

流体粒子ダイナミクス法を用いた コロイド分散系のシミュレーション

(東大・生研) 荒木武昭・田中肇

概要

分散していたコロイド系は、塩などを加えると長距離の静電相互作用が遮蔽され、より短距離の van der Waals 引力相互作用などにより凝集することがある。また、コロイド粒子より小さい高分子を添加することで、コロイド粒子近傍における高分子の排除体積相互作用による depletion force によっても凝集することが知られている。このようにして分散していたコロイド系が凝集する際、系全体が過渡的にゲル化し、時間が経つと重力の影響などにより、このゲル状態が自己崩壊するという実験結果が報告されている [1]。本研究では、コロイド分散系の凝集過程に伴う過渡的ゲルの形成とその緩和という点に注目し、この現象を粘弾性相分離 [2] の一種と考え数値計算を行なった。

コロイド分散系の凝集過程に関しては、Lennard-Jones(LJ) ポテンシャルなどを用いた Brownian dynamics シミュレーション (BD) や Diffusion-limited aggregation(DLA) といった手法を使って研究がなされてきた。しかしながら、これまでのコロイドの凝集過程に関する研究では、粒子間の流体力学的相互作用はあまり考慮されておらず、これがどのような影響を及ぼすかについてはほとんど分かっていない。一方、コロイド分散系の粘弾性特性 (レオロジー) に関しては粒子間の流体力学的相互作用が重要な役割を果たすことがよく知られている。希薄な極限を除くと、粒子間の他体的な非線形相互作用を解析的に扱うことは非常に難いため、数値シミュレーションを用いた研究が多くなされている。数値シミュレーションにおいても、コロイドという固体粒子と媒質となる液体とを同時に考慮しなければならないことに起因する液-固界面の境界条件を効率よく扱うことは困難である。そこで、液体をあらわに扱わず、粒子の配置に依存した易動度テンソルに流体力学的効果を取り入れた Stokesian dynamics 法 (SD) が開発されたり、流体力学を記述する Dissipative particle dynamics 法や Lattice Boltzmann 法をコロイド分散系に適用した研究が報告されている。しかしながら、これらの手法は多大な計算コストを必要とするため凝集過程を相分離と見なすような巨視的な観点からの現象を記述するには適していないと考えられる。そこで、我々はコロイド粒子間の流体力学的相互作用を効率よく取り入れた新しい数値シミュレーション法、流体粒子ダイナミクス法 (Fluid Particle Dynamics, FPD) を開発し、これをコロイド分散系の凝集過程に適用した [3]。

図 1(a), (b) は、それぞれ BD と FPD によって求められた温度 $T = 0$ における LJ 粒子の凝集の時間発展の様子を示したものである。数値シミュレーションは 2 次元系で、体積分率 31.3% として行った。粒子間

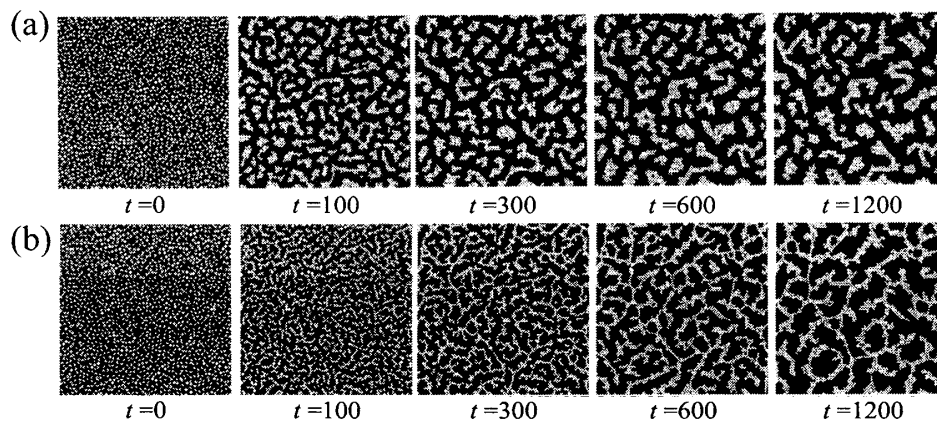


図 1: BD による LJ 粒子の凝集過程の様子 (a) と FPD による流体力学的相互作用を考慮した凝集過程 (b).

の流体力学的相互作用を含まない系 (a) では、粒子はコンパクトなクラスターを形成し、それが衝突・融合することによって凝集構造が粗大化していく。これに対し流体力学的相互作用を考慮した系 (b) では、凝集に際し粒子はクラスター状ではなく数珠状に連結していき、その数珠状構造が連結することでネットワーク構造を形成するようになる。いったんこのようなネットワーク構造ができると、それ以上に凝集構造が粗大化するためには、ある部分のネットワークを切断しなければならない。このネットワークの切断は局所的に見ると、凝集エネルギーが損失することになり、このことは系の粗大化を抑制する役割を持つことになる。このネットワーク構造においては、系全体で見ると引き合っており収縮しようとしている。このとき、粒子に働く力は系全体では均一ではなく、局所的に大きな応力が働いているネットワークが切断することにより、凝集が進行していく。また、このネットワークの切断により、その周りの力の釣り合いが破れ、さらなるネットワークの切断が起こり、その結果、凝集構造は時間とともに多分散になる。

図 2 は、FPD において温度を変えた場合の $t = 2000$ における LJ 粒子の凝集構造と一粒子あたりのポテンシャルエネルギー $U = \sum \epsilon$ の時間発展の温度依存性である。図 1(b) で示したように、 $T = 0$ の場合には凝集構造はネットワーク状となるが、温度を高くするとそのネットワーク構造は壊れやすくなり、さらに高くすると凝集はするもののネットワークはできずクラスター構造となる。また図 2(b) から、どの温度の場合も、凝集の進行に関係してポテンシャルエネルギーは時間とともに減少しているが、この振る舞いは温度上昇に対して単調ではないことが分かる。つまり、最も低温の場合よりもやや温度が高い場合の方が早く凝集が進行している。これは、温度 $T = 0$ の場合にはネットワーク構造によって凝集構造の粗大化が抑制されていたが、温度が高くなるとネットワーク構造が形成しなくなるために粗大化が抑制されず進行するためだと考えている。また、さらに高温になると粒子の凝集力そのものが弱くなるため凝集が遅くなっている。

このような凝集構造の違いは、系全体の力学特性に大きく影響するものと考えられる。つまり、クラスター状の構造の場合は重力やせん断応力などの外力に対し構造を保持することはできないが、ネットワーク構造の場合は構造が連結しているため、力が系全体に伝わり凝集構造が保たれるようになる。この状態は系全体で見るとゲルとみなすことができ、これが動的に非対称な系における粘弾性相分離の発現に不可欠な過渡的ゲル状態に対応するものと考えている。

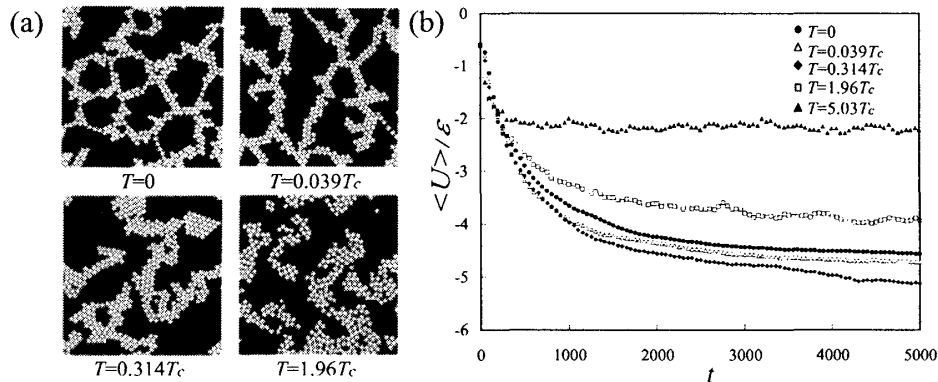


図 2: (a) 温度を変えた場合の $t = 2000$ における LJ 粒子の凝集構造と (b) 1 粒子あたりのポテンシャルエネルギーの時間発展の温度依存性。

参考文献

- [1] H. Tanaka, Phys. Rev. E 59, 6842-6852 (1999).
- [2] H. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter 12, R207-R264 (2000).
- [3] H. Tanaka and T. Araki, Phys. Rev. Lett. 85, 1338-1341 (2000).