

複雑な流体 (Complex Fluids) のダイナミクス

京大理 小貫 明

§1. review

液体の非線形非平衡現象の研究は多くの最前線がある。内部自由度のない単純な液体でも

- (1) 臨界点近くの非線形ダイナミクス (スピノダル分解、核生成、シェア流などのもとの非平衡状態)。
- (2) 結晶化やガラス転移。後者についてはモード結合理論が注目を集めている。ここでは固体に近くなることで構造的複雑さが発生し、その緩和が大きなストレス (粘性) を生んでいるといえる。

しかし、高分子や液晶などのいわゆる複雑な内部自由度をもつ流体では、(i) めざましい非線形非平衡現象、(ii) meso phase と呼ばれるような構造を実現させる数多くの相転移現象が知られており、新しい分野として確立しつつある。具体的対象としては

(1) 「高分子系」。key word としては「からみあい」がある。からみあいによってダイナミクスが極めて遅くなり粘性が増大する。普遍的ともいえる高分子長さ N に対するスケーリング則がある。また block polymer といわれる高分子系では A と B の2種類の高分子鎖が結合されて一本の鎖になる。A と B が相分離しようとするときマクロな相分離は達成されず、球状 (ミセル) や層状 (ラメラ) の構造が出現する。

(2) 「液晶」。mesophase や欠陥 (defect) などが key words である。とくにめざましい現象として非平衡下 (シェア流や温度降下) における大量の disclination の発生がある。超流動ヘリウム渦乱流との類似性も指摘されている。非線形現象の流体力学的研究は極めて不十分である。シェア流下の Nematics-Smectic 相転移のような現象も実験がさかんになりつつある。

(3) 界面活性剤 (surfactant) 系。せっけんなどのような頭と尾をもつ極性分子は、水と油の界面に集合し実効的な表面エネルギーを低下させる。このため多界面系が熱力学的にも安定に存在しうるようになる。径 100 \AA 程度の安定化された油 (もしくは水) の分散系をマイクロエマルジョン (microemulsion) と呼ぶ。また surfactant を増やしていくと層状構造が実現され易い。さらに水と油が同量程度あれば両相が連続相をなす安定な「bicontinuous phase」が実現される。低温では昔より数学で研究されてきた周期的な「minimal surface」が出現する (この面上

ではいたる所で Gauss 曲率が 0 になる)。このような多彩な相転移現象とそこでの rheology の結合した効果は興味深い。さらに絶縁性の油中の水のマイクロエマルジョン系では、水の体積分率 ϕ を増やすことにより、動的パーコレーション転移が $\phi = \phi_p$ で起こり電気伝導率が飛躍的に増大する。この系では「相分離と伝導—絶縁転移の結合」「ガラス転移」「動的散乱への viscoelastic 効果」など challenging な主題が提起されている。

(4)「ゲル」高分子を「crosslink」することにより、やわらかい網目構造が実現される。ゲルはゼラチンや豆腐などや体内の粘液など我々の日常生活にもなじみが深い。ここでは弱い弾性と相転移が結合することによるパターンを伴う不安定現象が知られている。脳のしわによく似た表面パターン、ゲル内部におこるバルクな相分離など興味深い。前者の表面パターンは非等方的に変形した固体表面が（融ける条件下で）流体 (melt) と共存している時に一般的に起こる現象の一例である。最近 Nozières は量子固体でこの表面不安定性を指摘している。後者のバルクな不安定性により発生するドメイン構造は冶金学の対象である microstructures とよく似ている。

§2. ストレスと拡散の結合問題。

最近我々の関与した問題について紹介したい。複雑な内部自由度の平衡よりのずれが大きなストレス $\vec{\sigma}$ を生み出すとしよう。このため流体系に加わる力の密度は $F = \nabla \cdot \vec{\sigma}$ である。2成分系の場合、この大きな力は2成分にどのように分配されるであろうか？

現象論的2流体方程式は成分 $i = 1, 2$ に対し、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = -\nabla \cdot (\rho_i v_i) \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i v_i) = -\rho_i \nabla \mu_i + F_i + \text{mutual friction} \quad (2)$$

ここで ρ_1, ρ_2 は各成分の算量密度、 v_1, v_2 は速度、 μ_1, μ_2 は化学ポテンシャルである。mutual friction の項は成分1に対しては、 $-\zeta(v_1 - v_2)$ 、2に対しては $-\zeta(v_2 - v_1)$ とおくのが最も簡単である。ここで温度は一定とした。ここで

$$F_1 + F_2 = F = \nabla \cdot \vec{\sigma} \quad (3)$$

最も trivial な分配の仕方は、成分1に対し $F_1 = \left(\frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2}\right)F$ 、成分2については $F_2 = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2}\right)F$ となる。しかし成分1と2の形態が違えば一般に、この関係は成立しない。

例として成分1と2が長さ N_1 、 N_2 の高分子であるとしよう (polymer blend)。すると、reptation theory に基づく議論より、

$$F_i = \alpha_i \nabla \cdot \vec{\sigma} ,$$

ここで $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ で α_i は N_1 、 N_2 と組成で決まる。 $N_1 \gg 1$ 、 $N_2 = 1$ の場合は高分子溶液に対応するが、この場合は $\alpha_1 \cong 1$ となる。 $\alpha_i \propto \rho_i$ でない時に stress と diffusion の動的結合が発生する。

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\phi_1} - \frac{\alpha_2}{\phi_2} \neq 0 \quad (4)$$

ここで ϕ_i は各成分の組成で $\phi_1 + \phi_2 = 1$ 。 $\alpha \neq 0$ の場合の具体的効果としては、

- (i) blend を毛細管中で流すと、長い成分が管の中央に集まってくる。いわゆる plug 流の原因になりうる。
- (ii) シェア流中では、濃度のゆらぎが、大きな $\vec{\sigma}$ のゆらぎを引き起こす。このことにより相分離温度がシェアによって大きく上昇する。即ち濃度ゆらぎがシェアによって亢進される。この場合の散乱実験は注目を集めている。
- (iii) 平衡のまわりでは、濃度ゆらぎが小さなスケールの内部構造の緩和 (=stress 緩和) の影響を受ける。すると動的構造因子 $S(k, t)$ は、極めて遅い複雑な緩和をする。このような実験事実の例は数多い。

以上詳しくは論文 (Doi-Onuki, J. de Physique II, August, 1992) を見て下さい。このような効果は一般的で多成分系のガラス系や lyotropic な液晶系にも存在すると考えられる。