

# コロイド分散系の直接数値シミュレーション

名嘉山 祥也<sup>a,†</sup>, 金 鋼<sup>b</sup>, 岩下 拓哉<sup>c</sup>, 山本 量一<sup>c,d</sup>,

<sup>a</sup> 九州大学大学院 工学研究院 化学工学部門, 819-0395 福岡市西区元岡 744

<sup>b</sup> 分子科学研究所 計算分子科学研究系, 444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38 番地

<sup>c</sup> 京都大学大学院工学研究科 化学工学専攻, 615-8510 京都市西京区京都大学桂

<sup>d</sup> 科学技術振興機構 CREST, 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

<sup>†</sup>ynakayama@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

## 概要

多様な分散媒中のコロイド多粒子系の挙動を予測するための直接数値シミュレーション法の開発について研究を行っている。コロイド分散系の全体像は、速い時空スケールの分散媒分子と遅い時空スケールのコロイド粒子の共存したマルチスケールな系である。興味あるコロイド間の相互作用は、分散媒を介して伝達され、したがって本質的に多体的であり、また、分散媒を介することから必然的に分散媒の状態に依存する。我々は、この両自由度を同時に解くための Smoothed Process 法と呼ぶコロイド系の直接数値シミュレーション法を定式化し、コロイド系の流体力学相互作用および電気二重層相互作用を解くことに成功した。

## 1 はじめに

コロイド分散系とは、微粒子 (コロイド粒子) が液体あるいは気体 (分散媒) に分散している系である。コロイド分散系の挙動を考える上で、大きな問題となるのがマルチスケール性である。すなわち分散媒を構成する分子に比べてコロイド粒子のサイズは  $10^1 - 10^3$  倍程度もしくはそれ以上大きい。また、コロイド粒子は多くの場合何らかの機構で帯電しているが、媒質分子の荷数とコロイド粒子のそれが大きく異なる。したがって両者の運動の時間スケールも大きく異なる。以上のようなマルチスケール性により、外場に対する応答もコロイド粒子と分散媒で大きく異なるゆえ、コロイド分散系全体は複雑な挙動を示し、同時に理論の構築を難しくしている。

マルチスケール性は、数値シミュレーションを行う上でも大きな障害となる。すなわち、基本的なシミュレーション技法は特定のスケールに焦点をあてて構築されているのが通常であって、スケールの大きく異なる要素を同レベルで取り扱うことは容易ではない。したがって、過去の研究においては限定された状況のシミュレーションや近似に基づいたシミュレーションがなされ、それ自体では手放しで現象を解析・予測するレベルになかった。我々はこの状況を打破すべく、Smoothed Profile (SP) 法という新しいシミュレーション法の開発を行ってきた [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]。近年、メソスケールのシミュレーション技法が多く提案されつつあるが (例えば文献 [8] や OCTA [9] など)、これはコロイド分散系を含めた複雑な応答を示す系のための新たな計算科学的手法が必要とされていることの証左である。Smoothed Profile 法では、なるべくとび道具的な近似を導入せず、素性の分かった基礎方程式を解くことにし、なおかつ計算機で扱

いよいよ定式化を達成した。本講演では、Smoothed Profile 法の概要と、いくつかの適用例を示す。

## 2 Smoothed Profile 法

コロイド多体系の挙動を解くには、分散媒分子のスケールでなくコロイドスケールの階層の自由度を解くことが必要である。そこで分散媒の自由度については連続的な取扱いを行う。分散媒分子の内部自由度は、密度汎関数を通して考慮される。このような取扱いにおいて分散媒を介した粒子間相互作用は、各コロイド粒子と分散媒の間の相互作用  $F_i^H = \int dS_i \cdot \sigma$  を解くことに帰着する。ここで  $\sigma$  は分散媒の応力であり、粘性応力、Maxwell 応力などである。これは運動する  $i$  番目の粒子についての表面積分であるため、通常の連続体解法で取り扱うことは容易ではない。Smoothed Profile 法では、コロイド表面に陽に厚さを持たせて、連続的な密度プロファイル (Smoothed Profile) を導入した上で、i) 分散媒コロイド間相互作用を物理的に正しく体積積分で評価する、ii) 連続体としての分散媒を、運動するコロイドとは独立した固定格子で解く、という定式化を行った。i) は素性のわかった方程式を直接解くことである。また Smoothed Profile は、電荷分布や配向分布を取り扱う上で有効に働く [1, 3, 2, 5, 6]。ii) の点は、コロイド多体系を計算機上で扱いやすいものにし、多粒子問題を現実的な計算資源で解くための処方である。SP 法のアルゴリズムは、固定格子での連続体計算とコロイド粒子についての古典分子動力学法の練成であるが、計算の大部分は連続体計算であり、これはコロイド粒子の入らない連続体計算と同程度の負荷となっている。

### 3 流体力学相互作用

運動するコロイド粒子には、分散媒との運動量交換(摩擦)によって抵抗が働く。特に多粒子系では、遠方の粒子間の運動の相関を誘起する。これは流体力学相互作用と呼ばれる。SP法の定量性を確認するために、流体力学相互作用を解いて既知の解析解などと比較した[6]。周期境界条件下で有限の体積分率において、SP法で求めた流体抵抗力は、既知の解析解を再現することができた。さらに、2粒子間の相互作用についても近距離および遠距離の漸近解と良好に一致することが確認された。

### 4 電気二重層相互作用

荷電コロイド系では、溶質イオンが静電力と拡散により、コロイド界面近傍に局在し電気二重層を形成する。荷電コロイド系では、この電気二重層による粒子間相互作用が重要となる。SP法を用いて、電気二重層による2体および3体相互作用の計算に成功し[3]、電場下での電気泳動[5]および重力下での荷電コロイドの沈降[6]が計算された。これらの結果では、既知の理論結果が定量的に再現されている。また直接計算であることを活かして、理論の構築が困難な多粒子径の電気泳動について定量的な予測が与えられた[5]。

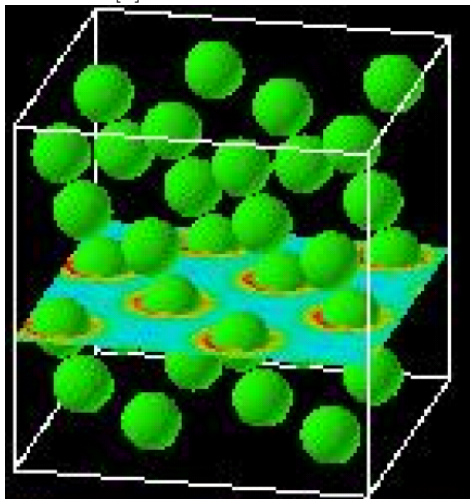


Fig. 1: 多粒子系の電気泳動。断面のカラーは電荷密度分布を示す。

### 5 まとめ

コロイド分散系の直接数値シミュレーション法として Smoothed Profile 法を開発し、その有効性を明らかにした。SP法が実装されたソフトウェアとして KAPSEL(Kyoto Advanced Particle Simulator for Electrohydrodynamics) が公開されている [10, 7]。

さらに、秩序化過程や高分子ダイナミクスなどの非平衡ダイナミクスへ展開するために、熱ゆらぎの効果を物理的に正しく取り込む研究を進めている。コロイド粒子に対する熱ゆらぎの効果は、原理的には分散媒分子の速い運動によって生じる。これはコロイドより下位階層から生じる効果である。しかしコロイドの熱ゆらぎを解くために、改めて分散媒に揺動力を加えることは計算手法上得策ではない。我々は、統計力学に基づいて、物理的に正しく計算上現実的な熱ゆらぎの導入法を開発している。

異なる階層をまたぐ効果の直接シミュレーションの実現には、物理学的な式をそのまま解くだけでなく、計算機で扱いやすい方法論を統計力学的な視点から構築することが必要であり、今後コロイド系を含めたソフトマターの計算科学の課題であると考えられる。

本研究は 2002-2005 年度(独) 科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけの助成を受けた。

### 参考文献

- [1] R. Yamamoto: "Simulating particle dispersions in nematic liquid-crystal solvents", *Phys. Rev. Lett.*, **87**, p. 075502(4) (2001).
- [2] R. Yamamoto, Y. Nakayama and K. Kim: "A smooth interface method for simulating liquid crystal colloidal dispersions", *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, pp. S1945-S1955 (2004).
- [3] K. Kim and R. Yamamoto: "Efficient simulations of charged colloidal suspensions: A density functional approach", *Macromol. Theory Simul.*, **14**, pp. 278-284 (2005).
- [4] Y. Nakayama and R. Yamamoto: "Simulation method to resolve hydrodynamic interactions in colloidal dispersions", *Phys. Rev. E*, **71**, p. 036707 (2005).
- [5] K. Kim, Y. Nakayama and R. Yamamoto: "Direct numerical simulations of electrophoresis", *Phys. Rev. Lett.*, **96**, p. 208302 (2006).
- [6] Y. Nakayama, K. Kim and R. Yamamoto: "Simulating (electro)hydrodynamic effects in colloidal dispersions: smoothed profile method" (2006). cond-mat/0601322.
- [7] R. Yamamoto, K. Kim and Y. Nakayama: "Kapsel: Kyoto advanced particle simulator for electrohydrodynamics -toward direct numerical simulations of colloidal dispersions-", *KONA*, **24**, pp. 167-182 (2006).
- [8] M. Karttunen, I. Vattulainen and A. Lukkarienen Eds.: "Novel Methods in Soft Matter Simulations", No. 640 in *Lecture notes in physics*, Springer-Verlag, Berlin (2004).
- [9] "OCTA:Open Computational Tool for Advanced material technology". <http://octa.jp>.
- [10] "KAPSEL:Kyoto Advanced Particle Simulator for Electrohydrodynamics" (2006). <http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/>.