

降伏応力流体の微視的理論：2体分布関数に注目して

東京大学総合文化研究 大槻 道夫¹, 佐々 真一

1 導入

コロイド分散系、ガラス、高分子などの物質は、図1で示したように、剪断応力 σ_{xy} と剪断速度 $\dot{\gamma}$ の関係（レオロジー特性）が温度や密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} が剪断速度 $\dot{\gamma}$ に比例するニュートン則が観測される一方、低温高密度状態では、その線形則が破れて σ_{xy} と $\dot{\gamma}$ の間に強い非線形関係が観測される。特に、極端な低温高密度状態では、剪断速度 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限でも、剪断応力が有限の値（降伏応力）を持つようになる。このような特異的なレオロジー特性は様々な興味深い現象の原因となっている。代表的な例としては、宮本らによるゴムの引っ張り実験 [1] と、中原による乾燥破壊における記憶効果 [2] が挙げられる。これらの現象の理論的研究では、物質のマクロなレオロジー特性を仮定したモデルを現象論的に適用することで解析が行われている [1, 3]。

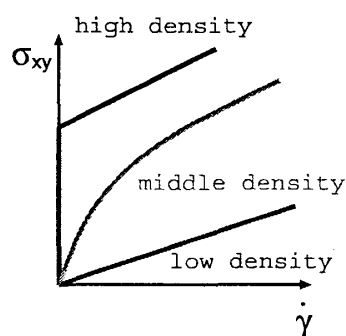


図 1: コロイド分散系、ガラス、高分子などの物質の剪断応力 σ_{xy} と剪断速度 $\dot{\gamma}$ の関係の、密度による変化

しかし、これらの現象を示す物質は、分子やコロイド粒子などのミクロな粒子から構成されているので、そのレオロジー特性は現象論的な関係式を仮定せずとも、粒子の微視的な情報から理解されるはずである。そこで、我々は、降伏応力の発生を示す物質（降伏応力流体）のレオロジー特性を表す式を、微視的なモデルから理論的に導出することを目指した。

¹E-mail: otsuki@yukawa.kyoto-u.ac.jp

粒子の微視的な運動を記述する方程式から降伏応力流体のレオロジー特性を計算する研究としては、モード結合理論を用いた解析が行われている [4, 5]。モード結合理論を用いた解析では、剪断流下の密度の時間相関関数を微視的なモデルから計算し、一般化グリーン久保公式を用いることで、降伏応力を持った物質のレオロジー特性を導出している。特に、この解析の中では、密度の時間相関関数の緩和時間の発散として、降伏応力の発生が解釈される。

だが、本来、物質の応力は、物質を構成する粒子の静的な配置から定義される量であり、動的な量である時間相関関数を用いなくとも計算できるはずである。実際、物質の応力は、粒子間に2体間力のみが働くと仮定すると、2粒子間の距離の配置を表す2体分布関数から計算される。それでは、2体分布関数を通じて見た場合、降伏応力の発生はどのように解釈されるだろうか。そこで、降伏応力の発生を表す図1を見てみよう。この図から明らかなように、降伏応力の発生は $\dot{\gamma} = 0$ で剪断応力 σ_{xy} が0から有限の値に不連続に変化する事を示している。これは同時に、2体分布関数が $\dot{\gamma} = 0$ で不連続に変化している事を示している。このことから、降伏応力が発生している状態では、 $\dot{\gamma} = 0$ の平衡状態で2体分布関数 $g_{eq}(r)$ が剪断速度 $\dot{\gamma}$ による摂動に対して不安定になっていると推測される。つまり、2体分布関数を通してみると、降伏応力の発生が、 $g_{eq}(r)$ の不安定化として理解できると推測されるのである。

この文章では、この推測に基づいた微視的な模型からのレオロジー特性の導出を紹介する(詳細は文献[6]参照)。具体的には、まず、 $\dot{\gamma} = 0$ の状態での2体分布関数の線形安定性調べ、それが、降伏応力が発生すると期待される低温高密度状態で不安定化することを示す。ついで、その不安定化する状態の近傍での、剪断速度 $\dot{\gamma}$ のもとでの2体分布関数を、分岐解析によって導出する。それによって計算された2体分布関数によって、降伏応力の発生を含む非線形レオロジー特性を表す方程式が導出される。

2 モデル

モデルは、図2のような、 $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = (\dot{\gamma}y, 0, 0)$ という流れを持った溶媒に N 個のコロイド粒子が浮かんだコロイド分散系である[7]。系の体積を V 、温度を T とする。 $\mathbf{r}_i$ を i 番目の粒子の位置とし、全粒子の位置を $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ と記述する。この粒子の位置の時間発展方程式は以下のランジュバン方程式で記述される。

$$R \left(\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} - \mathbf{v}(\mathbf{r}_i(t)) \right) = \mathbf{F}_i(\Gamma) + \xi_i(t) \quad (1)$$

ここで、 R は粒子の摩擦係数、 t は時間、 $\mathbf{F}_i(\Gamma) = \nabla_i \sum_{j \neq i} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ は i 番目の粒子に働く力で、 $U(r)$ は粒子間ポテンシャルである。 ξ は以下の式で定義されるランジュバンノイズである。

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

ここで、 k_B はボルツマン定数である。このモデルでは、溶媒との相互作用は無視している。また、慣性項も、溶媒の粘性に比べて十分小さいと仮定して無視している。

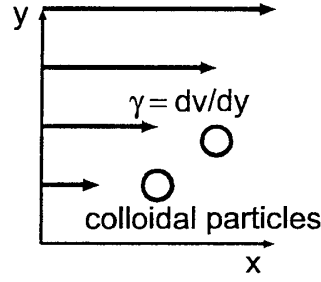


図 2: コロイド分散系のモデル

この系の応力は、2粒子間の距離の分布を表す2体分布関数

$$g(\mathbf{r}, \dot{\gamma}) = V^2/N^2 \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle \quad (3)$$

によって、以下のように表される。

$$\sigma_{xy} = \frac{\rho^2}{2} \int d\mathbf{r} \frac{xy}{r} g(\mathbf{r}, t) \frac{dU(r)}{dr}, \quad (4)$$

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

$$g(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} G_{l,m}(r, t) Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (5)$$

$xy/r^2 = 2\sqrt{\frac{2\pi}{15}} \text{Im}Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi)$ と表されるので、この式は以下のように書き直せる。

$$g(\mathbf{r}, t) = f(r, t) \frac{xy}{r^2} + \tilde{g}(\mathbf{r}, t), \quad (6)$$

ここで、 $f(r, t)$ は以下のように定義される。

$$f(r, t) = -\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \text{Im}G_{2,-2}(r, t) \quad (7)$$

$\tilde{g}(\mathbf{r}, t)$ は xy/r^2 と直行するので、この式を式 (4) に代入することで、以下の剪断応力の標識が得られる。

$$\sigma_{xy} = \frac{2\pi\rho^2}{15} \int_0^{\infty} dr r^3 \frac{\partial V(r)}{\partial r} f(r, t). \quad (8)$$

この表現は、先程述べたように、剪断応力の異常性が2体分布関数の xy/r^2 に比例する成分の不安定性として現れることを示している。そこで、以下では平衡の2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r)$ の安定性を調べる。

平衡状態の2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r)$ の不安定性を調べるには、2体分布関数の時間発展方程式が必要になる。式 (1) と式 (3) から2体分布関数の時間発展方程式を求めると、以下のようになる。

$$\frac{\partial g(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = & -2T\nabla g(\mathbf{r}, t) - 2\nabla V(r)g(\mathbf{r}, t) \\
& -2\rho \left(\int d^3\mathbf{r}' \nabla V(r')g(\mathbf{r}, t)g(\mathbf{r}', t)g(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \right) \\
& + \dot{\gamma}y \frac{d}{dx}g(\mathbf{r}, t)
\end{aligned} \tag{10}$$

ここで、2体分布関数の閉じた方程式を得るために、3体分布関数 $g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ を2体分布関数によって以下のように近似する Kirkwood 近似を用いた [8]。

$$g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = g(\mathbf{r}, t)g(\mathbf{r}', t)g(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \tag{11}$$

この近似は平衡での2体分布関数の計算 [9] や剪断流動下の2体分布関数の計算 [10] に用いられている。

3 線形安定性解析

平衡の2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r; T)$ は $\dot{\gamma} = 0$ の条件での $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0$ の等方的な解として定義される。この方程式は Born-Green 方程式と呼ばれ、数値的に解を求めることが出来る [9]。この $g_{\text{eq}}(r; T)$ の線形安定性を調べるために、2体分布関数を、平衡解 $g_{\text{eq}}(r; T)$ と平衡からの摂動 $h(\mathbf{r}, t)$ によって以下のように書き換える。

$$g(\mathbf{r}, t) = g_{\text{eq}}(r; T)(1 + h(\mathbf{r}, t)) \tag{12}$$

これを式 (10) と (9) に代入することで、摂動 $h(\mathbf{r}, t)$ の時間発展方程式を以下のように求めることができる。

$$g_{\text{eq}}(r; T) \frac{\partial}{\partial t} h(\mathbf{r}, t) = \mathcal{L}(h; T) + \mathcal{N}(h; T) + \dot{\gamma}\mathcal{G}(h; T) \tag{13}$$

ここで、 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ は線形演算子で、 $\mathcal{N}(\cdot; T)$ は非線形演算子で、 $\mathcal{G}(\cdot; T)$ は剪断速度 $\dot{\gamma}$ に比例した部分の演算子である。

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

$$h(\mathbf{r}) = \psi(r)\text{Im}Y_{2,2}(\theta, \phi) \tag{14}$$

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

$$\mathcal{L}(h; T) = \text{Im}Y_{2,2}(\theta, \phi)\mathcal{M}_2(\psi; T) \tag{15}$$

ここで、 $\mathcal{M}_2(\cdot; T)$ は $h(\mathbf{r})$ の動径部分にだけ作用する演算子である。この性質から、 $\mathcal{L}(\cdot; T)$ の固有値を計算するには、 $\mathcal{M}_2(\cdot; T)$ の固有値を計算すれば良いことがわかる。そこで、数値計算によって、幾つかの温度と密度での固有値を計算し、その結果を図3にまとめておいた。この図から、平衡での2体分布関数 $g_{\text{eq}}(r)$ が降伏応力が発生する低温高密度領域で不安定化しているのがわかる。

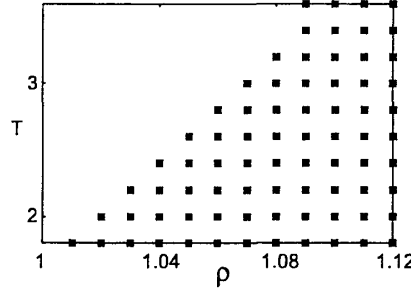


図 3: (ρ, T) 面上の相図。四角い点が $\mathcal{M}_2(\cdot; T)$ が正の固有値を持ち $g_{\text{eq}}(r)$ が不安定化している点である。

4 分岐解析解析

次に、安定性が変化する臨界点近傍での系に注目しよう。密度 ρ を固定すると、その温度以下で $g_{\text{eq}}(r)$ が不安定化する臨界温度 T_s が定義される。ここで、 $\psi_*(r)$ を、 $T = T_s$ で不安定化する $\mathcal{M}_2$ の固有関数としよう。そして、摂動 $h(\mathbf{r}, t)$ を $\mathcal{L}$ の臨界モード $\psi_*(r)\text{Im}Y_{2,2}(\theta, \phi)$ を用いて以下の形に書き換える。

$$h(\mathbf{r}, t) = A(t)\psi_*(r)\text{Im}Y_{2,2}(\theta, \phi) + s(\mathbf{r}, A(t)) \quad (16)$$

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

ここで、振幅 A の意味するものを考えてみよう。そのために、式 (16) を式 (4) に代入すると、 $T = T_s$ の近傍での剪断応力が以下のように表されることがわかる。

$$\sigma_{xy} \simeq A\sqrt{\frac{2\pi}{15}}\rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial U(r)}{\partial r} g_{\text{eq}}(r)\psi_*(r), \quad (17)$$

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

この式から、秩序変数 A の時間発展方程式を求めれば、応力の剪断速度に対する挙動が理解されることが分かる。ここで、分岐解析 [11] を行うことで式 (13) と式 (16) から振幅 $A(t)$ の時間発

展方程式を摂動的に、以下のように求めることが出来る。

$$\frac{d}{dt}A(t) = (T_s - T)aA(t) + G(A(t)) + \dot{\gamma}H(A(t)) \quad (18)$$

a は正の定数で、 $G(A)$ と $H(A)$ と一緒に式 (13) から摂動的に計算できる。ただし、その計算は非常に煩雑なので、代わりに、ここではこれらの関数の一般的な形を考え、それによって剪断応力の特異的な挙動を、定性的に調べることにする。

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

$$G(A) = b_3 A^3 + b_5 A^5 + \dots \quad (19)$$

$$H(A) = c_0 + c_2 A^2 + \dots \quad (20)$$

それでは、式 (18) と式 (17) で表されるレオロジー特性を調べてみよう。特に、 $b_3 < 0$ 場合を考える。この場合、 $\dot{\gamma} \simeq 0$ で式 (18) は

$$\frac{d}{dt}A(t) = (T_s - T)aA(t) + b_3 A(t)^3 + \dot{\gamma}c_0 \quad (21)$$

となる。ここで、 $\dot{\gamma} \simeq 0$ であることを利用して、 $\dot{\gamma}$ と A の高次の項を無視した。また、定常状態における剪断応力と剪断速度の関係を表す式は以下ようになる。

$$(T_s - T)a^* \sigma_{xy} + b_3^* \sigma_{xy}^3 + \dot{\gamma}c_0^* = 0 \quad (22)$$

この式で表される $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限でのレオロジー特性は、 $T > T_s$ の場合、式 (22) の第 2 項が無視できて、 $\sigma_{xy} \sim \dot{\gamma}$ のニュートン則が成立する。また、 $T = T_s$ の場合、第 1 項が無視できて、 $\sigma_{xy} \sim \dot{\gamma}^{1/3}$ のベキ乗則が成立する。 $T < T_s$ の低温状態では、第 3 項が無視できて、 $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \sigma_{xy} = \sigma_Y$ となり、降伏応力 σ_Y の発生が見られる。また、 $\dot{\gamma}$ がある程度大きい場合は、どの温度でも $\sigma_{xy} \sim \dot{\gamma}^{1/3}$ のベキ乗則が成立する。これらのレオロジー特性を図 4 にまとめておいた。ここで示されているレオロジー特性は、ガラス状物質のシミュレーションでも観測されている [12]。

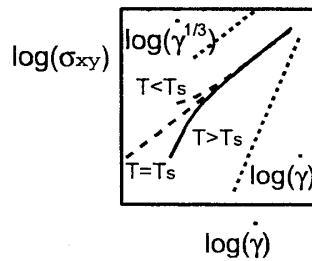


図 4: $b_3 < 0$ の場合の、剪断応力 σ_{xy} の剪断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性

5 まとめと議論

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

ここではコロイド分散系のモデルの解析を行ったが、構成方程式が式 (22) の形になる理由は、系の対称性が原因であり、モデルの詳細によらないものである。つまり、このことから、レオロジー特性が式 (22) で記述されるユニバーサリティークラスの存在が期待される。実際、シリケートメルトのレオロジー特性は式 (22) で記述されるものに非常に近く、shear thinning 指数も $2/3$ に近い値を取る [13]。今後、構成方程式 (22) の実験による検証を通じて、より良いレオロジー特性の理解が進むと期待される。

参考文献

- [1] Y. Miyamoto, K. Fukao, H. Yamao, and K. Sekimoto, Phys. Lett. **85** 4819 (2000).
- [2] A. Nakahara and Y. Matsuo, J. Stat. Mech., P07016 (2006).
- [3] M. Otsuki, Phys. Rev. E **72** 024115 (1966).
- [4] K. Miyazaki, D. R. Reichman and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **70**, 011501 (2004).
- [5] M. Fuchs and M. E. Cates, Phys. Rev. Lett. **89**, 248304 (2002).
- [6] M. Otsuki and S. Sasa, J. Stat. Mech., L10004 (2006).
- [7] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, New York, 1989).
- [8] H. S. Green, *The Molecular Theory of Fluids* (North-Holland, Amsterdam, 1952).
- [9] A. A. Broyles, J. Chem. Phys. **33**, 456 (1960).
- [10] T. Ohtsuki, Physica **108A**, 441 (1981).
- [11] M. C. Cross and P. C. Hohenberg, Rev. Mod. Phys. **65**, 851 (1993).
- [12] L. Berthier and J.-L. Barrat, J. Chem. Phys. **116**, 6228 (2002).
- [13] S. L. Webb and D. B. Dingwell, Phys. Chem. Minerals, **17** 125 (1966).