

溶質の移動・吸着を考慮した 分散粒子間相互作用モデルの構築

○辰巳 怜, 小池 修, 山口由岐夫

東京大学 工学系研究科

微粒子分散液での溶質効果

溶質の添加 → 分散安定性に影響

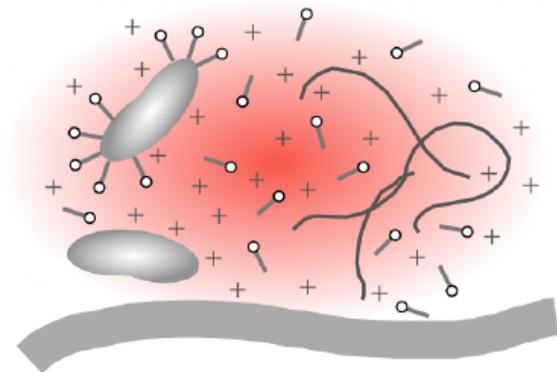
電解質 電気二重層重なりによる相互作用 (DLVO理論)

界面活性剤 粒子表面改質 → DLVO力, 付着力に影響

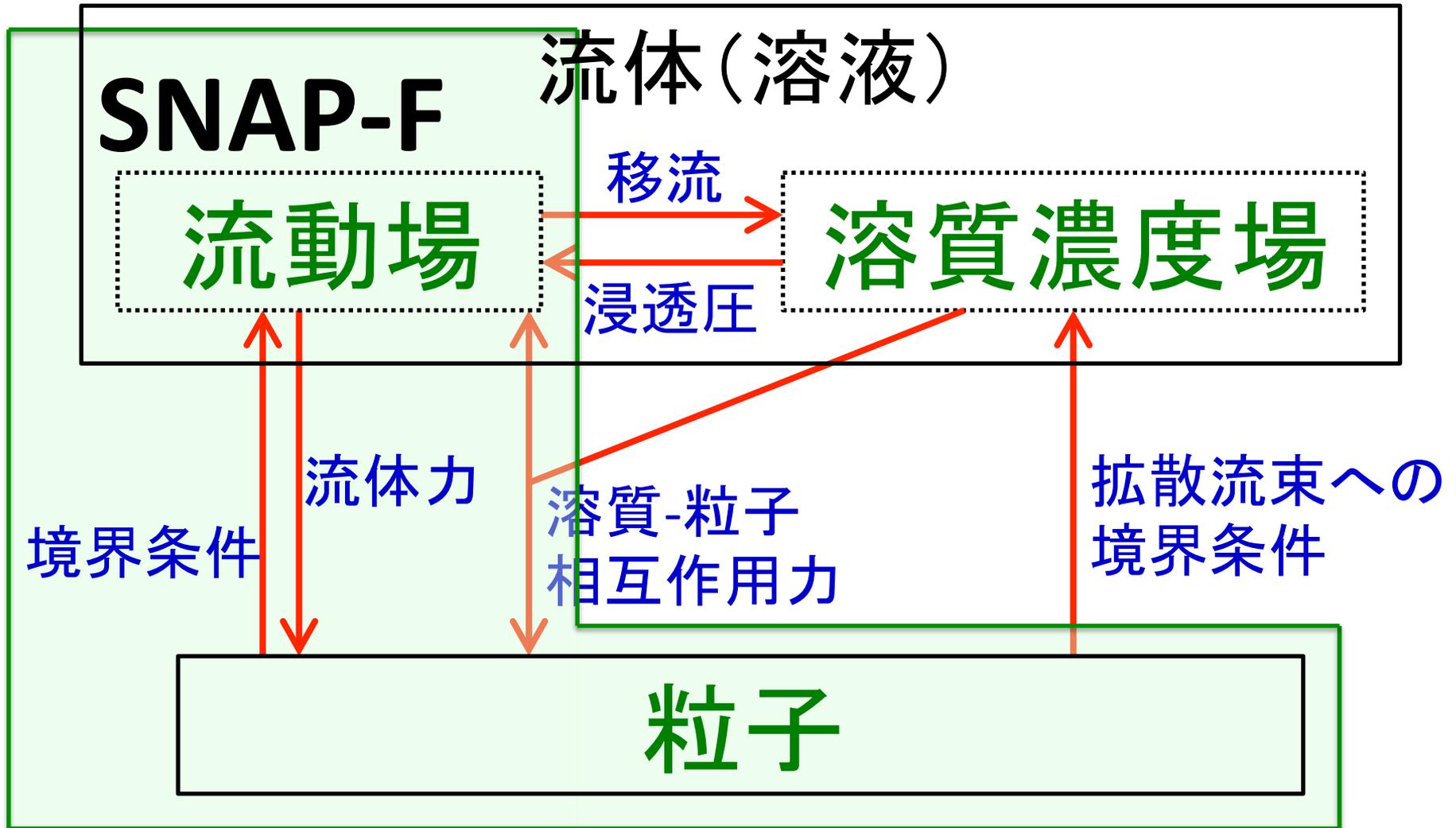
高分子 吸着層重なりによる相互作用

粒子に吸着する溶質が共存する微粒子分散液

↑
数値シミュレーションのため
のモデル開発



運動の連成



本日の発表内容

- 粒子の影響を考慮した溶質濃度場の移流拡散方程式
(溶質の粒子への非貫入性, 吸着の影響)
- 溶質の影響を考慮した流体・粒子の運動方程式
(溶質を介した流体・粒子の運動量交換)
- 計算例

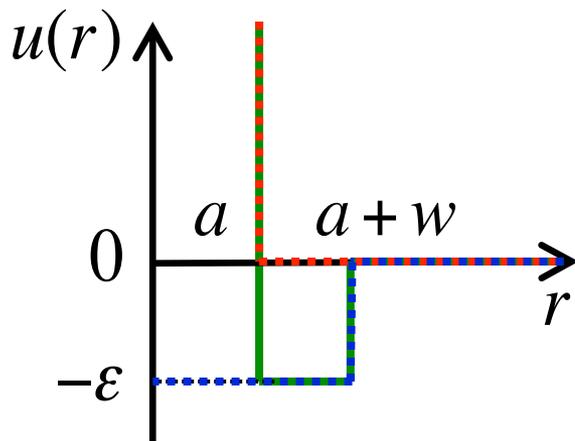
吸着のモデル化

- ・物理吸着(可逆吸着) → 吸着層
- ・化学吸着(不可逆吸着) → グラフト層

相互作用	高分子溶液中での 現れ方	効果
粒子-溶質	表面-セグメント 相互作用	吸着層形成 架橋引力, 浸透圧斥力 枯渇引力(負吸着の場合)
溶媒-溶質	貧/良溶媒	混合効果(貧溶媒: 引力) (良溶媒: 斥力)
溶質-溶質	セグメント間 相互作用	容積制限効果(立体斥力)

吸着のモデル化

粒子-溶質：井戸型ポテンシャル相互作用

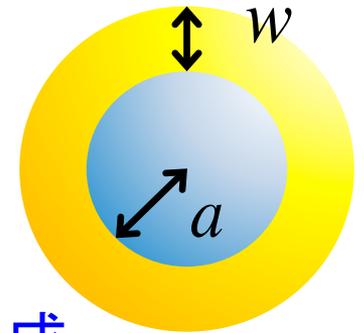


$$u(r) = \underbrace{u_{ex}(r)}_{\text{剛体斥力}} + \underbrace{u_w(r)}_{\text{引力}}$$

剛体斥力

引力

→ 吸着層形成



$$\underbrace{u_{ex}(r)} = \begin{cases} \infty & r < a \\ 0 & r \geq a \end{cases} \quad \underbrace{u_w(r)} = \begin{cases} -\epsilon & 0 \leq r < a+w \\ 0 & r \geq a+w \end{cases}$$

吸着強さ: $\beta\epsilon = \epsilon / RT$

吸着層厚さ: w

(吸着平衡定数に関係)

支配方程式 (溶質濃度場)

溶質濃度場 (移流拡散方程式)

粒子の影響

(非貫入性, 吸着層)

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

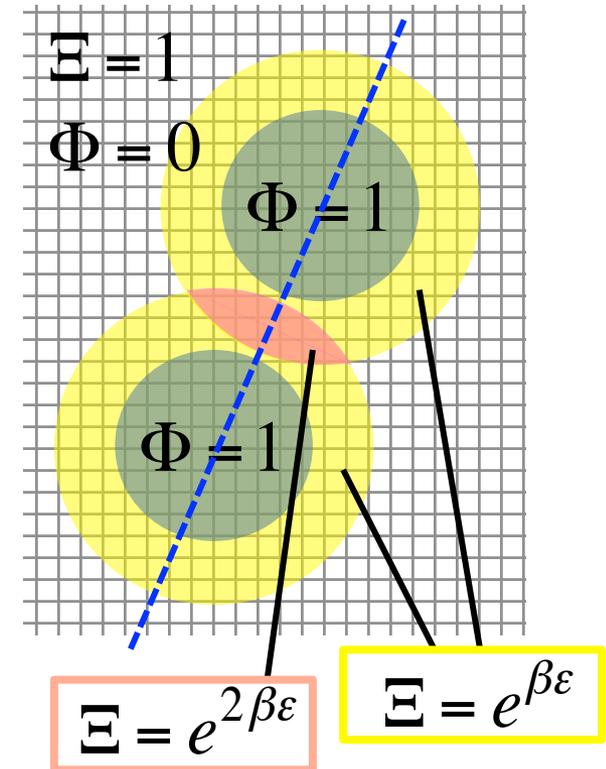
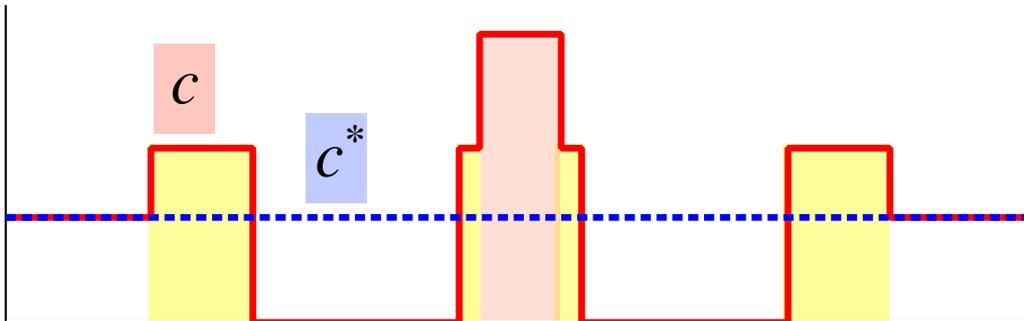
拡散流束 $\mathbf{J} = -D(1-\Phi)\underline{\Xi}\nabla c^*$

仮想濃度場 (c^*): 粒子-溶質相互作用の影響を除去した濃度場

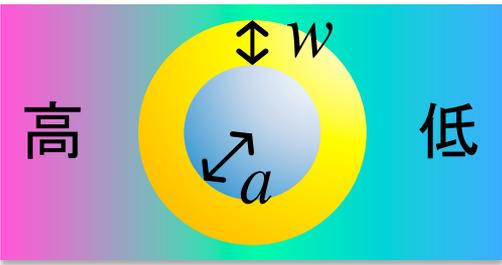
$$c = (1-\Phi)\underline{\Xi}c^*$$

$$\Xi = \exp(-U_w / RT)$$

$$U_w = \sum_k u_w(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|)$$

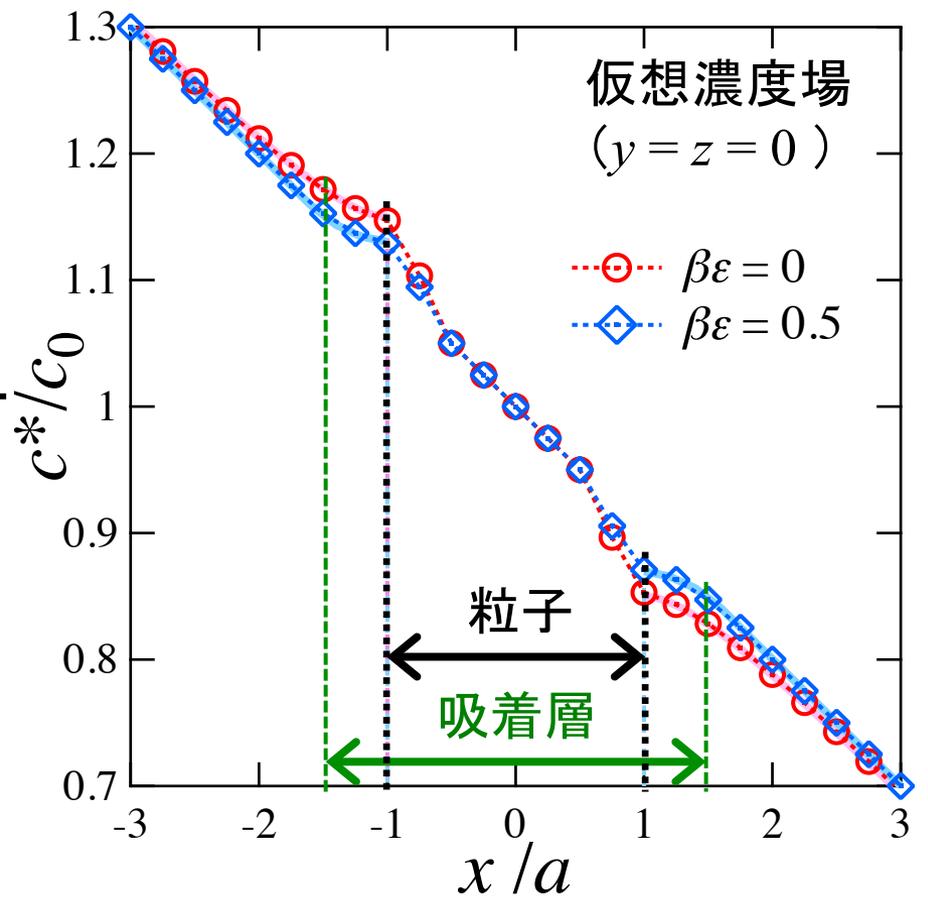
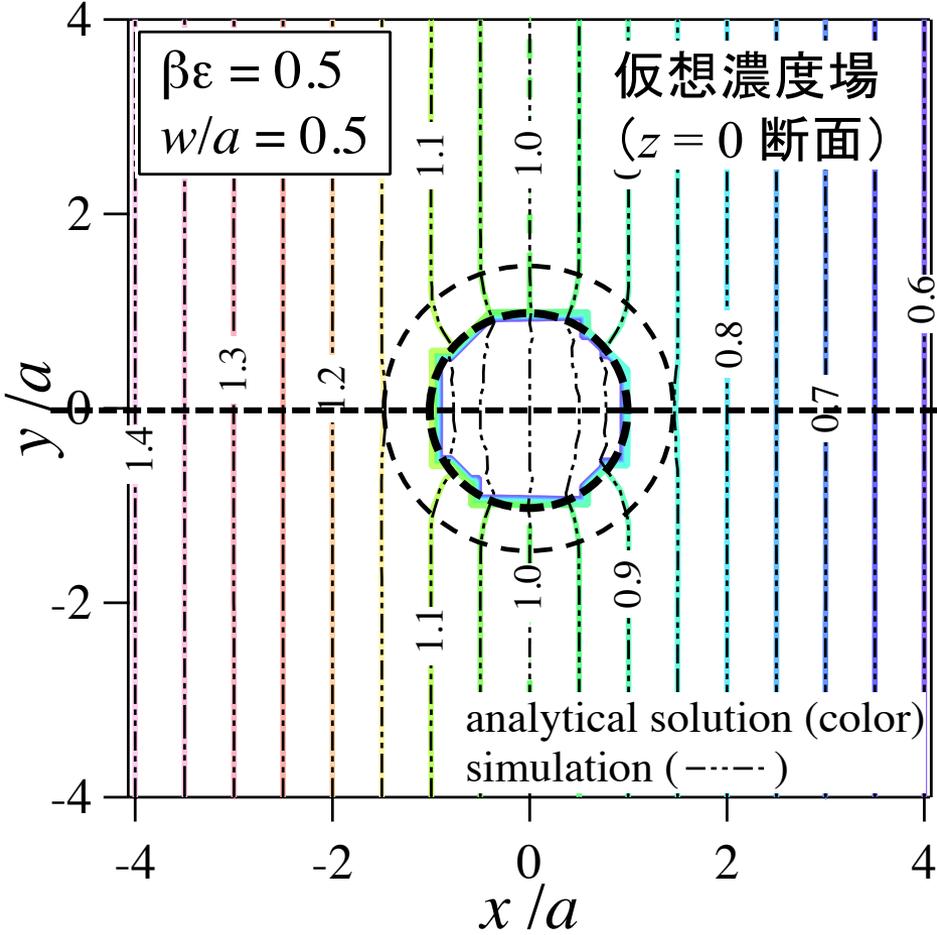


一定勾配濃度場での検証



濃度勾配
 $K = -(Ac_0 / a)\hat{x}$
 ($A = 0.1$)

粒子表面で $\hat{n} \cdot \nabla c^* = 0$
 \rightarrow 粒子表面と等濃度面が直交



支配方程式 (流動場・粒子)

流動場 (保存則)

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad [\text{質量}]$$

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \underbrace{\rho \Phi \mathbf{a}}_{\text{粒子速度を強制する力}} - \underbrace{c \nabla U_w}_{\text{溶質-粒子相互作用力}} - \nabla \pi \quad [\text{運動量}]$$

浸透圧

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

SNAP-F

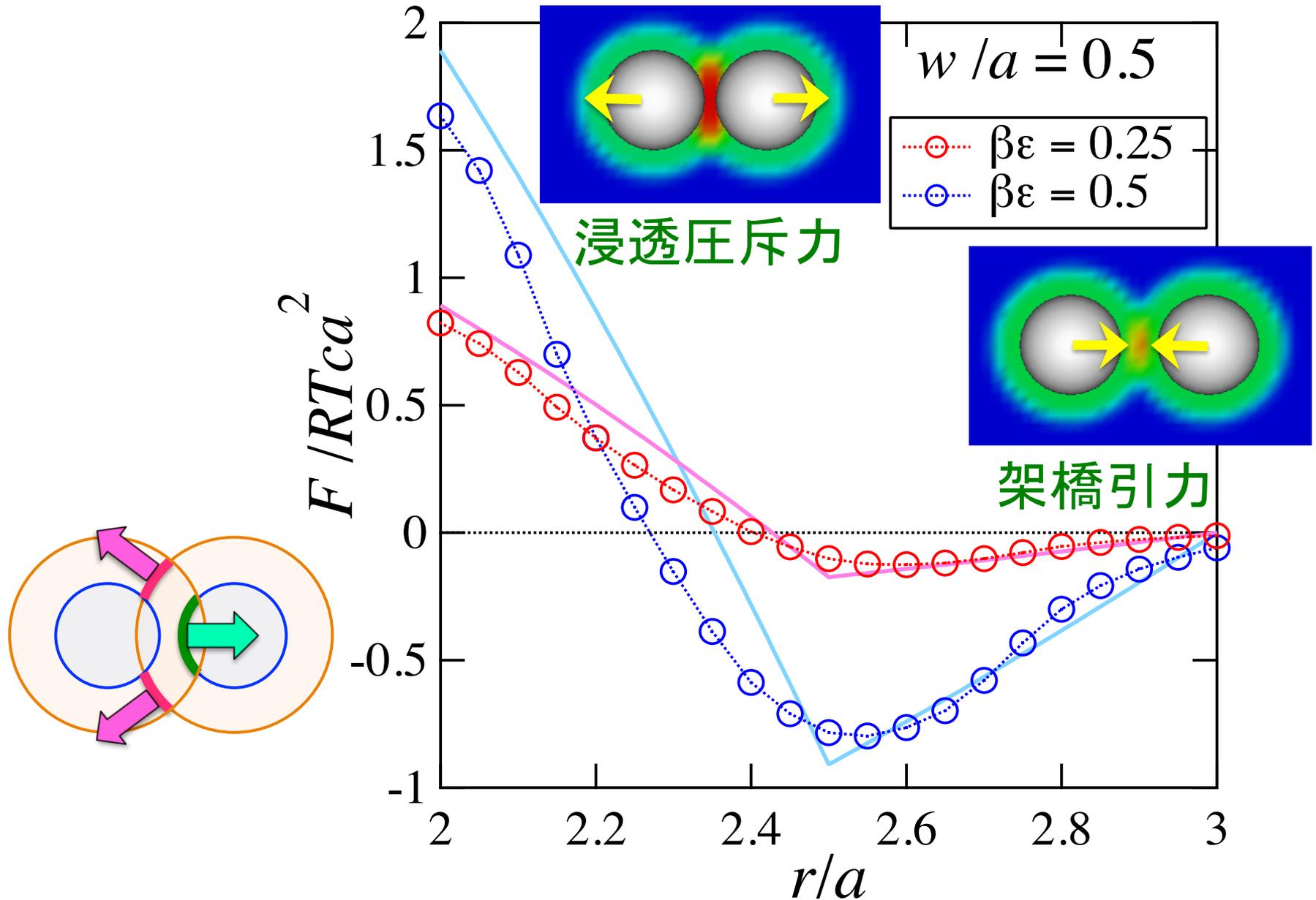
総運動量の保存

粒子 (運動方程式)

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

$$I_i \cdot \frac{d}{dt} \boldsymbol{\Omega}_i = \underbrace{\mathbf{N}_i^H}_{\text{回転}} + \underbrace{\mathbf{N}_i^S}_{\text{回転}}$$

粒子間力(吸着効果)の検証



拡散泳動(一定濃度勾配)

粒子直径:

$$d = 100 \text{ nm}$$

吸着層厚さ:

$$w = 0.25d$$

吸着強さ:

$$\beta\varepsilon = 0.5$$

平均溶質濃度:

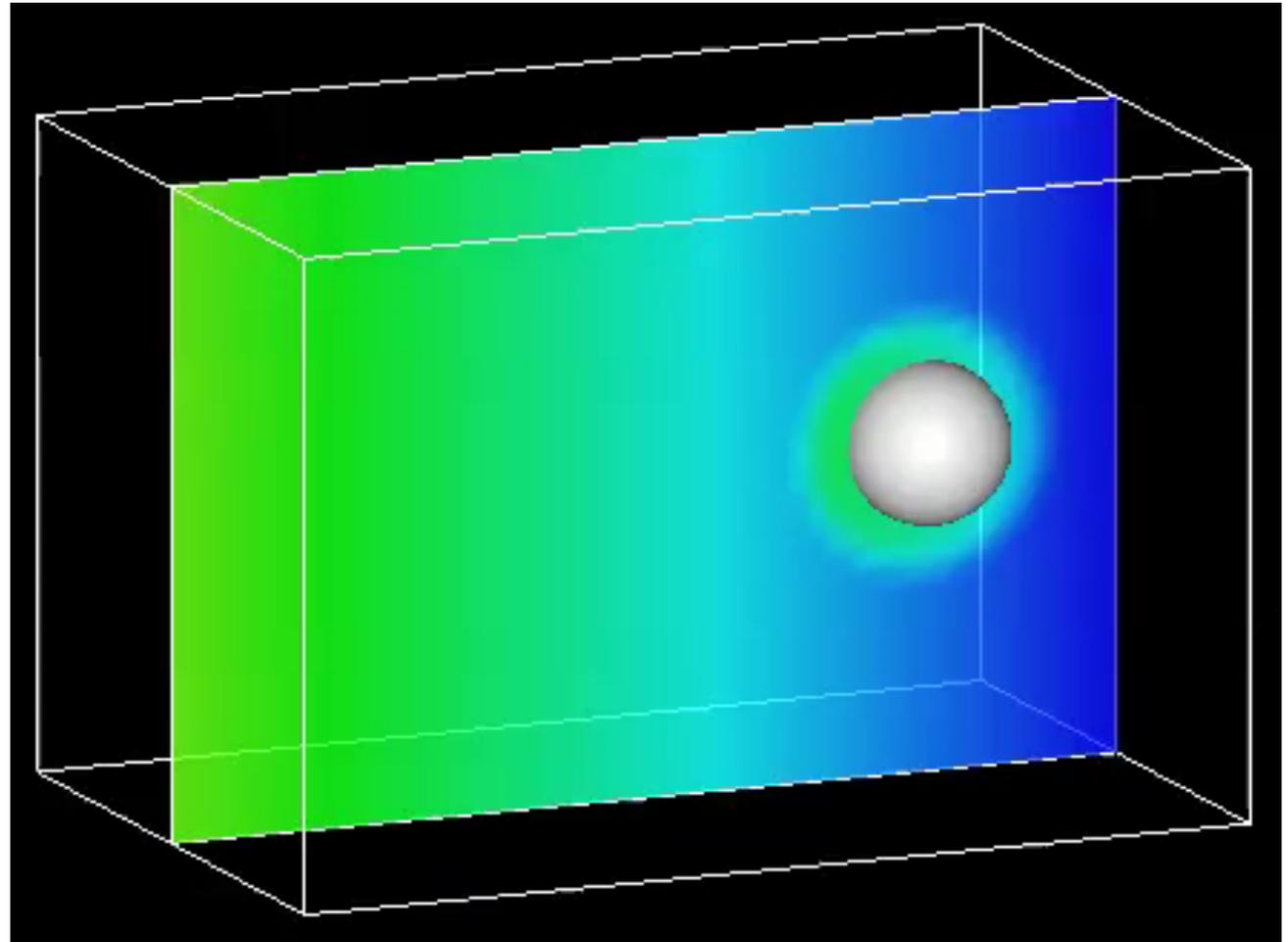
$$1.0 \text{ mol /L}$$

濃度勾配:

$$2 \times 10^9 \text{ mol m}^{-4}$$

系の大きさ: $7d \times 4d \times 4d$

(x :固定境界; y, z :周期境界)



溶質吸着による粒子凝集

粒子直径:

$$d = 100 \text{ nm}$$

吸着層厚さ:

$$w = 0.25d$$

吸着強さ:

$$\beta\varepsilon = 0.5$$

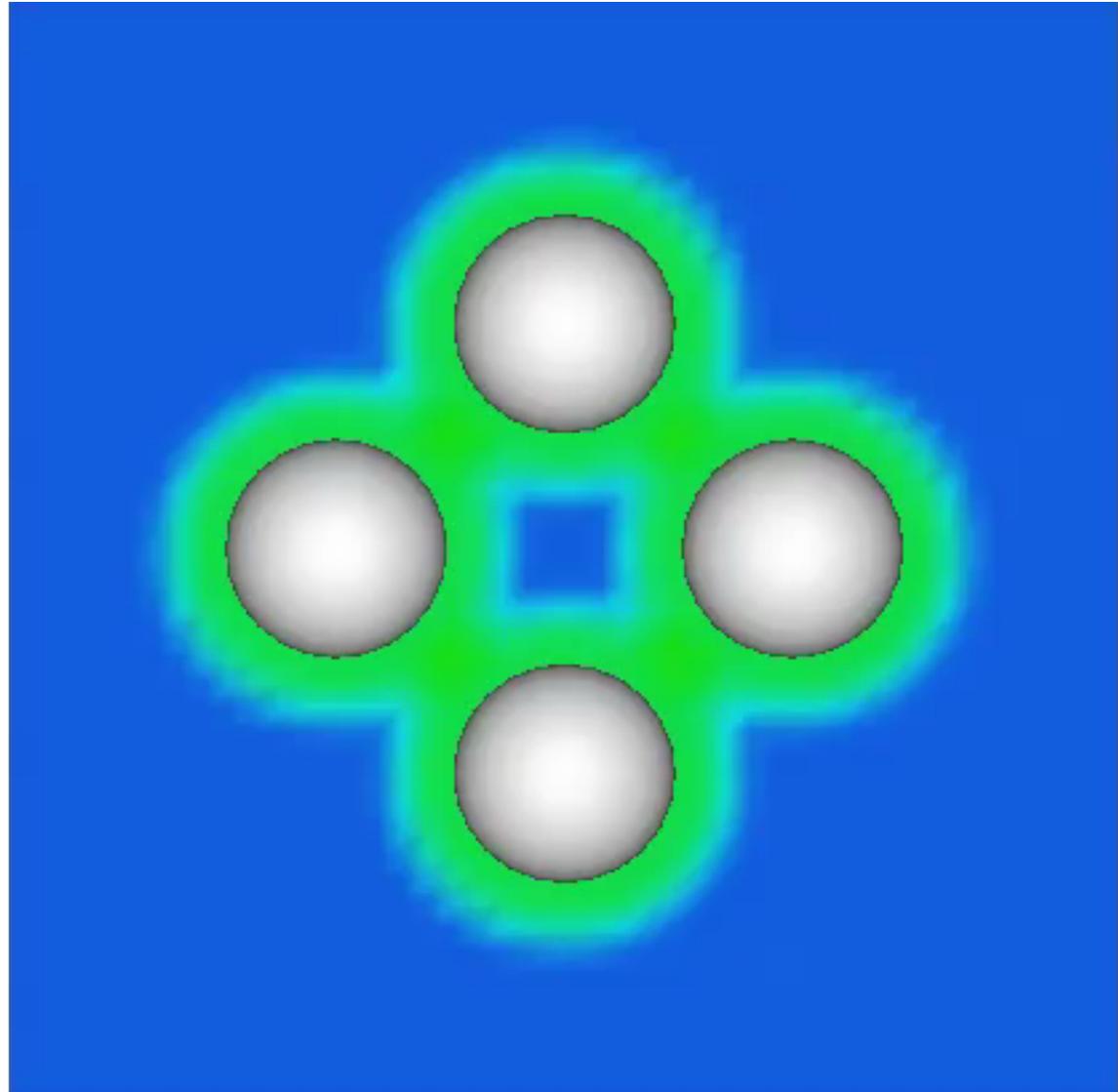
平均溶質濃度:

$$0.1 \text{ mol / L}$$

系の大きさ:

$$5d \times 5d \times 3d$$

(周期境界)

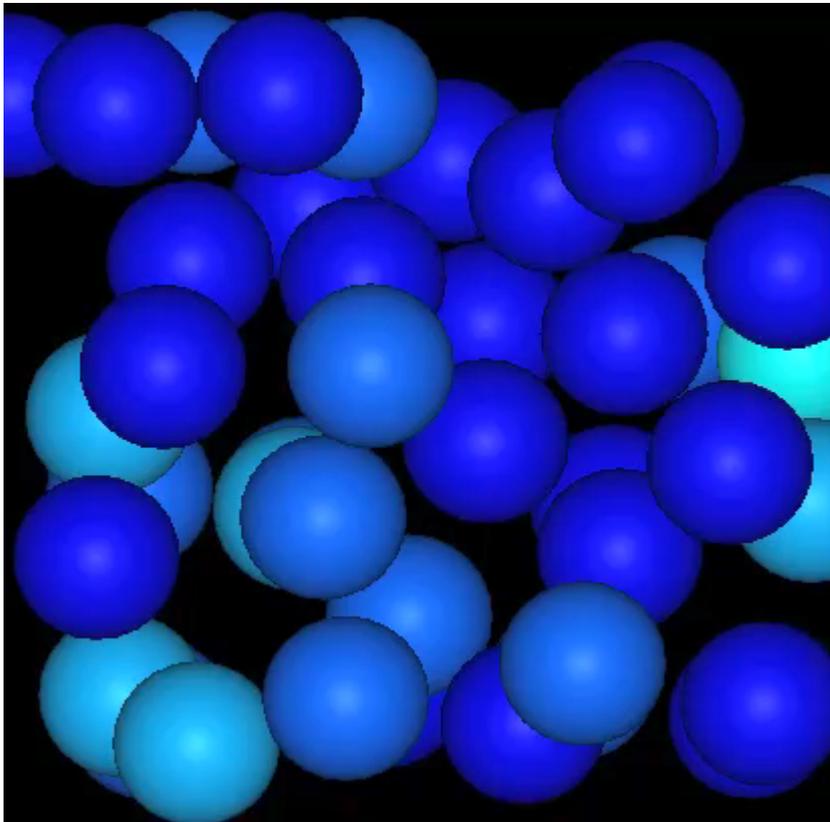


総括

- 微粒子分散液での溶質の移動・物理吸着を考慮したモデルの構築を行った
- 仮想濃度場を導入することで、粒子存在下の溶質移動を正確に再現できる
- 当モデルは溶質吸着による粒子間の架橋引力、浸透圧斥力を再現できる
- 当モデルを用いることで、流体流動や濃度勾配がある状況における溶質吸着効果の評価が可能である

予備計算(剪断流)

溶質吸着なし



溶質吸着あり

