単純せん断流中での強磁性コロイド分散系の挙動に関する ブラウン動力学シミュレーション*

佐藤 明^{*1}, Roy W. CHANTRELL^{*2}, Geoff N. COVERDALE^{*2}

Brownian Dynamics Simulations of Ferromagnetic Colloidal Dispersions in a Simple Shear Flow

Akira SATOH, Roy W. CHANTRELL and Geoff N. COVERDALE

We have carried out Brownian dynamics simulations to investigate the behavior of the clusters of ferromagnetic particles in a colloidal dispersion subjected to a simple shear flow. The results have been compared with those of Stokesian dynamics and Monte Carlo simulations. The main results obtained here are summarized as follows. The Brownian dynamics method can capture thick chainlike clusters formed along a magnetic field direction as well as the Stokesian dynamics and the Monte Carlo methods. However, Brownian motions of the particles give a subtle influence on the internal structure of the thick chainlike clusters even under the situation that magnetic particle-particle interactions dominate the particle Brownian motion. The Stokesian dynamics method misleads to physically unreasonable cluster formation for the case that the particle Brownian motions play an important role compared with the magnetic particle-particle interactions.

Key Words: Ferromagnetic Colloidal Dispersion, Aggregation Phenomena, Brownian Dynamics Simulation, Simple Shear Flow, Thick Chainlike Cluster

1. 緒言

ある条件下で機能を発揮するような微粒子を母液に懸濁してコロイド状態にすることにより、あたかも流体自身が機能を有するかのよう振る舞う機能流体は、コロイド物理工学的な観点に加えて、マイクロ流体工学的な立場からも非常に興味ある流体である。このような機能流体の概念を発展させて、血液に代表されるような知能流体とも呼ぶべき流体の創製が、活発に論議されるに至っている。

機能流体として代表的なものを挙げれば、磁性流体^(1,2)とER流体⁽³⁾がある。前者は磁場に反応し、後者は電場に反応する流体である。さらに、高性能磁気記録テープの新しい生成技術に用いられる強磁性コロイド分散系⁽⁴⁾も一種の機能流体と見なすことができる。以上のようなコロイド分散系の流体力学および磁気的・電気的性質は、磁場や電場といった外場を作用させた場合に生じる微粒子の凝集構造によって大きく影響を受けることは、多くの実験結果から明らかである。さらに、これらの外場に加えて、流れの影響が加わる

と、凝集構造はより複雑に変化することになる。

粒子間の流体力学的な相互作用を考慮したストークス動力学およびブラウン動力学シミュレーションは、BossisとBradyの研究グループによって精力的に行われているが⁽⁵⁻⁸⁾、これらの研究では力加算近似の理論を用いているため、抵抗行列の逆行列を求めなければならない。従って、粒子数が $N=25$ などの非常に小さな系を対象としているに過ぎない。粒子同士が強く相互作用する強磁性コロイド分散系の場合、非常に大きなクラスタが形成される可能性があるため、凝集現象を調べるには、より大きな系が望ましい。

著者らは従来より、cluster-movingモンテカルロ法を用いたマイクロ・シミュレーションを行うことにより、静止流体中での凝集構造を検討してきたが、印加磁場や粒子間磁気力によって、凝集構造がどのように変化するかをある程度解明することに成功している⁽⁹⁻¹¹⁾。前報⁽¹²⁾では、これらの研究をさらに一歩進めて、単純せん断流中における強磁性微粒子の凝集構造の変化・特性を調べた。そこでは、粒子間の磁気的相互作用や印加磁場が、粒子の並進および回転ブラウン運動が無視できるほど強い場合を取り上げ、粒子間の流体力学的な相互作用を考慮したストークス動力学シミュレーションを行うことにより、種々の検討を行っ

* 原稿受付 1997年6月9日。

^{*1} 正員、千葉大学工学部 (☎ 263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)。

^{*2} University of Wales Bangor (Bangor, Gwynedd LL57 1UT, U. K.)。

た。

本研究の目的は、粒子間の磁気的な相互作用が十分強くなく、並進のブラウン運動が無視できない場合の強磁性コロイド分散系の凝集現象を、ブラウン動力学法を用いたマイクロ・シミュレーションを行うことにより、検討することにある。合わせて、ストークス動力学およびモンテカルロ・シミュレーションの結果との比較検討をも行う。本研究では、印加磁場は十分強く、回転ブラウン運動が無視できるものとしている。前報⁽¹²⁾と同様に、流れ場としては単純せん断流を取り上げ、粒子間の多体流体力学的相互作用は速度加算近似のレベルで考慮している。

2. ブラウン動力学シミュレーション

2.1 粒子モデル 前報⁽¹²⁾と同様に、粒子モデルとしては、中心に磁気双極子を有し、その表面を界面活性剤によって一様に被覆された球状粒子を考える。同一径を有するこのような粒子 i, j 間の磁気的な相互作用のエネルギー $u_{ij}^{(m)}$ 、および、粒子 i と印加磁場 H ($H = |H|$)との相互作用のエネルギー $u_i^{(H)}$ は、次のとおりである⁽²⁾。

$$u_{ij}^{(m)*} = u_{ij}^{(m)}/kT = \lambda \left(\frac{d_s}{r_{ij}} \right)^3 \{ \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j - 3(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{t}_{ij})(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{t}_{ij}) \} \quad (1)$$

$$u_i^{(H)*} = u_i^{(H)}/kT = -\xi \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{h} \quad (2)$$

ここに、 $\mathbf{n}_i$ は磁気モーメント $\mathbf{m}_i$ の方向を表す単位ベクトルで、 $\mathbf{n}_i = \mathbf{m}_i/m$ ($m = |\mathbf{m}_i|$)、 $\mathbf{t}_{ij}$ は粒子 i, j 間を結ぶベクトル $\mathbf{r}_{ij} (= \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ の単位ベクトル表現で、 $\mathbf{t}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ 、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ 、 $\mathbf{h} = \mathbf{H}/H$ 、 d_s は粒子の界面活性剤層を除いた固体部の粒子直径(半径は a_s)、 k はボルツマン定数、 T は液温、上付き添字 $*$ は無次元量を意味する。さらに、界面活性剤層の重畳に起因する粒子間相互作用のエネルギー $u_{ij}^{(v)}$ は、次のように表される⁽²⁾。

$$u_{ij}^{(v)*} = \frac{u_{ij}^{(v)}}{kT} = \lambda_v \left\{ 2 - \frac{2r_{ij}/d_s \ln(d/r_{ij})}{t_\delta} - 2 \frac{r_{ij}/d_s - 1}{t_\delta} \right\} \quad (3)$$

ここに、 d は界面活性剤層を含めた粒子の直径(半径は a)、 t_δ は粒子個体部の半径 a_s と界面活性剤層の厚さ δ との比で、 $t_\delta = 2\delta/d_s$ である。上式に現れた無次元パラメータ λ, ξ, λ_v は、次のとおりである。

$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi d_s^3 kT}, \quad \xi = \frac{\mu_0 m H}{kT}, \quad \lambda_v = \frac{\pi d_s^2 n_s}{2} \quad (4)$$

ここに、 μ_0 は真空の透磁率、 n_s は粒子表面の単位面積当たりの界面活性剤分子の数である。

これらのエネルギーの式を用いれば、粒子に作用する力およびトルクの式を、次のように導くことができ

る⁽¹²⁾。

$$\mathbf{F}_{ij}^{(m)} = -\frac{3\mu_0 m^2}{4\pi d^4} \cdot \frac{1}{(r_{ij}/d)^4} [-(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j) \mathbf{t}_{ij} + 5(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{t}_{ij})(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{t}_{ij}) \mathbf{t}_{ij} - \{ (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{t}_{ij}) \mathbf{n}_i + (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{t}_{ij}) \mathbf{n}_j \}] \quad (5)$$

$$\mathbf{T}_{ij}^{(m)} = -\frac{\mu_0 m^2}{4\pi d^3} \cdot \frac{1}{(r_{ij}/d)^3} \{ \mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_j - 3(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{t}_{ij}) \mathbf{n}_i \times \mathbf{t}_{ij} \} \quad (6)$$

$$\mathbf{T}_i^{(H)} = \mu_0 m H \mathbf{n}_i \times \mathbf{h} \quad (7)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^{(v)} = kT \lambda_v \frac{1}{\delta} \cdot \mathbf{t}_{ij} \ln \left(\frac{d}{r_{ij}} \right) \quad (d_s \leq r_{ij} \leq d) \quad (8)$$

ここに、 $\mathbf{F}_{ij}^{(m)}$ は粒子 i と j の磁気的な相互作用に基づいた粒子 j が粒子 i に作用する力、 $\mathbf{T}_{ij}^{(m)}$ は粒子 j が磁気的な相互作用によって粒子 i に作用するトルク、 $\mathbf{T}_i^{(H)}$ は磁気モーメントが印加磁場の方向からずれることによって生じるトルク、 $\mathbf{F}_{ij}^{(v)}$ は粒子 j との界面活性剤の重なりにより生じる斥力である。

2.2 速度加算近似 多数の粒子が分散したコロイド分散系の粒子間の流体力学的相互作用を考慮するに際しては、前報⁽¹²⁾と同様に、速度加算近似を用いることにする。前報では粒子のブラウン運動が無視できる場合を検討したが、本研究では、磁気的な粒子間力が十分強くなく、並進のブラウン運動が無視できない場合を対象とする。ただし、印加磁場は十分強く、粒子の回転ブラウン運動は無視できるものとする。

並進ブラウン運動を考慮した場合の粒子 i の位置ベクトル $\mathbf{r}_i$ は、次のようになる⁽¹³⁾。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t+\Delta t) = & \mathbf{r}_i(t) + \left\{ \mathbf{U}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{kT} \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij}^T(t) \cdot \mathbf{F}_j^P(t) \right. \\ & + \frac{1}{kT} \sum_{j=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{ij}^C(t) \cdot \mathbf{T}_j^P(t) + \sum_{j=1(\neq i)}^N \bar{\mathbf{g}}_i(t) : \mathbf{E} \\ & \left. + \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{D}_{ij}^T(t) \right\} \Delta t + \Delta \mathbf{r}_i^B(t) \end{aligned} \quad (9)$$

一方、角速度 $\boldsymbol{\omega}_i$ は、回転ブラウン運動が無視できるので、次のように書ける⁽¹³⁾。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega}_i(t) = & \boldsymbol{\Omega} + \frac{1}{kT} \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij}^C(t) \cdot \mathbf{F}_j^P(t) + \frac{1}{kT} \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij}^R(t) \cdot \mathbf{T}_j^P(t) \\ & + \sum_{j=1(\neq i)}^N \bar{\mathbf{h}}_i(t) : \mathbf{E} \end{aligned} \quad (10)$$

ここに、 $\boldsymbol{\Omega}$ と $\mathbf{U}$ は粒子が懸濁される前の流れ場での回転角速度ベクトルと速度ベクトルであり、本研究では単純せん断流を対象としているので、 $\mathbf{U}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ と書ける。 $\mathbf{E}$ は変形速度テンソルである。上式に現れた $\mathbf{D}_{ij}^T, \mathbf{D}_{ij}^R, \mathbf{D}_{ij}^C$ は拡散行列 $\mathbf{D}$ の小行列を構成する拡散テンソルで、前報で取り扱った移動度テンソルを小行列とする移動度行列 $\mathbf{M}$ とは $\mathbf{D} = kT \mathbf{M} / \eta$ (η は母液の粘度)なる関係がある。表式の詳細は文献⁽¹³⁾を参照されたい。

粒子 i がまわりの流体に作用する力 $\mathbf{F}_i^P$ とトルク $\mathbf{T}_i^P$

($i=1,2,\dots,N$)は次のようになる。

$$F_i^P = \sum_{j=1(i \neq j)}^N (F_{ij}^{(m)} + F_{ij}^{(V)}), \quad T_i^P = \sum_{j=1(i \neq j)}^N T_{ij}^{(m)} + T_i^{(H)} \quad (11)$$

ブラウン運動に基づく変位 Δr_i^B は、次の性質を有する。

$$\langle \Delta r_i^B \rangle = 0, \quad \langle (\Delta r_i^B) (\Delta r_j^B) \rangle = 2 D_{ij}^T \Delta t \quad (12)$$

2.3 流れ場を特徴づける無次元数 諸量をずり速度 $\dot{\gamma}$ の単純せん断流に対する通常の無次元化法で無次元化する。長さの代表値を粒子半径 a 、時間の代表値を $1/\dot{\gamma}$ 、速度の代表値を $\dot{\gamma}a$ 、力の代表値を $(6\pi\eta a\dot{\gamma}a)$ 、角速度の代表値を $\dot{\gamma}$ 、トルクの代表値を $(8\pi\eta a^3\dot{\gamma})$ 、などを用いると、位置と角速度は次のように無次元化される。

$$\begin{aligned} r_i^*(t^* + \Delta t^*) = & r_i^*(t^*) + \left\{ U^*(r_i^*) + \sum_{j=1}^N D_{ij}^{T*}(t^*) \cdot F_j^*(t^*) \right. \\ & + 2 \sum_{j=1}^N \tilde{D}_{ij}^{C*}(t^*) \cdot T_j^*(t^*) + 2 \sum_{j=1(i \neq j)}^N \tilde{g}_i^*(t^*) : E^* \\ & \left. + \frac{1}{Pe} \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial r_j^*} \cdot D_{ij}^{T*}(t^*) \right\} \Delta t^* + \Delta r_i^B(t^*) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \omega_i^*(t^*) = & \Omega^* + \frac{3}{2} \sum_{j=1}^N D_{ij}^{C*}(t^*) \cdot F_j^*(t^*) \\ & + \sum_{j=1}^N D_{ij}^{R*}(t^*) \cdot T_j^*(t^*) + \sum_{j=1(i \neq j)}^N \tilde{h}_i^*(t^*) : E^* \end{aligned} \quad (14)$$

ここに、拡散テンソル $D_{ij}^{T*}, D_{ij}^{R*}, D_{ij}^{C*}$ の無次元化法は次のとおりである。

$$\left. \begin{aligned} D_{ij}^{T*} &= \frac{6\pi a \eta}{kT} D_{ij}^T, \quad D_{ij}^{R*} = \frac{8\pi a^3 \eta}{kT} D_{ij}^R, \\ D_{ij}^{C*} &= \frac{4\pi a^2 \eta}{kT} D_{ij}^C \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

これらの式は $j=i$ としても成り立つものである。

粒子 i の無次元力 F_i^{P*} および無次元トルク T_i^{P*} ($i=1, 2, \dots, N$) は次のようになる。

$$F_i^{P*} = \sum_{j=1(i \neq j)}^N (F_{ij}^{(m)*} + F_{ij}^{(V)*}), \quad T_i^{P*} = \sum_{j=1(i \neq j)}^N T_{ij}^{(m)*} + T_i^{(H)*} \quad (16)$$

ここに、

$$\begin{aligned} F_{ij}^{(m)*} = & -R_m \frac{8}{r_{ij}^{*4}} \left[-(n_i \cdot n_j) t_{ij} + 5(n_i \cdot t_{ij}) \right. \\ & \left. \times (n_j \cdot t_{ij}) t_{ij} - \{(n_j \cdot t_{ij}) n_i + (n_i \cdot t_{ij}) n_j\} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

$$F_{ij}^{(V)*} = R_V t_{ij} \ln \left(\frac{2}{r_{ij}^*} \right) \quad (2/(1+t_\delta) \leq r_{ij}^* \leq 2) \quad (18)$$

$$T_{ij}^{(m)*} = -R_m \frac{2}{r_{ij}^*} \{ n_i \times n_j - 3(n_j \cdot t_{ij}) n_i \times t_{ij} \} \quad (19)$$

$$T_i^{(H)*} = R_H n_i \times h \quad (20)$$

ブラウン運動に基づく無次元変位は次のとおりである。

$$\langle \Delta r_i^B \rangle = 0, \quad \langle (\Delta r_i^B) (\Delta r_j^B) \rangle = \frac{2}{Pe} D_{ij}^{T*} \Delta t^* \quad (21)$$

変位 Δr_i^B ($i=1,2,\dots,N$) は乱数を用いて発生させることになる⁽¹³⁾。

式(13)における拡散テンソルの発散の演算は、次の関係式を用いれば、

$$\sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial r_j^*} \cdot D_{ij}^{T*} = \sum_{j=1(i \neq j)}^N \frac{\partial}{\partial r_i^*} \cdot a_{ij}^* + \sum_{j=1(i \neq j)}^N \frac{\partial}{\partial r_j^*} \cdot a_{ij}^* \quad (22)$$

容易に移動度テンソルより求まり、前報⁽¹²⁾で述べた移動度テンソル $a_{i\alpha} a_{ij}$ を用いて、差分近似より容易に計算することができる。これらの値を移動度関数と同様に表化しておき、プログラムではそれらのデータを呼び出し、内挿して所望の値を求めている。

以上の式に現れた無次元数 R_m, R_H, R_V は、せん断流に基づく粘性力によって力およびトルクを無次元化するために生じるものであり、次のとおりである。

$$R_m = \frac{\mu_0 m^2}{64\pi^2 \eta a^6 \dot{\gamma}}, \quad R_H = \frac{\mu_0 m H}{8\pi \eta a^3 \dot{\gamma}}, \quad R_V = \frac{kT \lambda_V}{6\pi \eta a^2 \dot{\gamma} \delta} \quad (23)$$

R_m は粘性力に基づくせん断力に対する磁気的な粒子間力の大きさを表す無次元数、 R_H はせん断力に基づいたトルクに対する印加磁場に基づいたトルクの大きさを表す無次元数、 R_V はせん断力に対する界面活性剤に基づく斥力の大きさを表す無次元数である。さらに、 Pe はペクレ数で、次式で定義される。

$$Pe = 6\pi a^3 \eta \dot{\gamma} / kT \quad (24)$$

Pe の値が大きくなるに従ってブラウン運動の影響が無視できることになる。

粒子の磁気的性質、印加磁場の強さ、粒子間斥力の性質、ならびにブラウン運動の影響を一定に保ちながら、いろいろな強さのせん断流をシミュレートするには、次のような無次元数の比を一定にすればよい。

$$\left. \begin{aligned} \frac{R_H}{R_m} &= \frac{(1+t_\delta)^3}{4} \cdot \frac{\xi}{\lambda}, \quad \frac{R_V}{R_m} = \frac{(1+t_\delta)^4}{3t_\delta} \cdot \frac{\lambda_V}{\lambda} \\ \frac{1}{R_m Pe} &= \frac{(1+t_\delta)^3}{3} \cdot \frac{1}{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

ここに、 λ, ξ, λ_V は式(4)に示したとおりである。

R_H/R_m と R_V/R_m および $1/R_m Pe$ の値を与えて、その値に対して R_m の値を $0 \sim \infty$ と取れば、ずり速度 $\dot{\gamma}$ が $\infty \sim 0$ のせん断流に対するシミュレーションを行うことができる。

3. シミュレーションのための諸パラメータ

シミュレーションを行うに際して設定したパラメータの値は次のとおりである。前報⁽¹²⁾のストークス動力学およびモンテカルロ・シミュレーションの結果⁽¹¹⁾との比較を行うために、 $\lambda=3, 5, 9$ に対する R_V/R_m の

値を用いた。すなわち、式(25)より、 $R_V/R_m=158.7$, 95.2, 52.89と設定した。ただし、界面活性剤による斥力の性質として、 $\lambda_V=150, t_\delta=0.3$ と置いている。この場合のポテンシャル曲線⁽¹²⁾より、 $\lambda=3$ の場合、ポテンシャル曲線の最小値が約 $3kT$, $\lambda=5$ の場合約 $5kT$, $\lambda=9$ の場合約 $9kT$ である。 R_H/R_m の値は、強磁場の場合を考えて、 $\lambda=5$ に対する $\xi=30$ の値を用いて、 $R_H/R_m=3.3$ の一通りの場合を設定した。粒子の数密度は $n^*=(na^3)=0.01$ である。ブラウン動力学シミュレーションの場合、変位 $\Delta r_i^{B*}(i=1,2,\dots,N)$ の発生に非常に計算時間が掛かるので、ここでは粒子数を $N=512$ と比較的小さな系を対象としている。この場合のシミュレーション領域の大きさは $L^*=(L/a)=37.13$ である。カットオフ距離は $r_{\text{cutoff}}^*(=r_{\text{cutoff}}/a)=16$ の値を用いた⁽¹⁰⁾。 $\lambda=3, 5, 9$ に対する $1/R_m Pe$ の値は $1/R_m Pe=0.244, 0.146, 0.0814$ である。

シミュレーションにおける時間きざみの値の選定は、次のとおりである。粒子のブラウン運動を特徴づけるランダム変位 Δr_i^{B*} の最大値を $|\Delta r_i^{B*}|_{\text{max}}=2(2\Delta\tau^*/Pe)^{1/2}$ のように考えると、これが界面活性剤の厚さよりも十分小さくしなければならないので、 $|\Delta r_i^{B*}|_{\text{max}}=0.2t_\delta$ と置けば、 $\Delta\tau^*$ が $\Delta\tau^*=5\times 10^{-3}t_\delta^2 Pe$ のように得られる。本研究では、シミュレーションの時間きざみ Δt^* として、 $\Delta t^*=\min(0.001, \Delta\tau^*)$ の値を用いている。以上から明らかなように、ブラウン動力学シミュレーションの場合、界面活性剤層が原因となって、大きな時間きざみの値を採用することができないことに注意しなければならない。

シミュレーションにおけるせん断流の発生は、複写セルをせん断流方向に移動させるLees-Edwardsの境界条件を用いて行っている⁽¹⁴⁾。

前報⁽¹²⁾において、流体力学的相互作用に対するカットオフ距離 $r_{\text{cutoff}}^{(a,v)}$ を導入したが、本シミュレーションでも同様に用いている。粒子間距離 r_{ij} が $r_{ij}>r_{\text{cutoff}}^{(a,v)}$ となった場合、流体力学的な相互作用を無視することになるが、本研究では前報と同様に、 $r_{\text{cutoff}}^{(a,v)}$ の値として $r_{\text{cutoff}}^{(a,v)}=1.9d(=2\times 1.9a)$ なる値を採用している。

4. 結果と考察

4.1 ずり速度ゼロの場合の凝集構造 粒子を面心立方格子状に配置し、各粒子の磁気モーメントを磁場方向(y軸方向)に設定した初期状態から、シミュレーションを実行することにより調べた、静止流体中における凝集構造のスナップショットを図1~3に示す。図1はブラウン動力学法による結果である。図2と3は比較検討を行うために行った他のシミュレー

ション法による結果であり、図2はcluster-movingモンテカルロ・シミュレーションの結果、図3は前報⁽¹²⁾のストークス動力学シミュレーションを $N=512$ として改めて実行し直して得た結果である。図1(a), 2, 3(a)は $\lambda=9$ の場合、図1(b)と3(b)は $\lambda=5$ の場合、図3(c)は $\lambda=3$ の場合の結果である。

図1は、本ブラウン動力学シミュレーションにおいても、ストークス動力学およびモンテカルロ・シミュレーションと同様に、磁場方向に沿って太い鎖状クラスタが形成されることを明確に示している。 $\lambda=9$ の場合、粒子間磁気力が熱運動すなわち粒子のブラウン運動に対して支配的なので、ブラウン運動を考慮していないストークス動力学法の結果(図3(a))と定性的に非常によく一致する。もちろん、モンテカルロ法ともよく一致している。以上のように、磁場方向に形成される太い鎖状クラスタを捕獲するという意味においては、これら三種の方法の結果は定性的によく一致するが、太い鎖状クラスタの内部構造まで踏み込むと、相違が見て取れる。すなわち、ストークス動力学法の場合、ブラウン運動を無視しているので、太い鎖状クラスタはかなり太く密に形成されているが、一方、ブラウン動力学法の結果は、他の方法による結果と比較して、それほど密な状態でクラスタが形成されてはいない。モンテカルロ法では、粒子間の流体力学的相互作用は無視されているが、粒子のブラウン運動は間接的に考慮される分、ストークス動力学法の結果よりも、太いクラスタの密の状態の割合が多少減少する。ブラウン運動が粒子間磁気力と比較して無視できる $\lambda=9$ という場合において、ブラウン動力学法による太い鎖状クラスタが、ストークス動力学法のそのように密にならないのはどうしてなのだろうか。これは次のように考えられる。 $\lambda=9$ という値は確かに粒子間磁気力が支配的であることを意味しているが、粒子が十分凝集して太い鎖状クラスタを形成した後の熱力学的平衡状態においては、隣同士の粒子間に作用する力はほぼゼロに近くなる。このような状況においては、粒子のブラウン運動は必ずしも粒子間力に対して無視できるとは言えない。このようなブラウン運動と流体力学である潤滑効果⁽¹³⁾との微妙なカップリングにより、太い鎖状クラスタの凝集形態は維持しつつも、内部構造は微妙に異なる結果になるものと推察される。以上の太い鎖状クラスタの内部構造の相違は、後に示す2体相関関数の結果の定量的な比較検討を行うことで、より明瞭になる。

次に $\lambda=5$ に対する図1(b)と図3(b)を比較してみる。 $\lambda=5$ という値は、ブラウン運動が粒子間磁気力に対してかなり支配的なので、顕著な凝集は生じないはず

である。ブラウン動力学法の結果である図1(b)は確かにこのような状態になっているが、一方、ストークス動力学法の結果である図3(b)は、 $\lambda=9$ の場合である図3(a)と同様な太い鎖状クラスタの形成が見られる。 $\lambda=3$ の場合(図3(c))も同様に太い鎖状クラスタが見られる。一方、図には示していないが、モンテカルロ法では、 $\lambda=5$ や3の場合、顕著な凝集体の形成は見られない。以上より明らかなように、ブラウン運動が支配的な環境においてストークス動力学法を用いると、物理的に誤った凝集構造を与えてしまうので、注意が必要である。

4・2 単純せん断流中における凝集構造 図4と5は前節で示した初期状態から、単純せん断流の影響の下にシミュレーションを進行させて得られた平衡状態における凝集構造のスナップショットである。図4はブラウン動力学法の結果であり、図5はストークス動力学法の結果である。図4(a)と5(a)は $(\lambda, R_m)=(9, 50)$ の場合、図4(b)と5(b)は $(\lambda, R_m)=(9, 1)$ の場合、図4(c)

と5(c)は $(\lambda, R_m)=(3, 50)$ の場合の結果を表している。まず、ブラウン動力学シミュレーションの結果を見てみる。図4(a)は、粒子間磁気力がブラウン運動に対して支配的で、なおかつ、単純せん断流に起因するせん断力に対しても支配的な場合であるが、明らかに磁場方向に沿って太い鎖状クラスタの形成が見られる。ただし、鎖状クラスタ自体は流れ方向に若干傾いて形成されている。このように、流れ場の方向に若干傾いてはいるけれども、太い鎖状クラスタが形成されることは、静止流体中の場合と同様である。一方、図4(b)においては、顕著な凝集構造は見られない。この場合、粒子間の磁気力はブラウン運動よりも支配的であるが、ずり速度が大きいため流体力が粒子間磁気力よりも現象を支配することになり、その結果粒子は磁気力によって凝集することができなくなってしまう。図4(c)においても顕著な凝集構造は確認できないが、この場合は、流体力と粒子間磁気力よりもブラウン運動が支配的要因となるので、たとえ粒子が磁気力によ

Fig.1 Aggregation structures in a quiescent flow (Brownian dynamics)

Fig.2 Aggregation structures in a quiescent flow for $\lambda=9$ (Monte Carlo)

Fig.3 Aggregation structures in a quiescent flow (Stokesian dynamics)

て結合しても、そのような凝集体は粒子のブラウン運動によって容易に解消してしまうことになる。

次に、ストークス動力学シミュレーションの結果と比較してみよう。図5(a)は、同じ条件での結果である図4(a)と比較して、定性的にはよく一致している。すなわち、磁場方向から若干流れ方向に傾いた鎖状クラスタが形成されている。よく見ると、細く長い鎖状クラスタが若干疎の状態に凝集していることがわかる。この場合、粒子のブラウン運動は考慮されていないので、このような凝集構造を与えるのは、粒子間磁気力と流体力である。前報⁽¹⁰⁾のクラスタ間のポテンシャル曲線の検討から、直線状の鎖状クラスタ間にはクラスタの配置によって斥力が働くことがわかっている。ゆえに、流体力であるせん断力によって、クラスタ間に斥力が働くようなクラスタ配置が生じ、その結果、ずり速度ゼロのときほどの密に凝集した太い鎖状クラスタの形成が得られなかったと推察できる。図5(b)と4(b)を比較すれば明らかなように、ストークス動力学

法の結果は、初期配置とほぼ同じであり、流体力が支配的な状況においては、粒子間の磁気力は凝集体形成に関してまったく重要な役割を果たさないことがわかる。図4(b)が初期状態とまったく異なる配置となっているのは、粒子のブラウン運動によるものである。図5(c)はほぼ図5(a)と類似の凝集構造を与えている。従って、ブラウン運動が支配的な状況においては、ストークス動力学法は凝集構造を過度に再現してしまうことがわかる。太い鎖状クラスタが若干疎の状態になるのは、図5(a)の場合と同様の理由によるものである。

4・3 2体相関関数 前節で述べた凝集構造を2体相関関数を用いて見てみる。図6,7,8はそれぞれブラウン動力学法、ストークス動力学法、モンテカルロ法を用いて得られた、ずり速度ゼロの場合の2体相関関数の結果であり、図6(a),7(a),8(a)は $\lambda=9$ の場合の結果、図6(b),7(b),8(b)は $\lambda=5$ に対する結果である。図中の θ は磁場方向からせん断流方向に取った角度であり、 $\theta=0$ で $r/a=2,4,6,\dots$ の位置に生じるピークが鋭い

Fig.4 Aggregation structures in a shear flow (Brownian dynamics)

Fig.5 Aggregation structures in a shear flow (Stokesian dynamics)

ほど、磁場方向に顕著な鎖状クラスタが形成されていることを意味する。

図6(a),7(a),8(a)は先に示した凝集構造の内部構造の相違の特徴を定量的にはっきりと示している。すなわち、ストークス動力学法によって得られた太い鎖状クラスタは、粒子のブラウン運動を無視しているので、粒子はクラスタ内である程度固定した位置に拘束される。従って、ブラウン動力学法の場合と比較して、一桁大きな相関関数の値を与えている。先に指摘したように、たとえ $\lambda=9$ の場合のように、粒子間磁気力がブラウン運動に対して支配的な場合でも、平衡状態においては粒子間力がほぼゼロとなり、粒子のブラウン運動の影響が凝集体の内部構造に微妙に影響を与えるようになる。モンテカルロ法の結果はボルツマン因子を通して間接的にブラウン運動が反映されるので、ブラウン動力学法とストークス動力学法の間隔的な相関関数の特徴を有している。粒子間磁気力がブラウン運動に対してそれほど支配的でない図6(b),7(b),8(b)の場合、明らかに相関関数のピーク値が減少している。特に、ブラウン動力学法とモンテカルロ法の結果は、顕著な凝集構造を有さないことを反映して、 $r/a=4, 6, \dots$ の位置において鋭いピーク値を示さなくなる。すなわち、3個以上の粒子で構成されるクラスタが顕著に生じないことを意味している。さて、先にストーク

ス動力学法によって得た凝集構造が、そのスナップショットを見る限り、ほぼ同一状態になっていたが、図7(a)と(b)を比較する限り、 $\lambda=9$ の場合の凝集構造は $\lambda=5$ の場合の凝集構造よりも、粒子間の結びつきはかなり強いことがわかる。

次に、単純せん断流下で得られた平衡状態における2体相関関数の結果を $R_m=50$ に対して図9と10に示す。図9はブラウン動力学法による結果、図10はストークス動力学法による結果であり、図9(a)と10(a)は $\lambda=9$ の場合、図9(b)と10(b)は $\lambda=5$ の場合である。図9(a)はより速度ゼロの結果である図6(a)と顕著な相違が見られない。すなわち、太い鎖状クラスタのコア部分はそのまま流れ場中でもその内部構造を維持していることを示している。一方、ストークス動力学法の結果である図10(a)と(b)は静止流体中における相関関数図7(a)および7(b)と比較すると、かなり特徴が変化している。すなわち、図10(a)と(b)においては、 θ が $0 < \theta < 50^\circ$ においても鋭いピークが見られる。これは、より強い力で結合した直線に近い鎖状クラスタが流れ場の影響で流れ方向に傾くために生じるものであり、その傾き角はクラスタ同士の相互作用やクラスタの長さにも依存するので、ある分布を有しているものと考えられる。

Fig.6 Pair correlation functions for a quiescent flow (Brownian dynamics)

Fig.7 Pair correlation functions for a quiescent flow (Stokesian dynamics)

Fig.8 Pair correlation functions for a quiescent flow (Monte Carlo, $\theta=0$)

Fig.9 Pair correlation functions for a simple shear flow (Brownian dynamics)

Fig.10 Pair correlation functions for a simple shear flow (Stokesian dynamics)

5. 結 言

粒子の並進ブラウン運動を考慮したブラウン動力学シミュレーションを行うことにより、単純せん断流における粒子の凝集構造の変化・特性を検討した。凝集構造の本質をより深く理解するために、合わせて、ストークス動力学およびモンテカルロ・シミュレーションも実行し、結果の比較検討を行った。本研究で得られた主な結果は次のとおりである。まず、ずり速度ゼロの静止流体の場合、粒子間磁気力がブラウン運動よりも支配的な状況下では、いずれのシミュレーション法を用いても、磁場方向に沿った太い鎖状クラスタを捕獲でき、定性的にもよく一致する。しかしながら、このような粒子間磁気力が支配的な状況下においても、粒子のブラウン運動は太い鎖状クラスタの内部構造に微妙に影響しており、ストークス動力学法やモンテカルロ法の凝集構造よりも若干疎な内部構造を取るようになる。単純せん断流下における凝集構造は次のとおりである。シミュレーションを十分進行させ平衡状態に至った状況においては、もしずり速度が小さければ、太い鎖状クラスタは十分生き残ることができるが、流れ場の影響のために、太い鎖状クラスタは磁場方向から流れ方向に傾いた状態で形成される。ブラウン運動が粒子間磁気力に対して支配的な状況においては、せん断流の強弱にかかわらず、凝集体を形成

することはない。最後に次のことを指摘したい。ブラウン運動を無視するストークス動力学法では、ブラウン運動が支配的な状況下においても、太い鎖状クラスタが形成され、誤った凝集構造を与えるので、その適用に際しては十分注意しなければならない。

本研究を遂行するに際して、東北大学流体科学研究所神山新一教授より貴重な助言を頂いている。また、本研究の一部は、佐藤が文部省在外研究員(乙)として、Wales大学(Bangor)に滞在中になされたものである。滞在費を援助して頂いたBritish Councilとともに、ここに付記して謝意を表する次第である。

文 献

- (1) 神山, 磁性流体, (1989), 産業図書.
- (2) Rosensweig, R.E, *Ferrohydrodynamics*, (1985), Cambridge University Press.
- (3) 神山(主査), 知能流体工学に関する調査研究分科会成果報告書, (1995), 日本機械学会.
- (4) Coverdale · Chantrell · Satoh · Veitch, *J. Appl. Phys.*, **81**-8, (1997), 3818.
- (5) Bossis · Brady, *J. Chem. Phys.*, **80**-10, (1984), 5141.
- (6) Bossis · Brady, *J. Chem. Phys.*, **87**-9, (1987), 5437.
- (7) Bossis · Brady, *J. Chem. Phys.*, **91**-3, (1989), 1866.
- (8) Bonnecaze · Brady, *J. Chem. Phys.*, **96**-3, (1992), 2183.
- (9) 佐藤 · Chantrell · 神山 · Coverdale, 機論, **61**-583, B(1995), 926.
- (10) 佐藤 · Chantrell · 神山 · Coverdale, 機論, **61**-588, B(1995), 2954.
- (11) 佐藤 · Chantrell · 神山 · Coverdale, 機論, **61**-588, B(1995), 2961.
- (12) 佐藤 · Chantrell · Coverdale · 神山, 機論, **63**-613, B(1997), 3017.
- (13) 神山 · 佐藤, 流体ミクロ・シミュレーション, (1997), 朝倉書店.
- (14) 神山 · 佐藤, 分子動力学シミュレーション, (1997), 朝倉書店.