微粒子分散系の大規模シミュレーションの実現

Toward Large-Scale Simulations of Dispersions of Small Particles

05112

研究代表者 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

准教授 山 本 量 一 Ryoichi Yamamoto

共同研究者 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

博士後期課程2年 岩 下 拓 哉 Takuya Iwashita

We have developed a unique method for direct numerical simulations (DNS) of dense colloidal dispersions. This method enables us to compute the time evolutions of colloidal particles, ions, and host fluids simultaneously by solving Newton, advection-diffusion, and Navier-Stokes equations so that the electro-hydrodynamic couplings can be fully taken into account. The electrophoretic mobilities of charged spherical particles are calculated in several situations. The comparisons with approximation theories show quantitative agreements for dilute dispersions without any empirical parameters; however, our simulation predicts notable deviations in the case of dense dispersions. Recently, our DNS code was modified to take into account the effect of Brownian motions of the particles. The new code has been applied to several cases where coupling between hydrodynamic interaction and the thermal fluctuation becomes important. Striking examples include chain formations of likely charged particles due to the application of external electric fields and dynamics of chain conformations fluctuating in host fluids. We also observed clear tendency of the shear thickening behavior when we apply shear flow to dense colloidal dispersions. The origin of the thickening will be studied in future.

研究目的

本研究で対象とする微粒子分散系の場合、溶媒を構成する分子の大きさや運動の時間スケールは微粒子のそれらより何桁も小さく、シミュレーションのスケールを前者にあわせると意味のある結果を得るまでには天文学的な計算時間が必要になる。逆に微粒子の方にスケールをあわせると、今度は現実と乖離した仮想的なモデルを用いざるを得ず、実際の物質との対応が希薄になる。このようなマルチスケールの階層性こそが

微粒子分散系のシミュレーションを困難にしている最大の要因であり、この問題を克服した新しいシミュレーション法の開発が望まれている。そこで我々はハイブリッド型分子動力学法を提唱し、開発を行っている。これまでの基礎研究の成果を踏まえ、本研究により、より大規模・高精度のシミュレーションを実現し、微粒子分散系の研究の発展を目指す。

研究成果の概要

1. 序論

シミュレーションの立場から見た微粒子分散系の特殊性は、まず系の緩和時間の長さにある。代表的なコロイド分散系では、粒子の運動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、微視的な時間スケール ($\sim 10^{-10}$ 秒) とはかけ離れた $10^2 \sim 10^3$ 秒にも達する緩和時間を示す。コロイド分散系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 ($\sim 10^{-6}$ 秒) からかけ離れているので、有効な粗視化モデルが構築され、メソシミュレーションの手法が発達した。

本稿ではまず、最近我々が開発したメソスケールのシミュレーション手法と、濃厚なコロイド系へのその手法の応用について紹介する。具体的に扱う問題は、代表的なソフトマターでありながらこれまで理論的な解析の難しかった荷電コロイド系の電気泳動現象である。さらに、最近最も価格比性能の高いマルチコアCPUを使用したシミュレーションプログラムの並列化についても取り組んでいる。

2. 計算方法

微粒子・コロイド分散系のシミュレーションを行う場合、周りにある溶媒やイオンの自由度を何らかの形であらわに取り扱うか、それをあきらめて微粒子のみで閉じたモデルに還元するかの選択がある。後者の場合、数値的には簡単であるがモデルの妥当性に問題が残る。前者がより正確なのは言うまでもないが、すべての自由度をミクロな粒子として取り扱うことは、残念ながら世界最速のスーパーコンピュータをもってしても実現不可能である。コロイドだけを粒子として、溶媒を連続体として扱うハイブリッドなモデル化がこのような場合に有効である。溶媒の自由度は完全に消去するのではなく、連続体として粗視化したメソスケールの変数として取り扱う。この場合、コロイド粒子と溶媒の相互作用を粒子界面での境界条件として与えると数値計算の効率が悪く、多粒子分散系の数値計算が不可能となる。

これまでにも流体粒子法¹⁾などのユニークな解決策が提案されているが、我々はコロイド粒子と溶媒の界面に滑らかなプロファイル (Smoothed Profile) を用

いて連続的に取り扱うという単純なアイデアでこの困難を回避できることを示した。液晶溶媒に分散した多数の粒子を対象とした世界で初めてのシミュレーション²⁾や、流体力学相互作用を正確に計算する手法の開発³⁾に成功している。我々の方法は適応の範囲が大変広く、水中の生体分子や界面が関与する問題、機能性材料開発、マイクロ流体デバイスやマイクロラボ等の諸問題への応用が可能である。このようなメソスケールの移動現象では流体のレイノルズ数が小さいために、いわゆる乱流の効果は無視することが可能である。逆に熱や物質の拡散の効果が大きくなり、イオンの分布や分子の配向など溶媒の内部自由度の影響も重要になる。多彩な現象が報告されているが、理解は進んでおらずシミュレーションによる解析が有効である。

最近行った拡張では、ナノ・マイクロスケールで無視することができない熱揺らぎの効果を粒子へのランダム力として導入した。これによりブラウン運動と粒子間の流体力学相互作用を同時に正しく考慮することが可能となり、本シミュレーション手法で解析可能な系はさらに広がっている。

3. 結果と考察

電解質溶液中を電気泳動するコロイド粒子系への応用結果を図1、図2に示す。このシミュレーションでは、コロイド粒子、イオンの濃度場、溶媒の流動場の

図1 荷電コロイド粒子の電気泳動の直接シミュレーションの概要

図2 コロイド粒子分散系の電気泳動速度に対する体積分率依存性。濃厚な領域では異なる粒子の電気二重層の重なりが顕著になり、簡単なモデル計算の結果から大きくずれる

3つの自由度をそれぞれの第一原理に基づいて扱っている⁴⁾。印加する外部電場が弱いときには泳動速度も遅く、イオンはコロイド粒子の周りにほぼ等方的に分布しているが(図1)、外部電場が大きくなると泳動速度は早くなり、外部電場の効果と溶媒との摩擦の2つの効果により、イオンの分布は彗星が尾を引くように非等方的になる。これによって生じる外部電場と電気泳動速度との非線形性について詳細な解析を行った。また、世界で初めて多粒子電気泳動の定量的なシミュレーションに成功した(図2)。ここで用いた

シミュレーションプログラムは、フリーウェアとしてWEBで公開されている⁵⁾。

最近では流体中に分散した微粒子のブラウン運動を考慮するための拡張を行なった。その結果を図3に示す⁶⁾。イオンのない微粒子と溶媒だけの単純な系で計算を行い、自己速度相関関数の計算を行った。ここで注目すべきは長時間領域での挙動であり、通常のランジュバン方程式から求まる指数減衰ではなく、流体を介した運動量輸送の効果に由来する $t^{-3/2}$ というべき則で減衰する長時間テイルを示している。今回の拡張によりブラウン運動と流体力学相互作用を正確に考慮したシミュレーションを実現でき、両者の競合が重要な役割を果たす微粒子分散系の幅広い問題への適用が可能になった。

最後にシミュレーションプログラムの並列化について述べる。これまでのプログラムでは単一のCPUでの実行を念頭に置いていたため、取り扱える粒子の数は最大で数百個程度であった。粒子の沈降や凝集などの問題をシミュレーションするには、より多くの粒子数を扱う必要がある。最近インテル社などから相次いで発売されたマルチコアアーキテクチャーのCPUは他の高性能CPUに比べて圧倒的に価格比性能に優れており、大規模シミュレーションを行なうための実行環境として申し分ない。本研究では、これまでの単一CPUのプログラムを基にして、シミュレーションの並列化に取り組んだ。その結果、1 CPUに4コアあるXeonプロセッサを2個用いることで、単一CPUでの実行に対して6倍の性能を引き出すことに成功し

図3 左：コロイド粒子の並進運動の自己速度相関関数。長時間側で流体力学的な挙動が正しく再現されている。右：溶媒中で熱的に揺らいでいるコロイド粒子のスナップショット。矢印は溶媒の流速ベクトルであり、粒子の熱運動によって揺らいでいる

図：分子動力学法とコロイドシミュレーションの接続

図4 荷電コロイド系のマルチスケールシミュレーションの概念図

ている。8コアCPUなど更なるマルチコア化が計画されているので、今後より大規模な微粒子分散系のシミュレーションに取り組むことが可能な状況となっている。

今後の研究の見通し

ここまでのシミュレーションでは、マイクロ階層を統計力学的な近似理論を用いてメソ階層に吸収している。しかしながら、このような近似理論による取り扱いが難しい問題も多い。例えば多価イオンを含む電解質溶液ではイオン強結合の状態が容易に実現し、強く相関した個々のイオンによりコロイド粒子間の相互作用も大きな影響を受ける。場合によっては同一符号の電荷を持つコロイド粒子間に静電引力が働くといった奇妙な現象が起こるが、このような場合に有効な近似理論はない。

我々は、メソ階層のシミュレーションにマイクロな分子動力学シミュレーションを接続することによって、この問題を根本から解決しようと考えている。図4の様に自由度をイオンとコロイド・宿主流体に分割し、それぞれマイクロとメソでモデルを与えることで統計力学的に矛盾のない独自の手法の開発に着手している⁷⁾。

参考文献

- 1) H. Tanaka and T. Araki, Phys. Rev. Lett. 85, 1338 (2000); H. Kodama, K. Takeshita, T. Araki, and H. Tanaka, J Phys.: Condens. Matt. 16, L115 (2004).
- 2) R. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. 87, 075502 (2001); R. Yamamoto, Y. Nakayama, and K. Kim, J. Phys.: Condens. Matt. 16, S1945 (2004).
- 3) Y. Nakayama and R. Yamamoto, Phys. Rev. E 71, 036707 (2005); Y. Nakayama, K. Kim, and R. Yamamoto, cond-mat/0601322.
- 4) K. Kim, Y. Nakayama, and R. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. 96, 208302 (2006).
- 5) 荷電コロイド分散系シミュレータ：KAPSEL, <http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/>
- 6) T. Iwashita, Y. Nakayama, and R. Yamamoto, 準備中.
- 7) JST-CREST「ソフトマターの多階層/相互接続シミュレーション」, <http://multiscale.jp/>

学会発表等

1. 岩下拓哉, 名嘉山祥也, 山本量一, “微粒子分散系の直接数値シミュレーション [P]”, ソフトマター第2回公開シンポジウム (名古屋) 2008/01/07-08.
2. Takuya Iwashita, Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, “The velocity autocorrelation function of a Brownian particle by direct numerical simulation: Generalized Langevin equation and Long time tail [P]”, Symposium on the 50th Anniversary of the Alder transition kanazawa, 2007/11/29-30.
3. 岩下拓哉, 名嘉山祥也, 山本量一, “ニュートン流体中

- に分散したブラウン粒子に対する付加質量の影響 [P], 日本機械学会 第20回計算力学講演会 CMD2007 (京都市) 2007/11/26-28.
4. 岩下拓哉, 名嘉山祥也, 山本量一, “非圧縮性ニュートン流体中に分散したブラウン粒子に対する直接数値計算手法 [P]”, 第1回ソフトマター物理若手勉強会 (広島県) 2007/08/27-29.
 5. 岩下拓哉, 名嘉山祥也, 山本量一, “新しい直接数値計算法による高分子鎖の緩和ダイナミクス”, 第12回高分子計算機科学討論会 (滋賀県) 2007/08/9-10.
 6. Ryoichi Yamamoto, Takuya Iwashita, Kang Kim, and Yasuya Nakayama, “Direct Numerical Simulations of Colloidal Dispersions under External Fields”, The YITP workshop on “New Frontiers in Colloidal Physics: A Bridge between Micro- and Macroscopic Concepts in Soft Matter” (Kyoto, Japan) 2007/07/25-27.
 7. Ryoichi Yamamoto, Takuya Iwashita, Kang Kim, and Yasuya Nakayama, “Direct Numerical Simulations of Colloidal Dispersions under External Fields” [P], Soft, Complex, and Biological Matter Conference (SOCOBIM-2007): Satellite Conference of IUPAP Statphys 23 (Terrasini, Sicily, Italy) 2007/07/15-19.
 8. 山本量一 “外場下のコロイド分散系の直接数値計算” [P], 科研費特定領域研究「非平衡ソフトマター物理学の創成：メソスコピック系の構造とダイナミクス」第2回領域研究会 (米沢市) 2007/06/21-23.
 9. 岩下拓哉, 山本量一, “ブラウン運動を考慮したナノスケール微粒子系の新しい直接数値計算手法”, 粉体工学会2007春季研究発表会 (東京都) 2007/05/22-23.
 10. 岩下拓哉, 山本量一, 名嘉山祥也, “流体力学相互作用を考慮したブラウン運動する微粒子の直接数値計算” [P], 日本レオロジー学会2007第34回年会 (京都市) 2007/05/14-15.
 11. 岩下拓哉, 山本量一, 名嘉山祥也, “流体力学相互作用を考慮した高分子鎖のダイナミクス”, 日本物理学会 2007春季大会 (鹿児島市) 2007/03/18-21.
 12. 山本量一, 岩下拓哉, 名嘉山祥也, “熱揺らぎと流体力学相互作用を考慮した微粒子分散系のシミュレーション”, 化学工学会第72年会 (京都市) 2007/03/19.
 13. 山本量一, “ソフトマターのマルチスケールシミュレーションを目指して” [招待講演], 第5回北大シミュレーションサロン (HSS) ワークショップ (札幌市) 2007/03/16.
 14. 岩下拓哉, 山本量一, 名嘉山祥也, “熱揺らぎと流体力学相互作用を考慮した高分子鎖の緩和シミュレーション”, ソフトマター第一回公開シンポジウム (東京) 2007/03/15-16.
 15. 山本量一, “ソフトマターの計算機シミュレーション” [特別セッション招待講演], 東京大学物性研究所短期研究会「計算物性科学におけるスーパーコンピュータ利用の現状と展望」(千葉県柏市) 2006/12/12.

発表論文

1. Ryoichi Yamamoto, Kim kang, and Yasuya Nakayama, Strict simulations of non-equilibrium dynamics of colloids, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 311, 42-47 (2007).
2. Ryoichi Yamamoto, Kim kang, and Yasuya Nakayama, KAPSEL: Kyoto Advanced Particle Simulator for Electrohydrodynamics-Toward Direct Numerical Simulations of Colloidal Dispersions-, KONA, 24, 167-182 (2006).
3. Kang Kim, Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, Direct Numerical Simulations of Electrophoresis, Phys. Rev. Lett., 96, 208302 (2006).
4. Kang Kim, Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, Simulating electrohydrodynamics in charged colloidal dispersions: A smoothed profile method, AIP Conference Proceedings, 832, 251-256 (2006).
5. Yasuya Nakayama, Kang Kim and Ryoichi Yamamoto, Hydrodynamic effects in colloidal dispersions studied by a new efficient direct simulation, AIP Conference Proceedings, 832, 245-250 (2006).
6. 山本量一
荷電コロイド分散系の計算機シミュレーション
セラミックス, 43, 77-86 (2008).
7. 山本量一
コロイド系のハイブリッドシミュレーション
高分子, 56, 1001 (2007).
8. 山本量一, 米谷慎, 奥蘭透, 福田順一
液晶の計算機シミュレーション
液晶, 11, 259-266 (2007).
9. 名嘉山祥也, 金鋼, 山本量一
コロイド分散系の直接数値シミュレーション
ケミカルエンジニアリング, 52, 340-345 (2007).
10. 名嘉山祥也, 金鋼, 山本量一
Smoothed Profile 法によるコロイド系の直接数値シミュレーション 粉体工学会誌, 44, 191-197 (2007).
11. 金鋼, 名嘉山祥也, 山本量一
荷電コロイド分散系の直接数値シミュレーション — KAPSELの原理と操作 — 粉体工学会誌, 44, 28-36 (2007).