分子シミュレーションによる ダイラタント現象へのアプローチ A Molecular Dynamics Simulation of the Shear Thickening Phenomena

高度情報科学技術研究機構 城野 亮太、手島 正吾

概要

液体にせん断を加えたときに粘度が増し固体のように振る舞うことをダイラタンシーといい、 身近なところでは水溶き片栗粉などに現れる流体力学の一現象である。ダイラタント現象の応用 先としてスペースデブリ(宇宙ごみ)など高速に飛来する物体に対する柔軟かつ耐衝撃に優れた 宇宙服材料への展開など、その用途に大きな可能性を秘めているが、粘度変化の起源、特に分子 論的なメカニズムは未だわかっていない. 我々は非平衡分子動力学法によって流体粒子中の剛体 球のシミュレーションを用いたダイラタント現象の発現に成功した。剛体球周りおよび流体粒子 周りの2次元対分布関数から、ダイラタント現象が発現するときには微細構造が異方性を持つこ とを示し、流体粒子と剛体球の大きさの違いに起因する速度の違いによってこの異方性が現れる ことを見出した。この速度差によって流体粒子と剛体球の衝突が引き起こされ系の粘度が上昇す ることを明らかにした [1]。

1. はじめに

ダイラタント現象の学術研究では剛体球を ニュートン流体に浸したものとみなせるシリ カ粒子(アモルファスSiO₂)とポリエチレン グリコール (polyethylene glycol, PEG) 水 溶液の組み合わせが実験・計算共に良く調べ られている「2-5」。特に剛体に働く相互作 用のうち流体からの寄与をストークス方程式 に基づいて計算し、剛体間相互作用はニュー トンの運動方程式を解くことによって時間発 展させるストークスダイナミクスという手法 は、ダイラタント流体の起源に迫る成果を上 げきた [6-9]。この方法では、ニュートン 流体に浸された剛体に作用する力は、剛体と 流体の間の相互作用を特徴付ける流体力学的 相互作用、剛体間の相互作用を表す非流体力、 および系の温度によるランダム力である。流 体力学的相互作用は、流体を支配する方程式

であるナビエ・ストークス方程式を解くこと によって得られる。液体のような非圧縮性流 体に限定し、またレイノルズ数と呼ばれる 系の密度 ρ 、代表長さL、代表速さU、粘度 η の比 $Re = \rho LU/\eta$ の値が十分に小さい時、 ナビエ・ストークス方程式はストークス方程 式と呼ばれる形に簡略化できる。

$\partial_t \boldsymbol{v} = \boldsymbol{g} - \boldsymbol{\nabla} p / \rho + (\eta / \rho) \boldsymbol{\nabla}^2 \boldsymbol{v}$

ここで流体の流速 v、圧力 p、外力 gであ る。この方程式を、溶液中を沈んでゆく球形 粒子のような系について適用すると解析解 F=6 $\pi\mu av$ が得られ、Stokesの抵抗法則とし て知られている。しかし初期速度を設定した ときのナビエ・ストークス方程式の一般解 は懸賞問題 [10] となるほどに難問で、残 念ながらストークス方程式にも一般解は与え

られていない。そこで解析解が与えられてい る二体問題「11、12」をベースとして、数 値的に多体問題にアプローチする方法が取ら れてきた。最近の研究では固体粒子間の摩擦 がダイラタンシーを再現する上で重要である ことがわかっている。また、粒子周りの微細 構造解析により粘度変化が起き始める臨界せ ん断速度前後での特徴的な構造変化が実験 [13、14]・計算[6]の両面で観測されて いる。しかし、流体力学的相互作用の起源と その振る舞いは、分子レベルでの相互作用と いう観点からは完全には明らかではない。さ らにこれらのマクロスケールシミュレーショ ン手法では流体が連続体モデルとして扱われ るため、流体の微細構造についてはこれまで 議論されてこなかった。

我々は、系の支配方程式をニュートンの運動方程式F=maに求め、流体を構成する粒子についても剛体球と同じように取り扱うことで、ダイラタント現象発現の分子論的メカニズムを明らかにしようと考えた。

2. 計算方法と系の構築

系は同種の3000粒子からなるとした。粒 径約1nmの剛体球は正十二面体の頂点20点 に粒子を配置し、その粒子間に掛かる力が2 ×10⁻³kcal・mol⁻¹Å⁻²以下になるまで構造 最適化することで得た(図1)。シミュレー ション中は結合長および結合角を固定し剛 体として取り扱った。この剛体球を0、10、 15、20、25個配置し残りを同種の粒子で流 体粒子として埋めることで総粒子数が等しい 系を構築した。例えば剛体球が20個の系で は、400粒子(20粒子×20個)が剛体球を、 残り2600個の粒子が流体粒子を構成してい る。粒子間に働く力はStillinger-Weber 型の 力場[15]を用いた。

せん断速度 $\dot{\gamma}$ における粘度 η ($\dot{\gamma}$) は応力 テンソル P_{xy} のアンサンブル平均 $\langle P_{xy} \rangle$ を使っ て $\eta(\dot{\gamma}) = -\langle P_{xy} \rangle / \dot{\gamma}$ のように表される。 般に分子シミュレーションにおける応力テン ソルの各要素は揺らぎが大きく収束しにくい ことが知られている。実際本研究で用いた 3000粒子系で応力テンソルのアンサンブル 平均を求めると標準偏差が6.5×10⁸ Paもの 揺らぎとなり、例えば水の粘度は10⁻³ Pa s であるようにmPa s (ミリパスカル秒)のオー ダーで議論される物理量を求めるには心もと ない。応力テンソルをせん断速度で除した粘 度の標準偏差が十分小さな値になるためには 少なくともせん断速度が10⁸ s⁻¹よりも速く なくてはならない。したがってこのような速 いせん断速度でダイラタンシーが起きる条件 を探す必要がある。

我々はペクレ数と呼ばれる移流(せん断速 度に特徴づけられる流れ)と拡散(分子の熱 揺らぎに特徴づけられる量)の比が、100程 度になるとダイラタンシーが起きる傾向があ るという報告 [16、17] に着目した。ペク レ数Peは拡散係数Dと代表長さa、せん断速 度 γ を用いてPe= $\dot{\gamma}a^2/D$ のように表される。 ペクレ数Peが100になるためには、系の代表 長さを正十二面体による剛体球の粒径1 nm、 せん断速度を10⁸ s⁻¹とすると、拡散係数Dは ~10⁻¹¹ m² s⁻¹でなくてはならない。用いた 力場での拡散係数が~10⁻⁹ m² s⁻¹ であるこ とから質量を10⁶倍することで分子運動を抑



図1 正十二面体の頂点に粒子を配置すること によって作成した剛体球

制し、拡散係数が 5×10⁻¹² m² s⁻¹の系を作 成した。このような質量改変により得られた 岡体球の重さ(6×10^{−16} g)と流体粒子の示 す拡散係数(5×10⁻¹² m² s⁻¹)は、ダイラ タンシーの研究に広く用いられるポリエチレ ングリコール中のシリカ球の系における粒 径40nmのシリカ球の重さとポリエチレング リコールの拡散係数と似通っていた。この 様にして得られた計算条件で温度圧力一定 の平衡化を行い密度が 1kg mm⁻³ の系を得 た。せん断速度 ýの非平衡分子動力学計算は LAMMPS [18] に実装されているSLLOD 法[19]を用いて行った。系の温度は能勢 -Hoover 熱浴により300 Kになるよう制御し た。時間発展は10fs刻みで行い、定常状態を 得るための準備計算の後、99nsの計算を行っ た。

3. 結果

3.1 レオロジープロット

図2はペクレ数に対する粘度の値をプロッ トしたものである。参照系とした剛体球が含 まれていない系を除いた全ての曲線はダイラ タンシーの挙動を示した。剛体球の体積分率 あるいは濃度が上昇するに連れ、ダイラタン シーが始まるペクレ数の値である臨界ペクレ 数は減少し、これまでの一般的な実験の報告 と一致した。このダイラタンシー発現機構 を明らかにするため剛体球20個を流体粒子 2600個に浸した系(図2の緑線)について詳 細に解析した。以降この臨界ペクレ数50を境 に低ペクレ数側をニュートン流体領域、高ペ クレ数領域をダイラタント流体領域とする。

3.2 動径分布関数

図3は系の動径分布関数 **g**(r)である。流 体粒子周りの流体粒子の動径分布関数 **g**_{pp} (r)(図3(a))ではせん断なしの平衡状態(Pe =0)で見られた第一溶媒和圏および第二 溶媒和圏を示す3 Åおよび4.5 Åのピークは、

ニュートン流体領域ではPeが増加するに連 れより急峻になっていく。しかし臨界せん断 速度Pe=50.0を超えてダイラタント流体領域 に入るとこれらの溶媒和構造は壊れ、特に第 二溶媒和圏については失われた。これはせん 断によって流体粒子間の距離がある特定の値 に制限され構造化していくが、あるせん断速 度を境にそのような構造を維持できなくなる ことを示す。このような変化は図3(b)に示 した剛体球重心周りの流体粒子の動径分布関 数 $g_{Rp}(r)$ ではより顕著である。剛体球の 第一溶媒和圏に相当する6.5Åのピークの振 る舞いは流体粒子の動径分布関数 g pp (r) と 同様の傾向を示したが、臨界せん断速度を超 えると新たに5.6Åにピークが現れた。この ピークは剛体球を構成する正五角形面のホロ ウサイト(中空位)に流体粒子が配位した構 造に対応し(図3(b))、ペクレ数の増加とと もに成長した。したがってこの構造がダイラ タンシーの起源である可能性がある。一方、 図3(c) に示したように剛体球重心間の動径 分布関数 **g**_{RR}(r) は平衡状態における10.3 Åのピークは、せん断をかけることによって ニュートン流体・ダイラタント流体問わず構 造が壊れ、臨界ペクレ数からダイラタント流



図 2 剛体球が0、10、15、20、25個入った系 のレオロジープロット

体領域に移行すると剛体球同士が接近してい た。したがって、ダイラタンシーがおきてい るときには剛体球と流体粒子の間あるいは剛 体球間の接近、すなわち衝突があり、これが ダイラタンシーの起源である可能性がある。

3.3 微細構造

先の動径分布関数を、せん断流れに沿った 方向(x軸)とそれに垂直なせん断速度の勾 配方向(y軸)に分けて対分布関数 h(x, y) として表示したものが図4である。9つの分 布図のうち、左列はニュートン流体領域、中 列は臨界せん断速度、右列はダイラタント流 体領域のときの分布であり、上段は流体粒 子周りの流体粒子の対分布 hpp (x, y)、中段 は剛体球周りの流体粒子の対分布 $h_{Bp}(x, y)$ 、 下段は剛体球周りの剛体球の対分布 h_{RR} (x, y) である。流体粒子間の対分布関数 h_{pp} (x, y)は内側に第一溶媒和圏に相当するほぼ真 円の分布があり、ニュートン流体領域からダ イラタント流体領域にかけて大きな変化は無 い。一方で剛体球周りの流体粒子の対分布 $h_{Rp}(x, y)$ については臨界せん断速度までと ダイラタント流体領域とで顕著な違いが見ら れた。ニュートン流体領域では等方的であっ た $h_{Rp}(x, y)$ は、ダイラタント流体領域で異 方的であった。

分布図の原点を剛体球重心に取った場合、 せん断流れに沿った方向(x軸)とそれに垂 直なせん断速度の勾配方向(y軸)について y>0, x<0およびy<0, x>0の領域では、流体 粒子は剛体球重心よりも速いため流体粒子が 剛体球へ衝突する。分子運動に起因する速度 に比べてせん断流れが速い場合、粒子にとっ てせん断流れによって生じるせん断流れ層を 行き来することは難しいため、小さな流体粒 子は大きな剛体球に堰き止められ大きな力が かかり、粘度上昇の原因となっている。一方 y>0, x>0およびy<0, x<0の領域では、剛体 球の速度に比べ流体粒子の速度が遅く、流体 粒子が剛体球へ追いつけず、分布として疎な 領域となって現れている。このようにして点 対称異方的な対分布関数が形成された。本研



図3 20個の剛体球を2600個の流体粒子中に 浸した系の動径分布関数。(a)流体粒 子-流体粒子間、(b)剛体球の重心と流 体粒子間、(c)剛体球の重心間。いずれ のグラフもペクレ数Peが0(せん断をか けない平衡状態)、42.9(ニュートン流 体として振る舞っている非平衡定常状 態)、50.0(臨界せん断速度)、51.4(ダ イラタンシーが発現している非平衡定常 状態)での動径分布関数を示した。 究では粒子間に働く相互作用は分子間力のみ を仮定し、マクロスケールで導入されている 潤滑力や摩擦力といった項を直接取り入れて

いない。このようなマイクロスケールで初め て定義される量について分子レベルから知見 が与えられると考える。



図4 流体粒子周りの流体粒子の対分布関数(a)-(c)、剛体球周りの流体粒子の対分布関数(d)-(f)、
 剛体球周りの剛体球の対分布関数(g)-(i)。(a)、(d)、(g)はニュートン流体領域(Pe=42.9)、(b)、
 (e)、(h)は臨界せん断速度(Pe=50.0)、(c)、(f)、(i)はダイラタント流体領域での分布を示す。

剛体球周りの剛体球の対分布*h_{RR}*(*x*, *y*)は ニュートン流体領域ではことなるせん断流れ 層にある剛体球同士の衝突を示していたもの の系の粘度としては大きく変化せず、ペクレ 数が増加するに連れ同じせん断流れ層にある 剛体球同士でしか接近できなくなることがわ かった。したがって衝突には剛体球と流体粒 子のような異なる大きさの粒子が存在するこ とが重要であると考えられる。

4. おわりに

本稿ではダイラタンシーという現象につい て非平衡分子動力学によるアプローチを行 い、粒子間の衝突によって粘度変化が引き 起こされていることを示す結果を紹介した。 ニュートンの運動方程式から流体力学の支配 方程式であるナビエ・ストークス方程式にア プローチする方法は、マクロスケールで初め て定義される摩擦等の語句をミクロスケール で説明できる可能性があり現象の理解・制御 に大きく役立つと考えている。今後は各階層 の支配方程式を統一的に理解するための枠組 みを構築することでマクロ現象とミクロ現象 を理解していきたい。

謝辞

本研究は、防衛装備庁安全保障技術研究推 進制度JPJ004596の支援を受けて実施しま した。また、本研究成果は筑波大学計算科 学研究センターの学際共同利用プログラム (cygnus)を利用して得られたものです。プ ロジェクトリーダーの筑波大学藤田淳一教 授、メンバーの筑波大学赤田圭史助教、住友 電気工業株式会社新領域技術研究所小野木伯 薫様、大久保総一郎様、藤森利彦様には細部 にわたる議論をしていただきました。この場 を借りて感謝申し上げます。

参考文献

[1] Jono, R., Tejima, T., Fujita,

J-I., Microstructure of the Fluid Particles around the Rigid Body at the Shear-thickening State toward Understanding of the Fluid Mechanics, Sci. Rep.,11, 24204 (2021)

- [2] Brown, E., Jaeger, H. M., Shear thickening in concentrated suspensions: phenomenology, mechanisms and relations to jamming, Rep. Prog. Phys.77, 046602 (2014)
- [3] Hasanzadeh, M., Mottaghitalab,
 V., The Role of Shear-Thickening Fluids (STFs) in Ballistic and Stab-Resistance Improvement of Flexible Armor, J. Mater. Eng. Perform., 23, 1182 (2014)
- [4] Kamibayashi, M., Ogura, H., Otsubo, Y., Shear-thickening flow of nanoparticle suspensions flocculated by polymer bridging, J.Colloid.Inter. Sci., 321, 294 (2008)
- [5] Lee, J., Jiang, Z., Wang, J., Sandy, A.
 R., Narayanan, S., Unraveling the Role of Order-to-Disorder Transition in Shear Thickening Suspensions, Phys.Rev.Lett., 120, 028002 (2018)
- [6] Brady, J. F., Bossis, G., Stokesian Dynamics, Annu. Rev. Fluid Mech. 20, 111 (1988).
- [7] Chen, K., Wang, Y., Xuan, S., Gong,
 X., A hybrid molecular dynamics study on the non-Newtonian rheological behaviors of shear thickening fluid, J.Colloid Interf. Sci., 497, 378 (2017)
- [8] Nakayama, Y., Yamamoto, R., Simulation Method to Resolve Hydrodynamic Interactions in Colloidal Dispersions, Phys.Rev. E

71, 036707 (2005)

- [9] Seto, R., Mari, R., Morris, J. F., Denn, M. M., Discontinuous Shear Thickening of Frictional Hard-Sphere Suspensions, Phys.Rev Lett., 111, 218301 (2013)
- [10] http://www.claymath.org/ millennium-problems/navier-stokesequation
- [11] Brenner, H., O' Neill, M. E., On the Stokes Resistance of Multiparticle Systems in a Linear Shear Field, Chem.Eng.Sci., 27, 1421 (1972)
- [12] Mazur, P., Saarloos, W.V., Many-Sphere Hydrodynamic Interactions and Mobilities in a Suspension, Physica, 115A, 21 (1982)
- [13] Parsi, F., Gadala-Maria, F., Fore-and-Aft Asymmetry in a Concentrated Suspension of Solid Spheres, J.Rheol., 31, 825 (1987)
- [14] Cheng, X., McCoy, J. H., Israelachvili, J. N., Cohen, I., Imaging the Microscopic Structure of Shear Thinning and Thickening Colloidal Suspensions, Science, 333, 1276 (2011)

- [15] Chan, H., Cherukara, M. J., Narayanan, B., Loeffler, T. D., Benmore, C., Gray, S. K., Sankaranarayanan, S. K. R. S., Machine Learning Coarse Grained Models for Water, Nat.Commun., 10, 379 (2019)
- [16] Nakamura, H. Ishii, M., Makino, S., Dominant Model of Shear Thickening Behavior of Concentrated Suspensions of Monodispersed Colloidal Particles, J.Soc.PowderTechnol.Jpn., 56, 438 (2019)
- [17] Bender, J., Wagner, N. J., Reversible Shear Thickening in Monodisperse and Bidisperse Colloidal Dispersions, J.Rheology, 40, 899 (1996)
- [18] Plimpton, S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J Comp Phys, 117, 1 (1995)
- [19] Evans, D. J., Morriss, G. P., Nonlinear-Response Theory for Steady Planar Couette Flow, Phys Rev A, 30, 1528 (1984)