

卒業論文（2019年）

電気泳動による正負荷電コロイド粒子の
レーン形成現象

京都大学工学部工業化学科
化学プロセス工学コース
移動現象論分野

江里口 拓哉

目次

1 緒言	2
2 理論	3
2.1 電気二重層の性質	3
2.2 電気泳動の原理	4
2.2.1 Smoluchowski の式	4
2.2.2 Hückel の式	4
2.2.3 Henry の式および O'Brien-White による解析	4
3 先行研究	6
4 シミュレーション手法	8
4.1 Smoothed Profile Method	8
4.2 支配方程式	9
4.2.1 Navier-Stokes 方程式	9
4.2.2 移流拡散方程式	9
4.2.3 運動方程式	9
4.3 シミュレーション条件	9
4.4 レーン形成率の定義	10
5 結果と考察	11
5.1 レーン形成率の時間発展	11
5.2 先行研究との比較	12
5.3 レーン形成率の κa 依存性	14
6 結言	16
謝辞	17
参考文献	18
Appendix	19
6.1 パラメーター一覧	19
6.2 現実系との対応	20

1 緒言

荷電コロイド分散系は、学術的にも工業的にも非常に興味深い系であり、複雑な挙動を見せる。例えば、異符号に帯電したコロイド粒子混合系の場合、一様な外部電場をかけることでそれぞれの符号の粒子が列を作って運動をする。このように、対向する向きに動く二種類の粒子集団が共存するとき、同じ方向に動く粒子同士が進行方向に列を形成するレーン形成という現象が知られている。この現象は、歩行者の流れなどでも見ることができる^[1]。荷電コロイド分散系のレーン形成現象についての先行研究では、その数値計算上の困難から、流体力学的相互作用を無視したシミュレーションによるレーン形成現象の解析が行われてきた^[2]。そこで、本研究ではSPM^{[3][4]}を用いて基礎方程式に忠実に直接数値計算を行い、流体力学的相互作用を考慮したレーン形成現象を定性的・定量的に解析した。

2 理論

2.1 電気二重層の性質

水のような誘電率が非常に大きい溶媒にコロイド粒子が分散しているとき，コロイド表面にある解離基からイオンが放出されて粒子表面は電荷を帯びる．放出されたイオンは粒子表面に引き寄せられるが，同時に熱ゆらぎによって拡散され，コロイド粒子周りに電気二重層と呼ばれるイオン雲を形成する．これを定量的に扱う基礎式として，以下に示す Poisson-Boltzmann 方程式がある．粒子が球形のときには，

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha} e n_{\alpha}^{\infty}}{\epsilon_r \epsilon_0} \exp\left(-\frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \Psi\right) \quad (1)$$

という形で表される^[5]．これは、以下の境界条件を満たす．

$$\Psi(r = a) = \zeta \quad (2)$$

$$\Psi(r = \infty) = \frac{d\Psi}{dr} \bigg|_{r=\infty} = 0 \quad (3)$$

ここで， Ψ は静電ポテンシャル， z_{α} は α 種のイオン価数， n_{α}^{∞} は平衡イオン濃度， e は電気素量， ϵ_0 は真空の誘電率， ϵ_r は電解質溶液の比誘電率， k_B はボルツマン定数， T は絶対温度である．左辺第 2 項の存在により，この方程式をこのまま解析的に解くことはできない．しかし，粒子の表面電位が十分に小さい場合 (4) には，テイラー展開により，近似式 (5) が成立する．

$$\frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \Psi \ll 1 \quad (4)$$

$$\exp\left(-\frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \Psi\right) \simeq 1 - \frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \Psi \quad (5)$$

これを Debye-Hückel 近似と言い，以下の式は線形化した PB 方程式である．

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \kappa^2 \Psi \quad (6)$$

$$\kappa^{-1} \equiv \sum_{\alpha} \frac{k_B T}{z_{\alpha}^2 e^2 n_{\alpha}^{\infty}} \quad (7)$$

ここで出てきた κ^{-1} は，電気二重層の厚さの指標となる長さの単位を持つもので，デバイ長さという．

2.2 電気泳動の原理

帯電したコロイド粒子に外部から電場 E をかけると、 Ze に帯電したコロイド粒子は静電気力 ZeE を受けて動き出す。粒子は静電気力によって加速するが流体から粘性抵抗を受け、両者がつり合ったところで定常速度 V に達し等速運動をする。粘性抵抗を半径 a の球状粒子に対する $6\pi\eta aV$ の Stokes 抵抗と仮定すると、力のつり合いは、

$$ZeE = 6\pi\eta aV \quad (8)$$

と書け、電気泳動度 μ は

$$\mu = \frac{V}{E} = \frac{Ze}{6\pi\eta a} \quad (9)$$

となる。ここで、 η は流体の粘度である。しかし、これは適当でなく、実際の電気泳動度はこの値よりも小さくなる。これは、コロイド粒子の周りのイオン雲にも静電気力が働き、イオン雲の運動および静電気力が考慮されてないことによる。さらに、電気二重層が球対称から歪むとそれによる力も考慮しなければならなくなり、理論的解明は非常に困難なものとなる。そこで、簡単なモデルについて電気泳動度に対する解析がいくつかなされている [5]。

2.2.1 Smoluchowski の式

粒子半径 a が電気二重層の厚さ κ^{-1} よりも非常に大きいとき ($\kappa a \gg 1$)、Smoluchowski の式 [6] を適用することができる。この場合、電気二重層の厚さが無限大に薄い極限となるため、粒子表面の曲率を無視して粒子表面を平板と見なすことができる。このとき、電気泳動度 $\mu = V/E$ は

$$\mu = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta \quad (10)$$

である。ここで、 ζ はすべり面における電位であり、表面電位 Ψ_0 と置き換えられている。

2.2.2 Hückel の式

Smoluchowski とは逆の極限、つまり、粒子半径が電気二重層の厚さに対して非常に小さいとき ($\kappa a \ll 1$) の場合を考える。このとき、電気泳動度 $\mu = V/E$ は

$$\mu = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0}{3\eta} \zeta \quad (11)$$

となり、Hückel の式 [7] が得られる。

2.2.3 Henry の式および O'Brien-White による解析

式 (10) と式 (11) を結びつけるものとして一般の κa に対して Henry の式

$$\mu = f(\kappa a) \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta \quad (12)$$

が知られている．これが Henry の式^[8]である．ここで， $f(\kappa a)$ は Henry 係数と呼ばれ，

$$f(\kappa a) = \frac{2}{3} \left[1 + \frac{1}{2 \left(1 + \frac{2.5}{\kappa a (1 + 2 \exp(-\kappa a))} \right)^3} \right] \quad (13)$$

で表される^[9]．Smoluchowski の式は $f = 1$ ($\kappa a \rightarrow \infty$)，Hückel の式は $f = 2/3$ ($\kappa a \rightarrow 0$) に対応する．

Henry の式は (12) はゼータ電位に対して線形な関係式であり，ゼータ電位が低い場合のみに適用できる．ゼータ電位が高くなると電気二重層の変形の効果を考慮しなければならない．O'Brien-White は一般の κa ， ζ に対して電気泳動度とゼータ電位の関係を数値計算によって提案している^[10]．

3 先行研究

Vissers らによって、電気泳動による正負荷電コロイド粒子混合系のレーン形成現象についての研究が行われている^[2]。Visser らは、レーン形成現象を実験とシミュレーションの両方を用いて解析している。Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。

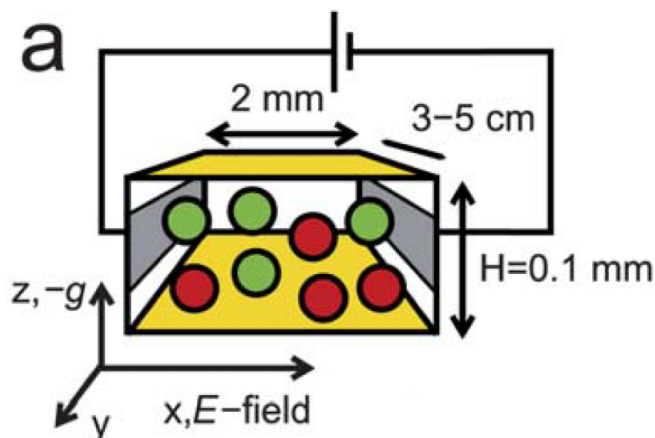


Fig. 1 実験器具の概略図

Fig. 2 は実験とシミュレーション両方でのスナップショットである。赤の粒子が正に帯電した粒子を表しており、緑の粒子が負に帯電した粒子を表している。粒子直径はそれぞれ $\sigma_{\text{red}} = 0.91 \mu\text{m}$, $\sigma_{\text{green}} = 1.06 \mu\text{m}$ である。(b,c) は実験での結果、(d,e) はシミュレーションの結果をそれぞれ表している。(b,d) では外部電場 $E = 30 \text{ kV/m}$, (c,e) では $E = 110 \text{ kV/m}$ の電場がかかっている。外部電場が大きくなると、よりはっきりとレーンが形成されていることが確認できる。

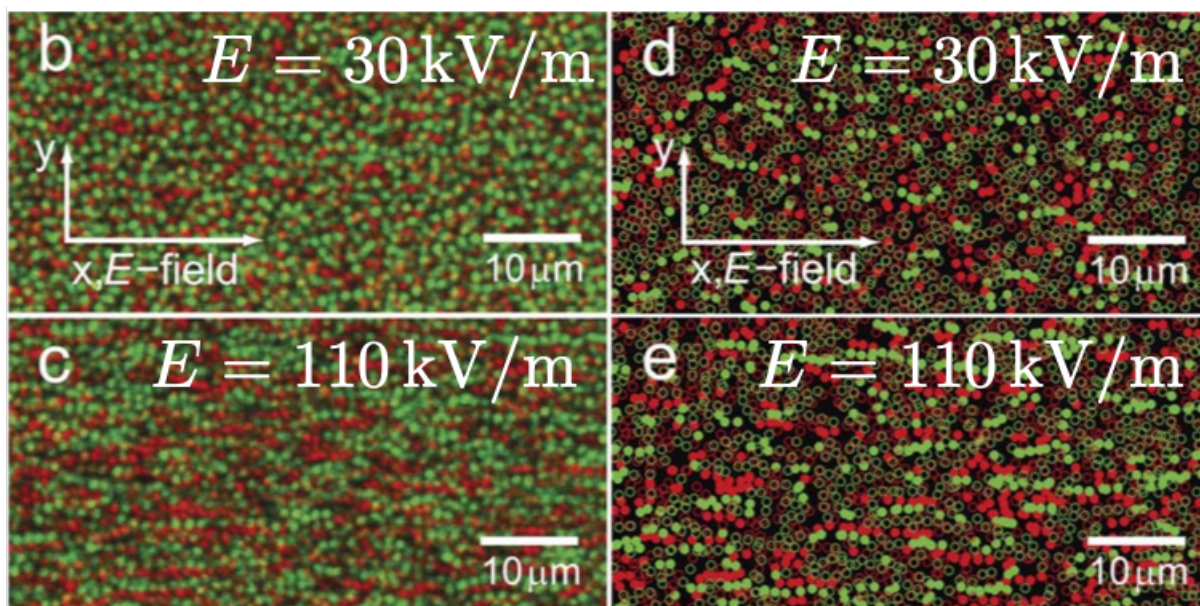


Fig. 2 レーン形成の様子

先行研究では、溶媒を陰に扱うブラウン動力学法によるシミュレーションが行われている．ここで、粒子間の相互作用は遮蔽されたクーロンポテンシャルによって式 (14) で与えられる．

$$V(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j \lambda_B}{(1 + \kappa \bar{\sigma}/2)^2} \frac{e^{-\kappa(r_{ij} - \bar{\sigma})}}{r_{ij}} \quad (14)$$

$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ は粒子間距離で、 $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T}$ はビエルム長である．粒子 i が外部電場から受ける力は式 (15) のように見積もられている．

$$\mathbf{f}_i = \frac{Z_i e f(\kappa \bar{\sigma})}{1 + \kappa \bar{\sigma}/2} \quad (15)$$

ここで、 $\bar{\sigma}$ は $0.93 \mu\text{m}$ である．

また、先行研究では次のようにレーン形成率 Φ が定義されており、レーン形成が定量的に評価されている． $\Delta z = 2 \mu\text{m}$ の幅を持つ薄い板に存在する粒子を x - y 平面上に投影し、その平面上で各粒子周りに $\Delta x = 3 \bar{\sigma}$, $\Delta y = \bar{\sigma}$ の幅を持つ長方形を作る．その長方形の中に同符号粒子のみが存在する場合を $\Phi_i = 1$, 異符号粒子が存在する場合を $\Phi_i = 0$, 1 粒子のみしか存在しない場合も $\Phi_i = 0$ として計算する．これを各粒子について計算し、平均をとったものをレーン形成率 Φ として定義している．

$$\Phi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi_i \quad (16)$$

本研究では、4.4 で後述するように、シミュレーションボックスを直方体に分割し、分割した直方体内に存在する粒子の符号によってレーン形成率を求めている．

さらに、シミュレーションでは、外部電場が大きくなればなるほど、Fig. 3 のようにレーンがより強く形成され、大きな構造を形成することが報告されている．

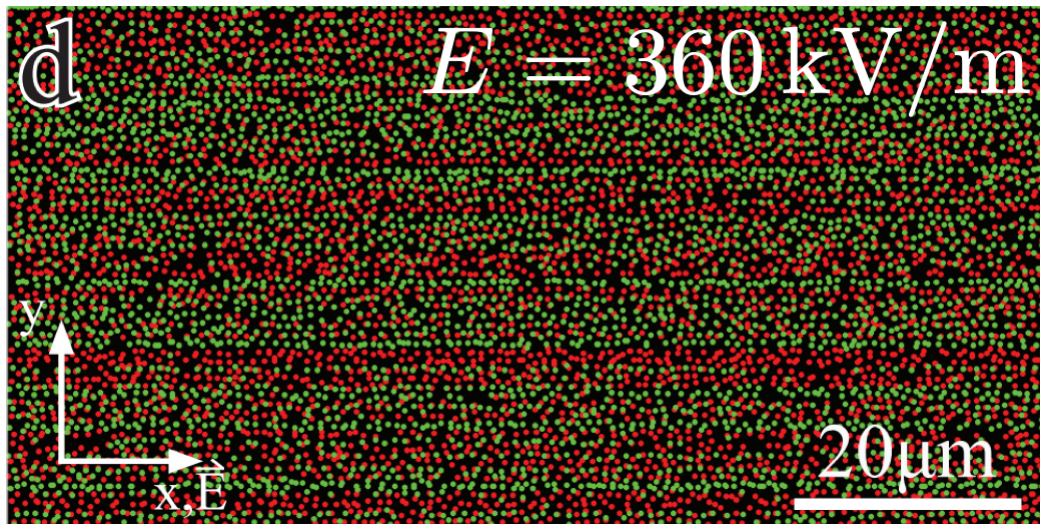


Fig. 3 外部電場が大きいときのレーン形成の様子

先行研究では流体力学的相互作用を無視したシミュレーションが行われているが、レーン形成のような動的な挙動においては、流体は重要な役割を果たすことが知られている^[11]．そこで、本研究では流体力学的相互作用を考慮したレーン形成現象の解析を行った．

4 シミュレーション手法

4.1 Smoothed Profile Method

固液二相シミュレーションにおいて，固体-液体の移動界面の取り扱いが非常に重要である．今回のシミュレーションでは，計算手法として流体や粒子の運動について極力近似を用いずに直接数値計算を可能にした Smoothed Profile Method (SPM)^{[3][4]} を用いる．SPM は，粒子の固体-液体界面に Fig. 4 のような界面幅 ξ に応じた滑らかな界面関数 ϕ を導入することで，境界条件を界面近傍での体積力に変換することで，固液界面において境界条件を解く必要がなくなり，効率の良い直接数値計算を実現し計算時間の短縮が可能となっている．この界面関数を導入することで，系全体を Navier-Stokes 方程式で連続的に解くことが可能になる．

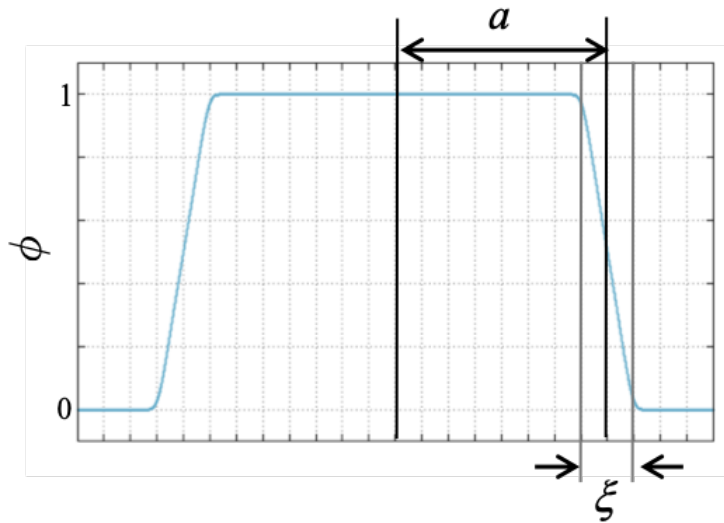


Fig. 4 Smoothed Profile Method

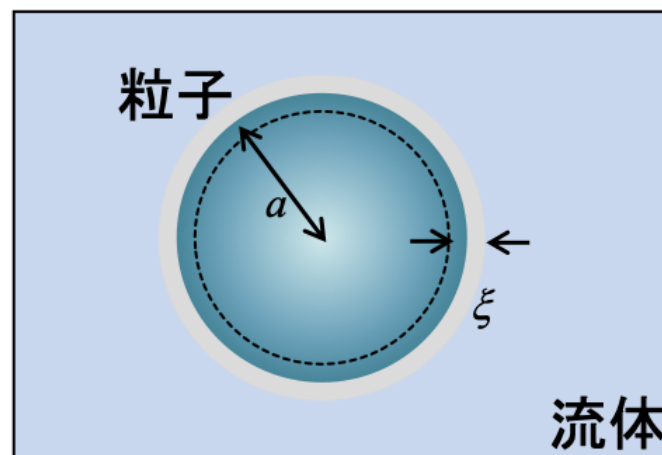


Fig. 5 界面関数を導入した粒子のイメージ図

4.2 支配方程式

本手法では、流体を非圧縮条件の Navier-Stokes 方程式、イオンを移流拡散方程式、粒子を Newton 方程式及び Euler 方程式で解く。

4.2.1 Navier-Stokes 方程式

$$\rho D_t \mathbf{u} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} - \rho_e (\nabla \Psi - \mathbf{E}) + \phi \mathbf{f}_p \quad (17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (18)$$

ここで、右辺第三項は流体に働く静電気力、右辺第四項はコロイド粒子の剛体性を保証するための体積力である。 ρ , \mathbf{u} はそれぞれ液体の密度、速度を表す。

4.2.2 移流拡散方程式

$$\partial_t C_\alpha^* = -\nabla \cdot C_\alpha^* \mathbf{u} + f_\alpha^{-1} \nabla \cdot [(\mathbf{I} - \mathbf{n}\mathbf{n}) \cdot C_\alpha^* \nabla \mu_\alpha] \quad (19)$$

$$\mu_\alpha = k_B T \ln C_\alpha^* + Z_\alpha e (\Psi - \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \quad (20)$$

ここで、右辺第一項はポテンシャルの勾配による拡散項、右辺第二項は移流項を表す。単位ベクトル \mathbf{n} は、 $\mathbf{n} = -\nabla \phi / |\nabla \phi|$ のように定義され、 \mathbf{I} は単位テンソルである。また、 C_α^* は計算のための補助変数であり、実際のイオン数密度 C_α は以下のように表される。

$$C_\alpha(\mathbf{r}, t) = [1 - \phi(\mathbf{r}, t)] C_\alpha^*(\mathbf{r}, t) \quad (21)$$

ここで、 ϕ は $[0, 1]$ の値を連続的に持つ界面関数、 f_α はイオンの摩擦係数である。

4.2.3 運動方程式

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i \quad (22)$$

$$M_p \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^C \quad (23)$$

$$\mathbf{I}_i \cdot \dot{\boldsymbol{\Omega}}_i = \mathbf{N}_i^H \quad (24)$$

\mathbf{F}_i^H は流体から受ける力及び外部電場から受ける力、 \mathbf{F}_i^C はコロイド粒子間のポテンシャルによる力、 \mathbf{N}_i^H は流体から受けるトルクである。 M_p は粒子の質量、 \mathbf{I}_i は慣性モーメント、 \mathbf{R}_i , \mathbf{V}_i , $\boldsymbol{\Omega}_i$ はそれぞれ粒子 i の位置、速度、角速度である。

4.3 シミュレーション条件

本研究ではグリッド幅を Δ とし、粒子半径 $a = 5.0 \Delta$, 界面幅 $\xi = 2.0 \Delta$, 全粒子数を $N = 100$, システムサイズを $64 \Delta \times 64 \Delta \times 64 \Delta$ と固定した。このとき、体積分率は約 0.20 である。系は対称 2 成分系であり、正に帯電した粒子を赤色、負に帯電した粒子を緑色に設定している。帯電量は $|Z|e = 100$ である。全ての方向に周期境界条件を課しており、初期条件は駆動力のない無秩序状態によって与えられる。塩としては、NaCl のように完全電離したイオンの価数が $z_+ : z_- = 1 : -1$ となるものを想定している。

4.4 レーン形成率の定義

先行研究では，レーン形成を定量的に評価するために，レーン形成を特徴づけるパラメータを定義している．本研究でもレーン形成率 Φ を以下のように定義した．まず，系全体を y, z 方向に対して等間隔の幅を持った x 方向に細長い直方体に分割する．粒子直径を $\sigma (= 10.0 \Delta)$ とすると，長方形が持つ y, z 方向の幅は 0.8σ ， x 軸方向の幅は 6.4σ で表される．次に，粒子をその座標によって直方体ごとに分類する．このとき，粒子の座標は粒子の中心の座標で判断して分類している．さらに，直方体内に存在する他の粒子の符号によって，各粒子の Φ を決める．例えば，直方体内に同符号の粒子のみが存在する場合 $\Phi = 1$ ，異符号粒子が存在する場合 $\Phi = 0$ ，1 粒子のみ存在する場合も $\Phi = 0$ として計算する．これを全粒子について計算し，平均をとることでレーン形成率を定義した．

$$\Phi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi_i \quad (25)$$

さらに，粒子が直方体の境目に位置することで誤差が生じてしまうことを防ぐために，格子を y, z 軸方向に 2Δ 分だけずらし複数回計算を行った．定義より $0 \leq \Phi \leq 1$ となり，直方体内で同符号粒子が並ぶとレーン形成率は 1 に近づき，異符号粒子が混ざるとレーン形成率は 0 に近づく．

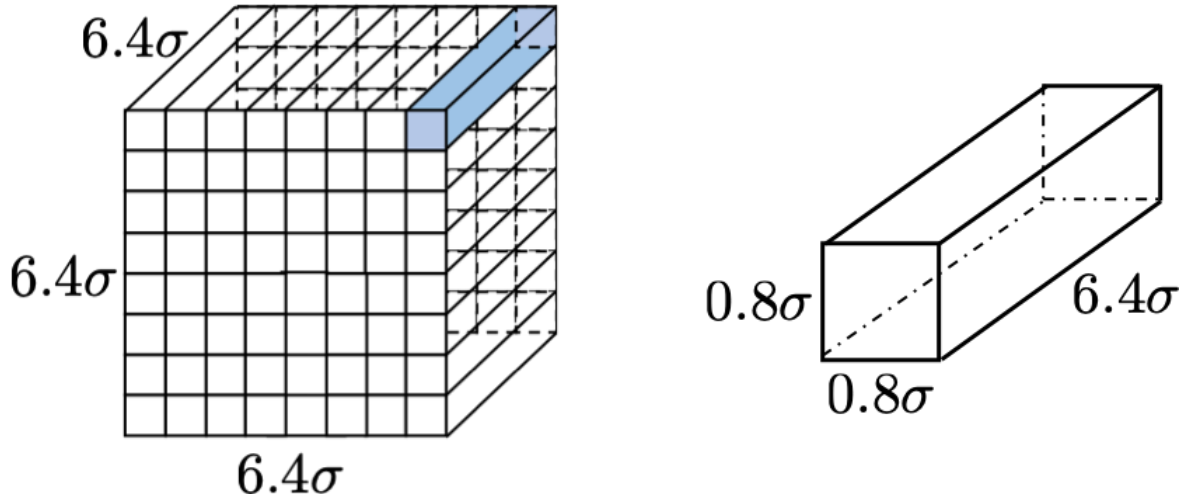


Fig. 6 シミュレーションボックスと分割した直方体

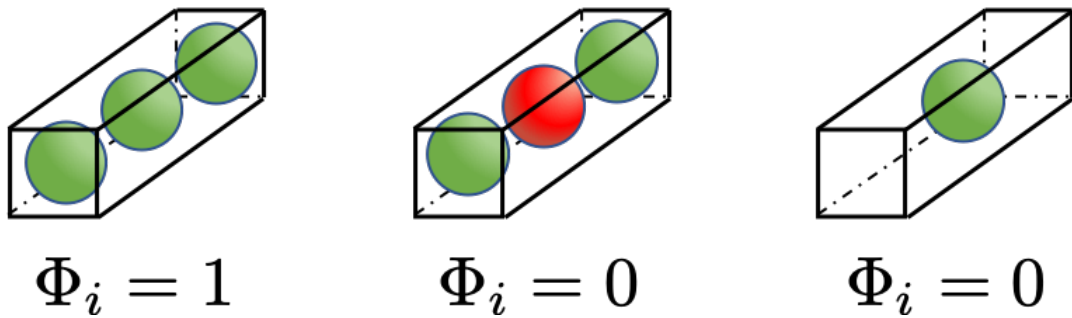


Fig. 7 レーン形成率の定義

5 結果と考察

5.1 レーン形成率の時間発展

Fig. 8,9 に各時刻におけるスナップショットとレーン形成率の時間発展を示す． τ はシミュレーションでの時間単位である．このとき，外部電場 $E_x = 0.10$ である．以下，デバイ長さは $\kappa^{-1} = 10\Delta$ で固定して計算を行った．

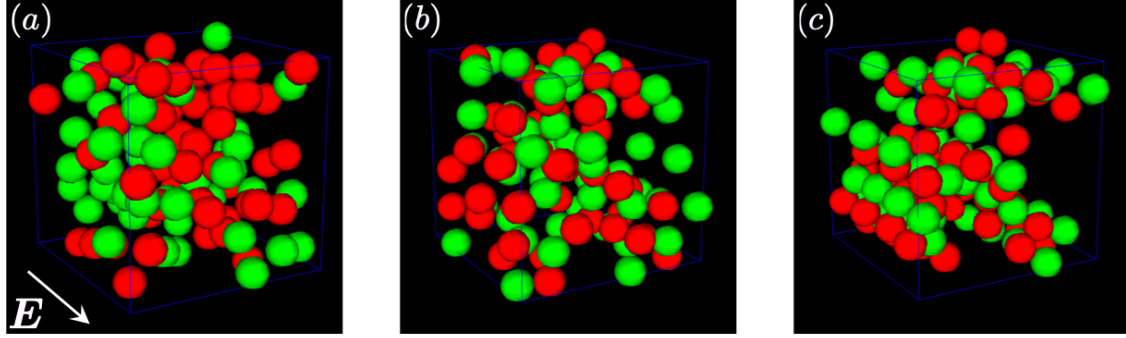


Fig. 8 各時刻におけるスナップショット (a) $t/\tau = 0$, (b) $t/\tau = 3400$, (c) $t/\tau = 18000$

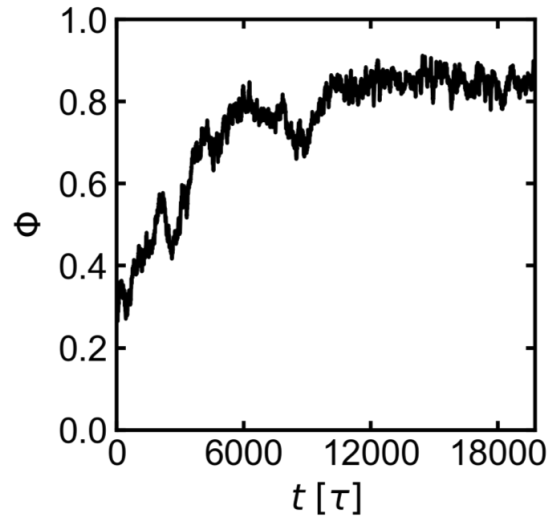


Fig. 9 レーン形成率の時間発展

Fig. 8 の (a) $t/\tau = 0$ について，粒子の初期配置はランダムであり，このときのレーン形成率は $\Phi = 0.28$ である．ランダムな粒子配置であっても Φ は 0.28 程度の値を持つことに注意する．(b) $t/\tau = 3400$ について，レーンが形成される途中の状態を表している．レーンが形成される過程としては，対向する粒子が衝突した際に電場方向に垂直な方向に互いに押し出され，これを繰り返しながら同符号粒子が集合し整列する．(c) $t/\tau = 18000$ について，レーンが形成されていることが確認できる．このとき，粒子配置は乱れることなく動き，系は定常状態へと達する．

5.2 先行研究との比較

先行研究で用いられているペクレ数を用いて、比較を行った．Fig. 10 が先行研究，Fig. 11 が今回のシミュレーションによる結果である．

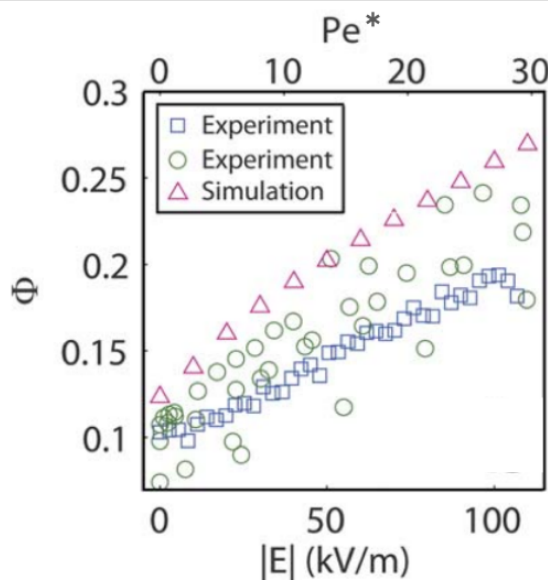


Fig. 10 先行研究におけるレーン形成率の電場依存性

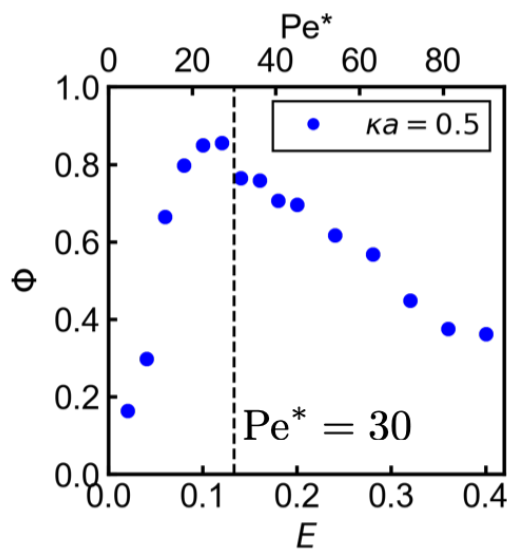


Fig. 11 本研究におけるレーン形成率の電場依存性

先行研究のグラフについて、緑の丸が瞬時に外部電場の大きさを変えた実験の結果、青の四角が徐々に外部電場を変化させた実験の結果、ピンクの三角が一定の外部電場をかけたときのシミュレーションの結果を表している．先行研究でのレーン形成率と今回の研究でのレーン形成率の値が異なるのは、その定義の違いによるもので本質的な違いはない．ここでペクレ数は以下の式で

計算される． f は粒子が受ける力を表しており， $f(\kappa a)$ は式 (13) で表されるヘンリー係数である．

$$\text{Pe}^* = \frac{|f|a}{k_B T} \quad (26)$$

$$f = \frac{ZeE f(\kappa a)}{1 + \kappa a} \quad (27)$$

Fig. 10 では，外部電場を大きくするほどレーン形成率が上昇していることが確認できる．先行研究でのペクレ数の範囲を Fig. 11 の破線で表し，対応させた．Fig. 11 ではペクレ数が 30 以下の範囲では，レーン形成率は電場が大きくなるほど上昇しており，ペクレ数が 30 を超えると，レーン形成率が減少する傾向にあることが分かる．先行研究のシミュレーションでは，ペクレ数が 30 を超えている領域でもレーンが形成されていくことが述べられているので，ペクレ数 30 を超えた領域では先行研究とは異なる振る舞いを見せることが分かった．このレーン形成率の低下の原因について，次のように考えられる．外部電場が大きくなり，粒子速度が速くなることで粒子配置を乱す流体力学的相互作用の影響が大きくなってくる．この影響によって粒子配置に乱れが生じるようになり，粒子同士が安定なレーンを形成することができず，レーン形成率が低下すると推測される．

しかし，先行研究で用いられているペクレ数は，粒子が受ける力を外部電場からのみとして計算している．今回のような正負混合多粒子系では，多体的な流体力学的相互作用や静電相互作用により粒子が受ける力を正確に見積もることは難しい．そこで外部電場による駆動と拡散の比から，次の式でペクレ数を定義し直した．ここで， \bar{V} は粒子の平均速度， D_0 は拡散係数を表している．

$$\text{Pe} = \frac{\bar{V}a}{D_0} \quad (28)$$

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (29)$$

Fig. 12 に式 (28) で定義したペクレ数に対するレーン形成率を示す．

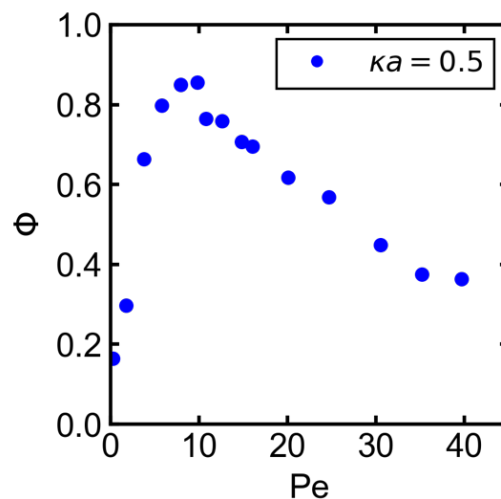


Fig. 12 レーン形成率のペクレ数依存性

ペクレ数を定義し直すことより，レーン形成率を定量的に評価した．ここで，式 (30) で定義される粒子レイノルズ数は，最も外部電場が大きく粒子速度が速い条件であっても，0.3 程度の値であるため，乱流の影響がレーン形成率の低下に及ぼす影響は小さいと考えられる．

$$\text{Re} = \frac{\rho \sigma \bar{V}}{\eta} \quad (30)$$

5.3 レーン形成率の κa 依存性

最後に液中のコロイド分散系において重要なデバイ長さとレーン形成率の関係について， $\kappa a = 0.5, 1.0, 2.5$ の場合をそれぞれ調べた．

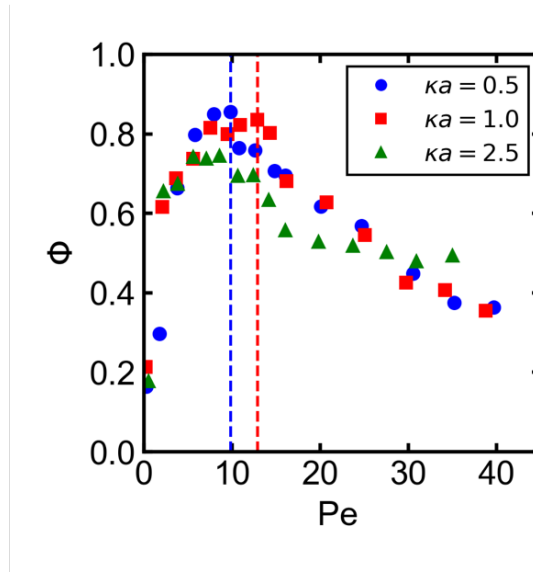


Fig. 13 κa とレーン形成率の関係

まず $\kappa a = 0.5$ と $\kappa a = 1.0$ の場合について述べる． κa が大きいほど，つまりデバイ長さが小さいほどレーン形成率のピークが右にずれていることが分かる．この傾向について，以下のように考えられる．コロイド粒子周りの電気二重層には粒子の表面電荷と反対符号の電荷を持つ電解質イオンが多く存在する．電気二重層がコロイド粒子とは逆方向に力を受けることで，粒子周りに Fig. 14 の矢印のような流体の流れが生じ，他の粒子に影響を及ぼす．しかし，この流れは電気二重層の厚みであるデバイ長さで減衰していくため，デバイ長さが小さいほど，つまり κa が大きいほど電気二重層中の流れが及ぼす範囲が小さくなり，他の粒子に影響を及ぼさなくなる．この相互作用の影響が $\kappa a = 1.0$ のときには $\kappa a = 0.5$ のときと比べ小さくなるため，より大きなペクレ数まで安定したレーンが形成されていたと考えられる．

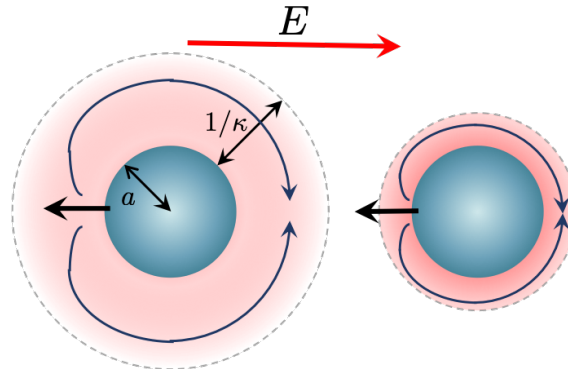


Fig. 14 電気二重層中の流れ. 左が κa が小さい場合, 右が κa が大きい場合を表す.

ただし, $\kappa a = 2.5$ の場合にはこの傾向から外れていることが確認できる. この原因について次のように考えられる. $\kappa a = 2.5$ ではデバイ長さが 2Δ となり, グリッド幅に近づく. そのため, シミュレーションボックスの格子上に十分なデータが無くなり, 計算が不安定化していると考えられる.

6 結言

荷電コロイド分散系の電気泳動では様々な挙動を見せることが知られており，本研究では特に同じ方向に動く粒子同士が進行方向に列を作るレーン形成という現象に着目して研究を行った．レーン形成現象に関する先行研究では，溶媒を陰に扱うブラウン動力学シミュレーションによる解析が行われている．しかし，溶媒の自由度はコロイド分散系の動的挙動を決定するうえで重要な役割を果たす．そこで，本研究では流体力学的相互作用を考慮したレーン形成現象の解析を行った．

本研究では，コロイド粒子を粒子描像のまま扱い粒子と溶媒の界面を滑らかな界面関数を用いて固定直行格子上で表す SPM というシミュレーション手法を用いた．SPM では流体力学的相互作用を Navier-Stokes 方程式を直接数値計算することで解決している．

先行研究では，外部電場を大きくすればするほどレーンが強く形成され大きな構造ができることが示されている．しかし，本研究では，外部電場が大きい領域ではレーン形成率が低下することを確認した．さらに，レーン形成率の低下の原因が流体力学的相互作用に起因することを示唆した．また，ペクレ数を定義し直すことによりレーン形成率を定量的に評価した．

本研究でレーン形成率が低下し大きな構造の形成が見られなかった原因として，システムサイズの小ささ ($64\Delta \times 64\Delta \times 64\Delta (= 6.4\sigma)$) に起因するということも考えられる．また，シミュレーションボックスの格子上に十分なデータが存在しなくなってしまう計算が不安定になることで， κa が大きい領域での考察が不十分であった．今後はシステムサイズを拡大した大規模計算を行うことにより，レーン形成のシステムサイズ依存性について考察するとともに，レーン形成率の κa 依存性を定量的に評価することが望まれる．

謝辞

本研究をご指導いただいた山本量一教授にまず心より御礼申し上げます。コロイド粒子分散系について基礎的な知識もなかった私に何度も丁寧にご指導いただき、多くのことを学びました。先生のご指導なしでは、私の拙い研究が卒業論文という形にまとまらなかったと思います。ゼミや普段の研究生活でご助言いただいた谷口貴志准教授、John Molina 助教に心よりお礼申し上げます。鋭い考察で研究について指導してくださった D2 の佐藤さん、M2 の小栗さん、笹倉さん、馬場さん、松田さん、土岸さん、スライドの体裁や発表について丁寧に指導してくださった M1 の瀬領さん、玉造さん、濱田さん、山口さん、養田さん、張さんに心よりお礼申し上げます。最後に、同輩たちはとても優秀で刺激を受ける機会が多く、充実した研究生活が送れました。1 講座の皆様、本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] D. Helbing, *et al.*, *Transport. Sci.*, **39**, 1(2005)
- [2] T. Vissers, *et al.*, *Soft Matter*, **7**, 2352(2011)
- [3] Y. Nakayama and R. Yamamoto, *Phys. Rev. E*, **71**, 036707(2005)
- [4] K. Kim, Y. Nakayama, and R. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 208302(2006)
- [5] 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行, 「ゼータ電位：微粒子界面の物理化学」(サイエンス・エッセイ社, 1995)。
- [6] M. von Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129(1918)
- [7] E. Hückel, *Phys. Z.*, **25**, 204(1924)
- [8] D. C. Henry, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **133**, 106(1931)
- [9] H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 299(1996)
- [10] R. W. O'Brien and L. R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1607(1978)
- [11] 田中肇：ソフトマターと流れ, 日本流体力学会誌, **29**, (2010) 319-328

Appendix

6.1 パラメーター一覧

記号	パラメーター
Δ	格子幅
a	粒子半径
σ	粒子直径
λ_B	ビエルム長
e	電気素量
k_B	ボルツマン定数
T	絶対温度
E	電場強度
ε_r	比誘電率
ε_0	真空の誘電率
η	溶媒の粘度
ρ	溶媒の密度
D_α	拡散係数
z_α	α 種のイオン価数
Ψ	静電ポテンシャル
κ^{-1}	デバイ長さ
ϕ	界面関数
ξ	界面幅
f_p	粒子の剛体性を保証する力
n	単位ベクトル
I	単位テンソル
C_α	イオン密度
C_α^*	補助イオン密度
μ_α	化学ポテンシャル
M_p	粒子質量
V_i	粒子 i の速度
F_i^H	粒子 i に働く流体からの力
F_i^C	粒子 i に働く相互作用力
R_i	粒子 i の位置
I_p	粒子の慣性モーメント
Ω_i	粒子 i の角速度
N_i^H	粒子 i のトルク

6.2 現実系との対応

記号	パラメーター	現実系での値	シミュレーションでの値
a	粒子半径	$1.0 \times 10^{-6} [\text{m}]$	$5[\Delta]$
σ	粒子直径	$2.0 \times 10^{-6} [\text{m}]$	$10 [\Delta]$
e	電気素量	$1.6 \times 10^{-19} [\text{A s}]$	$1 [\text{e}]$
$k_{\text{B}}T$	熱エネルギー	$298.15k_{\text{B}} = 4.11 \times 10^{-21} [\text{m}^2 \text{kg/s}^2]$	$1 [\eta^2 \Delta/\rho]$
ε	誘電率	$78.5\varepsilon_0 = 6.95 \times 10^{-10} [\text{A}^2 \text{s}^4 / \text{kg m}^3]$	$1 [\rho e^2 / \Delta^2 \eta^2]$
η	溶媒の粘度	$8.90 \times 10^{-4} [\text{kg/m s}]$	$0.5[\eta]$
ρ	溶媒の密度	$997 [\text{kg/m}^3]$	$0.1[\rho]$

本研究で用いた計算条件および Fig. 6 のシミュレーションの動画は、ebi/home2/eriguchi の中にまとめられている。