

氏 名	ふる かわ あきら 古 川 亮
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2737 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学位論文題目	Phase Transition Dynamics of Complex Fluids (複雑液体の相転移ダイナミクス)

論文調査委員	(主 査) 教 授 小 貫 明	助教授 篠 定 義	助教授 早 川 尚 男
--------	--------------------	-----------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

高分子など複雑流体における相転移ダイナミクスはその内部自由度に由来して様々に豊かな非平衡現象を提供する。論文は、複雑流体に特有な相転移ダイナミクスの性質を明らかにするべく、特に高分子溶液の動的臨界現象と流動下の粘弾性相分離現象について系統的に研究を行ったものである。

1. 高分子溶液の動的臨界現象

高分子溶液など複雑流体の動的臨界現象は古典流体と同様の動的普遍クラス (model H) に属すると考えられてきた。しかしながら、このような伝統的理解に対して、疑問を呈する実験結果がこれまで数多く報告されている。特に最近、分子量の増大に伴い粘性係数の臨界異常が抑制されるという実験が報告されたが、これは古典流体の場合と著しく対照をなすものである。本論文の前半部の主要目的はこのような実験事実を踏まえて、高分子溶液の動的臨界現象における粘弾性効果を説明することにある。

本論文では土井-小貫の2流体モデルを高分子溶液のダイナミクスを記述する基礎方程式系として用い、モード結合理論に立脚して高分子溶液の動的臨界現象を議論した。その主要な結果は以下の通りである。

本論文ではまず、臨界点から離れた1相領域での輸送現象に及ぼす粘弾性効果を詳細に調べた。特に流体力学緩和に対する粘弾性効果について横緩和モードの解析から (従来、縦緩和モードの解析のみ行われていた)、粘弾性長の逆数程度の波数で粘性が波数依存性を持つという粘弾性効果を初めて報告している。

次に本論文では、臨界点近傍で重要になる非線形流体力学相互作用を考慮し、モード結合理論に基づいて時間相関関数に対するセルフコンシステントな方程式系を構築した。この方程式系を適切な近似のもとに解析することで高分子溶液の動的臨界現象について以下のような結果を得た。

- (i) まず、臨界揺らぎを繰り込んだ拡散係数、動的構造因子、およびその特徴的な緩和時間の表式を解析的に求めた。周知のように、古典流体の動的臨界現象では、臨界揺らぎの緩和は川崎関数によってよく記述される。しかしながら、高分子溶液の場合にこれを適用することの妥当性を疑問視する実験結果が、以前から度々報告されてきた。本論文では高分子溶液では、その粘弾性効果によって臨界揺らぎの緩和の振る舞いが劇的に変更を受けうることを理論的に初めて明らかにした。
- (ii) 次に、粘性異常を表す自己エネルギーを長波長極限で評価し、粘性係数の臨界発散が分子量の増大によって抑制されることを示した。この結果も最近の実験事実を定性的に説明するものである。

以上の結果は絡み合い高分子溶液に本質的な粘弾性効果 (特に、動的非対称結合、および絡み合いに由来する特徴的な時空スケール (協同運動のスケール) の存在) がその動的臨界現象に強く影響を与えることを示すものである。また、当然予期されるように、本論文の解析結果は相関距離が発散する極限 (臨界点) で古典流体の動的普遍性を回復する。しかしながら、現実の実験状況ではそのような温度領域に到達することは不可能である。したがって、本論文の結果は、高分子溶液の動的臨界現象では、その粘弾性効果のために「実質的な意味」において固定流体の動的普遍性 (model H) が破綻すること

を結論するものである。

2. 流動下の粘弾性相分離現象

古典流体の相転移ダイナミクスと流動場の結合に関する研究は豊富な非平衡現象を見出してきた。しかし、流動誘起相分離現象に見られるように、相転移ダイナミクスと流動場の結合は複雑流体の場合により顕著である。相分離した高分子溶液では2相の粘弾性的性質が著しく異なるために、その外場に対する応答は2相で非対称である。特にメソスケールに広がったヘテロなドメイン構造が存在する場合、ドメインの成長、伸張、破壊とも関係して流動場に対する強い非線形応答が期待される。

本論文の後半部はこのような視点から、相分離状態にある高分子溶液のレオロジーに関する種々の粘弾性効果の予測・解明を目的として、連続体モデル（高分子溶液のギンツブルグ-ランダウモデル+2流体力学）による計算機シミュレーションを用いた実験的アプローチを試みたものである。本論文で得られた結果は極めて多岐にわたるが、その主要な結果を要約すると以下の通りである。

(I) 共存曲線より上の1相状態における流動場の効果

高分子溶液など、その構成要素間の動的性質が著しく異なる粘弾性流体では、共存曲線より上の1相領域であっても、流動によって揺らぎの強い増幅が観測されることが知られており（流動誘起相分離）、これまでも十分な研究がなされてきた。本論文では、与えるシアレートに応じて2つの非平衡定常状態が存在することを新たに明らかにした。ある特徴的なシアレート以下では、シア流に誘起される揺動は熱揺らぎによってのみ支えられる、ところがシアレートがこの特徴値より大きい場合では、シア流によって誘起された揺らぎの間の非線形相互作用によってカオス的な定常状態が自発的に持続することを見出した。

(II) 共存曲線より下の2相状態における流動場の効果

ニュートン流体の場合、相分離した2相の粘弾性的性質に差異がないため、流動場に対するドメインの応答は2相で対称的である。ところが、高分子溶液のように相分離した2相の粘弾性的性質が異なる場合、その流動場に対する応答は2相で強く非対称になる。要するに、溶媒リッチ相は高分子リッチ相に比べて、流動場に対してより鋭敏に反応し、強い変形を受ける。

(i) ードメイン構造—

シアレートが比較的小さい場合、流動によってドメインの合体・成長が促進される。しかしながら、シアレートが強い場合には、シア流によりドメインが破壊されるために粗大化の進展が抑制され、非平衡定常状態が実現されることを数値的に見出した。また、このとき特徴的なドメインサイズは平均的なずり応力の逆数に比例することも数値的に確認した。

(ii) レオロジー—

シアレートが比較的强大い場合、相分離によるshear-thinningはより顕著に発現する。また、シアレートが比較的小さい場合には、ストレスの揺らぎは、よりカオス的に振舞う。特にドメインの協同的な伸縮・回転を反映して、垂直応力差はしばしば負の値を示すことを見出した。また、このような比較的小さいシア流下では、溶媒リッチ相はしばしば連結して速度勾配が集中する潤滑層として働く。さらに、このようなドメインの合体、連結、破壊はスティック-スリッパ的な振る舞いの原因となっていることを確かめた。

本研究は上記のように、流動下の粘弾性相分離現象に特徴的な種々の新しい効果を、計算機シミュレーションを用いた実験的アプローチによって明らかにした。

論文審査の結果の要旨

高分子溶液など内部自由度を有する複雑流体におけるメソスコピック現象に対しては、連続体モデルからのアプローチが大変有効である。さらに相分離の動力学のように非線形性が強い問題では、計算機シミュレーションを駆使した実験的アプローチで得られる知見は大きい。本論文はまさにこのような精神と手法のもとに遂行された仕事である。以下により具体的に成果を列挙する。

前半部では高分子溶液の動的臨界現象について2流体モデルを用い、モード結合理論に立脚して解析を展開している。本

論文の結果は、絡み合い高分子溶液系に本質的な粘弾性効果（動的非対称結合、および絡み合いによる協同運動）のために、高分子溶液系で観測される動的臨界現象は固定流体で観測される振る舞いに比べ、その様相を一変させることを明確に示している。これまでに、高分子溶液系における様々な非平衡現象が2流体モデルを用いて研究されてきたが、動的臨界現象については行われていなかった。本論文の結果は信頼されるモデルに基づく初めての理論的な成果であり、またこれらの結果が幾多の実験事実を説明している点が評価できる。さらに輸送係数や動的構造因子など具体的な物理量を解析的に導出しており、これらの結果はさらなる実験的研究を刺激するものであると考える。また、2流体モデルの解析に基づき、空間的に非局所的な粘性係数という興味深いレオロジー効果をも見出していることは注目に値する。

後半部ではシェア流下の粘弾性相分離現象という極めて非線形性の強い問題に対して計算機シミュレーションを駆使した実験的アプローチによって幾多の新しい効果を見出している。特に、共存曲線より上の1相状態におけるカオス的な定常状態に関する詳細な研究や、2相状態におけるシェア流が及ぼす効果についての系統的な研究結果はこの分野における、貴重な発見を構成すると評価される。一般にこの種の問題は極めて複雑なために、これまでの研究はより単純化された問題に限定されてきた。本論文で展開された数値計算は、より現実的な状況に対応するものであり、得られた結果はその質、量ともに従来の数値計算とは明らかに一線を画するものと考えられる。さらに、本論文で用いられた数値的手法はシェアバンド、レオカオス、流動誘起結晶化など、近年、注目を集める興味深い粘弾性現象への発展的研究も期待できる。

本論文は高分子溶液系という、複雑流体の最も基本的な物理系において観測される相転移ダイナミクスの種々の問題に対し、統計物理学原理から出発した系統的な研究を展開している。また、数学的にも数値解析的にも高度な手法を用いつつ、従来の結果の改善とともに実験とも結びつく面白い新しい結果を得ている。このような観点から、本申請論文は総合的に学位論文として十分な内容をもつものとして、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、本論文に報告された研究業績を中心に、論文内容に関する口頭試問を行った結果、合格と判断した。