An order parameter equation for non-linear rheology of dense colloidal suspensions

東京大学総合文化研究科　大槻道夫[1], 佐々真一[2]

1 Introduction

ガラス、コロイド分散系、過冷却液体などの緩和時間が極端に遅い物質はガラス状物質と呼ばれる。これらのガラス状物質に加えられたひずみ速度γと応力の間の関係（レオロジー特性）は、物質の密度、温度などの環境条件によって大きく変化する。高温低密度状態では、剪断応力σ_{xy}はひずみ速度γの線形関数として振る舞う。一方、低温高密度状態になると、その線形関係が破れて剪断応力σ_{xy}がひずみ速度γの非線形関数として振る舞うようになり、shear thinning、 shear thickening、 降伏応力の発生などが観測されるようになる [1]。

これらのレオロジー特性に関して、モード結合理論を用いた研究が、一定の成果を収めている [2, 3]。これらの研究では、密度の時間相関関数をモード結合理論を用いて計算し、そこで求めた時間相関関数から非線形グリーン・久保公式を使うことで、ガラス状物質のレオロジー特性を導いている。ただし、これらの研究で得られる記述は、ガラス状物質のレオロジー特性が良く表しているのだが、非常に複雑なものとなっている。

2 Approach

我々は、ガラス状物質を研究するにあたって、モード結合理論とは異なる手法を取ることにした [4]。具体的には、物質の応力が、物質を構成する粒子間の距離の分布を表す２体分布関数によって記述されることに着目し、 粒子の運動を記述する微視的な方程式から２体分布関数を計算することで、ガラス状物質のレオロジー特性の理解を目指した。まず、物質を構成する粒子の微視的な時間発展方程式から、平均場的な近似を用いることで、２体分布関数の閉じた時間発展方程式を導出した。次いで、その時間発展方程式から、分岐解析を行うことで、物質のレオロジー特性を記述する秩序変数方程式を導出した。

[1]E-mail: otsuki@jiro.c.u-tokyo.ac.jp
[2]E-mail: sasa@jiro.c.u-tokyo.ac.jp

3 Result

導出された秩序変数方程式は以下のようになった。

$$
\begin{aligned}
\frac{dA(t)}{dt} &= a_1\mu A + a_2\mu^2 A + 4a_3\mu AC + 4b_1 AC + 2b_2(A^2+B^2+2C^2)A - c\gamma \\
\frac{dB(t)}{dt} &= a_1\mu B + a_2\mu^2 B + 4a_3\mu BC + 4b_1 BC + 2b_2(A^2+B^2+2C^2)B \\
\frac{dC(t)}{dt} &= a_1\mu C + a_2\mu^2 C + a_3\mu(A^2+B^2-2C^2) \\
&\quad + b_1(A^2+B^2-2C^2) + 2b_2(A^2+B^2+2C^2)C \qquad (1)
\end{aligned}
$$

ここで、秩序変数 A, B, C は応力 σ_{xy}、$\sigma_{xx}-\sigma_{yy}$、$\sigma_{zz}-(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}+\sigma_{zz})/3$ に比例する秩序変数である。また、$\mu = T - T_s$ で、T は温度、$T_s, a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, c$ は定数である。これらの式で $B=C=0$ とした場合は、以下の式で表される、磁性体の臨界現象の平均場解析で得られる式と類似した形になっている [4]。

$$
\frac{dA(t)}{dt} = a(T-T_s)A + bA^3 - c\gamma \qquad (2)
$$

この式 (2) で記述される、ひずみ速度 γ と剪断応力 σ_{xy} の関係は図 1 に示されている。$T > T_{\mathrm{s}}$ の場合、定常状態で $\sigma_{xy} \sim \gamma$ の線形則が成立する。また、$T = T_{\mathrm{s}}$ の場合、$\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ のベキ乗則が成立する。$T < T_{\mathrm{s}}$ の低温状態では、$\lim_{\gamma\to 0}\sigma_{xy} = \sigma_Y$ となり、降伏応力 σ_Y の発生が見られる。また、γ がある程度大きい場合は、どの温度でも $\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ のベキ乗則が成立し、特に $T > T_{\mathrm{s}}$ の高温状態では shear thinning が起こる。これらの挙動は文献 [5] に示されている、2成分レナード・ジョーンズガラスのレオロジー特性と一致している。

また、秩序変数 B, C まで考慮した式 (1) で記述されるレオロジー特性は、図 2 に示されている。剪断速度が比較的大きい領域では A 意外の項を無視した式 (2) の結果と定性的に一致する。実際、$T > T_s$ ではニュートン則が見られ、$T = T_s$ では $\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ の関係式が成り立ち、$T < T_s$ では降伏応力の発生が見られように思われる。ところが、$b1 \neq 0$ なので、剪断応力と法線応力差のカップリング項が存在し、その影響で、σ_{xy} の傾きが γ の上昇につれて増大する shear thickening が、剪断速度の小さい領域で見られるようになる。

References

[1] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*

[2] M. Fuchs and M. E. Cates, Phys. Rev. Lett. **89**, 248304 (2002).

[3] K. Miyazaki, D. R. Reichman and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **70**, 011501 (2004).

[4] M. Otsuki and S. Sasa, J. Stat. Mech., L10004 (2006). **116**, 6228 (2002).

[5] L. Berthier and J.-L. Barrat, J. Chem. Phys. **116**, 6228 (2002).

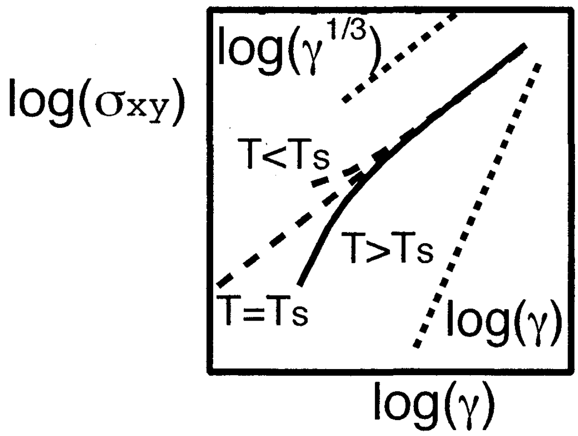

Figure 1: 式 (2) で記述される、剪断応力 σ_{xy} の剪断速度 γ 依存性

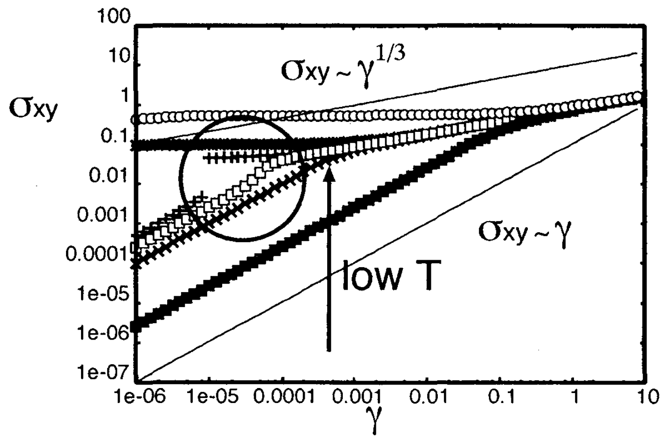

Figure 2: 式 (1) で記述される、σ_{xy} の γ 依存性。