

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740275

研究課題名（和文） 高分子電解質の分子レオロジー：電気流体力学相互作用とその多体効果

研究課題名（英文） Direct simulation of rheology for electrolyte dispersions of polymer-colloids

研究代表者

名嘉山 祥也 (NAKAYAMA YASUYA)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10422982

研究成果の概要（和文）：

高分子電解質は、小さな溶液分子（nm 以下）の流体中に巨大な荷電高分子（1 - 100 nm）が分散した系である。このような巨大分子分散系のレオロジー（流動と抵抗力の関係およびその分子運動メカニズム）を予測するための、直接数値シミュレーションの方法を開発した。本方法では、電気流体力学相互作用と熱ゆらぎの相互作用が物理的に正しく考慮され、分散粒子のブラウン運動を定量的に予測することができる。開発した方法は、マイクロ流体工学やバイオ化学工学など、微小空間・濃厚分散系の非平衡ダイナミクス現象に有効である。

研究成果の概要（英文）：

Polyelectrolyte dispersion is a solution of large charged polymers in a solvent of small molecules. We developed a direct numerical simulation to solve the dynamics of such dispersions, where the coupling among hydrodynamic interaction, electro-osmotic flow and thermal fluctuation is accounted in physically correct manner. Our method called "Smoothed Profile method" can be applicable to problems of micro-flows in small channels and of dense dispersions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1000000	300000	1300000
2011年度	700000	210000	910000
年度			
年度			
年度			
総計	1700000	510000	2210000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学，生物物理・化学物理

キーワード：化学物理，計算物理，表面・界面物性，流体工学，物性理論

1. 研究開始当初の背景

高分子電解質は、荷電高分子が溶液に分散した系である。高分子の大きさは溶質分子およびイオン（ナノメートル以下）に比べるとはるかに大きい（1-100 ナノメートル）。つまり、高分子電解質は、巨大な粒子が溶液に分

散した系である。

分散粒子と溶液分子の大きさが異なることは、それぞれの運動の時間スケールが大きく異なることを意味する。このような巨大粒子の分散系である高分子電解質のレオロジーを解明するには、原理的には最も速い溶液

の運動を解く必要がある。しかし、興味あるレオロジー現象は、巨大粒子のスケールで起こる。すなわち、溶液の分子スケールよりもはるかに長い時間の現象である。通常の分子動力学シミュレーションによってマクロな時間スケールで起こるダイナミクスを計算することができないように、粒子分散系においても、溶液分子のミクロな自由度をすべて考慮したシミュレーションでレオロジーを予測することは望むべくもない。そこで、必要となるのが分散粒子の運動スケールに焦点を合わせて、溶液のダイナミクスの効果をうまく粗視化することである。

粒子分散系のレオロジーを解くためには、(i) 溶液の遅い運動(流体力学モード)、(ii) 分散粒子の運動、(iii) 溶液の速い運動(熱ゆらぎ)、(iv) 溶液中の分子イオンの遅い運動(濃度分布の流体力学)によって系を記述することが有効である。この理論的取扱いによって、溶液分子の運動成分のうち、分散粒子の運動に影響する効果を正しく考慮することができると考えられた。

溶液の流れは、分散粒子間のダイナミクスにおいて相互作用として働き、とくに流体力学相互作用と呼ばれる。溶液の熱ゆらぎは、分散粒子のランダムな運動(ブラウン運動)を誘起するが、これは流体力学相互作用と結合して、時間相関および多粒子相関をともなったブラウン運動を引き起す。また、イオン濃度分布は平衡状態では分散粒子表面近傍に局在している(拡散電気二重層)が、分散粒子および溶液の運動によって、イオン濃度も運動し、その結果、分散粒子間の非平衡な有効相互作用として働く(電気流体力学相互作用)。

以上のような効果が物理的に正しく考慮された、定量的な予測をおこなえる分散系の直接数値シミュレーションの方法が必要とされていた。

ところで、電解質溶液でない中性溶媒中の微粒子の運動を予測するシミュレーション法は、それまでいくつかの方法が提案されていたが、多くの場合、溶媒の流れの効果である流体力学相互作用を解くことに特化されており、熱ゆらぎや電解質イオンの効果を含めるような拡張は困難であった。

コロイド、高分子のレオロジーにおいて熱ゆらぎの役割は重要である。しかし、流体力学相互作用と結合した熱ゆらぎをシミュレーションする方法は、適当な物理モデルを仮定したものが多く、定量的な予測には適さなかった。

高分子電解質の非平衡ダイナミクスをシミュレーションするためには、分散粒子と溶媒の静電相互作用だけでなく、流体力学相互作用と熱ゆらぎを同時に正しく取り扱うことができる方法が必要である。高分子電解質

は、多くのソフトマター系にみられる。とくに近年では、マイクロ流体工学やバイオ化学工学などでの利用がさかんである。このような微小空間、濃厚分散系の物理現象を定量的に予測できる直接数値シミュレーションの開発が必要であった。

2. 研究の目的

電気流体力学相互作用と熱ゆらぎを正しく考慮した分散系の直接数値シミュレーションの開発することが目的である。他の研究では、分散系における熱ゆらぎのモデル化において、希薄系の Langevin 方程式をそのまま多粒子系に適用する場合も多い。このときの問題は、流体力学相互作用による長時間相関と多体相互作用が考慮されないことである。このようなアドホックなモデル化ではなく、物理的に正しい相互作用で定量予測可能な直接数値シミュレーションを開発することが目的である。

3. 研究の方法

著者らが独自に開発した、分散系の直接数値シミュレーション法である Smoothed Profile 法 (Eur.Phys. J. E **26**, 361-368 (2008) など) に、溶液分子の速い運動である熱ゆらぎを加え、分散粒子のブラウン運動を定量的に解く方法を開発する。分散系に熱ゆらぎを加えるには、分散粒子のスケールで考える方法と、溶液のスケールで考える方法の2通りがある。

過去に、分散粒子にのみ現象論的なランダム力を加える方法を試みた。この場合問題となるのは、遅いスケールの分散粒子に働くみかけのランダム力は、揺動散逸定理により時間に依存した共分散をもつことである。一般に、(i) 分散粒子の速度時間相関を求めて、(ii) 時間相関をもつランダム力を生成すること、は困難である。そこで、共分散行列を未知数として、フィードバック法により決める試みを検討した。すなわち分散粒子の運動学的温度と設定溶液温度のずれに応じて共分散行列にフィードバックをかける。この方法では、ブラウン運動の長時間相関は定性的に再現できたものの、短時間時間相関は定量的に過剰となった。いいかえると、分散粒子の運動学的温度のエネルギー等分配則が定量的に再現できなかった。この問題を解決すべく、別の方法を検討することにした。

溶液の流体力学方程式にランダム応力を導入する方法を検討した。分散粒子は、溶媒からの応力を通してランダムな力をうける。熱ゆらぎは、溶液中の分子の速い運動によるものである。溶液分子のスケールでは、時間相関の問題もない。流体にのみ熱ゆらぎを加えると、ランダム力は自然に流体力学相互作用と結合する。この方法は、自然な定式化に

見えるため、過去にも検討されている (Ladd (1994) など)。その際に顕在化した問題も、分散粒子の運動学的温度のエネルギー等分配則が定量的に再現できなかったことである。

この要因は、主に2つ考えられる。1つ目は、分散粒子に働く力を得るための、応力の表面積分の精度の問題(数値解法の問題)で、2つ目は、溶液流動を非圧縮流れとしていることによる縦波モードの不在である(物理的な問題)。

われわれは溶液の流体力学方程式にランダム応力を導入する方法を再考し、非圧縮流れで分散粒子の運動学的温度のエネルギー等分配則を満たす方法を検討した。

4. 研究成果

分散粒子の直接数値シミュレーション法である Smoothed Profile 法(Fig.1)において、溶液の非圧縮流れを記述する流体力学方程式にランダム応力を導入する方法を開発した。分散粒子の運動の時間スケールでは、流体は非圧縮流れであるとしてよい。非圧縮流れによる定式化は、効率的な計算を実現する上で重要な点である。一方、熱ゆらぎによるランダム応力は数学的には無限小の時間で変動する。そのため、非圧縮流れでランダム応力によるブラウン運動を計算すると、分散粒子の付加質量が生じ、正確な運動学的温度とならない。この非常に短い時間の圧縮性流れの効果は、分散粒子のエネルギー収支に影響を与える。

そこで、分散粒子へのランダム力を非圧縮極限を取る前に評価し、溶液の流動計算に非圧縮極限とればよいと考え、その方法を Smoothed Profile 法をもとに開発した。その結果、分散粒子の運動学的温度を設定温度によく一致させることができた(Fig.2)。すなわち分散粒子のブラウン運動を定量的に解くことに成功した。

開発した直接数値シミュレーション法は、以下の利点をもつ。(1)溶液流体の熱ゆらぎは、揺動散逸関係を満たすマルコフなランダム応力によって考慮する。したがって分散粒子への時間相関ランダム力は必要ない。(2)分散粒子間の非平衡相互作用は、溶液の流動、熱ゆらぎ、イオン濃度を解くことでモデル化なしに直接評価される。したがって自然に電気流体力学相互作用と熱ゆらぎの結合が考慮されている。(3)分散粒子のブラウン運動を定量的に解くことができる。したがって、熱ゆらぎと他の相互作用の競合を定量的に取り扱うことができる。

高分子、コロイド、タンパク質などの複雑流体のメソスケールの非平衡ダイナミクスにおいては、熱ゆらぎを無視することはできず、とくに熱ゆらぎと他の相互作用の競合が

しばしば重要である。開発した方法は、さまざまな分散系の非平衡ダイナミクスの解明に応用可能である。

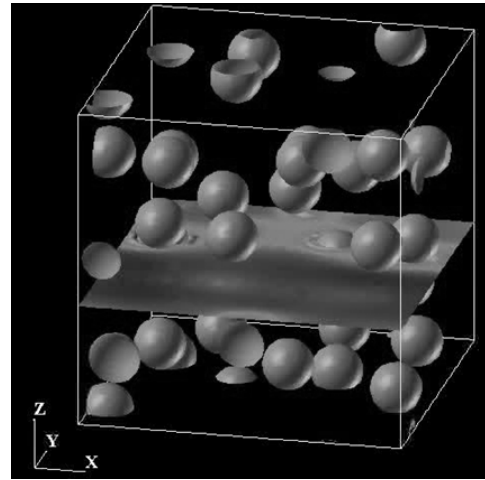


Figure 1. Smoothed Profile 法による分散系の直接数値計算。流体力学相互作用と電気流体力学相互作用など、液による非平衡相互作用が正しく考慮される。

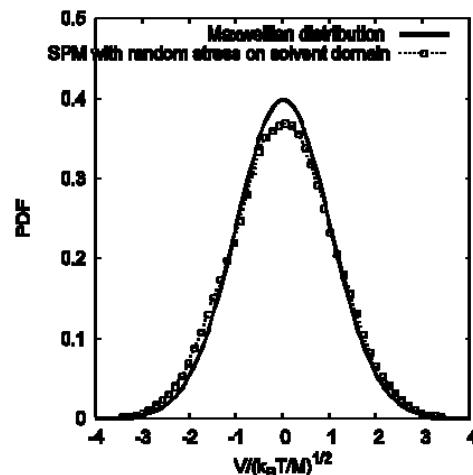


Figure 2. 分散粒子のブラウン運動における分散粒子の速度ゆらぎ。ゆらぎの幅が運動学的温度を与える。溶媒の温度と分散粒子の温度がほぼ等しく、エネルギー等分配則が実現されている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Toshihisa Kajiwara and Yasuya Nakayama, "Capturing the Efficiency of a Melt-Mixing Process for Polymer

- Processing” , Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読あり, Vol.44, No.11, 2011, pp.831-839.
2. Yasuya Nakayama, Eiji Takeda, Takashi Shigeishi, Hideki Tomiyama, Toshihisa Kajiwara, “Melt-Mixing by Novel Pitched-Tip Kneading Disks in a co-rotating Twin-Screw Extruder” , Chemical Engineering Science, 査読あり, Vol.66, No.1, 2011, pp.103-110.
 3. 名嘉山祥也, 金鋼, 山本量一, “コロイド分散系の移動現象のための直接シミュレーションの開発: Smoothed Profile 法”, 計算工学講演会論文集, 査読なし, 15号, 2010.

[学会発表] (計 19 件)

1. 名嘉山祥也, “コロイド分散系のダイナミクス: ゆらぐメソスケールの直接数値計算の開発”, 第1回CSJ化学フェスタ – 2011 世界化学年記念大会 –, 2011年11月14日, 早稲田大学
2. Yasuya Nakayama, “Fluctuating colloidal hydrodynamics using smoothed profile method: equi-partition law”, The 2nd international symposium on “Multi-scale Simulations of Biological and Soft Materials” (MSBSM 2011), 2011年9月11日, Kyoto University
3. Yasuya Nakayama and Toshihisa Kajiwara, “Quantifying mixing: a measure of inhomogeneity in multiple scales”, Polymer Processing Society 27th Annual Meeting, 2011年5月13日, Marrakech, Morocco
4. Nakayama Yasuya, Takeda Eiji, Kajiwara Toshihisa, Shigeishi Takashi, Tomiyama Hideki, “Melt-Mixing by Pitched-Tip Kneading Disks in a Twin-Screw Extruder”, PPS-26 (The polymer processing society 26th annual meeting), 2010年7月4日, Banff, Canada
5. 名嘉山祥也, 金鋼, 山本量一, “コロイド分散系の移動現象のための直接シミュレーションの開発: Smoothed Profile 法”, 第15回計算工学講演会, 2010年5月28日 九州大学

[図書] (計 2 件)

1. Yasuya Nakayama, Kang Kim, and Ryoichi Yamamoto, Wiley-Blackwell, “Chapter 8 Computer Simulations of Charged Colloids: 1. Mesoscopic

Modeling” in “Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences” edited by Hiroyuki Ohshima, (2012), pp.127-140.

2. Kang Kim, Yasuya Nakayama, and Ryoichi Yamamoto, Wiley-Blackwell, “Chapter 9 Computer Simulations of Charged Colloids: 2. Electrophoresis and Sedimentation” in “Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences” edited by Hiroyuki Ohshima, (2012), pp.141-152.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

名嘉山 祥也 (NAKAYAMA YASUYA)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号 : 10422982

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :