

論文の内容の要旨

論文題目 ソフトマターの構造形成における流体力学的効果

氏名 清水 涼太郎

2成分溶液、コロイド分散系、液晶などといったソフトマターの構造形成過程においてはこれらの系が流動性を有するため様々な興味深い動的過程が観察される。本論文においては特に2成分溶液非対称系の相分離ダイナミクス、剛体球コロイド分散系の結晶化過程に着目し数値シミュレーションを用いて特に相転移ダイナミクスにおける流体効果に着目した研究を行った。

まず、2成分溶液の相分離ダイナミクスに関する研究について述べる。サラダドレッシングに見られる水と油の混合分散系に代表されるように2成分溶液の相分離系は日常生活、自然界の中にありふれて存在している。特に2成分が均一に混合した1相状態から2相状態へ温度ジャンプした後の相分離ダイナミクスにおいて見られるドメインの粗大化過程はパターン形成の基本的課題として基礎科学、応用の両面から多くの研究者によって幅広く研究されてきている。ドメインの粗大化過程は2相の体積分率によって大きく変わることが知られている。2相の体積分率がほぼ等しい場合、各相がそれぞれ3次元的に連結した双連結構造と呼ばれる構造をとる。このとき界面積を小さくするように流れ場が生じ、連結構造が切断されることで粗大化が進み、相分離開始後の時間に比例してドメインは大きくなっていく。この機構はSiggiaの機構[1]として知られている。2相のうちの少数相の体積分率が数%より小さい場合、蒸発凝縮機構[2,3]として知られる機構により粗大化が進む。相分離過程で見られる少数相の液滴のサイズには大小の分散があるが小さい液滴においてより界面の寄与が大きい分自由エネルギーが大きい小さい液滴から大きい液滴へ向か

って溶質分子の拡散が生じ、これを通して粗大化が進む。この2つの機構の中間の体積分率においてはブラウン運動凝縮機構[1]により粗大化が進む。このとき少数相の形成する多数の液滴が熱揺らぎによりブラウン運動を行い、ランダムに拡散して一定の確率で周囲の他の液滴と衝突合体し、粗大化が進むと考えられている。最後の2つの機構においてはともに相分離開始後の時間の $1/3$ 乗に比例してドメインの粗大化が進むと考えられている。

ここで今回我々は最後のブラウン運動凝縮機構と他の2つの粗大化機構との本質的な違いに着目した。最初の2つの機構においてはドメインの運動、粗大化の進み方は決定論的である。ただひたすら自由エネルギーを減らすように粗大化が進行する。しかしながらブラウン運動凝縮機構においては事情は少し異なる。この場合、各瞬間においてはドメインの運動は全くのランダムであり、自由エネルギーが減少するのは一定の確率で2つの液滴が衝突合体したときのみである。そこで我々はこれに反しこのブラウン運動で粗大化が進むと考えられている体積分率領域においても自由エネルギーを絶えず減少させる決定論的な運動機構が存在しうるのではないかと考えた。ここで液滴の平均サイズを R 、液滴間の平均的な距離を L とする。粘性 η とし溶質の拡散係数を D_0 、液滴の拡散係数を D とすると、周囲の液滴が衝突するのに要する平均的な時間は L^2/D となる。一方で液滴間に溶質の拡散を通して濃度相関が生じるのに要する時間は L^2/D_0 となる。拡散係数 D は液滴サイズ R に反比例するので液滴サイズが十分に大きいとき液滴がブラウン運動して衝突する前に液滴間に濃度相関が生じることになる。この液滴間の濃度相関を通して先に述べた自由エネルギーを単調に減少させる決定論的な機構が液滴に生じうるのではないかと考えられる。この機構の存在、仕組みを明らかにすること、またそのような運動が粗大化過程全体に与える影響を調べることを企画し、特に数値シミュレーションを用いて研究を行った。

数値計算のモデルとしてはモデルHとして知られるモデルを用いて計算を行った。図1に揺動散逸定理を満たす熱揺らぎを加えて行った3次元系における相分離過程の計算の結果得られた液滴の分布図を、また図2にはその過程における液滴の平均半径の時間発展を異なる2つの粘性の場合（黒、赤）に関して調べた結果を示す。相分離開始直後多数の液滴が生成するがその後衝突合体を通して成長する。ほぼ相分離開始後の時間の $1/3$ 乗に比例して成長する様子が観測された。Siggiaによるブラウン運動凝縮機構の理論[1]で予測されている成長則と比較を行ったところ粗大化の指数に関しては同じだが係数は数倍我々の結果の方が大きく、ブラウン運動以外に液滴の運動機構が存在し、その運動が粗大化を加速している可能性を強く示唆する結果を得た。この相分離過程においてある一定の時間（この間衝突は起こらず、衝突に伴う流れ場はない）の複数の液滴の運動を追跡し変位を観察したところ、通常のブラウン運動より速く運動し、さらに経過時間に比例して運動する様子が得られた（ブラウン運動では経過時間の $1/2$ 乗に比例する）。以上によりブラウン運動以外の速い運動機構が存在し、この機構により相分離過程が加速されることがわかった。この新奇な運動機構の仕組みを明らかにするために熱揺らぎを含まない相分離過程の計算を行った。その結果、相分離過程において図3に見られるように液滴間に濃度相関が

発生し、それと同時に決定論的な流れ場が生じ液滴が運動している様子が得られた。図3では各液滴の界面における化学ポテンシャルを色付けして表示している。次に濃度相関に伴って流れ場が生じる仕組みを明らかにするために熱揺らぎを含まない系で2個の液滴のみの系を用意し、その後の時間発展を計算し、液滴の運動を観察した。その結果、周囲の液滴の影響をうけて1個の液滴内部に界面張力勾配が生じ、この界面張力勾配によって流れ場が生じて液滴が自発的・決定論的に運動していることがわかった。

以上の研究により2成分溶液系の相分離過程において、液滴はブラウン運動より速くかつ直線的に運動すること、この運動は周囲の液滴との濃度相関により界面張力勾配が生じることによって決定論的に生じること、この運動機構により相分離過程全体が加速されることを明らかにした。

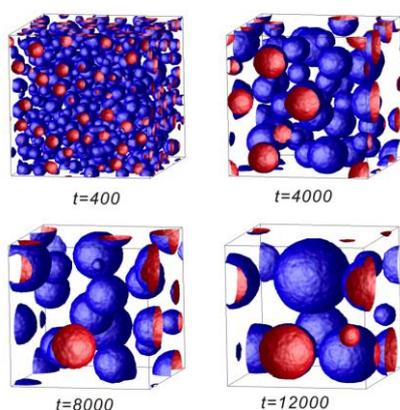


図1：相分離過程の時間発展

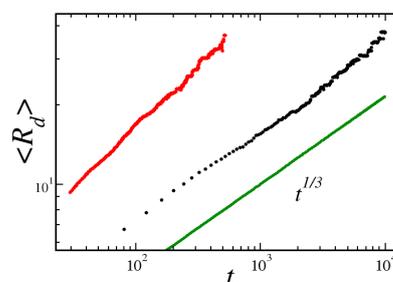


図2：液滴サイズの時間発展

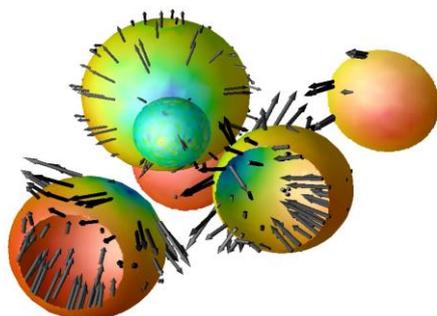


図3：液滴界面における化学ポテンシャルと速度場

次に剛体球コロイド分散系の結晶化過程に関する研究について述べる。AlderとWainwright[4]による計算機実験によってエントロピーに駆動されて剛体球系において結晶化が生じることが明らかになって以来、この系の結晶化は幅広く研究されてきた。コロイド分散系でもコロイドと原子とのアナロジーから同じ転移が起こることが期待され、実際に実験的に結晶化が観察されている。特に、構成粒子の大きさから実験がしやすいという利点があるため多くの研究例があり、相挙動に関しては実験と数値シミュレーションと

で整合した結果が得られている。しかしながらダイナミクスに関しては異なり、光散乱による実験で得られた結晶核生成レートと数値シミュレーションから得られた核生成レートとが著しく異なるという問題がある。従来の数値シミュレーションによる研究ではコロイド粒子分散系における溶媒の存在は考慮されてこなかった。実際にはコロイド粒子濃厚系において粒子の拡散係数を考えるとき流体力学的な相互作用は無視できない。また結晶核が生じるときにその部位だけ粒子密度が高くなる分だけ結晶核の中心から周囲に向かって溶媒の非圧縮性により溶媒の流れが生じるはずであり、この流れ場はコロイド粒子の核生成ダイナミクスに大きな影響を与えるはずである。

我々はコロイド粒子分散系の流体効果を直感的に取り入れることが出来る流体粒子ダイナミクス法（FPD法）を用いて剛体球コロイド分散系の結晶化過程の数値シミュレーションによる研究を行った。結晶の判定は局所的な配向秩序を解析して行った。FPD法においてはコロイド粒子の拡散係数と溶媒中の横運動量の拡散係数との比で定義されるシュミット数をパラメータとして系統的に変化させ結晶化の計算を行った。図4に結晶化過程における粒子配置を示す。液体状態にある粒子は青、結晶相にある粒子は赤で示してある。シュミット数が大きいほどコロイド間の流体力学的相互作用がより強く効くことになる。その結果として結晶化の臨界核サイズ、すなわち熱力学的性質はシュミット数を変化させても変化がないが、結晶化レートはシュミット数とあわせて系統的に変化することがわかった。

[1]E.Siggia, Phys.Rev.A 20,595(1979)

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

[3]C.Wagner, Z.Electrochemie 65,581(1961)

[4]B.J.Alder, T.E.Wainwright, J.Chem.Phys. 27,1208(1957)

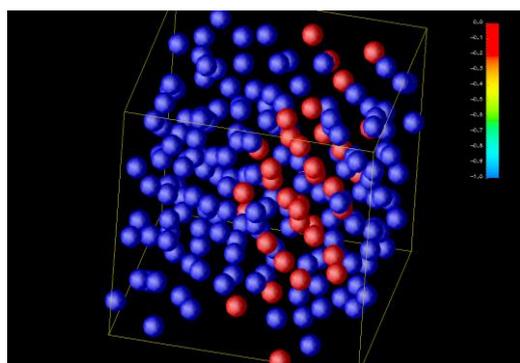


図4：結晶過程における粒子配置