

高せん断速度下で生じるイオン液体のシアニングの仕組み

Mechanism of shear thinning of ionic liquid under high shear rate

高度情報科学技術研究機構¹, 筑波大数理²

○山田 達矢¹, 牛山 浩¹, 手島 正吾¹, 藤田 淳一²

Research Organization for Information Science and Technology (RIST)¹, Univ. of Tsukuba²,

○Tatsuya Yamada¹, Hiroshi Ushiyama¹, Syogo Tejima¹, Jun-ichi Fujita²

E-mail: tyamada@rist.or.jp

高せん断速度下($\sim 10^9$ [1/s] $< dy/dt$)においてイオン液体の粘性はシアニングを示すということが計算機シミュレーションで報告されており[1]、同時に陽・陰イオンの交互配置の規則性が次第に弱まる現象が報告されている[1]が、シアニングの仕組みは未だ解明されていない。

そこで本研究では、「大きなせん断速度に伴う大きな応力によって、流動活性化エネルギー障壁の高さが下がり、シアニングが生じる」という仮説を提案し、その検証を行った。仮説の模式図を Fig. 1 に示す。連続的なせん断変形下では、平均直径 a のイオン液体中のあるイオン分子(その座標を ξ とする)は、せん断面に垂直な方向に隣り合ったイオン分子たちによって生じる、平均振幅 ΔE_0 の周期的な静電ポテンシャル $U(\xi)$ の中を運動する(Fig.1(a))。このとき、 $U(\xi)$ の極小から次の極大までの距離 d を移動する間に、応力 σ によってイオン分子に与えられるエネルギーは、およそ $\sigma a^2 d$ となる。したがって、周期的なエネルギー障壁の見かけの高さは $\Delta E = \Delta E_0 - \sigma a^2 d$ へと減少する(Fig.1(b))。Eyring の粘度式によれば、粘度は $\exp(\Delta E/k_B T)$ に比例するため、応力の増大に伴って、粘度が低下すると考えられる。

この仮説の検証のため、我々はまず、非平衡全原子分子動力学計算によって、高せん断速度下におけるイオン液体(1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate)の粘度のせん断速度依存性を計算した。次に、「外力下で1次元上の周期的ポテンシャル障壁を乗り越え移動、拡散する粒子」というモデルに対してブラウン動力学法を適用して、粘度のせん断速度依存性を求めた。その結果、フィッティングパラメーターの調節によって、MD で得られた曲線とモデルが示すシアニングの曲線は、ほぼ一致した(Fig. 2)。加えて、せん断速度一定条件における粘度の温度依存性も半定量的に再現された。これらの結果は、本研究の仮説を強く支持している。

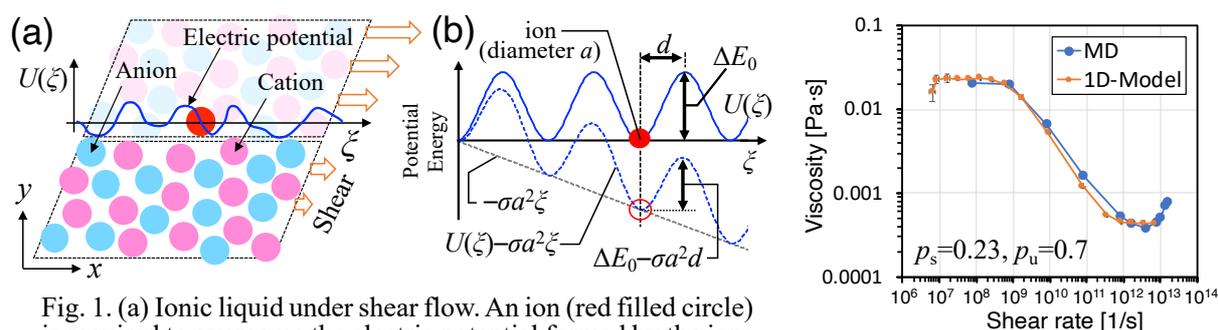


Fig. 1. (a) Ionic liquid under shear flow. An ion (red filled circle) is required to overcome the electric potential formed by the ions located on the other side of the shear plane when the ion moves relative to the other side ions. (b) 1D shear-thinning model. Stress σ forms a potential energy slope (gray dotted line), which reduces the height of the potential barrier measured from the ion located at a valley bottom (open red circle).

Fig. 2. Comparison of the shear rate dependence of the viscosity between MD and 1D shear-thinning model. p_s and p_u are fitting parameters in the model.

[1] T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 123, p. 6260-6265 (2019).

本研究は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度 JPJ004596、及び、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の支援を受けて実施した。