

# レオロジー物理学特論

畝山多加志

## 3 レオロジーのミクروسケール分子論

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

### 3.1 ミクロな状態と運動方程式

まず、ミクロスケールにおいて系の状態を記述することを考える。古典力学の範囲内ではミクロスケールの状態は個々の分子を形成する粒子（原子）の位置と運動量が決まれば一意に決定される<sup>1</sup>。系は  $N$  個の粒子からなるとし、 $i$  番目の粒子の位置を  $r_i$ 、運動量を  $p_i$  とする。このとき、系の状態は  $\{r_i\}, \{p_i\}$  で指定できる。これは温度や体積といったマクロな自由度しか考えない熱力学とは随分異なるが、平衡統計力学で行うように、最終的にはミクロスケールの状態とマクロスケールの熱力学量が結びつけられることになる。

個々の粒子は運動しているため時間とともに系の状態は変化していく。ある時刻  $t$  における位置と運動量を  $\{r_i(t)\}, \{p_i(t)\}$  と表現することにする。また、簡単のためこれらを一とまとめて  $\Gamma(t)$  のように表現することにする。位置と運動量の時間発展、つまり系の状態の時間発展は運動方程式で与えられる。古典系の記述には Hamilton の正準方程式を用いるのが都合がよい。

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

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

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

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

である。

ミクロスケールの状態とマクロスケールの物理量を結びつけることを考える。物理量はミクロスケールの状態で表現できるので、位置と運動量の関数として例えば  $\hat{A}(\Gamma)$  のように

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

書くことにする。上述のように状態が時間とともに変わるので、この物理量も時間に依存する量  $\hat{A}(\Gamma(t))$  となる。特に、時刻  $t = 0$  における  $\Gamma(0)$  を  $\Gamma$  と書くこととすると、 $\Gamma(t)$  は  $t$  と  $\Gamma$  に依存した量であるから、 $\hat{A}(\Gamma; t) = \hat{A}(\Gamma(t))$  のように表現してもよいであろう。以降では場合に応じて扱いやすいほうを使うことにする。また、混乱のおそれがない限り、 $\Gamma$  を省略して  $\hat{A}(t)$  という表記も使うことにする。時間発展は

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{A}(\Gamma; t)}{dt} &= \frac{d\hat{A}(\Gamma(t))}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{d\mathbf{p}_i(t)}{dt} \\ &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{p}_i} = \mathcal{L}\hat{A} \end{aligned} \quad (4)$$

とできる。ただしここで、Liouville 演算子  $\mathcal{L}$  を以下のように定義した<sup>2</sup>。

$$\mathcal{L}\Phi(\Gamma) \equiv \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \Phi(\Gamma)}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \Phi(\Gamma)}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (5)$$

運動方程式を積分してやれば、ある時刻  $t$  における  $\hat{A}(t)$  は形式的に

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

と書ける。

しかし、 $\hat{A}(\Gamma)$  のような量はマクロスケールにおいて直接観測される量ではない。マクロスケールの試料は膨大な数の分子を含み、しかも観測は有限の時間をかけて行われる。そのため、マクロスケールでは物理量はある瞬間の特定の状態ではなく、さまざまな状態についての平均という形で測定されることになる。すなわち、ミクロスケールの状態の確率分布を分布関数  $\Psi(\Gamma)$  を用いて、

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

という形の統計平均量が測定される。ただしここで、

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

とした

いま、 $\hat{A}(\Gamma; t)$  のようにミクロな物理量は時間依存性を持っていたことから、 $\Psi(\Gamma)$  を時刻  $t = 0$  における分布とみなしてやれば

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

と書ける。この式を少し変形して、以下のように書き換えてみる。

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

ただし、 $\mathcal{L}^\dagger$  は

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

<sup>2</sup>Liouville 演算子を  $i\mathcal{L}$  のように定義することも多い。虚数単位  $i$  を付けておくと、 $\mathcal{L}$  が自己共役となるため都合がよい。

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

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

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

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

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

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

となる。両辺の微分を取ってやれば Liouville 方程式

$$\frac{\partial \Psi(\Gamma; t)}{\partial t} = -\mathcal{L}\Psi(\Gamma; t) \tag{15}$$

が得られる<sup>3</sup>。

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

### 3.2 平衡状態

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

熱力学第二法則に従えば、孤立系はやがてはエントロピーが最大の状態に落ち着く。統計力学的には、エルゴード性があれば系の等エネルギーの全ての状態を等確率で取ることになる。このような分布が熱力学的に最も自然な分布と期待される。ここでは、温度一定の条件を考え、カノニカル分布を基準にする。カノニカル分布の分布関数を平衡分布とし、 $\Psi_{\text{eq}}(\Gamma)$  と表現する。平衡分布は

$$\Psi_{\text{eq}}(\Gamma) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right] \tag{16}$$

<sup>3</sup>古典力学的ではなく量子力学的に考える場合には、Schrödinger 方程式から出発して分布を表す密度行列の時間発展方程式を得れば類似した時間発展方程式 (von Neumann 方程式) が得られる。

となる。ただし、 $\mathcal{Z}$  は次式で定義される分配関数である<sup>4</sup>。

$$\mathcal{Z} \equiv \int d\Gamma \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right] \quad (17)$$

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

$$\begin{aligned} -\mathcal{L}\Psi_{\text{eq}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) &= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \left[ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right] - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right] \right] \\ &= \frac{1}{k_B T \mathcal{Z}} \left[ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right] = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

となる。すなわち、Liouville 方程式で時間発展する系において、平衡分布は時間依存しない定常分布である。

従って、平衡状態においては  $\Psi(t) = \Psi_{\text{eq}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})$  とでき、マクロスケールで観測される物理量は時間に依存しない。平衡状態におけるマクロスケールの平均物理量を

$$\langle \hat{A}(\Gamma) \rangle_{\text{eq}} = \int d\Gamma \hat{A}(\Gamma) \Phi_{\text{eq}}(\Gamma) \quad (19)$$

のように表現することにする。これはカノニカル平均に他ならない。すなわち、Liouville 方程式で時間発展を考えれば、平衡統計力学の結果は自動的に再現されるということになる。しかも、Liouville 方程式は平衡分布以外に対しても適用できるので、レオロジーで扱うような緩和現象も表現することができる。

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

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{p}_i \rightarrow -\mathbf{p}_i, \quad t \rightarrow -t \quad (20)$$

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

統計力学においては、ある状態  $\Gamma = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$  が微小時間  $\Delta t$  後に別の状態  $\Gamma' = \{\mathbf{r}'_i, \mathbf{p}'_i\}$  に変化するとき、これらの状態間におけるある種の対称性が重要となる。いま考えている Liouville 方程式では系の状態は正準方程式に従って変化していたので、微小時間  $\Delta t$  の間に  $\Gamma$  は

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \Delta t \frac{\partial \mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (21)$$

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

のように動く。また、時間反転対称操作として運動量の反転を考えると、逆の経路として  $\tilde{\Gamma}' = \{\mathbf{r}'_i, -\mathbf{p}'_i\}$  が微小時間  $\Delta t$  で  $\Gamma = \{\mathbf{r}_i, -\mathbf{p}_i\}$  に動くことになる。さて、平衡状態においては、状態  $\Gamma$  が実現する確率は平衡分布で与えられる。従って、「 $\Gamma$  が  $\Gamma'$  に動く確率」と「 $\tilde{\Gamma}'$  が  $\tilde{\Gamma}$  に動く確率」はそれぞれ

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T} \right], \quad \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}(\Gamma')}{k_B T} \right] \quad (23)$$

<sup>4</sup>分配関数の定義には本当は Gibbs 因子等が必要だが、ここではそれらの因子が重要になることはないので省略し、分配関数は単なる規格化定数としておく。

で与えられる。しかし、正準方程式による時間発展では全エネルギーは変化しないので、 $\mathcal{H}(\Gamma) = \mathcal{H}(\Gamma')$  である。すなわち、ここで考えた 2 つの確率は一致する。これは Liouville 方程式による時間発展は、統計力学的観点からは本質的に「流れ」のない状態であることを意味する。この条件は平衡条件を実現するために必須であり、詳細釣り合い条件とよばれる。定常状態では分布関数が増えなければいけませんので、詳細釣り合い条件は一般には成立してない。平衡状態は定常状態の中でも特別なものである。

### 3.3 ひずみと応力

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

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

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma(t))}{\partial p_i(t)} + \dot{\gamma}(t)r_{iy}e_x \quad (24)$$

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma(t))}{\partial r_i(t)} - \dot{\gamma}(t)p_{iy}e_x \quad (25)$$

ここで、 $e_x$  は  $x$  方向の単位ベクトルを表す。 $\dot{\gamma}r_{iy}e_x$  は、印可した剪断流による位置の移動を表現する項である。運動量がゼロの粒子は印可した剪断流に沿って移動することになる。すなわち、運動量  $p_i$  は真の運動量ではなく、真の運動量から剪断流の寄与を引いた運動量(独自運動量<sup>5</sup>)である。真の運動量が変わらなくても、独自運動量の  $x$  成分は位置の  $y$  座標によって変化する。この効果は  $-\dot{\gamma}p_{iy}e_x$  によって再現される。上記の運動方程式は SLLOD 運動方程式と呼ばれる。SLLOD 運動方程式に対応する Liouville 演算子は

$$\mathcal{L}(t) = \mathcal{L}_0 + \Delta\mathcal{L}(t) \quad (26)$$

$$\mathcal{L}_0 = \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \quad (27)$$

$$\Delta\mathcal{L}(t) = \dot{\gamma}(t)r_{iy} \frac{\partial}{\partial r_{ix}} - \dot{\gamma}(t)p_{iy} \frac{\partial}{\partial p_{ix}} \quad (28)$$

のようになる。 $\Delta\mathcal{L}$  は剪断流の寄与である<sup>6</sup>。

ミクロスケールの状態  $\Gamma$  に対して、瞬間的に剪断変形を与えた際に状態がどう変化するか考える。剪断ひずみを  $\gamma$  とし、変形方向を  $x$  方向、勾配方向を  $y$  方向とし、変形後の状態を  $\Gamma' = \{r'_i, p'_i\}$  とする。SLLOD 運動方程式と同様に考えれば

$$r'_i = r_i + \gamma r_{iy}e_x, \quad p'_i = p_i - \gamma p_{iy}e_x \quad (29)$$

となる。変形前後で系の全エネルギーの変化  $\Delta E$  は Hamiltonian を使って表現すれば

$$\Delta E = \mathcal{H}(\Gamma') - \mathcal{H}(\Gamma) \quad (30)$$

<sup>5</sup> “peculiar momentum” と呼ばれる。日本語での訳語は特に決まっていなようなので、ここでは「独自運動量」としておく。

<sup>6</sup> 剪断流の場合には特に問題ないのだが、体積変形をとまなうような流れに対しては Liouville 演算子  $\Delta\mathcal{L}$  の共役演算子は  $-\Delta\mathcal{L}$  とならない。この場合には  $\Delta\mathcal{L}^\dagger$  を求める必要がある。

とできる。ここで、ひずみ  $\gamma$  が小さければ  $\Delta E$  は  $\gamma$  について展開できるので、

$$\begin{aligned}\Delta E &= \sum_i \frac{\mathbf{p}'_i{}^2 - \mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}'_i\}) - U(\{\mathbf{r}_i\}) \\ &= \sum_i \frac{-\gamma p_{ix} p_{iy}}{m_i} + \sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} \gamma r_{i,y} \\ &= \gamma \left[ \sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} r_{i,y} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right]\end{aligned}\quad (31)$$

一方、マクロスケールの視点からは、系に剪断変形を与えた際のエネルギーの変化はひずみと剪断応力  $\hat{\sigma}$  を用いて

$$\Delta E = \gamma \hat{\sigma} V \quad (32)$$

のように書けるはずである。 $V$  は系の体積である ( $\gamma \hat{\sigma}$  はエネルギー密度に相当するので、体積をかけてエネルギーに変換している)。両者を比較するとミクロスケールの状態の関数として剪断応力を

$$\hat{\sigma}(\Gamma) = \frac{1}{V} \left[ \sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} r_{i,y} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right] \quad (33)$$

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

$$U(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i>j} u(r_{ij}) \quad (34)$$

のように与えられるとき、

$$\hat{\sigma}(\Gamma) = \frac{1}{V} \left[ \sum_{i>j} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right] \quad (35)$$

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

### 3.4 線形応答理論と緩和弾性率

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

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

ひずみが十分に小さければ摂動の効果はほぼ無視できるはずだから、 $\mathcal{L}(t) \approx \mathcal{L}_0$  であり、このときミクロスケールの状態が平衡分布に従えば時間変化はない。従って、状態分布は平衡分布と平衡からのずれに分けると扱いやすい。

$$\Psi(\Gamma; t) = \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) + \Delta\Psi(\Gamma; t) \quad (36)$$

平衡分布が時間依存しないことから、

$$\frac{\partial \Psi(\Gamma; t)}{\partial t} = \frac{\partial \Delta\Psi(\Gamma; t)}{\partial t} \quad (37)$$

また、分布関数の時間発展は Liouville 方程式で与えられるので、

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta \Psi(\Gamma; t)}{\partial t} &= -[\mathcal{L}_0 + \Delta \mathcal{L}(t)][\Psi_{\text{eq}}(\Gamma) + \Delta \Psi(\Gamma; t)] \\ &= -\mathcal{L}_0 \Delta \Psi(\Gamma; t) - \Delta \mathcal{L}(t) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) - \Delta \mathcal{L}(t) \Delta \Psi(\Gamma; t)\end{aligned}\quad (38)$$

ここで、最後の行の第 3 項は分布の平衡からのずれという小さい量に小さい摂動が作用する形になっているので、摂動が小さければ十分に小さくなるものと想定される。そこで、これを無視すれば Liouville 方程式は

$$\frac{\partial \Delta \Psi(\Gamma; t)}{\partial t} = -\mathcal{L}_0 \Delta \Psi(\Gamma; t) - \Delta \mathcal{L}(t) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) \quad (39)$$

と表現できる。これは  $\Delta \Psi(\Gamma; t)$  について形式的に解けて

$$\begin{aligned}\Delta \Psi(\Gamma; t) &= \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} [-\Delta \mathcal{L}(t') \Psi_{\text{eq}}(\Gamma)] \\ &= \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} \left[ \dot{\gamma}(t') \left( -r_{iy} \frac{\partial}{\partial r_{ix}} + p_{iy} \frac{\partial}{\partial p_{ix}} \right) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) \right] \\ &= \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} \left[ \left( r_{iy} \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial r_{ix}} - p_{iy} \frac{\partial \mathcal{H}(\Gamma)}{\partial p_{ix}} \right) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) \right] \dot{\gamma}(t') \\ &= \frac{V}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} [\hat{\sigma}(\Gamma) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma)] \dot{\gamma}(t')\end{aligned}\quad (40)$$

となる。

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

$$\begin{aligned}\langle \hat{\sigma}(t) \rangle &= \int d\Gamma \hat{\sigma}(\Gamma) [\Psi_{\text{eq}}(\Gamma) + \Delta \Psi(\Gamma; t)] \\ &= \int d\Gamma \hat{\sigma}(\Gamma) \Delta \Psi(\Gamma; t)\end{aligned}\quad (41)$$

となる。ここで、平衡状態では剪断応力の平均はゼロとなることを用いた ( $\langle \hat{\sigma} \rangle_{\text{eq}} = 0$ )。先ほど求めた分布関数  $\Delta \Psi(\Gamma; t)$  を使って

$$\begin{aligned}\langle \hat{\sigma}(t) \rangle &= \frac{V}{k_B T} \int d\Gamma \hat{\sigma}(\Gamma) \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} [\hat{\sigma}(\Gamma) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma)] \dot{\gamma}(t') \\ &= \frac{V}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' \left[ \int d\Gamma \hat{\sigma}(\Gamma) e^{-(t-t')\mathcal{L}_0} \hat{\sigma}(\Gamma) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) \right] \dot{\gamma}(t') \\ &= \frac{V}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' \left[ \int d\Gamma [e^{(t-t')\mathcal{L}_0} \hat{\sigma}(\Gamma)] \hat{\sigma}(\Gamma) \Psi_{\text{eq}}(\Gamma) \right] \dot{\gamma}(t')\end{aligned}\quad (42)$$

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

$$\langle \hat{\sigma}(t) \rangle = \frac{V}{k_B T} \int_{-\infty}^t dt' \langle \hat{\sigma}(t-t') \hat{\sigma}(0) \rangle_{\text{eq}} \dot{\gamma}(t') \quad (43)$$

となることがわかる。

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

$$\langle \hat{\sigma}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \dot{\gamma}(t') \quad (44)$$

と表現されていた。先ほどの式と比較すると、緩和弾性率はミクロスケールの情報を用いて以下のように表現できることがわかる。

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \hat{\sigma}(t) \hat{\sigma}(0) \rangle_{\text{eq}} \quad (45)$$

この公式は Green-Kubo 公式<sup>7</sup>と呼ばれる。

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

これは摂動として与えたひずみが弱いことに起因している。摂動が弱ければ、系は平衡状態からわずかに乱されるだけですみ、その結果として運動がほとんど平衡状態のものと一致しているのである。実際、ひずみが強くなれば、Liouville 方程式を近似するとき無視した項が大きくなってきて非自明な寄与が現れる。Green-Kubo 公式は、平衡からのずれが小さく、「非平衡の程度 (非平衡度)」について「線形」で近似できる範囲で成立しているとみなせる。これが線形非平衡の領域に相当する。非平衡度について非線形の効果が生じるような系は非線形非平衡とよばれ、少なくとも現在のところ Green-Kubo 公式のような一般的に使える公式や原理は見つかっていない<sup>8</sup>。

---

<sup>7</sup>この公式ははじめ電気電動に対して Nakano によって導出されたものであり、その後 Kubo によって単純かつ一般的な定式化がなされた。従って本来であれば、Nakano 公式、あるいは Nakano-Kubo 公式と呼ぶべきであるが、ここでは広く用いられる呼称に従っておくことにする。なお、Green は Nakano, Kubo より少し前にこの公式を示しているが、ミクロからの導出ではなくむしろ現象論的なものである。

<sup>8</sup>「ゆらぎの定理」と呼ばれる定理は非線形非平衡系でも広く成り立っていることが報告されており、非線形非平衡における一般的な法則とみなせるかもしれない。ただし、ゆらぎの定理は非常に形式的な関係式であり、Green-Kubo 公式のように使える関係式とは言えない。