

ガラス形成液体の非ニュートン性は何が決めているのか？

[1] 要旨

“流れが速くなればなるほど、液体のべたべたさの度合い(=粘性)が小さくなる”というシアシニング現象は、ほとんどのソフトマター(複雑流体)系で観測される普遍的な非ニュートンレオロジー現象である。それはガラス形成液体の場合にも例外ではないが、その発生機構については、現在も明らかではない。ガラス形成液体は strong、fragile と呼ばれる異なる二つの動的クラスに大別されることが知られている。本研究では、ミクロな変形様式がこれらの動的クラスで大きく異なることを示すとともに、この違いに着目し、それぞれの動的クラスについて、シアシニングの発生要件を予測する表式を提案された。この予測式は、シミュレーションや実験結果とよく一致するだけでなく、一般的な実験観測量のみで表現されており、現実問題への適用が容易である。

[2] 本文

シアシニングはガラス流体が示す最も典型的な非ニュートンレオロジー現象の一つである：剪断率 $\dot{\gamma}$ が、ある閾値 $\dot{\gamma}_c$ より低ければ、 $\dot{\gamma}$ に依存しないニュートン粘性を観測し、 $\dot{\gamma}_c$ より高ければ、 $\dot{\gamma}$ の増大とともに大きく減少する非ニュートン粘性を観測する。ガラス形成液体に見られるシアシニングは、しばしば、シアバンドや破壊といったより複雑な現象へ発展し、系の流動特性や力学特性を劇的に変更することが知られている。そのため、ガラス形成液体が示すシアシニングの発生機構を理解することは、様々なガラス材料の生産・加工といった産業上の応用に資するのみならず、溶岩流のような大規模スケールで発生する火山現象などを理解する上でも重要である。しかしながら、過去数十年の間に、優に十を超える様々な理論モデルの提案があり、多くの研究が展開されたにも関わらず、現在においてもこの現象の発生機構は明らかではない。

ガラス形成液体のシアシニングの発生機構として提案されたモデルの中で代表的なものは、ソフトマター系でしばしば観測される発生機構と共通している。すなわち、「系に内在する時間スケール(τ ;構造緩和時間)」と「外的な流れの時間スケール($\dot{\gamma}^{-1}$;剪断率の逆数)」の競合として理解され、 $\dot{\gamma}\tau$ が1を超える程度の流れを加えた場合に、流れの効果が優勢となり、緩和が促進されるという仕組みである。このようなシアシニングの発生機構は、高分子、液晶、臨界流体をはじめとする多くのソフトマター系で見られ、ガラス形成液体の場合にも、ごく自然に適用されるように思われる。しかし、ガラス形成液体のシアシニングに関する既存の実験やシミュレーション結果を詳細に検討すると、緩和時間 τ よりも何桁も小さな時間スケールの流れ($\dot{\gamma}\tau \ll 1$)を掛けた場合でも、既に顕著な粘性の減少が見られる。この事実は、ガラス形成液体では、従来のソフトマター系には該当しない新奇な発生機構がシアシニングを支配している可能性を強く示唆している。

過去、ガラス形成液体のシアシニング現象へのアプローチとして、多くのシミュレーション研究が展開されてきたが、そのほとんどは、“fragile”と称されるガラス形成液体に焦点を当てたものであった。しかし、ガラス形成液体には、もう一つの重要な動的クラスとして、“strong”ガラス形成液体がある。この二つのクラスで、構造緩和時間の温度依存性や密度依存性は著しく異なっており、両クラス間の緩和機構の違いが示唆される。そのため、見かけ上は、strongおよびfragile液体ともに、非常に似通ったレオロジー曲線を示すが、この見た目の類似性は、必ずしも両者が共通の発生機構を持つことを意味しない。

最近、東京大学生産技術研究所の研究グループは、このような異なる二つのクラスに属するガラス形成液体の典型的なモデル系についてシミュレーション研究を行い、ミクロな粒子配置に見られるレオロジー応答の質的な違いを明らかにした。この違いは、両クラスにおける密度の役割の違いに由来することを指摘し、それぞれのクラスのガラス形成液体について、シアニングの発生要件を予測する表式を提案した。この理論予測は実際のシミュレーションや実験を定量的に説明するだけでなく、観測量のみで閉じた表現であるため、現実問題に容易に適用できる。この成果は、JPSJの2023年2月号に掲載された。

一般に、**fragile** ガラス形成液体では、最隣接粒子間距離での斥力相互作用が支配的であり、粒子数密度は局所的にも保存される。一方、シリカに代表される(ネットワーク形成型)**strong** ガラス形成液体では、粒子数密度は局所的には保存されず、密度場それ自体は構造緩和を阻害する要因として直接には関与しない。剪断流下では、ミクロな粒子配置は流れの対称性に従って変形を受けるが、**fragile** 液体の場合には、この移流の効果は保存則(連続の式)を反映する。一方、**strong** 液体の場合にも、ネットワークの単位構造(シリカメルトであれば SiO_4 四面体構造)が流れの対称性に従って変形を受けるが、この粒子配置に対する移流の効果は保存則を反映しない。

論文では、このような粒子構造に関する異なるレオロジー応答に基づき、両クラスのシアニングの発生要件を提案している：**fragile** 液体の場合には、体積分率が $\dot{\gamma}\tau \ll 1$ 程度低減されると考えることで、閾値は $\dot{\gamma}_c^{(\text{fragile})} = \left(n \frac{\partial \tau}{\partial n}\right)^{-1}$ のように与えられる(n ; 密度)。一方、**strong** 液体の場合には、

励起エネルギーが $\dot{\gamma}\tau \ll 1$ 程度低減されると考えることで、閾値は $\dot{\gamma}_c^{(\text{strong})} = \left(\frac{E}{T}\tau\right)^{-1}$ のように与えられる(E ; 平衡系で測った励起エネルギー, E ; 温度)。これらの予測は、モデル系のシミュレーション結果と定量的に一致するだけでなく、メルト状態にある金属ガラスやソーダガラスのシアニングのオンセットをよく再現する。また $\dot{\gamma}_c^{(\text{fragile})}$, $\dot{\gamma}_c^{(\text{strong})}$ とともに、ガラス転移点近傍において、 τ^{-1} よりも数桁小さい値となる。本研究は、ガラス形成液体のシアニングの発生機構に対し新たな知見を提供するもので、今後、ミクロな基礎付け、様々な系での検証・応用などの展開が期待される。

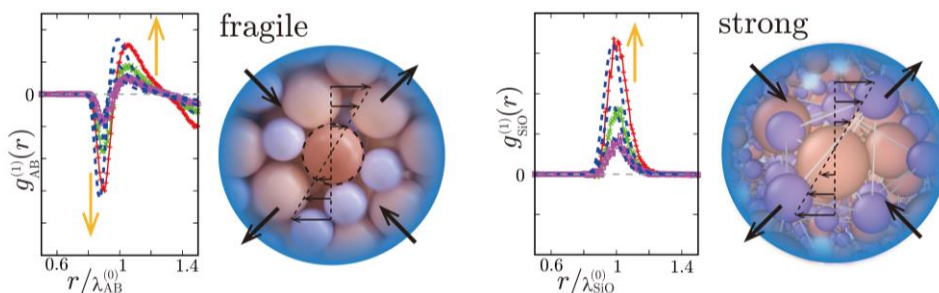


図 1. 剪断流下での、2 体相関関数の平衡状態からの偏差: **fragile** 液体(左)および **strong** 液体の場合(右). 粒子構造の変形様式は、局所的な保存則の有効性の度合いに大きく依存する。

原論文 (2023 年 1 月 23 日公開済)

The Qualitative Difference in Flow Responses between Network-Forming Strong and Fragile Liquids

A. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 023802 (2023).

<情報提供：古川亮（東京大学生産技術研究所）>