

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	3
2.1.1	Poisson-Boltzmann 方程式	3
2.2	電気泳動	4
3	先行研究	5
4	シミュレーション手法	6
4.1	Smoothed Profile Method	6
4.2	支配方程式	7
4.2.1	Navier-Stokes 方程式	7
4.2.2	移流拡散方程式	7
4.2.3	運動方程式	7
4.3	シミュレーション条件	7
4.4	レーン形成率の定義	8
5	結果と考察	9
5.1	レーン形成率の時間発展	9
5.2	先行研究との比較	10
5.3	レーン形成率の κa 依存性	12
6	結言	14
	謝辞	15
	参考文献	16
	Appendix	17
6.1	パラメーター一覧	17

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]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

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．

2.1.1 Poisson-Boltzmann 方程式

外部電場がないとき，イオンの平衡分布を求める．化学ポテンシャルが一様になったとき，平衡イオン分布として

$$C_{\alpha}^* = - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha} e n_{\alpha}^{\infty}}{\epsilon} \exp\left(-\frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \psi\right) \quad (1)$$

$$\nabla \psi^2 = - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha} e n_{\alpha}^{\infty}}{\epsilon} \exp\left(-\frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \psi\right) \quad (2)$$

ここで， ψ は静電ポテンシャル， z_{α} は α 種のイオン価数である．式 (2) は偏微分方程式であり， ψ が左右の項に現れるため解くことが非常に困難である． ψ が十分に小さい場合に次の近似が成り立ち，テイラー展開が可能である．

$$\frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \psi \ll 1 \quad (3)$$

$$\exp\left(-\frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \psi\right) \simeq 1 - \frac{z_{\alpha} e}{k_B T} \psi \quad (4)$$

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

$$\nabla \psi^2 = -\frac{1}{\epsilon} \left[\sum_{\alpha} z_{\alpha} e n_{\alpha}^{\infty} - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}^2 e^2 n_{\alpha}^{\infty}}{k_B T} \psi \right] \quad (5)$$

$$= \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}^2 e^2 n_{\alpha}^{\infty}}{k_B T} \psi \quad (6)$$

$$= \kappa^2 \psi \quad (7)$$

$$\kappa^{-1} \equiv \left(\sum_{\alpha} \frac{k_B T}{z_{\alpha}^2 e^2 n_{\alpha}^{\infty}} \right) \quad (8)$$

式 (6) の右辺第一項 $\sum_{\alpha} z_{\alpha} e n_{\alpha}^{\infty}$ は，溶液が電氣的に中性のため 0 となる．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．球対称な系を考え， ψ が r だけの関数であるとして式を解くと以下のようなになる．

$$\psi(r) = \frac{e Z' \exp(-\kappa r)}{4\pi\epsilon r} \quad (9)$$

$$Z' = \frac{z \exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \quad (10)$$

$$(11)$$

式 (10) より，静電ポテンシャル $U(r)$ と静電気力 $F(r)$ が次のように求められる．

$$V(r) = \int \psi(r) \rho_e(r) dr = \frac{e^2 Z'^2}{4\pi\epsilon} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (12)$$

$$F(r) = -\nabla U(r) = \frac{e^2 Z'^2 \kappa^2}{4\pi\epsilon} \exp(-\kappa r) \left(\frac{1}{\kappa r} + \frac{1}{(\kappa r)^2} \right) \quad (13)$$

これを， $F^*(r) = F(r) \frac{4\pi\epsilon}{e^2 Z'^2 \kappa^2}$ ， $r^* = \kappa r$ と無次元化すると，

$$F^*(r) = \exp(-r^*) \left(\frac{1}{r^*} + \frac{1}{r^{*2}} \right) \quad (14)$$

を得る．

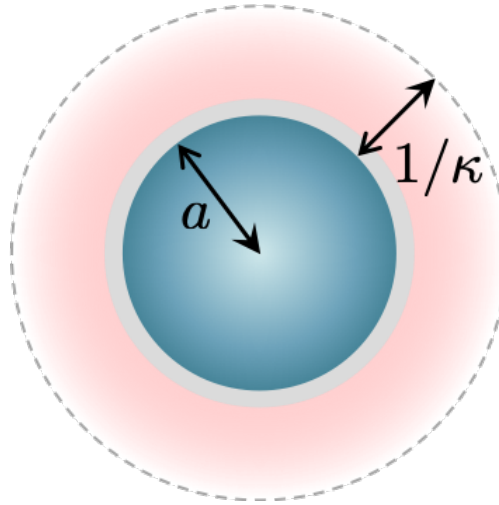


Fig. 1 粒子周りの電気二重層

2.2 電気泳動

帯電したコロイド粒子に外部から電場をかけると，帯電の度合い・電場の大きさに応じた速度でコロイド粒子が動く．これが電気泳動と呼ばれる現象である．電気泳動のような界面動電現象では，粒子とイオン分布の挙動は流体力学的相互作用と静電相互作用の兼ね合いによって決まる．両者の競合の結果としてイオン分布が球対称から歪み分極することや，イオン雲が粒子から脱げて粒子が裸のまま運動することも起こりうる．本研究で用いたコロイド・微粒子シミュレータ KAPSEL では，SPM という手法を用いることにより，コロイド粒子分散系の動的挙動を決定する上で重要な流体力学と静電相互作用を基礎方程式に忠実に数値計算を行っている．

3 先行研究

Visser 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. 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。(b,c) は実験の結果、(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。ここで、赤が正に帯電した粒子、緑が負に帯電した粒子をそれぞれ表している。

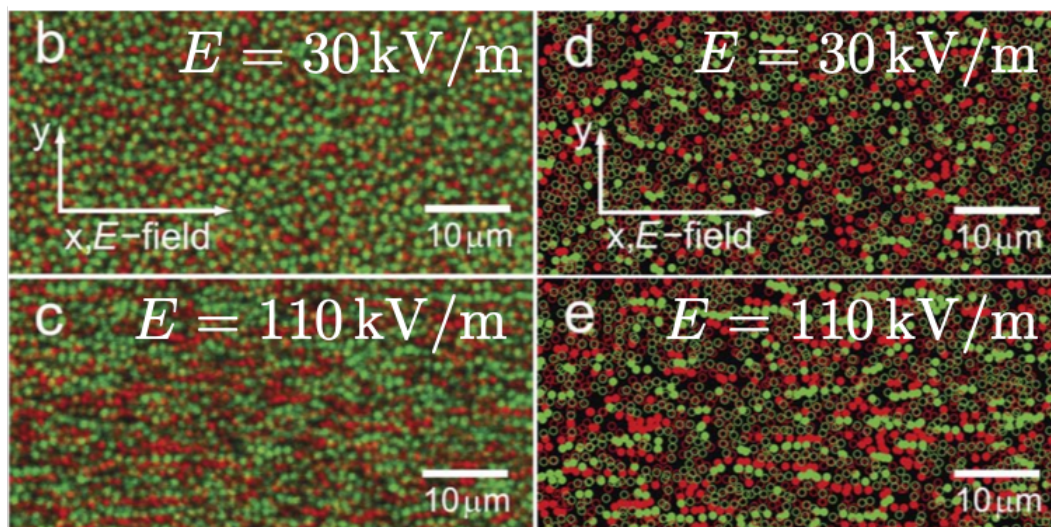


Fig. 2 レーン形成の様子

また、先行研究ではレーン形成率 Φ が導入されており、レーン形成が定量的に評価されている。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、レーンがより強く形成されることが報告されている。

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。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] を用いる。SPM は、粒子の固体-液体界面に Fig. 3 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。

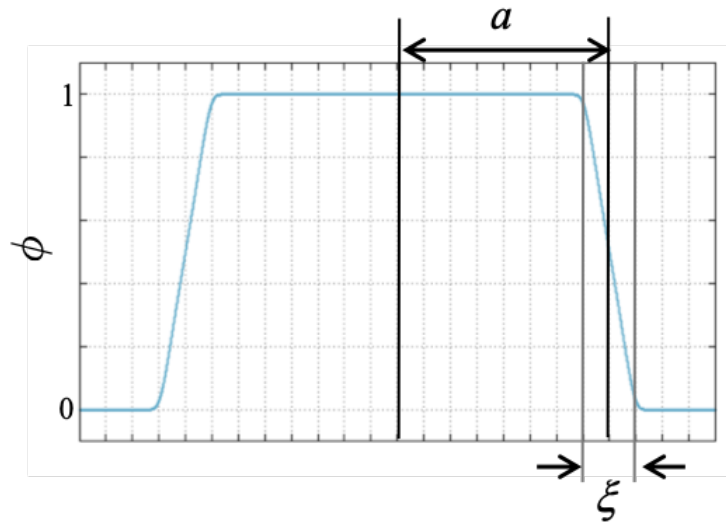


Fig. 3 Smoothed Profile Method

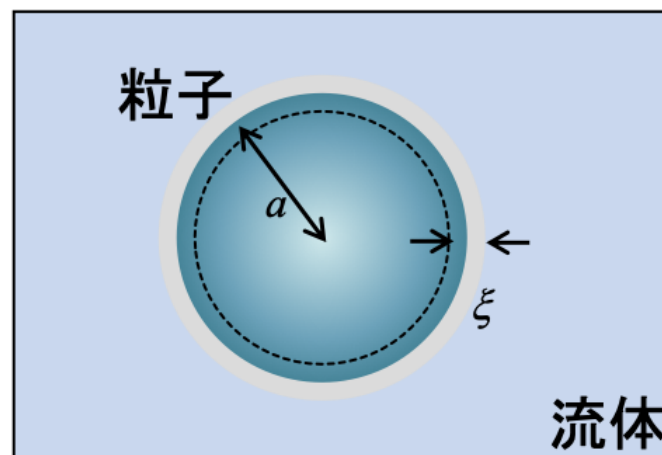


Fig. 4 界面関数を導入した粒子のイメージ図

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

$$\begin{aligned}\rho D_t \mathbf{u} &= -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} - \rho_e (\nabla \Psi - \mathbf{E}) + \phi \mathbf{f}_p \\ \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0\end{aligned}\tag{15}$$

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} , η はそれぞれ液体の密度、速度、粘度を表す。 Ψ は静電ポテンシャル、 \mathbf{E} は外部電場である。

4.2.2 移流拡散方程式

$$\begin{aligned}\partial_t C_\alpha^* &= -\nabla \cdot C_\alpha^* \mathbf{u} + f_\alpha^{-1} \nabla \cdot [(\mathbf{I} - \mathbf{n}\mathbf{n}) \cdot C_\alpha^* \nabla \mu_\alpha] \\ \mu_\alpha &= k_B T \ln C_\alpha^* + Z_\alpha e (\Psi - \mathbf{E} \cdot \mathbf{r})\end{aligned}\tag{17}$$

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。

$$C_\alpha(\mathbf{r}, t) = [1 - \phi(\mathbf{r}, t)] C_\alpha^*(\mathbf{r}, t)\tag{19}$$

ここで、 ϕ は $[0, 1]$ の値を連続的に持つ界面関数である。 f_α , k_B , z_α はそれぞれ拡散係数、ボルツマン定数、イオン価数である。

4.2.3 運動方程式

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i\tag{20}$$

$$M_p \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^C\tag{21}$$

$$\mathbf{I}_i \cdot \dot{\boldsymbol{\Omega}}_i = \mathbf{N}_i^H\tag{22}$$

\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．

$$\Phi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi_i \quad (23)$$

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．

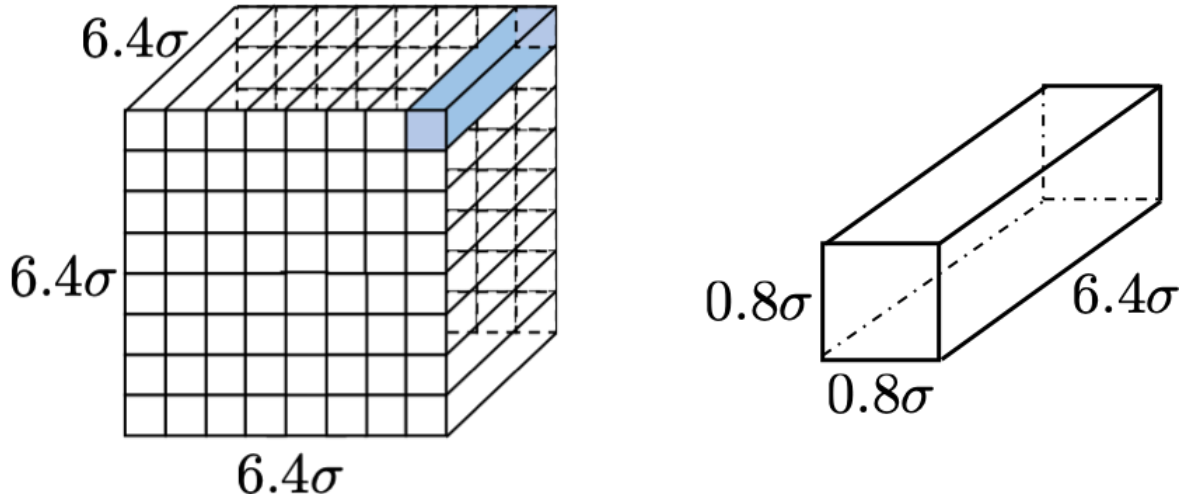


Fig. 5 シミュレーションボックスと分割した直方体

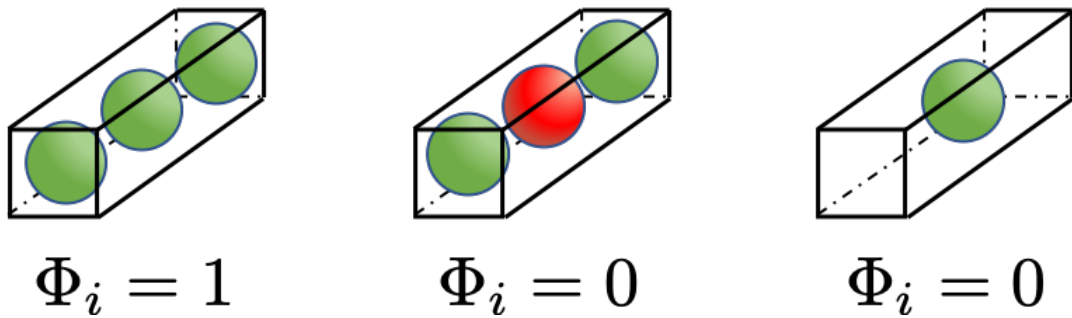


Fig. 6 レーン形成率の定義

5 結果と考察

5.1 レーン形成率の時間発展

Fig. 7,8 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．

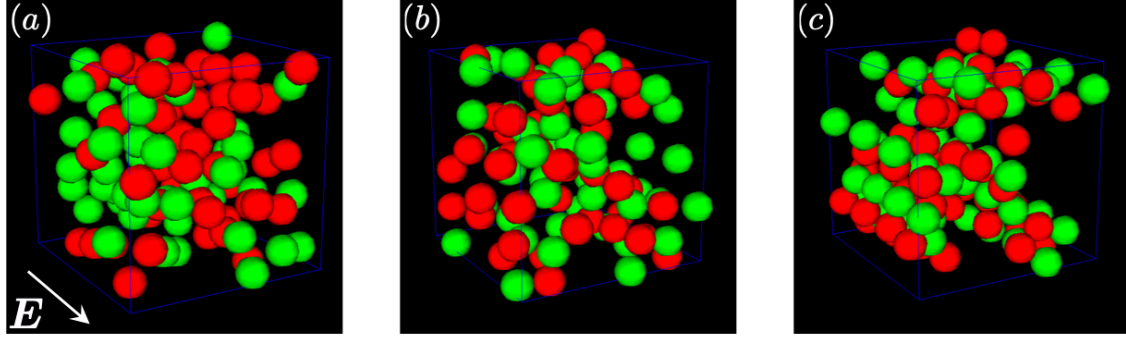


Fig. 7 各時刻におけるスナップショット (a) $t/\tau = 0$, (b) $t/\tau = 3400$, (c) $t/\tau = 18000$

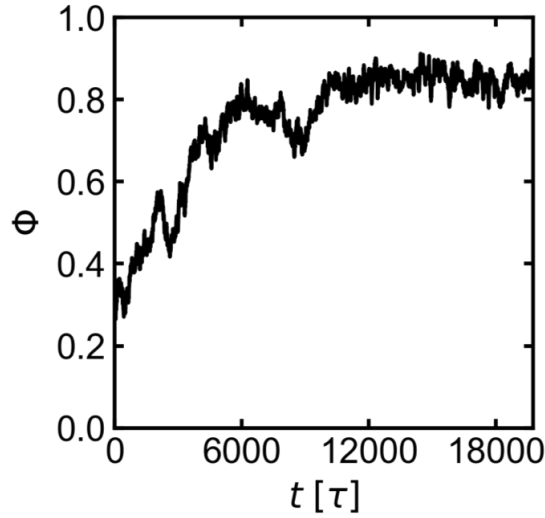


Fig. 8 レーン形成率の時間発展

Fig. 7 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. 9 が先行研究，Fig. 10 が今回のシミュレーションによる結果である。

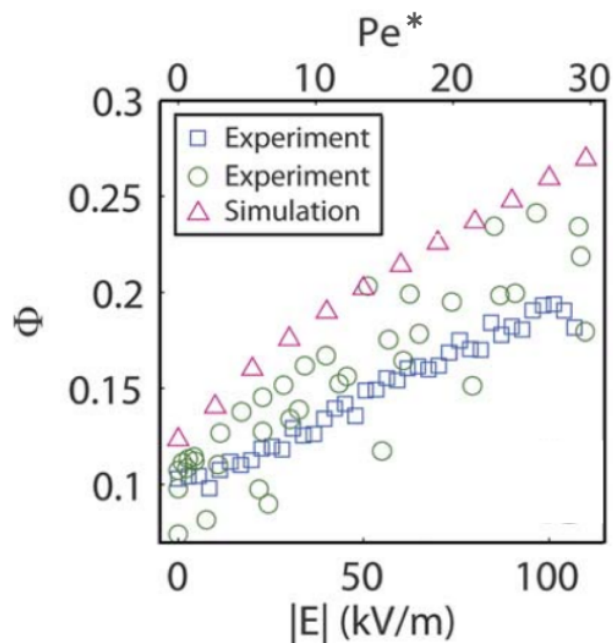


Fig. 9 先行研究におけるレーン形成率の電場依存性

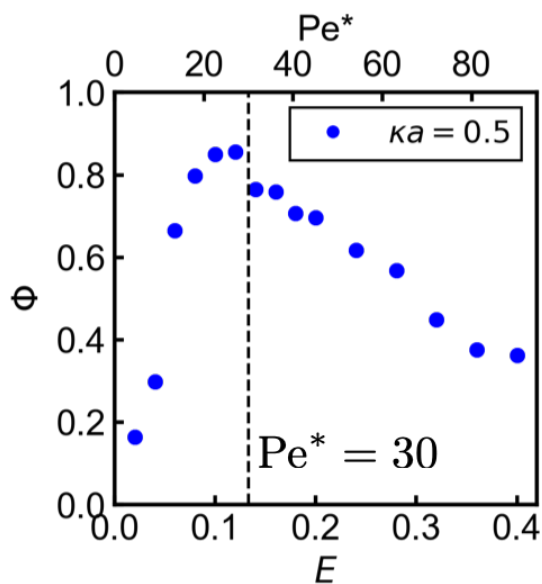


Fig. 10 本研究におけるレーン形成率の電場依存性

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、 $f(\kappa a)$ はヘンリー係数である^[4]。

$$\text{Pe}^* = \frac{|f|a}{k_B T} \quad (24)$$

$$f = \frac{ZeEf(\kappa a)}{1 + \kappa a} \quad (25)$$

$$f(\kappa a) = \frac{2}{3} \left[1 + \frac{1}{2 \left(1 + \frac{2.5}{\kappa a (1 + 2 \exp(-\kappa a))} \right)^3} \right] \quad (26)$$

Fig. 9 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. 10 の破線で表し、対応させた。Fig. 10 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。

$$\text{Pe} = \frac{\bar{V}a}{D_0} \quad (27)$$

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (28)$$

Fig. 11 に式 (27) で定義したペクレ数に対するレーン形成率を示す。

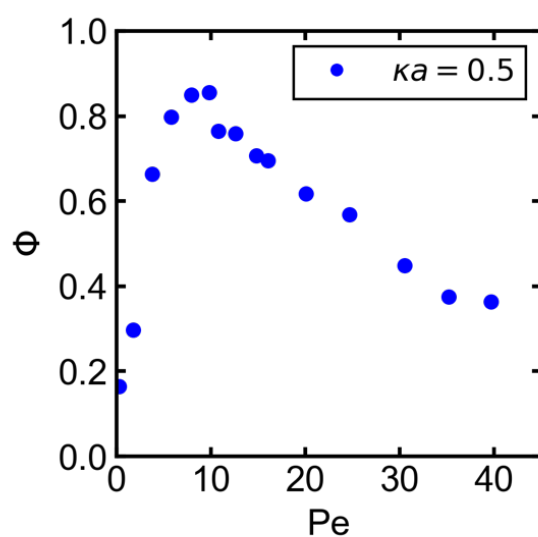


Fig. 11 レーン形成率のペクレ数依存性

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．

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．

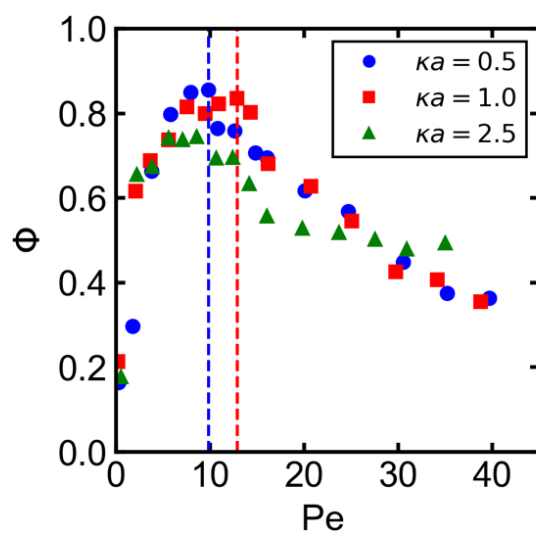


Fig. 12 κa とレーン形成率の関係

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. 13 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ったと考えられる。

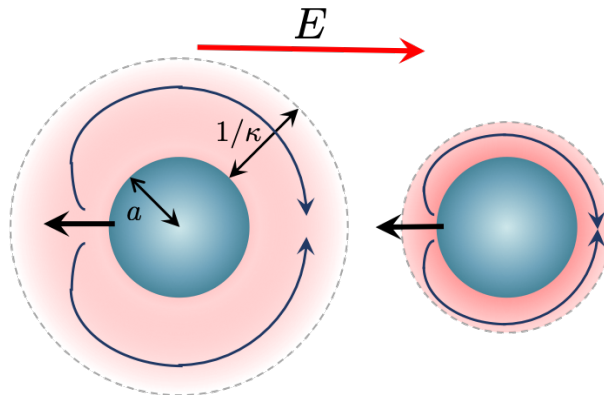


Fig. 13 電気二重層中の流れ。左が κa が小さい場合，右が κa が大きい場合を表す。

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

本研究では、SPM を用いた直接数値計算により、流体力学的相互作用を考慮した正負荷電コロイド分散系のレーン形成現象の解析を行った。外部電場が大きい領域、つまりペクレ数が大きな領域ではレーン形成率が低下することを確認した。また、そ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。今後は ka が大きい領域を考察するためにシステムサイズを拡大したシミュレーションを行い、レーン形成率の ka 依存性を定量的に評価することとレーン形成率のシステムサイズ依存性についても調べるのが望まれる。

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] Teun Vissers, *et al.*, *Soft Matter*, **7**, 2352(2011)
- [3] Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, *Phys. Rev. E*, **71**, 036707(2005)
- [4] Hiroyuki Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 299(1996)

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
d	粒子径
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	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
\boldsymbol{n}	単位ベクトル
\boldsymbol{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
\boldsymbol{V}_i	粒子 i の速度
\boldsymbol{F}_i^H	粒子 i に働く流体からの力
\boldsymbol{F}_i^C	粒子 i に働く相互作用力
\boldsymbol{R}_i	粒子 i の位置
I_p	粒子の慣性モーメント
$\boldsymbol{\Omega}_i$	粒子 i の角速度
\boldsymbol{N}_i^H	粒子 i のトルク