2.4　粘弾性相分離現象のまとめ

2.4.1　はじめに

本章では，高分子溶液系などの動的に非対称において観測される粘弾性相分離現象について，過渡的ゲルの形成という点に着目し，3 つの異なる数値シミュレーション手法を用いて研究を行った．以下に，それぞれの研究の概要について述べる．

粗視化モデル

粗視化した濃度場，速度場，応力場を扱った二流体モデルに基づく Langevin 方程式を数値的に解き，粘弾性相分離のパターン発展の様子を調べた (図 2.4.1)．実験で見られている過渡的ゲルの特徴を考慮するために，通常の二流体モデルで扱われているずり応力に加え体積応力を取り入れた．この体積応力に関する弾性率は，過渡的ゲルの緩和を実効的に表すよう濃度場に関する解析関数などではなく，初期濃度付近で大きく変化するステップ関数の濃度依存性を仮定した．その数値シミュレーションの結果，以下のことが分かった．

- 相分離初期おいて体積応力は濃度揺らぎを抑制し，その濃度に対する非対称性によって，溶媒リッチ相をたとえ多数相であっても選択的に核として生成させる．
- 体積応力の緩和に伴い，高分子リッチ相は連結性を保ったまま体積収縮し，その結果，少数相からなるネットワーク構造ができる．
- ネットワーク構造はずり応力によって支えられ，その緩和に従い，ネットワーク構造は壊れ，界面エネルギーが極小となるようドロップレット構造へと相構造反転を起こす．
- 粘弾性相分離の振る舞いは，本質的には次元に依らない．
- 粘弾性相分離においては，通常の相分離現象で観測される自己相似性や動的スケーリング則は成り立たず，通常の波数空間による構造解析はあまり意味を持たない．そのため，特に 3 次元系では界面構造解析などの実空間解析が非常に有効である．

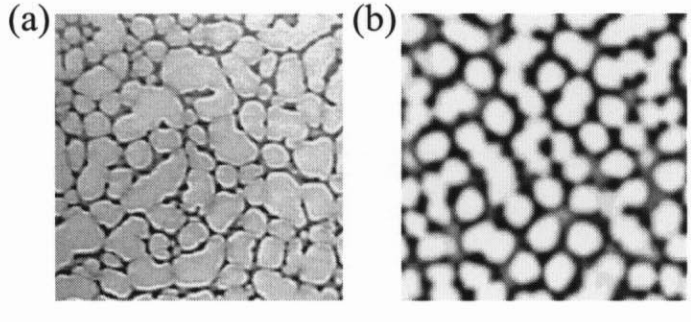

図 2.4.1: (a) 実験結果 (高分子混合系 (PS/PVME) の顕微鏡観察)，(b) 粗視化モデルによる数値シミュレーションの比較．

流体粒子ダイナミクス法

粘弾性相分離において，初期に形成される過渡的なゲル状態が重要な働きを持つことが分かったが，その発現メカニズムについてはよく分かっていない．そこで，どのようにして過渡的ゲル状態ができるかを調べるために，最も単純な動的非対称系であるコロイド分散系の凝集過程について研究を行った (図 2.4.2)[16]．コロイド分散系の凝集過程において，これまであまり考慮されていなかった粒子間の流体力学的相互作用を取り入れるために，新しい数値シミュレーション法 (流体粒子ダイナミクス法) を開発し，主に 2 次元系において研究を行い，次のことが分かった．

- コロイド分散系の凝集において，流体力学的相互作用を含まない Brownian dynamics シミュレーションでは，局所的に凝集エネルギーを得するようクラスター状に凝集するが，流体力学的相互作用が考慮した場合には粒子は数珠状に連結し，その結果，同じ粒子系であっても，低い濃度で凝集構造はネットワーク構造を形成する．
- いったんネットワーク構造を形成すると，凝集構造がそれ以上粗大化するためには，どこかある部分のネットワーク構造を切断しなければならない．このことは，局所的には凝集エネルギーを増加させることになり，その結果，凝集構造の粗大化は抑制される．
- この粗大化が抑制されたネットワーク状の凝集構造は，系全体として収縮しようとしているが，系の連結性から縮むことができず自発的に生じる応力を蓄えていることになる．この状態は，系全体で見るとゲル的に振る舞うと考えられる．
- このゲル状態は過渡的なものであり，時間とともにネットワークはちぎれ凝集構造は粗大化していく．温度が高い場合にはネットワークは壊れやすくなり，さらに高温にすると凝集は進行するもののネットワーク構造は形成しなくなる．

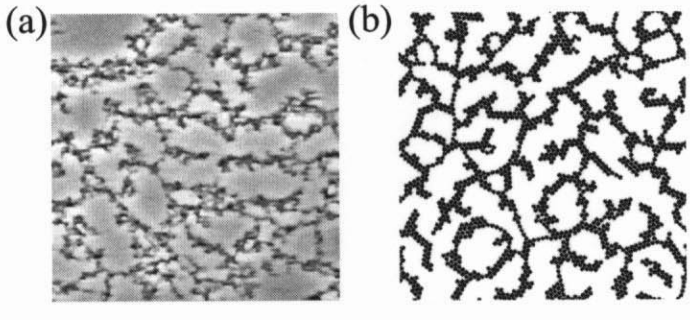

図 2.4.2: (a) 実験結果 (高分子溶液 (PS/DEM) の顕微鏡観察)，(b) 流体粒子ダイナミクス法による数値シミュレーションの比較．

Disconnectable spring model

流体粒子ダイナミクス法を用いた研究により，動的に非対称な系においては相分離初期において過渡的にゲル状に振る舞うことが示唆された．このゲル状態を，その長さに依存した確率で切断する

[16] この場合の相分離ダイナミクスは，図 1.4.1 とは異なり，クエンチ後，高分子リッチ相は多くのドロップレットを形成し，それが凝集しながら相分離が進行していく．この状況はコロイド粒子の凝集過程と非常に似ていると考えられる．

バネを用いてモデル化し，粘弾性相分離の構造発展の様子を調べ，次のことが分かった (図 2.4.3).

- 粘弾性相分離における相分離構造は，熱力学に起因する界面エネルギーの影響をあまり受けず，力学的な振る舞いによって決定している.
- ネットワーク構造などの特徴的な相分離構造は，2 つのパラメータによって特徴付けることができる．1 つめは核生成頻度と個々のドロップレットの成長速度に関するもので，2 つめはドロップレットの異方的な形状に関するものである.
- 核生成頻度が高い場合には，個々のドロップレットが成長する前に周囲の影響を受けるため，その結果できるネットワーク構造は密で均一である．一方，核生成頻度が低い場合には，ネットワーク構造は粗く多分散的になる.
- バネが外力に対して脆い場合には，マトリックス相の弾性変形を減らすよう，ドロップレットは亀裂状になる傾向があり，丈夫な場合には，応力集中を分散させるよう円状になる.
- マトリックス相の弾性的な性質のために，複数のドロップレットが直線的に配列するようになる.

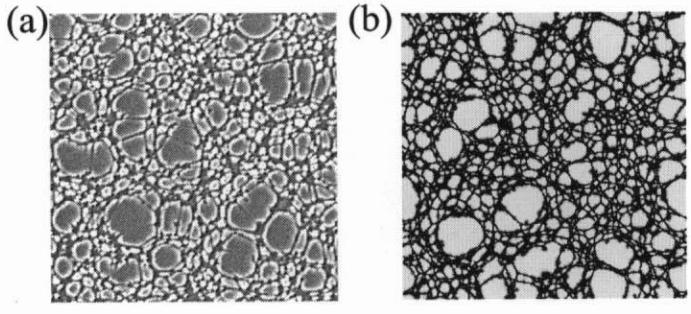

図 2.4.3: (a) 実験結果 (高分子溶液 (PS/DEM) の顕微鏡観察)，(b)DSD による数値シミュレーションの比較.

以上の 3 種類の研究は互いに密接に関係しているものの，それぞれ独立に行ってきたものである．それぞれの研究の相互関係を考えてみると，

- 粗視化モデルにおいて，実験結果を再現するためにステップ関数状の体積応力弾性率を仮定したが，物理的にはどのような意味を持つのか？
- DSD において，バネの切断に関して長さに依存したある確率関数を用いたが微視的には何を表しているのか？(Appendix A 参照)
- 粗視化モデルにおいては浸透圧を含む 3 種類の応力を考え，それぞれの役割について研究を行ったが，DSD ではその応力は区別していない．これらの間には，どういった関係があるのか？

といったいくつかの疑問が生じてくる．動的に対称な系では，密度汎関数法などの手法を用いて，微視的なモデルから出発して粗視化した状態を記述するための研究が多くなされている．しかしながら動的に非対称な系では，その構成成分のダイナミクスの違いのため，単純に局所平衡仮定などを用

いることはできない．例えば，流体粒子ダイナミクス法はコロイドについては微視的な意味での扱いを行っているが，溶媒については溶媒分子を直接扱っているのではなくその局所平衡状態を仮定して導かれる流体力学的相互作用として現れている．このような系に対して，多段階的な局所平衡を仮定して巨視的な状態方程式を導出することも可能かもしれないが，まだそのような手法は開発されていない．また，粘弾性相分離においてクエンチ直後の過渡的ゲル状態が重要な役割を果たすことは述べたが，この状態は熱平衡状態からは離れた状態ではないかとも考えられ，統一的な手法を用いて微視的状態から巨視的状態を記述することは極めて困難ではないかと思われる．そこで，本節では上記の問題について，それぞれのモデルを通じて粘弾性相分離における挙動について考察を行う．

2.4.2　粘弾性応力の弾性率について

2.1 節において二流体モデルに基づく粗視化型 Langevin 方程式に体積応力を初めて導入し，粘弾性相分離の構造発展の様子を再現することができた．その弾性率として，通常では濃度の解析関数などを用いる場合が多いが，本論文では仕込み濃度 ϕ_0 で大きく変化するステップ型関数を用いて研究を行った．しかしながら，この仮定は一見するとあまりにも都合がよく，不自然なように思われる．ここでは，その体積応力の弾性率について考察を行う．

図 A.1 と同様に，一次元的に並んだ粒子系 $\{\vec{R}_n\}$ を考えてみる．粒子対はその距離 r に依存するポテンシャル $U(r)$ で相互作用しているとすると，その運動方程式は，

$$m\frac{d^2}{dt^2}\vec{R}_n = -\zeta\frac{d}{dt}\vec{R}_n + \frac{\partial}{\partial\vec{R}_n}\left\{U(|\vec{R}_{n-1}-\vec{R}_n|) + U(|\vec{R}_i-\vec{R}_{n+1}|)\right\} \tag{2.4.1}$$

と近似することができる．ここで，m は粒子の質量で，ζ は摩擦係数を表す．粒子が均一に配列していれば，平均間隔 $r = r_0$ で粒子は静止することができるが，前に述べたようにこのような場合，粒子の Brown 運動はポテンシャルの曲率で表すことができる．つまり，$\frac{d^2}{dr^2}U(r)|_{r=r_0} > 0$ であれば，後述の式 (A.1) と同じく，各粒子は平均位置の周りで熱運動する．逆に，$\frac{d^2}{dr^2}U(r)|_{r=r_0} < 0$ の場合には，各粒子は平均位置に留まることができず，この一次元的な配列は不安定である．例えば，バネ相互作用 ($\propto r^2$) は前者であり，重力相互作用 ($\propto -r^{-1}$) は後者になる[17]．

また，LJ ポテンシャルでは平均間隔に応じて状態は変化し，粒子間隔が近い場合には $\frac{d^2}{dr^2}U(r) > 0$，また離れている場合には $\frac{d^2}{dr^2}U(r) < 0$ となる．図 2.4.4 は，2.2 節で述べた LJ 粒子の凝集構造であるが，いずれも同じ粒子数と相互作用を持っている．図 2.4.4(a) のように粒子がクラスターを形成し，それが分散している場合には，クラスター内の粒子位置は安定であるが，クラスターどうしを考えるとその間隔は離れているため，実効的に $\frac{d^2}{dr^2}U(r) < 0$ となりクラスターが均一に分布した状態は不安定となる．つまり，この場合にはスピノーダル分解的に凝集は進行する．これに対し，図 2.4.4(b) のように凝集構造がネットワーク状である場合には，ネットワークを構成する数珠状構造は安定であるため，それが連なってできるネットワークも局所的には安定である．2.2 節で述べたようにネットワーク構造が粗大化するためには，どこかある部分の数珠構造を切断しなければならず，このことが凝集構造の粗大化を抑制する．その結果，系全体は熱力学的には不安定であっても力学的な要請から系は準安定となり，核生成・成長として凝集が進行するものと考えられる．つまり，同じ粒子系であってもその微視的な凝集構造の違いを反映して系全体の粗大化のメカニズムは異なってくる．

2.2 節で述べたように，コロイド分散系などの動的に非対称な系が相分離 (凝集) する際，クエンチ後にネットワーク構造を形成し，その結果系全体では過渡的にゲル状になるものと思われる．このよ

[17] 重力相互作用 ($\propto -r^{-1}$) は長距離におよぶため近接する粒子以外の効果も考慮しなければならないが，この場合，多体的な影響を取り入れても均一な状態は不安定である．

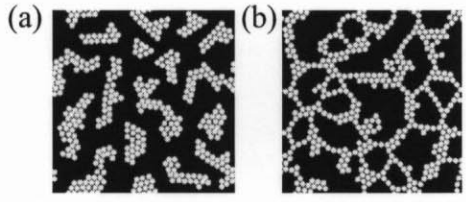

図 2.4.4: LJ 粒子の異なる凝集構造 (2.2 節参照). (a) クラスタ状, (b) ネットワーク状.

うな微視的なネットワーク構造ができると，初期状態が熱力学的に不安定であってもスピノーダル分解のように空間的に大きな濃度揺らぎは成長することができず相分離の進行が抑制され，巨視的には凍結状態として観測されるであろう．図 2.4.5 は，動的に非対称な系において巨視的な濃度揺らぎと微視的な構造との関係を示した模式図である．時間が経つにつれて，その微視的なネットワーク構造はゆっくりと粗大化し，巨視的な濃度揺らぎの抑制も弱くなってくる．その結果，空間的に大きな濃度揺らぎが次第に成長し始めるが，濃度が初期濃度 ϕ_0 より高くなった領域 $(\phi(\vec{r},t) > \phi_0)$ ではネットワークが収縮することになるので，濃度揺らぎはまだ抑制される．これに対して，濃度が低くなった領域 $(\phi(\vec{r},t) < \phi_0)$ では，ネットワークが引き伸ばされることになり，その変化に耐え切れずネットワークはちぎれ，分散した構造となるものと考えられる．そうなると，前に述べたように連結性がなくなったらめに自発的な濃度揺らぎに対して，抑制する効果はなくなってしまう．2.1 節では，熱力学的な自発的濃度揺らぎを抑制するために力学的な体積応力 $\boldsymbol{\sigma}_B$ を導入することによって，過渡的ゲル状態を記述したが，この体積応力は，初期に形成する過渡的ゲル状態が壊れるか否か，つまり，初期濃度より高くなったか否かによって振る舞いを大きく変えるのではないかと考えている．そこで 2.1 節では，このように体積応力が振る舞うよう最も単純な手法として，その弾性率の濃度依存性を解析関数ではなくステップ型関数，$G_B(\phi) \propto \Theta(\phi - \phi_0)$ を用いて数値シミュレーションを行った．すなわち，この関数系は濃度の関数というよりは，粗視化した濃度だけでは記述することができない内部の状態を反映したものとして考えている．

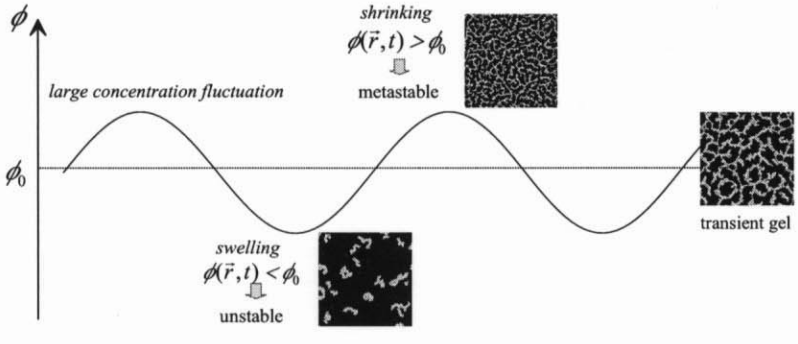

図 2.4.5: 動的に非対称な系の相分離における巨視的な濃度揺らぎと微視的構造の模式図.

体積変形弾性率は初期濃度付近で濃度に大きく依存することは述べたが，ずり変形応力についてはどのようになるのであろうか？通常のゲルならば，体積応力とずり応力は区別されず応力は，$\sigma_{ij} = G_{gel}(\phi)\,(\partial_i u_j + \partial_j u_i)$ のように記述される．2.1 節で述べたように，ずり弾性率が体積弾性率と同じように振る舞う場合，亀裂破壊状の相分離構造を形成するが，粘弾性相分離において常にその

ような相分離パターンが観測されるわけではない．図 2.4.6 は，流体粒子ダイナミクス法で得られたコロイド粒子のネットワーク構造にずり変形を与え，その変化を示したものである．ネットワーク構造がずり変形すると，この構造は安定なものではないので，ネットワークは壊れてしまう．体積変形の場合には濃度が変わってしまうため，膨張した領域では粒子密度が減り壊れたネットワークは再び形成することはないが，ずり変形に対しては濃度は変化しないため，壊れたネットワークは再びつながりもとのような構造を形成する場合があるものと考えられる．このようなダイナミクスの違いにより，過渡的ゲルにおいては体積応力とずり応力の挙動に差が生じるものと思われる．

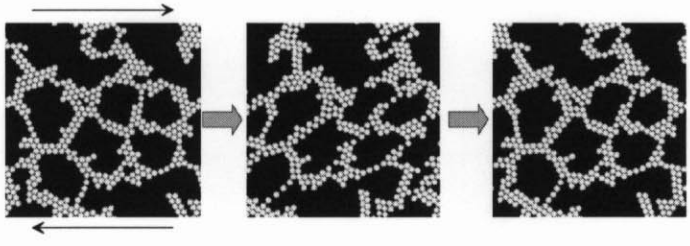

図 2.4.6: 過渡的ゲル状態にずり変形を与えた場合のゲルの破壊と再結合の様子.

以上のような微視的な振る舞いは，動的非対称系において普遍的なものではなく個々の系の性質に依存するものと考えている．コロイド分散系と高分子溶液系とでは，過渡的ゲルの弾性率の濃度依存性は異なるであろうし，また高分子系では絡み合い効果なども重要な役割を持ち，分子量やクエンチ温度などにも依存する可能性がある．特定の系についての問題を考える場合には，その系固有の性質を取り入れた扱いが必要になるが，本研究では具体的には考えず今後の課題としたい．

2.4.3　粗視化モデルと DSD の関係について

粗視化モデル (2.1 節) と切断するバネを用いたモデル (2.3 節) は互いに全く異なる視点に基づくものであるが，いずれも過渡的ゲル状態をモデル化することによって粘弾性相分離現象のパターン形成を扱ったモデルである．ここでは，一見すると全く異なる 2 つのモデルについて，これらの間の関係性について考察を行う．DSD においてバネが切断しなければ，体積応力とずり応力の明確な差はなく，また系は弾性的に振る舞い，応力 σ_{ij} と変位 $\vec{u}$ の関係は $\sigma_{ij} \propto (\partial_i u_j + \partial_j u_i)$ となる．また，バネの切断が決定的であれば，ある値以上の変位に対して弾性率は 0 となるが結局，弾性率は変位 $\{\vec{u}\}$ の関数となり，もし，粘弾性相分離現象初期における過渡的ゲルの性質が通常のゲルと同じようなものであれば，その振る舞いは DSD における $T \to 0$ の極限のバネの切断が決定論的である場合に対応するであろう．しかしながら，DSD においてバネはその長さに依存した確率で切断するため，応力と変位の関係を粗視化型モデルのように導くことは困難である．

2.1 節で述べたように，熱力学的な浸透圧 $\mathbf{\Pi}$ によって引き起こされる濃度揺らぎは，過渡的ゲルによる粘弾性応力 $\boldsymbol{\sigma}$ により抑制される．つまり，相分離初期においては，この 2 つの力が互いに打ち消しあって凍結状態となる．一方，2.3 節で述べた DSD ではこの 2 つの力は区別せず，この凍結状態を均一に引っ張られたバネのネットワーク構造で表した．この凍結状態における濃度揺らぎに対する復元力の強さから，DSD におけるバネ定数 κ の大きさは粗視化モデルの実効的な第 2 ビリアル係数と，$\kappa \sim \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} (\Pi - \sigma)|_{\phi=\phi_0}$ のように関係付けられるものと考えられる．

DSD において，粘弾性相分離における特徴的な相分離構造は，τ/τ_s と $\bar{l}/l_0$ という 2 つのパラメー

タによって制御することができることを示した．そこで，この 2 つのパラメータとは，粗視化モデルにおいてはどの物理量に対応するものであるかについて考えてみる．

2 次元系粗視化型モデルに基づきいくつかの数値シミュレーションを行ったところ，図 2.4.7 のような相分離構造の発展に違いがみられた．図 2.4.7(b) は，(a) より体積応力の緩和時間 τ_B が小さく，(c) は体積応力緩和時間は同じだが，ずり応力の弾性率を体積応力と同様にステップ関数型したもの (図 2.1.5 参照) である．

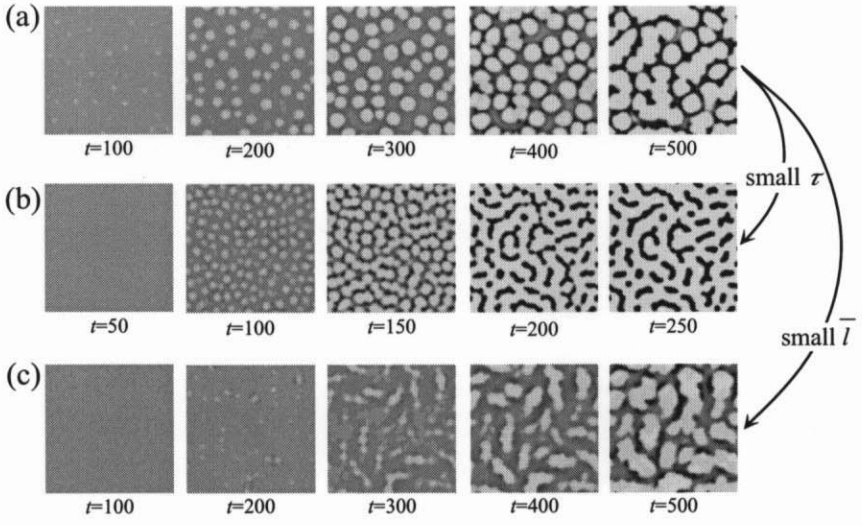

図 2.4.7: 粗視化モデルの相分離構造発展における DSD との対応．

これらを見比べると，DSD と粗視化型モデルにおいて，

$$\begin{array}{ccc} \text{DSD} & & \text{Coarse-grained} \\ \tau & \Leftrightarrow & \tau_B \\ \bar{l}/l_0 & \Leftrightarrow & \phi_0 G_S'(\phi_0)/G_S(\phi_0) \end{array}$$

という関係があるように見受けられる．

DSD においてバネの切断に関する特徴的時間 τ は，ドロップレットの核生成頻度を決定する．また，粗視化型モデルにおいては体積応力は濃度揺らぎを抑制し，これが緩和に従い相分離は発展しやすくなるので，結局，体積応力の緩和時間 τ_B が小さくなるほど核生成の頻度は高くなり，形成するネットワーク構造も均一で密なものとなる．

一方，形状に関する因子については振る舞いは単純ではない．前に述べたように DSD において，バネが切断しなければ体積応力とずり応力の明確な差はなく，応力 σ_{ij} と変位 $\vec{u}$ の関係は，$\sigma_{ij} \propto (\partial_i u_j + \partial_j u_i)$ となる．しかしながら，DSD ではバネが確率的に切断することにより応力は緩和することができるが，もともとバネが引っ張られた状態からの変化をモデル化したものであるから，体積変形モードとずり変形モードでは切断の挙動が異なっており，初期状態からの変位に対しての応力緩和に関して，粗視化型モデルの式 (2.1.14),(2.1.13) のように，体積変化とずり変化を分けて記述することはできない．また，DSD においてはずり応力の緩和時間 τ_S を定義することは困難であり．実際の数値シミュレーションにおいて，τ_S は実効的に極めて小さくなっていると思われる．このことが DSD の相分離ダイナミクスが経過時間を正しく再現していない要因でもある．

もし，過渡的ゲルの性質が通常のゲルと同じようなものであれば，その振る舞いは DSD において τ が一定で $\bar{l}$ が小さくバネの切断が決定論的である場合に対応するであろう．また，粗視化モデルおけるずり応力に関しては，ある値以上の変位 (応力) に対してはゲルが壊れてしまうので，体積応力が仮定したものと同様に弾性率が 0 になると考えることができる．図 2.4.7(c) で示したような，DSD における $\bar{l}$ が小さい場合と粗視化モデルにおいてずり応力の弾性率を $G_S \propto \Theta(\phi - \phi_0)$ とした場合における相分離パターンの類似性は，互いに過渡的ゲル状態に流動性がなく応力に対して脆い場合を表していることに起因しているものと思われる．

しかしながら，この過渡的ゲルという状態は，相構造の濃度変化を伴わないゆっくりした変形に対しては流動性を持つことも考えられうる．このとき，過渡的ゲル状態はいわゆる組換え可能ゲルのようになっており，ある微視的なネットワークがいったん切れてもその付近の濃度が大きく変化していなければ，再び別の鎖とつながり系として弾性率が生じているような状態である．このような場合には，ずり応力の弾性率は通常の二流体モデルのように，濃度の解析関数として表現する方が妥当であると思われる．また，DSD においてより流動的な過渡的ゲル状態は，バネの切断がより確率的な場合，つまり $\bar{l}$ が大きい場合によって表すことができるものと考えられる．粗視化モデルにおいて，過渡的ゲル状態のずり変形に対する流動性の振る舞い，つまりどの程度弾性率が変化するかは，無次元量 $\phi_0 G_S'(\phi)/G_S(\phi_0)$ によって表すことができる．一方，DSD においては，過渡的ゲルの流動性はどれだけバネが伸びうるか ($\propto \bar{l}$) ということで表すことができ，その結果，前に述べたような対応が見られるようになる．

粗視化モデルにおいて体積応力については，相分離の進行によって濃度が変わってしまうと，前に述べたような過渡的ゲル状態の再結合は起こらないようになるであろう．このような理由で，過渡的ゲルと述べても 1 つの弾性率，緩和時間で表現されるのではなく，ずり応力と体積応力が 2.1 節で述べたように別個に扱うべきではないかと考えている．

2.4.4　結び

本節では，動的に非対称な系の相分離現象について行った 3 種類の数値シミュレーションの関係性について考察を行った．これら手法はそれぞれの異なる概念に基づくものであり，動的に非対称な系の微視的方程式から巨視的方程式への統一的な手法を用いた粗視化が困難であるため，それぞれの関係性は接続的なものとなり曖昧な部分も多い．今後は，それぞれの数値シミュレーション法を適宜使い分け，それぞれの関係性，特徴をより明確なものにすることにより，動的に非対称な系における粘弾性相分離現象の解明に努めたいと考えている．

また，本研究で得られた結果が，粘弾性相分離を用いた材料開発に有益な情報をもたらすことを期待している．例えば，粘弾性相分離が起こっている最中に，さらに深く温度クエンチして相分離の発展を止めることにより，ネットワーク構造以外にも溶媒相が分散したセル状構造のような様々な相分離構造を作ることができるものと考えられる．さらに，きめ細かくまた均一なネットワーク構造を作りたい場合には，溶媒リッチ相の核生成頻度が核の成長速度に比べて大きければく，そのためには，過渡的ネットワークが自発的に壊れやすい系を用いればよい．そのような系として，高分子系では分子量が大きく濃度の低い溶液系があげられ，またコロイド系では相互作用ポテンシャルの到達距離の短い系が考えられる．また，ずり弾性応力が濃度に適当に依存する系を探すことができれば，任意の相分離構造の制御が可能になるではないかと考えている．

参考文献

[1] J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. Sahni, *Phase Transition and Critical Phenomena* edited by C. Domb and J.H. Lebowitz (Academic Press, London, 1983).

[2] A.J. Bray, Adv. Phys. **43**, 357 (1994).

[3] P.C. Hohenberg and B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1976).

[4] 土井　正男，小貫　明，現代物理叢書「高分子物理・相転移ダイナミクス」(岩波書店，1992).

[5] See *e.g.* F.S. Bates and P. Wiltzuis, J. Chem. Phys. **91**, 3258 (1989).

[6] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).

[7] K. Binder and D. Stauffer, Adv. Phys. **25**, 343 (1976).

[8] H. Tanaka, J. Chem. Phys. **105**, 10099 (1996).

[9] H. Tanaka, Macromolecules **25**, 6377 (1992).

[10] H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **71**, 3158 (1993).

[11] H. Tanaka, J. Chem. Phys. **100**, 5253 (1994).

[12] H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **76**, 787 (1996).

[13] H. Tanaka, Phys. Rev. E **59**, 6842 (1999).

[14] H. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R207 (2000).

[15] H. Tanaka, Phys Rev. E **56**, 4451 (1997).

[16] 仲西　洋平，修士論文「動的に非対称な混合系の相分離・臨界現象」(東京大学，1995).

[17] 小山　岳人，博士論文「高分子溶液系における粘弾性相分離現象の研究」(東京大学，2000).

[18] C. B. Muratov, Phys. Rev. Lett. **81**, 3699 (1998).

[19] D. Sappelt and J. Jäckle, Europhys. Lett. **37**, 13 (1997); Physica A **240**, 453 (1997); Polymer **39**, 5253 (1998).

[20] R. Ahluwalia, Phys. Rev. E **59**, 263 (1999).

[21] T. Taniguchi and A. Onuki,Phys. Rev. Lett. **77**, 4910 (1996).

[22] A. Bhattacharya, S.D. Mahanti, and A. Chakrabarti, Phys. Rev. Lett. **80**, 333 (1998).

[23] H. Liu, A. Bhattacharya, and A. Chakrabarti, J. Chem. Phys. **111**, 11183 (1999).

[24] P.G. de Gennes, J. Chem. Phys. **72**, 4756 (1980).

[25] E. Helfand and G. H. Fredrickson, Phys. Rev. Lett. **62**, 2468 (1989).

[26] A. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 699 (1988).

[27] S. T. Milner, Phys. Rev. E **48**, 3874 (1993).

[28] M. Doi and A. Onuki, J. Phys. II(France) **2**, 1631 (1992).

[29] A. Onuki, J. Non-Crystalline Solid **172-174**, 1151 (1994).

[30] A. Onuki and T. Taniguchi, J. Chem. Phys. **106**, 5761 (1997).

[31] V. Kumaran and G. H. Frederickson, J. Chem. Phys. **105**, 8304 (1996).

[32] H. Tanaka and T. Araki, Phys. Rev. Lett. **78**, 4966 (1997).

[33] P. G. de Gennens, Macromolecules **9**, 584 (1976); Macromolecules **9**, 597 (1976).

[34] F. Brochard and P. G. de Gennes, Macromolecules **10**, 1157 (1977).

[35] F. Brochard, J. Phys. (Paris) **44**, 39 (1983).

[36] C. Sagui, L. Piche, A. Sahnoune, and M. Grant, Phys. Rev. E **58**, 4654 (1998).

[37] T. Okuzono, Phys. Rev. E **56**, 4416 (1997).

[38] T. Araki and H. Tanaka, Macromolecules **34**, 1953 (2001).

[39] A. Onuki and S. Puri, Phys. Rev. E rapid comunicarion **59**, R1331 (1999).

[40] J. N. Zhan, Z. L. Zhang, H. D. Zhang, and Y. L. Yang, Phys. Rev. E **64**, 051510 (2001).

[41] H. Tanaka, Prog. Theor. Phys. Suppl. **126**, 333 (1997).

[42] T. Tanaka and D. J. Filmore, J. Chem. Phys. **70**, 1214 (1979).

[43] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1986).

[44] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell Univ. Press, New York, 1979).

[45] R. W. Rendell, K. L. Ngai, and G. B. McKenna, Macromolycules **20**, 2250 (1987).

[46] A. Shinozaiki and Y. Oono, Phys. Rev. E **48**, 2622 (1993).

[47] H. Tanaka and T. Araki, Phys. Rev. Lett. **81**, 389 (1998).

[48] A. Onuki, J. Phys. II (France) **2**, 1505 (1992).

[49] J. H. Aubert, Macromolecules **23**, 1446 (1990).

[50] See *e.g.* H. Jinnai, Y. Nishikawa, and T. Hashimoto, Phys. Rev. E **59**, R2554 (1999).

[51] W. R. White and P. Wiltzius, Phys. Rev. Lett. **75**, 1995 (3012).

[52] A. Aksimentiev, K. Moorthi, and R. Holyst, J. Chem. Phys. **112**, 6049 (2000).

[53] V. Sofonea and K. R. Mecke, Eur. Phys. J. B **8**, 99 (1999).

[54] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces* (Academic Press, 1985).

[55] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Suspensions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).

[56] N. A. M. Verheagh, J. S. van Duijneveldt, J. K. G. Duhont, and H. N. W. Lekkerkerker, Physica **230A**, 409 (1996).

[57] N. A. M. Verhaegh, D. Asnafhi, and H. N. W. Lekkerkerker, Physica **264A**, 64 (1999).

[58] N. A. M. Verhargh, *Structure and kinetics of phase separating colloidal suspensions* PhD. Thesis (van de Universuteit Utrecht, 1999).

[59] R. C. Ball and J. R. Melrose, Adv. Colloid Interface Sci. **59**, 19 (1995).

[60] R. C. Ball and J. R. Melrose, Physica **247A**, 444 (1995).

[61] L. E. Silbert, J. R. Melorose, and R. C. Ball, Phys. Rev. E **56**, 7067 (1997).

[62] B. Cichocki, B. U. Felderhof, K. Hinsen, E. Wajnryb, and J. Blawzdziewicz, J. Chem. Phys. **100**, 3780 (1999).

[63] W. C. K. Poon, A. D. Pirie, M. D. Haw, and P. N. Pusey, Physica **235A**, 216 (1997).

[64] P. Poulin, J. Bibette, and D. A. Weitz, Eur. Phys. J. B **7**, 277 (1999).

[65] J. Bibette, T. G. Mason, H. Gang, and D. A. Weitz, Phys. Rev. Lett. **69**, 981 (1992).

[66] E. Dickinson and M. Golding, J. Colloid Interface Sci. **191**, 166 (1997); Food Hydrocolloids **11**, 13 (1997).

[67] J. Felicity, M. Lodge, and D. M. Heyes, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 437 (1997).

[68] K. G. Soga, J. R. Melrose, and R. C. Ball, J. Chem. Phys. **108**, 6026 (1998); **110**, 2280 (1999).

[69] M. Mellema, J. H. J. van Opheusdeu, and T. van Vliet, J. Chem. Phys. **111**, 6129 (1999).

[70] M .P. B. van Bruggen, F. M. van der Kooij, and H. N. W. Lekkerkerker, J. Phys. Condens. Matter **8**, 9451 (1996).

[71] R. M. L. Evans, W. C. K. Poon, and M. E. Cates, IL Nuovo Cimento, **20**, 2155 (1998).

[72] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, Oxford, 1999).

[73] J. F. Brady, R. J. Phillips, J. C. Leaster, and G. Bossis, J. Fluid Mech. **195**, 257 (1988)

[74] D. R. Foss and J. F. Brady, J. Fluid Mech. **407**, 167 (2000).

[75] J. M. V. A. Koelman and P. J. Hoogerbrugge, Europhys. Lett. **21**, 363 (1993).

[76] A. J. C. Ladd, J. Fluid Mech. **271**, 285 (1994); **271**, 311 (1994).

[77] S-Y. Huang, X-W Zou, Z-J Tan, and Z-Z. Jin, Mod. Phys. Lett. B **15**, 369 (2001).

[78] 神山　新一，佐藤明，分子シミュレーション講座 3 流体ミクロ・シミュレーション　(朝倉書店，1997).

[79] H. Tanaka and Araki, Phys. Rev. Lett. **85**, 1338 (2000).

[80] H. M. Tanaka, Prog. Theor. Phys. **101**, 863 (1999).

[81] F. F. Abraham, S. W. Koch, and R. C. Desai, Phys. Rev. Lett. **49**, 923 (1982).

[82] S. W. Koch, R. C. Desai, and F. F. Abraham, Phys. Rev. A **27**, 2152 (1983).

[83] W-J. Ma, A. Maritan, J. R. Banavar, and J. Koplik, Phys. Rev. A **45**, R5347 (1992).

[84] R. Yamamoto and K. Nakanishi, Phys. Rev. B **49**, 14958 (1994).

[85] E. Velasco and S. Toxvaerd, Phys. Rev. Lett. **71**, 388 (1993); Phys. Rev. E **54**, 605 (1996).

[86] G. Leptoukh, B. Strickland, and C. Roland, Phys. Rev. Lett. **74**, 3636 (1995).

[87] K. Sekimoto, N. Suematsu, and K. Kawasaki, Phys. Rev. A **39**, 4912 (1989).

[88] B. N. J. Persson, Phys. Rev. Lett. **81**, 3439 (1998).