



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	せん断流下における微粒子のブラウン運動
Author(s)	瀧川, 佳紀
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11876号
Issue Date	2015-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11876
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58580
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshinori_Takikawa.pdf



2014 年度 学位論文

せん断流下における微粒子の
ブラウン運動

(Brownian motion of particles under shear flow)

北海道大学大学院 工学研究科

応用物理学専攻 ソフトマター工学研究室

瀧川 佳紀

目次	
1 章 序論	
1.1 ブラウン運動	1
1.2 Taylor 拡散	3
1.3 持続確率	6
1.4 ブラウン運動に関する理論	8
1.4.1 平衡系におけるブラウン運動	8
1.4.2 定常せん断流下におけるブラウン運動	9
1.4.3 振動流下における汚染物質の拡散係数	11
1.4.4 持続指数の近似計算	11
1.5 本研究の目的	12
1.6 本論文の構成	13
2 章 定常せん断流下におけるブラウン運動：異常拡散の直接観察	
2.1 はじめに	14
2.2 新たな量の導入	15
2.3 実験方法	16
2.3.1 実験系	16
2.3.2 共焦点レーザー顕微鏡	18
2.3.3 解析方法	24
2.4 結果と考察	29
2.4.1 粒子の軌跡	29
2.4.2 無せん断下での平均自乗変位	29
2.4.3 新たな変位 $\tilde{x}(t), \tilde{y}(t)$ の自乗平均と分布関数	31
2.4.4 観測領域の制限による影響の考察	32
2.5 本章のまとめ	41
3 章 定常せん断流下のブラウン運動：持続確率を用いた解析	
3.1 はじめに	42
3.2 持続指数の近似計算	43
3.3 結果と考察	49
3.3.1 2 時間相関関数	49
3.3.2 持続確率	50
3.4 本章のまとめ	52

4 章 振動流下におけるブラウン運動	
4.1 はじめに	53
4.2 Langevin 方程式を用いた理論計算	55
4.3 実験および解析方法	55
4.4 結果と考察	56
4.5 本章のまとめ	63
5 章 結論	64
謝辞	66
参考文献	65
付録 A	70

第1章 序論

1.1 ブラウン運動

ブラウン運動は、1828年にイギリスの植物学者ロバート・ブラウンによって初めて発見された現象であるとされている。ブラウンは顕微鏡で花粉を観察している際にこの現象を発見したが、その当初は生き物の運動であると仮説を立てた。後にブラウンによって様々な研究が行われ、ブラウン運動は他の研究者にとっても興味深い研究対象となった。1905年にアインシュタインの論文によって、ブラウン運動が媒質分子の衝突によって生じるものとする分子運動論を用いた説明がなされ、統計物理学で重要な定理の一つである揺動散逸定理に対応する方程式が導かれた[1]。アインシュタインの導いた方程式の妥当性を確かめる多くの研究がなされ、中でもペランらにより確率密度の実験的決定も含めた研究がおこなわれた。このような実験や理論研究によって、現在のブラウン運動の基礎が確立された。

このように、ブラウン運動は100年以上前から理論および実験的研究が行われてきたが、現在でもブラウン運動に関連する研究が盛んに行われている。その要因として、近年レーザーピンセット、マイクロメートルオーダーの微粒子、高感度高速カメラなどの測定法が発展してきたことがあげられる。以下で近年特に注目をされているブラウン運動(揺らぎ)を対象にした研究やブラウン運動を利用した研究について紹介する。

最初にエネルギー等分配則に関する研究について紹介する。エネルギー等分配則は媒質分子や微粒子の並進運動のエネルギーにも成立するはずである。アインシュタインの論文の発表以降、これを証明するための実験が多くなされたが上手くいかなかった。その原因は、ブラウン運動の慣性項の緩和時間が非常に短く、微粒子の瞬時の速度を計測することが困難であったためである。2010年に Tongcag らによって行われた研究では、微粒子を真空(限りなく小さな圧力)の中で光ピンセットを用いて空中でトラップしブラウン運動を観察した。微粒子の周囲を真空に近づけることで、周りの粘性をさげ慣性項の緩和時間を長くすることができる。この実験において微粒子の瞬時の速度を測定することに成功した(図 1.1)。また、測定した速度から計算される運動エネルギーの値がエネルギー等分配則によって与えられる1自由度あたりのエネルギーの値と一致することが初めて示された[2]。

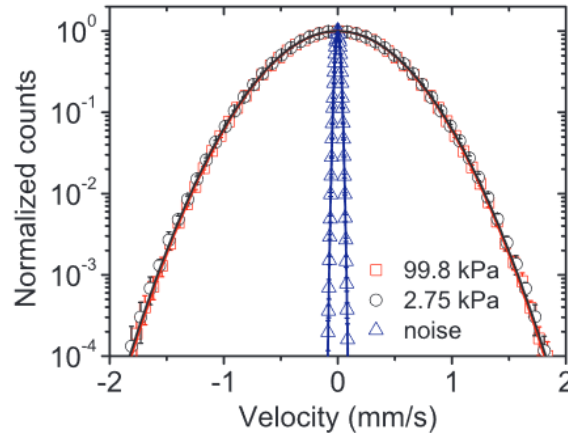


図 1.1 粒径 3 μm の微粒子の各圧力下における瞬時速度の分布関数.

ブラウン運動は統計力学的な観点から盛んに研究が行われているが、ブラウン運動を利用した新しい測定法の開発も盛んに行われている。その 1 つにマイクロレオロジーがある。レオロジーとは物質の流動や変形を扱う学問である。マイクロレオロジーは物質、特に高分子溶液や液晶などのソフトマターの粘弾性を調べる手法である。アインシュタインが導いた方程式

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (1.1)$$

を用いることで、微粒子のブラウン運動による拡散から周りの媒質の粘度を求めることが可能である。また、ブラウン運動による変位の自乗平均のラプラス変換 $\langle \Delta \tilde{r}(s)^2 \rangle$ と媒質の複素弾性率のラプラス変換 $\tilde{G}(s)$ との間には、

$$\tilde{G}(s) = \frac{k_B T}{\pi a s \langle \Delta \tilde{r}(s)^2 \rangle} \quad (1.2)$$

という関係が成り立つことが知られている[3,4]。この関係式を用いることにより、ブラウン運動を観察することで周りの媒質の弾性的な性質を知ることができる。通常の粘弾性測定では、測定する試料に直接変形を加える必要があることから、試料が多く必要であり、試料に歪を加えることによる内部構造の変形や破壊が起こるなどの問題点があった。一方で、マイクロレオロジーでは試料が少量で済み、非接触で粘弾性測定が可能である。また、局所的な物性も測定することが可能なため、不均質な生体物質などへの適応も盛んになされている[5-19]。

これまで述べてきたように、ブラウン運動は百年以上にわたりあらゆる側面で研究が行われてきた。ブラウン運動による拡散自体も身近に多くみられる現象であるため重要な研究テーマである。液晶などの異方性のある流体中では、微粒子が異方的に拡散することが示されている[20]。また、高分子溶液など、媒質中に構造がある場合には微粒子の拡散が制限を受ける[21,22]。また流れが存在する流体中では、拡散に変化が現れるこ

とが知られている。本研究では、特にせん断流を印加した媒質中に分散した微粒子のブラウン運動に着目して研究を行った。次節以降でその背景となる先行研究について紹介する。

1.2 Taylor 拡散

テーラー拡散は、せん断流れのある流体において流れによる輸送とブラウン運動による拡散の効果の結合によって起こる拡散現象である。せん断流れが大きくなるにつれて実質的な拡散係数が大きくなる。この現象は Taylor によって、細い管の中を流れる流体中の微粒子を観察する実験により証明された[23]。図 1.2 のように、時刻 $t_0 = 0$ で管の中の位置 $x_0 = 0$ にある微粒子分布は、流れによって変化する。短時間領域では、流れによる粒子の輸送が支配的であるため、粒子の分布関数は流れによって非対称な形となる。時間が経過するにつれて、粒子の拡散が支配的になり、分布関数はガウス分布に近づく。この時の標準偏差 σ は、

$$\sigma^2 = 16 \ln 2 D_{\text{eff}} t \quad (1.3)$$

となり時間に比例する。但し、 D_{eff} は粒子の有効拡散係数で、

$$D_{\text{eff}} = D \left(1 + \frac{Pe^2}{48} \right) \quad (1.4)$$

となり、流れの効果によって平衡状態の拡散係数 D よりも大きくなる。ここで、 Pe はペクレ数と呼ばれる量で、平均流速 $\bar{v}$ 、管の直径 d 、拡散係数 D を用いると、 $Pe = \bar{v}d / D$ で表され、流れによる移流と拡散の比を表す無次元量である。

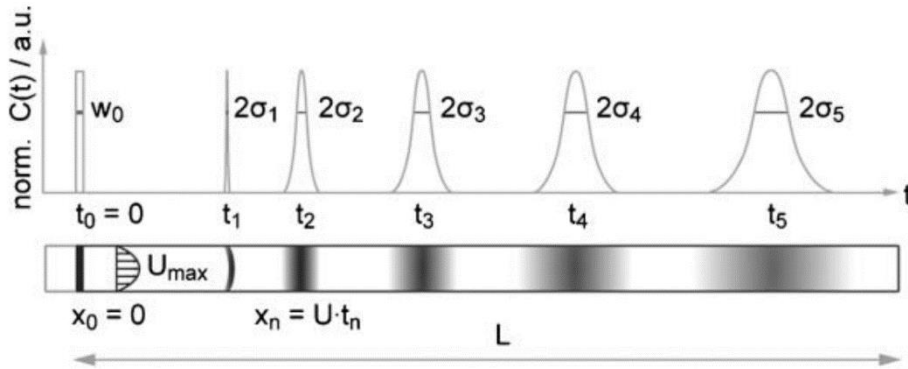


図 1.2 流れの存在する細い管にある微粒子の分布の時間発展.

このテーラー拡散は、血管中の赤血球の輸送や海洋中の汚染物質の拡散などいたるところで観測される現象である。Taylor の実験で扱われた流れは Poiseuille 流(図 1.3(a))であったが、定常せん断流下(図 1.3(b))においても流れによる輸送とブラウン運動による拡散の効果の結合によって起こる拡散現象が生じると予想される。定常せん断流下における微粒子の運動について、拡散方程式[24-27]や Langevin 方程式[27-30]を用いた理論研究がなされ、せん断流下における流れ方向の微粒子の平均自乗変位に通常の時刻 t に比例する拡散項に加えて、 t の 3 乗に比例する項が現れることが理論とシミュレーション[31]によって示された(図 1.4)。このような、粒子の平均自乗変位が時刻 t に比例しない拡散を異常拡散と呼ぶ。

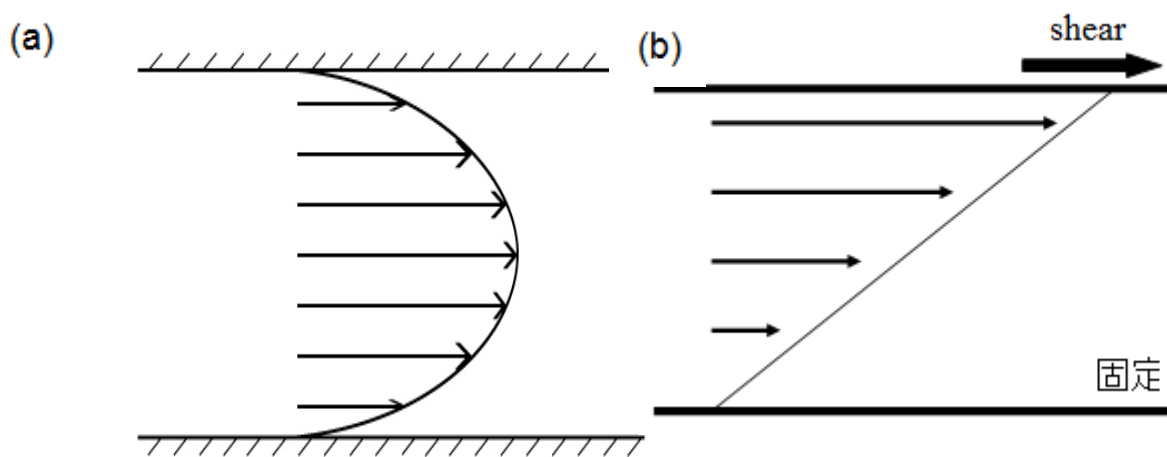


図 1.3 (a) Poiseuille 流 (b) 単純せん断流.

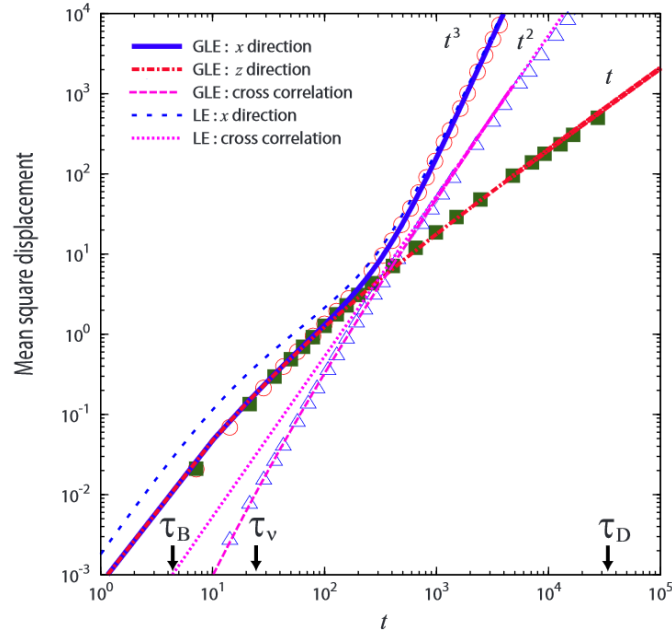


図 1.4 シミュレーションによって求められた平均自乗変位. 流れ方向である x 方向に平均自乗変位は長時間領域で指数が 3 に近づいている.

この異常拡散を観察するために動的光散乱法を用いた研究がせん断流下で行われたが、 t の 3 乗に比例する効果は見られなかった[32]。せん断による流れがあり粒子が移動してしまうため、時間相関を t^3 の効果が現れる長時側まで求めることが困難であったためであると考えられる。近年、せん断流下において微粒子を光ピンセットを用いてトラップしその微粒子の直接観察が行われた。平衡状態にある微粒子のブラウン運動を考えると、 x, y, z 方向の運動はそれぞれ独立である。そのため、位置の相互相関関数は値を持つことはない。一方で、せん断流下では流れ方向と速度勾配方向の運動に相関が現れることが Langevin 方程式から計算され、実験的にも示された(図 1.5)。また、それと同時に相互相関関数の時間反転対称性がせん断を印加することで破れることが理論、実験の両面から示された(図 1.5)。これらの結果は非平衡にすることによって現れる特徴的な変化である。しかし、もう一つの非平衡系でみられる特徴的な変化である異常拡散自体は微粒子を光ピンセットで補足してしまっているため観測されていない[33,34]。

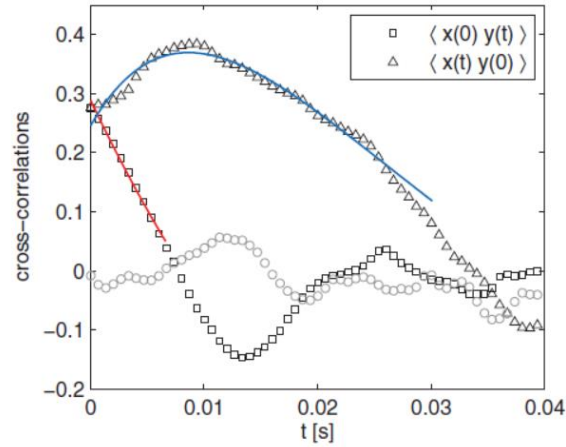


図 1.5 せん断流下でレーザートラップされた微粒子の相互相関関数.

1.3 持続確率

ブラウン運動の解析は通常平均自乗変位を用いて行われるが、本研究では持続確率と呼ばれる量による解析も試みた。持続確率 $P(t)$ はある確率変数 $x(t)$ が時間 t の間に原点に戻らない確率として定義される。この持続確率は、ある系がどの位の初期状態を保つかということを表すことから多くの確率過程で重要な量として理論的な研究が多く行われてきた。多くの場合で、この持続確率はべき関数的に減衰 ($P(t) \sim t^{-\theta}$) することが知られている。ここで、 θ は持続指数と呼ばれ、界面のゆらぎ[35-37]、臨界動力学[38]、粒状媒体[39,40]などの系で理論、実験的に研究されてきた[41-48]。

微粒子のブラウン運動は単純な確率過程に従うため、持続確率の格好の研究対象である。そのため近年、Chakraborty らによって、一様でない媒体[49]、時間依存するポテンシャル[50]、せん断流[51]中などの環境下における持続確率と持続指数についての理論的研究がなされた。図 1.6 で示したような、微粒子の拡散係数の異なる 2 つ領域が存在する環境にある微粒子のブラウン運動を考える。この時、粒子の平均自乗変位にクロ

スオーバーが現れ(図 1.7(a))、それが現れる時間領域で持続確率にも変化が現れることがシミュレーションによって示された(図 1.7(b))。

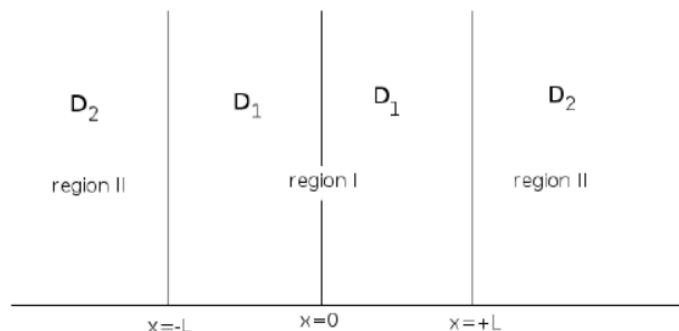


図 1.6 Chakraborty が仮定した、微粒子の拡散係数の異なる 2 つ領域が存在する環境。

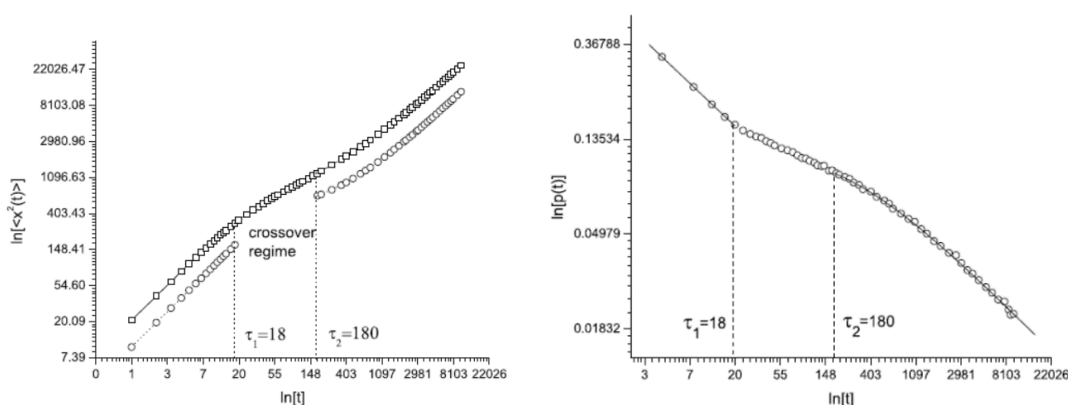


図 1.7 微粒子の拡散係数の異なる 2 つ領域が存在する環境にある微粒子のブラウン運動に対する (a)平均自乗変位 (b)持続確率。

このように、一様でない環境下では、粒子の平均自乗変位や持続指数に変化が現れる。

一様な環境下にある微粒子の自由なブラウン運動では持続指数は $\theta=1/2$ となることが知られている。一方で、せん断流下にある微粒子の流れ方向に着目すると 2 つの領域が現れる。短時間側では、 $\theta=1/2$ となり無せん断下の場合と一致するが、長時間側ではせん断流の効果によって持続指数が変化し、 $\theta=1/4$ となることが理論研究によって示されている[51]。しかし、この変化を実験的に求めた例は今までない。

1.4 ブラウン運動に関する理論

1.4.1 平衡系におけるブラウン運動

温度 T でせん断粘度 η の等方的な流体中を運動する半径 a の球状粒子のランダムな運動（ブラウン運動）を考える。この系を記述する運動方程式(Langevin 方程式)は、

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\alpha \frac{dr_i}{dt} + R_i(t) \quad (1.5)$$

($i = x, y, z$)となる。但し、粘性係数 $\alpha = 6\pi\eta a$ であり、ランダム力 $R_i(t)$ はボルツマン定数を k_B とすると以下の関係式を満たす。また、 $\vec{r} = (x, y, z)$ である。

$$\langle R_i(t) \rangle = 0 \quad \text{及び} \quad \langle R_i(t) R_j(t') \rangle = 2\alpha k_B T \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (1.6)$$

通常、ブラウン運動の観測で用いられる微粒子は非常に小さく、式(1.5)の左辺の慣性項は、緩和時間が観察時間よりも短い場合に無視できる。このとき、

$$\alpha \frac{dr_i}{dt} = R_i(t) \quad (1.7)$$

となる。以下では、 x 、 y 及び z 方向の運動は独立であるので、 x 方向のみを考える。この式の両辺を時刻 t で積分すると粒子の変位 $\Delta x(t) \equiv x(t) - x(0)$ は、

$$\Delta x(t) = \frac{1}{\alpha} \int_0^t R_x(\tau) d\tau \quad (1.9)$$

で与えられる。ここで、変位の平均 $\langle \Delta x(t) \rangle$ ($\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す)は、式(1.6)の結果を用いると、

$$\langle \Delta x(t) \rangle = 0 \quad (1.10)$$

となる。次に変位の自乗平均 $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ は、

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \frac{1}{\alpha^2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \langle R_x(\tau_1) R_x(\tau_2) \rangle \quad (1.11)$$

となり、式(1.6)を用いると、 $t > 0$ に対して

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta a} t = 2Dt \quad (1.12)$$

となる。 y と z 方向に関しても同様の結果が得られる。この量は平均自乗変位と呼ばれる量で、ブラウン運動の特徴を表す。 D は拡散定数である。式(1.12)より平均自乗変位は時刻 t に比例した量になっており、等方的で一様な流体の場合は異方性がなく全ての方向に対して等しくなることがわかる。

以上の計算から導かれた平均自乗変位を実験的に求めることによりブラウン運動を定量的に評価することができる。また現在では、アインシュタイン・ストークスの関係式を利用した、粒径測定や粘性測定などにも広く応用がなされている。

1.4.2 定常せん断流下におけるブラウン運動

前節 1.4.1 では、静止流体中(平衡系)におけるブラウン運動に関する平均自乗変位を Langevin 方程式から理論的に求めた。本節では、定常せん断流下にある微粒子のブラウン運動について同様の計算を行う。 x 方向にせん断を印加したときの x 及び z 方向の Langevin 方程式は[12-15]、

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\alpha \left(\frac{dx}{dt} - \dot{\gamma} z(t) \right) + R_x(t) \quad (1.13a)$$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -\alpha \frac{dz}{dt} + R_z(t) \quad (1.13b)$$

となる。平衡系における Langevin 方程式(1.5)と比較すると x 方向にせん断による流れの項が加わっていることがわかる。これは、粒子のせん断による平均の流れとブラウン運動との相対速度に対する粘性抵抗である。せん断流が印加されている場合においても式(1.7)と同様に慣性項が無視できるため式(1.13)は、

$$\alpha \left(\frac{dx}{dt} - \dot{\gamma} z(t) \right) = R_x(t) \quad (1.14a)$$

$$\alpha \frac{dz}{dt} = R_z(t) \quad (1.14b)$$

となる。 z 方向は平衡系のときと同様の方程式になる。

このとき、時刻 t における位置 $x(t)$ 及び $z(t)$ は、

$$x(t) = x(0) + x_B(t) + \dot{\gamma} z(0)t \quad (1.15a)$$

$$z(t) = z(0) + z_B(t) \quad (1.15b)$$

とおける。但し、 $x_B(t)$ 、 $z_B(t)$ は x 及び z 方向におけるブラウン運動による変位で、 $x_B(0) = z_B(0) = 0$ である。これらを式(1.14)に代入すると、

$$\alpha \left(\frac{dx_B(t)}{dt} - \dot{\gamma} z_B(t) \right) = R_x(t) \quad (1.16a)$$

$$\alpha \frac{dz_B(t)}{dt} = R_z(t) \quad (1.16b)$$

となり $x(t)$ 及び $z(t)$ を $x_B(t)$ と $z_B(t)$ と置き換えたものと一致する。式(1.16)を変形し、両辺を t で積分すると、

$$x_B(t) = \dot{\gamma} \int_0^t z_B(\tau) d\tau + \frac{1}{\alpha} \int_0^t R_x(\tau) d\tau \quad (1.17a)$$

$$z_B(t) = \frac{1}{\alpha} \int_0^t R_z(\tau) d\tau \quad (1.17b)$$

となり、これらの自乗平均は、

$$\langle x_B(t)^2 \rangle = \dot{\gamma}^2 \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \langle z_B(\tau_1) z_B(\tau_2) \rangle + \frac{1}{\alpha^2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \langle R_x(\tau_1) R_x(\tau_2) \rangle$$

$$(1.18a)$$

$$\langle z_B(t)^2 \rangle = \frac{1}{\alpha^2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \langle R_z(\tau_1) R_z(\tau_2) \rangle \quad (1.18b)$$

となる。 y 方向についても同様の計算を行なうと z 方向と同様、式(1.18b)中の添え字を y に置き換えたものになる。

ここで、(1.18a)の右辺第1項目に現れる積分の計算を行なう。右辺第1項目に現れる $\langle z_B(\tau_1) z_B(\tau_2) \rangle$ は式(1.16b)を用いて、

$$\langle z_B(\tau_1) z_B(\tau_2) \rangle = \frac{1}{\alpha^2} \int_0^{\tau_1} dt_1 \int_0^{\tau_2} dt_2 \langle R_z(t_1) R_z(t_2) \rangle \quad (1.19)$$

となる。ランダム力の定義(1.6)を代入して、

$$\langle z_B(\tau_1) z_B(\tau_2) \rangle = \frac{1}{\alpha^2} \int_0^{\tau_1} dt_1 \int_0^{\tau_2} dt_2 2\alpha k_B T \delta(t_1 - t_2) \quad (1.20)$$

となるので、最終的に、

$$\begin{aligned} \langle z_B(\tau_1) z_B(\tau_2) \rangle &= \frac{2k_B T}{\alpha} \tau_1 \quad (\tau_1 \leq \tau_2) \\ &= \frac{2k_B T}{\alpha} \tau_2 \quad (\tau_1 \geq \tau_2) \end{aligned} \quad (1.21)$$

となる。式(1.18a)の第1項目に、式(1.21)を代入すると、 $\tau_1 \leq \tau_2$ のとき

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}^2 \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \langle z_B(\tau_1) z_B(\tau_2) \rangle &= 2D\dot{\gamma}^2 \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \tau_1 \\ &= \frac{1}{3} D\dot{\gamma}^2 t^3 \end{aligned} \quad (1.22)$$

となる。同様に $\tau_1 \geq \tau_2$ の場合についても計算を行うと、せん断流下における平均自乗変位は、

$$\begin{aligned} \langle x_B(t)^2 \rangle &= \\ \langle x(t) - x(0) - \dot{\gamma} z_B(0)t \rangle &= 2Dt + \frac{2}{3} Dt(\dot{\gamma}t)^2 \end{aligned} \quad (1.23)$$

となる。式(1.23)の右辺第1項目は平衡系で現れる時間 t に比例する通常の拡散の項である。さらにせん断流下では、右辺第2項目に時間 t^3 に比例する項が新たに加わる。この時刻 t^3 に比例する拡散が異常拡散であり、1977年に Van de Ven らによって理論的に導出された[52]。

1.4.3 振動流下における微粒子の拡散係数

本研究では、Langevin 方程式を用いて、振動するせん断流下にある微粒子のブラウン運動の平均自乗変位を計算する。本節では、拡散方程式を用いた先行研究について紹介する。

流れのあるパイプの中に置かれた汚染物質の拡散係数は、Taylor によって計算されているが、その流速が時間依存する場合にも、微粒子の有効拡散係数を計算することができる。パイプ中の流体の流速が時間依存せず（一定速度で）流れている場合、汚染物質の確率密度関数 $\bar{C}(x, t)$ は、拡散方程式

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = K \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} \quad (1.24)$$

を満たす。ここで、 $\bar{u}$ は流体の吐出速度を表し、 K は流れ方向の有効拡散係数を表す。

このとき、見かけの拡散係数は、 $D = \bar{u}^2 a^2 / \kappa$ を用いると、

$$K = \kappa + D \quad (1.25)$$

となり、通常の拡散係数から変化することを示すことができる。但し、 κ は微粒子の拡散係数で、 a はパイプの半径である。

一方で、パイプ中を流れる流体の吐出速度が時間に依存する場合の、確率密度関数が満たす拡散方程式は、

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{u}(t) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = K(t) \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} \quad (1.26)$$

となる。ここで、吐出速度が u が角周波数 ω で振動するとき、有効拡散係数は、

$$K = \kappa + D \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\omega t \right] \quad (1.27)$$

となり、通常拡散に加えて、時間的に振動する項が新たに加わる。

これらのように、拡散方程式を用いた理論計算によって、振動流下においても見かけの拡散係数が変化することが示されている。

1.4.4 持続指数の近似計算

持続指数を求めるためのいくつかの近似方法が先行研究によって作られた。この近似方法は定常ガウス過程に従う統計変数に対して有効である。定常ガウス過程に従う変数の持続確率を考えると、指数関数的 ($P(t) \sim e^{-\theta t}$) に減衰する。これから紹介する方法は、この指数 θ を近似的に求める方法である。しかし、自由な微粒子のブラウン運動を考えると、その変位 $x(t)$ は定常な変数ではない。それゆえに、その 2 時間相関関数 $\langle x(t_1)x(t_2) \rangle$ は時間の差 $t_2 - t_1$ の関数とはならない。しかし、

$$X(t) = \frac{x(t)}{\sqrt{\langle x^2(t) \rangle}} \quad (1.29)$$

という変数を定義し、新たな時間変数 $T = \ln t$ を定義すると、2 時間相関関数 $C = \langle X(T_1)X(T_2) \rangle$ は $|T_2 - T_1|$ の関数となり、変数 $X(T)$ は定常な変数となる。変数 $X(T)$ の持続確率を考えると、指数関数的に減衰する。この時の指数 θ は元の変数 $x(t)$ の持続確率の冪指数に対応している。従って、変数 $X(T)$ の 2 時間相関を用いることによって、元の確率変数 $x(t)$ の持続指数を近似的に求めることができる。

その 1 つは”independent interval approximation(IIA)”とよばれる近似法を用いたものである。まず、 $A(T) = 2/\pi \sin^{-1}[C(T)]$ という量を定義し、

$$F(s) = 1 + (\langle T \rangle / 2) s [1 - \tilde{A}(s)] \quad (1.30)$$

という関数を考える。ここで $\tilde{A}(s)$ は $A(T)$ のラプラス変換で、 $\langle T \rangle = -2/A'(0)$ である。

このとき $F(s) = 0$ を満たす s と持続指数との関係は $s = -\theta$ となる。但し、この方法は $\langle T \rangle = 0$ となる場合には使用できない。もう一つの方法は、関係式

$$\int_0^{+\infty} \frac{C(\tau)/C(0) - \exp(-\theta\tau)}{[1 - \exp(-2\theta\tau)]^{3/2}} d\tau = 0 \quad (1.31)$$

を用いた方法である。この関係式を満たす θ が持続指数となる。これらの方法を用いることによって、持続指数を近似的に求めることが可能である。

1.5 本研究の目的

これまで述べたように、流れのある流体中では微粒子のブラウン運動による拡散やその軌跡の統計的性質に変化が現れることが理論やシミュレーションによって示されてきた。その検証実験が動的散乱法を用いて試みられたが、異常拡散の実証にはいたっていない。それは、粒子が流れによって移動することで長時間の観測が困難であることや流れによる変位とブラウン運動による変位を分離することが困難であったためであると考えられる。また、持続確率を求めるためには多くの軌跡にわたって統計平均をとる必要があり、そのため一度に複数の粒子を同時に追跡する必要がある。その難しさのため、ブラウン運動の持続確率を実験的に求めた例はいままでなかった。

本研究では、せん断流下にある微粒子を観察するためにせん断印加装置と共焦点レーザー顕微鏡が一体となった装置を用いる。その軌跡を解析することにより平均自乗変位を求め理論的に予言されていた異常拡散の実験的な検証を試みた。軌跡の持続確率を実験的にもとめ、持続指数に与えるせん断の影響を確かめ、その値と近似によって求めた

持続指数との比較を行った。また、振動流下において、印加するひずみ振幅に依存した拡散係数の変化の測定を試みた。

1.6 本論文の構成

本研究の成果は、第2章から第5章に記述する。以下に各章の要旨をまとめる。

第2章では、定常せん断流下におけるブラウン運動の直接観察した結果について述べる。実験には、せん断印加と微粒子の運動の観察が同時に可能な装置を用いた。平均自乗変位の統計的な精度を高めるために、一度の観察で複数の軌跡の情報を取得できるプログラムを構築し、その改良を行った。通常平均自乗変位では、流れによる変位が異常拡散に比べて大きいため、異常拡散を検出できない。そこで、新たな解析方法を導入する。実験結果を理論値と比較を行う。

第3章では、第2章で求めた軌跡を、持続確率を用いて解析を行った。新たな解析方法によって得られた変数の持続指数を評価するために2時間相関関数を導出する。それを用いて近似的に持続指数を求め、実験結果と比較を行う。その結果から、せん断流が持続確率にどのような影響を与えるのか考察を行う。

第4章では振動するひずみを印加したときのブラウン運動を観察する。第2章では、せん断を印加することでせん断流れとブラウン運動による拡散の効果の結合によって異常拡散が現れることを示すが、振動するひずみの場合でも同様の効果が期待できる。振動ひずみを印加したときのブラウン運動の平均自乗変位を **Langevin** 方程式から導出する。また、得られた軌跡から平均自乗変位を求め、理論結果と比較した結果を示す。

最後に、第5章で本研究の成果をまとめる。

第 2 章 定常せん断流下におけるブラウン運動：異常拡散の直接観察

2.1 はじめに

テーラー拡散は、流れのある流体で、ブラウン運動による拡散と流れによる輸送の効果の結合が重要な役割りを果たすよく知られた現象である。Taylor は実質的な拡散係数が Poiseuille 流速と分子拡散係数に依存することを実験、理論の両面から証明した。一方で、定常せん断流下にある微粒子のブラウン運動を考えると、この場合においても同様の効果が現れると期待される。定常せん断流下でのブラウン運動については、拡散方程式[14-17]や Langevin 方程式[17-20]を用いた理論的研究が行われた。いずれにおいても流れ方向 x の平均自乗変位は、1.4.2 で述べたように

$$\langle (x(t) - x(0) - \dot{\gamma} z(0)t)^2 \rangle = 2Dt \left[1 + \frac{1}{3}(\dot{\gamma}t)^2 \right] \quad (2.1)$$

となることが示された。ここで、 $\langle \cdot \cdot \cdot \rangle$ は統計平均を表し、 D 、 $\dot{\gamma}$ は拡散係数とせん断速度である。また平均自乗変位の計算では、せん断による流れの影響 $\dot{\gamma} z(0)t$ を引いている。式(2.1)に現れる t^3 に比例する項は、定常せん断流下における自由なブラウン運動の最も特徴的なものである。しかしこの効果は動的光散乱などを用いた実験的アプローチがなされたが[22]、実験的に検証されていなかった。一方でその他の方向の変位に関しては、 $\langle [y(t) - y(0)]^2 \rangle = \langle [z(t) - z(0)]^2 \rangle = 2Dt$ となり通常の拡散となる。

近年、光ピンセットを用いた実験により、せん断流下において流れ方向の変位と速度勾配方向の変位との間の相関関数 $\langle x(t)z(0) \rangle$ 、 $\langle x(0)z(t) \rangle$ が求められ、拡散と流れの結合が実験的に示された[23,24]。しかし、微粒子をトラップしているため t^3 に比例する異常拡散は観測されなかった。実験的に、流れている粒子を平均自乗変位を求めるのに必要な時間観察することが容易ではない。また、流れによる変位 $\dot{\gamma} z(0)t$ を取り除くためには正確な z 座標が必要になるが、これも実験的には困難である。本研究では、上記の問題を解決するために、せん断を印加する装置と顕微鏡が一体となった装置を用い、また新たな解析法を用いることで t^3 に比例する異常拡散の実験的検証を試みた。

2.2 新たな量の導入

式 (2.1) を書き直せばわかるように、通常のアベリッド乗変位、

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2Dt \left[1 + \frac{1}{3}(\dot{y}t)^2 \right] + (\dot{y}z(0)t)^2 \quad (2.2)$$

では、せん断による流による変位 $(\dot{y}z(0)t)^2$ が、ブラウン運動による変位に比べて非常に大きい。そこで、流れの影響を除外し、ブラウン運動に関する変位のみを求めるためには z 方向の座標を正確に求める必要がある。しかし、本研究では顕微鏡によって 2 次元の運動のみを観察しているので z 方向の座標を求めることが困難である。そのため t^3 に比例する異常拡散を検出するために、新たな変位、

$$\tilde{x}(t) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[(x(2t) - x(t)) - (x(t) - x(0))] \quad (2.3)$$

を導入した。ここに式(1.10a)を代入すると $\tilde{x}(t)$ は、

$$\tilde{x}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[x_B(2t) - 2x_B(t)] \quad (2.4)$$

となり、ブラウン運動による変位 $x_B(t)$ のみを含み、流れによる変位を含まない量になっていることを示すことができる。さらに、Langevin 方程式(1.14)より、新たな変位 $\tilde{x}(t)$ の自乗平均は、

$$\langle \tilde{x}(t)^2 \rangle = \langle x_B(t)^2 \rangle = 2Dt + \frac{2}{3}Dt(\dot{y}t)^2 \quad (2.5a)$$

y 方向においても同様に、

$$\langle \tilde{y}(t)^2 \rangle = \langle y_B(t)^2 \rangle = 2Dt \quad (2.5b)$$

となることを示すことができる。このように定義した量を用いることにより異常拡散の観測を試みる。

さらにここで、

$$\tilde{x}_{m,n}(t) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[x(nt) - x((n-1)t) - x(mt) - x((m-1)t)] \quad (2.6)$$

という量を考える。この量は先程定義した $\tilde{x}(t)$ と同様に流れによる変位を含まない量になることを示すことができる。このとき、 $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle, \langle \tilde{x}_{1,4}(t)\tilde{x}_{2,3}(t) \rangle$ は Langevin 方程式より、

$$\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle, \langle \tilde{x}_{1,4}(t)\tilde{x}_{2,3}(t) \rangle = Dt(\dot{y}t)^2 \quad (2.7)$$

となり時刻 t の 3 乗に比例する異常拡散の項のみを含む量になる。(詳細な導出は付録 A に示した)

これらの量を求めることにより、定常せん断流下において異常拡散の観測を試みた。

2.3 実験方法

2.3.1 実験系

本研究では、せん断流下において微粒子の直接観測を行なうために、レオメーター（MCR301, Anton Paar）と、高速共焦点スキャナ（CSU22, 横河電機）と顕微鏡（IX71, OLYMPUS）を組み合わせた装置(CSLM)を用いて実験を行った。全体の写真と、試料付近の模式図を図 2.1 に示す。また、観測部分を拡大したものを図 2.2 に示す。

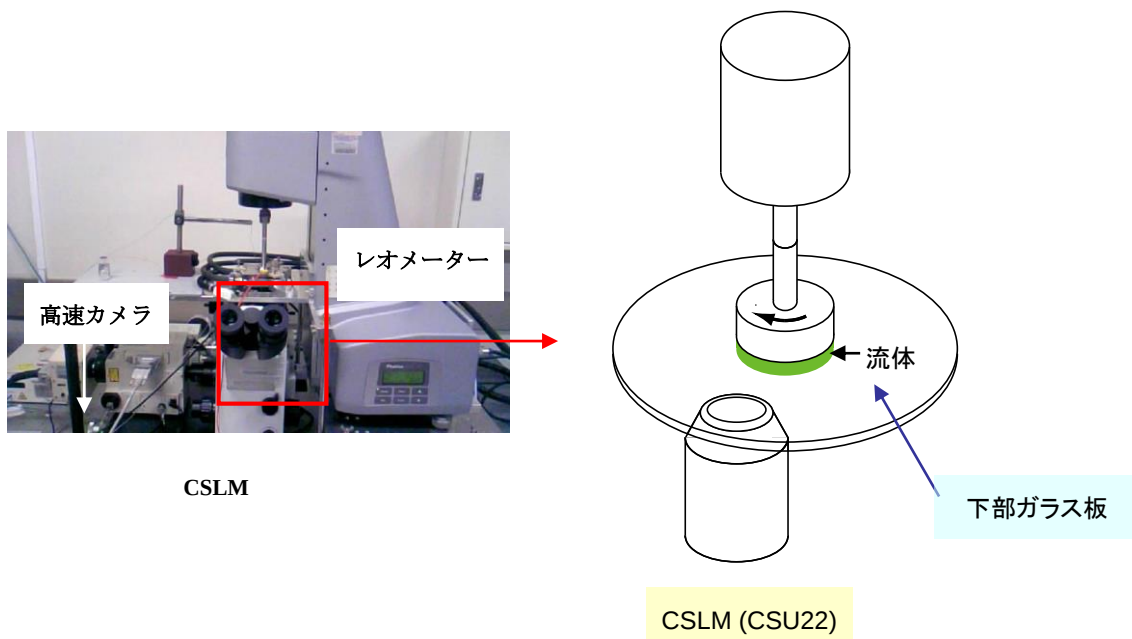


図2.1 CSLMとレオメーターを組み合わせた実験系.

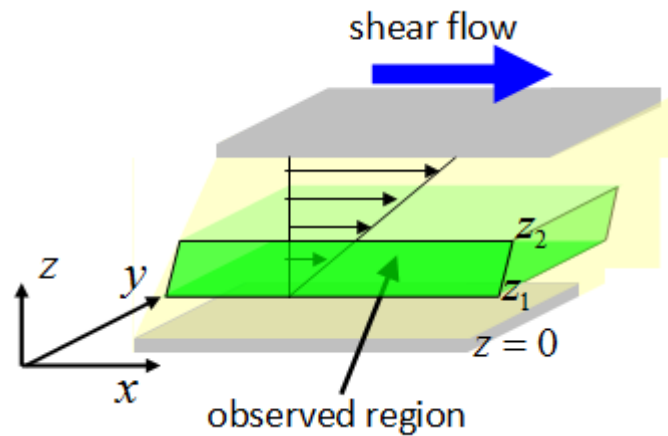


図 2.2 観測部分の拡大図および座標系.

本研究では、座標軸を図 2.2 のようにとり x 方向にせん断を印加した。また、下部ガラス板から高さ $z_1=5\mu\text{m}$ から $z_2=15\mu\text{m}$ の幅にある微粒子の観測を行なった。(観測領域の制限については 3.3 参照)

- ・ 試料の乾燥の防止

観測を長時間行なうことによる水の蒸発を防ぎ、まわりの風の影響をなくすために、本研究では図 2.3 のように、試料の周りに工夫を施した。

揮発性の低い試料のレオロジー測定では、回転盤とガラス板の間のみに試料を挟んで測定を行う。しかし、本研究では使用する試料は水である。直径 25mm のコーンプレートを使用したときの、回転盤とガラス板の間の試料の量はおよそ $200\mu\text{l}$ であるため、数十分で蒸発してしまう。このことを防ぐために、図 2.3 のように回転盤の周りに壁を作成し、回転盤回りを水で浸した状態にした。また、透明なカバーを作成し、回転盤周り全体を覆うようにした。

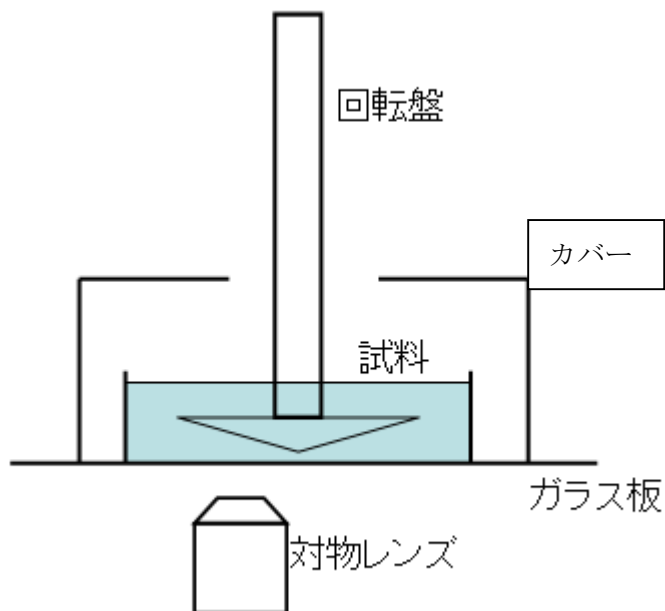


図 2.3 試料の乾燥防止のための処理.

・実験に用いた試料

本研究では、ブラウン運動の粒径依存性の確認を行なうため、直径 $0.5\mu\text{m}$ と $1.0\mu\text{m}$ の 2 種類のポリスチレン粒子 (Fluorescent Microspheres F8813, F8823: Invitrogen) を用いた。ポリスチレン粒子には励起波長 505nm 、蛍光波長 515nm の蛍光色素が含まれている。この粒子の原液を観測に適した濃度 ($0.5\mu\text{m}$ は 45000 倍、 $1.0\mu\text{m}$ は 10000 倍) に希釈したものを用いた。分散媒には純水とグリセリンを用いた。室温における純水とグリセリンの粘度はそれぞれ $0.89 \times 10^{-3} \text{Pa s}$ 、 0.42Pa s である。グリセリンは粘度が高いためブラウン運動はほとんど観測されないが、測定中の振動等の影響をチェックするために用いた。

2.3.2 共焦点レーザー顕微鏡

共焦点レーザー走査蛍光顕微鏡(CSLM)は、従来の顕微鏡にはない深さ方向の分解能を持つことを大きな特徴とする光学顕微鏡である。また、試料の一部に蛍光色素をつけるため高いコントラストが得られるという利点がある。共焦点レーザー蛍光顕微鏡は細胞の観察などに実績をあげているが、本研究のようなブラウン運動の直接観測に対しても有用である。

原理

図 2.4 は共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(confocal scanning laser microscope : CSLM)の原理を説明している図である。CSLM が通常の蛍光顕微鏡と大きく異なる点は、以下のとおりである。

- ① 光軸方向(z 軸方向)に分解能がある。
- ② 平面(x-y 方向の 2 次元)像を得るため、サンプル上で点状に集光した光を x-y 方向に走査する。

深さ方向の分解能

深さ方向に分解能を有することは図 2.4 で説明できる。点状の光源からの励起光（レーザー）はダイクロイックミラーによって反射され、対物レンズにより試料上に集光される。試料位置で集光される励起光は、対物レンズの焦点面で回折限界まで収束され、励起光強度はこの位置で最大になる。すなわちこの焦点面の蛍光試薬が最も強く励起され、この焦点面から発せられた蛍光はダイクロイックミラーを透過して、ちょうどディテクターの共焦点ピンホールの位置に集光され、最大の効率でディテクターに入射する。対物レンズの焦点面以外からの蛍光は、励起光がもともと弱いのと、ディテクターの共焦点ピンホールの位置に焦点を結ばないため、ほとんどディテクターへ到達しない。このため対物レンズの焦点面を中心とした非常に狭い領域の蛍光のみがディテクターに到達する。これが光軸方向(z 軸方向)にも分解能を持つ理由である。

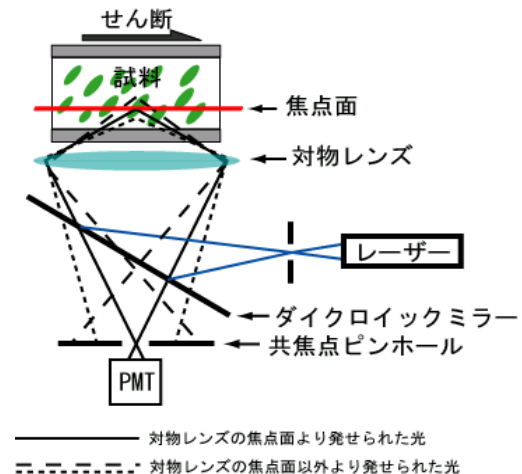


図 2.4 CSLM の原理.

光軸方向(z 軸方向)と水平方向(x-y 方向)の分解能は

- ① 共焦点ピンホール半径： r
- ② 対物レンズの開口数： NA
- ③ 励起光波長： λ

によって決まる。両方の分解能ともに共焦点ピンホール半径を小さくするほど高くなる。さらに、対物レンズの開口数 NA が高いほど、また励起光波長 λ が短いほど両者の分解能は高くなる。共焦点ピンホールを極限まで絞った時($r \approx 0$)の z 軸方向分解能 $Z_{1/2}$ と対物レンズの開口数 NA の関係式は以下ようになる。

$$Z_{1/2} = 0.45\lambda / [n\{1 - \cos\{\sin^{-1}(NA / n)\}\}] \quad (2.8)$$

(* Xiao と Kino により 1987 年に発表された理論式)

ここで、 n は媒質の屈折率である。また、 x - y 方向の分解能は $0.6\lambda/NA$ で表される。

走査方法

2次元画像を得るには、共焦点位置を2次的に走査する。点状の励起光を試料上で走査するために、図 2.52 に示すような2つの互いに直行しておかれたガルバノミラーをそれぞれx軸方向とy軸方向に振動させている。ガルバノミラーとは、電磁ソレノイド(モーターのようなもの)の回転軸に小さな鏡がついている構造をしている。励起光によって励起された蛍光色素の蛍光は、励起光とは全く逆方向にレンズを通り、励起光の入射方向に出て行くこととなる。

このガルバノミラーを用いたスキャン方式では高速化が難しい。そこで考察されたのが、本研究でも使用しているニポウディスクタイプである。

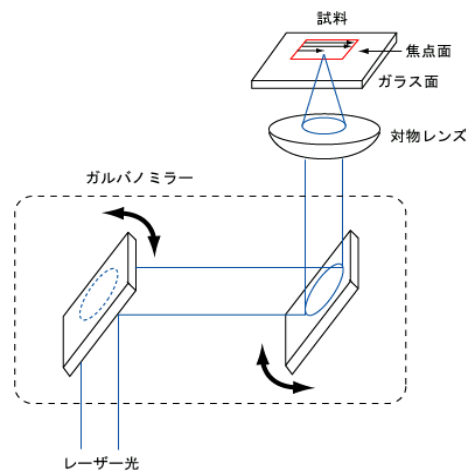


図 2.5 ガルバノミラーを用いた CSLM の走査原理.

横河電機の CSU(Confocal Scanner Unit)は、ニポウ(Nipkow)ディスク(図 2.6)という多数のピンホールが渦巻き状に配置された回転円板(ディスク)を使用し、マルチビームスキャンを行うことによって、高速スキャンを実現している。

従来の共焦点顕微鏡では1本のレーザービームで観察領域をスキャンしていたのに対して(図 2.7(a))、CSUではニポウディスク上で、観察領域をおよそ1000本のレーザービームで同時にスキャン(マルチビームスキャン)している(図 2.7(b))。

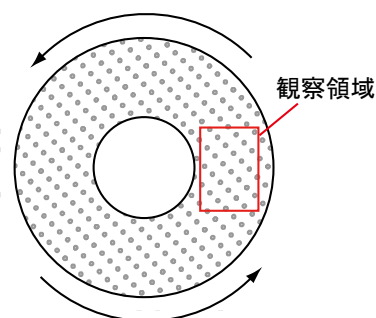
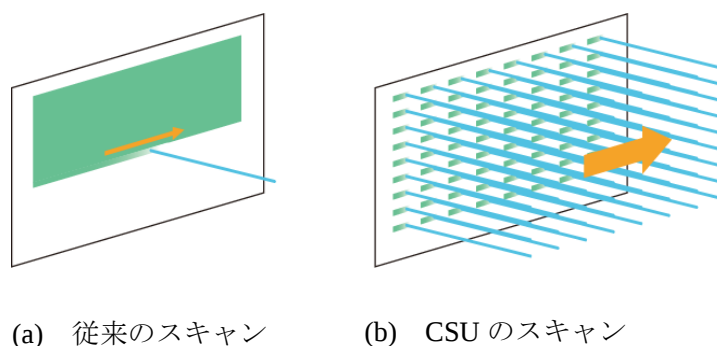


図 2.6 ニポウディスクの模式図.



(a) 従来のスキャン

(b) CSU のスキャン

図 2.7 マルチビームスキャンの模式

ニポウディスクの歴史は古く、1898 年に映像電送装置用に発明された。しかし、高速に画像スキャンができる反面、十分な光量が得られない、S/N 比が悪い、ムラが出る等という欠点があったため、特に光量の少ない生物用としてこのままでは共焦点顕微鏡での普及はしなかった。横河の CSU は、このニポウディスクに “マイクロレンズ・アレイ・ディスク” を加えることにより、高速スキャン性能を保ったまま、光の利用効率を大幅に改善させた。

レーザー光源から発せられたレーザー光束は適当なビーム径に広げられた後、マイクロレンズ・アレイに入射する。レーザー光は一つ一つのマイクロレンズを通り、各々に対応配置されたピンホール上に集光される。従って、ピンホールディスクを通過できる

光量は大幅に向上する。同時に、ピンホール以外のディスク表面で反射されるノイズ光も減少させることができ、S/N比を高めることができる。ピンホールを出たレーザー光は対物レンズを通過後、サンプルを励起する。サンプルから出た蛍光は再び対物レンズとピンホールを通過し、ダイクロイックミラーで反射され、観察系に導かれカメラに到達する。マイクロレンズディスクとピンホールディスクは一体構造化されており、回転により観察領域全体を高速スキャンすることができる(図 2.8)。

ピンホールディスクには約 20,000 個のピンホール(直径 50 μm)が 250 μm 間隔で配置され、マイクロレンズディスクには各々のピンホールに対応するマイクロレンズが形成されている。ピンホールは、ディスクが 30 度回転すると 1 画像が形成されるように設計されているので、1 回転で 12 画面を形成することができる。

CSU22 のディスク回転速度は毎分 1500~5000 rpm の範囲で任意に設定できる。回転数が 5000 rpm の時、1 画像を形成するのに必要な時間は 1 msec となり、1000 fps までの画像取得が可能である。

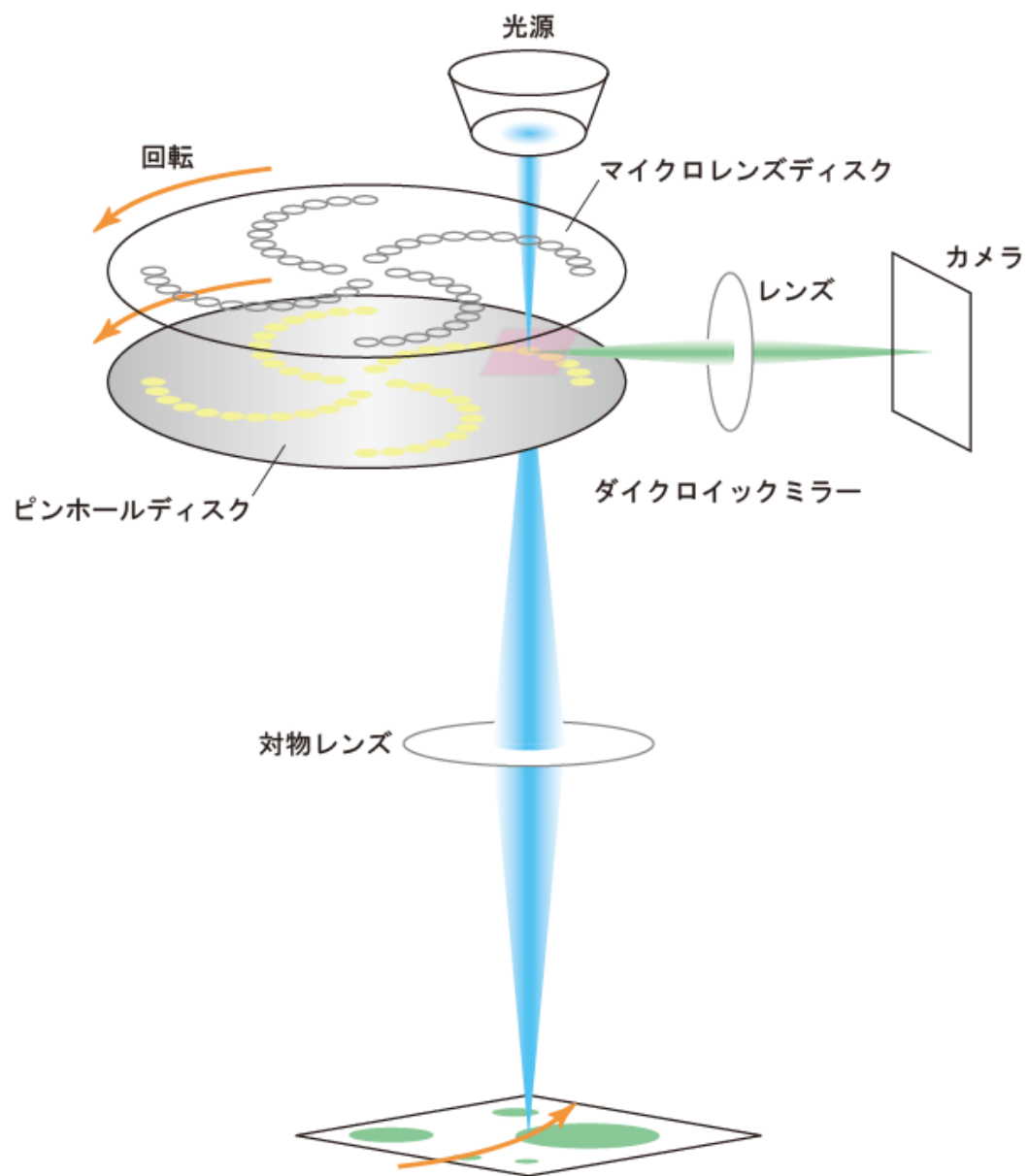


図 2.8 CSU による走査.

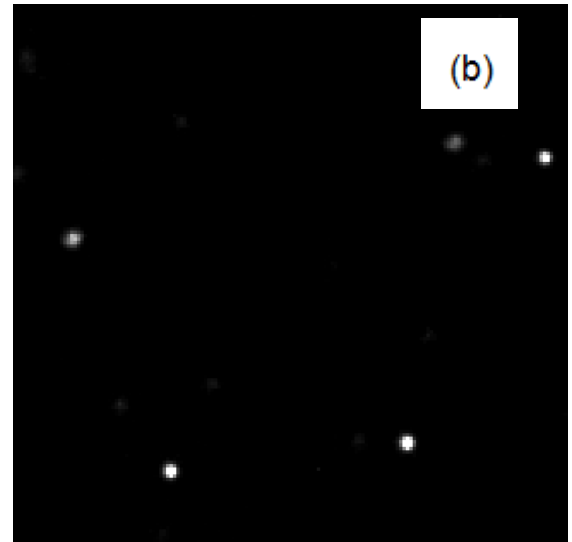
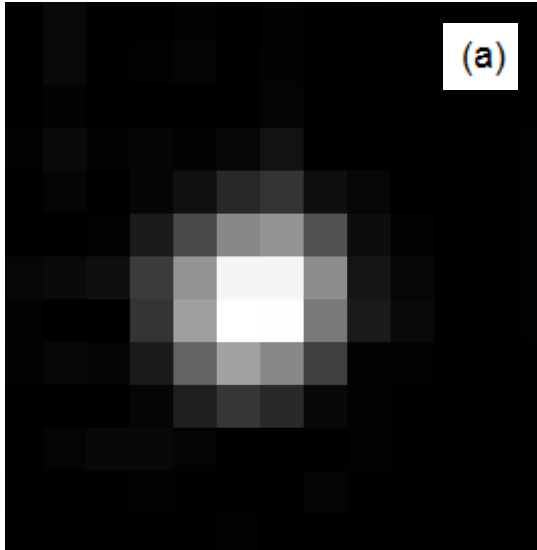
2.3.3 解析方法

実際にカメラで撮影した画像を図 2.9 に示す。この画像から直接粒子の位置を 1 ピクセル以下の分解能で特定することは困難である。そこで、得られた画像から光強度の 1 次のモーメント、

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{x,y} x I_{x,y}}{\sum_{x,y} I_{x,y}}, \quad \langle y \rangle = \frac{\sum_{x,y} y I_{x,y}}{\sum_{x,y} I_{x,y}} \quad (2.9)$$

を求める。但し、 $I_{x,y}$ は座標 (x, y) における光の強度である。1 次のモーメントを計算することで、粒子の重心の座標を数 10 nm の精度で求めることができる。また、後述するように、粒子の重なりを検出するために粒子像の広がり求めた。

$$\langle \{(x - \langle x \rangle)^2 + (y - \langle y \rangle)^2\} \rangle = \frac{\sum_{x,y} \{(x - \langle x \rangle)^2 + (y - \langle y \rangle)^2\} I_{x,y}}{\sum_{x,y} I_{x,y}} \quad (2.10)$$



(対物レンズ 20 倍、1pixel=0.83μm)

図 2.9 (a)粒子の拡大図 (b)実際の撮影画像.

- ・定常せん断流下における解析

撮影した1枚の画像の中には数十個の粒子が存在するが（図 2.9 参照）、このすべての粒子において手作業で式(2.9)、(2.10)で示した量を求めるのは困難であるため、フレームレート 60fps でおよそ 2 分間撮影した 8000 枚のすべての画像に対して自動的に粒子の軌跡を求めるプログラムを作成した。このプログラムを用いることにより、1 度の撮影で多数（本研究では 500 個程度）の粒子の軌跡を自動的に得ることができ、平均自乗変位の統計的誤差を減らすことができた。

- ・粒子の重なるの影響

実験に用いる試料の中には多数の微粒子が分散しているため、ブラウン運動の撮影を行なうと同じ画像内で粒子が重なってしまうことがある。そのときの実際の画像を図 2.10 に示した。

緑色の円で囲んだ中の2つの粒子に着目すると、(a)の図では粒子は重なっていないが、(a)よりさらに時間が進んだ(b)の図をみると、最初左にあった粒子が右側にある粒子と重なっていることが確認できる。さらに時間が経過した(c),(d)では最初左側にあった粒子は完全に右側に移っている。

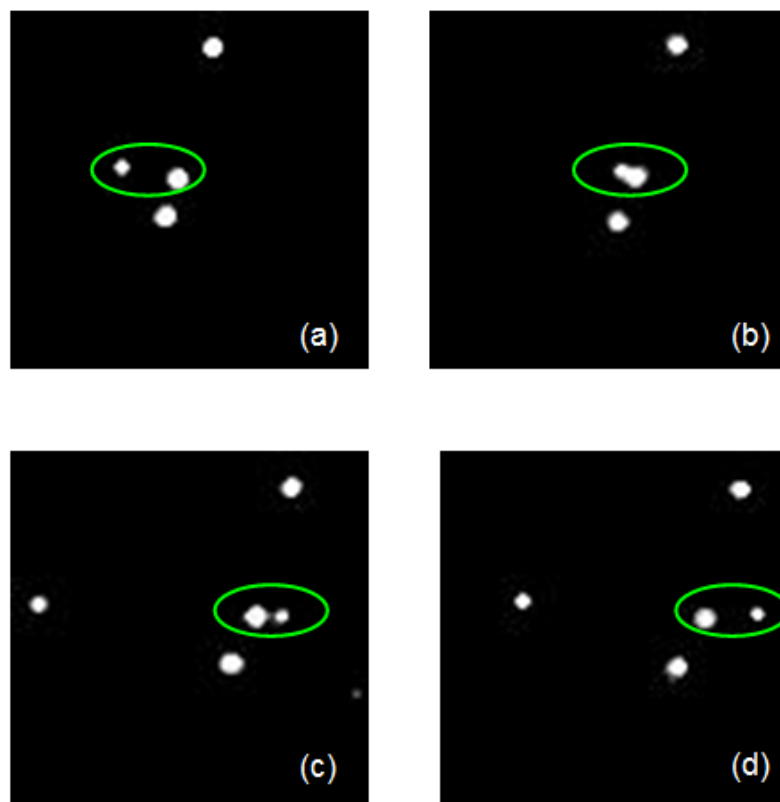


図 2.10 粒子の重なるの様子.

図 2.11(a)(b)に示した異なる粒子の軌跡があり、2次元で撮影を行なったときに図 2.10 のように粒子の像に重なりが生じると、解析によって得られる粒子の軌跡が図 2.11(c)の黒のシンボルで示したような軌跡になってしまうことがある。このような結果が含まれていると、平均自乗変位を正しく求めることができない。そこで本研究では、式(2.10)で定義した2次のモーメントを求めることによって、像が重なることにより生じる、誤った粒子の軌跡(図 2.11(c)のシンボル)を自動的に除外するプログラムを作成し、解析の際に使用した。解析により得られた、粒子の像に重なりがある場合の2次のモーメントの時間変化のようすを図 2.12 に示す。粒子の像が重なる2秒付近で2次のモーメントの値が大きくなっていることが確認できる。このことを用いて2次のモーメントに適切な閾値(本研究では4)を設定し、その閾値を超えた場合には粒子の追跡を中止する。

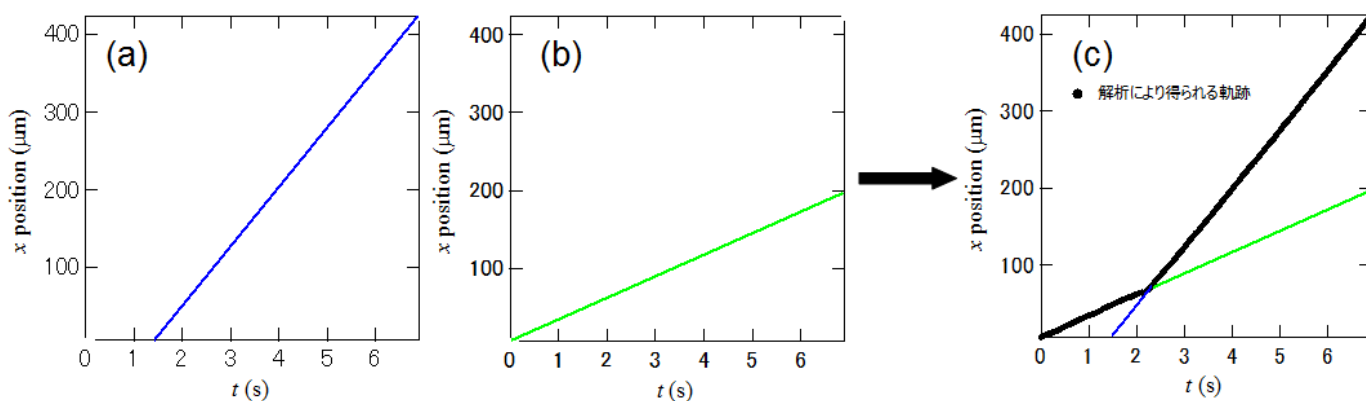


図 2.11 異なる粒子の軌跡が1つの軌跡となる例.

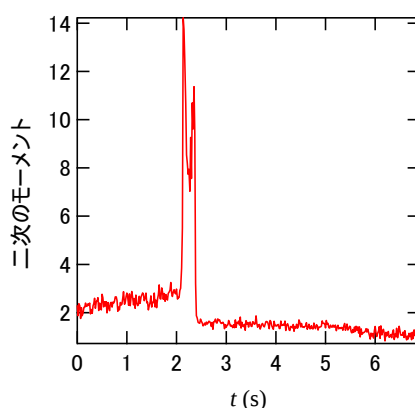


図 2.12 2次のモーメント.

・撮影画像の振動の影響の除去

撮影を行なう際に、レオメータのコンプレッサーおよび測定者の動作等から振動が加わってしまうことがある。このような振動は、平均自乗変位を振動させたり、本来の値より大きくさせてしまう。そこで本研究では、撮影画像の振動の影響の除去を解析のときに行なっている。その手順をここで紹介する。

簡単のために x 方向のみの変位を考える。同じ画像内にある 2 つの粒子を考え、その粒子を粒子 i と粒子 j とする。このとき、それぞれの粒子の実際の観測によって求められる x 方向の変位を $x_{\text{obs},i}(t)$ 、 $x_{\text{obs},j}(t)$ とすると、

$$x_{\text{obs},i}(t) = x_i(t) + \delta x_{\text{osc}}(t) \quad (2.11a)$$

$$x_{\text{obs},j}(t) = x_j(t) + \delta x_{\text{osc}}(t) \quad (2.11b)$$

となる。 $x_i(t)$ 、 $x_j(t)$ はそれぞれ、粒子 i および j の実際の変位である。同一画像内の 2 つの粒子を考えているので、画像の振動によるノイズ $\delta x_{\text{osc}}(t)$ は粒子の場所によらない。この 2 つの変位から、

$$x_{\text{dif}}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_{\text{obs},i}(t) - x_{\text{obs},j}(t)) \quad (2.12)$$

と新たに定義する。式(2.11)を代入すると、

$$x_{\text{dif}}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_i(t) - x_j(t)) \quad (2.13)$$

となり、新たに定義した $x_{\text{dif}}(t)$ には画像の振動による変位が含まれていない。このとき、

$$\tilde{x}_{\text{dif}}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[(x_{\text{dif}}(2t) - x_{\text{dif}}(t)) - (x_{\text{dif}}(t) - x_{\text{dif}}(0))] \quad (2.14)$$

である。ここに式(2.13)を代入すると、

$$\tilde{x}_{\text{dif}}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{x}_i(t) - \tilde{x}_j(t)) \quad (2.15)$$

となる。この自乗平均は、

$$\langle \tilde{x}_{\text{dif}}(t)^2 \rangle = \frac{1}{2}(\langle \tilde{x}_i(t)^2 \rangle + \langle \tilde{x}_j(t)^2 \rangle) \quad (2.16)$$

ここで粒子 i と粒子 j の運動が独立であるので、

$$\langle \tilde{x}_{\text{dif}}(t)^2 \rangle = \langle \tilde{x}(t)^2 \rangle \quad (2.17)$$

となる。

この量を用いて平均自乗変位を計算することにより、撮影画像の振動の影響を除去することができる。

・平均方法

平均自乗変位の統計的誤差は、平均回数を多くすることで小さくなる。そこで本研究では、ブラウン運動が定常過程であることを利用して、平均自乗変位を計算し、統計的精度の向上を試みた。

図 2.13 に示した実験により得られた軌跡を例に考える。 i 番目のデータ点の x 座標を x_i 、データ点の時間間隔を Δt とする。このとき、時刻 $t = n\Delta t$ での平均自乗変位は、

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} (x((j+n)\Delta t) - x(j\Delta t))^2 \quad (2.18)$$

であたえられる。このように 1 つの軌跡から時間の原点 (式(2.18)の j の値) をずらすことにより、平均回数を多くすることができる。

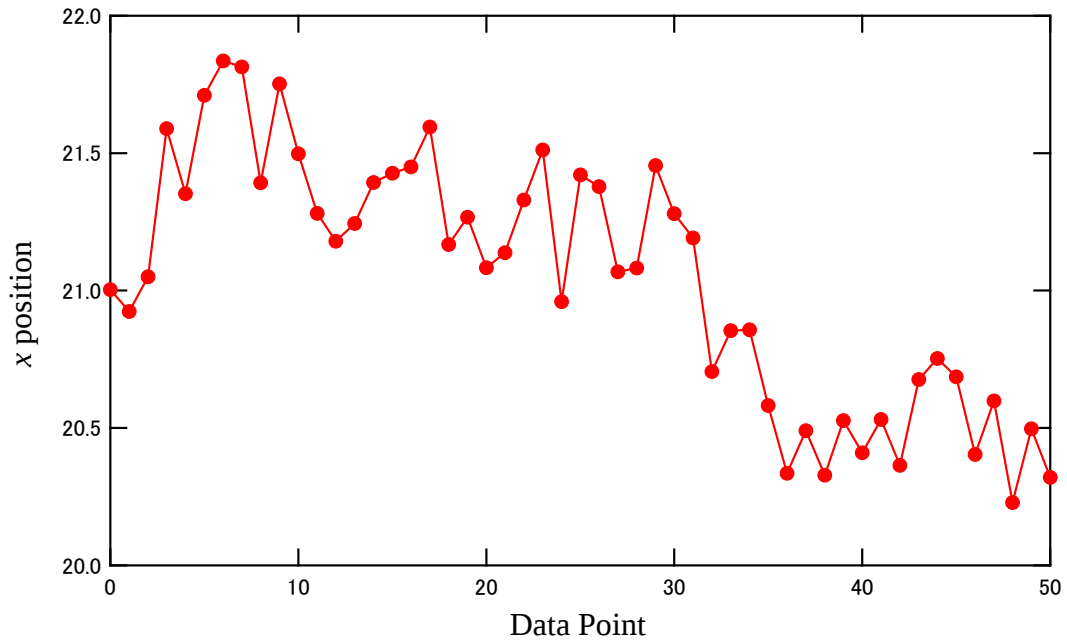


図 2.13 x 方向の粒子の軌跡.

2.4 結果と考察

2.4.1 粒子の軌跡

2.3 で述べた実験方法を用いて得られた、無せん断時及びせん断速度 $4(1/s)$ での粒径 $0.5\mu m$ の微粒子の軌跡の一例を図 2.14 に示す。無せん断時の軌跡はおよそ 15 秒間、せん断速度 $4(1/s)$ での軌跡はおよそ 10 秒間にわたる軌跡である。

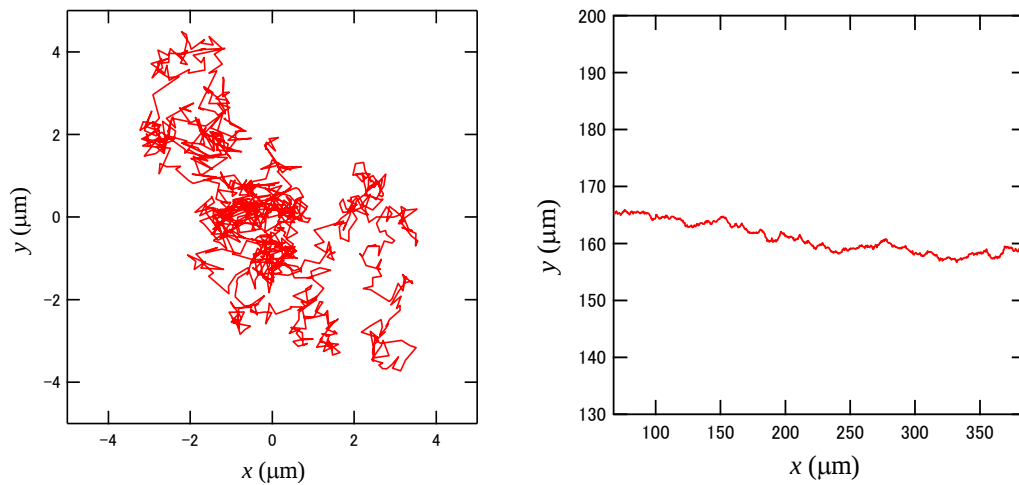


図 2.14 (a)無せん断下 (b)定常せん断流下 ($4\ 1/s$) での粒子の軌跡.

無せん断下での粒子の軌跡では、 x 方向と y 方向において等方的な運動の様子が確認できる。一方、せん断流下において、 x 方向への流れによる変位が大きくブラウン運動による x 方向の変位の確認が困難である。 y 方向においてはランダムな運動をしていることが確認できる。

このような約 500 個の微粒子の軌跡を用いて 2 章で述べた平均自乗変位を求める。

2.4.2 無せん断下での平均自乗変位

まずここでは、無せん断下（平衡状態）におけるブラウン運動の結果を示す。測定条件は、室温 25 度、媒質は水中（粒径 $0.5, 1.0\mu m$ ）及びグリセリン（粒径 $0.5\mu m$ ）である。

水中の $0.5\mu\text{m}$ 粒子、水中の $1.0\mu\text{m}$ 粒子、グリセリン中 $0.5\mu\text{m}$ 粒子の x 及び y 方向の平均自乗変位(MSD) $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ 、 $\langle \Delta y(t)^2 \rangle$ を図 2.15(a)~(c)に示す。平均自乗変位の計算には 3.2 で定義した $x_{\text{dif}}(t)$ を用いた。グラフの中に示したエラーバーは、同一の実験を 4 回行なったときの標準偏差の値である。

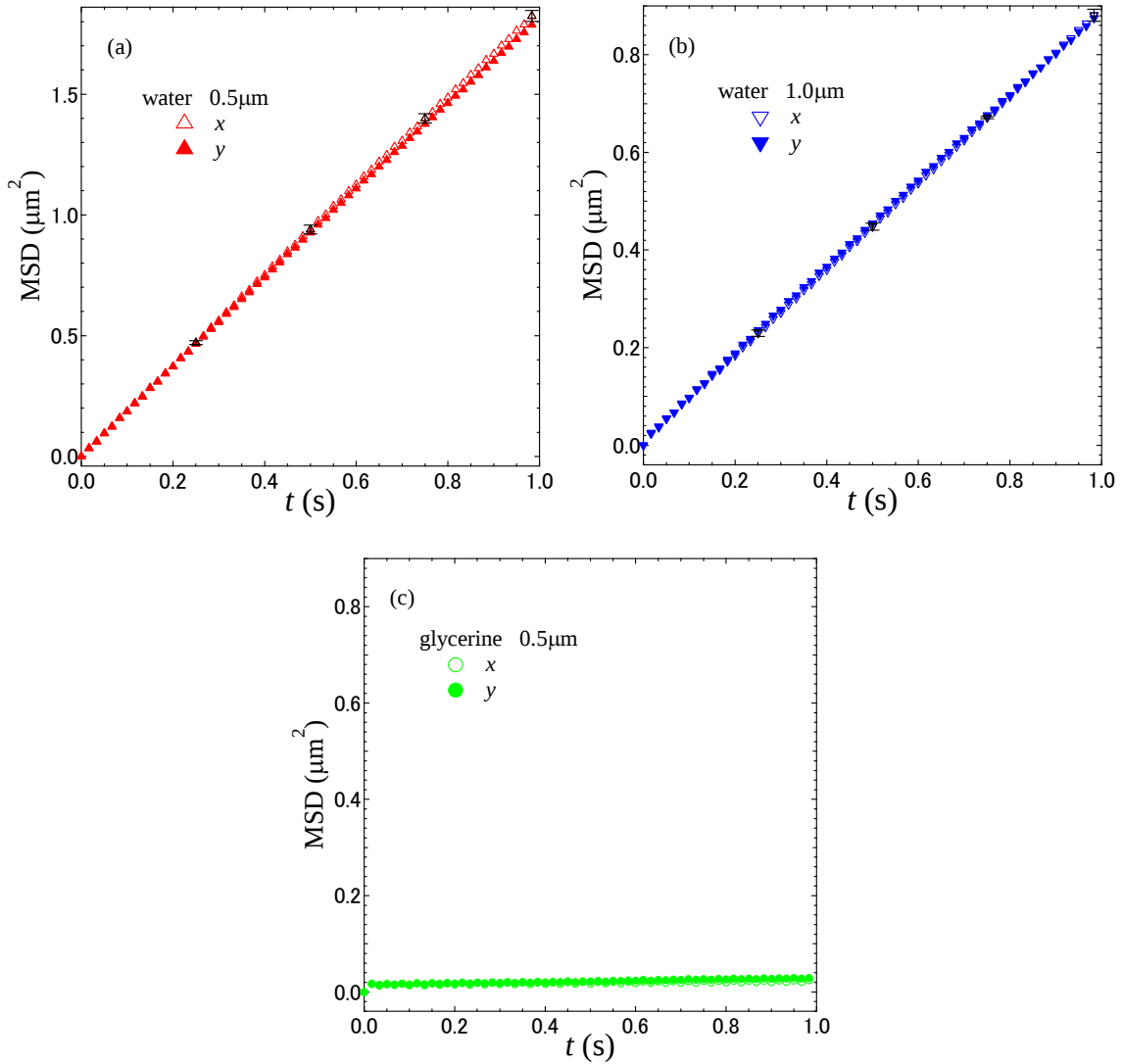


図 2.15 (a)水中の $0.5\mu\text{m}$ 粒子 (b) 水中の $1.0\mu\text{m}$ 粒子 (c) グリセリン中の $0.5\mu\text{m}$ 粒子の x および y 方向の平均自乗変位.

すべてのグラフにおいて x 及び y 方向の値がほぼ等しく等方的な運動をしていることがわかる。また式(1.12)で平衡系における平均自乗変位は時刻 t に比例することを示したが、いずれのグラフにおいても時刻 t に比例することが確認できた。

次に、水中における結果の傾きに着目する。式(1.12)の比例係数 D を実験により得られたグラフの傾きから求めると、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ はそれぞれ 0.91 、 $0.45(\mu\text{m}^2/\text{s})$ であった。また、アインシュタイン・ストークスの関係式 $D = k_B T / 6\pi\eta a$ （室温 25°C での水の粘度 $0.89 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を用いた）より拡散係数を計算すると、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ はそれぞれ 0.94 、 $0.47(\mu\text{m}^2/\text{s})$ となり、実験結果は理論と良い一致を示すことが確認できた。このことから、今回実験で使用した実験系や解析プログラムに問題がないことが確かめられた。

グリセリンの結果に着目すると、グリセリンの粘度 η は水の粘度に比べておよそ 10^3 倍ほど大きいためブラウン運動はほとんど観測されなかった。

2.4.3 新たな変位 $\tilde{x}(t)$, $\tilde{y}(t)$ の自乗平均と分布関数

・新たな変位 $\tilde{x}(t)$ の自乗平均

水中（粒径 $0.5, 1.0\mu\text{m}$ ）及びグリセリン中（粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）、室温 25°C 、せん断速度 $0 \sim 4(1/\text{s})$ での新たな変位 $\tilde{x}(t)$ の自乗平均のグラフを図 2.16 に示す。さらに、せん断速度 $4(1/\text{s})$ の条件での $\langle \tilde{x}(t)^2 \rangle - \langle \tilde{y}(t)^2 \rangle$ (式(2.5)より時刻 t の 3 乗の項のみを含む量)の両対数グラフを図 2.16(c)の中に示した。

Langevin 方程式より計算した理論の式(2.5)を図 2.16 の中に実線で示した。

・せん断速度依存性

せん断速度 $0(1/\text{s})$ （無せん断）では、時刻 t に比例する通常の拡散の様子を示している。せん断速度 $2(1/\text{s})$ 、水中（粒径 $0.5, 1.0\mu\text{m}$ ）のグラフでは、 y 方向は無せん断時に得られた結果と同様の振る舞いを示していることがわかる。一方で x 方向の結果に着目すると、短い時間領域（ 0.2s ）では y 方向と近い値をとる。しかし、それよりも長い時間領域では、グラフの概形が直線からはずれ、 y 方向の結果とは明らかな違いを示す。せん断速度 $4(1/\text{s})$ では、 x 方向の変化がさらに大きくなる。

グリセリン中で行なった結果では、せん断を印加してもブラウン運動が水中と比較して非常に小さいため、ほぼ 0 の値のままであった。

せん断流下における x 方向の結果と、Langevin 方程式から得られた理論の結果を比較すると、似た振る舞いを示す。しかし、せん断速度 $2, 4(1/\text{s})$ のいずれの結果においても、理論の値よりも僅かに小さな値をとる。これは、今回用いた実験系で観測領域の特に z 方向に有限な幅が存在するためであると考えられる。この観測領域の制限による影響は後ほど詳しく考察する。

- ・粒径依存性

水中でのすべてのせん断速度での結果において粒径依存が明確に現れていた。このことから、 y 方向の変位や、 x 方向の直線からの外れがすべてブラウン運動に起因するものであることが確認できた。

- ・時間依存性

せん断速度 $4(1/s)$ における $\langle \tilde{x}(t)^2 \rangle - \langle \tilde{y}(t)^2 \rangle$ の両対数グラフから傾きを求めたところ、 $0.5\mu m$ では 2.90 ± 0.01 、 $1.0\mu m$ では 2.96 ± 0.01 とほぼ時間の 3 乗に比例した結果が得られた。

以上のことから、新たな変位を定義し、自乗平均を求めることにより、せん断流下において時間 t の 3 乗に比例する異常拡散を観測することができた。

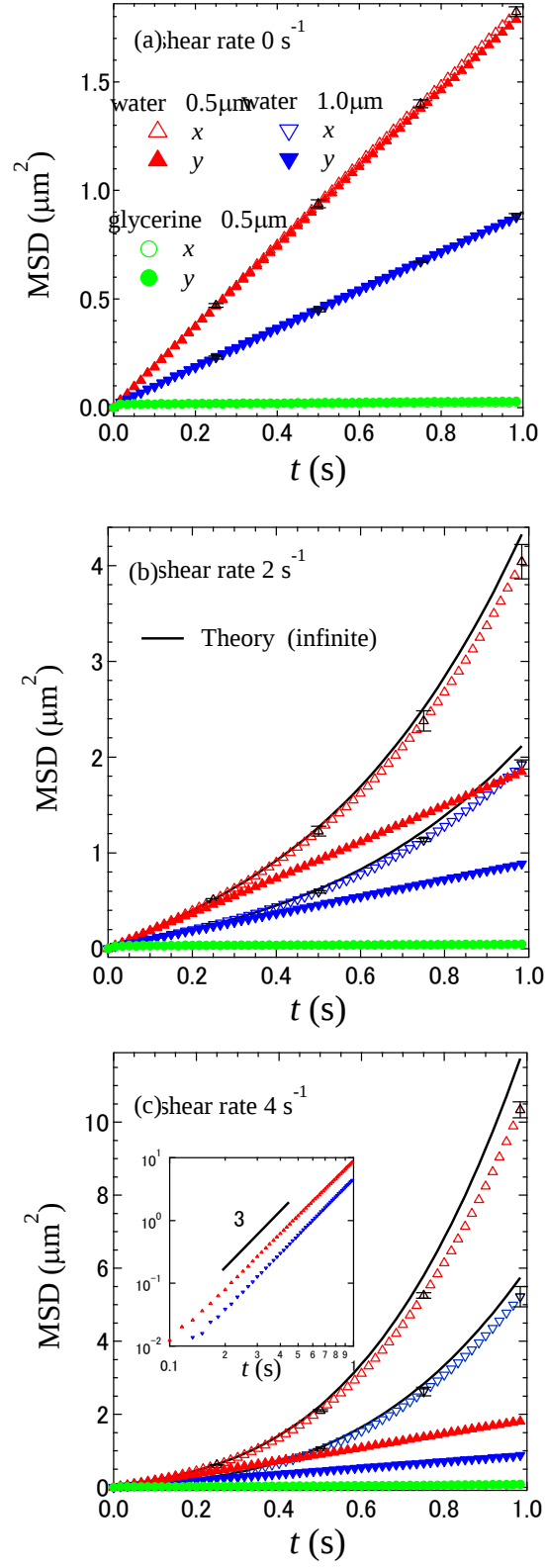


図 2.16 せん断速度 (a)0 (b)2 (c)4(1/s) での新たな変位の平均自乗変位.

・新たな変位 $\tilde{x}_{m,n}(t)$ の積の平均 $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$

水中（粒径 $0.5, 1.0\mu\text{m}$ ）、室温 25 度、せん断速度 $0\sim 4(1/\text{s})$ での新たな変位 $\tilde{x}_{m,n}(t)$ の積の平均 $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$ （x 方向のみ）のグラフを図 2.17 に示す。さらに、せん断速度 $2, 4(1/\text{s})$ の条件での $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$ の両対数グラフを図 2.17(b)(c)の中に示した。

Langevin 方程式より計算した理論式(2.7)を図 2.17 の中に実線で示した。

・せん断速度依存性

せん断速度 $0(1/\text{s})$ では、微粒子は通常のブラウン運動のみで異常拡散は存在しない(式 2.7) ので、いずれの粒径においてもほぼゼロの値になっている。

せん断を印加すると $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$ は値をもち、せん断速度を大きくするにつれてその値も大きくなっている。

実線で示した理論曲線と比較すると、実験値の方が理論値と比べて小さくなっている。その差は $\tilde{x}(t)$ の自乗平均のときと比較して大きくなった。このことは、 $\tilde{x}(t)$ の自乗平均と同様に観測領域の z 方向に制限があるためであり、 $\tilde{x}_{m,n}$ の定義から、 $\tilde{x}(t)$ よりも長時間の結果を利用するため、理論値からのずれが大きくなったと考えられる。この観測領域の制限による影響は後ほど詳しく考察する。

・粒径・時間依存性

せん断印加時の結果について粒径依存性をみると、いずれのせん断速度においても粒径依存性が明確に現れている。このことから、 $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$ の変化がブラウン運動に起因するものであることが確認できる。

次に、時間依存性について考える。 $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$ の両対数グラフから傾きをフィッティングにより求めると、せん断速度 $2(1/\text{s})$ 、 $0.5\mu\text{m}$ では 2.82、 $1.0\mu\text{m}$ では 2.94 であった。また、せん断速度 $4(1/\text{s})$ 、 $0.5\mu\text{m}$ では 2.78、 $1.0\mu\text{m}$ では 2.93 となり、時刻 t のほぼ 3 乗に比例する結果が得られた。

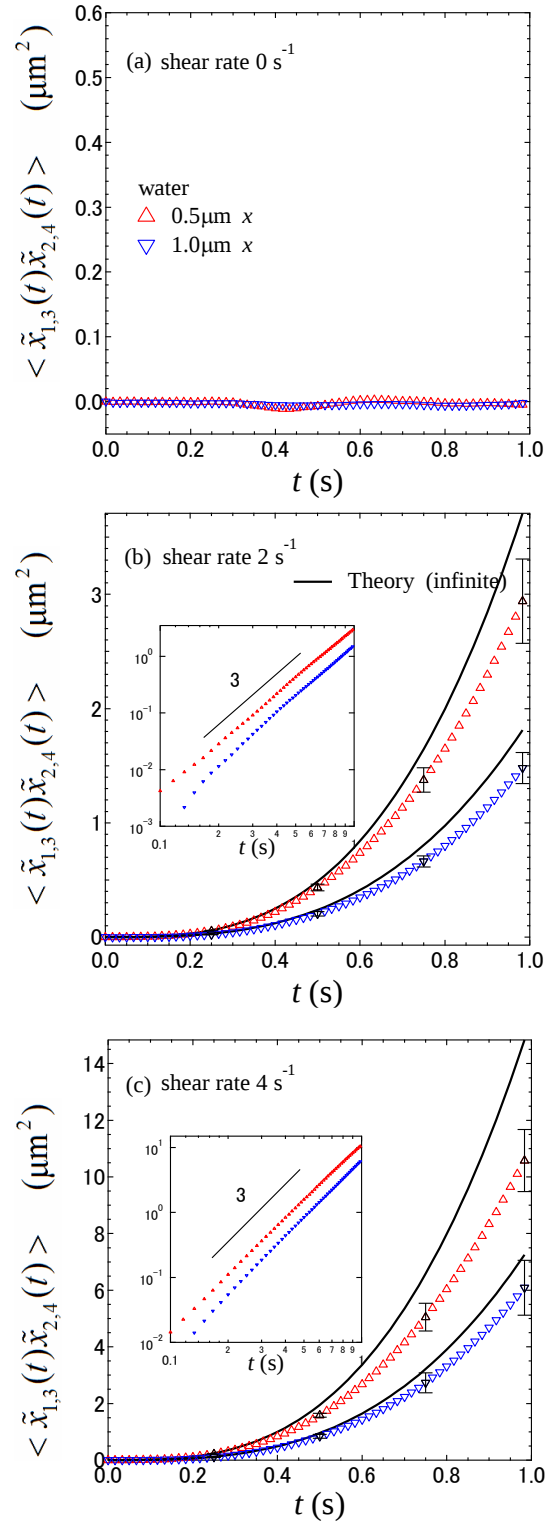


図 2.17 せん断速度 (a)0(1/s)、 (b)2(1/s)、 (c)4(1/s)での新たな変位 $\tilde{x}_{m,n}(t)$ の積の平均

$$\langle \tilde{x}_{1,3}(t) \tilde{x}_{2,4}(t) \rangle .$$

・ $\tilde{x}(t) \cdot \tilde{y}(t)$ の時間発展

新たに定義した変位を用いて粒子の分布関数の時間発展をみる。xy 平面における粒子の分布関数は平均自乗変位を用いると[9-12]、

$$\rho(x, y, t) \equiv \frac{1}{2\pi\sqrt{\langle x_B(t)^2 \rangle \langle y_B(t)^2 \rangle}} \exp[-x^2/2\langle x_B(t)^2 \rangle - y^2/2\langle y_B(t)^2 \rangle] \quad (2.19)$$

となる。

粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、せん断速度 $4(1/\text{s})$ 、室温 25 度、水中で 1300 個の粒子の軌跡から求めた分布関数の時間発展を表すグラフを図 2.18 に示す。(a)のグラフでは、経過時間が短い
ため異常拡散の効果が小さく、x 方向と y 方向との間にほとんど差が見られない。しかし、(b)のグラフから経過時間が大きくなるにつれて異常拡散の効果が大きくなり x 方向
への広がり y 方向への広がりと比較して大きくなっていく様子が確認できる。分布関
数の標準偏差から求めた時間 $0.8(\text{s})$ における平均自乗変位の値は $6.30\mu\text{m}^2$ であった。軌
跡から直接求めた平均自乗変位は $6.18\mu\text{m}^2$ であり、良い一致を示していることがわか
る。

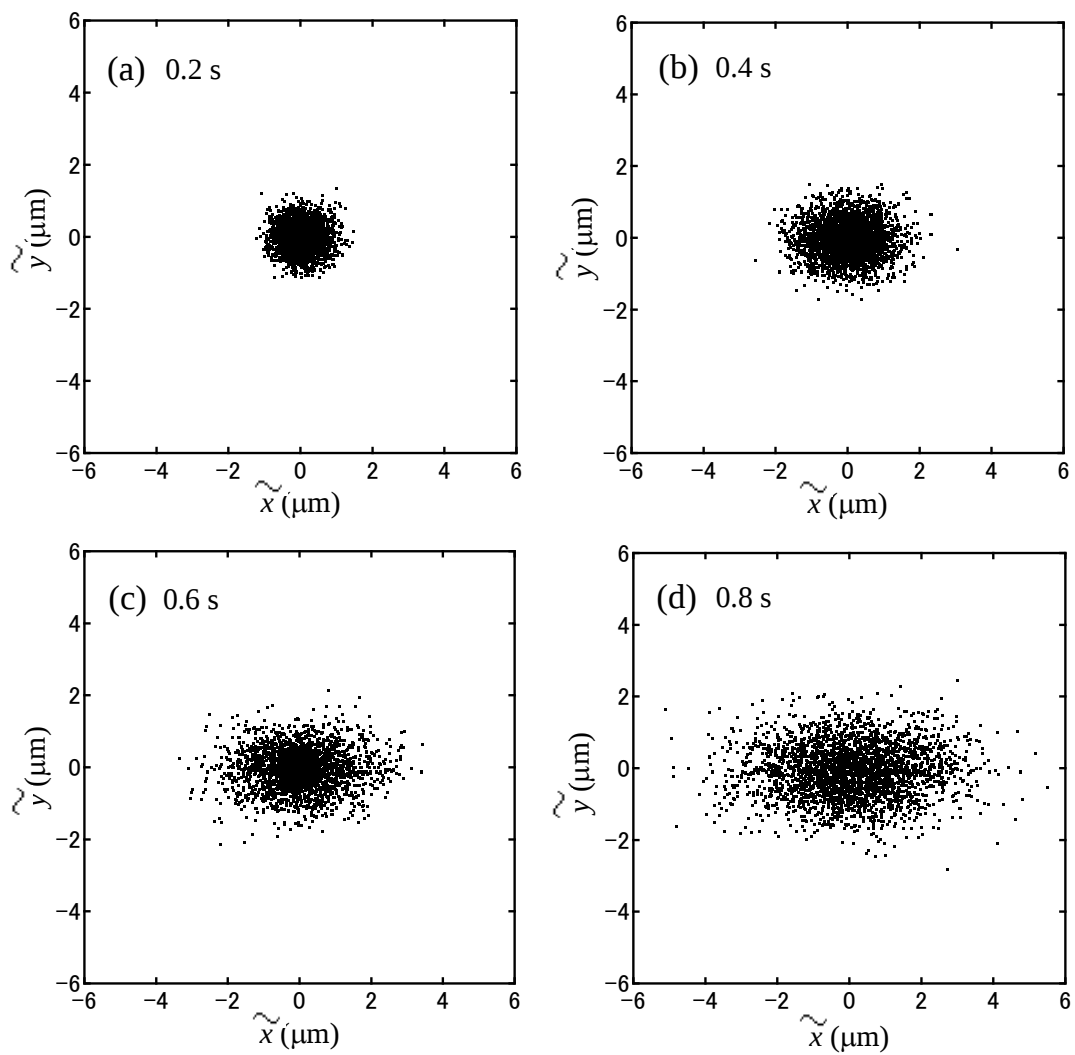


図 2.18 時間(a)0.2(b)0.4(c)0.6(d)0.8s における粒子の分布関数.

2.4.4 観測領域の制限による影響の考察

新たに定義した変位を用いた解析結果が Langevin 方程式から求めた理論結果より小さくなっていた原因について本節で考察を行なう。

本研究では、2.3.1 の実験系にあるように(図 2.19 に再掲)観測領域の z 方向に制限がある。対物レンズを上下させることにより、観測領域の幅を見積もったところ、 $z_1 = 5\mu\text{m}$, $z_2 = 15\mu\text{m}$ となることを確認した。

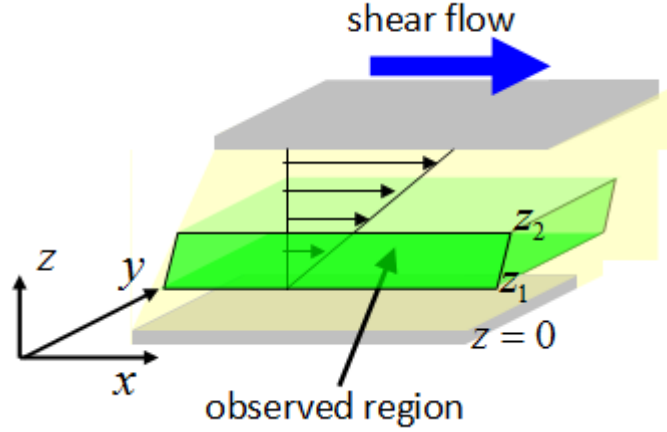


図 2.19 実験系

z 方向の揺らぎの自乗平均を時刻 t で積分したものを、

$$I_z(t) \equiv \int \langle z_B(t)^2 \rangle dt \quad (2.20)$$

とおくと、新たに定義した $\langle \tilde{x}(t)^2 \rangle$ 、 $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$ は、

$$\langle \tilde{x}(t)^2 \rangle = 2Dt + \dot{\gamma}^2 \int_0^{2t} [I_z(\tau) - I_z(t)] d\tau \quad (2.21a)$$

$$\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle = \frac{1}{2} \dot{\gamma}^2 t [I_z(3t) - 2I_z(2t) + I_z(t)] \quad (2.21b)$$

となる)。 $\langle \tilde{x}(t)^2 \rangle$ の異常拡散による項は z 方向の揺らぎの自乗平均を含む右辺第 2 項目である。 $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$ も同様に z 方向の揺らぎの自乗平均を含む式になっている。

本研究では x 、 y 方向に関して、ブラウン運動による変位に比べて十分広い領域 ($400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$) にわたって観測を行なっているが、 z 方向に関してはブラウン運動による変位の数倍程度の大きさ ($10\mu\text{m}$) しかない。そこで、観測領域の z 方向に制限がある場合の揺らぎの自乗平均を確率分布関数を用いて求める。

観測領域に制限がない場合 z 方向の平均自乗変位は、確率分布関数 $f(z, t)$ が

$$f(z,t) \equiv \frac{1}{\sqrt{8\pi Dt}} \exp(-z^2 / 4Dt) \quad (2.22)$$

で与えられるとき、

$$\langle z_B(t)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (z(t) - z(0))^2 f(z(t) - z(0), t) dz(t) \quad (2.23)$$

となる。しかし、観測領域に制限がある場合には、粒子は時間 $t = 0, t$ で観測領域内に存在していなければならない ($z_1 \leq z(0) \leq z_2$ かつ $z_1 \leq z(t) \leq z_2$)。さらに、 z 方向の速度勾配(せん断流)があるため、初期時刻における粒子の存在確率が x 方向への流れ速度 $jz(0)$ に比例することを考慮すると、観測領域に制限がある場合の z 方向の平均自乗変位は、

$$\langle z_B(t)^2 \rangle \approx \frac{2}{z_2^2 - z_1^2} \int_{z_1}^{z_2} z(0) dz(0) \frac{\int_{z_1}^{z_2} (z(t) - z(0))^2 f(z(t) - z(0), t) dz(t)}{\int_{z_1}^{z_2} f(z(t) - z(0), t) dz(t)} \quad (2.24)$$

と近似できる。 $\int_{z_1}^{z_2} f(z(t)z(0), t) dz(t)$ は積分領域 $z_1 \leq z(t) \leq z_2$ で改めて規格化を行なうためのもので、 $2z(0)/(z_2^2 - z_1^2)$ が $t = 0$ での粒子の存在確率密度を表す。

観測領域の条件 $z_1 = 5\mu\text{m}$, $z_2 = 15\mu\text{m}$ として計算した $\langle \tilde{x}(t)^2 \rangle$ 、 $\langle \tilde{x}_{1,3}(t)\tilde{x}_{2,4}(t) \rangle$ を黒の破線で示した。観測領域の影響を考慮した理論曲線と実験値を比較するとすべての条件において良い一致を示していた。

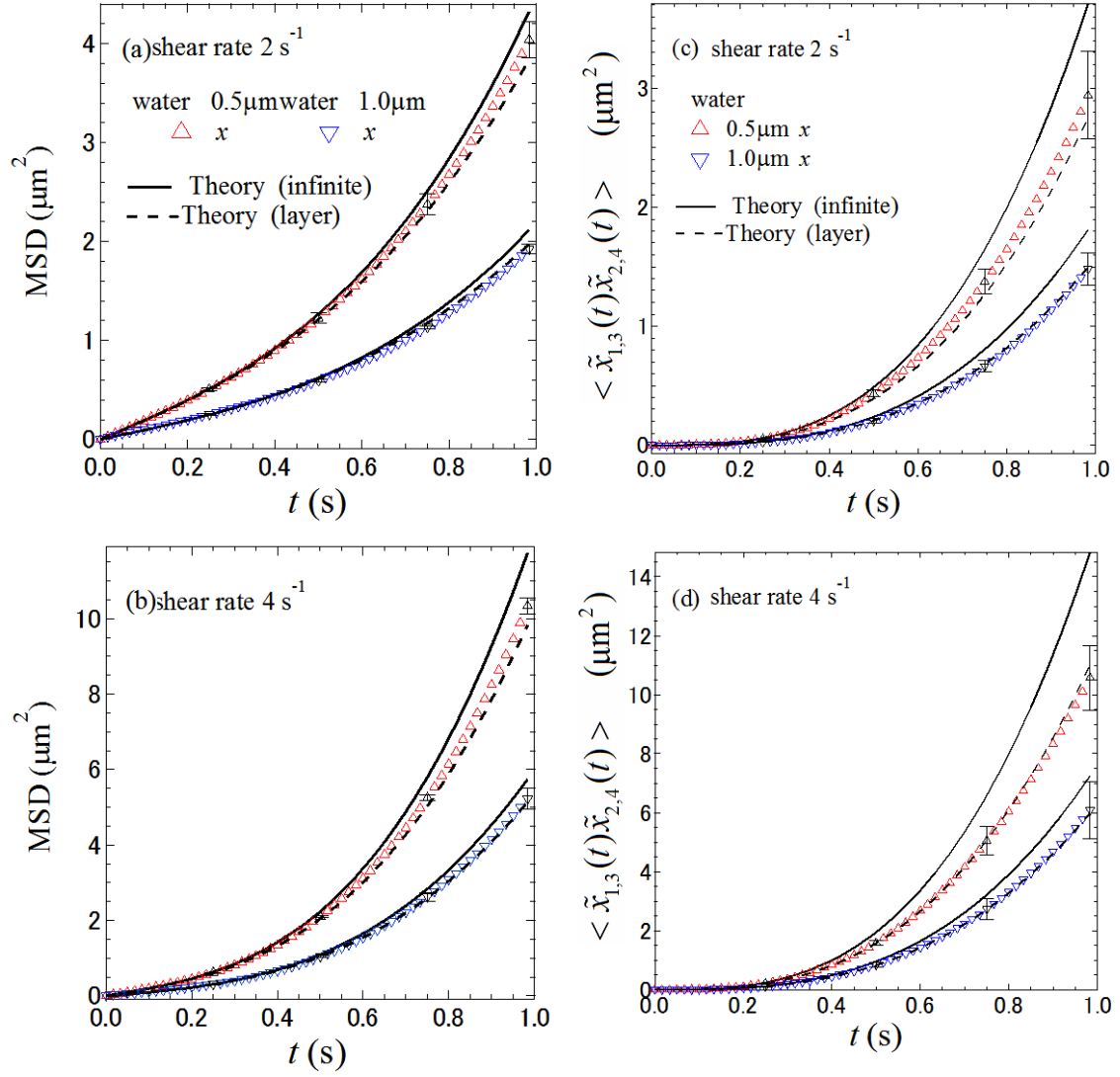


図 2.20 $\tilde{x}(t)$ の平均自乗変位 せん断速度 (a)2 (b)4 1/s.

$\tilde{x}_{m,n}$ の積の自乗平均 せん断速度 (c)2 (d)4 1/s.

2.5 本章のまとめ

- ・せん断流下にある微粒子のブラウン運動の直接観察を行った。
- ・得られた軌跡から異常拡散の効果を抽出するために新たな解析方法の導入を行った。その結果、理論的の予言されていた異常拡散の存在を実験的に初めて実証した。
- ・新たな解析方法を用いることで、理論とおおよそ近い値をとったが、わずかに小さな値となっていた。そこで観察領域が有限であることを考慮した結果と比較したところ、良い一致を示した。
- ・平均自乗変位に加えて、確率分布関数を求めたところ、せん断の効果による異方性を確認することができた。

第3章 定常せん断流下のブラウン運動：持続確率を用いた解析

3.1 はじめに

持続確率 $P(t)$ はある確率変数 $x(t)$ が時間 t の間に原点に戻らない確率として定義される。この持続確率は、ある系がどの位の間初期状態を保つのかということを表すことから多くの確率過程で重要な量として理論的な研究が多く行われてきた。多くの場合で、この持続確率は指数関数的に減衰 ($P(t) \sim t^{-\theta}$) することが知られている。ここで、 θ は持続指数と呼ばれ、界面のゆらぎ[35-37]、臨界動力学[38]、粒状媒体[39,40]などの系で理論、実験的に求められてきた。

微粒子のブラウン運動は単純な確率過程に従うため、持続確率の格好の研究対象である。そのため近年、Chakraborty らによって、非一様な環境[49]、時間依存するポテンシャル[50]、せん断流[51]中などの環境下における持続確率と持続指数についての理論的研究がなされた。自由なブラウン運動では持続指数は $\theta = 1/2$ となることが知られている。一方で、せん断流下にある微粒子の流れ方向に着目すると 2 つの領域が現れる。短時間側では、 $\theta = 1/2$ となり無せん断下の場合と一致するが、長時間側ではせん断流の効果によって持続指数が変化し、 $\theta = 1/4$ となることが知られている[51]。しかし、この持続指数の変化はもちろん、平衡状態におけるブラウン運動の持続指数を実験的に求めた例は今までない。前章では、せん断流による流れの影響を取り除くために新たな変位 $\tilde{x}(t)$ を定義して異常拡散の観測を試みた。本研究では引き続き新たな変位を用い、その持続確率を求め、せん断による持続指数の変化の実験的検証を試みた。また、新たな変位の 2 時間相関関数を Langevin 方程式から計算し、持続指数を近似的に求め、実験で得られた結果との比較を行う。

3.2 持続指数の近似計算

新たな変位 $\tilde{x}(t)$ の持続指数を近似的に求めるためにまず、 $\tilde{x}(t)$ の 2 時間相関関数を計算する。新たな変位 $\tilde{x}(t)$ の 2 時間相関関数は、定義式(2.3)より、

$$\begin{aligned} \langle \tilde{x}(t_1)\tilde{x}(t_2) \rangle = & \frac{1}{2} [\langle x_B(2t_1)x_B(2t_2) \rangle - 2\langle x_B(2t_1)x_B(t_2) \rangle \\ & - 2\langle x_B(t_1)x_B(2t_2) \rangle + 4\langle x_B(t_1)x_B(t_2) \rangle] \end{aligned} \quad (3.1)$$

となる。この式はブラウン運動の変位 x_B のみの関数であり、初期座標には依存していない。この式に、Chakraborty によって計算された x_B の 2 時間相関関数、

$$\langle x_B(t_1)x_B(t_2) \rangle = 2Dt_2 + \dot{\gamma}^2 D \left(t_1 t_2^2 - \frac{t_2^3}{3} \right) \quad (t_1 \geq t_2) \quad (3.2)$$

を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle \tilde{x}(t_1)\tilde{x}(t_2) \rangle &= D \left[4t_2 + \frac{1}{2}\dot{\gamma}^2 (8t_1 t_2^2 - \frac{10}{3}t_2^3) - 2 \left\{ t_1 + \frac{1}{2}\dot{\gamma}^2 (2t_1^2 t_2 - \frac{1}{3}t_1^3) \right\} \right] \quad (0 \leq t_2 \leq t_1 \leq 2t_1) \\ & \quad (3.3a) \end{aligned}$$

$$\langle \tilde{x}(t_1)\tilde{x}(t_2) \rangle = D\dot{\gamma}^2 t_2^3 \quad (0 < 2t_2 < t_1). \quad (3.3b)$$

となる。また式(3.2)と(3.3)より、 $\langle x_B(t_1)x_B(t_2) \rangle$ と $\langle \tilde{x}(t_1)\tilde{x}(t_2) \rangle$ は $t_1 = t_2$ のときを除いて一致しないことがわかる。このことは、 $x_B(t)$ と $\tilde{x}(t)$ の統計的性質すなわち持続指数が異なることを示唆している。式(3.3b)より、 $2t_2 < t_1$ のとき、 $\langle \tilde{x}(t_1)\tilde{x}(t_2) \rangle$ は無せん断下では 0 になるが、せん断流下では有限の値を持つ。これらの特徴を見るために $x_B(t)$ と $\tilde{x}(t)$ の 2 時間相関関数を無せん断下とせん断流下の 2 つの場合において図 3.1 と図 3.2 にプロットした。この時の拡散係数はアインシュタイン・ストークスの方程式から計算した値を用いた。また $t_1 = t_2$ のとき、せん断流下では t^3 に比例する異常拡散の影響が現れていることがわかる。 $\tilde{x}(t)$ の 2 時間相関関数に着目すると、無せん断下では 0 であった領域で、せん断を印加することで有限の値をもつことがわかる。

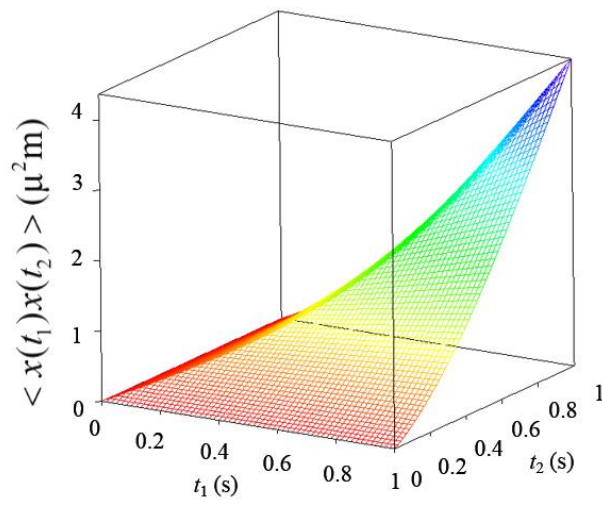
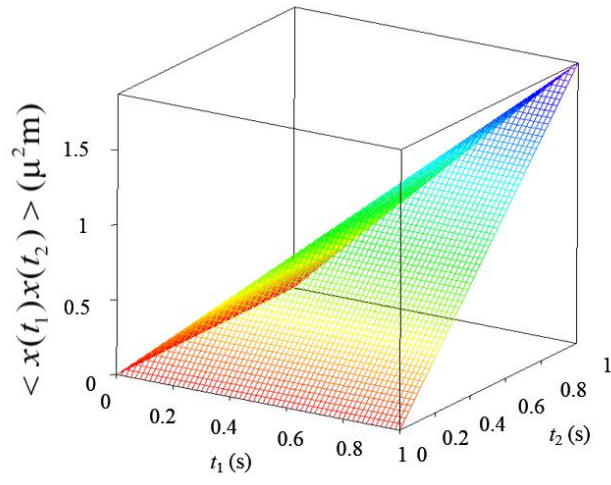


図 3.1 $x_B(t)$ の 2 時間相関関数 (a) 0 1/s (b) 4 1/s.

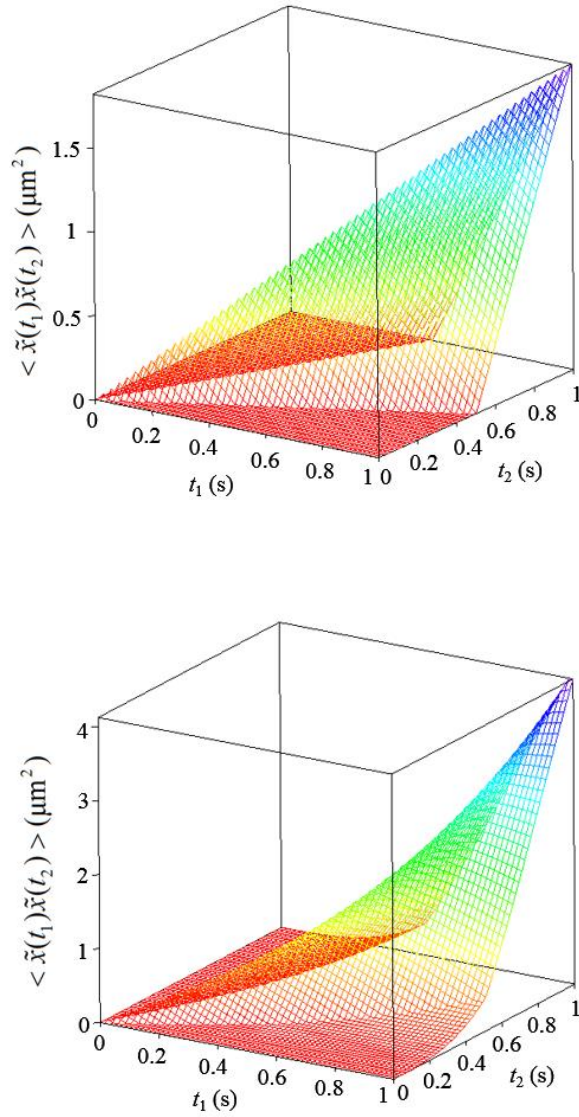


図 3.2 $\tilde{x}(t)$ の 2 時間相関関数 (a) 0.1 s^{-1} (b) 4 s^{-1} .

持続指数を計算するために、規格化された変数

$$\tilde{X}(t) = \tilde{x}(t) / \sqrt{\langle \tilde{x}^2(t) \rangle} \quad (3.4)$$

を定義する。この時 $\tilde{X}(t)$ の 2 時間相関関数

$$\langle \tilde{X}(t_1)\tilde{X}(t_2) \rangle = \frac{\langle \tilde{x}(t_1)\tilde{x}(t_2) \rangle}{\sqrt{\langle \tilde{x}(t_1)^2 \rangle} \sqrt{\langle \tilde{x}(t_2)^2 \rangle}} \quad (3.5)$$

は式(3.3)を用いて計算することができる。短時間領域 $t \ll \dot{\gamma}^{-1}$ では式(3.3)の t に関する

3 次項は無視できるので、

$$\langle \tilde{X}(t_1)\tilde{X}(t_2) \rangle = 2\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^{1/2} \quad (0 \leq t_2 \leq t_1 \leq 2t_2, \quad (3.6a)$$

$$\langle \tilde{X}(t_1)\tilde{X}(t_2) \rangle = 0 \quad (0 < 2t_2 < t_1). \quad (3.6b)$$

となる。一方で、長時間領域 $t \gg \dot{\gamma}^{-1}$ では t の 1 次項を無視することができるので、

$$\langle \tilde{X}(t_1)\tilde{X}(t_2) \rangle = 6\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{1/2} - \frac{5}{2}\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{3/2} - 3\left(\frac{t_1}{t_2}\right)^{1/2} + \frac{1}{2}\left(\frac{t_1}{t_2}\right)^{3/2} \quad (0 \leq t_2 \leq t_1 \leq 2t_2, \quad (3.7a)$$

$$\langle \tilde{X}(t_1)\tilde{X}(t_2) \rangle = \frac{3}{2}\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{3/2} \quad (0 < 2t_2 < t_1). \quad (3.7b)$$

となる。

次に新たな時間変数 $T = \ln t$ を導入すると、変数 $\tilde{X}(T)$ は定常ガウス過程に従う変数

となる。この相関関数 $C(T) = \langle \tilde{X}(T)\tilde{X}(0) \rangle$ は、短時間領域 $t \ll \dot{\gamma}^{-1}$ では、

$$C(T) = 2e^{-T/2} - e^{T/2} \quad (0 \leq T \leq \log 2, \quad (3.8a)$$

$$C(T) = 0 \quad (T > \log 2), \quad (3.8b)$$

となる。また、長時間領域 $t \gg \dot{\gamma}^{-1}$ では、

$$C(T) = 6e^{-T/2} + 5e^{-3T/2}/2 - 3e^{T/2} + e^{3T/2}/2 \quad (0 \leq T \leq \log 2), \quad (3.9a)$$

$$C(T) = 3e^{-3T/2}/2 \quad (T > \log 2). \quad (3.9b)$$

となる。この相関関数と 1.4.4 で紹介した近似方法を用いることで、持続指数を近似的に計算することができる。

IIA の近似法を用いて計算した結果、 $t \gg \dot{\gamma}^{-1}$ における $F(s)$ を図 3.3 に示した。

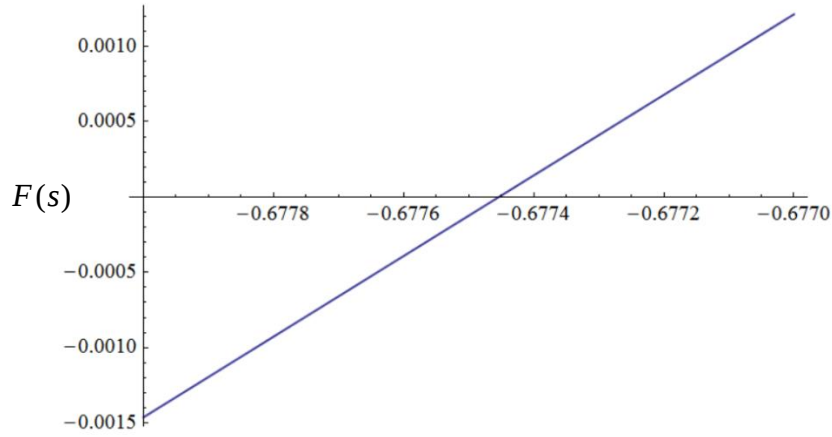


図 3.3 $t \gg \dot{\gamma}^{-1}$ における $F(s)$.

このグラフから $t \gg \dot{\gamma}^{-1}$ における持続指数は $\theta = 0.67$ と近似的に見積もることができる。

一方で、短時間領域 $t \ll \dot{\gamma}^{-1}$ では式(3.8a)を用いると、

$$\begin{aligned} A'(T) &= (2 / \pi \sin^{-1}[C(T)])' \\ &= \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - (2e^{-T/2} - e^{T/2})^2}} \left(e^{-T/2} - \frac{1}{2} e^{T/2} \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

となる。従って $T = 0$ のとき $A'(0) = \infty$ となる。そのため短時間領域 $t \ll \dot{\gamma}^{-1}$ では式(1.30)より $\langle T \rangle = 0$ となり、この方法を適用することができない。そこで式(1.31)で示した、もう一つの方法で計算を行った。長時間領域 $t \gg \dot{\gamma}^{-1}$ のときと短時間領域 $t \ll \dot{\gamma}^{-1}$ における式(1.31)の右辺をそれぞれ図 3.4 に示す。

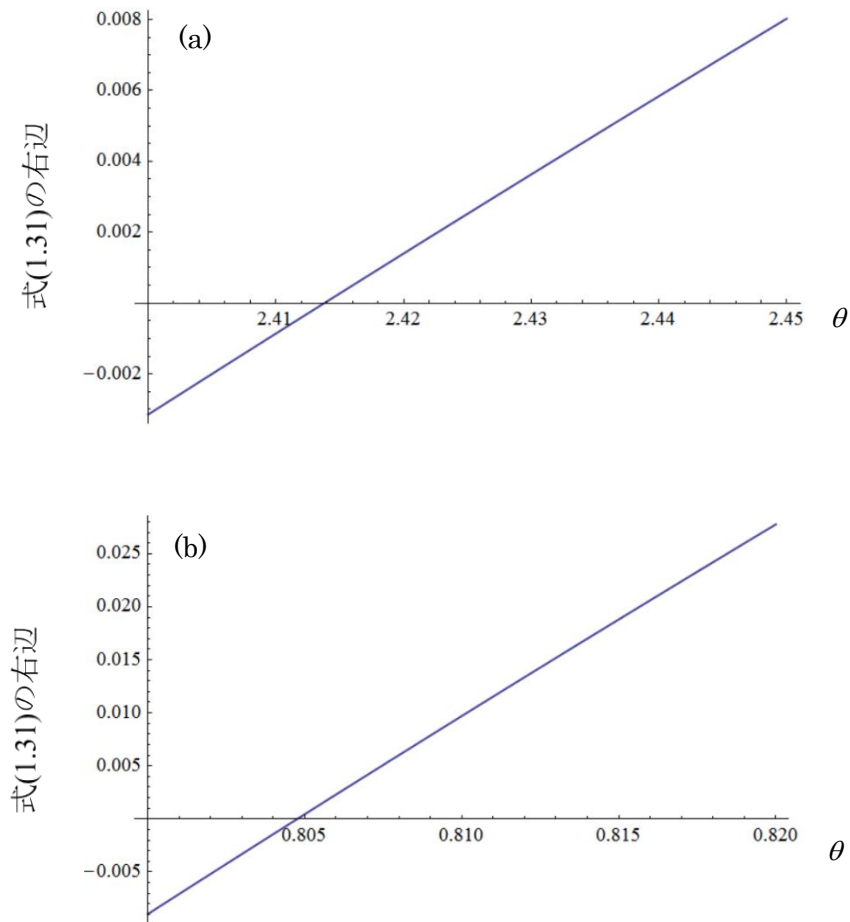


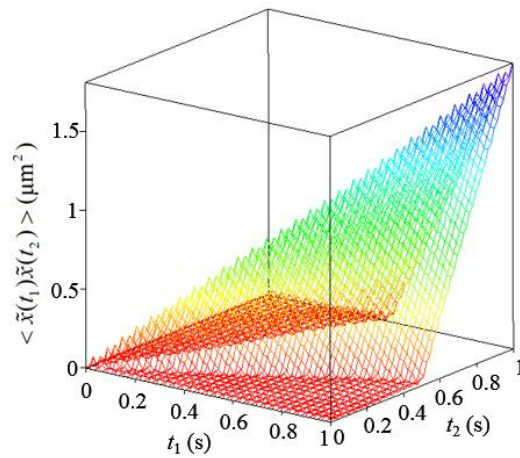
図 3.4 長時間領域 $t \gg \dot{\gamma}^{-1}$ のときと短時間領域 $t \ll \dot{\gamma}^{-1}$ における式(1.31)の右辺.

このグラフから、 $t \gg \dot{\gamma}^{-1}$ では $\theta = 0.80$ となり、 $t \ll \dot{\gamma}^{-1}$ では $\theta = 2.41$ と見積もることができる。これらの値は、 $x_B(t)$ の持続指数とは異なる。平均自乗変位では $x_B(t)$ と $\tilde{x}(t)$ は等しくなるが、持続確率は異なることが予測される。このことは、 $x_B(t)$ と $\tilde{x}(t)$ で、統計的性質が異なることを意味している。

3.3 結果と考察

3.3.1 2時間相関関数

新たな変位 $\tilde{x}(t)$ の $\dot{\gamma} = 0, 2(1/s)$ における 2 時間相関関数の 3 次元プロットを図 3.5 に示す。無せん断下の結果では、値がほとんど 0 となる領域が現れており、 $t = t_1 = t_2$ では直線となっていた。これらの特徴や値は理論計算から得られた結果（図 3.2）とよく一致していた。一方で、せん断流下では、時間領域 $t_1 > 2t_2$ と $t_2 > 2t_1$ で相関が現れていた。また $t = t_1 = t_2$ では、異常拡散による変化が見られる。この結果も理論計算で得られていた特徴とよく一致している。



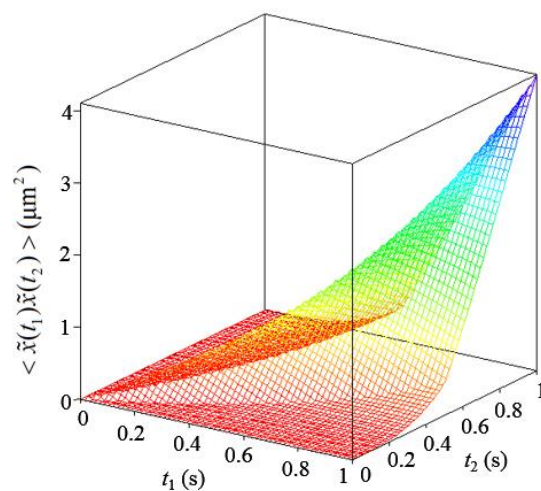


図 3.5 $\tilde{x}(t)$ の 2 時間相関関数 (a) 0 1/s (b) 4 1/s.

3.3.2 持続確率

まず最初に無せん断下でのブラウン運動による通常の変位 $x(t)$ の持続確率を求めた。持続確率を求める際にはおよそ 700 個の粒子の軌跡を用いた。その結果を両対数で図 3.6 に示した。グラフは直線であることから、持続確率が時間に対して冪で減衰していることが確認できた。また、その傾きは理論で予測されていた $\theta = 1/2$ とよく一致をしていた。

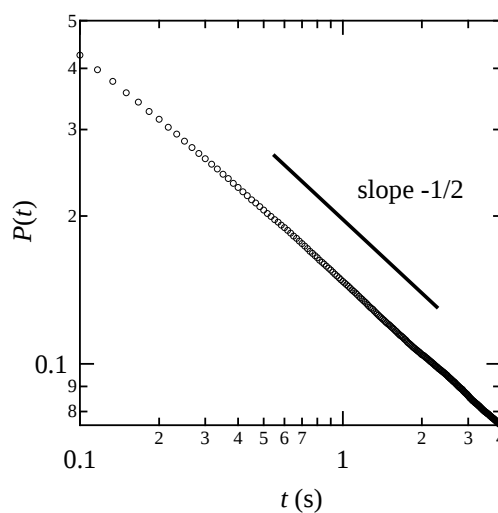


図 3.6 平衡状態における通常の変位 $x(t)$ の持続確率.

次に、せん断速度 $\dot{\gamma} = 0, 1, 2, 4(1/s)$ における新たな変位 $\tilde{x}(t)$ の持続確率を両対数で図 3.7 に示す。無せん断下では、理論で近似的に求めた持続指数 2.41 と非常に近い値をとっていた。また、通常の変位 $x(t)$ の持続指数 $1/2$ とは異なることも確認できた。一方で、せん断流下では長時間側で持続確率の振る舞いに変化が見られた。せん断速度が大きくなるにつれて、その変化が現れる時間が短時間側にシフトしている。また、長時間側の傾きはせん断速度に依らずおよそ一定であった。2つの方法から近似的に求めた持続指数と比較したところ、どちらの値のほうが近いのか判断が難しい結果となったが、おおむねどちらの近似方法から求めた持続指数とも近い値となっていた。

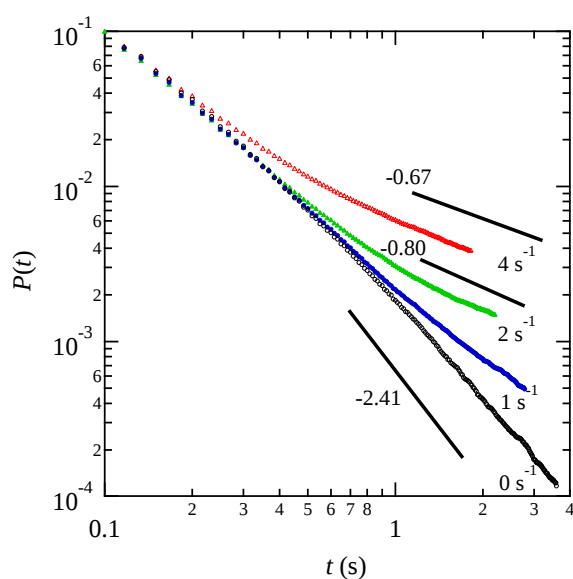


図 3.7 せん断速度 $\dot{\gamma} = 0, 1, 2, 4(1/s)$ における新たな変位 $\tilde{x}(t)$ の持続確率.

3.4 本章のまとめ

- ・せん断流下でブラウン運動する微粒子の持続確率を求めた。
- ・無せん断下では持続確率は冪関数的に減衰することを明らかにした。また、せん断流下では、せん断の効果による持続指数の変化が見られた。
- ・持続指数を2時間相関関数から近似的に求め、実験結果と比較したところ、おおよそ良い一致を示した。
- ・持続確率を用いることで、平均自乗変位には現れなかった、せん断の効果を確認することができた。

第4章 振動流下におけるブラウン運動

4.1 はじめに

定常せん断流下では、拡散と流れの効果の結合によって、平均自乗変位に t^3 に比例する異常拡散が現れることが理論的に指摘されていた。第2章では、新たな解析方法を用いることによって、実験的にその存在を明らかにした。

一方で、定常振動するせん断流下の場合でも同様の効果が期待できる。拡散方程式を用いた理論によって、振動せん断流下においても見かけの拡散係数が変化することが示された[53-58]。粒子間相互作用が無視できないほど粒子濃度が高い系や、電荷を持った粒子の分散系において振動流下での拡散係数を求める実験がなされた。これらの系では、粒子間相互作用によって拡散に変化が現れることが示された[59,60]。しかし、粒子間相互作用の無い系において、流れと拡散の効果の結合による拡散係数の変化を実験的に求めた例は今までなかった。そこで、本研究では第3章で用いた装置を用い、振動せん断流下にある微粒子の直接観察を行った。Langevin 方程式を用いて理論計算を行い、その結果と拡散方程式から計算された結果と比較を行った。撮影によって得られた軌跡から平均自乗変位や分布関数を求め、理論で得られている結果と比較を行った。

4.2 Langevin 方程式を用いた理論計算

本節では、周期的に振動するせん断流れの下にある微粒子のブラウン運動について考える。前節同様図 2.2 のように座標をとる。時間に依存するひずみ $\gamma(t)$ が印加されたときの Langevin 方程式は(慣性項は無視した)、

$$\alpha\left(\frac{dx}{dt} - \dot{\gamma}z(t)\right) = R_x(t) \quad (4.1)$$

となる。式(4.1)を変形し、 t で積分を行なうと、

$$\Delta x(t) \equiv x(t) - x(0) = \int_0^t \dot{\gamma}(\tau)z(\tau)d\tau + \frac{1}{\alpha} \int_0^t R_x(\tau)d\tau \quad (4.2)$$

そのときの x 方向の平均自乗変位は、

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \dot{\gamma}(\tau_1)\dot{\gamma}(\tau_2) \langle z_B(\tau_1)z_B(\tau_2) \rangle + \frac{1}{\alpha^2} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \langle R_x(\tau_1)R_x(\tau_2) \rangle \quad (4.3)$$

となる。但し、式(1.7)の性質を利用した(ランダム力の1次の項は平均により0になる)。

右辺第1項目はせん断による異常拡散の項で、第2項目は通常の拡散の項である。

まず式(4.3)右辺第1項目の計算を行なう。式(1.21)より、

$$(\text{右辺1項}) = z(0)^2 \left[\int_0^t \dot{\gamma}(\tau) d\tau \right]^2 + \frac{2k_B T}{\alpha} \int_0^t \dot{\gamma}(\tau_1) d\tau_1 \int_0^{\tau_1} \dot{\gamma}(\tau_2) \tau_2 d\tau_2 \quad (4.4)$$

となる。式(4.4)の第2項目の積分を行うと、

$$(\text{2.21)の2項}) = \frac{1}{2} \int_0^t [\gamma(t) - \gamma(\tau)]^2 d\tau \quad (4.5)$$

となる。したがって、

$$(\text{右辺1項}) = z(0)^2 \left[\int_0^t \dot{\gamma}(\tau) d\tau \right]^2 + D \int_0^t [\gamma(t) - \gamma(\tau)]^2 d\tau \quad (4.6)$$

となる。式(4.3)右辺第2項目は式(1.11)、(1.12)より、

$$(\text{右辺2項}) = 2Dt \quad (4.7)$$

したがって式(4.3)は、

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = z(0)^2 \left[\int_0^t \dot{\gamma}(\tau) d\tau \right]^2 + D \int_0^t [\gamma(t) - \gamma(\tau)]^2 d\tau + 2Dt \quad (4.8)$$

と計算できる。

ここで具体的に、ひずみが正弦的 $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t + \phi)$ に振動する場合を考える。 γ_0 はひずみ振幅で ω 、 ϕ は周波数と位相である。平均自乗変位を計算する際に、時間 t を振動周期の整数倍 $t = 2n\pi / \omega = nT$ にとる。但し n は正の整数。このように時間 t を振動周期の整数倍にとると、式(4.8)の第1項目は正弦波の n 周期にわたる積分であるので0になる。第2項目に $\gamma(nT) = \gamma_0 \sin(\omega nT + \phi)$ を代入して計算を行なうと、

$$\frac{1}{2} \int_0^{nT} [\gamma(nT) - \gamma(\tau)]^2 d\tau = DnT \left[\frac{\gamma_0^2}{2} (2\sin^2 \phi + 1) \right] \quad (4.9)$$

となる。したがって平均自乗変位は、

$$\langle \Delta x(nT)^2 \rangle = 2DnT \left[1 + \frac{\gamma_0^2}{2} (2\sin^2 \phi + 1) \right] \quad (4.10)$$

となる。この結果から、制限的な振動流下では、みかけの拡散係数がひずみ振幅に依存する。この結果は拡散方程式から導かれた結果と同様の結果となっている。式(4.8)の右辺第2項目の積分を $\phi = 0$ と $\pi/2$ の場合に図4.1に示した。第1項目の積分は図4.1で示した罫線の面積の2乗に対応する。2つのグラフを比較すると図4.1(a)と(b)で明確に違いが現れることが確認できる。

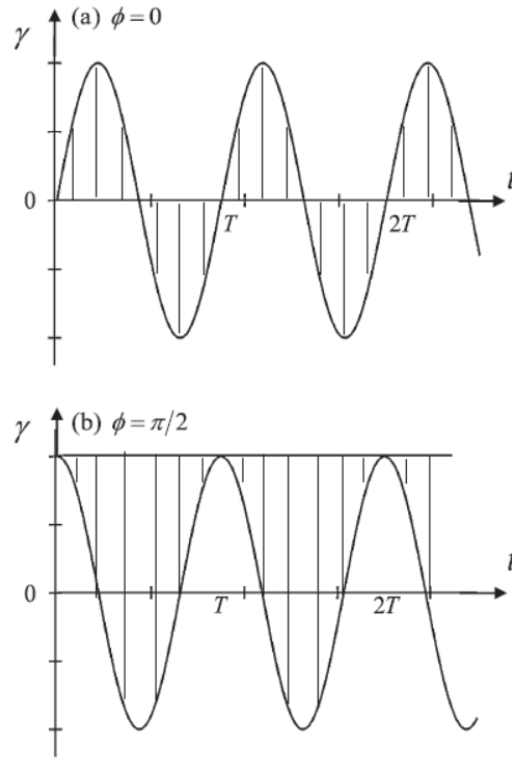


図 4.1 式(4.8)の第二項目の積分.

また、正弦波以外の振動流に対しても同様の計算を行なうことができる。

4.3 実験および解析方法

本研究では、第2章で紹介した実験装置と同様の装置を用いた。第2章では試料に定常せん断流 $\dot{\gamma}(t) = C$ を印加した。本章では、時間的に振動するひずみ $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t + \phi)$

を印加した。ここで、 γ_0, ϕ はそれぞれ歪振幅と位相である。試料には粒径 0.5 および 1.0 μm の蛍光微粒子を用いた。印加する歪の周波数は $\omega = 8\pi \text{ rad/s}$ である。歪振幅は 0 から 1.0 の間で変化させた。

周期的振動流として用いたひずみの波形を図 4.2 に実線で示す。丸のオープンシンボルで示した点はカメラで撮影を行なった点である。式(4.9)の導出のときと同様に、平均自乗変位の計算には、時間 t を振動周期の整数倍にとる。周波数 4Hz、フレームレート 60fps の条件のもとでは、1度の撮影でおよそ 530 枚の画像を得ることができる。

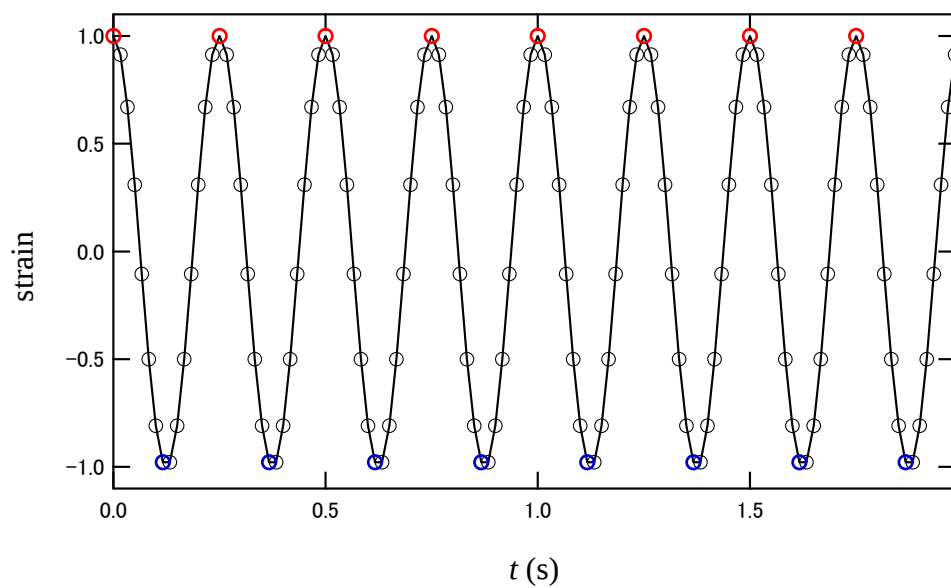


図 4.2 試料に印加したひずみ.

4.4 結果と考察

最初に、水中 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子、室温 25°C 、ひずみ $\gamma_0 = 1.0$ 、 $\phi = 0^\circ$ 、周波数 4Hz の正弦振動流を印加し、粒子の軌跡を印加したひずみの周期 T の整数倍 nT の間隔で取り込んだときの粒子の軌跡の例を図 4.3 に示す。

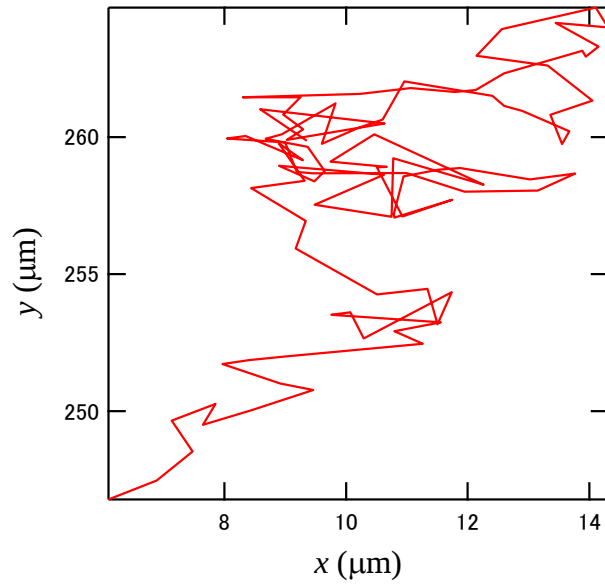


図 4.3 粒子の軌跡を印加したひずみの周期 T の整数倍 nT の間隔で取り込んだときの粒子の軌跡.

図 4.4 に、振動せん断流の位相 $\phi = 90^\circ$ 、観測時間を振動周期の定数倍 $t = 2\pi n / \omega = 2.5n$ (s) ($n=1, 2, 3, 4$)でとったときの各歪振幅における、粒径 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子の x および y 方向の平均自乗変位を示す。

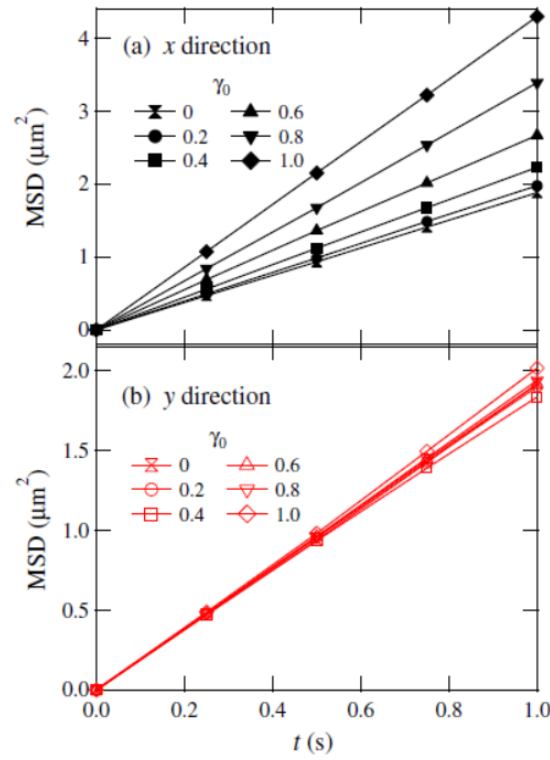


図 4.4 位相 $\phi = 90^\circ$ 、観測時間を振動周期の定数倍 $t = 2\pi n / \omega = 2.5n$ (s) ($n=1, 2, 3, 4$) だったときの各歪振幅における、粒径 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子の(a) x および(b) y 方向の平均自乗変位.

いずれの平均自乗変位も t に比例していることが確認できる。 y 方向の平均自乗変位は歪振幅に依らず一定である。一方で、 x 方向の平均自乗変位の傾きは歪振幅の増大に伴って大きくなった。平均自乗変位の傾きからフィッティングによって拡散係数 D_{eff} を求めた。見かけの拡散係数の粒径および歪振幅依存性をみるために、粒径 0.5 および $1.0 \mu\text{m}$ の結果を図 4.5 に示す。

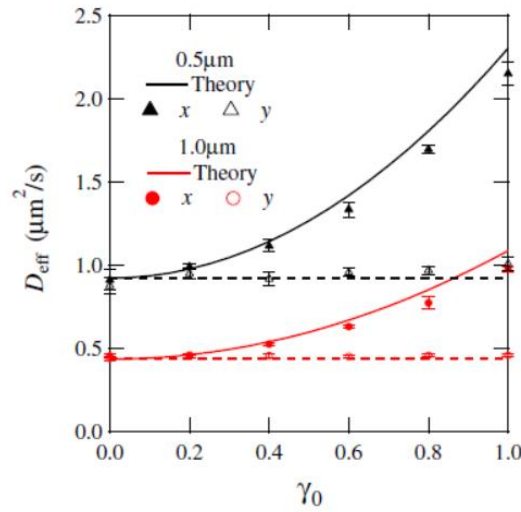


図 4.5 見かけの拡散係数のひずみ振幅依存性.

また、図 4.5 には理論計算によってもとめた実線と破線を同時に示した。歪振幅が 0 すなわち平衡状態ではいずれの粒径、方向ともに理論値とよい一致を示していた。 y 方向の拡散係数は振動せん断流を印加しても、変化することなく一定の値となった。この結果は理論計算で示された式(4.10)で予測される結果と一致している。一方で x 方向の拡散係数は歪振幅に依存していた。理論曲線と比較を行うと、その傾向は理論計算で予測される結果と良く一致していた。しかし、理論値と比較すると、いずれの粒径においても値が若干小さくでる傾向が見られた。この結果は、2.4.4 で説明を行った観測領域の制限による影響が現れているのではないかと考えられる。

次に、粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の微粒子に歪振幅 $\gamma_0 = 0.8$ を印加したときの見かけの拡散係数の位相依存性と式(4.10)から計算した理論曲線を同時に図 4.6 に示す。その結果、粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の結果と同じように、理論値よりも小さな値をとっているが、その振舞は理論で予測される結果と良く一致していることが確認できる。

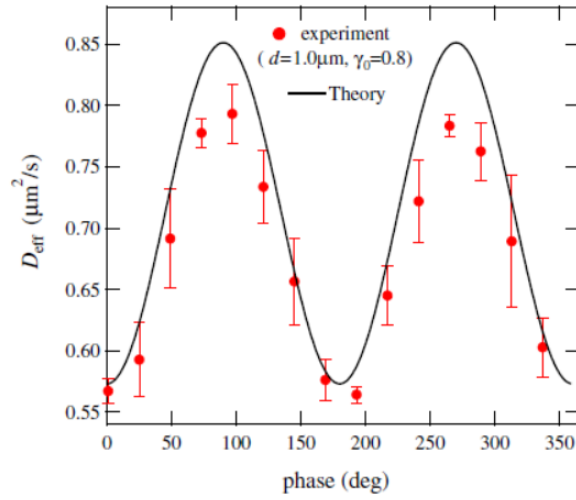


図 4.6 歪振幅 $\gamma_0 = 0.8$ を印加したときの見かけの拡散係数の位相依存性.

最後に、粒径 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子に振幅 $\gamma_0 = 1.0$ の振動流を印加し、位相 $\phi = 90^\circ$ における確率密度関数を図 4.7 に示す。いずれの時間においても異方性が確認できる。また時間が経過するにつれて広がっていく様子が確認できる。また、上記と同様の条件での規格化された 1 次元確率密度関数を図 4.8 に示す。同時に実線で式()を示したが、良い一致をしていた。

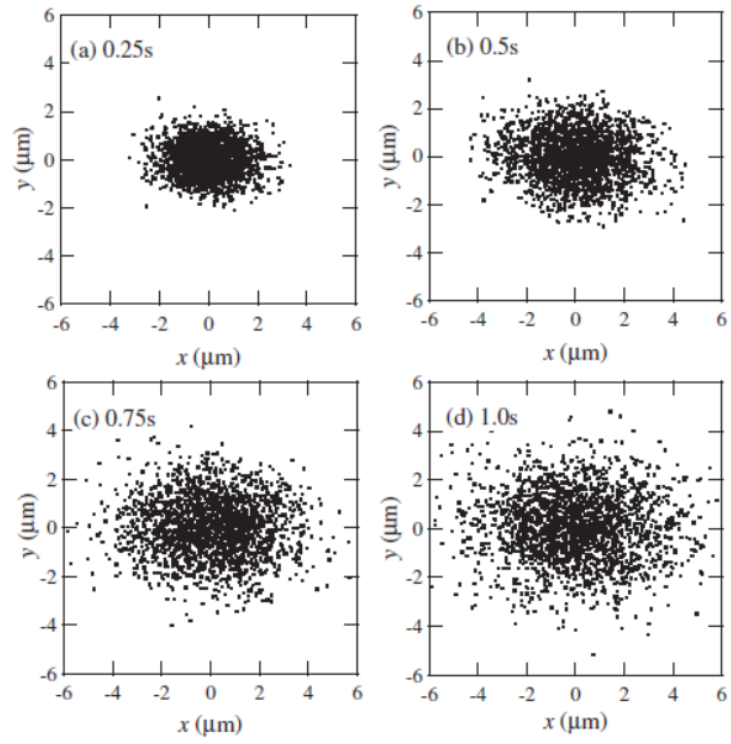


図 4.7 粒径 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子に振幅 $\gamma_0 = 1.0$ 位相 $\phi = 90^\circ$ における確率密度関数.

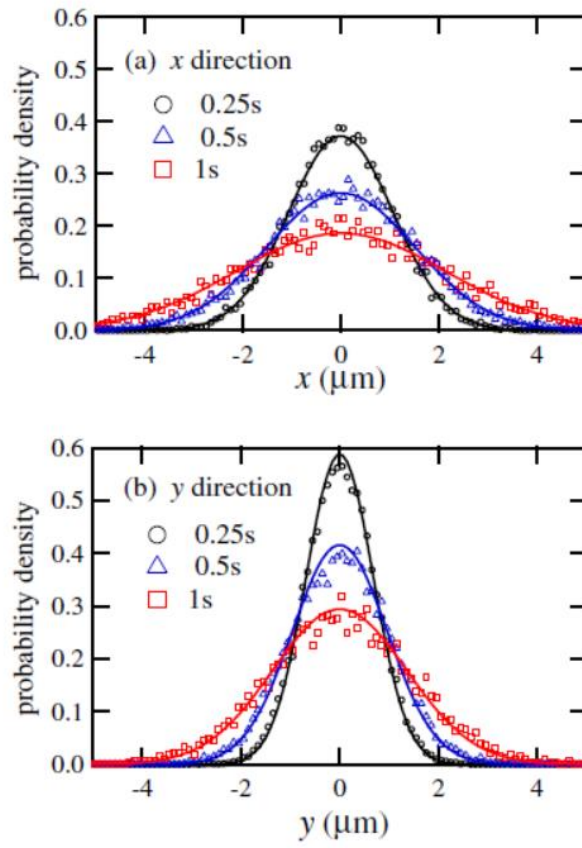


図 4.8 粒径 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子に振幅 $\gamma_0 = 1.0$ 位相 $\phi = 90^\circ$ における確率密度関数.

4.5 本章のまとめ

- ・ 振動せん断流下における微粒子のブラウン運動を直接観察した。
- ・ Langevin 方程式から振動せん断流下におけるブラウン運動の見かけの拡散係数が、印加するひずみの振幅と位相に依存することを導出した。
- ・ 実験によって得られた軌跡から平均自乗変位を求めたところ、振動せん断の効果によって、見かけの拡散係数が変化することを明らかにした。また、その変化は、理論結果とよい一致を示した。
- ・ 確率密度関数を求めたところ、ひずみ方向とそれに垂直な方向に異方性が見られた。

第5章 結論

本研究では、せん断流下にある微粒子の直接観察を行った。撮影した画像のすべての粒子の軌跡を求めるプログラムを作成した。それによって得られた軌跡から平均自乗変位と持続確率を求め、せん断の効果によってどのような変化が現れるのか考察を行った。また得られた結果を定量的に評価するために、**Langevin** 方程式を用いた理論計算を行った。また、せん断流による異常拡散を検出するために新たな解析方法を導入した。新たな解析方法を用いることで、定常せん断流下において今まで実験的に証明されていなかった異常拡散の存在を本研究で初めて明らかにした。持続確率を用いた解析では、平均自乗変位には現れないせん断の影響による統計的な性質を明らかにすることができた。持続確率は理論研究によって指摘されていたように冪関数で減衰することを明らかにした。その持続指数を、既存の理論を用いて近似的に求めたところ良い一致を示していた。一方で、振動せん断流下においても、せん断の効果によって平均自乗変位に変化が現れることが期待できる。実験によって平均自乗変位を求めたところ、みかけの拡散係数に変化が見られていた。本研究で明らかにした拡散の変化は、河川や大気中の汚染物質などの身近に多く存在する現象である。そのため、非平衡系における拡散に関する研究は重要な課題である。本研究がその理解に貢献できたと考えている。また、非平衡系におけるゆらぎの普遍性や個別性の理解につながることを期待したい。さらに、非平衡系における揺らぎを観察し解析する手法を応用、発展させたマイクロレオロジーなどの手法の発展に期待したい。

以下で、第2章から第5章における研究成果をまとめる。

第2章では、せん断流下にある微粒子のブラウン運動の直接観察を行った。得られた軌跡から異常拡散の効果を抽出するために新たな解析方法の導入を行った。その結果、理論的の予言されていた異常拡散の存在を実験的に初めて実証した。新たな解析方法を用いることで、理論とおおよそ近い値をとったが、わずかに小さな値となっていた。そこで観察領域が有限であることを考慮した結果と比較したところ、良い一致を示した。平均自乗変位に加えて、確率分布関数を求めたところ、せん断の効果による異方性を確認することができた。

第3章では、せん断流下でブラウン運動する微粒子の持続確率を求めた。無せん断下では持続確率は冪関数的に減衰することを明らかにした。また、せん断流下では、せん断の効果による持続指数の変化が見られた。持続指数を2時間相関関数から近似的に求め、実験結果と比較したところ、おおよそ良い一致を示した。

第4章では、振動せん断流下における微粒子のブラウン運動を直接観察した。**Langevin** 方程式から振動せん断流下におけるブラウン運動の見かけの拡散係数が、印加するひずみの振幅と位相に依存することを導出した。実験によって得られた軌跡から平均自乗変位を求めたところ、振動せん断の効果によって、見かけの拡散係数に変化す

ることを明らかにした。また、その変化は、理論結果とよい一致を示した。確率密度関数を求めたところ、ひずみ方向とそれに垂直な方向に異方性が見られた。

謝辞

本研究は、多くの方々の支援があったからこそ、完成できたものと考えております。この場を借りて御礼申し上げます。

北海道大学大学院工学研究院の折原宏教授には、指導教官として、終始一貫してご指導、御鞭撻を賜りました。6年間にわたり、論文や進路等、研究室での生活のあらゆることに関して御心遣いをしていただき、深く感謝致します。

北海道大学大学院工学研究院の矢久保考介教授、郷原一寿教授には、副査として、本論文を纏めるにあたり適切な御指摘を頂きました。深く感謝致します。

北海道大学大学院工学研究院の平冲敏文特任教授には本研究を遂行する上での様々な助言や知見をご指導頂き、また研究室での生活においても大変お世話になりました。深く感謝致します。

北海道大学大学院工学研究院の、佐々木裕司助教には、日々の研究だけでなく、多くのご指導をしていただきました。深く感謝致します。

北海道大学電子科学研究所生命動態研究分野の中垣俊之教授には、本研究を遂行する上で、丁寧かつ熱心な御指導をいただきました。深く感謝致します。

ソフトマター工学研究室の博士課程の **Jaka Fajar Fatriansyah** 君、修士課程の小林哲雄君、田中千春君、布川貴大君、小林史明君、瀬戸貴文君、星川光君、学部4年の西岡自晶君、武内大輔君、櫻井信孝君、岩舘勇太君および **OB** の皆さんには、公私ともに大変お世話になりました。皆さんのおかげで、とても有意義な研究室生活を送ることができました。御礼申し上げます。

最後に、生活面で多くの支援を頂いた両親をはじめ家族に感謝します。

参考文献

- [1] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 549 (1905)
- [2] Tongcang Li, Simon Kheifets, David Medellin and Mark G. Raizen, *Science* **328**, 1673 (2010)
- [3] F.K.Oppong ,et al, *Eur.Phys.J.E*,**31**,251(2010)
- [4] F.Amblard ,et al, *Phys.Rev.Lett*,**77**,4470(1996)
- [5] T. G. Mason and D. A. Weitz: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1250.
- [6] T. G. Mason: *Rheol. Acta* 39 (2000) 371
- [7] A. Mukhopadhyay and S. Granick: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 423
- [8] M. Ludwig, M. Rief, L. Schmidt, H. Li, F. Oesterhelt, M. Gautel, and H. E. Gaub: *Appl. Phys. A* 68 (1999) 173.
- [9] T. G. Mason, K. Ganesan, J. H. van Zanten, D. Wirtz, and S. C. Kuo: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3282
- [10] F. Gittes, B. Schnurr, P. D. Olmsted, F. C. MacKintosh, and C. F. Schmidt: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3286
- [11] B. Schnurr, F. Gittes, F. C. MacKintosh, and C. F. Schmidt: *Macromolecules* 30 (1997) 7781
- [12] J. C. Crocker and D. G. Grier: *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 298
- [13] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz: *Science* 287 (2000) 627
- [14] H. Tanaka, Y. Nishikawa, and T. Koyama: *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) L143
- [15] M. T. Valentine, P. D. Kaplan, D. Thota, J. C. Crocker, T. Gisler, R. K.Prud'homme, M. Beck, and D. A. Weitz: *Phys. Rev. E* 64 (2001) 061506.
- [16] A. Caspi, M. Elbaum, R. Granek, A. Lachish, and D. Zbaida: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 1106.
- [17] J. Xu, V. Viasnoff, and D. Wirtz: *Rheol. Acta* 37 (1998) 387.
- [18] I. Y. Wong, M. L. Gardel, D. R. Reichman, E. R. Weeks, M. T. Valentine, A. R. Bausch, and D. A. Weitz: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 178101.
- [19] Y. Kimura, T. Mori, A. Yamamoto, and D. Mizuno: *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) S2937
- [20] M. Skarabot and I.Musevic, *Soft Matter* **6**, 5476 (2010)
- [21] I.Y. Wong, M.L. Gardel, M.T. Valentine and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*

92, 178101 (2004)

- [22] Ji Yeon Huh and Eric M. Furst, *Phys. Rev. E*, **74**, 031802 (2006)
- [23] G. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **219**, 186 (1953).
- [24] D. E. Elrick, *Aust. J. Phys.* **15**, 283 (1962).
- [25] A. Okubo, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* **24**, 20 (1968).
- [26] T. G. M. van de Ven, *J. Colloid Interface Sci.* **62**, 352 (1977).
- [27] R. T. Foister and T. G. M. van de Ven, *J. Fluid Mech.* **96**, 105 (1980).
- [28] C. van den Broeck, J. M. Sancho, and M. S. Miguel, *Physica A* **116**, 448 (1982).
- [29] P. Schram and S. A. Trigger, *Physica B* **228**, 91 (1996).
- [30] Y. Katayama and R. Terauti, *Eur. J. Phys.* **17**, 136 (1996).
- [31] T. Iwashita and R. Yamamoto, *Phys. Rev. E* **79**, 031401 (2009).
- [32] M. Hoppenbrouwers and W. van de Water, *Phys. Fluids* **10**, 2128 (1998).
- [33] A. Ziehl, J. Bammert, L. Holzer, C. Wagner, and W. Zimmermann, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 230602 (2009).
- [34] L. Holzer, J. Bammert, R. Rzehak, and W. Zimmermann, *Phys. Rev. E* **81**, 041124 (2010).
- [35] J. Krug, H. Kallabis, S. N. Majumdar, S. J. Cornell, A. J. Bray, and C. Sire, *Phys. Rev. E* **56**, 2702 (1997).
- [36] Z. Toroczkai, T. J. Newman, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. E* **60**, R1115 (1999).
- [37] M. Constantin, C. Dasgupta, P. Punyindu Chatraphorn, S. N. Majumdar, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. E* **69**, 061608 (2004).
- [38] S. N. Majumdar, A. J. Bray, S. J. Cornell, and C. Sire, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3704 (1996).
- [39] M. R. Swift and A. J. Bray, *Phys. Rev. E* **59**, R4721 (1999).
- [40] T. W. Burkhardt, *J. Phys. A* **33**, L429 (2000).
- [41] M. Marcos-Martin, D. Beysens, J.-P. Bouchaud, C. Godre`che, and I. Yekutieli, *Physica A* **214**, 396 (1995)
- [42] B. Yurke, A. N. Pargellis, S. N. Majumdar, and C. Sire, *Phys. Rev. E* **56**, 40 (1997)
- [43] W. Y. Tam, R. Zeitak, K. Y. Szeto, and J. Stavans, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1588 (1997).
- [44] A. J. Bray, B. Derrida, and C. Godre`che, *J. Phys. A* **27**, L357 (1994).
- [45] B. Derrida, V. Hakim, and V. Pasquier, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 751 (1995).
- [46] B. Derrida, *J. Phys. A* **28**, 1481 ~1995!; B. Derrida, V. Hakim, and V. Pasquier, *J. Stat. Phys.* **85**, 763 (1996).

- [47] M. Howard and C. Godre`che, J. Phys. A **31**, L209 (1998).
- [48] D. Stauffer, J. Phys. A **27**, 5029 (1994)
- [49] D. Chakraborty, Eur. Phys. J. B **64**, 263 (2008).
- [50] D. Chakraborty, Phys. Rev. E **85**, 051101 (2012).
- [51] D. Chakraborty, Eur. Phys. J. B **85**, 281 (2012).
- [52] T. G. M. van de Ven, J. Colloid Interface Sci. **62**, 352 (1977).
- [53] A. Mukherjee and B. S. Mazumder; Acta. Mechanica **74** (1988) 107.
- [54] S. Vedel and H. Bruus; J. Fluid Mech. **691** (2012) 95.
- [55] P. C. Chatwin; J. Fluid Mech. **71** (1975) 513.
- [56] R. Smith; J. Fluid Mech. **114** (1982) 379.
- [57] H. Yasuda; J. Fluid Mech. **148** (1984) 383.
- [58] D. T. Leighton; Physico Chem. Hydrodyn. **11** (1989) 377.
- [59] C. H. Joshi, R. D. Kamm, J. M. Drazen, and A. S. Slutsky; J. Fluid Mech. **133** (1983) 245.
- [60] X. Qiu, H. Daniel Ou-Yang, D. J. Pine, and P. M. Chaikin; Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2554.

付録 A

ここでは新たな変位 $\tilde{x}_{m,n}(t)$ の積の平均 $\langle \tilde{x}_{1,4}(t)\tilde{x}_{2,3}(t) \rangle$ をもとめる。 $\tilde{x}_{m,n}(t)$ は、

$$\tilde{x}_{m,n}(t) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[x(nt) - x((n-1)t) - x(mt) - x((m-1)t)] \quad (\text{A.1})$$

であるので、式(A.3a)を代入すると、

$$\tilde{x}_{m,n}(t) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[x_B(nt) - x_B((n-1)t) - x_B(mt) - x_B((m-1)t)] \quad (\text{A.2})$$

である。このとき、

$$\langle \tilde{x}_{1,4}(t)\tilde{x}_{2,3}(t) \rangle = \frac{1}{2} \langle [(x_B(4t) - x_B(3t)) - (x_B(t) - x_B(0))] \times [(x_B(3t) - x_B(2t)) - (x_B(2t) - x_B(t))] \rangle \quad (\text{A.3})$$

である。この式を展開すると4つの項になるが、そのうちの1つを以下で計算を行なう。

$$\langle (x_B(4t) - x_B(3t))(x_B(3t) - x_B(2t)) \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \langle (\dot{\gamma} \int_{3t}^{4t} z_B(\tau) d\tau + \frac{1}{\alpha} \int_{3t}^{4t} R_x(\tau) d\tau) (\dot{\gamma} \int_{2t}^{3t} z_B(\tau) d\tau + \frac{1}{\alpha} \int_{2t}^{3t} R_x(\tau) d\tau) \rangle \\ &= \dot{\gamma}^2 \int_{3t}^{4t} d\tau_1 \int_{2t}^{3t} d\tau_2 \langle z_B(\tau_1) z_B(\tau_2) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$\tau_1 > \tau_2$ であるので $\langle z_B(\tau_1) z_B(\tau_2) \rangle = \langle z_B(\tau_2)^2 \rangle$ である。したがって、

$$\langle (x_B(4t) - x_B(3t))(x_B(3t) - x_B(2t)) \rangle = \dot{\gamma}^2 t \int_{2t}^{3t} d\tau \langle z_B(\tau)^2 \rangle \quad (\text{A.5})$$

となる。同様にして、

$$\langle (x_B(4t) - x_B(3t))(x_B(2t) - x_B(t)) \rangle = \dot{\gamma}^2 t \int_t^{2t} d\tau \langle z_B(\tau)^2 \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$\langle (x_B(t) - x_B(0))(x_B(3t) - x_B(2t)) \rangle = \dot{\gamma}^2 t \int_0^t d\tau \langle z_B(\tau)^2 \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$\langle (x_B(t) - x_B(0))(x_B(2t) - x_B(t)) \rangle = \dot{\gamma}^2 t \int_0^t d\tau \langle z_B(\tau)^2 \rangle \quad (\text{A.8})$$

となる。式(A.5)~(A.8)を式(A.3)に代入すると、

$$\begin{aligned} \langle \tilde{x}_{1,4}(t)\tilde{x}_{2,3}(t) \rangle &= \frac{1}{2} \dot{\gamma}^2 t \left(\int_{2t}^{3t} d\tau \langle z_B(\tau)^2 \rangle - \int_t^{2t} d\tau \langle z_B(\tau)^2 \rangle \right) \\ &= \frac{1}{2} \dot{\gamma}^2 t [I_z(3t) - 2I_z(2t) + I_z(t)] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

となる(式(2.21b))。 z 方向の平均自乗変位 $\langle z_B(t)^2 \rangle = 2Dt$ を式(A.9)に代入すると、

$$\langle \tilde{x}_{1,4}(t) \tilde{x}_{2,3}(t) \rangle = Dt(\dot{\gamma})^2 \quad (\text{A.10})$$

となることを示すことができる(式(2.7))。同様の計算を行なうと、

$$\langle \tilde{x}_{1,4}(t) \tilde{x}_{2,3}(t) \rangle = \langle \tilde{x}_{1,3}(t) \tilde{x}_{2,4}(t) \rangle \quad (\text{A.11})$$

を示すことができる。