マイクロスケールの流体力学的拡散

Hydrodynamic Diffusion of Particles in Microscale

原田 周作

Shusaku Harada

Sedimentation of solid particles is an important phenomenon in various engineering processes related to coating, accumulation, separation, filtration and so on. It is well-known that the sedimentation velocity in a stationary fluid is influenced by hydrodynamic interactions between particles and is a function of volumetric concentration of particles. In addition, the hydrodynamic interactions induce complex effects, such as the large-scale fluctuations in the sedimentation velocity, the self-diffusion of particles and the instability at the interface of sedimenting suspension. In this paper, the hydrodynamic diffusion, which is one of the hydrodynamic effects, of particle layer with a finite height is discussed. Researches on the hydrodynamic diffusion are reviewed and our recent numerical studies on the diffusivity of particles in microscale are reported.

Keywords : Sedimentation, Diffusion, Particle, Hydrodynamic interaction

1. はじめに

静止液体中を微粒子が沈降する系は、粒子状物質の濃縮、分級・選別、固-液分離操作など、材料、化学、電子、環境関連の多くの分野で見られる重要な系である。また、近年盛んに行われている新デバイス創製のための粒子集積化にも、微粒子の沈降過程における動力学的性質を利用した技術が提案されており、粒子径よりも数オーダ空間スケールの大きい2次元、3次元集積構造を生成する試みがなされている¹⁾。

一般に、一様な懸濁液中における微粒子の平均沈降速度 (hindered settling velocity) は、粒子濃度の増加に伴って減少することは良く知られている。これ

は、静止粒子層を流体が透過する場合の透過抵抗と同様に、近傍粒子の存在による流れ場の変化に伴う抵抗増加によるものである。この抵抗増加は、粒子の存在状態が一様で等方的であれば、主に粒子の密集状態によって決まることは直観的にも理解できる。実際に平均沈降速度が体積濃度の関数として与えられることは、実験的にも理論的にも広く確認されている²⁾。

上に述べたような「近傍粒子の影響による抵抗変化」は、本質的には個々の粒子と流体間の相互作用の変化であるが、「流体を介した粒子間の力学的相互作用」という観点から、粒子間の流体力学的相互作用 (hydrodynamic interaction) ともよばれる。特に、微粒子系のような低 Reynolds 数条件の流動系では、この流体力学的相互作用が長距離性を有すると同時に、多くの場合において粒子慣性の影響が相対的に小さくなる。そのため、微粒子流動系においては流体力学的相互作用が系全体の挙動を決定する重要な因子となることが多い。

微粒子の沈降過程において、粒子間の流体力学的相互作用は平均沈降速度を変化させるだけでなく、粒子間の相対運動にも大きく影響を与える。例えば、密集した粒子が集団で沈降する場合、熱運動に由来する拡散の他に、粒子間の流体力学的相互作用によっても拡散が生じる。これを流体力学的拡散 (hydrodynamic

2005年7月13日受付

北海道大学大学院工学研究科環境フィールド工学専攻
(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目) TEL 011-706-6310
Division of Field Engineering for Environment, Graduate
School of Engineering, Hokkaido University
(N13-W8, Sapporo 060-8628, Japan)

< 著者紹介 >

1999年3月大阪大学大学院博士後期課程修了、同年4月より九州工業大学SVBL研究員、2001年東京大学IML研究員、2002年琉球大学工学部機械システム工学科助手を経て、2004年4月より北海道大学大学院工学研究科環境フィールド工学専攻助手。博士(工学)。

Fig. 1 Schematic diagram of sedimentation of particle layer with a finite height

diffusion) とよぶ。通常、微粒子の濃縮や分離操作などで観察される拡散現象の多くは、粒子の大きさと比較して拡散の空間スケールが十分大きい系であるが、このような系の流体力学的拡散は、分子拡散とのアナロジーから、粒子間の流体力学的相互作用によって生じる粒子変動速度と関連付けて説明される。

一方、微粒子のコーティング操作や自己配列化など、粒子径の数倍～数10倍の厚さを有する粒子膜(2次元集積構造)を形成するようなプロセスでは、1方向の沈降・拡散の空間スケールが粒子の大きさと比較し得る程度となる。例えば Fig. 1 に示すような、粒子径と同程度の有限幅を有する粒子層の沈降現象を考えてみる。このような系では、粒子層の端面(濃度界面)が近距離で存在するために、粒子濃度や変動速度などのような、局所・等方的な平均操作による状態量は定義できない。また、流体力学的相互作用の長距離性から、端面の存在が粒子層全体の挙動に直接影響を及ぼすであろうと推察される。したがって、このような有限幅を有する粒子層の流体力学的拡散を考える場合には、個々の粒子レベルの視点が必要であると考えられる。

本稿では、上述のような、拡散のスケールが粒子の大きさと同程度であり、かつ、熱運動に由来する拡散の影響が無視できるような流体力学的条件を有する系の拡散現象について述べる。これは、液体中では一般に、 μm オーダの粒子の(μm オーダの空間スケールの)拡散現象に相当するため、本稿ではこの現象をマイクロスケールの流体力学的拡散とよぶ。以下では、マイクロスケールの流体力学的拡散について、マクロな視点における拡散現象との相違などについて概説する。また、筆者らが行った微粒子-流体間の相対運動に関する数値解析から得られた若干の知見について述べる。

2. マイクロスケールの流体力学的拡散

2.1 微粒子沈降と流体力学的拡散

先に述べたように、流体力学的拡散は、粒子群の重力沈降や粒子層中の透過流動など、粒子-流体間にマ

Fig. 2 Spreading of interface of sedimenting particles. Self-sharpening effect which depends on local concentration ϕ reduces the width of interface region. The effect of size distribution d_p and velocity fluctuation u_p' of particles broaden interface.

クロな相対運動が存在する場合に、粒子間の流体力学的相互作用によって生じる個々の粒子の相対運動に起因する拡散現象である。流体力学的拡散の研究例は非常に多く、また、多くの研究者の関心を集めている。例えば、10年ほど前には、Acrovis, Brady, Davis, Wijngaarden といった世界的な流体力学者が committee を構成し、流体力学的拡散のみを主題とした国際シンポジウムが開催されている(詳細は文献3)参照)。

これまでの一連の研究の中で、特にアプリケーションに直接結び付くアプローチとして、微粒子の沈降過程における上部界面の挙動に関する研究が挙げられる⁴⁻⁹⁾。Fig. 2 に示すように、粒子群の沈降に伴う濃度界面の拡がりは、self-sharpening effect とよばれる沈降速度の局所濃度依存性に基づく拡散の抑制⁴⁾と、粒子の多分散性の影響⁹⁾および流体力学的拡散による拡散の促進とのバランスによって決定されることが報告されている。また、流体力学的拡散に関する基礎的な研究例としては、沈降粒子層内部の粒子の平均二乗変位や変動速度の直接測定から粒子の自己拡散係数を求めたものがあり、拡散係数の非等方性や、濃度依存性などが明らかにされている¹⁰⁻¹²⁾。

2.2 有限幅を有する粒子層端部の抵抗変化

前節で述べた流体力学的拡散に関する研究の多くは、構成粒子の大きさにくらべて拡散の空間スケールが大きい現象を対象としている。マイクロスケールの流体力学的拡散では、拡散の空間スケールが粒子の大きさと同程度となること、かつ、粒子間の流体力学的相互作用が長距離性を有することによって、上記のような局所平均的な捉え方が成立しなくなる。このような場合は、個々の粒子レベルまで微視化した現象の捉え方が必要とされる。本節では、筆者らが行った粘性流体中における粒子径と同程度の幅を有する微粒子層

Fig. 3 Drag coefficient $K=F/6\pi\eta aU$ acting on regularly arranged particle layer with a finite height. Unit spacing (a) $h/a=4.00$, (b) $h/a=7.70$ and (c) $h/a=5.66$. Volumetric fraction ϕ and layer height L are indicated in each figure. Open symbols indicate the drag coefficient of four outermost particles calculated by Sangani and Behl¹⁸⁾.

の運動に関する解析¹³⁾について述べ、マイクロスケールの流体力学的拡散についての考察を行う。

解析の対象は、Fig. 1 に示したような一様に粒子が分布した有限幅の粒子層と、層を透過する流体の相対運動である。粒子層を構成する粒子は小さいが、Brown運動による影響は無視できるように流体力学的条件が定められているとする。マクロな視点では、平均濃度に依存した沈降速度と、前節で述べたような粒子変動速度に依存した流体力学的拡散によって粒子層の運動は説明されるが、ここではより微視的に、個々の粒子に作用する流体力の相違に着目し、各粒子の相対運動について考える。

具体的な解析条件としては、流れ場の Stokes 近似が成り立つとし、粒子は鉛直方向（沈降方向）に有限、水平方向に無限（周期境界条件）に存在すると想定して、Rotne-Prager tensor の 2 方向格子和を Ewald の方法により求めた^{14, 15)}。また、Stokesian dynamics の解析手法¹⁶⁾と同様の方法により、単一格子内および隣接する格子に存在する粒子間に対して近接効果の補正を行った。

ここではまず、層内部の粒子配置がどのように全体の沈降・拡散挙動に影響するかを調べるために、単純な内部配置構造を有する有限幅の粒子層を考える。Fig. 3 に、規則構造を有する有限粒子層（上下に端面を有する粒子層）における、各層の抵抗係数 $K=F/6\pi\eta aU$ （単一粒子の Stokes 抵抗を基準とした流体抵抗の大きさ）の解析結果を示す。粒子配置は、(a) 単純立方構造 (SC), (b) 体心立方構造 (BCC), および (c) 面心立方構造 (FCC) である。各図中に示されるように、粒子体積濃度 ϕ はいずれの条件も数%程度であり、粒子層の高さ L は粒子半径の数 10 倍程度の条

件としている。また、解析結果の妥当性の確認のため、図中には Sangani and Behl による固定粒子層を対象とした Stokes 方程式の解¹⁸⁾を併せて示している。Fig. 3 に示されるように、抵抗係数は層上下部で対称となり、粒子層端部のごく近傍を除いて抵抗係数はほぼ一定となる。また粒子濃度 ϕ が大きい条件ほど、層全体の抵抗係数は単一粒子の抵抗係数 ($K=1$) と比較して大きくなることが分る。

また、Fig. 3 より、層端部付近の粒子に作用する流体抵抗は内部の粒子配置によって大きく異なり、単純立方構造 (SC) では中心部と比較して端部の抵抗が大きくなるのに対して、体心 (BCC) および面心立方構造 (FCC) では SC とは逆の傾向を示し、端部の抵抗は小さくなることが分る。この粒子層端部の流体抵抗に関する特徴的な傾向は、希薄な半無限粒子系（粒子層端面が一箇所にのみ存在する系）を対象とした Ishii¹⁷⁾の解析によっても明らかにされており、本解析のような高濃度条件の場合でも同様の傾向を示す。すなわち、有限幅を有する抵抗係数の分布は内部の粒子配置に依存し、沈降過程において層内部の粒子構造がある程度保たれている限り、端部近傍では、

- ・単純立方構造→上部が疎、下部が密
- ・体心立方構造
- ・面心立方構造→上部が密、下部が疎

の濃度分布となる傾向にあることが分る。しかしながら、Fig. 3 に示されるように、この粒子層端部の抵抗変化は端部（濃度界面）のごく近傍に限定される。このような端部の影響は、高濃度極限においても粒子数個分程度の距離で減衰することが固定粒子層の解析から明らかにされている¹⁸⁾。

Fig. 4 Drag coefficient inside particle layer with a finite height. Open symbols indicate the drag coefficient of infinite periodic arrays of particles¹⁹. Solid line shows $K=10\phi/(1-\phi)^3$, which is the drag coefficient derived from Kozeny-Carman equation.

次に、各粒子配置条件における層中心部の抵抗係数を **Fig. 4** に示す。図に示されるように、有限幅を有する粒子層中心部の抵抗係数は、内部配置や層高にはほとんど依存せず、粒子濃度のみに依存する。またこの抵抗係数は、規則構造を有する無限粒子系の抵抗係数¹⁹と一致し、高濃度条件では良く知られている Kozeny-Carman 式に漸近する（実際には、特に低濃度条件において、無限粒子系の抵抗係数は内部粒子配置への依存性が無視できないことが知られている。詳しくは文献 2）などを参照）。以上の結果から、粒子層が濃度界面を有する場合、1）界面近傍の粒子に作用する流体力の大小は、内部の配置構造によって決定される、2）しかしながら、界面における効果は濃度界面のごく近傍に限られ、層内部では無限粒子系の抵抗係数（透過抵抗）に一致する、ということが分る。

2.3 有限幅を有する粒子層の沈降と拡散

ここで、実際の沈降過程において粒子層内部の濃度分布が上記の考察のようになるかどうかを調べるため、粒子の相対位置を固定しない場合の粒子層の沈降挙動を調べた。**Fig. 5** に、各規則配置を有する粒子層内部の同時刻における相対位置の変化を示す。初期層高は粒子半径の 40 倍とし、いずれの粒子配置においても体積濃度が $\phi_0=0.06$ 程度になるように初期粒子間隔を設定している。Fig. 5 より、層内部の濃度分布は必ずしも前節の考察のようには変化せず、粒子層端部の抵抗変化が層内部の濃度分布に大きく影響を及

(a) SC ($\phi_0=0.065$) (b) BCC ($\phi_0=0.055$) (c) FCC ($\phi_0=0.057$)

Fig. 5 Dynamics of sedimentation of periodic particle layer for initial height, $L_0/a=40$

ぼし、層全体として複雑な挙動を示すことが分る。また、粒子の内部配置が層高の変化に及ぼす影響は顕著であり、特に、粒子層端部の抵抗係数が中心部と最も異なる体心立方構造^{17, 18)}が、最も層高の変化が大きくなる。

以上の結果をまとめると、粒子層の端部を有する場合には、端部近傍の粒子に作用する流体抵抗は層中心部と異なり、その大小関係は層内部の粒子構造に依存

Fig. 6 Temporal evolution of interface of sedimenting suspension (glycerin-glass particles mixture²²⁾. Copyright (2003) by the American Physical Society.

する。その抵抗変化は、比較的高濃度の条件でも粒子層のごく近傍に限られるが、沈降過程における層内部の濃度分布や層高の変化には大きく影響を与える。その結果、Fig. 5 で示したように、粒子濃度や初期層高がほぼ等しい条件においても、層全体の沈降・拡散挙動は大きく異なる。以上の結果は、有限の層高を有する粒子層の場合、層全体としての拡散の規模は粒子濃度（勾配）のみでは決定されず、したがって、マイクロスケールの流体力学的拡散は単純な勾配拡散型には分類されないということを示唆している。

2. 4 その他の流体力学的効果

これまでに述べたような沈降粒子層における濃度界面の影響は、現象の1次元性を仮定したものであるが、実際には水平方向の変動が無視できない場合もある。例えば、最近のVöltzらの研究では、懸濁液中において沈降方向に負の濃度勾配を有する濃度界面が存在する場合には、濃度界面のふるまいは3次元的な形状を示すことが明らかにされている²⁰⁻²²⁾。Fig. 6 に、Völtzらの実験による逆勾配を有する濃度界面の形状変化の様子を示す。図中、下部は常温のグリセリンであり、上部は同じグリセリンに数10 μ mのガラ

ス粒子を数%程度含む懸濁液である。図のように、濃度界面は指状の3次元的な形状となり、グリセリン中を粒子が沈降するというよりは、異なる2種類の流体が混合するようなふるまいを示す。このような効果がマイクロスケールの現象においてどのように現れてくるのかは明らかではないが、微粒子沈降に伴う流体力学的効果は、多様で複雑な効果として現れるのは確かなようである。

3. おわりに

粘性流体中における微粒子の沈降に付随するさまざまな現象について述べた。特に、粒子間の流体力学的相互作用に起因する拡散現象や濃度界面のふるまいに関して、従来の研究例をまとめ、また、筆者らの行った有限粒子層の沈降挙動に関する解析について若干述べさせて頂いた。ここで示した筆者らの結果は、多くの影響因子を含む現象を整理して捉えるために、理想化された系を対象としたものであり、実際の現象を直接反映したものではないことを予めお断りします。

また、写真の使用をお許し頂いたC. Völtz博士に記して謝意を表します。

Nomenclature

a : particle radius	(m)	L_0 : initial height of particle layer	(m)
d_p : particle diameter	(m)	U : relative velocity of particle to fluid	(m/s)
F : fluid force acting on a particle	(N)	u'_p : fluctuation velocity of particle	(m/s)
h : unit spacing of regular particle layer	(m)	μ : viscosity	(Pa · s)
K : drag coefficient ($=F/6\pi\mu aU$)	(-)	ϕ : volumetric fraction of particle	(-)
L : height of particle layer	(m)	ϕ_0 : initial volumetric fraction of particle	(-)

References

- 1) Xia, Y., B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, *Adv. Mater.*, **12**, 693-713 (2000)
- 2) Davis, R. H. and A. Acrivos, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **17**, 91-118 (1985)
- 3) Davis, R. H., *J. Fluid Mech.*, **310**, 325-335 (1996)
- 4) Kynch, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 166-176 (1952)
- 5) Davis, K. E. and W. B. Russel, *Phys. Fluids*, **A1**, 82-100 (1989)
- 6) Davis, R. H. and M. A. Hassen, *J. Fluid Mech.*, **196**, 107-134 (1988)
- 7) Lee, S., Y. Jang, C. Choi and T. Lee, *Phys. Fluids*, **A4**, 2601-2606 (1992)
- 8) Martin, J., N. Rakotomalala and D. Salin, *Phys. Fluids*, **6**, 3215-3217 (1994)
- 9) Martin, J., N. Rakotomalala and D. Salin, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1347-1350 (1995)
- 10) Xue, J. -Z., E. Herbolzheimer, M. A. Rutgers, W. B. Russel and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1715-1718 (1992)
- 11) Nicolai, H. and E. Guazzelli, *Phys. Fluids*, **7**, 3-5 (1995)
- 12) Nicolai, H., B. Herzhaft, E. J. Hinch, L. Oger and E. Guazzelli, *Phys. Fluids*, **7**, 12-23 (1995)
- 13) Harada, S. and K. Asakura, *Proc. Fluids Eng. Conf. JSME*, (2004) in CD-ROM.
- 14) Beenakker, C. W. J., *J. Chem. Phys.*, **85**, 1581-1582 (1986)
- 15) Ichiki, K., Master Thesis, Tohoku University, (1993)
- 16) Durlinsky, L., J. F. Brady and G. Bossis, *J. Fluid Mech.*, **180**, 21-49 (1987)
- 17) Ishii, K., *J. Phys. Soc. Japan*, **46**, 675-681 (1979)
- 18) Sangani, A. S. and S. Behl, *Phys. Fluids*, **A1**, 21-37 (1989)
- 19) Zick, A. A. and G. M. Homsy, *J. Fluid Mech.*, **115**, 13-26 (1982)
- 20) Völtz, C., M. Schröter, G. Iori, A. Betat, A. Lange, A. Engel and I. Rehberg, *Phys. Rep.*, **337**, 117-138 (2000)
- 21) Völtz, C., W. Pesch and I. Rehberg, *Phys. Rev. E*, **65**, 011404, 1-7 (2001)
- 22) Völtz, C., *Phys. Rev. E*, **68**, 021408, 1-5 (2003)