close-up

2成分流体におけるストークスの抵抗法則

好村滋行，岡本隆一

高校物理の力学で，しばしば以下のような問題を見かける。「雨滴は速さに比例する空気の抵抗力（比例係数はγ）を受けるため，地上に降ってくるころには一定の速度（終端速度）になってしまう。雨滴の質量をmとして，この終端速度を求めなさい」。正解は重力加速度をgとしてmg/γである。しかし，高校物理の範囲内で比例係数γの中身について問われることはない。

ストークスの抵抗法則

大学で流体力学を習うと，γの具体的な計算ができるようになる。そこで最初に扱うのは，半径Rの剛体球が，粘性率ηの流体中を一定速度uで運動するときの抵抗力である。流体に圧縮性がなく，さらにナビエ-ストークス方程式の線形化が可能な場合，剛体球が受ける抵抗力は$F = 6\pi\eta R u$で与えられる。これが1851年にストークス（G. G. Stokes）によって導かれた「ストークスの抵抗法則」である[1]。この法則は速度uが小さい極限で正しく，抵抗力Fと速度uの間の比例係数

$$\gamma = 6\pi\eta R$$

を抵抗係数とよぶ。抵抗係数γは粘性率と粒子半径に比例して大きくなり，日常的な感覚とも一致する。

上のストークスの抵抗法則は非常に有名であり，大学で物理や化学を学んだ方は，必ず一度は目にしているはずである。しかし，この表式を導く計算を自分の手でフォローした人は意外に少ないかもしれない。とても含蓄のあるエレガントな計算なので，興味のある方には，一度ストークスの足跡をたどってみることをお薦めしたい[2]。ところで，剛体球を液滴におき換えた場合への拡張が，1911年にリプチンスキー（W. Rybczynski）によって行われている。その場合，液滴内の流体の粘性率をη'（周囲の流体の粘性率はη）とすると，より一般的な抵抗係数は$\gamma = 2\pi\eta R(2\eta + 3\eta')/(\eta + \eta')$で与えられる[2]。ただし，液滴の形は表面張力の作用によって球形に保たれていると仮定する。この結果は，液滴内で流れが生じると，抵抗係数が少しだけ小さくなることを示している。剛体球の場合は$\eta' \to \infty$に対応し，当然ながら，上式はストークスの抵抗係数に帰着する。これ以外にも，球形と異なるさまざまな形状の物体にはたらく抵抗力の計算が数多くなされている。

ストークスの抵抗法則やその拡張は，それ自体，流体力学の問題として大変興味深いが，1905年のアインシュタイン（A. Einstein）のブラウン運動の論文で使われて，その重要性が飛躍的に高まった[3]。アインシュタインは，流体中でブラウン運動する剛体球の拡散係数Dが，粒子の抵抗係数γと結びついていることを発見し，

$$D = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\gamma} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta R}$$

で与えられることを示した。ただし，k_{B}はボルツマン定数，Tは絶対温度である。これは，ストークス-アインシュタインの関係式（Stokes-Einstein relation, SER）とよばれる。この関係式は，粒子位置のゆらぎを特徴づける拡散係数Dと，粒子の運動によるエネルギー散逸を担う粘性率ηを関係づけているので，より一般的には揺動散逸定理ともよばれる。SERを用いると，たとえば粒子の拡散係数Dを測定することによって，溶液の粘性率ηや，粒子の実効的な大きさRを求めることができる。動的光散乱法という実験手法は，ソフトマターや液体のダイナミクスを調べるために広く使われており，SERはその基本原理になっている。その場合，実際の粒子は完全な剛体球でなくても，実効的に半径Rの剛体球と等価と見なすため，Rは流体力学的半径ともよばれる。

マイクロレオロジー

近年では，マイクロレオロジー†という新しい実験手法において，SERが重要な原理として使われている。マイクロレオロジーとは，コロイド粒子などの微粒子のブラウン運動や外力に対する応答を検出することによって，きわめて微小量の物質の粘弾性を調べる手法である[4]。粘弾性とは，時間スケールに応じて，物質が粘性的（液体的）や弾性的（固体的）にふるまう性質を意味する。最近では生きている細胞1個の力学応答や，レオロジー的な性質も測定できるようになってきている。媒質が粘弾性体の場合，一般にその粘性率は時間（または周波数）に依存するようになる。マイクロレオロジーの理論では，媒質が粘弾性体であっても，形式的にストークスの抵抗法則が成り立つと仮定する。すなわち，時間的にラプラス変換された粘性率を$\eta(s)$として（sはラプラス空間の周波数），周波数に依存する抵抗係数が$\gamma(s) = 6\pi\eta(s)R$で与えられるとする。このときの粒子の運動を一般化されたランジュバン方程式を用いて記述すると，粒子のラプラス変換された平均2乗変位は以下の式で与えられる。

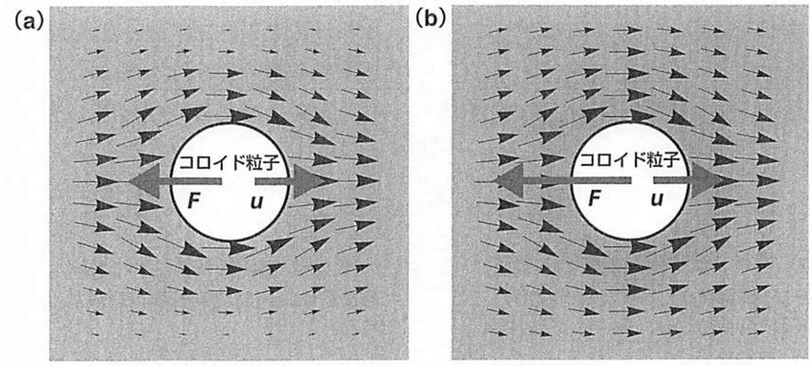
† 「今月のキーワード」(p.57)参照。

$$\langle \Delta r^2(s) \rangle = \frac{k_B T}{\pi s^2 \eta(s) R}$$

これは一般化されたストークス-アインシュタインの関係式(generalized SER, GSER)とよばれる。これより，粒子の平均2乗変位の時間依存性を測定してラプラス変換をすれば$\eta(s)$が求まり，さらに$s \to i\omega$という解析接続によって(ωはフーリエ空間の周波数)，複素粘性率$\eta^*(\omega)$もしくは複素弾性率$G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega)$が求まる。$G^*(\omega)$の実部と虚部は，それぞれ媒質の弾性と粘性を反映する量になっている。これが，粒子の熱ゆらぎ，すなわちブラウン運動を利用したパッシブマイクロレオロジーの原理である。

一方，光ピンセット法(集光したレーザー光を用いて微小物体を操る手法)でコロイド粒子に振動する外力を加え，その応答を測定する手法はアクティブマイクロレオロジーとよばれる。外力が十分に小さくて，外力と応答の間に比例の関係が成り立つ範囲では，パッシブとアクティブな測定はどちらも等価な結果を与える。上で述べたストークスの抵抗法則の拡張はまったく非自明であるにもかかわらず，均一かつ等方的な系では，多くの場合でGSERが成立することが経験的に知られている。そのため，ストークスの抵抗法則やGSERは，マイクロレオロジーのような最先端の実験においても重要な役割を果たしている。

ここで再び時代をさかのぼって，ストークスが最初に抵抗法則を導出したときの条件を，改めて確認しておこう。まず，剛体球の周囲の流体には圧縮性がなく，またレイノルズ数は小さいとして，線形化されたストークス方程式に従うとする。また，流体は空間的に均一であり，その粘性率ηは時間的にも空間的にも一定とする。さらに剛体球の表面において，粒子と流体の速度が一致するという境界条件を用いる。これをノンスリップ境界条件という。水のような単純流体における遅い流れを扱う場合，これらの条件はほぼ満たされる。しかし，ソフトマターのようにメソスケールの内部構造を有する粘弾性体の場合，空間的な均一性の仮定やノンスリップ境界条件などは，必ずしも成り立つとはかぎらない。したがって，ストークスの抵抗法則を生物やソフトマターの実験に適用するためには，空間的に不均一な媒質において，ストークスの抵抗法則がどのように拡張されるかを知っておく必要がある。

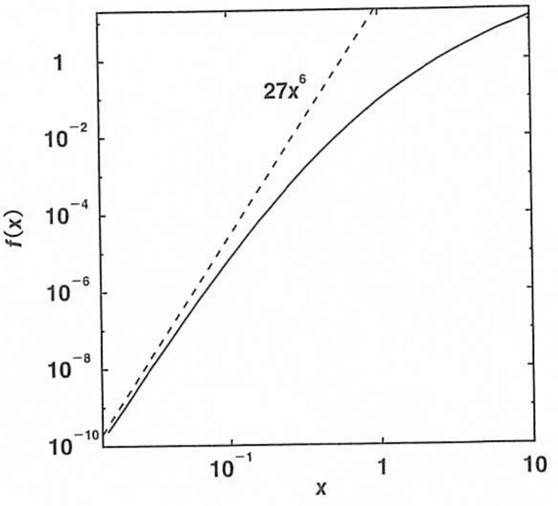


〈図1〉流体中でコロイド粒子を速度uで動かした場合の流速場

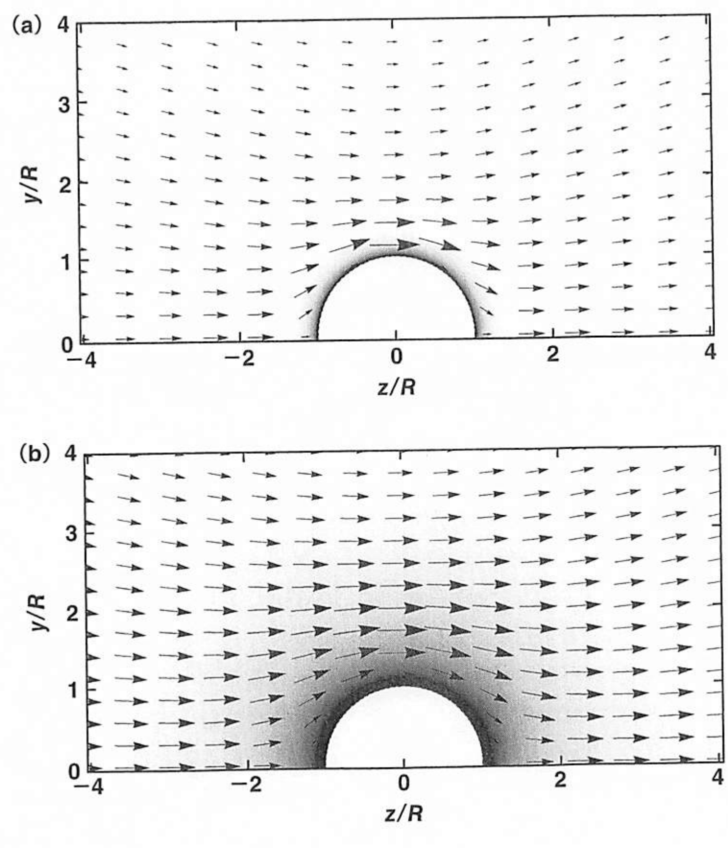
(a)単成分流体の場合。流体がコロイド粒子にひきずられて流れが生じる。(b)2成分流体の場合。コロイド粒子周囲に組成勾配が生じる。それに伴い，単成分の場合よりも広範囲に強い流れが生じて，コロイド粒子が流体から受ける抵抗力Fは，2成分流体の場合のほうが大きくなる。

2成分流体中のコロイド粒子

このような背景のもとで，われわれは2成分流体中における剛体球の抵抗係数が，溶液中の組成勾配によってどのような影響を受けるかを理論的に調べた[5)]。2成分流体にコロイド粒子などの剛体球を入れると，どちらか一方の成分が粒子表面に対して，より高い親和性をもつ。その結果，粒子の遠方で流体の組成は一定であっても(2成分流体は相分離していないとする)，粒子に近づくと親和性の高い成分の組成が大きくなり，粒子周囲に組成勾配ができる。つまり，〈図1〉に示すように，粒子の周囲には一方の成分のとり巻きのような吸着層が形成される。組成勾配が生じる空間スケールは，およそ相関長とよばれる長さで特徴づけられ，これは温度と遠方における組成に依存



〈図2〉ストークスの抵抗法則の補正
スケーリング関数 $f(x)$ のふるまい(実線)。ここで，$x=\xi/R$ であり，ξ は2成分流体の相関長，R は粒子半径である。点線は $x \ll 1$ の場合の漸近形 $f(x) \approx 27x^6$ である。



〈図3〉コロイド粒子周辺の濃度場(矢印)と組成場(濃淡)
(a) $x=0.1$，(b) $x=1$ (ただし，$x=\xi/R$)。なお，速度ベクトルは単成分流体の場合の速度分布との差を示している。

する。とりわけ，2成分流体の組成や温度が相分離の臨界点に近い場合，相関長は巨視的なスケールに成長するので，組成勾配の及ぶ範囲も増大する。組成勾配の結果として，2成分流体中のコロイド粒子は，吸着層で着膨れした状態と見なすことができる。すると，粒子の半径は実効的に相関長 ξ だけ増えるので，抵抗係数はおよそ $\gamma \approx 6\pi\eta(R+\xi)$ のようにふるまうと予想される。もしもこの考えが正しければ，抵抗係数の補正は相関長に比例することになる。

ところで，ここで議論しているコロイド粒子とは数十nm〜数μm程度の微小粒子のことであり，それを溶媒に分散させたコロイド溶液は典型的なソフトマターの一種である。コロイド粒子系は粒子間相互作用に応じて，結晶相や分散相，ガラスなどの多様な状態をとることから，統計物理学のモデル系として基礎的な研究が行われてきた。その一方で，コロイドは塗料やインク，化粧品，食料品などの日常的な製品で使われていることも強調しておきたい。コロイド溶液において，多成分溶媒の組成勾配がもたらす効果に関して，従来は静的な熱平衡状態を対象にする研究が多かった。たとえば，2成分溶媒の相分離点の近傍では，溶媒中のコロイド粒子間に引力がはたらいて凝集することなどがわかっている。

ストークスの抵抗法則の補正

われわれは，2成分流体の一方の成分とコロイド表面間の親和性を考慮した流体力学を定式化し，ストークスの抵抗法則がどのように変更されるかを調べた[5]。その結果，親和性が弱い極限で，抵抗係数が以下の表式で与えられ

ることを示した。

$$\gamma \approx 6\pi\eta R\left[1+Cf\left(\frac{\xi}{R}\right)\right]$$

ここで，Cは無次元の微小量であり，親和性の強さを表すパラメーター，粒子半径R，流体の輸送係数，2成分間の界面張力係数などを含む。また，$f(x)$は無次元量$x=\xi/R$を変数とするスケーリング関数である。このスケーリング関数のふるまいを〈図2〉に示す。とくに相関長が短い極限($x \ll 1$)において$f(x)$はxに比例せず，漸近的に$f(x) \approx 27x^6$のようにふるまうことがわかった。つまり，抵抗係数の補正は相関長ξの6乗に比例して増大し，単純に予想される線形的な依存性よりもはるかに強い補正効果が生じる。また，〈図3〉に示すように，粒子周辺の流体の組成分布や速度分布を解析したところ，組成勾配によって広い範囲で強い流れが生じるため，全体として抵抗係数が大きくなることが理解できる。このような効果は相関長が大きいほど顕著であるが，われわれの理論が正しいのはおよそ$x \approx 1$程度までである。

われわれの定式や計算のなかでは，いくつかの単純化や仮定をしている。おもなものは，(i)粘性率ηは一定として，局所的な組成に依存しない，(ii)コロイド粒子は電荷をもたず，溶媒は塩を含まない，(iii)2成分流体の熱力学的条件は，くりこみ効果が無視できる程度に臨界点から離れている，などである。(i)と(ii)は現実の多くの系では無視できないため，これらを考慮した計算は今後の課題である。また(iii)については，臨界点に近づくにつれて相関長は発散するので，抵抗係数への影響は大きいことが予想される。これらの課題がさらに明らかになれば，将来的にコロイド粒子の拡散の制御などの応用も可能になるであろう。なお，われわれと同様の手法を液滴や2次元系に拡張した計算は，すでに藤谷洋平によって行われている[6]。さらに，高分子溶液や液晶中のコロイド粒子，生体膜中のタンパク質の拡散など，濃度場や配向場などの環境に置かれた粒子の動力学の問題はバイオソフトマター系に数多く存在する。このような重要な問題においてさらなる研究の発展が期待される。

参考文献

1) G. G. Stokes: Trans. Cambr. Phil. Soc. **8**, 287(1851).
2) L. D. ランダウ，E. M. リフシッツ 著，竹内均 訳：『流体力学 1』(東京図書，1970).
3) A. Einstein: Ann. Phys. **17**, 549(1905).
4) T. M. Squires and T. G. Mason: Annu. Rev. Fluid Mech. **42**, 413(2010).
5) R. Okamoto, Y. Fujitani and S. Komura: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 084003(2013).
6) Y. Fujitani: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 124601(2013); ibid. **83**, 024401(2014).