

ガラスの流動化を生み出すミクロな構造 —90 年来の未解明問題の解明：Herschel-Bulkley 則の構造起源—

1. 発表者：

大山 倫弘（日本学術振興会 特別研究員（研究当時）／産業技術総合研究所 数理先端材料モデリングオープンイノベーションラボラトリ 協力研究員（研究当時））

水野 英如（東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻 助教）

池田 昌司（東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻 准教授）

2. 発表のポイント：

- ◆基準振動解析（注 1）と呼ばれる手法を拡張し、外力によるガラスの流動化（注 2、3）の起源となるミクロな構造を特定する手法を開発した。
- ◆開発した手法と理論的な解析を組み合わせることで、90 年来の未解明問題であった普遍的レオロジー法則（Herschel-Bulkley 則）（注 4、5）の構造起源の特定に成功した。
- ◆本研究成果は、レオロジー特性とミクロな性質を結びつける。より複雑な物質へ同様の解析を拡張できれば、所望のレオロジー特性を持つ物質の設計指針の確立に繋がれると期待される。

3. 発表概要：

セメントやマヨネーズ、歯磨き粉など、身の回りの多くの物質は静置状態では流動せず固体的に振る舞いますが、一定以上の力を加えると流体のように流れます。こうした性質を利用することで、例えば歯磨き粉の場合には適量を歯ブラシの上に乗せることができます。降伏流体と呼ばれるこれらの物質は、普遍的に Herschel-Bulkley 則と呼ばれるレオロジー法則に従うことが経験的に知られていました。統計力学（注 6）的観点では、分子などの構成要素を持つミクロな構造や運動がマクロな物性を決定すると期待されますが、Herschel-Bulkley 則のミクロな起源は、同法則の発見から 90 年以上たった今も未解明のままです。

日本学術振興会の大山倫弘特別研究員（研究当時）、東京大学大学院総合文化研究科の水野英如助教、池田昌司准教授は、コンピュータシミュレーションと理論解析を用いて、Herschel-Bulkley 則に従う最もシンプルな物質である単純ガラス（注 7）において、同法則のミクロな構造起源の解明に成功しました。

本研究では、まず基準振動解析という手法を拡張し、外力により流動化したガラスに適用することで、流動化の起源となるミクロな構造が虚数振動数を持つ固有振動モードとして抽出できることを発見しました。さらに降伏臨界性（注 8）に立脚した理論的解析により、それらの特徴的構造から定量的に Herschel-Bulkley 則が説明できることを示しました。このことは、本開発手法で抽出された構造こそが同法則のミクロな起源とみなせることを意味します。

本研究成果は、マクロなレオロジー特性にミクロな構成要素の観点での理解を与えるものです。本研究で開発した手法をより複雑な物質に適用できるように拡張することができれば、将来的に様々な物質のレオロジー特性の設計指針が獲得できるようになると期待されます。

4. 発表内容：

<研究の背景とこれまでの課題>

物質の状態というと、液体や固体など相状態が明確なものが有名ですが、厳密にはそのどちらにも属さない物質も存在します。液体のように乱雑な構造のまま固まり剛性を発現するようになったガラスがその一例といえます。窓ガラスのほか、歯磨き粉や砂山、プラスチック製品など、日常生活で身の回りにあふれる物質の多くは、実はこうしたガラス状態にあります。それらの物理的性質については現在も十分な理解は得られていません。

これら広義のガラス物質に力を加えた際の変形の様子、いわゆるレオロジー挙動は、ガラスの物理的な性質を探るといって基礎物理学的な興味の対象としても、材料開発や製造プロセス設計などの工学的観点でも大きな重要性を有し、これまで多くの研究が行われてきました。

1926年、Herschel、Bulkleyの二人は、異なる圧力の下でゴムベンゼン溶液の粘度を系統的に調べ、そのレオロジー関係式が簡単なべき則で精度良く記述できることを発見しました。現在では発見者二人の名前からHerschel-Bulkley則と呼ばれるこの法則は、発見から90年以上を経てセメント、マヨネーズ、絵の具、血液、野菜など、日常目にする多くの物質で普遍的に成立することが確認されてきました。統計力学的な立場では、マクロな物性はミクロな構造や動力学によって決定されると期待されますが、経験的な普遍性の確立とは裏腹に、同法則の背後のミクロな起源はこれまで未解明のままでした。

<研究の内容>

本研究では、コンピュータシミュレーション、従来のデータ解析手法の拡張、そして理論解析の組み合わせによりHerschel-Bulkley則のミクロな構造起源を特定することに成功しました。

まず、大規模なコンピュータシミュレーションを行い、様々な条件において、外力の下で定常的に流動化されたガラスの詳細な構造データを網羅的に取得しました。

計算手法には分子動力学法を用いました。この手法ではニュートンの運動方程式に従ってすべての分子の運動を直接計算するため、古典力学に従う現象を詳細に再現できます。特に、本研究ではHerschel-Bulkley則に従う最もシンプルな系として知られる単純ガラス（同程度の大きさの球形粒子だけで構成された理想化されたガラス）を対象にし、同法則の起源の解明を目指しました。

続いて、基準振動解析という手法を拡張し、コンピュータシミュレーションで得られた流動化ガラスの瞬間的構造に適用することで、流動化の起源となるミクロな構造の特定に成功しました。

基準振動解析という手法は、固体が有する固有の振動パターンを抽出する手法です。従来は構成分子の間に働く力が釣り合っている、力学的平衡状態にある固体を対象に固有振動パターンを解析する手法が確立され、固体物性についての理解が深められてきました。本研究ではこの手法を、力の釣り合いがなく構造が時々刻々変化する流動状態のガラスに拡張し、これまでの知見とは全く違った性質が定量化できることを見いだしました。

流動状態のガラスでは、力学的平衡状態にある固体では観察されることのない、虚数振動数を持った振動パターンが観測されました。こうした虚数振動数は構造が不安定である状態と解釈できますが、本研究ではこの特異な固有振動の不安定性が、まさに流動化の起源になっていることを直接示すことに成功しました。これらの特異な固有振動に寄与している粒子を特定することで、流動化の核ともいえるミクロな構造起源を直接可視化することができます（図1）。

さらに、理論的な解析によって基準振動解析で得られた上述の流動化の核こそが、長年の謎であった Herschel-Bulkley 則の構造起源になっていることを示しました。

これまで基準振動解析を行う際は、固有振動を特徴づける振動数の絶対値が注目されていましたが、本研究では虚数振動数を持つ振動モードの個数（流動化核の個数に対応する）に注目しました。得られた流動化核個数の統計量に降伏臨界性という理論の文脈で解釈を与えることで、流動化核の個数から Herschel-Bulkley 則が定量的に導けることを示しました。つまり、ここで注目していた流動化核ともいえるミクロな局所構造こそが、Herschel-Bulkley 則の構造起源であることが明らかになりました。

<本研究の意義・今後の展開>

本研究成果は、ガラスのレオロジーについての理解を大きく進展させるものでしたが、同時に降伏臨界性に基づく理論の正しさを数値計算データを用いて証明したという意義も有しています。降伏臨界性は、ガラスの本質的かつ普遍的な性質の候補として近年注目を集めている限界安定性（注9）と呼ばれる性質と密接に関係していることも近年明らかにされています。本研究成果は、こうした限界安定性、つまりガラスの本質的な性質についてのレオロジーや流動化現象の観点での理解の進展につながると期待されます。

また、本研究成果は、マクロなレオロジー特性と構成要素のミクロな性質を結びつけるものであり、同様の手法をより複雑な物質へと拡張することができれば、所望のレオロジー特性を持つ材料の開発に向けた設計指針が提示可能になると期待されます。

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業・特別研究員奨励費 20J00802（研究代表者：大山倫弘）、若手研究 20K14436（研究代表者：大山倫弘）、若手研究 19K14670（研究代表者：水野英如）、若手研究(A)（研究代表者：池田昌司）、基盤研究(S) 18H05225（研究代表者：鹿野田一司）、基盤研究(B) 19H01812（研究代表者：吉野元）、基盤研究(B) 20H01868（研究代表者：池田昌司）、基盤研究(A) 20H00128（研究代表者：宮崎州正）、および、旭硝子財団・研究助成金（研究代表者：水野英如）の支援を受けて行われました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：*Physical Review Letters*（米国夏時間9月3日出版）

論文タイトル：Instantaneous Normal Modes Reveal Structural Signatures for the Herschel-Bulkley Rheology in Sheared Glasses

著者：Norihiro Oyama*, Hideyuki Mizuno, Atsushi Ikeda

DOI 番号：10.1103/PhysRevLett.127.108003

URL：<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.127.108003>

6. 問い合わせ先：

東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻

准教授 池田 昌司（いけだ あつし）

研究室ウェブサイト：<https://park.itc.u-tokyo.ac.jp/ikedagroup/>

7. 用語解説：

(注1) 基準振動解析

固体はそれぞれ固有の振動パターンを有している。基準振動解析は力学的安定状態にある固体を対象に、そうした固有振動を算出するための解析手法である。

(注2) ガラス

一般に固体というと、構成分子が規則正しく整列した結晶を指す事が多い。一方、構成要素（広義のガラスの場合には分子に限らず、コロイド粒子やマクロな砂粒の場合もある）が液体のように乱雑な構造のまま固まり剛性を発現するようになった固体のことをガラスと呼ぶ。物理学的観点ではガラスの諸性質はまだ完全には解明されていない。

(注3) ガラスの流動化

ガラスに力を加えると構成要素（分子や粒子など）の配置が不可逆的に変化する塑性変形が観察される。外力の下で塑性変形が断続的あるいは連続的に発生することでガラスは流動的に振る舞うことができる（例：マヨネーズや歯磨き粉をチューブから出す際など）。

(注4) レオロジー

物質に加えた力とその結果得られるひずみ（変形）との関係を扱う学問。

(注5) Herschel-Bulkley 則

歯磨き粉やマヨネーズなどのように静置状態では固体のように振る舞うが一定以上の力を加えると液体のように流動性を獲得する物質が存在し、これらは降伏流体と呼ばれる。Herschel-Bulkley 則は様々な降伏流体のレオロジー関係（力とひずみの関係）を普遍的に表現可能な経験的法則。

(注6) 統計力学

ミクロな分子の構造・運動とマクロな物性を結びつける学問。熱力学的平衡状態について完成した理論体系が得られているが、本研究の対象のような非平衡系を扱った理論はいまだ発展途上で、完成には程遠い。

(注7) 単純ガラス

同程度の大きさの球形粒子のみで構成されるガラス。Herschel-Bulkley 則に従う最もシンプルな物質と考えられている。

(注8) 降伏臨界性

降伏現象がいわゆる非平衡臨界現象として扱えるとする理論。種々の物理量の間にも関係が存在することを予言する。この理論から Herschel-Bulkley 則も自然に導かれるが、理論構築時に導入される重要な物理量のうち一つが原理的に測定不可能なものであるため、これまでは理論の妥当性の検証が不可能だった。

(注9) 限界安定性

無限小のひずみに対しても敏感に応答し塑性変形を示すというガラス特有の性質。理論や数値計算技術の発展に伴い近年複数の研究で報告され、ガラスの本質的かつ普遍的な性質の候補として注目を集めている。

8. 添付資料：

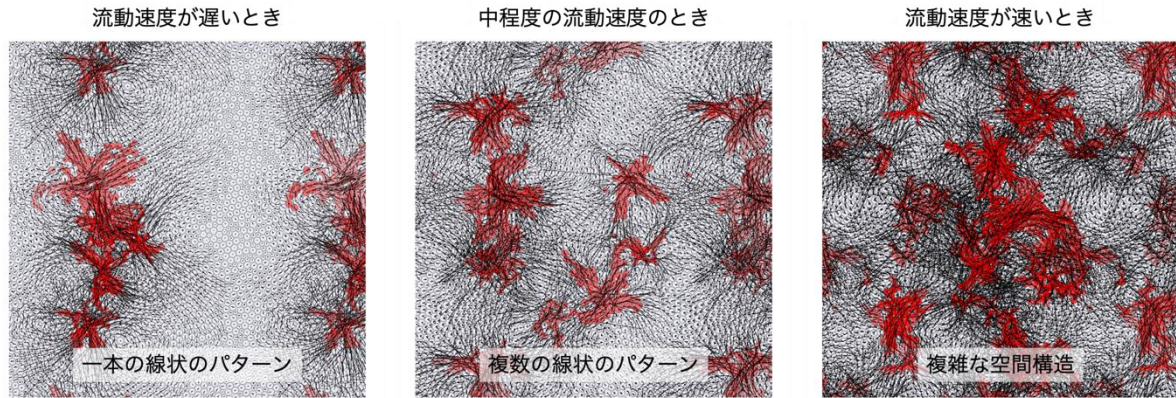


図1. 開発手法で抽出した Herschel-Bulkley 則のマイクロな構造起源の可視化結果。赤色の粒子が流動化の核を形成している。黒い線は虚数振動数を持つ特異な振動パターンを示す。流動速度が遅いときは線状のパターンが観察される（左図：縦方向の線状パターン）が、速度の上昇に伴い複数の線状パターンが同時に観察されるようになり（中央図）、極めて高速の場合には複数の線状パターンが合一し、複雑な構造が形成される（右図）。