物性研究 39－3（1982－12）

ペンデント流体系にあらわれる動的秩序状態

東邦大学・薬学部　高　山　光　男

（ 1982年11月4日受理 ）

§1　はじめに

物質の協力的な運動によって形成される動的秩序状態は，結晶のようなエネルギーの失なわれてしまった静的な秩序状態と異なり，エネルギーに満ちた活発さを感じさせてくれる。散逸構造と呼ばれるこの秩序状態は，平衡からの距離と非線形性とによって発現することがわかっており，[1] 時間的空間的に振動するジャボチンスキー化学反応系やベナール対流系を用いてその機構が解明されている。生物系を含め動的秩序状態の発現する機構・条件を一般的に展開していくことは，非平衡の非線形熱力学に委ねられているが，この発展段階にある領域はその基本法則の確立していない状態にあるように思われる。また，制御が簡単で解析も容易な動的秩序状態の例はそれほど多く知られているわけではなく，先に述べた反応系や対流系を典型としている。このような状況の中で我々は，制御が簡単なペンデント流体系に動的秩序状態の現われることを実験的に見出した。この系は，動的秩序形成の機構を探るのに都合のよい現象を現わす。静的非平衡状態から動的非平衡状態への不可逆的転移に関連して現われるヒステリシス現象はその著しい例である。更に流れをさえぎる外部制御によって，系のエントロピーを減少させるような秩序形成の起こることも注目すべきことである。以下に実験手順と動的秩序状態の発現する機構について定性的議論を行なう。

§2　実験手順とその結果

実験装置の概観を図1に示す。我々は単にガラス管の先端からぶら下がる流体（水道水）の形を観察するだけである。流体の供給流速QをコックAによって調整することにより，まったく違った形をつくることができる。Qが非常に遅い場合と中程度の場合に形成される典型的な形を写真Aと

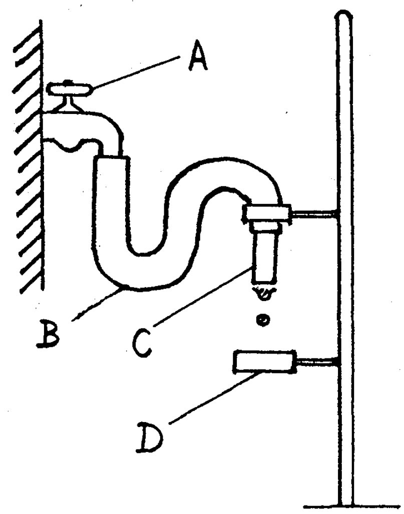
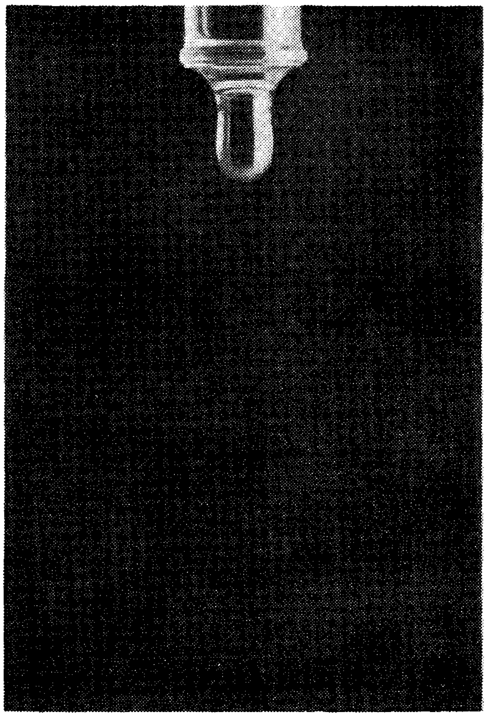
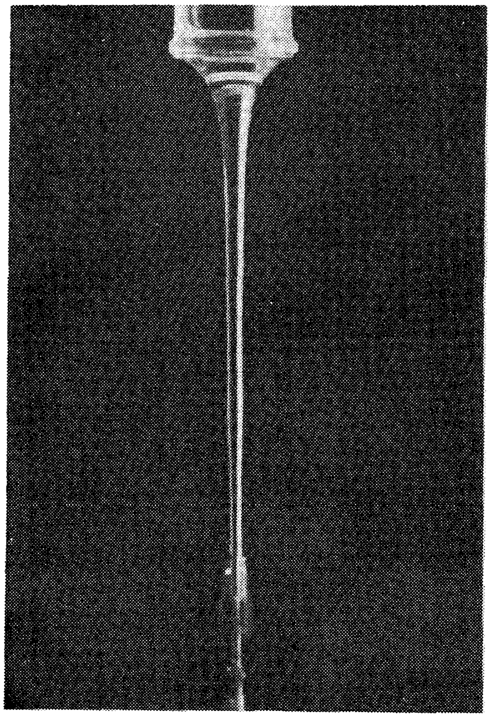


図1　実験装置の概観
A：供給流速調整コック
B：ゴムホース（内径10㎜ϕ）
C：ガラス管（内径9.5㎜ϕ）
D：流体の受け台

TAKAYAMA, Mitsuo



写真Ａ　静的非平衡状態



写真Ｂ　動的非平衡状態

Ｂにそれぞれ示す。Ａの形を静的非平衡状態，Ｂの形を動的非平衡状態として区別すると，これらの状態間の転移は不連続的でヒステリシス曲線によって特徴づけられることが図２から見てとれる。図２の縦軸は，ガラス管先端からペンデント流体の切断の起こる位置までの長さ ℓ を表わす。動的非平衡状態にあるペンデント流体の重力方向への流れを受け台Ｄによってさえぎり，急激に流れ方向を変えてやることによって写真Ｃにみられるような周期的な凹凸をもつ形をつくることができる。この時間的に変化しない構造安定な形を我々は，ペンデント流体系にあらわれる動的秩序状態と呼ぶ。

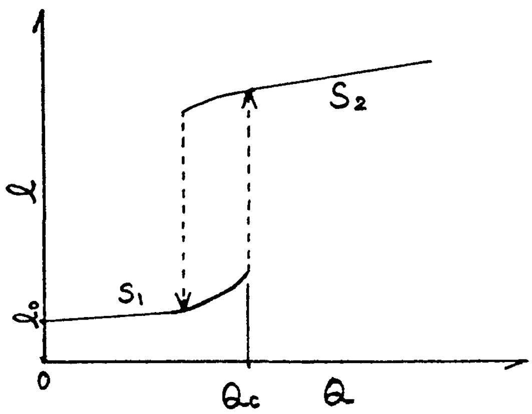
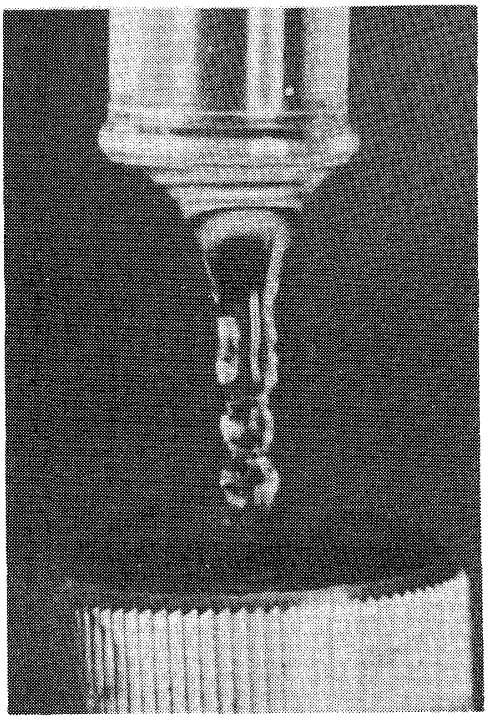


図２　平衡からの距離 Q の変化によって生じる非平衡状態間のヒステリシス転移
S_1 ：静的非平衡状態
S_2 ：動的非平衡状態



写真C　動的秩序状態

§3　動的秩序状態発現の機構

ペンデント流体系にとって平衡からの距離を特徴づける変数は，流体の供給流速Qであり，図2の横軸はそのまま平衡からの距離を表わしているといってもよい。$Q \simeq 0$のときペンデント流体の形は力学的平衡過程をたどり，限界的な体積力に達した後に切断落下する。このときの切断位置はドロップの首の部分であり，図2のℓ_0によって特徴づけられる。この平衡過程は良く知られたものである。[2)] 図2からわかるように，平衡状態から静的非平衡状態へは連続的に移行することができる。この静的非平衡状態を特徴づけているのは，ペンデント流体の内部に生じているであろう流速勾配が，ガラス管先端から遠のくにつれて減少することであろう。このことは粘性応力τの流れ方向hによる変化率により

$$\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}h} = -\mu \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}h}\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_h < 0 \tag{1}$$

と書くことができよう。μは粘性係数を，rは半径方向で$r=0$において流速uは最大値をもつとしている。ペンデント流体が(1)式で特徴づけられるような場合，流れはhとともに減少し平衡状態へ近づくことを意味している。供給流速Qが非常に遅く，ペンデント流体の形に対する流速の影響を無視できる場合には，位置hにおける運動エネルギーKの変化は熱的散逸エネルギーqの変化と衡り合っているとして，

$$-\left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)_h = \left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_h > 0 \tag{2}$$

と書くことができるだろう。ここで不等号は運動エネルギーから散逸エネルギーへのエネルギー変換の不可逆性を意味している。これを(1)式と合わせて考えると，

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}h}\left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)_h = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}h}\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_h < 0 \tag{3}$$

となって，右辺はhとともにエントロピー生成速度の減少することを表わしている。しかし，動的秩序状態を発現させるためには，熱力学的分岐の不安定になるような状態にまで平衡から遠

ざけねばならない。この条件を具体的に表わしているのが，図２にみられる臨界的な流速 Q_c における不可逆的な転移であろう。このような状況ではもはや，流れのペンデント流体の形に与える影響を無視することはできず，(2)式には変形仕事Wを加えなければならない。

$$-\left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)_h=\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_h+\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)_h>0 \tag{4}$$

Wの真に無視しえない理由は，変形が流体の速度 u に影響するためである。すなわち，供給流速Qが一定の下では，粘性応力に伴なう流体の変形は半径を小さくするように起こるから，これによって流速 u は増加し粘性応力は更に大きくなることになる。もし運動エネルギーの変形仕事への変化が一定以上になれば，(1)式の符号は

$$\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}h}=-\mu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}h}\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_h\geq 0 \tag{5}$$

となって，系が平衡状態へ近づく可能性はなくなる。これは系が動的非平衡状態へ移ったことを意味している。(5)式において不等号は，h とともに系はより不安定になることを意味しており，流速 u の増加による流体力学的な慣性項の影響が乱流的な破断を生じさせることも考えられる。また，等号は流速 u が位置によらず一定な定常流であることを意味している。写真Ｂの動的非平衡状態は，(5)式の不等号の場合に対応している。ところで，粘性応力と共役な熱エネルギーの散逸は線形結合の関係にあるが，臨界流速 Q_c 付近では更に流体の流れとの結合も起こり非線形領域としての動的非平衡状態へ移る。この力と流れの非線形結合は非線形熱力学の最も重要な事項である[1]。

しかし我々は，動的秩序状態形成のための更に重要な効果を(4)式に加えなければならない。写真Ｃの形をつくるために用いた流体の流れをさえぎる受け台の効果を考慮しなければならないからである。流体系のどの位置においてもQは一定であるとすれば，Qは受け台の影響を受けないで流速 u だけが負の加速度によって減少するであろうと考えられる。この流れと逆向きの力によって系は変形を受けるであろうが，このとき受け台を原因として生じる変形仕事 w は，力の方向性からWとは逆の作用をするであろうから(4)式は

$$-\left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)_h=\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_h+\left(\frac{\partial W}{\partial t}-\frac{\partial w}{\partial t}\right)_h>0 \tag{6}$$

と書き改めることができよう。ここで不等号の向きはエネルギー変換の不可逆性を意味しているが，(2)，(4)式からわかるように非平衡系では線形，非線形領域を問わず一般的に用いることのできる向きである。(6)式では，変形仕事 w の項だけがエントロピー生成速度にとって不利な寄与をしており，エントロピー生成速度を減少させ，不安定な系を安定化させる効果をもって

いる。(6)式において注意しなければならないのは次の二つの場合である。

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)_h = 0\ ;\ \left(\frac{\partial w}{\partial t}\right)_h = 0 \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} - \frac{\partial w}{\partial t}\right)_h = 0 \tag{8}$$

条件(7)の場合には，(6)式は明らかに(2)式に等しくなる。しかし，条件(8)の場合，相反する効果をもった変形仕事Wとwとが流体系の位置hにおいて共存していることを意味している。この解釈は，写真Cのような形の生じることをうまく説明するのに役立つのである。すなわち，位置hにおいて熱力学的に不安定な流れがあるにもかかわらず，見掛け上仕事の項は消えてしまうために，見掛け上平衡状態に近い形の生じることが予想される。実際，受け台の上に形成された第一の球形は平衡形である。この球形が見掛け上の平衡形であることはもちろんであるが，更にその上部に第二，第三の球形が周期的に現われていることを考えると，写真Cのような全体が形成されるまでの時間発展に興味を向けることができる。第一の球形をつくり出す原因は明らかに受け台である。そしてその効果は流速uの減少することによって生じた変形仕事wであった。第一の球内の流速がその上方からの流速よりも遅ければ，ここで再び負の加速度が生じるであろうから，第一の球形はその上方の流れにとって受け台の役割りをすると考えられる。このような過程は，形成された球内の流速とその上方からの流速の等しくなるまで進行するであろう。

§ おわりに

ペンデント流体系を用いて，そこに現われた動的秩序状態の形成の機構を実験事実から探ってみたが，重要なのは(6)式における二つの変形仕事であることがわかった。すなわち，Wは非線形効果によって系を不可逆的に不安定状態に導き，wは不安定な流れをさえぎるように作用する。これらの相反する仕事が共存するときに秩序形成が起こるということができる。我々の用いた式(6)は，定常状態におけるエネルギー保存の法則ということができるが，現象理解のためには更にその系に特有な物理的具体性をもたせなければならず，(1)式などの関係式も同時に用いなければならない。とはいえ，(6)式によっても本質を見失わない一般的議論のできるということは注目すべきことであろう。例えばこの式の各項を，ジャボチンスキー反応系に対応させることができる。すなわち，左辺は反応の親和力に，右辺第一項は反応の進行にともなって生成する熱エネルギーに，第二項の仕事は拡散運動に，そして第三項の仕事は一方向的な拡散運動を阻害するような自己触媒的な機構にそれぞれ対応しているということができよう。ここ

での実験で生じた，周期的な凹凸をもった動的秩序状態と良く似た形が，ペンデントドロップの平衡形に関する変分法的研究から報告されていることに注意したい[3]。しかしここでは，この理論的形との関連については言及しない。

我々は，秩序形成の具体的機構を知ることによって動的秩序状態を自由につくり出せることを期待しているのである。

参考文献

1） ニコリス，プリゴジーヌ，小畠他訳：散逸構造，（岩波書店，1980）.

2） N. K. Adam : *THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACES*, 2nd ed (CLARENDON PRESS, 1938) 377.

3） K. Hida and T. Nakanishi : J. Phys. Soc. Japan, **28** (1970) 1336.