

溶質の移動・吸着を考慮した コロイド粒子系の直接数値計算

○辰巳 怜¹, 小池 修¹, 辻 佳子^{1,2}, 山口由岐夫¹

¹東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

²東京大学環境安全研究センター

コロイド溶液での溶質効果

溶質の添加 → 分散安定性に影響

電解質

電気二重層重なりによる相互作用（DLVO理論）

界面活性剤

粒子表面改質 → DLVO力, 付着力に影響

高分子

吸着層重なりによる相互作用

→ モデルおよび直接数値計算法の構築

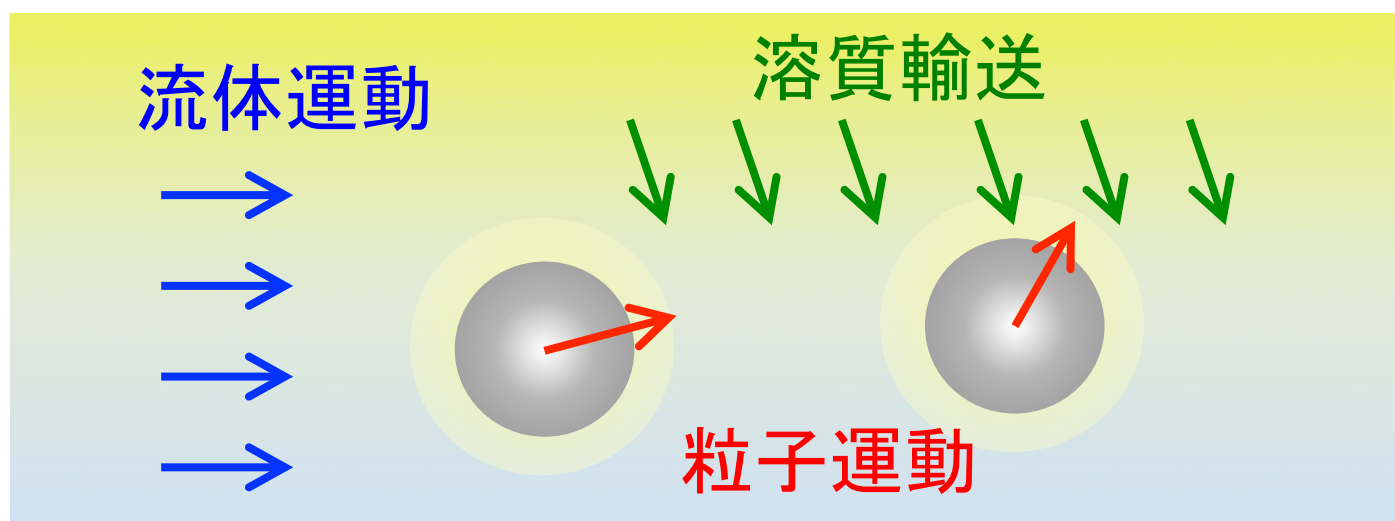
モデル化

- モデル コロイド粒子：剛体球粒子
流体：ニュートン流体（2成分：溶媒+溶質）
吸着：粒子-溶質間相互作用

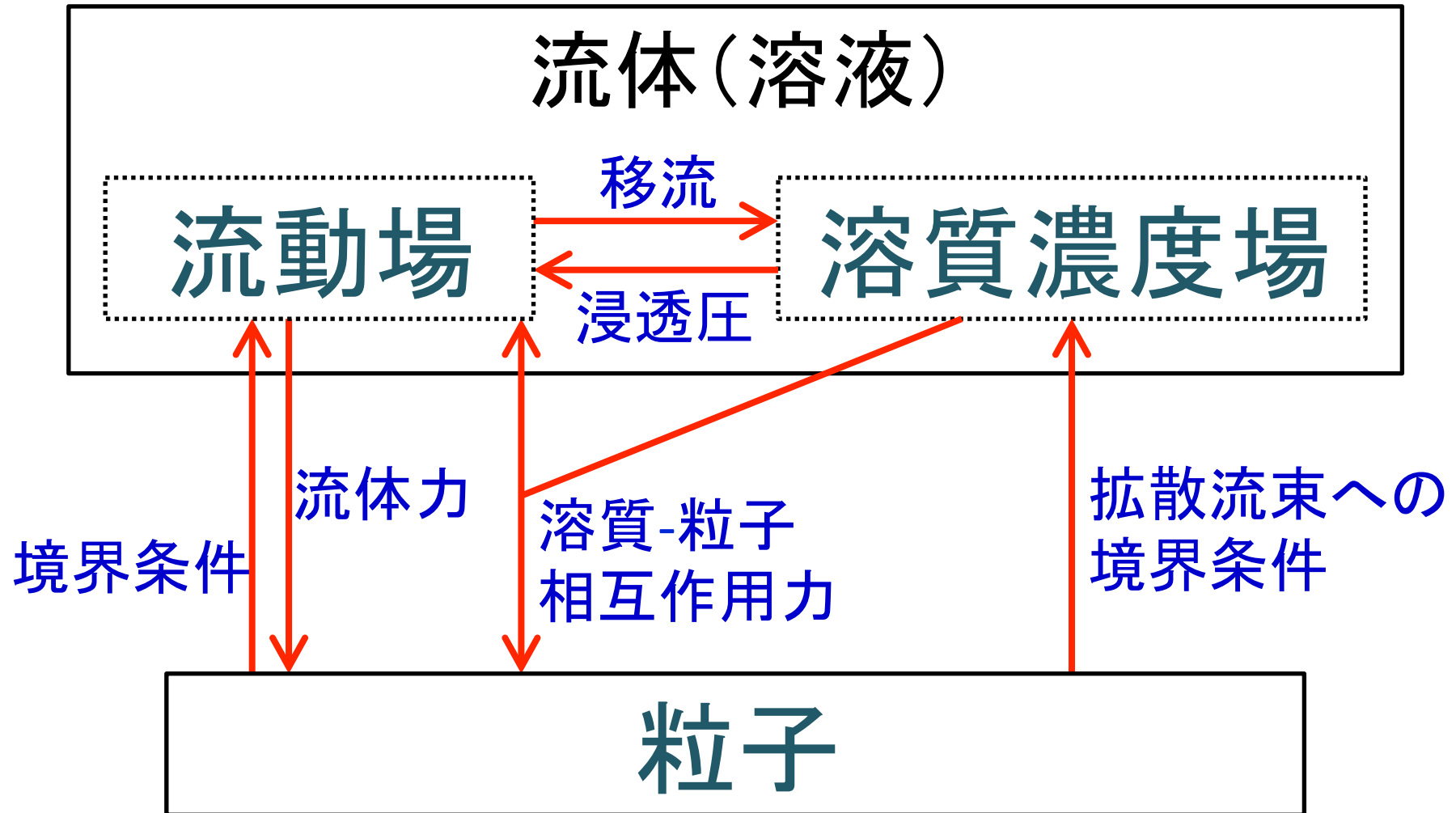
支配方程式

時間発展

- ・コロイド粒子
- ・流体流動場
- ・溶質濃度場



運動の連成



支配方程式

溶質濃度場

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c\mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}$$

拡散流束

粒子表面での境界条件

非貫入性
吸着性

流動場

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \underbrace{\rho \Phi \mathbf{a}}_{\text{粒子速度を強制する力}} - \underbrace{c \nabla U_{\text{ad}}}_{\text{粒子-溶質相互作用}} - \nabla \pi$$

浸透圧

総運動量の保存

粒子

$$M_i \frac{d}{dt} \mathbf{V}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^S$$

$$\mathbf{I}_i \cdot \frac{d}{dt} \boldsymbol{\Omega}_i = \mathbf{N}_i^H$$

流体力・トルク

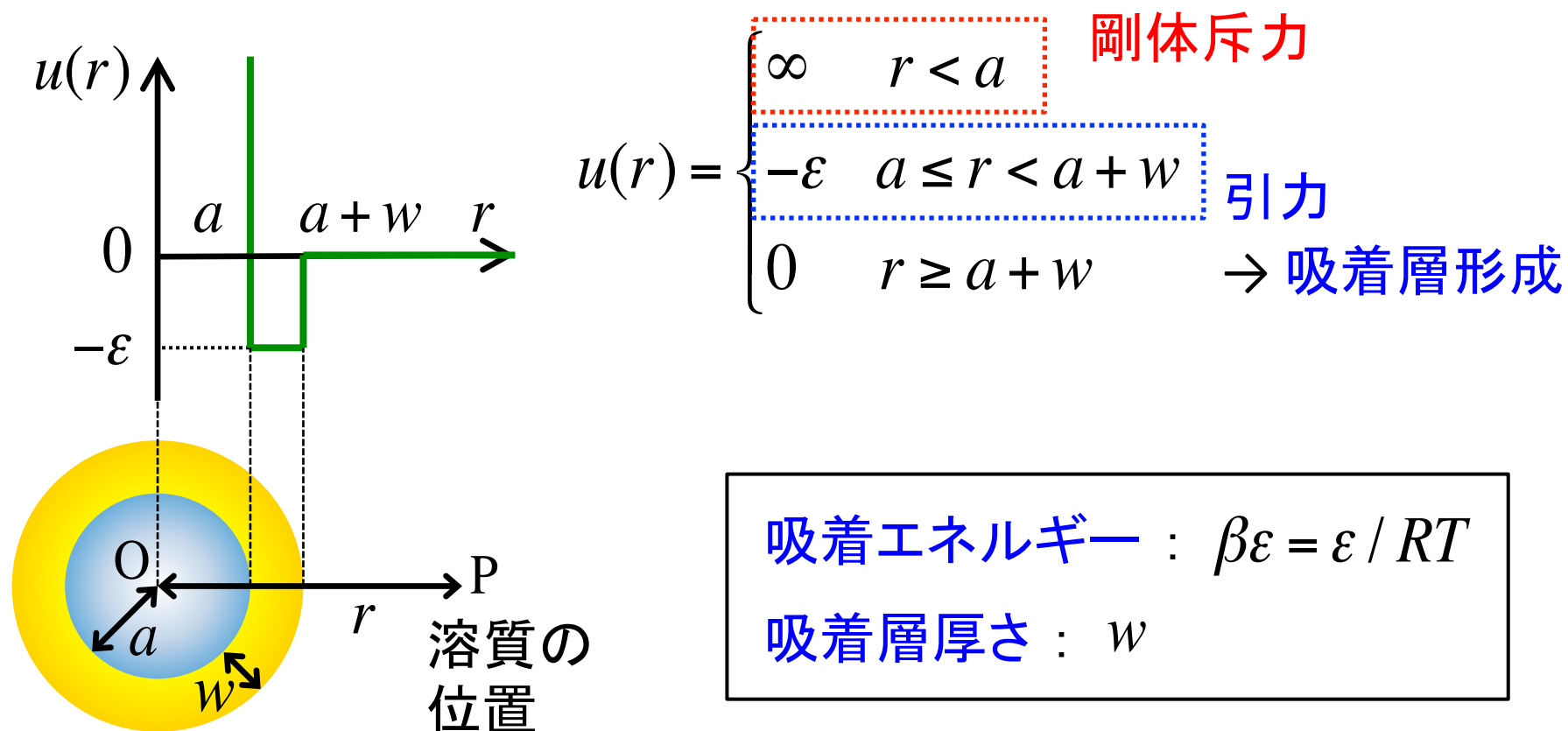
$$\mathbf{F}_i^H = -\int \rho \Phi \mathbf{a} \, dr \quad \mathbf{N}_i^H = -\int (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \times \rho \Phi \mathbf{a} \, dr$$

粒子-溶質相互作用

$$\mathbf{F}_i^S = \int c \nabla U_{\text{ad}} \, dr$$

吸着のモデル化

粒子-溶質相互作用：井戸型ポテンシャルモデル



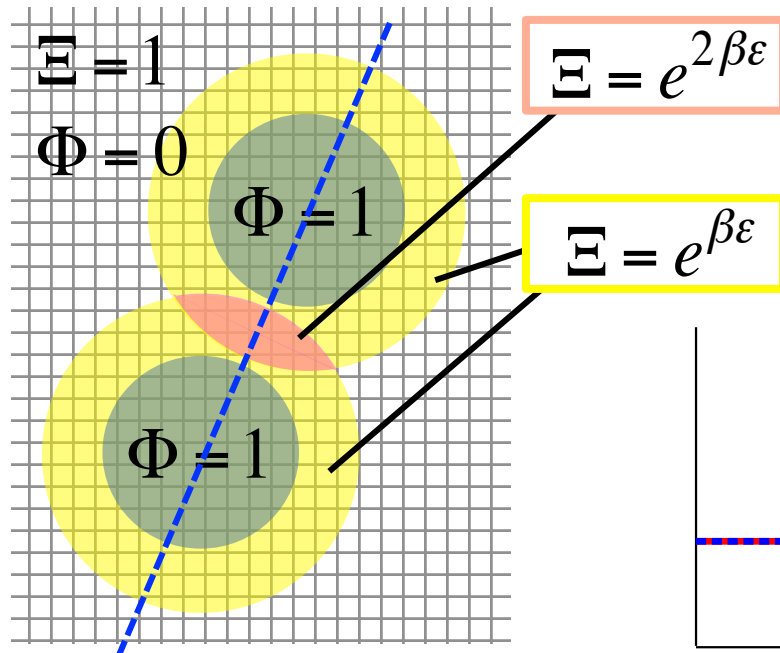
支配方程式 (溶質濃度場)

溶質濃度場

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c\mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}$$

浸透圧

$$\pi = RT(\Xi - 1)c^*$$



拡散流束

$$\mathbf{J} = -D(1 - \Phi)\Xi \nabla c^*$$

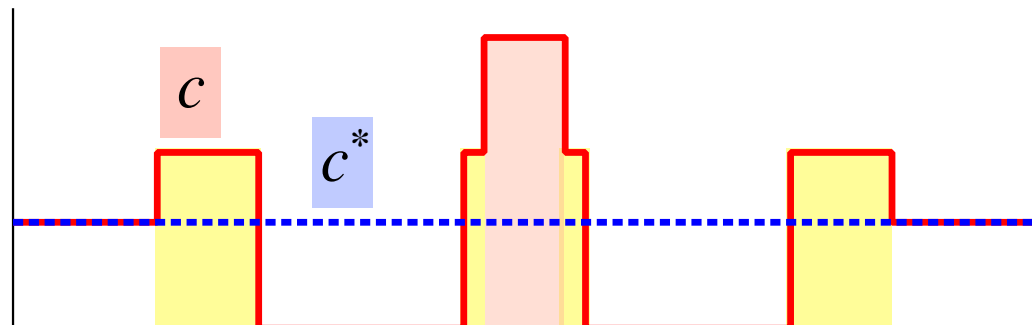
指示函数

Φ : 粒子領域

$\Xi = \exp(n\beta\epsilon)$: 吸着層

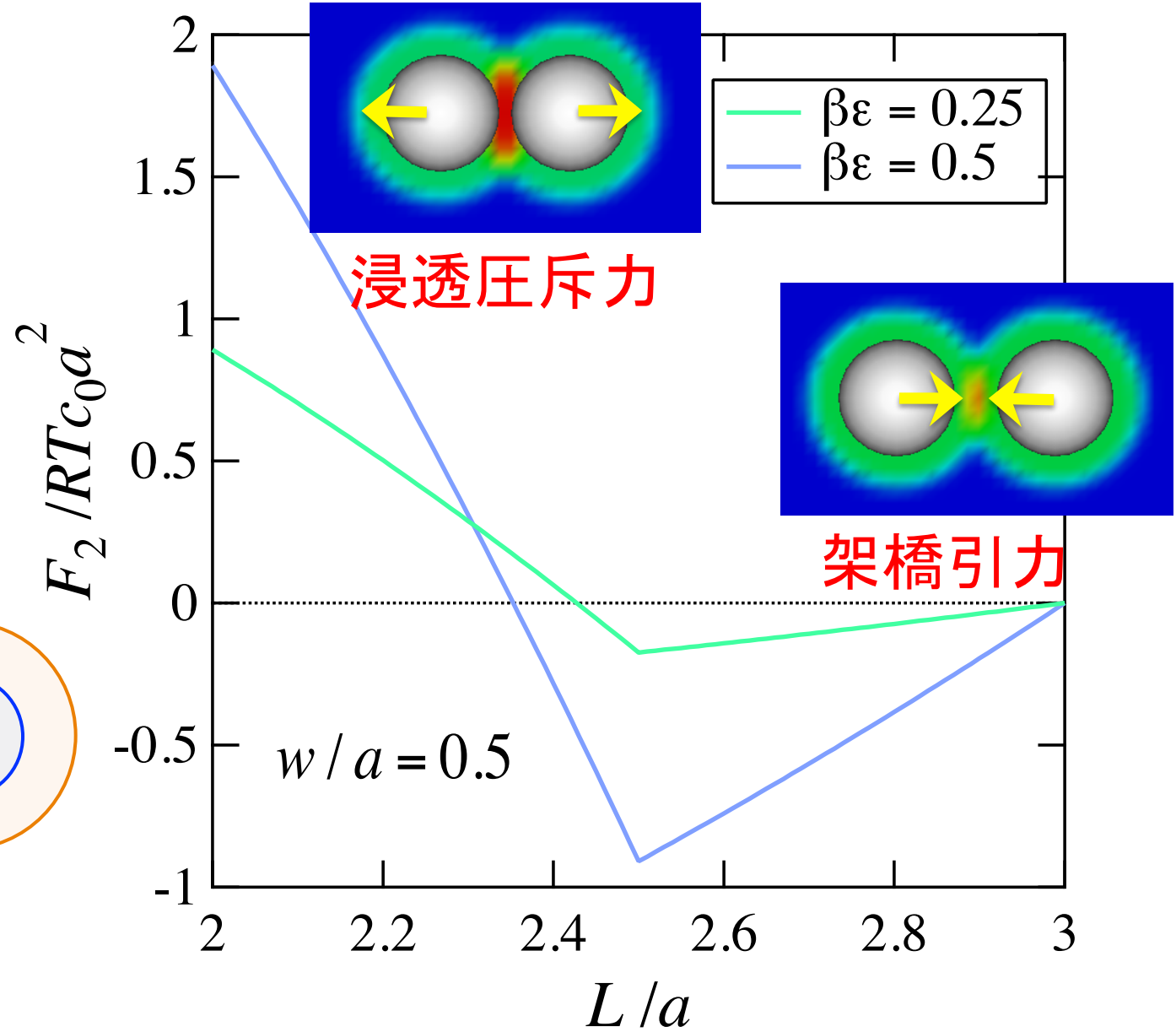
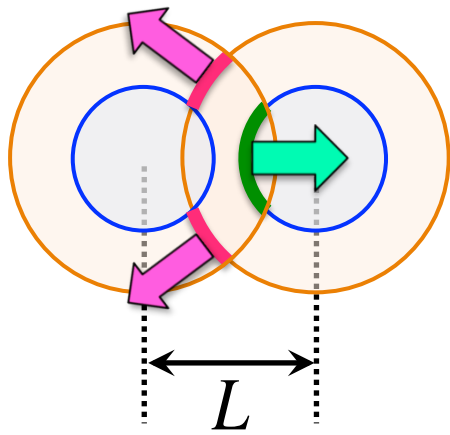
n : 吸着層の重なり数

$c = (1 - \Phi)\Xi c^*$ 仮想濃度場



吸着による粒子間力（解析解）

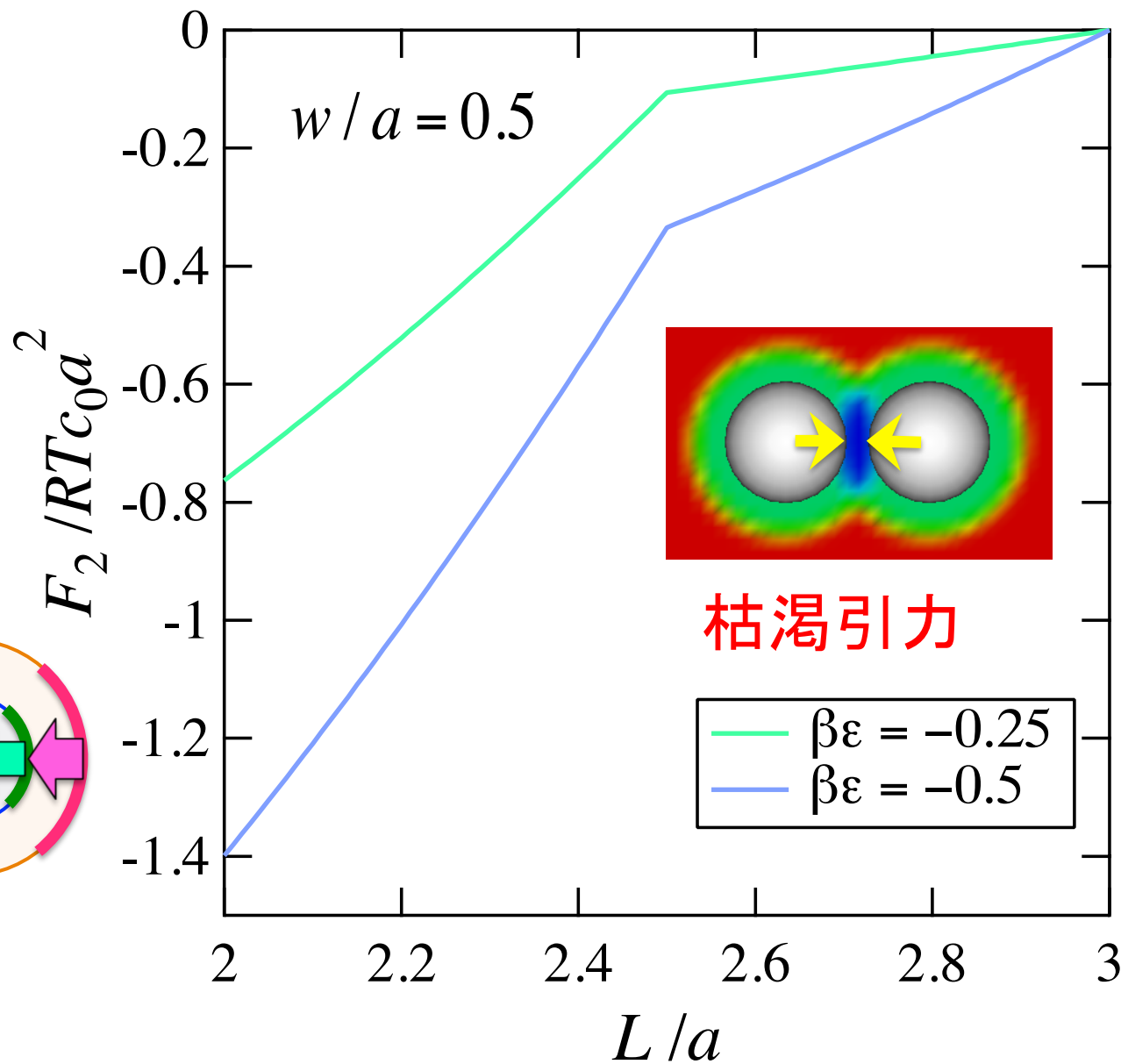
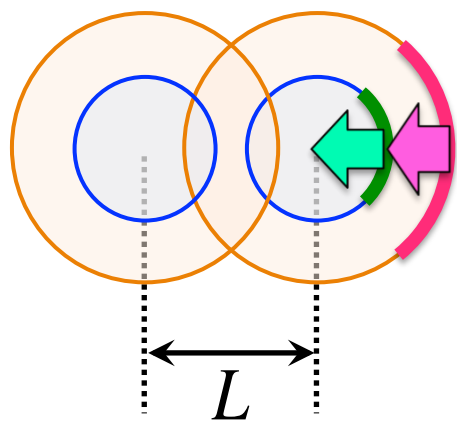
正吸着
 $\beta\varepsilon > 0$



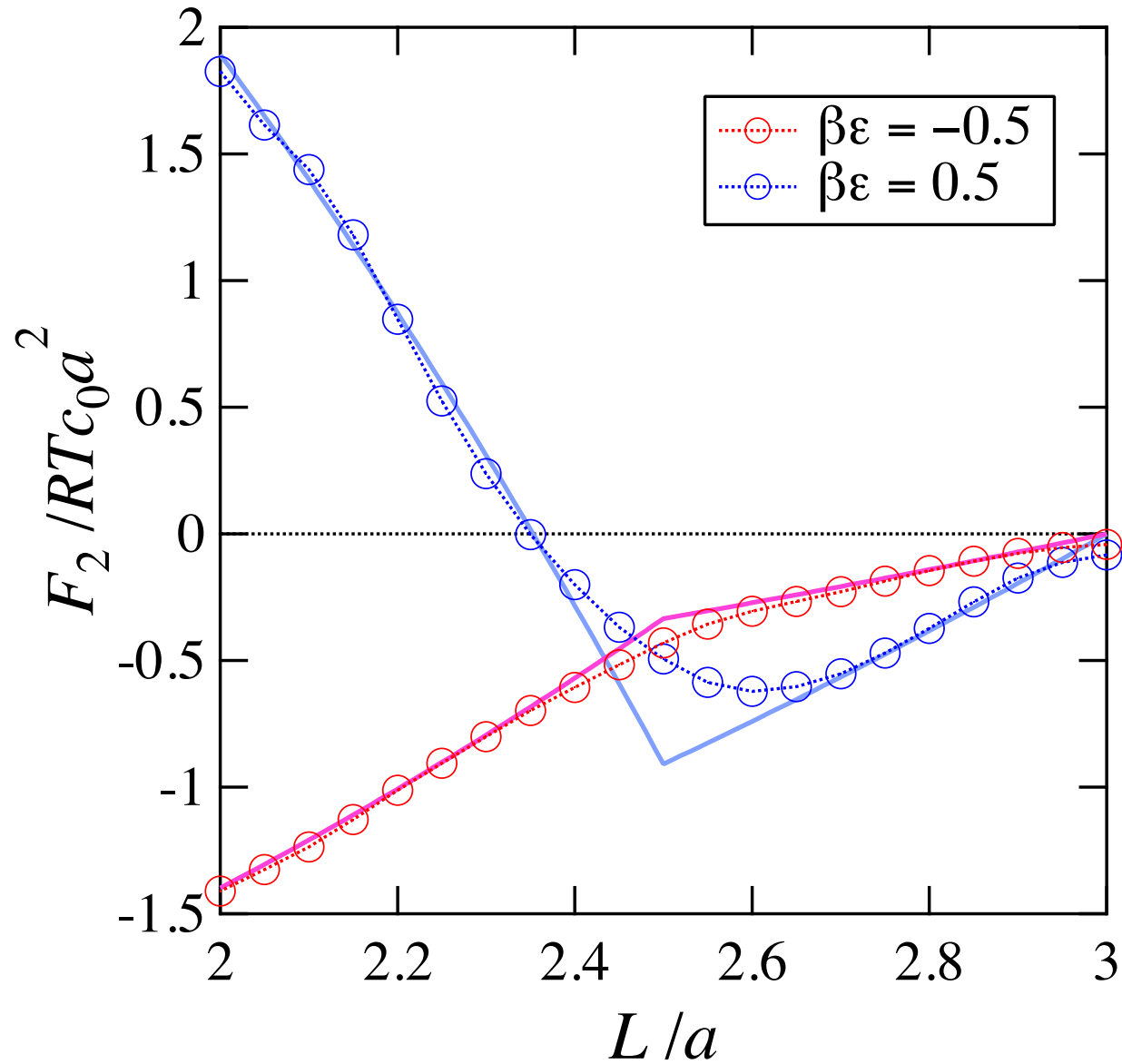
吸着による粒子間力 (解析解) ^{9/16}

負吸着

$$\beta\varepsilon < 0$$



粒子間力の数値計算の検証 ^{10/16}



計算条件

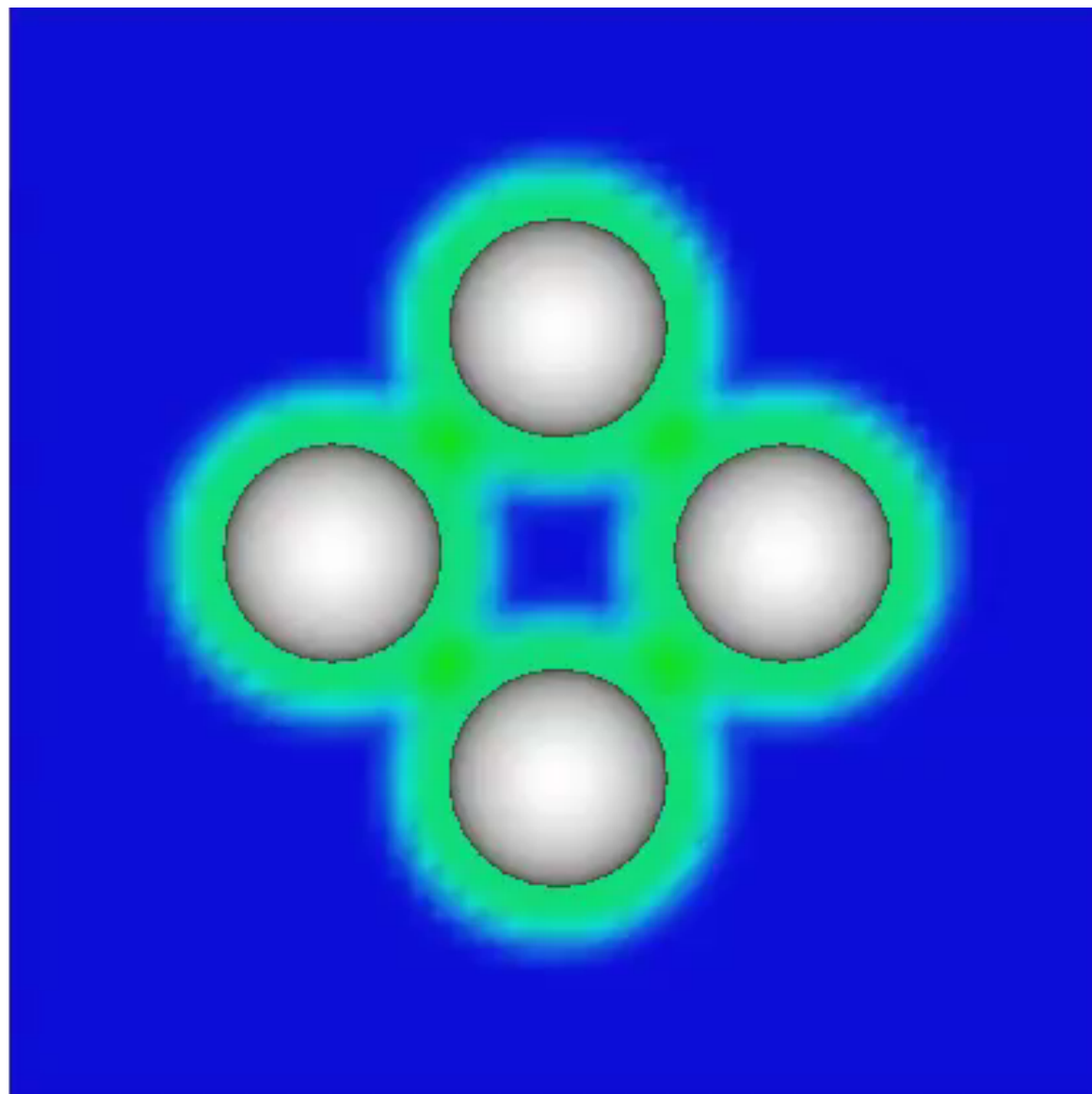
粒子

- 粒子半径 $a = 50 \text{ nm}$
- 吸着層厚さ $w/a = 0.5$
- 吸着エネルギー $\beta\varepsilon = 0.5$

流体

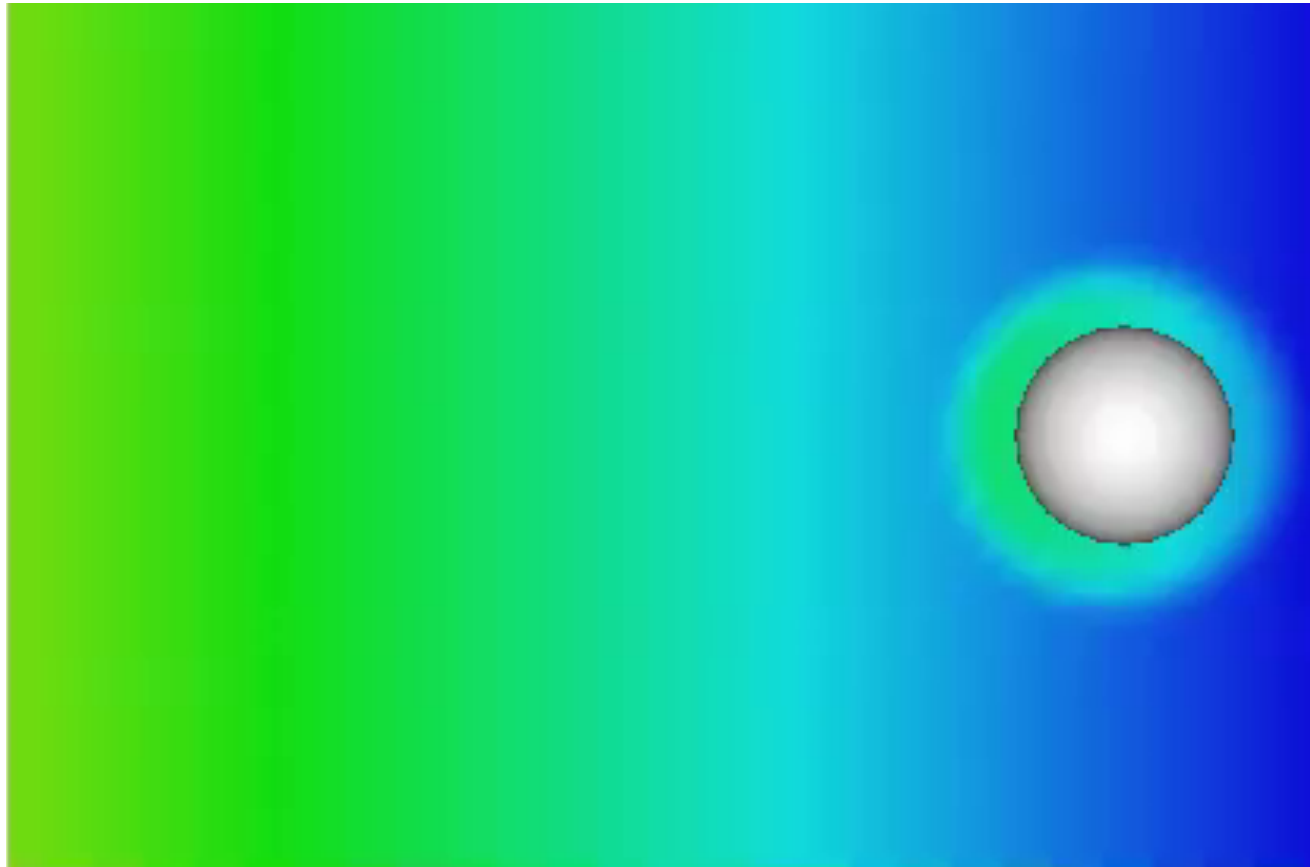
- 動粘度 $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
- 温度 $T = 293.15 \text{ K}$
- バルク溶質濃度 $c_0 = 0.1 \text{ mol/L}$
- 溶質拡散係数 $D/\nu = 0.1$

溶質吸着による粒子凝集



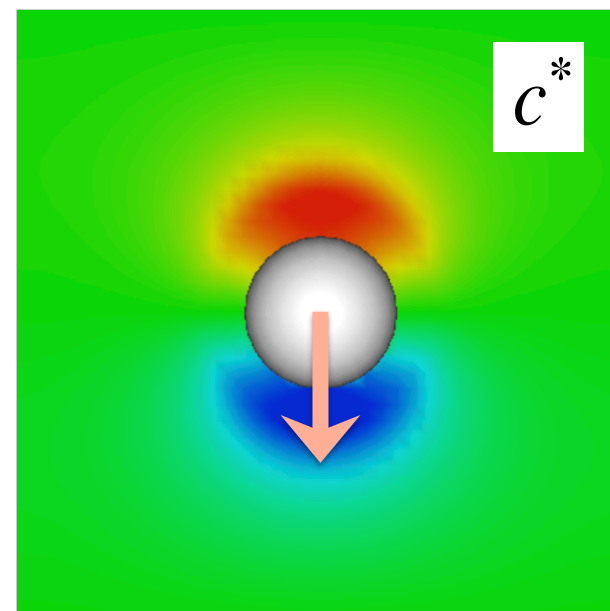
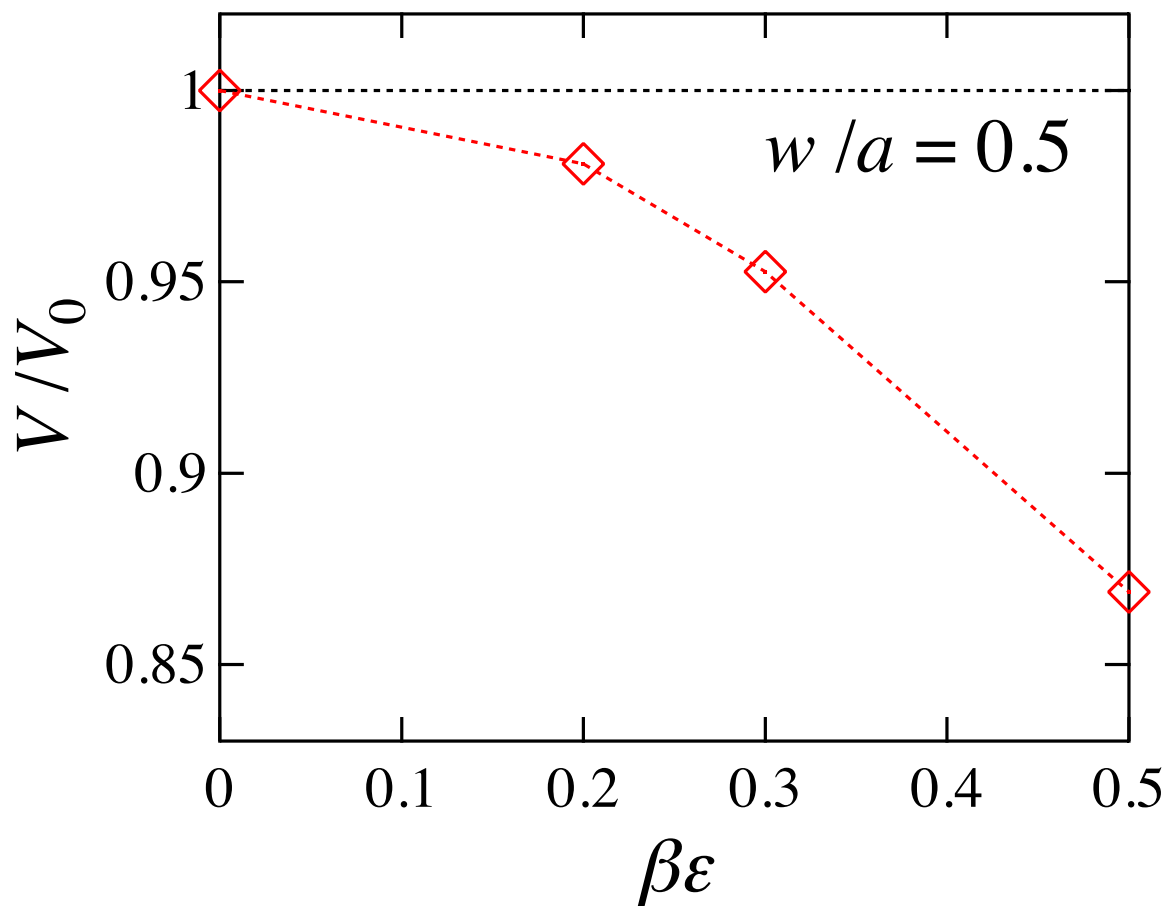
拡散泳動(一定濃度勾配)

- 濃度勾配 $K = 0.1 (c_0/a)$



沈降粒子の終端速度

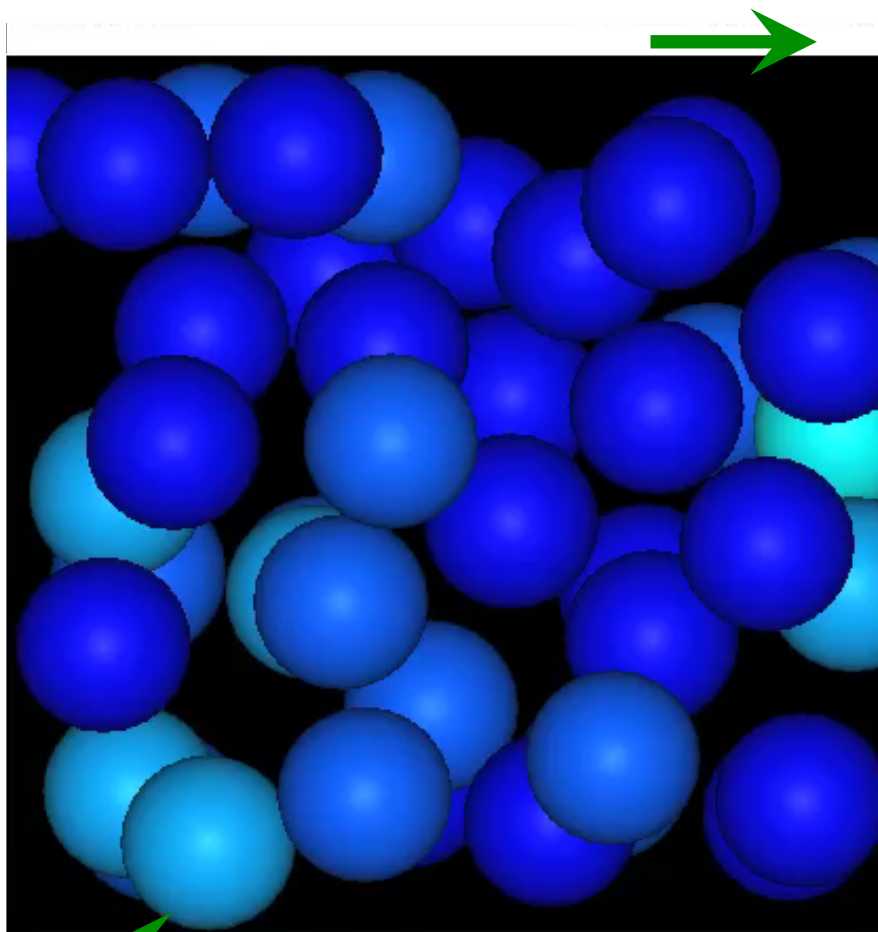
- 計算領域: $(8a)^3$ (周期境界条件)



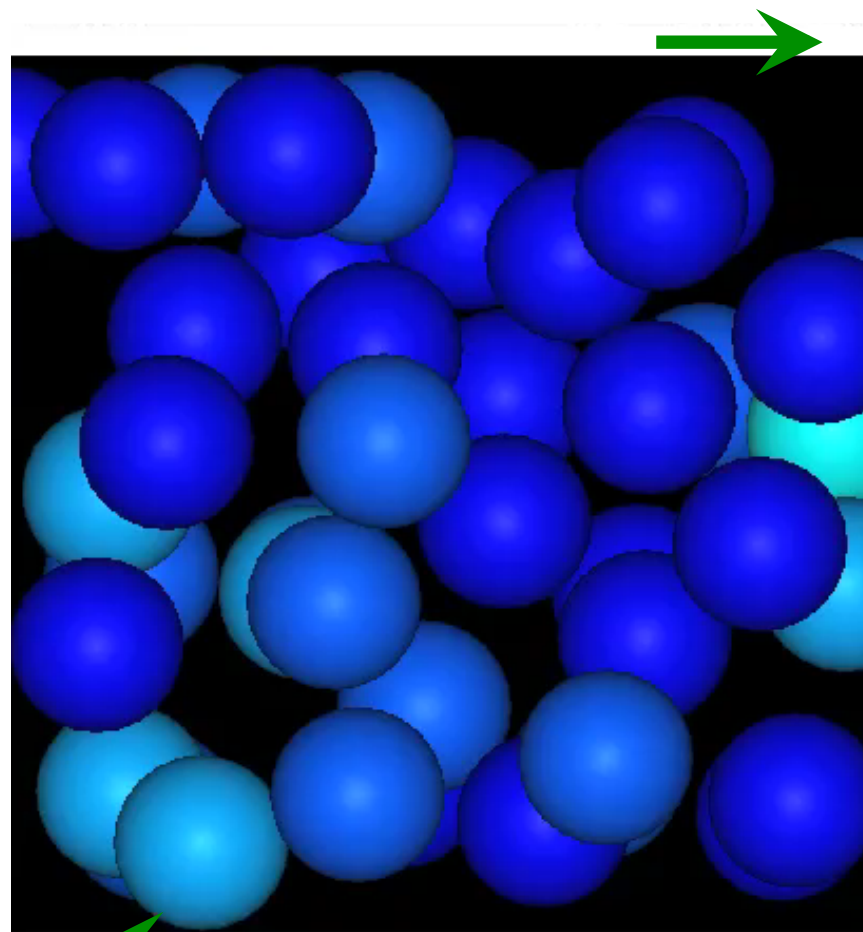
溶質吸着なしでの終端速度: V_0

多粒子系(剪断流)

- ・計算領域: $5d \times 5d \times 3d$
- ・剪断率: $\dot{\gamma} = V_W/H = 6.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$



溶質吸着なし



溶質吸着あり

総括

- **溶質の移動・吸着**を考慮したコロイド粒子系のモデルの構築および数値計算法の開発を行った。
- 溶質吸着の効果として、以下の現象を再現した：
 - 吸着層重なりによる粒子間力
→ 粒子間隙を有する粒子凝集体
 - 溶質濃度勾配に影響される粒子運動
(拡散泳動, 沈降)