

乱流下での核生成・成長

京大基研 小貫明・武末真二

§1. 何が起るのか？

温度や圧力が急変した時の核生成現象はよく知られている。ここでは流れのあるような開放系において、核生成・成長の機構がどうなるかを考えた。例えば"大気は多くの場合乱流状態にある。そのような実験的研究は、例えば"臨界溶液をかきまわす(stirr)として温度(もしくは圧力)を変化させて実現できる。この場合とよく考察してみよう。すると次の3つの機構の解明が必要となる。

(i) 臨界核の出現の乱流による抑制。

$T \approx T_c$ ならば臨界核は大きい。(臨界長 $\lambda_c \sim \xi/\phi$, ξ : 相関長, ϕ : volume fraction)

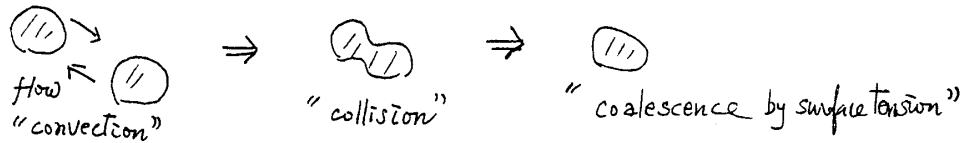
これが余り大きいと droplet は乱流の shear ($= |\nabla u|$) によってちぎれてしまう。

また臨界核が濃度ゆらぎによって出現するまでの時間がかかると思われるが、その間にゆらぎが乱流によって散ってしまう。

実験で白濁が始まる温度 (= cloud point) は Reynolds 数に強く依存する！

(ii) Turbulent coagulation.

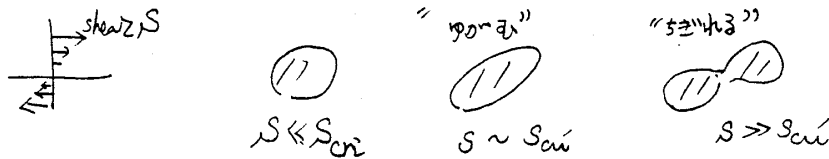
臨界核が多量 (volume fraction ϕ) 出現したとする。流れがあれば"核は diffusion もしくは Lifshitz-Slyozov-process によって成長する。流れがあって核の大きさがある臨界値以上ならば、核は流れによる衝突によって急激に成長する。下図を見よ。



このような現象は、shear flow 中の colloid 成長や大気中の雨滴成長などに見られる。

(iii) Break-up of droplet (or "burst" of droplet)

droplet は surface tension によってほぼ球形を保っているのだから、shear が存在すると変形されついにはちぎれてしまう。下図を見よ。



ここで S は速度勾配 ($= |\nabla u|$) の大きさである。droplet の内と外の粘度に大差があれば

$$S_{crit} \sim 0.1 \frac{\sigma}{\eta a} \quad (1)$$

ここで σ は surface tension, η は viscosity, a は droplet size である。(1)式はまた, shear S が与えられた時の droplet の maximum size a^* を与える。

$$a^* \sim 0.1 \frac{\sigma}{\eta S} \quad (\sim \frac{\text{surface tension}}{\text{shear stress}}) \quad (2)$$

§2 Droplets in the dissipative or inertial range

乱流中の特徴的長さとして Kolmogorov size $1/k_d$ がある。これは最小の渦の大きさである。ここで、

$$k_d \sim k_0 R^{3/4} \quad (k_0: \text{最大渦の波数} = \text{容器の波数}, R: \text{Reynolds数}) \quad (8)$$

乱流中の droplet として size a が dissipative range にある時、 $a k_d < 1$, である。この時 droplet は空間的にはほぼ一様だが時間的には random, intermittent な shear によってゆがめられる。特徴的な shear の大きさは、

$$S_d = (\sigma/\rho) k_d \sim \omega_0 R^2 \quad (14)$$

ここで ω_0 は stirrer の回転速度である。 S_d は最大の shear の大きさの程度でありまた S_d^{-1} は shear の変化する time scale (=roll-over time) でもある。従って maximum size a^* , (2), は次のようになる。

$$a^* \sim 0.1 \frac{\sigma}{\rho S_d} \sim 0.1 \left(\frac{\sigma}{\rho \omega_0} \right) R^{-1/2} \quad (5)$$

ここで $a^* k_d < 1$ なるすべての droplets は dissipative range にとどまる訳である。

この条件は、

$$0.1 \frac{\sigma}{\rho} < \left(\frac{\sigma}{\rho} \right) k_d \sim (\omega_0 k_0^{-1}) R^{-1/4} \quad (6)$$

臨界点近くでは $\sigma \sim k_0 / \xi^2 \propto (T_0 - T)^{1.25}$ であるから (6) は容易に満たされる。

一方 noncritical で σ が大きい場合は、 $k_d \ll \rho \sigma / \eta^2$ が成立し、droplet size は inertial range にまで成長する。この場合

$$a^* \sim \left(\frac{\rho \sigma}{\eta^2} \right)^{3/5} k_d^{-3/5} \quad (> 1/k_d) \quad (7)$$

(Kolmogorov (1949)). 彼の dissipative range の解釈は誤りである。) 以下 $a^* k_d < 1$ を仮定しよう。

§3, Nucleation Onset

臨界核がとどれないという条件は、 $\tau_c < a^*$, もしくは

$$\tau_c S_d < \phi \quad (= \text{volume fraction}) \quad (8)$$

ここで $\tau_c \equiv \frac{6\pi a^3}{k_B T}$ は臨界点近くのゆがみの time scale である。 $\tau_c S_d > \phi$ なる白濁は次として現われる。しかし (8) は必要条件 (白濁の) にはあっても充分条件ではなそうである。なぜなら臨界核が形成されるまで $1/S_d$ よりずっと長い時間がかかるとするならば、形成の途中で、shear による熱的ゆがみが四散しうろからである。この事情は laminar shear 下でも同じである。この問題は開放系の metastable state の dynamics と結びつき基本的であり、また必ず

実験可能である。最後の10-27の回を参照。

§4. Droplet Growth

τ は nucleation onset (自濁) が起こるといえる。droplet 分布 $n(v, t)$ を考える。ここで $v = (4\pi/3)a^3$ (= volume). Smoluchowski の方程式を仮定する。

$$\frac{\partial n(v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v K(v', v-v') n(v') n(v-v') dv' - \int_0^{\infty} K(v, v') n(v) n(v') dv' - \frac{1}{2} \int_0^v F(v', v-v') n(v) dv' + \int_0^{\infty} F(v, v') n(v+v') dv' \quad (9)$$

ここで $K(v, v')$ は binary collision で coalescence する過程を表わす。 $F(v, v')$ は分裂する過程を表わす。分裂は $v+v'$ が $(4\pi/3)(a^*)^3$ より大きい時のみ考えらる。乱流中の $Re \ll 1$ の時、

$$K(v, v') \sim S_d (a+a')^3 \sim S_d (v+v') \quad (10)$$

ここで $a \sim v^{1/3}$, $a' \sim v'^{1/3}$. (Saffman and Turner 1956).

S_d がどれ程大きくない時、初期のうちには diffusion もしくは Lifshitz-Slyozov process で成長がはかどるが、平均 size \bar{a} が $(kT/\gamma S_d)^{1/3}$ とすると、 \bar{a} は急激に exponential に大きくなり、 a^* の order でとまる。即ち、中間の時間領域では

$$\bar{a} \propto \exp\left(\frac{1}{3}\Gamma t\right), \quad \bar{n} \propto \exp[-\Gamma t], \quad \Gamma \sim S_d \phi \quad (11)$$

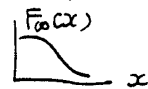
ここで \bar{n} は粒子密度で $\bar{n} \bar{a}^3 \sim \phi$.

§5. Final steady state

$\tau \Gamma \gg 1$ の時は、droplet 分布は定常的なものとなる。散乱強度 I_k は次のようになる。

$$I_k \cong (1 - T/T_c)^{2\beta} (a^*)^3 \phi F_{\infty}(a^* k) \quad (12)$$

ここで $F_{\infty}(x)$ は scaling function で、 $F_{\infty}(x) \cong 1$ for $x \ll 1$ and $F_{\infty}(x) \sim 1/x^4$ for $x \gg 1$ である。(12) は光散乱で confirm できる。



§6 Related problems

stirring や shear flow 中の droplet 分布とその dynamics は多くの例がある。工業的に重要な場合もある。例えば

① emulsion 生成・emulsion rheology.

② polymer blend. ほとんどの polymer-polymer は熱力学的には混ざらない。しかし shear 下では強制的に混ざる。高温ではまじり常温で固化したみると、どのような特性をもった混合物か？ この場合難かしくまた面白いのは、polymer の surface tension が小さくなる。non-Newtonian であることである。entangled polymer 系で、「thermodynamic instability」と「viscoelastic properties or rheological properties」がどのように結びつくか、程々で exciting である。現在の polymer-polymer 系の

