / k_T$ は、対応する $f_{12}^{(t)}$ の値 (5.101) が滑り接触で $\pm \mu_d f_{12}^{(t)}(n) \simeq \pm \mu_d k_N \varepsilon l$ に一致することから適正である。さらに粘着状態での $u_{12}^{(t)}$ の値は式 (5.89): $v_{12}^{(t)} = -\dot{u}_{12}^{(t)} = -\frac{3}{4} l \dot{\gamma}$ を満たしている。

次に式 (5.96) の $u_{12}^{(t)}$ の変化が連続であることを確かめよう。そのためには式 (5.15) の $\gamma_c = \frac{4\mu_d k_N \varepsilon}{3k_T}$ を用い

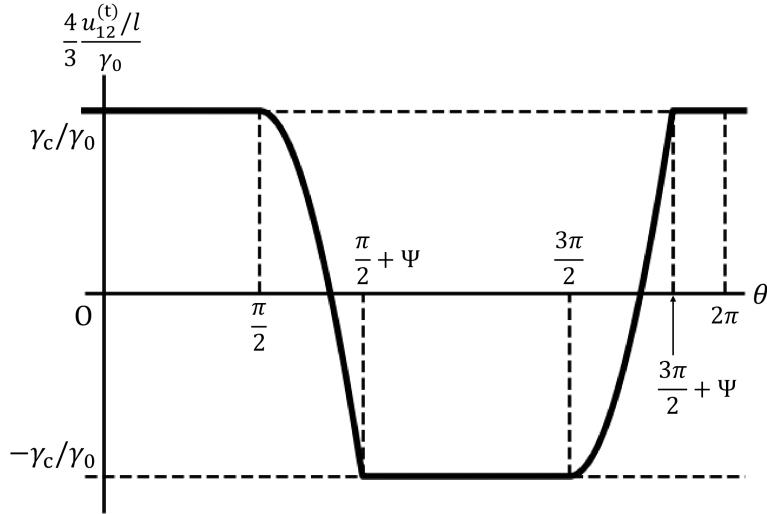


図 35 式 (5.96) の変位 $u_{12}^{(t)}(\theta)$ のグラフ. $\gamma_c/\gamma_0 = 1/4$, $\therefore \Psi = \pi/3$ として描画した. $u_{12}^{(t)}(\theta)$ に比例する式 (5.101) の $f_{12}^{(t)}(\theta)$ と式 (14), (5.16) の $\sigma^{(t)}(\theta)$ のグラフも同じ概形を持つ.

て, 式 (5.96) を

$$\frac{4}{3} \frac{u_{12}^{(t)}}{l} = \begin{cases} \gamma_c & (0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}) \\ \gamma_c + (\gamma(\theta) - \gamma_0) & (\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2} + \Psi) \\ -\gamma_c & (\frac{\pi}{2} + \Psi \leq \theta < \frac{3\pi}{2}) \\ -\gamma_c + (\gamma(\theta) + \gamma_0) & (\frac{3\pi}{2} \leq \theta < \frac{3\pi}{2} + \Psi) \\ \gamma_c & (\frac{3\pi}{2} + \Psi \leq \theta < 2\pi) \end{cases} \quad (13)$$

と簡略化すると見通しが良い. すると $\gamma(\theta) = \gamma_0 \sin \theta$ より, $\theta = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$ で $u_{12}^{(t)}$ は連続である. また $\theta = \frac{\pi}{2} + \Psi, \frac{3\pi}{2} + \Psi$ で $u_{12}^{(t)}$ が連続となる条件 (5.99) を課すと, Ψ は解 (5.100) で与えられる. このとき逆に

$$\cos \Psi = 1 - \frac{2\gamma_c}{\gamma_0}, \quad \therefore \gamma\left(\frac{\pi}{2} + \Psi\right) = \gamma_0 \cos \Psi = \gamma_0 - 2\gamma_c, \quad \gamma\left(\frac{3\pi}{2} + \Psi\right) = -\gamma_0 \cos \Psi = -(\gamma_0 - 2\gamma_c)$$

となるので, $u_{12}^{(t)}$ はもちろん $\theta = \frac{\pi}{2} + \Psi, \frac{3\pi}{2} + \Psi$ で連続である.

もっとも冒頭で排除した可能性として, 粘着状態での変位 $u_{ij}^{(t)}$ が式 (5.92) で与えられ, 式 (5.92) に対する $f_{ij}^{(t)} = k_T u_{ij}^{(t)}$ が $\pm m u_d f_{12}^{(n)} \simeq \pm \mu_d k_N \varepsilon l$ を超える間だけ滑り接触が実現するとしても, やはり矛盾は生じない. したがって粘着状態への転移が $\theta = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$ で生じるとする仮定は, 少なくとも理論の枠内では非自明だと考えられる. 多体系のシミュレーションと結果を合わせることを指針に探ることはできる.

■ $\sigma^{(n)}$ の式 (5.104–106) と式 (5.13) の導出 式 (5.104–106) では $y_{23} = 0$ なので, 教科書 p.69 にあるように

$$\sigma_{23}^{(n)} = -\frac{1}{A} \frac{x_{23} y_{12}}{r_{23}} f_{23}^{(n)} = 0$$

であることに注意する.

次に相対位置ベクトル成分 (5.74–75) と接触力成分 (5.80–81) を用いて $\sigma_{ij}^{(n)}$ の式 (5.105–106) を評価しよう. 距離 r_{12}, r_{13} は式 (12) で計算済みである. $\gamma_0, \varepsilon (\ll 1)$ の 1 次まで残すと, 接触力成分 (5.80–81) におい

て ε の掛かった d を l で置き換えて良く,

$$\begin{aligned}\sigma_{12}^{(n)} &\simeq -k_N \frac{l^2}{A} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}\gamma+1}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma\right) \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma\right) \simeq -k_N \frac{l^2}{A} \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon - \frac{3}{16}\gamma\right), \\ \sigma_{13}^{(n)} &\simeq -k_N \frac{l^2}{A} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}\gamma-1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma\right) \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma\right) \simeq -k_N \frac{l^2}{A} \left(-\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon - \frac{3}{16}\gamma\right).\end{aligned}$$

これらを足し, 5.2.1 項の面積 $A = \sqrt{3}l^2/2$ を代入すると式 (5.13): $\sigma^{(n)} = \sqrt{3}k_N\varepsilon/4$ を得る

■ $\sigma^{(t)}$ の式 (5.14),(5.16) の導出 (式 (5.107–109) の箇所) 以下では $(i, j) = (1, 2), (1, 3)$ に対して, それぞれ順に複号の上側と下側をとるものと約束する. 式 (5.108–109):

$$\sigma_{ij}^{(t)} = -\frac{1}{2A} \frac{x_{ij}^2 - y_{ij}^2}{r_{ij}} f_{12}^{(t)}$$

における $f_{12}^{(t)}$ は式 (5.94),(5.101) より γ_0 または ε の 1 次の微小量なので, 前の因子は

$$-\frac{1}{2A} \frac{x_{ij}^2 - y_{ij}^2}{r_{ij}} = -\frac{1}{2A} \left\{ \left(\frac{\sqrt{3}\gamma \pm 1}{2} l \right)^2 - \left(\frac{\sqrt{3}l}{2} \right)^2 \right\} \left\{ l \left(1 \pm \frac{\sqrt{3}}{4}\gamma \right) \right\}^{-1} + O(\gamma_0^2) = \frac{l}{4A} + O(\gamma_0) = \frac{1}{2\sqrt{3}l} + O(\gamma_0)$$

と評価すれば充分である. 最右辺は粒子対 $(i, j) = (1, 2), (1, 3)$ に共通の値となっているので, 直観的にも納得できるように $\sigma_{12}^{(t)} = \sigma_{13}^{(t)}$ であり,

$$\sigma^{(t)} \simeq 2 \times \frac{1}{2\sqrt{3}l} f_{12}^{(t)} = \frac{1}{\sqrt{3}l} f_{12}^{(t)}. \quad (14)$$

ここに $f_{12}^{(t)}$ の式 (5.94),(5.101) を代入すると $\sigma^{(t)}$ の式 (5.14),(5.16) を得る.

■圧力の式 (5.111) と式 (5.22) の導出 結晶を組んだ粉体系では明らかに粒子の流入に伴う運動量変化に関する運動学的圧力はなく, 接触力の圧力への寄与 (5.12) を考えれば充分である. 式 (5.111) では圧力 (5.12) において

$$x_{ij} f_{ij,x} + y_{ij} f_{ij,y} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \left(f_{ij}^{(n)} \mathbf{n}_{ij} + f_{ij}^{(t)} \mathbf{t}_{ij} \right) = r_{ij} f_{ij}^{(n)}$$

と書き換えられることを考慮した. 接触力の法線成分 $f_{ij}^{(n)}$ のみが圧力に寄与することは理に適っている.

次いで圧力の式 (5.22) の導出を補足する. 相対位置ベクトル (5.74–75) の大きさは式 (12) で計算済みである. ε の 1 次まで考慮すると, $f_{ij}^{(n)}$ の式 (5.80–82) で $\varepsilon d \simeq \varepsilon l$ として良い. また $\gamma_0 \ll \varepsilon$ を踏まえ, γ_0 の 1 次の項は無視する. したがって計算結果は $\gamma \rightarrow 0$ の極限値に一致する. このとき 3 通りの粒子対 (i, j) の全てに対して $r_{ij} \simeq l$ および $f_{ij}^{(n)} \simeq k_N \varepsilon l$ は, したがって圧力 (5.110) への寄与 $r_{ij} f_{ij}^{(n)} \simeq k_N \varepsilon l^2$ は共通である. これは $\gamma \rightarrow 0$ の極限で粒子対の対称性が復元されると考えれば納得がいく. これらを足すと

$$P \simeq \frac{1}{2A} 3 \times k_N \varepsilon l^2 = \sqrt{3} k_N \varepsilon : (5.22)$$

を得る.

第 6 章 運動論

前章では粉体の固体的性質とそのレオロジーを簡単に説明した。多体接触が常にある固体的状態の記述は難しく、実際、現状では粒子配置を理論的に決定できない点を指摘した。他方で本章では統計力学の初心に帰り、粉体の気体的状態を取り上げる。

- 粉体は重力の影響を受けて、稀薄状態をほぼ維持できない。
- 粉体系では非弾性衝突によるエネルギーロスのため平衡状態が存在せず、外力とのバランスでのみ非平衡定常状態を維持できる。

このため粉体ガスの記述は困難となり、先行研究は計算が煩雑な高密度ガス理論が主流となってきた。しかしながら気体運動論に基づき、粉体流をある程度まで記述することは可能である。

6.1 バグノルド理論

粉体の大きな特徴の 1 つは、温度が独立な制御パラメータとなり得ないことがある^{*42}。ここから方程式の詳細に依らない、粉体流の普遍的な性質が見出される。

例えは図 36 のような単純剪断を考えよう。重力の影響はなく、粉体は共通の粒径 d と質量 m を持つハードコア粒子から成るとする。温度が制御パラメータでないことから、制御変数の中で時間スケールを含んでいるのは歪速度 $\dot{\gamma} = \partial v_x / \partial y$ のみである。したがって圧力 P や剪断応力 σ_{xy} は $[M/LT^2]$ の次元を持つので、スケーリング則]

$$P \sim \sigma_{xy} \sim m\dot{\gamma}^2/d \quad (6.1)$$

に従う。これを Bagnold (バグノルド) 則ないし Bagnold スケーリングと呼ぶ^{*43}。もちろん現実の粉体流は重力の影響を受ける。すると時間の次元を作るのに重力加速度を用いることができるため、式 (6.1) とは異なる表現が可能となる。ところが斜面流等の内部では、近似的に重力の影響を受けない単純剪断と似た状態がしばしば実現されることが広く認識されている。

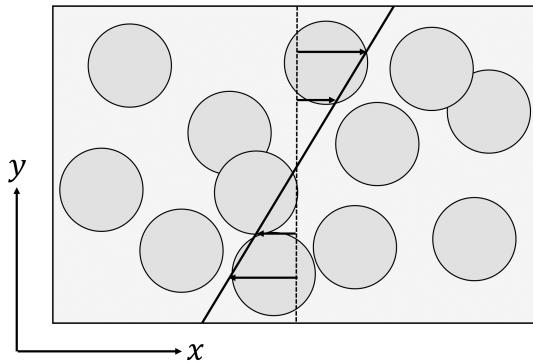


図 36 単純剪断流の模式図。

^{*42} むしろ温度は外力で決まる従属変数と見なす方が適切である。[式 (6.59) を見よ。]

^{*43} R. A. Bagnold, Proc. R. Soc. London A **225**, 49 (1954).

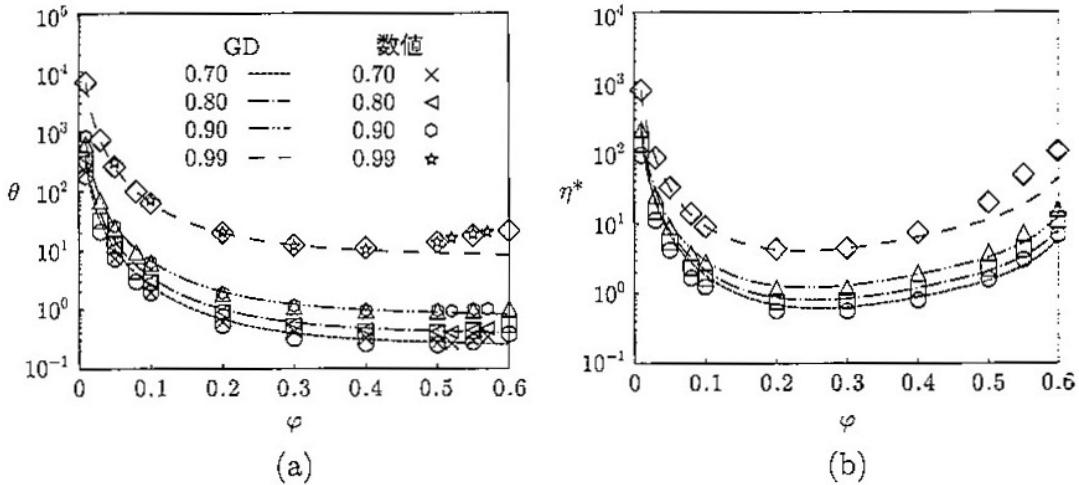


図 37 (a) 無次元化温度 $\theta := T/(md^2\dot{\gamma}^2)$ の φ 依存性. ただし T は運動論的温度 (6.20). (b) 無次元化粘性率 $\eta^* := \sigma_{xy}/(nmd^2\dot{\gamma}^2)$ の φ 依存性. 数値シミュレーション結果を運動論の予言 (GD) と比較している. [本稿では教科書から図を探った. 図中の数値 0.70, …, 0.99 は 6.6 節の図と同様, 反発係数と推察される.]

これから説明するように, 稀薄粉体ガスに対して非弾性 Boltzmann 方程式を, ある程度濃い気体には非弾性 Enskog (エンスクック) 方程式を用いる. その運動論の有用性が広く認識されるようになったのは比較的最近である. 実際, 文献

S. Chialvo and S. Sundaresan, Phys. Fluids **25**, 0706503 (2013)

では単純剪断流の数値シミュレーションを行っており, 反発係数が 0.7 以上, 体積分率 φ が 0.5 以下であれば, 文献

V. Garzó and J. W. Dufty, Phys. Rev. E **59**, 5895 (1999)

の運動論による運動論的温度と粘性率を, フィッティングパラメータなしでよく再現できている (図 37).

しかし, 理論とシミュレーションの良好な一致は偶然の結果である. と言うのも, 理論はあくまで剪断等のかかっていない一様冷却過程を仮定しており, 粘性率は空間的な不均一性に起因する速度勾配に対する係数として導入されている.

- この定義は空間的な不均一性がほぼ無視できる単純剪断系の粘性率としては相応しくない.
- 理論は冷却過程をベース状態としているため, シミュレーションではっきり確認できる運動論的温度の異方性 (垂直応力差) [式 (6.48),(6.63)] を説明できない.
- 理論のシミュレーションとのずれは反発係数が小さくなると顕著に見える.

そこで本稿では一様冷却過程に基づく流体力論の導出は省き, 剪断流下の Enskog 理論を説明する.

6.2 運動論の概略

ここではハードコア粒子系に対して, Boltzmann 方程式を拡張した運動論方程式を説明する.

衝突前後で 2 粒子の速度変化 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ を考えよう。接線方向には散逸がなく、法線方向の散逸が反発係数 $e_n (\leq 1)$ (定数とする; 3.7 節後半も見よ) で特徴付けられるとすると、衝突ルールは

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \frac{1}{2}(1 + e_n)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})\hat{\mathbf{n}}, \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \frac{1}{2}(1 + e_n)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})\hat{\mathbf{n}} \quad (6.2)$$

となる [本稿次節を参照]。ただし $\mathbf{v}_{12} := \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ であり、また $\hat{\mathbf{n}}$ は接触時^{*44}の共通法線である。また状況設定 $(\mathbf{v}''_1, \mathbf{v}''_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ [すなわち与えられた終状態 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ (と法線 $\hat{\mathbf{n}}$) から始状態 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ を求める問題^{*45}] を考えると、式 (6.2) は

$$\mathbf{v}''_1 = \mathbf{v}_1 - \frac{1}{2e_n}(1 + e_n)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})\hat{\mathbf{n}}, \quad \mathbf{v}''_2 = \mathbf{v}_2 + \frac{1}{2e_n}(1 + e_n)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})\hat{\mathbf{n}} \quad (6.3)$$

と読み替えられる [本稿次節を参照]。

単位時間あたりに位置が \mathbf{r}_1 で速度が区間 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1)$ にある粒子と、位置が \mathbf{r}_2 で速度が区間 $(\mathbf{v}_2, \mathbf{v}_2 + d\mathbf{v}_2)$ にある粒子の間で、[一方の粒子の静止系で見た] 散乱角が区間 $(\theta, \theta + d\theta)$ の散乱が起きる確率は、2 体分布関数 $f^{(2)}$ を用いて

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) v_{12} I(v_{12}, \theta) 2\pi \sin \theta d\theta d\mathbf{v}_1 \quad (6.4)$$

で与えられる ($v_{12} := |\mathbf{v}_{12}|$) [本稿次節を参照]。ここで微分散乱断面積 $I(v_{12}, \theta)$ は、散乱角の範囲 $d\theta$ に応じた衝突パラメータ b の範囲 db に対応する円環の断面積を

$$2\pi b db = -I(v_{12}, \theta) 2\pi \sin \theta d\theta \quad (6.5)$$

と書いて定義されており、ハードコア粒子 [の弾性衝突 ($e_n = 1$)] に対して

$$I(v_{12}, \theta) = \frac{d^2}{4}, \quad 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta I(v_{12}, \theta) = \pi d^2 \quad (6.6)$$

である [本稿次節を参照]。

2 体の衝突では衝突ルール (6.2–3) [の導出過程] より

$$\mathbf{v}'_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}} = -e_n(\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}); \quad \mathbf{v}''_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}} = -\frac{1}{e_n}(\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \quad (6.7)$$

が成り立つ。また散逸により位相体積が収縮することを考慮すると

$$\begin{aligned} & f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}''_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}''_2; t) v''_{12} I(v_{12}, \theta) 2\pi \sin \theta d\theta d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}''_2 \\ &= \frac{1}{e_n^2} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}''_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}''_2; t) v_{12} I(v_{12}, \theta) 2\pi \sin \theta d\theta d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \end{aligned} \quad (6.8)$$

が成り立つ [本稿次節を参照]。

したがって衝突による分布関数の変化率は

$$\begin{aligned} & J_E(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1 | f^{(2)}) \\ &= 2\pi \int d\mathbf{v}_2 \int_0^\pi d\theta I(v_{12}, \theta) \sin \theta v_{12} \left\{ \frac{f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}''_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}''_2; t)}{e_n^2} - f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) \right\} \end{aligned} \quad (6.9)$$

^{*44} ソフトコア粒子の場合は互いに最も近づいたとき。

^{*45} 非弾性衝突 (6.2) は非可逆過程であるため、逆の衝突は $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ と書けないことに注意する。

となる。[積分変数を $\mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}_2$ と改めた。式 (6.11–12) の衝突項と併せて本稿次節で補足・修正する。] しかるに分布関数の時間発展方程式は、外力を \mathbf{F}_{ex} として

$$\frac{d}{dt} f(\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t); t) = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{v}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ex}}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = J_{\text{E}}(\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t) | f^{(2)}) \quad (6.10)$$

と書けるので、運動論方程式

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t)}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_1 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) + \frac{\mathbf{F}_{\text{ex}}}{m} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t)}{\partial \mathbf{v}_1} \\ &= \int d\mathbf{v}_2 \int d\Omega v_{12} \left(\frac{f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1'', \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2''; t)}{e_n^2} - f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) \right) \end{aligned} \quad (6.11)$$

を得る (ただし $\int d\Omega := 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta I(v_r, \theta)$)。これはハードコア粒子に限らず成り立ち、稀薄極限では [2 体分布を 1 体分布の積で表すと] Boltzmann 方程式に帰着する。

衝突が起きる条件 $\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}} \geq 0$ を踏まえてステップ関数で積分範囲を適切に限定し、またハードコア接触が $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = d$ で起きることを考慮して分布関数の引数を接触位置に設定すると、

$$\begin{aligned} J_{\text{E}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1) &= d^2 \int d\mathbf{v}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) (\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \\ &\times \left\{ \frac{f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1'', \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2''; t)}{e_n^2} - f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \right\} \end{aligned} \quad (6.12)$$

と書ける。

6.2 節について

■衝突ルール (6.2) について 接触したハードコア粒子に対する法単位ベクトル $\hat{\mathbf{n}}$ を、ハットを省いて単に \mathbf{n} と略記する^{*46}。2 粒子の速度の接線成分は衝突前後で変化せず、 $\mathbf{v}_1 - (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}$, $\mathbf{v}_2 - (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}$ のままである。他方で衝突後の相対速度 $\mathbf{v}'_{12} := \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2$ は非弾性衝突の結果、法線成分の大きさが衝突前の e_n 倍になるとすると、

$$\mathbf{v}'_{12} \cdot \mathbf{n} = -e_n \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n}. \quad (\text{式 (6.7)})$$

ところが同種粒子系を暗に仮定しているので、2 粒子の質量中心の速度成分は $\frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2} \cdot \mathbf{n}$ であり、質量中心系で見た 2 粒子の衝突後の速度成分は $\pm \frac{1}{2} \mathbf{v}'_{12} \cdot \mathbf{n} = \mp \frac{1}{2} e_n \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n}$ である。よって衝突後の 2 粒子の (実験室系で見た) 速度成分は

$$\mathbf{v}'_1 \cdot \mathbf{n} = \frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2} \cdot \mathbf{n} - \frac{1}{2} e_n \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n}, \quad \mathbf{v}'_2 \cdot \mathbf{n} = \frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2} \cdot \mathbf{n} + \frac{1}{2} e_n \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n}$$

と表される。ここに接線方向の速度成分を加えると、式 (6.2):

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_1 &= [\mathbf{v}_1 - (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}] + \left[\frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2} \cdot \mathbf{n} - \frac{1}{2} e_n \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n} \right] \mathbf{n} = \mathbf{v}_1 - \frac{1}{2}(1 + e_n)(\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}, \\ \mathbf{v}'_2 &= [\mathbf{v}_2 - (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}] + \left[\frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2} \cdot \mathbf{n} + \frac{1}{2} e_n \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n} \right] \mathbf{n} = \mathbf{v}_2 + \frac{1}{2}(1 + e_n)(\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \end{aligned}$$

を得る。なお上式から運動量保存則 $\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2$ (式 (6.15)) が満たされていることが直接読み取れる。

^{*46} 法単位ベクトル \mathbf{n} を粒子 1 の中心から粒子 2 の中心に向かう向きに定義しても、その逆ベクトルとして定義しても以下の導出はそのまま成り立つ。実際、式 (6.2) は置き換え $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ に対して不变なので、結果は \mathbf{n} を逆ベクトルで定義しても変わらない。

■衝突ルール (6.3) について 式 (6.2) で始状態 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ を $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ に、終状態 $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ を $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ に書き換え、 $(\mathbf{v}''_1, \mathbf{v}''_2)$ について解けば良い。実際には等価的に式 (6.2) の導出過程に立ち返って、次のように考えるのが容易である。すなわち相対速度の法線成分は $\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n} = -e_n \mathbf{v}''_{12} \cdot \mathbf{n}$ を満たすので(式 (6.7))、質量中心系で見た2粒子の衝突前の速度成分は $\pm \frac{1}{2} \mathbf{v}''_{12} \cdot \mathbf{n} = \mp \frac{1}{2e_n} \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n}$ である。すると式 (6.2) の導出と同様にして、式 (6.3):

$$\begin{aligned}\mathbf{v}''_1 &= [\mathbf{v}_1 - (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}] + \left[\frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2} \cdot \mathbf{n} - \frac{1}{2e_n} \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n} \right] \mathbf{n} = \mathbf{v}_1 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{e_n} \right) (\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}, \\ \mathbf{v}''_2 &= [\mathbf{v}_2 - (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}] + \left[\frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2} \cdot \mathbf{n} + \frac{1}{2e_n} \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n} \right] \mathbf{n} = \mathbf{v}_2 + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{e_n} \right) (\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}\end{aligned}$$

を得る。

■衝突確率 (6.4) について 一方の剛体球の中心は、静止したもう一方の剛体球の中心から距離 d まで近づくことができる。そこで等価的に図 38 のような、剛体球の直径 d を半径に持つ仮想的な剛体球による質点の散乱を考えよう。同じ衝突パラメータ b に対しても反発係数 e_n に応じて、散乱角 θ は変化し得る。これに対し図 38 で定義した $\hat{\mathbf{n}}$ の向きを表す角 φ は、常に $b = d \sin \varphi$ を満たすことに注意しよう。

さて、式 (6.4) における円環面積 (6.5) と v_{12} の積は、標的粒子 1 (ただし半径 d) に衝突する粒子 2 が占めるシリンダーの体積である。(他方で粒子 1 の位置 \mathbf{r}_1 の周りには単位の体積を想定している。後の式 (6.9),(6.11) を見よ。) $b = d \sin \varphi$ を用いると、シリンダーの体積は

$$v_{12} \cdot 2\pi b db = v_{12} \cos \varphi \cdot d^2 \cdot 2\pi \sin \varphi d\varphi = (\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) d^2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} \quad d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} = 2\pi \sin \varphi d\varphi : \text{向き } \hat{\mathbf{n}} \text{ の立体角}$$

と書き換える。ただし最右辺では $\hat{\mathbf{n}}$ を粒子 1 から粒子 2 に向かう向きとした。最右辺は球面上の衝突範囲 $d^2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}}$ を底面、相対速度 \mathbf{v}_{12} を辺とする“斜角柱”的体積である [6, pp.74–75]。

そこで衝突頻度 (6.4) は、速度範囲 $d\mathbf{v}_2$ も掛けると

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) v_{12} \cdot 2\pi b db d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) (\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) d^2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad (15)$$

となる。衝突が起きる条件は $\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}} \geq 0$ である。

■断面積 (6.5–6) について [9, pp.60–61] ハードコア粒子(剛体球)に対して $db/d\theta < 0$ であることに注意すると、微分断面積 (6.5) は $d\theta > 0$ に対して

$$d\sigma = 2\pi b \left| \frac{db}{d\theta} \right| d\theta = -\frac{b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta} d\Omega, \quad \Omega = 2\pi \sin \theta d\theta : \text{散乱方向の立体角}$$

と書き換える。よって式 (6.5) 右辺のように負号を導入して I を定義すると、 $I = \frac{b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta}$ と同定される。

ここで再び図 38 の角 φ を用いると、衝突パラメータは

$$b = d \sin \varphi = d \sin \frac{\pi - \theta}{2} = d \cos \frac{\theta}{2}$$

と表される。これを代入すると

$$\frac{db}{d\theta} = -\frac{d}{2} \sin \frac{\theta}{2} (\leq 0), \quad I = \frac{b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta} = -\frac{d^2}{4} \quad (\text{式 (6.6) 第 1 式, 符号を修正した})$$

を得る。このように剛体球の弾性衝突に対して I は定数である。

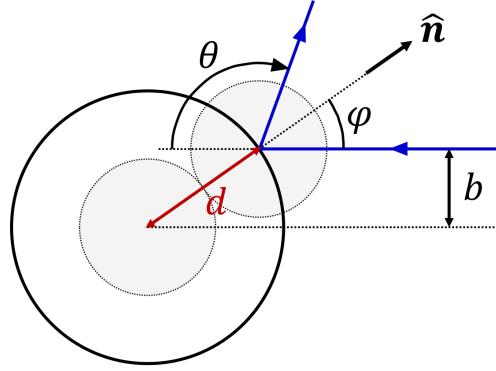


図 38 ハードコア粒子の弾性衝突における衝突パラメータ b と散乱角 θ の関係

このとき次いで式 (6.6) 第 2 式が,

$$\sigma = \int d\sigma = - \int I d\Omega = \frac{d^2}{4} \cdot 4\pi = \pi d^2$$

と確かめられる (符号を修正した). したがって全断面積は期待されるように, 半径 d の球を正面から見た幾何学的な断面積に一致する. このことは関係式 (6.5) を通じて, 円環面積の和 $\sigma = \int_0^d 2\pi b db = \pi d^2$ としても理解できる. 非弾性衝突に対しても全断面積は πd^2 となることが, あらかじめ期待される.

なお式 (6.2) の 2 式を辺々引くと

$$\mathbf{v}'_{12} = \mathbf{v}_{12} - (1 + e_n)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})\hat{\mathbf{n}}$$

となる. ここから始状態の相対速度 \mathbf{v}_{12} を定数 k 倍すると, 終状態の相対速度 \mathbf{v}'_{12} も単に定数 k 倍となり, その向きは変わらないことが判明する. したがって非弾性衝突であっても, 少なくとも一定の反発係数 e_n に対する単純な衝突ルール (6.2) が成り立つ場合には, 散乱角は衝突パラメータ b で決まり, 相対速度の大きさ v_{12} には依らない. すると微分散乱断面積 $I(v_{12}, \theta)$ は実のところ v_{12} に依らないはずである. そこで式 (6.8) 以降の I の引数 v_{12} の値は, ひとまず不問とできる.

■積分変数の変換則 (6.8) について 逆の衝突 $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ では重心速度は不变であり, 相対速度は $\hat{\mathbf{n}}$ 方向に e_n 倍に縮む. このため非弾性衝突において速度空間 (したがって相空間) の体積は e_n 倍になり,

$$d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = \frac{1}{e_n} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$

が成り立つ.

他方で相対速度成分は $\hat{\mathbf{n}}$ 方向のみ大きさが変化するので, $v''_{12} = \frac{1}{e_n} v_{12}$ は成り立たず, 式 (6.8) は得られない. そこで代わりに式 (6.7) 第 2 式が成り立つことに注意して, 逆の衝突の確率を上式 (15) と同じ形

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}'_2; t) (\mathbf{v}'_{12} \cdot (-\hat{\mathbf{n}})) d^2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = \frac{1}{e_n^2} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}'_2; t) (\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) d^2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad (16)$$

に書く. ただし積分変数 $\hat{\mathbf{n}}$ を逆ベクトル (粒子 2 から粒子 1 の向き) に選んでおり, したがって衝突が起きる条件 $\mathbf{v}'_{12} \cdot (-\hat{\mathbf{n}}) \geq 0$ はここでも $\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}} \geq 0$ である.

■式(6.9),(6.11-12)の衝突項について 運動論方程式(6.10-11)における J_E を衝突項と呼ぶ。まずは衝突(粒子間相互作用)がなく、粒子が外力 \mathbf{F}_{ex} の下でのみ運動する場合を考えよう。すると Liouville の定理により動点の集団に固定した位相空間の体積は不变なので、式(6.10)で衝突項をゼロとおいた式

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{v}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ex}}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0$$

が成り立つ。逆に言えば衝突の寄与を考慮して、上式に衝突項を加えた時間発展方程式が式(6.10)である。

衝突項の具体的表式(6.9)の考察に移ろう。衝突(6.2)と逆の衝突(6.3)による速度 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ の消滅・生成確率は、それぞれ上式(15),(16)で与えられる。よって単位時間での $(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1)$ 周りの単位体積における、衝突による分布関数の変化は、式(6.9)の代わりに

$$\begin{aligned} J_E(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1 | f^{(2)}) &= \int_{\mathbf{v}_2, \hat{\mathbf{n}}} [\text{差}\{(\text{式}(16) - \text{式}(15))\} \text{の } d\mathbf{v}_1 \text{の係数}] \\ &= d^2 \int d\mathbf{v}_2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} (\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \left\{ \frac{f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1'', \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2''; t)}{e_n^2} - f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) \right\} \end{aligned}$$

で表される。式(6.11)右辺も上式に修正する。上記のように2項のいずれに対しても衝突が起きる条件は $\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}} \geq 0$ なので、続く式(6.12)のようにステップ関数 $\Theta(\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}})$ を被積分関数全体に掛ければ積分範囲を適切に表現できる。他方でこのとき法線 $\hat{\mathbf{n}}$ は上記で選んだ向きなので、順の衝突の寄与(第2項)では衝突位置を $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}$ 、逆の衝突の寄与(第1項)では衝突位置を $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}$ と書かねばなるまい(教科書の式(6.12)と符号が逆)。

以上より最終的な結論として、運動論方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t)}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_1 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) + \frac{\mathbf{F}_{\text{ex}}}{m} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t)}{\partial \mathbf{v}_1} &= J_E(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1), \\ J_E(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1) &= d^2 \int d\mathbf{v}_2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} \Theta(\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) (\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \\ &\quad \times \left\{ \frac{f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1'', \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2''; t)}{e_n^2} - f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

と修正されると考えられる。実際このとき初めて式(6.28)が得られる。なお $\mathbf{v}_1'', \mathbf{v}_2''$ は式(6.3)を通じて $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \hat{\mathbf{n}}$ の関数となっている。

6.3 運動論的応力

6.3.1 稀薄気体の運動論的応力

note 本項の内容は例えば文献[5, p.117-120]で詳しく説明されており、その一連の式の導出は文献[6]のノートの付録にて確認済みである。そこで本稿では式の導出をいちいち繰り返さない。

[4.2節で述べたように] 応力にはポテンシャルに由来する接触応力だけでなく、[運動量の流入による]運動論的応力も寄与する(式(6.24))。簡単のため内部自由度のない同種粒子(質量 m)から成る気体を考えると、外力 $\mathbf{F}_{\text{ex}} = 0$ の下で分布関数の時間発展方程式(6.10)は

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) + (\mathbf{v}_1 \cdot \nabla_1) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t) = J_E f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1 | f^{(2)}) \quad (6.13)$$

となる。

2体の衝突では質量と運動量が保存し、弾性衝突 $e_n = 1$ ではエネルギーも保存する：

$$(衝突前の2体の全質量) = (衝突後の2体の全質量), \quad (6.14)$$

$$m(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2) = m(\mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2), \quad (6.15)$$

$$\frac{1}{2}m(\mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2) = \frac{1}{2}m(\mathbf{v}'_1^2 + \mathbf{v}'_2^2). \quad (6.16)$$

言い換えれば $\psi(\mathbf{v}) = m, m\mathbf{v}, \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ は衝突不变量である。このことは

$$\int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) J_E = 0 \quad (6.17)$$

と等価である⁴⁷。

ここで流体変数として、密度 n 、平均速度ベクトル \mathbf{u} 、運動論的温度 T を

$$n := \int d\mathbf{v} f, \quad (6.18)$$

$$n\mathbf{u} := \int d\mathbf{v} \mathbf{v} f, \quad (6.19)$$

$$\frac{3}{2}nT := \int d\mathbf{v} \frac{1}{2}m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f \quad (6.20)$$

で定義しよう。[ここでは 6.2 節のように f を確率密度と見なさず粒子数 N 倍で再定義し、式 (6.18) を粒子数密度と解釈すると見通しが良い。また式 (6.20) 左辺では Boltzmann 定数を $k_B = 1$ とおいている。] 式 (6.20) で定義した運動論的温度 T は平衡気体 ($e_n = 1$ で空間的に均一な系) では熱力学的温度に一致するが、粉体のレオロジーでは両者は一致しない。

さて、式 (6.13) に衝突不变量 $\psi(\mathbf{v})$ を掛けて積分すると、流体方程式として一連の連続の式が得られる。まず $\psi(\mathbf{v}) = m$ に対して、質量ないし粒子数の保存則

$$0 = \partial_t n + \int d\mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla) f = \partial_t n + \nabla \cdot (n\mathbf{u}) \quad (6.21)$$

が帰結する。次に $\psi(\mathbf{v}) = m\mathbf{v}$ に対しては、運動量の連続の式

$$\partial_t(nu_\alpha) + \partial_\beta \int d\mathbf{v} v_\alpha v_\beta f = 0 \quad (6.22)$$

が得られる。ここで [運動量流束は]

$$\int d\mathbf{v} v_\alpha v_\beta f = nu_\alpha u_\beta - \frac{\sigma_{\alpha\beta}^k}{m} \quad (6.23)$$

と書き換えられ、ここに

$$\sigma_{\alpha\beta}^k = -m \int d\mathbf{v} (v_\alpha - u_\alpha)(v_\beta - u_\beta) f \quad (6.24)$$

は運動論的ストレステンソルである。したがって運動方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{\sigma}^k \quad (6.25)$$

⁴⁷ 式 (6.17) はあくまで稀薄極限で成り立ち、6.3.2 項で見るようく有限濃度では $\psi(\mathbf{v}) = m\mathbf{v}, \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ に対しては成り立たない。[実際、導出には 2 体分布を 1 体分布の積で表した、稀薄気体に対する Boltzmann 方程式を用いる。式 (6.29) の箇所を見よ。]

が得られる。さらに $\rho\epsilon = (3/2)nT$ と書いて内部エネルギー密度を定義すると、同様にエネルギー保存則 (2.12) が導かれる。ただしその際、[流体静止系で見た熱運動の速度] $\mathbf{w} := \mathbf{v} - \mathbf{u}$ を用いて熱流は

$$\mathbf{q} := \frac{1}{2} \int d\mathbf{v} m w^2 \mathbf{w} f \quad (6.26)$$

と同定される。

通常の気体分子運動論では等方的な平衡分布周りの空間的に不均一なゆらぎを考慮して、その展開係数として輸送係数を導入する。しかし粉体等では空間的に均一で、なおかつ剪断がかかった異方的な状態が容易に実現するため、そのような展開は必ずしも成り立たない。そこで粉体系の記述に適した運動論をこれから紹介していく。

6.3.2 ハードコア極限での接触応力

ここでは 4.2.1 項で論じたソフトコア系の接触応力のハードコア極限を調べる。

- ハードコア系では接触力は存在しない [発散してよく定義されない] ので、接触応力の公式 (4.15) をそのまま適用できない。
- ハードコア系では [あるいは粉体系でも気体的状態では] 運動論的応力 (6.24) も無視できない。
- 有限密度では式 (6.17) は成り立たない。

これらを踏まえ式 (6.12) を用いて、接触応力の公式 (4.15) のハードコア極限を考える。

衝突不变量 $\psi(\mathbf{v})$ との間のモーメント (式 (6.17) 左辺)

$$I_\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{v} \psi(\mathbf{v}) J_E(\mathbf{r}, \mathbf{v} | f^{(2)}) \quad (6.27)$$

を考えよう。これは

$$\begin{aligned} I_\psi(\mathbf{r}_1) &= d^2 \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) \\ &\quad \times [\psi(\mathbf{v}'_1) - \psi(\mathbf{v}_1)] f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \\ &= d^2 \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) \\ &\quad \times [\psi(\mathbf{v}'_2) - \psi(\mathbf{v}_2)] f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_1; t) \end{aligned} \quad (6.28)$$

と書き直せる [本稿次項を参照]。ただし第 2 の等号では積分変数 \mathbf{v}_1 と \mathbf{v}_2 [したがって \mathbf{v}'_1 と \mathbf{v}'_2] を入れ替え、 $\hat{\mathbf{n}} \rightarrow -\hat{\mathbf{n}}$ と変換した。上式 (6.28) より [その第 2 辺と第 3 辺を足して 2 で割ると]，

$$\begin{aligned} I_\psi(\mathbf{r}_1) &= \frac{d^2}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) \\ &\quad \times \left\{ [\psi(\mathbf{v}'_1) - \psi(\mathbf{v}_1)] f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \right. \\ &\quad \left. + [\psi(\mathbf{v}'_2) - \psi(\mathbf{v}_2)] f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_1; t) \right\} \\ &= \frac{d^2}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) \\ &\quad \times \left\{ [\psi(\mathbf{v}'_1) + \psi(\mathbf{v}'_2) - \psi(\mathbf{v}_1) - \psi(\mathbf{v}_2)] f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \right. \\ &\quad \left. + [\psi(\mathbf{v}'_1) - \psi(\mathbf{v}_1)] [f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) - f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t)] \right\} \end{aligned} \quad (6.29)$$

と書き直せる。[教科書の式(6.29)最右辺 $\{\cdots\}$ 内の2行目で $[\psi(\mathbf{v}'_2) - \psi(\mathbf{v}_2)] \rightarrow [\psi(\mathbf{v}'_1) - \psi(\mathbf{v}_1)]$ と修正した(式(6.31)も同様)。本稿次項を見よ。実際この修正は式(6.32)には影響せず、またこのように修正して初めて式(6.33),(6.35)が得られる。]

上式(6.29)最右辺第1項は衝突不变量 $\psi(\mathbf{v})$ に対して、[その定義 $\psi(\mathbf{v}_1) + \psi(\mathbf{v}_2) = \psi(\mathbf{v}'_1) + \psi(\mathbf{v}'_2)$ より]ゼロになる。[第2項もまた稀薄極限を念頭に $f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; t)f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t)$ と書き、さらに質点系を仮定して $d = 0$ とおけば、2つの $f^{(2)}$ が相殺してゼロになる^{*48}]しかし有限濃度では第2項はゼロにならない。このことを確認するために、任意関数 $F(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\hat{\mathbf{n}})$ に対する恒等式

$$\begin{aligned} F(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\hat{\mathbf{n}}) - F(\mathbf{r} - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{r}) &= - \int_0^1 dx \frac{\partial}{\partial x} F(\mathbf{r} - xd\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{r} + (1-x)d\hat{\mathbf{n}}) \\ &= d\hat{\mathbf{n}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int_0^1 dx F(\mathbf{r} - xd\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{r} + (1-x)d\hat{\mathbf{n}}) \end{aligned} \quad (6.30)$$

を用いよう。[積分変数 x を位置 \mathbf{r} の第1成分と混同しないよう注意せよ^{*49}]すると式(6.29)は

$$\begin{aligned} I_\psi(\mathbf{r}_1) &= \frac{d^2}{2} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) \nabla \cdot [\psi(\mathbf{v}'_1) - \psi(\mathbf{v}_1)] d\hat{\mathbf{n}} \\ &\times \int_0^1 dx f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - xd\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + (1-x)d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \end{aligned} \quad (6.31)$$

と書き換える。上式(6.31)について、教科書の説明を修正しつつまとめる：微分 $\nabla = \partial/\partial\mathbf{r}_1$ は後ろの全ての因子に作用する。ところで x 積分の結果は確かに、もはや x には依存しない。しかし被積分関数 $f^{(2)}$ を先に微分すると、 $f^{(2)}$ を評価する2つの空間位置が一般には異なるので、微分はゼロにならない。したがって上式(6.31)は有限の値をとり得る。

以上より粒子数 $\psi(\mathbf{v}) = 1$ に対しては[上式(6.31)で $\psi(\mathbf{v}'_1) - \psi(\mathbf{v}_1) = 0$ となるので]、式(6.17)で説明した関係

$$I_1(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{v} J_E(\mathbf{r}, \mathbf{v}|f^{(2)}) = 0 \quad (6.32)$$

が成り立つ。他方で運動量 $\psi(\mathbf{v}) = m\mathbf{v}$ に対して式(6.31)は、[差 $\psi(\mathbf{v}'_1) - \psi(\mathbf{v}_1) = m(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1)$ を式(6.2)から読み取ると]

$$\begin{aligned} I_{m\mathbf{v}}(\mathbf{r}_1) &= -\frac{1+e_n}{4} md^3 \nabla \cdot \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})^2 \hat{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{n}} \\ &\times \int_0^1 dx f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - xd\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + (1-x)d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \end{aligned} \quad (6.33)$$

を与える。[$\nabla \cdot [\hat{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{n}}(\cdots)]$ は $\partial_\beta [\hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta(\cdots)]$ を第 α 成分を持つベクトルの意味である。これはノンゼロである。]ここでハードコア系の接触応力 $\overleftrightarrow{\sigma}^c$ は

$$I_{m\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma}^c \quad (6.34)$$

と同定できる[本稿次項を参照]。よって公式(4.15)のハードコア極限が

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\sigma}^c(\mathbf{r}_1) &:= -\frac{1+e_n}{4} md^3 \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12})^2 \hat{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{n}} \\ &\times \int_0^1 dx f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - xd\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + (1-x)d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \end{aligned} \quad (6.35)$$

^{*48} 式全体に掛かる d^2 はゼロにせず、 πd^2 を相互作用で決まる有限の断面積に置き換える。

^{*49} 積分変数を x の代わりに文字 α などで表すと混乱を避けられる。

と求まる。 $I_{mv^2/2}$ についても同様の議論が可能であり、やはり有限濃度でゼロにならない。

6.3.2 項について

■式(6.28)第1の等号について 式(6.12)の引数の符号を修正した式(17)を用いると、

$$I_\psi(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{v}_1 \psi(\mathbf{v}_1) J(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1 | f^{(2)}) \\ = d^2 \int d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) \psi(\mathbf{v}_1) \left\{ \frac{f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1'', \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2''; t)}{e_n^2} - f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \right\}.$$

ここで最右辺第1項は、式(6.7): $(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = -e_n^2 (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}'') d\mathbf{v}_1'' d\mathbf{v}_2''$ を適用すると

$$-d^2 \int d\mathbf{v}_1'' d\mathbf{v}_2'' d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} \Theta(-\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}'') (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}'') \psi(\mathbf{v}_1) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1'', \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2''; t) \\ = d^2 \int d\mathbf{v}_1'' d\mathbf{v}_2'' d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}'') (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}'') \psi(\mathbf{v}_1) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1'', \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2''; t) \\ = d^2 \int d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) \psi(\mathbf{v}_1') f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t)$$

と書き換えられる。ここで第1の等号では積分変数を $\hat{\mathbf{n}} \rightarrow -\hat{\mathbf{n}}$ と変換した。また第2の等号では2種類の衝突 $(\mathbf{v}_1'', \mathbf{v}_2'') \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ と $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')$ とで、衝突前後の速度の関係が等しいことに注意し、積分変数の記号を改めた。こうして式(6.28)第2辺を得る。

■式(6.29)の修正について 教科書では「2つ目の等号に変形する際に時間反転で $\hat{\mathbf{n}} \rightarrow -\hat{\mathbf{n}}$ となることを用いている」(p.109, l.15–16)と説明されている。いずれにせよ一見すると教科書の式(6.29)最右辺は $\{\dots\}$ 内の2行目以降で $\hat{\mathbf{n}} \rightarrow -\hat{\mathbf{n}}$ とすると第2辺に戻る印象を与える。しかし実際には被積分関数の因子 $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}$ の符号も反転する。そこで $\{\dots\}$ 内の2行目以降の寄与を本稿のように

$$\frac{d^2}{2} \int d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}) [\psi(\mathbf{v}_1') - \psi(\mathbf{v}_1)] [f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 + d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) - f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 - d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t)]$$

と修正しよう。すると粒子1,2の入れ替えに伴い $\hat{\mathbf{n}} \rightarrow -\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_{12} \rightarrow -\mathbf{v}_{12}$ となるので、 $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}_{12}$ は不变に留まる。また $[\psi(\mathbf{v}_1') - \psi(\mathbf{v}_1)] \rightarrow [\psi(\mathbf{v}_2') - \psi(\mathbf{v}_2)]$ と戻る。さらに2体分布関数は定義より引数 $\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1$ と $\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2$ の入れ替えに関して対称であることを踏まえると、

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 \pm d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \rightarrow f^{(2)}(\mathbf{r}_1 \mp d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; t) = f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 \mp d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t)$$

と置き換わる。以上より式(6.29)最右辺は第2辺に戻る。

■ハードコア系の接触応力(6.34)について 式(6.13)に $\psi(\mathbf{v}) = v_\alpha$ を掛けて積分すると、 $\rho = mn$ を質量密度として

$$I_{mv_\alpha}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{v} (mv_\alpha) J_E(\mathbf{r}, \mathbf{v} | f^{(2)}) = \partial_t(\rho u_\alpha) + \partial_\beta(\rho u_\alpha u_\beta - \sigma_{\alpha\beta}^k)$$

が得られるところまでは、流体方程式(6.25)の導出過程と変わらない。ところが最左辺の $I_{mv_\alpha}(\mathbf{r})$ はここではゼロでないので、運動方程式(6.25)は

$$\partial_t(\rho u_\alpha) + \partial_\beta(\rho u_\alpha u_\beta) = \partial_\beta \sigma_{\alpha\beta}^k + I_{mv_\alpha}$$

と修正される^{*50}。ここから付加的な項を接触力による応力(6.34): $I_{mv_\alpha} = \partial_\beta \sigma_{\alpha\beta}^c$ に同定することが動機付けられる。

^{*50} 連続の式(6.21)の下で左辺は $\rho D_t u_\alpha = \rho(\partial_t u_\alpha + u_\beta \partial_\beta u_\alpha)$ に一致する。

6.4 SLLOD 方程式

剪断のかかった系を理論的に記述するために、5.3節で触れたように Lees-Edwards 境界条件と SLLOD モデルを採用する。SLLOD モデルは SLLOD 方程式

$$\mathbf{p}_{i,t} = m_i(\dot{\mathbf{r}}_i - \dot{\gamma}y_i\mathbf{e}_x), \quad (6.36)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{i,t} = \mathbf{F}_i - \dot{\gamma}p_{y,i,t}\mathbf{e}_x \quad (6.37)$$

で定義される。ここで第1式(6.36)は剪断に伴う速度の寄与を差し引いた特性(peculiar)運動量を定義している。他方で第2式(6.37)の選択はユニークではない。しかし2式を組合せると

$$m_i\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i + m_i\ddot{\gamma}y_i\mathbf{e}_x \quad (6.38)$$

が得られる。[第2項に m_i を補った。本稿次節を見よ。] すると剪断をかけ始める時刻 $t = 0$ のすぐ後を除き定常剪断化では $\ddot{\gamma} = 0$ なので、Newtonの運動方程式を実現できる。さらに SLLOD モデルには剪断の影響が境界層に局在することなく、一様剪断状態を実現できるという利点がある。

そこで SLLOD モデルに対して分布関数の発展方程式を導出する。[分布関数の引数を成す単なるパラメータを考えて^{*51}] 粒子番号 i を省き、特性速度

$$\mathbf{V}_t := \mathbf{v} - \dot{\gamma}y\mathbf{e}_x \quad (6.39)$$

を導入する。さらに剪断座標

$$\tilde{t} := t, \quad \mathbf{R}_t := \mathbf{r} - \dot{\gamma}yt\mathbf{e}_x \quad (6.40)$$

を定義すると

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} - \dot{\gamma}y_t \frac{\partial}{\partial x_t}, \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x_t}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y_t} - \dot{\gamma}t \frac{\partial}{\partial x_t} - \dot{\gamma} \frac{\partial}{\partial V_{x,t}}, \quad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z_t} \quad (6.41)$$

が成り立つ [本稿次節で補足]。分布関数 f の変数を剪断座標に選んだときの関数名を \tilde{f} として、

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \tilde{f}(\mathbf{R}_t, \mathbf{V}_t; \tilde{t}) \quad (6.42)$$

と書こう。このとき分布関数の時間発展方程式(6.13)は

$$\frac{\partial \tilde{f}(\mathbf{R}_t, \mathbf{V}_t; \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} + \left(\mathbf{V}_t \cdot \nabla_t - \dot{\gamma}t V_{y,t} \frac{\partial}{\partial x_t} - \dot{\gamma}V_{y,t} \frac{\partial}{\partial V_{x,t}} \right) \tilde{f}(\mathbf{R}_t, \mathbf{V}_t; \tilde{t}) = J_E(\mathbf{R}_t, \mathbf{V}_t | f^{(2)}) \quad (6.43)$$

となる(ただし $\nabla_t := \partial/\partial \mathbf{R}_t$)。さらに系を空間的に均一とする近似を導入すると、

$$\frac{\partial \tilde{f}(\mathbf{V}_t; \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} - \dot{\gamma}V_{y,t} \frac{\partial}{\partial V_{x,t}} \tilde{f}(\mathbf{V}_t; \tilde{t}) \approx J_E(\mathbf{V}_t | f^{(2)}) \quad (6.44)$$

を得る。[上式(6.43–44)を本稿次節で補足する。もとの式(6.13)と比べると] 剪断系の特徴は、 $V_{x,t}$ と $V_{y,t}$ の混ざった第2項に反映・集約されている。

^{*51} 2式(6.39–40)を見比べると少なくとも y は力学変数として扱われていないため、特定の粒子 i を考えて粒子番号 i を省いたとは言い難い。

以降では剪断系の変数のチルダと添字 t を省略し、単に

$$\frac{\partial f(\mathbf{V}; t)}{\partial t} - \dot{\gamma} V_y \frac{\partial}{\partial V_x} f(\mathbf{V}; t) = J_E(\mathbf{V}|f^{(2)}) \quad (6.45)$$

と書く。この両辺に $mV_\alpha V_\beta$ を掛け速度 \mathbf{V} で積分すると

$$\frac{d\sigma_{\alpha\beta}^k}{dt} + \dot{\gamma}(\delta_{\alpha x}\sigma_{y\beta}^k + \delta_{\beta x}\sigma_{y\alpha}^k) = \Lambda_{\alpha\beta} \quad (6.46)$$

が得られ [本稿次節で確認]、ここにモーメント

$$\overleftrightarrow{\Lambda} := -m \int d\mathbf{V} \mathbf{V} \mathbf{V} J_E(\mathbf{V}|f^{(2)}) \quad (6.47)$$

を定義した。[$\overleftrightarrow{\Lambda}$ の決定は 6.5 節で論じられる。]

ここで運動学的温度 T と異方的温度 $\Delta T, \delta T$ を

$$T := -\frac{\sigma_{xx}^k + \sigma_{yy}^k + \sigma_{zz}^k}{3n}, \quad \Delta T := \frac{\sigma_{yy}^k - \sigma_{xx}^k}{n}, \quad \delta T := \frac{\sigma_{zz}^k - \sigma_{xx}^k}{n} \quad (6.48)$$

で導入すると、式 (6.46) は

$$\frac{\partial}{\partial t} T = \frac{2}{3n} \dot{\gamma} \sigma_{xy}^k - \frac{1}{3n} \Lambda_{\alpha\alpha}, \quad (6.49a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T = \frac{2}{n} \dot{\gamma} \sigma_{xy}^k - \frac{1}{n} (\Lambda_{xx} - \Lambda_{yy}), \quad (6.49b)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T = \frac{2}{n} \dot{\gamma} \sigma_{xy}^k - \frac{1}{n} (2\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy} - \Lambda_{\alpha\alpha}), \quad (6.49c)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{xy}^k = -\dot{\gamma} \sigma_{yy}^k + \Lambda_{xy} \quad (6.49d)$$

と書き直せる [本稿次節を参照]。

後の便宜のため無次元化した温度

$$\theta := \frac{T}{md^2\dot{\gamma}^2}, \quad \Delta\theta := \frac{\Delta T}{md^2\dot{\gamma}^2}, \quad \delta\theta := \frac{\delta T}{md^2\dot{\gamma}^2} \quad (6.50)$$

を定義する。これらと無次元化した時間 $\tau := \dot{\gamma}t$ を用いると、式 (6.49) は

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \theta = -\frac{2}{3} \Pi_{xy}^* - \frac{1}{3} \Lambda_{\alpha\alpha}^*, \quad (6.51a)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Delta\theta = -2\Pi_{xy}^* - (\Lambda_{xx}^* - \Lambda_{yy}^*), \quad (6.51b)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \delta\theta = -2\Pi_{xy}^* - (2\Lambda_{xx}^* + \Lambda_{yy}^* - \Lambda_{\alpha\alpha}^*), \quad (6.51c)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Pi_{xy}^* = -\left(\theta - \frac{2}{3} \Delta\theta + \frac{1}{3} \delta\theta\right) - \Lambda_{xy}^* \quad (6.51d)$$

と書き換えられる。[式 (6.51d) の確認には本稿次節の式 (20) が有用である。] ここに

$$\Pi_{\alpha\beta}^* := -\frac{\sigma_{\alpha\beta}^k}{nmd^2\dot{\gamma}^2} - \theta \delta_{\alpha\beta}, \quad \Lambda_{\alpha\beta}^* := \frac{\Lambda_{\alpha\beta}}{nmd^2\dot{\gamma}^3} \quad (6.52)$$

である。[上式 (6.51) には Π_{xy}^* しか現れないため、 $\Pi_{\alpha\beta}^*$ の第 2 項 $-\theta \delta_{\alpha\beta}$ の有無に依らず式 (6.51) は成り立つ。第 2 項 $-\theta \delta_{\alpha\beta}$ を含めて定義したため $\Pi_{\alpha\beta}^*$ はトレースレスとなっている ($\Pi_{\alpha\alpha}^* = 0$)。]

6.4 節について

■式 (6.38) の確認 特性運動量 (6.36) の y 成分は $p_{y,i,t} = m_i \dot{y}_i$ である。よって式 (6.36) の時間微分をとり式 (6.37) を代入すると、

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{p}}_{i,t} + m_i (\ddot{\gamma} y_i + \dot{\gamma} \dot{y}_i) \mathbf{e}_x = (\mathbf{F}_i - \dot{\gamma} p_{y,i,t} \mathbf{e}_x) + (m_i \ddot{\gamma} y_i + \dot{\gamma} \dot{y}_i) \mathbf{e}_x = \mathbf{F}_i + m_i \ddot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x : (6.38)$$

を得る。

■SLLOD モデル (6.36–38) と分布関数の発展方程式 (6.43–44) の関係について 分布関数の発展方程式 (6.43–44) の変数に特性速度 (6.39) を選ぶことは、特性運動量の定義式 (6.36) から動機付けられる。他方で SLLOD モデルのダイナミクス (6.37) は分布関数の議論ではあからさまには用いられていない。しかしながら運動方程式 (6.38) (ただし $\mathbf{F}_i = 0$) が成り立つことから、式 (6.13) を以降の出発点に採ることが正当化される。

■座標変換 (6.40–41) について 式 (6.40) を座標成分の関係

$$\tilde{t} = t, \quad x_t = x - \dot{\gamma} y_t, \quad y_t = y, \quad z_t = z$$

と解すれば、式 (6.41):

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{t}}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial x_t}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x_t} = \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} - \dot{\gamma} y_t \frac{\partial}{\partial x_t}, \quad \text{etc.}$$

が得られる。ただし教科書では $\partial/\partial y$ の表式において、特性速度 (6.39) の成分 $V_{x,t} = v_x - \dot{\gamma} y$ を通した微分 $-\dot{\gamma} \partial/\partial V_{x,t}$ を見落としている。本稿の式 (6.41) ではこの項を補い、式 (6.43–44) にもこの修正を反映させておいた。

■ \tilde{f} の時間発展方程式 (6.43–44) について 微分の変換則 (6.41) を用いると、式 (6.13) 左辺の各項は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f &= \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} - \dot{\gamma} y_t \frac{\partial}{\partial x_t} \right) \tilde{f}, \\ (\mathbf{v} \cdot \nabla) f &= (\mathbf{V}_t + \dot{\gamma} y_t \mathbf{e}_x) \cdot \left\{ \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x_t} + \mathbf{e}_y \left(\frac{\partial}{\partial y_t} - \dot{\gamma} t \frac{\partial}{\partial x_t} - \dot{\gamma} \frac{\partial}{\partial V_{x,t}} \right) + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z_t} \right\} \tilde{f} \\ &= \left\{ \mathbf{V}_t \cdot \nabla_t - V_{y,t} \left(\dot{\gamma} t \frac{\partial}{\partial x_t} + \dot{\gamma} \frac{\partial}{\partial V_{x,t}} \right) + \dot{\gamma} y_t \frac{\partial}{\partial x_t} \right\} \tilde{f} \quad (\mathbf{V}_t \cdot \mathbf{e}_y = V_{y,t} (= V_{y,t,t})) \end{aligned}$$

となる。これらを辺々足すと式 (6.43) 左辺が得られる。右辺では単に $J_E(\mathbf{r}, \mathbf{v}|f^{(2)})$ を $J_E(\mathbf{R}_t, \mathbf{V}_t|f^{(2)})$ と書き改めており、 \tilde{f} とは対照的に、引き続き関数名に同じ記号 J_E を用いている。

次に粉体系を念頭に、剪断を差し引いたフレームで見た分布 \tilde{f} が空間的に均一である場合を考える。このとき式 (6.43) で単に空間座標 \mathbf{R}_t による微分を落とせば、直ちに式 (6.44) が得られる。他方で教科書では微分の変換則 (6.41) を誤っているため、後から無根拠な関係「 $\partial/\partial V_{x,t} = t(\partial/\partial x_t)$ 」(p.112, l.16) を用いて空間微分を書き換え、強引に辻褄を合わせている。これは端的に誤りである。また教科書の式 (6.44–45) で分布関数の引数 \mathbf{R}_t (ないし \mathbf{R}) は省略して良いと考えられる。 $J_E(\mathbf{V}_t|f^{(2)})$ における 2 体分布の空間依存性は 6.5.1 項で除かれる。

■式(6.46)の導出 まずは準備として、分布関数の時間発展が式(6.45)で与えられる場合の流体方程式を再考しよう。式(6.18–19)と同様に流体変数

$$n = \int d\mathbf{V} f, \quad n\mathbf{U} = \int d\mathbf{V} \mathbf{V} f, \quad \rho = mn$$

を定義する。

このとき式(6.45)を速度 \mathbf{V} で積分すると、粒子数の保存則として

$$0 = I_1 = \int d\mathbf{V} J_E(\mathbf{V}|f^{(2)}) = \int d\mathbf{V} \left(\frac{\partial f}{\partial t} - \dot{\gamma} V_y \frac{\partial f}{\partial V_x} \right) = \frac{dn}{dt} \quad (18)$$

を得る。ただし最後の等号では、剪断系の空間的な境界条件とは無関係に、剪断の速度を差し引いた特性速度 $V_x \rightarrow \pm\infty$ に対しては $f \rightarrow 0$ となると仮定して部分積分を行った。また n は空間位置に依らないと仮定しているので、最右辺では常微分の記号を用いた。

次に運動量保存則を考える。空間的に一様な系を考えているため、衝突不变量のモーメント(6.31)は $f^{(2)}$ が空間依存性を持たず、運動量 $\psi = mV_\alpha$ に対してもゼロになると考えられる。これを踏まえて式(6.45)に mV_α を掛け \mathbf{V} で積分すると、再び部分積分により

$$0 = \int d\mathbf{V} (mV_\alpha) J_E(\mathbf{V}|f^{(2)}) = \int d\mathbf{V} (mV_\alpha) \left(\frac{\partial f}{\partial t} - \dot{\gamma} V_y \frac{\partial f}{\partial V_x} \right) = \frac{d}{dt} (\rho U_\alpha) + \delta_{\alpha x} \dot{\gamma} m U_y \quad (19)$$

が得られる。上式(18)より、最右辺第1項の $\rho (= mn)$ は時間微分の前に出して良い。

式(6.46)の導出に移ろう。式(6.45)に $mV_\alpha V_\beta$ を掛け \mathbf{V} で積分すると、同様に

$$\begin{aligned} -\Lambda_{\alpha\beta} &= \int d\mathbf{V} (mV_\alpha V_\beta) J_E(\mathbf{V}|f^{(2)}) = \int d\mathbf{V} (mV_\alpha V_\beta) \left(\frac{\partial f}{\partial t} - \dot{\gamma} V_y \frac{\partial f}{\partial V_x} \right) = \frac{d}{dt} I_{\alpha\beta} + \dot{\gamma} (\delta_{\alpha x} I_{\beta y} + \delta_{\beta x} I_{\alpha y}), \\ I_{\alpha\beta} &:= m \int d\mathbf{V} V_\alpha V_\beta f = m \int d\mathbf{V} (U_\alpha + W_\alpha)(U_\beta + W_\beta) f \quad (\mathbf{W} := \mathbf{V} - \mathbf{U}) \end{aligned}$$

を得る。ここで $I_{\alpha\beta}$ を評価するために、恒等的に

$$\int d\mathbf{V} W_\alpha f = \int d\mathbf{V} (V_\alpha - U_\alpha) f = nU_\alpha - U_\alpha \int d\mathbf{V} f = nU_\alpha - nU_\alpha = 0$$

が成り立つことに注意しよう。すると U_α と W_β のクロス・タームは寄与を持たないので、

$$I_{\alpha\beta} = \rho U_\alpha U_\beta - \sigma_{\alpha\beta}^k, \quad \sigma_{\alpha\beta}^k := -m \int d\mathbf{V} W_\alpha W_\beta f (= \sigma_{\beta\alpha}^k) : (6.24)$$

を得る。これを上式に代入すると

$$\frac{d\sigma_{\alpha\beta}^k}{dt} + \dot{\gamma} (\delta_{\alpha x} \sigma_{\beta y}^k + \delta_{\beta x} \sigma_{\alpha y}^k) = \Lambda_{\alpha\beta} + \left\{ \frac{d}{dt} (\rho U_\alpha U_\beta) + \dot{\gamma} \rho (\delta_{\alpha x} U_\beta U_y + \delta_{\beta x} U_\alpha U_y) \right\}.$$

ところが右辺の $\{\dots\}$ は連続の式(18),(19)により正確に相殺するので、式(6.46)を得る。

■温度の式(6.48–49)について 運動学的温度の定義式(6.20)は、運動学的ストレスの定義式(6.24)と組合せると $3nT = -\sigma_{\alpha\alpha}^k$ と書ける。これが式(6.48)第1式である。後の2式もこれに準じた形をしており、等方的な系に対してゼロになることが期待されるため、異方的温度と呼べる。式(6.48)をストレスについて逆に解くと

$$\sigma_{xx}^k = -n \left(T + \frac{1}{3} \Delta T + \frac{1}{3} \delta T \right), \quad \sigma_{yy}^k = -n \left(T - \frac{2}{3} \Delta T + \frac{1}{3} \delta T \right), \quad \sigma_{zz}^k = -n \left(T + \frac{1}{3} \Delta T - \frac{2}{3} \delta T \right) \quad (20)$$

となる。したがって温度 $(T, \Delta T, \delta T)$ を求めることは、ストレスの対角成分 $(\sigma_{xx}^k, \sigma_{yy}^k, \sigma_{zz}^k)$ を求めることと等価である。

また xy 面内の剪断を考えているため、非対角成分としては $\sigma_{xy}^k, \sigma_{yx}^k$ に興味が持たれる。定義より $\sigma_{xy}^k = \sigma_{yx}^k$ であり、このことと整合して発展方程式 (6.46) は $(\alpha, \beta) = (x, y), (y, x)$ に対して同一の方程式 (6.49d) を与える。ただし式 (6.46) と同様、時間微分は常微分の記号で書いて良い。

残る温度に対する発展方程式 (6.49a–c) は、式 (6.46) がストレスの対角成分に対して

$$\frac{d\sigma_{xx}^k}{dt} = -2\dot{\gamma}\sigma_{xy}^k + \Lambda_{xx}, \quad \frac{d\sigma_{yy}^k}{dt} = \Lambda_{yy}, \quad \frac{d\sigma_{zz}^k}{dt} = \Lambda_{zz}$$

を与えることから容易に確認できる。ただし式 (6.49a,c) では Λ_{zz} の代わりに、トレース $\Lambda_{\alpha\alpha} = \Lambda_{xx} + \Lambda_{yy} + \Lambda_{zz}$ を用いて結果を表している。

6.5 近似的クロージャー理論

6.5.1 エンスコッグ近似

式 (6.44) では空間的に一様な剪断流を考え、空間微分を無視した。しかし式 (6.44) の衝突積分 $J_E(\cdot | f^{(2)})$ や式 (6.46),(6.49) のモーメント $\Lambda_{\alpha\beta}$ には 2 体分布が含まれているため、これらの式は 1 体分布で閉じておらず、このままでは解くことができない。そこで Enskog は以下の近似を導入した。

- V. Garzó, Granular Gaseous Flows — A Kinetic Theory Approach to Granular Gaseous Flows (Springer Nature, Cham, 2019).
- D. Enskog, PhD thesis (Uppsala Univ., 1917). See also D. Enskog, Svensk Vet. Akad., Arkiv f Mat., Ast. och Fys. **16**, 1 (1921).
- P. Résibois and M. de Leener, Classical Kinetic Theory of Fluids (John Wiley & Sons, New York, 1978).

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 \pm d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \approx g_0(\varphi) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_1; t) f(\mathbf{r}_1 \pm d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{V}_2; t). \quad (6.53)$$

ここに $g_0(\varphi)$ は接触時の動径分布関数 (4.23) である。次いで一様剪断による速度の空間変化を用いて

$$f(\mathbf{r} \mp d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_1; t) \simeq f(\mathbf{V}_1 \pm \dot{\gamma}d\hat{n}_y \mathbf{e}_x, t) \quad (\hat{n}_y := \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{e}_y) \quad (6.54)$$

と書き、分布関数から位置 \mathbf{r} 依存性を除く。[引数 $\mathbf{v}_1, \mathbf{V}_1$ の書き分けで 2 種類の分布関数 f, \tilde{f} を区別している。符号の反転は式 (6.39) に基づく。] すると

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1 \pm d\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v}_2; t) \approx g_0(\varphi) f(\mathbf{V}_1, t) f(\mathbf{V}_2 \mp \dot{\gamma}d\hat{n}_y \mathbf{e}_x, t) \quad (6.55)$$

となる。

接触応力 (6.35) はこのとき

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^c &\approx -\frac{1+e_n}{4} md^3 g_0(\varphi) \int d\mathbf{V}_1 \int d\mathbf{V}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\mathbf{V}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}}) (\mathbf{V}_{12} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \\ &\times f\left(\mathbf{V}_1 + \frac{1}{2}\dot{\gamma}d\hat{n}_y \mathbf{e}_x\right) f\left(\mathbf{V}_1 - \frac{1}{2}\dot{\gamma}d\hat{n}_y \mathbf{e}_x\right) \end{aligned} \quad (6.56)$$

となる。

6.5.2 Grad 近似

Enskog 近似だけでは式 (6.51) は非線形の微積分方程式なので厳密に解けない。そこで簡単な近似として Grad 近似を用いると上手くいくことが、最近の研究により知られるようになった。

- H. Hayakawa and S. Takada, Prog. Theor. Exp. Phys. **2019**, 08301J (2019).
- H. Hayakawa and S. Takada, and V. Garzó, Phys. Rev. E **96**, 042903 (2017); [Erratum] **101**, 069904(E) (2020).
- S. Takada, H. Hayakawa, A. Santos, and V. Garzó, Phys. Rev. E **102**, 022907 (2020).
- H. Grad, Commun. Pure Appl. Math. **2**, 331 (1949).
- V. Garzó, Phys. Rev. E **66**, 021308 (2002).
- A. Santos, V. Garzó, and J. W. Dufty, Phys. Rev. E **69**, 061303 (2004).
- V. Garzó, Phys. Fluids **25**, 043301 (2013).
- M. G. Chamorro, F. Vega Reyes, and V. Garzó, Phys. Rev. E **92**, 052205 (2015).
- S. Iizuka, S. Takada, and H. Hayakawa, in preparation.

Grad 近似では速度分布関数を

$$f(\mathbf{V}, t) \approx f_M(\mathbf{V}, t) \left[1 - \frac{m}{2T} \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}^k}{nT} + \delta_{\alpha\beta} \right) V_\alpha V_\beta \right] \quad (6.57)$$

とおく。ここに

$$f_M(\mathbf{V}, t) := n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2T} \right) \quad (6.58)$$

は Maxwell 分布である。[温度 T を通じた時間依存性を考え得る。] 上式 (6.57) はストレスのみが速度分布の非平衡補正に現れるとした近似であり、この近似はもともと 13 モーメント法と呼ばれていた。これに対し 5 モーメント法は Chapman-Enskog 法として知られ、熱平衡状態から密度、温度、速度場が不均一になった結果の流体力学的な振舞いを記述できる。しかし剪断粉体系はほぼ空間的に一様なので（また熱流も重要でないでの）、一様状態をベースに空間ゆらぎを取り入れる Chapman-Enskog 法は適していない。そこで我々は Grad 近似を採用する。なお剪断の影響で Maxwell 分布が非等方的になることを考慮した理論もあり、そちらの方が Grad 近似よりも精度が高いという報告もある。

- J. F. Lutsko, Phys. Rev. E **70**, 061101 (2004).
- S. Saha and M. Alam, J. Fluid Mech., **795**, 549 (2016).

2 体分布関数に Enskog 近似 (6.55) と Grad 近似 (6.57) を適用すると、 $\Lambda_{\alpha\beta}$ ないし $\Lambda_{\alpha\beta}^* = \Lambda_{\alpha\beta}/(nmd^2\dot{\gamma}^3)$:(6.52) が決まる。その結果は無次元化温度 θ の逆数

$$\frac{1}{\sqrt{\theta}} := \frac{\dot{\gamma}d}{\sqrt{T/m}} \quad (6.59)$$

を展開パラメータとした級数

$$\Lambda_{\alpha\beta}^* = \frac{6\sqrt{2}}{\pi} (1 + e_n) \varphi g_0(\varphi) \theta^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} C_{\alpha\beta}^{(n)} \left(\frac{1}{\sqrt{\theta}} \right)^n \quad (6.60)$$

の形をとる^{*52}。温度の表式 (6.59) [は式 (6.50) の書き換えに過ぎないものの、それが展開パラメータであること] から、剪断率の制御は温度制御と等価であることが見て取れる。また式 (6.60) の展開係数 $C_{\alpha\beta}^{(n)}$ は厳密に求めることができ、級数和 (6.60) は一般化超幾何関数で表せることが最近判明した^{*53}。

式 (6.60) を式 (6.51) に代入すると $\Pi_{xy}^*, \theta, \Delta\theta, \delta\theta$ で閉じた方程式となり、運動論的ストレス $\sigma_{\alpha\beta}^k$ が数値的に求まる。その結果を式 (6.57) に代入すれば、分布関数が求まる。すると [式 (6.56) に基づき] 分布関数を [数値] 積分すれば、接触力に起因する応力（の無次元化）

$$\Pi_{\alpha\beta}^{c*} := -\frac{\sigma_{\alpha\beta}^c}{nmd^2\dot{\gamma}^2} \quad (6.61)$$

^{*52} S. Takada, H. Hayakawa, A. Santos, and V. Garzó, Phys. Rev. E **102**, 022907 (2020).

^{*53} S. Iizuka, S. Takada, and H. Hayakawa, in preparation.

が求まる。こうして粉体ガスのレオロジーを決定できる。

6.6 剪断粉体ガスの定常レオロジー

本節では数値シミュレーションの結果と前節の理論を比較しながら、剪断粉体ガスの定常レオロジーの性質を紹介する。6.1 節で説明したように、粉体ガスではストレスや温度は常に $\dot{\gamma}^2$ に比例しており [無次元化 (6.50),(6.52) も見よ]、剪断率と独立である。そこで温度や以下で導入する粘性率、垂直応力差などの、反発係数 e_n や体積分率 φ に対する依存性を決定することが目標となる。無次元化粘性率は

$$\eta^* := -(\Pi_{xy}^* + \Pi_{xy}^{c*}) \quad (6.62)$$

で定義される。ここで Π_{xy}^* , Π_{xy}^{c*} は式 (6.52), (6.61) で定義されている。また垂直応力差は

$$N_1 := \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{P}, \quad N_2 := \frac{\sigma_{zz} - \sigma_{yy}}{P} \quad (6.63)$$

の 2 種類が定義される [圧力 P で無次元化]。なお以下に示す一連の図 39,40,41 に関する詳細は、文献

S. Iizuka, S. Takada, and H. Hayakawa, in preparation

を見よ。

まずは展開パラメータ $1/\sqrt{\theta}$ について、シミュレーション結果と理論を比較しよう (図 39)。[運動論的温度 (6.48) は 6.5.2 項末尾の手順で求めた $\sigma_{\alpha\beta}^k$ から理論的に求まる。] 文献

- A. Santos, V. Garzó, and J. W. Dufty, Phys. Rev. E **69**, 061303 (2004)
- S. Takada and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **97**, 042902 (2018).

では稀薄粉体ガスに対して、

$$\theta = \frac{5\pi}{432} \frac{2+e_n}{(1-e_n)(1+e_n)^2(3-e_n)^2} \frac{1}{\varphi^2} \propto (1-e_n^2)^{-1} \quad (e_n \rightarrow 1) \quad (6.64)$$

が成り立つことが示されている。しかるに図 39 (a) はこの $1/\sqrt{\theta} \propto (1-e_n^2)^{1/2}$ という関係が、密度が上がっても $e_n \rightarrow 0$ 近傍を除けば成り立つことを示している。また図 39 (b) からは、

- $\varphi > 0.2$ では展開パラメータ $1/\sqrt{\theta}$ が φ にあまり依存しないこと
- e_n がある程度小さくなると $1/\sqrt{\theta} > 1$ となり、
- 式 (6.60) 等の級数展開を有限項で打ち切ることが許されないこと

が読み取れる。さらに図 39 で示した範囲 $\varphi < 0.5$ では理論とシミュレーションが一致しており、粉体の運動論が有効であることが強く示唆される。

次に粘性率を見てみよう。図 40 には粘性率比 η/η_{GD} をプロットしており、ここに η_{GD} は文献

V. Garzó and J. W. Dufty, Phys. Rev. E **59**, 5895 (1999)

で予測された、自由冷却粒子ガスの理論に基づく粘性率である。我々の運動論は $e_n = 0.99$ の場合を除きシミュレーションとよく一致しているのに対し、 η_{GD} は稀薄気体のシミュレーションと大きくずれている。(図 37 では対数スケールを用いているため、理論とシミュレーションが見かけ上一致していたに過ぎない。) なお高密度 $\varphi > 0.5$ は本稿で展開してきた理論の適用範囲外であり、相関の効果を考慮する必要がある。

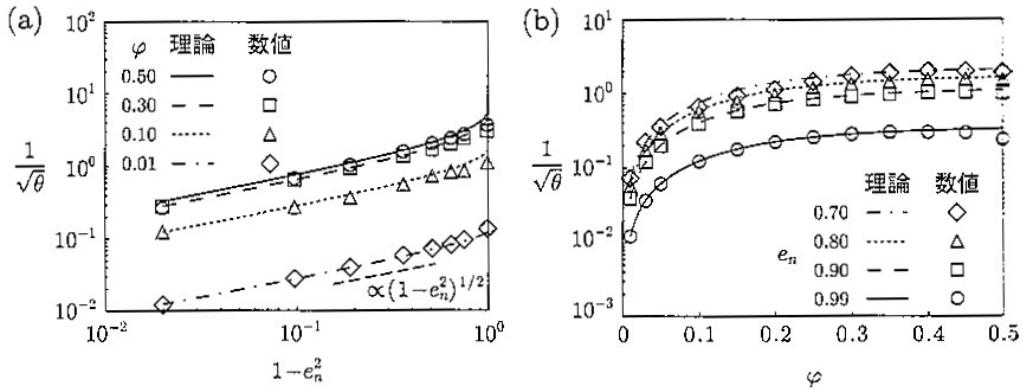


図39 展開パラメータ $1/\sqrt{\theta}$ の (a) e_n 依存性と (b) φ 依存性. (a) のガイドラインは $(1 - e_n^2)^{1/2}$ を示している. [本稿では教科書から図を採った.]

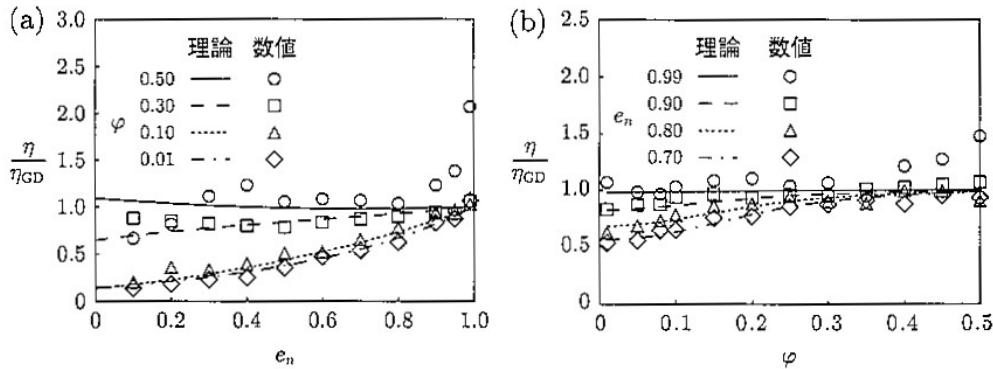


図40 粘性率比 η/η_{GD} の (a) e_n 依存性と (b) φ 依存性. [本稿では教科書から図を採った.]

最後に垂直応力差 (6.63) を図 41 に示す. 6.1 節の問題提起に対してノンゼロの垂直応力差 N_1, N_2 が得られており, 稀薄極限で N_1 は大きな値をとっている. また理論は $e_n = 0.70$ の場合を除き, シミュレーション結果を概ね定性的に再現しているものの, 定量的な結果を得たとは言い難い. この辺りが本稿の運動論の限界である. 文献

S. Saha and M. Alam, J. Fluid Mech. 795, 549 (2016)

の理論はシミュレーションと, さらに良好な一致を示している.

6.7 運動論の慣性サスペンションへの応用

6.7.1 ランジュバン方程式とボルツマン方程式

ここまで紹介した運動論を, 粒子間衝突が重要な慣性サスペンションの記述に応用できる. 慎性サスペンションとは, 粒径が数十 μm 程度のエアロゾル粒子を典型例とし, 沈降までの間に気体(流体)の影響を受けながら浮遊し, 時折, 粒子同士の衝突を行う粒子系である^{*54}. 粒子同士が衝突の際に凝集集合して大きくな

^{*54} D. L. Koch and R. J. Hill, Annu. Rev. Fluid Mech. 33, 619 (2001)

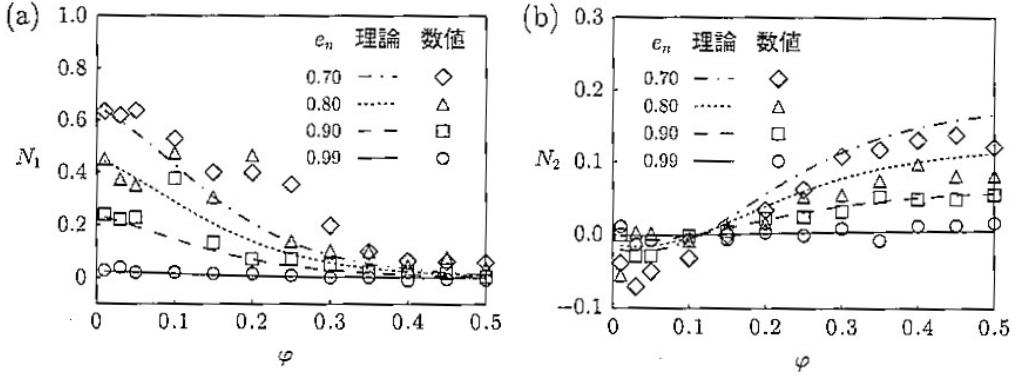


図 41 様々な \$e_n\$ に対する (a) \$N_1\$ および (b) \$N_2\$ の \$e_n\$ 依存性. [本稿では教科書から図を採った.]

る場合もある. しかし環境の温度が高いと, その効果は比較的小さい. そこで本稿では粒子合体の効果は無視する. また高密度の粒子系では接触相互作用の詳細がマクロな物性に効くことが知られている. しかし気体領域の統計力学を論じる上で, それはあまり重要でないと期待し, 接触時間を無視できるハードコア粒子の系を考える(その衝突ルールは式(6.2),(6.3)).

流体中に粒子が数密度 \$n\$ で分散している場合を考え, 粒子の粒径を \$d\$, 質量を \$m\$ とする. またこれまで通り剪断方向を \$x\$, 速度が変化する方向を \$y\$ として, 粒子系が一様な剪断率 \$\dot{\gamma}\$ の影響を受けて運動しているとすると, 剪断速度は \$\dot{\gamma}ye_x\$ と表される(\$e_x\$ は \$x\$ 方向の単位ベクトル). ここで \$\mathbf{p}_k\$ を粒子 \$k\$ の特性運動量(6.36)とすると, [式(6.38)で \$\ddot{\gamma} = 0\$ とおいた] 運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{p}_k}{dt} = -\zeta \mathbf{p}_k + \mathbf{F}_k^{\text{imp}} + m\boldsymbol{\xi}_k \quad (6.65)$$

と書けるだろう. ただし簡単のために流体から受ける抵抗力は速度 \$\mathbf{v}_k\$ に比例する形 \$-\zeta \mathbf{v}_k\$ で表されるとした. [剪断速度を流体が持つ速度と考えれば, 式(6.39)の特性速度 \$\mathbf{v}_k = \mathbf{p}_k/m\$ は流体静止系における粒子の速度である.] また \$\mathbf{F}_k^{\text{imp}}\$ は衝突によって粒子に働く撃力である. さらに \$\boldsymbol{\xi}_k\$ は流体から受ける揺動力であり, その平均はゼロあり, 相関は揺動散逸関係式

$$\langle \xi_{k,\alpha}(t)\xi_{l,\beta}(t') \rangle = \frac{2\zeta T_{\text{env}}}{m} \delta_{kl} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t') \quad (6.66)$$

を満たすものとする(\$T_{\text{env}}\$ は流体の温度). 式(6.65–66)は Langevin 方程式に他ならない.

ここで剪断の影響を受けた稀薄な慣性サスペンション系は分布関数 \$f(\mathbf{V}, t)\$ の発展方程式を

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \dot{\gamma} V_y \frac{\partial}{\partial V_x} \right) f(\mathbf{V}, t) = \zeta \frac{\partial}{\partial \mathbf{V}} \cdot \left[\left(\mathbf{V} + \frac{T_{\text{env}}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{V}} \right) f(\mathbf{V}, t) \right] + J[\mathbf{V}|f, f] \quad (6.67)$$

と書こう. ただし我々は稀薄なガスを考えているので, 上式(6.67)では稀薄極限をとって, 式(6.12)の衝突積分 \$J_E\$ を Boltzmann 方程式の衝突項の形

$$J[\mathbf{V}_1|f, f] = d^2 \int d\mathbf{V}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{V}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{V}_{12}) \left\{ \frac{1}{e_n^2} f(\mathbf{V}'_1)f(\mathbf{V}'_2) - f(\mathbf{V}_1)f(\mathbf{V}_2) \right\} \quad (6.68)$$

で与えている(\$\mathbf{V}'_1, \mathbf{V}'_2\$ は衝突前の速度) [6.5.1 項に従えば \$g_0(\varphi)\$ を掛ける]. 上式(6.67)は次のように動機付けられる.

- 粒子同士の衝突 [と剪断] を無視すると、揺動力のみを受ける粒子に対する Langevin 方程式は、分布関数に対する Fokker-Planck 方程式を与える⁵⁵。対応して上式 (6.67) で $J = 0$ および $\dot{\gamma} = 0$ とおくと Fokker-Planck 方程式が再現される。
- 揆動力がない場合を考え上式 (6.67) で $\zeta = 0$ とおくと、剪断系の Boltzmann 方程式 (6.45) が再現される。

ここでも Boltzmann 方程式の近似解として式 (6.57) を採用する。ここで Grad 近似 (6.57) における

$$T := \frac{1}{3n} \int dV V^2 f(V) = -\frac{\sigma_{xx}^k + \sigma_{yy}^k + \sigma_{zz}^k}{3n}$$

は粒子の運動論的温度であり、流体の温度 T_{env} とは一般に異なることに注意する。近似的な分布関数 (6.57) を用いて $\sigma_{\alpha\beta}^k$ の時間発展方程式を求めるとき、 σ_{xy}^k と T 、さらに異方的な温度あるいは垂直応力差に対する連立方程式が導かれ、その定常解を容易に求めることができる⁵⁶。

実験で流れを特徴付ける最も重要な量として、式 (3.18):

$$\eta = \sigma_{xy}/\dot{\gamma} \quad (6.69)$$

で定義される粘性率に興味が持たれる。ただし稀薄気体では σ_{xy} は σ_{xy}^k である。水のような単純な液体では粘性率は $\dot{\gamma}$ によらずに一定であるのに対し、粒子が分散している液体では一般に粘性率は $\dot{\gamma}$ に依存する。慣性サスペンションでは粘性率が $\dot{\gamma}$ とともに増加する、シアシックニングと呼ばれる現象が観測できる。また不連続シアシックニングが生じる際に垂直応力差が大きくなるのは、濃厚コロイドサスペンションで観測される不連続シアシックニングの場合と同じである⁵⁷。

図 42 は式 (6.65), (6.66) のシミュレーションを行った結果と、Boltzmann 方程式の近似解 (6.67), (6.68) の近似解 (6.57)に基づいて計算した粘性率を、フィッティングパラメータ等を用いて直接比較した結果である⁵⁸。シミュレーション結果と解析的に求めた粘性率にはほとんど差が認められない。また $e_n < 1$ の場合には剪断率が大きい極限で、粘性率はよく知られた粉体の Bagnold 則 $\eta \propto \dot{\gamma}$ [式 (6.1)]⁵⁹に漸近することも読み取れる。なお剪断率が弱い極限での粘性率は $nT_{\text{env}}/(2\zeta)$ に比例するが、 $e_n < 1$ の場合には非自明な比例因子 ($\neq 1$) が付く。いずれにせよ粘性率は剪断率に依存しない低剪断領域から剪断率に比例 ($e_n = 1$ の場合は $\dot{\gamma}^2$ に比例) する領域にクロスオーバーする。稀薄慣性サスペンションではこの遷移が不連続に生じ、平衡系の一次相転移のようにヒステリシスを持つ。これは粒子間摩擦が重要な慣性のない濃厚なコロイドサスペンションで観測される、1.3.2 項で説明した不連続シアシックニングとほぼ同じ現象である。濃厚サスペンションの不連続シアシックニングは複雑な多体効果が無視できず完全な理論的な説明はないのに対し、稀薄な慣性サスペンションはそれぞれの相互作用が分離できて、比較的簡単に統計力学的理論に基づき粘性率の不連続変化を説明できた点は特筆に値する。

⁵⁵ 早川尚男、非平衡統計力学（サイエンス社 SGC ライブライ 54, 2007）。[他にも例えば文献 [5, § 3.2.3] を参照。]

⁵⁶ H. Hayakawa and S. Takada, Prog. Theor. Exp. Phys. **2019**, 08301J (2019).

⁵⁷

- C. D. Cwalina and N. J. Wagner, J. Rheol. **58**, 949 (2014).
- R. Seto, R. Mari, J. F. Morris, and M. M. Denn, Phys. Rev. Lett. **111**, 218301 (2013).
- E. Brown and H. M. Jeager, Rep. Prog. Phys. **77**, 046602 (2014).

⁵⁸ H. Hayakawa and S. Takada, Prog. Theor. Exp. Phys. **2019**, 08301J (2019).

⁵⁹ R. A. Bagnold, Proc. R. Soc. London A **225**, 49 (1954).

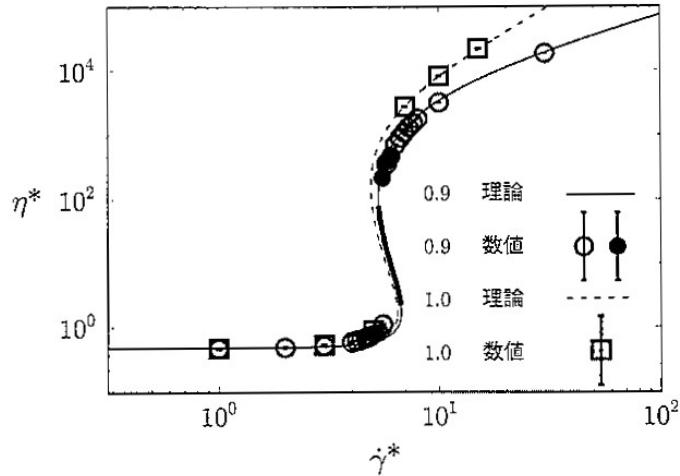


図 42 稀薄慣性サスペンションの無次元化された粘性率 $\eta^* = \eta\zeta/(nT_{env})$ を $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}/\zeta$ の関数としてプロット。0.9 と 1.0 はそれぞれ反発係数。ここで反発係数 0.9 の場合における白抜き(塗りつぶし)は剪断率を徐々に上昇(減少)させた場合に対応する。[本稿では教科書から図を採った。]

6.7.2 有限密度系への拡張

Boltzmann 方程式は稀薄気体に対してのみ有効である。それを有限密度系に拡張する 1 つの試みとして、ここではハードコア粒子系に対してのみ有効な古典的 Enskog 近似を紹介する^{*60}。Enskog 近似ではボルツマン方程式の衝突積分 (6.68) を

$$J_E[\mathbf{V}_1|f, f] = g_0 d^2 \int d\mathbf{V}_2 \int d\hat{\mathbf{n}} \Theta(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{V}_{12})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{V}_{12}) \\ \times \left[\frac{1}{e_n^2} f(\mathbf{V}'_1) f(\mathbf{V}'_2 + \dot{\gamma} d\hat{n}_y) - f(\mathbf{V}_1) f(\mathbf{V}_2 - \dot{\gamma} d\hat{n}_y) \right] \quad (6.70)$$

に置き換える [6.5.1 項]。有限密度系の場合、ストレスは接触力の寄与 (6.56) を考慮する必要がある。その結果、有限密度系の粘性率は

$$\eta = \sigma_{xy}/\dot{\gamma}, \quad \sigma_{xy} = \sigma_{xy}^k + \sigma_{xy}^c \quad (6.71)$$

となる。なお理論では 6.5.2 項で紹介した Grad 近似も組合せる。

図 43 の結果は体積分率 $\varphi = 0.4$ の理論とシミュレーションの結果である。理論の結果はフィッティングパラメータなしにシミュレーションの結果を再現している。また著しいことに、 $\dot{\gamma}$ に対して不連続に変化していた粘性率は、有限濃度系では連続的に変化するようになった。これは連続シアシックニングと呼ばれる現象に対応する。理論とシミュレーションの一貫性は $\varphi = 0.5$ でも比較的良好である。Alder 転移(ハードコア球の系の結晶化)^{*61}が $\varphi \approx 0.49$ で起こることを考えると、Enskog 近似の有効性は予想以上であると言わざるを得ない。

^{*60}

- H. Hayakawa and S. Takada, and V. Garzó, Phys. Rev. E **96**, 042903 (2017); [Erratum] **101**, 069904(E) (2020).
- S. Takada, H. Hayakawa, A. Santos, and V. Garzó, Phys. Rev. E **102**, 022907 (2020).

^{*61} B. J. Adler and T. E. Wainwright, Phys. Rev. **127**, 359 (1957).

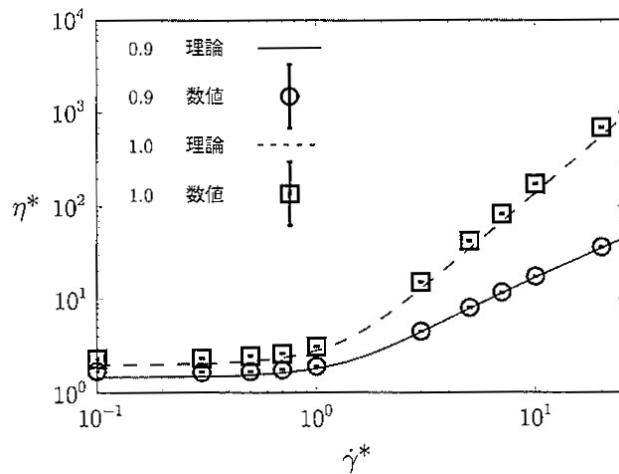


図 43 有限密度 ($\varphi = 0.4$)において慣性サスペンションの無次元化された粘性率 $\eta^* = \eta\zeta/(nT_{\text{env}})$ を $\gamma^* = \dot{\gamma}/\zeta$ の関数としてプロット。0.9 と 1.0 はそれぞれ反発係数。[本稿では教科書から図を探った.]

一方で慣性サスペンションの理論は、一般の濃厚サスペンションの実験で見られる興味深い現象の解明に結び付いていない。実際、慣性のないコロイドでは典型的には、低密度で連続シアシックニングが、高密度で不連続シアシックニングが見られる^{*62}。ここでの統計力学的な理論は、これとは逆の結果である。また慣性サスペンションの不連続シアシックニングは比較的低密度で連続シアシックニングに移行してしまうことも分かっている。何が不一致の原因であろうか。実は慣性のないコロイドでは流体力学的相互作用が複雑であり、流体からの抵抗はスカラーで表現できず、粒子配置に強く依存した抵抗係数行列になる。さらにその抵抗係数行列は粒子が接触する距離で発散することも知られており、基本衝突はできない。しかし実際のコロイドの粒子形状がフラットではないために辛うじて慣性効果なしに有限時間の接触があり、その際の粒子間摩擦や回転の効果が重要であるということが知られている。逆に言えばハードコア系の衝突ルールに摩擦や回転の効果を入れただけでは不連続シアシックニングは生じないことも知られている。

なお、慣性サスペンションでの不連続シアシックニングは古くから理論的に研究されているが、実験的研究は進んでいない。その理由として、エアロゾルを封入して高剪断状態を実現する実験的困難もさることながら、(運動論的) 温度が不連続シアシックニングを境に急激に上昇すると、環境の温度にも影響を与えて、サスペンション粒子が溶けてしまう等の困難が考えられる。

6.7.3 ペンバ効果

今まで定常状態のみを論じていたが、ここで慣性サスペンションとその理論を用いて、一見不思議な緩和現象を論じることが可能であることを紹介しよう。1960 年代半ばにタンザニアの中学生であった Mpemba (ペンバ) は調理の授業中、アイスクリームミックスを熱いまま凍らせたところ、冷ましてから凍らせたものよりも先に凍ることに気付いた。この結果は物理学者の Osborne (オズボーン) の助けを借りて 6 年後に論文と

^{*62}

- C. D. Cwalina and N. J. Wagner, *J. Rheol.* **58**, 949 (2014).
- R. Seto, R. Mari, J. F. Morris, and M. M. Denn, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 218301 (2013).
- E. Brown and H. M. Jeager, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 046602 (2014).

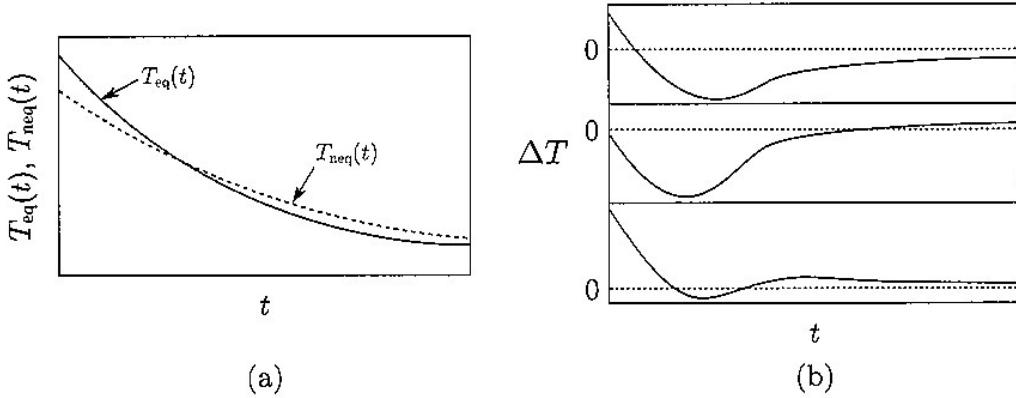


図 44 (a) 平衡からの温度 $T_{\text{eq}}(t)$ の緩和 (実線) と剪断を加えた非平衡定常状態からの温度 $T_{\text{neq}}(t)$ の緩和 (破線) の模式図. (b) $\Delta T := T_{\text{eq}}(t) - T_{\text{neq}}(t)$ の緩和 3 態. 上図は本文で述べた正常 Mpemba 効果, 中図はオーバーシュートによって逆に $\Delta T < 0$ となる異常 Mpemba 効果, 下図は時間発展のうちに両者が生じる例. [本稿では教科書から図を採った.]

して出版された^{*63}. これに類似した現象は遙か昔から報告されており, Mpemba の発見は再発見と呼ぶべきであろう. しかしその主張は直観に反するばかりか再現性に乏しく, その後も正否について激しい議論を引き起こしている.

近年, Mpemba 効果の見直しが進み, 多くの研究が報告されるようになった^{*64}. Mpemba の実験では凍結が介在したが, 近年の多くの研究では凍結がなくても類似の現象が観測できることも分かってきた. 慣性サスペンションを用いた議論もそれにならい, 温度の緩和現象のみを論じる^{*65}.

系の不均一性を無視すれば, $e_n = 1$ の慣性サスペンション系の温度 T が従う方程式は

$$c_V \frac{dT}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{n} \sigma_{xy} + 2c_V \zeta (T_{\text{env}} - T) \quad (6.72)$$

である. ここに c_V は定積比熱である. 上式 (6.72) の右辺第 2 項は環境の温度 T_{env} に緩和率 2ζ で緩和することを表している. 興味深いのは粘性発熱と呼ばれる右辺第 1 項である. この項はかき混ぜることでサスペンション液体の温度が上がることを示している. 平衡 $f(\mathbf{V}) = f_M(\mathbf{V})$ では σ_{xy} はゼロであり, 粘性発熱がない. したがって, あらかじめかき混ぜて定常化したサスペンションと, それよりやや高温の平衡のサスペンションを用意しておくと, 平衡で用意したサスペンションは粘性発熱がないために早く温度低下がおき, 温度逆転が生じる (正常 Mpemba 効果; 図 44 (a)). これがペンバ効果の本質である. また温度変化に慣性があればオーバーシュートが起き, さらにそこからの振り戻しとしてもう 1 回温度逆転 (異常 Mpemba 効果) があつてもよいことも想像がつく. 以上の事情を図 44 (b) に模式的・定性的に示す.

慣性サスペンションの理論を用いると, 以上の説明を定量的に行える. 図 45 では無次元化した温度 $\theta = T/T_{\text{env}}$ を用いて, 上記 2 つの系の温度差 $\Delta\theta := \theta_{\text{FQE}}(\tau) - \theta_{\text{FS}}(\tau)$ の時間発展をプロットしており, 時間

^{*63} E. B. Mpemba and D. G. Osborne, Phys. Educ. **4**, 172 (1969).

^{*64}

- A. Lasanta, F. Vega Reyes, A. Prados, and A. Santos, Phys. Rev. Lett. **119**, 148001 (2017).
- Z. Lu and O. Raz, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **114**, 5083 (2017).
- A. Kumar and J. Bechhoefer, Nature (London) **584**, 64 (2020).

^{*65} S. Takada, H. Hayakawa, and A. Santos, Phys. Rev. E **103**, 032901 (2021).

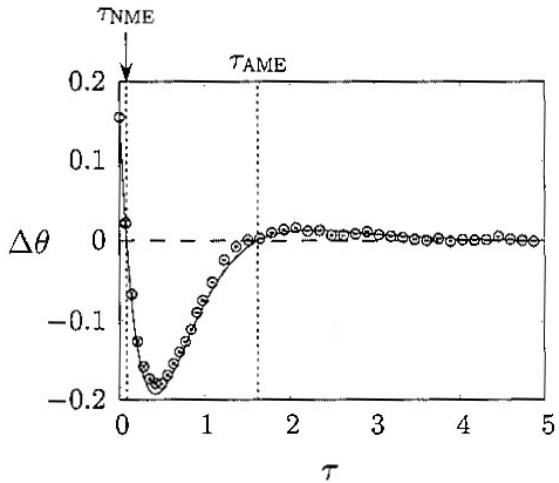


図 45 $\Delta\theta := \theta_{\text{FQE}}(\tau) - \theta_{\text{FS}}(\tau)$ の時間発展. 実線は理論, データ点はシミュレーションの結果. [本稿では教科書から図を採った.]

は $\tau = \zeta t$ と無次元化している. ただし添字が FQE と FS はそれぞれ反発係数 $e_n \leq 1$ のサスペンションを,

- 剪断なしで熱浴温度 T_{env} から緩和させたもの (from quasi-equilibrium) と,
- 剪断による非平衡定常状態から緩和させたもの (from steady)

を表す. また τ_{NME} は正常 Mpemba 効果が生じる時間, τ_{AME} は異常 Mpemba 効果が生じる時間である. 図 45 から分かる通り, 理論とシミュレーションの一致はフィッティングパラメータなしでほぼ完璧であり, 理論的に Mpemba 効果を説明できたことになる.

これまで見てきたように, 統計力学的な粉体流あるいは慣性サスペンションの理論は定量的に正しく, 様々な非自明な物理現象を記述できる. なお近年の Mpemba 効果の研究の動向としては, 量子 Mpemba 効果を論じた論文を中心に, 論文数が急激に増加している. それらの研究は量子コンピュータの研究と結び付けられて論じられており, 数年後に Mpemba 効果の描像が一新している可能性がある.

6.8 本章のまとめ

全文を引用する:

本章では気体分子運動論を用いて粉体流の近似的記述が可能であるかを, 特に単純剪断流を中心で説明した. また最後の節ではその運動論を慣性サスペンションのレオロジーへ応用してみた. ここで論じた状況は重力の影響も境界の影響も無視しており, 過度に理想化されたものであるが, フィッティングパラメータなしでシミュレーションの結果を再現できることは大きな理論の成果と言える. ここで説明した理論を足掛かりにしてより現実的な状況の粉体流の理論的記述に取り組むべき段階に来ている.

第7章 ジャミング転移

7.1 ジャミング転移の概略

本章では1.3節で導入したジャミング転移の理論を簡単に紹介しよう。なお本章では簡単のために、主に粒子間摩擦のない球状粒子を考える^{*66}。

このとき重要な観測量は、1粒子あたりの接触点数 Z 、ジャミング転移を起こす密度（体積分率 φ_J ）および圧力 P だと予想される。2次元系では結晶化を避けるために粒径の分散を導入する必要がある^{*67}。このような摩擦のない球形粒子系のジャミング密度は、球のランダム最密充填であると信じられている。しかし実際にそうであるのかについての合意はなく、そもそも一意にジャミング転移点が決まるのかをめぐっても論争がある^{*68}。この辺りの問題にの包括的な教科書やレビューとしては文献

- S. Torquato, Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties (Springer-Verlag, New York, 2002).
- S. Torquato and F. H. Stillinger, Rev. Mod. Phys. **82**, 2633 (2010).

を参照せよ。また最近の論文

- R. Blumenfeld, Phys. Rev. Lett. **127**, 118002 (2021).
- A. Zaconné, Phys. Rev. Lett. **127**, 118002 (2021).

では、ランダム充填の密度を近似的に求めて注目を受けた。しかしそこで求められた値は、数値計算等で信じられている値からかなりずれている点に注意が必要である。実は後で示すように、第5章〔正しくは第4章か〕での液体論とレプリカ理論を組合せて、3次元のジャミング密度を決めることができ、さらにジャミング点を挟んでの圧力の出現も説明できる^{*69}。なおこの理論は、論文

G. Parisi and F. Zamponi, Rev. Mod. Phys. **82**, 789 (2010).

で紹介されるような、1ステップレプリカ対称性の破れに基づいている点に注意が必要である。

またジャミング点直上（体積分率が $\varphi = \varphi_J$ となるとき）におけるハードコア粒子の接触点数に関しては、Maxwellによる以下の議論がよく知られている^{*70}。 D 次元空間にばらまかれた摩擦のない N 個の球形粒子を考えよう。このとき1粒子あたりの接触点数を Z とすると、全接触点数は $N_n := NZ/2$ である〔各接触点は2粒子に共有されている〕。粒子が動けないときには、運動の全自由度 $E_n := ND$ は拘束条件（接触点の数

^{*66} ジャミング転移の精密な実験はしばしば2次元的な光弾性円盤を用いて行われる。しかしジャミング点以上での重力の影響は、単に応力鎖から差し引きできることを踏まえると、3次元の箱の中に粒子を詰めて実験を行ってもよい。またしばしばコロイドによる実験も行われる。その場合は1.3.3項で述べたシアジャミングを調べたものが多い。最近の研究では変形可能な粒子として細胞のジャミングを論じたものが増えている。

^{*67} 3次元系では单分散系でも結晶化を避けてジャミング転移を起こすことは可能である。

^{*68} S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, Phys. Rev. Lett. **84**, 2064 (2000).

^{*69} L. Berthier, H. Jacquin, and F. Zamponi, Phys. Rev. E **84**, 051103 (2011).

^{*70}

- J. C. Maxwell, Trans. R. Soc. Edinburgh **26**, 1 (1870).
- S. Alexander, Phys. Rep. **296**, 65 (1998).
- A. Baule, F. Morone, H. J. Herrmann, and H. Makse, Rev. Mod. Phys. **90**, 015006 (2018).

だけある)とバランスし, $E_n = N_n$ が成り立つはずである. この状態を等静(isostatic)状態と呼び, この場合の接触点数は

$$Z_{\text{iso}}^{\text{smooth}} = 2D \quad (7.1)$$

と求まる. [$D = 1, 2, 3$ のいずれに対しても, 球の正方格子状の配置は上式(7.1)を満たしている.] 他方でジャミング点以下の密度 $\varphi < \varphi_J$ では接触ではなく $Z = 0$ なので, 接触点数に関しては転移は不連続となる. 同様に粒子間摩擦がある場合にも, 接触点における接線方向の数 $N_t := N(D-1)Z/2$ と, トルクバランスの数 $E_t := ND(D-1)/2$ [各粒子ごとに ${}_D C_2 = D(D-1)/2$ 通りの面内での回転を考え得る] を考慮し, 再び自由度と拘束条件数を $N_n + N_t = E_n + E_t$ と等置すると, 接触点数

$$Z_{\text{iso}}^{\text{fric}} = D + 1 \quad (7.2)$$

を得る. したがって接触点数はジャミング点でやはりゼロから有限値(7.2)に不連続に変化する. ジャミング点より高密度になると, 接触点数は等静状態での値から徐々に増加する.

ジャミング点より上のエネルギーと圧力は, 以下のように簡単な式に従うと考えられる⁷¹. 1粒子あたりのエネルギー $e(\varphi)$ が

$$e(\varphi) \sim (\varphi - \varphi_J)^\alpha \quad (7.3)$$

と書けるとしよう.. 熱力学的関係式から, 圧力は

$$P = n^2 \frac{de}{dn} \propto \varphi^2 \frac{de}{d\varphi} \propto (\varphi - \varphi_J)^{\alpha-1}. \quad (7.4)$$

ここで上式(7.3-4)における指数 α は, 接触した際のポテンシャルによって決まることを説明する. 圧力の公式(4.7)で $T \rightarrow 0$ の極限をとると第1項は消え, また第2項で粒径 d にピークを持つデルタ関数の分布 $g_2(r) \sim \delta(d-r)$ を仮定すると, $[P \sim \phi'(r \rightarrow d)]$ を得る. (比例記号 \propto, \sim を併用し, 近似記号 \approx と区別する.) これを上式(7.4)と等置すると] ポテンシャル $\phi(r \rightarrow d)$ による力

$$\phi'(r \rightarrow d) \sim (\varphi - \varphi_J)^{\alpha-1} \quad (7.5)$$

を得る. しかるに $r(\varphi)$ を粒子間距離とすると [1粒子は $r(\varphi)^D$ 程度の体積を占めるので $r(\varphi)^D \varphi = d^D \varphi_J$ であり], $r(\varphi) \approx d(\varphi_J/\varphi)^{1/D}$ が成り立つ. このとき $\Delta\varphi := \varphi - \varphi_J$ とおいて, 教科書の説明を補足しつつまとめると, ジャミング点近傍で

$$r(\varphi) \approx d \left(1 + \frac{\Delta\varphi}{\varphi_J}\right)^{-1/D} \approx d - \frac{1}{D} \frac{\Delta\varphi}{\varphi_J}, \quad \therefore \xi := d - r(\varphi) \approx \frac{1}{D} \frac{\Delta\varphi}{\varphi_J} \sim \Delta\varphi = \varphi - \varphi_J$$

となる. よって上式(7.5)は $\phi'(d) \sim \xi^{\alpha-1}$ を意味するので, α はポテンシャル $\phi(r) \propto (d-r)^\alpha \Theta(d-r)$ の指数と一致する.

7.2 レプリカ対称性の破れ

7.2.1 レプリカ対称性の破れとは何か

本稿ではジャミング転移をレプリカ対称性の破れと捉える. そこでまずレプリカ対称性の破れを説明する. レプリカ対称性の破れはまた 2021 年の Parisi (パリシ) のノーベル物理学賞受賞の主たる業績となっている⁷².

⁷¹ C. S. O'Hern, L. E. Silbert, A. J. Liu, and S. R. Nagel, Phys. Rev. E **68**, 011306 (2003).

⁷²

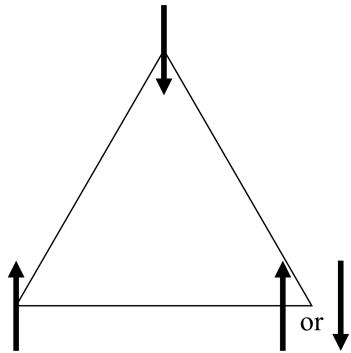


図 46 三角格子上の反強磁性 Ising モデルの模式図. 右下のスピンの向きがアップとダウンのいずれでもエネルギーは変わらない.

反強磁性 Ising モデルを例に採ろう. Ising スピン $S_i = \pm 1$ が隣接サイトのみとカップリングする場合, J をカップリングの強さとして, ハミルトニアンは

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (7.6)$$

と表される. ただし $\langle i,j \rangle$ はスピン i, j が隣接サイトにあることを意味する. このとき隣接サイトのスピンが逆向きとなる状態が基底状態となる. [強磁性の場合とハミルトニアン (7.6) が逆符号であることに注意する.] ところが図 46 のように三角格子上にスピンを配置する場合には, 左下のスpinをアップ(上向き), 上のスpinをダウン(下向き)とすると, 右下のスpinの向きはアップとダウンのいずれでもエネルギーは変わらない. このようにスpinの望ましい向きが決まらない状態をフラストレーションと呼ぶ. 一般にフラストレーションがあるとエネルギーの縮退が無限に現れる.

このようなフラストレーションを持ちランダムなスpin系を, Edwards (エドワーズ) と Anderson (アンダーソン) はスピングラスと名付け, ハミルトニアン

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (7.7)$$

で記述した. ただしカップリング変数 J_{ij} は平均 $\overline{J_{ij}} = 0$, 分散 $\overline{J_{ij}^2} = K_{ij}$ のランダム変数であり, ここで \overline{J} は異なるアンサンブル間での J の平均を表す^{*73}.

温度 T の等温系では, 分配関数を $\mathcal{Z}[J]$ として, Helmholtz の自由エネルギー

$$\mathcal{F} = \overline{\mathcal{F}[J_{ij}]} = -T \overline{\ln \mathcal{Z}[J]} \quad (7.8)$$

を求めるに興味が持たれる. [$J := \{J_{ij}\}$ と推察される.] ところが最右辺における分配関数の対数のアンサンブル平均は計算が困難である. そこで恒等式

$$\ln \mathcal{Z} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\mathcal{Z}^m - 1}{m} \quad (7.9)$$

- Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2021, <http://www.nobelprize.org/uploads/2021/10/advanced-physicsprize2021.pdf>.
- G. Parisi, Rev. Mod. Phys. 95, 030501 (2023).

^{*73} S. F. Edwards, and P. W. Anderson, J. Phys. F 5, 965 (1975).

を踏まえると $[\mathcal{Z}^m = e^{m \ln \mathcal{Z}} = 1 + m \ln \mathcal{Z} + O(m^2)$ による],

$$\mathcal{F} \sim \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\overline{\mathcal{Z}[J]^m} - 1}{m} \quad (7.10)$$

を計算すれば充分であることに Edwards は気付いた. [この公式自体は導き方から整数 m に限らず成り立つ. 一方で] 系の異なる複製(レプリカ)を m 個用意すれば, 上式 (7.10) 右辺における分配関数のべき乗を計算できる. この場合 m は整数であるにも関わらず, $m \rightarrow 0$ の極限をとって上式 (7.10) の評価を試みる手法をレプリカトリックという.

ところがレプリカを用いた計算を無限次元の平均場モデルに適用すると, エントロピーが負になる等の非物理的な結果が導かれることが分かった. これは各レプリカを等価かつ独立と仮定したためであり, 実際にはあたかも実空間に置かれたスピン間のように, 異なるレプリカ間の相互作用が生じる相転移が起きることを Parisi は見抜いた^{*74}. このことを見るために, N をスピンの数, $\langle S_i \rangle_\alpha$ をレプリカ α でのスピン S_i の平均として, オーダーパラメータをレプリカ間のオーバーラップ

$$q_{\alpha\beta} := \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle_\alpha \langle S_i \rangle_\beta \quad (7.11)$$

で導入しよう. レプリカ同士が独立ならば $q_{\alpha\beta}$ は対角行列であるのに対し, レプリカ対称性の破れ(replica symmetry breaking; RSB) が起きると非対角要素もノンゼロの値を持つ. そして確率 $w_\alpha \propto \exp(-\mathcal{F}_\alpha/T)$ による分布

$$P_J(q) := \sum_{\alpha, \beta} w_\alpha w_\beta \delta(q - q_{\alpha\beta}) \quad (7.12)$$

のレプリカ平均 $P(q) = \overline{P_J(q)}$ は, $q = 0$ の周りにピークを持つ状態から, $q \neq 0$ にダブルピークを持つ状態へ転移する(図 47)^{*75}. [上式 (7.12) は $\int q P_J(q) dq = \sum_{\alpha, \beta} w_\alpha w_\beta q_{\alpha\beta}$ で $q_{\alpha\beta}$ の平均を与える確率分布となっている.] このとき異なるレプリカは相関を持つので

$$P(q_1, q_2) := \overline{P_J(q_1) P_J(q_2)} \neq P(q_1) P(q_2) \quad (7.13)$$

となる.

この結果は次のように解釈できる. ここで導入したオーダーパラメータ $q_{\alpha\beta}$ は異なるレプリカ間の類似性を表し, $P(q)$ はその類似性の頻度分布を表す. 多谷構造を持つランダム系では, q は様々な値を取り得るので $P(q)$ が連続的な分布になる. 無秩序であれば異なるレプリカの間に相関はなく, $P(q)$ は $q = 0$ に鋭いピークを持つはずである. したがって RSB は, 異なるレプリカが独立な状態から類似性を持つ状態への相転移と考えられる.

7.2.2 レプリカ対称性の破れとジャミング転移の関係

粒子が動き回る液体から, 動きが凍結されるガラス状態までの記述に RSB を用いるのは自然である^{*76}. 実際, 粒子軌道がエルゴード的でエネルギー的に安定な状態が 1 つしかない液体状態から, エネルギー極小状態

^{*74}

- G. Parisi, Phys. Lett. A **73**, 203 (1979).
- G. Parisi, Phys. Rev. Lett. A **43**, 1754 (1979).

^{*75} G. Parisi, arXiv:cond-mat/0205387.

^{*76} 粒子系が結晶化せずガラス化するには, 粒径の分散に伴う配置のランダムネスが常に必要である. また, そうした粒子配置のガラス化にはフラストレーションが常にある.

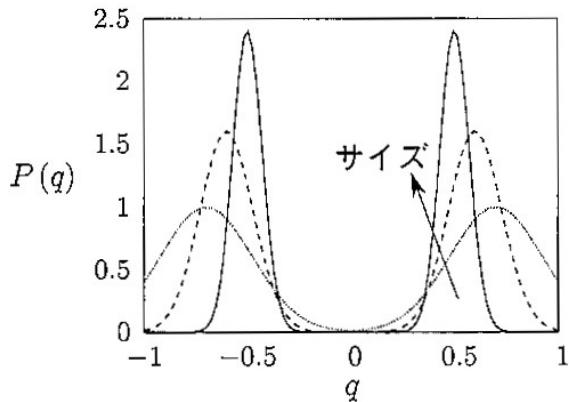


図 47 4 次元隣接相互作用をするスピングラスの、異なる J を持つ多くのサンプルにわたる平均 $P(q) = \overline{P_J(q)}$ の振舞いの模式図。[本稿では教科書から図を採った。]

が多数現れ、それらが互いに遷移できない状態⁷⁷への転移——1-ステップでのレプリカ対称性の破れ(1RSB)——がガラス転移と考えられる。ここで P, n, T をそれぞれ圧力、粒子数密度、温度として、無次元化圧力 $p := P/(nT)$ を導入しよう。このとき 1RSB では液体の p_{liq} からガラス状態への p_{glass} への転移が $\varphi = \varphi_G$ で生じる。 $1/p = (nT)/P \rightarrow 0$ での振舞いは $T \rightarrow 0$ での圧力を論じることと等価なので、この転移をそのままジャミング転移と見なせる。この描像ではガラス転移とジャミング転移は基本的に同一である。

実際には $\varphi > \varphi_G$ でも液体状態は準安定な分枝として存在し得る。そこに微小なゆらぎを加えると、準安定状態は壊れてジャミング状態へ移行する無数の分枝が存在する(図 48 参照)。さらに液体状態から $1/p \rightarrow 0$ のジャミング状態に移行する間に、1 つのガラス状態が無数のガラス状態へ転移する Gardner(ガードナー)転移が生じると信じられている⁷⁸。Gardner 転移は 1RSB の状態から完全にレプリカ対称性の破れた状態への転移である。

しかし本稿ではジャミング転移を、 $1/p \rightarrow 0$ での液体状態から固体状態への 1RSB と見なしているので、Gardner 転移を論じる必要はない。ここでは文献

L. Berthier, H. Jacquin, and F. Zamponi, Phys. Rev. E **84**, 051103 (2011)

に従い、1 ステップレプリカ対称性の破れとして、ガラス最密充填(glass-close-packing)密度 φ_{GCP} で生じるジャミング転移を説明する。この論文の特徴は、通常次元無限大で計算されるジャミング転移のスケーリングを、3 次元の液体論で用いられる HNC 近似(第 5 章 [正しくは第 4 章])と組合せたことである。ここでは HNC 近似を採用せず、式(422)を用いて、3 次元の液体論の成果を部分的に取り入れて説明する⁷⁹。

⁷⁷ 相空間上でそれぞれの極小状態が連結していない状態。

⁷⁸ 8

- F. Zamponi, Theory of Simple Glasses: Exact Solutions in Infinite Dimensions.
- E. Gardner, Nucl. Phys. B **257**, 747 (1985).
- P. Charbonneau, J. Kurchan, G. Parisi, P. Urbani, and F. Zamponi, Ann. Rev. Cond. Matt. Phys. **8**, 265 (2017).
- L. Berthier, G. Biroli, P. Charbonneau, E. I. Corwin, S. Franz, and F. Zamponi, J. Chem. Phys. **151**, 010901 (2019).

⁷⁹ K. Suzuki and H. Hayakawa, unpublished (2015).

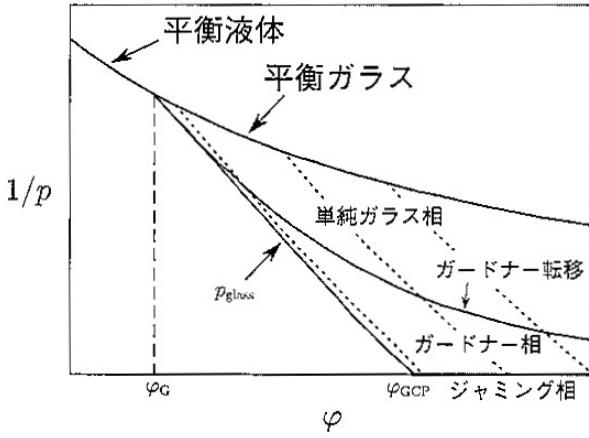


図 48 ハードコア極限での相図。上側の実線は平衡での状態方程式である。過冷却液体はジャミング相に近づく際に Gardner 転移の線を横切る(点線)。[本稿では教科書から図を採った。]

7.3 レプリカ理論によるジャミング転移の記述

7.3.1 平衡統計力学

まずは平衡統計力学による粒子系の記述をまとめることとする。簡単のため粒子は球形であり粒径は非分散とし、相互作用は調和ポテンシャル

$$\phi(r) = \epsilon_h \left(1 - \frac{r}{d}\right)^2 \Theta(d - r) \quad (7.14)$$

で与える^{*80}。 $\beta := 1/T$ を逆温度、 f を 1 粒子あたりの自由エネルギー、 $\mathcal{N}(f)$ を自由エネルギー状態 f の準安定状態の数として、分配関数は

$$Z_N = \int d\mathbf{f} \mathcal{N}(\mathbf{f}) e^{-\beta N\mathbf{f}} = \int d\mathbf{f} e^{-N\beta[f - T\Sigma(\mathbf{f})]} \quad (7.15)$$

で与えられる。ただし [通常の分配関数の定義と異なりエネルギーの代わりに自由エネルギーを用いており]、最右辺では複雑さ (complexity) $\Sigma(f) := \ln \mathcal{N}(f)/N$ を定義した。

指数の因子 $f - T\Sigma(f)$ の鞍点 $f^*(T, \varphi)$ を用いて [$Z_N \approx e^{-N\beta[f^* - T\Sigma(f^*)]}$ とおくと]、1 粒子あたりのエントロピーは

$$\mathcal{S} := \frac{1}{N} \ln Z_N \approx \Sigma(f^*(T, \varphi)) - \beta f^*(T, \varphi) \quad (7.16)$$

と表され、 $f^*(T, \varphi)$ は [指数の f 微分がゼロになる条件]

$$\beta = \frac{\partial \Sigma}{\partial f}(f(T, \varphi)) \quad (7.17)$$

を満たす。[定義式 (7.16) に従えば $\Sigma(f^*)$ はエントロピーよりもむしろエネルギーに同定される。しかし] 粒子間接触が生じたジャミング点では圧縮はないので、エネルギーは基本的にゼロである。[ここから式 (7.16) 第 2 項における自由エネルギーの対応物 (の $-1/T$) 倍をそのままエントロピー \mathcal{S} と定義することが動機付け

^{*80} 本来、3 次元では接触力は Hertz 型となる [3.7 節]。

られる.] ガラス転移が起きる温度 $T_K(\varphi)$ は Kauzmann (カウツマン) 温度と呼ばれ, その点では複雑さが消える:

$$\Sigma(f^*(T_K(\varphi), \varphi)) = \Sigma(f_{\min}) = 0. \quad (7.18)$$

[これは状態数 $N(f_{\min}) = 1$ を意味する.] ただし $f_{\min} = f^*(T_K(\varphi), \varphi)$ は自由エネルギーの極小値である. $T < T_K(\varphi)$ では常に自由エネルギーは f_{\min} であり, $\Sigma(f^*) = 0$ が成り立つ.

7.3.2 レプリカ液体論の一般的枠組み

対称性の破れに伴いレプリカ秩序変数が 0 から有限になる相転移を, レプリカ液体論の枠組みで論じる. しばらく粒径と [式 (7.14) の] エネルギースケールをそれぞれ $d = 1, \epsilon_h = 1$ とおく単位系を採用する. Edwards-Anderson の秩序変数の代わりに, レプリカの数 m そのものの変化で相転移を特徴付けられる^{*81}.

- $m = 1$ の液体状態から, 有限温度での $m \neq 1$ への動的相転移をガラス転移と見なせる.
 - $T \rightarrow 0$ のとき, レプリカトリックでは $m \rightarrow 0$ の極限を考えるのに対し,
- 1RSB により $m \neq 0$ の値をとる相転移が実現すると期待される. これをジャミング転移と見なす.

弱く相互作用している m 個のレプリカから成る系を考えよう. レプリカ系の分配関数は [式 (7.15) 第 2 遅で $N \rightarrow mN$ と置き換えれば]

$$Z_N^{(m)} := \int d\mathbf{f} e^{-N\beta(m\mathbf{f} - T\Sigma(\mathbf{f}))} \quad (7.19)$$

と書ける. このとき [式 (7.16–17) に対応する修正を施すと], エントロピー $S(m; T, \varphi)$ と複雑さ $\Sigma(\mathbf{f})$ は

$$S(m; T, \varphi) = \Sigma(f^*(m; T, \varphi)) - \beta m f^*(m; T, \varphi), \quad (7.20)$$

$$\beta m = \frac{\partial \Sigma}{\partial \mathbf{f}}(f^*(m; T, \varphi)) \quad (7.21)$$

を満たす. 2 式 (7.20–21) を組合せると, Σ と f^* の発展方程式

$$\Sigma(m; T, \varphi) = -m^2 \frac{\partial(S/m)}{\partial m} = S - m \frac{\partial S}{\partial m}, \quad (7.22)$$

$$f^*(m; T, \varphi) = -T \frac{\partial S}{\partial m} \quad (7.23)$$

を得る [本稿次項で確認]. 一方, 我々の仮定では複雑さ

$$\Sigma_{\text{eq}}(\varphi) := \lim_{T \rightarrow 0} \Sigma(m=1; T, \varphi), \quad \Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi) := \lim_{T \rightarrow 0} \Sigma(m; T, \varphi)$$

[ただし HS はハードコア球 (hard sphere) を表す (教科書 p.141)] は $\varphi_K, \varphi_{\text{GCP}}$ で

$$\Sigma_{\text{eq}}(\varphi_K) = 0, \quad \Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi_{\text{GCP}}) = 0 \quad (7.24)$$

となる.

ガラス状態では相空間の状態が凍結されるので, 複雑さが $\Sigma(\mathbf{f}) = 0$ となると考えられる. 式 (7.22) によりガラス状態では $\partial(S/m)/\partial m = 0$ が成り立つため, S/m が m に対して極小値

$$S_{\text{glass}} := \frac{\partial S(m^*(T, \varphi); T, \varphi)}{m^*(T, \varphi)} = -\beta f_{\text{glass}}(T, \varphi) \quad (\because \text{式 (7.20)}) \quad (7.25)$$

^{*81} R. Monasson, Phys. Rev. Lett. **75**, 2847 (1995).

をとると考えられる。ただし m^* は $\partial(\mathcal{S}/m)/\partial m = 0$ を満たす m の値である。 m^* が期待される値（液体状態では $m = 1$, レプリカトトリックを用いる低温極限では $m = 0$ ）と異なる場合、相転移が起きていると見なす。

再び無次元化圧力 $p := \beta P/n$ を導入しよう。熱力学的関係式 $P = -n^2 \partial f/\partial n$ [より $p = -\beta n \partial f/\partial n = -\beta \varphi \partial f/\partial \varphi$ となること], およびガラス状態で成り立つ式 (7.25) から,

$$p_{\text{glass}} = -\varphi \frac{\partial \mathcal{S}_{\text{glass}}}{\partial \varphi}. \quad (7.26)$$

高密度では第4章で紹介した液体論は破綻することが知られている。しかるに異なるレプリカが微妙に異なる位置にエネルギー極小を持つ。そこで極小位置のオーバーラップから液体論の破綻の理解を試みるのが、レプリカ理論のアイデアである。これを定式化するために、液体粒子はサイズ \mathcal{A} のケージに閉じ込められており、異なるレプリカ間には有効ポテンシャル ϕ_{eff} が働くと考える。

異なるレプリカに属する m 個の [同一] 粒子から成る m 粒子系を考えよう。[共通の中心位置 \mathbf{X} 周りの Gauss 分布を \mathbf{X} で積分すると] m 体分布は

$$\rho(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m) = \int d^3 X \prod_{a=1}^m \frac{1}{(2\pi\mathcal{A})^{3/2}} e^{-(\mathbf{x}_a - \mathbf{X})^2/(2\mathcal{A})} \quad (7.27)$$

と書ける。ここでレプリカ 1 に属する粒子間に働く有効ポテンシャル ϕ_{eff} を

$$\begin{aligned} e^{-\beta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_1)} &:= e^{-\beta\phi(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_1)} \left\langle \prod_{a=2}^m e^{-\beta\phi(\mathbf{x}_a - \mathbf{y}_a)} \right\rangle_{\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1} \\ &= \int \prod_{b=2}^m \{d^3 x_b d^3 y_b\} \rho(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m) \rho(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m) \prod_{a=1}^m e^{-\beta\phi(\mathbf{x}_a - \mathbf{y}_a)} \end{aligned} \quad (7.28)$$

で導入する。これは分散 $2\mathcal{A}$ の正規化された Gauss 分布 $\gamma_{2\mathcal{A}}$ を用いると

$$e^{-\beta\phi_{\text{eff}}(r)} = e^{-\beta\phi(r)} \int d^3 r' \gamma_{2\mathcal{A}}(\mathbf{r}') q(\mathcal{A}, T; \mathbf{r} - \mathbf{r}')^{m-1} \quad (7.29)$$

と書き換えられ、ここに $(m-1)$ 個のレプリカからの寄与の各々は

$$\begin{aligned} q(\mathcal{A}, T; r) &:= \int d^3 r' \gamma_{2\mathcal{A}}(\mathbf{r}') e^{-\beta\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\ &= \frac{1}{r\sqrt{4\pi\mathcal{A}}} \int_1^\infty du u \left[e^{-\frac{(r-u)^2}{4\mathcal{A}}} - e^{-\frac{(r+u)^2}{4\mathcal{A}}} \right] e^{-\beta\phi(u)} \end{aligned} \quad (7.30)$$

である。[2行目の球殻積分ではハードコア球（直径 $d = 1$ ）に対し $e^{-\beta\phi(u)} = \Theta(u-1)$ となることを念頭に積分範囲を設定している。] 積分を実行すると

$$\begin{aligned} q(A, T; r) &= \frac{1}{2} \left(2 + \operatorname{erf} \left[\frac{r-1}{2\sqrt{\mathcal{A}}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{r+1}{2\sqrt{\mathcal{A}}} \right] \right) + \frac{4\mathcal{A}^{3/2}\beta}{(1+4\mathcal{A}\beta)\sqrt{\pi}r} \left[e^{-\frac{(r-1)^2}{4\mathcal{A}}} - e^{-\frac{(r+1)^2}{4\mathcal{A}}} \right] \\ &\quad + e^{-\frac{(r-1)^2\beta}{1+4\mathcal{A}\beta}} \frac{r+4\mathcal{A}\beta}{r(1+4\mathcal{A}\beta)^{3/2}} \left(\operatorname{erf} \left[\frac{r+4\mathcal{A}\beta}{2\sqrt{\mathcal{A}(1+4\mathcal{A}\beta)}} \right] + \operatorname{erf} \left[\frac{1-r}{2\sqrt{\mathcal{A}(1+4\mathcal{A}\beta)}} \right] \right) \\ &\quad - e^{-\frac{(r+1)^2\beta}{1+4\mathcal{A}\beta}} \frac{r-4\mathcal{A}\beta}{r(1+4\mathcal{A}\beta)^{3/2}} \left(\operatorname{erf} \left[\frac{r+4\mathcal{A}\beta}{2\sqrt{\mathcal{A}(1+4\mathcal{A}\beta)}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{1+r}{2\sqrt{\mathcal{A}(1+4\mathcal{A}\beta)}} \right] \right) \end{aligned} \quad (7.31)$$

となる。ここに $\operatorname{erf}(x) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ は誤差関数である。

レプリカ液体の自由エントロピーは調和部分 $\mathcal{S}_h(m, \mathcal{A})$ と、有効ポテンシャル ϕ_{eff} を通して相互作用するレプリカ液体の部分 $\mathcal{S}_{\text{liq}}[\phi_{\text{eff}}]$ の和で書ける。次に

$$Q(r) := e^{-\beta[\phi_{\text{eff}}(r) - m\phi(r)]} - 1 \quad (7.32)$$

を導入すると

$$e^{-\beta\phi_{\text{eff}}(r)} = e^{-\beta m\phi(r)}[1 + Q(r)]. \quad (7.33)$$

さらに式 (7.30–31) で $\mathcal{A} = 0$ とおくと $Q(r) = 0$ となる。そこで $|Q(r)| \ll 1$ を摂動として扱うと、レプリカ系の自由粒子のエントロピーは

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(m, \mathcal{A}; T, \varphi) &:= \frac{1}{N} \ln Z_m \\ &= \mathcal{S}_h(m, \mathcal{A}) + \mathcal{S}_{\text{liq}}\left(\frac{T}{m}, \varphi\right) + \frac{3\varphi}{\pi} \int d^3 r g_{\text{liq}}\left(\frac{T}{m}, \varphi; r\right) Q(r) \end{aligned} \quad (7.34)$$

で与えられる。ここに

$$\mathcal{S}_h(m, \mathcal{A}) = \frac{3}{2}(m-1)\ln(2\pi\mathcal{A}) + \frac{3}{2}(m-1+\ln m) \quad (7.35)$$

であり、 $\mathcal{S}_{\text{liq}}(T, \varphi) = N^{-1} \ln Z_{\text{liq}}$ は液体の自由エントロピー、 $g_{\text{liq}}(T, \varphi; r)$ は第 4 章で導入した液体の動径分布関数 $g_2(r)$ である。

7.3.2 項について

■式 (7.22–23) の確認 式 (7.20) を m で微分すると

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial m} = \frac{\partial \Sigma(f^*)}{\partial f} \frac{\partial f^*}{\partial m} - \beta f^* - \beta m \frac{\partial f^*}{\partial m} = -\beta f^*$$

となるので、式 (7.23) を得る。ただし上式第 2 項の第 1 項に式 (7.21): $\frac{\partial \Sigma(f^*)}{\partial f} = \beta m$ を代入した。次に上式とともに式 (7.20) の差をとると

$$\mathcal{S} - m \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial m} = [\Sigma(f^*) - \beta m f^*] + \beta m f^* = \Sigma(f^*)$$

となって、式 (7.22) が導かれる。式 (7.22) 第 2 の等号は自明な恒等式である。

■式 (7.29)について m 体分布 (7.27) を正直に代入すると、式 (7.28) は

$$\begin{aligned} e^{-\beta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_1)} &= \frac{1}{(2\pi\mathcal{A})^{3m}} e^{-\beta\phi(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_1)} \int d^3 X d^3 Y e^{-(\mathbf{x}_1 - \mathbf{X})^2/2\mathcal{A}} e^{-(\mathbf{y}_1 - \mathbf{Y})^2/2\mathcal{A}} \\ &\times \prod_{a=2}^m \int d^3 x_a d^3 y_a e^{-(\mathbf{x}_a - \mathbf{X})^2/2\mathcal{A}} e^{-(\mathbf{y}_a - \mathbf{Y})^2/2\mathcal{A}} e^{-\beta\phi(\mathbf{x}_a - \mathbf{y}_a)} \end{aligned}$$

と書き換えられる。あるいは、これは後の式 (7.40) の補足となっている。

7.3.3 ハードコア近似

[式 (4.9) の] キャビティ関数 $y(T, \varphi; r)$ を用いて 2 体分布を $g_2(T, \varphi; r) = e^{-\beta\phi(r)}y(T, \varphi; r)$ と表す。ハードコア球に対しては $e^{-\beta\phi(r)} = \Theta(r-d)$ である。今考えているレプリカ系では式 (7.33) より、 $|Q(r)| \ll 1$ のとき $m\phi(r) \approx \phi_{\text{eff}}(r)$ となると考えられる。そこで

$$g_{\text{liq}}\left(\frac{T}{m}, \varphi; r\right) \approx e^{-\beta m\phi(r)} y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(r) \quad (7.36)$$

と近似しよう。

上式 (7.36) を代入すると、式 (7.34) の右辺第 3 項は

$$\begin{aligned} \frac{3\varphi}{\pi} \int d^3r g_{\text{liq}} \left(\frac{T}{m}, \varphi; r \right) Q(r) &\approx \frac{3\varphi}{\pi} y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) \int d^3r e^{-\beta m\phi(r)} Q(r) \\ &= 4\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) G(m, \mathcal{A}; T) \end{aligned} \quad (7.37)$$

となる。ここに

$$\begin{aligned} G(m, \mathcal{A}; T) &:= \frac{3}{4\pi} \int d^3r e^{-\beta m\phi(r)} Q(r) \\ &= 3 \int_0^\infty dr r^2 \left[e^{-\beta\phi_{\text{eff}}(r)} - e^{-\beta m\phi(r)} \right] \end{aligned} \quad (7.38)$$

である。すると式 (7.34) は

$$S(m, \mathcal{A}; T, \varphi) \approx S_h(m, \mathcal{A}) + S_{\text{liq}} \left(\frac{T}{m}, \varphi \right) + 4\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) G(m, \mathcal{A}; T) \quad (7.39)$$

となる。

最後に $G(m, \mathcal{A}; T)$ の別表現を紹介しておく。式 (7.27–29) を用いると

$$\begin{aligned} \int d^3r e^{-\beta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{r})} &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{y}_1 e^{-\beta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_1)} \\ &= \frac{1}{V} \int \prod_{a=1}^m \left\{ d^3x_a d^3y_a e^{-\beta\phi(\mathbf{x}_a - \mathbf{y}_a)} \right\} \rho(\{\mathbf{x}_a\}) \rho(\{\mathbf{y}_a\}) \\ &= \frac{1}{V} \int d^3X d^3Y q(\mathcal{A}, T; \mathbf{X} - \mathbf{Y})^m = \int d^3r q(\mathcal{A}, T; r)^m \end{aligned} \quad (7.40)$$

となる。上式 (7.40) を用いると式 (7.38) は

$$G(m, \mathcal{A}; T) = 3 \int_0^\infty dr r^2 \left[q(\mathcal{A}, T; r)^m - e^{-\beta m\phi(r)} \right] \quad (7.41)$$

と書き換えられる。

7.3.4 $T \rightarrow 0$ でのジャミング転移

(1) 枠組み

式 (7.39) に式 (7.35) を代入すると、 $\partial S / \partial \mathcal{A} = 0$ の条件は

$$\left[\frac{\mathcal{A}}{1-m} \frac{\partial G(m, \mathcal{A}; T)}{\partial \mathcal{A}} \right]_{\mathcal{A}=\mathcal{A}^*(m; T, \varphi)} = \frac{3}{8\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)} \quad (7.42)$$

となる。この解が $\mathcal{A}^*(m)$ である。

量 (7.30–31) は $T \rightarrow 0$ の極限で

$$\begin{aligned} g(\mathcal{A}, T \rightarrow 0; r) &\approx \Theta \left(\frac{r-1}{\sqrt{4\mathcal{A}}} \right) + e^{-\frac{\beta(r-1)^2}{1+4\mathcal{A}\beta}} \frac{r+4\mathcal{A}\beta}{r(1+4\mathcal{A}\beta)^{3/2}} \Theta \left(\frac{1-r}{\sqrt{4\mathcal{A}(1+4\mathcal{A}\beta)}} \right) \\ &\approx \Theta \left(\frac{r-1}{\sqrt{4\mathcal{A}}} \right) \end{aligned} \quad (7.43)$$

となる。このとき上式 (7.42) は

$$\sqrt{\mathcal{A}^*(m; \varphi)} = \frac{1-m}{8\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)Q_0(m)} \quad (7.44)$$

を与える、ここに

$$Q_0(m) := \int_{-\infty}^{\infty} dt [\Theta(t)^m - \Theta(t)] \quad (7.45)$$

である。同様に複雑さ (7.22) は $T \rightarrow 0$ で

$$\Sigma(m; \varphi) \approx S_{\text{liq}}(\varphi) - \frac{3}{2} \ln[2\pi\mathcal{A}^*(m; \varphi)] - 3m(1-m) \frac{Q'_0(m)}{Q_0(m)} + \frac{3}{2} \ln m - 3m \quad (7.46)$$

となる。またガラス状態の圧力 (7.26) は

$$p_{\text{glass}}(T; \varphi) = \frac{1}{m^*} \left\{ p_{\text{liq}} \left(\frac{T}{m^*}, \varphi \right) - 4\varphi \left[y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) + \varphi \frac{dy_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)}{d\varphi} \right] G(m^*, \mathcal{A}^*; T) \right\}. \quad (7.47)$$

この式 (7.47) で $T \rightarrow 0$ の極限とをとる。

ここで $\mathcal{A} = \alpha m$ とおき、レプリカトリック $m \rightarrow 0$ とハードコア極限で

$$S(m, \mathcal{A}; \varphi) \rightarrow S_0^{\text{HS}}(\alpha; \varphi), \quad G(m, \mathcal{A}) \rightarrow G_0^{\text{HS}}(\alpha)$$

と書くと、これらは

$$S_0^{\text{HS}}(\alpha; \varphi) = -\frac{3}{2} [\ln(2\pi\alpha) + 1] + S_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) + 4\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)G_0^{\text{HS}}(\alpha), \quad (7.48)$$

$$G_0^{\text{HS}}(\alpha) = 3 \left[\sqrt{\pi\alpha}(1+2\alpha) \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha}}\right) + 2\alpha e^{-1/(4\alpha)} - 4\alpha \right] \approx 3\sqrt{\pi\alpha} \quad (7.49)$$

となる。式 (7.44) が α^* の決定方程式となり、式 (7.49) を用いると

$$\sqrt{\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi)} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)}. \quad (7.50)$$

レプリカトリックを用いることを念頭に $m \rightarrow 0$ での振舞いを調べると、[式 (7.22) において] $m(\partial\mathcal{S}/\partial m)$ は無視できるので、複雑さは

$$\Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi) \approx S_0^{\text{HS}}(\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi); \varphi) \quad (7.51)$$

となる。式 (7.48–50) を用いると

$$\begin{aligned} \Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi) &= S_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) - \frac{3}{2} [\ln(2\pi\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi)) + 1] + 3 \\ &= S_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) - 3 \ln \left(\frac{\sqrt{2}}{4\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)} \right) + \frac{3}{2}. \end{aligned} \quad (7.52)$$

(2) ジャミング点の臨界密度

ジャミング点移転 φ_{GCP} は式 (7.24) と式 (7.52) から決まる。実際 Carnahan-Starling 公式 (4.22) と^{*82}、式 (4.11):

$$p_{\text{liq}} = \frac{\beta P_{\text{liq}}}{n} = -\varphi \frac{dS_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)}{d\varphi} = 1 + 4\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) \quad (7.53)$$

^{*82} 式 (4.22) は本来、低密度 $\varphi < 0.49$ でしか有効でない。しかし定性的な洞察を得るために、高密度にも式 (4.22) を試論として援用する。

を用いると,

$$y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) = \frac{1 - \varphi/2}{(1 - \varphi)^3}, \quad (7.54)$$

$$\mathcal{S}_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) = 1 - \ln\left(\frac{6\varphi}{\pi}\right) - \frac{\varphi(4 - 3\varphi)}{(1 - \varphi)^2} \quad (7.55)$$

を得る.

ここで $\Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi)$ が φ の単調減少関数であることを踏まえると, 以下の手順で φ_{GCP} を数値的に決定できる.

1. 密度の最小値 $\varphi_{\min} = 0$ と最大値 $\varphi_{\max} = 1$ の間で初期密度 φ_0 を選ぶ.
2. k 回目の試行で $\Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi_k) > 0$ ならば $\varphi_{\min} = \varphi_k$ とし, $\Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi_k) < 0$ ならば $\varphi_{\max} = \varphi_k$ とする.
3. φ_k を $\varphi_{k+1} = (\varphi_{\min} + \varphi_{\max})/2$ に更新する.
4. 手続き 2,3 を繰り返し, 例えば $\delta = 10^{-12}$ として,
 $|\varphi_{k+1} - \varphi_k| < \delta$ が満たされれば収束したと判定する.

すると

$$\varphi_{\text{GCP}} \approx 0.6836 \quad (7.56)$$

が得られる^{*83}. この値はランダム最密充填の値 $\varphi_{\text{RCP}} \approx 0.639$ に比べて高く, 現実的でない. しかし曲がりなりにもジャミング点を理論的に決定できた点は特筆に値する.

(3) $\varphi < \varphi_{\text{GCP}}$ での圧力

ガラス状態の圧力 (7.47) を計算するには, $m^*(T, \varphi)$ を決める必要がある. そこで式 (7.24) を踏まえ, $m = 0$ から $m \neq 0$ への相転移を念頭に, $\Sigma(m; \varphi)$ を $m = 0$ の周りに展開すると

$$\begin{aligned} 0 &\approx \frac{\partial \Sigma(m; \varphi)}{\partial m} \Big|_{m=0} m + \frac{\partial \Sigma(m; \varphi)}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi=\varphi_{\text{GCP}}} (\varphi - \varphi_{\text{GCP}}) \\ &= -3m^* - \left[\mathcal{S}'_{\text{liq}}(\varphi_{\text{GCP}}) + \frac{3}{\varphi_{\text{GCP}}} + \frac{3y_{\text{liq}}^{\text{HS}}'(\varphi_{\text{GCP}})}{y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi_{\text{GCP}})} \right] (\varphi - \varphi_{\text{GCP}}), \end{aligned} \quad (7.57)$$

すなわち

$$\begin{aligned} m^* &= \mathcal{M}(\varphi_{\text{GCP}})(\varphi_{\text{GCP}} - \varphi); \\ \mathcal{M}(\varphi_{\text{GCP}}) &:= -\frac{1}{3} \left[\mathcal{S}'_{\text{liq}}(\varphi_{\text{GCP}}) + \frac{3}{\varphi_{\text{GCP}}} + \frac{3y_{\text{liq}}^{\text{HS}}'(\varphi_{\text{GCP}})}{y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi_{\text{GCP}})} \right] \end{aligned} \quad (7.58)$$

を得る. Carnahan-Starling 公式 (4.22) を用いると

$$m^* \approx 18.0096 (\varphi_{\text{GCP}} - \varphi) \quad (7.59)$$

と書くことができ, 複雑さも

$$\Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi) \approx 3\mathcal{M}(\varphi_{\text{GCP}})(\varphi_{\text{GCP}} - \varphi) \approx 54.0288(\varphi_{\text{GCP}} - \varphi) \quad (7.60)$$

^{*83} K. Suzuki and H. Hayakawa, unpublished (2015).

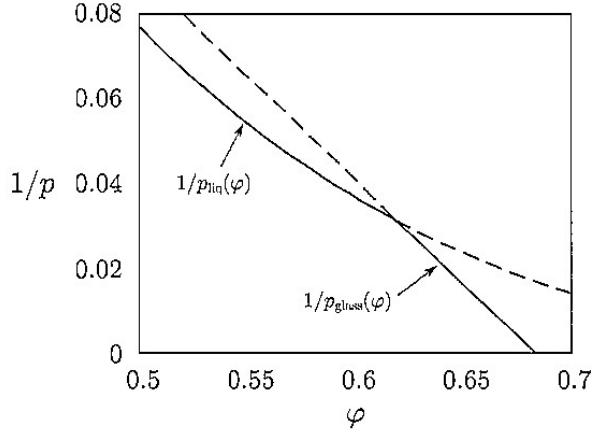


図 49 状態方程式 (4.22) を用いて決めた無次元化圧力 (の逆数) $1/p_{\text{liq}}(\varphi)$ と $1/p_{\text{glass}}(\varphi)$. 実線が実現する圧力. (K. Suzuki and H. Hayakawa, unpublished (2015).) [本稿では教科書から図を採った.]

となる. 以上の結果を代入すると, ガラス状態の圧力 (7.47) は

$$\begin{aligned} p_{\text{glass}}(\varphi) &\approx \frac{1}{\mathcal{M}(\varphi_{\text{GCP}})(\varphi_{\text{GCP}} - \varphi)} \left\{ p_{\text{liq}}(\varphi) - 4\varphi \left[y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) + \varphi \frac{dy_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)}{d\varphi} \right] G_0^{\text{HS}}(\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi)) \right\}_{\varphi=\varphi_{\text{GCP}}} \\ &= \frac{3\varphi_{\text{GCP}}}{\varphi_{\text{GCP}} - \varphi} \end{aligned} \quad (7.61)$$

となる. ただし

$$\begin{aligned} p_{\text{liq}}(\varphi) - 4\varphi \left[y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) + \varphi \frac{dy_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)}{d\varphi} \right] G_0^{\text{HS}}(\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi)) &= p_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) - 3 - 3\varphi \frac{y_{\text{liq}}^{\text{HS}}'(\varphi)}{y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)} \\ &= 3\mathcal{M}(\varphi)\varphi \end{aligned} \quad (7.62)$$

を用いた.

ここで $p_{\text{liq}}(\varphi)$ と $p_{\text{glass}}(\varphi)$ が [図 49 のように] $\varphi \approx 0.62 = \varphi_G$ でクロスオーバーする, すなわち

$$\varphi < \varphi_G \text{ では } p_{\text{liq}}(\varphi) > p_{\text{glass}}(\varphi), \quad \varphi > \varphi_G \text{ では } p_{\text{liq}}(\varphi) < p_{\text{glass}}(\varphi)$$

となることに注意が必要である. より高密度の $\varphi > \varphi_G$ がガラス状態, $\varphi < \varphi_G$ が液体状態に対応すると考えられる.

7.3.5 ソフト球のジャミング転移

(1) $T \rightarrow 0$ での自由エントロピー

粒子の柔らかさを直接考慮する代わりに, ここではパラメータ

$$\tau := T/m, \quad \alpha := \mathcal{A}/m \quad (7.63)$$

を導入し (α は 7.3.4 項 (1) で導入済み), τ, α を小さい有限値に保ったまま $T \rightarrow 0, m \rightarrow 0$ (レプリカトリック) の極限をとる (したがって $\mathcal{A} \rightarrow 0$).

この極限で式 (7.39) を $\mathcal{S}(m, \mathcal{A}; T, \varphi) \rightarrow \mathcal{S}_0(\alpha, \tau; \varphi)$ と記すと,

$$\mathcal{S}_0(\alpha, \tau; \varphi) = -\frac{3}{2}[1 + \ln(2\pi\alpha)] + \mathcal{S}_{\text{liq}}(\tau, \varphi) + 4\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)G_0(\alpha, \tau) \quad (7.64)$$

と書ける. ただし $m \ll 1$ で

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_h(m, \alpha m) &= \frac{3}{2}m \ln m + \frac{3}{2}(m-1) \ln(2\pi\alpha) + \frac{3}{2}(m-1) \\ &= -\frac{3}{2}[1 + \ln(2\pi\alpha)], \end{aligned} \quad (7.65)$$

$$\mathcal{S}_{\text{liq}}(\tau, \varphi) := S_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) + 6\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)\mathcal{S}(\tau m), \quad (7.66)$$

$$G_0(\alpha, \tau) := G(m, \alpha m; \tau m) = G_0^{\text{HS}}\left(\alpha + \frac{\tau}{4}\right) - G_0^{\text{HS}}\left(\frac{\tau}{4}\right) \quad (7.67)$$

となることを用いており, ここに

$$\mathcal{S}(x) := \frac{\sqrt{\pi x}}{2}(2+x)\operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{x}}\right) + x\left(e^{-1/x} - 2\right) \quad (7.68)$$

である.

ハードコアのときと同様に, α^* は式 (7.42) を書き換えた

$$\frac{3}{8\varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)} = \left[\alpha \frac{\partial G_0}{\partial \alpha}\right]_{\alpha=\alpha^*(\tau, \varphi)} \quad (7.69)$$

から決まる. 次いで $\mathcal{S}_0(\alpha^*(\tau, \varphi), \tau; \varphi) =: \mathcal{S}_0(\tau, \varphi)$ が求まる.

ジャミング点近傍での圧力と複雑さ Σ_0 を決定したい. 式 (7.64) と式 (7.48) を比較すると

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{S}_0(\alpha, \tau; \varphi) = \mathcal{S}_0^{\text{HS}}(\alpha; \varphi)$$

が見出されるため, $\tau = 0$ がジャミング点に対応する. そこで式 (7.64) を $\tau = 0$ の周りに展開すると

$$\mathcal{S}_0(\alpha, \tau; \varphi) = \mathcal{S}_0^{\text{HS}}(\alpha; \varphi) + \tau \mathcal{S}_1(\alpha; \varphi) + o(\tau), \quad (7.70)$$

$$\mathcal{S}_1(\tau; \varphi) := \left. \frac{\partial \mathcal{S}_0(\alpha, \tau; \varphi)}{\partial \tau} \right|_{\tau=0} = \varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) \left[\frac{1}{\alpha} J_0(\alpha) - 6 \right] \quad (7.71)$$

$$J_0^{\text{HS}}(\alpha) := \alpha \frac{\partial G_0^{\text{HS}}(\alpha)}{\partial \alpha} \quad (7.72)$$

となる⁸⁴.

式 (7.71) 最右辺の導出 (教科書 pp.148–149 の脚注)

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_1(\tau; \varphi) &:= \left. \frac{\partial \mathcal{S}_0(\alpha, \tau; \varphi)}{\partial \tau} \right|_{\tau=0} \\ &= \varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) \frac{\partial}{\partial x} G_0^{\text{HS}}(x) \Big|_{x=\alpha} + \varphi y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) \frac{d}{dx} (6m\mathcal{L}(x) - G_0^{\text{HS}}(x)) \Big|_{x=0} \end{aligned} \quad (7.73)$$

を考える. ただし $G_0^{\text{HS}}(\alpha, \tau)$ は式 (7.49) で与えられ, また

$$\mathcal{L}(x) := \frac{\sqrt{\pi x}}{2}(2+x)\operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{x}}\right) + x\left(e^{-1/x} - 2\right) \quad (7.74)$$

⁸⁴ L. Berthier, H. Jacquin, and F. Zamponi, Phys. Rev. E **84**, 051103 (2011).

である。ここで

$$6m \frac{d}{dx} \mathcal{L}(x) = 3m \sqrt{\frac{\pi}{x}} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{x}}\right) + \frac{9m\sqrt{\pi x}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{x}}\right) + 3me^{-1/x} - 12m, \quad (7.75)$$

$$\frac{d}{dx} G_0^{\text{HS}}(x) = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{x}} (1+6x) \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{x}}\right) + 3 \left[e^{-1/(4x)} - 4 \right] \quad (7.76)$$

のうち $x \rightarrow 0$ で発散する項は、それぞれの右辺の第1項である。それらが相殺して式(7.71)が有限に留まることを要求すると、 $3m = 3/2, \therefore m = 1/2 (\neq 0)$ (RSB)を得る。またこのとき

$$\lim_{m \rightarrow 1/2} \frac{d}{dx} (6m\mathcal{L}(x) - G_0^{\text{HS}}(x)) \Big|_{x=0} = 6 \quad (7.77)$$

が成り立つ。これは式(7.71)角括弧内の第2項と逆符号となっている。

平均ケージ半径 $\alpha^*(\tau; \varphi)$ は $\partial \mathcal{S}_0 / \partial \alpha = 0$ 、すなわち

$$\frac{\partial \mathcal{S}_0(\tau; \varphi)}{\partial \alpha} (\alpha^*(\tau; \varphi); \varphi) + \tau \frac{\partial \mathcal{S}_1(\tau; \varphi)}{\partial \alpha} (\alpha^*(\tau; \varphi); \varphi) = 0 \quad (7.78)$$

で決まる。 $\alpha^*(\tau = 0; \varphi) = \alpha_{\text{HS}}^*(\varphi)$ に注意すると

$$\alpha^*(\tau; \varphi) = \alpha_{\text{HS}}^*(\varphi) + \tau b(\varphi) + o(\tau)$$

と展開できる。

ここで式(7.51)を思い出すと

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_0(\tau; \varphi) &= \mathcal{S}_0(\alpha^*(\tau; \varphi), \tau; \varphi) = \mathcal{S}_0^{\text{HS}}(\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi); \varphi) + \tau \mathcal{S}_1(\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi); \varphi) + o(\tau) \\ &= \Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi) + \tau \mathcal{S}_1(\varphi) + o(\tau) \end{aligned} \quad (7.79)$$

と書ける。ただし $\mathcal{S}_1(\varphi) := \mathcal{S}_1(\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi); \varphi)$ である。なお Carnahan-Starling 公式(4.22)を用いると、数値的には $\mathcal{S}_1(\varphi_{\text{GCP}}) \approx 3718.42$ と評価できる。

(2) エネルギーと圧力のスケーリング

1粒子あたりのエネルギー e 、自由エネルギー f 、およびエントロピー S は $e = f + TS$ で関係付けられる。式(7.20–21),(7.63)より

$$\mathcal{S}_0(\tau; \varphi) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{S}\left(\frac{T}{\tau}; T, \varphi\right) = \Sigma_0(e^*) - \frac{e^*}{\tau}, \quad (7.80)$$

$$\frac{\partial \Sigma_0}{\partial e}(e^*) = \frac{1}{\tau}. \quad (7.81)$$

上式(7.80)は

$$\begin{aligned} \Sigma_0(\tau, \varphi) &= \mathcal{S}_0(\tau; \varphi) + \frac{e^*}{\tau} \approx \mathcal{S}_0(\tau; \varphi) + \tau \frac{\partial \mathcal{S}_0}{\partial \tau} \\ &= \Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi) + 2\tau \mathcal{S}_1(\varphi) \end{aligned} \quad (7.82)$$

と書き直せる。ただし最後の変形で式(7.71),(7.79)を用いた。同様に1粒子あたりのエネルギーは

$$e(\tau, \varphi) = \tau^2 \frac{\partial \mathcal{S}_0}{\partial \tau} \approx \tau^2 \mathcal{S}_1(\varphi) \quad (7.83)$$

で与えられる。上式(7.83)は等価的に $\tau \approx \sqrt{e/\mathcal{S}_1}$ とも書ける。これを式(7.82)に代入すると

$$\Sigma_0(e, \varphi) = \Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi) + 2\sqrt{e\mathcal{S}_1(\varphi)}. \quad (7.84)$$

ここでジャミング点では、複雑さが

$$\lim_{\substack{\tau \rightarrow 0 \\ \varphi \rightarrow \varphi_{GCP}}} \Sigma_0(\tau, \varphi) = 0 \quad (7.85)$$

となることを思い出すと、

$$\tau^*(\varphi) \approx -\frac{\Sigma_0^{\text{HS}}(\varphi)}{2\mathcal{S}_1(\varphi_{GCP})} \approx 7.265 \times 10^{-3}(\varphi - \varphi_{GCP}). \quad (7.86)$$

ただし式(7.60)と $\mathcal{S}_1(\varphi_{GCP})$ の数値的評価を用いた。その結果、ジャミング点近傍 $\varphi > \varphi_{GCP}$ での1粒子あたりのエネルギーは

$$e_{GCP}(\varphi) \approx \tau^*(\varphi)^2 \mathcal{S}_1(\varphi_{GCP}) \approx 0.19626(\varphi - \varphi_{GCP})^2 \quad (7.87)$$

となる。

ジャミング点近傍でのジャミング相の圧力も同様に、式(7.47),(7.63)に注意すると

$$\begin{aligned} P_{\text{glass}}(T=0, \varphi) &= \lim_{T \rightarrow 0} [nTp_{\text{glass}}(T, \varphi)] \\ &= \frac{6\varphi}{\pi} \tau^*(\varphi) \left\{ p_{\text{liq}}(\varphi) - 4\varphi \left[y_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi) + \varphi \frac{dy_{\text{liq}}^{\text{HS}}(\varphi)}{d\varphi} \right] G_0^{\text{HS}}(\alpha_{\text{HS}}^*(\varphi)) \right\}_{\varphi=\varphi_{GCP}} \\ &= \frac{18}{\pi} \varphi_{GCP}^2 \mathcal{M}(\varphi_{GCP}) \tau^*(\varphi) \\ &\approx 0.350322(\varphi - \varphi_{GCP}) \end{aligned} \quad (7.88)$$

と評価できる。これは数値計算等でよく知られている結果である。

7.4 ランダム行列理論

粒子配置が分かれば、固有モード解析からレオロジーが分かる(第5章)。しかし粒子配置は理論的に決めることが難しく、また完全にランダムでもない。ただし摩擦のない粒子のジャミング転移では、ジャミング密度 φ_J がランダム最密充填とほぼ一致することから、ジャミング点直上の粒子配置をほぼランダムと考えられる。これに対しジャミング点より上の密度では、粒子間の相関のため配置がランダムとならない。この場合にも少なくとも平均場近似の枠内では、Wishart行列(ないしカイラル行列)と呼ばれるランダム行列が有効であることが提唱されている。

- M. Potters and J.-P. Bouchaud, A First Course in Random Matrix Theory: For Physicists, Engineers and Data Scientists (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2021).
- H. Ikeda and M. Shimada, Phys. Rev. E **106**, 024904 (2022).
- A. Goetschy and S. E. Skipetrov, arXiv:1303.2880.
- 木村太郎, ランダム行列の数理(森北出版, 2021).
- G. Parisi, arXiv:1401.4413.
- S. Franz, G. Parisi, P. Urbani, and F. Zamponi, Proc. Nat. Acad. Sci. **112**, 14539 (2015).
- H. Ikeda, Phys. Rev. Res. **2**, 033220 (2020).
- F. Vogel and M. Fuchs, Phys. Rev. Lett. **130**, 236101 (2023).

7.4.1 Wishart アンサンブルと Marčenko-Pastur 則

ランダム行列の一般論から始めよう。 D 次元空間にランダムに分布している N 個の摩擦のない粒子を考える。全接触点数は $\mathcal{N} := NZ/2$ 、全自由度は $M := ND$ であり、[式(7.1)の満たされる]等静状態を除けば、これらは一致しない。

ここで粒子番号と座標成分の組を通し番号 i ($1 \leq i \leq M$) でラベルし, また \mathbf{n} ($1 \leq \mathbf{n} \leq \mathcal{N}$) を接触点のラベルとする. 次に平均値 0 の観測量 $x_i^{\mathbf{n}}$ に対して, その分散から成るサンプル共分散行列

$$\mathbf{E} = \{E_{ij}\}, \quad E_{ij} := \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{n}=1}^{\mathcal{N}} x_i^{\mathbf{n}} x_j^{\mathbf{n}} \quad (7.89)$$

を定義する. $H_{i\mathbf{n}} = x_i^{\mathbf{n}}$ を成分を持つ $M \times \mathcal{N}$ 行列 \mathbf{H} を導入すると, 上式 (7.89) は

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\mathcal{N}} \mathbf{H} \mathbf{H}^T \quad (7.90)$$

と書き直せる.

ここで \mathbf{E} は任意の実ベクトル \mathbf{v} に対して

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^T, \quad \text{and} \quad \mathbf{v}^T \mathbf{E} \mathbf{v} = \frac{1}{\mathcal{N}} \|\mathbf{H}^T \mathbf{v}\|^2 \geq 0 \quad (7.91)$$

を満たす $M \times M$ の正定値対称行列であり, 対角化可能である. そこで \mathbf{E} の固有値を $\lambda_k^{\mathbf{E}}$ と書くと (k は固有値を識別するラベル), $\lambda_k^{\mathbf{E}} \geq 0$ が成り立つ. 簡単のため固有値は縮退がないものとする. (縮退がある場合にも, 同じ固有値に属する線形独立な固有ベクトルを重複度の数だけ採って, 同様に議論できる.) 以上は $\mathcal{N} \times \mathcal{N}$ の共分散行列

$$\mathbf{F} := \frac{1}{M} \mathbf{H}^T \mathbf{H}, \quad F_{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_i^{\mathbf{m}} x_i^{\mathbf{n}} \quad (7.92)$$

にも当てはまる. \mathbf{F} の固有値は $\lambda_k^{\mathbf{F}} (\geq 0)$ で表す.

一般に $N \times N$ の対称行列 \mathbf{A} とその固有値 $\lambda_k^{\mathbf{A}}$ に対して, リゾルベント

$$G_{\mathbf{A}}(z) := (z\mathbf{1} - \mathbf{A})^{-1} \quad (7.93)$$

とその Stieltjes (スチルヂエス) 変換

$$g_N^{\mathbf{A}}(z) = \frac{1}{N} \text{Tr}(G_{\mathbf{A}}(z)) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{1}{z - \lambda_k^{\mathbf{A}}} \quad (7.94)$$

を導入する. [$G_{\mathbf{A}}(z)$ の直交変換の下で第 2 辺のトレースが不变であることを踏まえ, $G_{\mathbf{A}}(z)$ を対角化する基底でトレースを評価すると式 (7.94) 最右辺が得られる.]

リゾルベントは Green 関数に関係する [5.5 節と見比べよ]. 他方で Stieltjes 変換は状態密度に関係する. 実際 [式 (5.72) にならって], 状態密度

$$\rho_N^{\mathbf{A}}(\lambda) := \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\lambda - \lambda_k^{\mathbf{A}}) \quad (7.95)$$

を導入すると, これは Stieltjes 変換と

$$g_N^{\mathbf{A}}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_N^{\mathbf{A}}(\lambda)}{z - \lambda} d\lambda \quad (7.96)$$

で関係付けられる. $|\lambda_k^{\mathbf{A}}/z| < 1$ では

$$\frac{1}{z - \lambda_k^{\mathbf{A}}} = \frac{1}{z} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\lambda_k^{\mathbf{A}}}{z} \right)^m, \quad \therefore g_N^{\mathbf{A}}(z) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{z^{m+1}} \sum_{k=1}^N (\lambda_k^{\mathbf{A}})^m$$

となり、ここで〔式(7.94)第2の等号と同様に〕 $\text{Tr}(\mathbf{A}^m) = \sum_{k=1}^N (\lambda_k^{\mathbf{A}})^m$ であることに注意すると、

$$g_N^{\mathbf{A}}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{z^{k+1}} \frac{1}{N} \text{Tr}(\mathbf{A}^k), \quad \frac{1}{N} \text{Tr}(\mathbf{A}^0) = 1 \quad (7.97)$$

と書き換える。よって $N \rightarrow \infty$ での期待値

$$\tau(\mathbf{A}^k) := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle \text{Tr}(\mathbf{A}^k) \rangle \quad (7.98)$$

を用いて、

$$\mathbf{g}_{\mathbf{A}}(z) := \lim_{N \rightarrow \infty} \langle g_N^{\mathbf{A}}(z) \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{z^{k+1}} \tau(\mathbf{A}^k) \quad (7.99)$$

と表される。他方でもとの定義式(7.94)からは

$$\mathbf{g}_{\mathbf{A}}(z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle \text{Tr} \mathbf{G}_{\mathbf{A}}(z) \rangle \quad (7.100)$$

が得られる。

粒子系に戻り、 $q := M/\mathcal{N} = 2D/Z$ を導入しよう。ジャミング点より上の密度では接触点数は等静状態の値より大きいので $q \leq 1$ である。また行列 \mathbf{F} の固有値のうち M 個は行列 \mathbf{E} の固有値と $\lambda_k^{\mathbf{F}} = q^{-1} \lambda_k^{\mathbf{E}}$ で関係し、残り $\mathcal{N} - M$ 個はゼロである。したがって

$$\begin{aligned} g_{\mathcal{N}}^{\mathbf{F}}(z) &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{z - \lambda_k^{\mathbf{F}}} \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\sum_{k=1}^M \frac{1}{z - q^{-1} \lambda_k^{\mathbf{E}}} + (\mathcal{N} - M) \frac{1}{z - 0} \right) \\ &= q^2 g_M^{\mathbf{E}}(qz) + \frac{1-q}{z} \end{aligned} \quad (7.101)$$

を得る。 $M \rightarrow \infty$ の極限で上式(7.101)は

$$\mathbf{g}_{\mathbf{F}}(z) = q^2 \mathbf{g}_{\mathbf{E}}(qz) + \frac{1-q}{z} \quad (7.102)$$

を与える。

ここで $\mathbf{M} := z\mathbf{1} - \mathbf{A}$ を

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12} \\ \mathbf{M}_{21} & \mathbf{M}_{22} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Q} := \mathbf{M}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_{11} & \mathbf{Q}_{12} \\ \mathbf{Q}_{21} & \mathbf{Q}_{22} \end{pmatrix} \quad (7.103)$$

とブロック分割すると、

$$\mathbf{Q}_{11}^{-1} = \mathbf{M}_{11} - \mathbf{M}_{12}(\mathbf{M}_{22})^{-1} \mathbf{M}_{21} \quad (7.104)$$

が成り立つ。

note $\mathbf{M}\mathbf{Q} = \mathbf{1}$ をブロック行列の積として書くと、例えば

$$\mathbf{M}_{11}\mathbf{Q}_{11} + \mathbf{M}_{12}\mathbf{Q}_{21} = \mathbf{1}, \quad \mathbf{M}_{21}\mathbf{Q}_{11} + \mathbf{M}_{22}\mathbf{Q}_{21} = \mathbf{0}.$$

ここで第2式を $\mathbf{Q}_{21} = -\mathbf{M}_{22}^{-1}\mathbf{M}_{21}\mathbf{Q}_{11}$ と書き換え、第1式に代入すると上式(7.104)が得られる。

特に M_{11} を 1×1 のブロックに選んで良い。このときリゾルベント (7.93) のブロック行列 $(G_A(z))_{11} = (M^{-1})_{11} = Q_{11}$ の逆行列 $Q_{11}^{-1} = 1/(G_A(z))_{11}$ は単なる逆数に過ぎない。また

$$[M_{12}]_{1j} = -A_{1j} = -\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N H_{1n} H_{jn}, \quad [M_{21}]_{k1} = -A_{k1} = -\frac{1}{N} \sum_{s=1}^N H_{ks} H_{1s}. \quad (j, k = 2, \dots, M)$$

したがって

$$\begin{aligned} \frac{1}{(G_A(z))_{11}} &= M_{11} - M_{12}(M_{22})^{-1}M_{21} \\ &= z - A_{11} - \frac{1}{N^2} \sum_{n,s=1}^N \sum_{j,k=2}^M H_{1n} H_{jn} (M_{22})_{jk}^{-1} H_{ks} H_{1s} \\ &= z - A_{11} - \frac{1}{N} \sum_{n,s=1}^N H_{1n} \Omega_{ns} H_{1s} \end{aligned} \quad (7.105)$$

となる。ただし

$$\Omega_{ns} := \frac{1}{N} \sum_{j,k=2}^M H_{jn} (M_{22})_{jk}^{-1} H_{ks} \quad (7.106)$$

であり、ここに $M_{22}, H_{jn} (j \geq 2), H_{ks} (k \geq 2)$ は H_{1n} とは独立である。

H と Ω は独立であるとし、また観測量 x_i^n は $HH^T = 1$ を満たすよう規格化されているとすると、式 (7.105) の第 3 項は

$$\frac{1}{N} \sum_{n,s=1}^N H_{1n} \Omega_{ns} H_{1s} \approx \frac{1}{N} \text{Tr} \Omega$$

となる。ここで $N \rightarrow \infty$ で $\gamma^2 := N^{-1} \text{Tr} \Omega^2$ が有限であると仮定すると、上式は $\gamma N^{-1/2}$ のオーダーである。

したがって

$$\begin{aligned} \frac{1}{(G_A(z))_{11}} &= z - A_{11} - \frac{1}{N} \sum_{2 \leq j, k \leq M} \frac{1}{N} \sum_n H_{kn} H_{jn} (M_{22})_{jk}^{-1} + O(N^{-1/2}) \\ &= z - A_{11} - \frac{1}{N} \sum_{2 \leq j, k \leq M} A_{kj} (M_{22})_{jk}^{-1} + O(N^{-1/2}) \\ &= z - 1 - \frac{1}{N} \text{Tr} A_2 G_2(z) + O(N^{-1/2}) \end{aligned} \quad (7.107)$$

と近似できる。ただし最右辺への書き換えでは $A_{11} = 1 + O(N^{-1/2})$ に注意した。また A_2 は残り $(M-1)$ 変数から成る共分散行列、 $G_2 [= (M_{22})^{-1} = (z1 - A_2)^{-1}]$ はそのリゾルベントである。上式 (7.107) 最右辺の第 3 項は

$$\begin{aligned} \text{Tr} A_2 G_2(z) &= \text{Tr} (A_2 (z1 - A_2)^{-1}) = \text{Tr} [\{-(z1 - A_2) + z1\} (z1 - A_2)^{-1}] \\ &= -\text{Tr} 1 + z \text{Tr} ((z1 - A_2)^{-1}) \\ &= -\text{Tr} 1 + z \text{Tr} G_2(z) \end{aligned} \quad (7.108)$$

と書き換えられる。これを式 (7.107) に代入しよう。

note まず $\text{Tr} \mathbf{1} = M - 1$ に注意すると, $M \rightarrow \infty$ では

$$\begin{aligned}\frac{1}{(\mathbf{G}_A(z))_{11}} &= \lim_{M \rightarrow \infty} \left[z - 1 - \frac{M}{N} \left(-\frac{M-1}{M} + z \frac{1}{M} \text{Tr} \mathbf{G}_2(z) \right) \right] \\ &= z - 1 + q - qz \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \text{Tr} \mathbf{G}_2(z)\end{aligned}$$

となる.

ただし $q := M/N = O(1)$ である. ここで $(M-1)$ 次正方行列 $\mathbf{G}_2(z)$ と M 次正方行列 $\mathbf{G}_A(z)$ に対する結果は $M \rightarrow \infty$ で一致することを考慮し, 式 (7.100) を用いると

$$\frac{1}{(\mathbf{G}_A(z))_{11}} = z - 1 + q - qz g_A(z) + O(M^{-1/2}) \quad (7.109)$$

を得る. ここから $M \rightarrow \infty$ で

$$\frac{1}{g_A(z)} = z - 1 + q - qz g_A(z) \quad (7.110)$$

となる. これを解くと

$$\begin{aligned}g_A(z) &= \frac{z + q - 1 \pm \sqrt{(z + q - 1)^2 - 4qz}}{2qz} \\ &= \frac{z - (1 - q) \pm \sqrt{z - \lambda_+} \sqrt{z - \lambda_-}}{2qz}\end{aligned} \quad (7.111)$$

を得る. ただし $\lambda_{\pm} := (1 \pm \sqrt{q})^2$ である. [これは以下において A の最大・最小固有値と見なされる.]

ここで式 (7.94) で $z = x - i\eta$, $N \rightarrow M$ として,

$$g_M(x - i\eta) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \frac{x - \lambda_k + i\eta}{(x - \lambda_k)^2 + \eta^2} \quad (7.112)$$

を考える. [以降ラベル A は省略する. 式 (7.95) の状態密度 $\rho(y)$ を用いると] 虚部は

$$\frac{1}{M} \sum_k \frac{\eta}{(x - \lambda_k)^2 + \eta^2} = \int_{x-\Delta x}^{x+\Delta x} dy \frac{\eta \rho(x)}{(x - y)^2 + \eta^2} \quad (7.113a)$$

となる. [ただし固有値の分布範囲 $[\lambda_-, \lambda_+] \subset [x - \Delta x, x + \Delta x]$ は狭いと仮定し, 被積分関数で $\rho(y) \rightarrow \rho(x)$ と近似した.] 次に変数変換 $u := (y - x)/\eta$ を行うと [積分範囲は $u : -\Delta x/\eta \rightarrow \Delta x/\eta$ であり], $\eta \rightarrow 0$ で

$$\int_{x-\Delta x}^{x+\Delta x} dy \frac{\eta \rho(x)}{(x - y)^2 + \eta^2} = \rho(x) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du}{u^2 + 1} = \pi \rho(x) \quad (7.113b)$$

となる. したがって $\lambda_- < x < \lambda_+$ を満たす x に対して

$$\rho(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0+} \text{Im} g(x - i\eta) = \frac{\sqrt{(\lambda_+ - x)(x - \lambda_-)}}{2\pi q x} \quad (7.114)$$

であり, 最右辺では式 (7.111) を考慮した.

ところが定義より $q \leq 0$ であることを踏まえると, 式 (7.111) は負号を探った場合に $z = 0$ を極に持つ. この極からの寄与を含めると, Wishart アンサンブルの固有値分布は Marčenko-Pastur 則

$$\rho_{MP}(x) = \frac{\sqrt{(\lambda_+ - x)(x - \lambda_-)}}{2\pi q x} + \frac{q-1}{q} \delta(x) \Theta(q-1) \quad (7.115)$$

で与えられる.

7.4.2 ランダム行列理論のジャミングへの応用

ランダム行列理論をジャミング系に応用する準備として、プレストレスの概念を導入する^{*85}。 N 粒子系に対して

$$\text{相対位置ベクトル } \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \quad \text{方向単位ベクトル } \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad \text{全ポテンシャル } \phi_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{(ij)} \phi(r_{ij})$$

と書くと、5.4.3 項で導入した Hesse 行列は

$$\begin{aligned} \mathsf{H}_{ij} := \frac{\partial^2 \phi_N}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} &= \left\{ \hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}^T \phi''(r_{ij}) - (\mathbf{1}_D - \hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}^T) \left[-\frac{\phi'(r_{ij})}{r_{ij}} \right] \right\} \delta_{\langle ij \rangle} \\ &+ \sum_{j'(\neq i)} \left\{ \hat{\mathbf{r}}_{ij'} \hat{\mathbf{r}}_{ij'}^T \phi''(r_{ij'}) - (\mathbf{1}_D - \hat{\mathbf{r}}_{ij'} \hat{\mathbf{r}}_{ij'}^T) \left[-\frac{\phi'(r_{ij'})}{r_{ij'}} \right] \right\} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (7.116)$$

と表される。ただし $\mathbf{1}_D$ は D 次元の単位行列であり、また

$$\delta_{\langle ij \rangle} = \begin{cases} 1 & (\text{粒子 } i, j \text{ が接触しているとき}) \\ 0 & (\text{粒子 } i, j \text{ が非接触のとき}) \end{cases}$$

と約束する。ここで粒子 i の粒径を d_i として、調和ポテンシャル

$$\phi(r_{ij}) = \frac{k}{2} h_{ij}^{-2} \Theta(-h_{ij}); \quad h_{ij} := r_{ij} - \frac{d_i + d_j}{2} \quad (7.117)$$

による相互作用を考える。 $\phi''(r_{ij}) = k > 0$, $\phi'(r_{ij}) = kh_{ij} < 0$ なので、式 (7.116) における 1 階微分の項が不安定性に寄与する。そこで 2 項の比としてプレストレス

$$\epsilon := (D-1) \left\langle -\frac{\phi'(r_{ij})}{r_{ij} \phi''(r_{ij})} \right\rangle_{ij} = (D-1) \left\langle \frac{d_i + d_j}{2r_{ij}} - 1 \right\rangle_{ij} \quad (7.118)$$

を定義する ($\langle \bullet \rangle_{ij}$ は接触ペアにわたる平均)。ジャミング点では $\epsilon = 0$ となる (アンストレス状態)。

Hesse 行列を 1 階微分と 2 階微分の項に分けて

$$\mathsf{H}_{ij}^{\alpha\beta} = \mathsf{H}_{ij}^{\alpha\beta(1)} + \mathsf{H}_{ij}^{\alpha\beta(2)}; \quad (7.119)$$

$$\mathsf{H}_{ij}^{\alpha\beta(1)} := \sum_{\mu=1}^{NZ/2} \frac{\partial h_{\mu}}{\partial x_{i,\alpha}} \frac{\partial h_{\mu}}{\partial x_{j,\beta}}, \quad \mathsf{H}_{ij}^{\alpha\beta(2)} := \sum_{\mu=1}^{NZ/2} h_{\mu} \frac{\partial^2 h_{\mu}}{\partial x_{i,\alpha} \partial x_{j,\beta}} \quad (7.120)$$

と書こう。ここで $\mu = (i, j)$ は接触点の指標であり、また

$$Z = \frac{1}{N} \sum_{i < j} \Theta(-h_{ij}) \quad (7.121)$$

は 1 粒子あたりの接触点数である。

平均場近似 (添字 MF で表す) では a, b を適当な定数として、Hesse 行列が

$$\mathsf{H}_{ij,MF}^{\alpha\beta} = a \mathsf{W}_{ij}^{\alpha\beta} + b \epsilon \mathbf{1}_{ij}^{\alpha\beta} \quad (7.122)$$

^{*85} M. Shimada, H. Mizuno, L. Berthier, and A. Ikeda, Phys. Rev. E **101**, 052906 (2020).

の形に書けると仮定する。ここに $1_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}$ である。またジャミング点では配置がランダムであり、平均ゼロ、分散 1 の独立な Gaussian ノイズ $\xi_{i,\alpha}^\mu$ を用いて、 $W_{ij}^{\alpha\beta}$ は Wishart 行列

$$W_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{2}{NZ} \sum_{\mu=1}^{NZ/2} \xi_{i,\alpha}^\mu \xi_{j,\beta}^\mu \quad (7.123)$$

で与えられると仮定する。

ジャミング点では

$$H \rightarrow H^{(1)}, \quad H_{MF} \rightarrow aW \quad (7.124)$$

となる。よって定数 a は

$$\text{Tr}H^{(1)} = a\text{Tr}W \quad (7.125)$$

から定まる。ここで

$$\frac{\partial h_{ij}}{\partial x_{k,\alpha}} = (\delta_{ik} - \delta_{jk}) \frac{x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha}}{r_{ij}}, \quad \sum_{k=1}^N \sum_{\alpha=1}^D \left(\frac{\partial h_{\mu}}{\partial x_{k,\alpha}} \right)^2 = 2$$

を用いると、式 (7.125) の左辺は

$$\text{Tr}H^{(1)} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^D \sum_{\mu=1}^{NZ/2} \left(\frac{\partial h_{\mu}}{\partial x_{k,\alpha}} \right)^2 = NZ \quad (7.126)$$

となる。他方で式 (7.125) 右辺は

$$a\text{Tr}W = \frac{2a}{NZ} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^D \sum_{\mu=1}^{NZ/2} (\xi_{i,\alpha}^\mu)^2 = aND \quad (7.127)$$

である。これらを等置して

$$a = \frac{Z}{D} \quad (7.128)$$

を得る。

b も同様に決定できる。 $\text{Tr}H = \text{Tr}H_{MF}$ を仮定して式 (7.122) のトレースをとり、式 (7.125) を考慮すると

$$\text{Tr}H^{(2)} = b\epsilon\text{Tr}1 \quad (7.129)$$

を得る。右辺において $\text{Tr}1 = ND$ である。他方で

$$\frac{\partial^2 h_{ij}}{\partial x_{k,\alpha}} = (\delta_{ik} + \delta_{jk}) \frac{r_{ij}^2 - (x_{i,\alpha} - x_{j,\beta})^2}{r_{ij}^3}, \quad \sum_{k=1}^N \sum_{\alpha=1}^D \frac{\partial^2 h_{ij}}{\partial x_{k,\alpha}} = 2 \frac{D-1}{r_{ij}} \quad (7.130)$$

を用いると、式 (7.129) の左辺は

$$\text{Tr}H^{(2)} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^D \sum_{\mu=1}^{NZ/2} h_{\mu} \frac{\partial^2 h_{\mu}}{\partial x_{i,\alpha}} = 2(D-1) \sum_{\mu=1}^{NZ/2} \frac{h_{\mu}}{r_{\mu}} = -NZ\epsilon \quad (7.131)$$

となる。よって

$$b = -\frac{Z}{D} \quad (7.132)$$

を得る。以上より式(7.122)は

$$H_{MF} = \frac{Z}{D}W - \frac{Z}{D}\epsilon 1 \quad (7.133)$$

を与える。

式(7.133)に対応して固有方程式も

$$H_{MF} |\varphi_n\rangle = \lambda_n |\varphi_n\rangle, \quad \lambda_n := \frac{Z}{D} \lambda_n^{MP} - \frac{Z}{D} \epsilon \quad (7.134)$$

と書けるはずである。ここに λ_n^{MP} は W の固有値である。したがって H_{MF} の固有値 λ の分布 $\rho(\lambda)$ は W の固有値 $\lambda^{MP} = \frac{D}{Z}\lambda + \epsilon$ の分布 $\rho_{MP}(\lambda^{MP})$ と

$$\rho(\lambda) = \rho_{MP}(\lambda^{MP}) \frac{d\lambda^{MP}}{d\lambda} = \frac{D}{Z} \rho_{MP} \left(\frac{D}{Z}\lambda + \epsilon \right) \quad (7.135)$$

で関係付けられる。ところで $q = 2D/Z$ なので、[最小の λ_n^{MP} は $\lambda_- = (1 - \sqrt{q})^2$ で与えられることとより(7.4.1項),] 最小固有値は

$$\lambda_{min} = \frac{Z}{D} \left(1 - \sqrt{\frac{2D}{Z}} \right)^2 - \frac{Z}{D} \epsilon \quad (7.136)$$

である。

ジャミング点では物質の安定性は臨界的であり、 $\lambda_{min} \rightarrow 0$ となると期待される。そこでジャミング点近傍では、上式(7.136)をゼロとおくと

$$Z(\epsilon) = \frac{2D}{(1 - \sqrt{\epsilon})^2} \quad (7.137)$$

を得る。これをジャミング点 $\epsilon = 0$ の周りに展開すると

$$\frac{Z}{2D} - 1 \simeq 2\sqrt{\epsilon} \quad (7.138)$$

であり、圧力は $P \propto \epsilon$ を満たす。

振動数 $\omega = \sqrt{\lambda}$ の状態密度は $D(\omega) = 2\omega\rho(\lambda = \omega^2)$ で求まり [5.5節]、

$$D(\omega) = \frac{\omega^2 \sqrt{(1 - \epsilon^{1/2})^3 \{8 - (1 - \epsilon^{1/2})\omega^2\}}}{2\pi \{2\epsilon + (1 - \epsilon^{1/2})^2\omega^2\}} \quad (7.139)$$

となる。

そこで Marčenko-Pastur 則に基づく式(7.139)の理論曲線を、第5章のように粒子配置をシミュレーションで与えてから固有値解析で得たデータ

M. Shimada, H. Mizuno, L. Berthier, and A. Ikeda, Phys. Rev. E **101**, 052906 (2020).

と比較した結果を、図50に示す⁸⁶。 $D = 3$ 次元においてもプレストレス ϵ が小さい場合は、ランダム行列を用いた理論は、粒子配置をインプットに用いて得た状態密度をかなり正確に再現している。

⁸⁶ H. Ikeda and M. Shimada, Phys. Rev. E **106**, 024904 (2022).

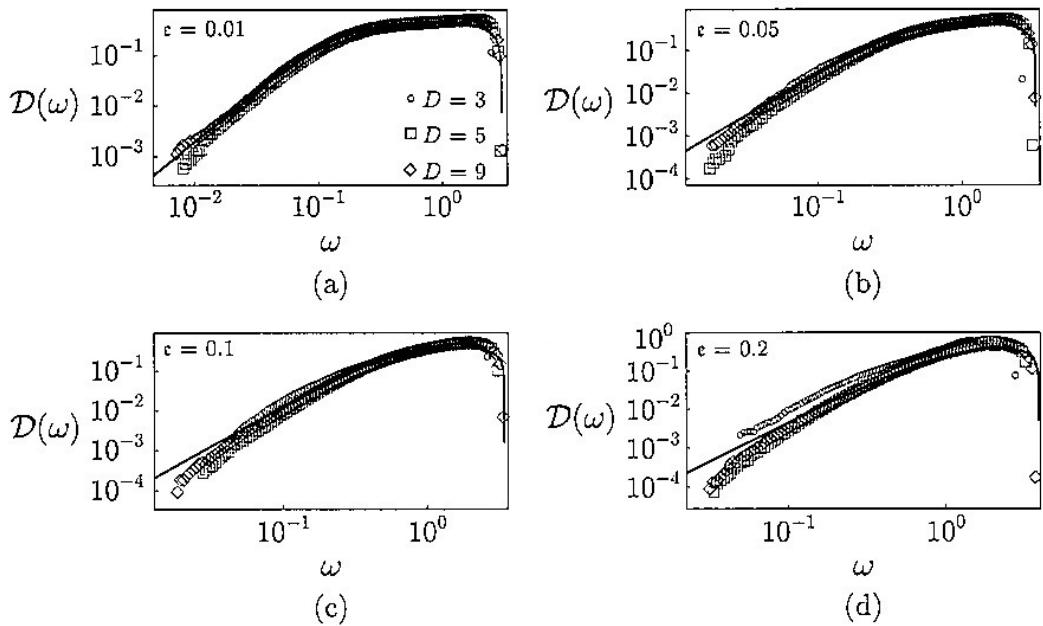


図 50 様々な次元 D とプレストレス ϵ に対する状態密度 $\mathcal{D}(\omega)$ のプロット. [本稿では教科書から図を探った.]

第8章 まとめ

参考文献を本文中に明記しつつ、以下に全文を引用する：

ここまで非線形レオロジー：粉体の非平衡物理の概略を駆け足で紹介してきた。学部生向けに客観的な立場で平易に書かれた前半に比べて、後半の記述は著者の研究や勉強した題材に偏ったものであり、計算の詳細が必ずしも親切に書かれておらず、読者諸賢の批判を甘受せざるを得ない。それでも邦書で、粉体の非平衡統計力学を1冊のコンパクトな本にまとめることができたのは望外の喜びであり、本書を著した甲斐があったと自負している。

本書で書き切れなかった話題は多々ある。そもそも本書は理論的側面に焦点を充てており、実験的な記述が薄い。いきおい粉体の示す非線形レオロジーの多彩な側面は封印し、理想化された単純な系のみを扱った。当然のことであるが、このような理想化によって失われた特徴は多々ある。

第1章で少し紹介した静止粉体の統計力学の試み

- S. Edwards and R. Oakeshott, *Physica A* **157**, 1080 (1989)
- A. Baule, F. Morene, H. J. Herrmann, and H. A. Makse, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015006 (2018)

については一切説明を割愛した。この手法では第5章での固有値解析と同様に粒子配置の情報をインプットする必要があり、その有効性について著者自身が必ずしも納得しきれていないためである。しかしながら統計力学のアナロジーを温度が存在しない系にどのように適用するかについての興味深い理論体系になっており、読者諸賢はその手法をマスターして、今後の研究の進展に寄与してほしい。

第1章で触れたように非線形レオロジーの主たる対象は粉体ではなくコロイド（や高分子）である。名著がある高分子物理はともかくコロイド物理の非線形レオロジーに関する近代的名著はあまりないので、そのあたりも発展系として詳細に論じる必要がある（レビューについては文献

C. Ness, R. Seto, and R. Mari, *Ann. Rev. Cond. Matt. Phys.* **13**, 97 (2022)

を参照のこと。コロイドに関しては文献

W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schwalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1989)

あたりが標準的であり、その流体力学およびその相互作用については文献

S. Kim and S. J. Karrila, *Microhydrodynamics: Principle and Selected Applications* (Dover, New York, 2005)

が詳しい）。それに関連して粒子間摩擦のある高密度系で観測される不連続シアシックニングについての微視的理論を本書で論じることができなかったのは心残りである。何しろ現象論（例えば文献 M. Wyart and M. E. Cates, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 098302 (2014)）を超えた不連続シアシックニングの理論がないので、摩擦ありと摩擦なしのクロスオーバーの理論を構築する方が先決であると思われる。同様に、非線形レオロジーの白眉であるインパクトに伴うサスペンションの硬化現象についても本書で説明することができなかった点であり残念である。粒子に摩擦があると回転の自由度がカップルして、フラストレーションの度合いも非常に高く

なる。第1章で触れたように不連続シアシックニングのみならずジャミング転移も劇的に変わる。その性質については読者諸賢が研究論文をベースに理解していくほかはないと思われる。

第5章に関しては、粒子位置の情報をカソニングせず理論を構成することができなかったのは心残りである。第7章で紹介した、ランダム行列理論でDOSを計算し、固有関数の情報を何らかの近似を行って表現できれば剛性率の計算が可能になる。このあたりが今後の発展の方向性である。また、Eshelby理論を適用して何が言えるのかについても考える必要があるだろう。さらに、第3章で簡単に触れたビンガム流体等の塑性流動の基礎付けをする必要がある（レビューとして文献

A. Nicolas, E. E. Ferrero, K. Martens, and J.-L. Barrat, Rev. Mod. Phys. **90**, 045006 (2018)

がある）。その記述のためにHLモデル

P. Hébraud and F. Lequeux, Phys. Rev. Lett. **81**, 2934 (1998)

が広く使われており、塑性流動の導出に成功している

E. Agoritsas, E. Bertin, K. Martens, and J.-L. Barrat, Eur. Phys. J. E **38**, 71 (2015)

が、垂直応力と接線応力のカップリングがなく、改善の余地があるように思われる。この問題は、ほぼ意図的に触れなかつた応力なだれが多数生じた状態の特徴付けと絡んでおり、今後非常に大事になる。

第6章では境界および重力の影響のない、過度に理想化された粉体ガスを論じたが、それを現実的な状況に適用する必要がある。また单分散粒子系ではなく、多分散粒子系を扱い、偏析や拡散を論じる必要がある。ただし、境界や重力の影響が無視でき、偏析もない場合の理論は既にできているので、労力をかけねば、それを拡張するには可能である。また、本書で述べた運動論では $\varphi > 0.49$ のより粉体らしい相関があり、動的不均一性のある系の記述には成功していない。高密度粉体ガス系での運動論は統計物理的にも大事かつ興味深い問題である。

第7章では、摩擦のない粒子系のジャミング転移を論じたが、第1章で触れたように粒子間摩擦があるとシアジャミングが生じるだけでなく、ジャミング転移の様々な特徴が大きく変わる。それらについても今後系統的に論じる必要がある。

このように本書は非線形レオロジー：粉体の非平衡物理の入り口を駆け足で紹介したにすぎず、本書を参考にして、読者諸賢が今後この分野での研究のフロントで活躍されることを切に望んでやまない。

参考文献

- [1] 今井功, 2003, 流体力学 物理テキストシリーズ 9, 株式会社岩波書店, 東京.
- [2] 寺沢徳雄, 2013, 振動と波動 物理テキストシリーズ 7, 株式会社岩波書店, 東京.
- [3] 中村伝, 1997, 統計力学 物理テキストシリーズ 10, 株式会社岩波書店, 東京.
- [4] 山本義隆, 2008, 熱学思想の史的展開 1 热とエントロピー, 株式会社 筑摩書房, 東京.
- [5] 北原和夫, 吉川研一, 1994, 非平衡系の科学 I 反応・拡散・対流の現象論, 講談社サイエンティフィク, 東京.
- [6] 香取眞理, 2016, 裳華房テキストシリーズ-物理学, 非平衡統計力学, 株式会社裳華房, 東京.
- [7] エリ・デ・ランダウ, イエ・エム・リフシツ, 2015, ランダウ=リフシツ理論物理学教程 場の古典論(原書第6版)(恒藤敏彦, 広重徹訳), 東京図書株式会社, 東京.
- [8] ハーベイ・ゴールド, ジャン・トボチニク, 2000, 計算物理学入門(石川正勝, 宮島佐介訳), 株式会社ピアソン・エデュケーション, 東京.
- [9] エリ・デ・ランダウ, イエ・エム・リフシツ, 2013, ランダウ=リフシツ理論物理学教程 力学(増訂第3版)(広重徹, 水戸巖訳), 東京図書株式会社, 東京.