

コロイド分散系のレオロジー・電気流体力学現象シミュレータ  
KAPSEL の解説  
Kyoto Advanced Particle Simulator for ELectrohydrodynamics  
version 1.0

金 鋼<sup>1</sup>      名嘉山 祥也<sup>2</sup>      山本 量一  
京都大学大学院工学研究科化学工学専攻  
(独) 科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業

21 June, 2006

<sup>1</sup>現所属：分子科学研究所 計算分子科学研究系

<sup>2</sup>現所属：九州大学 工学研究院 化学工学部門



# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>KAPSEL のインストール</b>	<b>7</b>
1.1	OCTA のインストールと libplatform のビルド	7
1.2	KAPSEL ソースの入手	8
1.3	コンパイル方法	8
1.4	ユーザサポート	9
<b>第 2 章</b>	<b>懸濁液のレオロジー</b>	<b>11</b>
2.1	基礎方程式	11
2.1.1	コロイド粒子の運動方程式	11
2.1.2	溶媒流動：シア下の Navier–Stokes 方程式	12
2.1.3	レオロジー - 測定	12
2.2	UDF 解説	14
2.2.1	入力パラメータの指定	14
2.2.2	空間単位と時間単位	15
<b>第 3 章</b>	<b>荷電コロイド粒子の電気泳動</b>	<b>17</b>
3.1	基本方程式	17
3.1.1	移流拡散方程式	18
3.1.2	Navier–Stokes 方程式	18
3.1.3	運動方程式	18
3.2	電気二重層の性質	19
3.2.1	Poisson–Boltzmann 方程式	19
3.2.2	Debye–Hückel 近似と Debye 遮蔽長	19
3.3	電気泳動の原理	20
3.3.1	Smoluchowski の式	20
3.3.2	Hückel の式	21
3.3.3	Henry の式および O’Brien–White による解析	21
3.4	UDF 解説	22
3.4.1	入力パラメータの指定	22
3.4.2	空間単位と時間単位	24
<b>第 4 章</b>	<b>チュートリアル</b>	<b>25</b>
4.1	実行方法	25
4.2	計算例	25
4.2.1	シア下の懸濁液の流動	25
4.2.2	1 粒子電気泳動	26
4.2.3	多粒子電気泳動	27
4.2.4	正負に帯電した粒子混合系の電気泳動	27
4.3	AVS/Express による可視化	28
4.4	Gourmet による可視化	28

4.5	gnuplot によるグラフ化 . . . . .	28
4.6	再開 UDF の使用方法 . . . . .	28
4.7	既知の障害 . . . . .	29

# KAPSELとは

KAPSEL(Kyoto Advanced Particle Simulator for ELectrohydrodynamics)とは、コロイド分散系のレオロジーや荷電コロイド粒子の電気泳動などの電気流体力学現象を第1原理(流体力学の Navire-Stokes 方程式や静電力学の Poisson 方程式)に基づいて極力近似を導入しないで計算するために開発されたシミュレータの名称である。2002年11月から2006年3月まで、京都大学理学研究科物理学・宇宙物理学専攻、及び京都大学工学研究科化学工学専攻において、独立行政法人科学技術振興機構<sup>1</sup> 戦略的創造研究推進事業さきがけ<sup>2</sup> 「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」領域<sup>3</sup> 「ハイブリッド型分子動力学シミュレーションの開発」プロジェクト<sup>4</sup> が実施された。このプロジェクトの主要な目的は、理論的な取り扱いが困難であるコロイド溶液や懸濁液などのソフトマターに対して、スケールの異なる自由度の間の相互作用を正確に考慮しかつコンピュータ上で扱いやすい形で実現する計算機シミュレーション手法の開発であり、その成果として得られたソフトウェアが KAPSEL である。

KAPSEL のソースコードは WEB<sup>5</sup>で完全に公開されており、ライセンス<sup>6</sup> に同意するものであれば誰でも自由にダウンロードして利用することが出来る。本文書では KAPSEL の基本原理に加え、インストール方法やサンプルを用いたシミュレーションの実行に関するチュートリアルを概説する。最新の情報は WEB にあるので、この文章の記述に従ってうまくいかないときは WEB の最新情報を参照して欲しい。

---

<sup>1</sup><http://www.jst.go.jp/>

<sup>2</sup><http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/>

<sup>3</sup><http://www.simulation.jst.go.jp/>

<sup>4</sup><http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/hymd/>

<sup>5</sup><http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/>

<sup>6</sup>[http://octa01.t.u-tokyo.ac.jp/OCTA/license\\_jp.html](http://octa01.t.u-tokyo.ac.jp/OCTA/license_jp.html)



# 第1章 KAPSELのインストール

## 1.1 OCTAのインストールとlibplatformのビルド

KAPSELは、ソフトマテリアルに対する統合的なシミュレータとして開発されたOCTA<sup>1</sup>内部にあるGourmetとよばれるユーザインターフェースと連携し入力パラメータの管理や出力データの可視化をおこなっている。そこで、KAPSELを使用するためにはOCTAがインストールされていることが前提となっている。OCTAの最新バージョンであるOCTA2005はOCTAホームページ<http://octa.jp/>よりCR-ROMの配布サービスを申し込んで入手することができる。OCTAの前バージョンであるOCTA2003はOCTAのダウンロードサイト<sup>2</sup>よりオンラインで入手可能であるので、こちらを用いても構わない。OCTA2003を用いる場合には、このあとに出てくるビルドの手順において、文字列”2005”を全て”2003”と読み替える必要がある。KAPSELはUDFファイルを介した変数の授受をGourmetに付属しているライブラリlibplatformを用いておこなっており、各マシンでlibplatformのビルドを行なわなければならない[1]。

### Linux

```
Linux版の場合、
% cd /usr/local/OCTA2005/GOURMET_2005
% tar xvfpz gourmet*_src.tar.gz
% cd src
% make
% make install
```

でビルドできる。ただし標準のMakefileは

```
CC= gcc
CXX= g++
```

となっているので、あとでKAPSELのビルドにIntel C++コンパイラ<sup>3</sup>を使うようならlibplatformもIntel C++コンパイラでビルドしなければならない。iccのバージョンによってオプションは

- icc7.1の場合
 

```
% make WITHFC=no CC=icc CXX=icc
```
- icc8.0の場合
 

```
% make WITHFC=no CC=icc CXX="icpc -U_GNU_"
```
- icc8.1, icc9.0の場合
 

```
% make WITHFC=no CC=icc CXX="icpc -lxxguard"
```

とすればよい。make時にたくさん警告メッセージが出るかも知れないが、無視しても問題ないようである。

<sup>1</sup><http://octa.jp/>

<sup>2</sup><http://octa.jp/OCTA/download.html> → /pub/old/OCTA2003/

<sup>3</sup><http://www.intel.com/cd/software/products/asm-na/eng/linux/>

## Windows

Windows 版の場合、まず UNIX を Windows 上でエミュレートするフリーソフト Cygwin<sup>4</sup> をインストールする。この際に gcc, gcc-mingw, make を含めることを忘れてはいけない。その後 Cygwin のシェルを起動し、以下のようにして libplatform をビルドする。

```
% ln -s /cygdrive/c/OCTA2005/ /usr/local/.
% cd /cygdrive/c/OCTA2005/GOURMET_2005
% ./GOURMET2005_SRC.EXE (or tar xvpz gourmet*_src.tar.gz)
% cd src
% make -f Makefile.cygmingw
% make -f Makefile.cygmingw install
% cd ../lib/cygwin
% ln -s ../win32/libplatform.a . (Gourmet_2003 の場合は不要)
```

## MacOS X

OCTA ホームページ内の OCTA BBS より MacOS X 版の Gourmet\_2005 をダウンロードする<sup>5</sup>。ただし OS のバージョンによってソースファイルが異なるので注意する。MacOS X 10.4(Tiger) の場合は BBS for Japanese -> GOURMET -> GOURMET for MacOS X -> SEL[36] から、MacOS X 10.3(Panther) の場合は BBS for Japanese -> GOURMET -> GOURMET for MacOS X -> SEL[35] からソースファイルをダウンロードできる。/Application/OCTA 以下に展開し、PATH や PF\_FILES など環境変数を適宜変更する。その後、Linux 版と同様に gcc を用いてビルドを行う。

```
% cd /Application/OCTA/GOURMET_2005/src
% make
% make install
```

## 1.2 KAPSEL ソースの入手

KAPSEL の最新バージョンのソースは以下の URL から入手可能である。

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

## 1.3 コンパイル方法

KAPSEL のソースは kapsel.tar.gz という名前の gzipped tar アーカイブファイルとして配布され、

```
% tar xvpz kapsel.tar.gz
```

とすれば kapsel のディレクトリ以下にファイルが展開される。

KAPSEL プログラムのコンパイルは付属の Makefile でおこなう。

```
% cd kapsel
% make
```

とすれば Linux でも Windows(Cygwin 環境)でも GNU C コンパイラ (gcc) でコンパイルされ kapsel というバイナリファイルができる。もし Linux 上で Intel C++コンパイラでコンパイルする場合は Makefile の編集をする。この Makefile では

```
% uname -n
```

<sup>4</sup><http://cygwin.com/>

<sup>5</sup>公式には OCTA2003 は MacOS X Tiger(10.4) には対応していない。



でホスト名を取得するがそれが、たとえば `icc8.1` あるいは `icc9.0` がインストールされた新規マシンのホスト名が `hoge` であれば

```
ifeq ($(NODE),hoge)
  CC = icc
  CXX = icpc
  CCOPT = -tpp7 -axN -O3
  LINKS = -lm -lplatform -lstdc++
endif
```

の部分を書き加えればよい。その後

```
% make
```

とすれば `icc` でコンパイルされた `kapsel` というバイナリファイルができる。

Mac OS X の場合は Makefile に以下を追加し、`make` を行う。

```
ifeq ($(NODE),hoge)
  ARCH = macosx
  CC = gcc
  CXX = g++
  CCOPT = -DMACOSX -O3 -fno-inline
  LINKS = -lm -lplatform
endif
```

## 1.4 ユーザサポート

OCTA ホームページ <http://octa.jp> の BBS に KAPSEL の掲示板が設けてあります。KAPSEL に関するご質問、バグレポートなどがある場合はそちらに投稿してください。



## 第2章 懸濁液のレオロジー

懸濁液のレオロジーは応用上重要であるが、それについて理論的に一般論を構築するにはあまりに複雑である（例えばテキスト [2] や比較的最近のレビュー（日本語） [3, 4] を参照）。粒子濃度が希薄な極限においては懸濁液のみかけの粘度  $\eta_{eff}$  は

$$\frac{\eta_{eff}}{\eta} = 1 + \frac{5}{2}\varphi, \quad (2.1)$$

のように増加するという理論的な結果が得られている（例えば [2] を参照）。 $\eta$  は溶媒の粘度、 $\varphi$  はコロイド粒子の体積分率である。これは有名な Einstein の粘度式である。しかし Einstein の粘度式が成立するのは体積分率で  $\varphi \ll 10\%$  程度である。粒子濃度が高くなると、粒子間相互作用の影響とそれによる粒子構造変化、さらにガラス化・結晶化などが起こる。そのため懸濁液のレオロジーを基本法則から理論的に予測することは途端に難しくなる。以上のような難しさはあるものの、その重要性から実験的な研究は数多くなされ、それを整理する形でみかけの粘度についての経験式・半経験式がいくつか提案されている（Dougherty-Krieger 式 [5], 文献 [6, 4] およびその引用文献参照）。

粒子濃度が高くなっていくと、コロイド体積分率以外の多様な効果が現象に関与するため、統一的な理論を作るよりも現象個別に対する解析が必要になってくる。Smoothed Profile (SP) 法は溶媒によるコロイド粒子間多体相互作用を直接計算できるシミュレーション法であり、これを用いて多様な種類の懸濁液のレオロジーを解析することが可能である。KAPSEL では、Newton 流体中の単分散系について単純せん断流下のシミュレーションおよびレオロジー測定が行える。

### 2.1 基礎方程式

Newton 流体中の  $N$  個の球状粒子の運動を考える。

#### 2.1.1 コロイド粒子の運動方程式

質量  $M_p$  をもつ  $i$  番目のコロイド粒子の位置、速度および角速度  $\{\mathbf{R}_i, \mathbf{V}_i, \boldsymbol{\Omega}_i\}$  は運動方程式:

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i, \quad (2.2)$$

$$M_p \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^{other}, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{I}_p \cdot \dot{\boldsymbol{\Omega}}_i = \mathbf{N}_i^H, \quad (2.4)$$

によって時間発展する。 $\mathbf{I}_p = (2/5)M_p a^2 \mathbf{I}$  はコロイド粒子の慣性モーメントで  $\mathbf{I}$  は単位テンソルである。ここで  $\mathbf{F}_i^H$ ,  $\mathbf{N}_i^H$  はコロイド粒子が流体から受ける力およびトルクであり、これらは固液間での運動量収支を表す。この計算の実装法は [7, 8] を参照されたい。また  $\mathbf{F}_i^{other}$  には流動による力以外による力であり、コロイド粒子間の直接相互作用や浮力などを表す。

### 2.1.2 溶媒流動：シア下の Navier–Stokes 方程式

溶媒流動は非圧縮性の流れ ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ) である。溶媒およびコロイド粒子全系の速度場  $\mathbf{v}$  は Navier–Stokes 方程式:

$$(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \phi \mathbf{f}_p + \mathbf{f}^{shear}, \quad (2.5)$$

にしたがう。  $\rho, \eta = \rho\nu, p$  はそれぞれ溶媒の密度、粘性係数、圧力である。  $\phi \mathbf{f}_p$  は連続体溶媒中において  $\phi = 1$  の領域にコロイド粒子が存在することによる境界条件を力として表している。  $\phi \mathbf{f}_p$  によってコロイド粒子表面の粘着条件が考慮される。この実装法については文献 [7, 8] を参照されたい。

単純せん断流の駆動および境界条件 外力  $\mathbf{f}^{shear}$  は  $v_x$  を単純せん断流のプロファイル

$$v_x = S \left( \frac{L_y}{2} - y \right), \quad (2.6)$$

に保つように制御する外力である。ここで  $S$  はシアレートである。この駆動法は一様流体に対して考案された Schumacher & Eckhardt [9] の方法を Smoothed Profile (SP) 法に応用したものである<sup>1</sup>。このとき、流れ ( $x$ -) 方向およびスパン ( $z$ -) 方向に周期境界条件とし、上下の壁には free-slip 境界条件 ( $\partial_y v_{x,z}(y = 0, L_y) = 0$ ) が課されている。また上下の壁は非透過つまり  $\partial_y v_y(y = 0, L_y) = 0$  である。SP 法では、計算の毎ステップにおいてコロイド粒子および流体の移流が済んだ後に  $\mathbf{f}^{shear}$  がフィードバックとして印加される。以上がシミュレーションに必要な方程式である。

### 2.1.3 レオロジ - 測定

懸濁液のみかけの粘度は

$$\eta_{eff} = \frac{\sigma_{xy}^{eff}}{S}, \quad (2.7)$$

によって定義される。  $S$  (シアレート) は制御パラメタであり、マクロなせん断応力  $\sigma_{xy}^{eff}$  は計算データから評価される。懸濁液に対する応力の計算法を導く。説明を容易にするため、まず一様流体の場合を考える。続いてコロイド分散系 (SP 法) の場合の結果を述べる。

一様流体の場合

一様流体の場合のシア流下の運動方程式を

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (2.8)$$

$$\rho \dot{\mathbf{v}} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f}^{shear}, \quad (2.9)$$

と書く。  $\mathbf{f}^{shear}$  は系にせん断をかける単位質量当たりの外力場である。これよりマクロな応力の定義は

$$\boldsymbol{\sigma}^{eff} = \frac{1}{V} \int dx \boldsymbol{\sigma} \quad (2.10)$$

である。これは局所的な応力が求められればその体積積分で計算できる。

外力  $\rho \mathbf{f}^{shear}$  を用いて  $\boldsymbol{\sigma}^{eff}$  を評価することを考える。2 階のテンソルについての恒等式、

$$\boldsymbol{\sigma} = [\nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{x})]^T - \mathbf{x} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.11)$$

<sup>1</sup>単純せん断流を解く方法は、境界壁の速度/力を境界条件で与える方法や、分子動力学シミュレーションにおける Lees–Edwards 境界条件に相当する Rogallo の動格子法 [10, 11] などがあるが、ここでは格子が歪まず境界層の問題がない本方法を用いた。

を用いると

$$\int d\mathbf{x}\boldsymbol{\sigma} = \int d\mathbf{x} \left[ [\nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{x})]^T - \mathbf{x}\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] \quad (2.12)$$

$$= \int d\mathbf{x} [-\mathbf{x}\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}] \quad (2.13)$$

$$= \int d\mathbf{x} \left[ \mathbf{x} \left( \rho \mathbf{f}^{shear} - \rho \dot{\mathbf{v}} \right) \right] \quad (2.14)$$

$$= \int d\mathbf{x} \mathbf{x} \rho \mathbf{f}^{shear} - \frac{d}{dt} \int d\mathbf{x} \rho \mathbf{v}, \quad (2.15)$$

である．ここで表面項を落とし，また非圧縮条件 ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ) を用いた．定常状態を考えると，全運動量の変化はゼロなので，結局

$$\boldsymbol{\sigma}^{eff} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} \mathbf{x} \rho \mathbf{f}^{shear}, \quad (2.16)$$

となる．

懸濁液 (Smoothed Profile 法) の場合

シア流下の懸濁液の運動量方程式を形式的に

$$\frac{d}{dt} (\rho_t \mathbf{v}) = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^{suspension} + \rho_t \mathbf{f}^{shear}, \quad (2.17)$$

$$\rho_t = (1 - \phi) \rho_f + \phi \rho_p, \quad (2.18)$$

と書く．ここに  $\boldsymbol{\sigma}^{suspension}$  は懸濁液に対する応力を表している．この  $\boldsymbol{\sigma}^{suspension}$  は計算できないので、応力の積分による表式 (2.10) は実行することが出来ない．

一方、シア流下の懸濁液の SP 法による速度場の方程式は

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \phi \mathbf{f}_p + \mathbf{f}^{shear}, \quad (2.19)$$

であるが、これを式 (2.17) と比較すると

$$\frac{1}{\rho_t} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^{suspension} = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \phi \mathbf{f}_p, \quad (2.20)$$

である．したがって懸濁液の応力の表現として

$$\boldsymbol{\sigma}^{eff} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} \mathbf{x} \rho_t \mathbf{f}^{shear}, \quad (2.21)$$

を得る．この評価式には位置ベクトルが陽に入っているが、測定したいマクロなせん断応力は、座標系の原点のとり方に依らないものである．これは  $\mathbf{f}^{shear}$  によって全系の並進運動が駆動されないことと対応する．以下、この事実を確認する．座標原点をずらして  $\mathbf{x} = \mathbf{x}' + \mathbf{x}_0$  とすると

$$\int d\mathbf{x} (\mathbf{x}' + \mathbf{x}_0) \rho_t \mathbf{f}^{shear} = \int d\mathbf{x} \mathbf{x}' \rho_t \mathbf{f}^{shear} + \mathbf{x}_0 \int d\mathbf{x} \rho_t \mathbf{f}^{shear}. \quad (2.22)$$

外力  $\mathbf{f}^{shear}$  はせん断流れを起こし，全系の並進を起こさないように制御されているので， $\int d\mathbf{x} \rho_t \mathbf{f}^{shear} = 0$  である．SP 法では式 (2.21) を用いてマクロな応力を評価している．

## 2.2 UDF 解説

### 2.2.1 入力パラメータの指定

constitutive\_eq として Shear\_Navier\_Stokes を選ぶとシア流下における Newton 流体中のコロイド粒子の運動のシミュレーションが行える。以下、入力 UDF ファイルで指定する変数について解説する。

constitutive\_eq.Shear\_Navier\_Stokes 以下で溶媒の情報を指定する。

- constitutive\_eq.Shear\_Navier\_Stokes.DX... 長さの単位量である格子幅  $\Delta$ 。
- constitutive\_eq.Shear\_Navier\_Stokes.RHO... 溶媒の密度。
- constitutive\_eq.Shear\_Navier\_Stokes.ETA... 溶媒の粘度。
- constitutive\_eq.Shear\_Navier\_Stokes.Shear\_rate... 剪断速度 (シアレート)。

particle\_spec[] 以下には粒子タイプの情報を入れる。

- particle\_spec[].Particle\_number... 粒子数。
- particle\_spec[].MASS\_RATIO... 粒子の流体に対する密度比。

粒子半径, 界面厚さは以下に情報を入れる。

- A\_XI... 界面の厚さ  $\xi$ 。Shear\_Navier\_Stokes を選んだ場合, 少なくとも  $\xi \geq 1$  を選ぶ必要がある。
- A... 粒子半径。

gravity 以下で重力に関する情報を入れる。

- gravity.G... 重力加速度。
- gravity.direction... 重力を加える方向を選ぶ。

粒子間力について Lennard-Jones ポテンシャルのタイプを決める。

- EPSILON... Lennard-Jones ポテンシャルのエネルギーの単位を決める。
- LJ\_powers... Lennard-Jones ポテンシャルのべき指数を決める。

mesh 以下でシミュレーションサイズを決める (現在のバージョンは直方体のセルで周期境界条件のみ対応)。

- mesh.NPX...  $x$  方向のサイズは  $L_x = 2^{NPX}$ 。
- mesh.NPY...  $y$  方向のサイズは  $L_y = 2^{NPY}$ 。
- mesh.NPZ...  $z$  方向のサイズは  $L_z = 2^{NPZ}$ 。

time\_increment 以下で時間刻みを決める。

- time\_increment... auto を選べば時間刻みの上限である  $T_{dump} = \rho/\eta k_{max}^2$  を決める。ここで  $k_{max}$  は格子幅  $DX$  で決まる最大波数である。manual を選べば手動で値を入れる。
- time\_increment.auto.factor... 入力する値 factor を使って時間刻みは  $\Delta t = T_{dump} \times factor$  と決まる。
- time\_increment.manual.delta\_t... 手動で  $\Delta t$  の値を入れる。

switch 以下でシミュレーションの各種条件を決める。

- switch.ROTATION... 粒子の回転運動の運動方程式を解く場合は ON を選ぶ。

- `switch.HYDRO_int...` 流体について Navier–Stokes 方程式を解く場合は `Correct` を選ぶ。ただし `Shear_Navier_Stokes` の場合 `Correct` 以外の `switch` は実装されていない。
- `switch.Stokes...` Navier–Stokes 方程式を解く際、慣性項を考慮すれば `with advection` を選ぶ。慣性項を考慮しない Stokes 近似をする場合は `w/o advection` を選ぶ。ただし `Shear_Navier_Stokes` の場合 `w/o advection` は実装されていない。
- `switch.LJ_truncate...` 粒子間に Lennard–Jones ポテンシャルによる力について、引力項を含む通常の形 `OFF`、引力項を含まない斥力のみ `ON`、まったく力を加えない `NONE` から選ぶ。
- `switch.INIT_distribution...` 粒子の初期配置を、`uniform_random`(ランダム)、`random_walk`(正方格子からランダムにずれている)、`FCC`(FCC 格子)、`BCC`(BCC 格子)、`user_specify`(座標と速度はユーザによって指定される) から選ぶ。`user_specify` を選んだ場合、初期の粒子位置と速度をそれぞれ `user_specify.Particles[] .R` と `user_specify.Particles[] .v` に数値を入れる。入力するリストの数が `Particle_number` で指定した数より小さければ、Gourmet 上で `Edit->Add an array Element` として `user_specify.Particles[]` を増やすか直接 UDF ファイルを編集する。
- `switch.FIX_CELL...` 全速度の直流成分を 0、つまり  $v_{k=0} = 0$  とする。重力加速度を導入して沈降速度を測る場合これを `ON` にする。

`output` 以下にデータ出力の情報を入れる。

- `output.GTS...` データ出力のインターバルのステップ数。
- `output.Num_snap...` データ出力の回数。つまり全ステップ数は `GTS×Num_snap` で決まる。
- `output.AVS...` AVS 形式のデータ出力をする場合は `ON` を選ぶ。
- `output.AVS.ON.Out_dir...` AVS 形式のデータ出力をするディレクトリを入れる。たとえば `data` と指定すれば、事前に `./data` および `./data/avs/` のディレクトリを作成しておく必要がある。AVS の field ファイルは `./data/` に `data.fld` というファイル名で出力される。データファイルは `./data/avs/` に `data_*.dat` というファイル名で出力される。\*にはステップ数が入る。
- `output.AVS.ON.FileType...` AVS データファイルのフォーマットを `Binary` か `ASCII` か選ぶ。
- `output.UDF...` 出力 UDF をする場合は `ON` を選ぶ。

出力 UDF の `Particles[]` 以下には各粒子の座標と速度を `output.Num_snap` で指定した数だけレコードデータが保存される。

`resume` 以下で中断した計算を再計算する再開 UDF について指定する。

- `resume.caclucation...` `NEW` を選べば新しい計算を始める。前回計算終了したときの計算ステップ数、粒子座標・速度・角速度、溶媒速度場、イオン密度場の情報を読み込んで計算を再開させたい場合は `CONTINUE` を選ぶ。再開 UDF ファイルの `resume.CONTINUE.Saved_Data` 以下にデータはセーブされる。この場合、前回終了時にできる再開 UDF を入力 UDF として計算を再開する。使用方法は 4.6 節で詳しく解説する。

### 2.2.2 空間単位と時間単位

長さの単位としてを格子幅  $\Delta$  を採用している。

時間の単位については以下の点に注意する。

- Navier–Stokes 方程式で  $\rho = \eta = \Delta = 1$  となるような単位系を採用している。

- 仮に入力 udf ファイルで  $RHO = A$ ,  $ETA = B$ ,  $DX = C$  と入力した場合, 最大波数  $k_{max}$  は  $C$  を用いて与えられ, 時間刻みの上限は運動量の拡散時間より  $T_{dump} = (A/B)/k_{max}^2$  と与えられる. 時間刻み  $\Delta t$  は  $T_{dump} \times \text{factor}$  で調整する. ただし時間の単位自体は  $\rho = \eta = \Delta = 1$  の場合と同じである.



## 第3章 荷電コロイド粒子の電気泳動

水のような誘電率が非常に大きい溶媒にコロイド粒子が分散しているとき、コロイド表面にある解離基からイオンが放出されて粒子表面は電荷を帯びる。放出されたイオンは粒子表面に静電的に引き寄せられるが、同時に熱ゆらぎによって拡散され、コロイド粒子周りに電気二重層とよばれる雲のようなイオン雰囲気を形成する。平衡状態のコロイド分散系の性質は Poisson–Boltzmann 方程式によって記述され、これを線型化した Debye–Hückel 近似を用いて見通しの良い理解を得ることができる。これに対して電気泳動をはじめとした界面動電現象とよばれる現象では、粒子とイオン分布の挙動は流体力学相互作用と静電相互作用の競合によって決定される。両者の競合の結果としてイオン分布は粒子の運動に追従できず、電気二重層は球対称から歪み平衡状態とは異なる状況が起こる。このような複雑な状況を解析するには、理論的には簡単な近似を導入する他なく、さらに計算機シミュレーションによっても正しく再現されたことはこれまでほとんどなかった。

本プロジェクトではこの状況を打破すべく Smoothed Profile (SP) 法という新しいシミュレーション方法の開発を行ってきた [7, 12, 8, 13]。SP 法ではコロイドは粒子描像のまま扱う。その一方で、溶媒およびイオンについては連続体として粗視化された密度場として与える。また、連続体描像において通常階段関数によって表現されるコロイド粒子と溶媒の界面を、滑らかな界面関数を用いて固定直交格子上で表わすことで数値計算上の困難を克服している。このように粒子描像と連続体描像を併用することで、両者の自由度とそれらのあいだの相互作用を物理的に正しく記述し、マルチスケールにまたがる複雑な現象の解析を可能にするという大きな特徴を有している。また SP 法では、コロイド分散系の動的挙動を決定するうえで重要な役割を果たす流体力学相互作用を Navier–Stokes 方程式を直接数値計算することで解決している [7, 8]。この計算の実現のために、滑らかな界面関数を前提としてコロイド粒子 (運動方程式)・イオン分布 (移流拡散方程式)・溶媒速度場 (Navier–Stokes 方程式) の 3 つの自由度とそれらのカップリングをコンシステントに解くためのフォーマリズムを構成した。これにより、定量的な電気泳動シミュレーションに世界で初めて成功した [13]。以下、KAPSEL 内部で考慮されている基本方程式を説明し、同時に背景にある理論について簡単に触れる。

### 3.1 基本方程式

文献 [8, 13] にしたがってシミュレーションに必要な電気流体力学の基本方程式を概観する。電解質溶媒中に分散している半径  $a$  の球状コロイド粒子  $N$  個を考える。また溶媒の誘電率  $\epsilon$  は、空間的に一様であるとする。SP 法では粒子と溶媒の界面を有限な厚さ  $\xi$  をもつ滑らかな関数  $\phi(\mathbf{r}) \in [0, 1]$  によってあらわす。固定直交格子上で粒子領域を  $\phi = 1$ 、溶媒領域を  $\phi = 0$ 、界面領域を  $0 < \phi < 1$  で表現している。この様な直交格子状で  $\phi(\mathbf{r})$  を用いた方法としては、他に Tanaka–Araki [14] や Kajishima ら [15] の方法がある。界面関数を導入することによって、非構造格子を用いた有限要素法などと比べた場合に圧倒的な計算効率の向上を実現できる。コロイド粒子の表面は一様に帯電していると仮定し、1 粒子あたりの帯電量は  $Ze$  であるとする。通常の連続体描像では、粒子表面電荷分布はデルタ関数を用いて表される。そのため有限要素法などでは、適切な境界適合格子が用いられ計算効率の大きな枷となっている。それに対して、SP 法ではこの粒子表面電荷分布  $eq(\mathbf{r})$  についても滑らかな分布を用いる。例として界面関数  $\phi$  の 1 階微分を用いると

$$eq(\mathbf{r}) = \frac{Ze|\nabla\phi(\mathbf{r})|}{4\pi a^2}, \quad (3.1)$$

のように表現される。界面関数  $\phi(\mathbf{r})$  が  $\xi \rightarrow 0$  でステップ関数に帰着するように構成されているのと同様に、 $q(\mathbf{r})$  も  $\xi \rightarrow 0$  とすればデルタ関数に帰着するように構成されている。

### 3.1.1 移流拡散方程式

価数  $Z_\alpha$  をもつ  $\alpha$  種イオンの密度分布  $C_\alpha$  を

$$C_\alpha(\mathbf{r}, t) = (1 - \phi(\mathbf{r}, t))C_\alpha^*(\mathbf{r}, t) \quad (3.2)$$

のように計算領域全体で定義する。イオンが存在する領域は  $(1 - \phi)$  によって表現されている。 $C_\alpha^*(\mathbf{r}, t)$  は計算のための補助変数であり、計算領域全体で滑らかに定義されている。コロイドの領域 ( $\phi = 1$ ) における  $C_\alpha^*$  に物理的な意味はない。粒子表面電荷分布を含めた全電荷分布は

$$\rho_e(\mathbf{r}) = e \sum_\alpha Z_\alpha C_\alpha(\mathbf{r}) + eq(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

である。このとき初期分布は電気的中性条件  $\int \rho_e d\mathbf{r} = 0$  を満たすようにとられる。

補助イオン密度  $C_\alpha^*$  の時間発展は移流拡散方程式:

$$\partial_t C_\alpha^* = -\nabla \cdot C_\alpha^* \mathbf{v} + \Gamma_\alpha \nabla \cdot (C_\alpha^* \nabla \mu_\alpha), \quad (3.4)$$

にしたがうとする。これは溶媒速度場  $\mathbf{v}$  による移流と、化学ポテンシャル  $\mu_\alpha$  の勾配による拡散の2つの項からなる。 $C_\alpha^*$  は移流拡散方程式にしたがうので、 $\int d\mathbf{r} C_\alpha^*$  は保存する。

イオンがコロイド粒子内部に浸透しないことは、イオン拡散流速の界面法線方向成分が0となる条件として考慮される。すなわち、 $\mathbf{n} \cdot \nabla \mu_\alpha = 0$  である [8, 13]。ここで  $\mathbf{n}$  は粒子表面における(外向き)法線方向ベクトルを表す。界面関数を用いると  $\mathbf{n} = -\nabla \phi / |\nabla \phi|$  と表すことができる。また  $\Gamma_\alpha$  は  $\alpha$  種イオンの Onsager 輸送係数であり、イオンの摩擦係数および拡散係数とは  $f_\alpha = 1/\Gamma_\alpha$ ,  $D_\alpha = k_B T \Gamma_\alpha$  のような関係にある。イオンの化学ポテンシャルは

$$\mu_\alpha = k_B T \ln C_\alpha^* + Z_\alpha e (\Psi - \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.5)$$

とする [16]。  $\mathbf{E}$  は外部電場をあらわし、静電ポテンシャル  $\Psi(\mathbf{r})$  は Poisson 方程式:

$$\epsilon \nabla^2 \Psi = -\rho_e \quad (3.6)$$

を解いて得られる。この化学ポテンシャルにしたがうイオンは平衡状態において Poisson-Boltzmann 分布となる。

### 3.1.2 Navier-Stokes 方程式

溶媒流動は非圧縮性の流れ ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ) である。溶媒の速度場  $\mathbf{v}$  は Navier-Stokes 方程式:

$$\rho(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \rho_e (\nabla \Psi - \mathbf{E}) + \phi \mathbf{f}_p \quad (3.7)$$

にしたがう。 $\rho, \eta, p$  はそれぞれ溶媒の密度、粘性係数、圧力をあらわす。ここで流体には静電気力  $-\rho_e (\nabla \Psi - \mathbf{E})$  が働いていることに注意されたい。外力項  $\phi \mathbf{f}_p$  は、これは粒子の剛体性を保証するための強制力をあらわしている。すなわち  $\phi \mathbf{f}_p$  によって粒子表面の粘着境界条件が考慮される。詳しくは文献 [7, 8] に定義されている。

### 3.1.3 運動方程式

質量  $M_p$  をもつ  $i$  番目コロイド粒子の位置および速度  $\{\mathbf{R}_i, \mathbf{V}_i\}$  は運動方程式:

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i, \quad (3.8)$$

$$M_p \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^{other} \quad (3.9)$$

によって時間発展する。ここで  $\mathbf{F}_i^H$  は流体から受ける力をあらわし、固液間での運動量収支を表している [8]。また  $\mathbf{F}_i^{other}$  は Lennard-Jones ポテンシャルなど粒子間のポテンシャルによる力である。ここでは省略したが粒子の回転運動も同様に考慮されている [8]。以上がシミュレーションに必要な方程式である。

## 3.2 電気二重層の性質

電気二重層の構造を定量的に扱うための基礎は Poisson–Boltzmann 方程式である。

### 3.2.1 Poisson–Boltzmann 方程式

外部電場がない ( $E = 0$ ) とき, 式 (3.5) のもとでイオンの平衡分布を求める. 化学ポテンシャルが一様,  $\mu_\alpha = cst.$ , になったとき, 平衡イオン分布として

$$C_\alpha^*(\mathbf{r}) = \bar{C}_\alpha \exp\left(-\frac{Z_\alpha e \Psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

を得る. これは静電ポテンシャル  $\Psi$  のもとでの Boltzmann 分布である. これは式 (3.6) とあわせて Poisson–Boltzmann 方程式とよばれる.

### 3.2.2 Debye–Hückel 近似と Debye 遮蔽長

$z$ :  $z$  対称電解質溶媒中にある 1 個の球状コロイド粒子を考える. Poisson–Boltzmann 方程式は

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \frac{2ze\bar{C}}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\Psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right), \quad (3.11)$$

となる [2, 17]. 無限遠方での境界条件は  $\Psi|_{r=\infty} = 0$  および  $C^*|_{r=\infty} = \bar{C}$  である. 粒子表面における境界条件は

$$\nabla \Psi|_{\text{surface}} = -\frac{\sigma e}{\epsilon}, \quad (3.12)$$

であり, ここで表面電荷密度  $\sigma e = Ze/4\pi a^2$  である. すなわち表面電荷一定の境界条件を考えている.  $ze\Psi/k_B T \ll 1$  を仮定し式 (3.11) を線形化する近似は Debye–Hückel 近似と呼ばれる.

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \frac{2z^2 e^2 \bar{C}}{k_B T \epsilon} \Psi = \kappa^2 \Psi, \quad (3.13)$$

となる. このとき, 長さの次元をもつ定数

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\sqrt{8\pi\lambda_B z^2 \bar{C}}}, \quad (3.14)$$

は Debye 遮蔽長とよばれる. ここで  $\lambda_B = e^2/4\pi k_B T \epsilon$  は Bjerrum (Bjerrum) 長である. 一般の電解質の場合は,

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_B \sum_\alpha Z_\alpha^2 \bar{C}_\alpha}}, \quad (3.15)$$

である. 今, 系は球対称なので動径方向  $r = |\mathbf{r}|$  についてのみ考えればよく,

$$\frac{d^2 \Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \kappa^2 \Psi \quad (3.16)$$

という式に帰着する. この一般解は Yukawa 型ポテンシャル

$$\Psi(r) = \Psi_0 \frac{a}{r} \exp[-\kappa(r-a)], \quad (3.17)$$

である. コロイド電荷による静電力は  $\kappa^{-1}$  の程度で遮蔽される.  $\kappa^{-1}$  は, 表面電荷に異符号イオンが引き寄せられるクーロン力の効果と, イオンの局在をかき消そうとする熱拡散のつり合う距離と考えることができる. したがって Debye 遮蔽長  $\kappa^{-1}$  は電気二重層の厚さとみなすことができる. 温度が高く熱エネルギー  $k_B T$  が大きい場合  $\kappa^{-1}$  は大きくなる. またイオン強度 ( $\sum_\alpha Z_\alpha^2 \bar{C}_\alpha / 2$ ) が大きいほど, イオンによる遮蔽効果が大きくなり

$\kappa^{-1}$  は小さくなる. たとえば  $z:z$  対称電解質溶媒中をとして, バルク塩濃度  $\bar{C}$  を考えるとする. 媒質を  $25^\circ\text{C}$  の水とするとビヨルン長は  $\lambda_B = 0.72\text{nm}$  となり, 実際の数値を入れると式 (3.14) は

$$\kappa^{-1} = \frac{0.3}{z\sqrt{\bar{C}}} \text{ (nm)} \quad (3.18)$$

となる.  $z = 1, \bar{C} = 0.1\text{M}$  では  $\kappa^{-1} = 1\text{nm}$ ,  $z = 1, \bar{C} = 0.001\text{M}$  では  $\kappa^{-1} = 10\text{nm}$  となっている.

表面電位  $\Psi(r = a) = \Psi_0$  は境界条件  $d\Psi/dr(r = a) = -\sigma e/\epsilon$  から定まる.  $\Psi$  と表面電荷密度  $\sigma e$  の関係は,

$$\sigma e = \epsilon\kappa\Psi_0(1 + (\kappa a)^{-1}), \quad (3.19)$$

となる. すなわち表面電荷の増加に対して, 表面電位が線型に増加する関係を与える. 表面電位が大きいところでは Debye-Hückel 近似は適用できない. 実際は表面電荷の増加に対して表面電位はしだいに増加しにくくなる. このときの関係式は Poisson-Boltzmann 方程式を解くことによって得られるが, 1:1 電解質溶媒に対する近似式が Loeb-Overbeek-Wiersema [2] あるいは Ohshima-Healy-White [17, 18] によって提案されている.

### 3.3 電気泳動の原理

外部から電場  $E$  をかけると,  $Ze$  に帯電したコロイド粒子は静電気力  $ZeE$  を受けて動き出す. 粒子は静電気力によって加速するが流体から粘性抵抗力を受け, 両者がつり合ったところで定常速度  $V$  に達し等速運動をする. 粘性抵抗力を半径  $a$  の球状粒子に対する  $6\pi\eta aV$  の Stokes 抵抗と仮定すると, 力のつりあいは,

$$ZeE = 6\pi\eta aV \quad (3.20)$$

と書け, 電気泳動易動度は

$$\frac{V}{E} = \frac{Ze}{6\pi\eta a} \quad (3.21)$$

となる. しかしこれは適当ではなく, 実際の電気泳動易動度はこの値よりも小さくなる. これはコロイド周囲のイオン雰囲気にも静電気が働いたため, イオン雰囲気運動および静電気が考慮されていないことによる. コロイドの泳動はイオン雰囲気運動も伴うので, 泳動速度はその分遅くなる. さらに電気二重層が球対称から歪めばそれによる力も考慮しなくてはならず, 理論的な解析は極めて複雑なものとなる. そこで簡単なモデルについて電気泳動度に対する解析がいくつかなされている [2, 17].

#### 3.3.1 Smoluchowski の式

粒子半径  $a$  が電気二重層の厚さ  $\kappa^{-1}$  よりも非常に大きい  $\kappa a \gg 1$  のとき Smoluchowski の式を適用することができる. この場合, 電気二重層厚さが無限に薄い極限となるので, 粒子表面の曲率を無視して, 粒子表面を平板とみなすことができる. 平板に平行な ( $x$  方向とする) 外部電場  $E_x$  が加わっているとする. 粒子に固定した座標系を考えて, 粒子の上に乗って液体の動きを見ると, 粒子から無限に離れたところの流体は  $-V$  の速度をもつことになる. 粘性抵抗力と静電気力のつりあいを考えると,

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \sum_{\alpha} eC_{\alpha} E_x = 0 \quad (3.22)$$

となる. Poisson 方程式によってイオン分布は静電ポテンシャルの 2 階微分と関係しているので,

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \epsilon \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} E_x \quad (3.23)$$

となる. 無限遠方で速度勾配, ポテンシャル勾配, ポテンシャルそれぞれ 0 という境界条件のもと積分して

$$\eta[v_x(y) + V] - \epsilon E \Psi(y) = 0 \quad (3.24)$$

となる. すると粒子表面 ( $y = 0$ ) で速度 0 であるので,

$$\frac{V}{E} = \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad (3.25)$$

という Smoluchowski の式を得ることができる. ここでゼータ電位  $\zeta$  は本来はすべり面での電位として定義されるのだが粒子表面における電位  $\Psi(0)$  と置き換えられている.

### 3.3.2 Hückel の式

Smoluchowski の状況とは逆に, 粒子が電気二重層の厚さに対して非常に小さい  $\kappa a \ll 1$  の極限を考える. つまり  $Ze$  が点電荷の極限の場合は Hückel の式を適用することができる. 式 (3.21) において, 粒子表面のポテンシャルをクーロンポテンシャル

$$\zeta = \frac{Ze}{4\pi\epsilon a} \quad (3.26)$$

で与えると

$$\frac{V}{E} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad (3.27)$$

という Hückel の式が得られる.

### 3.3.3 Henry の式および O'Brien–White による解析

式 (3.25) と式 (3.27) を結び付けるものとして一般の  $\kappa a$  に対して Henry の式

$$\frac{V}{E} = f(\kappa a) \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad (3.28)$$

が知られている.  $f(\kappa a)$  は Henry 係数といわれ

$$f(\kappa a) = 1 - 5 \exp(\kappa a) E_7(\kappa a) + 2 \exp(\kappa a) E_5(\kappa a) \quad (3.29)$$

$$= \frac{2}{3} + \frac{(\kappa a)^2}{24} - \frac{5(\kappa a)^3}{72} - \frac{(\kappa a)^4}{144} + \frac{(\kappa a)^5}{144} + \left[ \frac{(\kappa a)^4}{12} - \frac{(\kappa a)^6}{144} \right] \exp(\kappa a) E_1(\kappa a) \quad (3.30)$$

で定義される. ここで  $E_n(\kappa a)$  は  $n$  次積分指数関数である. Smoluchowski の式は  $f = 1 (\kappa a \rightarrow \infty)$ , Hückel の式は  $f = 2/3 (\kappa a \rightarrow 0)$  に対応する (Fig. 3.1).

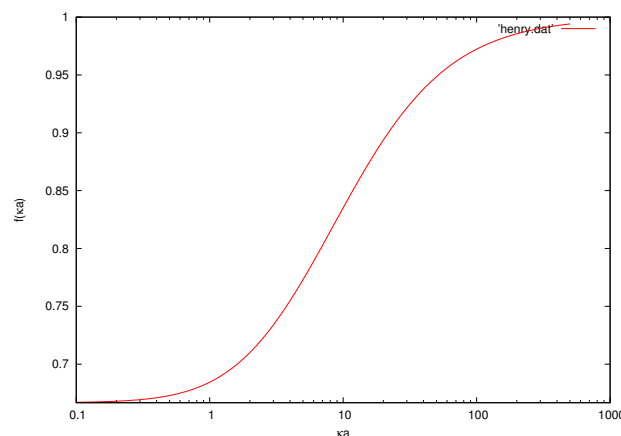


Fig. 3.1: Henry 係数  $f(\kappa a)$ .

Henry の式 (3.28) はゼータ電位に対して線形な関係式であり, ゼータ電位が低い場合にのみ適用できる. ゼータ電位が高くなると電気二重層の変形の効果 (緩和効果とよばれる) を考慮しなければならない. O'Brien–White は一般の  $\kappa a, \zeta$  に対して電気泳動度とゼータ電位の関係を数値解析によって提案している [19]. その後, Ohshima–Healy–White による  $\kappa a \geq 10$  に対する解析式が提案されている [20].

## 3.4 UDF 解説

### 3.4.1 入力パラメータの指定

`constitutive_eq` として `Electrolyte` を選ぶと荷電コロイドの運動や、外部電場の下での電気泳動現象をシミュレートすることができる<sup>1</sup>。以下、入力 UDF ファイルで指定する変数について解説する。

`constitutive_eq.Electrolyte` 以下には溶媒とイオン分布の情報を入れる。

- `constitutive_eq.Electrolyte.DX`... 長さの単位量である格子幅  $\Delta$ 。
- `constitutive_eq.Electrolyte.RHO`... 溶媒の密度。
- `constitutive_eq.Electrolyte.ETA`... 溶媒の粘度。
- `constitutive_eq.Electrolyte.kBT`... 温度  $T$  に対する熱エネルギー。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Dielectric_cst`... 溶媒の誘電率。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Init_profile`... イオン分布の初期設定について `Uniform` か `Poisson Boltzmann` を選ぶ。 `Poisson Boltzmann` を選ぶと、特に多粒子のときに時間がかかることがあるので注意する。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Add_salt`... `saltfree` であれば粒子表面とは反対符号のイオン 1 種類, `salt` であれば正負 2 種類のイオンを考慮する。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Add_salt.saltfree.Valency_counterion`... 対イオンの価数。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Add_salt.saltfree.Onsager_coeff_counterion`... 対イオンの Onsager 輸送係数。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Add_salt.salt.Valency_positive_ion`... 正イオンの価数。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Add_salt.salt.Valency_negative_ion`... 負イオンの価数。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Add_salt.salt.Onsager_coeff_positive_ion`... 正イオンの Onsager 輸送係数。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Add_salt.salt.Onsager_coeff_negative_ion`... 負イオンの Onsager 輸送係数。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Add_salt.salt.Debye_length`... Debye 遮蔽長を指定すると対応する塩濃度が設定される。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Electric_field`... 外部電場の ON, OFF を選択する。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Electric_field.ON`... DC(直流電場) か AC(交流電場) を選択する。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Electric_field.ON.DC.Ex`...  $x$  方向電場の強さ。交流電場の場合も同じ。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Electric_field.ON.DC.Ey`...  $y$  方向電場の強さ。交流電場の場合も同じ。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Electric_field.ON.DC.Ez`...  $z$  方向電場の強さ。交流電場の場合も同じ。
- `constitutive_eq.Electrolyte.Electric_field.ON.AC.Frequency`... 交流電場の周波数

`particle_spec[]` 以下には粒子タイプの情報を入れる。

- `particle_spec[].Particle_number`... 粒子数。
- `particle_spec[].MASS_RATIO`... 粒子の比重。

<sup>1</sup>`constitutive_eq` の他の switch として, `Newton` 流体中のコロイド粒子の運動は `Navier Stokes` を, シア流下における `Newton` 流体中のコロイド粒子の運動は `Shear Navier Stokes` を選べばシミュレートすることができる。

- `particle_spec[]`.Surface\_charge... 粒子表面電荷の帯電量.

粒子半径, 界面厚さは以下に情報を入れる.

- `A_XI`... 界面の厚さ  $\xi$ . Electrolyte を選んだ場合, 界面関数の 1 階微分  $\nabla\phi$  を使用しているため, 一番最小の界面の厚さは  $\xi = 2$  である.
- `A`... 粒子半径.

`gravity` 以下で重力に関する情報を入れる.

- `gravity.G`... 重力加速度.
- `gravity.direction`... 重力を加える方向を選ぶ.

粒子間力について Lennard-Jones ポテンシャルのタイプを決める.

- `EPSILON`... Lennard-Jones ポテンシャルのエネルギーの単位を決める.
- `LJ_powers`... Lennard-Jones ポテンシャルのべき指数を決める.

`mesh` 以下でシミュレーションサイズを決める (現在のバージョンは直方体のセルで周期境界条件のみ対応).

- `mesh.NPX`...  $x$  方向のサイズは  $L_x = 2^{\text{NPX}}$ .
- `mesh.NPY`...  $y$  方向のサイズは  $L_y = 2^{\text{NPY}}$ .
- `mesh.NPZ`...  $z$  方向のサイズは  $L_z = 2^{\text{NPZ}}$ .

`time_increment` 以下で時間刻みを決める.

- `time_increment`... `auto` を選べば時間刻みの上限である  $T_{dump} = \min(\rho/\eta k_{max}^2, 1/k_B T T_\alpha k_{max}^2)$  を決める. ここで  $k_{max}$  は格子幅  $DX$  で決まる最大波数である. `manual` を選べば手動で値を入れる.
- `time_increment.auto.factor`... 入力する値 `factor` を使って時間刻みは  $\Delta t = T_{dump} \times \text{factor}$  と決まる.
- `time_increment.manual.delta.t`... 手動で  $\Delta t$  の値を入れる.

`switch` 以下でシミュレーションの各種条件を決める.

- `switch.ROTATION`... 粒子の回転運動の運動方程式を解く場合は `ON` を選ぶ.
- `switch.HYDRO_int`... 流体について Navier-Stokes 方程式を解く場合は `Correct` を選ぶ. ただし Electrolyte の場合 `Correct` 以外の `switch` は実装されていない.
- `switch.Stokes`... Navier-Stokes 方程式を解く際, 慣性項を考慮すれば `with advection` を選ぶ. 慣性項を考慮しない Stokes 近似をする場合は `w/o advection` を選ぶ. ただし Electrolyte の場合 `w/o advection` は実装されていない.
- `switch.LJ.truncate`... 粒子間に Lennard-Jones ポテンシャルによる力について, 引力項を含む通常の形 `OFF`, 引力項を含まない斥力のみ `ON`, まったく力を加えない `NONE` から選ぶ.
- `switch.INIT.distribution`... 粒子の初期配置を, `uniform_random`(ランダム), `random_walk`(正方格子上からランダムにずれている), `FCC`(FCC 格子上), `BCC`(BCC 格子上), `user_specify`(座標と速度はユーザーによって指定される) から選ぶ. `user_specify` を選んだ場合, 初期の粒子位置と速度をそれぞれ `user_specify.Particles[]`.`R` と `user_specify.Particles[]`.`v` に数値を入れる. 入力するリストの数が `Particle_number` で指定した数より小さければ, Gourmet 上で `Edit`->`Add an array Element` として `user_specify.Particles[]` を増やすか直接 UDF ファイルを編集する.

- switch.FIX\_CELL... 全速度の直流成分を 0, つまり  $v_{k=0} = 0$  とする. 重力加速度を導入して沈降速度を測る場合これを ON にする.

output 以下にデータ出力の情報を入れる.

- output.GTS... データ出力のインターバルのステップ数.
- output.Num\_snap... データ出力の回数. つまり全ステップ数は  $GTS \times \text{Num\_snap}$  で決まる.
- output.AVS... AVS 形式のデータ出力をする場合は ON を選ぶ.
- output.AVS.ON.Out\_dir... AVS 形式のデータ出力をするディレクトリを入れる. たとえば data と指定すれば, 事前に ./data および ./data/avs/ のディレクトリを作成しておく必要がある. AVS の field ファイルは ./data/ に data.fld というファイル名で出力される. データファイルは ./data/avs/ に data\_\*.dat というファイル名で出力される. \*にはステップ数が入る.
- output.AVS.ON.FileType... AVS データファイルのフォーマットを Binary か ASCII か選ぶ.
- output.UDF... 出力 UDF をする場合は ON を選ぶ.

出力 UDF の Particles[] 以下には各粒子の座標と速度を output.Num\_snap で指定した数だけレコードデータが保存される.

resume 以下で中断した計算を再計算する再開 UDF について指定する.

- resume.caclucation... NEW を選べば新しい計算を始める. 前回計算終了したときの計算ステップ数, 粒子座標・速度・角速度, 溶媒速度場, イオン密度場の情報を読み込んで計算を再開させたい場合は CONTINUE を選ぶ. 再開 UDF ファイルの resume.CONTINUE.Saved\_Data 以下にデータはセーブされる. この場合, 前回終了時にできる再開 UDF を入力 UDF として計算を再開する. 使用方法は 4.6 節で詳しく解説する.

### 3.4.2 空間単位と時間単位

長さの単位としてを格子幅  $\Delta$  を採用している.

時間の単位については以下の点に注意する.

- Navier-Stokes 方程式で  $\rho = \eta = \Delta = 1$  となるような単位系を採用している.
- 仮に入力 udf ファイルで  $RHO = A, ETA = B, DX = C$  と入力した場合, 最大波数  $k_{max}$  は  $C$  を用いて与えられ, 時間刻みの上限は運動量の拡散時間より  $T_{dump} = (A/B)/k_{max}^2$  と与えられる. 時間刻み  $\Delta t$  は  $T_{dump} \times \text{factor}$  で調整する. ただし時間の単位自体は  $\rho = \eta = \Delta = 1$  の場合と同じである.
- Electrolyte の場合,  $(A/B)/k_{max}^2$  と  $(1/k_B T \Gamma_\alpha)/k_{max}^2$  の小さな方を  $T_{dump}$  とする. この場合でも時間の単位は  $\rho = \eta = \Delta = 1$  となるようにとる.



## 第4章 チュートリアル

### 4.1 実行方法

KAPSEL は,

```
% kapsel -Iinput.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

のように実行する. `-I` で入力 UDF, `-O` で出力 UDF, `-D` で定義 UDF, `-R` で再開 UDF を指定して実行する. いずれのオプションも省略することはできないことに注意する. 再開 UDF については 4.6 節で解説する.

### 4.2 計算例

#### 4.2.1 シア下の懸濁液の流動

入力 UDF として `shear.udf` を用いればよい. 具体的には `./data/` と `./data/avs/` が作成されていることを確認した上で以下を実行する.

```
% kapsel -Ishear.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

この例 (Fig. 4.1) ではメッシュサイズ  $64 \times 64 \times 64$  でシアレート  $S = 0.01$ , 粒子半径  $a = 4$ , 界面厚さ  $\xi = 1$ , 粒子数 288 個で計算している. このとき粒子体積分率は  $\varphi = 29\%$ .

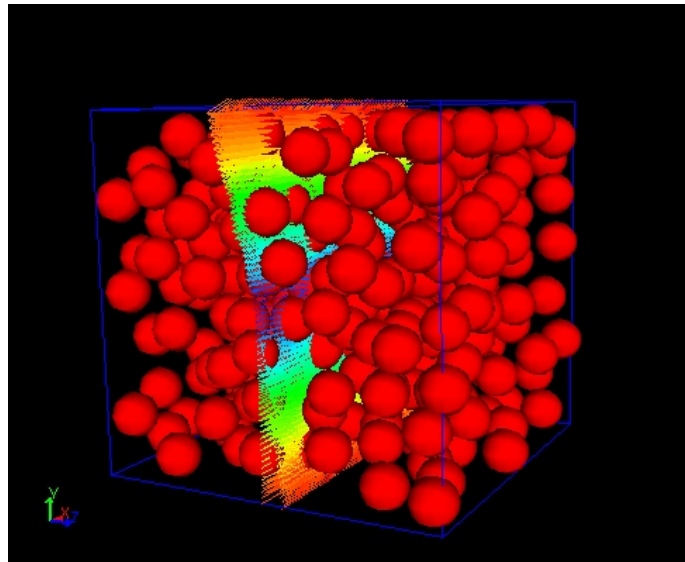


Fig. 4.1: シア下の懸濁液の流動. スパン ( $z$ -) 方向中間面の速度場が矢印で表示されている.

`constitutive_eq` として `Shear_Navier_Stokes` を選ぶと標準エラー出力に

```
#1:dev_sigma_yx 2:shear_rate_obs 3:shear_rate ...
```

```
0.00647023 -0.00449194 0.01 ...
```

```
:
```

のようなデータが出力される. これは 1 列目がせん断応力, 2 列目が実現されているシアレート, 3 列目が入

力されたシアレート：の時系列となっている．シミュレーションが終わると、最終行には上記データの過渡を除いた時間平均値が出力される．現在のところ、このデータは UDF に出力されない．

#### 4.2.2 1 粒子電気泳動

1 粒子の電気泳動シミュレーションの計算例は、入力 UDF として `sample1.udf` を用いればよい．具体的には `./data/` と `./data/avs/` が作成されていることを確認した上で以下を実行する．

```
% kapsel -Isample1.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

この例ではメッシュサイズ  $64 \times 64 \times 64$  で 1:1 電解質溶媒を考え、半径  $a = 5$ 、界面厚さ  $\xi = 2$ 、帯電量  $Z = -100$ 、電場  $E_x = 0.1$ 、Debye 遮蔽長  $\kappa^{-1} = 10$  で計算している．Fig. 4.3 には泳動速度の時間発展を示した．静電気力と流体抵抗力がつりあうところで定常速度を実現していることがわかる．

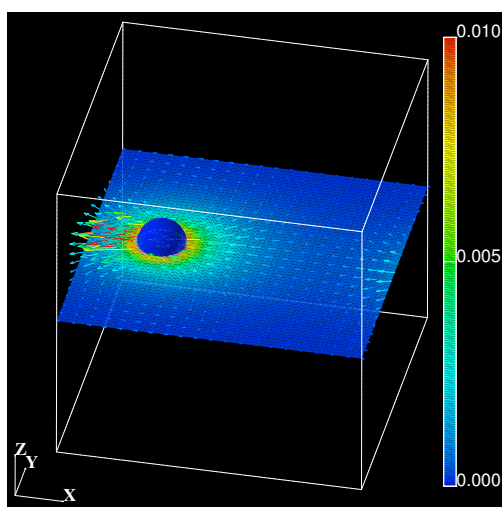


Fig. 4.2:  $+x$  方向に印加された外部電場  $E$  によって電気泳動するコロイド粒子 (青色) の様子．濃淡は電荷密度分布を、矢印は溶媒速度場をあらわす．

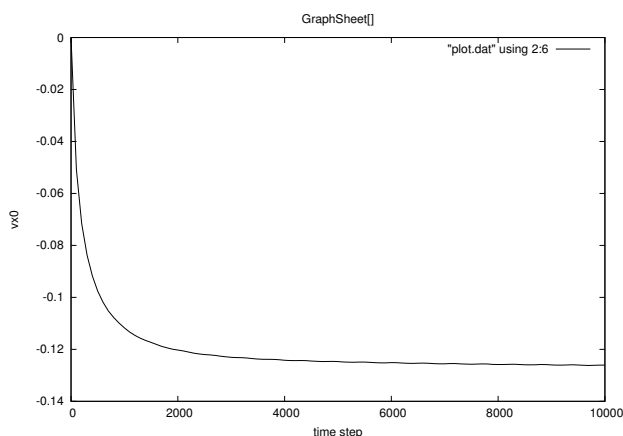


Fig. 4.3: コロイド粒子の泳動速度の時間発展．

## 4.2.3 多粒子電気泳動

粒子数を 32 個とした電気泳動シミュレーションは `sample2.udf` で計算できる. その他のパラメータは 1 粒子と同じである.

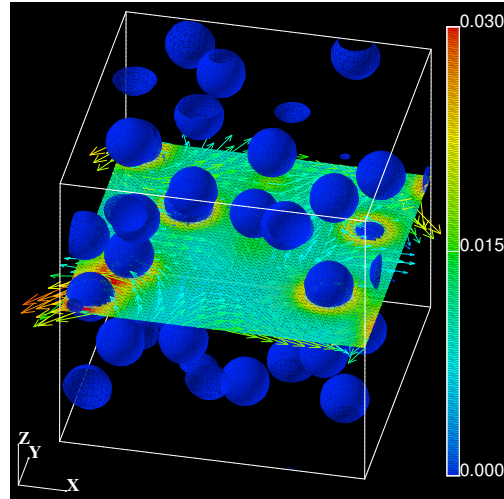


Fig. 4.4:  $+x$  方向に印加された外部電場  $E$  によって電気泳動するコロイド粒子 (青色) の様子.

## 4.2.4 正負に帯電した粒子混合系の電気泳動

正に帯電したコロイド粒子を 64 個, 負に帯電したコロイド粒子を 64 個の混合系の電気泳動は `sample3.udf` で計算できる. その他のパラメータは 1 粒子と同じである.

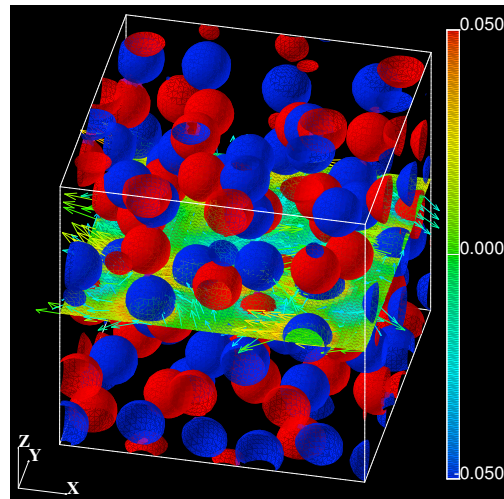


Fig. 4.5:  $+x$  方向に印加された外部電場  $E$  によって電気泳動する正に帯電したコロイド粒子 (赤色) と負に帯電したコロイド粒子 (青色) の様子. 正符号コロイドは  $+x$  方向に, 負符号コロイドは  $-x$  方向に泳動している.

### 4.3 AVS/Express による可視化

output.AVS を ON として AVS 形式のファイルを出力する。AVS/Express<sup>1</sup>で `avs_charge.v` ファイルを読み込み `Read_field` モジュールにフィールドファイル `data.fld` を指定すると粒子、溶媒速度場、電荷分布をそれぞれ可視化することができる。粒子は表面電荷  $Z_e$  の値をもとにカラー表示している。Fig. 4.2, Fig. 4.4, Fig. 4.5 は `avs_charge.v` を用いて可視化している。

### 4.4 Gourmet による可視化

Gourmet を起動して `output.udf` を読み込み、Gourmet の Python パネルで KAPSEL に付属の Python スクリプト `show_field.py` を Load してから Run するとグラフィックウインドウが開き、粒子、溶媒速度場、電荷密度分布の可視化が行われる<sup>2</sup>。そして、グラフィックウインドウの最下段にある再生ボタンをクリックすればアニメーションがスタートする。粒子は出力 UDF にレコードデータとして出力される粒子座標データをもとに可視化しているので、`output.UDF` を ON とする必要がある。さらに溶媒速度場と電荷密度分布は AVS 形式で出力される Binary ファイルを読み込んでいるので、`output.AVS` を ON としてさらに `output.AVS.ON.FileType` を Binary にする必要がある。

### 4.5 gnuplot によるグラフ化

UDF に出力されたレコードデータから粒子の位置、速度の時系列変化を `gnuplot`<sup>3</sup>を用いてグラフ化することができる [1]。Gourmet を起動して `output.udf` を読み込み、Gourmet の Python パネルで KAPSEL に付属の Python スクリプト `plot.py` を Load してから Run すると、粒子の位置、速度を格納しているレコードデータからグラフ描画用シートを作成することができる。データをプロットするためには“View”ボックスで Tree についているチェックを Table に変更し、変数の一覧に GraphSheet があるので選択して GraphSheet のデータをブラウズする。そして、Gourmet の Plot パネルで Make してから Plot すると Fig. 4.3 のようなグラフを描くことができる。線種が多すぎて見づらいときは Plot パネルのエディター中に作成された plot コマンドから不要な部分を削除すればよい。Gourmet から `gnuplot` を呼び出す方法は文献 [1] の第 3 章に詳しく記述されている。

### 4.6 再開 UDF の使用方法

入力 UDF において `resume.Calculation` で NEW を選び

```
% kapsel -Iinput.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

として計算を終了すると `restart.udf` に計算終了時のステップ数、粒子、溶媒速度場、イオン分布に関する情報が出力される。これらのデータを使って計算を再開させたい場合は以下の手順でおこなえばよい。

1. `restart.udf` を `input.udf` にコピーする。
2. Gourmet で `input.udf` を開き、`resume.Calculation` で CONTINUE を選ぶ。
3. さらに `output.Num_step` を増やしトータルで計算させたいステップ数を指定して保存する。
4. 再び

```
% kapsel -Iinput.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

とすれば `input.udf` からデータを読み込み計算を再開する。

<sup>1</sup><http://www.avs.com/>

<sup>2</sup>Gourmet\_2003 以前のバージョンには不具合があり、このスクリプトが正常に動作しないことが確認されている。その場合は代わりに付属の Python スクリプト `particleshows.py` を用いて可視化する。溶媒速度場や電荷密度分布は教示されず、粒子のみが表示される。

<sup>3</sup><http://www.gnuplot.info/>

5. AVS データ, output.udf とともに前回計算したデータをそのままに, 再開した計算の出力データを追加することができる.
6. restart.udf には再び計算終了時におけるデータが格納されるので, この手順を繰り返せばさらに計算を続行することも可能である.

## 4.7 既知の障害

1. 実行するマシンによっては, constitutevi\_eq に Electrolyte を選んだ場合, プログラム終了時 (再開 UDF のファイル操作時) にセグメンテーションエラーやアボートして終了することがある. しかし実行結果自体には問題はないようである.
2. show\_field.py は Gourmet\_2003 では正常に動作しないようだ.
3. Windows の Cygwin+MinGW 環境でビルドされた KAPSEL は実行時にエラーで異常終了するようだ. MinGW を使わなければ問題ない.



## References

- [1] 土井正男, 滝本淳一. 物理仮想実験室. 名古屋大学出版会, 2004.
- [2] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1989.
- [3] Yasufumi Otsubo. The present status and prospect of suspension rheology. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 31, pp. 15–22, 2003.
- [4] Takayoshi Matsumoto. Rheology of colloidal disperse systems. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 32, pp. 3–9, 2004.
- [5] Irvin M. Krieger. Rheology of monodisperse latices. *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 3, pp. 111–136, 1972.
- [6] Chun-Hway Hsueh and Paul F. Becher. Effective viscosity of suspensions of spheres. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, pp. 1046–1049, 2005.
- [7] Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto. Simulation method to resolve hydrodynamic interactions in colloidal dispersions. *Phys. Rev. E*, Vol. 71, pp. 036707, 2005.
- [8] Y. Nakayama, K. Kim, and R. Yamamoto. Simulating (electro)hydrodynamic effects in colloidal dispersions: smoothed profile method, 2006. cond-mat/0601322.
- [9] J. Schumacher and B. Eckhardt. On statistically stationary homogeneous shear turbulence. *Europhys. Lett.*, Vol. 52, pp. 627–632, 2000.
- [10] R. S. Rogallo. Numerical experiments in homogeneous turbulence. *NASA Tech. Memo.*, pp. 81315, 1981.
- [11] Akira Onuki. A new computer method of solving dynamic equations under externally applied deformations. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 66, pp. 1836–1837, 1997.
- [12] K. Kim and R. Yamamoto. Efficient simulations of charged colloidal dispersions: A density functional approach. *Macromol. Theory Simul.*, vol. 14, pp. 278–284, 2005.
- [13] K. Kim, Y. Nakayama, and R. Yamamoto. Direct Numerical Simulations of Electrophoresis of Charged Colloids. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 96, pp. 208302, 2006.
- [14] H. Tanaka and T. Araki. Simulation method of colloidal suspensions with hydrodynamic interactions: Fluid particle dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, pp. 1338–1341, 2000.
- [15] T. Kajishima, S. Takiguchi, H. Hamasaki, and Y. Miyake. Turbulence structure of particle-laden flow in a vertical plane channel due to vortex shedding. *JSME Int. J. Ser. B*, Vol. 44, pp. 526–535, 2001.
- [16] J.-L. Barrat and J.-P. Hansen. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.

- [17] 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行. ゼータ電位 微粒子界面の物理化学. サイエンティスト社, 1995.
- [18] H. Ohshima, T. W. Healy, and L. R. White. Accurate analytic expressions for the surface charge density/surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 90, pp. 17–26, 1982.
- [19] R. W. O'Brien and L. R. White. Electrophoretic mobility of a single colloidal particle. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, Vol. 74, pp. 1607–1626, 1978.
- [20] H. Ohshima, T. W. Healy, and L. R. White. Approximation analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, Vol. 79, pp. 1613–1628, 1983.