

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 2.0

金 鋼¹ 名嘉山 祥也² 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

¹現所属：分子科学研究所 計算分子科学研究系

²現所属：九州大学 工学研究院 化学工学部門

目次

第 1 章	KAPSEL のインストール	7
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	8
第 2 章	懸濁液のダイナミクス	9
2.1	基礎方程式	9
2.1.1	溶媒流動：Navier–Stokes 方程式	9
2.1.2	コロイド粒子：ニュートンの運動方程式	9
2.2	UDF 解説	11
2.2.1	入力パラメータの指定	11
2.2.2	空間単位と時間単位	13
2.2.3	分散粒子のタイプについて	13
第 3 章	懸濁液のレオロジー	15
3.1	基礎方程式	15
3.1.1	コロイド粒子：ニュートンの運動方程式	16
3.1.2	溶媒流動：シア流下の Navier–Stokes 方程式	16
3.1.3	レオロジ - 測定	17
3.2	UDF 解説	20
3.2.1	入力パラメータの指定	20
3.2.2	空間単位と時間単位	22
3.2.3	分散粒子のタイプについて	22
第 4 章	荷電コロイド粒子の電気泳動	23
4.1	基本方程式	23
4.1.1	移流拡散方程式	24
4.1.2	Navier–Stokes 方程式	24
4.1.3	運動方程式	24
4.2	電気二重層の性質	25
4.2.1	Poisson–Boltzmann 方程式	25
4.2.2	Debye–Hückel 近似と Debye 遮蔽長	25
4.3	電気泳動の原理	26
4.3.1	Smoluchowski の式	26
4.3.2	Hückel の式	27
4.3.3	Henry の式および O’Brien–White による解析	27
4.4	UDF 解説	28
4.4.1	入力パラメータの指定	28
4.4.2	空間単位と時間単位	30

第 5 章 チュートリアル	31
5.1 実行方法	31
5.2 計算例	31
5.2.1 懸濁液の沈降	31
5.2.2 懸濁液の凝集・拡散	32
5.2.3 定常シア流下の懸濁液の流動	32
5.2.4 振動シア流下の懸濁液の動的粘弾性測定	33
5.2.5 1 粒子電気泳動	34
5.2.6 多粒子電気泳動	35
5.2.7 正負に帯電した粒子混合系の電気泳動	36
5.3 AVS/Express による可視化	36
5.4 Gourmet による可視化	37
5.5 gnuplot によるグラフ化	38
5.6 再開 UDF の使用方法	38
5.7 既知の障害	38

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¹ 戦略的創造研究推進事業さきがけ² 「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」領域³ 「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⁴ 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WEB⁵で完全に公開されており、ライセンス⁶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。

¹<http://www.jst.go.jp/>

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

³<http://www.simulation.jst.go.jp/>

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

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

⁶<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OCTA¹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OCTA2007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²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”2007”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/OCTA2007/GOURMET_2007
% 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³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。

¹<http://octa.jp/>

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

³<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 Cygwin⁴ をインストールする。この際に gcc, 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/OCTA2007/ /usr/local/.
% cd /cygdrive/c/OCTA2007/GOURMET_2007
% ./GOURMET2007_SRC.EXE (or tar xvpz gourmet*_src.tar.gz)
% cd 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
```

でホスト名を取得するがそれが、たとえば icc11.1 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 = -O3 -xT -axT
    LINKS = -lm -lplatform -lcxaguard -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。

1.4 ユーザサポート

⁴<http://cygwin.com/>

第2章 懸濁液のダイナミクス

微粒子が液体 (溶媒) 中に分散した系は微粒子懸濁液と呼ばれ, 食品・塗料・顔料・化粧品・スラリーなど我々の日常生活に数多く存在している. このような微粒子懸濁液を理解する上で, 微粒子および溶媒の両者の運動を同時に把握することは非常に重要である. KAPSEL では「重力下での微粒子懸濁液の沈降現象」, 「微粒子の凝集現象」, および「微粒子の拡散現象」をシミュレートすることが可能である.

2.1 基礎方程式

粘度 η , 密度 ρ をもつニュートン流体中に分散した半径 a である N 個の球状粒子の運動を考える. 溶媒であるニュートン流体は, ナヴィエ・ストークス方程式に従う粗視化された流動場 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ として記述し, 微粒子は, 熱揺らぎによるランダム力をもつニュートンの運動方程式に従う粒子描像 $\{X_i, V_i, \Omega_i\}$ を採用する. ここで, X_i, V_i, Ω_i は, それぞれ i 番目の微粒子の位置, 並進速度, 回転速度である. 溶媒と微粒子の連成問題を, 固定直交格子上で高速かつ正確に解くために, 溶媒と微粒子の界面を滑らかな関数 $\phi(\mathbf{r})$ で記述する Smoothed Profile Method (SPM) を導入する [7, 8, 9]. ここで $\phi \in [0, 1]$ は, 粒子領域で $\phi = 1$, 溶媒領域で $\phi = 0$ の値をもつオーダーパラメタを表している.

2.1.1 溶媒流動: 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:

$$(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \phi \mathbf{f}_p \quad (2.1)$$

にしたがう. $\rho, \nu = \eta/\rho, p$ はそれぞれ溶媒の密度, 動粘性, 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, 9] を参照されたい.

2.1.2 コロイド粒子: ニュートンの運動方程式

質量 M_p かつ慣性モーメント I_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 $\{R_i, V_i, \Omega\}$ は運動方程式:

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

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

$$I_p \cdot \dot{\Omega}_i = N_i^H + G_i^\Omega, \quad (2.4)$$

によって時間発展する. $I_p = (2/5)M_p a^2 I$ はコロイド球状粒子の慣性モーメントで I は単位テンソルである. ここで F_i^H, 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, 9] を参照されたい. また 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重力、および浮力などを表す。 $\mathbf{G}_i^V, \mathbf{G}_i^\Omega$ は、熱揺らぎにより粒子に働くランダム力およびトルクであり、白色雑音として導入されている。すなわち、 $\langle \mathbf{G}_i^V \rangle = \langle \mathbf{G}_i^\Omega \rangle = 0$ 、かつ

$$\langle \mathbf{G}_i^V(t) \cdot \mathbf{G}_j^V(0) \rangle = 3k_B T \alpha^V \delta(t) \delta_{ij}, \quad (2.5)$$

$$\langle \mathbf{G}_i^\Omega(t) \cdot \mathbf{G}_j^\Omega(0) \rangle = 3k_B T \alpha^\Omega \delta(t) \delta_{ij}, \quad (2.6)$$

である。ここで $\langle \rangle$ は統計平均をあらわしており、 α^V および α^Ω は、粒子温度 T を決定するパラメタである。粒子温度 T は溶媒中で揺らいでいる1粒子の並進拡散係数 D^V および回転拡散係数 D^Ω から決定される。

粒子温度 T の決定手順

1. ある値に α^V と α^Ω をそれぞれ固定して1粒子系の熱平衡計算を行う。
2. シミュレーションから1粒子の並進拡散係数 D_{sim}^V や回転拡散係数 D_{sim}^Ω を平均二乗変位等を通してそれぞれ求める。
3. 得られた拡散係数 $D_{sim}^V, D_{sim}^\Omega$ を無限希釈系の1粒子系の拡散係数の解析解（並進運動に対しては、 $D_0^V = k_B T^V / 6\pi\eta a$ および、回転運動に対しては、 $D_0^\Omega = k_B T^\Omega / 8\pi\eta a^3$ ）と比較することにより、それぞれの並進および回転運動に対する温度 T^V, T^Ω を決定することができる。
4. $T^\Omega \neq T^V$ の場合、 $T^\Omega = T^V (= T)$ を満足するように α^V または α^Ω を調整する。

このアプローチによる温度決定方法の詳細については文献 [10, 11, 12] を参照されたい。

2.2 UDF 解説

2.2.1 入力パラメータの指定

constitutive_eq として Navier_Stokes を選ぶと 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.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 Δ .
- 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.kBT... 粒子温度.
- constitutive_eq.Shear_Navier_Stokes.alpha_v... 粒子の並進温度に対する補正項¹.
- constitutive_eq.Shear_Navier_Stokes.alpha_o... 粒子の回転温度に対する補正項.

object_type.type には、球状粒子または鎖のどちらかをを選択することができる。

○ object_type.spherical_particle.Particle_spec[] 以下には球状粒子のタイプの情報を入れる。

- object_type.spherical_particle.Particle_spec[] ... 粒子数.
- object_type.spherical_particle.Particle_spec[].MASS_RATIO... 粒子の流体に対する密度比.
- object_type.spherical_particle.Particle_spec[].Surface_charge_RATIO... 表面電荷 (使用しない).

○ object_type.chain.Chain_spec[] では鎖の情報を入れる。

- object_type.chain.Chain_spec[].Beads_number ... 一本の鎖に属するビーズの数
- object_type.chain.Chain_spec[].Chain_number ... 鎖の本数
- object_type.chain.Chain_spec[].MASS_RATIO... ビーズの流体に対する密度比.
- object_type.chain.Chain_spec[].Surface_charge... 表面電荷 (使用しない).

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 ξ .
- 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².
- 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。

¹ 微粒子の熱拡散を導入する場合は、温度を入力する。熱平衡での粒子の拡散運動から温度は見積もられるが、界面の厚さ等の数値的な理由のために正しい温度を返さない可能性がある。この場合、もし測定された温度が 1.2 倍と低い温度が見積もられた場合、このファクターを 1.2 と設定することで既定の温度を実現することができる。回転に対しても同様である。半径 5 または 4、かつ $\xi = 2$ に対しては、 $\alpha_v = \alpha_o = 1$ で既定の温度を計算できる。

² 微粒子懸濁液の沈降現象をシミュレートする場合は、gravity.G に値を入力する必要がある。

- 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 Δt 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.
- 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 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 OFF³, 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), 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.flld 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.

³凝集現象をシミュレートしたい場合は, switch.LJ_truncate を OFF にセットする.

- 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 5.6 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 Δ を採用している. 時間の単位 τ_0 について流体の密度 ρ と粘性率 η と格子幅で決まる $\tau_0 = \rho\Delta^2/\eta$ 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 Δt は $T_{dump} \times \text{factor}$ で調整する.
- 現実との対応を考察する. 考察したい空間スケールとして, グリッドサイズを $1\mu\text{m}$ の長さを考える. また溶媒として水 ($\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^2$) を対象とした場合, 時間の単位は $\tau_0 = 10^{-6} \text{ s}$ となる.

2.2.3 分散粒子のタイプについて

分散粒子のタイプとして球状粒子と鎖のどちらかを選択することができる. 球状粒子の場合, 打ち切りレナードジョーンズポテンシャルを用いることで粒子間反発のみの相互作用を導入できる. このポテンシャルは,

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{2n} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n \right] + \epsilon & (r_{ij} < 2^{1/n}\sigma), \\ 0 & (r_{ij} > 2^{1/n}\sigma) \end{cases} \quad (2.7)$$

であり, σ, ϵ, r_{ij} は, 粒子直径, 相互作用の強度, i 番目と j 番目の粒子間の距離をあらわしている. $n = 6, 12, 18$ のいずれかを選択することができ, n が大きいほうが鋭いポテンシャルになる. これは, swithch.LJ.truncate を ON にすることで可能である. また 粒子間に引力を導入したい場合は, swithch.LJ.truncate を OFF にすることで, 通常のリナードジョーンズポテンシャルの計算が可能となる.

また鎖を選択した場合は, 鎖内の隣接ビーズ間は FENE (finitely extensible non-linear elastic) ポテンシャル

$$U_F(r) = -\frac{1}{2}k_c R_0^2 \ln\{1 - (r/R_0)^2\}, \quad (2.8)$$

で結合される. ここで $k_c = 30\epsilon/\sigma^2$, $R_0 = 1.5\sigma$, r は隣接ビーズ間の距離をあらわしている

第3章 懸濁液のレオロジー

微粒子が液体（溶媒）中に分散している微粒子懸濁液は，化学工学や機械工学，物理学など工学・理学分野の広範囲にわたって重要であり，活発に研究が行われている．このような系は，食品・塗料・顔料・化粧品・スラリーなどに見出すことができ，その用途および産業的な製造・加工プロセスにおいてその流動挙動の把握が重要である．しかしながら，微粒子懸濁液の動的挙動は微粒子間相互作用や熱揺らぎなどに影響され大変複雑な様相を示し，その流動挙動の把握は容易ではない．微粒子懸濁液は，異なる状況のもとで多種多様な挙動を示す．例えば，微粒子懸濁液の輸送現象においては粘度のような微粒子懸濁液の流動特性が，分散した粒子の濃度や流動の強さ，粒子界面の性質などに強く依存する．このような巨視的な流動特性と微視的なメカニズムの関係を明らかにすることは，微粒子懸濁液の基礎研究における主要なテーマの一つとなっている．

上述のように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 η^{app} は

$$\frac{\eta^{app}}{\eta} = 1 + \frac{5}{2}\varphi, \quad (3.1)$$

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）． η は溶媒の粘度， φ 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 Method (SPM) 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．レオロジー解析を可能とする本直接数値計算手法の主な特徴は，「粒子間の流体力学的相互作用」，「粒子の熱揺らぎ」，そして「せん断流」が考慮されている点である．KAPSEL では，ニュートン流体中の単分散系についての単純および振動せん断流下のシミュレーションおよびレオロジー測定（定常流および動的粘弾性測定）が行える．

3.1 基礎方程式

粘度 η ，密度 ρ をもつニュートン流体中に分散した半径 a である N 個の球状粒子の運動を考える．溶媒であるニュートン流体は，ナビエ・ストークス方程式に従う粗視化された流動場 $v(r)$ として記述し，微粒子は，熱揺らぎによるランダム力をもつニュートンの運動方程式に従う粒子描像 $\{X_i, V_i, \Omega_i\}$ を採用する．ここで， X_i, V_i, Ω_i は，それぞれ i 番目の微粒子の位置，並進速度，回転速度である．溶媒と微粒子の連成問題を，固定直交格子上で高速かつ正確に解くために，溶媒と微粒子の界面を滑らかな関数 $\phi(r)$ で記述する Smoothed Profile Method (SPM) を導入する [7, 8, 9]．ここで $\phi \in [0, 1]$ は，粒子領域で $\phi = 1$ ，溶媒領域で $\phi = 0$ の値をもつオーダーパラメータを表している．

3.1.1 コロイド粒子：ニュートンの運動方程式

質量 M_p かつ慣性モーメント I_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 $\{\mathbf{R}_i, \mathbf{V}_i, \boldsymbol{\Omega}\}$ は運動方程式:

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i, \quad (3.2)$$

$$M_p \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^{other} + \mathbf{G}_i^V, \quad (3.3)$$

$$I_p \cdot \dot{\boldsymbol{\Omega}}_i = \mathbf{N}_i^H + \mathbf{G}_i^\Omega, \quad (3.4)$$

によって時間発展する. $I_p = (2/5)M_p a^2 \mathbf{I}$ はコロイド球状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, 9] 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. $\mathbf{G}_i^V, \mathbf{G}_i^\Omega$ は, 熱揺らぎにより粒子に働くランダム力およびトルクであり, 白色雑音として導入されている. すなわち, $\langle \mathbf{G}_i^V \rangle = \langle \mathbf{G}_i^\Omega \rangle = 0$, かつ

$$\langle \mathbf{G}_i^V(t) \cdot \mathbf{G}_j^V(0) \rangle = 3k_B T \alpha^V \delta(t) \delta_{ij}, \quad (3.5)$$

$$\langle \mathbf{G}_i^\Omega(t) \cdot \mathbf{G}_j^\Omega(0) \rangle = 3k_B T \alpha^\Omega \delta(t) \delta_{ij}, \quad (3.6)$$

である. ここで $\langle \rangle$ は統計平均をあらわしており, α^V および α^Ω は, 粒子温度 T を決定するパラメタである. 粒子温度 T は溶媒中で揺らいでいる 1 粒子の並進拡散係数 D^V および回転拡散係数 D^Ω から決定される.

粒子温度 T の決定手順

1. ある値に α^V と α^Ω をそれぞれ固定して 1 粒子系の熱平衡計算を行う.
2. シミュレーションから 1 粒子の並進拡散係数 D_{sim}^V や回転拡散係数 D_{sim}^Ω を平均二乗変位等を通してそれぞれ求める.
3. 得られた拡散係数 $D_{sim}^V, D_{sim}^\Omega$ を無限希釈系の 1 粒子系の拡散係数の解析解 (並進運動に対しては, $D_0^V = k_B T^V / 6\pi\eta a$ および, 回転運動に対しては, $D_0^\Omega = k_B T^\Omega / 8\pi\eta a^3$) と比較することにより, それぞれの並進および回転運動に対する温度 T^V, T^Ω を決定することができる.
4. $T^\Omega \neq T^V$ の場合, $T^\Omega = T^V (= T)$ を満足するように α^V または α^Ω を調整する.

このアプローチによる温度決定方法の詳細については文献 [10, 11, 12] を参照されたい.

3.1.2 溶媒流動：シア流下の 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:

$$(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \phi \mathbf{f}_p + \mathbf{f}^{shear}, \quad (3.7)$$

にしたがう. $\rho, \nu = \eta/\rho, p$ はそれぞれ溶媒の密度, 動粘性, 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, 9] を参照されたい. \mathbf{f}^{shear} はせん断流を引き起こす駆動力である.

単純せん断流の駆動および境界条件 外力 f^{shear} は速度場 v_x を図 3.1 に示すような下記のジグザグの速度プロファイル,

$$v_x(y) = \begin{cases} \dot{\gamma}(-y - L_y/2), & (-L_y/2 < y \leq -L_y/4) \\ \dot{\gamma}y, & (-L_y/4 < y \leq L_y/4) \\ \dot{\gamma}(-y + L_y/2) & (L_y/4 < y \leq L_y/2) \end{cases} \quad (3.8)$$

に保つように制御する外力である．ここで $\dot{\gamma}$ はずり速度であり, L_y は速度勾配方向の系の長さである．その流動の強さは, ずり速度 $\dot{\gamma} = \nabla_y v_x$ で特徴づけられる．このプロファイルの導入は, 流体計算部分を高速フーリエ変換に基づいた計算流体力学 (CFD) の分野でよく使われているスペクトル法を使用しているためであり, 周期境界条件下でのずり流動の流体計算が容易に可能となる¹．この手法の有効性は, [12] の中で詳細に議論されている．KAPSEL 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 f^{shear} が既定の速度場になるように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．

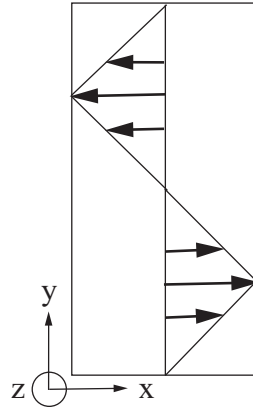


Fig. 3.1: 速度プロファイル．矢印は, 流体の速度ベクトルを示している．

3.1.3 レオロジ - 測定

微粒子懸濁液の流動特性を測定するために, 分散系の見かけの応力 σ^{app} の定式化を行う．形式的に, 微粒子懸濁液の運動量保存則は, 以下のように記述される．

$$\frac{d}{dt}(\rho_t v) = \nabla \cdot \sigma^{dis} + \rho_t f^{shear}, \quad (3.9)$$

$$\rho_t = (1 - \phi)\rho + \phi\rho_p \quad (3.10)$$

ここで σ^{dis} は, 圧力や粘性, 慣性による応力への寄与を含んでいる．分散系の局所応力 s は, 次のように定義される．

$$s = \sigma^{dis} - \rho_t v v \quad (3.11)$$

ここで, $\rho_t v v$ は移流による運動量輸送を表している．この s は, 直接計算することはできないが, この局所応力 s を用いてみかけの応力 σ^{app} を求めることができる．みかけの応力は, 局所応力の体積積分としてあらわされ,

¹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 [15, 16] などがあるが, ここでは格子が歪まない本方法を用いた．また, 動的粘弾性測定の場合, KAPSEL ではストレスの伝搬を避けるために, 系全体への体積力として拘束力 f^{shear} を導入している．一方, 定常流の場合は, デルタ関数的な拘束力として与えている．

$$\boldsymbol{\sigma}^{app} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} \mathbf{s} \quad (3.12)$$

$$= \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} \left[[\nabla \cdot (\mathbf{s}\mathbf{x})]^T - \mathbf{x} \nabla \cdot \mathbf{s} \right] \quad (3.13)$$

$$= \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} [-\mathbf{x} \nabla \cdot \mathbf{s}] \quad (3.14)$$

$$= \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} \left[\mathbf{x} \left(\rho_t \mathbf{f}^{shear} - \frac{\partial}{\partial t} (\rho_t \mathbf{v}) \right) \right] \quad (3.15)$$

$$= \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} \mathbf{x} \rho_t \mathbf{f}^{shear} - \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} \mathbf{x} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_t \mathbf{v}), \quad (3.16)$$

と書ける．ここで，恒等式 $\mathbf{s} = [\nabla \cdot (\mathbf{s}\mathbf{x})]^T - \mathbf{x} \nabla \cdot \mathbf{s}$ を用い，かつ表面項を落とした． V は系の体積を表している．

定常せん断流の場合

定常せん断流の場合のみかけの粘度の定式化を行う．定常状態では，

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial t} (\rho_t \mathbf{v}) \right\rangle_t = 0 \quad (3.17)$$

が成り立つ．ここで $\langle \rangle_t$ は時間平均を表している．したがって，時間平均されたみかけの応力 (3.16) は，

$$\langle \boldsymbol{\sigma}^{app} \rangle_t = \frac{1}{V} \left\langle \int d\mathbf{x} \mathbf{x} \rho_t \mathbf{f}^{shear} \right\rangle_t \quad (3.18)$$

と書ける．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に対応する．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

$$\int d\mathbf{x} (\mathbf{x}' + \mathbf{x}_0) \rho_t \mathbf{f}^{shear} = \int d\mathbf{x} \mathbf{x}' \rho_t \mathbf{f}^{shear} + \mathbf{x}_0 \int d\mathbf{x} \rho_t \mathbf{f}^{shear}. \quad (3.19)$$

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．SPM では式 (3.18) を用いて定常せん断流に対する巨視的な応力を評価している．

懸濁液のみかけの粘度は，上記のみかけの応力を用いて

$$\eta^{app} = \frac{\langle \sigma_{xy}^{app} \rangle}{\dot{\gamma}} \quad (3.20)$$

によって定義される． $\dot{\gamma}$ (ずり速度) は制御パラメタであり，マクロなせん断応力 σ_{xy}^{app} は計算データから評価される．定常せん断流における濃厚微粒子分散系に関する詳細は，文献 [13] を参照されたい．

振動せん断流の場合

振動せん断流場を系に導入することによって，懸濁液の動的粘弾性を測定することが可能である．KAPSEL では，系に時間的に変化するせん断流を形成するために，制御パラメタとして，ずり速度 $\dot{\gamma}$ を次のように与えている．

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (3.21)$$

ここで， $\dot{\gamma}_0$ はずり速度の振幅である．また，ひずみの最大振幅 γ_0 は，

$$\gamma_0 = \int_0^{\pi/2\omega} \dot{\gamma}(s) ds = \frac{\dot{\gamma}_0}{\omega} \quad (3.22)$$

によって評価される。ひずみが小さい場合は線形粘弾性の領域に相当し、一方大きい場合は非線形粘弾性領域に相当する。

一般に振動外場に対するみかけの応力の応答は、

$$\sigma_{xy}^{app} = \sigma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (3.23)$$

と書ける。ここで、 σ_0 は応力の振幅であり、 δ はずり速度 $\dot{\gamma}$ とずり応力 σ_{xy}^{app} との間の位相差をあわらしている。この時、動的粘弾性関数である貯蔵弾性率 G' および、損失弾性率 G'' は、

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\dot{\gamma}_0} \omega, \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\dot{\gamma}_0} \omega. \quad (3.24)$$

と書ける。 G' は懸濁液の弾性的な振る舞いを特徴づけ、 G'' は粘性的な振る舞いを特徴づける。KAPSEL においては、制御パラメタはずり速度 $\dot{\gamma}(t)$ であり、出力が式 (3.16) のみかけのずり応力となっている。それぞれの変数の時間発展をモニターすることにより動的粘弾性関数をそれぞれ求めることが可能である。これらの動的粘弾性関数の導出については、レオロジーに関する教科書を参照して頂きたい。

3.2 UDF 解説

3.2.1 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 Δ .
- 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.kBT... 粒子温度.
- constitutive_eq.Shear_Navier_Stokes.alpha_v... 粒子の並進温度に対する補正項².
- constitutive_eq.Shear_Navier_Stokes.alpha_o... 粒子の回転温度に対する補正項.
- constitutive_eq.Shear_Navier_Stokes.External_field.type... DC (定常シア流れ) または AC (振動シア流れ) を選択する.
- constitutive_eq.Shear_Navier_Stokes.External_field.DC.Shear_rate... ずり速度 $\dot{\gamma}$.
- constitutive_eq.Shear_Navier_Stokes.External_field.AC.Shear_rate... 振動ずり速度の振幅 $\dot{\gamma}_0$
- constitutive_eq.Shear_Navier_Stokes.External_field.AC.Frequency... ずり速度の周波数 ω

object_type.type には、球状粒子または鎖のどちらかを選択することができる。

- object_type.spherical_particle.Particle_spec[] 以下には球状粒子のタイプの情報を入れる。
 - object_type.spherical_particle.Particle_spec[] ... 粒子数.
 - object_type.spherical_particle.Particle_spec[].MASS_RATIO... 粒子の流体に対する密度比.
 - object_type.spherical_particle.Particle_spec[].Surface_charge_RATIO... 表面電荷 (使用しない).
- object_type.chain.Chain_spec[] では鎖の情報を入れる。
 - object_type.chain.Chain_spec[].Beads_number ... 一本の鎖に属するビーズの数
 - object_type.chain.Chain_spec[].Chain_number ... 鎖の本数
 - object_type.chain.Chain_spec[].MASS_RATIO... ビーズの流体に対する密度比.
 - object_type.chain.Chain_spec[].Surface_charge... 表面電荷 (使用しない).

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 ξ . 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.

²熱平衡での粒子の拡散運動から温度は見積もられるが、界面の厚さ等の数値的な理由のために正しい温度を返さない可能性がある。この場合、もし測定された温度が 1.2 倍と低い温度が見積もられた場合、このファクターを 1.2 と設定することで既定の温度を実現することができる。回転に対しても同様である。半径 5 または 4、かつ $\xi = 2$ に対しては、 $\alpha_v = \alpha_o = 1$ で既定の温度を計算できる。

gravity 以下で重力に関する情報を入れる.

- gravity.G... 重力加速度 (使用しない).
- gravity.direction... 重力を加える方向を選ぶ (使用しない).

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 $T_{\text{dump}} = \rho/\eta k_{\text{max}}^2$ 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 $\Delta t = T_{\text{dump}} \times \text{factor}$ と決まる.
- time_increment.manual.delta_t... 手動で Δt 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 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 格子上), BCC(BCC 格子上), 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 $\text{GTS} \times \text{Num_snap}$ 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.flid 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 5.6 節で詳しく解説する。

3.2.2 空間単位と時間単位

長さの単位としてを格子幅 Δ を採用している。時間の単位 τ_0 について流体の密度 ρ と粘性率 η と格子幅で決まる $\tau_0 = \rho\Delta^2/\eta$ 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 Δt は $T_{dump} \times \text{factor}$ で調整する。
- 現実との対応を考察する。考察したい空間スケールとして、グリッドサイズを $1\mu\text{m}$ の長さを考える。また溶媒として水 ($\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^2$) を対象とした場合、時間の単位は $\tau_0 = 10^{-6} \text{ s}$ となる。

3.2.3 分散粒子のタイプについて

分散粒子のタイプとして球状粒子と鎖のどちらかを選択することができる。球状粒子の場合、打ち切りレナードジョーンズポテンシャルを用いることで粒子間反発のみの相互作用を導入できる。このポテンシャルは、

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{2n} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n \right] + \epsilon & (r_{ij} < 2^{1/n}\sigma), \\ 0 & (r_{ij} > 2^{1/n}\sigma) \end{cases} \quad (3.25)$$

であり、 σ, ϵ, r_{ij} は、粒子直径、相互作用の強度、 i 番目と j 番目の粒子間の距離をあらわしている。 $n = 6, 12, 18$ のいずれかを選択することができ、 n が大きいほうが鋭いポテンシャルになる。これは、switchch.LJ_truncate を ON にすることで可能である。また粒子間に引力を導入したい場合は、switchch.LJ_truncate を OFF にすることで、通常のレナードジョーンズポテンシャルの計算が可能となる。

また鎖を選択した場合は、鎖内の隣接ビーズ間は FENE (finitely extensible non-linear elastic) ポテンシャル

$$U_F(r) = -\frac{1}{2}k_c R_0^2 \ln\{1 - (r/R_0)^2\}, \quad (3.26)$$

で結合される。ここで $k_c = 30\epsilon/\sigma^2$, $R_0 = 1.5\sigma$, r は隣接ビーズ間の距離をあらわしている

第4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, 17, 8, 18]。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 [18]。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。

4.1 基本方程式

文献 [8, 18] 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 ϵ 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 ξ 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 [19] や Kajishima ら [20] 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。これに対して、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 ϕ の 1 階微分を用いると

$$eq(\mathbf{r}) = \frac{Ze|\nabla\phi(\mathbf{r})|}{4\pi a^2}, \quad (4.1)$$

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。

4.1.1 移流拡散方程式

価数 Z_α をもつ α 種イオンの密度分布 C_α を

$$C_\alpha(\mathbf{r}, t) = (1 - \phi(\mathbf{r}, t))C_\alpha^*(\mathbf{r}, t) \quad (4.2)$$

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_α^* 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

$$\rho_e(\mathbf{r}) = e \sum_\alpha Z_\alpha C_\alpha(\mathbf{r}) + eq(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

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_α^* の時間発展は移流拡散方程式:

$$\partial_t C_\alpha^* = -\nabla \cdot C_\alpha^* \mathbf{v} + \Gamma_\alpha \nabla \cdot (C_\alpha^* \nabla \mu_\alpha), \quad (4.4)$$

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 μ_α の勾配による拡散の2つの項からなる。 C_α^* 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, 18]。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 Γ_α は α 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

$$\mu_\alpha = k_B T \ln C_\alpha^* + Z_\alpha e (\Psi - \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.5)$$

とする [21]。 \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:

$$\epsilon \nabla^2 \Psi = -\rho_e \quad (4.6)$$

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。

4.1.2 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:

$$\rho(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \rho_e (\nabla \Psi - \mathbf{E}) + \phi \mathbf{f}_p \quad (4.7)$$

にしたがう。 ρ, η, 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。

4.1.3 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:

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i, \quad (4.8)$$

$$M_p \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^{other} \quad (4.9)$$

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。

4.2 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。

4.2.1 Poisson–Boltzmann 方程式

外部電場がない ($E = 0$) とき, 式 (4.5) 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

$$C_\alpha^*(\mathbf{r}) = \bar{C}_\alpha \exp\left(-\frac{Z_\alpha e \Psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (4.10)$$

を得る. これは静電ポテンシャル Ψ のもとでの Boltzmann 分布である. これは式 (4.6) とあわせて Poisson–Boltzmann 方程式とよばれる.

4.2.2 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

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \frac{2ze\bar{C}}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\Psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right), \quad (4.11)$$

となる [2, 22]. 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

$$\nabla \Psi|_{\text{surface}} = -\frac{\sigma e}{\epsilon}, \quad (4.12)$$

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 (4.11) を線形化する近似は Debye–Hückel 近似と呼ばれる.

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \frac{2z^2 e^2 \bar{C}}{k_B T \epsilon} \Psi = \kappa^2 \Psi, \quad (4.13)$$

となる. このとき, 長さの次元をもつ定数

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\sqrt{8\pi\lambda_B z^2 \bar{C}}}, \quad (4.14)$$

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

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_B \sum_\alpha Z_\alpha^2 \bar{C}_\alpha}}, \quad (4.15)$$

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,

$$\frac{d^2 \Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \kappa^2 \Psi \quad (4.16)$$

という式に帰着する. この一般解は Yukawa 型ポテンシャル

$$\Psi(r) = \Psi_0 \frac{a}{r} \exp[-\kappa(r-a)], \quad (4.17)$$

である. コロイド電荷による静電力は κ^{-1} の程度で遮蔽される. κ^{-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 κ^{-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 κ^{-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

κ^{-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°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 (4.14) は

$$\kappa^{-1} = \frac{0.3}{z\sqrt{\bar{C}}} \text{ (nm)} \quad (4.18)$$

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. Ψ と表面電荷密度 σe の関係は,

$$\sigma e = \epsilon\kappa\Psi_0(1 + (\kappa a)^{-1}), \quad (4.19)$$

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 [22, 23] によって提案されている.

4.3 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,

$$ZeE = 6\pi\eta aV \quad (4.20)$$

と書け, 電気泳動易動度は

$$\frac{V}{E} = \frac{Ze}{6\pi\eta a} \quad (4.21)$$

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, 22].

4.3.1 Smoluchowski の式

粒子半径 a が電気二重層の厚さ κ^{-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, 粒子の上の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,

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \sum_{\alpha} eC_{\alpha} E_x = 0 \quad (4.22)$$

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,

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \epsilon \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} E_x \quad (4.23)$$

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

$$\eta[v_x(y) + V] - \epsilon E \Psi(y) = 0 \quad (4.24)$$

となる. すると粒子表面 ($y = 0$) で速度 0 であるので,

$$\frac{V}{E} = \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad (4.25)$$

という Smoluchowski の式を得ることができる. ここでゼータ電位 ζ 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.

4.3.2 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 (4.21) 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

$$\zeta = \frac{Ze}{4\pi\epsilon a} \quad (4.26)$$

で与えると

$$\frac{V}{E} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad (4.27)$$

という Hückel の式が得られる.

4.3.3 Henry の式および O'Brien–White による解析

式 (4.25) と式 (4.27) を結び付けるものとして一般の κa に対して Henry の式

$$\frac{V}{E} = f(\kappa a) \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad (4.28)$$

が知られている. $f(\kappa a)$ は Henry 係数といわれ

$$f(\kappa a) = 1 - 5 \exp(\kappa a) E_7(\kappa a) + 2 \exp(\kappa a) E_5(\kappa a) \quad (4.29)$$

$$= \frac{2}{3} + \frac{(\kappa a)^2}{24} - \frac{5(\kappa a)^3}{72} - \frac{(\kappa a)^4}{144} + \frac{(\kappa a)^5}{144} + \left[\frac{(\kappa a)^4}{12} - \frac{(\kappa a)^6}{144} \right] \exp(\kappa a) E_1(\kappa a) \quad (4.30)$$

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. 4.1).

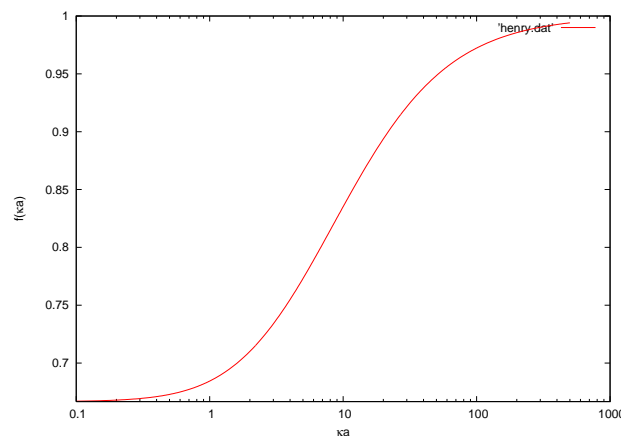


Fig. 4.1: Henry 係数 $f(\kappa a)$.

Henry の式 (4.28) 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 [24]. 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 [25].

4.4 UDF 解説

4.4.1 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¹。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 Δ 。
- `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

`object_type.type` には、球状粒子または鎖を選択することができる。

○ `object_type.spherical_particle.Particle_spec[]` 以下には球状粒子のタイプの情報を入れる。

¹`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。荷電粒子の熱揺らぎは考慮されていない

- `object_type.spherical_particle.Particle_spec[]` ... 粒子数.
- `object_type.spherical_particle.Particle_spec[]`.`MASS_RATIO`... 粒子の流体に対する密度比 (比重).
- `object_type.spherical_particle.Particle_spec[]`.`Surface_charge_RATIO`... 粒子表面電荷の帯電量.

○ `object_type.chain.Chain_spec[]` では鎖のタイプの情報を入れる .

- `object_type.chain.Chain_spec[]`.`Beads_number` ... 一本の鎖に属するビーズの数
- `object_type.chain.Chain_spec[]`.`Chain_number` ... 鎖の本数
- `object_type.chain.Chain_spec[]`.`MASS_RATIO`... ビーズの流体に対する密度比.
- `object_type.chain.Chain_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 ξ . `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 $T_{dump} = \min(\rho/\eta k_{max}^2, 1/k_B T \Gamma_\alpha k_{max}^2)$ 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 Δt 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)、`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 5.6 節で詳しく解説する。

4.4.2 空間単位と時間単位

長さの単位としてを格子幅 Δ を採用している。時間の単位 τ_0 について流体の密度 ρ と粘性率 η と格子幅で決まる $\tau_0 = \rho\Delta^2/\eta$ を採用している。

- 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 Δt は $T_{dump} \times factor$ で調整する。
- `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。

第5章 チュートリアル

5.1 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 5.6 節で解説する.

5.2 計算例

5.2.1 懸濁液の沈降

入力 UDF として `gravity.udf` を用いればよい. 具体的には `./avs_g1/` と `./avs_g1/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¹.

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

この例 (Fig. 5.1) ではメッシュサイズ $256 \times 256 \times 512$ で計算している. このとき粒子体積分率は $\varphi = 0.05$ であり, 粒子数 $N_p = 3204$, 粒子直径 10, 界面厚さ $\xi = 2$ である. 図 5.1 には, 重力下で沈降している懸濁液のスナップショットを示している.

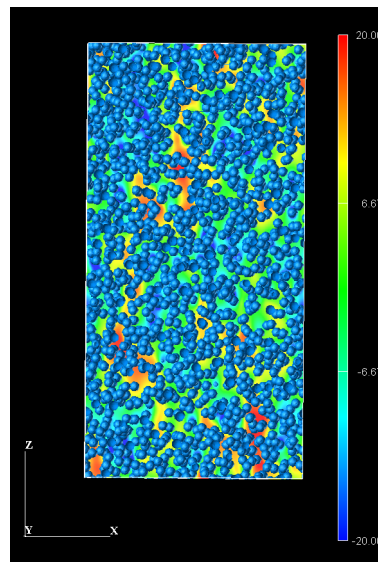


Fig. 5.1: 重力下での懸濁液の沈降. 重力は, z 方向下向きに働いている. 流体の色は, z 方向の流体場の速度を示している.

¹AVS データが必要でない場合は, AVS のスイッチを OFF に切り替え, `./avs_g1/` と `./avs_g1/avs/` を作成する必要はない. これはその他のサンプルファイルに対しても同様である.

5.2.2 懸濁液の凝集・拡散

入力 UDF として `aggregate.udf` および `repulsive.udf` を用いればよい. `aggregate.udf` では, 粒子間に引力相互作用が働いた系の凝集・拡散現象を計算することができる. 一方, `repulsive.udf` では, 粒子間に反発力のみを相互作用をもつ系の拡散現象を計算することができる.

```
% kapsel -Iaggregate.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
% kapsel -Irepulsive.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

この例 (Fig. 5.2) ではメッシュサイズ $128 \times 128 \times 128$ で計算している. このとき粒子体積分率は $\varphi = 0.063$ であり, 粒子数 $N_p = 500$, 粒子直径 8, 界面厚さ $\xi = 2$, 温度 $k_B T = 5$ である. 溶媒は, 密度 $\rho = 1$, 粘性係数 $\eta = 1$ である. 図 5.2(左) には, 粒子間に引力相互作用をもった懸濁液の凝集・拡散の様子を示している. また, 図 5.2(右) には, 反発相互作用をもった懸濁液の拡散のスナップショットを示している.

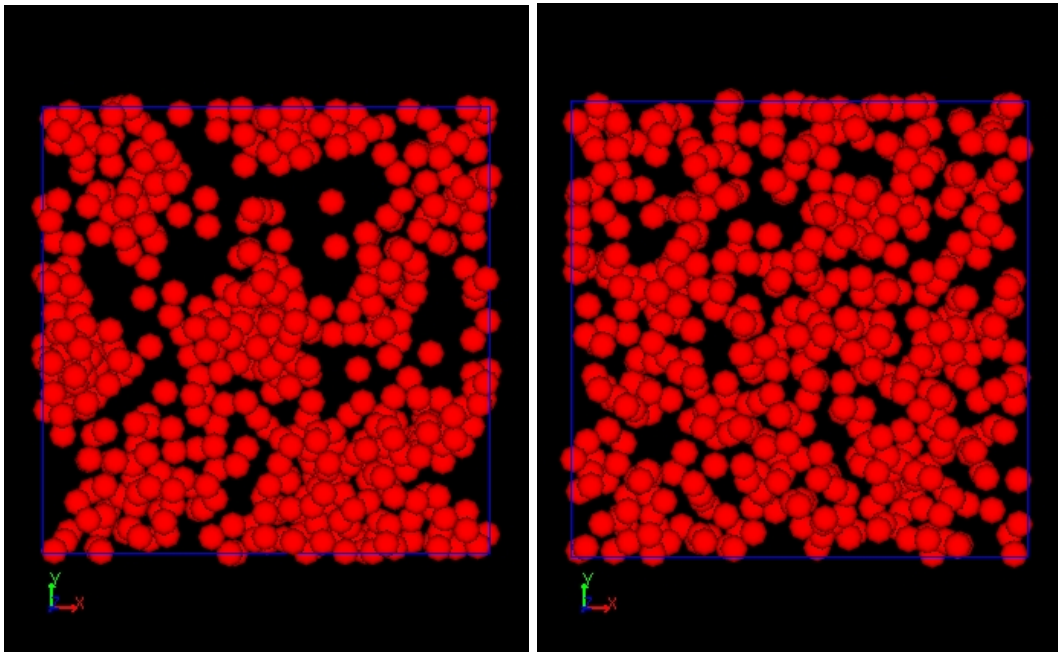


Fig. 5.2: 左図は, 粒子間相互作用に引力相互作用をもつ懸濁液の凝集・拡散の様子のスナップショットを示している. 右図は, 反発相互作用のみの粒子間相互作用をもつ懸濁液のスナップショットを示している.

5.2.3 定常シア流下の懸濁液の流動

入力 UDF として `shear_dc.udf` を用いればよい. 具体的には `./shear_dc/` と `./shear_dc/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².

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

この例 (Fig. 5.3) ではメッシュサイズ $128 \times 128 \times 128$ でずり速度 $\dot{\gamma} = 0.01$, 粒子半径 $a = 4$, 界面厚さ $\xi = 2$, 粒子数 500 個で計算している. このとき粒子体積分率は $\varphi = 0.064\%$.

`constitutive_eq` として `Shear_Navier_Stokes` を選び, `Externa_field` として `DC` を選択すると標準エラー出力に

²AVS データが必要でない場合は, AVS のスイッチを OFF に切り替え, `./shear_dc/` と `./shear_dc/avs/` を作成する必要はない. これはその他のサンプルファイルに対しても同様である.

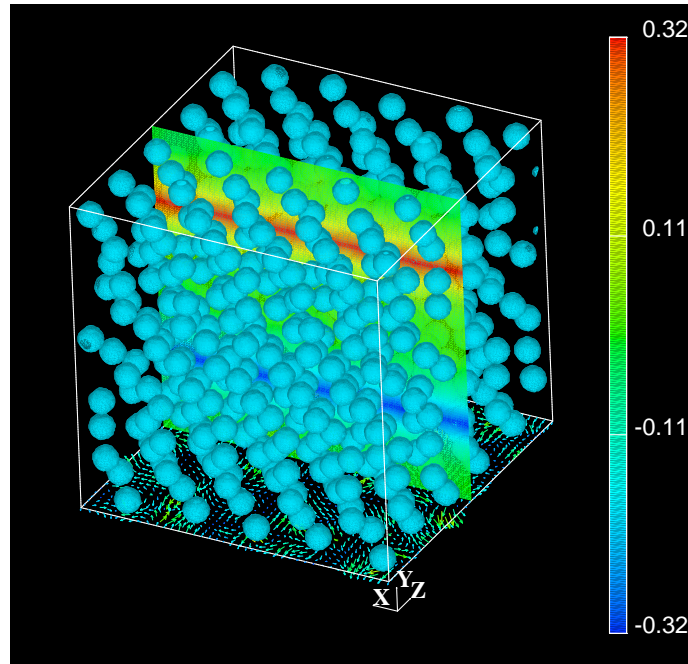


Fig. 5.3: シア流下の懸濁液の流動. スパン (z -) 方向中間面の流れ (x -) 方向の速度場が色で表示されている. また, 速度勾配 (y -) 方向下面の速度が矢印で表示されている.

```
#1:time 2:shear_rate_temporal 3:shear_strain_temporal 4:shear_stress_temporal 5:viscosity
0.0748173 -0.00588609 -0.000440381 ...
```

⋮

のようなデータが出力される. この時系列出力の意味は以下のとおり.

1 列目 経過時間

2 列目 実現されているずり速度 $\dot{\gamma}^{sim}(t)$.

3 列目 ひずみ ($\dot{\gamma} \times t$)

4 列目 計算される懸濁液のみかけのずり応力 $\sigma_{xy}^{app}(t)$

5 列目 懸濁液の粘度 $\eta^{app} = \sigma_{xy}^{app}(t) / \dot{\gamma}^{sim}(t)$

現在のところ, このデータは UDF に出力されない. Fig. 5.4 は, いくつかの体積分率に対する粘度の時間発展を示している. 分散粒子の濃度が高いほど, 定常シア流粘度が高くなっていることがわかる.

5.2.4 振動シア流下の懸濁液の動的粘弾性測定

入力 UDF として shear_ac.udf を用いればよい. 具体的には ./avs_ac/ と ./avs_ac/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.

```
% kpsel -Ishear_ac.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

constitutive_eq として Shear_Navier_Stokes を選び, Externa_field として AC を選択すると標準エラー出力に

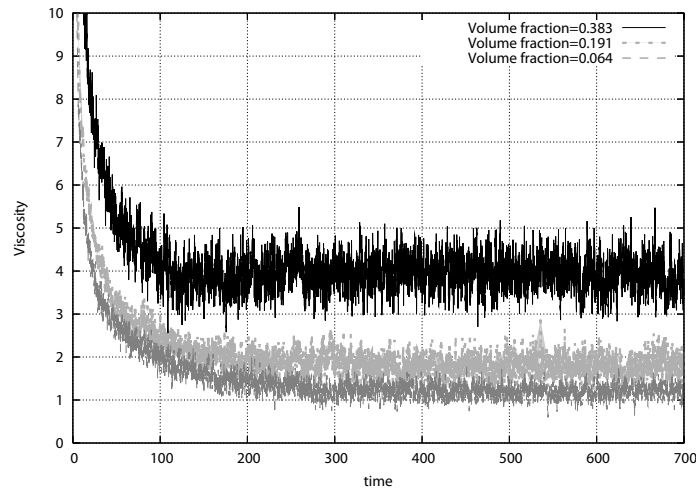


Fig. 5.4: 定常シア流下の懸濁液の粘度の時間発展. システムサイズ $L_x = L_y = L_z = 128$. 体積分率 φ は上から $0.383(N = 3000)$, $0.191(N = 1500)$, $0.064(N = 500)$ のデータである. 1列目と5列目のプロットを表示している.

```
#1:time 2:shear_rate_temporal 3:shear_strain_temporal 4:shear_stress_temporal 5:
0.0748173 -0.00988654 -0.000739684 -68.4334 68.5048 0.0714706
```

...

⋮

のようなデータが出力される. この時系列出力の意味は以下のとおり.

- 1 列目 経過時間
- 2 列目 実現されているずり速度 $\dot{\gamma}^{sim}(t)$.
- 3 列目 ひずみ ($\dot{\gamma} \times t$)
- 4 列目 外力 f^{shear} から計算される応力成分
- 5 列目 懸濁液の加速からくる応力成分
- 6 列目 懸濁液のみかけのずり応力

現在のところ, このデータは UDF に出力されない. Fig. 5.5 ではずり速度 (1 列目) とみかけのずり応力 (6 列目) の時間発展を示している. メッシュサイズ $128 \times 128 \times 128$ でずり速度の振幅 $\dot{\gamma} = 0.01$, 振動数 $\omega = 0.05$, 粒子半径 $a = 4$, 界面厚さ $\xi = 2$, 温度 $k_B T = 0.01$, 粒子数 500 個で計算している. このとき粒子体積分率は $\varphi = 0.064$. これらのデータからずり速度と応力の位相差 δ と振幅 $\sigma_0, \dot{\gamma}_0$ を見積もり, 動的粘弾性関数 G' および G'' を計算することができる.

5.2.5 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 `colloid_1.udf` を用いればよい. 具体的には `./avs_ch/と./avs_ch/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 -Icolloid_1.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 (粘性係数 $\eta = 1$, 密度 $\rho = 1$) 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. 5.6 には 1 粒子

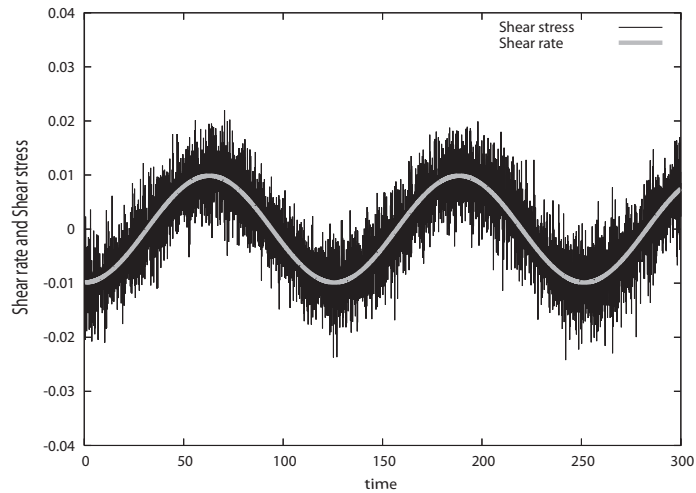


Fig. 5.5: 振動シア流下の懸濁液のずり速度と応力の時間発展. システムサイズ $L_x = L_y = L_z = 128$.

電気泳動のスナップショットを示している. Fig. 5.7 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. 5.7 のプロットには, `plot.py` を用いている.

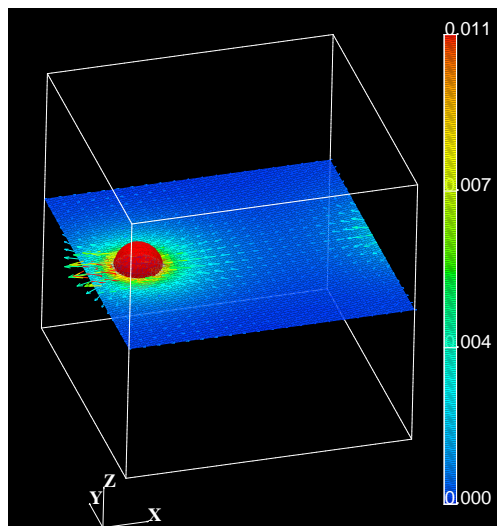


Fig. 5.6: $+x$ 方向に印加された外部電場 E によって電気泳動するコロイド粒子 (赤色) の様子. 濃淡は電荷密度分布を, 矢印は溶媒速度場をあらわす.

5.2.6 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 `colloid_32.udf` で計算できる. 初期配置は, ランダムであり, その他のパラメータは 1 粒子と同じである. 具体的には `./avs_ch/` と `./avs_ch/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 -Icolloid_32.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

Fig. 5.8 には多粒子系での電気泳動のスナップショットを示している. Fig. 5.9 には, 平均泳動速度の時間発展を示している. この図では, 粒子数 $N_P = 16, 32, 64$ の場合のデータがプロットされている. 粒子数が増加するにつれて粒子の平均泳動速度が減少することがわかる.

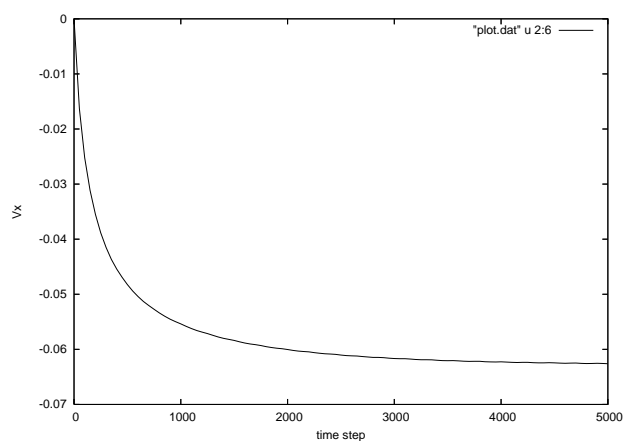


Fig. 5.7: 1 個のコロイド粒子の泳動速度の時間発展.

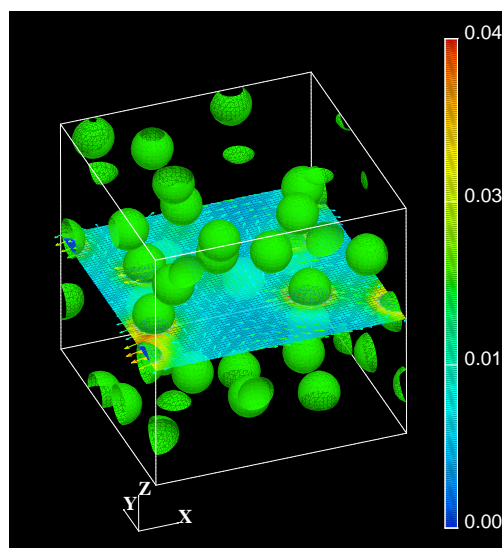


Fig. 5.8: $+x$ 方向に印加された外部電場 E によって電気泳動するコロイド粒子 (緑色) の様子. 濃淡は電荷密度分布を, 矢印は溶媒速度場をあらわす.

5.2.7 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 32 個, 負に帯電したコロイド粒子を 32 個の混合系の電気泳動は `colloid_p32m32.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. 具体的には `./avs_ch/` と `./avs_ch/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 -Icolloid_p32m32.udf -Ooutput.udf -Ddefine.udf -Rrestart.udf
```

Fig. 5.10 には, 正負に帯電したコロイド粒子の電気泳動のスナップショットを表している.

5.3 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/Express³ 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

³<http://www.avs.com/>

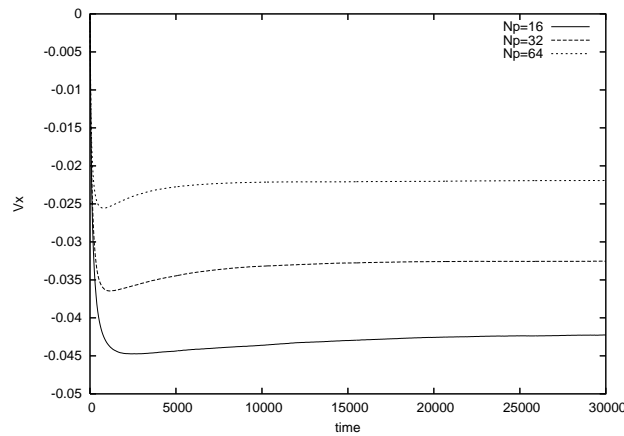


Fig. 5.9: 多粒子系での平均泳動速度の時間発展. 上から粒子数 $N_p = 64, 32, 16$ のデータである.

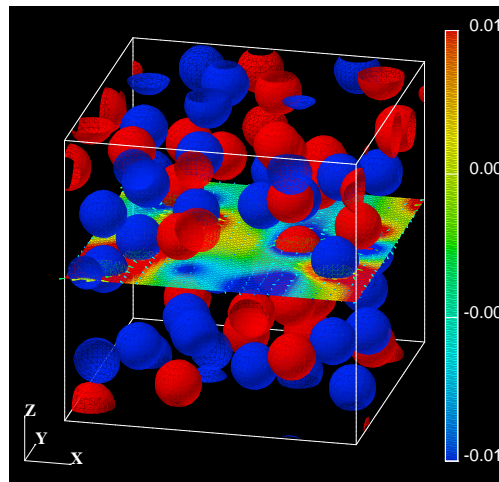


Fig. 5.10: $+x$ 方向に印加された外部電場 E によって電気泳動する正に帯電したコロイド粒子 (赤色) と負に帯電したコロイド粒子 (青色) の様子. 正符号コロイドは $+x$ 方向に, 負符号コロイドは $-x$ 方向に泳動している.

それぞれ可視化することができる. Fig. 5.6, Fig. 5.8, Fig. 5.10 は `avs_charge.v` を用いて可視化している.

5.4 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ィンドウが開き, 粒子, 溶媒速度場, 電荷密度分布の可視化が行われる⁴. そして, グラフィックウィ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. 粒子の運動のみを表示したい場合は, `particleshows.py` を用い, `output.UDF` を ON とする必要がある.

⁴Gourmet_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表示されず, 粒子のみが表示される.

5.5 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 gnuplot⁵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. 5.7 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。

5.6 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。

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。

5.7 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バ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。

⁵<http://www.gnuplot.info/>

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. *Eur. Phys. J. E.*, Vol. 26, pp. 361, (2008).
- [9] X. Lio, M. R. Maxey, and G. E. Karniadakis. Smoothed profile method for particulate flows: Error analysis and simulations. *J. Comput. Phys.*, Vol. 228, pp. 1750, (2009).
- [10] T. Iwashita, Y. Nakayama, and R. Yamamoto. A numerical model for Brownian particles fluctuating in incompressible fluids. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 77, pp. 074007, (2008).
- [11] T. Iwashita, Y. Nakayama, and R. Yamamoto. Velocity autocorrelation function of fluctuating particles in incompressible fluids. -Toward direct numerical simulation of particle dispersions- *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, Vol. 178, pp. 86, (2009).
- [12] Takuya Iwashita and Ryoichi Yamamoto. Short-time motion of Brownian particles in a shear flow *Phys. Rev. E*, Vol. 79, pp. 031401, (2009).
- [13] Takuya Iwashita and Ryoichi Yamamoto. Direct numerical simulations for non-Newtonian rheology of concentrated particle dispersions *Phys. Rev. E*, 2009. cond-mat/0905.0130.
- [14] J. Schumacher and B. Eckhardt. On statistically stationary homogeneous shear turbulence. *Europhys. Lett.*, Vol. 52, pp. 627–632, 2000.
- [15] R. S. Rogallo. Numerical experiments in homogeneous turbulence. *NASA Tech. Memo.*, pp. 81315, 1981.
- [16] Akira Onuki. A new computer method of solving dynamic equations under externally applied deformations. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 66, pp. 1836–1837, 1997.

- [17] K. Kim and R. Yamamoto. Efficient simulations of charged colloidal dispersions: A density functional approach. *Macromol. Theory Simul.*, vol. 14, pp. 278–284, 2005.
- [18] K. Kim, Y. Nakayama, and R. Yamamoto. Direct Numerical Simulations of Electrophoresis of Charged Colloids. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 96, pp. 208302, 2006.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] J.-L. Barrat and J.-P. Hansen. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.