

令和4年度 博士論文

粘性に対する選択的溶媒和の効果

新潟大学大学院自然科学研究科 博士後期課程
数理物質科学専攻

F20J001G

荒井 翔太

概要

本研究の目的は、多成分系の溶液の選択的溶媒和による溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が粘性に与える影響を理論的に研究することである。溶質と溶媒のサイズ比が10倍程度でも溶質周りの溶媒の密度分布は影響を受け、溶媒の密度分布は不均一になり、これが溶液の粘性に影響を与えると考えられる。巨大粒子を溶かしたときの粘性の変化率は、流体力学から導出されるアインシュタインの粘性式から計算することができる。しかし、溶質と溶媒のサイズ比が10倍程度だとアインシュタインの粘性式では計算機シミュレーションの値と一致しないことがある。このズレはアインシュタインの粘性式では溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が考慮できていないことが原因の1つだと考えられる。溶媒の密度分布の不均一性は小球と中球からなる2成分溶媒系に大きな溶質を溶かすと、中球が溶質に集まることで異常に大きくなるのが最近の研究で報告されている。この片方の溶媒が他方の溶媒よりも優先的に溶質に集中することを選択的溶媒和と呼ぶ。そこで本論文では、サイズの異なる2成分溶媒系に大きな溶質を溶かしたときの、選択的溶媒和の効果が粘性にどのような影響を与えるのか明らかにする。

次に選択的溶媒和の効果と粘性の関係を研究するために理論の定式化を行う。そのために、先行研究で行われた大きな粒子を1成分溶媒系に溶かしたときの密度の不均一性を考慮した粘性の理論を新たに2成分溶媒系に拡張していく。この1成分溶媒系の理論では一般化ランジュバン方程式を出発点とし、摂動理論を使うことで粘性の式を導出している。一般化ランジュバン方程式は分子や原子をあらわに考えた式と等価であり、流体力学と違って、溶質周りの溶媒の密度の不均一性を考慮することができる。しかし、そのままの方程式では溶質と溶媒のサイズ比が10倍以上になると系が大きくなり計算が困難になる。この困難を避けるために摂動理論を使って簡単な式を導出している。このときの摂動パラメータは溶質と溶媒粒子の大きさの比で定義する。溶媒が溶質のサイズよりも小さく、摂動パラメータが小さいと仮定し、摂動パラメータの2次以上の項を無視することで、流体力学の式と溶質表面の境界条件の式を導出することができる。この溶質表面の境界条件の式に溶媒の密度分布の不均一性が含まれている。この境界条件を用いて流体力学の方程式を解くことによって粘性率を求める式が導出される。その結果、溶媒の密度分布から粘性を計算することができるようになる。

定式化した2成分溶媒系の粘性の理論をすべての粒子が剛体球からなる系に応用する。剛体球とは粒子のサイズだけを考慮した変形することのない硬い球体で、粒子間に引力は働かない。溶質、溶媒1(小球)、溶媒2(中球)、の半径をそれぞれ、 R 、 a 、 b としたとき、溶質の半径 $R = 50a$ で固定し、中球の半径 b を $2a$ から $6a$ まで変化させて粘性を計算した。その結果、 b が大きくなると溶質周りに中球が集まり、 $b = 5a, 6a$ では溶質-中球間のピーク値が粘性と相関することが分かった。

ピーク値とは溶質と溶媒がちょうど接する位置の質量密度分布の値で、ピーク値が大きいほど溶質から離れた無限遠よりも溶媒が溶質周りに集まることを表している。また、 $b = 2a$ のときは、中球よりも小球のほうが溶質に集中し、溶質-小球間のピーク値が粘性と相関することが分かった。 $b = 3a, 4a$ のときは、中球も小球も同じくらい溶質に集まり、溶質-中球間と溶質-小球間のピーク値が競合し、どちらか片一方が粘性と相関することはなくなる。

また、現実の系では剛体球系ではなく、粒子間には様々な相互作用が働くので、ソフトコアポテンシャルの系に理論を応用する。このとき、溶媒-溶媒間は剛体 (HS) ポテンシャルに固定し、溶質-溶媒間は the modified Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルと the modified Weeks, Chandler, and Andersen (WCA) ポテンシャルに変えて計算し、溶質-溶媒間が HS ポテンシャルのときと比較した。LJ ポテンシャルは粒子間に引力が働き、かつ粒子間が重なることが許されている柔らかい球体である。WCA ポテンシャルは LJ ポテンシャルから斥力部分を取りだした相互作用である。溶質-中球間のピーク値は HS、WCA、LJ ポテンシャルの順に大きくなる。それに対応し、 $b = 5a, 6a$ では粘性は HS、WCA、LJ ポテンシャルの順に大きくなる。また、溶質周りの質量密度分布の広がり具合 (ピークの鋭さ) も HS、WCA、LJ ポテンシャルの順に鋭くなる。ピークの鋭さは溶媒粒子のゆらぎを表し、鋭いほどゆらぎが小さくなる。このピークの鋭さも粘性に影響を与えることが分かった。

目次

第1章	イントロダクション	4
1.1	溶液系の粘性と溶媒の密度分布の不均一性との関係	4
1.2	流体力学による輸送係数の研究	6
1.2.1	流体力学による溶液の動的性質の研究	6
1.2.2	ストークスアインシュタイン則と一致する例	9
1.2.3	ストークスアインシュタイン則と合わない例	10
1.2.4	アインシュタインの粘度式と合わない例	12
1.3	サイズの異なる粒子の混合系	14
1.3.1	細胞内の環境	15
1.3.2	選択的溶媒和	15
1.4	本論文の研究目的	16
1.5	本論文の構成	17
第2章	溶媒の密度分布の不均一性を考慮したこれまでの理論	19
2.1	一般化ランジュバン方程式による1成分溶媒系の理論	19
2.1.1	Liouville 方程式	20
2.1.2	射影演算子法	21
2.1.3	密度場と速度場への応用	22
2.2	摂動理論による1成分溶媒系の粘性	23
2.2.1	背景と目的	23
2.2.2	摂動理論の全体のあらすじ	23
2.2.3	基礎方程式	23
2.2.4	摂動理論	25
2.2.5	境界条件と粘性の変化率	27
2.2.6	簡単な系への応用	28
第3章	摂動理論による2成分溶媒系の粘性	32
3.1	基礎方程式	32
3.2	摂動理論	34
3.3	の0次に比例する方程式	37
3.4	の1次に比例する方程式	38
3.5	の2次に比例する方程式	41

3.6	粘性的変化率 η_1/η_0 の導出	44
第 4 章	2 成分溶媒系に対する理論の応用	45
4.1	簡単な系への応用	45
4.2	剛体球系への応用	47
4.2.1	系の設定	47
4.2.2	溶質が小球の半径よりも 50 倍大きい場合	47
4.2.3	拡散と粘性の類似性	49
4.2.4	拡散と粘性の類似性の物理的起源	52
4.2.5	溶質が小球の半径よりも 100 倍大きい場合	56
4.3	ソフトコア系への応用	56
4.3.1	系の設定	56
4.3.2	3つのポテンシャルから得た η_1/η_0 の比較	59
4.3.3	3つのポテンシャルから得た $w_i(r)$ の比較	62
第 5 章	まとめ	65
付 録 A	アインシュタインの粘度式の導出	68
A.1	基礎方程式	68
A.2	系に一定の速度を持つ流れがある場合	69
A.3	系にせん断流が流れている場合	71
A.4	粘性の変化率の計算	72
A.5	せん断流が流れている時の溶媒の速度と圧力の計算の補足	74
A.6	粘性の変化率の計算の補足	76
付 録 B	一般化ランジュバン方程式の補足	79
B.1	時刻が変数にあらわに含まれていないときの Liouville 方程式の解の 計算	79
B.2	(2.7) の各項の計算	80
B.3	森公式の計算	81
B.4	基礎方程式の計算	83
B.5	定常状態のときの基礎方程式	85
付 録 C	積分方程式理論	87
C.1	MHNC 近似式	87
付 録 D	の 2 次の項の計算	89
D.1	$P_{1,b}^{(0)}(x)$ の $x_0 < x$ の領域の計算	89
D.2	$P_{1,b}^{(0)}(x)$ の $x_0 > x$ の領域の計算	90
D.3	$\beta\epsilon$ の物理的表現	92

付録E 簡単な $g(r)$ が与えられたときの解析解 $\alpha\epsilon$ と $\beta\epsilon$	94
E.1 解析解	94
謝辞	95

第1章 イントロダクション

この章では最初に、溶液の粘性と溶媒の密度分布の不均一性の関係性について簡単に説明する。次に流体力学による輸送係数 (拡散と粘性) の理論について説明する。この理論と実験や計算機シミュレーションとの比較した研究を紹介する。流体力学による理論が予測する結果と傾向が同じ研究としては、フラーレンをアルゴン溶媒にとかしたときのアルゴンの拡散が挙げられる。一方、サイズが異なる多成分溶媒系の拡散では流体力学による理論は過大評価する傾向にある。この拡散に関する過大評価は溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が原因の1つだと報告がされている。また、リチウムをアルゴン溶媒に溶かしたときの粘性も流体力学による理論からずれる傾向がある。この粘性に関するずれの原因も拡散と同様に溶媒の密度分布の不均一性が原因だと考えられる。

溶媒の密度分布の不均一性が大きくなる系として、サイズが異なる多成分溶媒系に注目していく。例えば、細胞のようなサイズの異なるタンパク質がたくさん溶けているような系では粘性に異常が生じるような報告もされている。実際に、サイズの異なる多成分系では溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が選択的溶媒和によって大きくなる報告がされている。粘性も拡散同様、選択的溶媒和の効果から影響を受けると考えられるが、既存の理論ではその関係性を研究することができない。そこで本研究の目的を述べる。最後にこの論文の構成について述べる。

1.1 溶液系の粘性と溶媒の密度分布の不均一性との関係

粒子間に引力が働かなくても粒子のサイズが異なることによって、大きい粒子の周りに小さい粒子が集まり、大粒子周りの小粒子の密度分布は不均一になる。大きさをもった粒子同士が重なることはない、剛体球粒子からなる1成分溶媒系 (半径 a) に溶質粒子 (半径 R) を1個溶かすと、サイズ比 $R/a = 10$ のとき、溶媒の密度がバルクに比べて溶質周りで5.19倍も大きくなる [1]。特に、大きさの異なる2成分溶媒系 (小球と中球) に大きな溶質を溶かしたときで、右図が小球と中質粒子 (大球) を溶かすと中球が溶質周りに異常に集まる (図 1.1、[2])。これは溶質に溶媒粒子が近づくことで溶媒の配置できる空間が増え、溶媒粒子の配置のエントロピーが増大する。このエントロピーの変化が駆動となって溶質-溶媒間に実行的な引力が働くと考えられる [3]。

本論文では大きい溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性と粘性の関係について

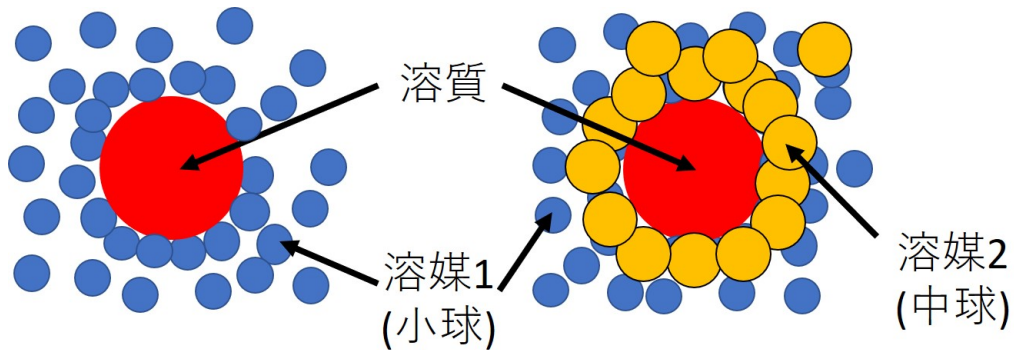


図 1.1 溶質 (赤い球体) 周りに溶媒が集まる模式図。左図が 1 成分溶媒系に溶質を溶かしたときで、溶質周りに小球 (青い球体) が集まる。右図が小球と中球 (黄色い球体) からなる 2 成分溶媒系に溶質を溶かしたときで、溶質周りに中球が異常に集まってくる。

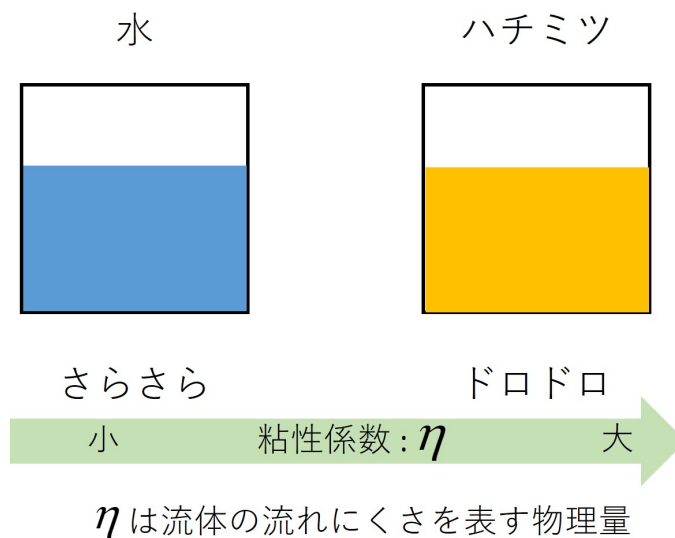


図 1.2 粘性係数 η の説明。左図は水で、右図はハチミツの模式図。 η が大きいほど流体はドロドロ、ネバネバする。

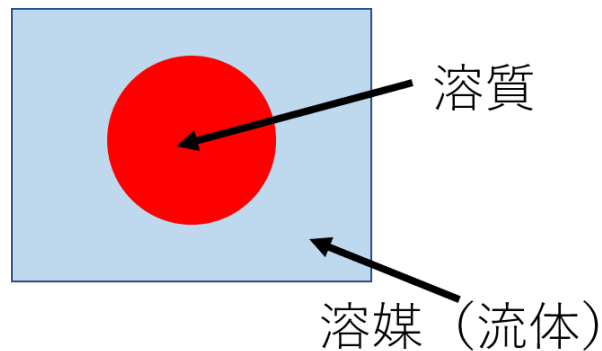


図 1.3 懸濁液系の模式図。溶質 (赤い球体) は溶媒 (青い領域) よりも十分大きく、周りの溶媒は連続体であると考ええる。

着目する。粘性とは気体や液体などの流体のどろどろやネバネバ具合を表す。例えば、水はさらさらとしている。それに比べてハチミツはどろどろとしている。この違いは粘性係数 η で表すことができる (図 1.2)。ハチミツの方が水よりも η が大きいため、どろどろとしている。つまり、粘性係数 η は流体の流れにくさを表す物理量である。本論文では溶液の粘性係数 η についての理論的な研究を行う。

溶質と溶媒のサイズ比が 10 倍程度でも溶質周りの溶媒の密度分布は影響を受け、溶媒の密度分布は不均一になり、これが溶液の粘性に影響を与えると考えられる。実際に、溶媒の密度が均一であると仮定して流体力学から求められる粘性係数や拡散係数の式は、ナノ粒子を溶かした溶液系の粘性のシミュレーションや、サイズの異なる 2 成分溶媒系の溶媒の拡散の理論研究などの結果から外れることが報告されている [4-15]。このような流体力学からの理論と合わない要因の 1 つとして、溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が原因だと考えられる。特に、サイズの異なる多成分系では溶媒の密度分布の不均一性が大きくなる [2, 16, 17]。大小様々なサイズの異なるタンパク質が溶けているような細胞内の粘性では異常性がみられることが発見されている [18]。しかし、粘性に対する溶媒の密度分布の不均一性の効果を議論している研究はほとんど存在しない。そこで本研究では新たに理論を定式化することによって、溶媒の密度分布の不均一性が粘性にどのような影響を与えるか明らかにしていく。

1.2 流体力学による輸送係数の研究

1.2.1 流体力学による溶液の動的性質の研究

粘性係数を計算する方法として分子動力学 (MD) シミュレーションや流体力学、摂動理論などがある。MD シミュレーションは各粒子について運動方程式を解くことによって時間変化を追跡することにより、物質全体の性質を導く方法である。懸

濁液の動的性質については MD シミュレーションを使わなくても流体力学を使って簡単に計算する方法がある。懸濁液とは液体中にマイクロスケール程度の固体微粒子が溶けて分散した溶液である (図 1.3)。例えば懸濁液の粘性や溶質の拡散はアインシュタインの粘度式やストークス・アインシュタイン (SE) 則で計算できる。その他に摂動理論によって溶質や溶質の拡散の計算に溶媒の密度分布の不均一性を取り入れた理論がある。ここではアインシュタインの粘度式と SE 則について紹介する。

アインシュタインは流体力学を使って懸濁液の粘性の理論を定式化した (付録 A.1 から A.4 まで参照)。この理論によれば、溶質を溶媒に溶かしたときの粘性の変化 η_1/η_0 を計算することができる。 η_0 は純溶媒の粘性係数である。 η_1 は溶液全体の粘性率 η が溶質の充填率 ϕ の関数で表すとき、 η を ϕ でテーラ展開したときの ϕ の 1 次の展開係数で、 $\eta = \eta_0 + \eta_1\phi + \eta_2\phi^2 + \dots$ のようになる。

アインシュタインの粘度式の導出には懸濁液系の粘性率を計算するために、いくつかの仮定が使われている [19]。

- 溶質の大きさが溶媒粒子に比べ十分大きく、溶媒は流体として扱うこと。
- 溶質の濃度は十分小さく、溶質-溶質間の相関は無視することができること。
- 溶質は球状の固体粒子であること。

また、溶質と溶媒間には境界条件が仮定されている (図 1.4)。主に使われている境界条件には 2 つあり、スティック境界条件とスリップ境界条件がある。便宜上、2 次元系の極座標を考えるとする。スティック境界条件とは溶質の表面では溶媒がくっついて動かないという仮定である。溶媒の速度を $v(r, \theta)$ 、溶質の半径を R としたとき、スティック境界条件の式は $v(R, \theta) = 0$ となる。このときの粘性の変化の値は $\eta_1/\eta_0 = 2.5$ になる。それに対して、スリップ境界条件は溶質表面に沿って溶媒が滑るように運動する仮定である。 r 方向に対して、 θ 方向に働く応力を $\sigma_{r,\theta}(r, \theta)$ としたとき、スリップ境界条件は $\sigma_{r,\theta}(R, \theta) = 0$ である。それに加えて v の r 方向の成分 $v_r = 0$ である。このときの粘性の変化の値は $\eta_1/\eta_0 = 1$ になる。

以上をまとめると、

- スティック境界条件 $v(R, \theta) = 0$ のとき、 $\eta_1/\eta_0 = 2.5$
- スリップ境界条件 $\sigma_{r,\theta}(R, \theta) = 0$ かつ $v_r = 0$ のとき、 $\eta_1/\eta_0 = 1$

である。

次に SE 則について説明する。アインシュタインの粘度式と同様な系 (図 1.3) において、溶質の拡散係数 D は

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \quad (1.1)$$

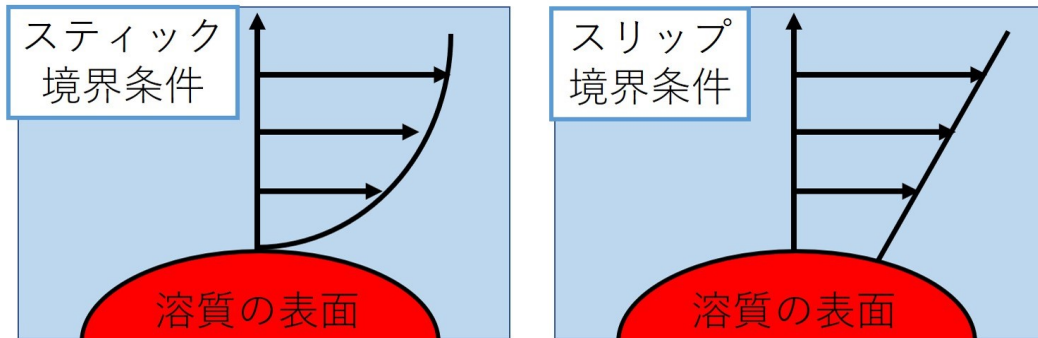


図 1.4 溶質表面における溶媒の境界条件の模式図。左図はスティック境界条件で、右図はスリップ境界条件である。赤い球体は溶質で、周りの溶媒は流体である。スティック境界条件では溶質表面で溶媒の速度は0に対し、スリップ境界条件では溶質表面に沿った速度が存在する。

となる [20]。 k_B はボルツマン定数で T は温度、 ξ は抵抗係数である。 ξ はストークスの法則より

$$\xi = C\sigma\eta_0 \quad (1.2)$$

となる。 σ は溶質の直径、 η_0 は純溶媒の粘性係数である。また、 C は境界条件で決まる値で、スリップ境界条件のとき $C = 2\pi$ 、スティック境界条件のとき $C = 3\pi$ になる。 ξ はアインシュタインの粘度式の導出のときと同じ仮定で流体力学を使って導くことができる [19]。この2つの式よりSE則

$$D = \frac{k_B T}{C\sigma\eta_0} \quad (1.3)$$

が導かれる。SE則は実験やシミュレーションでよく使われており、様々なサイズや形状の溶質の拡散に適用されている。また、溶質だけでなく様々な溶媒に対しても使われている。

SE則はアインシュタインの粘度式と同様、溶媒の半径 a と溶質の半径 R の比 a/R が0の時に厳密になるが、 $1/10$ ぐらいでも (1.3) が正しい拡散係数を導く場合がある。例えば、アルゴンからなる溶媒にフラーレン (溶質) を溶かすと、溶質と溶媒のサイズ比が10倍程度でもSE則がよく一致することがある [6]。また、サイズの異なる多成分溶媒系に溶質を溶かすと、サイズ比が10倍程度でもSE則からずれることもある [9-13]。アインシュタインの粘度式も溶質と溶媒のサイズ比によって説明できない例がある [4, 5]。次の章ではアインシュタインの粘度式やSE則の適用例について紹介する。

1.2.2 ストークスアインシュタイン則と一致する例

ここでは溶質と溶媒のサイズ比が10倍程度でもストークスアインシュタイン (SE) 則と一致する例の研究について紹介する。石井らは様々なフラーレン ($C_{20}, C_{60}, C_{180}, C_{240}, C_{540}$) に対して、アルゴンからなる溶媒に溶かし、各フラーレンの拡散係数を MD シミュレーションで計算した [6]。このとき、アルゴンは 1.6×10^5 個で、フラーレンは8個で計算している。図 1.5 は MD シミュレーションと SE 則の比較である。 D_1 は溶質の拡散係数、 η_{sv} は純溶媒の粘性係数、 T は温度、 σ_1 は溶質に対する Lennard-Jones ポテンシャルのサイズのパラメータである。 $c = k_B/2\pi$ は SE 則におけるスリップ境界条件の値で、 $c = k_B/3\pi$ はスティック境界条件の値である。

溶質が大きいとき、MD シミュレーションの値と SE 則の値は一致する。また、溶質が小さいときは MD シミュレーションの値と SE 則の値は合わなくなる。例えば溶質が C_{540} () のとき、MD シミュレーションと SE 則におけるスティック境界条件の値と一致していることが分かる。このときの溶質と溶媒のサイズ σ_2 の比は $\sigma_1/\sigma_2 = 7.082$ となる。溶質が C_{20} () のとき、SE 則におけるスティック境界条件の値からずれていく。このときの溶質と溶媒のサイズの比は $\sigma_1/\sigma_2 = 1.802$ である。このように、溶質のサイズが溶媒の10倍程度でも SE 則とよく一致するが、それよりも小さい2倍程度だと、SE 則からずれていくことがある。石井らはまた、溶質が小さい場合でも次元解析と MD シミュレーションから経験的に、MD シミュレーションと一致する拡散係数を求める式を導出し、様々な系に対して MD シミュレーションと比較している [6, 7, 21–23]。

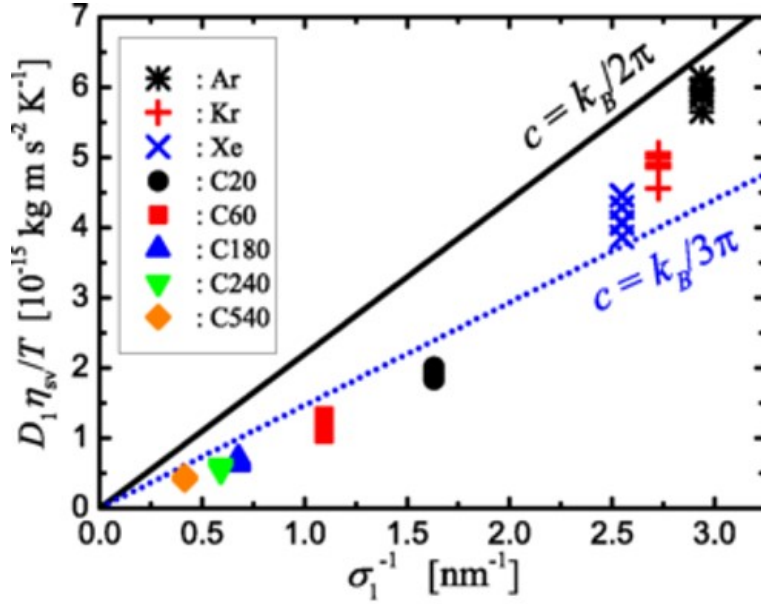


図 1.5 MD シミュレーションとストークスアインシュタイン則の比較のグラフ。
 [6] より引用。縦軸は MD シミュレーションから得た値で、横軸は溶質に対する
 Lennard-Jones ポテンシャルのサイズのパラメータである。フラーレン (C_{20} (),
 C_{60} (), C_{180} (), C_{240} (), C_{540} ()) に対して、アルゴンからなる溶媒に溶かし、
 フラーレンの拡散係数を計算している。このとき、アルゴンは 1.6×10^5 個で、フ
 ラーレンは 8 個で計算している。 D_1 は溶質の拡散係数、 η_{sv} は純溶媒の粘性係数、
 T は温度である。 $c = k_B/2\pi$ はストークスアインシュタイン則におけるスリップ
 境界条件の値で、 $c = k_B/3\pi$ はスティック境界条件の値である。同じ記号で複数プ
 ロットされているのは異なる温度で計算したデータである。

1.2.3 ストークスアインシュタイン則と合わない例

ここでは溶質と溶媒のサイズ比が 10 倍程度で SE 則からずれる例の研究につい
 て紹介する。中村らは溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が溶質の拡散係数に
 どのような影響を与えるのか研究するために、摂動理論を使って溶媒の密度分布
 から拡散係数を計算する式を

$$\frac{D_0}{D} = \frac{12 - 6\alpha\epsilon - 6\beta\epsilon}{12 - 4\beta\epsilon + \alpha^2\epsilon^2} \quad (1.4)$$

のように導出した [9–13]。ただし、 D_0 はスリップ境界条件による SE 則から計算した拡散係数である。また、 D は

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \quad (1.5)$$

$$\xi = C\pi\eta_0(R + a) \quad (1.6)$$

$$C = \frac{48 - 24\alpha\epsilon - 24\beta\epsilon}{12 - 4\beta\epsilon + \alpha^2\epsilon^2}(R + a) \quad (1.7)$$

のように書き表すことができる。 k_B はボルツマン定数で、 T は温度、 ξ は抵抗係数、 η_0 は純溶媒の粘性係数、 R と a はそれぞれ溶質と溶媒粒子の半径である。 C は溶質表面の境界条件から決まる定数で、スリップ境界条件のときは $C = 4$ 、スティック境界条件のときは $C = 6$ となる。また、 $\alpha\epsilon$ と $\beta\epsilon$ は溶質-溶媒間の動径分布関数の汎関数となっており、動径分布関数を与えることによって計算できる。

中村らは開発した理論を溶質と溶媒 1 と溶媒 2 がそれぞれ剛体球からなる系に応用した。剛体球とは粒子のサイズだけを考慮した変形することのない硬い球体で、各粒子間の相互作用は

$$U_i^{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r_i + r_j \\ 0, & r_i + r_j \end{cases} \quad (1.8)$$

のように表される。ただし、 r_i と r_j は溶質と溶媒 1 (小球) と溶媒 2 (中球) の半径の大きさである。 r_1 、 r_2 、 r_3 はそれぞれ、溶質の半径 R 、小球の半径 a 、中球の半径 b である。また溶質は無限希釈する系を仮定するので、溶質-溶質間の相互作用は考えないことにする。このとき R は $R = 50a$ で固定し、 b を $2a$ から $6a$ まで変化させた。また、各球体の質量は体積に比例すると仮定した。さらに、溶媒全体の充填率を 0.38 とし、中球の充填率 ϕ_2 を 0.00 から 0.10 まで変化させた。

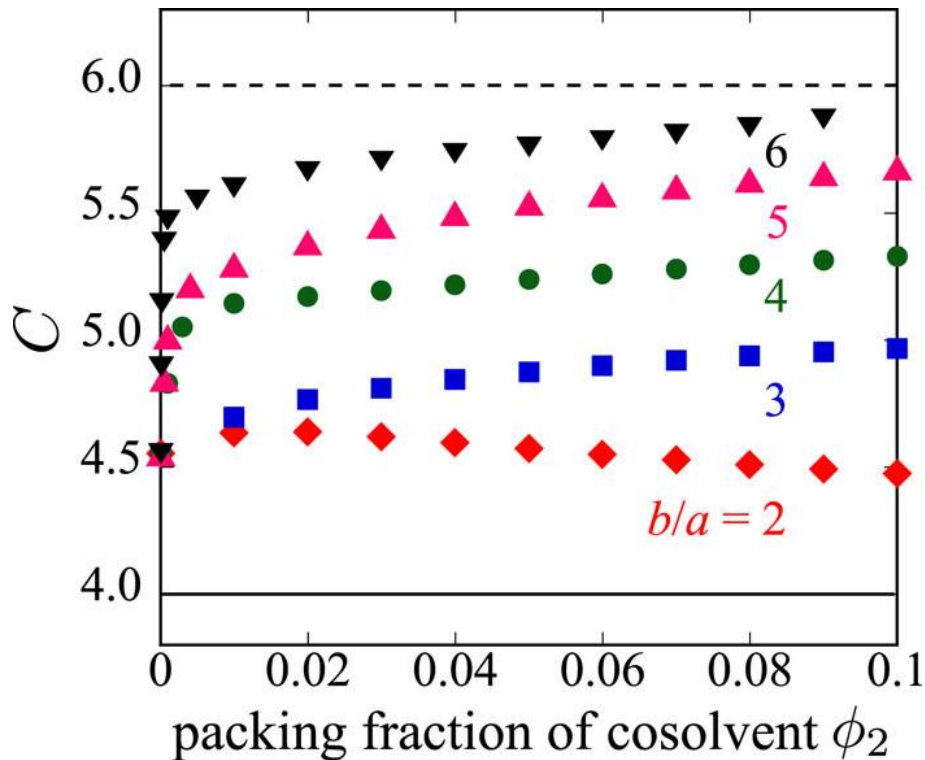


図 1.6 2成分溶媒系における境界条件係数 C と中球粒子の充填率 ϕ_2 の依存性を示したグラフ。[12] から引用。動径分布関数は HNC 近似式から計算している。溶質粒子の大きさは $50a$ で、 a は小球の半径の大きさである。中球粒子の大きさ b はそれぞれ $2a$ (), $3a$ (), $4a$ (), $5a$ (), $6a$ () である。また、実線 ($C=4$) と破線 ($C=6$) はそれぞれスリップ境界条件とスティック境界条件における SE 則で得られる値である。

図 1.6 は境界条件定数 C と ϕ_2 の依存性を表したグラフである。実線 ($C=4$) と破線 ($C=6$) はそれぞれスリップ境界条件とスティック境界条件における SE 則の値である。 $\phi_2 = 0$ のときの純溶媒のとき、 $C = 4.5$ となっている。中球の半径比 $b/a = 2$ のとき、 ϕ_2 が増加すると C はスリップ境界条件に近づく。それに対し、中球の半径比が $b/a = 5, 6$ のとき、 ϕ_2 が増加すると C はスティック境界条件に近づく。また、中球のサイズが $5a$ のとき、溶質は中球のサイズのちょうど 10 倍大きい。SE 則のスリップ境界条件とスティック境界条件のときのどちらの値も一致していない。これは溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が原因で、溶質周りの境界条件が変化したと考えられる。

1.2.4 アインシュタインの粘度式と合わない例

ナノ流体は、ナノスケールの粒子 ($< 100nm$) が溶けて分散した流体である (図 1.7)。ナノ粒子は基本的に金属や酸化物、その他の化合物 (AlN 、 SiC 、 $CaCO_3$ 、グラフェ

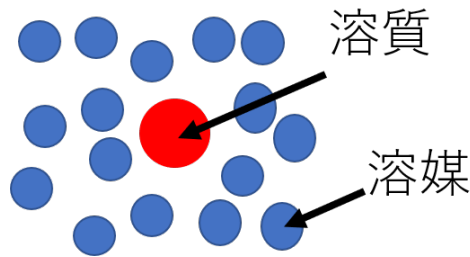


図 1.7 ナノ流体の模式図。懸濁液系と比べて溶質が小さく、溶質 (赤い球体) 周りの溶媒 (青い球体) を流体ではなく、粒子として扱う必要がある。

ンなど) で作られている。溶媒は水、エチレングリコール、プロピレングリコール、エンジンオイルなどが使われている。このナノ流体を用いた沸騰による冷却性能は水に比べて向上するが、最適なナノ粒子の濃度や大きさなど、そのメカニズムについては明確になっていない。

粘性は、流体の流れに対する内部抵抗を表すものであり、流体が関与する熱的用途において重要な特性である。したがって、流体の流れを伴う工学システムにおいて、粘性は熱伝導率と同様に重要である。しかしナノ粒子は非常に小さいため、溶質が溶媒より十分大きいというアインシュタインの粘度式の仮定を満たさない。懸濁液のように溶媒を流体としてではなく、粒子として扱う必要があり、溶媒の粒子性を考慮して粘性を求めることが重要になる。

V. Ya. Rudyak らはナノ粒子の粘性を分子動力学 (MD) シミュレーションで計算し、ナノ流体ではナノ粒子の大きさによって粘性が変わることを示した [4, 5]。V. Ya. Rudyak らは Ar を溶媒にし、そこに Li をナノ粒子として系を設定した。ナノ粒子の大きさ依存性を研究するために、Li の大きさは決まっているが、Li のサイズをあえて変化させて粘性を計算した。

図 1.8 の左図は Li の充填率 ϕ が 0.02 で固定したときで、右図は 0.04 で固定したときの粘性 $\eta_r = \eta/\eta_0$ のグラフである。D は Li の直径 (nm) である。は MD で得られたデータで、ドット・ダッシュ曲線は近似曲線

$$\eta_r = \eta_B + (5.25\phi + 40.94\phi^2) \exp(-0.208D/d) \quad (1.9)$$

である。ただし、 d は Ar の直径で、 η_B はダッシュ曲線はアインシュタインの粘度式に修正を加えた Batchelor の式

$$\eta_B = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2 \quad (1.10)$$

である。Ar の密度は 0.707 で、系の温度は 300K にしている。

溶質 (Li) と溶媒 (Ar) のサイズ比が 10 程度だとアインシュタインの粘度式と MD シミュレーションの値は一致しない。Ar の直径は 0.4nm 程度で、D が 4nm のとき、サイズ比が 10 倍程度になる。MD シミュレーションの値は D が小さいほどアインシュタインの粘度式の値から大きく外れる。D が 4nm 程度の値になると、両

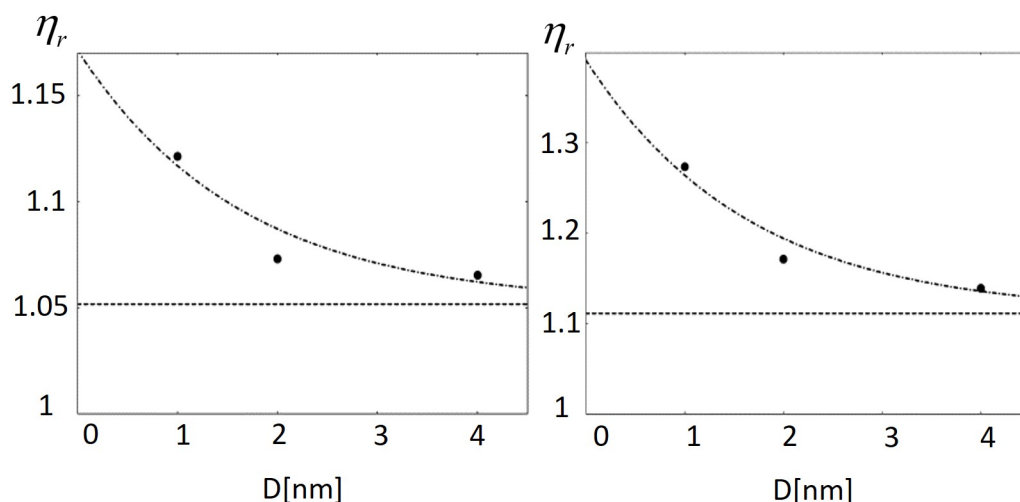


図 1.8 Li を Ar に溶かしたときの粘性 $\eta_r = \eta/\eta_0$ と Li の直径の依存性のグラフ。[4] より引用。左図が Li の充填率が 0.02 で、右図が 0.04 で固定している。D は Li の直径 (nm) である。● は MD で得られたデータで、ドット・ダッシュ曲線は近似曲線 (1.9) である。ダッシュ曲線はアインシュタインの粘度式に修正を加えた Batchelor の式 (1.10) である。Ar の密度は 0.707 で、系の温度は 300K にしている。

者の値は近づいていくがまだズレがある。Li の充填率は固定しているため、アインシュタインの粘度式は一定値をとるので、Li のサイズによって粘性の値が変化することはこの式から説明することができない。ズレの原因の 1 つとして、溶質がマクロではなくナノスケールなサイズのために、溶質周りの溶媒の密度の不均一性が無視できなくなっていることが考えられる。

1.3 サイズの異なる粒子の混合系

この節では溶媒の密度分布の不均一性が大きくなる系として、サイズが異なる多成分溶媒系の研究について紹介する。1.2.3 小節ではサイズの異なる 2 成分溶媒系に大きな溶質を溶かしたときの溶質の拡散係数の研究について紹介した。この研究によって、溶質周りの溶媒の不均一な密度分布が拡散に影響を与えることが分かった。このようなサイズが異なる多成分溶媒系では粘性や密度分布に異常性が見られる。その例としてまず、細胞のようなサイズの異なるタンパク質がたくさん溶けているような系の粘性の研究について紹介する。次に、サイズの異なる 2 成分溶媒系の溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が選択的溶媒和によって大きくなる研究について紹介する。

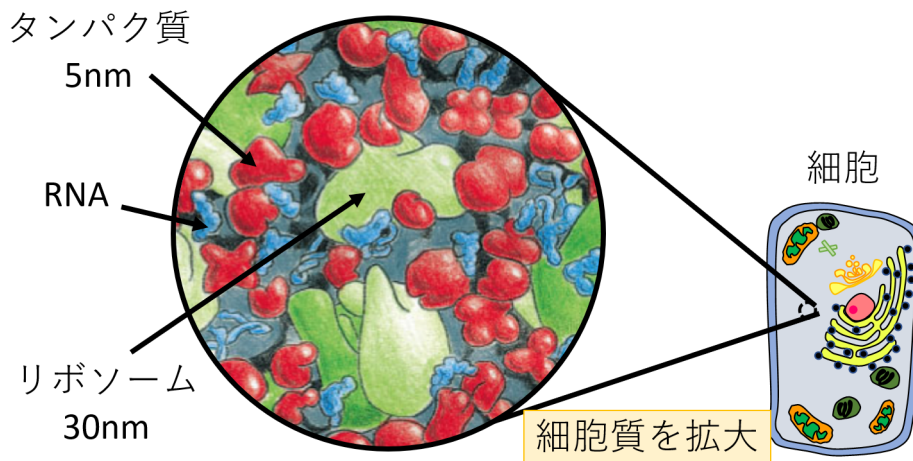


図 1.9 細胞内の様子を表した図。左図が細胞質基質を拡大した模式図。[24] より引用し改変。細胞質基質はタンパク質やRNAなどの生体高分子、リボソームなどの生体高分子集合が水の中にたくさん溶けて密に詰まっている。右図は細胞の模式図である。

1.3.1 細胞内の環境

細胞の内部は大小様々な生体高分子で非常に混み合っており、この環境が細胞質の粘性に影響を与える(図 1.9)。細胞質から細胞内小器官を除いた残りの部分は細胞質基質と呼ばれ、この細胞質基質はタンパク質やRNAなどの生体高分子、リボソームなどの生体高分子集合で構成されており、隣り合うタンパク質の間の距離はタンパク質自体のサイズと変わらないくらい密に詰まっている [24, 25]。西澤らによって、大腸菌やカエルの卵、がん細胞などの細胞質から代謝物と細胞骨格を除いた抽出物の粘性を測定する実験が行われた [18]。これらは異なる生物種、組織に由来する細胞から抽出したものであるにも関わらず、生きた細胞内の濃度 $\approx 300\text{mg/ml}$ よりも低い濃度で粘性が急激に上昇し、固化する現象が見られた(図 1.10)。一方、球形タンパク質の1種類の水溶液(BSA溶液)では、このような粘性の発散はみられない。つまり、水の中にサイズの異なる高分子が溶けている混み合った状態が粘性の発散の原因と推察されているが、詳細なメカニズムは不明である。

1.3.2 選択的溶媒和

粒子間に引力が働かなくても、サイズの異なる2成分溶媒(小球と中球)系に大きな溶質を溶かすと溶質周りに中球が凝集する(図 1.11)。これは中球が溶質に近づくことによって、溶媒粒子の配置できる空間が増えることで溶媒粒子の配置のエントロピーが増大し、このエントロピーの変化が駆動となって溶質-溶媒間に実行的な引力が働くと考えられている [3]。一方の溶媒が他方の溶媒よりも優先的に

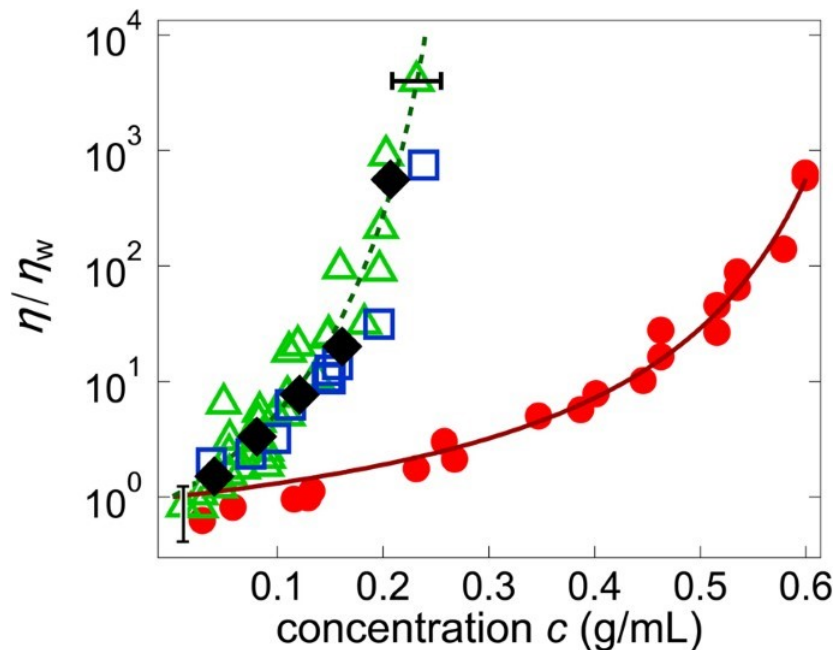


図 1.10 細胞質の抽出物の粘性 η のグラフ。[18] より引用。 η_w は水の粘性で、横軸は溶質の濃度である。 \circ は BSA(1 種類の球状のタンパク質からなる水溶液) で、 \square 、 \triangle はそれぞれ、大腸菌、カエルの卵、がん細胞の抽出物を表す。

溶質に集まることを選択的溶媒和と呼ぶ。小球と中球からなる 2 成分溶媒系では、中球による選択的溶媒和が生じ、小球よりも中球が集まりやすくなる。

木下と林は選択的溶媒和によって溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が大きくなることを示した。このとき、溶質-中球間の局所密度がバルク密度の 60.77 倍となる (図 1.12, [2])。バルク密度は溶質から十分離れた位置の溶媒の密度で、局所密度は溶質と中球がちょうど接する位置の溶媒の密度である。つまり、溶質付近では溶質から十分離れた位置よりも中球が 60.77 倍集まりやすいことを表している。この高い局所密度を得るために、彼らは積分方程式理論に基づいて溶質と溶媒の粒子間の動径分布関数を計算した。計算に用いた系は、小球と中球と大球の直径をそれぞれ d_S, d_C, d_U としたとき、 $d_S : d_C : d_U = 1 : 4 : 20$ である。溶質-小球間の $g_S(r)$ に比べて、溶質-中球間の $g_C(r)$ のピーク値が高く、溶質に中球が優先的に凝集している。2 成分溶媒系の溶質-中球間の溶媒の局所密度が高いことは、積分方程式理論やモンテカルロシミュレーションに基づく他の研究でも示されている [16, 17]。

1.4 本論文の研究目的

溶質が溶媒のサイズが 10 倍程度の系では流体力学による輸送係数を計算する理論が成り立つ場合と成り立たない場合がある。例えばアルゴン溶媒にフラーレン

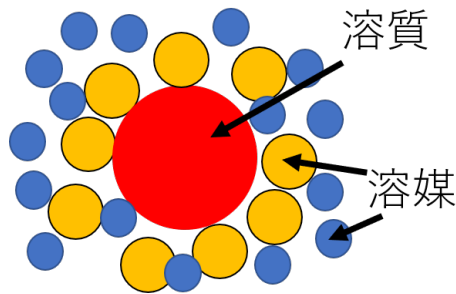


図 1.11 サイズの異なる 2 成分溶媒系に溶質を溶かしたときの模式図。赤い球体、青い球体、黄色い球体はそれぞれ、溶質、溶媒 1(小球)、溶媒 2(中球)である。

を溶かしたときの SE 則はシミュレーションの結果とよく一致するが [6]、アルゴン溶媒にリチウムを溶かした系では、アインシュタインの粘度式とシミュレーションの結果が一致しない [4]。また、サイズの異なる 2 成分溶媒系に大きな溶質を溶かした系では摂動理論による値は SE 則から外れる [9–12]。これらの流体力学による理論からずれる原因の一つとして、溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性が原因だと考えられる [8–12, 14]。特に、サイズの異なる 2 成分溶媒系では溶質周りの溶媒の密度の不均一性が著しく大きくなる [2, 16, 17]。

本研究の目的は溶質周りの溶媒の密度の不均一性が粘性に与える影響を明らかにすることである。特に、サイズの異なる 2 成分溶媒系を取り扱うことで、選択的溶媒和によって生じる溶媒の密度分布の不均一性が、粘性に対してどのような影響を与えるのかを明らかにする。そこで、山北らによって定式化された 1 成分溶媒系の粘性の摂動理論をベースに 2 成分溶媒系の粘性の摂動理論を定式化する [8]。これによって、選択的溶媒和による溶媒の密度分布の不均一性を考慮に入れて粘性を計算することができる。定式化した理論を剛体球系やソフトコアポテンシャル系に応用し、選択的溶媒和の効果が粘性にどのように影響を与えるのか議論する。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。第 2 章ではこれまでに研究されてきた微視的な理論について述べる。主に一般化ランジュバン方程式と摂動理論について説明する。一般化ランジュバン方程式は摂動理論の基礎方程式となる。摂動理論は 1 成分溶媒系の粘性の理論を定式化するのに使われる。第 3 章では摂動理論を使って 2 成分溶媒系の粘性の理論を定式化する。この理論によって、溶媒の密度分布から粘性を計算することができるようになる。第 4 章では第 3 章で定式化した理論を様々な系に応用する。インプットデータとなる溶媒の密度分布を、簡単な密度関数または、剛体球系、ソフトコアポテンシャル系から求めた密度関数を使って、粘性をそれぞれ計算していく。第 5 章はまとめである。

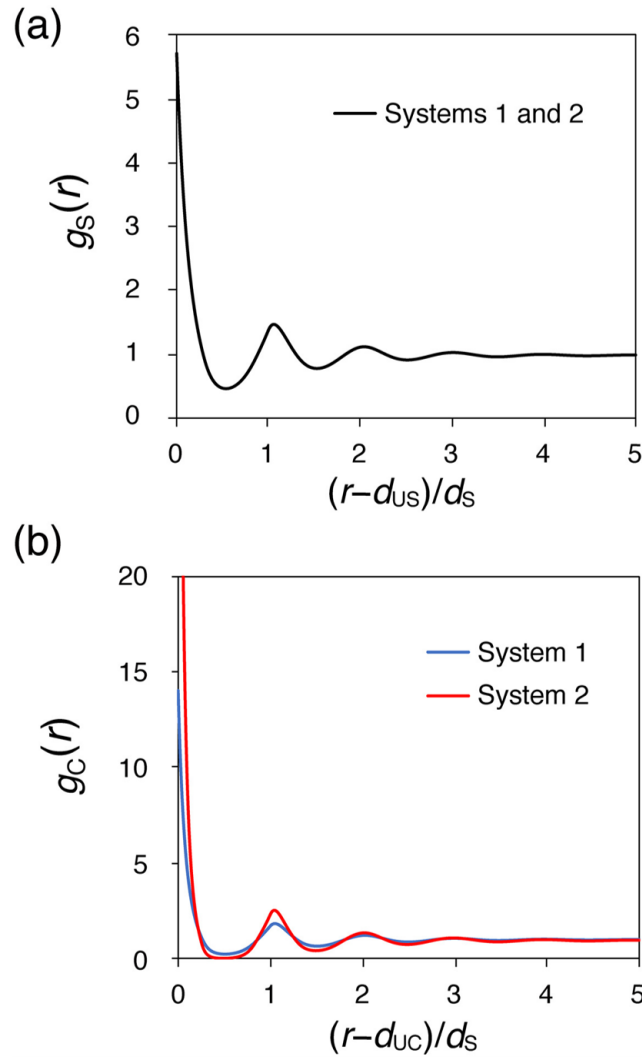


図 1.12 溶質-小球間の動径分布関数 $g_S(r)$ (a) と溶質-中球間の動径分布関数 $g_C(r)$ (b) のグラフ。[2] より引用し抜粋。小球と中球と大球の直径をそれぞれ d_S, d_C, d_U としたとき、System 1 と System 2 はそれぞれ $d_S : d_C : d_U = 1 : 2 : 20$ と $d_S : d_C : d_U = 1 : 4 : 20$ である。 d_{UC} は $d_{UC} = (d_U + d_C)/2$ である。また全体の充填率は 0.3831 で固定し、小球の充填率を 0.3831、中球の充填率を 0 にしている。このとき、System 2 では $g_C(r)$ のピーク値が 60.77 になる。

第2章 溶媒の密度分布の不均一性を 考慮したこれまでの理論

ここではアインシュタインの粘度式では考慮できなかった、溶質周りの溶媒の粒子性を取り入れた溶液の理論について紹介する。まず始めに一般化ランジュバン方程式の導出について紹介をする。この方程式は分子や原子をあらわに考えたハミルトンの正準方程式と厳密に等価であることを示す。山口らはこの一般化ランジュバン方程式の枠組みを使って外場を取り入れた [15, 26]。この外場を溶質とみなすことで、溶質周りの溶媒のダイナミクスの式を導出した。山口らはこの定式化した式を使って溶質の拡散係数を計算したが、溶質を大きくすると系のサイズから受ける影響を小さくするために系を大きくしなければならない(有限サイズ効果)。そのために実際に拡散係数を計算しようとしても、溶質のサイズが溶媒8倍程度までしか計算できない。

この有限サイズ効果を回避するために、山北らは拡張した一般化ランジュバン方程式を摂動展開して溶質の粘性係数を計算する式を導出した [8]。この式によって溶質周りの溶媒の密度分布が粘性に与える影響を研究することができる。また、この摂動理論による粘性の式はアインシュタインの粘性式の拡張した理論といえる。しかし、溶媒は1成分なので、多成分系における選択的溶媒和の粘性への効果を研究することができない。

この章では一般化ランジュバン方程式の導出、山口らの外場を取り入れた一般化ランジュバン方程式の拡張、山北らの拡張した一般化ランジュバン方程式に摂動理論を施して定式化した粘性の理論の紹介をする。また、選択的溶媒和と粘性の関係を研究するために、山北らの理論と中村らの2成分溶媒系の拡散の理論 [9–13] をベースに、2成分溶媒系の粘性の理論を第3章で定式化する。

2.1 一般化ランジュバン方程式による1成分溶媒系の理論

山口らは一般化ランジュバン方程式を使うことで、溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性を考慮した。一般化ランジュバン方程式は分子や原子をあらわに考える運動方程式と厳密に等価なので、流体力学とは違い、溶媒の密度分布の不均一性を考慮することができる。しかし、従来の一般化ランジュバン方程式を液体粒

子に応用した研究では、外場を考慮しない均一系に限定されていた。山口らはこれらの相関関数に密度の不均一性を考慮した。また、溶質が動かないとき、溶媒から見て溶質は外場とみなせることを使って、溶質周りの溶媒粒子のダイナミクスを記述できるように拡張した。

2.1.1 Liouville 方程式

質量 m の N 個の粒子系を考える。粒子 i の位置と運動量をそれぞれ $r_i(t)$ と $p_i(t)$ とする。粒子 i は溶媒として扱い、溶質は原点に固定することで溶媒から見ると外場 $\Phi_N(\mathbf{r}^N)$ として扱うことができる。ただし、 $\mathbf{r}^N \equiv r_1, \dots, r_N$ である。運動量についても同様に $\mathbf{p}^N \equiv p_1, \dots, p_N$ の表記をつかう。このときのハミルトニアン $\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ は

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + V_N(\mathbf{r}^N) + \Phi_N(\mathbf{r}^N) \quad (2.1)$$

で表される。 $K_N(\mathbf{p}^N)$ 、 $V_N(\mathbf{r}^N)$ 、 $\Phi_N(\mathbf{r}^N)$ はそれぞれ、運動エネルギー、粒子間ポテンシャル、外場によるポテンシャルである。また、変数 $r_i(t)$ と $p_i(t)$ はハミルトンの正準方程式に従う。

ここである物理量 $X(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \{X_\mu\}$ について考える。 μ はベクトルの成分である。このとき、 $X_\mu(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ で表される物理量の時間発展は

$$\begin{aligned} \frac{dX_\mu}{dt} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial X_\mu}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial X_\mu}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial X_\mu}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial X_\mu}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \\ &= i\mathcal{L}(t)X_\mu \end{aligned} \quad (2.2)$$

で表される。この運動方程式を Liouville 方程式と呼ぶ。ただし、Liouville 演算子は

$$i\mathcal{L}(t) \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \quad (2.3)$$

のように定義している。(2.2) をテーラー展開を使って解くと

$$X_\mu(t) = \exp(i\mathcal{L}(0)t)X_\mu(0) \quad (2.4)$$

となる (付録 B.1 参照)。以後、簡単にするために $\mathcal{L}(0) = \mathcal{L}$ とする。

2.1.2 射影演算子法

Liouville 方程式 (2.2) に射影演算子法を使うことによって、一般化ランジュバン方程式を導出する。射影演算子法は孤立系の注目している物理量 A に対して、 A の時間発展を自分自身であらわされる部分に射影し、残りの部分をその他の量として分離する方法である。ここで、 X_μ について $A = \{A_\mu\}$ に射影する演算子 \mathcal{P} を

$$\mathcal{P}X_\mu \equiv \sum_{\nu,\lambda} \int \int dr' dr'' \langle X_\mu(\mathbf{r}) A_\nu(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\nu\lambda}^{-1} A_\lambda(\mathbf{r}'') \quad (2.5)$$

と定義する。 \mathcal{P} は $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$ を満たす。また、 $\langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle^{-1}$ は行列 $\langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle$ の逆行列である。 $A_\nu A_\mu$ は行列の成分である。また、ブラケットは

$$\langle Y(\mathbf{r}) Z(\mathbf{r}') \rangle \equiv \int Y(\mathbf{r}) Z(\mathbf{r}') f_{eq}(\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.6)$$

で定義する。 $f_{eq}(\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\})$ は位相空間の平衡状態のときの確率密度である。 $|r_i| \rightarrow \infty$ または $|p_i| \rightarrow \infty$ のとき、 $f_{eq}(\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}) \rightarrow 0$ になる。また、射影演算子 \mathcal{P} に対して、垂直な方向に射影する演算子を $\mathcal{Q} \equiv 1 - \mathcal{P}$ と定義する。 \mathcal{Q} は $\mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q}$ を満たす。(2.2) は \mathcal{P} と \mathcal{Q} を使って

$$\frac{dX_\mu}{dt} = i\mathcal{L}e^{i\mathcal{L}t} X_\mu = e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P}i\mathcal{L}X_\mu + e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{Q}i\mathcal{L}X_\mu \quad (2.7)$$

のように書き直すことができる。(2.7) の各項をそれぞれ計算することによって、一般化ランジュバン方程式

$$\frac{dX_\mu}{dt} = \sum_\lambda \int \int dr' dr'' i\Omega_{\mu\lambda} A_\lambda(t) - \sum_\lambda \int_0^t dt' \int \int dr' dr'' M_{\mu\lambda}(t-t') A_\lambda(t') + R_\mu(t) \quad (2.8)$$

が得られる (付録 B.2 参照)。ただし、

$$i\Omega_{\mu\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \langle (i\mathcal{L}X_\mu(\mathbf{r})) A_\nu(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\nu\lambda}^{-1} \quad (2.9)$$

$$M_{\nu\lambda}(t-t') = \sum_\nu \langle R_\mu(t) R_\nu \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\nu\lambda}^{-1} \quad (2.10)$$

$$R_\mu(t) = e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t} \mathcal{Q}i\mathcal{L}X_\mu \quad (2.11)$$

である。(2.8) の右辺第 1 項目は現時刻の A に比例する項である。第 2 項目は以前の時刻の A に比例する項である。第 3 項目は A に直交するランダム力を表している。

2.1.3 密度場と速度場への応用

(2.8) を密度場 $\rho(\mathbf{r}, t)$ と速度場 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ に応用する。このとき、注目する物理量 $\{X_\mu\} = \{\rho, \mathbf{J}\}$ を、遅く変化する量 $\{A_\mu\} = \{\rho, \mathbf{J}\}$ と速く変化するその他の量の2つに分離していく。ただし、溶媒の密度場 $\rho(\mathbf{r}, t)$ と速度場 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ を

$$\rho(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) - \rho_{eq}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$\rho_{eq}(\mathbf{r}) \equiv \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \rangle \quad (2.13)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (2.14)$$

と定義する。 $\mathbf{v}_i(t)$ は溶媒 i の速度で、 $\delta(\mathbf{r})$ はデルタ関数である。(2.8) に対して、 $\{A_\mu\} = \{\rho, \mathbf{J}\}$ と $\{X_\mu\} = \{\rho, \mathbf{J}\}$ を代入することで、 ρ と \mathbf{J} の時間発展の方程式

$$\frac{d\rho(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)}{dt} = & - \int \int dr' dr'' \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \cdot \nabla' \left[\langle \rho(\mathbf{r}'), \rho(\mathbf{r}'') \rangle^{-1} \rho(\mathbf{r}'') \right] \\ & - \int_0^t dt' \int \int dr' dr'' \mathbf{M}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', t - t') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}'', t') + \mathbf{R}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.16)$$

を得る (付録 B.4 参照)。ただし、

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', t) = \langle \mathbf{R}(\mathbf{r}, t), \mathbf{R}(\mathbf{r}', 0) \rangle \cdot \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \rangle^{-1} \quad (2.17)$$

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}, t) \equiv e^{Q_i \mathcal{L} t} Q \mathbf{J}(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

である。(2.15) と (2.16) は Liouville 方程式と等価の方程式である。

今の系の設定では溶媒粒子が N 個存在し、溶質は原点に固定して外場と見なしている。しかし、従来の一般化ランジュバン方程式による研究では $\langle \rho(\mathbf{r}'), \rho(\mathbf{r}'') \rangle$ と $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle$ には密度が一定の均一系が参照されていた。この場合、溶質-溶媒間の溶媒の平衡状態の密度分布 $\rho_{eq}(\mathbf{r})$ は定数になる。しかし、これだと相関関数については溶質の存在を無視していることになる。山口らはこれらの相関関数に対して不均一系を参照した。 $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle$ はカノニカルアンサンブルより $k_B T / m \rho_{eq}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ とし、 $\langle \rho(\mathbf{r}'), \rho(\mathbf{r}'') \rangle$ は OZ/HNC 理論から評価した。 k_B, T, m はそれぞれ、ボルツマン定数、温度、溶媒の質量である。また、 $\langle \mathbf{R}(\mathbf{r}, t), \mathbf{R}(\mathbf{r}', 0) \rangle$ については溶質の存在による影響を無視する近似をした。これらによって溶質周りの溶媒のダイナミクスを考えることができる。

2.2 摂動理論による1成分溶媒系の粘性

2.2.1 背景と目的

溶質と溶媒のサイズ比が10倍程度でも溶質周りの溶媒の密度分布は影響を受け、溶媒の密度分布は不均一になり、これが溶液の粘性に影響を与えと考えられる。粘性を計算する方法としてアインシュタインの粘度式がある。しかし、アインシュタインの粘度式では溶質がマクロなサイズと仮定して溶媒は均一として扱っているため、溶媒の密度分布は不均一性を考慮することができない(1.2.1小節参照)。実際にナノ粒子を溶かした溶液系の粘性の計算機シミュレーションの値は、溶質と溶媒のサイズ比が10倍程度でアインシュタインの粘度式と一致しない(1.2.4小節参照)。不均一性を考慮しながら粘性を計算する方法として1.2.4小節のように計算機シミュレーションや2.1節のように一般化ランジュバン方程式を使う方法があるが、溶質と溶媒のサイズ比が10倍以上大きくなると計算する系のサイズが大きくなるため、数値計算が現実的にできなくなる(有限サイズ効果)。溶質と溶媒のサイズ比が10倍以上で、溶質がマクロなサイズではないような系の粘性を研究するには、有限サイズ効果を回避しつつ、溶質周りの溶媒の密度の不均一性を考慮した粘性を計算する新しい方法が必要になる。

2.2.2 摂動理論の全体のあらすじ

山北らは摂動理論を使うことで有限サイズ効果を回避しつつ、溶媒の密度分布の不均一性を取り入れた粘性の理論を定式化した[8]。溶媒の密度分布の不均一性を取り入れるために、2.1節で説明した山口らの理論によって拡張された一般化ランジュバン方程式を出発点とした。この方程式は溶媒の速度場と圧力場を求める運動方程式である。摂動パラメータ ϵ は溶質と溶媒粒子の大きさの比で定義し、一般化ランジュバン方程式を ϵ で展開した。このとき空間を、溶媒の密度が変化する領域(境界層領域)と定数である2つの領域(外域)にわけ、各々の領域で展開する。境界層領域と外域の解が接続するという条件を仮定し、 ϵ の2次以上の項を無視することで新たに流体力学の式と、溶媒の密度分布の不均一性が考慮された溶質表面の境界条件の式を導いた。これを解くことで溶媒の速度場と圧力場を求めることができる。山北らは溶媒の速度場と圧力場を使ってランダウの方法から粘性の変化 η_1/η_0 を導出した([19]、付録A.4参照)。この理論をベースに、第3章で2成分溶媒系の粘性の理論へ拡張していく。

2.2.3 基礎方程式

山北らはまずアインシュタインの粘度式を導いたときと同じように溶質粒子を原点に固定し、せん断流 $u(r)$ が流れる系を考えた。せん断流 $u(r)$ は座標系に関

して線形であると仮定し、

$$u_i(\mathbf{r}) = \alpha_{ik}x_k \quad (2.19)$$

のように表す。 α_{ik} は対称な定テンソルである。 $u_i(\mathbf{r})$ と x_i はそれぞれせん断流 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ と座標 r の i 成分を表す。非圧縮性流体 ($\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) = 0$) を仮定し、

$$\alpha_{ii} = 0 \quad (2.20)$$

となる。

山北は 2.1 節で説明した山口らの理論を使い、基礎方程式を導出した。(2.15) と (2.16) より定常状態のときの溶媒粒子のダイナミクスは

$$\nabla \cdot [w_{eq}(\mathbf{r})\mathbf{v}(\mathbf{r})] = 0 \quad (2.21)$$

$$-w_{eq}(\mathbf{r})\nabla \frac{\delta P(\mathbf{r})}{w_{eq}(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r}' M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') = 0 \quad (2.22)$$

で表される (付録 B.5 参照)。この 2 つの式は与えられた $w_{eq}(\mathbf{r})$ に対して、未知変数 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ と $\delta P(\mathbf{r})$ を求める方程式で、 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ が小さいときに成り立つ。 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ は溶媒粒子の速度を表す。 $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ のとき、 $\mathbf{v}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{r})$ となる。 $w_{eq}(\mathbf{r})$ は平衡状態 ($\mathbf{u}(\mathbf{r}) = 0$) のときの溶媒粒子の密度分布を表す。 $\delta P(\mathbf{r})$ は非平衡状態と平衡状態の圧力の差を表す。 $M(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ はメモリータームと呼ばれるテンソルである。ただし、(2.17) とは異なり、(2.16) について $t \rightarrow \infty$ にしたときに、(2.17) について t と \mathbf{r}' について積分したものを新たにメモリータームとして置き換えている。また、 $t \rightarrow \infty$ で \mathbf{J} は時間によらなくなる。

$M(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ をそのまま計算することは困難なため、山北らは 2 つの近似を行った。1 つ目は一様近似と呼ばれるもので、溶質粒子がない溶媒粒子だけのテンソル

$$M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cong M(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.23)$$

のようになる。これは山口らも同様な近似を採用されている。この近似に加え、山北らは長波長近似を行った。これはマクロな近似で、これによって

$$\int d\mathbf{r}' M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') \cong \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) + \gamma \nabla [\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

のようになる。 η_0 は純溶媒のときの粘性率を表し、 γ は $\gamma = \zeta + \eta_0/3$ で表され、 ζ はバルクの粘性とよばれる。

また、(2.21) と (2.22) の未知変数である $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ と $\delta P(\mathbf{r})$ は系が対称性を持つために

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = v_{\hat{r}} [\hat{r} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] \hat{r} + v_u(\mathbf{r}) \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

$$\delta P(\mathbf{r}) = P_s(\mathbf{r}) [\hat{r} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] \quad (2.26)$$

のように表せる。 \hat{r} は \mathbf{r} の単位ベクトルである。

(2.25) と (2.26) を (2.21) と (2.22)、(2.24) に代入して式を整理すれば基礎方程式

$$\frac{d}{dr} (w_{eq}(r)v_{\hat{r}}(r)) + 3\frac{w_{eq}(r)v_{\hat{r}}(r)}{r} + \frac{d}{dr} (w_{eq}(r)v_u(r)) = 0 \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} -2\frac{P_s(r)}{r} + \eta_0 \left[\frac{d^2 v_u(r)}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dv_u(r)}{dr} + \frac{4v_{\hat{r}}(r)}{r^2} \right] \\ + \gamma \left[\frac{2}{r} \frac{dv_{\hat{r}}(r)}{dr} + \frac{6v_{\hat{r}}(r)}{r^2} + \frac{2}{r} \frac{dv_u(r)}{dr} \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} -w_{eq}(r) \frac{d}{dr} \frac{P_s(r)}{w_{eq}(r)} + \frac{P_s(r)}{r} + \eta_0 \left[\frac{d^2 v_{\hat{r}}(r)}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dv_{\hat{r}}(r)}{dr} - \frac{10v_{\hat{r}}(r)}{r^2} \right] \\ + \gamma \left[\frac{d^2 v_{\hat{r}}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dv_{\hat{r}}(r)}{dr} - \frac{6v_{\hat{r}}(r)}{r^2} + \frac{d^2 v_u(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dv_u(r)}{dr} \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.29)$$

を得る。

また、この基礎方程式を解くために山北らは溶質表面の境界条件をスリップ境界条件として

$$\left. \frac{\partial v_{\theta}(r, \theta)}{\partial r} \right|_{r=R_a} = \frac{v_{\theta}(R_a, \theta)}{R_a} \quad (2.30)$$

のように仮定した。 $v_{\theta}(r)$ は z 軸を極とした時の $\mathbf{v}(r)$ の θ 方向の成分で、(2.25) から

$$v_{\theta}(r, \theta) = u_u(r) \mathbf{u}(r) \cdot \mathbf{e}_{\theta} \quad (2.31)$$

を得る。 \mathbf{e}_{θ} は θ 方向の単位ベクトルである。また、 R_a は $R_a = R + a$ で表され、 R と a はそれぞれ溶質粒子と溶媒粒子の半径である。(2.31) を (2.30) に代入し、(2.19) を使うことで、

$$\left. \frac{dv_u(r)}{dr} \right|_{r=R_a} = 0 \quad (2.32)$$

を得る。

2.2.4 摂動理論

基礎方程式 (2.27) ~ (2.29) をそのまま解くのは溶質が大きいと有限サイズ効果のため困難になる。そこで山北らはこれらの式を摂動展開し、近似的に解くことにした。摂動パラメータを溶質と溶媒粒子の大きさの比

$$\epsilon \equiv \frac{a}{R_a} \quad (2.33)$$

で定義した。このとき、溶質は溶媒粒子よりも十分大きいことを仮定した ($a \ll R$)。

次に山北らは空間を2つの領域に分けた。 w を溶媒粒子の平均密度をとすると、 r が十分大きいとき $w_{eq}(r)$ は定数 w となる。溶質粒子付近の溶媒粒子の密度が変化する領域($w_{eq}(r) \neq w$)を境界層領域とし、溶媒粒子から十分離れた、溶媒粒子の密度が定数である領域($w_{eq}(r) = w$)を外域と定義した。

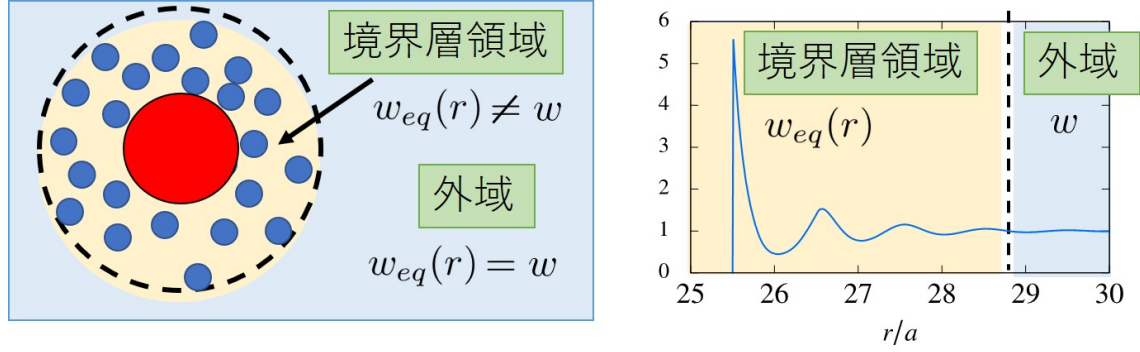


図 2.1 2つの領域：境界層領域と外域の模式図。溶質粒子付近では境界層領域となり、溶質粒子から十分離れたところでは外域となる。

外域では、 $w_{eq}(r)$ が定数であることから(2.21)と(2.22)から流体力学の方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.34)$$

$$-\nabla \delta P(\mathbf{r}) + \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.35)$$

がただちに求まる。また、この領域において

$$v_{\hat{r},out}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n v_{\hat{r},out}^{(n)}(\bar{r}) \quad (2.36)$$

$$v_{u,out}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n v_{u,out}^{(n)}(\bar{r}) \quad (2.37)$$

$$R_a P_{s,out}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n P_{s,out}^{(n)}(\bar{r}) \quad (2.38)$$

のように未知変数を展開する。 \bar{r} は $\bar{r} = r/R_a$ で表される。

境界層領域においては

$$v_{\hat{r},b}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n v_{\hat{r},b}^{(n)}(x) \quad (2.39)$$

$$v_{u,b}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n v_{u,b}^{(n)}(x) \quad (2.40)$$

$$R_a P_{s,b}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n P_{s,b}^{(n)}(x) \quad (2.41)$$

のように展開される。 x は $x = (r - R_a)/a$ で表される。また、(2.32) に (2.40) を代入することによって、溶質表面の境界条件は

$$\left. \frac{dv_{u,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (2.42)$$

のように書き表せる。

この2つの領域において、各物理量は以下の接続条件を満たすことを仮定する。

$$\lim_{x \rightarrow \infty} [X_b(x) - X_{out}(\bar{r})] = 0 \quad (2.43)$$

$X_b(x)$ や $X_{out}(\bar{r})$ は $v_{\hat{r},out}(r)$ や $v_{u,b}(r)$ などの物理量を表す。また、 $\bar{r} = 1 + \epsilon x$ と書けるので $X_{out}(\bar{r})$ を $\bar{r} = 1$ の周りで展開すれば

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[X_b(x) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\epsilon^n x^n}{n!} \left. \frac{d^n X_{out}(\bar{r})}{d\bar{r}^n} \right|_{\bar{r}=1} \right] = 0 \quad (2.44)$$

を得る。ここで $x \rightarrow \infty$ で

$$X_b^{(n)}(x) \longrightarrow \sum_{m=0}^{\infty} C_m^{(n)} x^m \quad (2.45)$$

になることを仮定すれば

$$C_m^{(n)} = \frac{1}{m!} \left. \frac{d^m X_{out}^{(n-m)}(\bar{r})}{d\bar{r}^m} \right|_{\bar{r}=1} \quad (2.46)$$

が導かれる。

2.2.5 境界条件と粘性の変化率

山北らは (2.36) ~ (2.41) を (2.27) ~ (2.29) に代入し ϵ の1次までのオーダーをとることで、以下の2つの溶質表面の境界条件を導出した。

$$v_{\hat{r},out}(R_a) + v_{u,out}(R_a) = \frac{3\alpha\epsilon}{2} v_{u,out}(R_a) \quad (2.47)$$

$$\left. \frac{dv_{u,out}(r)}{dr} \right|_{r=R_a} = \frac{\alpha\epsilon}{\eta_0} P_{s,out}(R_a) - \frac{3\beta\epsilon}{R_a} v_{u,out}(R_a) \quad (2.48)$$

ただし、

$$\alpha\epsilon = \frac{2}{R_a} \int_{R_a}^{\infty} \{g(r) - 1\} dr \quad (2.49)$$

であり、 $g(r)$ は $g(r) \equiv w_{eq}(r)/w$ で定義される。また、

$$\beta\epsilon = \frac{1}{R_a} \int_{R_a}^{\infty} \left\{ \Delta v(r) - \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) g(r) \int_r^{\infty} \frac{1}{g(r')^2} \frac{dg(r')}{dr'} \Delta v(r') dr' \right\} dr \quad (2.50)$$

ただし、

$$\Delta v(r) = \frac{2}{g(r)^2} \frac{dg(r)}{dr} \int_{R_a}^r g(r') dr' \quad (2.51)$$

である。(2.34) と (2.35) を溶質表面の境界条件 (2.47) と (2.48) をつかって解くことにより解析解

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \left(\frac{3A}{r^3} - \frac{15B}{r^5} \right) \{ \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \} \hat{\mathbf{r}} + \left(1 + \frac{6B}{r^5} \right) \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

$$\delta P(\mathbf{r}) = 6\eta_0 \frac{A}{r^4} \{ \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \} \quad (2.53)$$

を得る。ただし、

$$A = -\frac{5}{6} \frac{2 - 3\alpha\epsilon - 3\beta\epsilon}{5 + 3\alpha\epsilon - 3\beta\epsilon + 3\alpha^2\epsilon^2} R_a^3 \quad (2.54)$$

$$B = -\frac{1}{6} \frac{-2\alpha\epsilon - 3\beta\epsilon + 3\alpha^2\epsilon^2}{5 + 3\alpha\epsilon - 3\beta\epsilon + 3\alpha^2\epsilon^2} R_a^5 \quad (2.55)$$

である。この解析解 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ と $\delta P(\mathbf{r})$ をつかってランダウの方法 [19] より、粘性の変化率の解析解

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{5}{2} \frac{2 - 3\alpha\epsilon - 3\beta\epsilon}{5 + 3\alpha\epsilon - 3\beta\epsilon + 3\alpha^2\epsilon^2} \quad (2.56)$$

を得た (付録 A.4 参照)。溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性は α と β に含まれている。また、 $\epsilon = 0$ のとき、 η_1/η_0 はアインシュタインの粘度式のスリップ境界条件の値になる。 $\epsilon \neq 0$ のとき、アインシュタインの粘度式とは一致しなくなる。

2.2.6 簡単な系への応用

山北らは簡単な動径分布関数 $g(r)$ をつかって (2.49) と (2.50) を計算した。この $g(r)$ はピークの数だけを考慮するような関数となっており、 $g_0 \geq 0$ の定数を用いて

$$g(r) = \begin{cases} - (g_0 - 1) \frac{r - R_a}{a} + g_0 & (R_a \leq r < R_a + a) \\ 1 & (R_a + a \leq r) \end{cases} \quad (2.57)$$

のように表される (図 2.2)。

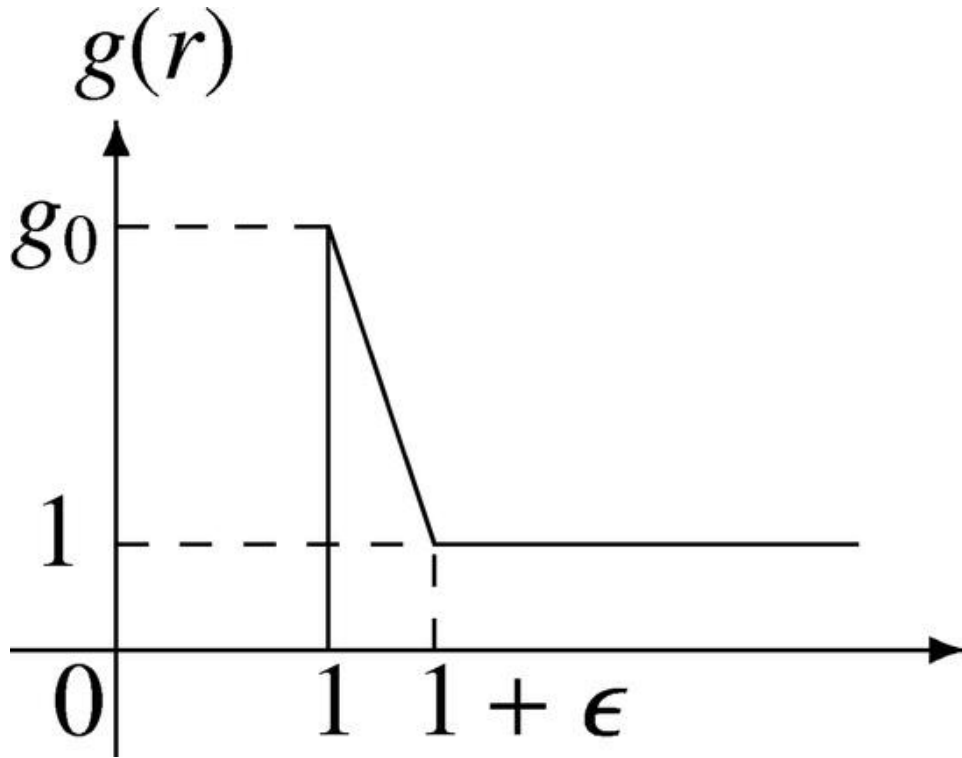


図 2.2 (2.57) による簡単な $g(r)$ のグラフ。横軸は溶質の中心からの距離 r を R_a で割っている。 $g(r)$ のピークは g_0 で定義されている。また、 ϵ は溶質と溶媒粒子の大きさの比 a/R_a で定義される。

この $g(r)$ を (2.49) と (2.50) に代入することによって

$$\alpha = g_0 - 1 \quad (2.58)$$

$$\beta = -\frac{1}{6}(g_0 - 1)^2(g_0 + 3) + (1 - g_0) \quad (2.59)$$

となる [14]。ただし、 $\gamma = 0$ を仮定した。

山北らは (2.58) と (2.59) より (2.56) を計算した。また、粘性の変化率だけでなく、稲吉らによる 1 成分溶媒系の拡散係数 [14]

$$\frac{D_0}{D} = \frac{12 - 6\alpha\epsilon - 6\beta\epsilon}{12 - 4\alpha\epsilon + \alpha^2\epsilon^2} \quad (2.60)$$

も計算した (図 2.3)。ただし、 D_0 はスリップ境界条件におけるストークス・アインシュタインの関係式から得られた拡散係数である。

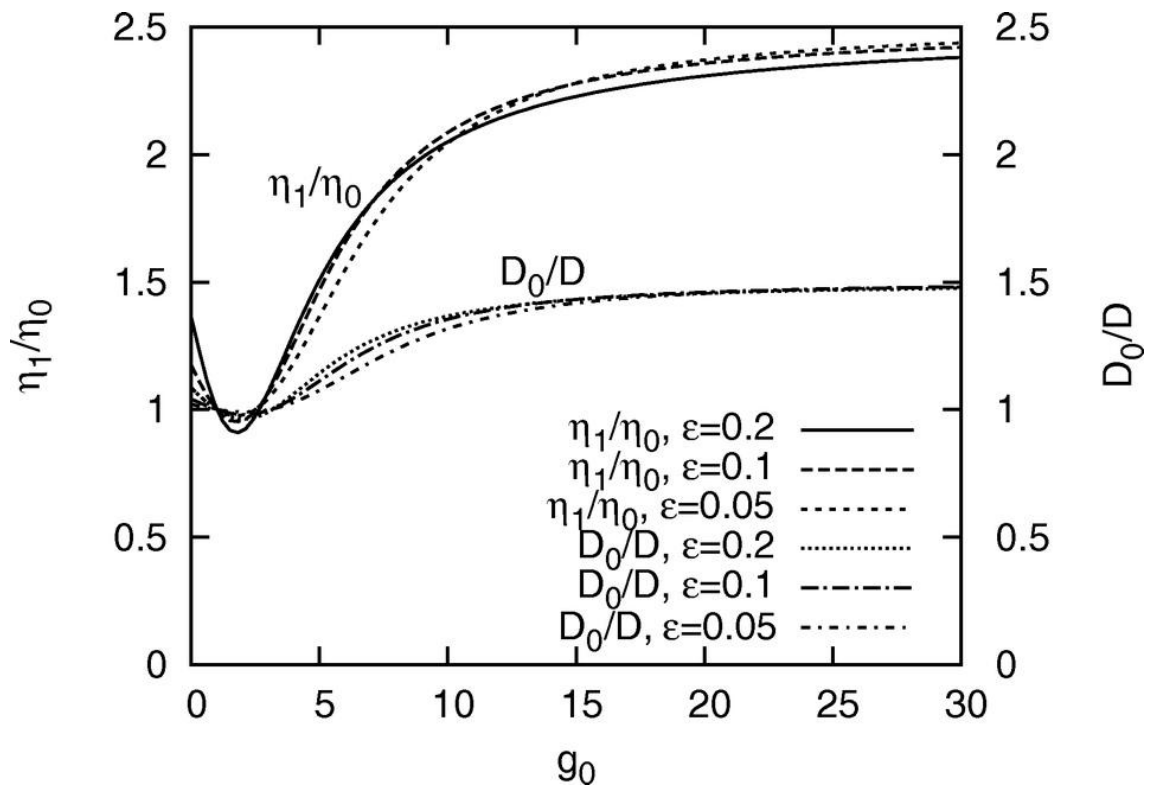


図 2.3 (2.57) のよって与えられるピーク値 g_0 に対しての η_1 と D のグラフ。 η_0 は純溶媒のときの粘性率で、溶質を溶かしたときの溶液全体の粘性率 η は $\eta = \eta_0 + \eta_1\phi$ で書き表される。 ϕ は溶質の充填率で、 η_1 は (2.56) によって計算される。拡散係数 D は稲吉らの研究によって得られた (2.60) を使って計算している [14]。 D_0 はスリップ境界条件におけるストークス・アインシュタインの関係式から得られた拡散係数である。また、 ϵ は溶質と溶媒粒子の大きさの比で与えられている。

溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性は g_0 を通して粘性に影響与える。 g_0 は溶質-溶媒間が接触している g_0 の値なので、溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性の大きさを表し、 g_0 が大きいほど不均一性が大きい。図 2.3 より $g_0 > 2$ のとき、粘性の変化率 η_1/η_0 は単調増加していることがわかる。これは溶質周りの溶媒粒子の密度分布が大きくなるほど η_1/η_0 が大きくなることを表している。また、 $g_0 \rightarrow \infty$ のとき、スティック境界条件におけるアインシュタインの粘性式の値 2.5 に近づいていく。これは、 g_0 の値が大きくなると (2.58) と (2.59) がそれぞれ g_0 と

g_0^3 に比例して大きくなっていく。これより $g_0 \rightarrow \infty$ のとき、 α の値よりも β の値のほうが十分大きくなり、(2.56) から $\eta_1/\eta_0 \rightarrow 5/2$ になることがわかる。

拡散係数 D_0/D も粘性と同様に溶質周りの溶媒の密度分布の不均一性から影響を受ける。これは溶質周りの溶媒粒子の密度分布が大きくなるほど D_0/D が小さくなる。また、 $g_0 \rightarrow \infty$ のとき、スリップ境界条件におけるアインシュタイン・ストークスの関係式の値 1.5 に近づいていく。 η_1/η_0 のときと同様に $g_0 \rightarrow \infty$ のとき、 β の値が支配的になり、(2.60) より $D_0/D \rightarrow 1.5$ に近づいていく。本研究では第3章で、この山北らによる1成分溶媒系の粘性の理論を2成分溶媒系へと拡張する。

第3章 摂動理論による2成分溶媒系の粘性

第2章で紹介した山北らの理論をもとに、2成分溶媒系の粘性の理論を定式化していく。中村らの2成分溶媒系の拡散の研究で用いられた、2成分溶媒系の一般ランジュバン方程式から出発し、摂動を用いて理論を定式化していく [9–13]。山北らと同様に、粘性を求めるために系にせん断流を流す。その結果、2成分溶媒系の溶媒粒子の密度分布を考慮した、粘性の変化率 η_1/η_0 の解析解を導出することができた。

3.1 基礎方程式

溶媒が2成分系あるときの粘性の理論を定式化するために、溶質粒子を溶媒粒子が2種類からなる系に溶質粒子を沈める。溶質粒子は原点に固定し、溶媒粒子が原点から十分離れたところでせん断流 (2.19) を流す。溶質粒子と2種類の溶媒粒子1と2の半径の大きさをそれぞれ R, a, b とし、溶質粒子は溶媒粒子よりも十分大きいと仮定する ($a, b \ll R$)。また、溶媒粒子2は溶媒粒子1よりも大きいと仮定する ($a \leq b$)。この系の溶媒粒子のダイナミクスを述べるために、山口らによって開発された方程式 [26] を2成分系に拡張し、

$$\nabla \cdot [w_{i,eq}(r)\mathbf{v}_i(\mathbf{r})] = 0 \quad (3.1)$$

$$-w_{i,eq}(r)\nabla \frac{\delta P_i(\mathbf{r})}{w_{i,eq}(r)} + \int d\mathbf{r}' \sum_{j=1}^2 \mathbf{M}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{J}_i(\mathbf{r}') = 0 \quad (3.2)$$

で表す。これらの式は与えられた $w_{i,eq}(r)$ に対して、未知変数 $\mathbf{v}_i(\mathbf{r})$ と $\delta P_i(\mathbf{r})$ を求める方程式である。 $\mathbf{v}_i(\mathbf{r})$ は溶媒粒子 i についての速度を表す。 $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ のとき、 $\mathbf{v}_i(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{r})$ となる。 $w_{i,eq}(r)$ は平衡状態 ($\mathbf{u}(\mathbf{r}) = 0$) のときの溶媒粒子 i の密度分布を表す。 $\delta P_i(\mathbf{r})$ は溶媒粒子 i についての非平衡状態と平衡状態の圧力の差を表す。 $\mathbf{M}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ はメモリータームと呼ばれるテンソルである。 $\mathbf{M}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ をそのまま計算することは困難なため、2つの近似を行う。1つ目は一様近似と呼ばれるもので、溶質粒子がない溶媒粒子だけのテンソル

$$\mathbf{M}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cong \mathbf{M}_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.3)$$

のようになる。この近似に加えて長波長近似を行う。これはマクロな近似で、

$$\int d\mathbf{r}' \sum_{j=1}^2 M_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{J}_i(\mathbf{r}') \cong \frac{w_{i,eq}(r)}{w_{T,eq}(r)} \{ \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) + \gamma \nabla [\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r})] \} \mp L [\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_2(\mathbf{r})] \quad (3.4)$$

と表される。(3.4)の右辺は宮崎らによる2成分系の流体力学の方程式で使われている。 $w_{T,eq}(\mathbf{r})$ は $w_{T,eq}(\mathbf{r}) = w_{1,eq}(\mathbf{r}) + w_{2,eq}(\mathbf{r})$ で表される。 η_0 は溶媒が2成分からなる純溶媒の粘性係数で、 γ は $\gamma = \zeta + \eta_0/3$ で表され、 ζ はバルクの粘性と呼ばれる。 L は溶媒粒子1と2の間の摩擦定数である。また、 $i = 1$ のとき、 $-L [\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_2(\mathbf{r})]$ で $i = 2$ のときは $+L [\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_2(\mathbf{r})]$ である。

ここで、(3.1)と(3.2)の未知変数である $v_i(\mathbf{r})$ と $\delta P_i(\mathbf{r})$ は、系が対称性を持つために

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{r}) = v_{\hat{r},i} [\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] \hat{\mathbf{r}} + v_{u,i}(r) \mathbf{u}(r) \quad (3.5)$$

$$\delta P_i(\mathbf{r}) = P_{s,i}(r) [\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] \quad (3.6)$$

のように表せる。 $\hat{\mathbf{r}}$ は \mathbf{r} の単位ベクトルである。(3.5)と(3.6)を(3.1)と(3.2)、(3.4)に代入して式を整理すれば基礎方程式

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} (w_{i,eq}(r) v_{\hat{r},i}(r)) + 3 \frac{w_{i,eq}(r) v_{\hat{r},i}(r)}{r} + \frac{d}{dr} (w_{i,eq}(r) v_{u,i}(r)) = 0 \quad (3.7) \\ - 2 \frac{P_{s,i}(r)}{r} + \frac{w_{i,eq}(r)}{w_{T,eq}(r)} \left\{ \eta_0 \left[\frac{d^2 v_u(r)}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dv_u(r)}{dr} + \frac{4v_{\hat{r}}(r)}{r^2} \right] \right. \\ \left. + \gamma \left[\frac{2}{r} \frac{dv_{\hat{r}}(r)}{dr} + \frac{6v_{\hat{r}}(r)}{r^2} + \frac{2}{r} \frac{dv_u(r)}{dr} \right] \right\} \mp L [v_{u,1}(r) - v_{u,2}(r)] = 0 \quad (3.8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - w_{i,eq}(r) \frac{d}{dr} \frac{P_{s,i}(r)}{w_{i,eq}(r)} + \frac{P_{s,i}(r)}{r} + \frac{w_{i,eq}(r)}{w_{T,eq}(r)} \left\{ \eta_0 \left[\frac{d^2 v_{\hat{r}}(r)}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dv_{\hat{r}}(r)}{dr} - \frac{10v_{\hat{r}}(r)}{r^2} \right] \right. \\ \left. + \gamma \left[\frac{d^2 v_{\hat{r}}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dv_{\hat{r}}(r)}{dr} - \frac{6v_{\hat{r}}(r)}{r^2} + \frac{d^2 v_u(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dv_u(r)}{dr} \right] \right\} \\ \mp L [v_{\hat{r},1}(r) - v_{\hat{r},2}(r)] = 0 \quad (3.9) \end{aligned}$$

を得る。また、この基礎方程式を解くために溶質表面の境界条件を slip 条件として

$$\left. \frac{\partial v_{\theta,1}(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right|_{r=R_a} = \frac{v_{\theta,1}(R_a, \theta, \phi)}{R_a} \quad (3.10)$$

$$\left. \frac{\partial v_{\theta,2}(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right|_{r=R_b} = \frac{v_{\theta,2}(R_b, \theta, \phi)}{R_b} \quad (3.11)$$

$$\left. \frac{\partial v_{\phi,1}(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right|_{r=R_a} = \frac{v_{\phi,1}(R_a, \theta, \phi)}{R_a} \quad (3.12)$$

$$\left. \frac{\partial v_{\phi,2}(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right|_{r=R_b} = \frac{v_{\phi,2}(R_b, \theta, \phi)}{R_b} \quad (3.13)$$

のように仮定する。 $v_{\theta,i}(r, \theta, \phi)$ と $v_{\phi,i}(r, \theta, \phi)$ はそれぞれ z 軸を極とした時の $\mathbf{v}_i(\mathbf{r})$ の θ と ϕ 方向の成分で、(3.5) から

$$v_{\theta,i}(r, \theta, \phi) = u_{u,i}(r) \mathbf{u}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_\theta \quad (3.14)$$

$$v_{\phi,i}(r, \theta, \phi) = u_{u,i}(r) \mathbf{u}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_\phi \quad (3.15)$$

を得る。(3.14) を (3.10) と (3.11) に代入することによって

$$\left. \frac{dv_{u,1}(r)}{dr} \right|_{r=R_a} = 0 \quad (3.16)$$

$$\left. \frac{dv_{u,2}(r)}{dr} \right|_{r=R_b} = 0 \quad (3.17)$$

を得る。また、(3.15) を (3.12) と (3.13) に代入しても同じ式 (3.16) と (3.17) を得る。

3.2 摂動理論

基礎方程式 (3.7) ~ (3.9) をそのまま解くのは困難なため、これらの式を摂動展開し、近似的に解く。摂動パラメータを溶質と溶媒粒子の大きさの比

$$\epsilon \equiv \frac{b}{R_a} \quad (3.18)$$

で定義する。溶質粒子付近の溶媒粒子の密度が変化する領域 ($w_{i,eq}(r) \neq w_i$) を境界層領域とし、溶媒粒子から十分離れた、溶媒粒子の密度が定数である領域 ($w_{i,eq}(r) = w_i$) を外域と定義する。 w_i は溶媒粒子 i の平均密度を表し、 $r \rightarrow \infty$ で $w_{i,eq}(r) \rightarrow w_i$ となる。

外域では、 $w_{i,eq}(r)$ が定数であることから (3.1) と (3.2) から流体力学の方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.19)$$

$$-\nabla \delta P(\mathbf{r}) + \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.20)$$

がただちに求まる。また、この領域において

$$v_{\hat{r},i,out}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n v_{\hat{r},i,out}^{(n)}(\bar{r}) \quad (3.21)$$

$$v_{u,i,out}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n v_{u,i,out}^{(n)}(\bar{r}) \quad (3.22)$$

$$R_a P_{s,i,out}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n P_{s,i,out}^{(n)}(\bar{r}) \quad (3.23)$$

のように未知変数を展開する。 \bar{r} は $\bar{r} = r/R_a$ で表される。

境界層領域においては

$$v_{\hat{r},i,b}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n v_{\hat{r},i,b}^{(n)}(x) \quad (3.24)$$

$$v_{u,i,b}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n v_{u,i,b}^{(n)}(x) \quad (3.25)$$

$$R_a P_{s,i,b}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n P_{s,i,b}^{(n)}(x) \quad (3.26)$$

のように展開される。 x は $x = (r - R_a)/a$ で表される。(3.16) と (3.17) に (3.25) を代入することで溶質表面の境界条件は

$$\left. \frac{dv_{u,1,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (3.27)$$

$$\left. \frac{dv_{u,2,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=x_0} = 0 \quad (3.28)$$

のように書き表せる。ただし、 $x_0 = (b - a)/b$ とおいた。

この2つの領域において、各物理量は以下の接続条件を満たすことを仮定する。

$$\lim_{x \rightarrow \infty} [X_{i,b}(x) - X_{i,out}(\bar{r})] = 0 \quad (3.29)$$

$X_{i,b}(x)$ や $X_{i,out}(\bar{r})$ は $v_{\hat{r},i,out}(r)$ や $v_{u,i,b}(r)$ などの物理量を表す。また、 $\bar{r} = 1 + \epsilon x$ と書けるので $X_{i,out}(\bar{r})$ を $\bar{r} = 1$ の周りで展開すれば

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[X_{i,b}(x) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\epsilon^n x^n}{n!} \left. \frac{d^n X_{i,out}(\bar{r})}{d\bar{r}^n} \right|_{\bar{r}=1} \right] = 0 \quad (3.30)$$

を得る。ここで $x \rightarrow \infty$ で

$$X_{i,b}^{(n)}(x) \longrightarrow \sum_{m=0}^{\infty} C_{i,m}^{(n)} x^m \quad (3.31)$$

になることを仮定すれば

$$C_{i,m}^{(n)} = \frac{1}{m!} \left. \frac{d^m X_{i,out}^{(n-m)}(\bar{r})}{d\bar{r}^m} \right|_{\bar{r}=1} \quad (3.32)$$

が導かれる。また、この2つの領域において各物理量は (3.29) ~ (3.32) を満たすようにする。

次に (3.7) に (3.24) と (3.25) を代入して ϵ の0次と1次のオーダーを求めておく。 ϵ の0次のオーダーは

$$\frac{d}{dx} \left\{ w_{i,eq}(x) \left(v_{\hat{r},i,b}^{(0)}(x) + v_{u,i,b}^{(0)}(x) \right) \right\} = 0 \quad (3.33)$$

となる。 ϵ の1次のオーダーは

$$\frac{d}{dx} \left\{ w_{i,eq}(x) \left(v_{\hat{r},i,b}^{(1)}(x) + v_{u,i,b}^{(1)}(x) \right) \right\} + 3w_{i,eq}(x)v_{\hat{r},i,b}^{(0)}(x) = 0 \quad (3.34)$$

となる。

次に (3.8) に (3.24) ~ (3.26) を代入して ϵ の0次から2次までのオーダーを求めておく。 ϵ の0次のオーダーは

$$\frac{d^2}{dx^2} v_{u,b}^{(0)}(x) = 0 \quad (3.35)$$

となる。 ϵ の1次のオーダーは

$$\eta_0 \left[\frac{d^2}{dx^2} v_{u,b}^{(1)}(x) + 4 \frac{d}{dx} v_{u,b}^{(0)}(x) \right] + \gamma \left[2 \frac{d}{dx} v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) + 2 \frac{d}{dx} v_{u,b}^{(0)}(x) \right] = 0 \quad (3.36)$$

となる。 ϵ の2次のオーダーは

$$\begin{aligned} & -2P_{s,i,b}^{(0)}(x) \\ & + \eta_0 \frac{w_{i,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} \left[\frac{d^2}{dx^2} v_{u,b}^{(2)}(x) + 4 \left(\frac{d}{dx} v_{u,b}^{(1)}(x) - x \frac{d}{dx} v_{u,b}^{(0)}(x) \right) + 4v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) \right] \\ & + \gamma \frac{w_{i,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} \left[2 \left(\frac{d}{dx} v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) - x \frac{d}{dx} v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) \right) + 6v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) - 2x \frac{d}{dx} v_{u,b}^{(0)}(x) + 2 \frac{d}{dx} v_{u,b}^{(1)}(x) \right] \\ & \mp \bar{L} \left(v_{u,1,b}^{(0)}(x) - v_{u,2,b}^{(0)}(x) \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

となる。ただし、 $\bar{L} = R_a^2 L$ とおいた。

次に (3.9) に (3.24) ~ (3.26) を代入して ϵ の0次と1次までのオーダーを求めておく。 ϵ の0次のオーダーは

$$\eta_0 \frac{d^2}{dx^2} v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) + \gamma \frac{d^2}{dx^2} \left[v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) + v_{u,b}^{(0)}(x) \right] = 0 \quad (3.38)$$

ϵ の 1 次のオーダーは

$$\begin{aligned}
& -w_{i,eq}(x) \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{w_{i,eq}} P_{s,i,b}^{(0)}(x) \right) \\
& + \eta_0 \frac{w_{i,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} \left[\frac{d^2}{dx^2} v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + 4 \frac{d}{dx} v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) \right] \\
& + \gamma \frac{w_{i,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} \left[\frac{d^2}{dx^2} v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + 2 \frac{d}{dx} v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) + \frac{d^2}{dx^2} v_{u,b}^{(1)}(x) - \frac{d}{dx} v_{u,b}^{(0)}(x) \right] = 0 \quad (3.39)
\end{aligned}$$

を得る。

3.3 の 0 次に比例する方程式

(3.35) より

$$v_{u,b}^{(0)}(x) = Ax + B \quad (3.40)$$

を得る。ただし、A と B は積分定数である。 $v_{u,1,b}^{(0)}(x)$ について考える。(3.31) と (3.32) より

$$\begin{aligned}
& \lim_{x \rightarrow \infty} \left[v_{u,1,b}^{(0)}(x) - v_{u,1,out}^{(0)}(1) \right] = 0 \\
& \iff \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{w_{1,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} v_{u,1,b}^{(0)}(x) - \frac{w_{1,eq}(\infty)}{w_{T,eq}(\infty)} v_{u,1,out}^{(0)}(1) \right] = 0 \quad (3.41)
\end{aligned}$$

$v_{u,2,b}^{(0)}(x)$ も同様にして

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{w_{2,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} v_{u,2,b}^{(0)}(x) - \frac{w_{2,eq}(\infty)}{w_{T,eq}(\infty)} v_{u,2,out}^{(0)}(1) \right] = 0 \quad (3.42)$$

(3.41) と (3.42) より

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[v_{u,b}^{(0)}(x) - v_{u,out}^{(0)}(1) \right] = 0 \quad (3.43)$$

を得る。(3.40) と (3.43) より

$$v_{u,b}^{(0)}(x) = v_{u,out}^{(0)}(1) \quad (3.44)$$

を得る。次に、(3.38) と (3.44) から

$$\frac{d^2}{dx^2} v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) = 0 \quad (3.45)$$

を得る。(3.44) を導いたときと同様にして計算すれば

$$v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) = v_{\hat{r},out}^{(0)}(1) \quad (3.46)$$

を得る。(3.33) より i について足し合わせれば

$$\frac{d}{dx} \left\{ w_{T,eq}(x) \left(v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) + v_{u,b}^{(0)}(x) \right) \right\} = 0 \quad (3.47)$$

を得る。積分して式を整理すると

$$v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) + v_{u,b}^{(0)}(x) = \frac{C}{w_{T,eq}(x)} \quad (3.48)$$

を得る。ただし、 C は積分定数。 $x = 0$ のとき $w_{T,eq}(0) = 0$ となるので、 $x \rightarrow 0$ のとき、速度場 $v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) + v_{u,b}^{(0)}(x)$ が発散しないように $C = 0$ とおく。(3.44) と (3.46) と (3.48) から

$$v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) + v_{u,b}^{(0)}(x) = v_{\hat{r},out}^{(0)}(1) + v_{u,out}^{(0)}(1) = 0 \quad (3.49)$$

を得る。

3.4 の 1 次に比例する方程式

ここで、1 つ目の溶質表面の境界条件を導く。(3.34) より i について足し合わせれば

$$\frac{d}{dx} \left\{ w_{T,eq}(x) \left(v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + v_{u,b}^{(1)}(x) \right) \right\} + 3w_{T,eq}(x)v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) = 0 \quad (3.50)$$

を得る。積分して式を整理すれば

$$v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + v_{u,b}^{(1)}(x) = -\frac{3}{w_{T,eq}(x)} \int_0^x w_{T,eq}(s)v_{\hat{r},b}^{(0)}(s)ds + \frac{C}{w_{T,eq}(x)} \quad (3.51)$$

を得る。 $x = 0$ で発散しないために $C = 0$ 。(3.49) より

$$v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + v_{u,b}^{(1)}(x) = \frac{3v_{u,out}^{(0)}(1)}{w_{T,eq}(x)} \int_0^x w_{T,eq}(s)ds \quad (3.52)$$

となる。(3.52) を微分すると

$$\frac{d}{dx} \left(v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + v_{u,b}^{(1)}(x) \right) = 3v_{u,out}^{(0)}(1) - \frac{3v_{u,out}^{(0)}(1)}{w_{T,eq}(x)^2} \frac{dw_{T,eq}(x)}{dx} \int_0^x w_{T,eq}(s)ds \quad (3.53)$$

また、(3.31) と (3.32) より

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \left(v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + v_{u,b}^{(1)}(x) \right) - \left(\frac{d}{d\bar{r}} \left[v_{\hat{r},out}^{(0)}(\bar{r}) + v_{u,out}^{(0)}(\bar{r}) \right] \Big|_{\bar{r}=1} x + v_{\hat{r},out}^{(1)}(1) + v_{u,out}^{(1)}(1) \right) \right\} = 0 \quad (3.54)$$

が成り立つ。(3.54) を微分し、極限と微分が入れ替えられることを仮定すると

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{d}{dx} \left(v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + v_{u,b}^{(1)}(x) \right) - \left(\frac{d}{d\bar{r}} \left[v_{\hat{r},out}^{(0)}(\bar{r}) + v_{u,out}^{(0)}(\bar{r}) \right] \Big|_{\bar{r}=1} \right) \right\} = 0 \quad (3.55)$$

を得る。(3.53) と (3.55) から

$$\frac{d}{d\bar{r}} \left[v_{\hat{r},out}^{(0)}(\bar{r}) + v_{u,out}^{(0)}(\bar{r}) \right] \Big|_{\bar{r}=1} = 3v_{u,out}^{(0)}(1) \quad (3.56)$$

を得る。ただし、 $w_{T,eq}(x)$ は無限遠で定数になるので $w_{T,eq}(x)$ の微分が無限遠で 0 になることを使った。(3.52) と (3.54) と (3.56) より

$$v_{\hat{r},out}^{(1)}(1) + v_{u,out}^{(1)}(1) = \frac{3}{2}\alpha v_{u,out}^{(0)}(1) \quad (3.57)$$

を得る。ただし、 α は

$$\alpha\epsilon = \frac{2}{R_a} \int_{R_a}^{\infty} \left\{ \frac{w_{T,eq}(r)}{w_{T,eq}(\infty)} - 1 \right\} dr \quad (3.58)$$

となる。(3.49) と (3.57) に ϵ をかけて 2 式を足しあわせ、 ϵ の 1 次のオーダーまで取れば、1 つ目の溶質表面の境界条件

$$v_{\hat{r},out}(R_a) + v_{u,out}(R_a) = \frac{3}{2}\alpha\epsilon v_{u,out}(R_a) \quad (3.59)$$

を得る。

ϵ の 2 次のオーダーの式の議論で使うために、 $P_{s,i,b}^{(0)}(x)$ の微分の式を導く。(3.36) と (3.44) と (3.46) から

$$\frac{d^2}{dx^2} v_{u,b}^{(1)}(x) = 0 \quad (3.60)$$

を得る。これより

$$v_{u,b}^{(1)}(x) = Ax + B \quad (3.61)$$

を得る。ただし、A と B は積分定数である。ここで、(3.27) より

$$\frac{dv_{u,b}^{(n)}(x)}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \quad (3.62)$$

も成り立つ。(3.28) より

$$\frac{dv_{u,2,b}^{(n)}(x)}{dx} \Big|_{x=x_0^+} = 0 \quad (3.63)$$

が成り立つ。ただし、 $x_0^+ = x_0 + \delta x$ である。 δx は正の値をとる微少量である。また、

$$\left. \frac{dv_{u,1,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=x_0^+} = \left. \frac{dv_{u,1,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=x_0^-} \quad (3.64)$$

が成り立つことを仮定する。ただし、 $x_0^- = x_0 - \delta x$ である。(3.28) と (3.64) より

$$\left. \frac{dv_{u,1,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=x_0^-} = \left. \frac{dv_{u,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=x_0^-} \quad (3.65)$$

が成り立つ。(3.63) と (3.65) より

$$\left. \frac{dv_{u,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=x_0^-} = \left. \frac{dv_{u,b}^{(n)}(x)}{dx} \right|_{x=x_0^+} \quad (3.66)$$

が成り立つ。(3.61) より、 $0 < x < x_0$ の領域で

$$v_{u,b}^{(1)}(x) = A_1 x + B_1 \quad (3.67)$$

が成り立ち、 $x_0 < x$ の領域で

$$v_{u,b}^{(1)}(x) = A_2 x + B_2 \quad (3.68)$$

が成り立つ。ただし、 A_1, A_2, B_1, B_2 は積分定数である。(3.62) と (3.67) より

$$A_1 = 0 \quad (3.69)$$

が成り立つ。(3.66) と (3.68) と (3.69) より

$$A_2 = 0 \quad (3.70)$$

が成り立つ。(3.67) から (3.70) より $v_{u,b}^{(1)}(x)$ は定数となる。これより (3.31) と (3.32) から

$$v_{u,b}^{(1)}(x) = v_{u,out}^{(1)}(1) \quad (3.71)$$

を得る。(3.44) と (3.46) と (3.71) より (3.39) は

$$-\frac{d}{dx} \frac{P_{s,i,b}^{(0)}(x)}{w_{i,eq}(x)} + (\eta_0 + \gamma) \frac{1}{w_{T,eq}(x)} \frac{d^2 v_{\hat{r},b}^{(1)}(x)}{dx^2} = 0 \quad (3.72)$$

となる。

3.5 の 2 次に比例する方程式

2 つ目の溶質表面における境界条件の式を求める。(3.31) と (3.32) より、 $v_{u,1,b}^{(2)}(x)$ は

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ v_{u,1,b}^{(2)}(x) - \left(\frac{1}{2} \frac{d^2 v_{u,1,out}^{(0)}(\bar{r})}{d\bar{r}^2} \Big|_{\bar{r}=1} x^2 + \frac{d v_{u,1,out}^{(1)}(\bar{r})}{d\bar{r}} \Big|_{\bar{r}=1} x + v_{u,1,out}^{(2)}(1) \right) \right\} = 0 \quad (3.73)$$

となる。(3.73) を x で微分し、極限と微分が入れ替えられることを仮定すると、

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{d v_{u,1,b}^{(2)}(x)}{dx} - \left(\frac{d^2 v_{u,1,out}^{(0)}(\bar{r})}{d\bar{r}^2} \Big|_{\bar{r}=1} x + \frac{d v_{u,1,out}^{(1)}(\bar{r})}{d\bar{r}} \Big|_{\bar{r}=1} \right) \right\} = 0 \quad (3.74)$$

となる。さらに (3.74) を x で微分し、極限と入れ換えれば

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{d^2 v_{u,1,b}^{(2)}(x)}{dx^2} - \frac{d^2 v_{u,1,out}^{(0)}(\bar{r})}{d\bar{r}^2} \Big|_{\bar{r}=1} \right\} = 0 \quad (3.75)$$

を得る。 $v_{u,2,b}^{(2)}(x)$ も同様にして極限と微分が入れ替えられることを仮定すれば、

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{d v_{u,2,b}^{(2)}(x)}{dx} - \left(\frac{d^2 v_{u,2,out}^{(0)}(\bar{r})}{d\bar{r}^2} \Big|_{\bar{r}=1} x + \frac{d v_{u,2,out}^{(1)}(\bar{r})}{d\bar{r}} \Big|_{\bar{r}=1} \right) \right\} = 0 \quad (3.76)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{d^2 v_{u,2,b}^{(2)}(x)}{dx^2} - \frac{d^2 v_{u,2,out}^{(0)}(\bar{r})}{d\bar{r}^2} \Big|_{\bar{r}=1} \right\} = 0 \quad (3.77)$$

を得る。ここで

$$c_1 = \frac{d^2 v_{u,1,out}^{(0)}(\bar{r})}{d\bar{r}^2} \Big|_{\bar{r}=1} \quad (3.78)$$

$$c_2 = \frac{d^2 v_{u,2,out}^{(0)}(\bar{r})}{d\bar{r}^2} \Big|_{\bar{r}=1} \quad (3.79)$$

とおく。ここで、(3.75)、(3.77)、(3.78)、(3.79) から

$$\Delta v_u \equiv \int_0^\infty \left[\frac{d^2 v_{u,b}^{(2)}(x)}{dx^2} - c \right] dx \quad (3.80)$$

を定義することができる。ただし、

$$c = \frac{w_1(\infty)c_1 + w_2(\infty)c_2}{w_T(\infty)} \quad (3.81)$$

とおいた。また、ここで Δv_u を計算すると、

$$\begin{aligned}\Delta v_u &= \int_0^\infty \frac{d}{dx} \left(\frac{dv_{u,b}^{(2)}(x)}{dx} - cx \right) dx \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{dv_{u,b}^{(2)}(x)}{dx} - cx \right] - \left. \frac{dv_{u,b}^{(2)}(x)}{dx} \right|_{x=0} \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{dv_{u,b}^{(2)}(x)}{dx} - cx \right]\end{aligned}\quad (3.82)$$

となる。ただし、(3.27) から

$$\left. \frac{dv_{u,b}^{(2)}(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dv_{u,1,b}^{(2)}(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (3.83)$$

が成り立つことを使った。(3.82) と (3.74) と (3.76) から

$$\Delta v_u = \left. \frac{dv_{u,out}^{(1)}(\bar{r})}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1} \quad (3.84)$$

を得る。

次に (3.37) について考える。(3.44) と (3.46) と (3.71) より (3.37) は i について和を取ると

$$-2 \sum_{i=1}^2 P_{s,i,b}^{(0)}(x) + \eta_0 \frac{d^2}{dx^2} v_{u,b}^{(2)}(x) + 2\gamma \frac{d}{dx} v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + C = 0 \quad (3.85)$$

と書き表される。 C は定数項である。これと (3.80) と (3.84) より

$$\left. \frac{dv_{u,out}^{(1)}(\bar{r})}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1} = \frac{2}{\eta_0} \int_0^\infty \left\{ \sum_{i=1}^2 \left[P_{s,i,b}^{(0)}(s) \right]_\infty^s - \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(s)}{ds} \right]_\infty^s \right\} ds \quad (3.86)$$

を得る。ただし、 $[A(x)]_b^a = A(a) - A(b)$ である。

(3.86) の右辺の被積分は溶媒粒子の大きさが異なるため ($a < b$)、 x_0 の位置で不連続になる。そのため、 x の領域を分けて考えていく。まず、 $x_0 < x$ の領域について考えていくと、

$$\begin{aligned}& \sum_{i=1}^2 \left[P_{s,i,b}^{(0)}(x) \right]_\infty^x - \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(x)}{dx} \right]_\infty^x \\ &= \sum_{i=1}^2 \frac{P_{s,i,out}^{(0)}(1)}{w_{i,eq}(\infty)} [w_{i,eq}(x)]_\infty^x \\ & \quad - \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left\{ \Delta v_T(x) - \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) w_{T,eq}(x) \int_x^\infty ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \right\}\end{aligned}\quad (3.87)$$

を得る (付録 D.1 参照)。

次に $x < x_0$ の領域について考えると、

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^2 \left[P_{s,i,b}^{(0)}(x) \right]_{\infty}^x - \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(x)}{dx} \right]_{\infty}^x \\
&= \frac{P_{s,1,out}^{(0)}(1)}{w_{1,eq}(\infty)} [w_{1,eq}(x)]_{\infty}^x - \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \Delta v_1(x) \\
&+ \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0} \right) w_{1,eq}(x) \left(\left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \right]_{x_0^+}^{x_0^-} \Delta v_1(x_0) + \int_{x_0^+}^{\infty} ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \right) \\
&+ \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0} \right) w_{1,eq}(x) \int_x^{x_0^+} ds \frac{1}{w_{1,eq}^2(s)} \frac{dw_{1,eq}(s)}{ds} \Delta v_1(s) \quad (3.88)
\end{aligned}$$

を得る (付録 D.2 参照)。

(3.87) と (3.88) を (3.86) に代入することによって Δv_u を計算することができ、

$$\begin{aligned}
\Delta v_u = \frac{1}{\eta_0} \left[\frac{2P_{s,1,out}^{(0)}(1)}{w_{1,eq}(\infty)} \int_0^{\infty} [w_{1,eq}(x)]_{\infty}^x dx + \frac{2P_{s,2,out}^{(0)}(1)}{w_{2,eq}(\infty)} \int_0^{\infty} [w_{2,eq}(x)]_{\infty}^x dx \right] \\
- 3\beta v_{u,out}^{(0)}(1) \quad (3.89)
\end{aligned}$$

を得る。ただし、 β は

$$\begin{aligned}
\beta \epsilon = \frac{1}{R_a} \left\{ \int_{R_a}^{R_b} \Delta v_1(r) dr + \int_{R_b}^{\infty} \Delta v_T(r) dr \right. \\
- \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0} \right) \left[\int_{R_a}^{R_b} w_1(r) \int_r^{R_b} \frac{\omega_1(r')}{w_1(r')} \Delta v_1(r') dr' dr + \int_{R_b}^{\infty} w_T(r) \int_r^{\infty} \frac{\omega_T(r')}{w_T(r')} \Delta v_T(r') dr' dr \right] \\
\left. - \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0} \right) \int_{R_a}^{R_b} w_1(r) dr \left[\int_{R_b}^{\infty} \frac{\omega_T(r)}{w_T(r)} \Delta v_T(r) dr + \Delta v_1(R_b) \left(\frac{1}{w_1(R_b)} - \frac{1}{w_T(R_b)} \right) \right] \right\} \quad (3.90)
\end{aligned}$$

となる。ただし、

$$\Delta v_j(r) = \frac{2\omega_j(r)}{w_j(r)} \int_{R_a}^r w_j(r') dr' \quad (3.91)$$

$$\omega_j(r) = \frac{1}{w_j(r)} \frac{dw_j(r)}{dr} \quad (3.92)$$

である。ここで、(3.37) について考える。(3.44) と (3.46) と (3.71) より $P_{s,i,b}^{(0)}(x)$ は

$$P_{s,i,b}^{(0)}(x) = \frac{w_{i,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} [//] \mp \frac{\bar{L}}{2} (v_{u,1}^{(0)}(x) - v_{u,2}^{(0)}(x)) \quad (3.93)$$

と書き表せる。ただし、

$$[//] = \frac{\eta_0}{2} \left[\frac{d^2}{dx^2} v_{u,b}^{(2)}(x) + 4v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) \right] + \frac{\gamma}{2} \left[2 \frac{d}{dx} v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + 6v_{\hat{r},b}^{(0)}(x) \right] \quad (3.94)$$

である。また、

$$P_{s,b}^{(0)}(x) \equiv P_{s,1,b}^{(0)}(x) + P_{s,2,b}^{(0)}(x) \quad (3.95)$$

$$P_{s,out}^{(0)}(\bar{r}) \equiv P_{s,1,out}^{(0)}(\bar{r}) + P_{s,2,out}^{(0)}(\bar{r}) \quad (3.96)$$

と定義すれば

$$P_{s,b}^{(0)}(x) = [//] \quad (3.97)$$

を得る。よって

$$P_{s,i,b}^{(0)}(x) = \frac{w_{i,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} P_{s,b}^{(0)}(x) \mp \frac{L}{2} (v_{u,1}^{(0)}(x) - v_{u,2}^{(0)}(x)) \quad (3.98)$$

と表せる。ここで $v_{u,1}^{(0)}(x) = v_{u,2}^{(0)}(x)$ であることを仮定すれば

$$\lim_{x \rightarrow \infty} P_{s,i,b}^{(0)}(x) = P_{s,i,out}^{(0)}(1) = \frac{w_{i,eq}(\infty)}{w_{T,eq}(\infty)} P_{s,out}^{(0)}(1) \quad (3.99)$$

となる。(3.89) に (3.99) を代入して式を整理すると

$$\left. \frac{dv_{u,out}^{(1)}(\bar{r})}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1} = \frac{\alpha}{\eta_0} P_{s,out}^{(0)}(1) - 3\beta v_{u,out}^{(0)}(1) \quad (3.100)$$

を得る。 α と β は (3.58) と (3.90) で与えられる。(3.49) と (3.57) に ϵ をかけて 2 式を足しあわせ、 ϵ の 1 次のオーダーまで取れば、2 つ目の溶質表面の境界条件

$$\left. \frac{d}{dr} v_{u,out}(r) \right|_{r=R_a} = \frac{\alpha\epsilon}{\eta_0} P_{s,out}(R_a) - \frac{3\beta\epsilon}{R_a} v_{u,out}(R_a) \quad (3.101)$$

を得る。

3.6 粘性の変化率 η_1/η_0 の導出

山北らと同じように 2 つの溶質表面の境界条件 (3.59) と (3.101) をつかい、外域における流体力学の方程式 (3.19) と (3.20) を解くと $v(\mathbf{r})$ と $\delta P(\mathbf{r})$ は (2.52) と (2.53) のようになる。 A と B も (2.54) と (2.55) に表される。これらをつかってランダウの方法 [19] より、粘性の変化率 η_1/η_0 を求めると (2.56) で表される (付録 A.4 参照)。ただし、 $\alpha\epsilon$ と $\beta\epsilon$ は、(3.58) と (3.90) と同じ式になる。

第4章 2成分溶媒系に対する理論の 応用

前の章で、2成分溶媒系における粘性の変化率を計算する理論を摂動法をつかって定式化した。粘性の変化率は流体力学の方程式を摂動理論で導かれた溶質表面の境界条件をつかって解いた。また、溶質表面の境界条件は溶媒粒子の密度分布に依ることを示した。この章では第3章で開発した理論を様々な系に応用し、溶媒粒子の密度分布が粘性に与える影響を研究していく。

4.1 簡単な系への応用

第3章で定式化した理論を基に粘性の変化 η_1/η_0 と質量密度分布 $w_1(r)$ と $w_2(r)$ のピーク値の依存性を研究する。質量密度分布は動径分布関数に質量密度をかけて定義される。そこで、溶質周りの密度分布のみを考慮した簡単な動径分布関数 [8,14] を

$$g_1(r) = \begin{cases} 0 & r < R_a \\ -(G_1 - 1)\frac{r - R_a}{a} + G_1 & R_a \leq r < R_a + a \\ 1 & R_a + a \leq r \end{cases} \quad (4.1)$$

$$g_2(r) = \begin{cases} 0 & r < R_b \\ -(G_2 - 1)\frac{r - R_b}{b} + G_2 & R_b \leq r < R_b + b \\ 1 & R_b + b \leq r \end{cases} \quad (4.2)$$

のように定義する。 G_1 と G_2 はそれぞれ $g_1(r)$ と $g_2(r)$ のピーク値である(図4.1)。質量密度を ρ_1, ρ_2 としたとき、質量密度分布のピークの値はそれぞれ $w_1(R_a) = \rho_1 G_1, w_2(R_b) = \rho_2 G_2$ で与えられる。(4.1)と(4.2)から、 $\alpha\epsilon$ と $\beta\epsilon$ の解析解を得る(付録E参照)。

中球の質量密度分布 $w_2(r)$ のピーク値が小球の質量密度分布 $w_1(r)$ のピーク値よりも十分大きいとき、 η_1/η_0 はピーク値 $w_1(R_a)$ の値によらない(図4.2)。 $w_2(R_b) \gg w_1(R_a)$ のとき、小球より中球が溶質周りに集中しているので、中球が選択的に溶質に溶媒和していることを表している。それに対して、 $w_2(R_b) \approx w_1(R_a)$ のとき、 $w_1(R_a)$ が重要になってくる。 $w_2(R_b)$ が同じでも $w_1(R_a)$ が減少すれば、 η_1/η_0 も減少していく。

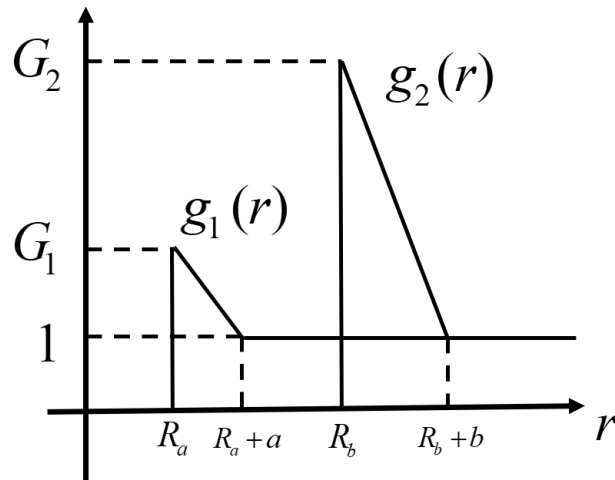


図 4.1 (4.1) と (4.2) による簡単な $g_1(r)$ と $g_2(r)$ のグラフ。溶質、小球、中球の半径をそれぞれ R, a, b としたとき、 $R_a = R + a, R_b = R + b$ である。 $g_1(r)$ と $g_2(r)$ のピークはそれぞれ G_1 と G_2 で定義する。

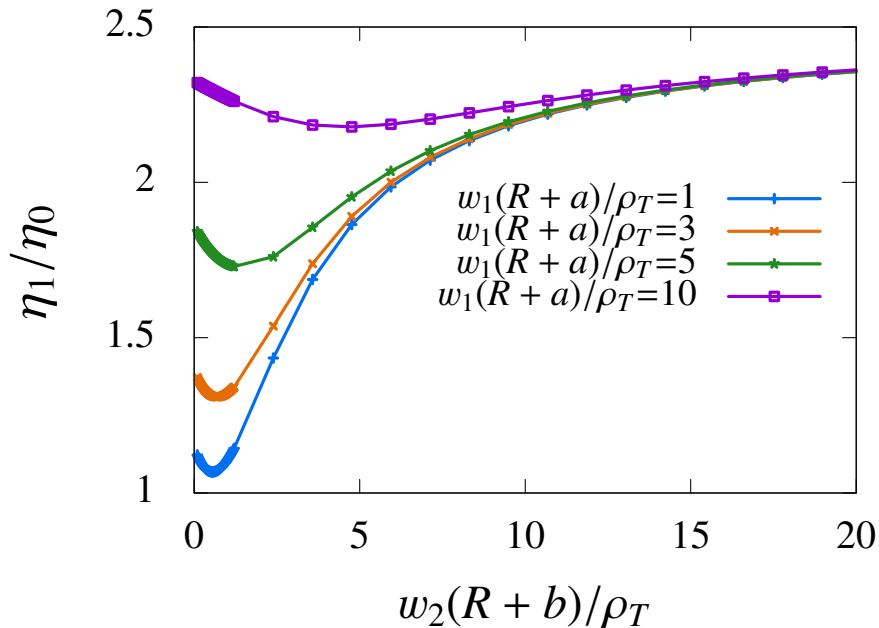


図 4.2 (4.1) と (4.2) によって与えられるピーク値 $w_1(R+a)$ と $w_2(R+b)$ に対しての η_1/η_0 のグラフ。 $w_1(R+a)$ と $w_2(R+b)$ はそれぞれ (4.1) と (4.2) に質量をかけたときの質量密度分布のピーク値である。また、 $\rho_T = w_1(\infty) + w_2(\infty)$ である。 η_0 は純溶媒のときの粘性率で、溶質を溶かしたときの溶液全体の粘性率 η は $\eta = \eta_0 + \eta_1\phi$ で書き表される。 ϕ は溶質の充填率で、 η_1/η_0 は (4.1) と (4.2) によって計算される。小球の半径を a としたとき、溶質と中球の半径をそれぞれ $R = 50a, b = 6a$ とし、溶媒全体の充填率を 0.38 で固定したとき、中球の充填率を 0.09 にしている。また、 $\gamma = \eta_0/3$ として計算している。

4.2 剛体球系への応用

4.2.1 系の設定

溶質と溶媒 1 と溶媒 2 がそれぞれ剛体球からなる系に定式化した理論を応用する。剛体球とは粒子のサイズだけを考慮した変形することのない硬い球体で、各粒子間の相互作用は

$$U_i^{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r_i + r_j \\ 0, & r_i + r_j \end{cases} \quad (4.3)$$

のように表される。ただし、 r_i と r_j は溶質と溶媒 1 (小球) と溶媒 2 (中球) の半径の大きさである。 r_1 、 r_2 、 r_3 はそれぞれ、溶質の半径 R 、小球の半径 a 、中球の半径 b である。また溶質は無限希釈する系を仮定するので、溶質-溶質間の相互作用は考えないことにする。

このような相互作用において、溶質の半径が $R = 50a$ と $R = 100a$ の 2 つの場合について研究する。各剛体球の質量は体積に比例すると仮定する。溶媒全体の充填率を 0.38 とし、中球の充填率 ϕ_2 を 0.00 から 0.38 まで変化させる。(3.58) と (3.90) と (2.56) より粘性の変化率 η_1/η_0 を計算する。(3.90) の計算には γ/η_0 が含まれている。 $\gamma = \eta_0/3 + \zeta$ であり、 ζ はバルク粘性率である。ここでは $\zeta = 0$ を仮定する。この計算に必要な動径分布関数 $g_i(r)$ は OZ/MHNC 理論から計算した ([1, 2, 27, 28], 付録 C.1 参照)。

4.2.2 溶質が小球の半径よりも 50 倍大きい場合

溶質の半径を $R = 50a$ で固定したとき、粘性の変化率 η_1/η_0 を計算する (図 4.3)。このとき、中球の半径比 b/a を変化させる。また、溶媒全体の充填率を 0.38 に固定し、中球の充填率 ϕ_2 を変化させる。中球の半径比 $b/a = 3, 5, 6$ のとき、 ϕ_2 が増加すると η_1/η_0 は単調増加する。中球の半径比 $b/a = 4$ のとき、 η_1/η_0 は $\phi_2 = 0.01$ で極大値をとり、 $0.01 < \phi_2 < 0.06$ の領域で減少し、 $0.06 < \phi_2$ 以降で再び増加する。中球の半径比 $b/a = 2$ のとき、 ϕ_2 が増加すると η_1/η_0 は単調減少する。また $\phi_2 = 0.1$ のとき、 b/a が大きくなると η_1/η_0 も大きくなる。 $\phi_2 = 0.1$ 以外の値に固定したときも、 b/a が大きくなると η_1/η_0 も大きくなる。

溶質には中球が小球よりも選択的に溶媒和している。中球の半径比 b/a が大きくなるほど選択的溶媒和は強くなり、質量密度分布のピーク値は $w_1(R+a)$ よりも $w_2(R+b)$ がずっと大きくなる (図 4.4)。この場合、4.1 節で示したように、 η_1/η_0 に対して $w_2(R+b)$ は $w_1(R+a)$ よりも支配的になる。そのため、 $b/a = 5, 6$ のときは、 η_1/η_0 は $w_2(R+b)$ と相関する (図 4.3 と 4.4)。それに対し、 b/a が小さいとき、 $w_2(R+b)$ が小さくなり、 $w_1(R+a)$ がより重要になってくる (4.1 節)。 $b/a = 2$ のとき、 η_1/η_0 は $w_1(R+a)$ と相関している。 $b/a = 3, 4$ のとき、 $w_1(R+a)$ と $w_2(R+b)$

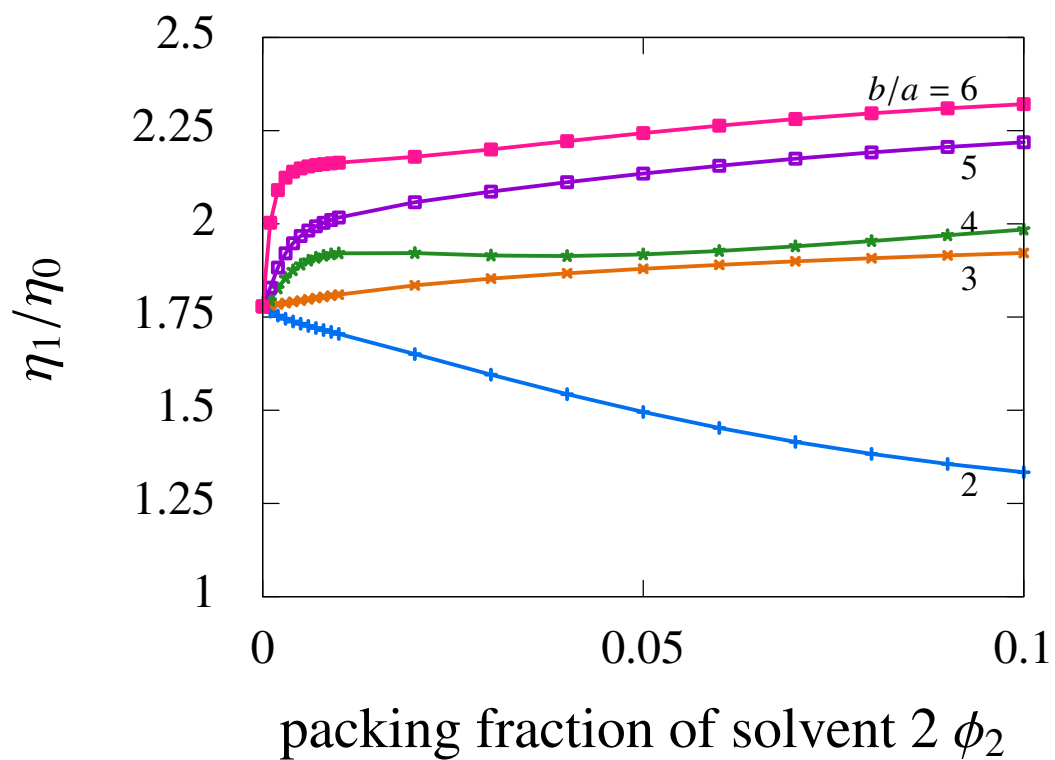


図 4.3 剛体球系における粘性の変化 η_1/η_0 のグラフ。 η_0 は純溶媒のときの粘性率で、溶質を溶かしたときの溶液全体の粘性率 η は $\eta = \eta_0 + \eta_1\phi$ で書き表される。 ϕ は溶質の充填率で、溶媒全体の充填率は $\phi_1 + \phi_2 = 0.38$ に固定している。 ϕ_1 と ϕ_2 はそれぞれ小球と中球の充填率である。また、 a と b はそれぞれ小球と中球の半径で、溶質の半径は $50a$ で固定している。

が競合し η_1/η_0 の ϕ_2 依存性は複雑になるので、どちらか片一方と相関するということはない。

4.2.3 拡散と粘性の類似性

4.2.2 小節と全く同じ系で求められた摂動理論による溶質の拡散係数の式

$$\frac{D_0}{D} = \frac{12 - 6\alpha\epsilon - 6\beta\epsilon}{12 - 4\beta\epsilon + \alpha^2\epsilon^2} \quad (4.4)$$

を使って D_0/D を計算する。ただし、 $\alpha\epsilon$ と $\beta\epsilon$ は (3.58) と (3.90) で表される。また、 D_0 はストークス・アインシュタイン則のスリップ境界条件から得た拡散係数である。このとき、 D_0/D と η_1/η_0 は ϕ_2 に対しての類似性が見られる (図 4.3 と 4.5)。例えば η_1/η_0 は中球の半径比 $b/a = 3, 5, 6$ のとき、 ϕ_2 が増加すると η_1/η_0 は単調増加する。それに対して D_0/D も中球の半径比 $b/a = 3, 5, 6$ のとき、 ϕ_2 が増加すると η_1/η_0 は単調増加する。また、中球の半径比 $b/a = 2$ のとき、 η_1/η_0 と D_0/D どちらも ϕ_2 が増加すると η_1/η_0 は単調減少する。

この類似性の起源を研究するために、(3.90) で表される $|\beta|$ の大きいときの漸近形について計算する。(4.4) と (2.56) を $1/\beta\epsilon$ で展開すると、

$$\frac{\eta_1}{\eta_\infty} = 1 + \frac{1}{\beta\epsilon} + \frac{5}{3} \frac{1}{\beta^2\epsilon^2} + \dots, \quad (4.5)$$

$$\frac{D_0}{D} = 1 + \frac{1}{\beta\epsilon} + 3 \frac{1}{\beta^2\epsilon^2} + \dots, \quad (4.6)$$

のようになる。ただし今の剛体球系の結果では $\alpha \ll |\beta|$ なので $\alpha = 0$ としている。また、 η_∞ と D_∞ はそれぞれ $\beta \rightarrow \infty$ のときの η_1 と D の値で、 $\eta_\infty/\eta_0 = 2.5$ と $D_0/D_\infty = 1.5$ になる。(4.5) と (4.6) は $1/\beta\epsilon$ の1次のオーダーまで一致し、 $1/\beta\epsilon$ の2次のオーダーからずれていく。実際に $b/a = 6$ で $\phi_2 = 0.1$ のとき、 D_0/D_∞ と η_∞/η_0 は近い値をとる。このとき、 $\beta\epsilon = -13.6$, $\alpha\epsilon = 0.05$ となり、 $D_0/D_\infty = 0.94$, $\eta_\infty/\eta_0 = 0.93$ となる。

$|\beta|$ が著しく大きくない場合でも $\alpha < |\beta|$ のとき、 D_0/D_∞ と η_∞/η_0 は $|\beta|$ に対して同様な類似性を示す (図 4.6)。このとき D と η_1 は、ほとんど α から影響を受けない。 D_0/D_∞ も η_∞/η_0 も $|\beta|$ に対して単調増加する。この β に対する単調増加は ϕ_2 と b/a の類似性を引き起こす。したがって、 β が大きくなれば、 D と η_1 両方とも β だけを通して ϕ_2 と b/a に依存する。剛体球系では $\phi_2 < 0.1$ のとき、すべての b/a の値で $\alpha/|\beta| < 0.07$ となる。

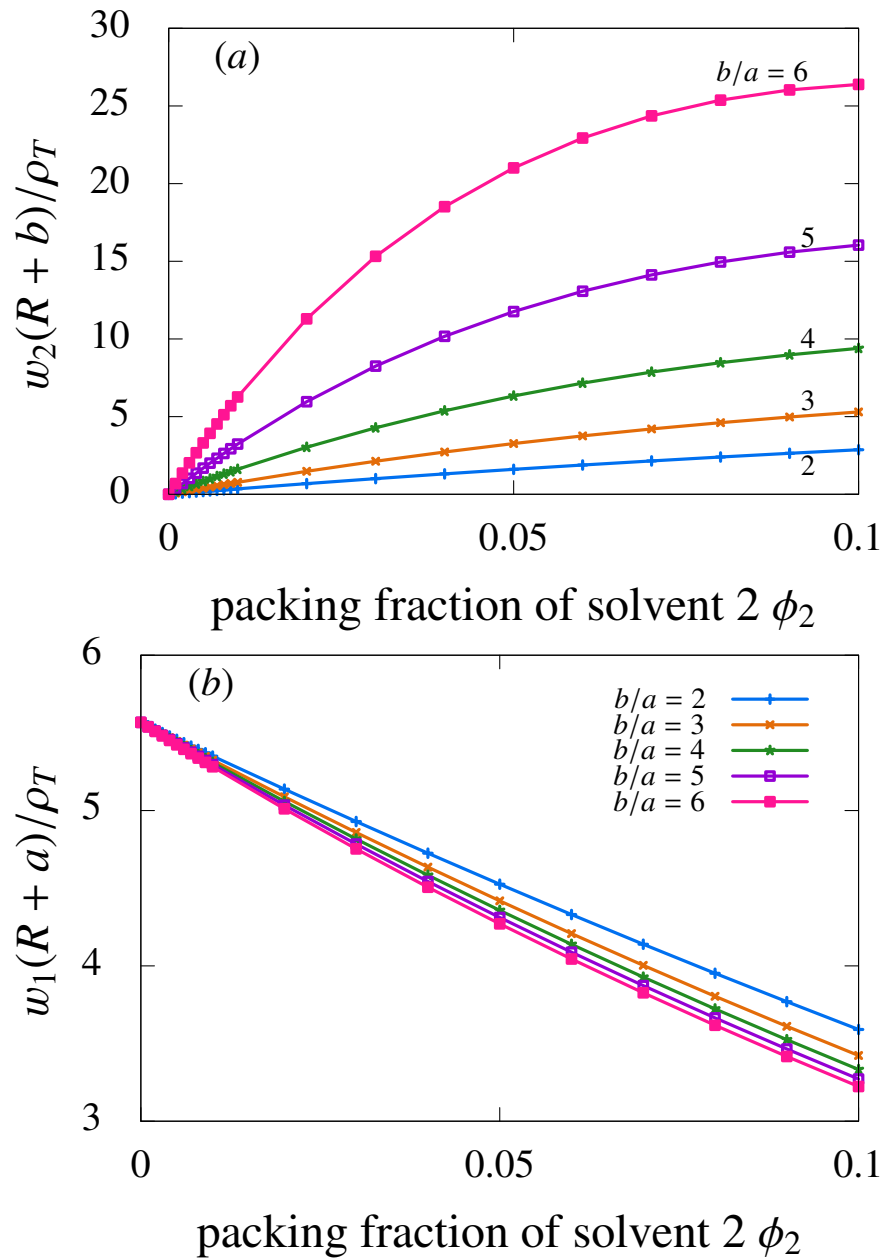


図 4.4 溶質周りの質量密度分布。 $w_1(R+a)$ と $w_2(R+b)$ はそれぞれ小球と中球の質量密度を表す。また、 $\rho_T = w_1(\infty) + w_2(\infty)$ である。その他の記号は図 4.3 と同じである。

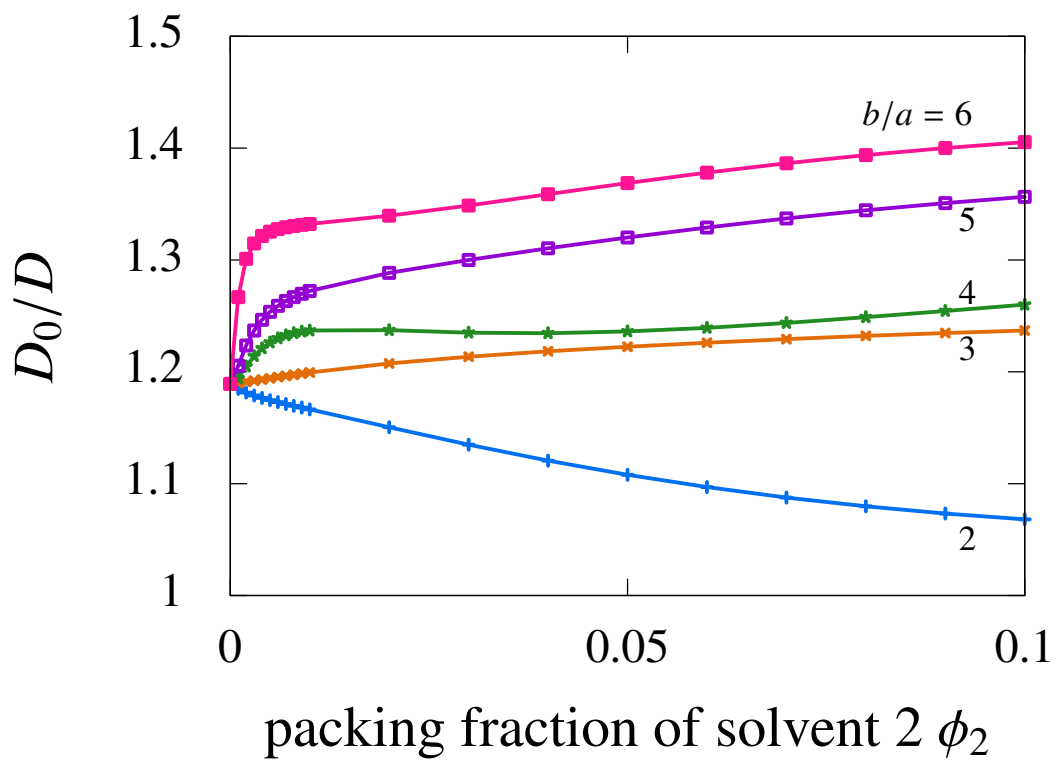


図 4.5 剛体球系における拡散係数 D_0/D のグラフ。 D_0 はストークス・アインシュタイン則のスリップ境界条件から得た拡散係数である。その他の記号は図 4.3 と同じである。

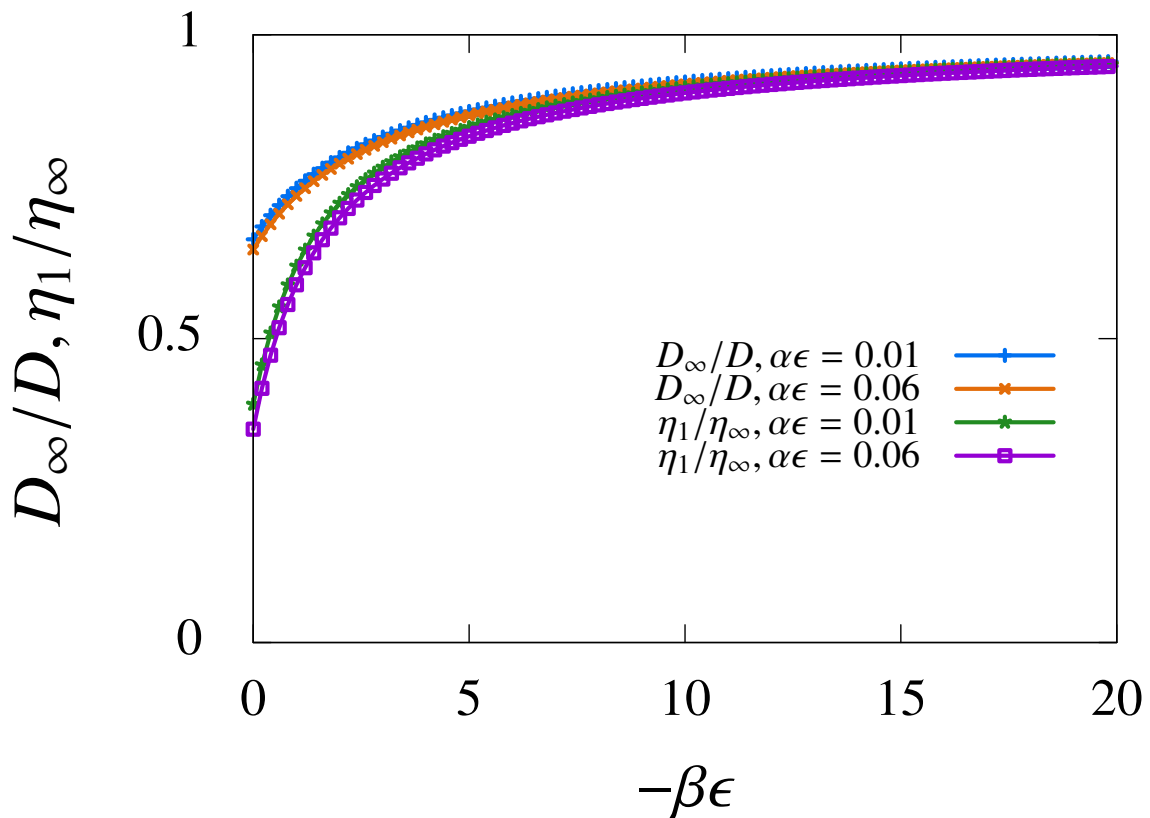


図 4.6 輸送係数と $\alpha\epsilon$ 、 $\beta\epsilon$ の依存性。 $\alpha\epsilon$ と $\beta\epsilon$ はそれぞれ (3.58) と (3.90) で定義される。 D_∞ と η_∞ はそれぞれ $\beta \rightarrow \infty$ としたときの値である。

4.2.4 拡散と粘性の類似性の物理的起源

まずはじめに物理的な起源の予測に至った経緯の全体の流れを説明する。4.2.3 小節では β が大きくなれば、 D と η_1 両方とも β だけを通して中球の充填率 ϕ_2 と中球のサイズ比 b/a に依存することが分かった。この β は溶質周りの中球の選択的吸着によって大きくなると考えられる。ここでは、吸着は強く溶媒和した状態のことをいう。選択的吸着によって (3.92) で表される $\omega_T(r)$ が大きくなる。この $\omega_T(r)$ が大きな値をとるとき、圧力の絶対値が大きくなる。 β は圧力とバルクの粘性の寄与による項に分けることができ、今考えている剛体球系に関しては圧力の項が支配的になり、圧力が大きくなると β も大きくなる。以上の流れから、中球の選択的吸着は β を通して粘性と拡散の類似性を引き起こすのだろうと予想することができる。次に物理的な起源の予測に至った経緯について1つ1つ議論していく。

中球が溶質周りに選択的に吸着するとき、 $|\omega_T(r)|$ は $r = R_b$ 周りで大きくなる。選択的吸着は選択的溶媒和が大きい状態のことを表し、溶質-中球間の質量密度分布 $w_2(r)$ のピークがものすごく高く細くなっている状態を表す。 $b/a = 6$ かつ ϕ_2

が大きい値のとき、中球による選択的溶媒和が特に大きくなり $w_2(r)$ のピーク値が大きくなることから、中球の吸着を考えることができる (図 4.4(a))。この場合、溶質-溶媒間に引力がないのにも関わらず溶質-中球間に実行的な引力が働き溶質周りに中球が凝集する。もし、中球が強く溶質に吸着しているならば、溶質周りの中球の位置のゆらぎが小さくなり、 $w_2(r)$ の $r = R_b$ の位置のピークの幅は狭くなる。 $w_2(r)$ のピーク幅が狭くなれば、 $|dw_2(r)/dr|$ は大きくなるので、 $|\omega_T(r)|$ も大きくなる。

ここで、 $|\omega_T(r)| = |(w_T(r))^{-1}dw_T(r)/dr|$ と β の関係を議論するために (3.90) を圧力とバルク粘性の項に分けると、

$$\beta\epsilon = -\frac{2\epsilon}{3\eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1)} \int_0^\infty \left\{ \sum_{i=1}^2 \tilde{P}_{i,b}^{(0)}(s) - \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(s)}{ds} \right]^s \right\} ds \quad (4.7)$$

となる付録 (D.3 参照)。ただし、 $\tilde{P}_{i,b}^{(0)}(s)$ は (D.22) で表される。右辺の第 1 項目が圧力の寄与に関する項で、第 2 項目がバルク粘性の項である。第 2 項目がバルク粘性を表すのは (4.10) が (2.24) の $\gamma \nabla [\nabla \cdot \mathbf{v}(r)]$ の項から (3.8) を使って導かれたことから分かる。次に右辺の第 1 項目がなぜ圧力の寄与に説明する。(4.7) の右辺第 1 項目の $\sum_{i=1}^2 \tilde{P}_{i,b}^{(0)}(s)$ は (3.6) より溶質周りの溶媒粒子の圧力の差の寄与を表す。もし、曲座標の r を固定して、 θ と ϕ を動かしたとき、圧力の最大値と最小値の差は

$$\left| \sum_{i=1}^2 P_i(r) [\{\hat{r} \cdot \mathbf{u}(r)\}_{\max} - \{\hat{r} \cdot \mathbf{u}(r)\}_{\min}] \right| \quad (4.8)$$

で表される。 $\{\hat{r} \cdot \mathbf{u}(r)\}_{\max}$ と $\{\hat{r} \cdot \mathbf{u}(r)\}_{\min}$ はそれぞれ、 $\{\hat{r} \cdot \mathbf{u}(r)\}$ の最大値と最小値を表す。 $[\{\hat{r} \cdot \mathbf{u}(r)\}_{\max} - \{\hat{r} \cdot \mathbf{u}(r)\}_{\min}]$ は b/a と ϕ_2 に独立した量なので、 ϵ の 0 次のオーダーの圧力の差は $\sum_{i=1}^2 P_i^{(0)}(s)$ を通して b/a と ϕ_2 から影響を受ける。 $\sum_{i=1}^2 \tilde{P}_{i,b}^{(0)}(s)$ は圧力 $\sum_{i=1}^2 P_i^{(0)}(s)$ の 1 部ではあるが、ここでは圧力と呼ぶことにする。

もし、 $|\omega_T(r)| = |(w_T(r))^{-1}dw_T(r)/dr|$ が大きな値をとるとき、(4.7) の圧力の項の絶対値は十分大きくなる。(3.90) と (4.7) より

$$\begin{aligned} & -\frac{2\epsilon}{3\eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1)} \int_0^\infty \sum_{i=1}^2 \tilde{P}_{i,b}^{(0)}(s) ds \\ & = \frac{1}{R_a} \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0} \right) \left\{ \int_{R_a}^{R_b} \Delta v_1(r) dr + \int_{R_b}^\infty \Delta v_T(r) dr \right. \\ & \quad - \left[\int_{R_a}^{R_b} w_1(r) \int_r^{R_b} \frac{\omega_1(r')}{w_1(r')} \Delta v_1(r') dr' dr + \int_{R_b}^\infty w_T(r) \int_r^\infty \frac{\omega_T(r')}{w_T(r')} \Delta v_T(r') dr' dr \right] \\ & \quad \left. - \int_{R_a}^{R_b} w_1(r) dr \left[\int_{R_b}^\infty \frac{\omega_T(r)}{w_T(r)} \Delta v_T(r) dr + \Delta v_1(R_b) \left(\frac{1}{w_1(R_b)} - \frac{1}{w_T(R_b)} \right) \right] \right\} \quad (4.9) \end{aligned}$$

になる (付録 D.3 参照)。ただし、

$$\frac{2\epsilon}{3\eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1)} \int_0^\infty \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(s)}{ds} \right]^\infty ds = -\frac{1}{R_a} \frac{\gamma}{\eta_0} \left\{ \int_{R_a}^{R_b} \Delta v_1(r) dr + \int_{R_b}^\infty \Delta v_T(r) dr \right\} \quad (4.10)$$

である。圧力の項は (4.9) の $\omega_T(r)$ だけでなく、(3.91) で定義される $\Delta v_T(r)$ を持ち、 $\Delta v_T(r)$ には $\omega_T(r)$ が含まれている。それに対して (4.10) のバルク粘性には $\Delta v_T(r)$ のみを持つ。 $|\omega_T(r)|$ が増加すれば圧力の絶対値はバルク粘性よりも急激に増加する。これは $|\omega_T(r)\Delta v_T(r)|$ が $|\Delta v_T(r)|$ よりも急激に大きくなるからである。 $b/a = 6$ のとき、 ϕ_2 が大きくなるに連れて、 $|\omega_T(r)|$ は $r = R_b$ の位置で大きくなる (図 4.7)。これより、圧力の項は $\omega_T(r)$ に置き換えて考えることができる。つまり、 $|\omega_T(r)|$ が増加すれば圧力の項を通して $|\beta|$ が大きくなる。

剛体球系の場合、(4.7) の β は圧力の項はバルク粘性の項より十分大きくなる。すべてのパラメータにおいて、バルク粘性よりも圧力の項のほうが十分大きい。例えば $\phi_2 = 0.09$ かつ $b/a = 6$ のとき、バルク粘性の項は 0.094 に対し、圧力の項は -12.9 の値になる。そのため β に対して、バルク粘性よりも圧力が重要な物理量だと考えられる。

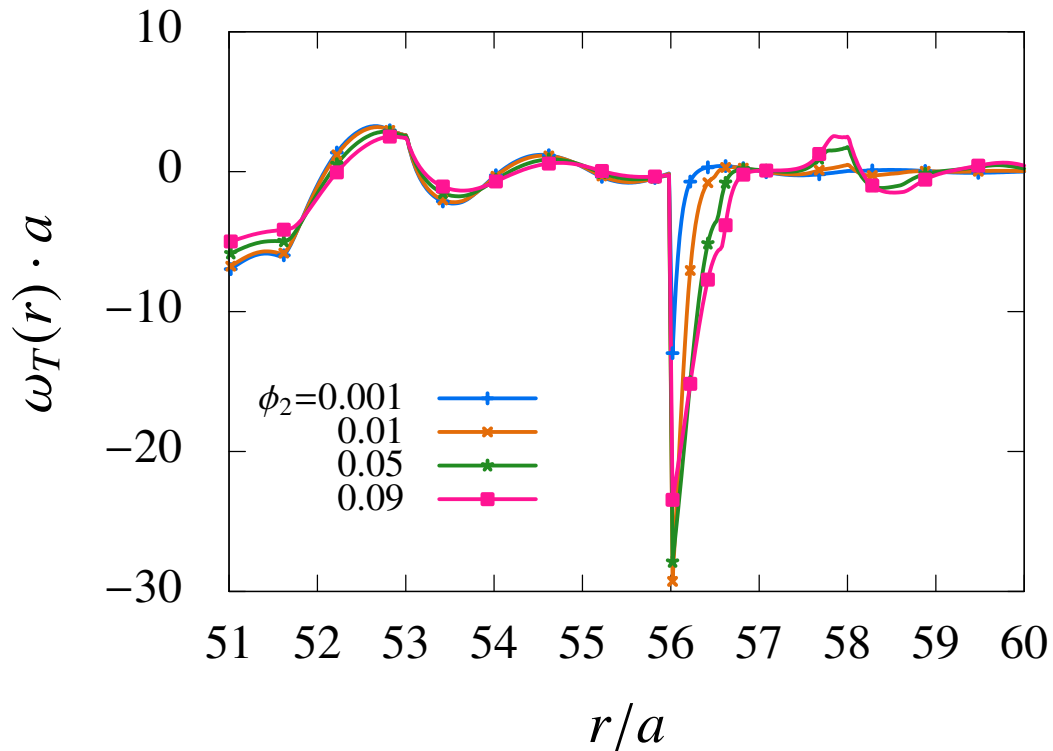


図 4.7 $\omega_T(r) = (w_T(r))^{-1} dw_T(r)/dr$ と溶質の中心からの距離 r/a の依存性のグラフ。 $w_T(r)$ は剛体球系における全溶媒の質量密度 $w_T(r) = w_1(r) + w_2(r)$ である。 $w_1(r)$ と $w_2(r)$ はそれぞれ小球と中球の質量密度である。溶質と中球の半径はそれぞれ $R = 50a, b = 6a$ で固定している。 a は小球の半径である。 $r < R + b$ の場合は $w_T(r) = w_1(r)$ となる。 $r = R + a$ と $r = R + b$ の位置ではそれぞれ $r = R_x^+$ に置き換えている。 x は $x = a$ または b の値をとり、正の定数 $\delta\epsilon$ を用いて、 $R_x^+ = \lim_{\delta\epsilon \rightarrow 0} \{R + x + \delta\epsilon\}$ で表される。

以上の流れから、中球の選択的吸着は β を通して粘性と拡散の類似性を引き起こすのだろうと予想することができる。中球の選択的な吸着は粘性と拡散の両方に影響を与える。溶質の拡散係数は溶媒粒子の吸着によって小さくなる [9–13]。これは溶質周りの吸着粒子が溶質の動きを抑制するからである。粘性もまた、溶媒粒子の吸着によって増加する。粘性は溶質にシア一流れをかけることによってストレステンソルから計算できるが、溶質-溶媒間の強い結合はストレステンソルを大きくさせる。以上の理由から、溶媒粒子の選択的吸着は粘性と拡散の類似性を引き起こし、これらの現象の根底にある共通の物理を示すものだと考えられる。

4.2.5 溶質が小球の半径よりも 100 倍大きい場合

境界条件の式 (3.59) と (3.101) の代わりにスティック境界条件を使う場合、 $\eta_1/\eta_0 = 2.5$ となる [19, 20]。スリップ境界条件 (3.10)–(3.13) を仮定したのにも関わらず、溶質周りの溶媒の密度分布の影響から $\eta_1/\eta_0 \approx 2.5$ になることがある。第 4.2.2 章の $b/a = 6$ の結果から、 b/a が大きくなるほど η_1/η_0 の値は 2.5 に近づくことが予想することができる (図 4.3)。しかし、 b/a を 6 以上にすることは摂動パラメータ $\epsilon = b/R_a$ の値が大きくなるので、理論が破綻する。

そこで溶質の半径を $R = 100a$ にすることで $b/a > 6$ の領域でも η_1/η_0 を計算した結果、 $\eta_1/\eta_0 \approx 2.5$ により近づくことがわかった (図 4.8)。 $b/a = 9$ のとき、 $\phi_2 = 0.1$ で $\eta_1/\eta_0 = 2.45$ になる。 $R = 100a$ の場合でも $R = 50a$ のときと同様な傾向を説明することができる。 $b/a = 3, 5-9$ のとき、 ϕ_2 が大きくなるにつれて η_1/η_0 は単調増加する。 ϕ_2 が小さいとき、 η_1/η_0 は急激に大きくなる。また、 $R = 100a$ の場合では $R = 50a$ と異なる点がある。同じ b/a ときの η_1/η_0 を比較したとき、 $R = 100a$ は $R = 50a$ のときよりも全体的に小さくなる。

η_1/η_0 が 2.5 に近づくとき、溶質周りの中球の質量密度分布も大きくなる (図 4.9)。 $b/a = 9$ で $\phi_2 = 0.07$ のとき、質量密度比 $w_2(R_b)/\rho_T = 111.3$ となる。質量密度の大きい値は溶媒粒子の混み合いを表し、溶媒が動くことが困難になる。これはスティック境界条件と同様な状況であると考え、溶媒の速度が溶質周りで 0 になると考えられる。この系では $w_2(R_b)$ の大きい値は選択的溶媒和を引き起こし、1 成分溶媒系 [8] ではなく、2 成分溶媒系の粘性の理論によって研究することができる。

4.3 ソフトコア系への応用

4.3.1 系の設定

4.2 節ではすべての粒子が剛体球からなる系について粘性の変化 η_1/η_0 を計算した。剛体球は粒子のサイズだけを考慮した変形することのない硬い球体で、粒子間に引力は働かない。それにも関わらずサイズの異なる小球と中球からなる溶媒の中に大きな溶質を溶かすと、溶質周りに中球が集まり、 η_1/η_0 は大きくなった。拡散係数 D_0/D も中球の充填率 ϕ_2 に対する η_1/η_0 との類似性が見られる。この粘性と拡散の類似性は溶媒粒子の選択的溶媒和によって引き起こされる。ここまでの結果はすべて剛体球系であったが、現実の系では剛体球系ではなく、粒子間には様々な相互作用が働く。

そこで溶質-溶媒間の相互作用が η_1/η_0 に与える影響を研究するために、剛体球とは異なる 2 つのソフトコアポテンシャルで計算する。1 つ目は the modified Lennard-

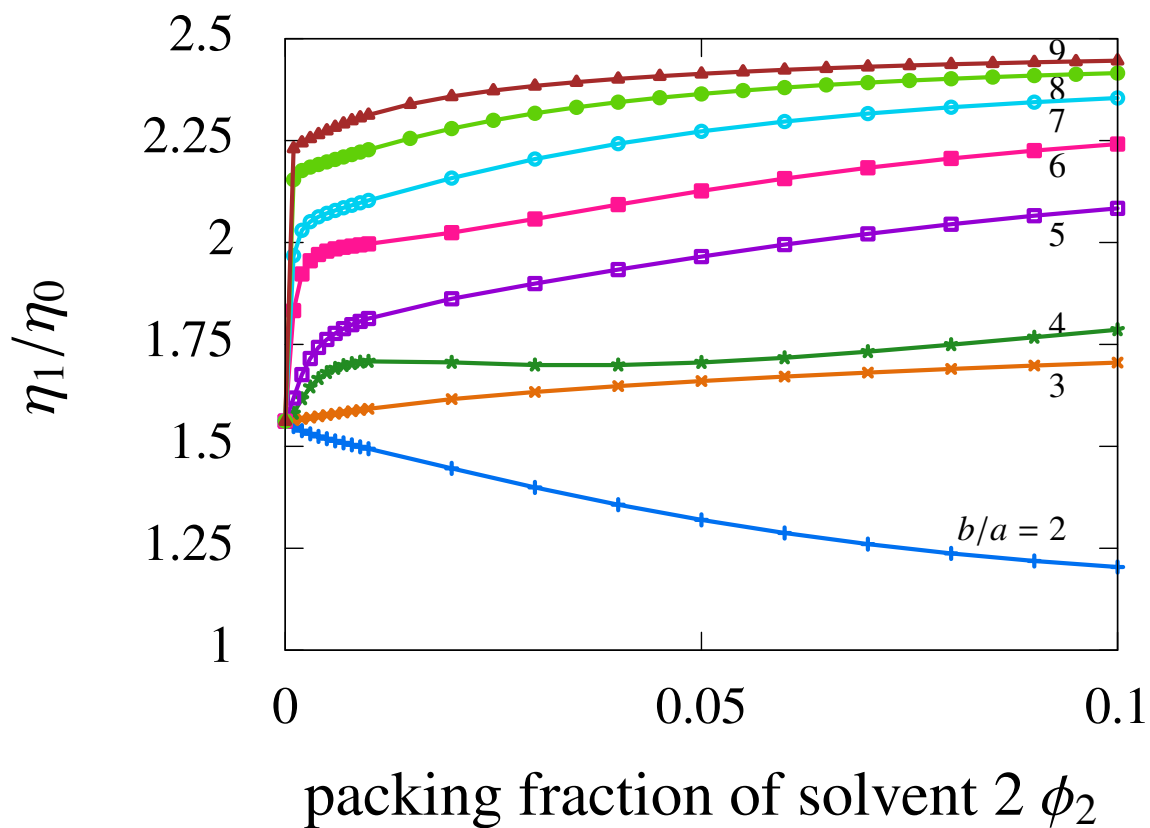


図 4.8 剛体球系における粘性の変化 η_1/η_0 のグラフ。 η_0 は純溶媒のときの粘性率で、溶質を溶かしたときの溶液全体の粘性率 η は $\eta = \eta_0 + \eta_1\phi$ で書き表される。 ϕ は溶質の充填率で、溶媒全体の充填率は $\phi_1 + \phi_2 = 0.38$ に固定している。 ϕ_1 と ϕ_2 はそれぞれ小球と中球の充填率である。また、 a と b はそれぞれ小球と中球の半径で、溶質の半径は $100a$ で固定している。

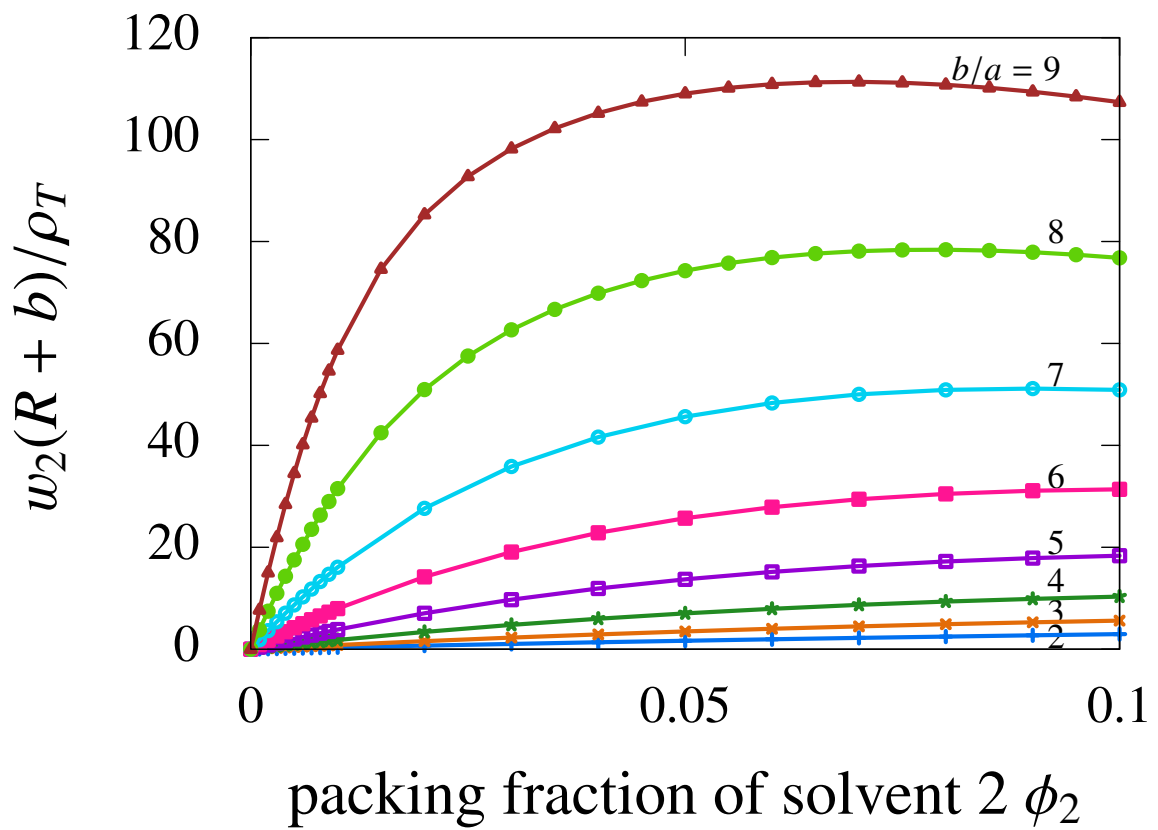


図 4.9 溶質周りの質量密度分布。 $w_2(R + b)$ は中球の質量密度を表す。また、 $\rho_T = w_1(\infty) + w_2(\infty)$ である。その他の記号は図 4.8 と同じである。

Jones (LJ) ポテンシャル

$$U_i^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r - (d_i - \sigma)} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r - (d_i - \sigma)} \right)^6 \right] \quad (4.11)$$

で、もう1つは the modified Weeks, Chandler, and Andersen (WCA) ポテンシャル

$$U_i^{WCA}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r - (d_i - \sigma)} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r - (d_i - \sigma)} \right)^6 \right] + \epsilon, & r < 2^{1/6}\sigma + (d_i - \sigma) \\ 0, & 2^{1/6}\sigma + (d_i - \sigma) < r \end{cases} \quad (4.12)$$

である。ただし、 $U_i^{LJ}(r)$ と $U_i^{WCA}(r)$ は溶質-溶媒 i 間の相互作用であり、

$$d_i = R + r_i \quad (4.13)$$

である。ただし、 $r_1 = a$ 、 $r_2 = b$ とする。他のパラメータとして、 $\sigma = 2a$ 、 $\epsilon/(k_B T) = 0.5$ としている。 k_B と T はそれぞれボルツマン定数と温度である。剛体球は粒子のサイズのみを考慮した相互作用で、粒子間が重なることはない硬い球体である。LJ ポテンシャルは粒子間に引力が働き、かつ粒子間が重なることが許されている柔らかい球体である。WCA ポテンシャルは LJ ポテンシャルから斥力部分を取りだした相互作用である。

溶質-溶媒間の相互作用は $U_i^{LJ}(r)$ または $U_i^{WCA}(r)$ にして、動径分布関数 $g(r)$ を計算し、 η_1/η_0 を計算する。このとき、溶媒-溶媒間の相互作用は剛体球にする。小球、中球、溶質の半径を a, b, R としたとき、 $R = 50a$ で固定する。質量は粒子の体積に比例すると仮定する。また、 $\gamma/\eta_0 = 1/3$ にする。 $g_i(r)$ は OZ/MHNC 理論から計算する。(3.58) と (3.90) を (4.11) と (4.12) を用いて計算するとき、 $g_i(r)$ の第1ピークの位置をそれぞれ R_a と R_b に置き換える。

4.3.2 3つのポテンシャルから得た η_1/η_0 の比較

3つのポテンシャル $U_i^{HS}(r)$ 、 $U_i^{LJ}(r)$ 、 $U_i^{WCA}(r)$ から得られた η_1/η_0 の比較についてまとめる。

1. $U_i^{HS}(r)$ と $U_i^{WCA}(r)$ による η_1/η_0 を比較した結果 (図 4.3 と図 4.10(a))
 - (a) η_1/η_0 の値について以下の点が明らかになった。
 - $\phi_2 = 0$ のとき、 η_1/η_0 は $U_i^{HS}(r)$ で 1.78、 $U_i^{WCA}(r)$ で 1.58 になる。
 - $\phi_2 = 0.1, b/a = 6$ のとき、 η_1/η_0 の差は小さくなり、2.32(HS) と 2.31(WCA) になる。
 - (b) η_1/η_0 の変化の仕方について以下の点が明らかになった。

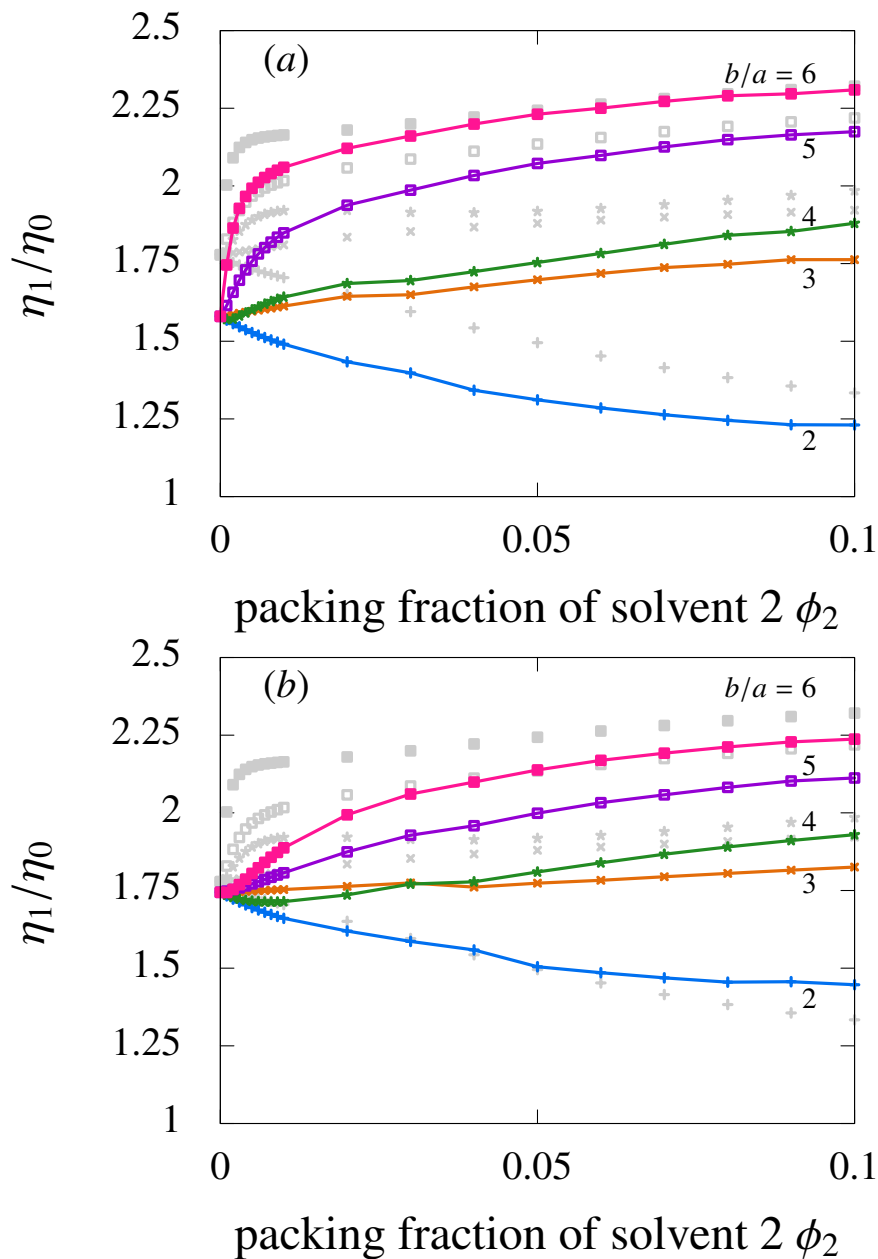


図 4.10 ソフトコア系における粘性の変化 η_1/η_0 のグラフ。図 (a) は溶質-溶媒間の相互作用を (4.12) で表される the modified Weeks, Chandler, and Andersen ポテンシャルにしたときの η_1/η_0 のグラフで、図 (b) は (4.11) で表される the modified Lennard-Jones ポテンシャルにしたときの η_1/η_0 のグラフである。どちらの図も $\epsilon = 0.5k_B T$ にしている。 a と b はそれぞれ小球と中球の半径で、溶質の半径は $50a$ で固定している。灰色の記号は溶質-溶媒間の相互作用を剛体球にしたときの結果である。その他の記号は図 4.3 と同じである。

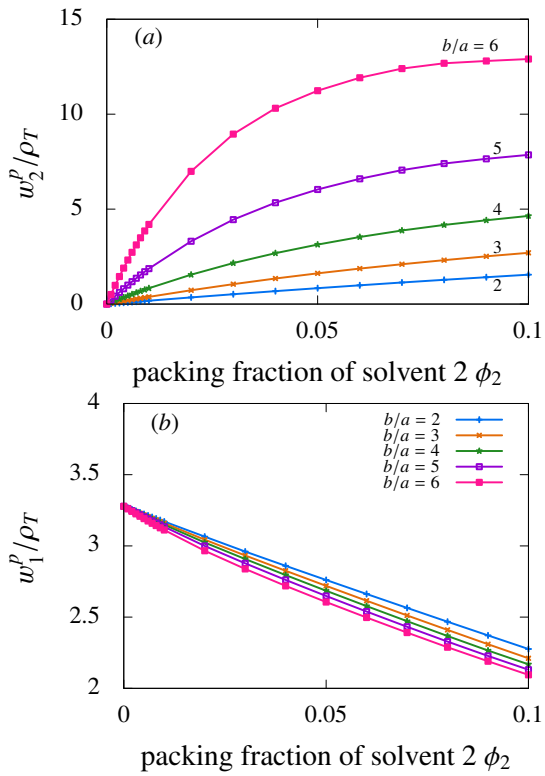


図 4.11 質量密度分布の第 1 ピーク値のグラフ。 w_1^p (a) と w_2^p (b) はそれぞれ小球と中球の質量密度の第 1 ピーク値を表す。溶質-溶媒間の相互作用は (4.12) で表される the modified Weeks, Chandler, and Andersen ポテンシャルである。その他の記号は図 4.10 と同じである。

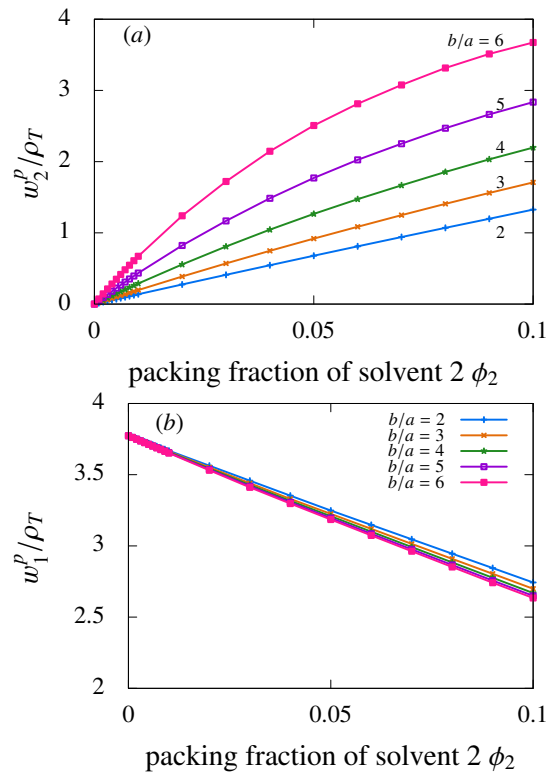


図 4.12 質量密度分布の第 1 ピーク値のグラフ。 w_1^p (a) と w_2^p (b) はそれぞれ小球と中球の質量密度の第 1 ピーク値を表す。溶質-溶媒間の相互作用は (4.11) で表される the modified Lennard-Jones ポテンシャルである。その他の記号は図 4.10 と同じである。

- $\phi_2 < 0.01$ かつ $b/a = 5, 6$ のとき、 $U_i^{WCA}(r)$ で計算した η_1/η_0 は $U_i^{HS}(r)$ よりも緩やかに増加する。
- $\phi_2 < 0.004$ のとき、 $U_i^{WCA}(r)$ での η_1/η_0 の値は $b/a = 3$ のときの方が $b/a = 4$ よりも大きくなり、 $0.004 < \phi_2$ で大小が入れ替わる。
- それに対し、 $U_i^{HS}(r)$ の η_1/η_0 の値では $b/a = 4$ のほうが $b/a = 3$ より常に大きくなるように変化する。

2. $U_i^{LJ}(r)$ と $U_i^{WCA}(r)$ による η_1/η_0 を比較した結果 (図 4.10(a) と図 4.10(b))

(a) η_1/η_0 の値について以下の点が明らかになった。

- $\phi_2 < 0.01$ かつ $b/a = 5, 6$ のとき、 $U_i^{LJ}(r)$ は $U_i^{WCA}(r)$ の値より小さい。
- 例えば $\phi_2 = 0.1, b/a = 6$ のとき、 $U_i^{LJ}(r)$ では $\eta_1/\eta_0 = 2.24$ になる。

3. $U_i^{LJ}(r)$ と $U_i^{HS}(r)$ による η_1/η_0 を比較した結果 (図 4.10(b) と図 4.3)

(a) η_1/η_0 の値について以下の点が明らかになった。

- $b/a > 2$ で同じ b/a で比較したとき、 $U_i^{LJ}(r)$ から計算した η_1/η_0 は $U_i^{HS}(r)$ よりも小さくなる。

(b) η_1/η_0 の変化の仕方について以下の点が明らかになった。

- $\phi_2 < 0.01$ かつ $b/a = 5, 6$ のとき、 $U_i^{HS}(r)$ の場合では急激に η_1/η_0 が増加する。
- それに対し、 $U_i^{LJ}(r)$ では緩やかに増加する。
- $\phi_2 < 0.03$ のとき、 $U_i^{LJ}(r)$ での η_1/η_0 の値は $b/a = 3$ のときの方が $b/a = 4$ よりも大きく、 $0.03 < \phi_2$ で大小が入れ替わる。
- それに対し、 $U_i^{HS}(r)$ での η_1/η_0 の値では $b/a = 4$ のほうが $b/a = 3$ より常に大きくなるように変化する。

4.3.3 3つのポテンシャルから得た $w_i(r)$ の比較

$U_i^{WCA}(r)$ と $U_i^{HS}(r)$ で計算した η_1/η_0 の違いを質量密度分布 $w_i(r)$ の第1ピーク値 w_i^p から考察する。 $U_i^{WCA}(r)$ から計算した w_i^p ($w_{WCA,i}^p$ と定義する) は $U_i^{HS}(r)$ で計算した値 w_i^p ($w_{HS,i}^p$ と定義する) よりも、 $i = 1$ と 2 にかかわらず両方とも小さくなり、 $w_{HS,i}^p > w_{WCA,i}^p$ となる (図 4.11)。例えば $\phi_2 = 0.1$ かつ $b/a = 6$ のとき、 $w_{WCA,i}^p/\rho_T$ と $w_{HS,i}^p/\rho_T$ はそれぞれ 12.9 と 26.4 になる。4.2.2 小節のように、 w_1^p と w_2^p が減少すると η_1/η_0 も小さくなる。 $w_{WCA,1}^p$ と $w_{WCA,2}^p$ は $w_{HS,1}(R_a)$ と $w_{HS,2}(R_b)$ と同じものに相当すると考えられる。そのため、 $w_{WCA,i}^p$ は $w_{HS,i}^p$ よりも小さいために、 η_1/η_0 も $U_i^{HS}(r)$ より $U_i^{WCA}(r)$ で計算した方が小さくなると考えられる。

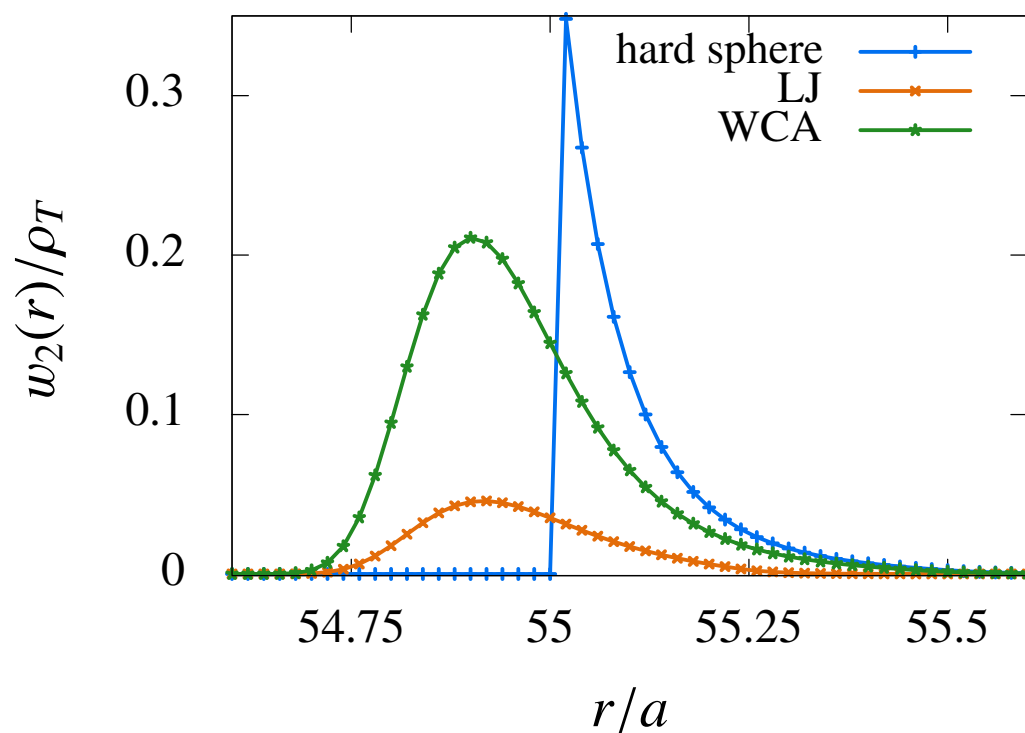


図 4.13 中球の質量密度分布と溶質の中心からの距離 r の依存性のグラフ。溶質-溶媒間の相互作用はそれぞれ剛体球 (hard sphere)、(4.12) で表される the modified Weeks, Chandler, and Andersen (WCA) ポテンシャル, (4.11) で表される the modified Lennard–Jones (LJ) ポテンシャルである。また、 $\rho_T = w_1(\infty) + w_2(\infty)$ である。溶質と中球の半径はそれぞれ $R = 50a, b = 5a$ で固定している。 a は小球の半径である。中球の充填率 ϕ_2 は $\phi_2 = 0.001$ で固定している。その他の記号は図 4.10 と同じである。

$U_i^{LJ}(r)$ から計算した w_i^p ($w_{LJ,i}^p$ と定義する) の場合、 $b/a = 5$ と 6 のときは他の相互作用で計算したときよりも $w_{LJ,2}^p$ が小さくなる (図 4.12)。もし、 $w_{LJ,1}^p$ の値を固定したとき、 $w_{LJ,2}^p$ が減少すれば η_1/η_0 も小さくなる (図 4.2)。そのため、 $w_{LJ,2}^p$ は η_1/η_0 が他の相互作用で計算したときよりも小さくなる原因となる。また $b/a = 5$ と 6 のとき、 ϕ_2 の依存性については $w_{LJ,2}^p$ が増加すると η_1/η_0 も増加する (図 4.10)(b))。この相関は $U_i^{HS}(r)$ で計算した場合と同じである (図 4.3 と 4.4)。

溶質-溶媒間の相互作用は質量密度分布のピーク値と同様に鋭さにも影響を与える。 $w_{HS,i}^p$ は $w_{WCA,i}^p$ や $w_{LJ,i}^p$ よりも鋭くなる (図 4.13)。このピークの鋭さは $\phi_2 < 0.01$ かつ $b/a = 5, 6$ のときの $U_i^{HS}(r)$ で計算した η_1/η_0 の急激の増加の原因になると考える。これは拡散係数 D_0/D が質量密度分布のピークの鋭さから影響を受けることから η_1/η_0 も同様にピークの鋭さから影響を受けると考えられる [13]。

質量密度分布のピークは溶質-溶媒間の相互作用によって変化する。 $U_i^{WCA}(r)$ の r について緩やかに無限の値に近づくのに対し、 $U_i^{HS}(r)$ は $r = d_i$ で急激に発散する。この $U_i^{WCA}(r)$ の緩やかなポテンシャルの発散は質量密度分布のピークの低さや広がりの原因となる。それに対し、 $U_i^{LJ}(r)$ は (4.11) に引力を持つ。 $U_i^{LJ}(r)$ の最小値の位置は $r = d_i$ の外側にある。もし、溶媒粒子が最小値の位置に存在するとき、他の溶媒粒子は最小値の位置に存在する溶媒粒子に阻害されてその位置の内側に入ることができない。そのため、 $w_{LJ,2}^p$ は小さくなると考えられる。

第5章 まとめ

本研究では以下の結果が得られた。

1. 摂動理論による1成分溶媒系の粘性の理論 [8] を拡張した結果 (第3章参照)
 - 2成分溶媒系に溶質と溶かしたときの粘性の変化 η_1/η_0 の式を導出した。
 - この式では溶質周りの溶媒の密度の不均一性を考慮できる。
2. 理論を (4.1) と (4.2) で表した人工的な $g_i(r)$ に応用した結果 (4.1節参照)
 - 中球の質量密度のピーク値が小球よりも十分大きいとき、 η_1/η_0 は小球によらない。
 - 中球の質量密度のピーク値が小球と同じくらいするとき、 η_1/η_0 は小球から影響を受ける。
3. 理論をすべての粒子が剛体球からなる系に応用した結果 (4.2節参照)
 - (a) $R = 50a$ の系に応用した結果 (4.2.2小節から 4.2.4小節参照)
 - $b/a = 5, 6$ のとき、 η_1/η_0 は $w_2(R+b)$ と関連する。
 - $b/a = 2$ のとき、 η_1/η_0 は $w_1(R+a)$ と関連する。
 - $b/a = 3, 4$ のとき、 $w_1(R+a)$ と $w_2(R+b)$ が競合し η_1/η_0 の ϕ_2 依存性は複雑になるので、どちらか片一方と関連するという事はない。
 - 拡散係数 D_0/D [9–13] と η_1/η_0 は (3.90) で表される $|\beta|$ に対して同様な類似性を示す。
 - (b) $R = 100a$ の系に応用した結果 (4.2.5小節参照)
 - 中球のサイズ比が $b/a = 6$ 以上になると η_1/η_0 は 2.5 近づき、 $b/a = 9$ のとき、 $\eta_1/\eta_0 = 2.45$ になる。
 - 同じ b/a ときの η_1/η_0 の値で $R = 50a$ と比較したとき、 $R = 100a$ は $R = 50a$ のときよりも全体的に小さくなる。
4. 理論を溶質-溶媒間の相互作用がソフトコアポテンシャルの系に応用した結果 (4.3節参照)

- $b = 5a, 6a$ では HS、WCA、LJ ポテンシャルも η_1/η_0 は中球のピークと関連する。
- $b = 2a$ では HS、WCA、LJ ポテンシャルも η_1/η_0 は小球のピークと関連する。
- $b = 3a, 4a$ では HS、WCA、LJ ポテンシャルで η_1/η_0 の中球の充填率に対する依存性が異なる。
- ピーク値は HS、WCA、LJ ポテンシャルの順に大きくなる。
- $b = 5a, 6a$ では η_1/η_0 は HS、WCA、LJ ポテンシャルの順に大きくなる。
- ピークの鋭さは HS、WCA、LJ ポテンシャルの順に鋭くなる。
- $b = 5a, 6a$ での中球の充填率が小さいときの η_1/η_0 の増加の仕方が LJ、WCA、HS ポテンシャルの順に大きくなる。

次に、この定式化した 2 成分溶媒系の理論と山北らが開発した従来の 1 成分溶媒系の理論との相違点を議論する [8]。山北らの理論に基づいても溶質を溶かしたことによる粘性の変化 η_1 は計算できるが、その理論は 1 成分溶媒系に限定されている。この点は、多成分溶媒系を扱えるようにした本研究と対照的である。2 成分溶媒系では、溶質粒子の周りの密度分布が非常に大きくなるため、2 成分溶媒系の粘性の理論は、溶媒の高い局所密度が η_1 に及ぼす影響を調べるために必要である。

この 2 成分溶媒系の理論を定式化するために、1 成分溶媒系の粘性と拡散の理論を結合した [9–13]。このような理論の組み合わせは、これまでの研究において考慮されていなかった。この組み合わせは、拡散係数の定義が粘性係数の定義と異なるため、簡単ではない。溶質の拡散係数は溶質粒子の運動によって定義される。このときの系は一定の流れ u が流れている定常状態になる。これに対し、粘性係数は溶液全体で表されるため、溶質粒子だけでなく溶媒粒子の運動によっても表される。このときの系は座標系に関して線形のせん断流 $v_0(r)$ が流れている定常状態になる。粘性と拡散では考えている系が異なるが、ランダウの方法を使うことで、粘性も拡散と同様に溶媒の速度場と圧力場から求めることができる [19]。

結論として、本研究で提案した理論は粘性に対する選択的溶媒和の影響を研究するための強力なツールであると考えられる。この理論を適用すると、溶質-溶媒間の動径分布関数を用いて計算した質量密度分布 $w_i(r)$ から η_1/η_0 を求めることができる。この理論では、 $w_i(r)$ を含めることで、 $w_i(r)$ がバルク値からずれたときに η_1/η_0 がどのような影響を受けるか明らかにすることができる。2 成分溶媒系では $w_i(r)$ がバルクの質量密度からより顕著に変化するため、その影響は 1 成分溶媒系よりも顕著に現れる。実際に、この理論をいくつかのモデル系に適用することで、選択的溶媒和の効果による粘性への影響を複数発見している。

今後の研究の発展として溶質と溶媒のサイズの比によらない理論で粘性を計算できる理論を定式化する必要がある。今の摂動理論による方法では溶質と溶媒のサイズの比を摂動パラメータとして、これが小さいと仮定しているため、溶媒が

溶質のサイズより同等かそれ以上になると理論が破綻する。アルゴンをアルカン溶媒に溶かしたような、溶媒が溶質のサイズより大きい系だと、ストークスアインシュタイン則は実験や計算機シミュレーションの値と大きく外れる結果が報告されている [7, 29]。アインシュタインの粘度式も同様に実験や計算機シミュレーションの値から大きく外れると予想できるが、摂動理論ではこのような系を計算することができない。

そこで動的密度汎関数理論を使って多成分系の粘性の理論を定式化していく [30, 31]。動的密度汎関数理論は粒子の密度分布の時間発展を扱う理論で、溶質周りの溶媒の密度の不均一性を考慮することができる。動的密度汎関数理論を不均一系の溶媒の密度分布周りで展開することで、均一系の密度ではなく、平衡系の溶質-溶媒間の密度分布が参照系となる。動的密度汎関数理論から求めた密度分布と流体力学の理論を組み合わせることで溶質周りの溶媒の密度の不均一性を考慮した粘性の式を導出することができる。この理論では溶質と溶媒のサイズの比ではなく密度で展開するので、溶質の大きさに関係なく理論を応用することができる。これによって溶媒が溶質のサイズより大きい系において、溶質周りの溶媒の密度の不均一性と粘性の関係を明らかにできると期待される。

付録A アインシュタインの粘度式の導出

ここでは、ランダウの方法によるアインシュタインの粘度式の導出を行う [19]。まずはじめに一定の速度勾配をもった流体中の1つの固体粒子が流れにどのような影響を与えるか考える。固体粒子は球体で周りの溶媒と比べ十分大きいので、溶媒は流体密度が均一の流体だとみなせる。この固体粒子を原点に固定し、無限遠で一定の速度 u になる定常流を流す。このときに得られた速度場と圧力場の解はせん断流 $v_0(r)$ が流れているときの速度場と圧力場の解を求めるときに使われる。このせん断流 $v_0(r)$ が流れているときの速度場と圧力場の解から粘性の変化 η_1/η_0 が導かれる。

A.1 基礎方程式

溶質の大きさが溶媒粒子の大きさと比べ十分大きい時、流体力学の方程式が成り立つ。特に、非圧縮粘性流体に対して

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{A.1})$$

が成り立ち、運動方程式は

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \rho \{ \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \} \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = -\nabla P(\mathbf{r}, t) + \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.2})$$

で表される。 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ は流体の速度、 ρ は流体の密度、 $P(\mathbf{r}, t)$ は応力、 η_0 は流体の粘性率である。流れが定常で、レイノルズ数が小さいとき、運動方程式 (A.2) は

$$\eta_0 \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) - \nabla P(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{A.3})$$

となり、連続の式 (A.1) は

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{A.4})$$

となる。(A.3) 式の両辺に回転をとることによって

$$\nabla^2 \nabla \times \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{A.5})$$

を得る。

A.2 系に一定の速度を持つ流れがある場合

ある一定の速度勾配をもった流体中の1つの球状粒子が流れにどのような影響を与えるか考える。この球状粒子を原点に固定して無限遠で一定の速度 \mathbf{u} になる定常流を流す。球状粒子の存在によって、この粒子の周りの流体の速度 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ は変化し、

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{u} + \mathbf{v}_1(\mathbf{r}) \quad (\text{A.6})$$

とおく。 $\mathbf{v}_1(\mathbf{r})$ は無限遠で0となる。また

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{v}_1(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{A.7})$$

となるので、 $\mathbf{v}_1(\mathbf{r})$ は任意のベクトル \mathbf{A} の回転で書くことができ、 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ は

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A} + \mathbf{u} \quad (\text{A.8})$$

のように表すことができる。また、数学的な考察から \mathbf{A} は r の任意関数 $f(r)$ を用いて

$$\mathbf{A} = \nabla f(r) \times \mathbf{u} \quad (\text{A.9})$$

で書くことができる。これより速度 $\mathbf{v}_1(\mathbf{r})$ は

$$\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) = \nabla \times [\nabla f(r) \times \mathbf{u}] \quad (\text{A.10})$$

となる。また、

$$\nabla \times \mathbf{u} = 0 \quad (\text{A.11})$$

になることから

$$\nabla f(r) \times \mathbf{u} = \nabla \times [f(r)\mathbf{u}] \quad (\text{A.12})$$

となるので (A.8) に (A.9) と (A.12) を代入することによって

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \nabla \times \nabla \times [f(r)\mathbf{u}] + \mathbf{u} \quad (\text{A.13})$$

を得る。次に関数 $f(r)$ を得るために (A.5) をつかう。そのためにまず (A.13) の回転をとると

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{v} &= \nabla \times \nabla \times \nabla \times [f(r)\mathbf{u}] \\ &= -\nabla^2 \nabla \times [f(r)\mathbf{u}] \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

となる。(A.14)の両辺にラプラシアン ∇^2 をかけると (A.5) から

$$\nabla^4 \nabla f(r) = 0 \quad (\text{A.15})$$

を得る。これを積分することで

$$\nabla^4 f(r) = \text{const} \quad (\text{A.16})$$

を得る。 $v_1(r)$ は無限遠で 0 となる。また (A.10) より $v_1(r)$ は $f(r)$ の 2 階微分によって与えられる。そのため上式の const の値は 0 になる。これより

$$\nabla^4 f(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \nabla^2 f(r) = 0 \quad (\text{A.17})$$

を得る。これより

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \nabla^2 f(r) &= 0 \\ \iff \nabla^2 f(r) &= -\frac{a'}{r} + b' \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

となる。ただし、 a' と b' は積分定数。速度 $v_1(r)$ は無限遠で 0 になることから $b' = 0$ になる。よって

$$\begin{aligned} \nabla^2 f(r) &= -\frac{a'}{r} \\ \iff f(r) &= ar + \frac{b}{r} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

となる。ただし、 a と b は積分定数である。(A.13) に (A.19) を代入して計算すれば

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(\mathbf{r}) - a \frac{\mathbf{u} + \mathbf{n}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})}{r} + b \frac{-\mathbf{u} + 3\mathbf{n}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})}{r^3} \quad (\text{A.20})$$

を得る。 \mathbf{n} は動径方向の単位ベクトルである。また、 a と b は球体表面の境界条件から決まる。

次に圧力 $P(\mathbf{r})$ を求める。(A.3) に (A.13) を代入することによって

$$\begin{aligned} \nabla p(\mathbf{r}) &= \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) \\ &= \eta_0 \nabla^2 [\nabla \nabla \cdot (f(r)\mathbf{u}) - \mathbf{u} \nabla^2 f(r)] \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

を得る。 $\nabla^4 f(r) = 0$ だから

$$\begin{aligned} \nabla p(\mathbf{r}) &= \eta_0 \nabla^2 [\nabla \nabla \cdot (f(r)\mathbf{u})] \\ &= \nabla [\eta_0 \mathbf{u} \cdot \nabla \nabla^2 f(r)] \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

となり、

$$p(\mathbf{r}) = \eta_0 \mathbf{u} \cdot \nabla \nabla^2 f(r) + p_0 \quad (\text{A.23})$$

を得る。 p_0 は無限遠の流体の圧力である。(A.19) を (A.23) に代入すると

$$p(\mathbf{r}) = -2a\eta_0 \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}}{r^2} + p_0 \quad (\text{A.24})$$

を得る。

A.3 系にせん断流が流れている場合

次に球状粒子を原点に固定してせん断流 $v_0(\mathbf{r})$ を流す。せん断流 $v_0(\mathbf{r})$ は座標系に関して線形であると仮定し、

$$v_{0,i}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 \alpha_{ik} x_k \quad (\text{A.25})$$

のように表す。 α_{ik} は対称な定テンソルである。 $v_{0,i}$ と x_i はそれぞれせん断流 $v_0(\mathbf{r})$ と座標 r の i 成分を表す。ここで、アインシュタインの縮約記法を使うと (A.25) は

$$v_{0,i}(\mathbf{r}) = \alpha_{ik} x_k \quad (\text{A.26})$$

のように表される。アインシュタインの縮約記法は同じ項で添字が重なったとき、その和をとることを表す。以後もこの記法を使うことにする。非圧縮性流体 ($\nabla \cdot v_0(\mathbf{r}) = 0$) を仮定すると、

$$\alpha_{ii} = 0 \quad (\text{A.27})$$

となる。球状粒子の存在によって、この粒子の周りの流体の速度 $v(\mathbf{r})$ は変化し、

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{v}_1(\mathbf{r}) \quad (\text{A.28})$$

とおく。ここで、 $v_0(\mathbf{r})$ が定数 \mathbf{u} である場合を考える。このとき、 $v_1(\mathbf{r})$ は

$$\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) = \nabla \times \nabla \times [f(r)\mathbf{u}] \quad (\text{A.29})$$

$$f(r) = ar + \frac{b}{r} \quad (\text{A.30})$$

で書くことができる。ただし、 a と b は定数である。そのため、(A.29) の空間微分もまた解であることに注目する。

$$\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) = \nabla \times \nabla \times \left[\mathbf{u} \frac{\partial f(r)}{\partial x_j} \right] \quad (\text{A.31})$$

これもまた、(A.3) ~ (A.5) の解を満たす。しかし、流れ u をパラメータとした場合とは異なり、テンソル α_{ik} をパラメータとして含む解を求めなければならない。そのような解は

$$v_{1i}(\mathbf{r}) = \nabla \times \nabla \times \left[\alpha_{ij} \frac{\partial f(r)}{\partial x_j} \right] \quad (\text{A.32})$$

と表され、これも (A.3) ~ (A.5) の解を満たす。圧力 $p(\mathbf{r})$ も同様にして

$$p(\mathbf{r}) = \eta_0 \alpha_{ik} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \nabla^2 f(r) + p_0 \quad (\text{A.33})$$

を得る。ただし、 p_0 は無限遠の圧力の値である。次に (A.32) と (A.33) に (A.30) を代入して計算を行うと、

$$v_i(\mathbf{r}) = r \alpha_{ik} n_k + 3 \left(\frac{a}{r^2} - \frac{5b}{r^4} \right) \alpha_{lk} n_l n_i n_k + \frac{6b}{r^4} \alpha_{ik} n_k \quad (\text{A.34})$$

$$p(\mathbf{r}) = \frac{6a\eta_0}{r^3} \alpha_{ik} n_i n_k \quad (\text{A.35})$$

を得る (付録 A.5 参照)。ただし、 $v_i(\mathbf{r})$ は $v(\mathbf{r})$ の i 成分を表し、 n_i は動径方向の単位ベクトルの i 成分である。また、 p_0 の値は粘性の変化率 η_1/η_0 の値に影響しないので、 $p_0 = 0$ としている。

A.4 粘性の変化率の計算

せん断流を流している時の流体の速度 $v(\mathbf{r})$ と圧力 $p(\mathbf{r})$ をつかって球体粒子を溶かした時の粘性の変化率 η_1/η_0 を計算する。ここでストレステンソル $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$ を

$$\sigma_{ik}(\mathbf{r}) \equiv \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) - p \delta_{ik} \quad (\text{A.36})$$

で定義する。 $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$ は運動する流体によって直接運ばれる運動量以外の運動量流速を表している。 $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$ は溶媒についてのストレステンソルなので溶質の外側の領域では成り立つが、内側では成り立たない。 $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$ を体積積分したものが η_0 に比例することから粘性の変化率 η_1/η_0 を計算していく。

ここである物理量 A の平均値 \bar{A} を

$$\bar{A} \equiv \frac{1}{V} \int A dV \quad (\text{A.37})$$

のように定義する。積分は中心が球体粒子の中心と一致し、大きな半径をもつ球の体積 V にわたって行い、次にこの球の半径を無限大までもっていく (図 A.1)。

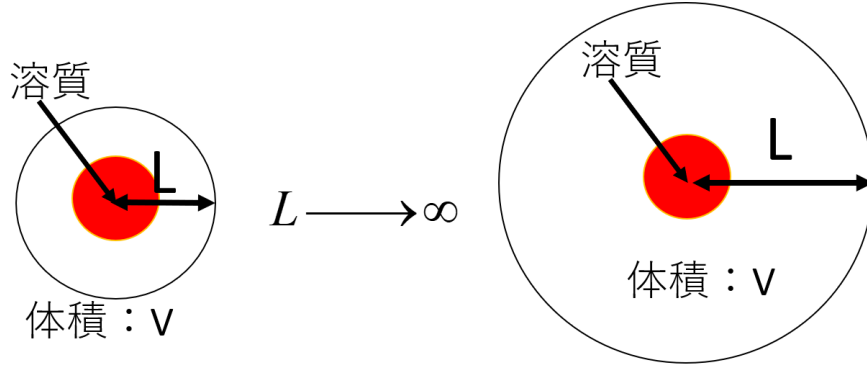


図 A.1 体積積分をする範囲を表した図。溶質粒子からの距離 L を半径としたときの球の体積を V とする。左の図は V が小さいときの図で、右の図は L を大きくしたときの様子を表している。

そのために、まずは以下の恒等式を考える。

$$\overline{\sigma_{ik}} = \eta_0 \left(\overline{\frac{\partial v_i}{\partial x_k}} + \overline{\frac{\partial v_k}{\partial x_i}} \right) - \bar{p} \delta_{ik} + \frac{1}{V} \int \left\{ \sigma_{ik} - \eta_0 \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) + p \delta_{ik} \right\} dV \quad (\text{A.38})$$

溶質の濃度は小さいと仮定すると、他の球体粒子が存在しないと考える一つの球に関して積分を行い、その後、溶質の粒子数を N 倍すればよい。この積分をするためには球体内部の σ_{ij} を知る必要がある。この困難を避けるために、体積積分を表面積分に置き換える。速度に関して線形近似をしているので、このときの粘性流体の運動方程式は $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$ を使って

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0 \quad (\text{A.39})$$

と書き直すことができる。これより

$$\sigma_{ik} = \frac{\partial(\sigma_{il}x_k)}{\partial x_l} \quad (\text{A.40})$$

が導かれる。これを使えば面積分の形に書き換えられる。懸濁液の濃度は薄いと仮定しているため、他の球が存在しないと考える一つの球に関して積分を行う。その後溶質の濃度 c に合わせるために、溶質の粒子数を N 倍することで、

$$\overline{\sigma_{ik}} = \eta_0 \left(\overline{\frac{\partial v_i}{\partial x_k}} + \overline{\frac{\partial v_k}{\partial x_i}} \right) + c \oint \{ \sigma_{il} x_k df_l - \eta_0 (v_i df_k + v_k df_i) \} \quad (\text{A.41})$$

を得る。ただし、 $c = N/V$ である。また、 \bar{p} は必ず 0 になるため除いている。 \bar{p} はスカラーであり、成分 α_{ik} の線形一次式で表される。しかし、 α_{ik} によって作られるスカラーは α_{ii} だけであり、 $\alpha_{ii} = 0$ である。

(A.41) に (A.34) を代入して計算し、(A.41) の右辺一項目と二項目の比を c で展開して 1 次の項まで近似することで

$$\begin{aligned}\overline{\sigma_{ik}} &= \eta_0 \left(\overline{\frac{\partial v_i}{\partial x_k}} + \overline{\frac{\partial v_k}{\partial x_i}} \right) + c \oint \{ \sigma_{il} x_k df_l - \eta_0 (v_i df_k + v_k df_i) \} \\ &\simeq 2\alpha_{ik} + 2\alpha_{ik} (-4\pi ac)\end{aligned}\quad (\text{A.42})$$

を得る (付録 A.6 参照)。このときの一項目と二項目の比が粘性の変化率 η_1/η_0 を与えるので

$$\eta = \eta_0 (1 - 4\pi ac) \quad (\text{A.43})$$

となる。ここで溶質の充填率 ϕ について考える。全溶質粒子の個数を N 、溶質粒子の半径を R とすれば

$$\phi \equiv \frac{\text{溶質粒子の全体積}}{\text{溶液全体の体積}} = \frac{4/3\pi R^3 N}{V} = \frac{4\pi R^3 c}{3} \quad (\text{A.44})$$

となるので

$$\eta = \eta_0 \left(1 - 3 \frac{a}{R^3} \phi \right) \quad (\text{A.45})$$

と書き直すことができる。 a は境界条件から決まる。アインシュタインは溶質粒子の表面 $r = R$ で流体の速度 $\mathbf{v}(r) = 0$ となる stick 条件を仮定した。この条件のとき、(A.34) より係数 a と b がすぐに求められ、

$$a = -\frac{5R^3}{6}, \quad b = -\frac{R^5}{6} \quad (\text{A.46})$$

となる。これより、アインシュタインの粘度式

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \phi \right) \quad (\text{A.47})$$

が求められる。

A.5 せん断流が流れている時の溶媒の速度と圧力の計算の補足

先によく使う式変形をまとめておく。 n_i を動径方向の単位ベクトルの i 成分、 $\delta_{i,k}$ をクロネッカーのデルタ記号とする。このとき、

$$\frac{\partial n_i}{\partial x_k} = -\frac{1}{r} n_k n_i + \frac{1}{r} \delta_{ik} \quad (\text{A.48})$$

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^2} n_k \quad (\text{A.49})$$

$$\frac{\partial f(r)}{\partial x_k} = a n_k - \frac{b}{r^2} n_k \quad (\text{A.50})$$

となる。(A.32)は

$$\begin{aligned} v_{1i}(\mathbf{r}) &= \nabla \times \nabla \times \left[\alpha_{ij} \frac{\partial f(r)}{\partial x_j} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_l} \left[\alpha_{lk} \left(an_k - \frac{b}{r^2} n_k \right) \right] - \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\alpha_{ik} \left(an_k - \frac{b}{r^2} n_k \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

となる。各項を計算すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_l} [\alpha_{lk} (an_k)] &= a\alpha_{lk} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[-\frac{1}{r} n_k n_l + \frac{1}{r} \delta_{kl} \right] \\ &= \frac{3a}{r^2} \alpha_{lk} n_i n_l n_k - \frac{2a}{r^2} \alpha_{ik} n_k \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

$$\begin{aligned} -\alpha_{lk} b \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{n_k}{r^2} &= -\alpha_{lk} b \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{1}{r^2} \left(-\frac{1}{r} n_k n_l + \frac{1}{r} \delta_{kl} \right) - \frac{2}{r^3} n_l n_k \right] \\ &= -\frac{15b}{r^4} \alpha_{lk} n_i n_l n_k + \frac{6b}{r^4} \alpha_{ik} n_k \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\partial}{\partial x_i} (\alpha_{ik} an_k) &= -a\alpha_{ik} \frac{\partial}{\partial x_l} \left(-\frac{1}{r} n_k n_l + \frac{1}{r} \delta_{kl} \right) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-\alpha_{ik} b \frac{1}{r^2} n_k \right) &= \alpha_{ik} b \frac{\partial}{\partial x_l} \left[-\frac{2}{r^3} n_l n_k + \frac{1}{r^2} \left(-\frac{1}{r} n_k n_l + \frac{1}{r} \delta_{kl} \right) \right] \\ &= \frac{6b}{r^4} \alpha_{ik} n_k \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

となる。以上より $v_{1i}(\mathbf{r})$ は

$$v_{1i}(\mathbf{r}) = 3 \left(\frac{a}{r^2} - \frac{5b}{r^4} \right) \alpha_{lk} n_i n_l n_k + \frac{6b}{r^4} \alpha_{ik} n_k \quad (\text{A.56})$$

となる。よって $v_i(\mathbf{r})$ は

$$\begin{aligned} v_i(\mathbf{r}) &= v_{0i}(\mathbf{r}) + v_{1i}(\mathbf{r}) \\ &= r\alpha_{ik} n_k + 3 \left(\frac{a}{r^2} - \frac{5b}{r^4} \right) \alpha_{lk} n_i n_l n_k + \frac{6b}{r^4} \alpha_{ik} n_k \end{aligned} \quad (\text{A.57})$$

となる。

次に圧力 $p(r)$ を計算するために (A.33) に (A.19) を代入すると

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}) &= \eta_0 \alpha_{ik} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \nabla^2 f(r) \\ &= 2a\eta_0 \alpha_{ik} \left[\frac{2}{r^3} n_i n_k - \frac{1}{r^2} \left(-\frac{1}{r} n_i n_k + \frac{1}{r} \delta_{ik} \right) \right] \\ &= \frac{6a\eta_0}{r^3} \alpha_{ik} n_i n_k \end{aligned} \quad (\text{A.58})$$

を得る。

A.6 粘性の変化率の計算の補足

まず,(A.41)の被積分関数の1項目を計算する。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial v_i(\mathbf{r})}{\partial x_l} &= \frac{\partial}{\partial x_l} (v_{0i}(\mathbf{r}) + v_{1i}(\mathbf{r})) \\
&= \alpha_{im} \delta_{ml} \\
&\quad + 3 \left(\frac{-5a}{r^3} + \frac{35b}{r^5} \right) \alpha_{mp} n_m n_p n_i n_l \\
&\quad + 3 \left(\frac{a}{r^3} - \frac{5b}{r^5} \right) \alpha_{mp} \{ \delta_{ml} n_p n_i + \delta_{pl} n_m n_i + \delta_{il} n_m n_p \} \\
&\quad - \frac{30b}{r^5} \alpha_{im} n_m n_l + \frac{6b}{r^5} \alpha_{im} \delta_{ml}
\end{aligned} \tag{A.59}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial v_l(\mathbf{r})}{\partial x_i} &= \alpha_{lm} \delta_{mi} \\
&\quad + 3 \left(\frac{-5a}{r^3} + \frac{35b}{r^5} \right) \alpha_{mp} n_m n_p n_i n_l \\
&\quad + 3 \left(\frac{a}{r^3} - \frac{5b}{r^5} \right) \alpha_{mp} \{ \delta_{mi} n_p n_l + \delta_{pl} n_m n_l + \delta_{li} n_m n_p \} \\
&\quad - \frac{30b}{r^5} \alpha_{lm} n_m n_i + \frac{6b}{r^5} \alpha_{lm} \delta_{mi}
\end{aligned} \tag{A.60}$$

より、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial v_i(\mathbf{r})}{\partial x_l} + \frac{\partial v_l(\mathbf{r})}{\partial x_i} &= \alpha_{im} \delta_{ml} + \alpha_{lm} \delta_{mi} \\
&\quad + 6 \left(\frac{-5a}{r^3} + \frac{35b}{r^5} \right) \alpha_{mp} n_m n_p n_i n_l \\
&\quad + 3 \left(\frac{a}{r^3} - \frac{5b}{r^5} \right) \alpha_{mp} \{ \delta_{ml} n_p n_i + \delta_{pl} n_m n_i + \delta_{il} n_m n_p \\
&\quad \quad \quad + \delta_{mi} n_p n_l + \delta_{pl} n_m n_l + \delta_{li} n_m n_p \} \\
&\quad - \frac{30b}{r^5} \alpha_{im} n_m n_l + \frac{6b}{r^5} \alpha_{im} \delta_{ml} - \frac{30b}{r^5} \alpha_{lm} n_m n_i + \frac{6b}{r^5} \alpha_{lm} \delta_{mi}
\end{aligned} \tag{A.61}$$

となる。(A.58)、(A.36)、(A.61)より

$$\begin{aligned}
\sigma_{il} x_k df_l &= \left\{ -p \delta_{il} + \eta_0 \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_l} + \frac{\partial v_l}{\partial x_i} \right) \right\} r n_k n_l dS \\
&= \eta_0 dS \left[2r \alpha_{im} n_m n_k + \left(\frac{-24a}{r^2} + \frac{120b}{r^4} \right) \alpha_{mp} n_m n_p n_i n_k + \left(\frac{6a}{r^2} - \frac{48b}{r^4} \right) \alpha_{im} n_m n_k \right]
\end{aligned} \tag{A.62}$$

となる。

次に (A.41) の被積分関数の 2 項目を計算する。

$$\begin{aligned} v_i df_k &= (v_{0i} + v_{1i}) n_k dS \\ &= dS \left[r \alpha_{im} n_m n_k + 3 \left(\frac{a}{r^2} - \frac{5b}{r^4} \right) \alpha_{mp} n_m n_p n_i n_k + \frac{6b}{r^4} \alpha_{im} n_m n_k \right] \end{aligned} \quad (\text{A.63})$$

$$v_k df_i = dS \left[r \alpha_{km} n_m n_i + 3 \left(\frac{a}{r^2} - \frac{5b}{r^4} \right) \alpha_{mp} n_m n_p n_i n_k + \frac{6b}{r^4} \alpha_{km} n_m n_i \right] \quad (\text{A.64})$$

より、

$$\begin{aligned} -\eta_0 (v_i df_k + v_k df_i) &= -\eta_0 dS \left\{ r \alpha_{im} n_m n_k + r \alpha_{km} n_m n_i \right. \\ &\quad \left. + 6 \left(\frac{a}{r^2} - \frac{5b}{r^4} \right) \alpha_{mp} n_m n_p n_i n_k + \frac{6b}{r^4} \alpha_{im} n_m n_k + \frac{6b}{r^4} \alpha_{km} n_m n_i \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.65})$$

となる。(A.62) と (A.65) より (A.41) の被積分関数は

$$\begin{aligned} \sigma_{il} x_l df_i - \eta_0 (v_i df_k + v_k df_i) \\ &= \eta_0 dS \left\{ r \alpha_{im} n_m n_k - r \alpha_{km} n_m n_i \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{30a}{r^2} + \frac{150b}{r^4} \right) \alpha_{mp} n_m n_p n_i n_k + \left(\frac{6a}{r^2} - \frac{54b}{r^4} \right) \alpha_{im} n_m n_k - \frac{6b}{r^4} \alpha_{km} n_m n_i \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.66})$$

となる。(A.66) を $r = L$ のところで表面積分すると $1/r^4$ の項は、

$$\oint \frac{1}{r^4} dS = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \int \sin \theta d\theta d\phi = 0 \quad (\text{A.67})$$

となるので $1/r^2$ の項だけを計算すればいい。

$$\begin{aligned} c \oint \{ \sigma_{il} x_l df_i - \eta_0 (v_i df_k + v_k df_i) \} dS \\ &= \eta_0 c \left\{ \int (-30a \alpha_{mp} n_m n_p n_k n_i + 6a \alpha_{im} n_m n_k) \sin \theta d\theta d\phi \right\} \\ &= \eta_0 c 4\pi \times \frac{1}{4\pi} \left\{ -30a \alpha_{mp} \int n_m n_p n_k n_i \sin \theta d\theta d\phi + 6a \alpha_{im} \int n_m n_k \sin \theta d\theta d\phi \right\} \\ &= \eta_0 c 4\pi \left\{ -30a \alpha_{mp} \times \frac{1}{15} (\delta_{ik} \delta_{pm} + \delta_{ip} \delta_{mk} + \delta_{im} \delta_{pk}) + 6a \alpha_{im} \times \frac{\delta_{mk}}{3} \right\} \\ &= \eta_0 4\pi c (-4a \alpha_{ik} + 2a \alpha_{ik}) \\ &= 2\alpha_{ik} (-4\pi a c) \end{aligned} \quad (\text{A.68})$$

ただし途中で

$$\frac{1}{4\pi} \int n_m n_p n_k n_i \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{15} (\delta_{ik} \delta_{pm} + \delta_{ip} \delta_{mk} + \delta_{im} \delta_{pk}) \quad (\text{A.69})$$

$$\frac{1}{4\pi} \int n_m n_k \sin \theta d\theta d\phi = \frac{\delta_{mk}}{3} \quad (\text{A.70})$$

であることを使った。

付録B 一般化ランジュバン方程式の補足

B.1 時刻が変数にあらわに含まれていないときのLiouville方程式の解の計算

$B_{(t)}$ を t について展開すると

$$B_{(t)} = B_{(0)} + t \left(\frac{dB}{dt} \right)_{t=0} + \frac{t^2}{2!} \left(\frac{d^2B}{dt^2} \right)_{t=0} + \dots \quad (\text{B.1})$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= i \sum \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \\ &= -i \sum \left(\dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

であるから、

$$\begin{aligned} \frac{d^2B}{dt^2} &= \frac{d}{dt} (i\mathcal{L}_{(t)} B_{(t)}) \\ &= \sum \left(\dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \cdot i \left\{ -i \sum \left(\dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \right\} B_{(t)} \\ &= i^2 \left\{ -i \sum \left(\dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \right\} \left\{ -i \sum \left(\dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \right\} B_{(t)} \\ &= (i\mathcal{L}_{(t)})^2 B_{(t)} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

となる。繰り返し計算することによって、

$$\frac{d^n B_{(t)}}{dt^n} = (i\mathcal{L}_{(t)})^n B_{(t)} \quad (\text{B.4})$$

を得る。よって

$$\begin{aligned} B_{(t)} &= B_{(0)} + t \left(\frac{dB}{dt} \right)_{t=0} + \frac{t^2}{2!} \left(\frac{d^2B}{dt^2} \right)_{t=0} + \dots \\ &= \left(1 + (i\mathcal{L}_{(0)}t) + \frac{t^2}{2!} (i\mathcal{L}_{(0)}t)^2 + \dots \right) B_{(0)} \\ &= \exp(i\mathcal{L}_{(0)}t) B_{(0)} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

となる。

B.2 (2.7) の各項の計算

(2.7) の右辺第 1 項目は (2.5) より

$$\begin{aligned}
e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P} i\mathcal{L}X_\mu &= e^{i\mathcal{L}t} \{ \mathcal{P} (i\mathcal{L}X_\mu) \} \\
&= e^{i\mathcal{L}t} \sum_{\nu,\lambda} \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \langle (i\mathcal{L}X_\mu(\mathbf{r})) A_\nu(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\nu\lambda}^{-1} A_\lambda(\mathbf{r}'') \\
&= \sum_{\nu,\lambda} \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \langle (i\mathcal{L}X_\mu(\mathbf{r})) A_\nu(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\nu\lambda}^{-1} A_\lambda(\mathbf{r}'', t) \\
&= \sum_\lambda \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' i\Omega_{\mu\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') A_\lambda(\mathbf{r}'', t) \tag{B.6}
\end{aligned}$$

と書き直せる。ただし、

$$i\Omega_{\mu\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \equiv \langle (i\mathcal{L}X_\mu(\mathbf{r})) A_\nu(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\nu\lambda}^{-1} \tag{B.7}$$

である。ここで、 $e^{i\mathcal{L}t}$ を係数変化法より速い変化量だけの部分とその他に分けることができ、

$$e^{i\mathcal{L}t} = \int_0^t e^{i\mathcal{L}t'} \mathcal{P} i\mathcal{L} e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}(t-t')} dt' + e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t} \tag{B.8}$$

のようになり、これは森公式と呼ばれる (付録 B.3 参照)。 (2.7) の右辺第 2 項目は (B.8) より

$$\begin{aligned}
e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{Q} i\mathcal{L}X_\mu &= \int_0^t e^{i\mathcal{L}t'} \mathcal{P} i\mathcal{L} e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}(t-t')} \mathcal{Q} i\mathcal{L}X_\mu dt' + e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t} \mathcal{Q} i\mathcal{L}X_\mu \\
&= \int_0^t e^{i\mathcal{L}t'} \mathcal{P} i\mathcal{L} R_\mu(t-t') dt' + R_\mu(t) \tag{B.9}
\end{aligned}$$

となる。ただし、

$$R_\mu(t) \equiv e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t} \mathcal{Q} i\mathcal{L}X_\mu \tag{B.10}$$

とおく。 (B.9) の右辺第 1 項目は (2.5) より

$$\begin{aligned}
&\int_0^t e^{i\mathcal{L}t'} [\mathcal{P} \{ i\mathcal{L}R_\mu(t-t') \}] dt' \\
&= \int_0^t dt' \sum_{\nu,\lambda} \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \langle (i\mathcal{L}R_\mu(t-t')) A_\nu(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\nu\lambda}^{-1} A_\lambda(\mathbf{r}'', t') \tag{B.11}
\end{aligned}$$

になる。ここで、(2.6) より、部分積分をすることによって、

$$\langle (i\mathcal{L}R_\mu(t)) A_\nu \rangle = -\langle R_\mu(t) (i\mathcal{L}A_\nu) \rangle = -\langle R_\mu(t)\dot{A}_\nu \rangle \quad (\text{B.12})$$

となる。ただし、 $R_\mu(t)$ は A_ν に対して垂直なので $\langle R_\mu(t)A_\nu \rangle = 0$ となることを使った。また、同様に垂直であることを使うと、

$$\begin{aligned} \langle R_\mu(t)\dot{A}_\nu \rangle &= \langle R_\mu(t) (\mathcal{P} + \mathcal{Q}) \dot{A}_\nu \rangle \\ &= \langle R_\mu(t)\mathcal{Q}\dot{A}_\nu \rangle \\ &= \langle R_\mu(t)e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}0}\mathcal{Q}i\mathcal{L}A_\nu \rangle \\ &= \langle R_\mu(t)R_\mu \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

となる。(B.12) と (B.13) より (B.11) は

$$\int_0^t e^{i\mathcal{L}t'} [\mathcal{P} \{i\mathcal{L}R_\mu(t-t')\}] dt' = -\sum_\nu \int_0^t dt' \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' M_{\nu\lambda}(t-t') A_\lambda(t') \quad (\text{B.14})$$

となる。ただし、

$$M_{\nu\lambda}(t-t') \equiv \sum_\nu \langle R_\mu(t)R_\nu \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\nu\lambda}^{-1} \quad (\text{B.15})$$

とおく。(B.6) と (B.9) と (B.14) を (2.7) に代入することによって

$$\frac{dX_\mu}{dt} = \sum_\lambda \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' i\Omega_{\mu\lambda} A_\lambda(t) - \sum_\lambda \int_0^t dt' \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' M_{\mu\lambda}(t-t') A_\lambda(t') + R_\mu(t) \quad (\text{B.16})$$

が得られる。

B.3 森公式の計算

$i\mathcal{L}$ を $\mathcal{P} + \mathcal{Q} = 1$ を使って

$$i\mathcal{L} = \mathcal{P}i\mathcal{L} + \mathcal{Q}i\mathcal{L} \quad (\text{B.17})$$

のように2つに分けたように、 $e^{i\mathcal{L}t}$ も2つのパートに分けたい。しかし、 $\mathcal{P}i\mathcal{L}$ と $\mathcal{Q}i\mathcal{L}$ は交換しないので

$$e^{i\mathcal{L}t} = e^{(\mathcal{P}+\mathcal{Q})i\mathcal{L}t} = e^{\mathcal{P}i\mathcal{L}t} e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t} \quad (\text{B.18})$$

のようにすることはできない。例えば簡単に $e^{\mathcal{P}\mathcal{L}t}$ と $e^{\mathcal{Q}\mathcal{L}t}$ を展開すると、

$$\begin{aligned} e^{\mathcal{P}\mathcal{L}t}e^{\mathcal{Q}\mathcal{L}t} &= \left(1 + \mathcal{P}\mathcal{L}t + \frac{\mathcal{P}^2\mathcal{L}^2t^2}{2} + \mathcal{O}(t^3)\right) \left(1 + \mathcal{Q}\mathcal{L}t + \frac{\mathcal{Q}^2\mathcal{L}^2t^2}{2} + \mathcal{O}(t^3)\right) \\ &= 1 + (\mathcal{P}\mathcal{L} + \mathcal{Q}\mathcal{L})t + (\mathcal{P}^2\mathcal{L}^2 + \mathcal{Q}^2\mathcal{L}^2)t^2 + (\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q}\mathcal{L})t^2 + \mathcal{O}(t^3) \quad (\text{B.19}) \end{aligned}$$

$$e^{\mathcal{Q}\mathcal{L}t}e^{\mathcal{P}\mathcal{L}t} = 1 + (\mathcal{P}\mathcal{L} + \mathcal{Q}\mathcal{L})t + (\mathcal{P}^2\mathcal{L}^2 + \mathcal{Q}^2\mathcal{L}^2)t^2 + (\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P}\mathcal{L})t^2 + \mathcal{O}(t^3) \quad (\text{B.20})$$

となり、 t^2 のオーダーから一致しなくなる。

そこで

$$X(t) = A_0 e^{i\mathcal{L}t} \quad (\text{B.21})$$

とおく。ただし A_0 は定数である。(2.2) より

$$\begin{aligned} \frac{dX_\mu(t)}{dt} &= \mathcal{Q}i\mathcal{L}X_\mu(t) + \mathcal{P}i\mathcal{L}X_\mu(t) \\ &= \mathcal{Q}i\mathcal{L}X_\mu(t) + Z(t) \quad (\text{B.22}) \end{aligned}$$

となる。ただし、 $Z(t) = \mathcal{P}i\mathcal{L}X_\mu(t)$ とおく。 $Z(t) = 0$ のとき、変数分離法より $X(t) = A_0 e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t}$ となる。係数変化法より $X(t) = A(t)e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t}$ とおいて (B.22) に代入すると

$$\frac{dA(t)}{dt} e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t} = Z(t) \quad (\text{B.23})$$

を得る。これを解くと、

$$A(t) = A_0 + \int_0^t Z(t') e^{-\mathcal{Q}i\mathcal{L}t'} dt' \quad (\text{B.24})$$

となり、 $X(t) = A(t)e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t}$ に $A(t)$ と $Z(t)$ を代入することで森公式を得る。

B.4 基礎方程式の計算

$\{A_\mu\} = \{\rho, \mathbf{J}\}$ と $\{X_\mu\} = \{\rho, \mathbf{J}\}$ としたとき、 $i\Omega_{\mu\lambda}$ と $M_{\mu\lambda}$ の項について計算する。(2.12) と (2.14) の式より、

$$\begin{aligned}
\langle i\mathcal{L}\rho(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r}') \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right), \rho(\mathbf{r}') \right\rangle \\
&= \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{\partial\mathbf{r}_i} \right), \rho(\mathbf{r}') \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{1}, \rho(\mathbf{r}') \right\rangle - \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{\partial\mathbf{r}} \right), \rho(\mathbf{r}') \right\rangle \\
&= -\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \rho(\mathbf{r}') \right\rangle \\
&= -\nabla \cdot \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r}') \rangle \\
&= 0
\end{aligned} \tag{B.25}$$

となる。1 は単位テンソルである。また、

$$\begin{aligned}
&\int d\mathbf{r}' \langle (i\mathcal{L}\rho(\mathbf{r})), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\mathbf{J},\mathbf{J}}^{-1} \\
&= -\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \cdot \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\mathbf{J},\mathbf{J}}^{-1} \\
&= -\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \mathbf{1}
\end{aligned} \tag{B.26}$$

$$\begin{aligned}
&\int d\mathbf{r}' \langle (i\mathcal{L}\mathbf{J}(\mathbf{r})), \rho(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\rho,\rho}^{-1} \\
&= -\int d\mathbf{r}' \nabla' \cdot \{ \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \} \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\rho,\rho}^{-1}
\end{aligned} \tag{B.27}$$

となる。 $\langle (i\mathcal{L}\mathbf{J}), \mathbf{J} \rangle = 0$ 、 $\langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\mathbf{J}, \rho}^{-1} = 0$ であるから

$$\begin{aligned}
& \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' i\Omega_{1,1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') A_1(\mathbf{r}'') \\
&= \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \left\{ \langle (i\mathcal{L}\rho), \rho \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\rho, \rho}^{-1} + \langle (i\mathcal{L}\rho), \mathbf{J} \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\mathbf{J}, \rho}^{-1} \right\} \rho(\mathbf{r}'') \\
&= 0
\end{aligned} \tag{B.28}$$

$$\begin{aligned}
& \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' i\Omega_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') A_2(\mathbf{r}'') \\
&= \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \left\{ \langle (i\mathcal{L}\rho), \rho \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\rho, \mathbf{J}}^{-1} + \langle (i\mathcal{L}\rho), \mathbf{J} \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\mathbf{J}, \mathbf{J}}^{-1} \right\} \mathbf{J}(\mathbf{r}'') \\
&= - \int d\mathbf{r}'' \nabla \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \mathbf{J}(\mathbf{r}'') \\
&= -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{B.29}$$

$$\begin{aligned}
& \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' i\Omega_{2,1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') A_1(\mathbf{r}'') \\
&= \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \left\{ \langle (i\mathcal{L}\mathbf{J}), \rho \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\rho, \rho}^{-1} + \langle (i\mathcal{L}\mathbf{J}), \mathbf{J} \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\mathbf{J}, \rho}^{-1} \right\} \rho(\mathbf{r}'') \\
&= \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \nabla' \cdot \{ \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \} \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\rho, \rho}^{-1} \rho(\mathbf{r}'') \\
&= \int d\mathbf{r}'' \left[\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\rho, \rho}^{-1} \right]_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}'') \\
&\quad - \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \nabla' \cdot \left\{ \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\rho, \rho}^{-1} \right\} \rho(\mathbf{r}'') \\
&= - \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \nabla' \cdot \left\{ \langle \mathbf{A}(\mathbf{r}'), \mathbf{A}(\mathbf{r}'') \rangle_{\rho, \rho}^{-1} \right\} \rho(\mathbf{r}'')
\end{aligned} \tag{B.30}$$

$$\begin{aligned}
& \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' i\Omega_{2,2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') A_2(\mathbf{r}'') \\
&= \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \left\{ \langle (i\mathcal{L}\mathbf{J}), \rho \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\rho, \mathbf{J}}^{-1} + \langle (i\mathcal{L}\mathbf{J}), \mathbf{J} \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\mathbf{J}, \mathbf{J}}^{-1} \right\} \mathbf{J}(\mathbf{r}'') \\
&= 0
\end{aligned} \tag{B.31}$$

となる。ただし、(B.30) に関しては $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle$ がデルタ関数 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ に比例し、 \mathbf{r}' に $\pm\infty$ を代入したとき、 \mathbf{r} は有限の値をとると仮定して0とした。

ランダム力については

$$R_1 = e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t} \mathcal{Q}i\mathcal{L}\rho = -e^{i\mathcal{L}t} \nabla \cdot (\mathcal{Q}\mathbf{J}) = 0 \tag{B.32}$$

$$R_2 = e^{\mathcal{Q}i\mathcal{L}t} \mathcal{Q}i\mathcal{L}\mathbf{J} \tag{B.33}$$

になるので、

$$M_{1,1} = \langle R_1(t)R_1 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\rho,\rho}^{-1} + \langle R_1(t)R_2 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{J,\rho}^{-1} = 0 \quad (\text{B.34})$$

$$M_{1,2} = \langle R_1(t)R_1 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\rho,J}^{-1} + \langle R_1(t)R_2 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{J,J}^{-1} = 0 \quad (\text{B.35})$$

$$M_{2,1} = \langle R_2(t)R_1 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\rho,\rho}^{-1} + \langle R_2(t)R_2 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{J,\rho}^{-1} = 0 \quad (\text{B.36})$$

$$\begin{aligned} M_{2,2} &= \langle R_2(t)R_1 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{\rho,J}^{-1} + \langle R_2(t)R_2 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{J,J}^{-1} \\ &= \langle R_2(t)R_2 \rangle \langle \mathbf{A}, \mathbf{A} \rangle_{J,J}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

となる。(B.28)-(B.30) と (B.34)-(B.37) を (2.8) に代入することで、(2.15) と (2.16) を得る。

B.5 定常状態のときの基礎方程式

(2.15) と (2.16) を非平衡状態での平均を $\langle \dots \rangle_{ne}$ と定義する。(2.15) と (2.16) は $\langle \mathbf{R}(\mathbf{r}, t) \rangle_{ne} = 0$ になることから

$$\frac{d\rho(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.38})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)}{dt} &= - \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle \cdot \nabla' \left[\langle \rho(\mathbf{r}'), \rho(\mathbf{r}'') \rangle^{-1} \rho(\mathbf{r}'') \right] \\ &\quad - \int_0^t dt' \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \mathbf{M}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', t-t') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}'', t') \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

になる。

ここで、定常状態を考える。このとき、 $t \rightarrow \infty$ で $d\rho/dt = 0$, $d\mathbf{J}/dt = 0$ となる。また、 $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r}') \rangle = k_B T / m \rho_{eq}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ となることと、 $t \rightarrow \infty$ で \mathbf{J} が時間によらないことから (B.38) と (B.39) は

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{B.40})$$

$$-\rho_{eq}(\mathbf{r}) \nabla \mu(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{M}'(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') = 0 \quad (\text{B.41})$$

となる。ただし、

$$\mu(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{m} \int d\mathbf{r}'' \left[\langle \rho(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r}'') \rangle^{-1} \rho(\mathbf{r}'') \right] \quad (\text{B.42})$$

$$\mathbf{M}'(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^\infty dt' \int d\mathbf{r}'' \mathbf{M}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', t-t') \quad (\text{B.43})$$

である。また、 $\delta P(\mathbf{r}) \equiv \rho_{eq}(\mathbf{r}) \mu(\mathbf{r})$ 、 $w_{eq}(\mathbf{r}) \equiv m \rho_{eq}(\mathbf{r})$ のように定義し、 $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \rho_{eq}(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r})$ であることを使うと (B.40) と (B.41) は

$$\nabla \cdot [w_{eq}(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r})] = 0 \quad (\text{B.44})$$

$$-w_{eq}(\mathbf{r}) \nabla \frac{\delta P(\mathbf{r})}{w_{eq}(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r}' \mathbf{M}'(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') = 0 \quad (\text{B.45})$$

になる。

付録C 積分方程式理論

C.1 MHNC 近似式

積分方程式の理論はオルンシュタイン・ゼルニケ方程式 (OZ) と近似式の2つの式から $g(r)$ を計算する理論である。溶質をとかしたときの溶媒1成分系の OZ 方程式は

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_{k=U,S} \rho_k \int c_{ik}(\mathbf{r}') h_{kj}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (\text{C.1})$$

のように書き表せる [32]。 i と j はそれぞれ溶媒を表す S 又は溶質を表す U をとる。

全相関関数 $h_{ij}(r)$ と直接相関関数 $c_{ij}(r)$ は未知変数である。 ρ_k は与えられた密度である。溶質粒子は無限希釈されていると仮定しているので $\rho_U = 0$ となる。これより

$$h_{SS}(r) = c_{SS}(r) + \rho_S \int c_{SS}(\mathbf{r}') h_{SS}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (\text{C.2})$$

$$h_{US}(r) = c_{US}(r) + \rho_S \int c_{US}(\mathbf{r}') h_{SS}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (\text{C.3})$$

を得る。また、 $h_{ij}(r)$ は $g_{ij}(r)$ をつかって

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 \quad (\text{C.4})$$

で表すことができる。よって $h_{ij}(r)$ を求めることができれば $g_{ij}(r)$ を求めることができる。

(C.1) を解くためのもうひとつの式は

$$c_{ij}(r) = \exp[-\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) + b_{ij}(r)] - h_{ij}(r) + c_{ij}(r) - 1 \quad (\text{C.5})$$

で表される。ただし、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ であり、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。 $u_{ij}(r)$ はポテンシャルエネルギーで $b_{ij}(r)$ は bridge 関数と呼ばれる。しかし、 $b_{ij}(r)$ は未知変数なのでこのままだと (C.1) と (C.5) を解くことが出来ない。

代表的な方法として HNC 近似式と PY 近似式がある。HNC 近似式は

$$c_{ij}(r) = \exp[-\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)] - h_{ij}(r) + c_{ij}(r) - 1 \quad (\text{C.6})$$

で表される。これは (C.5) の右辺 1 項に対して、

$$b_{ij}(r) = 0 \quad (\text{C.7})$$

と近似することで得られる。PY 近似式は

$$c_{ij}(r) = (1 + h_{ij}(r))(1 - \exp[-\beta u_{ij}(r)]) \quad (\text{C.8})$$

で表される。これは (C.6) の右辺 1 項に対して、

$$\exp[h_{ij}(r) - c_{ij}(r)] \simeq 1 + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) \quad (\text{C.9})$$

と近似することで得られる。

これらの近似式に加え、中村らは最近木下らによって提唱された MHNC 近似を採用した。これによれば $b_{ij}(r)$ は

$$b_{ij}(r) = -0.5 \frac{\gamma_{ij}^2(r)}{1 + 0.8\gamma_{ij}(r)} \quad \text{for } \gamma_{ij}(r) > 0 \quad (\text{C.10})$$

$$= -0.5 \frac{\gamma_{ij}^2(r)}{1 - 0.8\gamma_{ij}(r)} \quad \text{for } \gamma_{ij}(r) < 0 \quad (\text{C.11})$$

で表される [27, 28]。ただし、

$$\gamma_{ij}(r) = h_{ij}(r) - c_{ij}(r) \quad (\text{C.12})$$

である。

全て同じ大きさの剛体球系においては PY 近似式のほうが HNC 近似式よりも精度が良いことが知られている。それに対し、ソフトコアポテンシャルの場合は HNC 近似式のほうが PY 近似式よりも精度が良い。しかし、多成分系になるとどちらの近似式が精度が良いのかよく分かっていない。そこで中村らは 1 成分剛体球系に大きな溶質を溶かしたときの大球-小球間の $g(r)$ について、PY と HNC 近似式に加え、MHNC 近似式の精度をモンテカルロシミュレーションと比較した [1]。その結果、MHNC 近似式が最もモンテカルロシミュレーションの結果に近づき、PY と HNC 近似式はそれぞれモンテカルロシミュレーションの結果に対して過小評価と過大評価する結果になった。

付録D の2次の項の計算

D.1 $P_{1,b}^{(0)}(x)$ の $x_0 < x$ の領域の計算

(3.72) の両辺を積分すると

$$\left[P_{s,i,b}^{(0)}(x) \right]_{\infty}^x = \frac{p_{s,i,o}^{(0)}(1)}{w_{i,eq}(\infty)} [w_{i,eq}(x)]_{\infty}^x + (\eta_0 + \gamma) w_{i,eq}(x) \int_{\infty}^x \frac{1}{w_{T,eq}(s)} \frac{d^2 v_{\hat{r},b}^{(1)}(s)}{ds^2} ds \quad (D.1)$$

を得る。ただし、 $[A(x)]_b^a = A(a) - A(b)$ である。ここで

$$A_i(x) = (\eta_0 + \gamma) w_{i,eq}(x) \int_{\infty}^x \frac{1}{w_{T,eq}(s)} \frac{d^2 v_{\hat{r},b}^{(1)}(s)}{ds^2} ds \quad (D.2)$$

とおく。(3.52) を2階微分して(3.71) を使うことによって

$$\frac{d^2 v_{\hat{r},b}^{(1)}(s)}{ds^2} = \frac{d}{ds} \left\{ \frac{-3}{2} v_{u,out}^{(0)}(1) \Delta v_T(s) \right\} \quad (D.3)$$

を得る。ただし

$$\Delta v_j(s) = \frac{2}{w_{j,eq}^2(s)} \frac{dw_{j,eq}(s)}{ds} \int_0^s w_{j,eq}(t) dt, \quad j = 1 \text{ or } T \quad (D.4)$$

である。これより $A_i(x)$ は

$$\begin{aligned} A_i(x) = & -\frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left\{ \frac{w_{i,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} \Delta v_T(x) + \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) w_{i,eq}(x) \right. \\ & \left. \times \int_{\infty}^x ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \right\} - \frac{3}{2} \gamma v_{u,out}^{(0)}(1) \frac{w_{i,eq}(x)}{w_{T,eq}(x)} \Delta v_T(x) \quad (D.5) \end{aligned}$$

となる。また、(3.53) から

$$\left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(x)}{dx} \right]_x^{\infty} = \frac{3}{2} \Delta v_T(x) v_{u,out}^{(0)}(1) \quad (D.6)$$

となる。ただし、 $x \rightarrow \infty$ で $\Delta v_T(x) \rightarrow 0$ を仮定した。(D.5) に代入して

$$A_i(x) = -\frac{3}{2}\eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left\{ \frac{w_{i,e}(x)}{w_{T,e}(x)} \Delta v_T(x) + \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) w_{i,e}(x) \int_{\infty}^x ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \right\} - \gamma \frac{w_{i,e}(x)}{w_{T,e}(x)} \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(x)}{dx} \right]_x^{\infty} \quad (D.7)$$

となる。(D.1) を i について足しあわせて (D.7) を代入して式を整理すると

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^2 \left[P_{s,i,b}^{(0)}(x) \right]_{\infty}^x - \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(x)}{dx} \right]_{\infty}^x \\ &= \sum_{i=1}^2 \frac{P_{s,i,out}^{(0)}(1)}{w_{i,eq}(\infty)} [w_{i,eq}(x)]_{\infty}^x \\ & \quad - \frac{3}{2}\eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left\{ \Delta v_T(x) - \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) w_{T,eq}(x) \int_x^{\infty} ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \right\} \end{aligned} \quad (D.8)$$

を得る。

D.2 $P_{1,b}^{(0)}(x)$ の $x_0 > x$ の領域の計算

(3.72) の両辺を x から x_0 まで積分すると

$$P_{s,1,b}^{(0)}(x) = w_{1,eq}(x) \lim_{x \rightarrow x_0^-} \frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x)}{w_{1,eq}(x)} + \frac{3}{2}\eta_0 \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) v_{u,out}^{(0)}(1) w_{1,eq}(x) \left\{ \frac{\Delta v_1(x_0)}{w_{1,eq}(x_0)} - \frac{\Delta v_1(x)}{w_{1,eq}(x)} + \int_x^{x_0} ds \frac{1}{w_{1,eq}^2(s)} \frac{dw_{1,eq}(s)}{ds} \Delta v_1(s) \right\} \quad (D.9)$$

となる。ただし、 $x^- = x_0 - \delta x$ で δx は正の値をとる微少量である。 $\lim_{x \rightarrow x_0^-}$ は x_0 より小さい方から x_0 に近づける意味である。 $\lim_{x \rightarrow x_0^-} \frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x)}{w_{1,eq}(x)}$ の値を求めるために、(3.72) を x_0^- から $x^+ = x_0 + \delta x$ まで積分すると

$$\begin{aligned} & - \left[\frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x)}{w_{1,eq}(x)} \right]_{x_0^-}^{x_0^+} + (\eta_0 + \gamma) \left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \frac{d}{dx} \left\{ v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + v_{u,b}^{(1)}(x) \right\} \right]_{x_0^-}^{x_0^+} \\ & - (\eta_0 + \gamma) \left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \right]_{x_0^-}^{x_0^+} \frac{d}{dx} \left[v_{\hat{r},1,b}^{(1)}(x) + v_{u,1,b}^{(1)}(x) \right]_{x=x_0^-} = 0 \end{aligned} \quad (D.10)$$

が得られる。(3.52) を x で微分し、(D.4) より $x_0 < x$ のとき $j = T$ なので

$$\frac{d}{dx} \left(v_{\hat{r},b}^{(1)}(x) + v_{u,b}^{(1)}(x) \right) = -\frac{3}{2}v_{u,out}^{(0)}(1)\Delta v_T(x) + 3v_{u,out}^{(0)}(1) \quad (D.11)$$

を得る。(D.10) と (D.11) より

$$\begin{aligned} & - \left[\frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x)}{w_{1,eq}(x)} \right]_{x_0^-}^{x_0^+} + (\eta_0 + \gamma) \left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \left\{ -\frac{3}{2}v_{u,out}^{(0)}(1)\Delta v_T(x) + 3v_{u,out}^{(0)}(1) \right\} \right]_{x_0^-}^{x_0^+} \\ & - (\eta_0 + \gamma) \left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \right]_{x_0^-}^{x_0^+} \left\{ -\frac{3}{2}v_{u,out}^{(0)}(1)\Delta v_1(x_0) + 3v_{u,out}^{(0)}(1) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (D.12)$$

となる。したがって、

$$\begin{aligned} \frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x_0^-)}{w_{1,eq}(x_0^-)} &= -\frac{3}{2}(\eta_0 + \gamma)v_{u,out}^{(0)}(1) \left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \right]_{x_0^-}^{x_0^+} \Delta v_1(x_0) \\ &+ \frac{3}{2}(\eta_0 + \gamma)v_{u,out}^{(0)}(1) \left[\frac{\Delta v_T(x_0^+)}{w_{T,eq}(x_0^+)} - \frac{\Delta v_1(x_0^-)}{w_{1,eq}(x_0^-)} \right] + \frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x_0^+)}{w_{1,eq}(x_0^+)} \end{aligned} \quad (D.13)$$

を得る。 $\frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x_0^+)}{w_{1,eq}(x_0^+)}$ の値を求めるために、(3.72) を x_0^+ から ∞ まで積分すると

$$\begin{aligned} \frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x_0^+)}{w_{1,eq}(x_0^+)} &= \frac{P_{s,1,out}^{(0)}(1)}{w_{1,eq}(\infty)} + \frac{3}{2}(\eta_0 + \gamma)v_{u,out}^{(0)}(1) \\ &\times \left\{ -\frac{\Delta v_T(x_0^+)}{w_{T,eq}(x_0^+)} + \int_{x_0^+}^{\infty} ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \right\} \end{aligned} \quad (D.14)$$

を得る。(D.13) に (D.14) を代入して式を整理すれば

$$\begin{aligned} \frac{P_{s,1,b}^{(0)}(x_0^-)}{w_{1,eq}(x_0^-)} &= -\frac{3}{2}(\eta_0 + \gamma)v_{u,out}^{(0)}(1) \left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \right]_{x_0^-}^{x_0^+} \Delta v_1(x_0) \\ &- \frac{3}{2}(\eta_0 + \gamma)v_{u,out}^{(0)}(1) \frac{\Delta v_1(x_0^-)}{w_{1,eq}(x_0^-)} + \frac{P_{1,out}^{(0)}(1)}{w_{1,eq}(\infty)} \\ &+ \frac{3}{2}(\eta_0 + \gamma)v_{u,out}^{(0)}(1) \int_{x_0^+}^{\infty} ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \end{aligned} \quad (D.15)$$

を得る。(D.9) に (D.15) を代入して式を整理すると、

$$\begin{aligned}
P_{s,1,b}^{(0)}(x) &= P_{s,1,out}^{(0)}(1) \frac{w_{1,eq}(x)}{w_{1,e}(\infty)} - \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left\{ \Delta v_1(x) \right. \\
&\quad \left. - \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) w_{1,eq}(x) \left(\left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \right]_{x_0^+}^{x_0^-} \Delta v_1(x_0) + \int_{x_0^+}^{\infty} ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \right) \right\} \\
&\quad + \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) w_{1,eq}(x) \int_x^{x_0^+} ds \frac{1}{w_{1,eq}^2(s)} \frac{dw_{1,eq}(s)}{ds} \Delta v_1(s) \\
&\quad - \frac{3}{2} \gamma v_{u,out}^{(0)}(1) \Delta v_1(x) \tag{D.16}
\end{aligned}$$

となる。(D.16) の両辺に $P_{s,1,b}^{(0)}(\infty) = P_{s,1,o}^{(0)}(1)$ を引き、(D.6) を使って式を整理すれば

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^2 \left[P_{s,i,b}^{(0)}(x) \right]_{\infty}^x - \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(x)}{dx} \right]_{\infty}^x \\
&= \frac{P_{s,1,out}^{(0)}(1)}{w_{1,eq}(\infty)} [w_{1,eq}(x)]_{\infty}^x - \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \Delta v_1(x) \\
&\quad + \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) w_{1,eq}(x) \left(\left[\frac{1}{w_{T,eq}(x)} \right]_{x_0^+}^{x_0^-} \Delta v_1(x_0) + \int_{x_0^+}^{\infty} ds \frac{1}{w_{T,eq}^2(s)} \frac{dw_{T,eq}(s)}{ds} \Delta v_T(s) \right) \\
&\quad + \frac{3}{2} \eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1) \left(1 + \frac{\gamma}{\eta_0}\right) w_{1,eq}(x) \int_x^{x_0^+} ds \frac{1}{w_{1,eq}^2(s)} \frac{dw_{1,eq}(s)}{ds} \Delta v_1(s) \tag{D.17}
\end{aligned}$$

を得る。

D.3 $\beta\epsilon$ の物理的表現

(D.17) と (3.90) より

$$\beta\epsilon = -\frac{2\epsilon}{3\eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1)} \int_0^{\infty} \left(\left\{ \sum_{i=1}^2 \left[P_{i,b}^{(0)}(s) \right]_{\infty}^s - \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(s)}{ds} \right]_{\infty}^s \right\} ds - \frac{\alpha}{2} P_{s,out}^{(0)}(1) \right) \tag{D.18}$$

を得る。ここで、(3.58) より

$$\frac{\alpha}{2} P_{s,out}^{(0)}(1) = \int_0^{\infty} \left\{ \frac{w_{T,eq}(x)}{w_{T,eq}(\infty)} P_{s,out}^{(0)}(1) - P_{s,out}^{(0)}(1) \right\} dx \tag{D.19}$$

より、

$$\int_0^{\infty} \sum_{i=1}^2 \left[P_{i,b}^{(0)}(s) \right]_{\infty}^s ds - \frac{\alpha}{2} P_{s,out}^{(0)}(1) = \int_0^{\infty} \left(\sum_{i=1}^2 P_{i,b}^{(0)}(s) - \frac{w_{T,eq}(s)}{w_{T,eq}(\infty)} P_{s,out}^{(0)}(1) \right) ds \tag{D.20}$$

となる。(D.18) と (D.20) より

$$\beta\epsilon = -\frac{2\epsilon}{3\eta_0 v_{u,out}^{(0)}(1)} \int_0^\infty \left\{ \sum_{i=1}^2 \tilde{P}_{i,b}^{(0)}(s) - \gamma \left[\frac{dv_{\hat{r},b}^{(1)}(s)}{ds} \right]_\infty^s \right\} ds \quad (\text{D.21})$$

を得る。ただし、

$$\tilde{P}_{i,b}^{(0)}(s) = P_{i,b}^{(0)}(s) - \frac{w_{i,eq}(s)}{w_{T,eq}(\infty)} P_{s,out}^{(0)}(1) \quad (\text{D.22})$$

である。

付録E 簡単な $g(r)$ が与えられたときの解析解 $\alpha\epsilon$ と $\beta\epsilon$

E.1 解析解

(4.1) と (4.2) で表される $g_i(r)$ を (3.58) に代入すると以下の解析解を得る。

$$\alpha\epsilon = \frac{2}{R_a} \left[\frac{w_1}{w_T} \left(\frac{G_1 a}{2} - a + \frac{3}{2}b \right) + \frac{w_2}{w_T} \left(\frac{G_2 b}{2} + \frac{b}{2} \right) + \left(\frac{a}{2} - \frac{3}{2}b \right) \right] \quad (\text{E.1})$$

また、(3.90) の各項の解析解は以下ようになる。

$$\frac{1}{R_a} \int_{R_a}^{R_b} \Delta v_1(r) dr = \frac{a}{R_a} (1 - G_1) \quad (\text{E.2})$$

$$\frac{1}{R_a} \int_{R_b}^{\infty} \Delta v_T(r) dr = \frac{b}{R_a} \left\{ 1 - \left(2D_1 + \frac{G_3^2}{k_2} \right) \left[\frac{1}{z} \right]_{G_2+w_1/w_2}^{1+w_1/w_2} \right\} \quad (\text{E.3})$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{R_a} \int_{R_a}^{R_b} w_1(r) \int_r^{R_b} \frac{\omega_1(r')}{w_1(r')} \Delta v_1(r') dr' dr \\ & = \frac{b}{R_a} \left\{ \frac{D_2}{2k_1} (1 - G_1^2) - \frac{a}{b} + \frac{G_1^2}{3k_1} \left(1 - \frac{1}{G_1} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{R_a} \int_{R_b}^{\infty} w_T(r) \int_r^{\infty} \frac{\omega_T(r')}{w_T(r')} \Delta v_T(r') dr' dr \\ & = \frac{b}{R_a} \left\{ \frac{D_3}{2k_2} [z^2]_{G_2+w_1/w_2}^{1+w_1/w_2} - 1 + \frac{G_3^2 + 2k_2 D_1}{3k_2} \left[\frac{1}{z} \right]_{G_2+w_1/w_2}^{1+w_1/w_2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{R_a} \int_{R_a}^{R_b} w_1(r) dr \int_{R_b}^{\infty} \frac{\omega_T(r')}{w_T(r')} \Delta v_T(r') dr' \\ & = \frac{b}{R_a} \left\{ \frac{D_4}{2k_1} \frac{w_1}{w_2} [z^2]_{G_1}^1 + \frac{D_4}{k_1} \frac{w_1}{w_2} [z]_1^{G_1-k_1 e_2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

$$- \frac{1}{R_a} \int_{R_a}^{R_b} w_1(r) dr \Delta v_1(R_b) \left(\frac{1}{w_1(R_b)} - \frac{1}{w_T(R_b)} \right) = 0 \quad (\text{E.7})$$

ただし、

$$D_1 = \frac{k_2}{2} e_2^2 - \left(G_3 - \frac{w_1}{w_2} \right) e_2 + \frac{k_1 w_1}{2 w_2} \left(\frac{a}{b} \right)^2 \quad (\text{E.8})$$

$$k_1 = \frac{b}{a} (G_1 - 1) \quad (\text{E.9})$$

$$k_2 = (G_2 - 1) \quad (\text{E.10})$$

$$e_2 = \frac{R_b - R_a}{b} \quad (\text{E.11})$$

$$G_3 = k_2 e_2 + G_2 + \frac{w_1}{w_2} \quad (\text{E.12})$$

$$D_2 = -1 + \frac{G_1^2}{3} \quad (\text{E.13})$$

$$D_3 = -\frac{1}{1 + w_1/w_2} + \frac{1}{3} \frac{(G_3^2 + 2k_2 D_1)}{(1 + w_1/w_2)^3} \quad (\text{E.14})$$

$$D_4 = -\left[\frac{1}{z} \right]_{G_2 + w_1/w_2}^{1 + w_1/w_2} + \frac{G_3^2 + 2k_2 D_1}{3} \left[\frac{1}{z^3} \right]_{G_2 + w_1/w_2}^{1 + w_1/w_2} \quad (\text{E.15})$$

である。また、これらの式は $R_a + a < R_b$ つまり $2a < b$ であることを仮定している。

謝辞

研究及び本論文の執筆にあたり、多くの方々からご協力を頂きました。この場を借りて皆様に心より感謝申し上げます。

指導教員の吉森明教授には、多大なるご指導ご鞭撻を頂きました。学部4年生のころから博士後期課程までの6年間、たくさんのお時間を教わりました。研究についてだけでなく、文章の書き方や発表の仕方など丁寧に指導して頂きました。本研究に対して、本当にたくさんのお時間をさいて頂きました。本論文においても、提出締め切りの直前まで指導して頂きました。吉森様のご指導がなければ、博士に進学し研究生生活をやり遂げることなど決してできませんでした。心よりお礼申し上げます。

大野義章教授、奥西巧一准教授には研究発表等で数多くの的確なご質問を頂きました。そのたびに自分の研究への理解を深めることができました。摂待力生教授や大鳥範和教授からは学位論文の審査委員として有益なご指摘をいただきました。また、大鳥様からはポスター発表でたくさんのお議論をしていただきありがとうございました。心から感謝いたします。

また、本研究では新潟大学の中村有花助教と九州大学の秋山良准教授のご協力なしでは成し得ないものでした。研究についての結果や、論文の出版にあたって何度も何度も議論をしていただきました。本研究をまとめることができたのはお二方のご協力があったことです。厚く御礼申し上げます。

物性理論研究室においては先輩の関孝一氏、土門薫氏、飯塚優人氏には研究へのご意見、特にコンピュータ関連の問題を丁寧に教えて頂きました。研究だけでなく、普段の生活でも大変お世話になりました。また、関孝一氏には卒業したあとも研究に対して助言をいただき、深く感謝いたします。同期の野地隼平氏には液体の理論や研究についてたくさん議論していただきました。また同期の関川卓也氏や、後輩の春日孝太郎氏、猪熊祐輔氏、中島康太郎氏には研究生生活の様々な面でお世話になりました。6年間の研究生生活を笑顔で過ごせたのも皆様のおかげです。心から感謝申し上げます。

最後に、私の学生生活を支えてくれた家族に心から感謝いたします。

関連図書

- [1] Y. Nakamura, S. Arai, M. Kinoshita, A. Yoshimori, and R. Akiyama, *The Journal of Chemical Physics* **151**, 044506 (2019), <https://doi.org/10.1063/1.5100040>.
- [2] M. Kinoshita and T. Hayashi, *Journal of Molecular Liquids* **247**, 403 (2017).
- [3] 秋山良, *生物物理* **51**, 036 (2011).
- [4] V. Rudyak and S. Krasnolutski, *Physics Letters A* **378**, 1845 (2014).
- [5] V. Y. Rudyak, A. A. Belkin, and V. V. Egorov, *Journal of Technical Physics* **54**, 1102 (2009).
- [6] Y. Ishii and N. Ohtori, *Physical Review E* **93**, 050104 (2016).
- [7] Y. Ishii, T. Murakami, and N. Ohtori, *Journal of Molecular Liquids* **346**, 118235 (2022).
- [8] T. Yamakita and A. Yoshimori, *Journal of the Physical Society of Japan* **84**, 043602 (2015), <https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.043602>.
- [9] Y. Nakamura, A. Yoshimori, and R. Akiyama, *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, SA026 (2012), <https://doi.org/10.1143/JPSJS.81SA.SA026>.
- [10] Y. Nakamura, A. Yoshimori, and R. Akiyama, *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, 064601 (2014), <https://doi.org/10.7566/JPSJ.83.064601>.
- [11] Y. Nakamura, A. Yoshimori, R. Akiyama, and T. Yamaguchi, *The Journal of Chemical Physics* **148**, 124502 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5025202>.
- [12] Y. Nakamura, *Perturbation Theory of Large-Particle Diffusion in Liquids*, PhD thesis, Kyushu University, Kyusyu, 2015.
- [13] Y. Nakamura, A. Yoshimori, and R. Akiyama, *The Journal of Chemical Physics* **154**, 084501 (2021), <https://doi.org/10.1063/5.0038894>.
- [14] Y. Inayoshi, A. Yoshimori, and R. Akiyama, *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, 114603 (2012), <https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.114603>.

- [15] T. Yamaguchi, T. Matsuoka, and S. Koda, *Journal of Molecular Liquids* **134**, 1 (2007), EMLG/JMLG 2005 Special Issue.
- [16] 荒井翔太, 大きさの異なる粒子からなる多成分系の粘性の理論, Master's thesis, Niigata University, 2020, 詳細を知りたい人は [shota.arai.phys@gmail](mailto:shota.arai.phys@gmail.com) にメールしてください.
- [17] Y. Nakamura, S. Arai, R. Akiyama, A. Yoshimori, and M. Kinoshita, Reduced density profile of small solvent particles near a large solute particle, in *Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41th Symposium on Solution Chemistry of Japan*, Nagoya University, 2018.
- [18] K. Nishizawa, K. Fujiwara, M. Ikenaga, N. Nakajo, M. Yanagisawa, and D. Mizuno, *Scientific reports* **7**, 1 (2017).
- [19] Landau and Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Butterworth-Heinemann, 1987).
- [20] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement* (Courier Corporation, 1956).
- [21] N. Ohtori and Y. Ishii, *Phys. Rev. E* **91**, 012111 (2015).
- [22] N. Ohtori and Y. Ishii, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 164514 (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4934627>.
- [23] N. Ohtori, Y. Kondo, K. Shintani, T. Murakami, T. Nobuta, and Y. Ishii, *Chemistry Letters* **49**, 379 (2020).
- [24] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, and J. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, 4th ed. (Garland, 2002).
- [25] T. Ando and J. Skolnick, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 18457 (2010), <https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.1011354107>.
- [26] T. Yamaguchi, T. Matsuoka, and S. Koda, *The Journal of Chemical Physics* **123**, 034504 (2005), <https://doi.org/10.1063/1.1955455>.
- [27] M. Kinoshita, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8969 (2003), <https://doi.org/10.1063/1.1566935>.
- [28] R. Roth and M. Kinoshita, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 084910 (2006), <https://doi.org/10.1063/1.2345200>.

- [29] D. Evans, T. Tominaga, and H. Davis, *The Journal of Chemical Physics* **74**, 1298 (1981).
- [30] T. Munakata, *Physical Review E* **50**, 2347 (1994).
- [31] J. Araki and T. Munakata, *Phys. Rev. E* **52**, 2577 (1995).
- [32] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids: with applications to soft matter* (Academic press, 2013).