

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・生長の機構がどうなるかを考える。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"臨界溶液をかきまぜる (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 $\lambda_c \sim \lambda/\phi$, λ : 相関長, ϕ : volume fraction)。

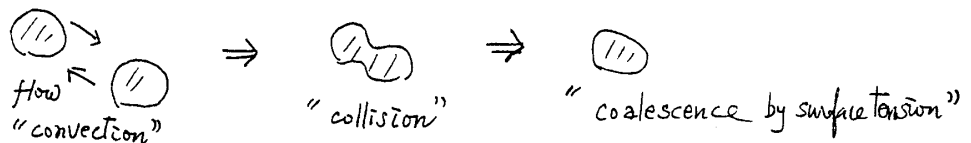
余り大きいと droplet は乱流の shear ($= |\nabla u|$) によってちぎれてしまう。

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.

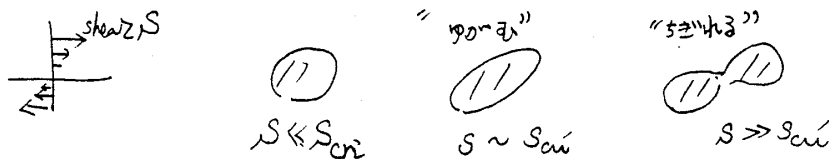
臨界核が多量 (volume fraction ϕ) 出現したとする。流れがなければ"核は diffusion もしくは Lifshitz-Slyozov process によって成長する。流れがあって核の大きさが"ある臨界値以上なり、核は流れによる衝突によって急激に成長する。下図を見よ。



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せら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なければ

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

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、

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

乱流中の droplet として size a が dissipative range にある時、 $a k_d < 1$, と考えらる。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、

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

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。

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

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

この条件は、

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

臨界点近くでは $\sigma \sim kT/\xi^2 \propto (T_c - T)^{1.25}$ 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

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

(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

臨界核が成長しないという条件は、 $\tau_c < a^*$, もしくは

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

ここで $\tau_c \equiv \eta/\xi^3 k_B T$ は臨界点近くのゆがみの time scale である。 $\tau_c S_d > \phi$ なる自発は決して現われない。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いとされている。なぜなら臨界核が形成されるまでに $1/S_d$ よりずっと長い時間がかかるとするなら、形成の途中で、shear による熱的ゆがみが四散してしまうからである。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。最後のページの図を参照。

§4. Droplet Growth

すなわち nucleation onset (白濁) があっているとする。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 がそれほど大きくない時、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 で止まる。即ち、中間の時間領域で

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

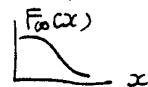
ここで $\bar{n}$ は粒子密度で $\bar{n}\bar{a}^3 \sim \phi$.

§5. Final steady state

$\Gamma \gg 1$ 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。

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

ここで $F_\infty(x)$ は scaling function で、 $F_\infty(x) \approx 1$ 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

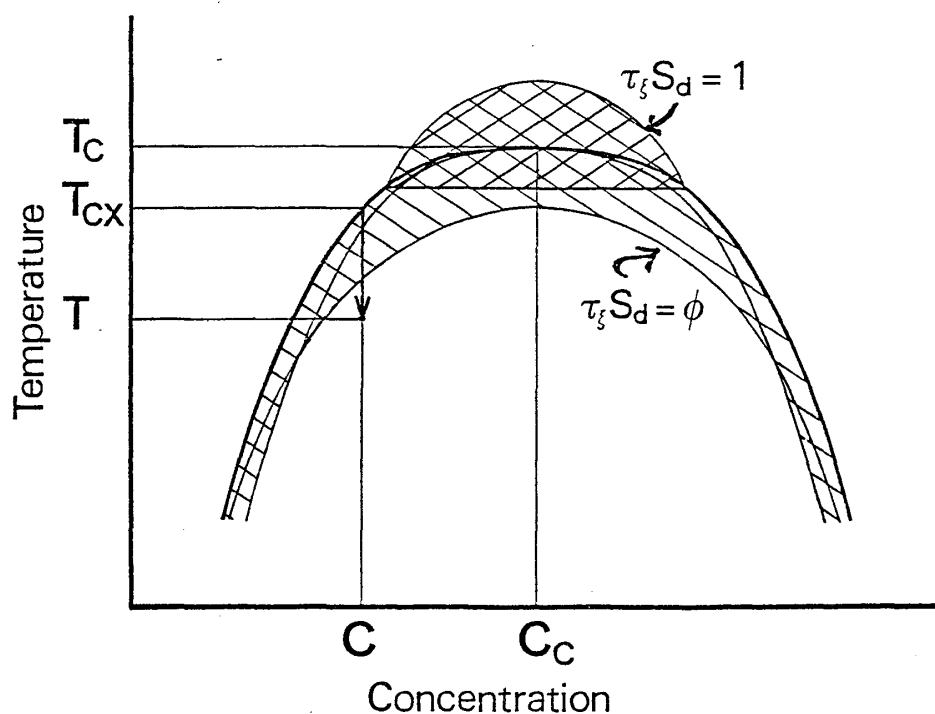
① emulsion 生成・emulsion rheology.

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。高温ではまぎれ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、最近で exciting である。現在の polymer-polymer 系の

相分離の研究は、他の合金系などとの scaling における類似性にはなっていない、polymer 独自の面白さをまだ充分調べていないように思える。例えば critical composition における surface tension instability による coarsening (Siggia, 1979) は、polymer 系でも、全く同じものか？ この process は droplet の shear による break-up process と本質的に同じものではないか。(12)式と spinodal 分解の式 $a \sim 0.1$ (分子) などの類似性に注意)

以上説明した現象は、余り日のあたらない恐らく札幌にも考えないところにある。しかし決して特殊ひつまらないものでなくかなりの一般性があると考えた。

紙面が余ったので更につけ加えよう。特に entangled polymer 系での shear の効果は極めて大きく、実際 Rheology の長年における中心課題である。こういった系の相分離現象に対しては shear はより大きな効果がある。中性子・X線・光などの散乱実験による rheology の研究 は前人未踏で、実に魅力的であると思う。



The coexistence curve is written by the bold line, below which the Becker-Döring curve, $(T_{cx}-T)/(T_c-T_{cx})=0.15$, is written by the thinner line. They coincide at the critical point. In the cross-hatched region we have $\tau_{\xi} S_d > 1$, and in the hatched region we have $\phi < \tau_{\xi} S_d < 1$.

教科書中の証明は $\exists S_d > 0$ で断言されているが、白濁は次のとおり。例(8)を見よ。