

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23244087

研究課題名(和文) 実用的ソフトマター材料設計への粗視化シミュレーションの応用

研究課題名(英文) Application of meso-scale modelling for soft materials

研究代表者

山本 量一 (Yamamoto, Ryoichi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10263401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 29,700,000円、(間接経費) 8,910,000円

研究成果の概要(和文)：コロイド分散系の直接数値シミュレーションを実現する独自の方法(SP法)を開発した。SP法はコロイド分散系内の静電的・流体力学的相互作用を正しく考慮し、Newton-Euler方程式・移流拡散方程式・Navier-Stokes方程式を同時に矛盾なく解くことで、コロイド粒子・イオン・ホスト流体を正しく時間発展させる。本研究では、SP法を1) 圧縮性流体分散系、2) 自己推進粒子分散系、3) 任意形状剛体粒子分散系に適用することに成功した。ソフトウェアはKAPSEL ホームページ [<http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/>]からダウンロード出来る。

研究成果の概要(英文)：We developed a unique numerical method for direct numerical simulations of dense dispersions of colloidal particles. This method, which we named the smoothed profile (SP) method, enables us to compute the time evolutions of colloidal particles, ions, and host fluids simultaneously by solving Newton-Euler, advection-diffusion, and Navier-Stokes equations so that the electro-hydrodynamic couplings can be fully taken into account. We have applied the SP method successfully for simulating the dynamics of various problems of particle dispersions, including dispersed particles in compressible fluids, 2) dispersions of self-propelled particles (squirmers), and 3) dispersions of non-spherical rigid particles (arbitrary shape by assembling multiple spheres). One can download the software used in the present studies from KAPSEL home page [<http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/>].

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：計算科学 計算物理学 化学物理 統計力学 高分子構造・物性

1. 研究開始当初の背景

(1)ソフトマター科学は比較的新しい分野であるが、その背景にはしっかりとした歴史がある。統計力学に立脚した液体論がソフトマター科学の先駆けであり、理想化された単純液体について大きな成果をもたらした。久保の線形応答理論や森公式、川崎のモード結合理論などこの分野で日本人の貢献は大きい。液晶や高分子など複雑な系の理論的取扱いについてはフランスの de Gennes が成功し、1991 年にノーベル物理学賞を受賞した。ソフトマターという言葉はその受賞記念講演で用いられたことにより一般的に用いられるようになった。日本人研究者の貢献も大きく、特に理論・モデリング関連では世界のソフトマター科学を牽引している。

(2)シミュレーション技術から見たソフトマターの特殊性は、その緩和時間の長さにある。高分子系では分子が巨大で分子間のからみあいがあるために 100-1000 秒におよぶ緩和時間を示す。コロイドでは粒子の大きさだけでなく周囲の流体やイオン雰囲気による長距離相互作用のために大規模な協調運動が起こり、高分子と同程度か、さらに長い緩和時間を示す。高分子およびコロイドの長時間緩和現象は通常の分子動力学シミュレーション等で解ける時間範囲ではないので、それぞれに独特なメソスケールの理論モデルが構築され、シミュレーション技術が開発されている。これらの理論モデルは系の物理的な普遍性を抽出しているため、物質の化学的組成などは非常に大ざっぱな物質パラメータに押し込められている。このため新規の物質を設計開発する際に、どのようにして物質パラメータを決めればよいか、その処方箋がない。また、計算も通常無次元化されて行われ出力結果も無次元であるため、材料・プロセス設計に生かせるだけの情報を取得できない。従って、従来の研究は、すでにある実験結果の再現ができていのかどうか、モデルそのものの物理化学が正しいかどうかの検討、あるいは純粋に科学的・学術的な興味からのアプローチが主なものであり、材料設計、プロセスのためのツールとして使える段階に至っていない。十分なポテンシャルがありながら、科学と工学の間の死の谷によってブレークスルーが阻害されている典型例であり、その克服を我々は目指している。

2. 研究の目的

(1)シミュレーションによる材料設計やプロセス設計という工学的な応用に取り組む際に大きな障害要因になるのが適切な境界条件の設定である。ソフトマターの物性を基礎科学的な立場から研究する場合、小さな基本セルを空間的に繰り返して構成する周期境界条件が通常用いられる。我々が開発したコロイドシミュレータ KAPSEL も例外ではな

い。高分子液体の流動など非線形性の強い問題や、荷電コロイド分散系など相互作用のレンジが大きい場合などでは、現実の境界条件の下で起こる現象を理想化された周期境界条件の結果から正しく予測することは容易ではない。そのような問題では、現実的な境界条件の下でシミュレーションを行うことが本質的に重要である。本研究では現実的な問題への応用を目的としており、個別の境界条件の下でのソフトマター材料の挙動をシミュレーション可能とする。具体的には CAD データ等との連係を実現し、材料の形状や荷重、実際のデバイスや実験装置の形状や外場といった詳細な条件設定を可能にする。本研究により、刻々と変化するマクロな外部条件(変形など)とソフトマターとの連成問題をまるごとリアルタイムに解析することや設計図等の CAD データと連携した材料開発などを可能にする。

(2)分子動力学法や計算流体力学法など、既存のシングルスケールのシミュレーション法ではソフトマターでは各階層を同時にまるごとシミュレーションすることは不可能であるため、注目するスケールのサブシステムを全体から切り出して、各々独立にシミュレーションすることが行われてきた。我々は、この問題を解決するために粗視化シミュレーション法とマルチスケールシミュレーション法の 2 つのアプローチを発展させる。前者は基本的にメソスケールのシミュレータで構成されており、密度汎関数法や液体論(及びそれらの改良版)などの統計力学的手法を用いてミクロな階層の効果をメソスケールの階層の中に反映する。異なる階層の別々のシミュレーションをつなぐという技術的な困難が存在しない大きな利点があるが、適用範囲は粗視化モデリングが有効な問題に限定される。後者ではミクロ階層でシミュレーションを実行し、その結果をメソ階層のシミュレーションに反映させる。新しく強力な方法であるが、実用化へのハードルが高い。我々はこの 2 つのアプローチの両方で実績があり、それらを相補的に用いることで、世界的な競争の中で強みを発揮する。

(3)我々が想定するソフトマター材料のまるごとシミュレーションでは、現実に近い外部境界条件を設定してこのような連成問題を扱う。ソフトマターをはじめとした物質科学分野のシミュレーションでは周期境界条件などごく限られた理想的な境界条件の下での物性に興味のある中心があり、今回の提案のような異なるスケールの構造との連成問題に正面から挑んだ例はない。

3. 研究の方法

(1)平成 23 年度は、実験とシミュレーションとを連携することによって定量的に粗視化

モデルの妥当性を検証する。また、任意の外部境界条件の設定を実現する。例えば、純粋液晶秩序にシンプルなフラストレーションを人工的に加えた系に対して有効な粗視化モデルを確立し、異なる階層をまるごとシミュレーションする手法を開発する。

(2)平成24年度は、前年に開発したコロイド分散系に対する粗視化モデルを用いて、現実的ソフトマター材料への具体的な応用を進める。具体例として以下の問題に取り組む。このような系は、複雑過ぎて従来シミュレーションによる解析が困難であったが、我々が開発したコロイド系のための粗視化シミュレーション法によって多粒子分散系の解析が可能になった。

・溶媒の圧縮性を考慮した微粒子分散系の音波物性微粒子分散系を理論的に扱う場合、これまでは溶媒を非圧縮流体とみなすことがほとんどであった。粒子の大きさが比較的大きく(メソスケール以上)、溶媒と粒子の遅い運動に注目する限りにおいてはこれでよいが、微粒子の大きさがミクロな分子サイズ程度に小さい場合や、微粒子分散系の音波物性に興味がある場合、溶媒の圧縮性を考慮した理論モデルを用いることが重要になる。本研究では、溶媒の圧縮性を考慮した計算手法を用いて、微粒子分散系の音波物性を定量的に解析可能なシミュレーション技術を構築する。

・自己推進粒子を含むアクティブソフトマテリアル分散する粒子自身に自己推進する性質を付与し、粒子(群)に特定の方向性を持った運動を発生させることで新奇な特性を発揮するアクティブソフトマテリアルを実現することが、最近の実験技術の進歩によって可能となっている。シミュレーションで基礎メカニズムの解明に取り組み、自己推進粒子の構造と運動を制御するための基礎技術を確立する。

(3)平成25年度は、24年度に引き続いて、具体例として以下のコロイド系・微生物模擬系に取り組む。従来このような問題は、系が複雑過ぎてシミュレーションによる解析が困難であったが、我々が開発したコロイド系のための粗視化シミュレーション法によって多粒子分散系の解析が可能になった。

・溶媒の圧縮性を考慮した微粒子分散系の音波物性：微粒子分散系を理論的に扱う場合、これまでは溶媒を非圧縮流体とみなすことがほとんどであったが、本研究では圧縮性を顕に取り入れる方法を新たに開発した。これまでの研究で得た成果としては、「溶媒の圧縮性を考慮した微粒子分散系に有効な新しいシミュレーション手法の開発」「上記手法の有効性の確認と、圧縮流体中の1粒子の運

動に対する応用」が挙げられる。平成25年度は、さらに「圧縮流体中の粒子対に作用する流体力学相互作用の検証」「拘束空間内の圧縮流体中にある1粒子の運動」について研究を行う。

・自己推進粒子を含むアクティブソフトマテリアル：これまでの研究で、「コロイドに対するモデリング手法を応用した自己泳動微生物に対するシミュレーション手法の確立」「自己泳動微生物に対する直接数値計算の実施と単体運動に関する新しい知見の獲得」を実現した。平成25年度は、より意欲的・挑戦的な問題である「自己泳動微生物が示す複雑な集団運動をもたらすメカニズムの理論的理解」「自己泳動微生物が分散した流体のレオロジーと流動性質の理論的理解」について研究を行う。

・重力沈降する微粒子の直接シミュレーション：これまでの研究で、「粒子の大きさと比重が単一の系の沈降現象の大規模シミュレーション」について成果を得ている。さらに平成25年度は、「大きさや比重の異なる多成分粒子系の沈降現象の大規模シミュレーション」について研究を行う。

4. 研究成果

(1)本研究では、シミュレーションによる実用的ソフトマターの材料・プロセス設計を想定し、我々自身がこれまで開発してきた各種シミュレーション手法を発展させて、複数の具体的問題の解決に取り組んだ。いずれも流体や分散粒子や外力といった複数の自由度が連成する複雑な状況であり、境界条件の設定など自由度間の適切な結合が本質的に重要である。

(2)平成23年度は、実験とシミュレーションとを連携することによって定量的に粗視化モデルの妥当性を検証し、以下の結果を得た。
・周期境界条件下でせん断流動場を加えることが出来るようにコロイドシミュレータを拡張した。そのシミュレータを用いて鎖状粒子分散系のレオロジー特性について詳細なシミュレーションを行い、理論的な予測や実験データと定量的な比較を行い、計算モデルの妥当性を確認した。

・溶媒の圧縮性を考慮した計算が出来るようにコロイドシミュレータを拡張した。そのシミュレータを用いて、圧縮性溶媒中の分散粒子の動的性質を計算し、理論的な予測や実験データと定量的な比較を行い、計算モデルの妥当性を確認した。

・自己推進粒子を含むアクティブソフトマテリアルに適用すべく、粗視化モデルの検討とコロイドシミュレータの拡張を行った。

(3)平成24年度は、前年に開発したコロイド分散系に対する粗視化モデルを用いて、現実的ソフトマター材料への具体的な応用を進めた。現実的ソフトマター材料への具体的な応用を進め、以下の具体的成果を得ている。

・溶媒の圧縮性を考慮した微粒子分散系のダイナミクス：微粒子分散系を理論的に扱う場合、これまでは溶媒を非圧縮流体とみなすことがほとんどであった。粒子の大きさが比較的大きく（メソスケール以上）、溶媒と粒子の遅い運動に注目する限りにおいてはこれでよいが、微粒子の大きさがマイクロな分子サイズ程度に小さい場合や、微粒子分散系の音波物性に興味がある場合、溶媒の圧縮性を考慮した理論モデルを用いることが重要になる。本研究では、溶媒の圧縮性を考慮した計算手法を用いて、微粒子分散系の音波物性を定量的に解析可能なシミュレーション技術を構築した（図1）。

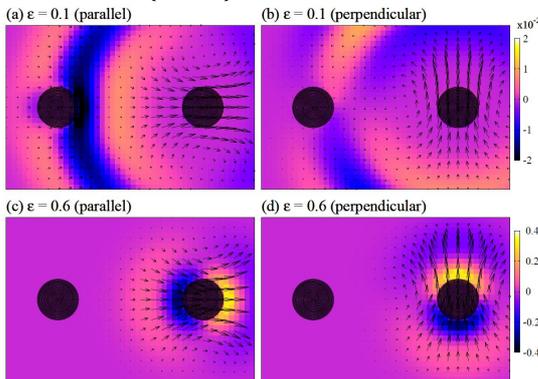


図1．圧縮性流体中の粒子対に作用する流体力学相互作用（a,cは水平方向、b,dは垂直方向に撃力を作用させた場合）。圧縮性が弱い場合(a,b)はすみやかに隣の粒子に音波による運動量の輸送が起こるが、圧縮性が強い場合(c,d)は音速が遅く時間がかかる。

・自己推進粒子を含むアクティブソフトマテリアル：分散する粒子自身に自己推進する性質を付与し、粒子（群）に特定の方向性を持った運動を発生させることで新奇な特性を発揮するアクティブソフトマテリアルを実現することが、最近の実験技術の進歩によって可能となっている。本研究ではシミュレーションで基礎メカニズムの解明に取り組み、自己推進粒子の構造と運動を制御するための基礎技術を確立した。

(4)平成25年度はコロイド分散系に対する粗視化モデルであるSP法をさらに改良し、現実的ソフトマター材料への応用を進め、以下の具体的成果を得ることに成功した。

・これまでの成果を反映したシミュレーションソフト KAPSEL-3 を一般公開した。

・任意形状粒子の分散系への適用：球形粒子

を多数組み合わせることで任意形状の剛体粒子を表現できるようにプログラムを改良した。これを用いて種々の非球形粒子分散系の動的課程に関するシミュレーションを行い、任意形状の剛体粒子についてもSP法は十分な精度で現実の結果を再現できることを確認した（図2）。

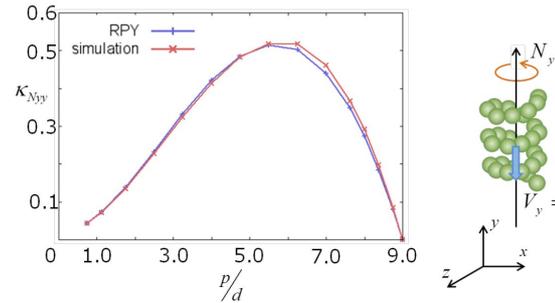


図2．流体中を重力沈降するらせん型粒子の直接数値計算。一定の沈降速度 V_y の下で発生するトルク N_y は V_y はらせんのピッチ p/d に依存し、 $p/d=6$ あたりで極大を示す。

・干渉沈降の大規模シミュレーションへの適用：沈降する微粒子の挙動は、様々なアプローチで研究が行われたにもかかわらず十分に解明されていない。SP法による直接シミュレーションにより、そのマイクロ構造や協同運動に対する粒子の体積分率、ペクレ数、レイノルズ数依存性を明らかにした。

・自己推進粒子系への適用：水中を泳動する微生物を模した球状のモデル自己推進粒子（スクワマー）の動的性質をSP法を用いた直接数値シミュレーションで明らかにした（図3）。特に多数のスクワマーが分散した溶液中におけるトレーサー（普通のコロイド粒子）の拡散運動を詳細に検討した。また、非対称形状の壁面に対して、スクワマー粒子は方向性を持った駆動力を発生させることを直接シミュレーションで示しただけでなく、さらにその駆動力がスクワマーの泳動様式（押出型/引張型）に大きく依存することも見いだした。

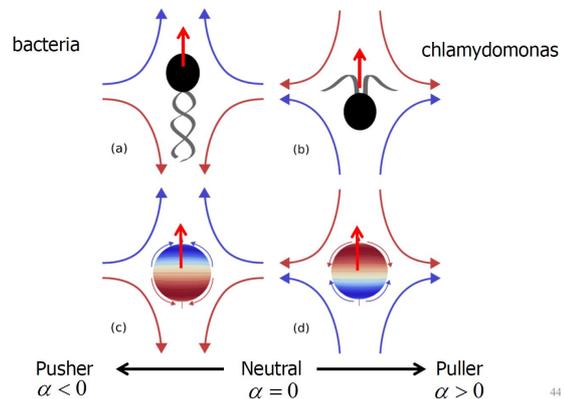


図3．泳動する物体周りの流れ場の模式図。(a)、バクテリア(b)クラミドモナス、(c)/(d)スクワマー(pusher/puller)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 19 件)

Adnan Hamid, John J. Molina, and Ryoichi Yamamoto, Simulation studies of microstructure of colloids in sedimentation, *Molecular Simulation*, accepted. 査読有

John J. Molina and Ryoichi Yamamoto, Diffusion of colloidal particles in swimming suspensions, *Molecular Physics* **112**, 1389-1397 (2014). 査読有 DOI:10.1080/00268976.2014.903004

John J. Molina and Ryoichi Yamamoto, Direct numerical simulations of rigid body dispersions. I. Mobility/Friction tensors of assemblies of spheres, *J. Chem. Phys.*, **139**, 234105 (2013). 査読有 DOI:10.1063/1.4844115

Adnan Hamid, John J. Molina, and Ryoichi Yamamoto, Sedimentation of non-Brownian spheres at high volume fraction, *Soft Matter*, **9**, 10056-10068 (2013). 査読有

DOI:10.1039/c3sm50748c

Rei Tatsumi and Ryoichi Yamamoto, Velocity relaxation of a particle in a confined compressible fluid, *J. Chem. Phys.*, **138**, 184905 (2013). 査読有

DOI:10.1063/1.4804186

John J. Molina, Yasuya Nakayama, and Ryoichi Yamamoto, Hydrodynamic interactions of self-propelled swimmers, *Soft Matter* **9**, 4923-4936 (2013). 査読有 DOI:10.1039/c3sm00140g

Rei Tatsumi and Ryoichi Yamamoto, Propagation of hydrodynamic interactions between particles in a compressible fluid, *Phys. Fluids* **25**, 046101 (2013). 査読有

DOI:10.1063/1.4802038

Hideyuki Mizuno and Ryoichi Yamamoto, General constitutive model for supercooled liquids: Anomalous transverse wave propagation, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 095901 (2013). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevLett.110.095901

Adnan Hamid and Ryoichi Yamamoto, Direct numerical simulations of anisotropic diffusion of spherical particles in sedimentation, *Phys. Rev. E* **87**, 022310 (2013). 査読有

DOI:10.1103/PhysRevE.87.022310

Adnan Hamid and Ryoichi Yamamoto, Sedimentation at Finite Peclet Number: Direct Numerical Simulation, *AIP Conf. Proc.* **1518**, 444-447 (2013). 査読有 DOI:10.1063/1.4794612

Adnan Hamid and Ryoichi Yamamoto, Anisotropic velocity fluctuations and

particle diffusion in sedimentation, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 024004 (2013). 査読有 DOI:10.7566/JPSJ.82.024004

Yuki Matsuoka, Tomonori Fukasawa, Ko Higashitani, and Ryoichi Yamamoto, Effect of hydrodynamic interactions on rapid Brownian coagulation of colloidal dispersions, *Phys. Rev. E* **86**, 051403 (2012). 査読有

DOI:10.1103/PhysRevE.86.051403

Yuki Matsuoka, Hideyuki Mizuno, and Ryoichi Yamamoto, Acoustic wave propagation through a supercooled liquid: A normal mode analysis, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 124602 (2012). 査読有

DOI:10.1143/JPSJ.81.124602

Rei Tatsumi and Ryoichi Yamamoto, Direct numerical simulation of dispersed particles in a compressible fluid, *Phys. Rev. E* **85**, 066704 (2012). 査読有

DOI:10.1103/PhysRevE.85.066704

Hideyuki Mizuno and Ryoichi Yamamoto, Mechanical Responses and Stress Fluctuations of a Strongly Sheared Supercooled Liquid, *Eur. Phys. J. E* **35**, 29 (2012). 査読有

DOI:10.1140/epje/i2012-12029-6

Hideyuki Mizuno and Ryoichi Yamamoto, Dynamical heterogeneity in a highly supercooled liquid under a sheared situation, *J. Chem. Phys.* **136**, 084505 (2012). 査読有

DOI:10.1063/1.3688227

Hideki Kobayashi and Ryoichi Yamamoto, Re-entrant transition in the shear viscosity of dilute rigid rod dispersions, *Phys. Rev. E* **84**, 051404 (2011). 査読有

DOI:10.1103/PhysRevE.84.051404

Hideyuki Mizuno and Ryoichi Yamamoto, Dynamical heterogeneity in a highly supercooled liquid: Its correlation length, intensity, and lifetime, *Phys. Rev. E* **84**, 011506 (2011). 査読有

DOI:10.1103/PhysRevE.84.011506

〔学会発表〕(計 30 件)

山本量一, コロイド・微粒子分散系*の直接数値計算, 高分子学会が リマ-フンティア 21 (招待講演) 2014/03/14

Ryoichi Yamamoto, Acoustic vs. Viscous Momentum Transports between Colloidal Particles, The AIMR International Symposium 2014 (AMIS 2014) (招待講演) 2014/02/17 ~ 02/19, Sendai, Japan

Ryoichi Yamamoto, Smoothed Profile Method for DNS of Particle

Dispersions, 3rd International Conference on Molecular Simulation (ICMS-2013) (招待講演) 2013/11/18 ~ 11/20, Kobe, Japan

Ryoichi Yamamoto, Simulations of colloids and self-propelled particles with fully resolved hydrodynamics, Physics of Complex Colloids (COMPLOID-2013) (招待講演) 2013/05/15 ~ 05/18, Ljubljana, Slovenia

Ryoichi Yamamoto, Acoustic momentum transport in colloidal dispersions, International Soft Matter Conference 2013, 2013/09/15 ~ 09/19, Roma, Italy

山本量一, ソフトマターの計算科学, 第62回高分子討論会(招待講演) 2013/09/11 ~ 09/13, 金沢市

山本量一, コロイド粒子~自己推進微生物の粗視化モデリング, 日本機械学会関西支部第14回秋期技術交流フォーラム(招待講演) 2013/10/26, 吹田市

山本量一, コロイド・微粒子分散系の直接数値計算: SPM/KAPSEL の概要, 新化学技術推進協会(招待講演) 2013/04/05, 東京都

Ryoichi Yamamoto, Modeling and applications of particle-hydrodynamics hybrid method for self-propelled particles, John von Neumann Institute for Computing (NIC) workshop "Hybrid particle-continuum methods in computational materials physics"(招待講演) 2013/03/04 ~ 03/07, Juelich, Germany

Ryoichi Yamamoto, Simulations of Colloids and Self-propelled Particles with Fully Resolved Hydrodynamics, Workshop on the Open Problems of the Glass Transition and Related Topics(招待講演) 2012/12/16 ~ 12/20, Fukuoka, Japan

Ryoichi Yamamoto, DNS of hydrodynamically interacting colloids and self-propelling particles, CECAM workshop on "Fluid-structure interactions in soft-matter systems: from the mesoscale to the macroscale" (招待講演) 2012/11/26 ~ 11/30, Prato, Italy

Ryoichi Yamamoto, Computational Science for Soft Materials, The 1st Kyoto and Saudi Arabian Universities Workshop(招待講演) 2012/11/07 ~ 11/08, Kyoto, Japan

Ryoichi Yamamoto, Multiscale simulations of polymeric flow, Conference on Computational Physics (CCP2012) (招待講演) 2012/10/14 ~ 10/18, Kobe, Japan

Ryoichi Yamamoto, Simulations of self-propelled particles with fully resolved hydrodynamics, Lorentz Center international workshop on "Modelling the dynamics of complex molecular systems" (招待講演) 2012/08/13 ~ 09/07, Leiden, The Netherlands

Ryoichi Yamamoto, A general constitutive model for supercooled liquids: mechanical response to 3-dimensional flow, WPI-AIMR Workshop "Structure and Dynamics of Glass - Bridging mathematics and material science" (招待講演) 2012/06/27 ~ 06/29, Sendai, Japan

Ryoichi Yamamoto, Multiscale Simulations for Polymeric Flow: Particle-CFD Coupling Model, KITP conference on "Modeling soft matter: linking multiple length and time scales" (招待講演) 2012/06/04 ~ 06/08, Santa Barbara, USA

〔図書〕(計 2 件)

Yasuya Nakayama, Kang Kim, and Ryoichi Yamamoto, Wiley, "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*, 2012, 14

Kang Kim, Yasuya Nakayama, and Ryoichi Yamamoto, Wiley, "Chapter 9: Computer Simulations of Charged Colloids: 1. Mesoscopic Modeling" in *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*, 2012, 11

〔その他〕

ホームページ等

KAPSEL HomePage

<http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 量一 (YAMAMOTO, Ryoichi)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10263401

(2) 研究分担者

谷口 貴志 (TANIGUCHI, Takashi)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60293669