

令和 3 年 6 月 20 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2020

課題番号：16K05512

研究課題名(和文) Stokes抵抗の微視的な理論

研究課題名(英文) Microscopic theory of Stokes resistance

研究代表者

吉森 明 (Akira, Yoshimori)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：90260588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ストークス則は流れている溶媒粒子から溶質粒子が受ける力を表す。その大きさは流体力学により計算される。この研究では、ストークス則を導くのに必要な境界条件を、溶媒が液体のような高密度の条件で、溶媒粒子の微視的な正準方程式から厳密に導いた。空間を溶質粒子から十分離れた領域と溶質粒子の近傍の領域の2つに分け、それぞれの領域で、溶質粒子と溶媒粒子の大きさの比が0になる極限をとった。溶質近傍の領域の極限から、溶質粒子と溶媒粒子の間の相互作用が粒子間距離にしかよらない場合には、slip境界条件が必ず得られる。また、溶質粒子と溶媒粒子のサイズ比で摂動展開を行い、slip境界条件からのずれも得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物体に沿って液体を流すというのは多くの現象に見られ、また応用も多岐にわたる。特に物体が球形の場合は拡散と関係があり、生体内の物質輸送や工学的な応用も高いと考えられる。たとえば、大きい粒子であるにもかかわらず、大きく拡散することができれば、物質の輸送に有利であると考えられる。その鍵を握るのは粒子の表面の境界条件であり、この境界条件と微視的な粒子間相互作用により制御できれば、拡散のしやすさも設計できる。この研究では、境界条件と相互作用の関係を明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：Stokes' law describes the force exerted on a macroscopic solute from flowing solvent particles using the hydrodynamic equations with a boundary condition on the solute surface. In the present study, the boundary condition is exactly derived from Hamiltonian equations even at a high solvent density, such as a liquid state. It is derived from the large-solute particle limit in regions far from and near the solute particle. From the limit near the solute, the slip boundary condition is always obtained if the solute-solvent particle interaction depends solely on the distance between particles. In addition, the deviation from the slip boundary condition is obtained by perturbation expansion in solute-solvent size ratio.

研究分野：化学物理、統計力学

キーワード：ストークス則 拡散 佐々の方法

1. 研究開始当初の背景

コロイド粒子のような巨視的な溶質粒子が多くの数の溶媒粒子の中に溶けている状況を考える。この溶媒粒子は微視的には古典的な正準方程式に従って運動している。溶媒粒子に流れがあるとき、溶質粒子が空間的に固定されていれば溶媒粒子から力を受ける。この力を Stokes 則で計算できる。この法則は、流体力学の方程式と溶質粒子表面の境界条件(通常、slip 境界条件や stick 境界条件が仮定される)によって得られる。Stokes 則は溶質粒子が巨視的な大きさを持ち、レイノルズ数が小さければ成り立つと多くの人々が信じている。しかしながらこの法則で仮定されている境界条件が微視的なハミルトニアン粒子系を基礎に理解できるかどうかははっきりしていない。

Stokes 則における境界条件の微視的な導出は理論的あるいは数値的に研究されている。周りを取り囲む粒子が気体状態の場合は理論的に研究されているが、その理論は液体状態には適用できない。液体状態については、厳密な導出がいくつかの研究でされているが、系統的な導出はこれらの研究の目的からは外れる。特に Stokes 則からのずれを研究できない。別の研究では近似的な理論が提案されているが、それらは厳密な導出には使えない。さらに、液体に対して、分子動力学シミュレーションのような数値的な研究が多くあるが、それらの方法からは厳密な導出は得られない。また、数値的な方法では、有限サイズ効果により巨視的な大きさの溶質粒子を扱えない。

2. 研究の目的

この研究では、Stokes 則における境界条件を孤立したハミルトニアン系から厳密に導出する。流体の状態は液体も含む任意の状態を考える。この厳密な導出は、溶質粒子と溶媒粒子の相互作用ポテンシャルが粒子間距離にしかよらない場合には、slip 境界条件になることを示している。境界条件は溶質粒子と溶媒粒子の大きさの比を 0 にする極限から導く。この極限は特異的なので、空間を二つの領域、つまり、溶質粒子から十分離れた領域とすぐ近傍の領域に分割する。十分離れた領域からは、流体力学方程式が得られ、溶質流のすぐ近傍の領域から境界条件が導ける。

さらに、境界条件は溶質粒子と溶媒粒子の大きさの比で摂動展開を行い、溶質が巨視的な大きさから少し小さいくなったときの Slip 境界条件からのずれを得る。このずれを微視的な相互作用で表し、分子動力学シミュレーションなどの方法により計算できる表式を得る。

3. 研究の方

(1) 設定: 溶媒粒子の時間発展はすべての溶媒、溶質粒子の間の相互作用を含む正準方程式によって定まる。溶質粒子は座標原点に固定され、溶媒粒子は原点から十分離れたところで \mathbf{u} の速度を持って流れている。溶媒粒子は重心の位置と運動量を持ち、溶質粒子とともに内部自由度を持たない。溶媒粒子は溶質粒子よりはるかに小さい。溶質粒子と溶媒粒子の間の相互作用ポテンシャルは粒子間距離にしかよらないと仮定する。

(2) 佐々の方法: 佐々は初期条件を局所平衡だと仮定して、非平衡の分布関数を導出した。この分布において、時間を十分長くとれば、非平衡定常分布が得られる。この分布は注目している変数に共役な場により表現できるので、その変数の平均値の時間変化を共役な場で表せる。共役な場は注目している変数で表せるので、結局、閉じた方程式が得られる。佐々はこの方程式を流体力学の導出に使ったが、ここでは境界条件の導出に使う。

(3) 溶質溶媒粒子の大きさの比の極限: 溶質粒子の大きさを R 、溶媒粒子の大きさを σ とするとき、 $\epsilon = \sigma/R \rightarrow 0$ の極限を考える。

この極限は溶質粒子からの距離について特異的になっている。溶質粒子から十分離れたところでは、すべての物理量の変化は空間的にゆっくりで、そこでは流体力学が成り立っている。一方、溶質のすぐ近傍では、溶媒和殻が形成され、すべての物理量は微視的なスケールで激しく変化する。したがって、空間を二つの領域にわけ、それぞれで極限をとる。

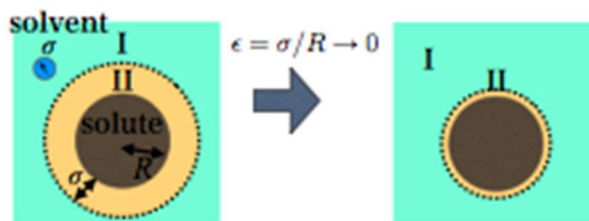


図 1. 溶質粒子と溶媒粒子の大きさの比の極限を表す模式的な図。 σ と R はそれぞれ溶媒粒子と溶質流の大きさを表す。領域 II は σ のスケールでは十分長い厚さだが、極限を極限をとると潰れる。

4. 研究成果

(1) $v_r(r) = 0$ の条件になること

$$v_r(\mathbf{r}) = 0 \quad \frac{\partial v_\theta(\mathbf{r})}{\partial r} - \frac{v_\theta(\mathbf{r})}{R} = 0$$

-> 0 の極限: 以下の slip 境界とを厳密に証明した。

ここで $v_r(\mathbf{r})$ と $v_\theta(\mathbf{r})$ は、溶質粒子の表面に垂直方向と表目に沿った方向の溶媒粒子の流速場の成分を表す。

(2) $v_r(r)$ の 1 次 slip 境界条件から

$$v_r(\mathbf{r}) = \alpha v_\theta(\mathbf{r}) \cot \theta \quad \alpha = \frac{2}{R} \int_R^\infty h(r) dr$$

次のオーダーの式: 条件からずれることを明た。

$h(r)$ は、溶質と溶媒の相関関数を表し、圧力に寄与を無視する

$$\lambda = -\alpha + \frac{1}{R} \int_0^\infty dr \Delta \left[\gamma^r(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \frac{\partial v_r(\mathbf{r}')}{\partial r} - \gamma^r(r) + \gamma^\theta(r) + \gamma^\phi(r) + \eta^{-1} \beta \int_0^\infty dt \langle J_i^{\theta\theta}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}') \rangle F(\mathbf{r}') \cdot v_r(\mathbf{r}') \right]$$

溶質と溶媒の相関関数を表し、圧力に寄与を無視する

ここで、 $f(\mathbf{r}')$ は時刻 t の微視的な運動量場、 $g(r)$ は時刻 t の溶媒粒子の密度を表し、

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}') \cdot g(\mathbf{r}') &= \int f(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ v_r(\mathbf{r}') &= g(r)^{-1} \int_0^r g(r) dr \\ \gamma^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \eta^{-1} \beta \int_0^\infty dt \langle J_i^{ab}(\mathbf{r}) J_0^{aa}(\mathbf{r}') \rangle \\ \gamma^a(r) &= \int d\mathbf{r}' \gamma^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ \Delta X(r) &= X(r) - X(\infty), F(\mathbf{r}') = -\frac{\partial \psi(r)}{\partial r} \end{aligned}$$

$J_i^{ab}(\mathbf{r})$ は時刻 t の微視的な運動量場、 $\rho_0(\mathbf{r}')$ は時刻 t の溶媒粒子の密度を表し、

である。ここで、 $g(r)$ は溶質と溶媒粒子間の動径分布関数を表す。この境界条件は分子動力学シミュレーションその他の方法により、微視的な粒子間相互作用から計算できる。

(3) $v_r(r)$ の 1 次オーダーの式の物理的な解釈: 上記の結果に含まれる $v_r(r)$ や $v_\theta(r)$ は、溶質粒子があるために溶媒粒子の密度が空間的に均一でなくなるために起こる効果を表す。つまり、溶質粒子があるために密度が溶質粒子からの距離に依存して変化する効果を表す。この効果は Stokes 則では考慮されていない。

また、 $\gamma^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ や $\gamma^a(r)$ は輸送係数が溶質粒子によって空間的に不均一になる効果で、場所ごとに値が変化することを表す。 $\gamma^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ や $\gamma^a(r)$ はバルク粘性率に関係してい

る。この効果も Stokes 則では抜け落ちている。

を表す式の最後の行の $F(\mathbf{r}')$ を含む項はその物理的な解釈は難しいが、 $F(\mathbf{r}')$ は溶媒粒子が溶質粒子から受ける力、 $v_i(\mathbf{r})$ は溶媒粒子が溶質粒子から離れる動きを表しているの
で、その二つの動的な結合を表している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Noji Junpei, Yoshimori Akira	4. 巻 90
2. 論文標題 Inhomogeneous Effects of Number Density on Polarization Relaxation of a Polar Solvent around an Ion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 073801 ~ 073801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.073801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Yuka, Yoshimori Akira, Akiyama Ryo	4. 巻 154
2. 論文標題 Solvation effects on diffusion processes of a macromolecule: Accuracy required for radial distribution function to calculate diffusion coefficient	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 084501 ~ 084501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0038894	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Yuka, Arai Shota, Kinoshita Masahiro, Yoshimori Akira, Akiyama Ryo	4. 巻 151
2. 論文標題 Reduced density profile of small particles near a large particle: Results of an integral equation theory with an accurate bridge function and a Monte Carlo simulation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 044506 ~ 044506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5100040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tamura Y., Yoshimori A., Suematsu A., Akiyama R.	4. 巻 129
2. 論文標題 Reentrant crystallization of like-charged colloidal particles in an electrolyte solution: Relationship between the shape of the phase diagram and the effective potential of colloidal particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 EPL (Europhysics Letters)	6. 最初と最後の頁 66001 ~ 66001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1209/0295-5075/129/66001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Kazuo, Yoshimori Akira	4. 巻 98
2. 論文標題 Reciprocal relations associated with linear responses to mechanical and thermal perturbations in nonequilibrium Langevin systems	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 42120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.98.042120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 吉森 明	4. 巻 148
2. 論文標題 Stick boundary condition at large hard sphere arising from effective attraction in binary hard-sphere mixtures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 吉森 明	6. 最初と最後の頁 124502 ~ 124502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5025202	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Yuka, Yoshimori Akira, Akiyama Ryo, Yamaguchi Tsuyoshi	4. 巻 148
2. 論文標題 Stick boundary condition at large hard sphere arising from effective attraction in binary hard-sphere mixtures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 124502 ~ 124502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5025202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inoue Masao, Yoshimori Akira	4. 巻 86
2. 論文標題 Method for Studying Many-Particle Effects on Nonequilibrium Steady States	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074604 ~ 074604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.86.074604	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Kazuo, Yoshimori Akira	4. 巻 117
2. 論文標題 Reciprocal relation related with the violation of the fluctuation-response relation in a driven diffusive system	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 EPL (Europhysics Letters)	6. 最初と最後の頁 20005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1209/0295-5075/117/20005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryohei Hara, Ken-ichi Amano, Masahiro Kinoshita, and Akira Yoshimori	4. 巻 144
2. 論文標題 Dynamics of the entropic insertion of a large sphere into a cylindrical vessel	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 105103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4943394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Suematsu, A. Yoshimori and R. Akiyama	4. 巻 116
2. 論文標題 Effects of interactions between depletants in phase diagrams of binary hard-sphere systems	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Europhysics letter	6. 最初と最後の頁 38004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1209/0295-5075/116/38004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yamada and A. Yoshimori	4. 巻 117
2. 論文標題 Reciprocal relation related with the violation of the fluctuation-response relation in a driven diffusive system	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Europhysics letter	6. 最初と最後の頁 20005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1209/0295-5075/117/20005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 荒井翔太, 吉森明
2. 発表標題 動的密度汎関数理論を用いた多成分溶媒系の粘性の理論
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会(2021年)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村有花, 吉森明A, 秋山良
2. 発表標題 コロイド分散系の拡散におけるスティック境界条件の破れ
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荒井翔太, 中村有花A, 吉森明, 秋山良
2. 発表標題 溶媒多成分系における枯渇力と粘性の理論
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉森明
2. 発表標題 ブラウン運動する双極子の粗視化方程式
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉森明
2. 発表標題 拡散係数のStokes-Einstein 則からのずれに対するミクロな表式
3. 学会等名 物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉森明
2. 発表標題 Microscopic expressions of boundary conditions in Stokes' law
3. 学会等名 THE BERKELEY STATISTICAL MECHANICS MEETING (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉森 明
2. 発表標題 溶液中の分子の摩擦に対する外場の効果
3. 学会等名 物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉森明
2. 発表標題 拡散係数のStokes-Einstein則からのずれに対するミクロな表式
3. 学会等名 日本物理学会 2017年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉森明
2. 発表標題 Perturbation methods for deriving microscopically the Stokes-Einstein law
3. 学会等名 The 11th Mini-Symposium on Liquids (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshimori A
2. 発表標題 Boundary conditions and correlation functions for Stokes' law
3. 学会等名 Liquids 2017 10TH LIQUID MATTER CONFERENCE (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akira Yoshimori
2. 発表標題 Microscopic Derivation of the Stokes Law from Hamiltonian Particle Systems
3. 学会等名 STATPHYS26 (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	秋山 良 (Akiyama Ryo) (60363347)	九州大学・理学研究院・准教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------