



コロイド分散系の直接数値計算

Direct Numerical Simulations of Colloidal Dispersions

山本 量一

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授

Ryoichi YAMAMOTO

Professor, Graduate School of Engineering, Kyoto University, JAPAN

抄 録

固体粒子が流体に分散したコロイド分散系について正確なシミュレーションを行う場合、流体力学相互作用と呼ばれる流体の運動を介してコロイド粒子間に働く間接的な相互作用の取り扱いが重要となる。これを実現するための代表的な手法が、流体運動を Navier-Stokes 方程式に基づいて数値的に解き、各時刻において得られた流体の局所応力から分散粒子間に働く相互作用を求める直接数値計算と呼ばれる方法である。実際に直接数値計算を行う場合、粒子と流体の間の運動量交換を高精度かつ高効率で実現することができる計算手法の実装が最重要課題となる。我々は、コロイド粒子と流体とのシャープな境界面を有限の厚みを持ったプロファイル関数で置き換える Smoothed Profile (SP) 法を開発し、精度と効率の両立に成功した。本稿では、SP 法の持つ高い汎用性を示すために、これまでに我々の研究室で行ってきたいくつかの応用例について紹介する。

ABSTRACT

We developed a general method for computing the motions of hydrodynamically interacting particles in various host fluids such as colloidal dispersions. The method follows the standard procedure for performing direct numerical simulations (DNS) of particulate systems, where the Navier-Stokes equation is solved consistently with the motion of the rigid particles, which defines the temporal boundary conditions to be satisfied by the fluid motion. The smoothed profile (SP) method, where the sharp boundaries between solid particles and the host fluid are replaced with a smooth profile function with a finite thickness, provides an efficient numerical scheme for coupling the continuum fluid mechanics with the dispersed moving particles. In this short article, the high degree of versatility of the SP method is demonstrated by introducing several successful examples.

1 はじめに

固液分散系では、粒子間力や衝突などの固体間の直接的な相互作用のみならず、流体力学相互作用と呼ばれる流体の運動を介して現れる固体間の間接的な相互作用が重要となる。したがって、流体に分散

した固体粒子の複雑な動きを再現するためには、粒子間に存在する流体の運動を考慮する必要がある。流体運動を Navier-Stokes 方程式に基づいて数値的に解き、各時刻において得られた流体の局所応力から分散粒子間に働く相互作用を求めるのが正攻法であり、この方法を直接数値計算 (Direct

Numerical Simulation: DNS) と呼ぶ。一般に DNS は計算負荷が大きいため、Navier-Stokes 方程式の数値計算を回避する方法の開発も進んでいる。例えば、運動量保存則を満たす粒子系で流体をモデル化する Dissipative Particle Dynamics (DPD) や Multi-Particle Collision Dynamics (MPC)、流体運動を陽に解かず粒子間に働く流体力学相互作用を定式化する Brownian Dynamics (BD) や Stokesian Dynamics (SD) などの方法が提案されている。これらの簡便な方法とは異なり、流体運動を基礎方程式に基づいて正確に解くことが DNS のもっとも大きな特長であり、それによってニュートン流体だけではなく複雑流体への拡張も実現可能となる。

2 計算方法 (SP 法)

DNS では、粒子を点ではなく有限体積をもつ物体として表現し、固液境界面を通して両者の間で正

しい運動量交換を実現する。流体中を自由に動く任意形状の固体と、その周りの流体との連成問題を数値計算で扱うための最も標準的な方法は、有限要素法 (FEM) と呼ばれる固体形状に沿った境界適合格子 (不規則格子) を時々刻々再生成する方法である。しかし、多数の固体粒子を含む分散系の場合、FEM では計算ステップ毎に膨大な数の格子点を再構成する必要が生じ、計算コストが莫大になる。この問題を回避しつつ多粒子分散系の DNS を実現する方法として、Fluid Particle Dynamics (FPD) や Smoothed Profile (SP) 法や格子ボルツマン法 (LBM) と組み合わせる方法などが提案されている。これらの方法は、いずれも流体力学相互作用を高精度高効率で計算することができるのみならず、複雑流体に分散した粒子系をも扱えることが大きな利点である。SP 法は我々が開発したもので、コロイド粒子と流体とのシャープな境界面を有限の厚みを持ったプロファイル関数で置き換えることで正しい運動量交換を実現し、計算精度と効率の両立に成功している (図 1)。SP 法の詳細やその背景については総説に詳しい (Yamamoto et al., 2021)。

3 SP 法の応用例

3.1 荷電コロイド粒子の電気泳動

コロイドは、食品や生活用品として広く利用されているだけでなく、紙やパルプの製造や不純物の浄化など工業的なプロセスでも重要な問題であり、その安定性は、構成粒子と分散媒との界面状態に左右される。これまでに様々なアプローチから精力的に研究が行われてきたにもかかわらず、流体力学相互作用と静電相互作用の競合のため、理論的取り扱いが著しく困難であり、荷電コロイド粒子が示す複雑な動的挙動の理解は進んでいない。そこで我々は、電気二重層の分極を正確に考慮する直接数値計算により、交流電場下で荷電コロイド粒子間に誘起される異方的相互作用について定量的に調べた (図 2)。この相互作用は、外部電場の強度や周波数に加え、コロイド粒子のゼータ電位やデバイ長、粒子対の配置方向にも依存するが、特定の条件下においては同符号に帯電したコロイド粒子間に双極子的な引力相互作用が誘起されることを示した。さらに、最大で 12 粒子を含む系の長時間計算を行い、この双極子

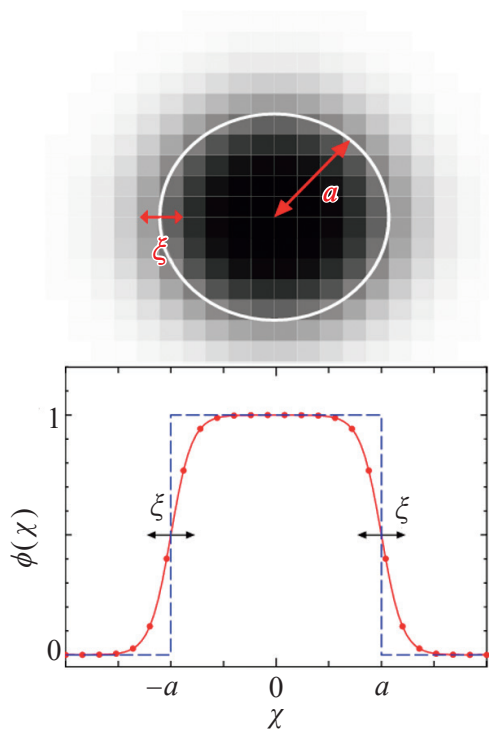


図 1 SP 法のご概念図

Fig. 1 Schematic representation of the cross section of a spherical SP particle represented by a smooth profile function ϕ with the particle radius a and the interfacial thickness ξ . The particle surface now has a finite volume supported by several grid points on a fixed 3D Cartesian grid.

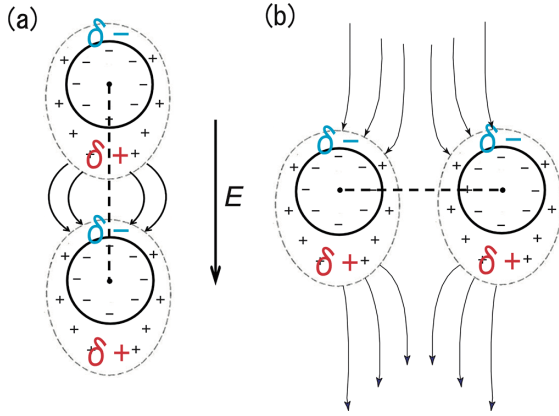


図2 外部電場下での電気二重層の分極とコロイド粒子対に働く異方的相互作用の模式図

Fig. 2 Schematic illustrations of the dipole moment between two particles aligned (a) parallel and (b) perpendicular to the external electric field. The former induces an attractive inter-particle force and the latter a repulsive one.

的引力相互作用によってパールチェーン構造が安定化されることを示した (図3)。

シミュレーションにはSP法を用いた。電解質溶液中に分散している半径 a の球状コロイド粒子 N 個を考える。また溶媒の誘電率 ϵ は、コロイド内部も含めて空間的に一様であると仮定する。コロイド粒子の表面の電荷分布は一様であるとみなし、1粒子あたりの総帯電量は Ze であるとする。通常の連続体描像では、コロイド粒子の電荷分布 $eq(x)$ は表面に局在したデルタ関数で表される。そのため有限要素法などでは、適切な境界適合格子が用いられ計算効率の大きな足枷となっている。それに対し、SP法ではこの粒子表面電荷分布について、図1に例示した界面補助関数 $\phi(x)$ の1階微分を用いて

$$eq(x) = \frac{Ze}{4\pi a^2} |\nabla \phi(x)| \quad (1)$$

として有限の幅を導入する。SP法では、以下の3つの時間発展方程式を同時に解くことで、荷電コロイド系の直接数値計算を実現している。

① イオン分布：移流拡散方程式

$$\partial_t C_\alpha = -\nabla \cdot C_\alpha \mathbf{u} + \Gamma_\alpha \nabla \cdot (C_\alpha \nabla \mu_\alpha) \quad (2)$$

ここで、 $C_\alpha(x,t)$ は価数 Z_α をもつ α 種イオンの密度分布、 Γ_α は α 種イオンの輸送係数、 $\mathbf{E}$ は外部電場、 $\mu_\alpha(x,t) = k_B T \ln C_\alpha + Z_\alpha e (\Psi - \mathbf{E} \cdot \mathbf{x})$ はイオンの化学ポテンシャル、 $\Psi(x,t)$ は静電ポテンシャル (Poisson 方程式

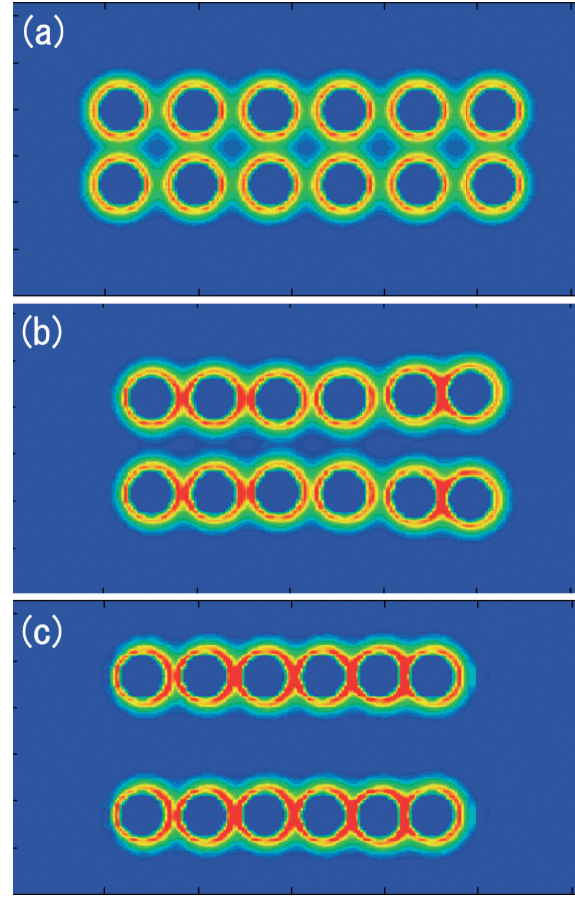


図3 AC電場下に置かれた12粒子の計算結果

Fig. 3 Simulation snapshots depicting the time-evolution of 12 free particles, initially configured as two stacked linear chains aligned parallel to the oscillating electric field.

$\nabla^2 \Psi = -\rho_e$ の解、 $\rho_e(x,t)$ はコロイドとイオンの寄与を合わせた電荷分布) である。

② 流体運動：Navier-Stokes 方程式

$$\rho(\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} - \rho_e (\nabla \Psi - \mathbf{E}) + \rho \phi \mathbf{f}_p \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{u}(x,t)$ は非圧縮性溶媒の速度 ($\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$)、 $p(x,t)$ は圧力、 ρ は密度、 η は粘度、 $\phi \mathbf{f}_p(x,t)$ は粒子の剛直性を満たすための拘束力、 $-\rho_e (\nabla \Psi - \mathbf{E})$ は電気浸透力である。

③ コロイド粒子の運動：Newton-Euler 方程式

$$M_p \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^{\text{other}}, \quad \dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{R}_i(t)$ 、 $\mathbf{V}_i(t)$ は i 番目のコロイド粒子の位置と速度、 $\mathbf{F}_i^H(t)$ は粒子が流体から受ける力 (流体・粒子間で運動量が保存するように前述の拘束力 $\phi \mathbf{f}_p$ と関連づけられている)、 $\mathbf{F}_i^{\text{other}}(t)$ は流体以外からの

力, M_p は粒子の質量である。

外部電場下では, コロイド粒子周囲の電気二重層に分極が生じるため, 粒子対間に異方的な相互作用が生じる (図 2) (Shih et al., 2018)。本研究では, 粒子配置が電場に平行な場合 (図 2 (a)) について, 粒子間距離 r^* (粒子半径 a で規格化), AC 外部電場の振幅 E_0^* (電気二重層内部の電界強度で規格化) と振動数 ω^* (イオンの拡散速度で規格化) を変化させて直接数値計算を行い, コロイド粒子対に働く相互作用を系統的に求めた。さらに, コロイド粒子が 1 列, および 2 列に並んだチェーン構造が理論的に安定に存在しうることを確認した (図 3) (Shih et al., 2018)。

3.2 多成分流体に分散した粒子系

地表から採掘された鉱石は, 化学的な還元処理が行われる前に, 鉱物粒子の物理的な性質の違いによって分離される。その物理的处理として代表的な浮選は, 鉱石粒子の懸濁液中に気泡を導入し, 疎水的な有用鉱物を気泡に付着させることで, 親水的な脈石鉱物との分離を行う手法である。浮選では, 粒子の濡れ性の制御や気泡の安定化などを目的として多種の薬剤が用いられる。このような電解質溶液中で分散した気泡や粒子の表面は帯電しており, 気泡に粒子が付着する過程で粒子の濡れだけでなく, 帯電による静電相互作用も重要である。

これまでに我々は, SP 法と Phase-Field 法を用いた 2 成分流体 - 粒子の気液固三相系の数値モデルを用いて, 粒子懸濁液中の気泡の上昇ダイナミクスのシミュレーションを行った (Lecrivain et al., 2018)。本研究ではさらに, 分散媒である液相中に電解質場を新たに導入することで, 気泡および粒子表面の帯電を考慮できる数値モデルへと拡張し, 直接数値シミュレーションを行い, 付着プロセスに対する電気的な相互作用について考察した。対象とした系は, 流体 A (液相), 流体 B (気相) と粒子 S (固相) からなり, 液相中には強電解質塩が溶け, 完全に電離して 1 価の陽イオンと陰イオンとして存在している。粒子を気泡上部に配置し, 上昇する気泡に向かって粒子が接近するシミュレーションを行い, 気泡周辺での粒子の軌道の変化について調べた。

粒子の誘電率を $\epsilon_s/\epsilon_A=1$ とし, 粒子の表面電荷密度 σ_s を変化させたときの, 気泡の重心に対する粒

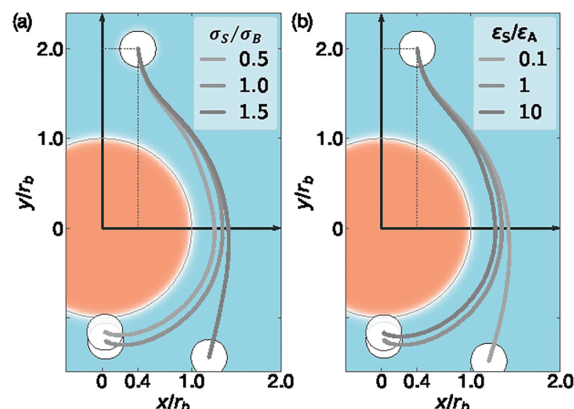


図 4 気泡に対する相対的な粒子の軌道

Fig. 4 Trajectories of particles against a bubble. (a) The effects of σ_s . (b), and the effects of ϵ_s .

子の相対的な軌道を図 4 (a) に示す。気泡の表面電荷密度は $\sigma_B=-10$ で固定した。これより, 表面電荷が大きいほど斥力が大きくなり, 膨らんだ軌道となる。次に, $\sigma_s=\sigma_B=-10$ とし, ϵ_s を変化させたときの, 気泡の重心に対する粒子の相対的な軌道を図 4 (b) に示す。これより, 粒子の誘電率が小さいほどより外側を通ることがわかる。これは, 表面電荷による粒子表面の電位の変化からもわかるように, 誘電率が小さいほど同じ表面電荷に対して電位差が大きくなるため, より大きな静電力が働くからであると考えられる。

本研究により, 気液固三相および電解質を含む系に対する新たな連続体モデルを構築することに成功した。希薄電解質溶液中で帯電した気泡および粒子についての直接数値シミュレーションを行い, 表面電荷や誘電率の観点から気泡への粒子付着ダイナミクスへの影響, 特に速度や電位への影響を考察することが出来た。今後, 実験との比較を行い更に検証を進める予定である。

3.3 圧縮性流体に分散した粒子系

微粒子分散系では, 溶媒流体の密度変化を無視する非圧縮性の仮定が用いられることが多い。これは流体中の運動量伝達方式である粘性拡散と音波伝播について, 多くの場合に後者は前者に比して極めて短い時間スケールで起こるので考慮しないという立場であり, 音速無限大の極限を考えることに相当する。しかし分散系の音波物性のように高周波数 (短時間スケール) の特性に注目する際や, 粘性拡散と

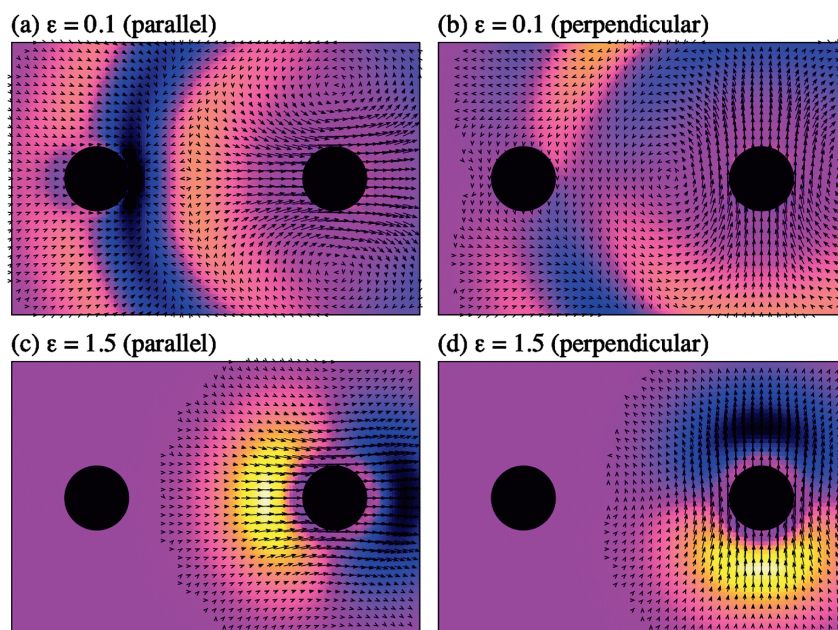


図5 圧縮性流体中の粒子対に作用する流体力学的相互作用

Fig. 5 Velocity field around particles in a compressible fluid. The simulation results were obtained at the same time for different compressibility factors with the values of 0.1 for (a) and (b) and of 0.6 for (c) and (d). The divergence of the velocity field $\nabla \cdot \mathbf{u}$ is described by a color scale, which goes from negative (darker) to positive (lighter) divergence. In (a) and (c), the right particle is kicked in parallel to the direction in which the particles are aligned. In (b) and (d), the particle is kicked in the perpendicular direction. In the case of small compressibility (a) and (b), the sonic momentum is quickly transported to the neighboring particles, whereas in the case of strong compressibility (c), (d), it takes longer due to the slow speed of sound.

音波伝播の時間スケールが拮抗する油やシロップなどの高粘性流体の場合には、圧縮性の考慮が必要となる。本研究では当研究室で開発した非圧縮性流体に対するSP法をさらに発展させ、圧縮性流体への拡張を行った (Tatsumi et al., 2012)。すなわち、流体密度変化を考慮した連続の式と Navier-Stokes 方程式に対して SP 法を構築し直した。この手法を1粒子の動的挙動の解析に適用し、計算精度の確認を行うと共に、粒子周囲の流体流速場と密度場（圧力場）に着目して、流体圧縮性が粒子運動に与える影響を調べた。

分散系の動的挙動には、流体を介した分散粒子間の運動量交換、つまり流体力学的相互作用が大きく影響している。今回開発した方法を用いて溶媒流体中の2粒子間に流体力学的相互作用が伝搬する際の圧縮性の影響を調べた結果、粘性拡散と音波伝播の各々が担う流体力学的相互作用の性質の違いを粒子周囲の流速場と関連づけて理解することに成功し、低圧縮性流体では流体力学的相互作用が音波として

伝播した後で粘性拡散による効果が現れ始めるが、高圧縮性流体ではそれとは異質な流体力学的相互作用の伝達挙動が発現することを見出した (図5) (Tatsumi et al., 2013a)。

流体力学的相互作用の1つの重要な事例として、壁面近傍における粒子挙動への影響がある。例えば、コロイドの土壤中輸送や膜分離、そして近年ではマイクロ流体工学など、狭隘な流路中での分散粒子の動的挙動を扱う際には特に重要となる。そのため、壁面近傍での分散粒子の動的挙動について古くから理論的研究が行われてきた。しかし、この場合にも前述の擬定常流れを仮定することが多く、粒子と壁面の間で流体力学的相互作用が伝達する過程に関する知見は十分に得られていない。そこで本研究では、平行壁面間に拘束された圧縮性流体中における1粒子の動的挙動に関する直接数値シミュレーションを行うべく、SP法を応用することで流体に対して粘着境界条件を持つ剛体壁面の導入を行った。この問題で特筆すべき点は、壁面の存在により、粘性拡散

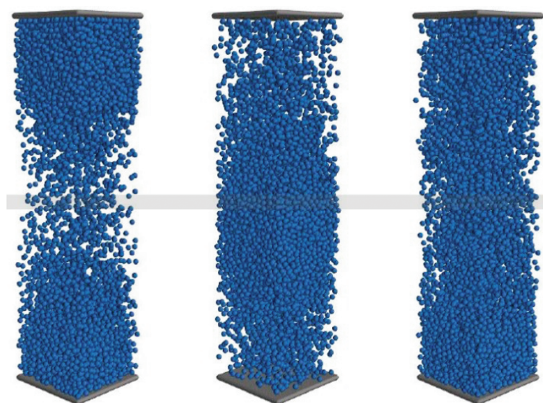


図6 弱い Puller 型のマイクロスイマーでのみ出現する進行する疎密波 (時間: 左→右)

Fig. 6 The traveling wave of the Squirmer particle density found only in the dispersions of weak pullers (time: left to right).

の消失と音波の過減衰が起こる点である。この現象は、音波は無限遠方に伝播してその影響力が消失し粘性拡散が持続するバルク中とは対照的な状況を作り出すものである。本研究ではその様子を流速場の時間変化から確認すると共に、それに惹起される粒子挙動を調べた。初めは粘性拡散に支配されていた粒子運動が次第に音波支配に移行することが認められ、この過程における流体圧縮性の影響が明らかになった (Tatsumi et al., 2013b)。

3.4 マイクロスイマーのシミュレーション

微生物に代表される自走粒子の運動特性はバイオフィーム形成過程の理解やドラッグデリバリーシステムへの応用といった観点から工学・医学等様々な分野で興味を集めている。本研究では SP 法を用いて流体力学的相互作用を正確に考慮した上で、モデル微生物の集団が示す興味深い運動の様子をシミュレーションで明らかにした。モデル微生物としては Squirmer と呼ばれる球形のマイクロスイマーを用いた。流体・粒子の基礎方程式は、それぞれ Navier-Stokes 方程式と連続の式、Newton-Euler 方程式を用い、Squirmer 粒子と流体の境界条件は SP 法を用いて表現した (Molina and Yamamoto, 2013)。

粒子に自走性を付与するために、Lighthill や Blake が考案した可動粒子表面モデルを用いた。これは、式 (5) のように球状粒子の表面が接線方向に可動であるとし、かつ固液界面にノンスリップ境界

条件を設定することで、粒子に自走性を与えるモデルである ($\mathbf{e}_\theta$ は接線方向の単位ベクトル)。式 (5) 中の B_1 は孤立したマイクロスイマー粒子の速度を、 α はマイクロスイマーの推進方式 (Pusher/Puller) を決定する重要なパラメータである。($\alpha > 0$: puller 型, $\alpha < 0$: pusher 型)

$$\mathbf{u}^s = B_1 \left(\sin \theta + \frac{\alpha}{2} \sin 2\theta \right) \mathbf{e}_\theta \quad (5)$$

平板間に制限した系でマイクロスイマーのシミュレーションを行ったところ、 $\alpha=0.5$ 付近の弱い Puller 型の場合にのみ、マイクロスイマーの疎密波が観察された (図6)。当該結果の定量的な理解のため、動的構造因子 $S(k, \omega)$ を計算すると、通常のコロイド分散系には見られない音波的な密度の揺らぎモードが観察されるなど、弱い Puller 型のマイクロスイマーに特徴的な振る舞いが観察された (Oyama et al., 2016)。慣性の影響が無視出来るマイクロスイマー系でなぜこのような疎密波が自発的に発生するのかは非自明であり、メカニズムの解明を急いでいる。

4 おわりに

我々は、様々な種類のホスト流体中で流体力学的に相互作用する粒子の運動をシミュレーションするために SP 法を開発した。粒子と流体の境界に有限の厚みを導入することで、流体力学相互作用の高精度で高効率の計算を可能にした。この手法の信頼性と汎用性は、いくつかの重要なテストを通して非常に満足のいくものであることが確認されている。SP 法は、複雑流体に分散した多数の粒子からなる系や、任意の形状の粒子にも容易に適用することができる。本稿では、SP 法の高い適用性を様々な粒子分散系に対する適用例により示した。SP 法を実装したシミュレーションソフトウェアとして、KAPSEL が公開されている (KAPSEL, 2021)。

References

- KAPSEL HP, 2021, <<https://kapsel-dns.com/>> accessed 02072021.
 Lecrivain G., Kotani Y., Yamamoto R., Hampel U., Taniguchi T., Diffuse interface model to simulate the rise of a fluid droplet across a cloud of particles, *Physical Review Fluids*, 3 (2018) 094002.
<https://doi.org/10.1103/physrevfluids.3.094002>

- Molina J.J., Nakayama Y., Yamamoto R., Hydrodynamic interactions of self-propelled swimmers, *Soft Matter*, 9 (2013) 4923–4936. <https://doi.org/10.1039/c3sm00140g>
- Oyama N., Molina J.J., Yamamoto R., Purely hydrodynamic origin for swarming of swimming particles, *Physical Review E*, 93 (2016) 043114. <https://doi.org/10.1103/physreve.93.043114>
- Shih C., Molina J.J., Yamamoto R., Field-induced dipolar attraction between like-charged colloids, *Soft Matter*, 14 (2018) 4520–4529. <https://doi.org/10.1039/c8sm00395e>
- Tatsumi R., Yamamoto R., Direct numerical simulation of dispersed particles in a compressible fluid, *Physical Review E*, 85 (2012) 066704. <https://doi.org/10.1103/physreve.85.066704>
- Tatsumi R., Yamamoto R., Propagation of hydrodynamic interactions between particles in a compressible fluid, *Physics of Fluids*, 25 (2013a) 046101. <https://doi.org/10.1063/1.4802038>
- Tatsumi R., Yamamoto R., Velocity relaxation of a particle in a confined compressible fluid, *The Journal of Chemical Physics*, 138 (2013b) 184905. <https://doi.org/10.1063/1.4804186>
- Yamamoto R., Molina J.J., Nakayama Y., Smoothed profile method for direct numerical simulations of hydrodynamically interacting particles, *Soft Matter*, 17 (2021) 4226–4253. <https://doi.org/10.1039/d0sm02210a>

著者紹介



山本 量一 Ryoichi YAMAMOTO

〔経歴〕 1992 年神戸大学大学院工学研究科修士課程修了, 1996 年京都大学博士 (工学) を取得。京都大学大学院理学研究科を経て, 2008 年から現職。

〔専門〕 ソフトマター／アクティブマターの計算科学

最近は, マイクロスイマーや細胞の集団運動の研究に取り組んでいる。

〔連絡先〕 ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp