

Korteweg力によって発生する流体现象の実験的アプローチ

伴, 貴彦
大阪大学大学院基礎工学研究科

山田, 智博
同志社大学理工学部

牧野, 彰太
大阪大学大学院基礎工学研究科

高木, 洋平
大阪大学大学院基礎工学研究科

他

<https://doi.org/10.15017/23451>

出版情報 : 応用力学研究所研究集会報告. 23A0-S7 (5), pp.35-40, 2012-03. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :

応用力学研究所研究集会報告 No.23AO-S7

「非線形波動研究の進展 — 現象と数理の相互作用 —」 (研究代表者 筧 三郎)

共催 九州大学グローバル COE プログラム

「マス・フォア・インダストリ教育研究拠点」

Reports of RIAM Symposium No.23AO-S7

Progress in nonlinear waves — interaction between experimental and mathematical aspects

Proceedings of a symposium held at Chikushi Campus, Kyushu University,
Kasuga, Fukuoka, Japan, October 27 - 29, 2011

Co-organized by

Kyushu University Global COE Program

Education and Research Hub for Mathematics - for - Industry

Article No. 5 (pp. 35 - 40)

Korteweg力によって発生する流体现象の実験的アプローチ

伴 貴彦 (Ban Takahiko), 山田 智博 (Yamada Tomohiro),
牧野 彰太 (Makino Shota), 高木 洋平 (Takagi Yohei),
岡野 泰則 (Okano Yasunori)

(Received 14 January 2012; accepted 15 February 2012)



Research Institute for Applied Mechanics
Kyushu University
March, 2012

Korteweg 力によって発生する流体现象の実験的アプローチ

大阪大学大学院基礎工学研究科
同志社大学理工学部
大阪大学大学院基礎工学研究科
大阪大学大学院基礎工学研究科
大阪大学大学院基礎工学研究科

伴 貴彦(Takahiko Ban)
山田智博(Tomohiro Yamada)
牧野彰太(Shota Makino)
高木洋平(Yohei Takagi)
岡野泰則(Yasunori Okano)

概要

互いに混じり合う 2 溶液の相互溶解過程で発生する Korteweg 力は、100 年以上前に理論的に予測されながら、包括的な実験がほとんどなされていなかった。我々は、水性二相系を用いることにより、Korteweg 力によって自発的に運動する液滴の作製に成功した。環境の物質濃度に応じて、液滴は収縮したり、弾丸形およびパラシュート形に変形しながら、運動することが分かった。本稿では実験結果を数値計算結果と比較した。

1. はじめに

互いに混じり合う 2 溶液を平衡から遠く離れた条件で接触させると、混合領域の広い範囲にわたって濃度勾配が発生し、界面エネルギーが生まれる。この界面エネルギーは、不混和溶液の sharp 界面で見られるような界面張力と同じ役割を果たし、この混合領域に過渡的な界面張力を発生させる。この過渡的に発生した界面張力によって、混合領域内に対流が発生する。この現象は、100 年以上前に Korteweg によって理論的に予測された流体现象であり¹⁾、その駆動力は Korteweg 力と呼ばれている（因みにこの Korteweg は、ソリトンの理論研究の契機となった KdV 方程式を定式化した Korteweg と同一人物である）。Zeldovich は熱力学的な考察から混じり合う 2 溶液間に界面張力が存在することを理論的に証明した²⁾。Pojman は spinning-drop 法を用いて、2 溶液の溶解過程に過渡的な界面張力が発生することを実験的に示した³⁾。この現象は過渡的なものであり、駆動力として非常に弱く、他の界面不安定現象（Marangoni 効果や Rayleigh-Taylor 不安定性）によって容易にかき消されてしまうため、実験的な困難が生じてしまうことが、この現象の理解の障害となっている。

このような背景の下、我々は界面エネルギーが不混和溶液に比べて著しく低く、粘性が非常に高い性質を持つ、水性二相系を用いることにより、Korteweg 力に基づく流体现象の観測に成功した^{4),5)}。平衡状態から遠く離れた状態に液滴を生成すると、液滴は環境の組成に応じて、変形を伴いながら自発的に運動した。本講究録では、組成依存型の変形のダイナミクスに関する実験結果を中心に紹介し、その液滴の挙動を Hohenberg の model H^{6),7)}の数値計算結果と比較した。

2. 組成に依存した液滴の挙動

水性二相系として Na_2SO_4 - PEG 8000 を用いた . PEG8000 の濃度が 10.0% w/w , Na_2SO_4 の濃度が 13.0% w/w となるように溶液を調整し相分離を行った . 平衡後の軽相の成分は 3.2% Na_2SO_4 - 36.5% PEG 8000 , 重相は 16.0% Na_2SO_4 - 1.4% PEG 8000 となる . 平衡組成を持つ重相を phase H と呼び , 軽相を phase L とする . 連続相に平衡組成とは異なる濃度を持つ PEG 溶液を使用し , その溶液中に phase H の液滴を形成して挙動を観察した . 軽相の平衡濃度である 36.5% w/w を境に現象が変化するものと予想される .

液滴内外の濃度分布は Mach - Zehnder 干渉計 (溝尻光学工業所 , MZC - 60W) を用いて観測し , また活性炭粉末を分散させて流れを可視化した . 界面張力を表面張力計 (KSV Instrument 社製 , CAM200) を用いて懸滴法により測定した

phase H の液滴を , 様々な濃度を持つ PEG 水溶液中に生成したときの液滴の挙動を Fig. 1 に示す . どの PEG 濃度においても液滴の生成直後に液滴から物質が濃縮された “ 雲 ” が発生するのが観測され , ある誘導期間を経て , 液滴は自発的に運動した . 平衡濃度 (36.5%) 以上の PEG 相中における液滴の運動の指向性は非常に高く , ほとんど直進し . 運動中の液滴はほとんど変形していないことが分かった (Fig. 1a) .

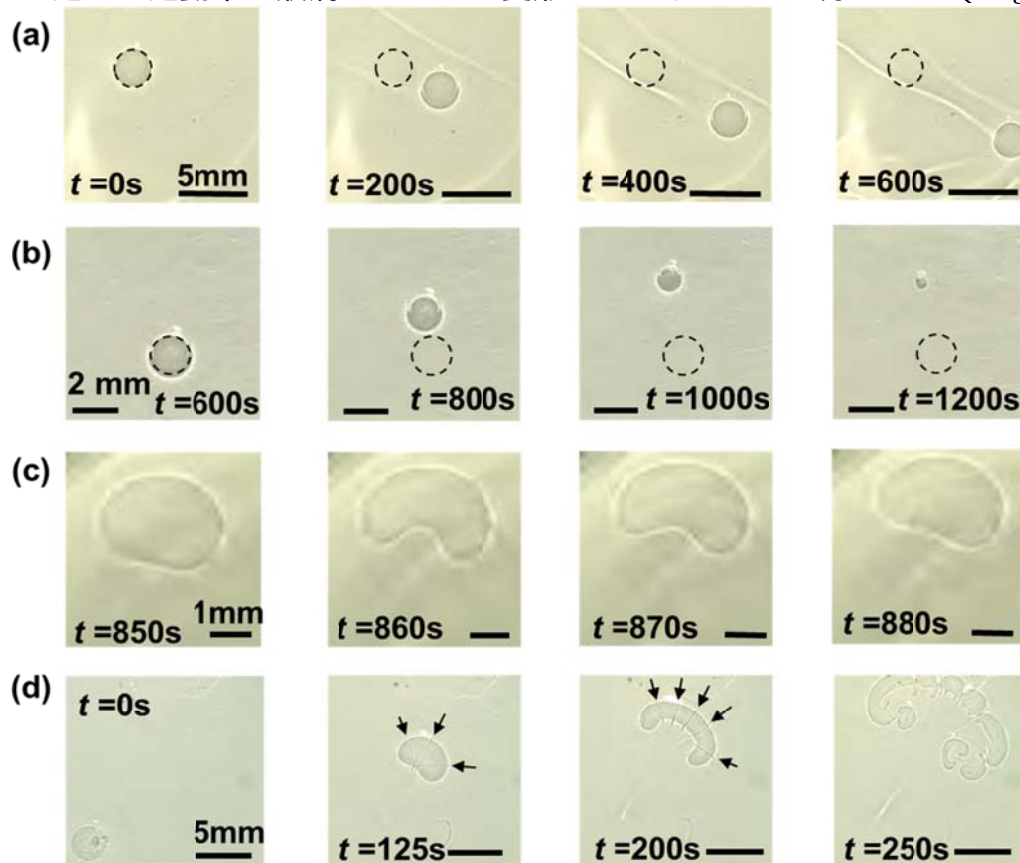


Fig.1 Composition-dependent behavior of a droplet. Snap shots of self-generated motion of a droplet of the H phase in a PEG solution at (a) 38% w/w, (b) 35% w/w, (c) 34% w/w, and (d) 30% w/w for the PEG + Na_2SO_4 system. (a,b) The dashed circle represents the initial position of the droplet. In the (d), the arrows show the ring shaped cloud of material.

平衡濃度以上では連続相の PEG 濃度が増加するにつれて運動速度が減少することが分かり、これは PEG 濃度の増加に伴う連続相の粘性の増加が原因と考えられる⁵⁾。

平衡濃度以下の PEG 相中に液滴を生成すると、液滴は変形しながら並進運動を行うことが分かった。35% PEG 相中では液滴は溶解しながら並進運動を行った。更に PEG 濃度を平衡濃度から下げた 34% PEG 相中では、液滴は球形から後退面が平らな弾丸形に変形し、やがて窪みが成長し、パラシュート形に変形し、再び弾丸形に回復した (Fig. 1c)。この変形は周期的に起こった。30% PEG 相中では、液滴は球形から弾丸形を通じてパラシュート形に変形した。液滴を縦断するように“渦輪”のような筋状の“靄”が多数発生し、それによって液滴はばらばらに切断された (Fig. 1d)。

Fig. 2 に平衡濃度以下の PEG 相中における液滴の変形と速度の経時変化を示す。35% PEG 相中の液滴の半径は時間に比例し、収縮することが分かった (Figs. 2a)。理想的な 2 成分混合溶液系では、物質移動は Fick の法則に従って進行し、この場合は、液滴の半径は時間の平方根に比例して減少する (Epstein-Plesset model)⁸⁾。我々の実験で見られた時間に比例する収縮のダイナミクスは、Korteweg 力が働く現象の際立った特徴である。これは対流が発生していることを表し、活性炭を用いた可視化実験でも対流の存在は実証されている。34% PEG 相中の液滴の後退面は、時間的に非対称に変形した (Fig. 2b)。急激にくぼみが発展し、緩やかに後退面が平坦に回復する。窪みが成長すると速度が増加し、回復するにつれ速度が減衰した。窪みが一旦回復し、再び新しい窪みが形成するときに最初の位置と異なる位置に形成するときがある。この場合は液滴の運動方向が変化し、窪みを後退面にして液滴はジグザグ運動を行った。30% PEG 相中の液滴の横幅は、時間の経過に伴い成長し、成長とともに速度が急激に増加した。窪みが発達し始めると緩やかに速度が減少した (Fig. 2c)。

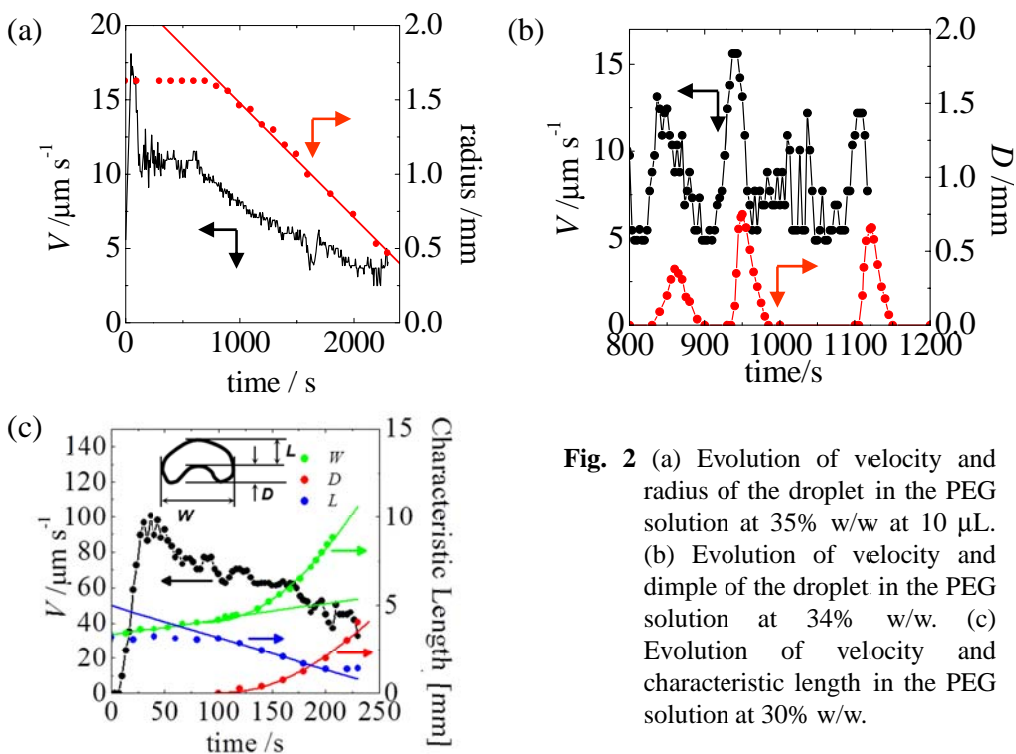


Fig. 2 (a) Evolution of velocity and radius of the droplet in the PEG solution at 35% w/w at 10 μL . (b) Evolution of velocity and dimple of the droplet in the PEG solution at 34% w/w. (c) Evolution of velocity and characteristic length in the PEG solution at 30% w/w.

3. 非平衡状態における流れ場と濃度場

流れ場を可視化するために液滴内外に活性炭粉末を添加した。液滴外部の流れの様子を Fig. 3 に示す。液滴を連続相内に形成した直後に液滴外部に対流が発生した。その対流の速度は液滴の位置によって異なり，図中の 12 時の方角において速度が速く，6 時の方角に向かうにつれて減少した。液滴は液滴形成後，約 40 秒後に運動を開始するが，流れの非対称性は液滴が運動する前からすでに発展していた。すなわち液滴は非対称に発達した外部循環流に乗って，輸送される。液滴内部でも循環流が発達していたが，液滴が運動を開始してから，流れが非対称に発展するために，液滴の運動には大きく影響を与えていないものと考えられる。

Mach-Zehnder 干渉計を用いて液滴内外の濃度分布を可視化した⁵⁾。液滴形成直後は液滴内部において同心円状の干渉縞が観察された。これは濃度分布が等方的であることを示している。液滴外部に物質“雲”がほとんど対称的に広がっていき，液滴の外周との間隔はほぼ一定であった。ある誘導期間後，物質“雲”と液滴外周との間隔が狭まる領域が現れ，液滴内部の円状の干渉縞の中心がその領域の方角へ移動する様子が観測された。その後液滴は，間隔が狭まった方向に移動し，液滴が通過した跡に comet tail のような航跡が広がっていた。どの PEG 濃度においてもスピノーダル分解によるドメインの形成が観察された。

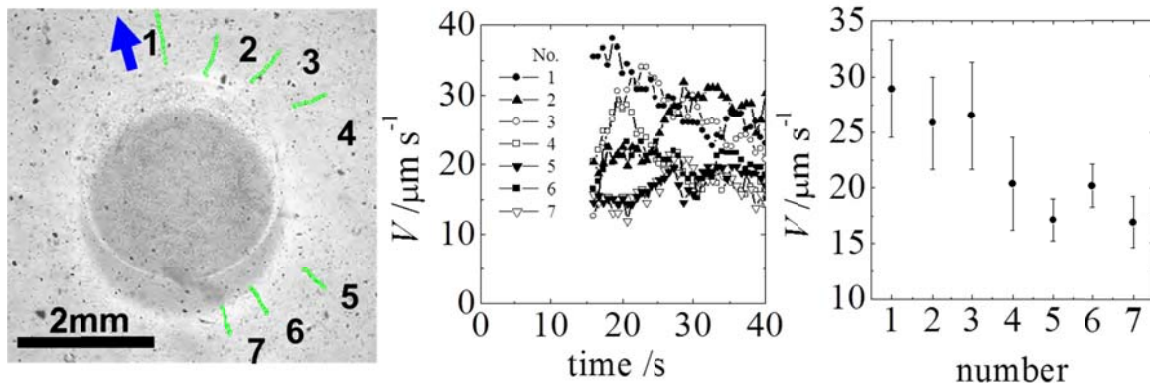


Fig. 3 (a) Trajectory of the tracers outside a droplet over 34 s in a PEG solution at 38% w/w. The arrows indicate the directions of droplet motion. (b) Evolution of the corresponding velocity of the tracers outside the droplet. The asymmetric flow outside the droplet develops before the start of droplet motion. (c) The average velocity of the tracers outside the droplet.

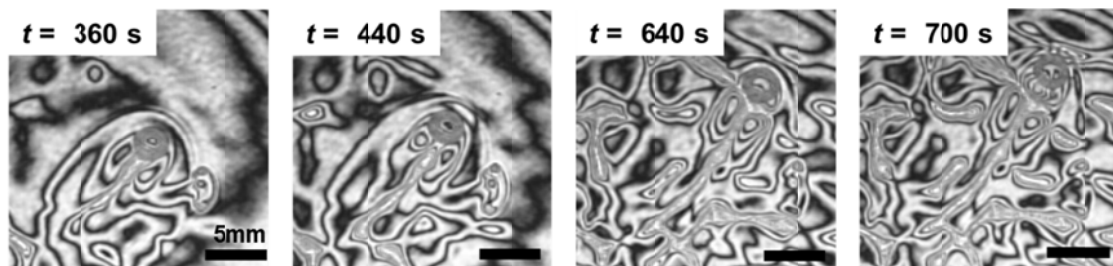


Fig. 4 Interference images from the formation to the movement of a droplet in 34% w/w PEG solution. The densely-distributed interference fringes represent the droplet.

液滴が変形するまでは，どの PEG 濃度においても上述と同様な濃度分布の発達を観察された．液滴周辺の濃度分布が大きく変化すると液滴が変形する．後退面が周期的に変化した 34%PEG 相中の液滴の干渉画像を Fig. 4 に示す．comet tail が剥離すると，液滴の形状が円形から弾丸形に変化し，2 重渦が剥離すると，弾丸形からパラシュート形に変化した．液滴の後退面から再び物質雲が形成されると，液滴の形は弾丸形に回復した．

4. 液滴挙動の数値計算

2 成分混合溶液系の Model H に基づく構成方程式は次式で表される．

$$\partial\varphi/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla\varphi = -1/\rho \nabla \cdot \mathbf{j} \quad (1), \quad \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p = -\mathbf{F}_\varphi \quad (2), \quad \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3)$$

$$g = g_A \varphi + g_B (1 - \varphi) + RT \varphi \ln \varphi + RT (1 - \varphi) \ln (1 - \varphi) + RT \Psi \varphi (1 - \varphi) + 1/2 a^2 RT (\nabla \varphi)^2 \quad (4)$$

$$\mathbf{F}_\varphi = (\rho/M_W) \delta g / \delta r = (\rho RT/M_W) \mu \nabla \varphi \quad (5).$$

ここで φ , R , および T は成分 A のモル分率，気体定数，および温度を表し， g は一般化されたモル自由エネルギー． g_A と g_B は各純粋成分のモル自由エネルギー， Ψ は Margules パラメーター， a は特徴長さ． μ は一般化された化学ポテンシャルを表す．実験は塩とポリマーを使用した 3 成分の水性二相系であるが，マイナー分子である塩を無視して 2 成分系として計算を行った． $\Psi = 2.1$ とすると分散相及び連続相の平衡濃度は， $\varphi_{d,eq} = 0.685$, $\varphi_{c,eq} = 0.315$ となる．連続相濃度を $\varphi_c = 0.15$ および $\varphi_c = 0.45$ とし，液滴は平衡組成 $\varphi_{d,eq} = 0.685$ としてシミュレーションを行った．結果を Fig. 5 に示す． $\varphi_c = 0.15$ のときは，液滴径は時間に比例して収縮したが，並進運動は起こらなかった．最終的に液滴は完全に溶解した． $\varphi_c = 0.45$ ときは，液滴は不規則な並進運動を示し，液滴径が時間に比例して増加した．

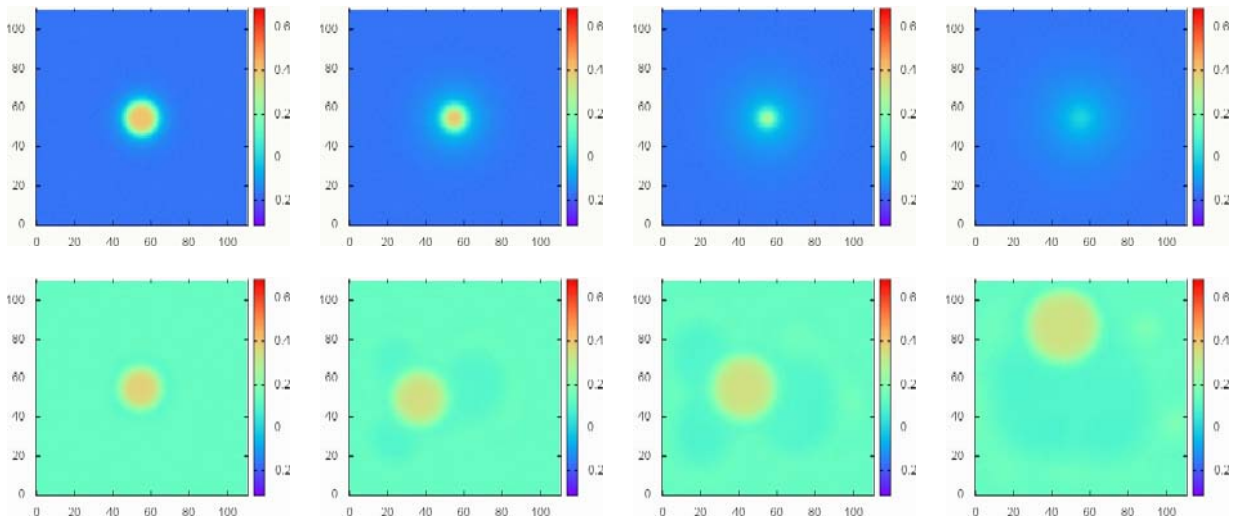


Fig. 5 Concentration field of a droplet immersed in a continuous phase with initial concentration $\varphi_c = 0.15$ (top) and $\varphi_c = 0.45$ (bottom).

5. 考察

数値計算において連続相の PEG 濃度が平衡濃度以上のとき，液滴が不規則に並進運動する理由は，スピノーダル分解によってドメインが形成され，そのドメインと液滴が相互作用することにより，運動方向が変化するためである．実験では Fig. 4 の干渉画像に示されているように，スピノーダル分解によってドメインが形成されているが，そのドメインと液滴との相互作用は液滴の運動方向を変えるほど強いものではなかった．実験において，液滴が成長しなかった理由は過渡的に発生した界面張力の影響が考えられる⁹⁾．この界面張力の影響により，液滴に膜張力が働き，液滴の成長を妨げたものと考えられる．この証拠に液滴運動の最後は必ず，液滴表面に突然“穴”が開き，水風船が破裂したように内容物が流出し，完全に溶解する現象が発生するからである⁵⁾．液滴が運動するにつれ，周辺物質を吸収するが，膜張力が働き，液滴の半径が変化するほどの変形は観測されない．しかし，ある閾値を超えて物質を吸収すると，膜張力では耐え切れなくなり，液滴が突然破裂したものと考えられる．

平衡濃度以下の数値計算結果は，液滴が動かずに収縮していく過程を示した．これは，液滴周辺部の濃度と化学ポテンシャル分布の影響によるものと考えられる．式(5)で表されるように Korteweg 力は濃度勾配と化学ポテンシャルの積で表されるため⁷⁾，化学ポテンシャルが正のときは，濃度が増加する方向に力が作用する．連続相濃度が平衡濃度以上のとき，液滴外部の化学ポテンシャルは正となり，内部は負になることが数値計算結果より分かっている．もし液滴周辺部に濃度分布の溝が形成されると，両端の淵はそれぞれ外側に向かって濃度が増加しているため，その方向に力が作用し流れが生じ，液滴に近い淵の影響により液滴が成長し，外側の濃度勾配に引っ張られて，液滴が移動する．逆に平衡濃度以下では，液滴外部の化学ポテンシャルが負，内部は正となり，濃度分布の溝が形成されても，濃度が減少する方向に力が働き，その方向に流れが発生するため，溝が埋まる形に濃度分布が発展する．平衡濃度以下では，小さな液滴などの欠陥が濃度場に存在しないと自発な運動が起こらないことになる．

参考文献

1. D. J. Korteweg, *Arch. Néerl. Sci. Exactes Nat.*, 1901, **6**, 1-24.
2. Y. B. Zeldovich, *Zh. Fiz. Khim.*, 1949, **23**, 932-935.
3. J. A. Pojman, C. Whitmore, M. L. Turco Liveri, R. Lombardo, J. Marszalek, R. Parker and B. Zoltowski, *Langmuir*, 2006, **22**, 2569-2577.
4. T. Ban, A. Aoyama and T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 1294-1296.
5. T. Ban, T. Yamada, A. Aoyama, Y. Takagi and Y. Okano, (submitted)
6. P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* 1977, **49**, 435-479
7. N. Vladimirova, A. Malagoli and R. Mauri, *Phys. Rev. E*, 1999, **60**, 2037-2044.
8. P. S. Epstein and M. S. Plesset, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1505-1509.
9. T. Yamada, *Graduation thesis in Doshisha University*, 2010.