希薄サスペンジョンの非平衡熱力学

東工大理　　宮崎 州正*
E-mail: miyazaki@aa.ap.titech.ac.jp

1　始めに

液体中に、10nm から 1μm までくらいの大きさの粒子が浮いている系をサスペンジョンと呼ぶ。サスペンジョンは、複雑流体の最も簡単な例であると同時に、流体のマクロなモデルとも見做す事ができるため、レオロジーから見ても統計力学から見ても、大変面白い系である。ここでは、とくに粒子が球形で、電気的に中性、しかも粒子数が希薄である時の粒子の輸送現象 (ブラウン運動) に注目したい。

液体が静止している時の粒子のブラウン運動の理論は、平衡統計力学の最も著しい成功の一例である [1]。ブラウン運動の最初の理論は今世紀の初めに発展した。粒子の拡散の記述には拡散方程式とランジュバン方程式の二通りがある。

拡散方程式は、確率分布関数に対するもので、スモルコフスキ方程式とかフィックの法則とも呼ばれる:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D\nabla^2 P, \tag{1.1}$$

ここで、Pは分布関数、Dは拡散定数である。拡散定数は、平均自乗距離 $\langle R^2(t)\rangle$ を用いて、

$$D \equiv \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t}\langle R^2(t)\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\xi} \tag{1.2}$$

と書ける。ここで k_{B}はボルツマン定数、Tは温度、ξは抵抗係数で球に対してはストークスの値、$\xi = 6\pi a\eta$(a は球の半径、ηは流体の粘性係数) となる事が知られている。式 (1.2)

*現在の所属: 名古屋大学 多元数理科学研究科

が、いわゆるストークス-アインシュタインの関係式である。さらにこの式は、$R(t)$ が速度 $u(t)$ を時間についての積分で与えられる事を使って、

$$D = \int_0^\infty \mathrm{d}t \, \langle u_x(t) u_x(0) \rangle, \tag{1.3}$$

と書くこともできる。これがグリーン-久保の公式である。

拡散方程式と同等なもう一つの記述はランジュバン方程式である。これはブラウン粒子に対する運動方程式で、

$$m \frac{\mathrm{d}\mathbf{u}(t)}{\mathrm{d}t} = -\xi \mathbf{u}(t) + \mathbf{K}_{\mathrm{R}}(t) \tag{1.4}$$

で与えられる。右辺最後の項、$\mathbf{K}_{\mathrm{R}}(t)$ がブラウン運動を引き起こすランダム力であり、以下の性質を満たす:

$$\langle \mathbf{K}_{\mathrm{R}}(t) \rangle = 0, \tag{1.5}$$

$$\langle K_{\mathrm{R}\,i}(t) K_{\mathrm{R}\,j}(t') \rangle = 2 k_{\mathrm{B}} T \xi \delta_{ij} \delta(t - t') \qquad \text{for } i, j = x, y, z. \tag{1.6}$$

これが揺動散逸定理であり、系が正しく熱平衡状態に緩和するという条件から要請される。

ここまでは、式 (1.6) からもわかるように、ノイズはホワイトで、マルコフ過程が仮定されていた。ところが 70 年代に入るころ、Alder 達 [2] が数値実験で相関関数に長い記憶効果 (ロングタイムテール) が現れる事を発見し、輸送係数における (ノンマルコフ過程の時に現れる) 記憶効果が重要であることがわかった。実際、粒子が流体中を動く時、周囲の流体の運動量の緩和時間は大変長いので記憶の効果は大切なのである。上で議論した事を、ノンマルコフの場合に拡張すると以下の様になる (例えば、[3, 4] を参照せよ)。拡散方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' \, D(t - t') \nabla^2 P(\mathbf{r}, t') \tag{1.7}$$

となり、グリーン-久保公式は

$$D(t) = \langle u_x(t) u_x(0) \rangle、 \tag{1.8}$$

ストークス-アインシュタインの関係式は、フーリエ変換した周波数表示で

$$D(\omega) = k_{\mathrm{B}} T \xi^{-1}(\omega) \tag{1.9}$$

となる。ここで、$\xi(\omega) = 6\pi a\eta\left(1+\sqrt{-i\omega\rho/\eta}a\right)$ (ρは流体の密度) は、周波数依存性を持ったストークスの値である。これは、周波数があまり大きくない時に成り立つ。また、ランジュバン方程式は

$$m\frac{\mathrm{d}\mathbf{u}(t)}{\mathrm{d}t} = -\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,\xi(t-t')\mathbf{u}(t') + \mathbf{K}_{\mathrm{R}}(t) \tag{1.10}$$

で、揺動散逸定理は、周波数表示で

$$\langle K_{\mathrm{R}i}(\omega)K^*_{\mathrm{R}j}(\omega')\rangle = 2k_{\mathrm{B}}T\mathrm{Re}[\xi(\omega)]\delta_{ij}2\pi\delta(\omega-\omega')、 \tag{1.11}$$

と一般化される。式(1.10)を解いて、速度相関関数を求めると、確かにロングタイムテール:

$$\langle u_i(t)u_j(0)\rangle \sim t^{-3/2}、\qquad \text{for large } t、 \tag{1.12}$$

が見られるのである。以上の議論は遅い粘性流の流体力学と、平衡近傍で定式化された流体の揺ぎの理論 [5] に基づいており、既に確立した理論である。

さて、この粒子が非平衡条件、例えば shear 流の中に置かれたらどうなるのだろう? 前書きが長くなったが、この疑問に答えるのが本研究の目的である。shear 流は最も簡単で代表的な非平衡定常状態の例であるが、その中の粒子の拡散の問題は、実はほとんどわかっていない。

まず、平衡状態で我々がストークスの抵抗係数を求めたように、shear 流中での抵抗係数を求めなくてはならない。30 年ほど前に Saffman ら [6, 7] が、Matched Asymptotic Expansions という方法を使って、この問題に挑戦している。彼らは、球が一定の速さで shear 流中を動く時、球の進行方向とは垂直な揚力がある事を発見した。例えば、球が流れと平行に動く時、揚力は

$$F_{\mathrm{lift}} = 6\pi a\eta\delta u \times 0.343\sqrt{R_\beta}. \tag{1.13}$$

となる。ここで、δu は流れに対する球の相対速度、$R_\beta \equiv \beta\rho a^2/\eta$ (βは shear の大きさ) はレイノルズ数である。式(1.13)は、粒子の進行方向とは違う方向にも力が働く、つまり、shear があると抵抗係数はスカラーではなく、テンソルになることを示している。しかし、この導出では球の速度は一定であると仮定されている。平衡状態の時の議論からわかるように、これでは記憶効果が扱えない。

ここで疑問。

$\boxed{\text{疑問 その1}}$ 球の非定常な運動に対しても使える抵抗係数の表式は何か? また、shear 流の他にも回転流や伸長流など似た流れがあるが、そんな場合にも抵抗係数はテンソルか?

一方、粒子の拡散の振る舞いは、マルコフ過程の場合に限って、対流項を入れたランジュバン方程式や拡散方程式を使って議論されている (例えば [8])。ほとんどの研究ではランジュバン方程式は以下で与えられると仮定されている。

$$m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{u} = -\xi(\mathbf{u} - \mathbf{v}_s(\mathbf{R})) + \mathbf{K}_\mathrm{R} \tag{1.14}$$

ここで、$\mathbf{v}_s(\mathbf{R})$ は粒子の位置 $\mathbf{R}$ における shear 流である。また、ξはストークスの抵抗係数である。さらに、ランダム力、$\mathbf{K}_\mathrm{R}$は式 (1.6) で与えられる揺動散逸定理を満たすとしている。式 (1.14) と、等価な拡散方程式は

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v}_s(\mathbf{r})\cdot\nabla P = D\nabla^2 P, \tag{1.15}$$

となる。拡散定数は式 (1.2) で与えられる。

ここで、次の疑問。

$\boxed{\text{疑問 その2}}$ 式 (1.13) でわかるように抵抗係数が非対角項を持つことがわかったのに、 ランジュバン方程式では、相変わらずストークスの値が使われている。また記憶効果は全然入っていない。これらの事を考慮に入れるとどうなるのか?

$\boxed{\text{疑問 その3}}$ 今、扱っているのは平衡から遠い系である。そんなところで、平衡近くで証明された揺動散逸定理が成り立つ保証は何処にもない。この定理は使えるのか?

$\boxed{\text{疑問 その4}}$ 平衡系のグリーン-久保の公式やストークス-アインシュタインの関係は非平衡系で成り立つのか?

以下の章でこれらの疑問に一つ一つ答えていこう。

2 抵抗係数の計算

$$\mathbf{v}_s(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{r} \tag{2.1}$$

で与えらるような一定の速度勾配がある系を考えよう。$\boldsymbol{\beta}$は、トレースレスの 3×3 の定数行列である。shear 流は、この式で例えば

$$\beta_{ij} = \beta\delta_{ix}\delta_{jz} \tag{2.2}$$

と取ればよい。抵抗係数の計算には Induced Force Method[9, 10] を使う。普通、抵抗を計算する時 [5] は、まず粒子のまわりの速度場をナビエストークス方程式をある境界条件のもとで解いて導き、これから応力テンソルを計算して、そのうち球に働く部分を積分して計算する。これに比べ、Induced Force Method の長所は、境界条件を課す代わりに流体中に特異な力の場を導入することにより、直接、抵抗力を出せる点である。

詳しい計算は省くが、結果として抵抗力は

$$\mathbf{F}(\omega) = -\boldsymbol{\xi}(\omega)\cdot[\mathbf{u}(\omega) - \boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}(\omega)] \tag{2.3}$$

と書ける。$\mathbf{R}(\omega)$ は粒子の位置である。ここで$\boldsymbol{\xi}(\omega)$ が抵抗係数で以下の式で与えられる。

$$\boldsymbol{\xi}(\omega) = \left[\iint \mathrm{d}\mathbf{r} \int \mathrm{d}\mathbf{r}' \int_0^\infty \mathrm{d}t\, \mathrm{e}^{i\omega t}\delta(r-a)\mathbf{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}',t)\delta(r'(t)-a)\right]^{-1} 。 \tag{2.4}$$

この式の中で、$\mathbf{G}(\mathbf{r},t)$ は shear のまわりで線形化されたナビエストークス方程式のグリーン関数である。また、$\mathbf{r}(t)$ は shear 流の流線に沿って流れて行く位置ベクトルで

$$\mathbf{r}(t) \equiv \mathcal{U}^{-1}(t)\cdot\mathbf{r}, \tag{2.5}$$

で定義される。ここで $\mathcal{U}(t) \equiv \exp[\boldsymbol{\beta}t]$ である。

式 (2.4) は一般に解析的な形で書けないが、ある代表的な流れに対する漸近的な形を以下に、いくつか挙げよう。

(1) shear 流の場合で定常の場合(x-方向に速度勾配を持ち、z-方向に流れがあるとする)

$$\boldsymbol{\xi}(0) = 6\pi a\eta\left\{\mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0.327 & 0 & 0.343 \\ 0 & 0.577 & 0 \\ 0.944 & 0 & 0.0735 \end{pmatrix}\sqrt{R_\beta}\right\} \tag{2.6}$$

これは、Saffman[6] らの結果と一致する。

(2) 回転流の場合で定常の場合(y-軸まわりの回転流)

$$\boldsymbol{\xi}(0) = 6\pi a\eta\left\{\mathbf{1} + \begin{pmatrix} \frac{3\sqrt{2}}{280}(19+9\sqrt{3}) & 0 & \frac{3\sqrt{2}}{280}(19-9\sqrt{3}) \\ 0 & \frac{4}{7} & 0 \\ -\frac{3\sqrt{2}}{280}(19-9\sqrt{3}) & 0 & \frac{3\sqrt{2}}{280}(19+9\sqrt{3}) \end{pmatrix}\sqrt{R_\beta}\right\} \tag{2.7}$$

これは、後藤の結果 [11] と一致する。

(3) 任意の流れで非定常の場合

$$\boldsymbol{\xi}(\omega) \simeq 6\pi a\eta \left[\mathbf{1} + \sqrt{-\frac{i\omega\rho a^2}{\eta}} \left(\mathbf{1} + \frac{7}{40}\frac{\boldsymbol{\beta} + {}^t\boldsymbol{\beta}}{-i\omega} \right) \right]. \tag{2.8}$$

これは、$|\boldsymbol{\beta}|/\omega$の一次まで (高周波数極限) の近似である。

3 ランジュバン方程式と揺動散逸定理

抵抗係数がわかったから、次はそれを使ってランジュバン方程式を作りたい。この時、ランダム力はどのように取り入れられるか? 粒子に働くランダム力の起源は、まわりの流体の速度場の熱的な揺ぎである。前章で抵抗力を求める際には、このことは考慮されていなかった。それならば、流体の揺ぎを考慮した上で、前章の手続きをもう一回たどってみればよいだろう。

流体の揺ぎの理論はランダウとリフシッツにより与えられた [5]。その理論によると、熱揺ぎも取り入れた流速度場は、次のランジュバン-ナビエストークス方程式に従う。

$$\rho\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{v} + \rho\mathbf{v}\cdot\nabla\mathbf{v} = -\nabla\cdot\mathbf{P}、 \tag{3.1}$$

ここで、$\mathbf{P}$ は次式で与えられる応力テンソルである。

$$P_{ij} = p\delta_{ij} - \eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j}{\partial r_i}\right) + \sigma_{ij}。 \tag{3.2}$$

ここで、p は静水圧である。この式の最後の項である、$\boldsymbol{\sigma}$が速度場の揺ぎのもととなるランダム応力テンソルである。その性質は

$$\begin{aligned} \langle\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r},t)\rangle &= 0, \\ \langle\sigma_{ij}(\mathbf{r},t)\sigma_{kl}(\mathbf{r}',t')\rangle &= 2k_{\mathrm{B}}T\eta(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t'). \end{aligned} \tag{3.3}$$

である。これは、速度場に対する揺動散逸定理に他ならない。ランダウらは、もともとこれらの関係を熱平衡の近傍で導出した。しかし、今我々が考えているのは平衡から遠く離れた系である。それでも式 (3.3) を使っていいのか? と疑いたくなるのはもっともである。我々はここで、この式は平衡から遠くても成立する、と**仮定する。**ブラウン粒子に比べ、はるかに小さい構成粒子からなる流体は速度勾配など外からの摂動に対する緩和はとても早いであろう。だから、速度場はその場その場で局所的に熱平衡状態にあるであろう (**局所平衡の仮定**)。だから、その場所の揺ぎ$\boldsymbol{\sigma}$の性質も、熱平衡状態のそれと同じであろう。このような理由で、我々は式 (3.3) を正しいと思うことにする。

ナビエストークス方程式に$\boldsymbol{\sigma}$を入れた上で、前章と同じ手続きをすると、粒子に対する運動方程式が得られる。

$$-i\omega m\mathbf{u}(\omega) = -\boldsymbol{\xi}(\omega)\cdot\{\mathbf{u}(\omega) - \boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}(\omega)\} + \mathbf{K}_{\mathrm{R}}(\omega), \tag{3.4}$$

ここでは周波数表示にしてある。右辺最後の項がランダム力で

$$\mathbf{K}_{\mathrm{R}}(\omega) \equiv \boldsymbol{\xi}(\omega)\cdot\overline{\mathbf{v}}^{\mathrm{s}}_{\mathrm{fluc}}(\omega) \tag{3.5}$$

で与えられる。ここで、$\mathbf{v}_{\mathrm{fluc}}$は粒子がない時の式 (3.1) の解である。$\overline{\mathbf{v}}^{\mathrm{s}}_{\mathrm{fluc}}$は粒子の表面に沿って面積平均をとる操作を意味している。これと式 (3.3) を使って、ランダム力の性質を調べると、

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{K}_{\mathrm{R}}(\omega)\rangle &= 0 && (3.6)\\ \langle\mathbf{K}_{\mathrm{R}}(\omega)\mathbf{K}^{*}_{\mathrm{R}}(\omega')\rangle &= k_{\mathrm{B}}T\,[\boldsymbol{\xi}(\omega) + \delta\boldsymbol{\xi}(\omega) + (\mathrm{H.C.})]\,2\pi\delta(\omega-\omega'), && (3.7)\end{aligned}$$

が導かれる。(H.C) はエルミート共役を表す。ここで、第二式に抵抗係数以外の余分な項、$\delta\boldsymbol{\xi}(\omega)$ が現れた。この項は

$$\begin{aligned}&\delta\boldsymbol{\xi}(\omega)\\ &\equiv -\left[\rho\int\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\int_0^\infty\mathrm{d}t\int_0^\infty\mathrm{d}t'\,\mathrm{e}^{i\omega t}\frac{\sin ka}{ka}\mathbf{G}(\mathbf{k},t+t')\cdot(\boldsymbol{\beta}+{}^{t}\boldsymbol{\beta})\cdot\mathbf{G}^{\dagger}(\mathbf{k}(t),t')\frac{\sin k(t)a}{k(t)a}\right]^{-1}\end{aligned} \tag{3.8}$$

で与えられる。$\mathbf{G}(\mathbf{k},t)$ は波数表示のナビエストークス方程式のグリーン関数であり、${}^{t}\boldsymbol{\beta}$は$\boldsymbol{\beta}$の転置行列である。実は、この項は$\omega\to 0$ では$\sqrt{R_\beta}$のオーダーであり、これは$\boldsymbol{\xi}(\omega)$に現れる shear 流の効果と同じ大きさである。よって、この項を無視するわけにはいかない。ようするに、**揺動散逸定理は速度勾配のある系では破れる**のである。式 (3.8) からわかる様に、$\boldsymbol{\beta}+{}^{t}\boldsymbol{\beta}=0$ ならば、$\delta\boldsymbol{\xi}(\omega)$ はゼロとなり、揺動散逸定理は成立する。$\boldsymbol{\beta}=-{}^{t}\boldsymbol{\beta}$となるような流れは、回転流と呼ばれる。

ところで、ランジュバン方程式が得られたので、それを解いて平均自乗距離 $\langle R^2(t)\rangle$ を求め、そこから拡散定数を求めたいところだが、方程式に現れる対流項の為に解析は困難である。むしろ、ランジュバン方程式と等価な拡散方程式を直接導出するのが良いだろう。次の章でそれについて述べる。

4 拡散方程式

確率分布関数 $P(\mathbf{r},t)$ に対する式は、ミクロな分布関数 $n(\mathbf{r}、t) \equiv \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}(t))$ に対して成り立つ連続の式

$$\frac{\partial}{\partial t}n(\mathbf{r},t) = -\mathrm{div}\{\mathbf{u}(t)n(\mathbf{r},t)\}, \tag{4.1}$$

をアンサンブル平均を取ることによって得られる。$P(\mathbf{r},t) = \langle n(\mathbf{r}、t)\rangle$ である。長い緩和時間 (ロングタイムテール) のために、普通のキュムラント展開はここでは使えないことに注意 [12]。

相対速度$\delta\mathbf{u} = \mathbf{u} - \boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}$ の 3 次以上のモーメントを無視する近似で、拡散方程式は次の式で与えられることがわかった [12]。

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_s(\mathbf{r})\cdot\nabla\right\} P(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, \nabla(t-t')\cdot\mathbf{D}(t-t')\cdot\nabla(t-t')P(\mathbf{r}(t-t'),t'), \tag{4.2}$$

ここで

$$\nabla(t) \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}(t)}. \tag{4.3}$$

である。$\mathbf{D}(t)$ が拡散定数で、

$$\mathbf{D}(t) = \mathcal{U}^{-1}(t)\cdot\langle\delta\mathbf{u}(t)\delta\mathbf{u}(0)\rangle \tag{4.4}$$

で与えられる。ここで、$\delta\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}(t) - \boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}(t)$ は流体の流れの対する球の相対速度である。式 (4.4) は、**速度勾配のある系に拡張されたグリーン-久保の公式**である。式 (4.2) には、一見奇妙に見える時間に依存した位置に関する微分、(4.3) が現れている。その訳は、現在からみて過去の分布の情報は時々刻々、巨視的な流れによって押し流されていくためである。$\mathbf{r}(t)$ が流線に沿って「流れていく」ベクトルであることを思いだそう。分布関数は押し流された先で微分されなくてはいけないのである。

さて、前章で導いたランジュバン方程式、式 (3.4)、の解を式 (4.4) に代入すると、

$$\mathbf{D}(t) \;=\; k_{\mathrm{B}}T\mathcal{U}^{-1}(t)\cdot\{\boldsymbol{\mu}(t) + \delta\boldsymbol{\mu}(t)\}\,. \tag{4.5}$$

を得る。$\boldsymbol{\mu}(t) \equiv \boldsymbol{\xi}^{-1}(t)$ は易動度テンソル、$\delta\boldsymbol{\mu}(t) \equiv \boldsymbol{\mu}(t)\cdot\delta\boldsymbol{\xi}(t)\cdot{}^t\boldsymbol{\xi}(t)$ は、揺動散逸定理が成り立たないことからくるズレである。これが、**速度勾配がある系に拡張されたストークス-アインシュタインの関係式**である。

具体例を示そう。shear 流を調べたいところだが、少々複雑なので代わりにもっと簡単な回転流を取りあげることにしよう。この時は揺動散逸定理が成り立ってしまうので、つまらないと思うかもしれないが、この定理が破れる時でも、数値が変わるだけで、拡散定数の定性的な振る舞いは変わらないので、簡単な回転流を考えることにする(例えば、shear 流の場合であれば、抵抗係数に現われる、$\sqrt{R_\beta}$のプレファクタが、0.327 だったのが、揺動散逸定理の破れによって 0.0501 になる)。また以下に述べるように、回転流独特の面白い性質もあるのである。

回転流の時は、流体と一緒に回転している座標系に移った方がわかりやすいだろう。回転している座標系では、流体はあたかも止まっているように見えるからである。式(4.2)は

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' \, \nabla\cdot\mathbf{D}(t-t')\cdot\nabla P(\mathbf{r},t'), \tag{4.6}$$

となる。流体が止まっているように見えるのだから、拡散定数は平衡の時の値、式(1.9)になるかというと、**そうではない。**式(4.6)の拡散定数は定常の極限では

$$\lim_{\omega\to 0}\mathbf{D}(\omega) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi a\eta}\left[\mathbf{1} - \begin{pmatrix} \frac{5}{7} & 0 & -\frac{3}{5} \\ 0 & \frac{4}{7} & 0 \\ \frac{3}{5} & 0 & \frac{5}{7} \end{pmatrix}\sqrt{\frac{\beta\rho a^2}{\eta}}\right] \tag{4.7}$$

となるのである。平衡の時の値が、$D = k_{\mathrm{B}}T/6\pi a\eta$であることを思いだすと、式(4.7)は$\sqrt{R_\beta} = \sqrt{\beta\rho a^2/\eta}$に比例する項が余分である。この式が意味することは、止まっている系を止まっている観測者が見る拡散と、動いている系をそれと一緒になって動いている観測者が見た拡散は**違う**、ということである。これは面白い結果である[13]。なぜならば、我々は熱力学的な方程式を構成する際に、無意識の内に系の回転に対して普遍になるという条件(これを Principle of Material Frame Indifference(MFI) と呼ぶ[14])を課すのが普通だが、式(4.7)はその条件が満たされないことを言っているからである。MFI は Principle でも何でもない。ただの近似に過ぎないのである。実際、我々が今見たように、MFI はサスペンジョン中の拡散では破れているのである。

式(4.7)は、さらに二つの点で面白い結果である。まず、拡散定数の速度勾配依存性が$\sqrt{\beta}$の形になって現われていることである。輸送係数が速度勾配に対し、非解析的な振る舞いをすることは川崎ら[15]が単純流体の粘性係数に対して初めて発見したことである。我々の結果は、同じ振る舞いが拡散定数に対しても見られることを示している。しかも単純流体の時とは違い、粒子の大きさが最初から考慮されているのでカットオフ波長などを導入する必要はない。

第二点は、式 (2.7) との値の食い違いである。式 (4.7) は回転系では抵抗係数が、

$$\boldsymbol{\xi}_{回転} \equiv \lim_{\omega\to 0} \boldsymbol{\xi}_{回転}(\omega) = 6\pi a\eta \left[\mathbf{1} + \begin{pmatrix} \frac{5}{7} & 0 & -\frac{3}{5} \\ 0 & \frac{4}{7} & 0 \\ \frac{3}{5} & 0 & \frac{5}{7} \end{pmatrix} \sqrt{\frac{\beta\rho a^2}{\eta}} \right] \tag{4.8}$$

となることを示唆している。座標変換をして回転座標系に移ったためであるが、式 (2.7) をそのまま座標変換しても上の値は得られない。何故なら、ユニタリー変換で、抵抗係数 (や易動度) は

$$\boldsymbol{\xi}_{回転} = \mathcal{U}^{-1}(t)\cdot\boldsymbol{\xi}\cdot\mathcal{U}(t) \tag{4.9}$$

と変換されるが (式 (2.5) の下に定義されている $\mathcal{U}(t)$ は回転流の場合、回転行列になる)、今の場合$\boldsymbol{\xi}$は $\mathcal{U}(t)$ と可換なので$\boldsymbol{\xi}_{回転} = \boldsymbol{\xi}$となってしまい、式 (2.7) と矛盾してしまう。この矛盾は、時間依存性 (記憶効果) を正しく入れてなかったからである。正しい回転座標系への変換公式は

$$\boldsymbol{\xi}_{回転}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi} \mathcal{U}(\omega - \omega')\cdot\boldsymbol{\xi}(\omega') \tag{4.10}$$

である。間違いのもとは、定常極限 $(\omega \to 0)$ をとった後で、ユニタリー変換をしたことにある。種明かしをすれば、当たり前のことであるが、今までこのことは気付かれず、関わっているレイノルズ数の領域が違うのが理由であると考えられていたのである。

5 まとめ

典型的な非平衡の例である、速度勾配のある系での拡散を論じた。いろいろな点で、平衡近傍で使っていた性質が破れてしまうことがわかった。我々は、流体に対する運動方程式 (揺ぎも含めたナビエストークス方程式) から出発して、流体力学的記述よりも 1 ランク上の巨視的なレベルの記述に従うサスペンジョンの輸送現象を「第一原理」から、扱ったのである。残念ながら、ここで論じられたことが実験で確かめられたという報告はまだない (実は、平衡近傍での実験も記憶効果などを観測した例は大変少ない)。

より興味深い現象としては、サスペンジョン全体の粘性がある。この時は、多体効果 (流体力学的相互作用) が重要な役割をするようになり、複雑流体特有の多様な振る舞いが見られる。しかも、実験でもそれが確かめられている。しかし、それを説明する理論は、完成に程遠いのが現状である。

本稿に出てきた式の詳しい導出については、筆者の博士論文または参考文献の [10, 12, 16, 17] を参考にして下さい。

最後になりますが、研究の発表の場を与えて下さった有光敏彦氏、本稿の作成を手伝ってくれた小路口暁氏に感謝いたします。

参考文献

[1] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume. *"Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics"*. Springer-Verlag, New York, (1978).

[2] B. J. Alder and T. E. Wainwright. *Phys. Rev.*, **1**:18–21, (1970).

[3] R. Zwanzig and M. Bixon. *Phys. Rev.* A, **2**:2005–2012, (1970).

[4] E. H. Hauge and A. Martin-Löf. *J. Stat. Phys.*, **7**:259–281, (1973).

[5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *"Fluid Mechanics"*. Pergamon, New York, 1st edition, (1959).

[6] P. G. Saffman. *J. Fluid Mech.*, **31**:385–400, (1965). (and Corrigendum, **31**:624, (1968)).

[7] E. Y. Harper and I-Dee Chang. *J. Fluid Mech.*, **33**:209–225, (1968). Notice that in their expression for F_{13} in eq.(A.28) one should replace k_3 by k_1k_3 and k_1 by k_1^2.

[8] R. T. Foister and T. G. M. van de Ven. *J. Fluid Mech.*, **96**:105–132, (1980).

[9] P. Mazur and D. Bedeaux. *Physica* A, **76**:235–246, (1974).

[10] K. Miyazaki, D. Bedeaux, and J. Bonet Avalos. *J. Fluid Mech.*, (in press).

[11] T. Gotoh. *J. Stat. Phys.*, **59**:371–402, (1990).

[12] K. Miyazaki and D. Bedeaux. *Physica* A, (in press).

[13] G. Ryskin. *Phys. Rev. Lett.*, **61**:1442–1445, (1988).

[14] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager. *"Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. I: Fluid Mechanics"*. Wiley, New York, 1st edition, (1977).

[15] K. Kawasaki and J. D. Gunton. *Phys. Rev.* A, **8**:2048–2064, (1973).

[16] K. Miyazaki and D. Bedeaux. *Physica* A, (submitted).

[17] K. Miyazaki. *Physica* A, (submitted).