

格子ボルツマン法の磁性粒子分散系への適用のための
ブラウン運動誘起法の検討*

佐藤

明^{*1}Development of the Method of Activating the Brownian Motion
for Application of the Lattice Boltzmann Method
to Magnetic Particle DispersionsAkira SATOH^{*2}^{*2} Department of Machine Intelligence and System Engineering, Akita Prefectural University,
84-4 Ebinokuchi, Tsuchiya-aza, Yuri-Honjyo-shi, Akita, 015-0055 Japan

We have discussed the feasibility of several methods for activating the Brownian motion of dispersed particles in the lattice Boltzmann method by considering aggregation phenomena in a dispersion composed of magnetic particles. The methods to be treated in the present study are a technique based on the fluctuation hydrodynamics (fluctuation-hydro-type), in which the fluctuation term is combined into the basic equations of the usual lattice Boltzmann equations, and another technique based on the Brownian dynamics method (hybrid-type), in which the random forces in the Brownian dynamics are simply added to the equations of motion of magnetic particles. The validity of the present results has been discussed by comparing those with the results of Monte Carlo simulations. The fluctuation-hydro-type method gives rise to a relatively emphasized activation of the Brownian motion, and, in contrast, the hybrid-type method yields a weaker activation of such motion. In order to improve these Brownian-motion-activating techniques, the velocity scaling method has been introduced to both these techniques. The modified fluctuation-hydro-type method has been seen to give rise to significantly good agreement with Monte Carlo results. That is, in this method, the translational and rotational Brownian motion of magnetic particles can be activated with sufficient accuracy. In contrast, the hybrid-type method with such a modification cannot reproduce aggregate structures of magnetic particles on a physically accurate level.

Key Words: Lattice Boltzmann Method, Magnetic Particle Dispersion, Brownian Motion, Magnetic Particles, Aggregation Phenomena, Pair Correlation Function, Magnetization Curve

1. 緒言

固体微粒子を母液に懸濁した分散系を対象とするサスペンション物理学の流体解析の分野においては、懸濁粒子の運動とまわりの流体の流れ場を同時に解く方法が活発に模索されてきた⁽¹⁾⁽²⁾。コンピュータの高性能化とともに、流体の流れ場を得るのにナビエ・ストークス方程式を差分法などの数値解析法で解き、懸濁粒子を分子動力学法で解く方法で、粒子の運動と流れ場を同時に解く方法も提案されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。この場合、粒子に作用する力の評価の精度は流体との境界条件の処理法に大きく依存する。

一方、母液の流体をある程度一まとめにした仮想流体粒子を仮定し、その粒子の運動を解くことにより、流れ場の解を得ようとする方法も提案されている。典型的な方法は散逸粒子動力学法⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾である。

もう一つの方法は、格子ボルツマン法⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾である。この方法の粒子分散系への適用に際して重要な点は、懸濁粒子のブラウン運動の誘起法の構築である。この方法として有望な方法は、Landau-Lifshitzの揺動流体力学の理論⁽¹³⁾である。このような方向に沿って、いくつかの先駆的な研究が既になされている⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁹⁾。さらには、ブラウン動力学法で用いられるランダム力を直接懸濁粒子に付加する方法も検討されている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。しかしながら、懸濁粒子間に磁気力が作用し界面活性剤層が存在する磁性粒子分散系に対して、このような方法が有効かどうかは解明されていない。

以上の背景より、本研究では磁性粒子からなる粒子分散系を対象として、揺動流体力学の理論の妥当性、ならびに、ランダム力を懸濁粒子の基礎方程式に組み込んだブラウン動力学法と格子ボルツマン法のハイブリッド型のシミュレーション法の有効性も検討する。

2. 揺動流体力学の理論

まず、格子ボルツマン法でのブラウン運動発生法に用いられ揺動流体力学の理論の概略を示す。詳細は

* 原稿受付 2010年3月3日。

*¹ 正員, 秋田県立大学システム科学技術学部(☎015-0055 由利本荘市土谷字海老ノ口84-4).
E-mail: asatoh@akita-pu.ac.jp

Landau-Lifshitzの本⁽¹³⁾に載っているのをそちらを参照されたい。3次元系と2次元系では若干数式が異なるので、以下では3次元系を論じ、後に2次元系の結果を示す。

流体の速度 u を速度成分 u_i ($i=x, y, z$ または $1, 2, 3$)、応力テンソルの ij 成分を τ_{ij} とすれば、流体の運動量保存則は次のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i) = \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}(\tau_{ij}) \quad (1)$$

ここで、 δ_{ij} をクロネッカーのデルタ、 η を粘度、 ζ を体積粘度とすれば、

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau'_{ij} \quad (2)$$

$$\tau'_{ij} = \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \zeta \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \quad (3)$$

式(2),(3)を式(1)に代入整理すると、次の式が得られる。

$$\rho \left\{ \frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) u \right\} = -\nabla p + \eta \Delta u + \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \nabla (\nabla \cdot u) \quad (4)$$

エネルギー保存則は、検査体積内のエネルギーの変化が、境界面を通して流入したエネルギーおよび熱伝導によるエネルギー、境界面において応力のなす仕事の和に等しいとして、最終的に次のように書ける。

$$\begin{aligned} \rho T \left\{ \frac{\partial s}{\partial t} + (u \cdot \nabla) s \right\} &= \tau' : \nabla u + \nabla \cdot (\kappa \nabla T) \\ &= \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{1}{2} \eta \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2 + \zeta (\nabla \cdot u)^2 \end{aligned} \quad (5)$$

ここに、 s は単位質量当たりのエントロピー、 T は液温、 κ は熱伝導率である。式(5)より、検査体積 V が有するエントロピー S の時間変化の式は次のようになる。

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial}{\partial t}(\rho s) dV = \int_V \left\{ \frac{1}{2T} \sum_i \sum_j \tau'_{ij} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} \right\} dV \quad (6)$$

Landau-Lifshitzの揺動流体力学の理論⁽¹³⁾では、揺らぎ量 s_{ij} , g を次のように応力および熱流束 q に付加する。

$$\tau'_{ij} = \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \zeta \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + s_{ij} \quad (7)$$

$$q = -\kappa \nabla T + g \quad (8)$$

ここで、熱力学量 z_a , Z_a ($a=1, 2, \dots, n$) を考え、これらの量が系の単位体積当たりのエントロピー \hat{S} と次の関係にあるとする。

$$z_a = -\frac{\partial \hat{S}}{\partial z_a}, \quad Z_a = -\frac{\partial \hat{S}}{\partial z_a} \quad (9)$$

これらの熱力学量が次の関係式で表されるとき、

$$\dot{z}_a = -\sum_b \gamma_{ab} Z_b + y_a \quad (10)$$

揺らぎ量 y_a と係数 γ_{ab} は次の関係式を有する。

$$\overline{y_a(t) y_b(t+\tau)} = k(\gamma_{ab} + \gamma_{ba}) \delta(\tau) \quad (11)$$

ここに、 k はボルツマン定数、 $\delta(*)$ はディラックのデルタ関数、左辺の上線は時間平均を意味する。ある微小体積 V の有するエントロピー S は z_a と Z_a を用いて次のように表される。

$$\dot{S} = - \int_V \sum_a Z_a \dot{z}_a dV \quad (12)$$

この式と式(6)を比較することにより、 τ'_{ij} もしくは q_i が \dot{z}_a に相当し、 s_{ij} もしくは g_i が y_a に相当することがわかる。応力に関する量について、具体的な式を示すと次のようになる。 $a=1, 2, 3$ に対して、

$$\dot{z}_a = \tau'_{aa}, \quad Z_a = -\frac{1}{T} \frac{\partial u_a}{\partial x_a}, \quad y_a = s_{aa} \quad (13)$$

$a=4, 5, 6$ に対しては、 $a=4$ のとき $i=1, j=2$, $a=5$ のとき $i=1, j=3$, $a=6$ のとき $i=2, j=3$ とすれば、

$$\dot{z}_a = 2\tau'_{ij}, \quad Z_a = -\frac{1}{2T} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad y_a = 2s_{ij} \quad (14)$$

係数 γ_{ab} は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} &= T \left\{ 2\eta + \left(\zeta - \frac{2}{3} \eta \right) \right\}, \quad \gamma_{44} = \gamma_{55} = \gamma_{66} = 4T\eta \\ \gamma_{12} = \gamma_{21} = \gamma_{13} = \gamma_{31} = \gamma_{23} = \gamma_{32} &= T \left(\zeta - \frac{2}{3} \eta \right) \end{aligned} \quad (15)$$

なお、他の ij に対しては $\gamma_{ij}=0$ である。

式(11)より、揺らぎ量 s_{ij} は次の確率特性を有する。

$$\begin{aligned} \overline{s_{ij}(r_1, t_1) s_{kl}(r_2, t_2)} &= kT \left\{ \eta (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \left(\zeta - \frac{2}{3} \eta \right) \delta_{ij} \delta_{kl} \right\} \\ &\quad \times \delta(r_1 - r_2) \delta(t_1 - t_2) \end{aligned} \quad (16)$$

ここに、添字 i, j, k, l は $1, 2, 3$ の値を取る。なお、位置に関する相関もこの式では考慮している。通常 $\zeta=0$ と見なすことが多いので、この仮定の下で2次元系の式を示す。

境界層理論の本より、2次元系の応力 τ'_{ij} は、揺らぎ量 s_{ij} を付加して次のようになることがわかる。

$$\tau'_{ij} = \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \delta_{ij} \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + s_{ij} \quad (\text{for } i, j=x, y \text{ or } 1, 2) \quad (17)$$

\dot{z}_a, Z_a, y_a , 係数 γ_{ab} ($a, b=1, 2, 3$) は次のようになる。

$$\begin{aligned} \dot{z}_a &= \begin{cases} \tau'_{aa} & \text{for } a=1, 2 \\ 2\tau'_{12} & \text{for } a=3 \end{cases}, \quad Z_a = -\frac{1}{T} \frac{\partial u_a}{\partial x_a} \quad \text{for } a=1, 2 \\ Z_a &= -\frac{1}{2T} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) \quad \text{for } a=3, \quad y_a = \begin{cases} s_{aa} & \text{for } a=1, 2 \\ 2s_{12} & \text{for } a=3 \end{cases} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\gamma_{11} = \gamma_{22} = T\eta, \quad \gamma_{33} = 4T\eta, \quad \gamma_{12} = \gamma_{21} = -T\eta \quad (19)$$

最後に、式(16)に相当する確率特性は次のように書ける。

$$s_{ij}(r_1, t_1) s_{kl}(r_2, t_2) = 2kT\eta(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kl})\delta(r_1 - r_2)\delta(t_1 - t_2) \quad (20)$$

ここに、添字 i, j, k, l は 1, 2 (または x, y) の値を取る。後に論じるように、式(20)に基づいて懸濁粒子のブラウン運動を誘起することになる。

3. BGK格子ボルツマン法

任意の格子点の位置ベクトルを r とし、時間 t における α 方向の粒子分布関数を $f_\alpha(r, t)$ とすると、 Δt 時間後の粒子分布関数 $f_\alpha(r + c_\alpha \Delta t, t + \Delta t)$ は次式から求まる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

$$\left. \begin{aligned} f_\alpha(r + c_\alpha \Delta t, t + \Delta t) &= \tilde{f}_\alpha(r, t) \\ \tilde{f}_\alpha(r, t) &= f_\alpha(r, t) + \frac{1}{\tau} \left\{ f_\alpha^{(0)}(r, t) - f_\alpha(r, t) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

ここに、 τ は衝突の緩和時間であり、 $f_\alpha^{(0)}$ は平衡分布で、その点における巨視的な流体速度を u 、密度を ρ とすれば、次のように書ける。

$$f_\alpha^{(0)} = \rho w_\alpha \left\{ 1 + 3 \frac{c_\alpha \cdot u}{c^2} - \frac{3u^2}{2c^2} + \frac{9}{2} \frac{(c_\alpha \cdot u)^2}{c^4} \right\} \quad (22)$$

上式で、 w_α は重み係数、 c_α は格子速度で D2Q9 モデルでは次のようになる。

$$w_\alpha = \begin{cases} 4/9 & \text{for } \alpha=0, \\ 1/9 & \text{for } \alpha=1, 2, 3, 4, \\ 1/36 & \text{for } \alpha=5, 6, 7, 8 \end{cases}, \quad |c_\alpha| = \begin{cases} 0 & \text{for } \alpha=0 \\ c & \text{for } \alpha=1, 2, 3, 4 \\ \sqrt{2}c & \text{for } \alpha=5, 6, 7, 8 \end{cases} \quad (23)$$

この式において、 c は格子点間の移動速度で、単位格子の一辺の長さを Δx 、時間きざみを Δt とすれば、 $c = \Delta x / \Delta t$ である。

処理すべき境界面は、領域境界面と粒子表面上の境界面である。本研究の場合、熱力学的平衡状態にある 2次元系を対象としているので、シミュレーション領域の境界条件としては周期境界条件を用いる。粒子と近接格子点間の境界モデルとしては、平衡線形 YLMS モデル⁽²²⁾を用いる。このモデルは、線形 YLMS 法において、粒子表面での粒子分布関数を平衡分布で近似することが特徴である。

4. ブラウン運動の誘起法

4.1 揺動流体力学の適用 先の揺動流体力学の理論を格子ボルツマン法に適用した研究が既に行われている^{(17)~(19)}。簡単に概略を示すことにする。格子ボルツマン法で応力の揺らぎ s_{ij} を再現するためには、それに相当する粒子分布関数 $f_\alpha^{(fluc)}$ を式(21)の第2式の右辺に付加すればよい。粒子分布関数 $f_\alpha^{(fluc)}$ は最終的に次の式のように表される。

$$f_\alpha^{(fluc)} = -\frac{1}{2c_\alpha^4} w_\alpha \sum_k \sum_l s_{kl} c_{ak} c_{al} \quad (24)$$

ただし、 c_s は音速で格子点間の移動速度 c とは $c_s = c/\sqrt{3}$ の関係にある。

粒子に作用する力およびトルクを求めるために、本研究では、揺らぎによる粒子分布関数は懸濁粒子と相互作用する近接格子点のみに付加する方法を考える。まわりの流体が任意の磁性粒子 i に作用する力は、前報⁽²²⁾で示した近接格子点から作用する通常の力 $F_i^{(fluc)}$ と上述の揺らぎの粒子分布関数に起因する力 $F_i^{(fluc)}$ の和となる。粒子に作用するトルクに関しても同様の和となる。次に示す方法と区別するために、以上の方法を揺動流体力学型シミュレーション法と呼ぶことにする。

4.2 ブラウン動力学法の概念の適用 コロイド粒子が粒子単体で静止流体中を運動している場合、このようなブラウン粒子の並進運動は次のランジュバン方程式で記述できる⁽¹⁾⁽²⁾。

$$m \frac{dv}{dt} = F - \xi^{(i)} v + F^{(B)} \quad (25)$$

ここに、 m 、 v 、 F はそれぞれ粒子の質量、速度、粒子に作用する力である。なお、粒子に作用する力 F は次節で示す磁気力に基づく力と前述の近接格子点から作用する通常の力 $F^{(fluc)}$ の和となる。また、 $F^{(B)}$ は粒子のブラウン運動を引き起こすランダム力である。粒子単体の運動の場合、この力は次のような確率特性を有することが導ける⁽²⁾。

$$\langle F^{(B)}(t) F^{(B)}(t') \rangle = 2\xi^{(i)} kT \delta(t - t') I \quad (26)$$

ここに、 I は単位テンソル、 $\xi^{(i)}$ は並進運動の摩擦係数で 2次元系を対象としているので、摩擦係数として Brenner の式⁽²³⁾を用いることにする。すなわち、

$$\xi^{(i)} = 3\pi\eta \cdot \frac{4/3}{\ln 2r_p + \ln 2 - 1/2} \quad (27)$$

ここに、 r_p は円柱粒子の粒子直径に対する長さの比すなわちアスペクト比である。このように、3次元系の球状粒子とは異なり、円柱粒子の摩擦係数は粒子長に依存してしまうので、注意しないといけない。予備計算の結果、本研究では $r_p = 5$ とした値を用いてシミュレーションを行っている。

同様に、角速度 w_z (2次元系を対象)に関する式(25)と類似の基礎式に現れるランダムトルク $T_z^{(B)}$ は次の確率特性を有する。

$$\langle T_z^{(B)}(t) T_z^{(B)}(t') \rangle = 2\xi^{(r)} kT \delta(t - t') \quad (28)$$

ここに、 $\xi^{(r)}$ は回転運動の摩擦係数で直径 D_0 の 2次元円形粒子の場合は $\xi^{(r)} = \pi\eta D_0^2$ となる。

先の揺動流体力学の理論に代わって、式(26)、(28)より確率的に発生させたランダム力とランダムトルクを粒

子の運動方程式に付加することで、磁性粒子のブラウン運動を誘起させる方法も本研究で検討する。この方法をハイブリット型シミュレーション法と呼ぶことにする。

従来のブラウン動力学法とのハイブリット型⁽²⁰⁾⁽²¹⁾では、懸濁粒子まわりの格子ボルツマン法による仮想流体粒子との相互作用は、懸濁粒子の速度とまわりの流体の速度との相対速度を、式(25)の右辺第2項の摩擦項の速度として用いることにより考慮する方法が取られてきた。ただし、この場合粒子中心での流体の速度の高精度な評価法と適切な摩擦係数の修正が必要となる。本ハイブリット型の場合、懸濁粒子のランダム運動はブラウン動力学法的方法によって発生させ、まわりの仮想流体粒子からの相互作用は従来の相対速度を通してではなく、近接格子点の仮想流体粒子から作用する力 $F^{(mc)}$ を通して実現しようとするものである。懸濁粒子からそれらの仮想流体粒子への相互作用は、懸濁粒子の速度と表面の境界位置を格子ボルツマン法で用いられる境界条件により高精度に反映させることで実現をさせる。従って、従来のハイブリット型⁽²⁰⁾⁽²¹⁾とは異なり、摩擦係数を修正することなく、従来の静止流体中の粒子の運動に用いられる式(25)で表したブラウン動力学法的手法がそのまま本ハイブリット型で用いられるのが、本方法の大きな特徴である。なお、従来型および本研究で検討するするハイブリット型の方法は、その理論的な背景から明らかなように、あくまでもモデルシミュレーション法であり、磁性粒子の挙動を的確に把握できる種々の効果的なシミュレーション法が今後も提案されることが期待される。

5. 磁性粒子分散系

シミュレーション法の妥当性を検討するために、本研究では磁性粒子分散系⁽²⁾⁽²²⁾を対象とする。磁性粒子のモデルとしては、中心に磁気双極子を有し、その表面を界面活性剤によって一様に被覆された球状粒子を考える。同一径(固体部直径 D)を有するこのような粒子 ij 間には、磁気的な相互作用に基づく力 $F_{ij}^{(m)}$ とトルク $T_{ij}^{(m)}$ 、ならびに、界面活性剤層の重量に基づく力 $F_{ij}^{(n)}$ とが作用する。さらに、印加磁場 H ($H=|H|$)と磁気モーメントの相互作用に基づくトルク $T_i^{(H)}$ が粒子 i に作用する。これらの表式は前報⁽²²⁾に詳細に載っているのので、ここでは無次元化した最終結果のみを示す。無次元化に際しての代表値として、時間を Δt 、距離を Δx 、速度を c ($=\Delta x/\Delta t$)、力を $\rho_0(\Delta x)^3/(\Delta t)^2$ (ρ_0 は母液の密度)などを用いる。これらを用いると、磁性粒子関係の無次元表示は次のように書ける。

$$F_{ij}^{(m)*} = -R_m \frac{1}{\tilde{r}_{ij}^4} \left[-(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j) \mathbf{t}_{ij} + 5(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{t}_{ij}) \times (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{t}_{ij}) \mathbf{t}_{ij} - \{(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{t}_{ij}) \mathbf{n}_i + (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{t}_{ij}) \mathbf{n}_j\} \right] \quad (29)$$

$$F_{ij}^{(n)*} = R_v \mathbf{t}_{ij} \ln(\tilde{D}_1/\tilde{r}_{ij}) \quad \text{for } 1 \leq \tilde{r}_{ij} \leq \tilde{D}_1 \quad (30)$$

$$T_{ij}^{(m)*} = -R_m \frac{D^*}{3} \cdot \frac{1}{\tilde{r}_{ij}^3} \{ \mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_j - 3(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{t}_{ij}) \mathbf{n}_i \times \mathbf{t}_{ij} \} \quad (31)$$

$$T_i^{(H)*} = R_H \mathbf{n}_i \times \mathbf{h} \quad (32)$$

ここに、*を付した量が無次元化された量、 $\tilde{r}_{ij}=r_{ij}/D$ 、 $\tilde{D}_1=D_1/D$ 、 \mathbf{n}_i は磁気モーメント \mathbf{m}_i の方向を表す単位ベクトルで、 $\mathbf{n}_i=\mathbf{m}_i/m_0$ ($m_0=|\mathbf{m}_i|$)、 \mathbf{t}_{ij} は粒子 i,j 間を結ぶベクトル $\mathbf{r}_{ij}(=\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)$ の単位ベクトル表現で、 $\mathbf{t}_{ij}=\mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ 、 $r_{ij}=|\mathbf{r}_{ij}|$ 、 $\mathbf{h}=\mathbf{H}/H$ 、 D_1 は界面活性剤の厚さ δ を含んだ粒子の直径で、 $D_1=D+2\delta$ である。モンテカルロ法の結果⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾と比較するために、従来から用いられてきた無次元パラメータ λ, ξ, λ_v を示すと、 $\lambda=\mu_0 m_0^2/4\pi D^3 kT$ 、 $\xi=\mu_0 m_0 H/kT$ 、 $\lambda_v=\pi D^2 n_s/2$ である。ここに、 λ と ξ はそれぞれ粒子と粒子、粒子と磁場との磁気的な相互作用の大きさを表す無次元パラメータ、 λ_v は界面活性剤層の重量に起因する斥力の大きさを表す無次元パラメータ、 μ_0 は真空の透磁率、 n_s は粒子表面の単位面積当たりの界面活性剤分子の数である。無次元パラメータ R_m, R_v, R_H はモンテカルロ法で用いられる無次元パラメータ λ, ξ, λ_v と $R_m=\lambda/D^*$ 、 $R_v=\lambda_v/36^*$ 、 $R_H=\xi/3$ の関係にある。

6. シミュレーションのための諸量の設定

前報の結果⁽²²⁾を踏まえ、以下のような諸量の値を設定した。粒子分布関数の初期値は静止流体の平衡分布を用い、磁性粒子の初期配置としては単純正方格子状の規則的な配置を用いた。磁性粒子の無次元密度 ρ_p^* を $\rho_p^*=5$ (磁性粒子の質量⁽²²⁾は $m=\rho_p \pi D^2/4$)、無次元直径 D^* を $D^*=15$ 、緩和時間 τ は $\tau=0.7$ 、磁性粒子の体積分率 ϕ_v は $\phi_v=0.2$ 、磁性粒子の粒子数 N_p は $N_p=100$ という比較的小さな系を対象とした。シミュレーション領域は正方形とし、以上の値に対しては、一辺の無次元長さは $L^*=296$ 、一辺の格子点数は296点となる。過去のモンテカルロ法の結果⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾と比較するために、界面活性剤層の厚さは $\delta/D=0.15$ とし、界面活性剤による相互作用の大きさ λ_v を $\lambda_v=150$ 、粒子間の磁気的な相互作用の大きさ λ を $\lambda=0\sim 15$ 、磁性粒子と磁場との相互作用の大きさ ξ を $\xi=0\sim 20$ と幅広く設定した。磁性粒子間の力を求めるためのカットオフ距離 $\tilde{r}_{\text{cutoff}}(=\mathbf{r}_{\text{cutoff}}/D)$ は $\tilde{r}_{\text{cutoff}}=7.0$ 、総時間ステップ数 N_{time}^* は $N_{\text{time}}^*=200,000$ として、初期の2割のステップ数での値を除いた値を用いて平均操作を行った。

7. 結果と考察

7.1 変形する界面活性剤による格子ボルツマン法の問題

題点 本研究を遂行していく段階で、界面活性剤層が変形することに起因する特徴的な事実が明らかになったので、これに関してまず議論し、それから次節以降で本論に入る。なお、以下に議論する問題は界面活性剤層が変形しない場合や剛体粒子の場合には生じないことを前もって指摘しておく。

図1は、前報⁽²²⁾で用いた格子モデルに対して、本研究で検討する揺動流体力学による揺らぎの粒子分布関数 $f_0^{(fluc)}$ を付加して得られた磁性粒子の凝集構造のスナップショットである。結果は $\xi=10, \lambda=10$ に対して得られたものである。理論的には磁場方向に鎖状クラスタを形成するはずであるが、図1はそのような安定した顕著な

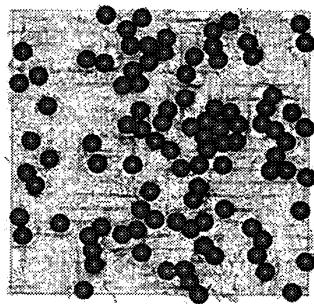


Fig.1 Drawbacks of the Previous Lattice Boltzmann Simulations Arising from a Soft Steric Layer Covering Magnetic Particles for $\xi=10$ and $\lambda=10$ (a magnetic field is applied in the upward direction)

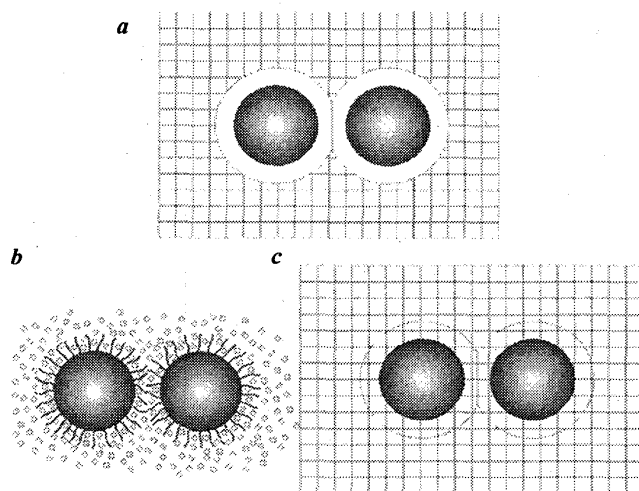


Fig.2 Concepts of Lattice Boltzmann Simulations for a Dispersion Composed of Magnetic Particles Coated by a Soft Steric Layer: (a) The Previous Lattice Model, (b) A Real System, and (c) The Present Revised Lattice Model

凝集体は形成されていない。なぜ、このような物理的に間違った結果を与えるのであろうか。 $D^*=15$ のように非常に緻密な格子を用いた場合、たとえ粒子間磁気力が非常に弱い場合でも大きな安定した塊状のクラスタを形成することが前報⁽²²⁾で指摘された。これは図2(a)に示す前報で用いた格子モデルを模式的に示した図を用いると容易に理解できる。図2(a)の格子モデルでは格子点は界面活性剤の表面までは設定されているが、界面活性剤層の中側には設定されず、層の交わりによる変形部以外は界面活性剤は剛体としてまわりの仮想流体粒子と相互作用しあう。このような格子モデルを用いた場合、磁気力や何らかの要因で粒子が重なり合った場合、界面活性剤層が変形し、その結果その重なり部には格子点はなくなるので、仮想流体粒子による粒子を引き離そうとする力が2粒子間には作用しなくなる。さらに、他の格子点の仮想流体粒子の力により、過度に重なりそうとする力が粒子に作用することになる。このような状態でランダム力が粒子に作用した場合、界面活性剤層の過度の重なりを生じさせ、物理的にはあり得ない大きな斥力が粒子間に発生することになる。このような界面活性剤層の過度の重なりより生じた大きな斥力の作用により、図1は太い鎖状クラスタがある程度ばらけた凝集構造のスナップショットの結果となっている。

さて、界面活性剤層が変形する粒子系に付随する上述の格子ボルツマン法の適用に際しての難点を克服するにはどうすればよいであろうか。図2(b)は界面活性剤分子によって被覆されている磁性粒子同士の現実の近接状態を模式的に表した図である。たとえば、界面活性剤層が重なり合っても、溶媒分子はその間に存在することが十分可能である。このような溶媒分子により、物理的にはランダム力が2粒子間に発生するはずである。そこで、図2(c)に示すような格子モデルを本研究では採用する。すなわち、格子点を粒子の固体部表面まで設定し、粒子とまわりの仮想流体粒子との相互作用は界面活性剤表面ではなく、固体表面で行うものとする。こうすることで、界面活性剤層が重なり合っても、その重なり部に存在する格子点からのランダム力の寄与により、物理的に妥当なランダム力を発生させることが可能となる。なお、粒子間に作用する磁気力・トルクならびに界面活性剤による斥力は通常のように計算される。

7.2 誘起された磁性粒子のブラウン運動の妥当性

ブラウン運動が物理的に妥当なレベルで誘起されているかを見るのに、磁性粒子の並進および回転運動から算出される瞬間温度およびその時間平均に着目して

議論する。

温度 T の熱力学的平衡状態における磁性粒子の並進および回転の速度の2乗の平均値 $\overline{v^2}$ および $\overline{\omega_z^2}$ は、理論的には温度と $\overline{v^2}=2kT/m$ および $\overline{\omega_z^2}=kT/I$ (I は粒子の慣性モーメント⁽²²⁾)の関係にある。しかしながら、ブラウン運動が精確なレベルで誘起されない場合、現実的には速度および角速度から計算した温度が設定温度 T に等しくなく、それらの温度をそれぞれ $T^{(t)}$, $T^{(r)}$ とおくことにする。前報⁽²²⁾および第5節で示した代表値を用いて無次元化すると、次のようになる。

$$T^{(t)*} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^{2*} / \frac{8}{3\pi\rho_p^* D^{*2}}, \quad T^{(r)*} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \omega_{zi}^{2*} / \frac{32}{3\pi\rho_p^* D^{*4}} \quad (33)$$

精確にブラウン運動が誘起されていれば、 $T^{(t)*} = T^{(r)*} = 1$ を与えるはずである。上式で N は粒子数、 ρ_p^* は粒子の密度である。

図には示していないが、揺動流体力学型の場合、理論値よりも高い温度を与え、これは並進および回転運動による温度に共通の結果である。一方、ハイブリット型では、逆に理論値よりも低い温度を与えるが、回転運動の温度はその傾向が顕著である。

さて、それでは理論値と同じレベルのブラウン運動を誘起させるにはどのようにすればよいであろうか。分子動力学法では温度を一定にするシミュレーション法の一つとして速度スケール法⁽¹⁾が用いられるが、本研究ではこの方法を組み合わせた方法を検討する。以下、この速度スケール法を簡単に説明する。

N_{scale} 時間ステップごとに速度スケール法を行うとすると、 N_{scale} 時間ステップの間で求めた粒子の平均速度を (v_x^{av*}, v_y^{av*}) および速度の2乗の平均を v^{2av*} とすれば、まず、系の運動量がゼロであることから、次のように (v_{ix}^*, v_{iy}^*) から $(\tilde{v}_{ix}^*, \tilde{v}_{iy}^*)$ に変換する。

$$\tilde{v}_{ix}^* = v_{ix}^* - v_x^{av*}, \quad \tilde{v}_{iy}^* = v_{iy}^* - v_y^{av*} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (34)$$

さらに、 $(\tilde{v}_{ix}^*, \tilde{v}_{iy}^*)$ を $(\hat{v}_{ix}^*, \hat{v}_{iy}^*)$ に変換すれば、設定温度を与えるようになる。

$$\hat{v}_{ix}^* = c^{(i)} \tilde{v}_{ix}^*, \quad \hat{v}_{iy}^* = c^{(i)} \tilde{v}_{iy}^* \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (35)$$

ここに、スケール係数 $c^{(i)}$ は次のように書ける。

$$c^{(i)} = \left[\frac{8}{3\pi\rho_p^* D^{*2}} / \left\{ v^{2av*} - (v_x^{av*})^2 - (v_y^{av*})^2 \right\} \right]^{1/2} \quad (36)$$

角速度に関するスケール法も同様なので、スケール係数 $c^{(i)}$ のみを示すことにする。

$$c^{(r)} = \left[\frac{32}{3\pi\rho_p^* D^{*4}} / \left\{ \omega_z^{2av*} - (\omega_z^{av*})^2 \right\} \right]^{1/2} \quad (37)$$

以上、 N_{scale} 時間ステップごとに速度スケール法を行うのが、本研究で検討するスケール法である。

図3(a)は $\xi=10$, $\lambda=10$ に対して、速度スケール法の時間ステップ間隔 N_{scale} と並進および回転の速度から算出した平均温度 $T^{(t)av*}$, $T^{(r)av*}$ の関係を揺動流体力学型の場合について示したものであり、図3(b)は同様の結果をハイブリッド型に対して示したものである。図3(a)から明らかなように、揺動流体力学型の場合、並進および回転のブラウン運動がほぼ定量的に同程度の過度の誘起状態から、速度スケール法を行う時間ステップ間隔を狭めると、ほぼ同じ曲線に従って理論値に漸近することがわかる。 $N_{scale}=100$ 程度でも、ほぼ10%程度高い温度にまで理論値に漸近している。特徴的なことは、揺動流体力学型の場合には、並進と回転のブラウン運動がほぼ等しい割合で誘起されることである。対照的に、ハイブリッド型の図3(b)の場合、 $\xi=10$, $\lambda=10$ に対しては、速度スケール法を行う時間ステップ間隔が広いときには回転のブラウン運動が並進のブラウン運動と比較して、顕著に誘起されない。速度スケール

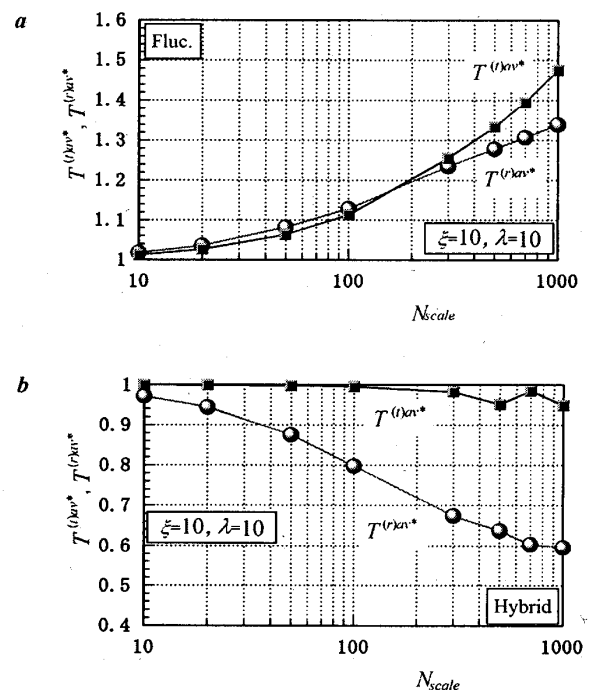


Fig. 3 Dependence of Averaged Translational and Rotational Temperature on the Scaling Interval for $\xi=10$ and $\lambda=10$: (a) Fluctuation Hydrodynamics and (b) Hybrid

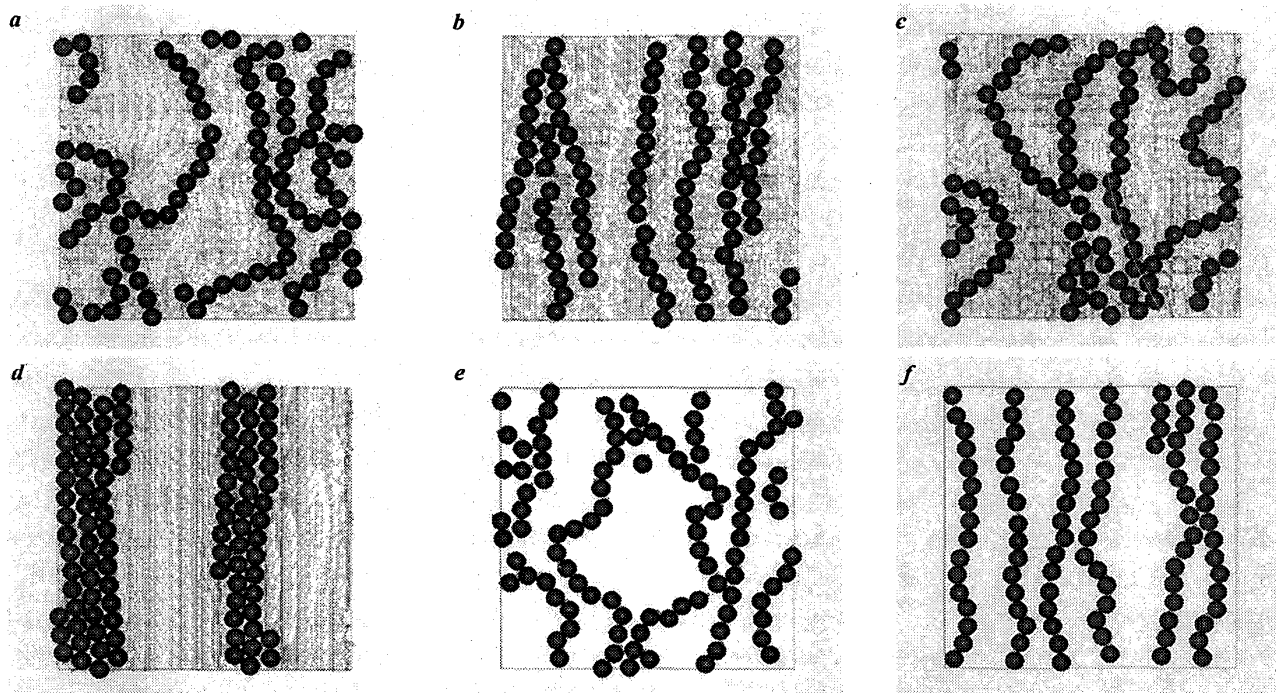


Fig. 4 Comparison of Fluctuation Hydrodynamics (FH) and Hybrid (HB) Results with Monte Carlo (MC) Ones Concerning Aggregate Structures: (a) $\xi=1$ and $\lambda=10$, FH; (b) $\xi=20$ and $\lambda=10$, FH; (c) $\xi=1$ and $\lambda=10$, HB; (d) $\xi=20$ and $\lambda=10$, HB; (e) $\xi=1$ and $\lambda=10$, MC; (f) $\xi=20$ and $\lambda=10$, MC

ングを行う時間ステップ 間隔を狭めると、理論値へと漸近するが、回転運動の温度は揺動流体力学型ほどの顕著な漸近特性とはなっていない。

以上の結果から、できるだけ速度スケールリングを頻繁に行わず、しかも理論値と十分近い値を与える代表例として、 $N_{scale}=20$ を採用し、この頻度で速度スケールリングして得られた結果を次節以降で示すことにする。

7.3 凝集構造に関するモンテカルロ法との比較検討

揺動流体力学型とハイブリット型の結果の妥当性を検討するために、同条件下で得たモンテカルロ法の結果と比較する。図4は凝集構造のスナップショットで、図4(a),(b)は揺動流体力学型の結果、図4(c),(d)はハイブリット型の結果、図4(e),(f)はモンテカルロ法によるスナップショットである。図4(a),(c),(e)が $\xi=1, \lambda=10$ の場合、図4(b),(d),(f)が $\xi=20, \lambda=10$ の場合の結果である。また、定量的な比較のために、それらの磁場方向の2体相関関数の結果を図5に示す。図5(a),(b),(c)はそれぞれ揺動流体力学型、ハイブリット型、モンテカルロ法の結果である。

まず、 $\xi=1, \lambda=10$ の場合である図4(a),(c),(e)を比較する。この場合、印加磁場は弱い、粒子間磁気力がランダム力に対して十分大きいので、ネットワーク状のクラスタを形成するようになる。このようなクラスタの形成においては、揺動流体力学

型とハイブリット型ともに定性的にモンテカルロ法の結果と非常によく一致する。一方、強磁場の場合である図4(b),(d),(f)では、揺動流体力学型はモンテカルロ法とよく一致しており、磁場方向に鎖状クラスタを形成している。ハイブリット型の凝集構造である図4(d)は明らかに前2者と比較して、太い鎖状凝集構造が非常に強調されたものとなっている。

以上の定性的な結果を、図5の2体相関関数の結果を用いて定量的に考察する。ハイブリット型が非常に強調された凝集構造を与えることは、図5(b)の曲線の最初のピーク値が、他の2者のピーク値と比較して、非常に高い値となっていることからわかる。揺動流体力学型の曲線はモンテカルロ法の曲線と非常によく一致しており、例えば、相違が顕著に出る最初のピーク値を見ると、ほぼ完全に一致していることは特筆すべきことである。

このように、速度スケールリング法を組み込んだ揺動流体力学型シミュレーション法は、厳密解に近いと考えられるモンテカルロ法の結果と十分な精度で一致することがわかった。換言すると、並進と回転のブラウン運動が十分な精度で誘起されることが、確認されたことになる。一方、ハイブリット型は強磁場下では磁場方向に強調された精度の落ちる凝集構造を与えることが明らかとなった。今回検討したハイブリット型の

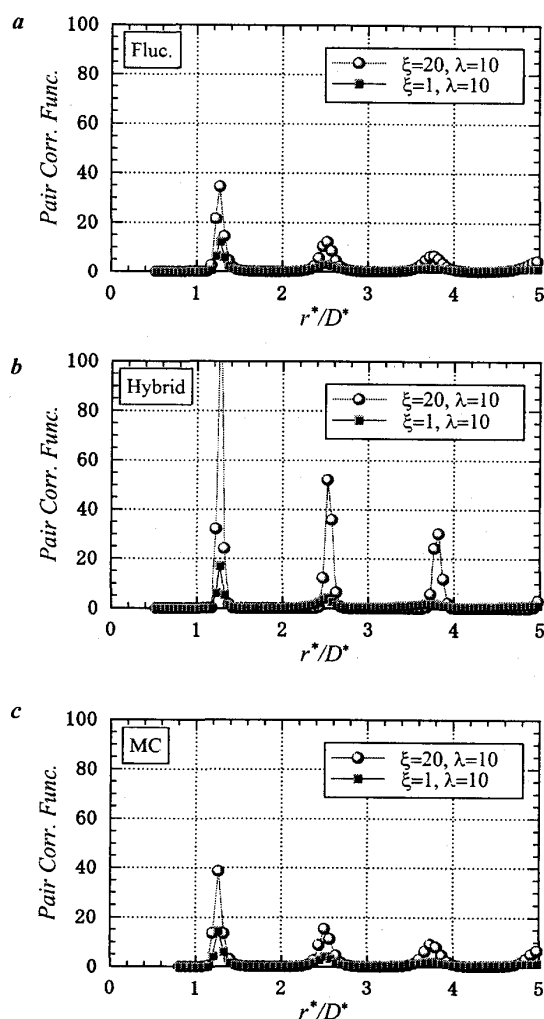


Fig. 5 Comparison of Fluctuation Hydrodynamics and Hybrid Results with Monte Carlo Ones Concerning Pair Correlation Function in the Magnetic Field Direction: (a) FH, (b) HB, and (c) MC

このような弱点は次のように推測できる。すなわち、従来のブラウン動力学アルゴリズムでは、時間きざみは粘性による緩和時間よりも十分長い時間を採用する必要があるが、格子ボルツマン法で採用する時間きざみがそのような条件を満足していない可能性がある。ハイブリット型の不満足な結果は、このようなブラウン動力学法の理論の適用性に関係するものと推測されるが、確定的な判断をするにはさらなる研究が必要であると思われる。

7.4 磁化曲線に関するモンテカルロ法との比較検討

最後に、磁性粒子の回転ブラウン運動が十分な精度で誘起されるかを、磁化曲線に着目して議論する。図6は、揺動流体力学型とハイブリット型およびモンテカルロ法によって得た磁化曲線を比較したものであり、図

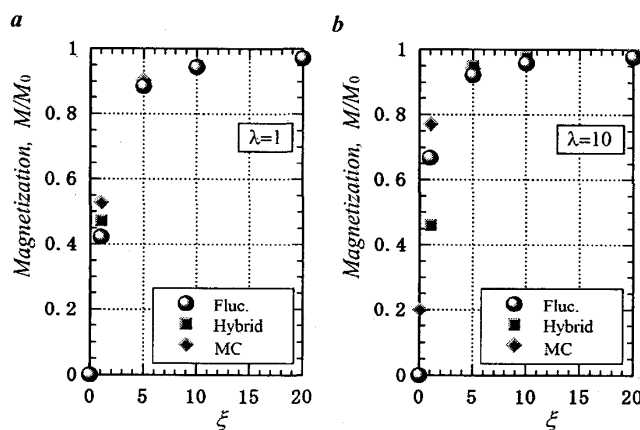


Fig. 6 Comparison of Fluctuation Hydrodynamics and Hybrid Results with Monte Carlo Ones Concerning Magnetization Curves: (a) $\lambda=1$ and (b) $\lambda=10$

6(a)が弱い粒子間磁気力の $\lambda=1$ の場合、図6(b)が非常に強い粒子間磁気力の $\lambda=10$ の場合の結果である。先の凝集構造の結果から予測できるように、 $\lambda=1$ の場合、両方の方法ともモンテカルロ法の結果とほぼ一致しており、 $\xi=1$ のような弱い磁場でも、十分妥当な精度で回転ブラウン運動が誘起されていることがわかる。 $\lambda=10$ の場合も、両方法はモンテカルロ法の結果とよく一致するが、磁場が弱い領域で一致が悪いのは、系が十分小さくなく、十分な精度を与える数の鎖状クラスターが系内に存在しないことに起因している。図6(b)の $\lambda=10$ 、 $\xi=20$ の点に着目してみる。この場合、磁場が非常に支配的となり、磁性粒子の磁気モーメントが磁場方向に強く固定される傾向があるので、3者の方法がよく一致する結果を与えているのは当然である。それにもかかわらず、ハイブリット型の図4(d)のスナップショットは、他の方法よりも非常に強調された太い鎖状構造を与えていることにより、ブラウン動力学法的なランダム力を付加するだけでは、物理的に妥当な磁性粒子の凝集構造を高精度で再現することは困難であるということがわかる。なお、ハイブリット型のこのような弱点の原因は第7.3節で考察したとおりである。

8. 結 言

磁性粒子からなる粒子分散系を対象として、懸濁粒子のブラウン運動誘起法の妥当性の検討を行った。取り上げた方法は、揺動流体力学の理論による方法(揺動流体力学型シミュレーション法)、従来のブラウン動力学法に基づいたランダム力を懸濁粒子の基礎方程式に組み込む方法(ハイブリット型シミュレーション法)の2種類の方法である。結果の妥当性はモンテカルロ法の

結果と比較することで行った。速度スケールリング法を両方法に組み込んだ場合、揺動流体力学型は、厳密解に近いと考えられるモンテカルロ法の結果とほぼ一致する結果を与えることがわかった。一方、ハイブリット型は、ブラウン動力学法的なランダム力を付加するだけでは、物理的に妥当な磁性粒子の凝集構造を高精度で再現するには困難であるということがわかった。

本研究の一部は文部科学省の科学研究費補助金・基盤研究B(20360048)の補助を受けてなされた。ここに付記して謝意を表する。

文 献

- (1) Allen, M.P. and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, (1987), Clarendon Press.
- (2) Satoh, A., *Introduction to Molecular-Microsimulation of Colloidal Dispersions*, (2003), Elsevier Science.
- (3) Choi, H.G. and Joseph, D. D., University of Minnesota Super-computing Institute Research Report, UMSI 2000/17, February 2000.
- (4) Glowinski, R., Pan, T.W., Hela, T. I., Joseph, D. D. and Piaux, J. A., University of Minnesota Supercomputing Institute Research Report, UMSI 2000/68, April 2000.
- (5) Diaz-Goano, C., Mineev, P. D. and Nandakumar, K., *Journal of Computational Physics*, Vol. 192, (2003), pp. 105-123.
- (6) Hoogerbrugge, P.J. and Koelman, J. M. V. A., *Europhysics Letters*, Vol. 19, (1992), pp.155-160.
- (7) Espanol, P. and Warren, P., *Europhysics Letters*, Vol. 30 (1995), pp. 191-196.
- (8) Espanol, P., *Physical Review E*, Vol. 52, (1995), pp. 1734-1742.
- (9) Satoh, A. and Majima, T., *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 70, No. 694 (2004), pp. 1473- 1480.
- (10) Succi, S., *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*, (2001), Clarendon Press.
- (11) Rothman, D.H. and Zaleski, S., *Lattice-Gas Cellular Automata, Simple Models of Complex Hydrodynamics*, (1997), Cambridge University Press.
- (12) Chopard, B. and Droz, M., *Cellular Automata Modeling of Physical Systems*, (1998), Cambridge University Press.
- (13) Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. (translated by Sykes, J. B. and Reid, W. H.), *Fluid Mechanics, 2nd Ed.*, (1987), Butterworth-Heinemann.
- (14) Ladd, A. J. C., *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 271, (1994), pp. 285-309.
- (15) Ladd, A. J. C. and Verberg, R., *Journal of Statistical Physics*, Vol. 104, (2001), pp.1191-1251.
- (16) Nguyen, N.-Q. and Ladd, A. J. C., *Physical Review E*, Vol. 66, (2001), 046708.
- (17) Cates, M. E., Stratford, K., Adhikari, R., Stansell, P., Desplat, J. -C., Pagonabarraga, I. and Wagen, A. J., *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16, (2004), pp. S3903-S3915.
- (18) Adhikari, R., Stratford, K., Cates, M. E. and Wagen, A. J., *Europhysics Letters*, Vol. 71, (2005), pp. 473-479.
- (19) Heemels, M. W., Hagen, M. H. J. and Lowe, C. P., *Journal of Computational Physics*, Vol. 164, (2000), pp. 48-61.
- (20) Chatterji, A. and Horbach, J., *Journal of Chemical Physics*, Vol. 126, (2007), 064907.
- (21) Giuppon, G, De Fabritiis, G. and Coveney, P. V. , *Journal of Chemical Physics*, Vol. 126, (2007), 154903.
- (22) Satoh, A. And Chantrell, R. W., *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.75, No.758, (2009), pp.2011-2018.
- (23) Brenner, H., *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 1, (1974), pp. 195-341.
- (24) Satoh, A, Chantrell, R.W., Kamiyama, K. and Coverdale, G. N., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.61, No.583, (1995), pp.926-932.
- (25) Satoh, A, Chantrell, R. W., Kamiyama, K. and Coverdale, G.N., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.61, No.588, (1995), pp.2961-2967.