

第2講 物質のレオロジーに進む前に

目次

第 1 章 物質の物理を理解するために	2
1.1 レオロジーで扱う関数について	2
1.1.1 関数の一覧	2
1.1.2 指数関数について	3
1.1.3 対数関数について	7
1.2 微積分について	8
1.2.1 微分について	8
1.2.2 積分について	10
1.2.3 微積分とは	11
1.2.4 簡単な微分方程式	12
1.3 物理モデルを物質の物理とつなげるために	15
1.3.1 仕事、エネルギー	15
1.3.2 ポテンシャルと力と微積分	16
1.3.3 摩擦力、非保存力	17
第 2 章 物理化学として物質を見直すと	20
2.1 物質の三態について	21
2.1.1 物質の三態	21
2.1.2 固体のモデルとしての結晶	21
2.1.3 固体と液体	25
2.2 流れるということは？	29
2.2.1 マクロな変形と粒子の移動	29
2.2.2 固体と液体の境目を時間で考えると	29
2.2.3 ガラス状態	31
2.3 応力の由来は？	33
2.3.1 物質の変形と応力	33
2.3.2 結晶の応力の起源	33
2.3.3 液体の応力とは？	34
参考文献	37
索引	38

第1章

物質の物理を理解するために

この章の内容

具体的なレオロジーの議論に入る前に、もう少しだけ、レオロジーに関する物理モデルを理解するために必要となる数学と物理の基礎的な事項について確認していきましょう。ここでは、前章よりは少し難しい話になり、高校から大学レベルのお話をすることになります。

まず、レオロジーに関する物理モデルを作っていくときに必要となる2つの関数を説明し、続いて、その数学的な議論をすすめるための微分方程式を解けるように微分と積分という考え方について、そのイメージの部分だけを概観していきます。また、その物理モデルを我々が取り扱いたい物質の物理へつなげるために、力とポテンシャルの関係についても微積分を利用して理解を深めていきます。

具体的な事項を以下に列記しました。



- レオロジーで扱う関数について
 - 指数関数と対数関数について
- 微積分について
 - 微積分について
 - 簡単な微分方程式の解き方
- 物理モデルを物質の物理とつなげるために
 - 力、仕事、ポテンシャルと微積分
 - 摩擦と熱について

1.1 レオロジーで扱う関数について

1.1.1 関数の一覧

以前に、関数について簡単に触れて、物理的なイメージを得るために線型性が成り立つような範囲で議論するとかんたんにモデル化できるということをお話しました。これは関数としては、一次関数ということになります。確かに、線型関係に持ち込めれば単純化できて便利なのですが、事象の関係はそう単純に進むわけでもありません。

様々な関数について、表 1.1 に一覧にまとめました。何もここで、数学的に面倒なお話をするつもりは

表 1.1 様々な関数

関数				具体例
初等関数	代数関数	有理関数	定数関数	$f(x) = a$
			一次関数	$f(x) = ax + b$
			二次関数	$f(x) = ax^2 + bx + c$
			三次関数	$f(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$
		多項式関数	分数関数	$f(x) = \frac{a}{x}$
	初等超越関数	無理関数		$f(x) = \sqrt{x}$
		指数関数	$f(x) = e^x$	
		対数関数	$f(x) = \ln(x)$	
		三角関数	$f(x) = \sin x$	
		双曲線関数	$f(x) = \sinh x$	
特殊関数	幕関数			$f(x) = x^a$
	ガンマ関数			$\Gamma(x)$
	ベータ関数			$B(x, y)$
	誤差関数			$erf(x)$
	デルタ関数			Δ

ありませんが、これらの関数も当然使いみちがあり非常に有用なのです。その位置づけを確認する意味で、少し違う観点で、初等関数というものを確認します。実用的に簡単に言いきてしまえば、高校までの数学で習った範囲での関数ということになります。

Wikipedia での「初等関数」の説明

初等関数とは、Wikipedia の「初等関数」によれば、「実数または複素数の 1 变数関数で、代数関数、指数関数、対数関数、三角関数、逆三角関数および、それらの合成関数を作ることを有限回繰り返して得られる関数のことである。」と書かれています。

代数関数というのも本来の定義はちょっと面倒ですが、中学程度で習った多項式関数（一次関数、二次関数、等^{*1}）をイメージしていただければいいと思います。

レオロジーを理解するために必要となる関数としては、よく使われるものとして、指数関数と対数関数を挙げることができます。ここでは、その 2 つについて簡単に確認します。

1.1.2 指数関数について

指数関数の定義

指数関数を天下りに定義すると、「指数関数とは、幕における指数を変数として、その定義域を主に実数の全体へ拡張して定義される初等超越関数の一種である。」というように書かれています。このような定義だけもみても具体的なイメージがわかりにくいので、まず、キーワードとして「幕（ベキとよみます。）」と、累乗の説明も合わせて示しました。

^{*1} その他に、分数関数、無理関数があります。

「指数関数」の天下りな定義

「指数関数とは、幕における指数を変数として、その定義域を主に実数の全体へ拡張して定義される初等超越関数の一種である。」

$$f(x) = a^x$$

- 幕とは
 - 「底」と呼ばれる正の数の右肩に「指数」と呼ばれる数を載せた数式表現であり、指数が自然数の場合に累乗と呼ばれる。

- 累乗
 - 「累」 = 重ねる、「乗」 = 掛ける
 - したがって、累乗は複数回掛け合わせるということを意味します。

$$\underbrace{a \times a \times a \cdots \times a}_{n \text{ 個}} = a^n$$

指数の性質

指数の性質を簡単にまとめると以下のようになります。

指数の性質

- 累乗同士の掛け算は、指数同士の足し算 $a^n \times a^m = a^{(n+m)}$
- 累乗のさらなる累乗は、指数同士の掛け算 $(a^n)^m = a^{(n \times m)}$
- 指数が 0 の場合は？ $a^0 = 1$
- 指数が負 \Rightarrow 指数が正の逆数 $a^{-k} = \frac{1}{a^k}$
- 指数同士の割り算は指数の引き算 $a^n \div a^m = a^{n-m}$
- 指数が分数の場合
 - 分数の分母となる値を用いて累乗根を表し、
 - 分子はそのべき乗を表す

$$a^{\frac{m}{n}} = \sqrt[n]{a^m}$$

上記のような性質を天下りに暗記してもいいのですが、指数が自然数だけで定義される「累乗としての性質」を確認した上で、その本質をベースとして、指数を整数、そして、有理数へと拡張して、性質の由来を確認していきましょう。

このように、限定的な条件で成立した性質を基礎として、条件をより広い範囲へと広げてその本質を確認していくような考え方には、物理モデルを考えるときにも非常に役に立ちます。できれば、自分の手を動かして確認してみてください。

指数が自然数の場合 まず、指数が自然数の場合に限定して、議論しましょう。

同じ底の累乗同士の掛け算は、

$$\begin{aligned}
 a^n \times a^m &= (\underbrace{a \times a \times a \cdots \times a}_{n \text{ 個}}) \times (\underbrace{a \times a \times a \cdots \times a}_{m \text{ 個}}) \\
 &= \underbrace{a \times a \times a \cdots \times a}_{n+m \text{ 個}} \\
 &= a^{(n+m)}
 \end{aligned}$$

となり、指数同士の足し算となります。

また、累乗のさらなる累乗は、

$$\begin{aligned}
 (a^n)^m &= (\underbrace{a \times a \cdots \times a}_{n \text{ 個}}) \times (\underbrace{a \times a \cdots \times a}_{n \text{ 個}}) \cdots \times (\underbrace{a \times a \cdots \times a}_{n \text{ 個}}) \\
 &\quad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{m \text{ 個}} \\
 &= \underbrace{a \times a \times a \cdots \times a}_{n \times m \text{ 個}} \\
 &= a^{(n \times m)}
 \end{aligned}$$

この場合は、指数同士の掛け算となります。

さらに、異なる底の累乗同士の掛け算は指数が同一の場合にだけ可能であり、

$$\begin{aligned}
 a^n \times b^n &= (\underbrace{a \times a \times a \cdots \times a}_{n \text{ 個}}) \times (\underbrace{b \times b \times b \cdots \times b}_{n \text{ 個}}) \\
 &= \underbrace{(a \times b) \times (a \times b) \cdots \times (a \times b)}_{n \text{ 個}} \\
 &= (a \times b)^n
 \end{aligned}$$

というように底同士の掛け算としてまとめることができます。

指数が自然数であった場合の、累乗に関する公式は以上の三つとなります。

整数への拡張 これから、指数の定義域を拡張して行きましょう。これ以降の拡張は、上記の基本となる累乗の三つの公式を満たすように拡張して行くことになります。

指数の定義域を整数へと拡張するために、最初に、 $a \neq 0 (a^n \neq 0)$ としておいて、指数が 0 の場合 (a^0) を考えましょう。累乗同士の掛け算の関係式を用いると、

$$a^n \times a^0 = a^{(n+0)} = a^n$$

$a^n \neq 0$ であるので、上式の両辺を a^n で除して、

$$a^0 = 1$$

が得られます。

これを、指数が 0 の場合 (a^0) の定義として表現すると、「 $a \neq 0$ である任意の実数 a について、 $a^0 = 1$ が成り立つ」ということになります*2。

さらに、負の数への拡張として、 k が正の整数だった場合の、 a^{-k} について考えてみましょう。

$$a^k \times a^{-k} = a^{k+(-k)} = a^0 = 1$$

*2 なお、 $a = 0$ のときは、 0^0 は不定となるため、考えないこととします。

最後の変換で、上記の指数が 0 の定義を用いています。そして、 a^k で両辺を除すと、

$$a^{-k} = \frac{1}{a^k}$$

結局、指数が負の場合は、指数が正であった場合の逆数となるように定義することができます。

このとき、指数同士の割り算を考えれば、以下のように指数の引き算となります。

$$a^n \div a^m = a^n \times \frac{1}{a^m} = a^n \times a^{-m} = a^{n+(-m)}$$

有理数への拡張 最後に、分数（有理数）にまで拡張しましょう。この拡張は、特別なことを定義する必要もなく、指数が分数の場合においても、これまでに示してきたような指数の公式に基づいて計算を行うということになります。

指数が分数の場合として、 $a^{m/n}$ （ただし、 n, m は整数）というものを考えると、この累乗は、

$$(a^{\frac{m}{n}})^n = a^{\frac{m}{n} \times n} = a^m$$

すなわち、 $a^{m/n}$ の n 乗が a^m となると考えることができます。

ここで、一般には、実数 x に対して x を n 乗すると y になるとき（ n は正の整数）、 y を「 x の n 乗根」と呼び、 $\sqrt[n]{x}$ と表記するのでした。

この関係を用いると、上記の指数が分数の場合は、指数となる分数の分母となる値を用いて累乗根を表し、以下のように記述できることになります。

$$a^{\frac{m}{n}} = \sqrt[n]{a^m}$$

指数関数の特徴 独立変数として実数である x を指数とする関数を、一般に指数関数と呼びます。

$$f(x) = a^x$$

$y = a^x$ としたとき、 xy 平面上でのグラフは以下の特徴を持っています。

物理的な議論においては、底としてネイピア数 e を用いる場合が非常に多くなります^{*3}。ここでは、底が e の場合を、独立変数を見やすくするために、 $\exp(x)$ と表記します。

- 指数関数の特徴
- $\exp(x)$ は、単調増加。
 - $\exp(-x) = \left(\frac{1}{e}\right)^x$ は、
単調減少。
 - 常に、点 $(0, 1)$ を通る。
 - x 軸 ($y = 0$) を漸近線

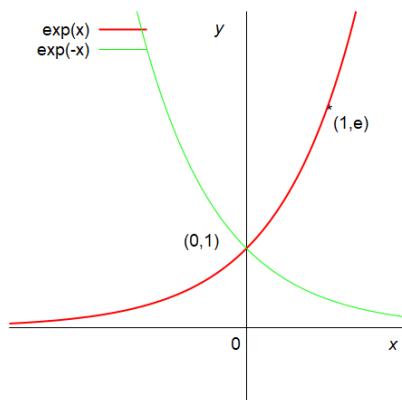


図 1.1 指数関数の特徴

指数関数 $y = \exp(x)$ のグラフを、図 1.1 に示しました。 $x = 0$ において $y = 1$ であり、 x の増加に伴い単調増加し、 $x = 1$ では $y = e$ となっています。指数が負である場合は単調減少となるが、いずれの場合も、関数の値は正となります。

^{*3} ネイピア数 e は、 π と同様に多用される数学定数の一つであり、その値は、 $e = 2.718281828\cdots$ と続く「超越数」です。

1.1.3 対数関数について

対数関数とは

対数関数とは、指数関数とは表裏一体であり、逆関数となっています。この関係を、図 1.2 に示しました。

指数関数と対数関数

$$a^x = M \Leftrightarrow x = \log_a M$$

- 指数関数：底に指数を作用させて真数を求める関数
- 対数関数：真数は底にどんな指数を与えたものかを求める関数
- $y = x$ のグラフに関して対称

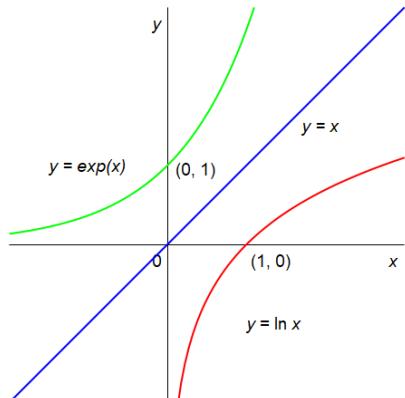


図 1.2 指数関数と対数関数の関係

対数の性質

対数関数の性質を以下にまとめました。これらの性質は、指数関数のものと同様に導出できますので、ここでは一覧として示すだけにします。一度自分の手を動かして導出されることをお勧めします。

対数関数の性質

任意の正の実数である M, N に対して、

- 対数同士の足し算は、真数の掛け算 $\ln(M \times N) = \ln M + \ln N$
- 対数同士の引き算は、真数の割り算 $\ln(M \div N) = \ln M - \ln N$
- 真数の幂は、幂を掛け算に $\ln M^p = p \ln M$
- 真数の逆数は、マイナスを付けて $\ln \frac{1}{M} = -\ln M$
- $\ln 1 = 0$

対数関数は、大きな数を桁数でざっくりと見るときに便利であるという特徴があり、線弹性スペクトルのように極端に範囲の広いデータを取り扱うときに使用されます。

対数グラフ

対数のもう一つの有用な使いみちとして、グラフにおける軸を対数表示するという対数グラフというものがあり、一つの軸のみを対数表示した「片対数グラフ」と、両方の軸を対数化した「両対数グラフ」があります。

片対数グラフ 片対数グラフとは、一つの軸のみを対数表示したものとなります。

指数関数で表される式があったとき、両辺の対数を取ると、以下のように展開できます。

$$y = \exp(ax + b)$$
$$\therefore \ln y = ax + b$$

このとき、縦軸を対数目盛としたグラフにプロットすれば、その傾きが b 、 y 切片が c となる直線が得られるわけです。

片対数グラフの例

- 指数関数を取り扱う際に、
- 両辺の対数を取ると、 $\ln y = ax + b$
 - 関数值の対数が、
 - 変数の1次関数となる。
 - 指数が傾きとして求まる。

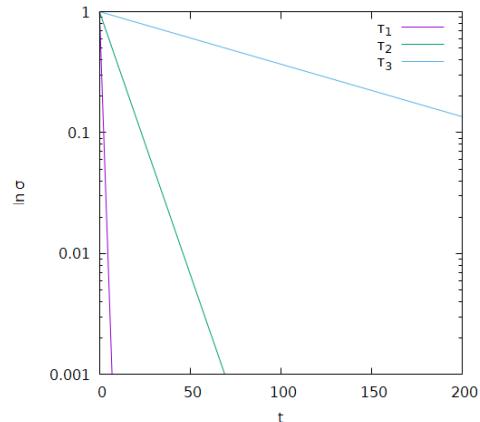


図 1.3 片対数グラフの例

両対数グラフ 両対数グラフとは、両方の軸を対数で表示したものです。

両対数グラフの意味

- 極端に範囲の広いデータを扱えるため、粘弾性スペクトルは、通常この形で表される。
- 幂関数 $y = x^a$ を線型で処理できる。

$$\log y = a \log x$$

両対数グラフにプロットすれば、その傾きが決まる。

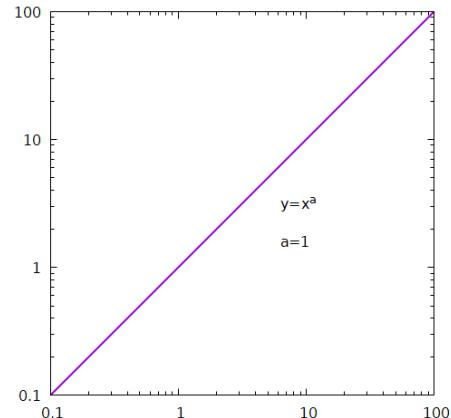


図 1.4 両対数グラフの例

1.2 微積分について

1.2.1 微分について

微分とは、「対象とする関数が、注目したい点の周りでどのように振る舞うのかを、明らかにする方法」と考えることができます。

微分の考え方

微分の直感的なイメージとしては、注目する点における関数の振る舞いを接線の傾きで表したものと考えることができます。

微分の直感的説明

- 注目する点近傍での、接線の「傾き」
 - 変数の増分と、
 - 関数の増分との比
- 変数の増分を無限小にしたとき、

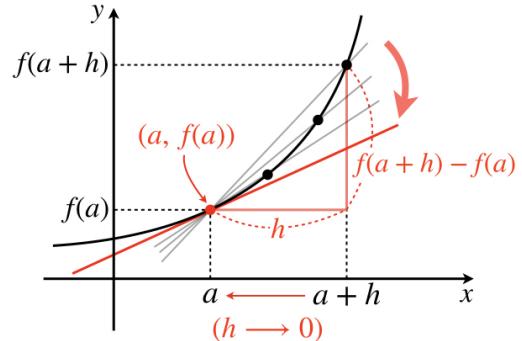


図 1.5 微分の考え方

関数 $f(x)$ を x で微分することを、 $\frac{df(x)}{dx}$ と書き表します。ここでの、d が微小量の変化であることを表し、「分母である変数」と「分子となっている関数」との「僅かな変化の比」をとるイメージとなっています。

微小な変化の比

- 関数 $f(x)$ を x で微分することを、
- $\frac{df(x)}{dx} = \frac{\text{関数の微小変化量}}{\text{変数の微小変化量}}$
 - “d” が微小量の変化であることを表し、
 - 「分母である変数」と「分子となっている関数」との「僅かな変化の比」

微分のイメージ

もう少しだけ、直感的な理解につながるアナロジーを考えていきましょう。

自転車の発電式（ダイナモ）ライトを例に取ってみます。

自転車のライトの例

- 速度を上げると明るく、止まると消える。
 - 明るさが瞬間的な速度
 - 微分の値の大小に対応
- 明るさ \Leftrightarrow 非常に短い時間あたりに進める距離



図 1.6 自転車のライトの例

このアナロジーからも、微分で見ることで関数の瞬間的な振る舞いを見ることができるとわかります。

- 微分大 \Leftrightarrow その瞬間に変化量が大きい

表 1.2 微分の公式

微分の対象	公式	メモ
幂の微分	$\frac{d}{dx} x^a = ax^{a-1}$	多項式では線形性も利用
指数関数の微分	$\frac{d}{dx} \exp(x) = \exp(x)$	ネイピア数の場合
自然対数の微分	$\frac{d}{dx} \ln x = \frac{1}{x}$	底がネイピア数

- 微分小 \Leftrightarrow その瞬間にはあまり変化しない。

微分の公式

微分の公式には様々なものがありますが、今回の講座として取り扱う微分に関する公式は、表 1.2 に示したようなものぐらいです。

1.2.2 積分について

積分には、大きく分けて 2 つの使い方があります。一つは、定積分と呼ばれる、処理する範囲を定めて計算するやり方であり、イメージとしては関数が占める範囲を面積として表すような考え方ということになり、もう一つは、不定積分と呼ばれる処理の範囲を定めることなく数式の変換を行うものであり、微分の逆変換というイメージで捉えることができます。

定積分について

まず、定積分についての説明から始めます。

定積分が表すものは、直感的には、指定した範囲における、関数 $f(x)$ が表す曲線と x 軸との間の「面積」と考えることができます。この面積を求めるために、変数の微小な刻み dx と、その点近傍での関数 $f(x)$ との積 $f(x)dx$ （これは、グラフの短冊の部分の面積にあたります）を指定した範囲に渡って積算することになります。

定積分の考え方

- 直感的には「面積」
 - 微小な刻み dx と
 - $f(x)$ との積（面積：グラフの短冊）を
 - 積算する。

$$[F(x)]_a^b = \int_a^b f(x) dx$$

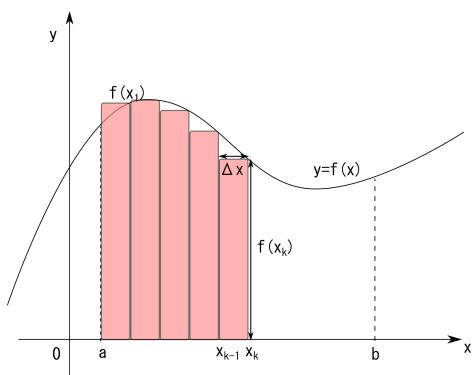


図 1.7 定積分のイメージ

この積算するということを、和（Summation）を表すギリシア記号 \sum から、その頭文字の“S”を流用して縦方向に長く伸ばしたものである、インテグラル \int という積分記号で表しているのです。そして、どの範囲を積分するのかということを積分記号の上と下に示します。

自動車の移動の例

- 速度が時間 t の関数として $v(t)$ で表されるとき、
- 時刻 t_0 から t_1 までに進んだ距離 L は、

$$L = \int_{t_0}^{t_1} v(t) dt$$

不定積分について

つぎに、不定積分として、微分の逆変換を行うことについての説明に進みます。

不定積分とは、積分範囲を定めない（不定）積分処理を行うことにより、微分するとその関数 $f(x)$ に一致するような関数（原始関数と呼ばれます） $F(x)$ を求める操作ということができます。したがって、積分を微分の逆操作だととして考えると、不定積分により求めた式の両辺を微分すれば、元の関数が出てくることになるわけです。

なお、この処理において、定数 C （積分定数）の分だけ不定値が出ることになります。

微分の逆操作としての不定積分

- 微分するとその関数 $f(x)$ に一致するような
- 原始関数 $F(x)$ を求める操作
 - 積分範囲を定めない（不定）
 - このとき、定数 C （積分定数）だけ不定値が出る。

$$F(x) = \int f(x) dx + C$$

- (逆操作) 両辺を微分すれば、元の関数

$$\frac{d}{dx} F(x) = f(x)$$

1.2.3 微積分とは

では、微積分を使うことの意味について考えてていきます。

微分を使うことで、任意の瞬間における関数の振る舞いの描像を取り出すことができます。そして、積分を行うことで、注目する範囲全体に渡る関数の振る舞いの結果を総量として把握できるようになるのです。

微積分を使うこととは？

- 微分で瞬間の描像を取り出し、
- 積分で全体のふるまいを総量として把握。

別の観点で考えると、小学校の算数においては、物事の変化が一定の値に従って（平均値で）生じている

と考えて、単純に割り算や掛け算で処理していたわけです。しかしながら、実際の振る舞いは瞬間ごとに異なる場合が多いので、単純な計算では対処できなくなります。そのときに、微分や積分の出番となるわけです。

小学生レベルでは、
平均としての運動
(一定値) を考えて、
単純に割り算

$$\begin{aligned} \text{距離} &= \text{速度} \times \text{時間} \\ \text{速度} &= \text{距離} \div \text{時間} \end{aligned}$$

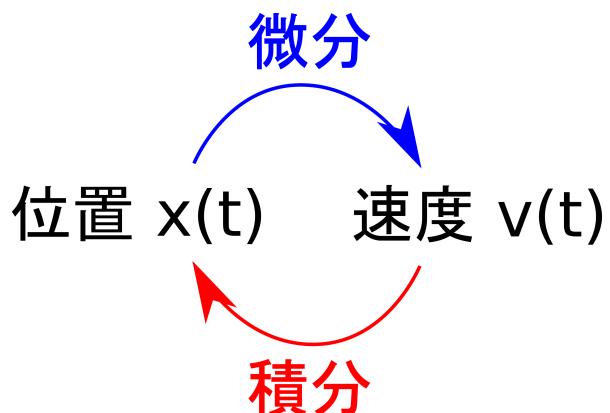


図 1.8 微分と積分の関係

1.2.4 簡単な微分方程式

やっと、微積分に関する準備が整いましたので、「物理モデル」を数学的に記述する際に必要となる「微分方程式」というものにお話を進めます。

微分方程式とは

微分方程式とは、「物理現象や化学現象を、微分の形で記述したもの」であり、微分の逆操作である積分を用いることで解くことができます。これを使いこなすことで、注目する現象の振る舞いをわかりやすい関数で表すことができるようになるわけです。

微分方程式とは？

「物理現象や化学現象を、微分の形で記述したもの」

- 例えば、「放射性物質の崩壊」等の、一次反応と呼ばれる化学現象を記述する頻出の微分方程式の形

$$\frac{d}{dt}N(t) = -aN(t)$$

- この式の意味は、
 - 左辺は時間の関数である $N(t)$ の時間変化を微分の形、
 - 右辺はその変化が、 $N(t)$ の量に比例して減少（負号がついているから）することを表す。
 - 定数 a は $[1/T]$ の次元を持つ。
- 「積分を使って、方程式を解く。」

簡単な微分方程式の解き方の例

微分方程式の解き方として、「変数分離」というものがあります。これは、微分方程式の中で用いられている変数を、それぞれ、一方の辺に集めてしまうことを意味しています。そして、微分量である dy や、 dt を、演算可能な量を表すものとして扱います。

この解き方を用いて、上述の一次反応を表す微分方程式を実際に説いてみましょう。

一次反応を表す微分方程式を解いてみましょう —————

1st step: 方程式の両辺に dt を掛ける。

$$\frac{1}{N}dN = -adt$$

2nd step: 方程式の両辺に積分記号 \int をつける。

$$\int \frac{1}{N}dN = -a \int dt$$

3rd step: 両辺の不定積分を計算する。

$$\ln N + C_1 = -at + C_2$$

4th step: 積分定数を一つ ($C = C_2 - C_1$) にまとめる。

$$\ln N = -at + C$$

5th step: 指数関数に書き直してから、指数の性質を使って定数項を書き直し ($C' = \exp(C)$)。

$$N = \exp(-at + C) = \exp(C) \times \exp(-at) = C' \exp(-at)$$

これで、微分方程式としては一旦解けたことになるが、初期条件を考慮すれば定数項を定めることができる。 $t = 0$ での初期濃度が N_0 とすると、 $\exp(-a * 0) = 1$ であることを用いて、

$$\begin{aligned} N(t = 0) &= C' \exp(-a * 0) = N_0 \\ \therefore C' &= N_0 \end{aligned}$$

Final step: 上記の定数項を用いて、濃度は時間の関数として以下となる。

$$N(t) = N_0 \exp(-at)$$

ここで現れた指数関数の形が、レオロジーの物理モデルでも頻出であることについては、後ほど「粘弾性での応力緩和」の議論において示します。

指数関数的な減少について

定数として定めた a は、 $[1/T]$ という時間の逆数の次元を持っていました。これを、時間の次元を持った $1/\tau$ と書き換えると、前述の濃度変化を表す式は以下となります。

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

この濃度変化を表す式をグラフに表すと、図 1.9 となります。

指数関数的減少とは

- 濃度変化を表す式をグラフに表すと、右図となる。
- 時間経過に伴い濃度が減少し $t = \tau$ において

$$\begin{aligned} N(\tau) &= N_0 \exp(-1) \\ &= \frac{N_0}{e} \end{aligned}$$

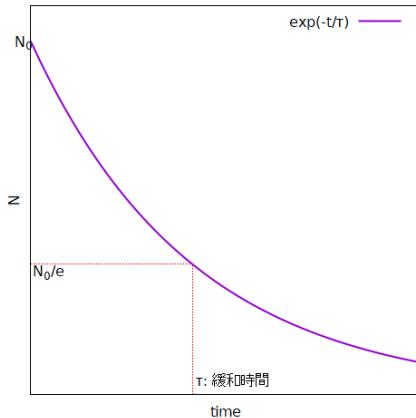


図 1.9 指数関数的減少と緩和時間

グラフから、時間の次元を持つ τ は、初期濃度の $\frac{1}{e}$ となる時間であることがわかります。この、指数関数の時間に伴う現象を表す特徴的な時間を「緩和時間」と呼びます。

緩和時間とは

- 時間の次元を持つ τ は、初期濃度の $\frac{1}{e}$ となる時間を表します。
- この特徴的な時間を「緩和時間」と呼びます。

緩和時間についてもう少し

緩和時間の意味について、もう少し考察をしてみましょう。

濃度変化は以下の式で書けるのでした。

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

この濃度の式を時間で微分すると、減少速度は以下の式となります。

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

したがって、 $t = 0$ での減少速度は、以下となります。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N(0) &= -\frac{N_0}{\tau} \exp\left(-\frac{0}{\tau}\right) \\ &= -\frac{N_0}{\tau} \end{aligned}$$

結局、初期状態 ($t = 0$) での減少速度を維持して濃度が減少したとすれば、緩和時間 τ だけ時間経過したときに濃度が 0 なることになります。

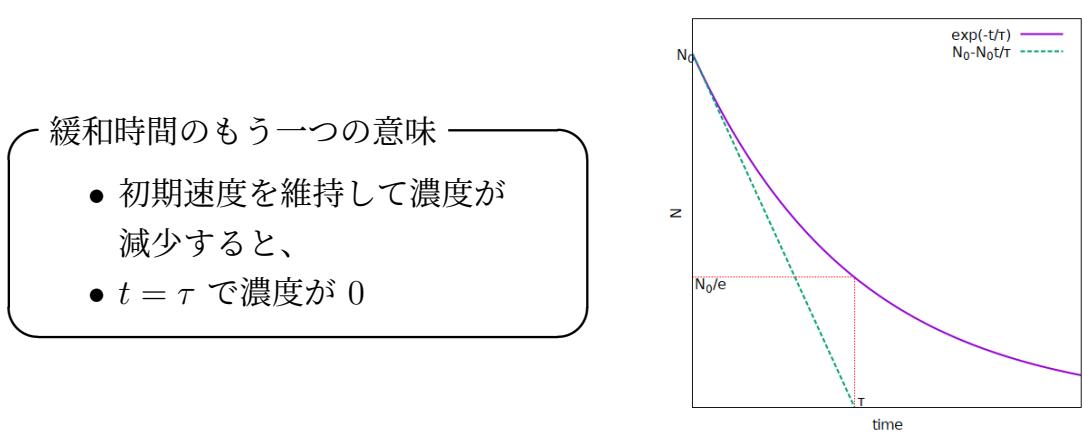


図 1.10 緩和時間のもう一つの意味

1.3 物理モデルを物質の物理とつなげるために

ここでは、「物理モデル」として仮想的にイメージできるモデルを実際の物質での物理とつなげていくために、力、仕事、エネルギーという大事な物理量を確認します。その理解の上で、物質のマクロ及びミクロでの状態を記述するポテンシャルと力の関係が微積分でつながっていることを見て行きます。

1.3.1 仕事、エネルギー

まず、最初に、仕事とエネルギーの確認から始めましょう。

仕事とは、「質点に力を作用して、移動すること」であり、物理量としては、「仕事 W は、作用させた力 F と移動した距離 s の積」として定義されます。

$$W = F \times s$$

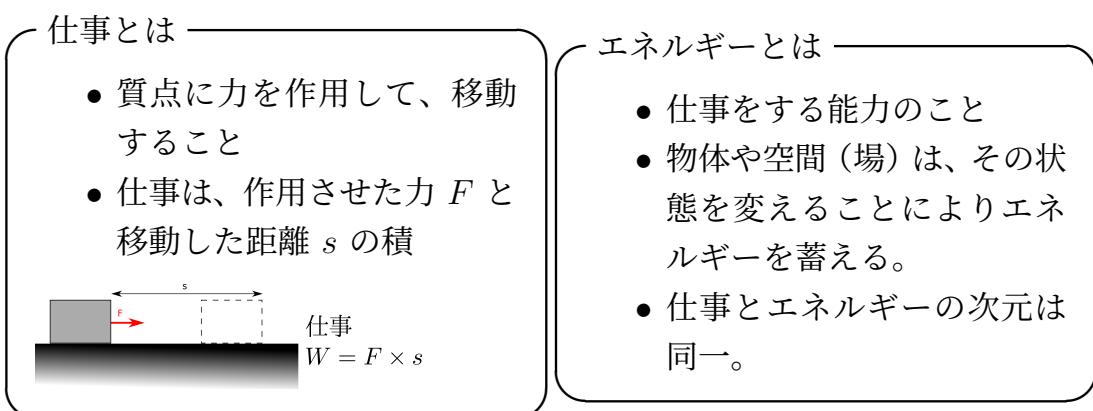


図 1.11 仕事とエネルギー

エネルギーは、「仕事をする能力」のことであり、仕事とエネルギーの次元は同一となっています。したがって、物体や空間（場）は、力学的な仕事を受けることでその状態を変えることによりエネルギーが高い状態となり、エネルギーを蓄えることになります。

仕事とエネルギーの次元と組み立て単位

- 次元 : [仕事] = [力][距離] = $[ML^2T^{-2}]$
- 組み立て単位 : ジュール J

レオロジーにおいては、外力に対応して物質が変形したとき、静力学的な釣り合いのもとで物質が仕事をされたと考えることができます。言い換えれば、外力が物質の内部に蓄積された（弾性）エネルギーに相当する量の仕事を行ったことになります。

1.3.2 ポテンシャルと力と微積分

次に、ポテンシャルについて考えましょう。

ポテンシャルとは？

- 基準の状態を定めて、
 - その着目する状態にするために、
 - その物体あるいは空間に加えた仕事の量
 - 逆に言えば
 - ある状態から基準の状態に戻るまでに、
 - 外に取り出すことのできるエネルギーの量
 - 力が「保存力」であれば、
 - ポテンシャルが「位置のみの関数の状態量」となる
- 保存力：仕事が経路によらないように定義できる力
 - 状態量：系の状態だけで、一意に決まる物理量

ポテンシャルとは、「任意の基準の状態を定めたうえで、着目する状態にするためにその物体あるいは空間に加えた仕事の量」と定義することができます。このことを逆に言えば、「ある状態から基準の状態に戻るまでに外に取り出すことのできるエネルギーの量」と考えることもできます。

このとき、対象としている環境の違いが重要となります。力が「保存力」であれば、ポテンシャルは「位置のみの関数として与えられる状態量」となるのですが、実際の物質ではそうならない場合もよく生じてしまします。このことについては、次の項目で説明します。

力を保存力として考えられる、理想的な状態においてもう少し整理します。

ポテンシャルは、基準の位置 r_0 から、任意の位置 r までの、力 $F(r)$ の積分として以下のように書けます。

$$W(r) = \int_{r_0}^r F(r) dr = -U(r)$$

逆に言えば、任意の位置でポテンシャル $U(r)$ を微分すれば、その位置での力を算出することができ、結局、表裏一体の逆変換として捉えることができるわけです。

$$\frac{d}{dr} U(r) = -F(r)$$

ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ は、――

- ・基準の位置 \mathbf{r}_0 から、
- ・位置 \mathbf{r} までの、
- ・力 $F(\mathbf{r})$ の積分

$$W(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} F(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -U(\mathbf{r})$$

力 $F(\mathbf{r})$ は、――

- ・任意の位置で、
- ・ $U(\mathbf{r})$ を微分すれば、

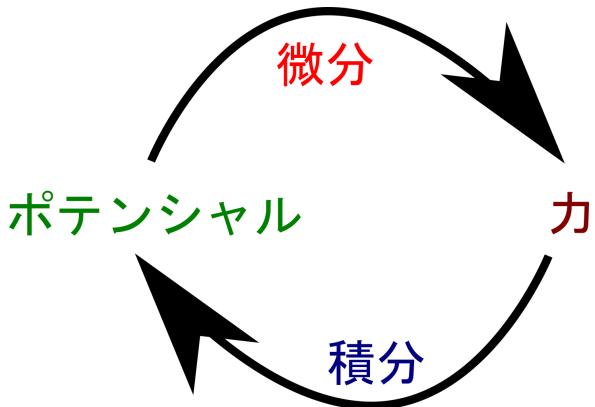
$$\frac{d}{d\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) = -F(\mathbf{r})$$


図 1.12 ポテンシャルと力と微積分

1.3.3 摩擦力、非保存力

この節の最後に、現実の世界に少し近づいてみましょう。

ここまで議論の大半は、力が保存力であり仕事やポテンシャルが状態量として考えられる、高校までの物理で取り扱っていた理想的（仮想的）な状態での議論でした。実際の我々の周りで生じている事象は、そんなに単純ではなく、ものを移動させようとすると摩擦という抵抗が生じてきます。

摩擦と熱――

- ・摩擦力は非保存力
 - ポテンシャルは状態量ではなく経路に依存
- ・内部の粒子の摩擦により、
 - 粒子の運動エネルギーが増加し系全体の温度が上昇
 - 非断熱系では、熱エネルギーとして外界に散逸。
- ・非保存力も含めれば、系全体のエネルギーは保存

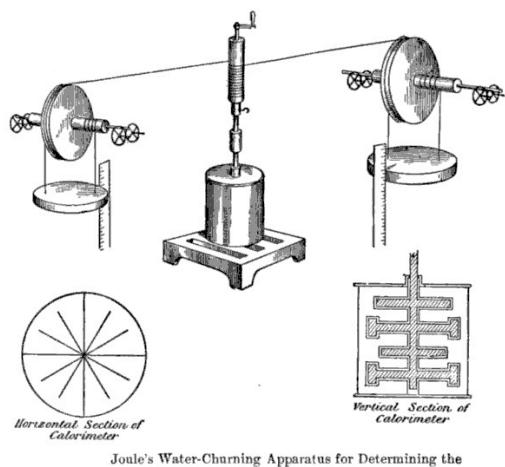


図 1.13 摩擦力、熱

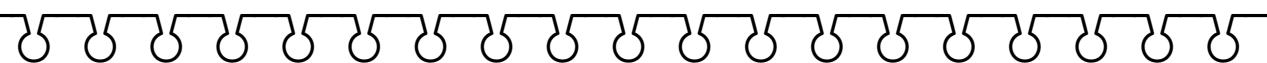
摩擦力は非保存力であり、摩擦を考慮した系においては、ポテンシャルは状態量ではなく経路に依存することになります。摩擦が生じる原因については、これも細かく考えていくとややこしくなってきますので、ここでは現実に生じているものだということで詳細には立ち入りません。

ただ、レオロジー的に考えるときに、次の章で議論するような内部の粒子を想定してモデルを設定すると、粒子同士の摩擦により、粒子の運動エネルギーが増加し系全体の温度が上昇するという状態をイメージすることができます。このようにして発生した熱が、断熱していない系では、熱エネルギーとして外界に散逸することになります。

このような非保存力も含めて考えれば、系全体のエネルギーは保存することになります。図 1.13 には、保温した容器の中の水を攪拌することにより、熱が仕事と等価であることを示したジュールの実験装置の概略を示しました。

この章のまとめ

この章では、具体的なレオロジーの議論に入る前に、これから議論に必要となる数学と物理の基礎的な事項について、高校から大学レベルの内容を確認しました。



- 数学的な事項について
 - レオロジーで扱う関数について、指数関数とその逆関数に対応する対数関数の確認
 - 微積分について、微分が「瞬間的な振る舞いを記述」し、積分が「全体の量を把握」する
 - 簡単な微分方程式をとくことで、レオロジー関連の事項で頻出の「指数関数的な応答」を理解
- 物理に関する事項として
 - 次元について、「次元解析」や「無次元量」について
 - 力、仕事、ポテンシャルを確認して、その微積分との関係について



コラム：「褒めて育てる」？

著者は、「地声も大きく、気も短くて、かつ、物事を曖昧にしておくのが苦手」なので、つい、いろいろなことを確認のつもりでポンポンと根掘り葉掘り聞いてしまいます。この態度が、年下の人に対する圧迫的な振る舞いに見えるようで、あなたはパワハラ体質ですねとよく指摘されてしまいます。「叱って指導しても人は育ちません」と諭されてしまうことも度々でした。

「部下は褒めて育てる。」ということが、最近のトレンドになっています。確かに、人は叱られるよりは褒められたほうが気持ちがいいので、「北風よりは太陽」を好みます。そのような環境のほうがのびのびと仕事が進むはずでしょう。

でも、この「褒めるマネージメント」が、いつもうまくいくかというとそういうわけでもないようです。例えば、部下の方が褒められそうな行動を前もって予測して、そのような行動だけを取るようになってしまふ場合もよく見かけます。その結果として、上司の耳あたりの良いことだけを選んで報告して都合の悪いことは無視（隠して）してしまうこともあります。これでは、自主性もなく、上司の気持ちだけを「忖度する部下」を養成しているかもしれません。一見できる部下という、ちょっと世渡りの下手な（出来の悪いとされがちな）人よりもたちの悪い、本当に困った部下を作り出す環境なのかもしれません。

ということで、どちらの方法でも、うまく行かないことが多いわけです。見方を変えてみると、叱るにしても、褒めるにしても、上司（あなた）の主觀、判断、都合が入っているわけです。では、どうすればいいのでしょうか？

この境目が、「きちんと承認する」ということになるのかもしれません。きちんと目の前にある事実から目をそらすことなく、自身の思い込みだけに頼ることなく、あるがままの状態を一旦そのまま受け入れてから、その「あるべき状態を想像しながら対応する。」という態度が、一番公平な対応ではないでしょうか。

これって、結局、（中立的に）科学的な態度で目の前の事象に対応するということになるわけです。そのうえで、コミュニケーションの基本である「相手に自身の認識を正しく伝える」ということを愚直に行えばいいのでしょうか。この対応が、上記の「きちんと承認する」という行為になるので、中立的な表現として受け手（部下）にシンプルに伝わることが期待できます。

ということで、「科学的なアプローチをきちんと行った上で、コミュニケーション能力の向上に少しだけ努力するというあたりが一番妥当な道かな？」と思う今日この頃です。



第2章

物理化学として物質を見直すと

この章の内容

この章では、物質の三態（固体、液体、気体）という最も基本的な「ものの有り様」について、物理化学的に見直していきます。

まず、固体を粒子が整列した結晶モデルでイメージして、その弾性体としての力の起源がどのように生じているのかを理解します。そして、液体が流れるということを、マクロな変形が粒子モデルでのミクロな移動にどのようにつながるかというイメージを深めたうえで、固体と液体の違い、さらには、その間に存在するガラス状態を理解していきます。

最後に、刺激の応答としての応力がどのように発生するのかということについて、固体の場合と液体の場合のそれぞれのあり方をイメージできるようにします。

具体的に列記すると、以下のような事項となります。



- 物質の三態について
 - 固体のモデルとしての結晶
 - 液体のモデル
- 流れるということは?
 - マクロな変形と粒子の移動
 - 固体と液体の境目
 - ガラス状態
- 応力の由来は?
 - 結晶の応力の起源
 - 液体の応力とは?

2.1 物質の三態について

2.1.1 物質の三態

物質の状態は、その相の違いによって固体、液体、気体の3つに分類できます。これから、その由来について考えていきましょう。

- マクロとミクロに考えて、
- マクロな視点では?
 - 気体、液体 ⇄ 流れる
 - 固体 ⇄ 流れない
 - ミクロに中身を考えると、何が違うのでしょうか？

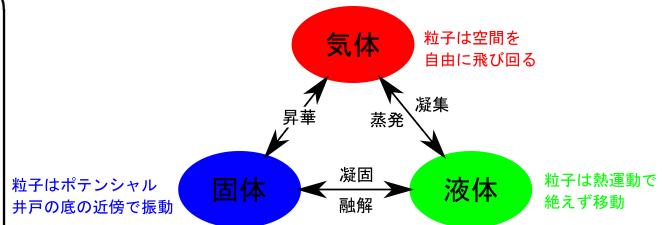


図 2.1 物質の三態について

ミクロとマクロ

歴史的に考えると、物質の状態は人間が手で触って実感できるようなマクロな性質に従って、分類されてきました。すなわち、固体は定まった体積と形を持つ物体であり、一方、液体は体積を減少させるように押しつぶすことは困難ですが、形は自由に変化します。そして、気体では圧縮することもできるので体積も形も定まっていないという性質を持っています。

雰囲気温度が変化すれば、それに応じて、物質はこの三態の間を移ろっていきます。物質が置かれている環境の温度を低下させれば、気体は凝集して液体となり、液体は凝固して固体となります。逆に、固体を温度が高い状態とすれば融解して液体になり、さらなる加熱により液体が蒸発して気体へと変化します。

この三態の振る舞いをレオロジー的に考えると、「流れるかどうか」ということが重要なポイントになります。すなわち、液体と固体との明白な相違点は流れるかどうかということに集約されるわけです。

そして、「流れるという現象」を考えていく場合には、物質の内部のミクロな状態を考える必要が出てきます。ミクロな視点に立った場合に、流れるという現象はどのように考えることができるのでしょうか。

2.1.2 固体のモデルとしての結晶

まず、出発点として、固体のモデルを考えていきましょう。

前述のように、固体の特徴は流れないということでした。この特性は、ミクロにはどのようなモデルとして考えれば理解できるのでしょうか。

結晶のモデル

マクロに見た固体を具体的に考えると、金属、塩、鉱物（石）、セラミックス（陶器）、ガラス、木材、等々に分類されます。これらの物質は、その成り立ちが違うため、それを構成する物質の組成も全く異なったものとなっています。

簡略化して取り扱うために、中学や高校で習ったような物理化学の範囲においては思い切った単純化を行って、固体は何らかの粒子（原子や分子）が規則的に並んだ「結晶としてモデル化」されてきました。

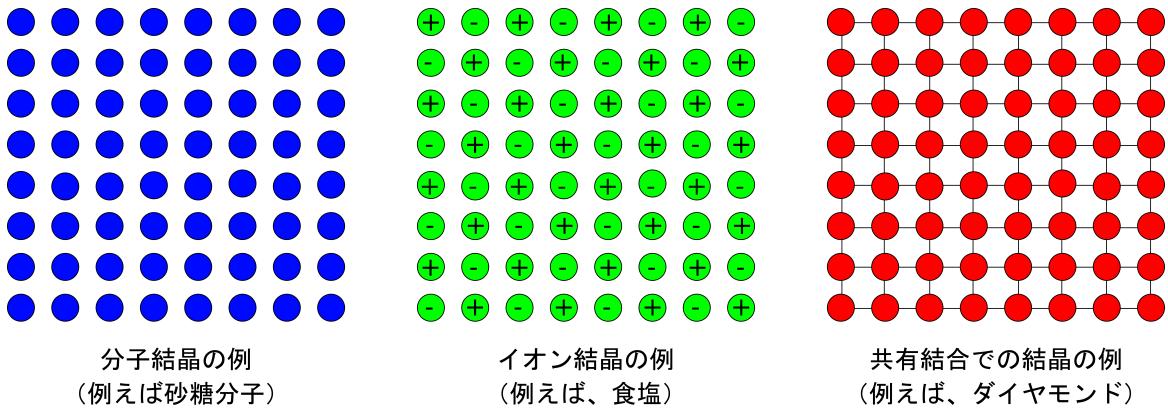


図 2.2 結晶という固体の模式図

二粒子間のポテンシャル

個体を、粒子が規則的に整列することによって構成されたと考える結晶構造としてモデル化した場合、マクロに見たときの「流れないという性質」は、ミクロに見れば粒子間に強い相互作用が働いているということに対応します。つまり、粒子間に隣の粒子を引き止めるような力が働いているおかげで、マクロな性質である形状維持して流れないとされる性質が生じていると考えるわけです。



図 2.3 固体を構成する粒子同士の相互作用

この粒子間の相互作用については、多様な検討が行われ、これまでに多数のモデルが提案されてきています。その一つがよく使用されている Lennard-Jones ポテンシャルというものになります。

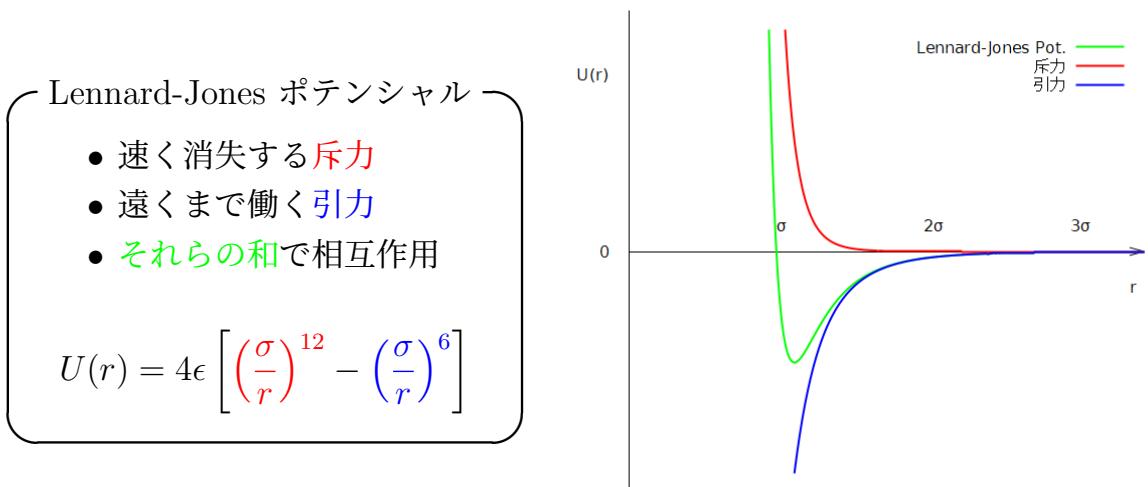


図 2.4 Lennard-Jones ポテンシャル

これは、相対的に速く消失する斥力と遠くまで働く引力との和として二体間の相互作用を書き表したポテンシャルです。

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

以前に示したように、ポテンシャルを微分すれば、力を表す式が得られるのでした。したがって、上式を微分することで、粒子間に働く力 $F(r)$ がわかります。

$$\begin{cases} U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \\ F(r) = -\frac{d}{dr}U(r) = 4\epsilon \left[12\left(\frac{\sigma^{12}}{r^{13}}\right) - 6\left(\frac{\sigma^6}{r^7}\right) \right] \end{cases}$$

このとき、ポテンシャルが極小値となるところ（ポテンシャルの井戸とも呼ぶ）において、二粒子間に働く力が 0 となっていることがわかります。

ポテンシャルの微分で力を

$$\begin{cases} U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \\ F(r) = -\frac{d}{dr}U(r) \\ = 4\epsilon \left[12\left(\frac{\sigma^{12}}{r^{13}}\right) - 6\left(\frac{\sigma^6}{r^7}\right) \right] \end{cases}$$

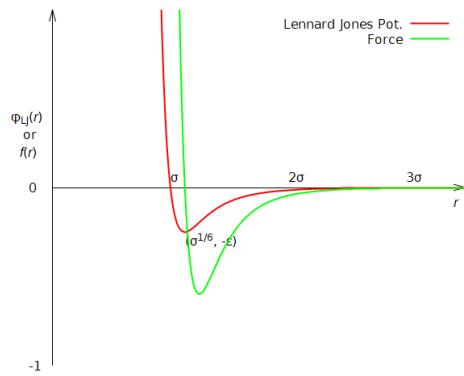


図 2.5 ポテンシャルの微分で力を導出

この二粒子間に働いている力について、もう少し詳しく見てみましょう。

ポテンシャルの極小値 ($r \approx 1.16$)において二粒子間の力は 0 となり、粒子間の距離がそれ以上に短くなると力が正となりますから、斥力が働くことになります。また、粒子がその釣り合いの位置から離れすぎると力が負で引力が働きます。これらの相互作用の結果として、二粒子間の距離がほぼ定まって、ポテンシャルの井戸の近傍に存在することが安定状態であることがわかります。

- 二粒子間の力
- 粒子の近接では斥力
 - 離れすぎると引力
 - その結果として、二粒子間の距離がほぼ定まる

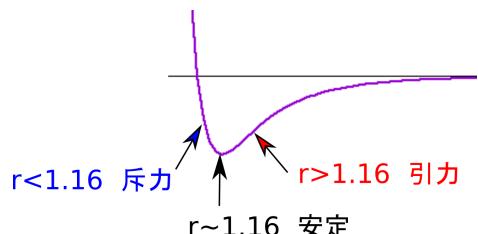


図 2.6 二粒子間に働く力

多体問題として考えると、

結晶のモデルにおいては、粒子の相互作用は二体間に限るわけではなく、多数の粒子が相互作用を生じています。この多体問題をきちんと解くことは大変なのですが、簡略化して安定状態を考えることもそれほど

的外れではありません。

多体系での相互作用

- 多体の相互作用を簡略化して、
- 二体間の相互作用に基づくとすれば、
- 多体の粒子が安定距離の近傍で摂動

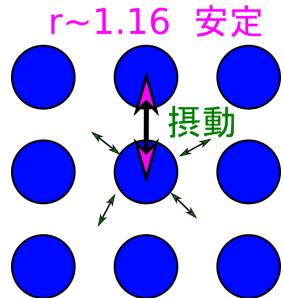


図 2.7 簡略化した多体系の安定状態

多体の相互作用を簡略化して、二体間の相互作用の単純な重ね合わせに基づくと仮定すれば、結局、多体の粒子が二体間相互作用の安定距離の近傍で摂動することになります。

固体のミクロなイメージ

二体間のポテンシャルを用いることで、結晶モデルとして固体を形成する粒子の振る舞いの理解が少しだけ進みました。ここでは、分子動力学シミュレーションという方法を使って、もう少し直感的なイメージを膨らましてみましょう。なお、分子動力学シミュレーションの説明は以下にまとめた程度に控え、詳細は割愛します。

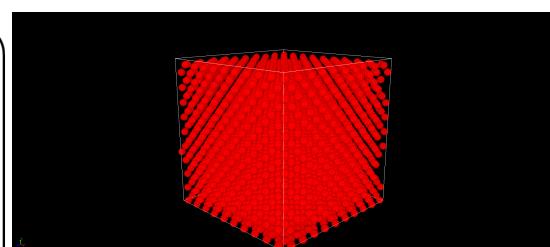
分子動力学シミュレーションとは

- 粒子の描像で物理現象をシミュレートする方法
- それぞれの粒子の運動は、ニュートン力学に従って算出する。
- 系の温度が粒子の揺動となる。
- 粒子の間に適切なポテンシャルを設定（今回は、LJ ポテンシャル）する。

分子動力学シミュレーションにより、粒子間相互作用として LJ ポテンシャルを設定し、十分に低温にして固体における粒子の振る舞いをシミュレートした結果を、図 2.8 に示しました。

固体のシミュレーション

- $T=0.1$ (十分に低温な状態)
- 面心立方になるように、初期の粒子を配置。
- 分子動力学シミュレーションを実施。
- 動的な運動を見ても、粒子の動きが殆ど見られない。



- これはスナップショット
- 動画でも殆ど動いていない。

図 2.8 固体の分子動力学シミュレーション

このシミュレーションの結果として、十分に低温とした場合には粒子の運動は抑制され、ポテンシャルの井戸の底に対応する場所でわずかに摂動する程度のものであることが確認できます。

2.1.3 固体と液体

ここまで議論で、固体のミクロなモデルの振る舞いは少しづつ理解が進んできました。次に、固体と液体との違いについて、シミュレーションも活用しながらイメージを膨らませていきましょう。

固体と液体の間の相転移

固体と液体との境目について考えていきます。具体的には、固体側から見たときには融解現象であり、液体からでは結晶化ということになります。

このとき、マクロに見れば、融解や結晶化が生じるときに比熱や体積に「飛び」が生じることが知られています。この実験事実に基づいて、物質の内部で生じているミクロなスケールにおいては、内部の粒子のパッキングが変化し、更に内部の粒子の運動状態も変化していると考えられています。

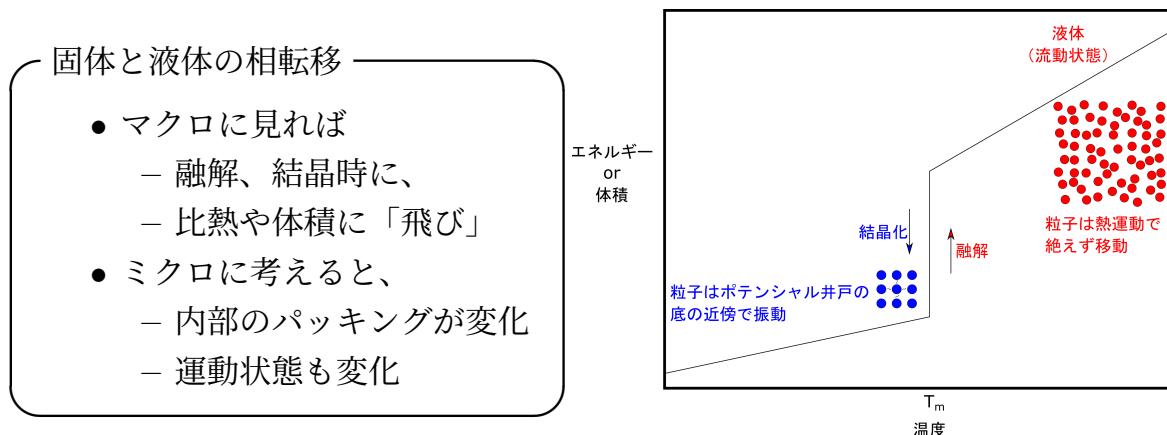


図 2.9 固体と液体の相転移

この相転移現象に基づく粒子の振る舞いの変化を、分子動力学シミュレーションで見てみましょう。

図 2.8 に示した固体のシミュレーションと同じ初期構造のものを、シミュレーション温度を高温に ($T=1.0$) した場合です。図の下に示したリンクをクリックすれば、動画を見るることができます^{*1}。粒子が固体状態での規則構造にとどまることなく、自由に運動していることが確認できます。

温度の上昇により、粒子の運動が激化して安定位置から脱出しています。固体状態の規則的な構造が乱れていますので、粒子間の距離も伸びているようですが、このスナップショットからはそこまではわかりません。

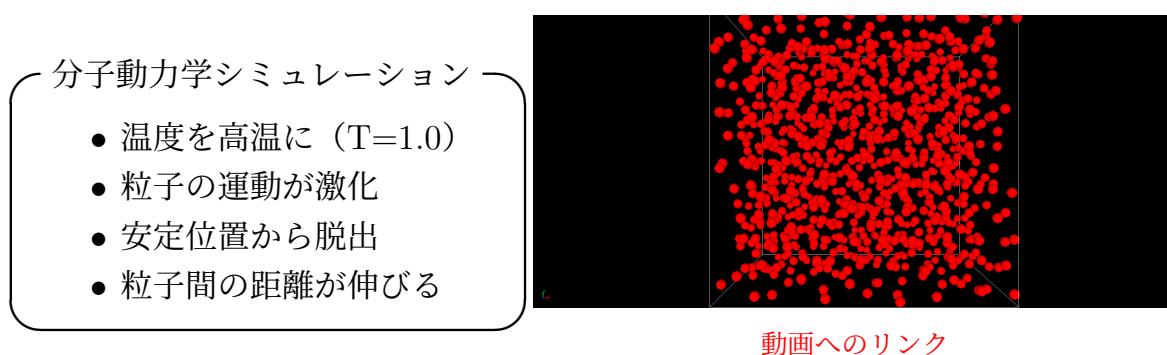


図 2.10 分子動力学シミュレーションで見た液体

^{*1} 紙ベースでは、<https://drive.google.com/file/d/1ceUaJomvBvljykBGIyLaRJXQbGJz1GUm/view?usp=sharing>

粒子間の状態を観る

次に、粒子同士の相互の位置関係、すなわち、並び具合を評価する方法について簡単に説明します。

物質が粒子から成り立っている場合、「動径分布関数」という考え方に基づいて、内部の粒子の状態を評価することができます。これは、以下のような手順となっていて、一つの粒子から見た場合の他の粒子の存在比率を粒子間の距離の関数として表すことができます^{*2}。

- まず、任意の粒子に着目して、
 - 距離の関数として、
 - 他粒子を数えあげる。
- すべての粒子で、同じことをやる。

図 2.11 に、動径分布関数の原理とその例を示しました。

動径分布関数で比べた場合、固体の動径分布では細かいピークが立ち、その最低値は 0 に近くなっています、それが遠くの位置にまで連なっていることが見て取れます。このピークの存在と最低値が 0 近くに下がっていることは、特定の位置における粒子の存在が偏在化していて、その間においては粒子が存在しない領域があることを示しており、また、そのような構造が遠距離にまで連続していることを示しています。

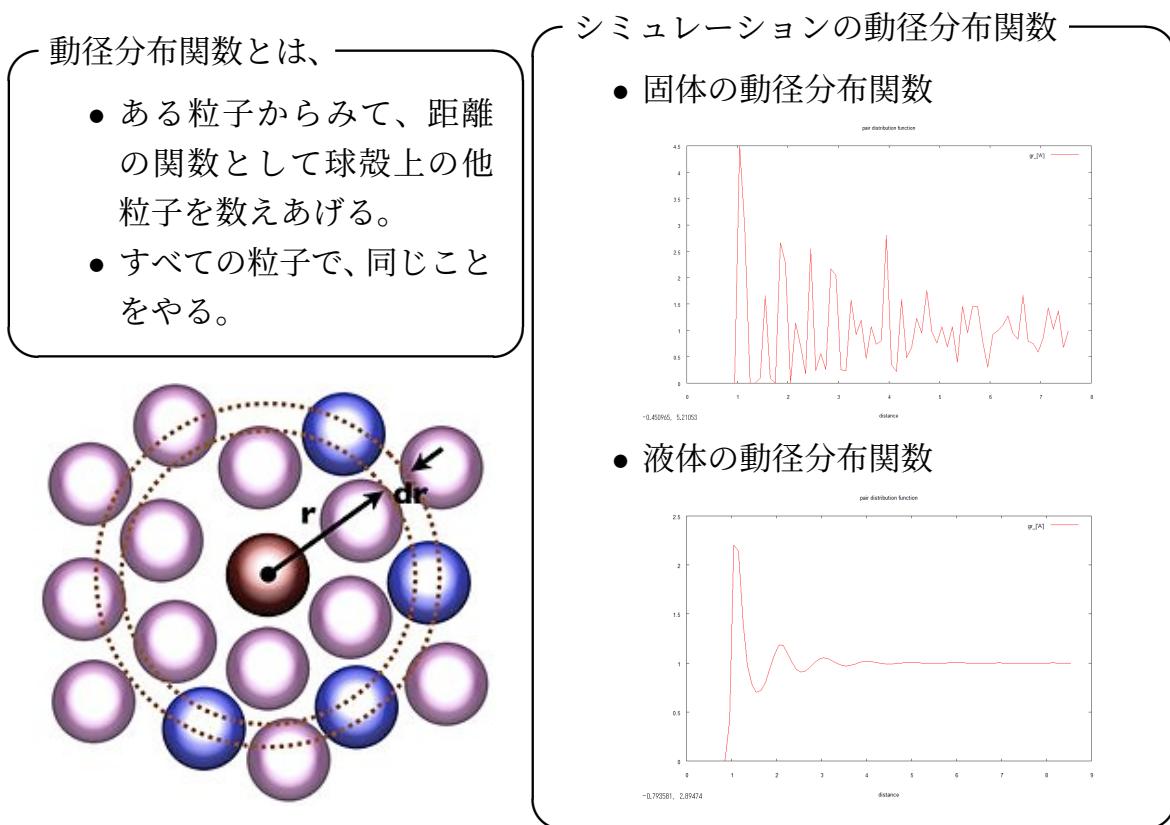


図 2.11 動径分布関数で観る固体と液体

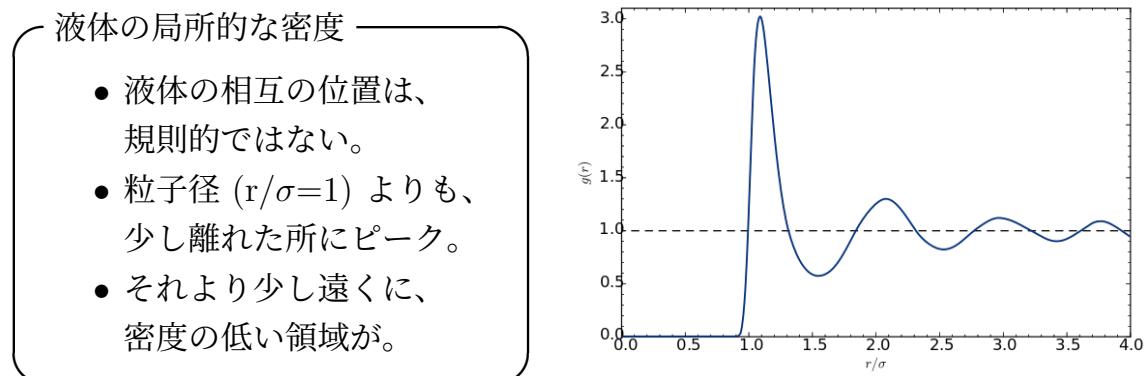
一方、液体の動径分布においては、最も近接したピークとその隣のピークぐらいははっきりと見えますが、それよりも遠距離では見えなくなっています。また、最低値も固体と比較すれば遥かに高いものであることがわかります。この液体での動径分布関数の振る舞いは、液体の中では粒子の相互作用はたかだか粒子

^{*2} この方法は、シミュレーションだけで行われているのではなく、実験においても散乱関数という X 線や中性子線を物質に照射して内部の微細な構造を測定する場合にも使われています。

数個分にしか到達しなくて、全体としてみれば乱雑な状態として均一な関係を持っていることが推定できます。

液体をミクロに観ると

もう少しだけ、ミクロに見た場合の液体における密度のゆらぎ^{*3}について考察を進めましょう。図 2.12 に液体の動径分布関数について、密度との関係から見てみたものを示しました。



繰り返しになりますが、液体における粒子の相互の位置は規則的ではなく、粒子径 ($r/\sigma=1$) よりも少し離れたところにピークがありそのあたりで若干密度が高いこと、また、それよりも少し遠くでは平均値よりも密度の低い領域が存在しています。

このような液体の配列状態において、シミュレーションの動画で確認したように、乱雑に並んだ粒子がそれぞれ異なる方向へと移動しているわけです。動径分布関数を考慮すると、この移動は、粒子同士の運動の結果として瞬間瞬間に生じている僅かに密度の低い領域に粒子が移動した結果と考えることができます。これが、粒子が移動して拡散していく現象のミクロな状態のモデルということになります。

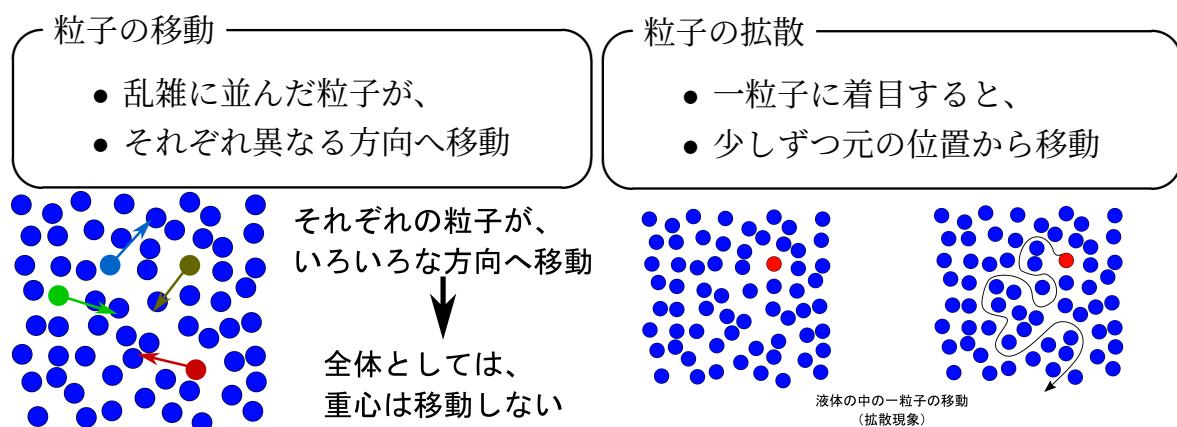


図 2.13 液体での粒子の移動

注意していただきたいのは、例えばコップに入った水のように周りを拘束された状態では水は止まって見えているということです。そのような状態においても、ミクロに見れば、粒子は絶えず移動して入れ替わっ

^{*3} 「ゆらぎ」という言葉も定義がちょっと難しいのですが、ここでは、場所ごとの密度の高いところと低いところの分布具合とでも捉えてください。

ています。しかしながら、それぞれの粒子の移動方向がてんでバラバラ（等方的）になっていて、その結果として、全体の重心は移動しないわけです。

このミクロな運動のことを意識していただければ、次の節での「流れる」ということの理解が容易になります。

- コップの中の水 —
- マクロには、
 - 変化しない：止まって見える
 - ミクロには、
 - 熱エネルギーで粒子がランダム運動
 - 粒子の近くに隙間ができると移動
 - その移動により別の隙間ができる、他の粒子がそこに移動。
 - 上記の相互の入れ替えは、常に発生。



図 2.14 コップの中の水について考えてみると

固体と液体

ここまで、ミクロに捉えた粒子描像として見た場合の固体と液体の違いについて、説明してきました。

この節のまとめとして、固体と液体の違いについて、簡単にまとめましょう。まず、物質の三態をミクロに捉えて、雰囲気温度での粒子の運動を考えると、以下のように考えることができます。

- 温度ベースで考えると、 —
- 高温では気体：粒子が自由に移動
 - 中温では液体：適度に移動できる
 - 低温では固体：
落ち着きのいい位置に留まる

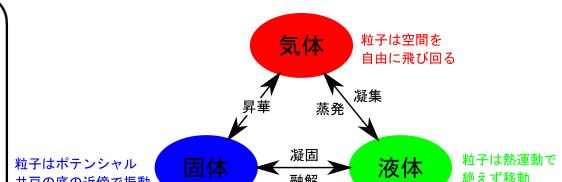


図 2.15 物質の三態をミクロに捉えると

もう少し細かく、ミクロな粒子の振る舞いを考えれば、熱エネルギーにより揺らされて自由に動こうとするという状態と、ポテンシャル井戸の底の居心地のいい位置に留まりたいという状態との、2つの状態のせめぎあいであると考えることができます。雰囲気温度に応じて、このどちらかの状態の一方が優勢となって、マクロな状態を決めているのです。

ミクロに考えた固体と液体の違い

ミクロな状態での2つのせめぎあい

- 粒子は熱エネルギーで揺らされる。
- 居心地のいい位置に留まりたい。

その結果として、

- 固体：相対的に揺動小
 - ポテンシャル井戸の底近傍で振動
 - 内部構造を形成。
- 液体：熱揺動が大きい
 - 多くの粒子が相互作用
 - 構造が不定

2.2 流れるということは？

さて、これでようやく準備が整ってきましたので、レオロジーを考える場合に最も重要な事項である「流れる」ということについての考察へと入っていきましょう。

2.2.1 マクロな変形と粒子の移動

まず、流れるということをマクロに考えてみましょう。

コップの中の水は流れませんでした。これは、水がコップという形状によって拘束されているから、その位置に留まっているものと考えることができます。すなわち、ものが流れるということは、そのような拘束を解いてマクロな変形を与えることによって流れると言えます。具体的には、コップを傾けてやれば水はコップの中を流れ移動しますし、もっと傾ければコップから流れ出します。

これをミクロな粒子の絵として考えてみましょう。マクロな変形が付与されたとき、ミクロに見たときの粒子の相互の位置も変化します。このとき、粒子同士の多体としてのポテンシャルも変化して、部分的に居心地の悪い粒子が発生します。もともと、マクロな変形がなければ、粒子の運動は等方的にどちらへも均等に移動しようとしていましたが、このポテンシャルの変化により移動のバランスが変化して、それぞれの粒子が居心地のいい位置へと再配置していくようになります。それらのミクロな移動の結果として、マクロな変形に従うようにミクロな粒子の位置が最適化していくことになります。

2.2.2 固体と液体の境目を時間で考えると

流れるということのミクロな描像も少しづつイメージできてきました。

次に、時間の因子を考えながら、固体と液体の境目について考えてみましょう。

速い変形を考えた場合

液体が流動するということをミクロに考えると、粒子間の密度ゆらぎの結果として瞬間に生じる隙間に粒子が移動し、その結果として空いた場所に他の粒子が移動してくるのでした。

ミクロな流動のイメージ

- マクロな変形を与える。
 - ミクロに粒子の相互位置が変化
 - 相互のポテンシャルのために、居心地が悪い粒子が発生。
 - 粒子の移動のバランスが変化
 - 居心地のいい位置へと再配置
- マクロな変形に従うように、粒子の位置が最適化。

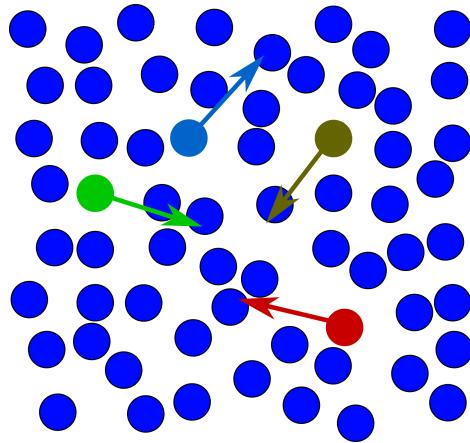


図 2.16 ミクロな流動のイメージ

では、ミクロに粒子が動くよりも早くマクロに変形しようとするとどうなるでしょうか。

我々の身近な事象として思い出せば、とても速い速度で水を変形した場合であり、例えば、高い場所から水に飛び込むようなことです。このとき、水がまるで固体になったかのようにとても硬いものとして振る舞うことはご存知かと思います。つまり、「速い変形に対しては、液体が固体的に」なるわけです。

速い変形では固体的に

- 流動するとは、
 - 隙間に粒子が移動
 - 空いた場所に他の粒子が移動
- 粒子が動くより早く変形しようとすると？
 - 速い速度で水を変形（高所から飛び込み）
 - 液体が固体的な挙動



長時間では液体的に

- 長時間では氷河も流れる



- コールタールも漏斗から流れ落ちる



[ピッチドロップ実験のライブ画像へのリンク](#)

図 2.17 時間で見た固体と液体の境目は？

長時間に渡る変形では

つぎに、長時間にわたる変形を考えます。このとき、経験則として、固体に見えるものも流れる場合があることを知っているはずです。例えば、氷河であったり、山であったり、コールタールの場合に見られる現象です。標語的には、「長時間にわたる変形では、固体も液体的に」なるということです。

この長時間変形で固体が流れるという現象は、ここまで考えてきた単純な結晶のモデルでは理解しにくいのですが、次に示す「ガラス状態」ということを考えれば、イメージできるようになります。

結局、固体と液体の境目は？

これら2つの振る舞いをまとめると図2.17のようになるわけです。

したがって、時間という因子を明確に定義しないと、固体と液体の境目というのはいささか曖昧になってしまふことが理解できると思います。

2.2.3 ガラス状態

実際の物質においては、液体からの冷却によって常に結晶化するとは限りません。よく知られた例が、窓ガラスのように急冷したガラスであり、非晶質：アモルファス^{*4}と呼ばれ、普通の時間スケールでは流れないため、マクロには固体と見えます。

ガラス状態

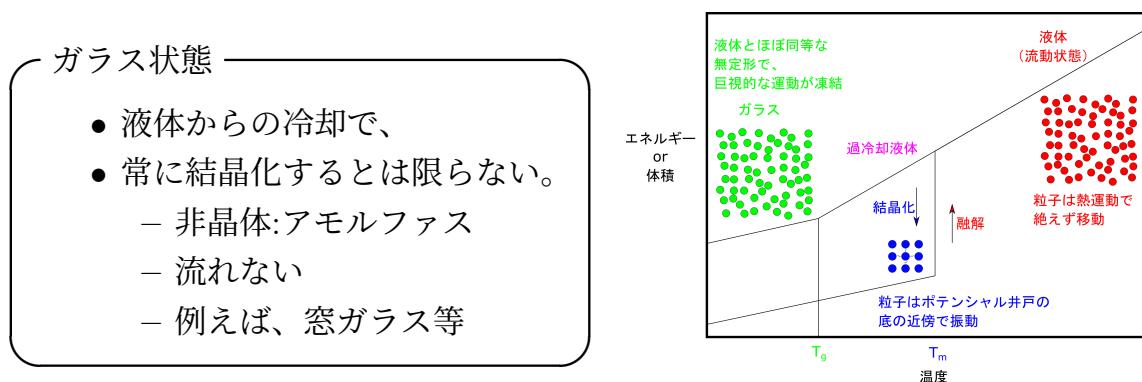


図2.18 ガラス転移とガラス状態

図2.18に示したように、液体からガラスへと変化する際には、結晶化とは異なり体積に飛びを生じることなくガラスへの転移に伴い傾きの変化が生じます。ただ、比熱には違いが生じますが結晶化のような一定温度での飛びとは異なり滑らかな変化となる場合が多い。

ガラス転移について

ガラス転移について、もう少し考えてみましょう。

直感的には、単純な粒子であれば並びやすいことは容易にイメージできるでしょう。一方、複雑な形状を有する粒子ではそのぞれの粒子同士の並び方に選択肢が多くて、逆に、全部が同じように並ぶ状態を取りにくいこともあります、なんとなく想像できると思います。

例えば、ポリマーというビーズが沢山連なりヒモ状となったような巨大分子は、非晶質でガラス化することが知られています。

^{*4} amorphous は、形を持つという意味の morphous に「非」を意味する接頭辞である a- が付いた語であり、結晶のような長距離秩序（要するに遠くまで規則的に並んでいること）を持たないことを表しています。

ポリマーのガラス転移の例

ポリマーがガラス転移するという現象を、ビーズが2つ繋がった最も単純な構造のポリマーで確かめてみましょう。

分子動力学シミュレーションで、ビーズが2つのポリマーを液体状態の高温から少しづつ冷却していきます。高温側の傾きのきつい領域が液体です。 $T = 0.46$ 近傍で、体積の飛びを示すことなくガラス化が生じています。それより低温の傾きがゆるい領域がガラス状態ということになります。

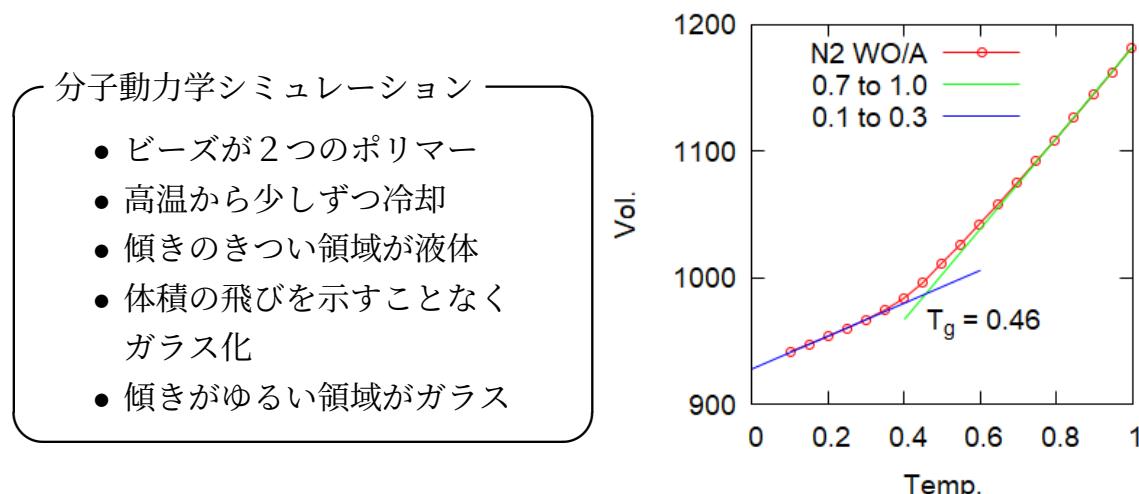


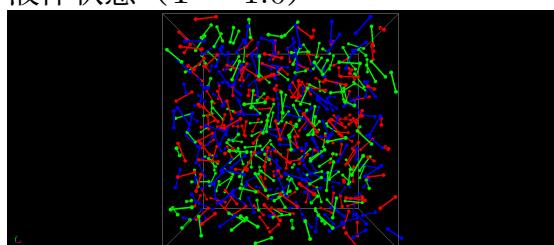
図 2.19 ポリマーのガラス転移のシミュレーション

このとき、内部のミクロな状態はどうなっているのでしょうか。

図 2.20 に、液体状態 ($T = 1.0$) とガラス状態 ($T = 0.1$) の両方のシミュレーションのスナップショットを示しました。この絵を見ているだけでは、どちらがどちらかの見分けはつかないと思います。図の下のリンクをクリックしていただければ、それぞれの状態の動画を確認することができます*5。

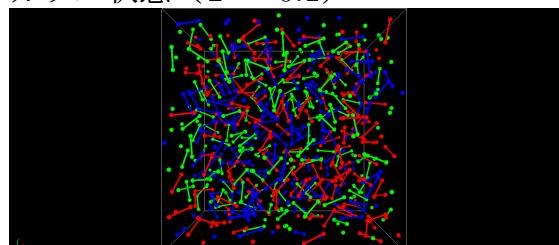
ガラス状態における非晶とは、このように液体と同等な並び具合を持って、それぞれの粒子が動けなくなっている状態なのです。また、それぞれの粒子は、その雰囲気温度に対応する程度の摂動（安定な状態の近くでの微小な運動）は生じています。このような状況をイメージすることができれば、ガラス状態のものが長時間の観察において少しづつ流動するということもなんとなく納得できると思います。

• 液体状態 ($T = 1.0$)



• 液体状態の動画へのリンク

• ガラス状態 ($T = 0.1$)



• ガラス状態の動画へのリンク

図 2.20 シミュレーションでみた液体とガラスの内部状態の比較

*5 紙ベースでは、https://drive.google.com/file/d/1V51LeoqhoUcujuVnHqEzFumDlGXC_rPe-/view?usp=sharing および、https://drive.google.com/file/d/1HBZ6eQQp0o2vft4bUGxRJUvv4vabs_7d/view?usp=sharing

2.3 応力の由来は？

ここでは、応力の由来についての考察を進めていきます。

「物質の変形と応力」についての以前の議論をもう一度思い出しましょう。物質を変形させると、物質はひずんで内部で応力が発生するのでした。

なお、ここで変形は線形応答となるような微小な変形を考えます。したがって、その時の系の応答である応力は、重ね合わせの適応できる理想的なものとなります。

2.3.1 物質の変形と応力

そのような応力について、固体と液体の違いを考えます。

ここまで議論での固体は、単純な固体を考えていますので内部でも一様に変形すると考えて、生じる応力が一様となります。

一方、液体の場合は、変形を止めれば応力も消失すると考えます。このとき、液体内部では、粒子同士の相互作用が増加しているのですが、粒子が移動すれば増加分が消失してしまいます。

固体と液体の違い

- 固体では
 - 単純な固体は一様に変形すると考えて、
 - 生じる応力が一様で持続的
- 液体の場合
 - 変形を止めれば、応力も消失すると考える。
 - このとき、液体内部では、
 - * 粒子同士の相互作用が増加
 - * 粒子が移動すれば、増加分が消失

2.3.2 結晶の応力の起源

では、固体のモデルとして結晶の応力の起源について考えましょう。

結晶にマクロな変形を与えると、固体内部でもミクロに変形が生じます。このとき、マクロと相似にミクロな変形が生じるものと単純化して考えます。そして、そのミクロな変形の結果として、粒子間でも安定位置からの変位が生じるわけです。なお、このミクロな変位は同一とは限りませんから、粒子間は接近するものもありますし、離れるものも生じます。

このミクロな安定な位置からの変位を、局所的に二体間のポテンシャルで考えると以下のようないがが生じます。

- 接近した場合は、 \Leftrightarrow 斥力
- 離反した場合は、 \Leftrightarrow 引力

局所的な上記のミクロな力の積分値として、マクロな応力が発生すると考えることができます。

- マクロな変形の付与により
 - 固体内部でもミクロに変形
 - マクロと相似に変形と単純化
 - 粒子間で安定位置から変位
- ミクロに安定な位置から変位
 - 局所的には二体間で考えると、
 - 接近した場合は、 \Leftrightarrow 斥力
 - 離反した場合は、 \Leftrightarrow 引力
 - その積分値として、マクロな応力が発生

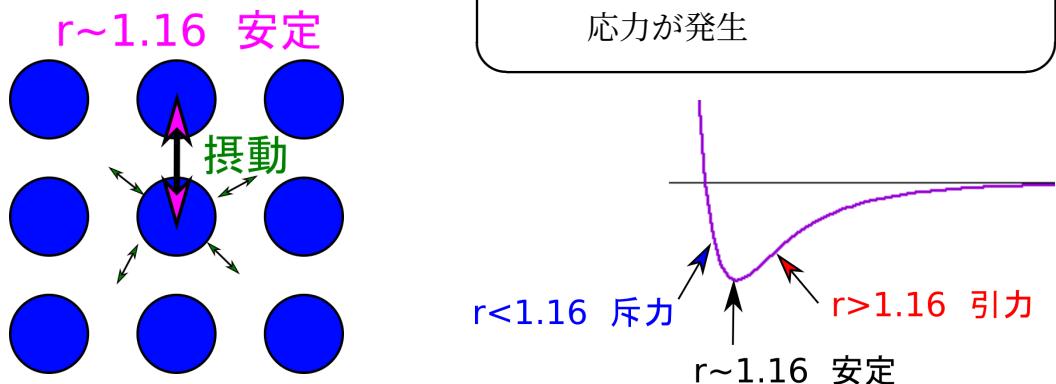


図 2.21 結晶の応力の起源について

2.3.3 液体の応力とは？

つぎに、液体の応力についてです。

前述のように、液体の場合は変形を止めれば応力も消失しますから、ここで議論では変形を与えた瞬間のことを考えます。瞬間に考えれば、液体においても固体と同様にマクロな変形に対応してミクロな変形が生じることになります。ただ、このとき、結晶の状況と異なるのは、粒子が規則的に並んでいるわけではないということです。

- マクロな変形
 - マクロにせん断変形を付与
 - ミクロにも粒子近傍が変形
 - 一粒子に着目すると、
 - ポテンシャル場が変化
 - 局所的に「歪んだかご」
- ミクロな応力から流動へ
 - 「歪んだかご」の結果、
 - 粒子の居心地が悪化
 - 局所的な応力が発現
 - 積分値としてマクロな応力
 - 「歪んだかご」からの脱出
 - ミクロな応力が消失
 - マクロにも流動
 - マクロな応力も消失

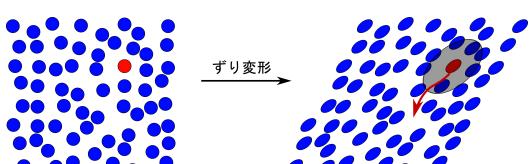


図 2.22 液体の応力の起源について

したがって、一粒子に着目した場合、その粒子と他の粒子との距離は均一ではなく、その状態からさらにひずみが与えられます。このとき、この粒子は局所的に「歪んだかご」に閉じ込められたということにな

り、居心地が悪い状態^{*6}になります。その結果として、局的に見た応力が発生するわけです。そして、固体と同様に、その積分値として瞬間的なマクロな応力へつながります。

液体の場合は、それぞれの粒子は熱運動していますから、多少の時間経過に伴いこの着目した粒子は「歪んだかご」から脱出できます。そして、ミクロな応力が消失しますし、かごからの脱出によって粒子の異方的な移動が生じますから、マクロにも流動することになり、マクロな応力も消失します。

この章のまとめ

この章では、物質の三態（固体、液体、気体）という最も基本的な「ものの有り様」について、物理化学的に見直しました。



- 物質の三態について
 - 固体のモデルとして、粒子が規則的に並んだ結晶を用いて議論し、
 - 液体のモデルについては、シミュレーションも交えてイメージを深めた。
- 流れるということは?
 - マクロな変形と粒子の移動の関係についてのイメージを示し、
 - 固体と液体の境目が曖昧であって、
 - ガラス状態という中間的な状態があることを示した。
- 応力の由来は?
 - 結晶の応力の起源について、粒子画像をベースに相互に安定な状態にあることを示し、
 - 液体の応力は、「歪んだかご」からの脱出の際に生じるが、流動により消失することを示した。

^{*6} この表現は、イメージとしてのモデル的なものであり、熱力学をご存知な方には自由エネルギーが上昇したと捉えていただければと思います。



コラム：抽象と捨象

普段の会話において、「あなたの話は抽象的すぎて実感しにくいから、もっと具体的に話して」と言われてしまうことがたまにあります。また、「抽象画」として分類される「一見しただけではなんだかよくわからない絵」と感じられる作品に対して、ネガティブなイメージを持つ方もいるようです。この2つの例が示すものは、抽象するという行為が、作者（話者）の独りよがりであり、「私に容易に理解できないから、あまりいいやり方ではないでしょ」というような否定的な感覚かもしれません。しかし、抽象的であることは、「普通の人はやらない、良くないやり方」なのでしょうか？

例えば、著名なピカソの絵画（キュービズムというように分類されるようです）を考えてみましょう。彼の絵画は、幼少期には卓越した表現力（9歳のときのデッサンがすごい）を持った写術的なものであったのに、青の時代、バラ色の時代、アフリカ彫刻の時代と呼ばれる3つの変遷を経て、泣く女やゲルニカのような不思議な世界へと発展していきます。この「キュービズム」とは、人や自然の立体的な風景を全て複数の視点から見た幾何学的な形で捉え、平面にそのまま表す様式です。これは、私たちが普段、ものを一つの視点からしか見ることができていないのとは大きく異なっています。多様な視点を同時に描くというアプローチ（キューブ：立方体を同時に全部の面を描く）によって、見る側の視点を超えた、「物や人の本質に迫ろう」とし、より「純粋な絵画」を目指したと考えられています。

また、我々が、抽象的な話をするときというのは、「理想」とか「あるべき姿」や「真理」のような手にとって見ることができない（形而上の）事柄を議論するときがほとんどです。「理想」や「真理」を具体的にと言っても、無理な話ですよね。

そもそも、「抽象とは大事なことを引き出す」ことです。星の王子さまも言っているように「いちばんたいせつなことは、目に見えない」し、人はつい、「きみはごちゃ混ぜにしてる……大事なこともそうでないことも、いっしょくたにしてる！」という状況になってしまふから、大事なことを探し出さなくてはいけないのです。また、類似の行為を表す言葉として、「捨象」というものもあります。こちらは、本質を探るために「いらない部分を捨てる」行為ですから、ある程度「たいせつなもの」が見えてきたときに有用な行為となるでしょう。



参考文献

- [1] 村上謙吉 著, レオロジー基礎論
- [2] 増渕雄一 著, おもしろレオロジー
- [3] 尾崎邦弘 著, レオロジーの世界
- [4] 日本レオロジー学会 編, 新講座・レオロジー
- [5] 吉田武 著, オイラーの贈物
- [6] 名畠嘉之 著, 化粧品のレオロジー

索引

液体, 21, 25–35
エネルギー, 15, 16

応力, 33, 34

外力, 16
片対数, 7
片対数グラフ, 7
関数, 2, 3, 8, 26
緩和時間, 14

固体, 21, 24–26, 28–31, 33, 34

散乱関数, 26

仕事, 15, 17
指數, 3–5
指數関数, 3, 6, 7, 13, 14

積分, 10–12, 33
線型, 2

相互作用, 22–24, 26, 33

対数, 7, 8
対数関数, 3, 7
弾性, 16

力, 15, 16, 23

定積分, 10

動径分布, 26, 27

熱エネルギー, 18
運動エネルギー, 18

ひずみ, 34
歪んだかご, 34, 35
微積分, 8, 11, 16
微分, 8–10, 23
微分方程式, 12
非保存力, 17

物理モデル, 4, 12, 15
不定積分, 11, 13

保存力, 16
ポテンシャル, 16, 23, 24, 28, 33

摩擦力, 17

ミクロな応力, 35

粒子, 18, 21–30, 32–35
流動, 34, 35
両対数, 8
両対数グラフ, 7, 8

Lennard-Jones ポテンシャル, 22