

## 2.2 流体粒子ダイナミクス

### 2.2.1 はじめに

コロイド系は、内部自由度を持たない最も簡単な動的非対称系であると考えられる。コロイド分散系に、塩などを加えると長距離の静電相互作用が遮蔽され、より短距離の van der Waals 引力相互作用やなどにより凝集することがある [54, 55]。また、コロイド粒子より小さい高分子を添加することで、コロイド粒子近傍における高分子の排除体積相互作用による depletion force によっても凝集することが知られている。分散していたコロイド系が凝集する際、系全体が過渡的にゲル化し、時間が経つと重力の影響などによりこのゲル状態が自己崩壊するという実験結果が報告されている [56–58]。本研究では、コロイド分散系の凝集過程に伴う過渡的ゲルの形成とその緩和という点に注目し、この現象を粘弾性相分離の1つと考え数値シミュレーションを行なった。コロイド分散系を動的に非対称な系として扱うには、Brownian dynamics シミュレーション (BD) のような粒子のみを扱ったモデルは適当ではなく、運動性の速い成分 (溶媒) の影響を考慮しなければならない。コロイドと溶媒の運動性に大きな違いがあれば、コロイドの運動に注目する限りにおいて、溶媒分子個々の運動は無視することができ、連続場で記述される粒子間の流体力学的効果として現れるものとする。

コロイド分散系の凝集過程に関しては、Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルなどを用いた BD や Diffusion-limited aggregation (DLA) といった手法を使って広く研究がなされてきた [59–71]。しかしながら、BD によるものは相図などの熱力学的性質は正しく記述できていると考えられるものの、凝集構造については正しくないという指摘がなされている。例えば、後で述べるようにこの手法では凝集構造がクラスター状になりやすい。そこで、一度凝集したコロイドどうしは、互いに滑らないようにポテンシャルを修正する方法も提案されている。一方、DLA ではフラクタル状の凝集構造など、より実験に近い構造を形成することが報告されているが、反対に熱力学的に正しく記述しているとは言えない。いずれにしても、これまでのコロイドの凝集過程に関する研究では、粒子間の流体力学的相互作用はあまり考慮されておらず、これがどのような影響を及ぼすかについてはほとんど分かっていない。

一方、コロイド分散系の粘弾性特性 (レオロジー) に関しては、粒子間の流体力学的相互作用が重要な役割を果たすことがよく知られている [72–78]。希薄な極限を除くと、粒子間の他体的な非線形相互作用を解析的に扱うことは非常に難しいため、数値シミュレーションを用いた研究が多くなされている。数値シミュレーションにおいても、コロイドという固体粒子と媒質となる液体とを同時に考慮しなければならないことに起因する液-固界面の境界条件を効率よく扱うことは困難である。そこで、液体をあらわに扱わず、粒子の配置に依存した易動度テンソルに流体力学的効果を取り入れた Stokesian dynamics 法 (SD) が開発されたり、流体力学を記述する Dissipative particle dynamics 法や Lattice Boltzmann 法をコロイド分散系に適用した研究が報告されている。しかしながら、これらの手法は多大な計算コストを必要とするため凝集過程を相分離と見なすような巨視的な観点から、この現象を記述するには適していないと考えられる。

そこで、本節はコロイド粒子間の流体力学的相互作用を効率よく取り入れた新しい数値シミュレーション法、流体粒子ダイナミクス法 (Fluid Particle Dynamics, FPD) を開発し、これを用いてコロイド分散系の凝集過程に関する研究について報告する [79]。

### 2.2.2 計算手法

ここでは、コロイド分散系の流体力学的相互作用を取り入れた新しい数値シミュレーション法、流体粒子ダイナミクス法について述べる。この手法は、Navier-Stokes 方程式を用いて流れ場  $\vec{v}(\vec{r})$  を解く lattice シミュレーションと粒子の座標  $\vec{r}_\alpha$  の時間発展を解く off-lattice シミュレーションの hybrid モデルである。この手法の最も大きな特徴は、固体である粒子を周りの液体より粘性率が大きく、かつ変形しない液滴と見なすことである。そうすることによって、流れ場を計算する際、粒子表面における液-固界面の境界条件をあらわに扱う必要がなくなり、計算効率を上げることができる。その液滴内部の粘性率を  $\eta_c$ 、周りの液体の粘性率を  $\eta_s$  とすると、粘性比  $R = \eta_c/\eta_s \rightarrow \infty$  の極限で、コロイド内の粘性散逸  $\eta_s(\vec{\nabla}\vec{v})^2$  は 0 になる。つまり、液滴内部の流れ場は均一になり、粒子表面で液体が slip しないと仮定すると周りから見て液滴は固体と見なすことができるようになるというのが、この手法の基本的な考えである。

ある粒子  $\alpha$  の中心座標を  $\vec{r}_\alpha$  とし、これを記述する連続場における濃度場  $\phi_\alpha(\vec{r})$  を次のように定義する。

$$\phi_\alpha(\vec{r}) = \frac{\tanh\{(a - |\vec{r} - \vec{r}_\alpha|)/\xi\} + 1}{2} \quad (2.2.1)$$

ここで、 $a$  は粒子の半径を表し、 $\xi$  は (仮想的な) 液-固界面の厚さを表す。この変数は粒子内部で 1 となり、外部では 0 となる。この液体粒子を固体と見なすためには、前述の粘性率に関する条件  $R = \eta_c/\eta_s \rightarrow \infty$  に加えて、 $\xi/a \rightarrow 0$  でなければならない。しかしながら、 $\xi$  は、この手法における最小の長さの単位であるから、lattice シミュレーションの空間刻み  $\Delta x$  を  $\xi$  より小さく選ばなければならない。このことは計算手法の精度を上げるためには必要なことであるが、計算コストの面から実質的な制限が生じてしまう。

この濃度場を用いて粘性場を、

$$\eta(\vec{r}) = \eta_s + \sum_{\alpha}^N \Delta\eta \phi_\alpha(\vec{r}) \quad (2.2.2)$$

というように定義する [80]。ここで、 $\Delta\eta = \eta_c - \eta_s$  である。また、力場も同様に、

$$\vec{F}(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^N \vec{F}_\alpha \phi_\alpha(\vec{r}) \quad (2.2.3)$$

と定義する。 $\vec{F}_\alpha$  は、粒子  $\alpha$  に働く力であり、次のように粒子間ポテンシャルによるものと溶媒から受ける熱揺動によるものからなる。

$$\vec{F}_\alpha(t) = - \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} U(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|) + \vec{F}_\alpha^B(t) \quad (2.2.4)$$

本研究では、コロイド粒子の凝集過程における流体力学的相互作用の役割に注目するため、比較しやすいよう粒子間ポテンシャルとして最も研究がなされている (12-6) Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.2.5)$$

ここで、 $\epsilon$  は LJ ポテンシャルの深さを表し、 $\sigma$  は特徴的な長さを意味する<sup>5</sup>。 $\sigma$  も  $a$  も粒子の大きさを表している。剛体球ポテンシャルなどのようなより現実的なポテンシャルを用いる場合は、 $\xi = 0$

<sup>5</sup>ポテンシャルが最も深くなるのは、 $r = 2^{1/6}\sigma \approx 1.122\sigma$  のとき。

の極限で、 $\sigma$  と  $a$  の間には正しい関係があるべきであるが、本研究では  $\sigma = 2a$  とする。また、熱揺らぎによる力  $\vec{F}_\alpha^B$  については運動散逸定理より、

$$\langle F_{\alpha i}^B(t) F_{\beta j}^B(t') \rangle = 4\zeta k_B T \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (2.2.6)$$

とする。以上の粘性場  $\eta(\vec{r})$  と力場  $\vec{F}(\vec{r})$  を用いて、次の Navier-Stokes 方程式を全空間で空間・時間ともに差分化し数値的に解く。

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{v} = \vec{F} - \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \left[ \eta \{ \vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T \} \right] \quad (2.2.7)$$

ここで、 $\rho$  は密度であり、本研究では、コロイドも周りの液体も同じものとするが、密度の違いを取り入れて重力の影響を調べるよう拡張することも可能である。また、 $p$  は圧力であり、非圧縮条件  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$  を満たすよう求める。式 (2.2.7) の右辺の非線形項を左辺に移し、両辺に  $\vec{\nabla}$  をかけると、 $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$  より、

$$\vec{\nabla} \cdot \left[ \vec{F} - \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \left\{ \eta (\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T) \right\} - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = 0 \quad (2.2.8)$$

Fourier 変換を用いて波数空間  $\vec{q}$  で記述すると、

$$[p]_{\vec{q}} = -i\vec{q} \cdot \left[ \vec{F} + \vec{\nabla} \cdot \left\{ \eta (\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T) \right\} - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right]_{\vec{q}} / q^2 \quad (2.2.9)$$

となる。ここで、 $[\dots]_{\vec{q}}$  は、波数  $\vec{q}$  に対する Fourier 変換を表す。式 (2.2.7) は、

$$\rho \frac{d}{dt} [\vec{v}]_{\vec{q}} = T(\vec{q}) \cdot \left[ \vec{F} + \vec{\nabla} \cdot \left\{ \eta (\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T) \right\} - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right]_{\vec{q}} \quad (2.2.10)$$

となる。ただし、 $T(\vec{q})_{ij} = \delta_{ij} - q_i q_j / q^2$  は射影テンソルである。式 (2.2.10) を、さらに逆 Fourier 変換し流れ場  $\vec{v}(\vec{r})$  を時間発展させる。その他の演算に関しては、時間刻み  $\delta t = 0.02$ 、空間刻み  $\Delta x = 1$  とし、陽的 Euler 法を用いた。このようにして求まった連続空間における流れ場  $\vec{v}(\vec{r})$  を用いて、

$$\frac{d}{dt} \vec{r}_\alpha = \frac{\int d\vec{r} \vec{v}(\vec{r}) \phi_\alpha(\vec{r})}{\int d\vec{r} \phi_\alpha(\vec{r})} \quad (2.2.11)$$

に従い、粒子座標  $\vec{r}_\alpha$  を時間発展させる。

以下に FPD の手順をまとめる。

1. ある時刻  $t$  の粒子の座標  $\vec{r}_\alpha(t)$  から、式 (2.2.4) から各粒子に働く力  $\vec{F}_\alpha(t)$  を求める。
2. 粒子の座標  $\vec{r}_\alpha(t)$  から、式 (2.2.1) より濃度場  $\phi_\alpha(\vec{r}, t)$  を求める。
3. 濃度場  $\phi_\alpha(\vec{r}, t)$  を用いて、式 (2.2.2), (2.2.3) より粘性場  $\eta(\vec{r}, t)$  と  $\vec{F}(\vec{r}, t)$  を求める。
4. 粘性場  $\eta(\vec{r}, t)$ 、力場  $\vec{F}(\vec{r}, t)$  を使い、式 (2.2.7) より、流れ場  $\vec{v}(\vec{r}, t)$  を時間発展させる。
5. 式 (2.2.11) を用いて粒子の座標を時間発展させ、 $\vec{r}_\alpha(t + \Delta t)$  を求める。
6. 新しい座標  $\{\vec{r}_\alpha(t + \Delta t)\}$  を用い、1 に戻る。

まず、FPD の働きを調べるために、1 つの粒子に一定の力を与えた場合の流れ場の様子を調べた。図 2.2.1 は、粘性比が  $R = 1$ (a) と  $R = 50$ (b) の場合の定常状態における 1 つの粒子の周りの流れ場の様子である。数値シミュレーションは、システムサイズ  $64 \times 64$  の 2 次元系 (周期的境界条件) で行った。また、粒子に与えた力は  $f = 0.1$ 、粒子の半径は  $a = 8 (\xi = 1)$  とした。

図 2.2.1 から分かるように、 $R = 1$  の場合には、粒子の内部と外部の粘性率は等しいため内部にも流れ場が入りこんでいる。一方、 $R = 50$  には流れ場は粒子内にはあまり入り込まず、円柱の周りの流れ場と類似した振る舞いを示す。

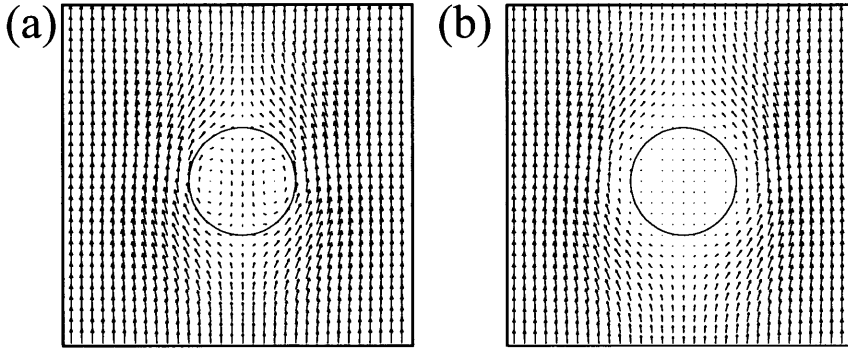


図 2.2.1: FPD による一定の力を与えた場合の粒子の周りの流れ場の様子. (a)  $R = 1$ , (b)  $R = 50$ .

図 2.2.2 は, 次のように粒子内で計算した流れ場の不均一性の粘性比  $R = \eta_c/\eta_s$  依存性を示したものである ( $\eta_s = 0.5$  と固定している).

$$\langle |\vec{v} - \vec{v}_0|^2 \rangle = \frac{\int d\vec{r} v^2(\vec{r}) \phi(\vec{r})}{\int d\vec{r} \phi(\vec{r})} - \left( \frac{\int d\vec{r} \vec{v}(\vec{r}) \phi(\vec{r})}{\int d\vec{r} \phi(\vec{r})} \right)^2 \quad (2.2.12)$$

また, 他の用いたパラメータは図 2.2.1 のものと同じである. 図 2.2.2 から分かるように,  $R$  が大きくなると流れ場の不均一性  $\langle |\vec{v} - \vec{v}_0|^2 \rangle$  が小さくなっていることが分かる. これらのことは, 粘性率比を大きくすることで, 液体粒子を固体と見なすことができるようになるという FPD の考え方の妥当性を示している. また,  $R \gtrsim 3$  では,  $\langle |\vec{v} - \vec{v}_0|^2 \rangle \propto R^{3/2}$  と振る舞うことが分かった. しかしながら, 後述するように定量的な結果に関しては正しい結果を得ているわけではなく, システムサイズなどに依存する傾向もあるため, この  $R$  依存性の詳細な議論はまだできていない.

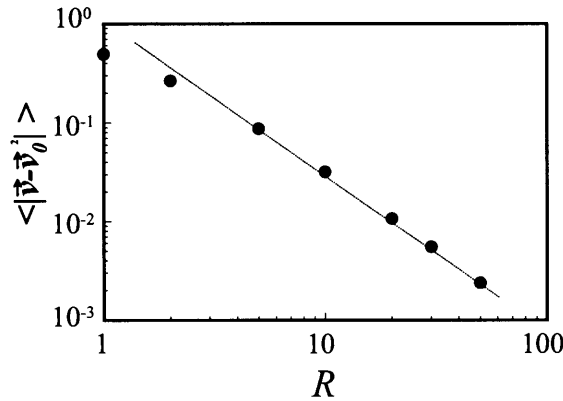


図 2.2.2: 粒子内の流れ場の不均一性  $\langle |\vec{v} - \vec{v}_0|^2 \rangle$  の粘性比  $R$  依存性.

図 2.2.1, 2.2.2 の結果は 2 次元系で行なった結果であり, 2 次元流体の長距離性が示すように現実的なものではない. 3 次元において重力などの外場下における球状粒子は定常状態において周りの流体から抵抗係数が,

$$\zeta_0 = 6\pi\eta_s a \frac{1 + 2/3R^{-1}}{1 + R^{-1}} \quad (2.2.13)$$



となるような速度に比例した力を受ける。式 (2.2.13) は、粒子が固体の場合 ( $R \rightarrow \infty$ ) には、よく知られる Einstein-Stokes の関係式  $\zeta = 6\pi\eta_s a$  となり、粘性が同じ液体の場合 ( $R = 1$ ) には、 $\zeta = 5\pi\eta_s a$  となる。式 (2.2.13) と比較し FPD の定量性を調べるため、3次元系でシステムサイズや粒子の半径、また、 $\Delta x$  などを変え、いくつかの数値シミュレーションを行なってみたところ、その結果は式 (2.2.13) が予測するものと異なっていた。その理由として最も大きなものは、システムサイズによるものであり、これは系が小さくなるほどより大きな抵抗を受けるためである。式 (2.2.13) は流れ場の及ぶ範囲の制約のない無限系における値である。数値シミュレーションを行なう有限系では無限系に比べより流れ場の勾配が大きくなり、その結果大きな抵抗を受けることになると考えられる。図 2.2.3 は、粘性比  $R$  依存性を変えた場合の抵抗の大きさ  $\zeta$  のシステムサイズ  $L$  依存性を示したものである。比較のため、式 (2.2.13) の  $\zeta_0$  と粒子の半径  $a$  を用いて規格化した。いずれの場合でも、システムサイズを大きくすることによって、無限系での値  $\zeta/\zeta_0 = 1$  に漸近していることが分かる。また、 $R$  が大きくなるほどその依存性は大きくなっている。これは、 $R$  が大きくなるほど、粒子内部の速度勾配が小さくなることにより、液体領域の速度勾配がより強くなったためである<sup>6</sup>。FPD の有効性を示すためには、システムサイズ以外にも界面厚  $\zeta$  や空間刻み  $\Delta x$  に関する依存性も明らかにし、より定量的に精度の高い計算を行なうことが必要であるが、これ以上システムサイズを大きくしたり計算精度を上げることは、いずれも多大な計算機コストを要することであり、詳細な研究を行うことは、それらの解析的な振る舞いに関するものとともに今後の課題としたい。実際、興味があるのは多くのコロイド粒子を含む系であり、この場合には1つの粒子によって生じる流れ場の影響が長距離に及ぶことはなく、およそ平均的な粒子間間隔で流れ場は遮蔽されてしまい、1粒子のまわりの液体に対する拡散係数は実効的に小さくなると考えている。

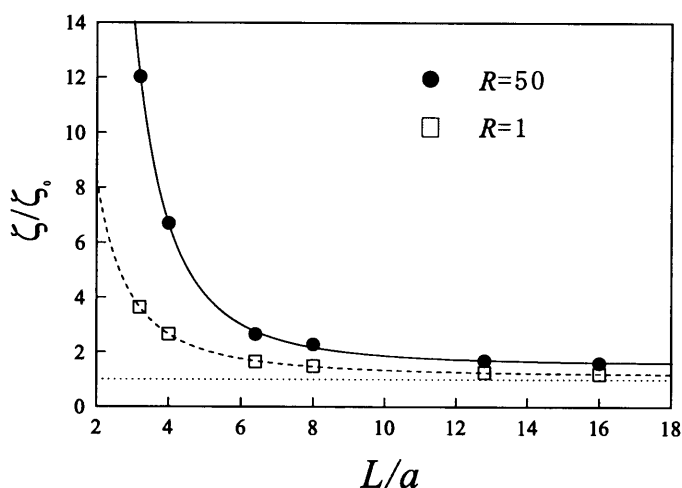


図 2.2.3: 一つの粒子が受ける抵抗のシステムサイズ依存性。縦軸は無限系での値  $\zeta_0$ ，横軸は粒子の半径  $a$  で規格化した。

前に示した FPD の定義には、コロイド粒子に関しては中心座標  $\{\vec{r}_\alpha\}$  のみを考え、回転運動については考慮していなかった。コロイド分散系では、凝集過程に関してあまり注目されていないが、流動特性などについてはコロイド粒子の回転が重要になる場合があるという指摘もある。そこで、FPD

<sup>6</sup> 図 2.2.3 中の曲線は、 $\zeta/\zeta_0 = c_1 + c_2(L/a - c_3)^{-c_4}$  という関数系のものであるが、これは解析的にもとめたものではない。

においてコロイドの回転について、どのようになっているかを確認するために、系にずり流動を与えてその流れ場を調べた。図 2.2.4 は、半径  $a = 20(\xi = 1)$  の粒子に、Lees-Edwards 境界条件のもとで、ずり流動を与えた場合の粘性比  $R$  依存性である。せん断速度は、 $\dot{\gamma} = 0.02$  で、システムサイズ  $(64 \times 64)$  の 2 次元系で数値シミュレーションを行なった。図 2.2.4 から分かるように、粘性比が  $R = 1$ (a) のときには、ずり流動に対し粒子はなんの影響も及ぼさない。一方、粘性比  $R = 50$ (b) の場合には、粒子表面に粘性の差に依存した力が生じ粒子は回転する。このことは、 $R$  が大きい場合には、粒子内においてずり流動に対する粘性散逸を減らすよう流れ場が変化したものと考えられる。

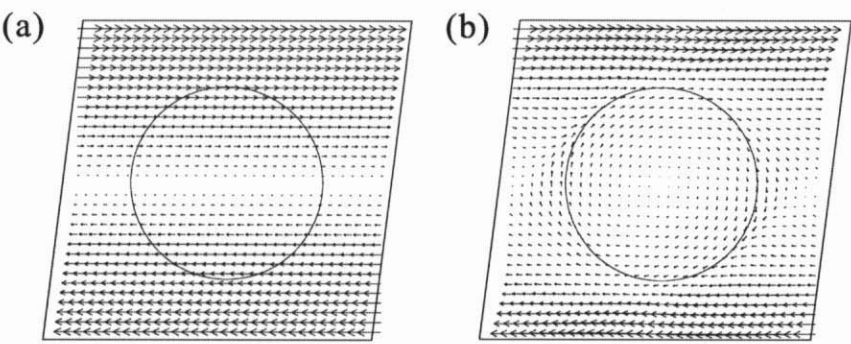


図 2.2.4: FPD によるずり流動場を与えた場合の流れ場の様子. (a)  $R = 1$ , (b)  $R = 50$ .

図 2.2.5 は、粒子の半径を  $a = 8$  とした場合の速度勾配テンソルの非対角成分  $\partial_x v_y + \partial_y v_x$  の様子の粘性比依存性を示したものである。色の明るさは、 $\partial_x v_y + \partial_y v_x$  の大きさを表しており、黒い部分は 0 である。図 2.2.4 と同じく、 $R = 1$ (a) のときには全く何の変化もないが、 $R = 50$ (b) の場合、粒子内部では、ほぼ 0 であり (剛体球のように完全に回転する場合は 0 である)、粒子の近傍で粒子を回転させるべく応力が生じていることが分かる。これは、1.3.2 節で述べた応力極  $S$  と関係しており、コロイド分散系全体としての粘性率を上昇させる。

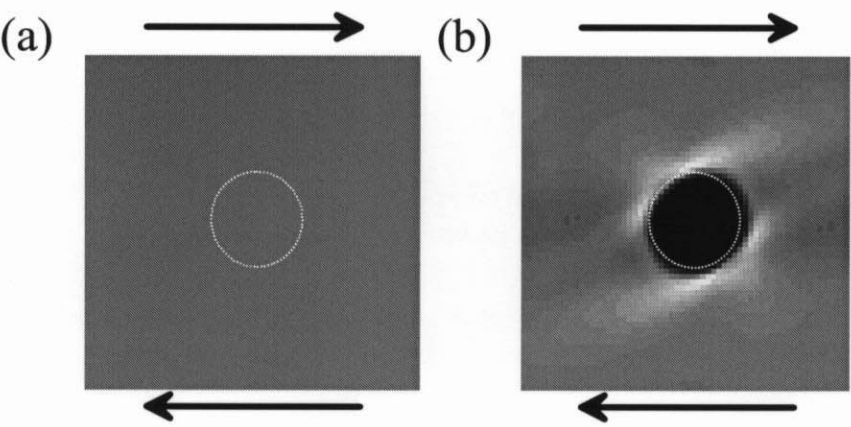


図 2.2.5: FPD による速度勾配  $\partial_x v_y + \partial_y v_x$  の様子. 明るさはその大きさを表し、黒い部分では 0 である. (a)  $R = 1$ , (b)  $R = 50$ .

このように、FPD ではあらわにコロイド粒子の回転の自由度は導入しなかったが、粒子表面において流れ場が slip しないという条件のもとで、実効的に回転運動を記述することができる。

図 2.2.6 は、LJ ポテンシャルで相互作用する 2 つの粒子が近づく時の流れ場の様子である。粒子は、半径  $a = 8(\xi = 1)$  で、相互作用パラメータは  $\epsilon = 0.25$ ,  $\sigma = 16$  とした。粘性比が  $R = 1(a)$  と  $R = 50(b)$  の場合を比べると、粒子の速度は  $R = 50$  の方が小さい。また、粒子内の流れ場はより均一であり、その結果、粒子の間にあった流体が吐き出される際、粒子が近づくにつれ速度勾配が大きくなっている。

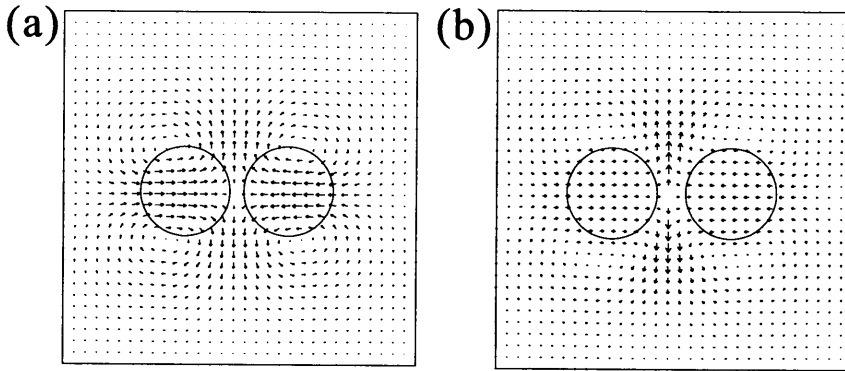


図 2.2.6: 2 つの粒子が近づく場合の流れ場の様子. (a)  $R = 1$ , (b)  $R = 50$ .

図 2.2.7 は、図 2.2.6 と同じ数値シミュレーションにおいて粒子の最終位置からのずれ  $\Delta r$  の時間変化の粘性比依存性を示したものである。 $R$  が大きくなるほど、接近する速度が遅くなるのがわかる。また、 $R$  が小さい場合に、減衰振動しているのは Navier-Stokes 方程式の慣性項による結果である。前に述べたように  $R$  が大きくなるほど、粒子の間の流体の速度勾配が大きくなるため、粒子が近づくことにより大きな抵抗を受け、拡散係数は小さくなる。そのため、 $R$  が大きい方が、粒子が近づく速度は遅くなり、また、減衰振動が観られなくなる。固体粒子の場合には、拡散係数は粒子間距離に比例して小さくなるのが lubrication 効果として知られている。これは、固体粒子が接するためには、無限に時間がかかることを意味している。FPD では  $R$  を大きくすることにより、孤立した粒子の運動に関しては、式 (2.2.13) より予測されるよう固体粒子として振る舞うと予測されるが ( $R = 50$  では、式 (2.2.13) は  $\zeta \approx 5.96\pi\eta_s a$  となる)、粒子の接触に関して、 $R = 50$  でも抵抗係数が発散するということを再現することは難しい。

しかしながら、2 つの粒子が接触する際、これが周りの粒子にどう影響を及ぼすかという点に関しては、FPD はコロイド系に対してよく用いられる他の手法に比べ優れていると考える。例えば、2 つの粒子が接触する際、間の流体が吐き出されることによって、接触点近くにいる他の粒子には実効的な斥力が生じることになると考えられるが、一般的な BD では、流体の影響は Einstein-Stokes の関係式を用いた抵抗としてしか入っておらず、このような実効的な斥力が生じることはない。また、SD では 2 つの粒子が接触する際、流体力学的相互作用を、形式的に 3 体相互作用、4 体相互作用と逐次的に取り入れることは可能であるが、実際にはそれらの性質を詳細に知ることや計算機コストの面から極めて困難である。通常の SD には、慣性の効果は入っておらず、流体力学的相互作用も Einstein-Stokes の関係式によるものと、粒子間隔に応じていくつかの近似を用いて解析的に接続した抵抗係数による 2 粒子間相互作用しか含まれていない。FPD は、回転や多体効果などのような新たな自由度を特に定義しなくても、計算の精度を上げるというだけで、現実の系に近づけさせるこ

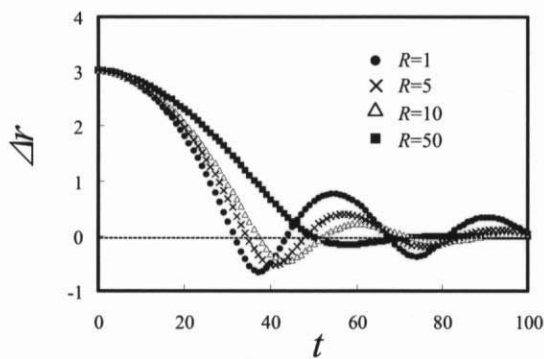


図 2.2.7: 相互作用する 2 つの粒子が近づくときの最終位置からのずれ  $\Delta r$  の時間発展の様子.

とが可能であると考えている.

そこで、コロイド粒子の凝集における流体力学的相互作用の多体効果を調べるために、図 2.2.8(A), (B), (C) のように LJ 粒子を配置し FPD と BD とで比較してみた. 図 2.2.8(A) は比較するための基本となる 2 つの場合, (B) は接している 2 つの粒子に 3 つめが凝集する場合, (C) は結晶構造を形成する場合のような六方格子状に配置した場合であり, それぞれ, 粒子の中心は  $r = 3a$  だけ離れている. 図 2.2.9 は, FPD(a) と BD(b) による中心間距離の最終位置からのずれの時間変化である. 用いたパラメータは, FPD では,  $\eta_s = 0.5$ ,  $R = 50$ ,  $a = 3.6(\xi = 1.0)$ ,  $\epsilon = 0.25$ ,  $\sigma = 7.2$  とした (システムサイズは,  $64 \times 64$ ). また, BD では,

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_\alpha = \vec{F}_\alpha - \zeta \vec{v}_\alpha \tag{2.2.14}$$

に従い粒子を時間発展させる.  $m$  は粒子の質量で,  $\zeta$  は摩擦係数を表す. ここでは, LJ ポテンシャルのパラメータは FPD と同じで, また,  $m = 1.0$ ,  $\zeta = 2.5$  とした. この値は, 2 つの粒子が凝集する場合 (図 2.2.8(A)) において, ほぼ同じような挙動を示すように選んだものである.

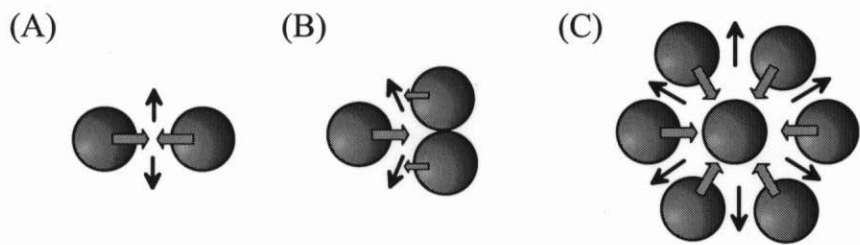


図 2.2.8: コロイド粒子の凝集における流体力学的相互作用の影響を調べるための粒子の配置. 図 2.2.9 参照.

BD(図 2.2.9(b)) を用いた場合には, 3 種類の配置において凝集する挙動にあまり大きな差はない. 3 つの粒子の場合 (B) がやや早く凝集しているのは, 初期状態として既に接している粒子を用いたため, 各粒子からの力のベクトルの和が, 他の 2 つの場合に比べ大きいからである. 一方, FPD(図 2.2.9(a)) では, 2 つの粒子の凝集の場合 (A) に比べて, 複数個の場合 (C) の場合が, 接触するまで

におよそ10倍以上の時間がかかっている。これは、明らかに多体的な流体力学的相互作用によるもので、粒子の凝集に際し、間にあった液体がすり抜けていく間隔が減ってくるからである。このことは、凝集体が結晶構造を形成する場合に、後で述べるがさらに顕著に現れてくる。ただ、球のパッキングの仕方から考えると、この影響は3次元系よりも2次元系の場合が顕著に現れてくるであろう。また、3つの粒子の場合(B)は、確かに2つの場合(A)に比べ遅くはなっているものの、流体力学的相互作用の影響はそれほど顕著には現れていないことが分かった。これは、3つの粒子のうち2つを初めから近づけておいたために、吐き出される液体の量が2つの粒子の場合(A)に比べて、それほど差がなかったことによるものと考えている。

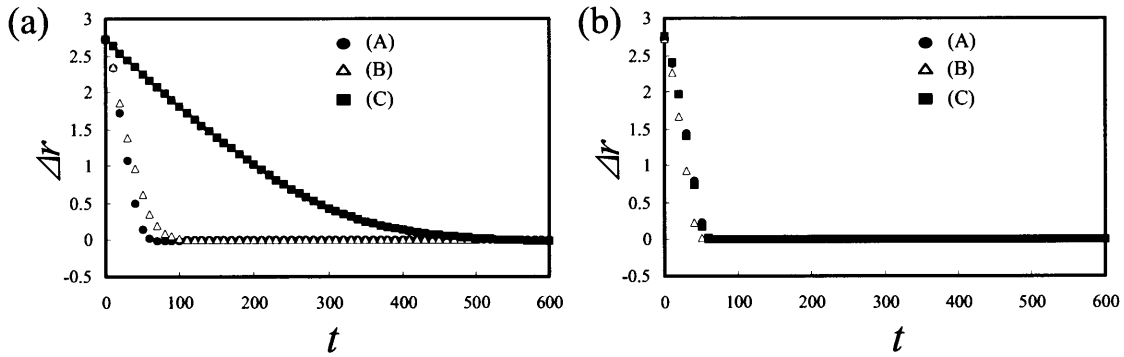


図 2.2.9: 凝集における粒子位置の時間変化. (a) 流体力学的相互作用あり (FPD), (b) 流体力学的相互作用なし (BD). 粒子の配置は, 図 2.2.8 の通り.

FPD のもう 1 つの大きな特徴は, その拡張性にあると考えられる. 例えば, 図 2.2.10 に示したように, コロイドの凝集過程以外にずり流動場下における粘弾性特性 (a) や外場を導入することにより沈降 (b) の様子を調べることもできる, また, 液晶を想定した非球粒子に対しても有効であろう (c). 基本的には, まわりの流体として単純液体のみを考えてきたが, 液晶のような非等方流体に対しても適用可能である.

上で述べた FPD の定義において, 空間・時間などに関してあまり物理的な記述はしていなかったが, これらは扱う系に応じて適当にスケールした方が望ましい. FPD において, 系の物理的な長さの単位は  $a$  とすることができ, また, エネルギーの単位は  $\epsilon$  を用いればよい. しかしながら, 時間の単位については単純ではなく, 一般的に用いられるように Brown 運動によってある単位長さ移動する時間と定義することもできるが, 温度も変化させるのであまりこの手法は適当ではない. そこで, LJ ポテンシャルで相互作用する 2 つの粒子を考えたとき, ある距離だけ (例えば,  $r = 3a$ ) 離れていた粒子が最終的な位置 ( $r = 2^{1/6}\sigma$ ) に達するまでに要する時間を単位時間を選ぶことができる. これは, BD では,  $t_0 \approx 83.62\eta_s a^3/\epsilon$  となる<sup>7</sup>. このような単位を用いる系に応じて適当に, 空間・時間・エネルギーともスケールし数値シミュレーションを行なうべきであるが, 時間に関して, 複雑な流体力学的効果のため前述の単位となる時間を常に定義することは困難であるため, 本論文では, 特にスケールは行わず, 数値計算で使う時間  $t$  等をそのまま用いて記述する. ちなみに, 後でしばしば用いる半径  $a = 3.6(\xi = 1.0)$ , 粘性比  $R = 50$  の粒子が粘性  $\eta_s = 0.5$  の液体中で, LJ パラメー

<sup>7</sup>式 (2.2.14) において慣性項や熱揺らぎを無視すると粒子の運動は,  $\frac{dr}{dt} = -\frac{U'(r)}{\zeta}$  と記述される.  $\sigma = 2a$ , また Einstein-Stokes の関係式  $\zeta = 6\pi\eta_s a$  と仮定しすると, その移動時間は,  $t_0 = \frac{\pi\eta_s a^3}{\epsilon} \int_{2^{1/6}}^{3/2} \frac{dx}{x^{-6}-2x^{-12}} \approx 83.62\eta_s a^3/\epsilon$  となる.

タ  $\epsilon = 0.25$ ,  $\sigma = 7.2$  と相互作用する場合, 前述の時間単位は, 図 2.2.9(a) から, およそ  $t_0 \approx 50$  となる.

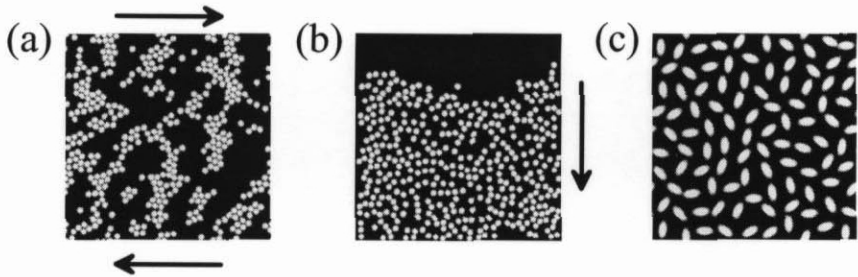


図 2.2.10: FPD の他の系への応用例. (a) ずり流動場下での粘弾性挙動, (b) 沈降における流体力学的効果, (c) 液晶などの非球状粒子.

2.2.3 コロイド粒子の凝集過程

パターン形成における流体力学的相互作用の影響

コロイド粒子の凝集過程における流体力学的相互作用の影響を調べるために, FPD と BD を用いて LJ 粒子の凝集過程を調べた. 図 2.2.11 は, FPD を用いた場合の時間発展の様子である. システムサイズは  $256 \times 256$  で, 粒子の数  $N_p$  は 400 個である. 用いたパラメータは, 粒子の半径  $a = 3.6(\xi = 1.0)$ , 溶媒の粘性  $\eta_s = 0.5$ , 粘性比  $R = 50$ , LJ 相互作用パラメータ  $\epsilon = 0.25$ ,  $\sigma = 7.2$  とした. この系の体積分率は, およそ 27.9% である.

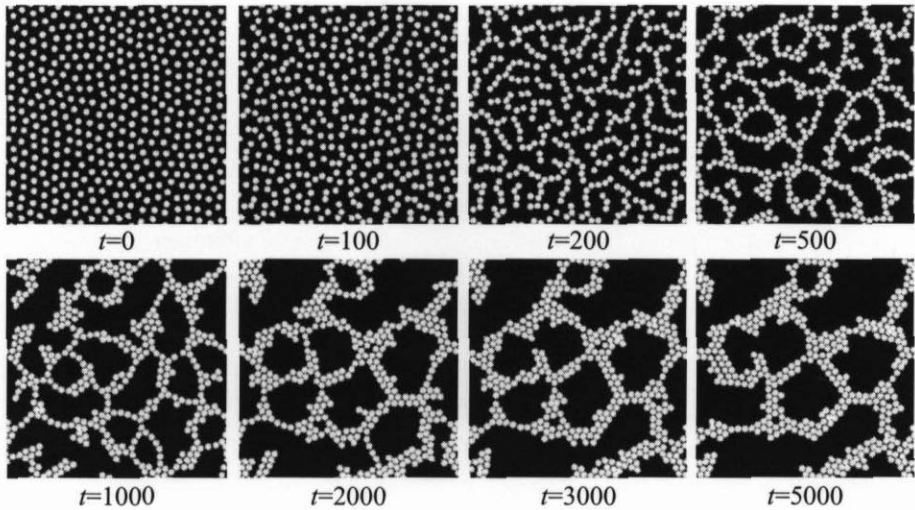


図 2.2.11: FPD による流体力学的相互作用を考慮した場合の LJ 粒子の凝集の様子. 体積分率 27.9%, 温度  $T = 0$ .

一方, 図 2.2.12 は, 比較のために行った粒子間の流体力学的相互作用を含まない BD による LJ 粒

子の凝集過程である．ここでは，図 2.2.11 と同じ LJ 相互作用しあう粒子を，式 (2.2.14) に従い時間発展させる． $m$  は質量で  $m = 9.8168$  とし， $\zeta$  は抵抗係数で  $\zeta = 0.1179$  とした．これは，相互作用しない 1 つの粒子だけの運動を観察したときに，FPD と同じような振る舞いをするよう選んだ値である．いずれも初期状態として，まずランダムに配置した 400 個の粒子を  $U(r) = 4\epsilon\{(\sigma/r)^{12} + (\sigma/r)^6\}$  という斥力相互作用を用いた BD によって，時間発展させたものを用いている．また，BD の定義としては正しくないが，FPD との比較を行いやすいよう，いずれの場合も熱揺らぎは無視し， $\vec{F}_\alpha^B = 0$  とした．したがって，初期状態も相互作用も同じであるから，時間発展の違いは流体力学的相互作用の有無だけに起因する．

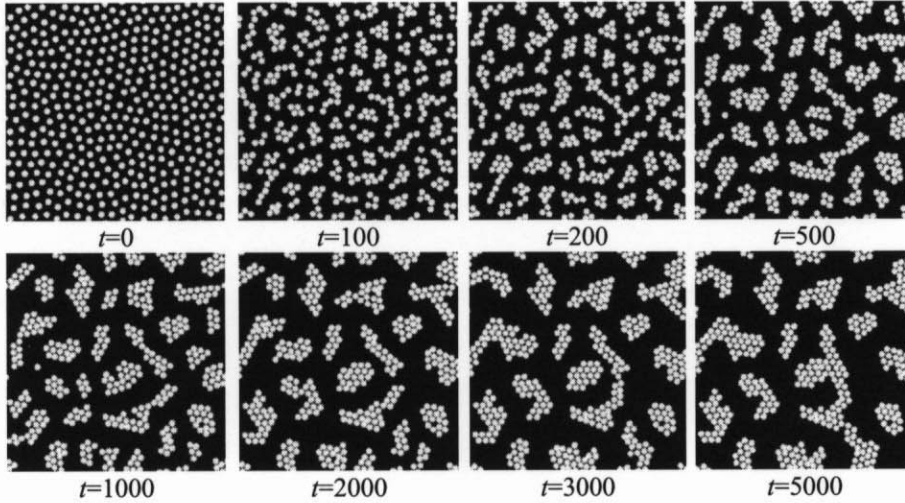


図 2.2.12: BD による流体力学的相互作用を考慮しない場合の LJ 粒子の凝集の様子．体積分率 27.9%，温度  $T = 0$ ．

図 2.2.11 と図 2.2.12 との比較から分かるように，流体力学的相互作用がない場合には，分散したコンパクトな凝集体を形成し，それが衝突・融合しながら構造が粗大化していく．これに対し，流体力学的相互作用がある場合には，コンパクトな形状にはならず，一次元的に連結した鎖状の凝集体を作り，それが他の鎖と連結することでネットワーク構造を形成する傾向がある．流体力学的相互作用がある場合とない場合におけるコロイド粒子の凝集構造の違いについてより詳細に調べるために，粒子の位置相関について考えてみる．

まず，角度相関について考えてみる．図 2.2.13 は，凝集初期  $t = 200$ (a) と後期  $t = 5000$ (b) において最近接する粒子が 2 つ以上ある場合の，その 3 体相関の角度依存性  $\langle \theta_{\alpha\beta,\gamma} - \theta \rangle_{\alpha\beta,\gamma}$  の様子である．ただし， $\theta_{\alpha\beta,\gamma}$  は，2 つのベクトル  $\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\gamma$ ， $\vec{r}_\beta - \vec{r}_\gamma$  のなす角であり，また， $\langle \dots \rangle_{\alpha\beta,\gamma}$  は粒子  $\gamma$  に粒子  $\alpha$  と  $\beta$  が接している場合の平均を表す<sup>8</sup>．この凝集初期 (a) では，凝集している粒子はせいぜい 2 個か 3 個のクラスターを形成しているだけであるが，BD においては 3 対相関の角度依存性は， $\theta = \pi/3$  か  $5\pi/3$  にピークがあるのに対し，FPD では  $\theta = \pi$  を中心に分布を持つ．このことは，既に凝集した 2 つの粒子対に対して 3 つめの粒子は，エネルギー的に好まれる図 2.2.8(b) のような位置ではなく，数珠のように一次元的に連結していくことを示唆している．図 2.2.13(b) のように，凝集が進行していくと，結晶構造を反映して角度相関に  $\theta = n\pi/3 (n = 1, 2, 3, \dots)$  というピークが見ら

<sup>8</sup>ここでは，粒子間距離が  $1.2r_0$  より小さい粒子対を近接しているものとみなした．ただし， $r_0 = 2^{1/6}\sigma$

れるようになり、この振る舞いは、FPD と BD の間にそれほど大きな違いは見られない。ここで、 $\theta = \pi/3, 5\pi/3$  のピークが他のピークに比べ大きいのは、すべての粒子が6つの粒子と近接しているわけではなくことと関係している。

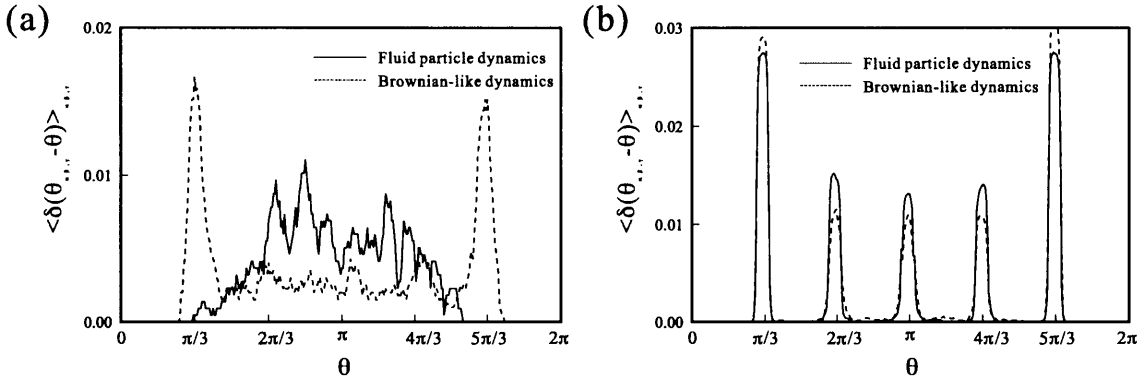


図 2.2.13: 凝集初期 ( $t = 200$ ) と後期 ( $t = 5000$ ) における3つ以上の粒子が近接しているときの3対相関の角度分布に対する流体力学的相互作用の影響。

図 2.2.14 は、その角度依存性に関する2回対称と6回対称の成分の比  $\Phi_2/\Phi_6$  の時間変化である<sup>9</sup>。BD では、比較的初期 ( $\sim 400$ ) で、後期とほぼ値となる。つまり、個々のクラスターは小さいが、その構造的な特徴はこの時間領域でほぼ完成し、これ以降は、クラスターどうしが衝突・合体しながら構造が粗大化していくことを示している。これに対し、FPD では2回対称成分の方が6回対称成分より大きい時間帯が持続し、これはネットワーク構造が保持されていることを示している。

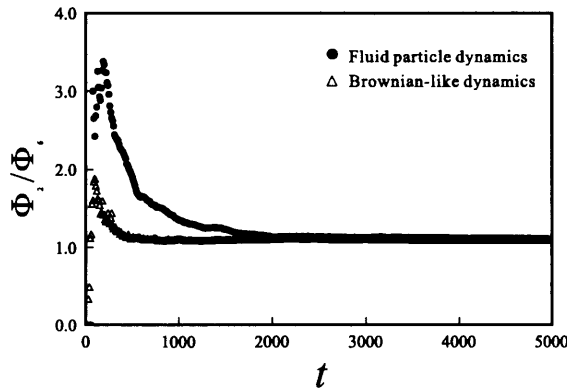


図 2.2.14: 粒子座標の3対相関の角度分布の時間発展。2回対称成分  $\Phi_2$  と6回対称成分  $\Phi_6$  の比の様子。

次に、位置相関の動径方向について考えてみる。図 2.2.15 は、FPD(a) と BD(b) によって得られた粒子の動径分布関数  $g(r)$  の時間変化の様子である。動径分布関数は、

$$g(r) = \sum_{\alpha > \beta} \delta(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta| - r) / g_0 \quad (2.2.15)$$

<sup>9</sup> 角度相関の  $p$  回対称成分は、 $\Phi_p = \int_0^{2\pi} d\theta \cos(p\theta) \langle \delta(\theta_{\alpha\beta, \gamma} - \theta) \rangle_{\alpha\beta, \gamma}$  と求めた。



と求めた。ここで、 $g_0$  は  $g(r \rightarrow \infty) = 1$  となるよう規格するための定数である。いずれの場合においても、熱揺らぎは  $\bar{F}_\alpha^B = 0$  としているので、凝集後期 ( $t = 5000$ ) においては結晶構造を形成するはずであるから  $r/r_0 = 1, \sqrt{3}, 2, \dots$  といったピークが見られる。単に図 2.2.15(a) と (b) それぞれを見ても凝集構造がネットワーク状か分散したクラスター状かを動径分布関数から判断することは難しいが、2つをよく比べてみると、凝集初期 ( $t = 500$ ) において、流体力学的相互作用を考慮しない場合 (b) では、 $r/r_0 = \sqrt{2}$  のピークがはっきりと見られるのに対し、考慮した場合 (a) には、そのピークはあまり見受けられない。

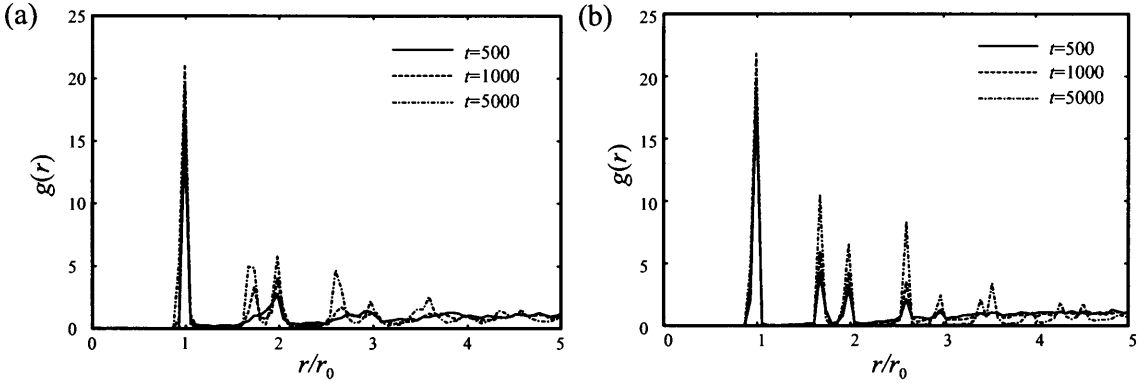


図 2.2.15: 粒子座標の動径分布関数の時間発展の様子。 (a) 流体力学的相互作用あり, (b) 流体力学的相互作用なし。

そこで、このピークの成長を調べてみる。図 2.2.16 は、 $r = \sqrt{2}r_0$  と  $r = 2r_0$  における  $g(r)$  のピークの高さの比の時間変化を示したものである<sup>10</sup>。凝集初期 ( $t \lesssim 300$ ) を除くと、流体力学的相互作用がない場合には、その比は時間とともに小さくなっていくのに対し、流体力学的相互作用がある場合は、大きくなっていることが分かる。 $r/r_0 = \sqrt{2}$  のピークは、2次元系では粒子が六方格子状に配列した場合に現れるものであるのに対し、 $r/r_0 = 2$  のピークは一次元的に並んだ場合に現れるものであるから、図 2.2.15 と 2.2.16 の振る舞いは角度相関と同じく FPD において粒子が数珠状構造を形成していることを示している。

ここで、なぜコロイド粒子が数珠状に連結しやすいかについて考えてみる。まず、2つの粒子が接触する場合を考えてみると、その際、その間にあった液体は吐き出されるため、図 2.2.17(a) のように、その接触点近くにあった粒子は弾き飛ばされてしまう。また、図 2.2.17(b) のように、すでに接触している2つの粒子に3つめの粒子が近づく場合、3つめの粒子は、エネルギー的には×印で示したように移動する方が好まれるが、lubrication 効果によって運動論的に○印のように移動することが予想される。図 2.2.9(a) でこの影響は比較的小さいと述べたが、実際には3つめの粒子が中心軸からずれると、図 2.2.17(c) のように粒子対は回転しながら3つめの粒子と接触するため、図 2.2.17(b) の×印のようにはなりにくい。また、図 2.2.17(d) のように2つの粒子が接してできる粒子対は、流体力学的効果によって異方的に運動する。つまり、2つの中心を結ぶ直線に沿った方向に運動しやすく、垂直方向には運動しにくい。このことは、さらに連結していくとより顕著になり、その結果、その直線上にいる他の粒子との接触が多くなるため、コロイド粒子は数珠状の凝集構造を形成していくものと考えられる。以上のような振る舞いは、流体力学的相互作用に起因するもので、これを考慮

<sup>10</sup> ピークの高さは、 $h(x/r_0) = \int_0^\infty r' dr' g(r') e^{-(r'-x)^2/d^2} / \int_0^\infty r' dr' e^{-(r'-x)^2/d^2}$  と求めた。ただし、 $d = 0.1$  とした。

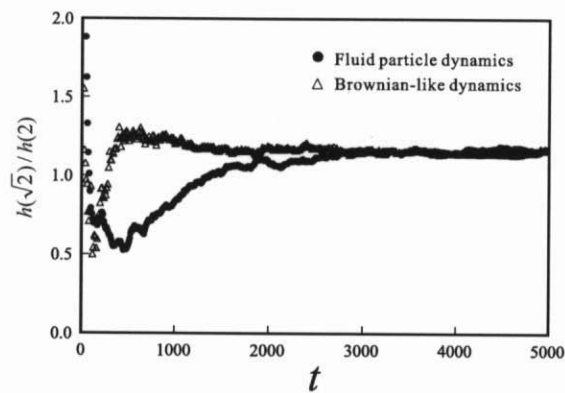


図 2.2.16: 動径分布関数の  $r/r_0 = \sqrt{2}$  と  $r/r_0 = 2$  のピークの大きさの比の時間発展に対する流体力学的相互作用の影響.

していない BD などでは見られない現象である.

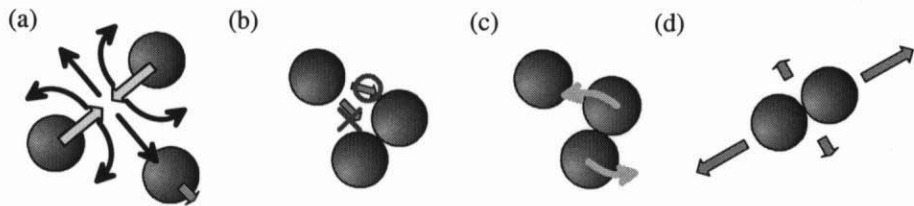


図 2.2.17: 流体力学的相互作用を考慮した場合のコロイド粒子の凝集の祖過程の模式図.

図 2.2.18 は, 図 2.2.15 で示した FPD と BD の動径分布関数の差  $\Delta g(r) = g^{BD}(r) - g^{FPD}(r)$  の時間変化である. これを見ると, 前に述べた構造の違いを顕著に表している  $r/r_0 = \sqrt{2}$  以外にも  $g(r)$  の各ピーク近辺において, FPD と BD の違いを見ることができる. これをもとに, 図 2.2.15 の 2 つの動径分布関数を比べてみると各ピークが BD の方が FPD に比べて小さい値をとっていることが分かった. また, 時間が経つとこの差は小さくなっている. 後で述べるが, この差は構造の違いによるというよりも, 各粒子間の距離に関係しているものと思われる. つまり, 図 2.2.18 は, FPD の方が BD に比べ粒子間距離が少し大きく, この差は時間とともに減少していることを示している. これは, 図 2.2.9 で示したように, FPD において粒子が凝集する際, 流体を吐き出さなければならないため, 流体力学的相互作用を考慮しない BD に比べ時間がかかり, この影響は構造が大きくなるほど顕著になることによるものと考えている.

以上より, コロイド粒子間の流体力学的相互作用は, コロイドの凝集過程, 過渡的なゲル状態の形成において重要な役割を果たしていることが分かった. しかしながら, BD を用いた場合でもコロイド粒子の体積分率が大きい場合には, 相分離の結果, 双連結構造, つまり, ネットワーク構造を形成することがある. ただし, FPD による流体力学的相互作用を取り入れた系のネットワーク構造は, 系全体の力学的な振る舞いから BD によるネットワーク構造とは異なるものと考えており, 後でこのことについて考える.

図 2.2.19 は, コロイド粒子の凝集における散乱関数の時間変化の様子である. (a) は流体力学的相

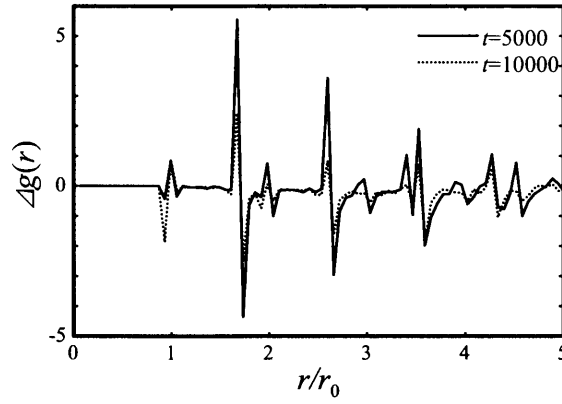


図 2.2.18: FPD と BD によって得られた動径分布関数の差の時間発展の様子。

相互作用あり (図 2.2.11), (b) は流体力学的相互作用なし (図 2.2.12) である。散乱関数は、座標に対するものではなく濃度場  $\phi(\vec{r})$  に対するもので、 $S(q) = \int d\vec{q}' \delta(|\vec{q}' - \vec{q}|) \langle \tilde{\phi}(\vec{q}') \tilde{\phi}(-\vec{q}') \rangle / \pi q^2$  と求めた。ここで、 $\tilde{\phi}(\vec{q})$  は、 $\phi(\vec{r})$  の波数ベクトル  $\vec{q}$  の Fourier 成分である。図 2.2.19(a), (b) において、 $q\xi > 1$  の領域でほとんど変化が見られないが、この波数領域の散乱関数は 1 つの粒子によるものを表しているためである。また、 $t = 0$  において、 $q\xi \approx 0.5$  付近にピークが見られるが、これは初期状態に斥力相互作用で得られたやや均一に配置した粒子座標を用いたためである。いずれの場合も、その初期のピークはすぐに消え、 $q\xi \approx 0.15$  近くにやや広がったピークができ、それが時間とともに強度を増しながら低波数側にシフトしていく。この振る舞いは、通常の相分離で見られるスピノーダル分解の振る舞いとよく類似している。FPD と BD を比べると、後期においてやや FPD の方がピークが広がっているおり、これは、相分離構造としては均一ではなく、多分散構造であることを示している。これは、2.3 節で述べた粘弾性相分離現象における構造の多分散性に対応している。

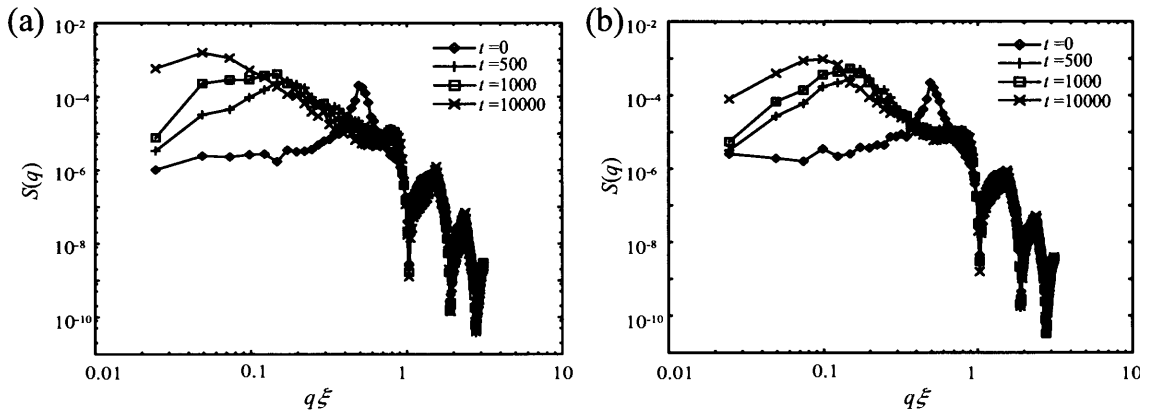


図 2.2.19: コロイド凝集における散乱関数  $S(q)$  の時間変化の様子。(a) 流体力学的相互作用あり, (b) なし。

図 2.2.20 は、散乱関数の特徴的な波数 (a) と散乱強度 (b) の時間変化の様子であり、それぞれ、

$$\langle q(t) \rangle = \int d\vec{q} |\vec{q}| \langle \tilde{\phi}(\vec{q}) \tilde{\phi}(-\vec{q}) \rangle / I(t), \quad (2.2.16)$$

$$I(t) = \int d\vec{q} \langle \tilde{\phi}(\vec{q}) \tilde{\phi}(-\vec{q}) \rangle \quad (2.2.17)$$

と定義した。

初期において、 $\langle q \rangle$  は一定であるが、これはスピノーダル成長によるものではなく、前に述べたように均一な初期構造を用いたためである。FPD においては、およそ  $t \approx 100$  くらいから、凝集に関するピークがこの初期ピークを上回るようになる。その後、凝集構造の成長を反映して  $\langle q \rangle$  は減少し、散乱強度  $I(t)$  は増大する。図 2.2.19(a) を見ると、中期過程 ( $200 \lesssim t \lesssim 1500$ ) において、 $\langle q \rangle \propto t^{-1/2}$  と振る舞い、その後 ( $t \gtrsim 1500$ )、 $\langle q \rangle \propto t^{-1/5}$  と時間変化している。第 1 章で述べたように、通常の相分離過程では相分離構造の発展に自己相似性が成り立ち、その時間発展のべき数は粗大化メカニズムに依存することが知られているが、この場合、図 2.2.19(a) には明らかな自己相似性は見られない。2.1 節でも述べたが、自己相似性の成り立たない系において、図 2.2.19(a) で見られるような  $1/2$  や  $1/5$  といったようなべき数自身に意味を見出すことは困難であると考えており、これ以上の議論は差し控えることにする。しかしながら、 $t \approx 1500$  付近において構造発展に変化が見られるのは、興味深い現象である。図 2.2.11 を見てみると、構造形成において  $t = 2000$  くらいまでは粒子の接触が増えることでネットワーク構造が序々にできていくのに対し、それ以降、構造がさらに粗大化するとき、ネットワークの切断を伴わなければならないことが分かる。図 2.2.19(a) で見られた構造発展の変化は、このような粗大化メカニズムの変化によるものと思われる。ネットワーク構造の切断については、後でまた議論することにする。一方、BD においては  $\langle q \rangle \propto t^{-1/4}$  と振る舞っているが、この振る舞い自身も粒子の質量や摩擦係数などに大きく依存するものであり、本研究の主題とも離れるため、これ以上は扱わないことにする。

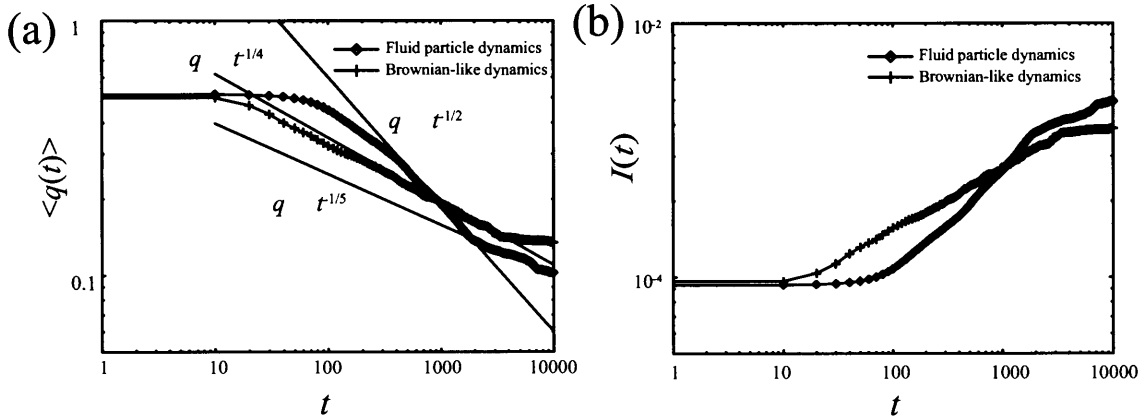


図 2.2.20: コロイド凝集における散乱関数の特徴的な波数 (a) と散乱強度 (b) の時間変化の様子。

これまでよく行われてきた DLA や BD を用いた研究では、コロイドの凝集構造はフラクタル的であることが指摘されてきた。ちなみに、DLA においてフラクタル次元  $d_F$  は、2次元では  $d_F = 1.71$ 、3次元では  $d_F = 2.5$  程度になることが知られている。そこで、FPD で求めた構造のフラクタル性を調べてみる。フラクタル次元は、動径分布関数を用いて  $f(r) = \int_0^r dr' g(r')$  と求めた、ある粒子から

半径  $r$  の円内にある粒子数の  $r$  依存性から、 $f(r) \propto r^{d_F}$  と定義される。図 2.2.21 は、FPD によって得られた凝集構造 (図 2.2.11) に対する  $f(r)$  の時間変化の様子である。凝集初期 ( $t = 200$ ) においては、系はまだほぼ均一であるから、 $r/r_0 \gtrsim 3$  程度で  $f(r) \propto r^2$  となり、フラクタル構造性を見せていない。時間が経つと、 $r$  が小さい領域で  $f(r)$  は階段状に増加するようになり、正確には定義できないが、この領域ではほぼ  $f(r) \propto r^1$  と振る舞っている。このことは、前に述べたように凝集構造が短距離では一次元的になっていることを示しており、階段状の振る舞いは、 $f(r)$  が粒子の個数という離散的な値によって定義されることからきている。時間が経つとある距離を境に、 $f(r) \propto r^1$  から  $f(r) \propto r^2$  と変化するようになる。また、この境は、 $t = 1000$  では  $r/r_0 \approx 4$  程度、 $t = 2000$  では  $r/r_0 \approx 7$  程度というように時間が経つと長距離側にシフトしていることが分かる。FPD によるコロイド粒子の凝集においては、凝集構造はいわゆるフラクタルではなく、短距離においては一次元的、長距離においては均一な構造であると言える。一次元的な振る舞いは前に述べたネットワーク構造に対応し、これが時間とともに成長していることを示しているものと考えられる。

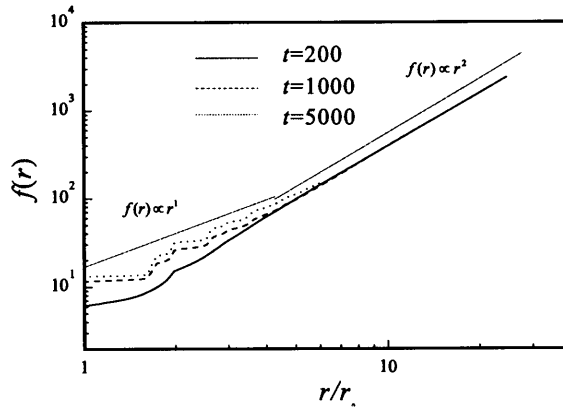


図 2.2.21: FPD によるコロイド粒子の凝集過程における半径  $r$  内の粒子数  $f(r)$  の時間変化。

### ネットワーク構造

図 2.2.22 は、一粒子あたりの LJ ポテンシャルエネルギーの時間変化である。そのポテンシャルエネルギーは、

$$\langle U \rangle = \sum_{\alpha \neq \beta} U(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|) / N_p \quad (2.2.18)$$

と定義した。いずれの場合でも単調に  $\langle U \rangle$  は減少おり、FPD と BD を比較すると BD の方が早く減少している。しかしながら、このこと自身は BD における質量や摩擦係数や FPD における粘性などを変えることでいくらでも変化させることができる。ここで用いたパラメータは1つの粒子の熱揺らぎによる Brown 運動がほぼ同じようになるように選んだものであった。前に述べたように FPD と BD の時間スケールを揃えることは困難であり無意味な面もあるが、粒子間に働く lubrication 効果などにより粒子の凝集がエネルギー的に見ても遅くなることは分かった。

FPD における  $\langle U \rangle$  の振る舞いを見ると、およそ  $t \approx 2000$  までは急激に減少し、その後、緩やかに変化しているように見える。これは、前に述べた構造の特徴的な波数  $\langle q \rangle$  の振る舞いで見られた凝

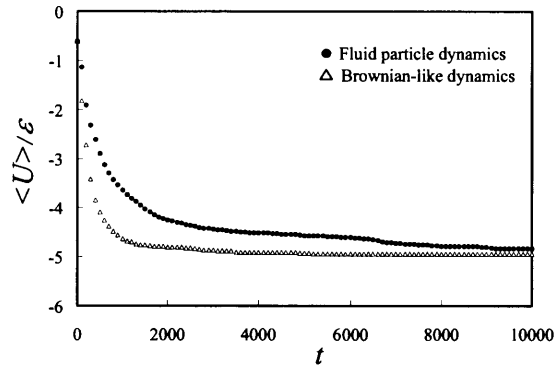


図 2.2.22: 一粒子あたりの LJ ポテンシャルエネルギーの時間変化における流体力学的相互作用の影響。

集メカニズムの変化と関係していると思われる。つまり、 $t \approx 2000$  までは分散していたコロイド粒子が凝集しながらネットワーク構造を形成し、それ以降は、そのネットワーク構造がちぎれながら成長していく過程であると考えられる。また、BD では  $\langle U \rangle$  は特に目立ったところはなく減少しているが、FPD では  $t \approx 6800$  や  $t \approx 9000$  あたりで僅かな飛びを見ることができる。これをもとに、図 2.2.11 をよく見てみると、その 2 つの時刻においてネットワークがちぎれて大きな構造の変化が起こっていた。以下では、FPD で得られたネットワーク構造の粗大化について考えてみる。

図 2.2.23 と図 2.2.24 は、それぞれ FPD(図 2.2.11) と BD(図 2.2.12) で得られたコロイド粒子の凝集における力場の様子を示したものである。粒子の色の濃淡は、その粒子にどれだけ応力がかかっているかを示しており、

$$F^2/\epsilon = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{d}{dr} U(r) |_{r=|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|} \quad (2.2.19)$$

と計算したものである。これは、LJ ポテンシャルの最も深くなる場所  $r = r_0$  からのずれを表現しているとも言える。つまり、白いものは  $r = r_0$  から引っ張られた粒子、黒い部分は押されている粒子を表している。また、周りの灰色と同じ色の粒子は、力が働いていない状態  $F^2 = 0$  を表している。これは、各粒子に働く力  $\vec{F}_\alpha$  (式 (2.2.4)) そのものではなく、応力を示していることに注意が必要である。

図 2.2.23 からコロイド粒子の凝集において各粒子にどのように力がかかっていたかがよく分かる。およそネットワークが形成し終えたとき ( $t \approx 2000$ ) において、ほとんどの粒子が白くなっており、ネットワーク構造が全体的に引っ張られている。これは、LJ ポテンシャルの引力相互作用により各粒子は引き合っているものの、全体全体がネットワーク構造を形成し連結していることにより、それ以上は近づけないような状態であることを示している。この数値シミュレーションは周期的境界条件のもとで行ったものだが、この振る舞いは十分大きな系の端の影響が無視できるような系でも本質的に観測されるものと考えられる。いったんネットワーク構造ができると、それ以上構造が粗大化するためには、どこかある部分が切れなければならない。つまり、系全体は縮まろうとしているものの系がつながっていることにより、その構造が準安定的に持続している状態であると考えられる。図 2.2.23 を見るとネットワーク構造の力がかった部分が引っ張られ白くなり、その応力に耐え切れなくなるとその箇所が切断し大きな構造変化を起こすようになることが分かる。

流体力学的相互作用を考慮した場合に比べ、考慮しない場合 (図 2.2.24) では、凝集初期を除くと

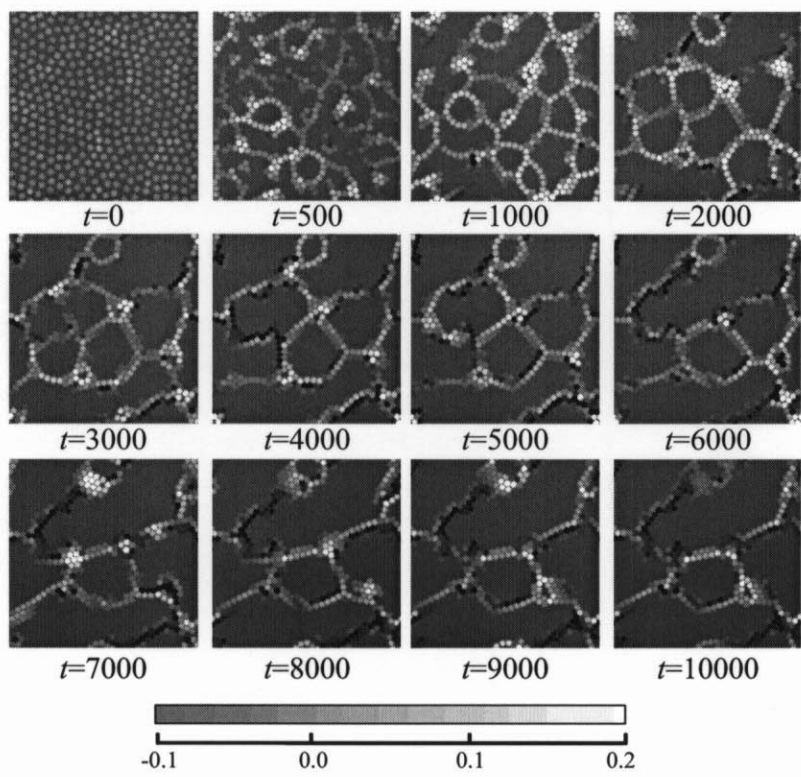


図 2.2.23: FPD による流体力学的相互作用を考慮した場合のコロイド凝集過程における力場  $F^2$  の様子. 図 2.2.11 参照.

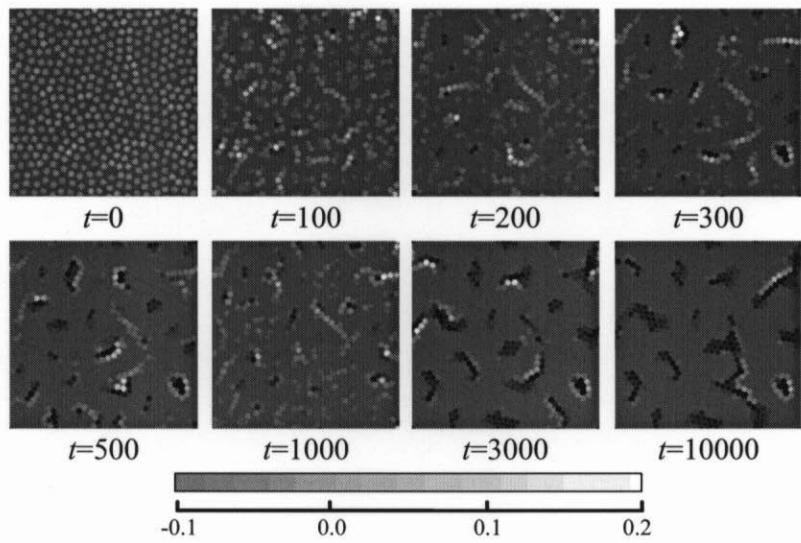


図 2.2.24: BD による流体力学的相互作用を考慮しない場合のコロイド凝集過程における力場  $F^2$  の様子. 図 2.2.12 参照.

ほとんど白い粒子は見受けられない。これは、図 2.2.23 で見られるようなネットワーク構造は形成されないで、粒子間に構造を変化させるような引力が働くとすぐにクラスターが動きはじめ凝集するため力がすぐに緩和してしまうからである。図 2.2.24 を見るとクラスター内部にある粒子が黒くなり、 $r = r_0$  より圧縮されていることが分かる。これは、LJ ポテンシャルは比較的長距離に及ぶため、粒子がクラスターを形成した際、最近接ではない粒子に対しても引力相互作用が働きクラスター内部の圧力が上昇したためであると考えられる。FPD でそのような振る舞いが見られていないのは、図 2.2.18 で述べたように流体力学的相互作用の結果、コンパクトなクラスターを形成するのに非常に時間がかかるため、図 2.2.23 では、まだその時間領域に至っていないものと思われる。また、温度を考慮すると Brown 運動のためクラスターが膨張しこのような振る舞いは見られなくなる。

図 2.2.25 は、流体力学的相互作用を取り入れた場合 (図 2.2.11)) のコロイド凝集における力場の時間発展を示したものである。図 2.2.25(a) は、式 (2.2.4) による力の大きさの平均値  $\langle |\vec{F}| \rangle$  であり、(b) は平均的な応力場 (式 (2.2.19)) を示している。図 2.2.23 からは、どのように力が働いてネットワークが切断したかを見ることができたが、図 2.2.25(b) のように全体的な振る舞いから判断するとは難しい。しかしながら、図 2.2.25(a) から分かるように、ネットワーク構造の切断に対し、平均的な力場  $\langle |\vec{F}| \rangle$  には変化を見ることができる。これは、切断した後には力の不釣り合いが生じ大きな構造変化を起こすためである。図 2.2.26 は、平均的な粒子の速度の大きさ  $\langle v^2 \rangle$  の時間発展を示したものであるが、凝集後期において大きな変化が見られる時刻と力場  $\langle |\vec{F}| \rangle$  に変化が見られる時刻は全く対応しており、凝集構造が変化した時刻を判断することができる。

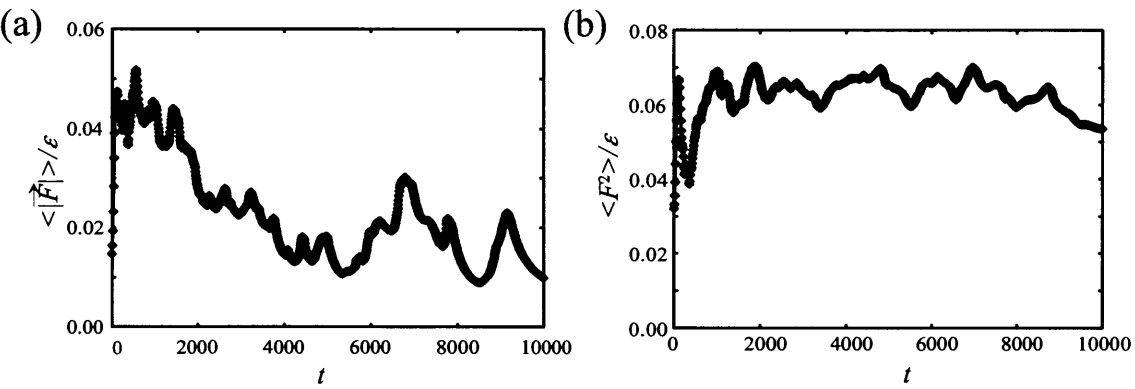


図 2.2.25: FPD によるコロイド粒子の凝集における力場の時間発展の様子。(a) ベクトル的な平均  $\langle |\vec{F}| \rangle$ , (b) 応力的な平均  $\langle F^2 \rangle$ .

一般的には、コロイド粒子の凝集の結果、凝集構造が系全体に連結する、つまりパーコレーションすると、外力に対しある弾性率を示すゲルになると考えられている。しかしながら、図 2.2.23 で示したような全体が縮まろうとするにも関わらず、連結しているために全体の相分離を抑制するということは通常の凝集の場合には見ることはできない。この違いは、系を粗視化して考えた場合に相分離の時間発展に対し大きな差をもたらすものと思われる。このことについては、2.4 節で議論する。



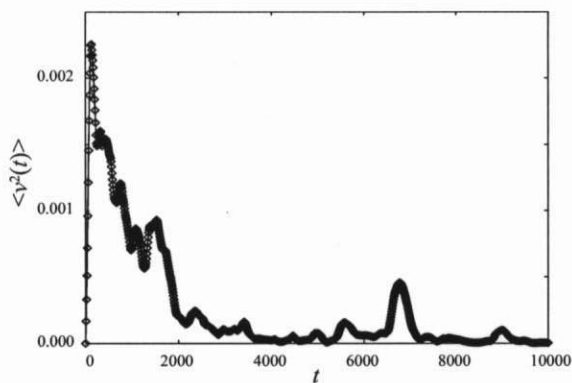


図 2.2.26: FPD によるコロイド粒子の凝集における粒子の速度  $\langle \tilde{v}^2 \rangle$  の時間発展の様子.

2.2.4 ネットワーク構造形成における濃度・温度依存性

図 2.2.27 は、FPD によって求めた粒子の大きさを変えた場合の凝集構造の違いを示したものである。コロイド粒子の体積分率は、(a)21.7%( $a=3.0$ )、(a)24.7%( $a=3.2$ )、(a)27.9%( $a=3.4$ )、(a)31.3%( $a=3.6$ )、(a)33.1%( $a=3.7$ ) である。他のパラメータは、図 2.2.11 において用いたものと同じものである。いずれの場合も粒子の凝集に際し、数珠状に連結する傾向があるが必ずネットワーク構造を形成するわけではない。当然、体積分率が小さくなると、凝集構造全体がパーコレーションすることができなくなってしまう。ネットワーク構造が形成されなければ、前に述べたようなネットワークを切断することによる相分離構造の粗大化の抑制はなされることはなく、クラスターどうしが衝突・合体しながら凝集が進行していく。また、パーコレーションしネットワーク構造を形成したとしても体積分率が低い場合は、高い場合に比べ切れやすくなる。FPD による流体力学的相互作用を考慮した場合のコロイド粒子がパーコレーションするしきい値は、温度  $T = 0$  の 2 次元系においては、およそ 30%程度になるものと考えられる。

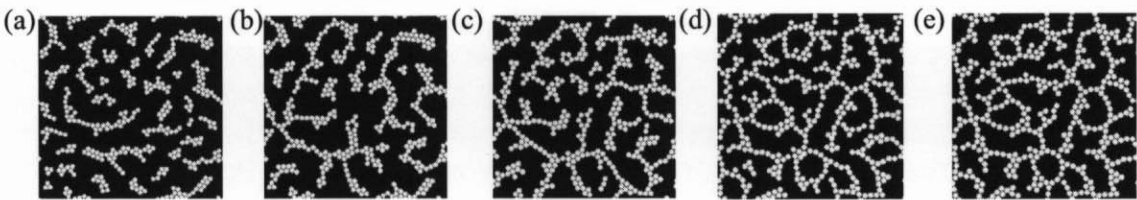


図 2.2.27: 流体力学的相互作用を考慮した場合のコロイド粒子の凝集構造の濃度依存性。(a)21.7%, (b)24.7%, (c)27.9%, (d)31.3%, (e)33.1%.

図 2.2.28 は、3 次元系 FPD で行った LJ 粒子の凝集の様子である。粒子数  $N_p = 200$ 、粘性比  $R = 50$ 、体積分率 12.2% である。粒子は実際よりも小さめに図示しており、 $t \approx 700$  あたりでネットワークを形成している。3 次元系においては、およそネットワーク構造を形成するための体積分率のしきい値は、9%程度となると思われるが、計算機コストの問題で正確な値はまだ明らかになっておらず今後の課題としたい。

図 2.2.29 は、FPD において熱揺らぎ  $\vec{F}_\alpha^B$  を考慮した場合の凝集構造の違いである ( $t = 2000$ )。熱揺

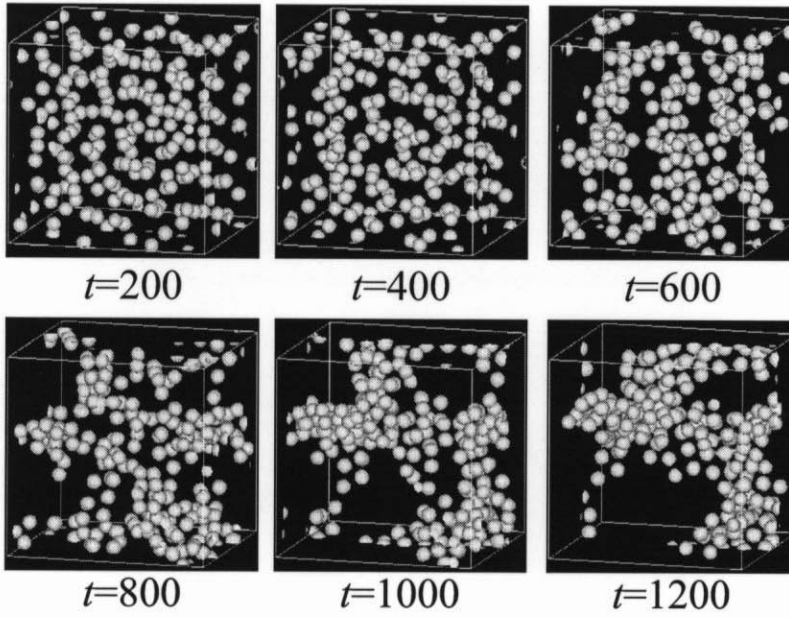


図 2.2.28: 3次元系 ( $64^3$ ) における LJ 粒子凝集における FPD シミュレーション. 粒子数  $N_p = 200$ , 体積分率 12.2%, 粘性比  $R = 50$ .

らぎの大きさは, それぞれ (a)  $|\vec{F}^B| = 0$ , (b)  $|\vec{F}^B| = 0.5$ , (c)  $|\vec{F}^B| = 1.0$ , (d)  $|\vec{F}^B| = 2.5$ , (e)  $|\vec{F}^B| = 4.0$  とし, 他のパラメータは図 2.2.11 と同じものを用いた. 凝集化 (気-液転移) 温度は, およそ  $|\vec{F}^B| \approx 3.0$  程度になると予想しているが, 有限系においてどの物理量から転移温度を判断するか難しい. また, 計算機コストの面からシステムサイズ依存性などに関する研究がまだできておらず, この値については詳細な研究が必要であると感じている. (a)  $|\vec{F}^B| = 0$  の場合に, 粒子間の流体力学的相互作用によって凝集構造はネットワーク構造を形成すると述べたが,  $|\vec{F}^B|$  が大きくなると (図 2.2.29(b)), ネットワーク構造は切れやすくなり, その結果, 凝集構造の粗大化の進行が早くなる. さらに,  $|\vec{F}^B|$  を大きくすると (図 2.2.29(c)), ネットワーク構造を形成せず, 凝集が進行するようになる.  $|\vec{F}^B| = 2.5$  となると, 凝集構造は結晶ではなくなる (図 2.2.29(d)). また, このときのクラスターは過渡的なものでそのまま成長するのではなく, 時間とともに分離・凝集を繰り返しながら凝集構造は成長していく.  $|\vec{F}^B| = 4.0$  となると, その過渡的なクラスターも見られなくなり, 個々の粒子が激しく Brown 運動する一相状態である (図 2.2.29(e)).

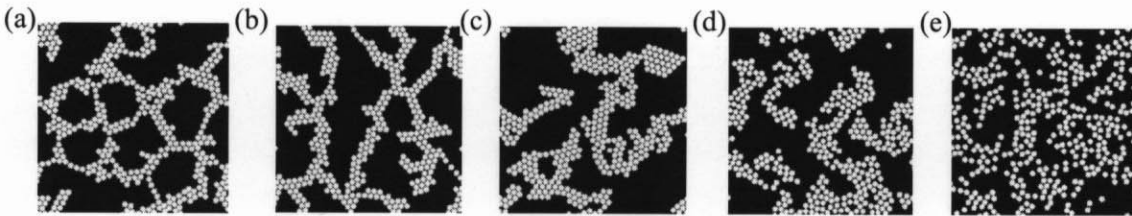


図 2.2.29: 流体力学的相互作用を考慮した場合のコロイド粒子の凝集構造の温度依存性. (a)  $|\vec{F}^B| = 0$ , (b)  $|\vec{F}^B| = 0.5$ , (c)  $|\vec{F}^B| = 1.0$ , (d)  $|\vec{F}^B| = 2.5$ , (e)  $|\vec{F}^B| = 4.0$ .

図 2.2.30 は、図 2.2.29 と同じく熱揺らぎ  $\vec{F}^B$  を考慮した場合の粒子の動径分布関数 ( $t = 2000$ ) である。  $|\vec{F}^B| = 0$  の場合は、前に述べたように結晶構造を形成するので、  $r/r_0, \sqrt{3}, 2, \dots$  といったピークが見られる。  $|\vec{F}^B| = 4.0$  では、粒子は凝集せず、ほぼ均一に分布しているのでコロイド粒子の排除体積効果の結果現れる  $r/r_0 \approx 1$  にピークが見られるだけである。また、その中間の  $|\vec{F}^B| = 2.5$  では、  $r/r_0 \lesssim 3$  程度まで  $g(r)$  に振動的な振る舞いは見られるが、これから、この状態が、一相か相分離かを判断するのは難しい。

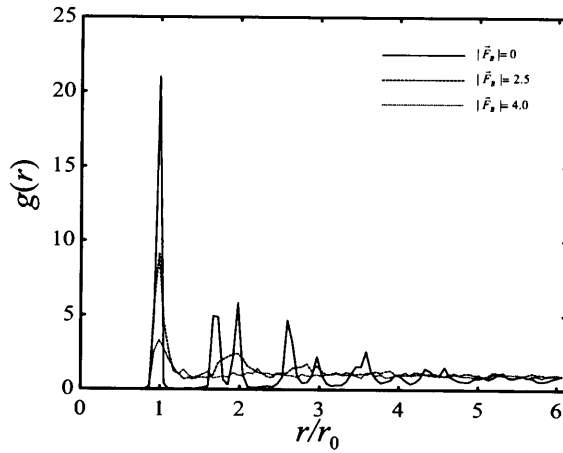


図 2.2.30: 流体力学的相互作用を考慮した場合のコロイドの凝集における動径分布関数の温度依存性。

図 2.2.31 は、一粒子あたりのポテンシャルエネルギー  $\langle U \rangle$  の時間発展における  $\vec{F}^B$  依存性である。(a), (b) は、それぞれ線形プロットと両対数プロットである。  $|\vec{F}^B| = 4.0$  では、およそ  $t \approx 300$  以降は、  $\langle U \rangle$  はほぼ一定の値をとるが、  $|\vec{F}^B| \leq 2.5$  では、  $\langle U \rangle$  は時間とともに減少している。このことから、  $|\vec{F}^B| = 2.5$  では粒子は凝集していると判断した。図 2.2.31(a) から分かるように、本来最も  $\langle U \rangle$  が小さくなるべき  $|\vec{F}^B| = 0.0$  の場合よりも、  $|\vec{F}^B| = 0.5$  や  $|\vec{F}^B| = 1.0$  の方が早く減少しており、およそ、  $|\vec{F}^B| = 1.0$  で最も粗大化は早くなる。前に述べたように、  $|\vec{F}^B| = 1.0$  ではパーコレーションした状態で凝集は進行するものの、構造の粗大化を力学的に抑制するようなネットワーク構造は形成しない。そのため、凝集構造の粗大化は低温の場合にくらべ早くなるものと考えられる。また、  $|\vec{F}^B|$  を大きくするとたとえ凝集しても、凝集構造内の熱運動を反映して  $\langle U \rangle$  は  $6\epsilon$  には漸近しなくなるものと考えられる。

この数値シミュレーションにおいて、遥動散逸定理 (式 (2.2.6)) より、温度と熱揺らぎの大きさは、

$$k_B T = \frac{|\vec{F}^B|^2 \Delta t}{4\zeta} \quad (2.2.20)$$

という関係がある。また、2次元の (12-6)Lennar-Jones ポテンシャル粒子系の気-液転移の臨界点は、MD シミュレーションによると、およそ体積分率 33.5%、温度  $k_B T_c = 0.540\epsilon$  であると報告されているので、これを用いると、図 2.2.29 の温度は、それぞれ  $k_B T \approx 0.0, 0.0393T_c, 0.314T_c, 1.96T_c, 5.03T_c$  となる。本研究では、体積分率 27.9%では凝集温度は、およそ  $k_B T = 2.54\epsilon$  ( $|\vec{F}^B| = 2.0$ ) 程度になると予想された。オーダー的には MD による値と一致しているものの、正確な温度は体積分率とともにまだ求まっておらず、より詳細な研究が必要と感じている。FPD において温度を定義する際、困難になってくるのは式 (2.2.20) における質量  $m$  や摩擦係数  $\zeta$  の見積もりである。MD や BD におい

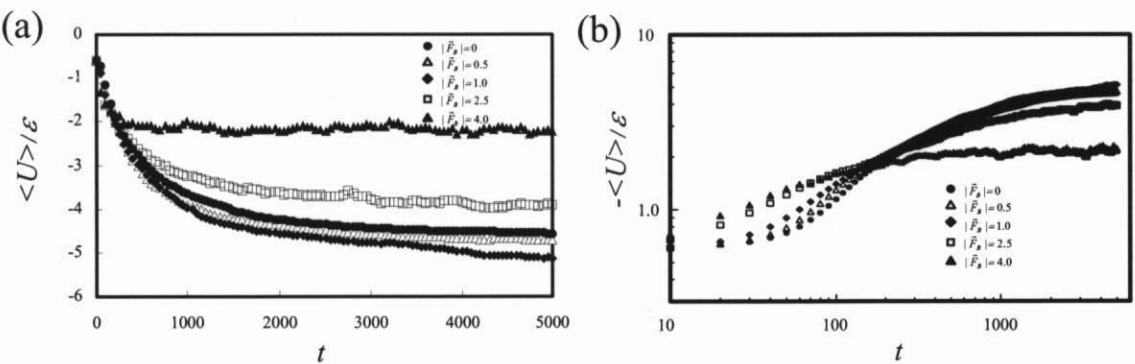


図 2.2.31: 流体力学的相互作用を考慮した場合のコロイドの凝集における一粒子あたりのポテンシャルエネルギー時間発展に対する温度依存性. (a)  $\langle U \rangle$  vs.  $t$  の線形プロット, (d)  $-\langle U \rangle$  vs.  $t$  の両対数プロット.

ては、 $m$  や  $\zeta$  は一定とみなしているが、FPD においては粒子間に働く流体力学的相互作用により粒子間の距離に応じて  $\zeta$  は大きく変化する. このような系において、どのような運動散逸定理が成り立つか求めることは極めて困難である. ここで用いた  $\zeta$  は、図 2.2.1 で求めたような 1 つの粒子に一定の力を与えた場合の速度から求めたものであるが、この値を用いて凝集する系に対し式 (2.2.20) を評価することに妥当性はない. また、1 つの粒子の Brown 運動に関しても、周りの液体がどのように粒子に追従し、それが運動散逸定理にどう影響するかについても明らかではない. おそらく、Brown 運動を表すような短い時間スケールでは、摩擦係数  $\zeta$  は大きくなるものと思われる. 今後は、FPD を用いて Brown 運動という基礎的な物理現象においてどう流体力学的相互作用が影響するかについての研究も行っていきたいと考えている.

2.2.5 ポテンシャル距離依存性

図 2.2.32 は、LJ ポテンシャル (式 (2.2.5)) のべき数を (36-18) と短距離にした場合の粒子の凝集の時間発展の様子である. 体積分率は 26.8%,  $|\vec{F}^B| = 0.5$  とし、それ以外のパラメータは、図 2.2.11 と同じである. (12-6) LJ ポテンシャルの場合 (図 2.2.11) の初期と同じように、数珠状の凝集構造を形成し、成長していく.  $t = 5000$  までには、それが連結してネットワーク構造を形成することはなかったが、さらに時間が経てば、ネットワーク構造になるものと考えている.

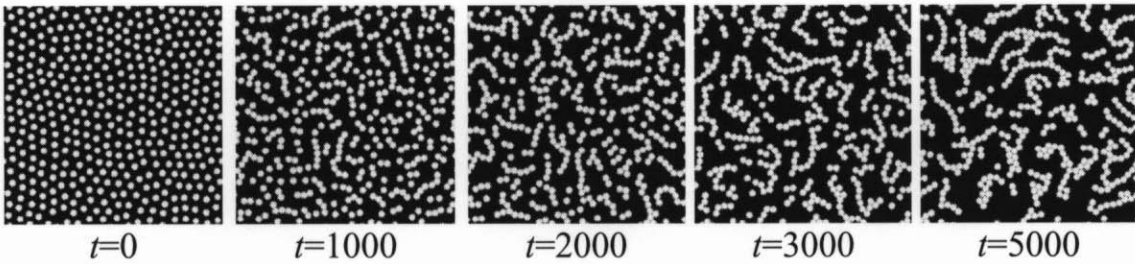


図 2.2.32: 短距離相互作用 ((36-18)LJ ポテンシャル) の場合のコロイド粒子の凝集過程の様子.

流体力学的相互作用を無視すれば、相互作用が短距離になると、Brown運動によって粒子どうしが近づくまで影響を及ぼさないでフラクタル構造の形成などといったようなDLAを類似する振る舞いを見せるかと思われたが、図2.2.32が示す構造はフラクタルとは言い難い。つまり、相互作用が短距離であっても、前に述べたように凝集構造に働く流体力学的相互作用は、粒子の凝集において重要な役割を果たすものと考えられる。

### 2.2.6 まとめ

本節では、最も簡単な動的に非対称な系といえるコロイド分散系の凝集過程についての数値シミュレーションによる研究について述べた。この種の研究においては、あまり扱われていなかった粒子間の流体力学的相互作用を扱うために、全く新しい数値シミュレーション法(流体粒子ダイナミクス法, FPD)を開発しLJ粒子の凝集過程について調べた。

その結果、流体力学的相互作用のために、粒子はコンパクトなクラスター状ではなく数珠状に連結する傾向があることが分かった。この数珠状構造が連結しパーコレーションすると、よく知られているネットワーク構造とは異なる構造を形成する。このとき、互いの粒子は引き合っているが系全体が連結しているため、ネットワーク構造のどこかが切断しないと凝集構造は成長せず、その結果、粗大化が抑制される。この状態は、本章で扱う粘弾性相分離の特徴である過渡的ゲルの形成と関係しているものと考えている。

本節では、FPDの有用性と、これを用いて得られたLJ粒子の凝集に関する流体力学的相互作用の重要性について述べたが、それぞれ定量性という点では、まだ不十分であると感じている。具体的な点としては、

- Einstein-Stokesの式(式(2.2.13))のような単一粒子の抵抗係数の再現(粘性比 $R$ や界面厚 $\xi$ などの依存性)。
- 計算精度(アルゴリズムや空間刻み $\Delta x$ )の改善。
- 2次元, 3次元LJ粒子系の相図(共存曲線, ネットワーク構造のしきい値の決定など)の作成。
- コロイド粒子のBrown運動の流体力学的相互作用の影響の解明。

などあり、今度の課題としたい。

## 2.3 Disconnectable Spring Dynamics

### 2.3.1 はじめに

高分子溶液系を深く温度クエンチした場合などに観測される粘弾性相分離は、高分子リッチ相が少数相であっても連結しネットワーク構造を形成するといったように、通常の相分離様式では説明できないような挙動を示す。2.1節で述べたように、この粘弾性相分離においては系の構成成分間の粘弾性に関する非対称性(動的非対称性)が重要な役割を果たしている。2.1節では、粗視化した濃度場等に関する二流体モデルに基づく Langevin 方程式を数値的に解いたが、本節では全く異なる手法を用いて粘弾性相分離における相分離構造の形成メカニズムについて行った研究について報告する。

粘弾性相分離現象に関していくつかの数値シミュレーションによる研究が報告されており、その中でも濃度場に関する粗視化型シミュレーションについては2.1節で述べた。Bhattacharya *et al.* や Liu *et al.* は、高分子鎖の連結性を考慮した高分子溶液系の相分離に関する分子動力学シミュレーション(MD) [81–86] を行い、高分子鎖の絡み合い効果が粘弾性相分離のネットワーク構造形成に影響を与えていることを示した。しかしながら、これらの研究は、粘弾性相分離中期から後期過程におけるネットワーク構造の切断とドロップレット構造への構造変化は再現しているものの、初期における選択的な溶媒リッチ相の核形成は観測されていない。また、高分子の重なり合い濃度  $\phi^*$  の数倍以上の濃度でなければ粘弾性相分離は起きないと述べられているが、実際の高分子溶液系では  $\phi^*$  以下でも粘弾性相分離は観測されており、粘弾性相分離の全容を解明できたとは言えない。

深く温度クエンチした高分子溶液系の顕微鏡観察によると、巨視的な相分離が起こる前に高分子リッチ相はゲルのように振る舞うことが観測されている。時間が経つとこのゲル状態は壊れ、高分子リッチ相は体積収縮する。高分子リッチ相が連結したまま体積収縮が進行していくと、その結果少数相のネットワーク構造が形成する。この現象を簡単にモデル化するために、本研究では高分子鎖そのものを扱わず、相分離初期におけるゲル状態を初期状態とした。系の内部に生じる力学的な応力によるゲルの破壊と、それに伴うパターン形成という観点から粘弾性相分離を考え数値シミュレーションを行い、これを Disconnectable Spring Dynamics (DSD) と名付けた。

後で示すが、この DSD は高分子溶液系における粘弾性相分離における相分離パターンの時間発展の様子を非常によく再現することができる。単にそれらが偶然的に類似していたと言ってもしまえばそれだけであるが、このことを積極的に考え粘弾性相分離における特異的なパターンは本質的に DSD と同様のメカニズムによってもたらされたものと考えることができる。つまり、粘弾性相分離のネットワークパターン形成においては、通常の相分離において重要な役割を果たす界面張力はあまり重要ではなく、過渡的ゲル相の体積収縮とそれに伴うゲルの破壊によってもたらされたものと考え、どのような場合にこういったパターンが得られるかという点に着目し研究を行った。

### 2.3.2 計算手法

ここでは、本研究で用いる DSD の詳細について述べる。図 2.3.1 は、この DSD の基本概念を図示したものである。前に述べたように、粘弾性相分離初期において系は過渡的にゲル状に振る舞う。これは、相分離を駆動するための熱力学的な力に関する特徴的な時間スケールが、系固有の粘弾性緩和時間よりも短いためと考えられる。この状態を記述するために、まず、粒子を規則的に配置し近接する粒子どうしをバネでつないだものを考える(図 2.3.1(a))<sup>11</sup>。しかしながら、この粘弾性相分離にお

<sup>11</sup> 2次元系では三角格子、3次元系では最密六方格子状か面心立方格子状に配置する。

けるゲル状態は化学ゲルのように安定なものではなく、最終的には緩和すると考えられる。そこで、このバネはその長さに依存した確率で切れると仮定する。あるバネが切れると、その周りの粒子間の力の釣り合いが破れるのでそこに応力が生じ、周りのバネは伸ばされ切れやすくなる (図 2.3.1(b)). そうすると、そのバネが切れた領域ではゲル (高分子) 成分は減少するので、その領域は溶媒リッチ相とみなすことができる。この溶媒リッチ相のドロップレットの縁には応力が生じ、その周りのバネが切れることで、そのドロップレットは成長していく (図 2.3.1(c)).

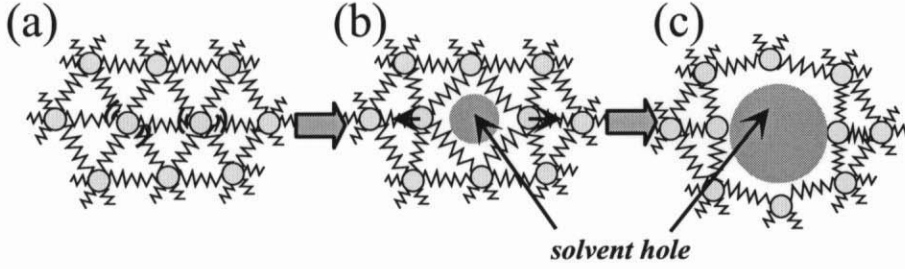


図 2.3.1: 粘弾性相分離におけるパターン形成に対する DSD の模式図。

このモデルは、Sekimoto *et al.* によるゲルの体積相転移に伴うパターン形成の研究を参考にして [87]. この数値シミュレーションでは、バネの切断は考慮していなかったが、本研究では粘弾性相分離におけるゲル状態は過渡的なものであるから、バネの切断という概念を導入した。また、ゲルなどの固体の破壊現象に関するもので、バネ相互作用が切断するというを導入した研究が報告されているが、その切断は長さによって決定論的に決まるものであり、その結果求まるパターン発展は亀裂破壊となる [88]. 本研究で用いたバネの切断は、長さに依存する確率的なものである。その確率は長さに関して単調なものであり、引っ張られるほど切れやすくなるようになっているが、その依存性を適当に選ぶことにより、複数のバネの切断は固体的ではなく粘弾性体のように振る舞うことができる。

具体的には、粒子系  $\{\vec{r}_\alpha\}$  の運動方程式を数値的に解く。しかしながら、この粒子系そのものが高分子成分を表しているのではなく、粘弾性相分離初期の過渡的ゲル状態においてはその架橋点に対応し、また後期過程においては粘弾性が大きい方の成分を表す。

初期条件として規則的に配置した粒子系  $\{\vec{r}_\alpha\}$  に対し、

$$U_{tot}\{\vec{r}_\alpha\} = U_{LJ}\{\vec{r}_\alpha\} + U_{sp}\{\vec{r}_\alpha\} \quad (2.3.1)$$

という2種類のポテンシャルを考える。1つめは全粒子間に働く次のような (12-6)Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル  $U_{LJ}$  である。

$$U_{LJ}\{\vec{r}_\gamma\} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} f(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|), \quad (2.3.2)$$

$$f(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.3.3)$$

ここで、 $\epsilon$  と  $\sigma$  はそれぞれポテンシャルの深さと特徴的な距離を表す。このポテンシャルは前述の DSD の原理では触れなかったが、相分離後期過程において粘弾性が緩和してしまった後の相分離ダイナミクスや有限の体積分率を表すために導入した。もし、全てのバネが切れてしまえばこのモデルは通常の LJ 粒子の相分離ダイナミクスを記述する。2つめのポテンシャルは、次のような近接した

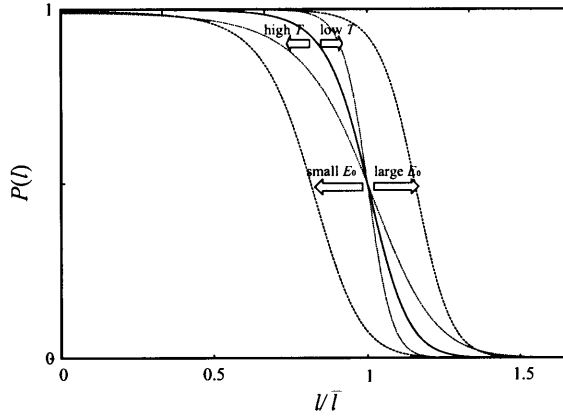


図 2.3.2: バネが切れる確率 (式 (2.3.5)) の  $E$  や  $T$  依存性の模式図.

粒子間のバネ相互作用  $U_{sp}$  である.

$$U_{sp}\{\vec{r}_\gamma\} = \frac{\kappa}{2} \sum_{\langle\alpha,\beta\rangle} |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|^2 \quad (2.3.4)$$

ここで,  $\kappa$  はバネ相互作用の強さ正の値であり,  $\langle\alpha,\beta\rangle$  は近接粒子対を表す. このバネは, ある時間間隔  $\tau_0$  のうちにその長さ  $l = |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|$  に依存した確率  $1 - p(l)$  で切断し, いったん切れたバネは再びつながることはないとは仮定する. ここで,

$$p(l) = \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{E - \kappa l^2/2}{T}\right) \right\}^{-1} \quad (2.3.5)$$

という  $l$  依存性を仮定する.  $E$  はバネがつながっていることによるエネルギー利得であり, この確率は, 長さ  $l$  のバネが温度  $T$  のもとで切れるかどうかということを 2 準位モデルから考えたものである. しかしながら, 切れたバネは再びつながることはないで, 長さ  $l$  のバネの存在確率が式 (2.3.5) に従うというわけではなく, 正しい意味での 2 準位系を表しているのではない. また, Boltzmann 定数は 1 とし,  $\tau_0$  はバネを構成する微視的構造の揺らぎのモードのうち最も短い時間に対応すると考えている<sup>12</sup>.

図 2.3.2 は, 式 (2.3.5) で与えられる長さ  $l$  のバネが切れる確率のバネの強さ  $E$  と温度  $T$  依存性を示したものである. この確率に関する特徴的な長さとして, 1 回の時間刻みにおいてバネが切れる確率が  $1/2$  となるバネの長さ,  $\bar{l} = \sqrt{E/(\kappa l_0^2/2)}$  を定義することができる. これは  $E$  の単調増加関数であり, このことは  $E$  が大きくなるほどバネは切れにくくなることを示している. また,  $T$  が大きくなると  $p(l)$  の  $l$  に関する依存性が小さくなり, 同じ長さであっても切れないバネと切れるバネが見られるようになる. 言い換えると,  $T$  が小さくなるとその依存性が大きくなり,  $T \rightarrow 0$  の極限では,  $l > \bar{l}$  のバネは切れて,  $l < \bar{l}$  では切れないというようにバネの切断が確率的でなく決定的になる. このような切断に関する決定論的な振る舞いは, ゲルや固体などの亀裂破壊の研究に用いられている. この DSD では, ほぼ全てのバネが  $\bar{l}$  まで伸ばされる前に切れてしまうので, 図 2.3.2 から分かるように高温ほどバネは切れやすいといえる.

実際の数値シミュレーションでは, 各時間刻み  $\Delta t$  ごとに  $[0, 1]$  の範囲の均一な乱数を発生させ, 切断確率と比較することで切断か否かを判定する. この数値シミュレーションで用いる時間刻み  $\Delta t$  は,

<sup>12</sup>Appendix A 節参照



バネの微視的な揺らぎの時間スケール  $\tau_0$  より大きく設定するため、数値シミュレーションにおいて1回の操作で長さ  $l$  のバネが切れない確率は式 (2.3.5) ではなく、

$$\begin{aligned} p(l)^{\Delta t/\tau_0} &\approx p'(l) \\ &= \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{E - \kappa l^2/2}{aT}\right) \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

という近似した確率を用いることにする。ここで、 $a$  はそれぞれの時間スケールの比  $\Delta t/\tau_0$  に関連した無次元量である。

バネの切断に関する特徴的な時間  $\tau$  を次のように定義することができる。均一に粒子が配列している場合の粒子間隔を  $l_0$  とし、粒子の Brown 運動を無視すると、あるバネが時刻  $t$  に切れていない確率は、 $p'(l_0)^{t/\Delta t}$  となる。したがって、ある1つのバネの切れる確率が  $1/e$  になる時刻を求めると、

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\Delta t}{\ln \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{E - \kappa l_0^2/2}{aT}\right) \right\}} \\ &\approx \Delta t \exp\left(\frac{E - \kappa l_0^2/2}{aT}\right) \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

となる。 $\tau$  はつながっていたバネが減っていく特徴的時間にであるから、結局、過渡的ゲル状態の緩和時間とみなすことができる。したがって、式 (2.3.6) の  $a$  は緩和時間を決めるパラメータとしての意味も持っている。

また、バネの特徴的長さとして  $\bar{l}$  の他に、1回の操作で切断しない確率 (式 (2.3.6)) が初期長さの確率  $p'(l_0)$  の  $1/e$  になる長さ  $l_0 + \Delta l$  を定義することができる。つまり、 $p'(l_0 + \Delta l) = p'(l_0)/e$  となる長さであり、これから、長さの比  $q = \Delta l/l_0 (\approx aT/\kappa l_0^2)$  をパラメータとして用いることもできる。切断確率  $1 - p'(l)$  は  $\bar{l}$  だけでなく温度  $T$  にも依存するので、ある1つのバネが切れた場合、その周りのバネの切断確率にどのような影響を及ぼすかについてのパラメータとしては、この長さの比  $q$  を用いた方が都合がよい。具体的には、初期の長さ  $l_0$  のバネの切断に関する特徴的時間  $\tau$  が有限であっても、 $q \rightarrow 0$  の極限では、わずかな伸びであっても切断確率が急激に増大し、また  $q \rightarrow \infty$  であれば、伸ばされることによる切断確率の変化はほとんどないことになる。ちなみに、 $q$  は  $T$  にほぼ比例しているので、その振る舞いは前に述べた切断に関する  $T$  依存性と類似している。

この粒子系  $\{\vec{r}_\alpha\}$  を、

$$\frac{d}{dt} \vec{r}_\alpha = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} U_{tot}\{\vec{r}_\beta\} + \vec{\xi}_\alpha \quad (2.3.8)$$

という慣性項を無視した運動方程式に従い時間発展させる (Brownian dynamics)。ここで、 $\zeta$  は粒子と溶媒との摩擦係数であり、粒子間の流体力学的相互作用は考えていない。 $\vec{\xi}_\alpha$  は、熱的な力を表し、運動散逸定理より、

$$\begin{aligned} \langle \xi_{\alpha i} \rangle &= 0 \\ \langle \xi_{\alpha i}(t) \xi_{\beta j}(t') \rangle &= 4T\zeta \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

という関係が成り立つ。

式 (2.3.8) を、陽的 Euler 法を用いて数値的に解く。時間刻みは、 $\Delta t = 0.01$  とした。また、2次元では三角格子系を用いるため、空間  $\{0, 1\} \times \{0, \sqrt{3}/2\}$  で周期的境界条件を用いている。また、後で表示している時間  $t$  はバネの伸縮に関する特徴的時間  $\tau_s = \zeta/\kappa$  で規格化した。

2.3.3 実験との比較

図 2.3.3 は、DSD を用いて求めた相分離ドメイン構造の時間発展の様子であり、温度  $T$  が低い場合 (a) と温度が高い場合 (b) を示した。また、この 2 つのシミュレーションは、最終的な体積分率も異なっており、それぞれ、28.56%, 7.141%とした。用いたパラメータを、表 2.3.1 に記す。図は、粒子を黒点で表し、またバネは黒い線分を用いて記述している。

まず、温度が低い場合 (図 2.3.3(a)) について考える。バネがつながっている場合は、バネ相互作用の特性から、スピノーダル分解のように濃度揺らぎが増大していくことはなく、各粒子はほぼ初期位置の周りで Brown 運動しているだけである。初期において、その後、式 (2.3.7) で定義した特徴的時間で、確率的にバネが切れ始める。あるバネが切れると、図 2.3.1 で示したようにそのバネの周りでは力の釣り合いが破れ、周囲のバネが伸ばされることによって切れやすくなり、その結果溶媒リッチ相とみなせる穴が広がっていく。

穴がある程度成長すると、それぞれ独立に成長するのではなく、周りの穴の影響を受けるようになる。例えば、図 2.3.3(a)  $t = 150$  などを見ると、穴の分布は均一ではなく大きな穴どうしは比較的近くに配置しているように思われる。また、穴は通常の相分離で観測されるよう球状ではなく、やや異方的な形をしている。この相分離構造は自己相似的に成長するのではなく、大きな穴ほど早く成長している。つながったバネが残ったまま、穴が成長していくと穴部分の面積の割合が、もとのバネ領域より大きくなり、その結果ネットワーク構造が形成する。その後、時間とともにさらにバネが切れていくと、そのネットワーク構造は壊れてしまう。このモデルでは、全粒子間に LJ ポテンシャルも考慮しているため、バネが切れてしまった後は、通常の LJ 粒子の Bronwian dynamics シミュレーションとして時間発展していく。つまり、この LJ ポテンシャルは、図 2.3.3 における黒い領域の最終的な体積分率を決定し、また相分離後期過程の相分離ダイナミクスを記述している。

温度が高い場合 (図 2.3.3(b)) には、前述のようにバネが切れやすいため特徴的時間  $\tau$  が小さく、そのため時間発展が図 2.3.3(a) に比べ早い。図 2.3.3(a) と同様に、自発的に生じた穴が成長していき、その過程で生じるドメイン構造はネットワーク状とみなすことができるが、低温の場合に比べ、穴の形状がより非球状になっている。また、最終的な構造も体積分率を図 2.3.3(a) に比べ小さく設定したこともあるが、線状の構造を形成するようになる。このような相構造の  $T$  や  $E$  に関する依存性については、後で詳しく述べる。

表 2.3.1: 数値シミュレーションで用いた DSD のパラメータ。図 2.3.3 参照。

case	$E/\frac{1}{2}\kappa l_0^2$	$E/aT$	$a$	$T/\epsilon$	$\sigma/l_0$	$\kappa\tau/\zeta$
(a)	25.0	11.905	$2.5 \times 10^3$	0.168	0.5	919.1
(b)	25.0	8.333	$2.5 \times 10^3$	0.24	0.25	29.81

図 2.3.4 は、比較のために示す位相差顕微鏡を用いて観察した高分子溶液 PS/DEM 系における粘弾性相分離の時間発展の様子である<sup>13</sup>。(a) は分子量が小さく、(b) は大きい系であり、このときの実験条件を表 2.3.2 に記す。

図 2.3.3(a) と図 2.3.4(a)、また図 2.3.3(b) と図 2.3.4(b) を比較すると、これらは非常によく類似している。このように、DSD による相分離パターンの様子は、実験で観測されている粘弾性相分離の特徴、つまり、(i) 溶媒リッチ相の選択的な核形成、(ii) ゲルの体積収縮のような高分子リッチ相の

<sup>13</sup>実験は、小山岳人氏による。

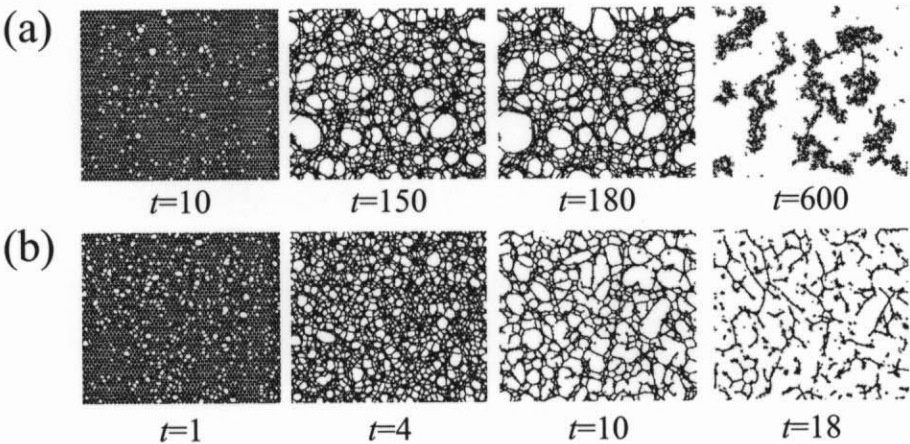


図 2.3.3: DSD 数値シミュレーションによる相分離構造の時間発展の様子. (a) 温度が低く体積分率が大きい系, (b) 温度が高く体積分率が小さい系.

体積収縮, (iii) 少数相からなるネットワーク構造の形成, (iv) ネットワーク構造の破壊と界面エネルギーを減少させるための構造変化を再現することができた. また, この実験はいずれも臨界組成で行ったものであるが, 高分子溶液系の相図の非対称性のため, クエンチが深くなると相分離後の高分子リッチ相の体積分率は小さくなる. この特徴は, 分子量が大きいほど顕著であり, そのため図 2.3.4(b) の高分子リッチ相の体積分率は (a) に比べ小さい. このことを表わすために, 図 2.3.3 で示した数値シミュレーションでは, 体積分率 (LJ ポテンシャルの特徴的長さ  $\sigma$ ) を変えている.

しかしながら, 相分離構造の発展に関する特徴的な時間については, DSD は全く実験結果を再現してはいない. 例えば, 数値シミュレーション (図 2.3.3) では高温の場合 (b) の方が相分離の進行は早い, 実験 (図 2.3.4) では分子量が小さい系 (a) の方が時間発展は早い. 数値シミュレーションでは, 温度  $T$  と粒子の大きさ  $\sigma$  を変えただけであるが, 実験では分子量を変えたことにより前述の体積分率以外にも多くの物理量が変化したものと考えられる. この時間発展に関して最も大きく影響するものは, 溶媒との摩擦係数  $\zeta$  であると考えている. つまり, 数値シミュレーションでは同じ摩擦係数を用いたが, 実験においては高分子量の場合 (b) の方がより大きな摩擦抵抗を受け, 相分離構造の発展が遅くなったものと思われる. DSD において摩擦は粒子と場の間のみ考慮しているが, 実際にはパネの収縮に関する摩擦も考慮する必要があると考えている. 摩擦係数  $\zeta$  を大きくすることにより, 実験結果に近づけることもできるが, 本研究では粘弾性相分離のパターン形成のみに注目し, 経過時間については本論文では特に扱わないことにする.

表 2.3.2: 図 2.3.4 で示した高分子溶液 (PS/DEM) の粘弾性相分離の実験条件.

case	$M_w$	$M_w/M_N$	$\phi_c$	$T_c$	$T_q$
(a)	$8.0 \times 10^5$	1.05	4.98 w%	294.0 K	284 K
(b)	$8.5 \times 10^6$	1.17	1.2 w%	301.1 K	297 K