

臨界点近傍の二成分流体一様相中を並進する  
液滴まわりの流れ

Flow around a Droplet Moving Translationally in  
a Near-Critical Binary Fluid Mixture

慶應義塾大学理工学部

物理情報工学科

学籍番号 60918037 藤谷研究室 福成 毅

指導教員 藤谷洋平

平成 26 年 2 月 10 日

# 目次

第1章	序論	1
1.1	コロイド分散系とは	1
1.2	粒子が受ける抵抗力	2
1.3	凝集と抵抗係数	2
1.4	臨界点近傍における二成分溶液中のコロイド粒子	3
1.5	本論文の構成	4
第2章	理論	7
2.1	球が止まっている時	7
2.2	粒子が動いている時	9
2.3	抵抗係数の補正項の導出	11
第3章	結果・考察	18
3.1	抵抗係数の計算結果	18
3.2	$\zeta_c, \psi$ 各所での液滴まわりの流れ	26
3.3	$x$ 軸上における $z$ 方向の $\Delta v$	33
3.4	$x/r_0 \rightarrow \infty$ における $x$ 軸上の $\Delta v_z$ と $\zeta_c \ll 1$ での漸近線の比較	39
3.5	外部領域界面における $\Delta v_z$ の勾配について	43
第4章	結論	44
付録A	Appendix	45
A.1	流れ関数から求める一成分中における液滴の抵抗係数	45
	謝辞	48
	参考文献	49

# 第1章 序論

## 1.1 コロイド分散系とは

液体中に直径約数 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  の微細な粒子が分散している系をコロイド分散系という。身近な例だと、牛乳や泥水などがあてはまる。牛乳のような分散質が液体のコロイド分散系は一般的にエマルション (emulsion) といい、それに対し泥水のような分散質が固体の場合はサスペンション (suspension) という。コロイドの分散媒は主として液体あるいは固体の場合が多いが、分散媒が気体の場合もありそのようなコロイドはエアロゾル (aerosol) という。また、コロイド粒子の形状も球状、棒状、板状、繊維状、膜状と様々な形状で存在する。

コロイドはその構造により、高分子コロイド、会合コロイド (ミセル)、分散コロイドに分類することができるが、上記の例は分散コロイドである。分散コロイド (dispersed colloid) とは、溶媒には本来溶解しない不溶性物質の分散系のことである。そのため分散コロイドは熱力学的に不安定な系のため、安定になろうと凝集する傾向がある。粒子が凝集して大きな粒子になると、浮遊するか沈殿するかという状態になってしまいコロイドではなくなってしまう。

分散コロイドが凝集しないようにするためには二つの方法がある。第一の方法として、粒子表面を帯電させることが挙げられる。たとえば、粒子表面を負に帯電させたとする。このとき溶液は電氣的に中性であるため、粒子表面電荷と同じ量の陽イオンがコロイド粒子を取り巻く。このような表面電荷と反対符号のイオンを対イオンといい、次の Fig.1.2 のような電気二重層 (electric double layer) ができる。但し陽イオンはこの表面電荷に引きつけられているものの、液中を自由に動いて遠くまで広がっていくことができるため、2つの粒子が凝集しようと接近しても、外側にある対イオン同士が衝突しあい、その結果クーロン力の反発が働いて、粒子の凝集を防ぐことができる。第二の方法として粒子表面を溶媒分子で覆うことが挙げられる。コロイド粒子が互いに接近しても、表面を覆っている溶媒分子が離れなければ、コロイド粒子間の衝突を避けることができる。

コロイド粒子のうち主に第一の方法で水中に分散している場合、疎水コロイド (hydrophobic colloid) と呼ばれる。水に対して不溶であるため、本来沈降すべき物質がコロイドの大きさになったうえに何らかの理由で表面が帯電したためにコロイド粒子が分散状態を形成したものである。第二の方法で水中に分散している場合、親水コロイド (hydrophilic colloid) という。コロイド表面に溶媒である水分子がべっとりくっついて離れないのはそれだけ水に対して親和性が高いからである。

一般的に疎水コロイドは  $Au$  や  $AgCl, Fe(OH)_3, C, S$  といった無機物質である。親水コロイドはセッケン、寒天、蛋白質などの有機物質である [1]。本稿では粒子を液滴としたエマルションに着目する。

## 1.2 粒子が受ける抵抗力

温度一定の静止した一成分流体中に液滴粒子を置き、十分小さな一定速度  $U$  で並進移動させると、周囲の流体から粒子の進行方向と逆の、速度に比例した抵抗力を受ける (Fig.1.1)。この比例定数を抵抗係数といい、半径  $r_0$  の液滴の抵抗係数  $\gamma_0$  は、

$$\gamma_0 = 6\pi r_0 \tilde{\eta} \frac{1 + \frac{2}{3}\psi}{1 + \psi} \quad (1.1)$$

となるが、これは Hadamard と Rybcynski により独立に計算がなされた [2]。ここで  $\tilde{\eta}$  は液滴外部の粘性係数、 $r_0$  は液滴の半径である。液滴内部の粘性係数を  $\bar{\eta}$  したとき  $\psi = \tilde{\eta}/\bar{\eta}$  である。Fig.1.1 において黒の矢印が流線を表している。流線とは粒子からみた流れの相対速度ベクトルを接線とした曲線群のことである。液滴内部にも流れの循環が形成されているのが特徴的である。 $\psi$  を小さくすると内部の循環が弱くなり、 $\psi = 0$  の時は内部の循環がなくなり、粒子を剛体球とした場合と等しくなる。この時式 (1.1) は次式のようにストークスの式 [3] と一致する。

$$\gamma_0 = 6\pi r_0 \tilde{\eta} \quad (1.2)$$

ここまでで流れの指標を表すレイノルズ数が小さいことを前提としている。ゆえに粒子半径が十分小さいことを仮定しており、これらの抵抗係数は微小なコロイド粒子にも適用することができる。

## 1.3 凝集と抵抗係数

液滴の凝集を起こす力は熱エネルギーに基づくブラウン運動とせん断力である。ブラウン運動で2個の液滴が凝集する場合、作用する運動エネルギーは  $k_B T$  と考えることが出来る。ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度を指す。エネルギー障壁を越えて凝集する確率は  $\exp(-w_{max}/k_B T)$  で表される。ここで  $w_{max}$  はエネルギー障壁の高さである。 $w_{max}$  が  $20k_B T$  を越えると実質的に確率は0になり、凝集に対して安定になる。せん断力が有る場合はエネルギー障壁を越え、凝集が起こる。

凝集が進行すると、粒子の数は次式のように低下する。

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{2} F E \quad (1.3)$$

ここで、 $dn/dt$  は凝集速度、 $n$  は粒子の数密度、 $F$  は衝突頻度 (単位体積、単位時間に衝突する回数)  $E$  は凝集率 (例として衝突した粒子がすべて合一するなら  $E = 1$ 、まったく合一しない場合を  $E = 0$  としている) である。上式の  $1/2$  は二つの粒子が合一して一つの粒子になることを意味している。

衝突頻度  $F$  についてみると、衝突はブラウン運動、重力、せん断力により起こると考えられる [4]。以下はブラウン運動に着目する。ブラウン運動に基づく衝突頻度  $F_B$  は次式で表される [5]。

$$F_B = 8\pi D n^2 \quad (1.4)$$

$D$  は粒子の拡散係数を表す。拡散係数は、ストークス-アインシュタインの式 [6]

$$D = \frac{K_B T}{\gamma_0} \quad (1.5)$$

より粒子の拡散係数は抵抗係数と反比例する。拡散係数はこのように凝集のダイナミクスに関係し、上式から抵抗係数より拡散係数がわかる。そのため粒子の抵抗係数を求めることがコロイド分散系の物性を知る上で重要な要素の一つとなる。

## 1.4 臨界点近傍における二成分溶液中のコロイド粒子

二成分からなる一様な混合液体は、温度などの条件を変化させることによってそれぞれの溶液層に分離する (二液相分離)。一様層側から特定の温度 (相図上での共存線の傾きが 0 になる温度) 付近へ二成分溶液を近づけると濃度の揺らぎが非常に大きくなる。このときの温度を臨界点、またその付近を臨界点近傍という。

このような臨界点近傍の条件下にある二成分溶液の中にコロイド粒子が分散している状態を考える。例に疎水コロイドの場合、二成分溶液のうち片方の成分が極性をもっているときに、疎水コロイドの表面は帯電しているので対イオン同士が引き合い、二成分溶液間にコロイド粒子に対して親和性の差が生じる。これを選択的溶媒表面効果 (Preferential Attraction) という。これにより片方の成分がコロイド粒子に集まり、遠方では二成分溶液の密度差は一定であるが、粒子周辺が『着膨れ』したような密度勾配ができる。こうした表面効果を得るには、前述のような臨界点近傍の一様相という条件を置く必要がある。また密度の相関関数の減衰の特徴的な長さを相関距離といい、本稿では相関距離は粒子周りの親和層の特徴的な厚さとしている。

表面効果によって起こる密度勾配が流体のダイナミクスに影響を及ぼすため、式 (1.1) が成り立たなくなる。先に述べた相関距離を  $\xi_c$  とする。粒子の半径は  $r_0 + \xi_c$  を見かけの半径と見なすと、この見かけの半径を単純に扱うことで抵抗係数は

$$6\pi r_0 \tilde{\eta} \{1 + (\xi_c/r_0)\} \quad (1.6)$$

と  $\xi_c$  に線形依存して大きくなるというのが今までの仮説であった。しかし実際には、粒子が剛体球において、 $\xi$  に比例せずに粒子周辺でより強い流れが生じ、特に相関距離が短いときは抵抗係数の補正は  $\xi$  の 6 乗に比例するということがわかっている [7]。吸着層の分だけ粒子が流体をひきずると考え、まわりの粒子が液滴の場合においても抵抗係数が増加すると直感的に考えられるが、 $\xi$  と  $\psi$  によっては抵抗係数が小さくなることがあるということが示された [8]。液滴粒子周りの流れを計算することでこの現象の原因を探ることが本研究の目的である。

## 1.5 本論文の構成

本論文は四つの章と付録から構成される。第二章では抵抗係数の導出の計算を示す。第三章では計算結果や流体の流れ図、及びそれらの考察を示す。第四章では結論を示す。

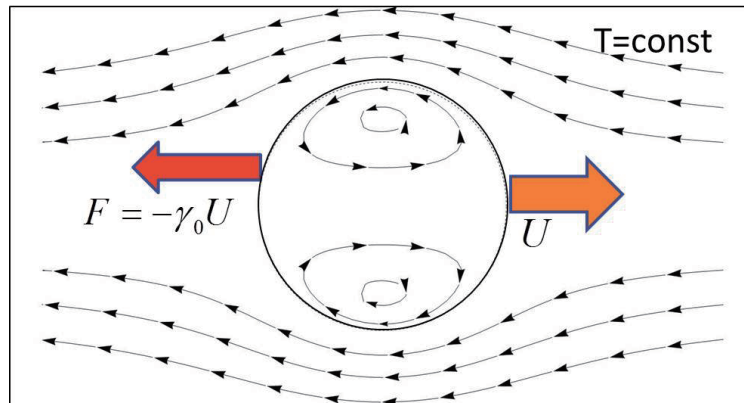


Fig. 1.1: 粘性流体中を並進する液滴粒子が受ける力

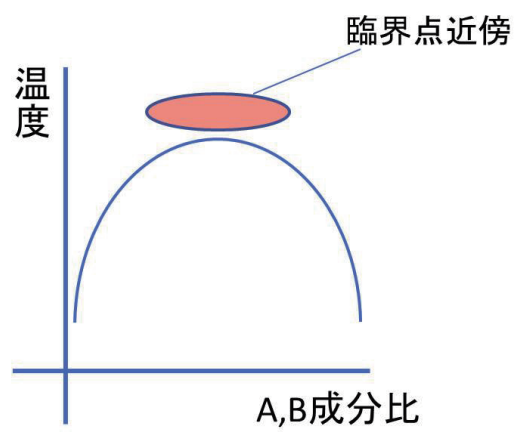


Fig. 1.2: 臨界点近傍の一様相

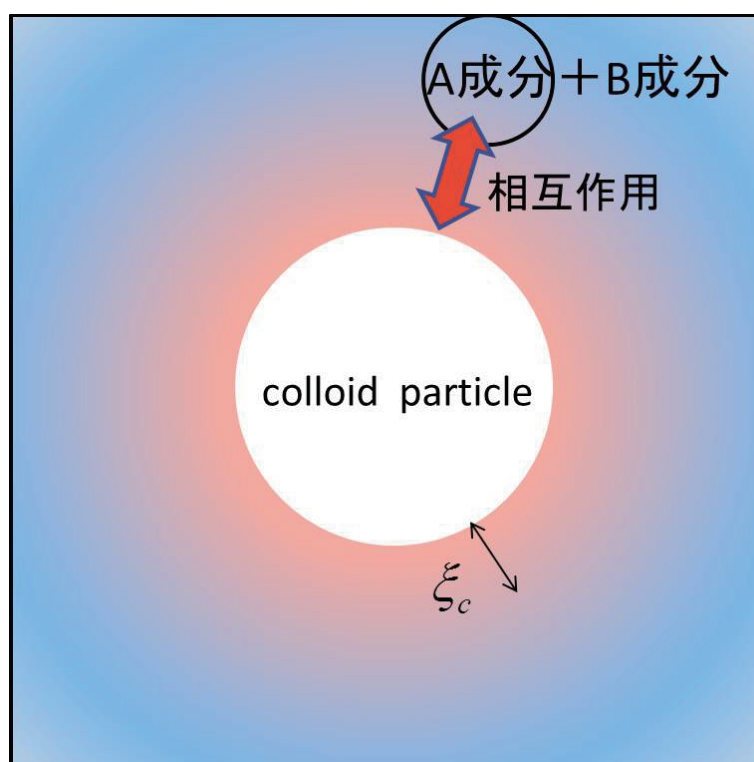


Fig. 1.3: 二成分流体中の粒子



## 第2章 理論

### 2.1 球が止まっている時

一方の成分が球との親和性により生じた質量密度差の分布が球からの距離  $r$  にどのように依存するのかわを示す [9]。コロイド粒子が二成分流体中に静止している時を考える。二成分流体中の温度は一樣で等温である。また簡単のため二成分の粘性係数は等しく  $\tilde{\eta}$  とする。座標はコロイド粒子の中心を原点とした球座標系  $(r, \theta, \varphi)$  で考える。

二成分流体、A 成分、B 成分の質量密度をそれぞれ  $\rho_A$ 、 $\rho_B$  と書き、その和と差をそれぞれ  $\rho_{tot} = \rho_A + \rho_B$ 、 $\phi = \rho_A - \rho_B$  と定めるが、非圧縮条件より  $\rho_{tot}$  は定数となる。また対称性より  $\varphi$  は  $\theta, \phi$  に依存せず、 $r$  のみに依存するので  $\varphi$  は  $\varphi(r)$  とかける。 $\rho_A$ 、 $\rho_B$  は粒子から十分離れたところで等しいものとする。

コロイド外部の流体を  $C^e$ 、表面を  $\partial C$  として、系全体の自由エネルギー汎関数は、Ginzburg-Landau 方程式に表面項を加えた次式で与えられる。

$$\mathcal{F} = \int_{C^e} d\mathbf{r} \left\{ f(\varphi(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} |\nabla \varphi(\mathbf{r})|^2 \right\} + \int_{\partial C} dS f_s(\varphi(\mathbf{r})) \quad (2.1)$$

$f(\phi)$  は流体のエネルギー密度、 $f_s(\phi)$  は粒子表面のエネルギー密度、 $M$  は溶液固有の定数である。また、 $f(\phi)$ 、 $f_s(\phi)$  はそれぞれ次式で与えられる。

$$f(\varphi) = \frac{a}{2} (\varphi - \varphi_\infty)^2 + \mu^{(0)} (\varphi - \varphi_\infty) \quad (2.2)$$

$$f_s(\varphi) = h_0 - h\varphi \quad (2.3)$$

$\varphi_\infty$  は無限遠における二成分の質量密度差で、 $h$ 、 $h_0$  は定数である。系は与えられたものであり、密度差の体積分は一定であることから、 $\mathcal{F}$  について変分法を用いて、

$$\delta \left[ \mathcal{F} - \mu^{(0)} \int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) \right] = 0 \quad (2.4)$$

を満たす  $\mathcal{F}$  をもとめればよい。 $\mu^{(0)}$  は未定定数である。 $C_e$  と  $\partial C$  に関する条件が得られ、それぞれ次式となる。

$$f'(\varphi(\mathbf{r})) - M\Delta\varphi(\mathbf{r}) = \mu^{(0)} \quad \text{in } C_e \quad (2.5)$$

$$Me_r \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}) = f'_s(\varphi) \quad \text{at } \partial C \quad (2.6)$$

式 (2.3) より式 (2.6) の右辺は  $-h$ 、式 (2.5) より  $r \rightarrow \infty$  で  $\mu^{(0)} = f(\phi_\infty)$  となる。流体の  $A, B$  成分それぞれの単位質量あたりの化学ポテンシャルを  $\mu_A, \mu_B$  とすると、式 (2.5) の  $\mu$  は、 $A, B$  成分の化学ポテンシャル差  $(\mu_A - \mu_B)/2$  であり、

$$\mu_A \delta \rho_A + \mu_B \delta \rho_B = (\mu_A + \mu_B) \delta \rho_{tot} / 2 + (\mu_A - \mu_B) \delta \phi / 2 \quad (2.7)$$

の関係がある。 $\delta$  は微小変位を表す。また、無次元数

$$\zeta_c \equiv \frac{1}{a} \sqrt{\frac{M}{f''(\phi_\infty)}} \quad (2.8)$$

を定義する。密度差  $\phi$  は  $r$  にのみ依存するので、式 (2.5) を線形化し、

$$f'(\phi) = \mu + f''(\phi_\infty)(\phi - \phi_\infty) \quad (2.9)$$

と線形化すると、 $\phi(r)$  は  $\zeta_c$  を用いて以下のようになる。

$$\varphi(r) = \varphi_\infty + \frac{hr_0 e^{(1-\rho)/\zeta_c}}{M\rho(1+\zeta_c^{-1})} \quad \text{for } r > r_0 \quad (2.10)$$

となる。 $\rho$  は  $\rho = r/r_0$  であり、粒子の半径  $r_0$  と  $r$  の比を表している。

## 2.2 粒子が動いている時

粒子が流体中を速度  $U$  で並進するときを考える。流体は局所平衡を仮定しているので、式 (2.1) は局所の自由エネルギーの和とみなすことができる。モデル  $H$  を考えて、臨界点近傍における粒子に働く応力テンソルの可逆部分  $\Pi$  は以下のようになる。

$$\Pi = p\mathbf{1} + p_{\text{osm}}\mathbf{1} + \Pi_{\text{grad}} \quad (2.11)$$

となる。 $\mathbf{1}$  は等方性テンソルである。 $p$  は密度差を考えていなくても加わってくる圧力であり、定常状態の非圧縮条件のもとでは  $r$  のみに依る。 $p_{\text{osm}}$  は密度差によって生じる浸透圧であり、 $\Pi_{\text{grad}}$  は密度差の勾配によって生じる圧力である。これらはそれぞれ以下のようになる。

$$p_{\text{osm}} = \phi f'(\varphi) - f(\varphi) \quad (2.12)$$

$$\Pi_{\text{grad}} = -M \left( \frac{1}{2} |\nabla \varphi|^2 + \varphi \Delta \varphi \right) \mathbf{1} + M \nabla \varphi \nabla \varphi \quad (2.13)$$

液滴外の化学ポテンシャル差は

$$\mu(\mathbf{r}) = f'(\varphi(\mathbf{r})) - M \Delta \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

であり、上式は以下のようなギブス デュエムの関係を満たす。

$$\varphi \nabla \mu = \nabla p_{\text{osm}} + \nabla \cdot \Pi_{\text{grad}} \quad (2.15)$$

ここでは粘性による応力テンソルと二成分流体間の拡散流動によって流体の散逸が生じることを考える。散逸によっても応力は生じ、この応力のテンソルは  $\tau = 2\eta E$  と書ける。 $E$  はひずみ速度テンソルであり、以下のように定義される。

$$E \equiv \frac{1}{2} \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right) \quad (2.16)$$

$\mathbf{v}$  は流体の速度ベクトル、 $^T$  は転置を示す。コロイド運動の場合は十分遅い速度の併進を考えているのでストークス近似が適用できる。つまり慣性項が無視される。流体のダイナミクスを表す支配方程式は以下の3式で表される。

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (2.17)$$

$$0 = -\nabla (p + p_{\text{osm}}) - \nabla \cdot \Pi_{\text{grad}} + \tilde{\eta} \Delta \mathbf{v} \quad (2.18)$$

$$0 = -\mathbf{v} \cdot \nabla \varphi + L \Delta \mu \quad (2.19)$$

式 (2.17) は非圧縮条件であり、二成分の密度の和は一定であることを表している。式 (2.18) は慣性項を無視した流体の運動方程式である。式 (2.19) は密度差が系全体で一定であることを表している。 $L$  はオンサーガー係数を呼ば

れ、正の定数である。

非平衡熱力学によると二成分間の相互拡散流  $j_{\text{irr}}$  は化学ポテンシャルの勾配に比例する。

$$j_{\text{irr}} = -L\nabla\mu \quad (2.20)$$

散逸流速の保存則

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\nabla(\varphi\boldsymbol{v} + j_{\text{irr}}) \quad (2.21)$$

の左辺は密度差が一定であることから 0 になる。この式に式 (2.20) と式 (2.17) を代入することで式 (2.19) が得られる。

## 2.3 抵抗係数の補正項の導出

微小の無次元パラメータ  $\epsilon$  を用いて、前章の支配方程式を  $\varphi(\mathbf{r}), p(\mathbf{r}), \mathbf{v}(\mathbf{r}), \mu(\mathbf{r})$  に関する摂動を考えることで解く。コロイド粒子の中心を原点として、その周りを流体が流れるものとして考える。十分小さな速度の次元をもつスカラー量  $U$  を定義し、粒子から十分離れたところでは、流体は一様な流れになる。

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) \rightarrow -\epsilon U \mathbf{e}_z \quad \text{as } r \rightarrow \infty \quad (2.22)$$

液滴から十分離れたところでは、圧力は  $p + p_{\text{osm}}$  となり、これは  $\Pi_{\text{grad}}$  が 0 になるからである。また密度差と圧力は前章で議論されているような平衡状態の時と同じと仮定している。このため  $r \rightarrow \infty$  において次式を得る。

$$\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_\infty, \quad p(\mathbf{r}) \rightarrow p_\infty, \quad \text{and } \mu(\mathbf{r}) \rightarrow \mu^{(0)} \quad (2.23)$$

また、まわりの流体は液滴界面を通過しないため、

$$v_r \rightarrow 0 \quad \text{at } r \rightarrow r_0 \quad (2.24)$$

となる。つまり界面において法線方向には流れは無く、接線方向の流れは連続である。拡散流束の法線方向は界面上で 0 になり、次式を得る。

$$\mathbf{e}_r \cdot \nabla \mu \rightarrow 0 \quad \text{as } r \rightarrow r_0 \quad (2.25)$$

法線方向にかかる応力も流速同様に界面上で連続である。ここでは液滴の変形と、球形を保つ為に働く力を考えないものとする。

さて、 $\varphi(\mathbf{r}), p(\mathbf{r}), \mathbf{v}(\mathbf{r}), \mu(\mathbf{r})$  を以下のように摂動展開させる。

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}) &= p^{(0)}(r) + \epsilon p^{(1)}(\mathbf{r}), \\ \mathbf{v}(\mathbf{r}) &= \epsilon \mathbf{v}^{(1)}(\mathbf{r}), \\ \varphi(\mathbf{r}) &= \varphi^{(0)}(r) + \epsilon \varphi^{(1)}(\mathbf{r}), \\ \mu(\mathbf{r}) &= \mu^{(0)} + \epsilon \mu^{(1)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

$\epsilon$  のかかる  $^{(1)}$  の関数は一次の摂動項を表す。液滴内部においては  $A$  成分と  $B$  成分が存在しないので、式 (2.26) の下二つの式は  $r \rightarrow r_0$  では定義されない。また  $\phi^{(0)}, p^{(0)}, \mu^{(0)}$  はそれぞれ粒子静止時の密度差、圧力、化学ポテンシャルである。

ここで、 $1 < \rho \equiv r/r_0$  において  $\phi'^{(0)}(r) = -h\kappa(\rho)/(M\rho^2)$  となるように以下を定義する。

$$\kappa(\rho) \equiv \frac{\rho + \zeta_c 1 + \zeta_c^{(1-\rho)/\zeta_c}}{e} \quad (2.27)$$

式 (2.5),(2.12)-(2.14) より液滴外において以下を得る。

$$\mu^{(1)} = f''(\varphi^{(0)}) \varphi^{(1)} - M \Delta \varphi^{(1)}, \quad (2.28)$$

$$p_{\text{osm}}^{(1)} = f''(\varphi^{(0)}) \varphi^{(0)} \varphi^{(1)}, \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{grad}}^{(1)} &= M (\nabla \varphi^{(0)} \cdot \nabla \varphi^{(1)} + \varphi^{(1)} \Delta \varphi^{(0)} + \varphi^{(0)} \nabla \varphi^{(1)}) \mathbf{1} \\ &+ M (\nabla \varphi^{(0)} \nabla \varphi^{(1)} + \nabla \varphi^{(1)} \nabla \varphi^{(0)}). \end{aligned} \quad (2.30)$$

式 (2.18),(2.19) より液滴外において以下を得る。

$$\mathbf{v}^{(1)} \cdot \nabla \varphi^{(0)} = L \Delta \mu^{(1)}, \quad (2.31)$$

$$\nabla p^{(1)} = -\varphi^{(0)} \nabla \mu^{(1)} + \tilde{\eta} \Delta \mathbf{v}^{(1)}. \quad (2.32)$$

式 (2.32) は右辺の第一項をなくし、液滴外側の粘性係数  $\tilde{\eta}$  を液滴内側の粘性係数  $\bar{\eta}$  に置き換えることで液滴内部の式を得る。摂動項の境界条件は式 (2.6) を利用して以下ようになる。

$$\varphi^{(1)}, p^{(1)}, \mu^{(1)} \rightarrow 0 \quad \text{and} \quad \mathbf{v}^{(1)} \rightarrow -U \mathbf{e}_z \quad \text{as } r \rightarrow \infty, \quad (2.33)$$

$$v_r^{(1)} \rightarrow 0 \quad \text{as } r \rightarrow r_0 \quad (2.34)$$

$$\mathbf{e}_r \cdot \nabla \varphi^{(1)}, \quad \mathbf{e}_r \cdot \nabla \mu^{(1)} \rightarrow 0 \quad \text{as } r \rightarrow r_0 +. \quad (2.35)$$

ここからは  $\mu^{(1)}, p^{(1)}, \Pi_{\text{grad}}^{(1)}$  を  $r$  の関数と  $\theta$  の関数に球面調和関数を用いて変数分離することによって解く。特に  $r^{(1)}$  についてはベクトル球面調和関数を用いるが、軸対象性により以下の (1,0) 成分のみ用いる [10]。

$$\mathbf{P}_{10}(\theta, \phi) = \mathbf{e}_r Y_{10} \quad \text{and} \quad \mathbf{B}_{10}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} r \nabla Y_{10}(\theta, \phi) \quad (2.36)$$

ここで (10) 成分の球面調和関数は  $Y_{10}(\theta) = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$  である。文献 [10] の Appendix B の境界条件を本稿の条件に置き換えることで以下のように展開式を得られる。 $r > r_0$  において

$$\mu^{(1)}(\mathbf{r}) = Q_{10}(r) Y_{10}(\theta, \phi) \quad (2.37)$$

となり、 $r \neq r_0$  においては、

$$\begin{aligned} p^{(1)}(\mathbf{r}) &= p_{10}(r) Y_{10}(\theta, \phi) \\ \mathbf{v}^{(1)}(\mathbf{r}) &= R_{10}(r) \mathbf{P}_{10}(\theta, \phi) + T_{10}(r) \mathbf{B}_{10}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.38)$$

となる。 $Q_{10}, R_{10}, T_{10}$  は膨張係数と呼ばれるものである。式 (2.38) を式 (2.17) に代入すると  $T_{10}$  は以下ようになる。

$$T_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} r^{-1} \partial_r r^2 R_{10} \quad (2.39)$$

式 (2.37) と式 (2.38) を式 (2.31) と式 (2.32) に代入することで以下を得る。

$$L \left( \partial_r^2 + 2r^{-1} \partial_r - 2r^{-2} \right) Q_{10} = R_{10} \partial_r \varphi^{(0)} \quad (2.40)$$

また、

$$p_{10} - \tilde{\eta} \left( \frac{1}{2} r^2 \partial_r^3 + 3r \partial_r^2 + 2\partial_r \right) R_{10} = -\varphi^{(0)} Q_{10} \quad (2.41)$$

となる。式 (2.32) の左辺は渦なし場のため、式 (2.37)-(2.39) を用いて以下を得る。

$$\tilde{\eta} \left( r^2 \partial_r^4 + 8r \partial_r^3 + 8\partial_r^2 - 8r^{-1} \partial_r \right) R_{10} = 2Q_{10} \partial_r \varphi^{(0)} \quad (2.42)$$

式 (2.41) と式 (2.42) は右辺を 0 にして  $\tilde{\eta}$  を  $\bar{\eta}$  に置き換えれば液滴内部についての式となる。式 (2.40)-(2.42) はそれぞれ文献 [7] の式 (B.3),(B.6),(B.8) の (1,0) モードに対応する。式 (2.33)-(2.35) より以下を得る。

$$p_{10}, Q_{10} \rightarrow 0 \quad \text{and} \quad R_{10} \rightarrow -\sqrt{4\pi/3}U \quad \text{as } r \rightarrow \infty, \quad (2.43)$$

$$R_{10} \rightarrow 0 \quad \text{as } r \rightarrow r_0, \quad \text{and} \quad \partial_r Q_{10} \rightarrow 0 \quad \text{as } r \rightarrow r_0 +. \quad (2.44)$$

文献 [ ] と異なるのは、界面で接線方向の速度場を持っているため  $r = r_0$  において  $\partial_r R_{10} = 0$  と置くことができない、そのため  $T_{10}$  は界面でいつも 0 になるとは限らない。

式 (2.28) と式 (2.37) より液滴外において以下を得る。

$$\{f''(\varphi^{(0)}) - M\Delta\} \varphi^{(1)}(\mathbf{r}) = Q_{10} Y_{10} \quad (2.45)$$

次式を満たすように  $G_{10}(r)$  を定義する。

$$\varphi^{(1)}(\mathbf{r}) = G_{10}(r) Y_{10}(\theta, \phi) \quad (2.46)$$

式 (2.33) と式 (2.35) より  $G_{10}(r)$  について以下を得る。

$$G_{10}(r) \rightarrow 0 \quad \text{as } r \rightarrow \infty, \quad \text{and} \quad \partial_r G_{10}(r) \rightarrow 0 \quad \text{as } r \rightarrow r_0 + \quad (2.47)$$

$\rho \equiv r/r_0$  を用いて  $\mathcal{R}(\rho) \equiv R_{10}(r)/U$  を導入する。式 (2.38) の二つ目の式は式 (2.39) を用いて以下のように書き直す。

$$\mathbf{v}^{(1)}(\mathbf{r}) = U \left\{ \mathbf{e}_r Y_{10}(\theta, \phi) + \mathbf{e}_\theta \frac{\partial Y_{10}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \left( \frac{\rho}{2} \partial_\rho + 1 \right) \right\} \mathcal{R}(\rho) \quad (2.48)$$

式 (2.10),(2.40),(2.43),(2.44) より  $h$  が 0 になる時  $Q_{10}$  は 0 になることがわかる。以下を定義する。

$$\mathcal{Q}(\rho) \equiv \frac{3MLQ_{10}(r)}{Uhr_0^2} \quad \text{for } \rho > 1 \quad (2.49)$$

また、無次元パラメータ  $\lambda$  を以下のように定義する。

$$\lambda \equiv \frac{hr_0^2}{3M\sqrt{5}L\tilde{\eta}} \quad (2.50)$$

式 (2.45) と式 (2.47) を考慮すると、 $h$  が 0 になる時は  $G_{10}$  は 0 になる。そのため以下を導入することができる。

$$\mathcal{G}(\rho) \equiv \frac{hG(r)}{\tilde{\eta}U\lambda^2} \quad \text{for } \rho > 1 \quad (2.51)$$

ここで  $\mathcal{G}(1)$  は上式を  $\rho \rightarrow 1+$  の極限をとることで得られるものとする。

式 (2.16) の  $v$  を  $v^{(1)}$  と置き換えることで  $E^{(1)}$  を定義し、式 (2.48) を用いて以下を得る。

$$E_{rr}^{(1)} = \frac{\partial v_r^{(1)}}{\partial r} = \partial_r R_{10} Y_{10} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} E_{r\theta}^{(1)} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial v_r^{(1)}}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^{(1)}}{r} + \frac{\partial v_\theta^{(1)}}{\partial r} \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial Y_{10}}{\partial \theta} \left( \frac{1}{2} r \partial_r + 1 \right) \partial_r R_{10} \end{aligned} \quad (2.53)$$

線形順序を考え、液滴外部の応力は次式と  $\epsilon$  をかけたものによって与えられる。

$$\sigma^{(1)} \equiv - (p^{(1)} + p_{\text{osm}}^{(1)}) \mathbf{1} - \Pi_{\text{grad}}^{(1)} + 2\eta E^{(1)} \quad (2.54)$$

液滴内部の応力は式 (2.54) における  $p_{\text{osm}}$  と  $\Pi_{\text{grad}}$  を 0 としたものと等しい。

式 (2.6) のため、 $r \rightarrow r_0+$  においては  $\varphi'^{(0)} = -h/M$  となる。式 (2.28)-(2.30)、(2.36)、(2.41)、(2.44)、(2.47)、を用いることで  $\sigma^{(1)} \cdot \mathbf{e}_r$  は液滴のすぐ外側つまり、 $r \rightarrow r_0+$  では以下のようになることがわかる。

$$\begin{aligned} & \left\{ -\tilde{\eta} \left( \frac{1}{2} r_0^2 \partial_r^3 + 3r_0 \partial_r^2 \right) R_{10} + MG_{10} \Delta \varphi^{(0)} \right\} \mathbf{P}_{10} \\ & + \left\{ \frac{\tilde{\eta}}{\sqrt{2}} (r_0 \partial_r^2 + 2\partial_r) R_{10} + \frac{h\sqrt{2}}{r_0} G_{10} \right\} \mathbf{B}_{10} \end{aligned} \quad (2.55)$$

$\gamma$  を抵抗係数として、液滴にかかる抵抗力は  $\epsilon$  のオーダーで  $-\epsilon\gamma U \mathbf{e}_z$  となる。式 (2.26) での無摂動項は  $r$  にしか依存しないので抵抗力に関係しない。 $\sigma^{(1)}$  は 2 階のテンソルであるため、

$$-\gamma U = \int_{\partial C+} dS \mathbf{e}_z \cdot \sigma^{(1)} \cdot \mathbf{e}_r \quad (2.56)$$

この式の中に (2.55) と (2.36) を代入することで抵抗係数を求めていく。弱い相互作用による密度差は式 (2.10) のように求められているが、これが式 (2.55) では以下のようになる。

$$\Delta \varphi^{(0)} \rightarrow \frac{h}{Mr_0 \zeta_c (1 + \zeta_c)} \quad \text{as } r \rightarrow r_0+ \quad (2.57)$$



以下を代入して、

$$W(\zeta_c) \equiv 2 + \frac{1}{\zeta_c^2 + \zeta_c} \quad (2.58)$$

式 (2.56) の右辺は以下ようになる。

$$2r_0\tilde{\eta}U\sqrt{\frac{\pi}{3}}\left\{\lambda^2W(\zeta_c)\mathcal{G}(1)-\lim_{\rho\rightarrow 1+}\left(\frac{1}{2}\rho^3\partial_\rho^3+2\rho^2\partial_\rho^2-2\rho\partial_\rho\right)\mathcal{R}(\rho)\right\} \quad (2.59)$$

文献 [1] と [2] に示されるように、式 (2.40) の同次方程式の独立解は  $\{r^{-2}, r\}$  であり式 (2.42) のそれは  $\{r^{-3}, r^{-1}, 1, r^2\}$  である。液滴の内部では、式 (2.42) の右辺は 0 としてよい。 $\mathcal{R}(\rho)$  の一般解は以下ようになる。

$$\mathcal{R}(\rho) = b(\rho^2 - 1) \quad \text{for } \rho < 1 \quad (2.60)$$

$b$  は定数である。式 (2.25) の前後で述べられている連続性から  $T_{10}$  と  $\sigma^{(1)} \cdot e_r$  の接線方向成分は  $r = r_0$  で連続でなければならない。式 (2.39) と式 (2.44) より  $b$  は次式を満たす。

$$\lim_{\rho\rightarrow 1+} \partial_\rho R = 2b \quad (2.61)$$

式 (2.55) と式 (2.60) を考慮して以下が与えられる。

$$\begin{aligned} & \tilde{\eta} \lim_{\rho\rightarrow 1} \{(\partial_\rho^2 + 2\partial_\rho)\mathcal{R} + 2\lambda^2\mathcal{G}\} \\ &= \bar{\eta}b \lim_{\rho\rightarrow 1} (\partial_\rho^2 + 2\partial_\rho)(\rho^2 - 1) \end{aligned} \quad (2.62)$$

$\tilde{\eta}$  を  $\bar{\eta}$  に置き換えることで液滴内部の  $\sigma^{(1)} \cdot e_r$  を計算することができる。 $G_{10}$  を 0 にして、極限を  $r \rightarrow r_0 -$  にすればよい。

液滴外部では、式 (2.40) と (2.42) の一般解を得るために定数変化法を適用することができる。文献 [1] の (B.13) と (B.14) に示されるようにこれらには未定係数を含まれている。それらの未定係数と定数  $b$  は式 (2.43)、(2.44)、(2.61)、(2.62) を満たすように決定される。 $\mathcal{R}$  の  $h = 0$  の時を  $\mathcal{R}_0$  として、式 (2.42)-(2.44) を用いて次式となることがわかる。

$$\mathcal{R}_0(\rho) \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left( -\frac{1}{2\psi_1\rho^3} + \frac{3\psi_{2/3}}{2\psi_1\rho} - 1 \right) \quad \text{for } \rho > 1 \quad (2.63)$$

ただし  $\psi \equiv \tilde{\eta}/\bar{\eta}$  である。 $\rho > 1$  での一般解は以下ようになる。

$$\mathcal{Q}(\rho) = \int_1^\infty d\rho_1 \kappa(\rho_1) \Gamma_Q(\rho, \rho_1) \mathcal{R}(\rho_1) \quad (2.64)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\rho) &= \mathcal{R}_0(\rho) \\ &+ \lambda^2 \left\{ \frac{\psi(\rho^2 - 1)}{3\psi_1\rho^3} \mathcal{G}(1) + \int_1^\infty d\rho_1 \kappa(\rho_1) \Gamma_R(\rho, \rho_1) \mathcal{Q}(\rho_1) \right\} \end{aligned} \quad (2.65)$$

ただし、

$$\Gamma_Q(\rho, \rho_1) \equiv \begin{cases} \{(\rho\rho_1)^{-2}/2\} + \rho_1\rho^{-2} & \text{if } 1 \leq \rho_1 < \rho \\ \{(\rho\rho_1)^{-2}/2\} + \rho\rho_1^{-2} & \text{if } 1 < \rho \leq \rho_1 \end{cases} \quad (2.66)$$

$$\Gamma_R(\rho, \rho_1) \equiv \begin{cases} \Gamma_{Rcom}(\rho, \rho_1) + \rho_1^2\rho^{-3} - 5\rho^{-1} & \text{if } 1 \leq \rho_1 < \rho \\ \Gamma_{Rcom}(\rho, \rho_1) + \rho^2\rho_1^{-3} - 5\rho_1^{-1} & \text{if } 1 < \rho \leq \rho_1 \end{cases} \quad (2.67)$$

である。前式の共通項は、以下のようにになる。

$$\Gamma_{Rcom}(\rho, \rho_1) \equiv \frac{(3 - 2\psi) - 5\rho_1^2}{2\psi_1\rho^3\rho_1^3} + \frac{5(3\psi_{2/3}\rho_1^2 - 1)}{2\psi_1\rho\rho_1^3} \quad (2.68)$$

液滴内部、つまり  $0 \leq \rho < 1$  においては  $\mathcal{R}(\rho)$  は以下のようにになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\rho) = & -\sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{\psi}{\psi_1} (\rho^2 - 1) \\ & + \lambda^2 \left\{ \frac{\psi}{3\psi_1} \mathcal{G}(1) + \int_1^\infty d\rho_1 \kappa(\rho_1) \mathcal{Q}(\rho_1) \frac{5\psi(1 - \rho_1^2)}{2\psi_1\rho_1^3} \right\} (\rho^2 - 1) \end{aligned} \quad (2.69)$$

この式の第一項は  $0 \leq \rho < 1$  における  $\mathcal{R}_0(\rho)$  である。

式 (2.65) を式 (2.59) に代入すると、式 (2.56) を以下のように計算することができる。

$$\gamma = \frac{6\psi_{2/3}\pi\tilde{\eta}r_0}{\psi_1} \left\{ 1 + \frac{5}{3}\lambda^2\delta(\zeta_c, \psi) \right\} \quad (2.70)$$

ここで  $\delta(\zeta_c)$  は以下のようにになる。

$$\begin{aligned} \delta(\zeta_c, \psi) \equiv & \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \int_1^\infty d\rho \left( \frac{3}{\rho} - \frac{1}{\psi_{2/3}\rho^3} \right) \kappa(\rho) \mathcal{Q}(\rho) \\ & + \frac{2}{15} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\psi - \psi_1 W(\zeta_c)}{\psi_{2/3}} \mathcal{G}(1) \end{aligned} \quad (2.71)$$

式 (2.70) のブラケットの外側にある項は親和性による相互作用がない時の抵抗係数である。抵抗係数は親和性の度合いを表す  $|h|$  が増えるに従って Hadamard-Rybczynski(HR) によって求められた一成分における液滴の抵抗係数から大きく補正がかかる。式 (2.50) で  $\xi_c = r_0\zeta_c$  と  $\psi$  が決まっている時でも  $\lambda^2\delta(\zeta_c)$  は  $r_0^4$  に比例しない。 $\lambda^2$  のオーダーを満たす抵抗係数を求めるために、式 (2.71) では  $\mathcal{Q}$  と  $\mathcal{G}(1)$  を最小時のオーダーで計算するだけでよい。 $\mathcal{G}(1)$  は後述する式 (2.79) によって与えられる。つまり  $\mathcal{Q}$  は式 (2.64) で  $\mathcal{R}$  を  $\mathcal{R}_0$  に置き換えて計算してよい。

$$\mathcal{Q}(\rho) = \int_1^\infty d\rho_1 \kappa(\rho_1) \Gamma_Q(\rho, \rho_1) \mathcal{R}_0(\rho_1) \quad (2.72)$$

ここで考えている二成分流体が臨界点近傍、つまり臨界点からそれほど遠くない温度においては、ガウシアンモデルを使う。

$$f(\varphi) = \frac{a}{2}(\varphi - \varphi_\infty)^2 + \mu^{(0)}(\varphi - \varphi_\infty) \quad (2.73)$$

$a$  は相互感受性とよばれるもので、臨界点から温度がどれだけ離れているかに比例する。ガウシアンモデルは相関距離  $\xi_c = r_0 \zeta_c$  が液滴の半径  $r_0$  より十分小さい時に有効な近似となる。

式 (2.45) と式 (2.46) より、以下を得る。

$$\{a - M(\partial_r^2 + 2r^{-1}\partial_r - 2r^{-2})\} G_{10}(r) = Q_{10}(r) \quad (2.74)$$

式 (2.8) より  $\zeta_c = \sqrt{M/a}/r_0$  となる。ここで無次元量を  $\tilde{\rho} \equiv \rho/\zeta_c$  を導入する。式 (2.74) の線形独立解は  $\tilde{\rho}^{-1/2} I_{3/2}(\tilde{\rho})$  と  $\tilde{\rho}^{-1/2} K_{3/2}(\tilde{\rho})$  で表される。ただし  $I_{3/2}$  と  $K_{3/2}$  は変形ベッセル関数である。式 (2.47) と式 (2.74) を満たすような  $G_{10}$  が求められる。  $\tilde{\rho}_1 \equiv \rho_1/\zeta_c$  を用いて以下を定義する。

$$\Gamma_{\text{Gcom}}(\rho, \rho_1) \equiv -w(\zeta_c) K_{3/2}(\tilde{\rho}) K_{3/2}(\tilde{\rho}_1) \tilde{\rho}_1 \quad (2.75)$$

ここで、

$$w(\zeta_c) \equiv \frac{I'_{3/2}(\zeta_c^{-1}) - \zeta_c I_{3/2}(\zeta_c^{-1})/2}{K'_{3/2}(\zeta_c^{-1}) - \zeta_c K_{3/2}(\zeta_c^{-1})/2} \quad (2.76)$$

として、以下を定義する。

$$\Gamma_G(\rho, \rho_1) \equiv \begin{cases} \Gamma_{\text{Gcom}}(\rho, \rho_1) + K_{3/2}(\tilde{\rho}) I_{3/2}(\tilde{\rho}_1) \tilde{\rho}_1 & \text{if } 1 \leq \rho_1 < \rho \\ \Gamma_{\text{Gcom}}(\rho, \rho_1) + I_{3/2}(\tilde{\rho}) K_{3/2}(\tilde{\rho}_1) \tilde{\rho}_1 & \text{if } 1 < \rho \leq \rho_1 \end{cases} \quad (2.77)$$

いくつかの代数学を用いて、 $\mathcal{G}(\rho)$  は以下ようになる。

$$\mathcal{G}(\rho) = \frac{15\zeta_c}{\sqrt{\rho}} \int_1^\infty d\rho_1 \sqrt{\rho_1} \Gamma_G(\rho, \rho_1) Q(\rho_1) \quad (2.78)$$

式 (2.72) を式 (2.78) に代入すれば  $\lambda$  の最低次における  $\mathcal{G}$  を得られる。

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\rho) = & \frac{15\zeta_c}{\sqrt{\rho}} \int_1^\infty d\rho_1 \sqrt{\rho_1} \Gamma_G(\rho, \rho_1) \\ & \int_1^\infty d\rho'_1 \kappa(\rho'_1) \Gamma_Q(\rho_1, \rho'_1) \mathcal{R}_0(\rho'_1) \end{aligned} \quad (2.79)$$

式 (2.72) とこの式 (2.79) を式 (2.71) に代入することで抵抗係数を計算することができる。

## 第3章 結果・考察

### 3.1 抵抗係数の計算結果

前章で得られた式 (2.71) を実際に Mathematica を用いて計算した。計算結果は以下ようになった。

$$\begin{aligned} \delta(\zeta_c, \psi) = & \frac{1}{1280\psi_1\psi_{2/3}(1+\zeta_c)^2} [A_1(\zeta_c) + 256A_2(\zeta_c)\mathcal{D}(\zeta_c/2)A_1(\zeta_c) \\ & - 10A_3(\zeta_c)\mathcal{D}(\zeta_c) + 5\{A_4(\zeta_c)\mathcal{D}(\zeta_c)\}^2 \\ & + 120\psi \left\{ \frac{A_5(\zeta_c) + 48\psi_{2/3}\zeta_c^2\mathcal{D}(\zeta_c/2)}{1+2\zeta_c+2\zeta_c^2} + (\zeta_c^{-2} - 12\psi_{2/3})\mathcal{D}(\zeta_c) \right\} \end{aligned} \quad (3.1)$$

ただし、指数積分  $\text{Ei}(x)$  と  $\mathcal{D}(z)$  は以下のように定義される。

$$\text{Ei}(x) \equiv \int_{-\infty}^x dt \frac{e^t}{t} \quad (3.2)$$

$$\mathcal{D}(z) \equiv e^{1/z} \text{Ei}(-1/z) \quad (3.3)$$

また、 $A_k(z)$  は以下のようになっている。

$$\begin{aligned} A_1(z) \equiv & 3840\psi_1\psi_{1/2}z^3 - 4(1539 + 2360\psi + 960\psi^2)z^2 \\ & + 8(21 + 70\psi + 40\psi^2)z + 8(71 + 115\psi + 40\psi^2) \\ & + 32\psi_{5/4}z^{-1} + (161 - 80\psi)z^{-2} - 10z^{-3} + 5z^{-4} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$A_2(z) \equiv 90\psi_{2/3}\psi_{3/4}z^2 - 45\psi_{2/3}^2z + 2z^{-3} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} A_3(z) \equiv & 1152\psi_{2/3}\psi_{3/4}z^2 + 96\psi\psi_{2/3}z - 8(3 + 9\psi + 4\psi^2) \\ & - 120\psi_1\psi_{8/15}z^{-1} - 18\psi_{2/9}z^{-2} + 22\psi_{8/11}z^{-3} + z^{-4} - z^{-5} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$A_4(z) \equiv -12\psi_{2/3}z^{-1} + z^{-3} \quad (3.7)$$

$$A_5(z) \equiv 16\psi_1z^3 - 16\psi_{1/2}z^2 - 10\psi_{4/5}z + 1 + z^{-1} \quad (3.8)$$

式 (2.71) は  $\zeta_c$  と  $\psi$  についての二変数関数になっている。そのためこの2つのパラメータを変化させて  $\delta(\zeta_c, \psi)$  を調べた。

まず、 $\zeta_c$  を各所で固定させたときの  $\psi$  に対する  $\delta(\zeta_c, \psi)$  を Fig.3.1、Fig.3.2、Fig.3.3、Fig.3.4、Fig.3.5 に示した。Fig.3.1 では  $0 \leq \psi \leq 3$  で  $\delta > 0$  となり  $\psi > 3$  で  $\delta < 0$  となっている。Fig.3.2 では  $0 \leq \psi \leq 3$  で  $\delta > 0$  となっている。Fig.3.3 では

$0 \leq \psi \leq 3$  で  $\delta > 0$  であり、Fig.3.4 では  $0 \leq \psi \leq 3$  で  $\delta > 0$  となっている。Fig.3.5 はプロットした  $\psi$  の範囲で  $\delta$  の符号の逆点は起こらなかった。 $\zeta_c$  が大きくなると  $\delta > 0$  となる  $\psi$  の範囲が大きくなると考えられる。

次に  $\psi$  を各所で固定させたときの  $\zeta_c$  に対する  $\delta(\zeta_c, \psi)$  を Fig.3.6、Fig.3.7、Fig.3.8、Fig.3.9、Fig.3.10、Fig.3.11 に示した。Fig.3.6 はどの  $\zeta_c$  においても  $\delta > 0$  であり、 $\delta$  は単調増加している。Fig.3.7-Fig.3.10 は  $\zeta_c$  がそれぞれで最小値となり、 $\delta$  が正になっている。

$\psi = 0$  のとき液滴内部の粘性係数が無限大であるということを表しており、このとき粒子は剛体球とみなすことができる。したがって Fig.3.11 は  $\zeta_c$  に対する剛体球の  $\delta$  を示している。 $\zeta_c$  が小さいところでの漸近線は

$$\delta(\zeta_c, 0) \sim \frac{27\zeta_c^6}{8(1+\zeta_c)^2} (8 - 111\zeta_c + 1231\zeta_c^2) \quad (3.9)$$

となりこれは文献 [7] で示されている「 $\zeta_c \ll 1$  では  $\delta$  は  $\zeta_c^6$  に比例する」と同様の結果が得られていることがわかる。

$\zeta_c$  と  $\psi$  による  $\delta(\zeta_c, \psi)$  の等高線図を Fig.3.12 に示した。群青色と緑色の領域の間で  $\delta = 0.002$  となりそこから赤色に向かうにつれて 0.002 刻みで色が変化している。そして実線より下の領域で  $\delta > 0$ 、上の領域では  $\delta < 0$  となっている。先で述べたように  $\zeta_c \ll 1$  において  $\psi > 3$  で  $\delta < 0$  になっていることがこの図からわかる。また、 $\zeta_c$  を大きくすると  $\psi$  がどの値でも  $\delta > 0$  になるということが分かった。視覚的な参考のため  $\delta(\zeta_c, \psi)$  の 3D グラフを Fig.3.13 に示した。

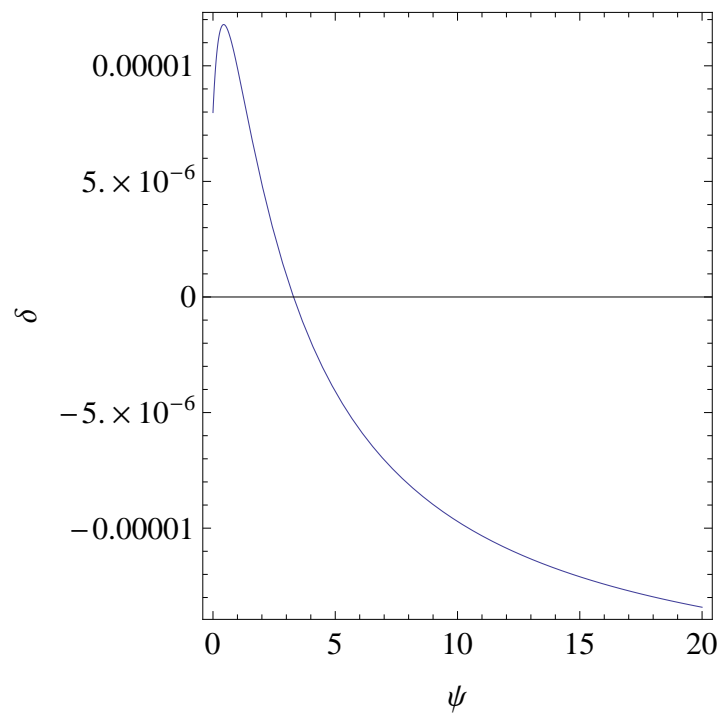


Fig. 3.1:  $\delta(0.1, \psi)$  の値

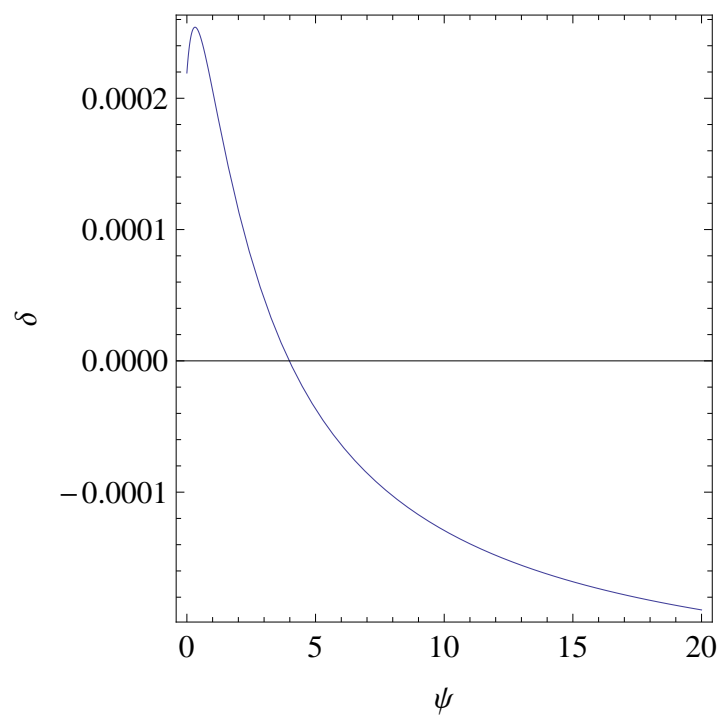


Fig. 3.2:  $\delta(0.2, \psi)$  の値

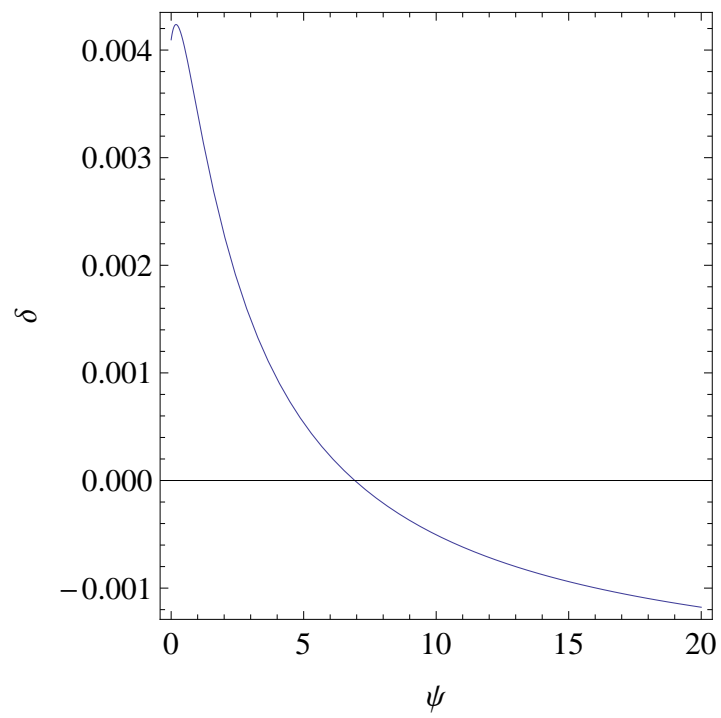


Fig. 3.3:  $\delta(0.4, \psi)$  の値

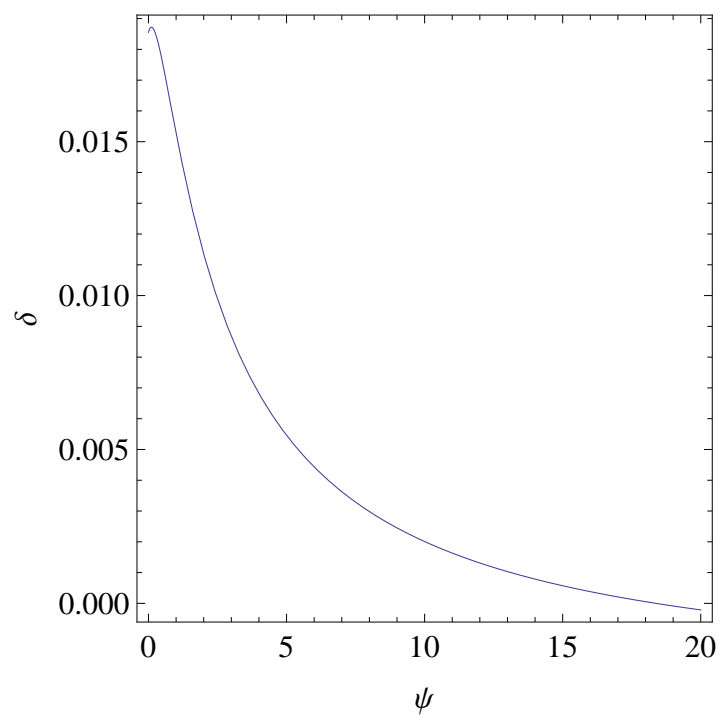


Fig. 3.4:  $\delta(0.6, \psi)$  の値

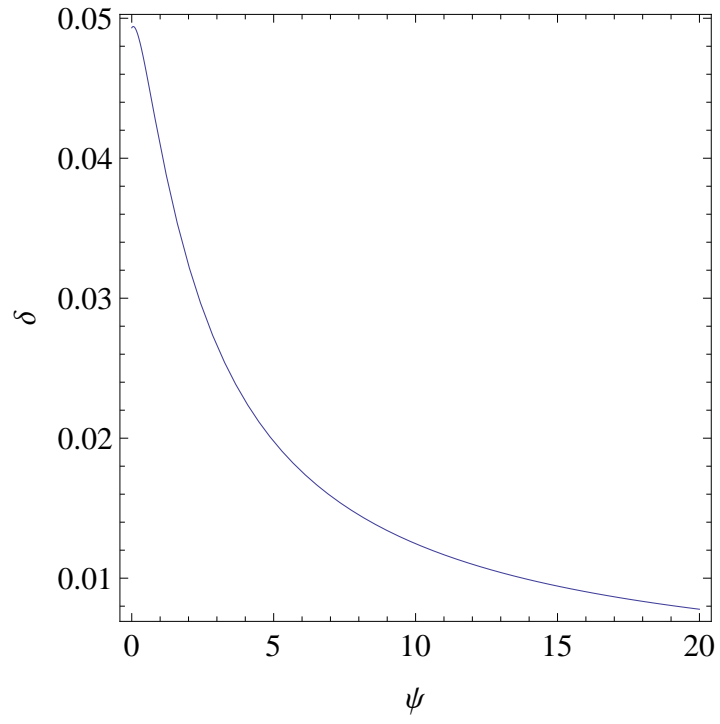


Fig. 3.5:  $\delta(0.8, \psi)$  の値

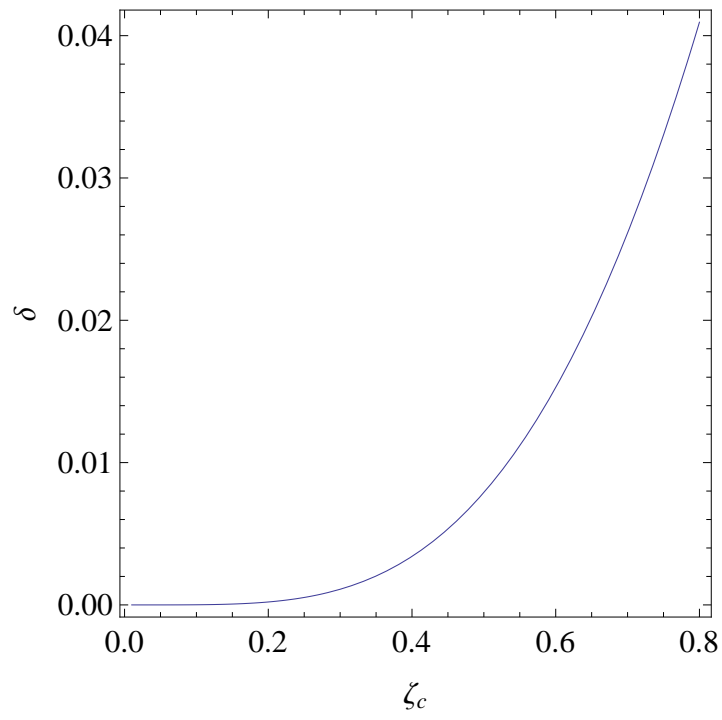


Fig. 3.6:  $\delta(\zeta_c, 1)$  の値



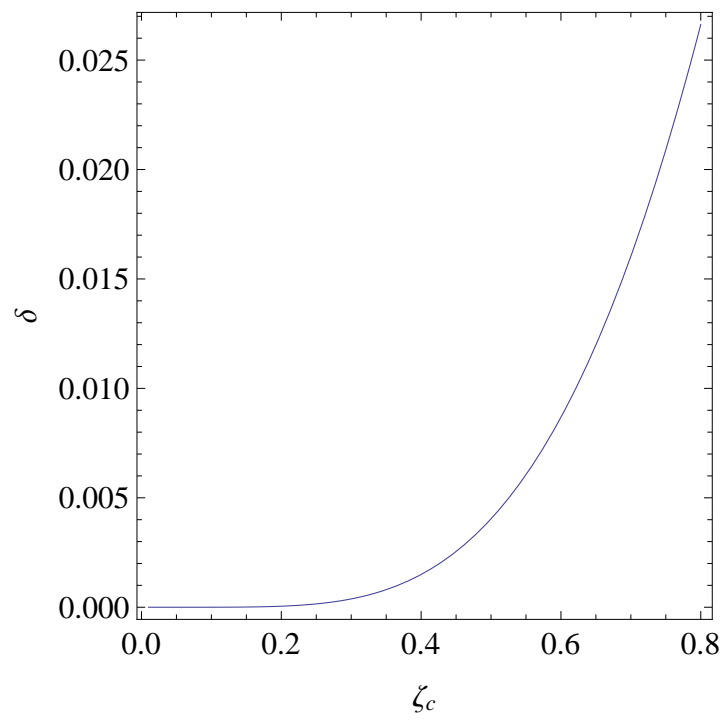


Fig. 3.7:  $\delta(\zeta_c, 3)$  の値

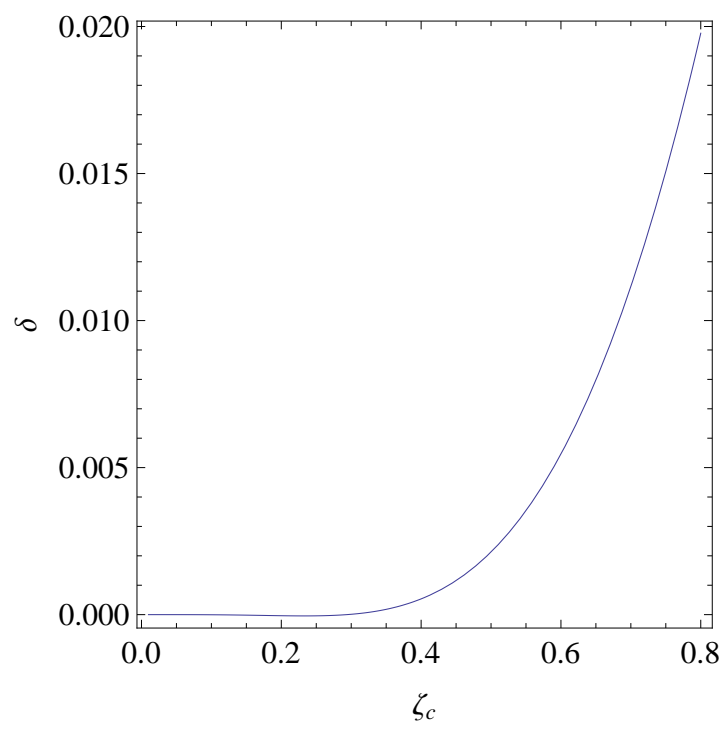


Fig. 3.8:  $\delta(\zeta_c, 5)$  の値

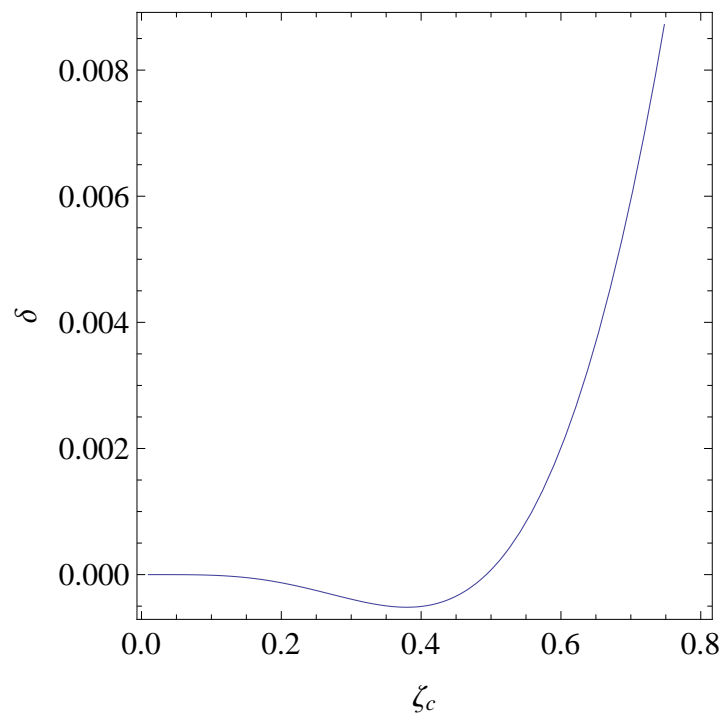


Fig. 3.9:  $\delta(\zeta_c, 10)$  の値

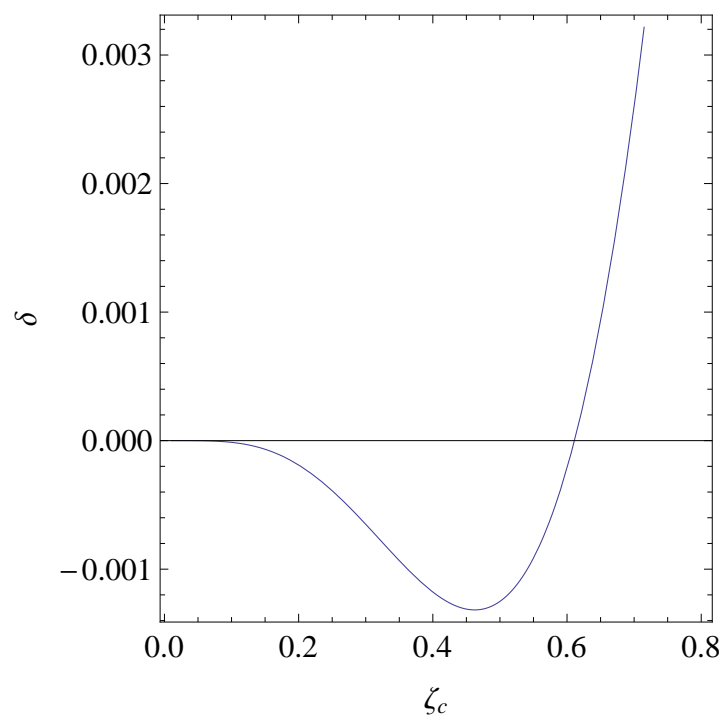


Fig. 3.10:  $\delta(\zeta_c, 20)$  の値

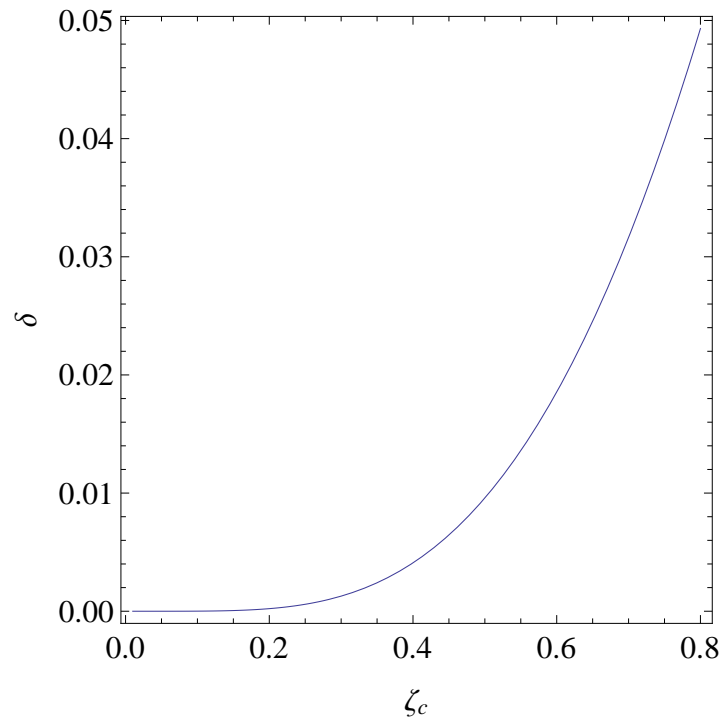


Fig. 3.11:  $\delta(\zeta_c, 0)$  の値

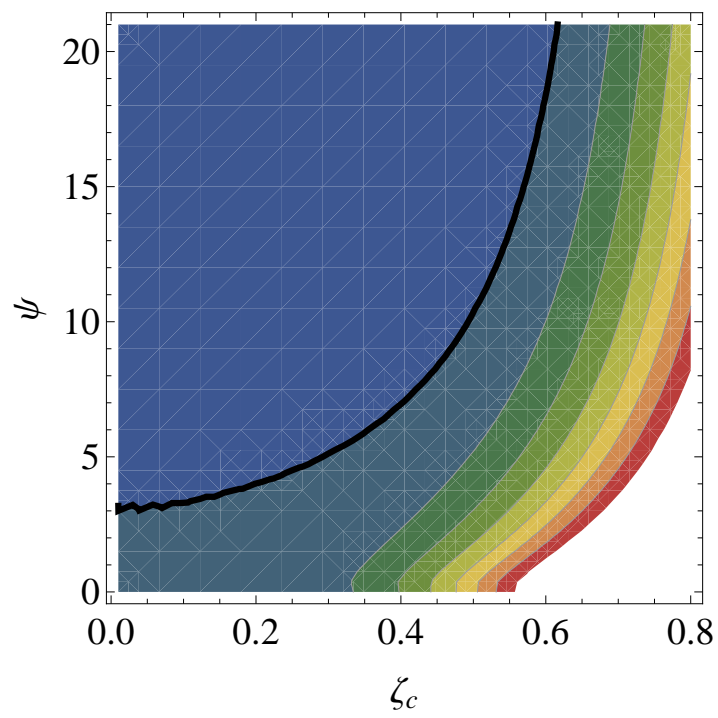


Fig. 3.12:  $\delta(\zeta_c, \psi)$  の等高線図

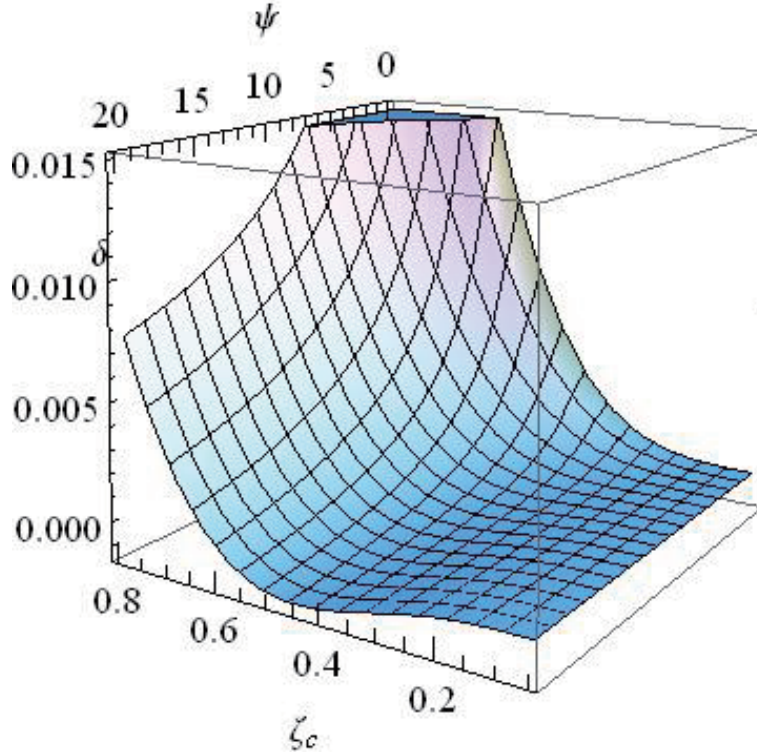


Fig. 3.13:  $\delta(\zeta_c, \psi)$  のグラフ

### 3.2 $\zeta_c, \psi$ 各所での液滴まわりの流れ

これまで粒子周りの流速場を球座標系  $(r, \theta)$  で考えていたが、Mathematica の性質上以下のように  $(z, x)$  座標系へ変換した。ここでは粒子の中心を通る進行方向の直線を  $z$  軸、進行方向に垂直な直線を  $x$  軸としていることに注意する。

$$\begin{aligned} v_x^{(1)} &= v_r^{(1)} \sin \theta + v_\theta^{(1)} \cos \theta \\ v_z^{(1)} &= v_r^{(1)} \cos \theta - v_\theta^{(1)} \sin \theta \end{aligned} \quad (3.10)$$

まず  $\lambda = 0$ 、つまり吸着層が生じていない場合の流速場の流線を Fig.3.14 に示す。このとき  $\psi = 1$  とした矢印は流線を表している。流線とは、流れ場の速度ベクトルを接線とする曲線群のことである。液滴内部で循環が起こっているのが特徴的である。

$\lambda$  が 0 でないと、吸着層がない場合 ( $\lambda = 0$ ) から流速場は変化するが、その変化分を以後  $\Delta v$  と表現する。 $(\zeta_c, \psi) = (0.1, 0), (0.1, 1), (0.1, 5), (0.1, 10), (0.2, 1), (0.2, 5), (0.2, 10), (0.5, 5), (0.5, 10)$  における  $\Delta v$  の流線を Fig.3.15-Fig.3.23 に示した。(ここはパラメータの遷移を直線的にして図を書き直します)

$\zeta_c$  が大きくなると片方の流体との相互作用により外部循環が強くなり、粒子から遠い所では液滴がまわりの流体を引きずるような流れの変化分が形成され、結果  $\delta > 0$  となると考えられる。

$\zeta_c$  があまり大きくないところで  $\psi$  が大きくなると、 $\delta < 0$  では外部循環が弱く界面付近で循環を突き抜ける流れの変化分が存在し、それにより系全体でみると流体がより潤滑するということがわかった。

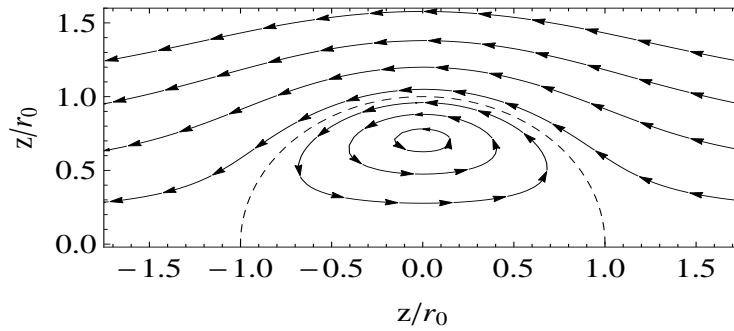


Fig. 3.14:  $\delta(\zeta_c, \psi)$  のグラフ

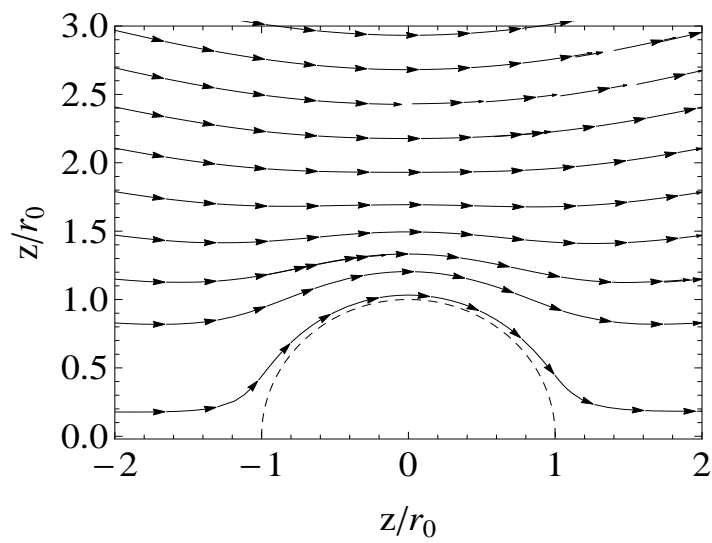


Fig. 3.15:  $\zeta_c = 0.1$ 、 $\psi = 0$  の時の  $\triangle v$  の流線図

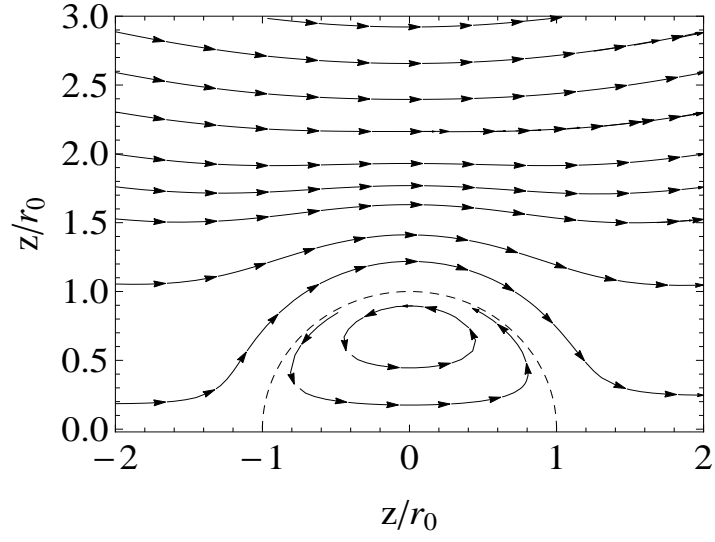


Fig. 3.16:  $\zeta_c = 0.1$ ,  $\psi = 1$  の時の  $\Delta v$  の流線図

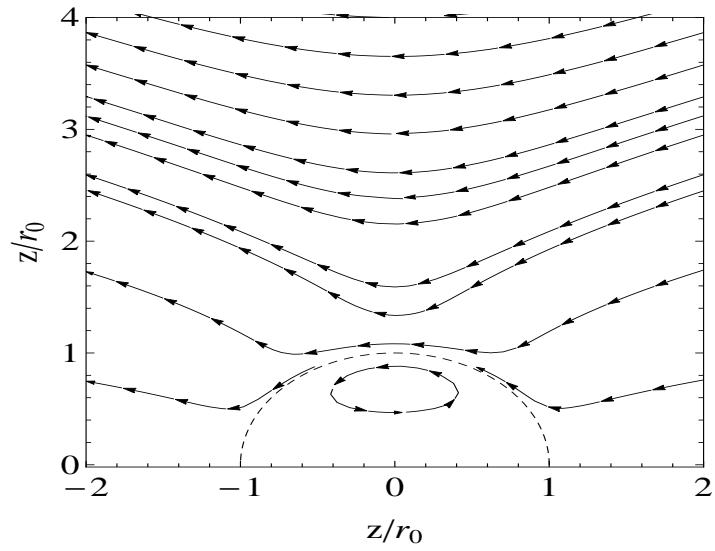


Fig. 3.17:  $\zeta_c = 0.1$ ,  $\psi = 5$  の時の  $\Delta v$  の流線図

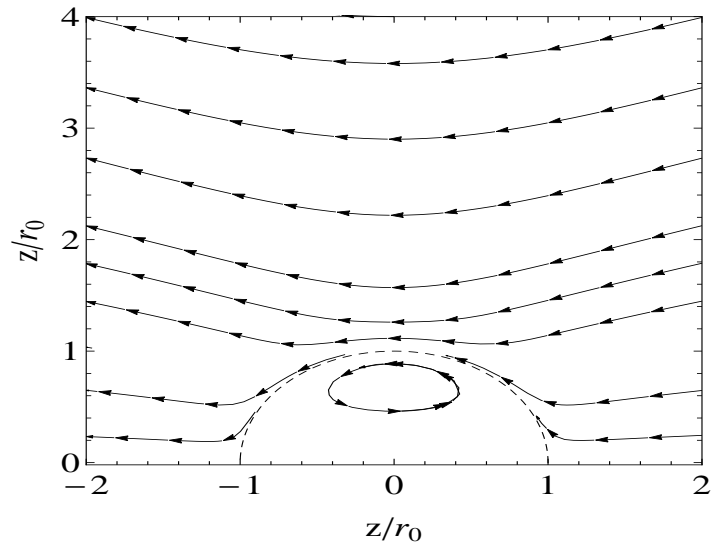


Fig. 3.18:  $\zeta_c = 0.1$ 、 $\psi = 10$  の時の  $\Delta v$  の流線図

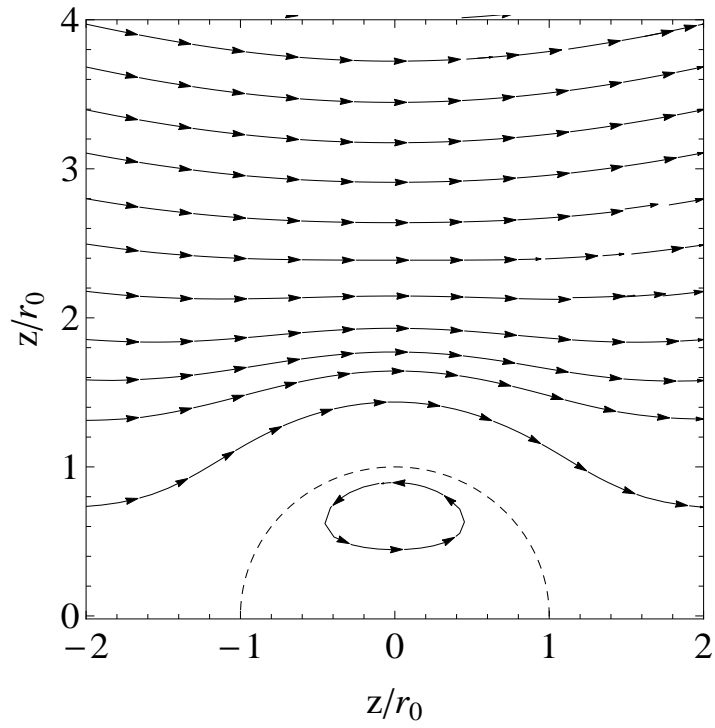


Fig. 3.19:  $\zeta_c = 0.2$ 、 $\psi = 1$  の時の  $\Delta v$  の流線図

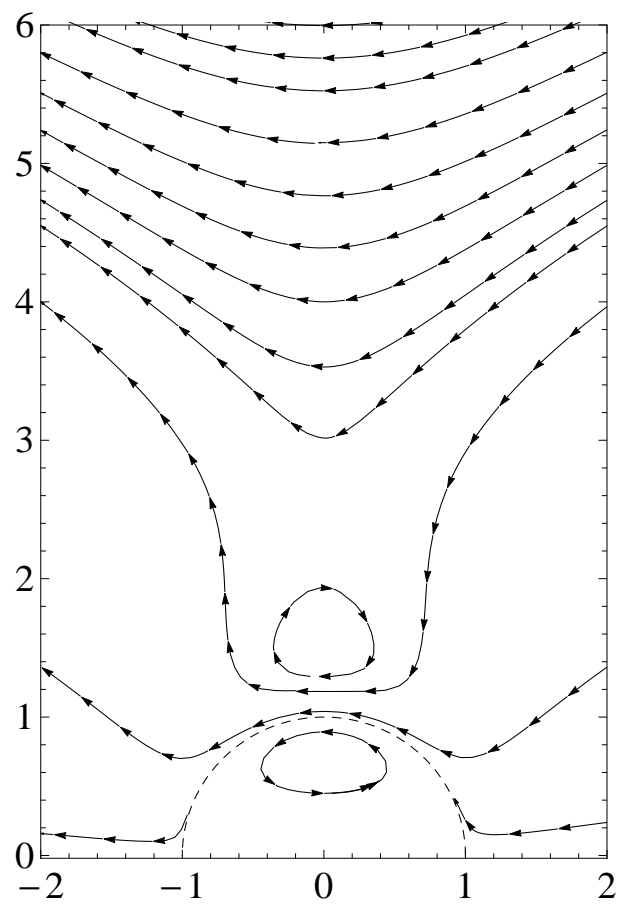


Fig. 3.20:  $\zeta_c = 0.2$ ,  $\psi = 5$  の時の  $\Delta v$  の流線図



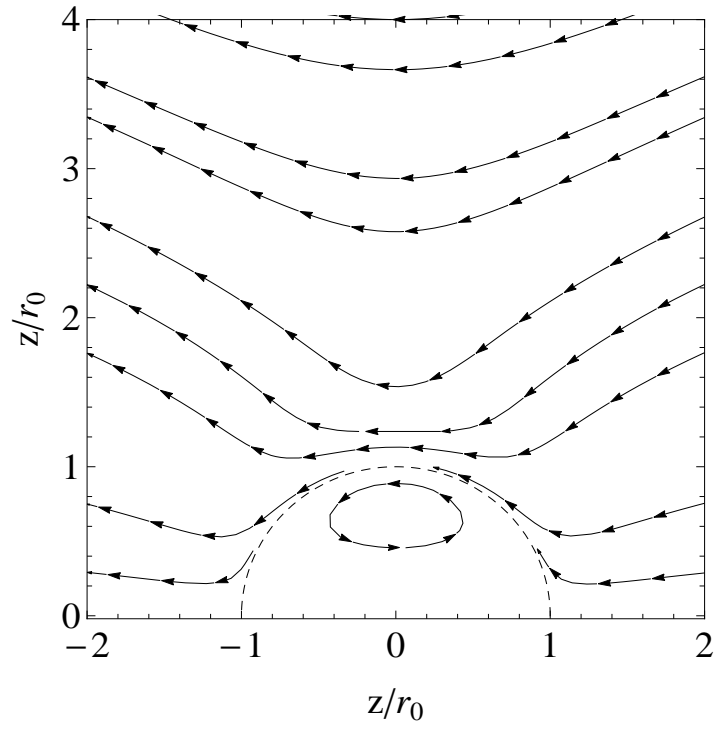


Fig. 3.21:  $\zeta_c = 0.2$ 、 $\psi = 10$  の時の  $\Delta v$  の流線図

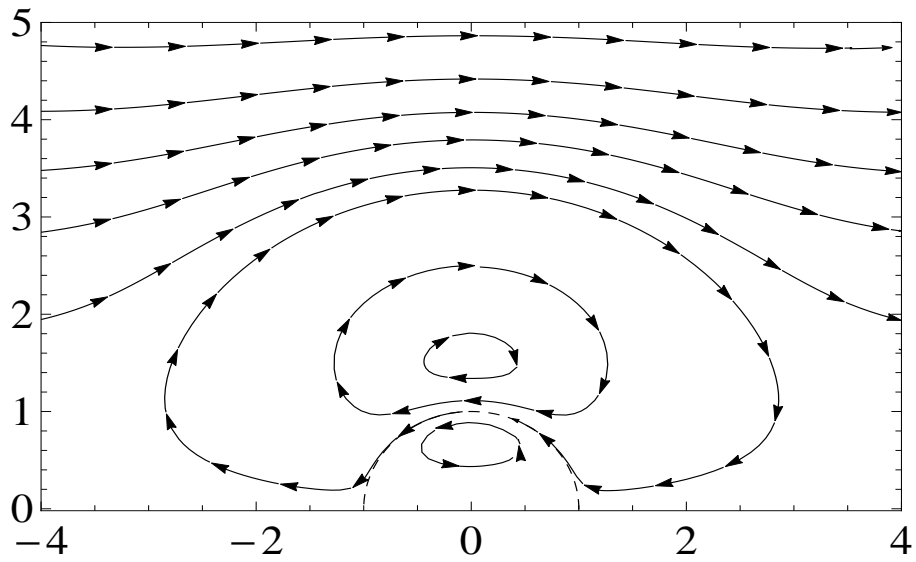


Fig. 3.22:  $\zeta_c = 0.5$ 、 $\psi = 5$  の時の  $\Delta v$  の流線図

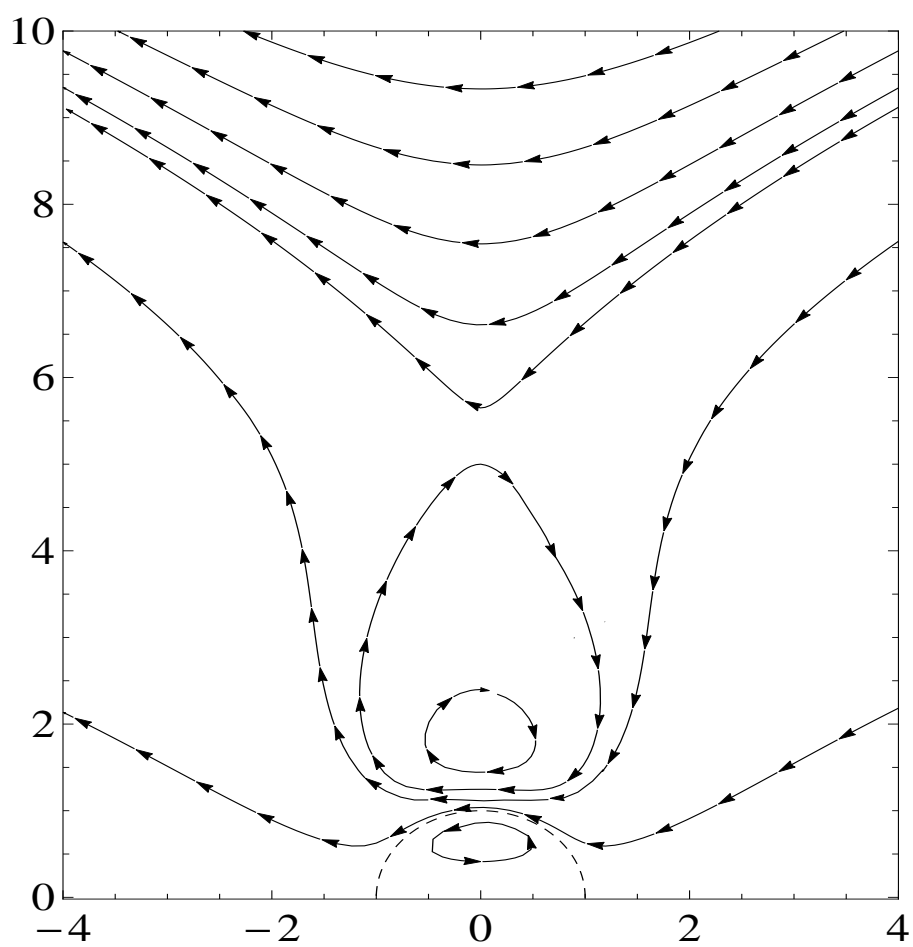


Fig. 3.23:  $\zeta_c = 0.5$ 、 $\psi = 15$  の時の  $\Delta v$  の流線図

### 3.3 $x$ 軸上における $z$ 方向の $\Delta v$

$x$  軸上における  $z$  方向の  $\Delta v$  を  $\Delta v_z$  とする。前節と同様に  $(\zeta_c, \psi) = (0.1, 0)$ 、 $(0.1, 1)$ 、 $(0.1, 5)$ 、 $(0.1, 10)$ 、 $(0.2, 1)$ 、 $(0.2, 5)$ 、 $(0.2, 10)$ 、 $(0.5, 5)$ 、 $(0.5, 15)$  における  $\Delta v_z$  を Fig.3.24- Fig.3.32 に示した。Fig.3.24、Fig.3.28、Fig.3.31 は Fig.3.12 において  $\delta < 0$  となる条件であるが、そのいずれでも  $x/r_0 = 200$ 、つまり粒子から十分離れたところでの  $\Delta v_z$  の値が正となった。Fig.3.25、Fig.3.26、Fig.3.27、Fig.3.29、Fig.3.30、Fig.3.32 は Fig.3.12 において  $\delta < 0$  となる条件であるが、そのいずれでも  $x/r_0 = 200$  での  $\Delta v_z$  の値が負となった。このように粒子から十分離れた所を  $x/r_0 = 200$  として、その時の  $\Delta v_z$  の値の符号がどのようにになるか  $\pm$  を用いて Fig.3.12 に重ねてプロットした。以下が Fig.3.33 である。

$\Delta v_z$  は  $0 \leq \zeta_c \leq 0.8$ 、 $0 \leq \psi \leq 20$  の範囲で、 $\zeta_c$  と  $\psi$  はそれぞれ 0.05 と 2 刻みで調べた。調べた限りではあるが、 $\delta < 0$  のとき  $\Delta v_z < 0$  となり、 $\delta > 0$  のとき  $\Delta v_z > 0$  となっていることが Fig.3.33 からわかる。

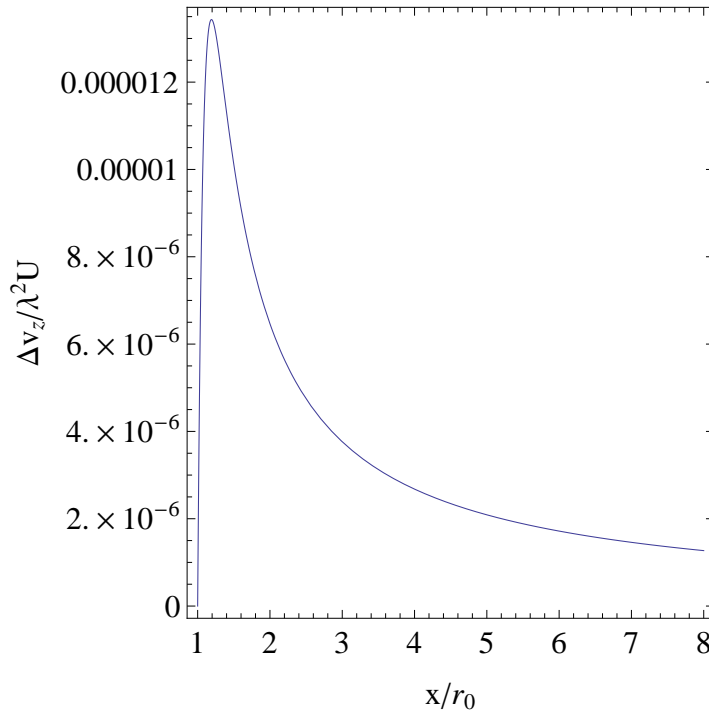


Fig. 3.24:  $\zeta_c = 0.1$ 、 $\psi = 0$  の時の  $\Delta v_z$

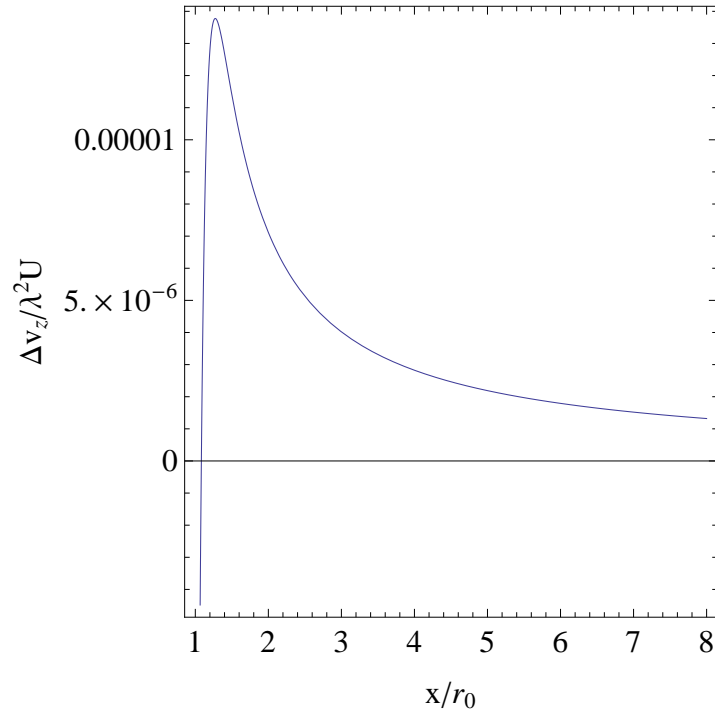


Fig. 3.25:  $\zeta_c = 0.1$ 、 $\psi = 1$  の時の  $\Delta v_z$

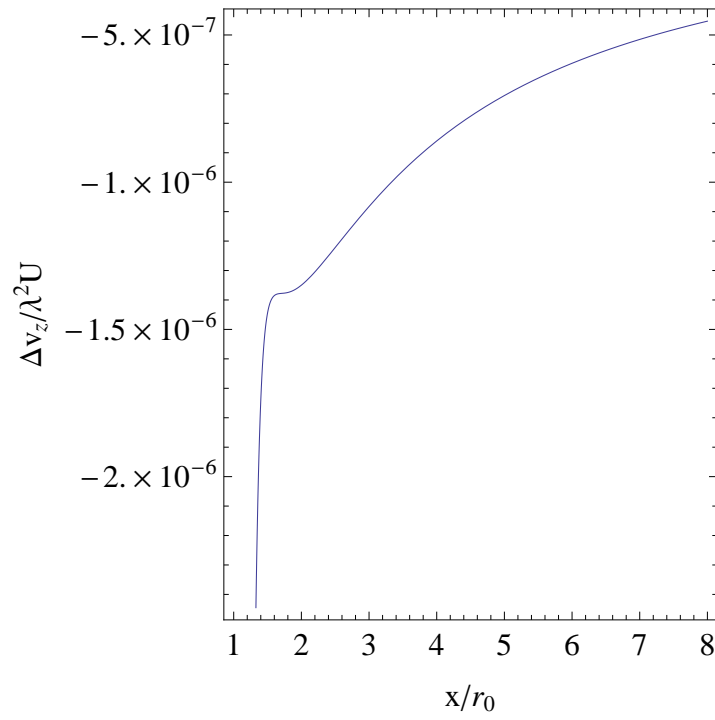


Fig. 3.26:  $\zeta_c = 0.1$ 、 $\psi = 5$  の時の  $\Delta v_z$

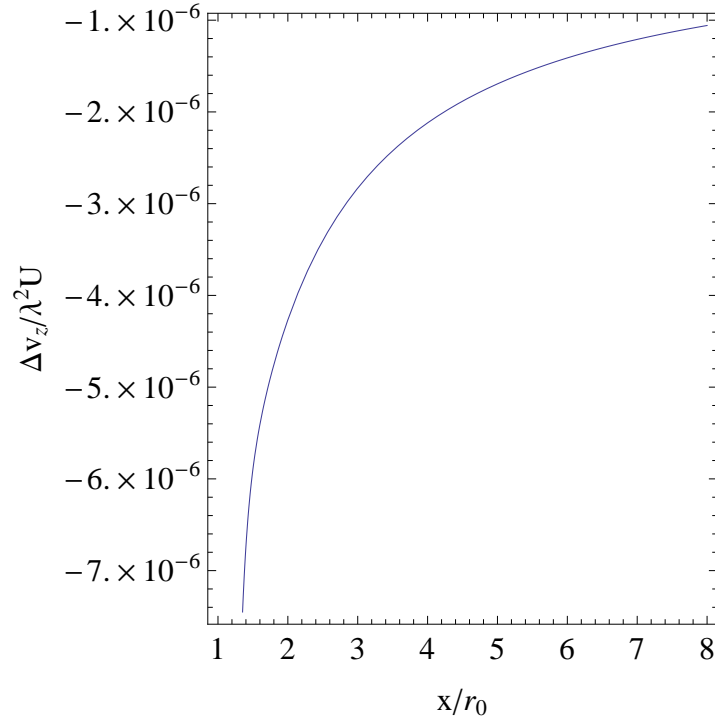


Fig. 3.27:  $\zeta_c = 0.1$ 、 $\psi = 10$  の時の  $\Delta v_z$

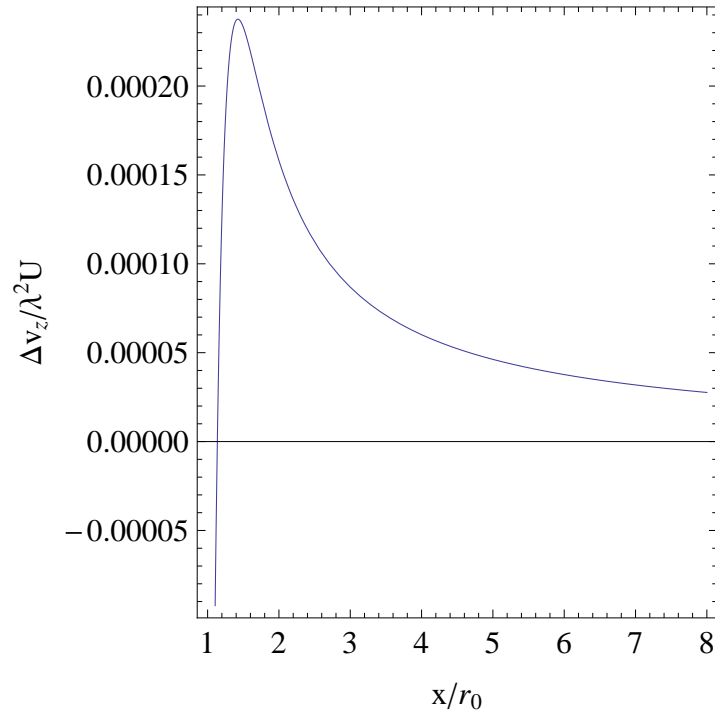


Fig. 3.28:  $\zeta_c = 0.2$ 、 $\psi = 1$  の時の  $\Delta v_z$

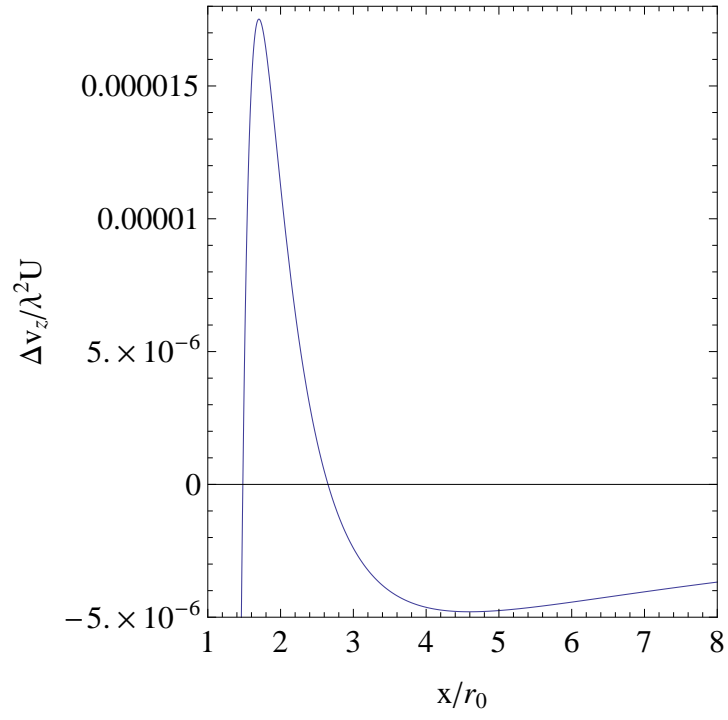


Fig. 3.29:  $\zeta_c = 0.2$ 、 $\psi = 5$  の時の  $\Delta v_z$

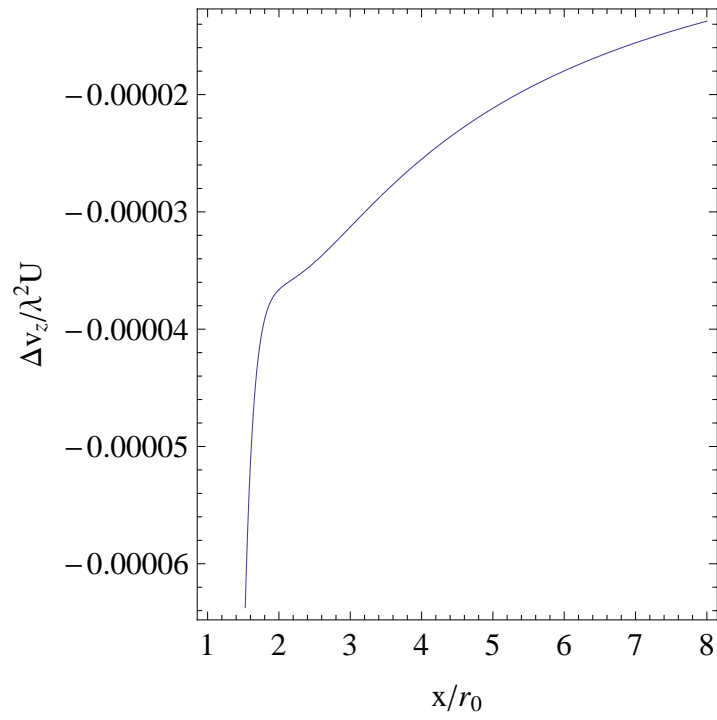


Fig. 3.30:  $\zeta_c = 0.2$ 、 $\psi = 10$  の時の  $\Delta v_z$

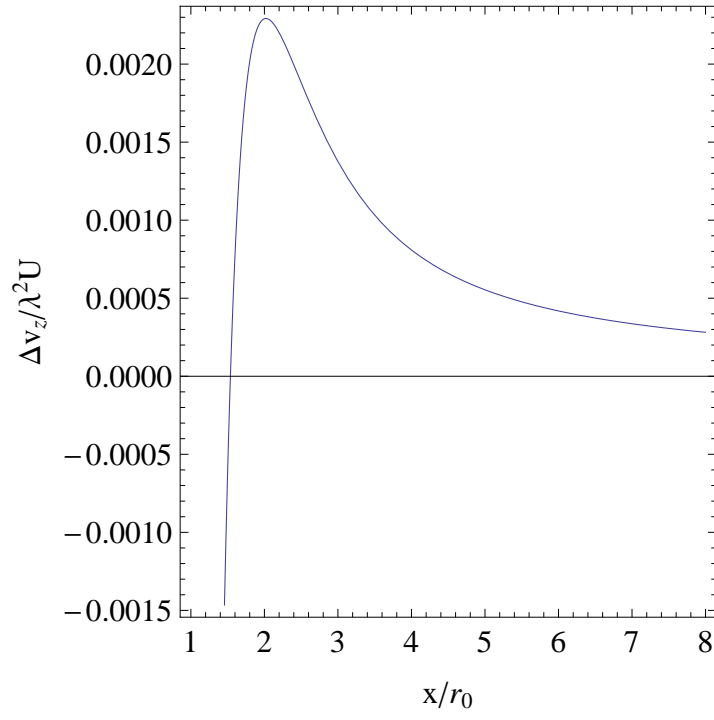


Fig. 3.31:  $\zeta_c = 0.5$ 、 $\psi = 5$  の時の  $\Delta v_z$

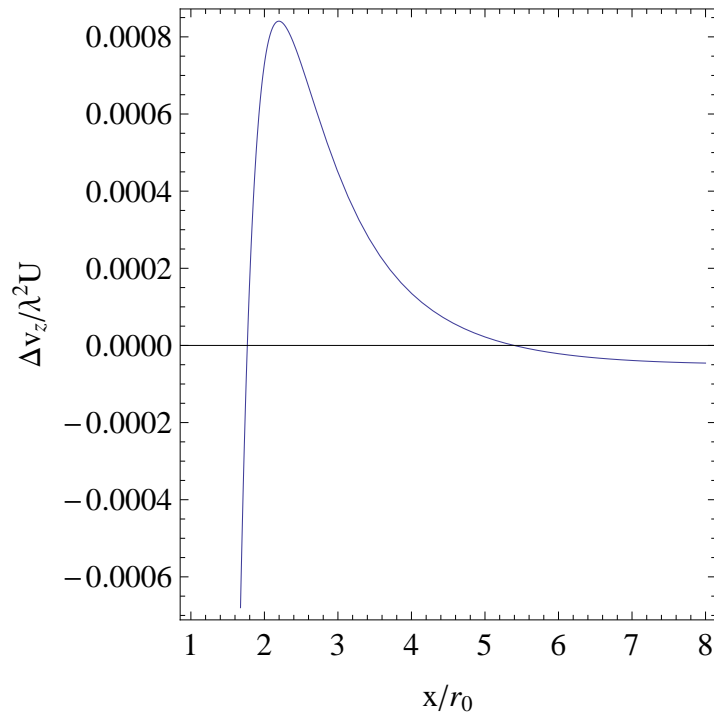


Fig. 3.32:  $\zeta_c = 0.5$ 、 $\psi = 15$  の時の  $\Delta v_z$

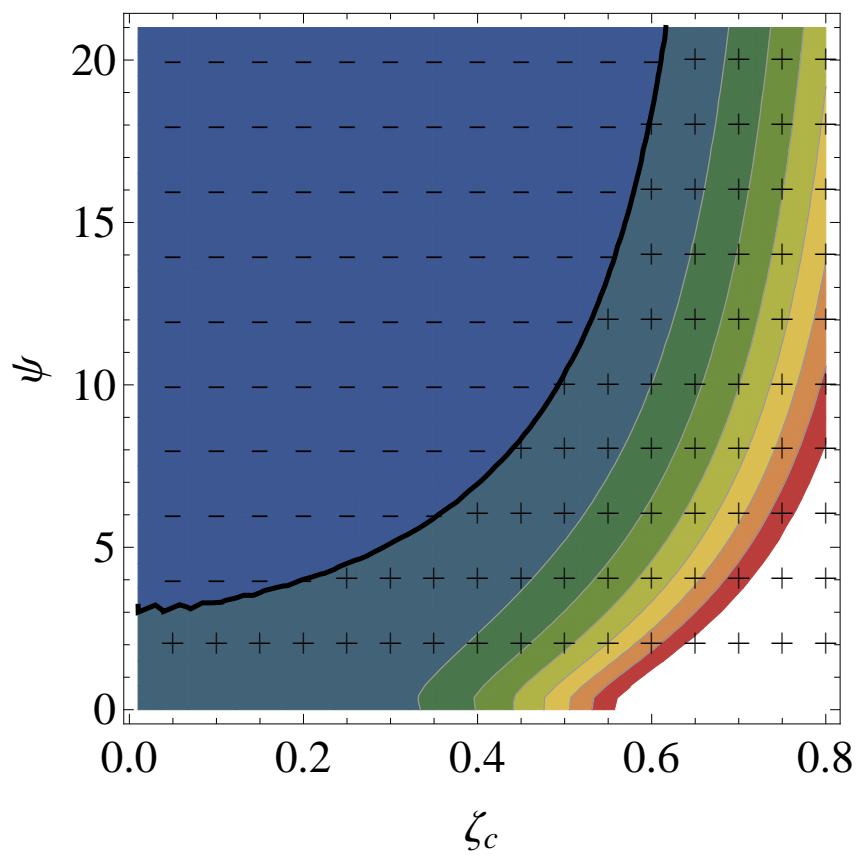


Fig. 3.33:  $\delta(\zeta_c, \psi)$  の等高線図と  $\Delta v_z$  の正負 ( $x/r_0 = 200$ )



### 3.4 $x/r_0 \rightarrow \infty$ における $x$ 軸上の $\Delta v_z$ と $\zeta_c \ll 1$ での漸近線の比較

研究の当初、 $\Delta \mathcal{R} \equiv \mathcal{R} - \mathcal{R}_0$  を計算するにあたり  $\zeta_c$  と  $\psi$  を変数としたままだと計算できなかったため、 $\zeta_c$  と  $\psi$  にあらかじめ値を入力してから計算していた。しかし文献 [7] のように  $\alpha = \zeta_c^{-1}$  と一旦おいてから計算すると液滴外部の  $\Delta \mathcal{R}$  を計算できることを見落としていた。式 (2.48) を用いて粒子から十分離れた所での  $x$  軸上の  $\Delta v_z$  を計算すると以下ようになる。

$$\Delta v_z = \frac{-\zeta_c^5 \Theta(\zeta_c, \psi)}{(1 + \zeta_c)^2 (1 + \psi)^2 (1 + 2\zeta_c + 2\zeta_c^2) \rho} \lambda^2 U \quad (3.11)$$

$\Theta(\zeta_c, \psi)$  は数式が長すぎるのでここでは記述できないが、 $\zeta_c \ll 1$  のとき以下のように近似される。

$$\begin{aligned} \Theta \sim & 15(\psi - 3) \{2\psi - (13\psi - 6)\zeta_c\} / 8 \\ & + 45(285 - 539\psi + 106\psi^2) \zeta_c^2 / 32 \end{aligned} \quad (3.12)$$

$\psi = 0, 1, 2, 5, 10$  の時の  $x/r_0 \rightarrow \infty$  における  $\Delta v_z$  と  $\zeta_c \ll 1$  での漸近線の比較を Fig.3.34-Fig.3.38 に示した。Fig.3.34-Fig.3.36 では  $\zeta_c$  が 0.05 までで式 (3.12) の近似が成り立つが、Fig.3.37、Fig.3.38 と  $\psi$  が大きくなると 0.1 まで近似が成り立つ。

式 (3.11) による  $\Delta v_z$  の符号がどのように分布したかを Fig.3.12 に重ねたのが Fig.3.39 である。ピンクの線が  $\Delta v_z = 0$  を示しているが、 $\delta = 0$  の黒線と一致していることがわかる。

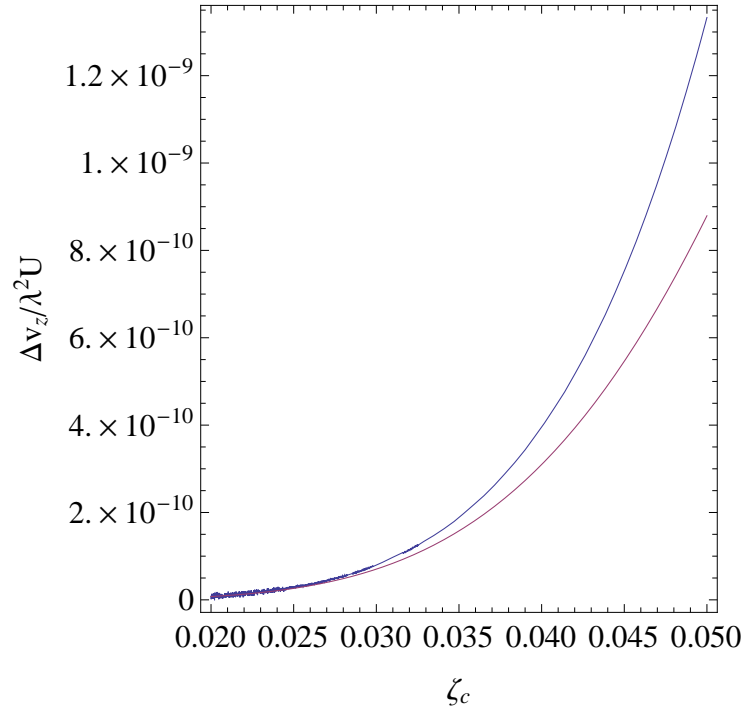


Fig. 3.34:  $x/r_0 \rightarrow \infty$  における  $x$  軸上の  $\Delta v_z$  と  $\zeta_c \ll 1$  での漸近線の比較 ( $\psi = 0$ )

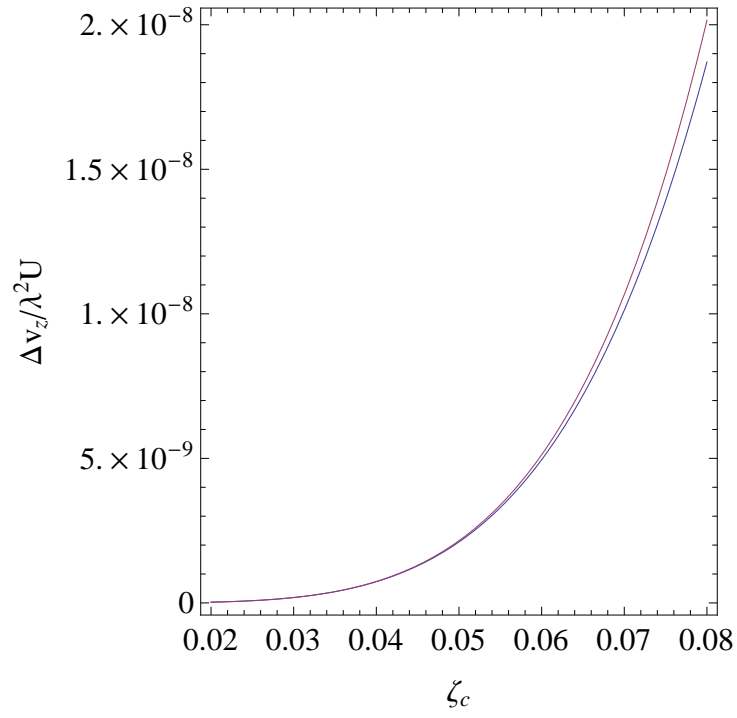


Fig. 3.35:  $x/r_0 \rightarrow \infty$  における  $x$  軸上の  $\Delta v_z$  と  $\zeta_c \ll 1$  での漸近線の比較 ( $\psi = 1$ )

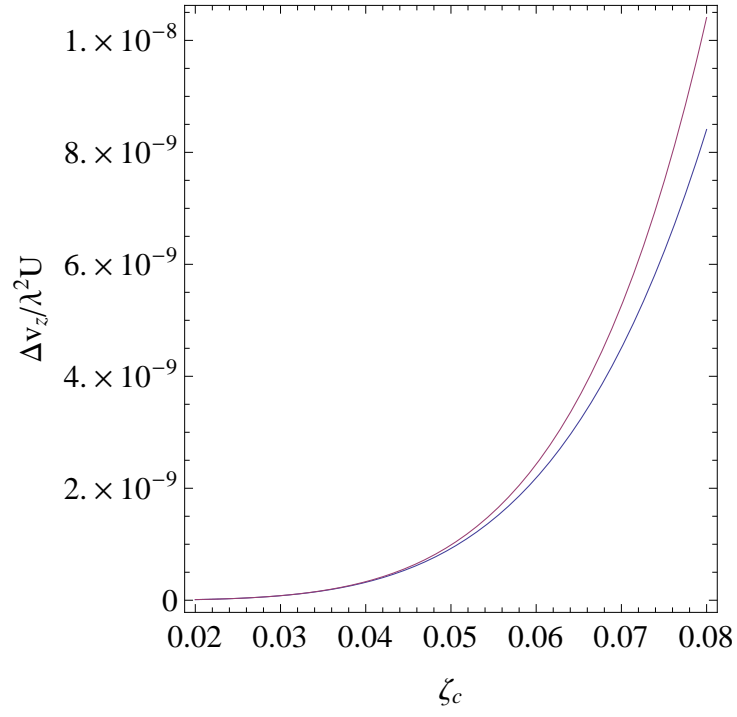


Fig. 3.36:  $x/r_0 \rightarrow \infty$  における  $x$  軸上の  $\Delta v_z$  と  $\zeta_c \ll 1$  での漸近線の比較 ( $\psi = 2$ )

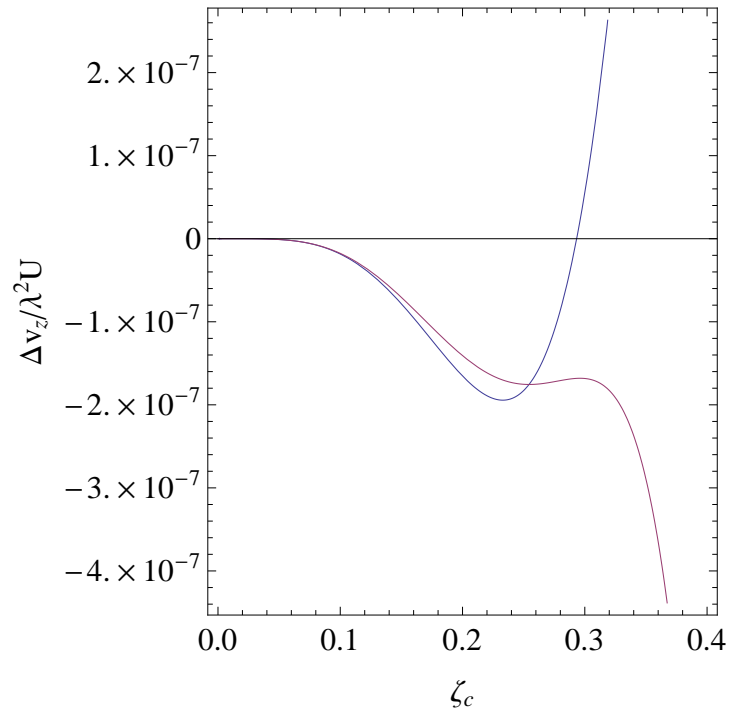


Fig. 3.37:  $x/r_0 \rightarrow \infty$  における  $x$  軸上の  $\Delta v_z$  と  $\zeta_c \ll 1$  での漸近線の比較 ( $\psi = 5$ )

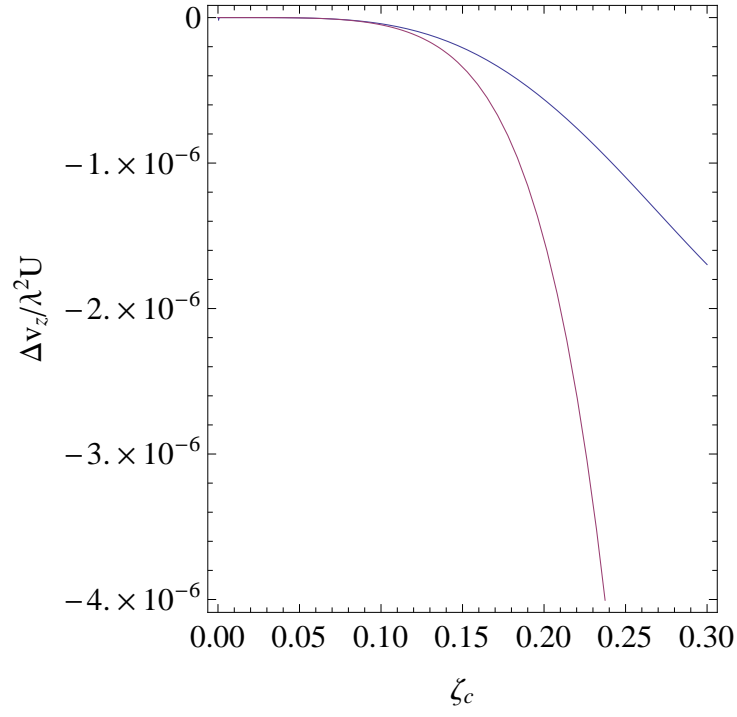


Fig. 3.38:  $x/r_0 \rightarrow \infty$  における  $x$  軸上の  $\Delta v_z$  と  $\zeta_c \ll 1$  での漸近線の比較 ( $\psi = 10$ )

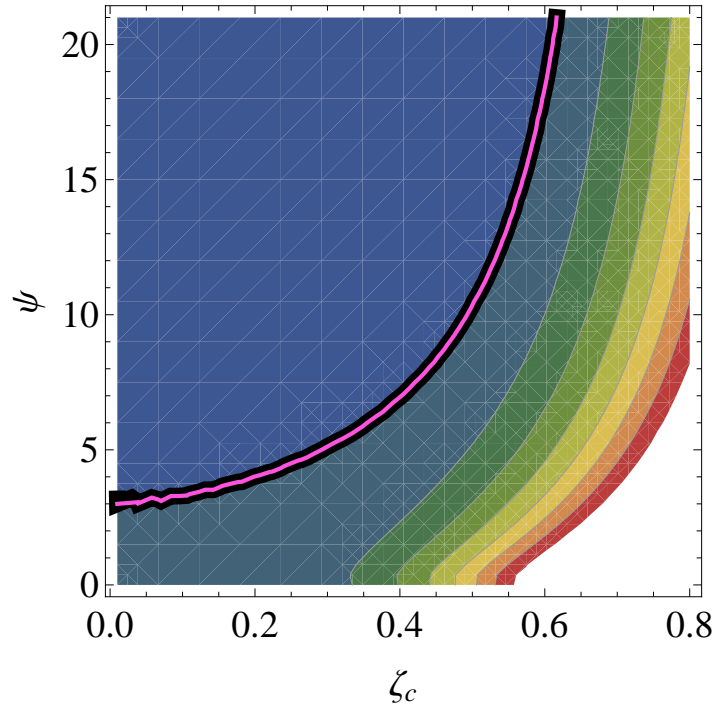


Fig. 3.39:  $x/r_0 \rightarrow \infty$  における  $x$  軸上の  $\Delta v_z$  の符号の分布

### 3.5 外部領域界面における $\Delta v_z$ の勾配について

図のように  $x/r_0 \rightarrow 1$  における  $\Delta v_z$  の勾配を考えると、どのパラメータにおいても  $\Delta v_z$  の勾配は正であった。（あとで図を貼り付けます）式 (2.18) の粘性項より、まわりの流体が粒子を進行方向に力を加えているということになるため、本来抵抗係数が小さくなるはずである。しかしそれでも抵抗係数が大きくなるということは進行方向と逆向きに力を加えている圧力項の影響が粘性項よりも大きいということが考えられる。

## 第4章 結論

臨界点近傍の粘性差を無視した二成分流体一様相中の液滴の抵抗係数はHadamard-Rybczynskiの式に従わず、補正される。その補正項 $\delta$ は二成分の質量密度の揺らぎの相関距離を液滴半径で割った値 $\zeta_c$ と液滴内外の粘性係数の比 $\psi$ によっては $\delta$ が負になることがあるということがわかっているが、この二つのパラメータに関する $\delta$ の等高線を描くことによって $\delta$ の符号の分布をより詳しく調べることができた。

一成分からの流れの変化分をパラメータを変化させながら調べると、 $\zeta_c$ が大きい時は片方の流体との相互作用により外部循環が強くなり、粒子から遠い所では液滴がまわりの流体を引きずるような流れの変化分が形成され、結果 $\delta > 0$ となる。 $\zeta_c$ があまり小さくなく $\psi$ が大きい時は、外部循環が弱く界面付近で循環を突き抜ける流れの変化分が存在し、それにより系全体でみると流体がより潤滑し $\delta < 0$ となることがわかった。流れの様子と抵抗係数の補正は深く関係しているだろう。

# 付 録 A Appendix

## A.1 流れ関数から求める一成分中における液滴の抵抗係数

液滴と剛体球では、まわりの流体と粒子との界面において境界条件に違いがある。流れに関する計算を行う際にはこの点に注意して、液滴まわりの一成分流体の場合の抵抗係数が剛体球のそれとどのように異なるかをここで述べる。

液滴の研究は Rybcynski と Hadamard によって独立に行われた。[9] 二つの非混合性流体の接合点でかかる界面張力は粘性応力による変形させる力に抗って球状をとどめさせるものであるので、動きが十分に遅かったり粒子が十分に小さかったりすれば、少なくとも一次近似においてしずくは球状になる。したがって本稿では液滴は変形しないものとして扱う。

図のように球座標系を定める。三次元で考えているため本来変数は3つとすべきだが、流れの一樣流と平行な軸に対して軸対称性が成り立つので、変数は  $r, \theta$  の2つになる。また、球は序論から速さ  $U$  で動くとしていたが、便宜上球から見た座標系で考えることにする。軸対称性がある球座標系における流れ関数  $\psi$  は以下のように定義される。

$$v_r = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (\text{A.1})$$

$$v_\theta = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (\text{A.2})$$

流れ関数については Appendix 参照。  $v_r, v_\theta$  はそれぞれ  $r, \theta$  方向の流速を表している。

また、液滴内部にも流れ関数と粘性係数をそれぞれ考える必要がある。液滴内部には  $\psi^{(i)}$ 、 $\eta_i$  といったように添字  $i$  を用い、同様に液滴外部には添字  $o$  を用いることで区別する。

一成分中における支配方程式は次式のようなになる。

$$\mathbf{0} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (\text{A.3})$$

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

式 (A.3) は Navier-Stokes 方程式

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (\text{A.5})$$

をレイノルズ数が小さい (つまり流体の速度が遅かったりスケールが小さい) 場合に非線形である対流項  $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$  を無視した近似式である。また式 (A.4) は非圧縮条件を表している。

この二式から次式が導かれる。

$$E^4 \psi = 0 \quad (\text{A.6})$$

ただし  $E$  は球座標系における演算子

$$E^2 = \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (\text{A.7})$$

である。導出は App

これを解くと液滴内外の流れ関数の一般解は以下ようになる。

$$\psi^{(o)} = \sin^2 \theta \left( \frac{1}{10} A r^4 - \frac{1}{2} B r + C r^2 + \frac{D}{r} \right) \quad (\text{A.8})$$

$$\psi^{(i)} = \sin^2 \theta \left( \frac{1}{10} A' r^4 - \frac{1}{2} B' r + C' r^2 + \frac{D'}{r} \right) \quad (\text{A.9})$$

それぞれの係数を決定するためには、粒子から十分遠い場合と界面の境界条件を考える必要がある。液滴における境界条件は以下ようになる。

$$\psi^{(o)} \rightarrow \frac{U}{2} r^2 \sin^2 \theta \quad : \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{A.10})$$

$$\psi^{(o)} = \psi^{(i)} = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial \psi^{(o)}}{\partial r} = \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial r} \quad : \quad r = a \quad (\text{A.12})$$

$$\eta_o \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi^{(o)}}{\partial r} \right) = \eta_i \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial r} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$(\text{A.14})$$

式 (A.10) は球から十分離れた場所での流れ関数、式 (A.11) は液滴の界面において  $r$  方向の流速が 0 であるという条件、式 (A.12) は  $\theta$  方向の流速が液滴の界面をまたいで連続であるという条件、(A.13) は  $\theta$  方向の応力が液滴の界面をまたいで連続である条件を表している。

これらの境界条件を用いると式 (A.8) の係数は以下ようになる。

ただし  $\sigma = \eta_i / \eta_o$  である。

周りの流体は粘性があるので、ひずみ速度テンソル

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left( (\nabla \mathbf{v}) + (\nabla \mathbf{v})^T \right) \quad (\text{A.15})$$



と静水時の圧力  $p$  より、球にかかる応力  $T$  は次式のようになる。

$$\boldsymbol{T} = -p\mathbf{1} + 2\eta_o\varepsilon \quad (\text{A.16})$$

これを流れ方向に正射影成分に分解し、球の表面全体について積分すると、液滴にかかる抵抗係数は次式となる。

$$\gamma = 6\pi a\eta_o \frac{1 + \frac{2}{3}\sigma}{1 + \sigma} U \quad (\text{A.17})$$

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり、常に貴重な御指導と御助言を賜りました慶応義塾大学理工学部物理情報工学科 藤谷洋平教授には深く感謝いたします。

藤谷研に配属が決まり、毎週の輪講では、数学や物理の基本的な考え方から、深くそして幅広い知識を教えていただき、大変貴重な時間を過ごせたことを感謝します。藤谷先生の御指導のおかげで、数学と物理の本質に多少ながら触れることができ、有意義な研究室生活をおくることができました。研究に関しても、どんなに単純で簡単な質問にも親身に応じていただき、藤谷先生の指導なしでは本研究を遂行することができませんでした。藤谷先生にはこの場を借りて再度御礼申し上げます。

院生の柏崎さんをはじめとして、学部で同期だった大木くん古賀くん松井くんにも大変お世話になりました。五人で力をあわせて輪講にのぞみ、手さぐりしながらも互いに切磋琢磨し、先生の難しい質問をうまく乗り越え、今に至ったことに深く感謝します。学力その他諸々で足を引っ張ってしまったことが多々ありましたが、この五人だったからこそ、乗り越えられた試練だったはずです。藤谷研で過ごした一年間は、私の学生生活の良き思い出です。まだ書かせていただくかもしれません。

最後に、今まで様々な面で協力し支えてくださった多くの方々に、そして経済的、精神的な面で学生生活を支えてくれた家族に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 北原文雄, 界面・コロイド化学の基礎, 講談社, (1994).
- [2] J. Happel and H. Brenner: Low Reynolds number hydrodynamics, rev.ed.NIJOFF (1983).
- [3] G. G. Stokes: Trans. Cambridge Philos. Soc. **9** 8 (1851).
- [4] 西成勝好, 食品ハイドロコロイドの開発と応用, シーエムシー出版, (2007).
- [5] D. McClements: Food Emulsions 2<sup>nd</sup> edition. CRC Press (2004).
- [6] A. Einstein: Ann. Phys. (Leipzig)**322** 549 (1905).
- [7] R. Okamoto, Y. Fujitani and S. Komura: J. Phys. Soc. Jpn **82** 084003 (2013).
- [8] Y. Fujitani: J. Phys. Soc. Jpn **83** 024401 (2014).
- [9] J. W. Cahn: J. Chem. Phys. **66** 3667 (1977).
- [10] Y. Fujitani: J. Phys. Soc. Jpn **76** 064401 (2007).