

双極子相互作用をするコロイド粒子の凝集の KINETICS

* シー・ハワード (名大院)、 土井正男 (名大工)

1) 序言

双極子相互作用を持つコロイド粒子が鎖状の凝集体を形成することはよく知られている。ある種の磁性流体に磁場を加えると、磁場方向に伸びたマクロな凝集体が形成される¹。また Skjeltorp は磁性流体の中にポリスチレンの球を分散させ、磁場の下でそれらが鎖状の凝集体を形成することを報告している²(図1 参照)。また溶媒と比べて大きな誘電率を持った電氣的に中性の微粒子(直径 $\sim 10\mu\text{m}$)を分散させた流体は Electro-Rheological Fluid (ERF) と呼ばれるが、このような系に電場をかけると電場方向に伸びた凝集体が観察される^{3,4}。このような鎖状の凝集体の形成過程は磁性流体や ERF の磁場や電場に対する応答性に関連する重要な問題である。我々は双極子相互作用をするコロイド粒子の凝集過程を数値計算と解析計算により調べ、実験結果と比較したので報告する。

2) モデルと運動方程式

以下 ERF を念頭において話を進めるが、磁性流体中に中性粒子を分散させた系についてもまったく同様の定式化が可能である。ERF 流体の粒子のモデルとして、表面が滑らかで、誘電率 ϵ を持った半径 a の球を考える。周りの溶媒は絶縁体で、粘性 η_s のニュートン液体であると仮定する。簡単のため、溶媒の誘電率を 1 とおく。

i 番目の粒子に着目すると、運動方程式が次のように書ける。

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_{flow}^i + \sum_{j \neq i} \vec{F}_{electro}^{ij} + \sum_{j \neq i} \vec{F}_{repulsion}^{ij} \quad (1)$$

ここで、 $\vec{F}_{flow}^i$ は並進している球が溶媒から受ける抵抗力である。粒子間の流体力学的相互作用を無視したストークス近似を使うと、 $\vec{F}_{flow}^i$ は次のようになる。

$$\vec{F}_{flow}^i = -6\pi\eta_s a \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (2)$$

又 $\vec{F}_{electro}^{ij}$ は i 番目の粒子が j 番目の粒子から受ける双極子-双極子の力である。双極子が電場方向を向いていて、電荷分布について点双極子近似を用いると、次のようになる(図2 参照)。

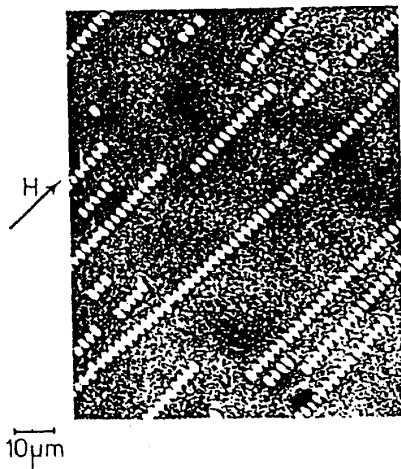


Fig.1. Photograph of a suspension of polystyrene spheres ($\sim 2\mu\text{m}$) in a kerosene-based magnetic fluid, under an external field of $H = 120\text{Oe}$, showing the chain-like structures formed by the dipole-dipole interaction. Reproduced from ref.[2].

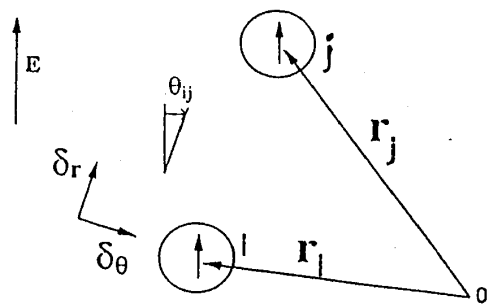


Fig.2. Sketch showing a pair of ERF particles, under an electric field $\vec{E}$. Each particle has an induced dipole moment $\vec{p} = \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}\right) a^3 \vec{E}$.

$$\vec{F}_{electro}^{ij} = 3 \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right)^2 a^2 E^2 \frac{a^4}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|^4} \left[(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \vec{\delta}_r + (\sin 2\theta_{ij}) \vec{\delta}_\theta \right] \quad (3)$$

$\vec{F}_{repulsion}^{ij}$ は i と j 番目の粒子の間の剛体反発力で、シミュレーションには、次の式を使う。

$$\vec{F}_{repulsion}^{ij} = - \frac{A}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|^{13}} \vec{\delta}_r \quad (4)$$

ここで、 A は定数である。(4) 式の距離の依存性は剛体反発力として、かなり柔らかいが、 $\vec{F}_{repulsion}^{ij}$ は $\vec{F}_{electro}^{ij}$ と比べて $|\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ に強く依存する関数なので、このことは結果に影響しないと考えられる。

更に、 $m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$ は慣性項であるが、ここで無視する (“creeping flow” 近似、Reynolds 数 $\sim 10^{-4}$)。又 ERF 粒子は直径が数 μm 以上 大きいので、ブラウン運動も無視する。

従って、(1) 式は次のようになる。

$$\frac{d\vec{r}_i^*}{dt^*} = \sum_{j \neq i} \left\{ \frac{1}{|\vec{r}_j^* - \vec{r}_i^*|^4} \left[(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \vec{\delta}_r + (\sin 2\theta_{ij}) \vec{\delta}_\theta \right] - \frac{1024}{|\vec{r}_j^* - \vec{r}_i^*|^{13}} \vec{\delta}_r \right\} \quad (5)$$

ここで、次の無次元変数を導入した。

$$t^* = \left[\frac{\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right)^2 E^2}{2\pi\eta_s} \right] t \quad (6)$$

$$\vec{r}^* = \frac{\vec{r}}{a} \quad (7)$$

最後に、実際は粒子の回転の自由度もあるが、ここで計算の簡単のため、それを無視する。

3) 凝集の KINETICS

3a) 理論

ランダムに分散した系に、時刻 $t = 0$ から電場 E をかけると、各粒子に誘起された双極子間の相互作用の結果、粒子が鎖を形成する。この過程の時間発展を計算するために我々は次の “hierarchical model”⁵ を使う (図3 参照)。このモデルは、時間 T_1 の間に、全ての粒子が凝集して、2 粒子凝集体を作り、時間 T_2 の間に、全ての 2 粒子体が凝集して、4 粒子凝集体を作る、. . . と考えるものである。 $n = 2^k$ 粒子凝集体が $2n$ 粒子凝集体になる時間 T_n を求めるために、最近接の凝集体間の平均距離 R の時間変化を考える。凝集体が棒状であれば、凝集体間の力は $\frac{1}{R^2}$ に比例し、摩擦係数は n に比例するので、 R の変化を表す式は次のようになる (B は定数)。

$$n \frac{dR}{dt} = - \frac{B}{R^2} \quad (8)$$

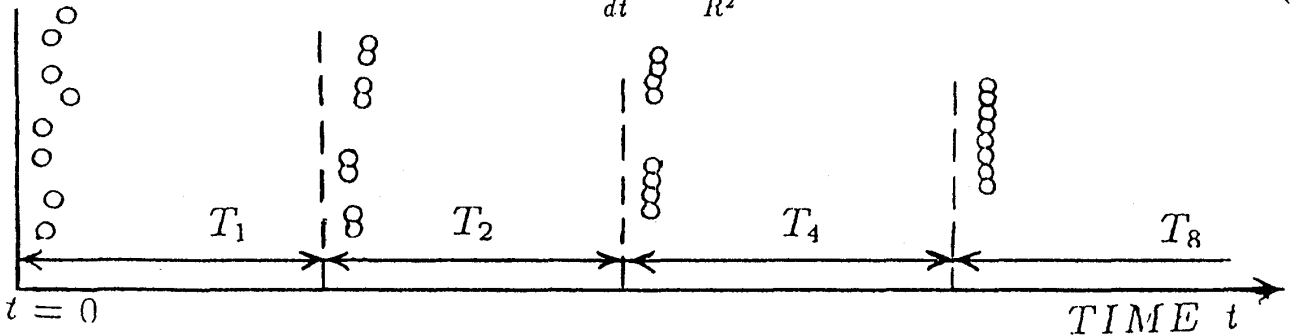


Fig.3. Schematic diagram of the “hierarchical model” of cluster aggregation.

時刻 $t = \sum_{j=1}^{2^k-1} T_j$ に $R_0 \approx a\left(\frac{n}{\phi}\right)^{\frac{1}{3}}$ という「初期条件」の下で (8) 式を解くと、 T_n は次のようになる。

$$T_n \propto \phi^{-1} n^2 \quad (9)$$

従って、 $n = 2^k$ の凝集体ができるまでの時間は次式で与えられる。

$$t_n = T_n + T_{\frac{n}{2}} + T_{\frac{n}{4}} + \dots + T_1 \\ \propto \phi^{-1} n^2 \left[1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{4^2} + \dots + \frac{1}{n^2} \right] \quad (10)$$

(10) 式の括弧にある項は等比級数で、その値が $\frac{4}{3}$ に近づく。従って、(10) 式から、次の関係がわかる。

$$n \propto \phi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

(11) 式はブラウン運動をする粒子系における凝集を記述する次式の Smoluchowski の結果と根本的に違う。

$$n \propto \phi t \quad (12)$$

3b) 数値実験

上の理論を確認するために、コンピュータ・シミュレーションを行った。一様に分散していたコロイド粒子に時刻 $t = 0$ から電場を加え、(5) 式の運動方程式を解き、粒子の凝集の様子を調べた。簡単のため、計算は2次元の場合について行った。粒子数 $N = 400$ の系で、時間ステップ $\Delta t^* = 10^{-2}$ の Euler 法を用いた。 $\phi = 0.2$ の場合の長時間の様子を図4に示す。更に、図5には鎖の平均の粒子数 n と面積分率 ϕ 、時間 t^* との関係を示す。この結果は次のように書ける。

$$n \propto \phi^{0.85} t^{0.39} \quad (13)$$

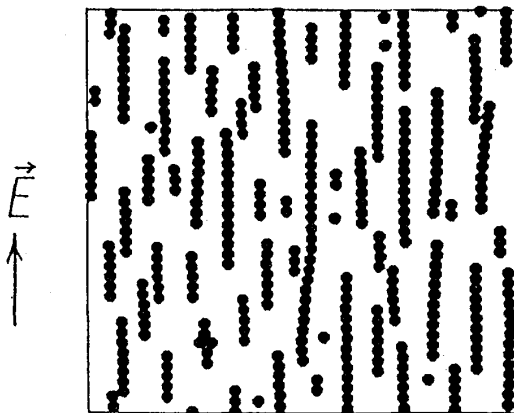


Fig.4. Diagram showing the results of a 2 dimensional ERF simulation with 400 particles and $\phi = 0.2$, at time $t^* = 1000$.

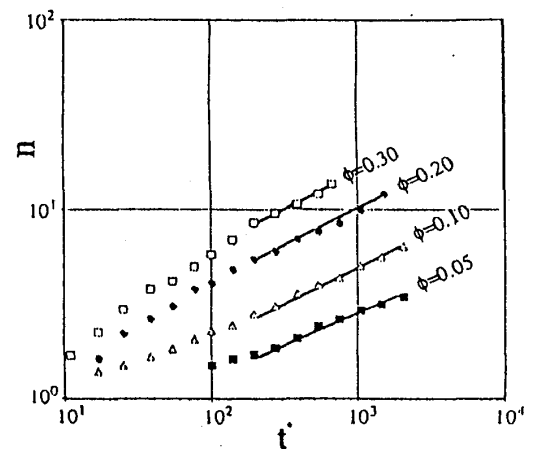


Fig.5. Graph showing the relationship between n , t^* and ϕ , obtained from 2 dimensional ERF simulations.

一方、2次元の場合には上記の理論は次式を与える。

$$n \propto \phi^{\frac{3}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (14)$$

(13) 式の時間依存性は理論の結果 (14) 式とほぼ一致する。しかし濃度依存性の一致はそれほど良くない。これは (11) 式や (14) 式を導く時に鎖の動く方向の確率が等方的だと仮定したからである、と考えられる。

3c) 実験との比較

Vorob'eva et al.^{3,4} は melamine-formaldehyde resin で作った直径 $\sim 3\mu m$ の微粒子の分散系に電場 ($\sim 100V/cm$) をかけ、時間とともに系の様子を顕微鏡で観測し、鎖の平均の粒子数 n が体積分率 ϕ と時間 t に次のように依存することを見いだした。

$$n \propto \phi^{0.72} t^{0.50} \quad (15)$$

(15) 式の t の依存性は本研究の結果 (11) 式とよく一致するが、 ϕ の依存性は計算機シミュレーションと同様それほどよくない。

4) まとめ

本研究では、“hierarchical model” を用いて、 d 次元空間で、Electro-Rheological Fluid の電場の下での鎖の成長を議論し、次の結果が得られた。

$$n \propto \phi^{\frac{3}{d+3}} t^{\frac{d}{d+3}} \quad (16)$$

この関係式は3次元における実験とほぼ一致し、2次元のシミュレーションともほぼ一致する。本研究で扱ったのは磁性流体に中性粒子を分散させた系や ERF などの大きなコロイド粒子の分散系である。そのためブラウン運動を無視したが、磁性流体粒子の凝集を扱うにはブラウン運動も考慮しなければならない。そのような場合への拡張を現在検討中である。

6) 参考文献

- [1] 近角 聰信、1989 年磁性流体連合講演会での特別講演 (1989 年 12 月 14 日) .
- [2] A.T. Skjeltorp, Phys. Rev. Lett. **51** , 2306 (1983).
- [3] T.A. Vorob'eva, I.N. Vlodavets and P.I. Zubov, Kolloid. Zh. **31** , 668 (1969).
- [4] T.A. Vorob'eva and I.N. Vlodavets, Kolloid. Zh. **36** , 1154 (1974).
- [5] R. Botet, R. Jullien and M. Kolb, J. Phys. A: Math. Gen. **17** , L75 (1984).