

論文の内容の要旨

論文題目 実数格子ガス法による界面活性剤を含む流体の解析

氏 名 堺 知則

1 導入

界面活性剤は界面張力の低下作用や乳化作、分散・懸濁作用、或いは溶媒中での多様な集合体の形成といった独特な性質を持つ。これらの性質が発現するメカニズムの解明や、界面活性剤溶液の挙動の理解に対して、幅広い分野での実用上の要求は勿論、学術面からも強い興味を持たれている。

界面活性剤溶液の挙動を解析した既存の研究では、相図の作成や界面特性を始めとする平衡特性に対象が限定されていることが殆どであり、界面活性剤を含む流体の非平衡状態を扱った研究は極めて少数である。しかしながら、界面活性剤の挙動の機構解明と理解には、界面に与える影響や集合体の形成といった平衡特性に加えて、洗浄プロセスを始めとする界面活性剤溶液の流動を伴う現象における非平衡特性の解明が必要である。

そこで本研究では、界面活性剤溶液が発現する特性を平衡・非平衡両方の条件下で解明できる数値解析モデルを開発することを目的とする。まず界面活性剤モデルを開発し、それをマイクロ流体解析手法の1つである実数格子ガス法 (Real-coded Lattice Gas Method, 以下 *RLG*[1]) に組み込む。そして界面活性剤に特徴的な性質を再現し、更に流れを伴う非平衡現象に適用することで、モデルの有効性を示す。

以下、*RLG* 及びその2相流体モデルの概略を述べた後、界面活性剤モデルを導入する。そして、界面活性剤の特性を再現する一連の解析と、流動を伴う非平衡現象への応用例として行った解析について述べる。

2 RLGとその2相モデル

2.1 基本アルゴリズム

1997年にその原型が提唱されたRLG[1]は従来の格子ガス法[2]の延長上に位置する。状態の更新は、並進過程と衝突過程からなる時間ステップの繰り返しにより行う。並進過程は、前の時間ステップにおける衝突過程での計算の結果得られた速度を用いて、各粒子の位置のみを更新する過程であり、次式で表される。

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v} \quad (1)$$

但し \mathbf{r} は粒子位置、 \mathbf{v} は粒子速度、 l は更新後の値を意味する。

衝突過程は、各粒子の速度を更新する過程である。速度の更新は、粒子が属するセルの質量平均速度 \mathbf{V} と回転行列 σ を計算し、次の式に代入することによって行う。

$$\mathbf{v}' = \mathbf{V} + \sigma(\mathbf{v} - \mathbf{V}) \quad (2)$$

2.2 RLGの2相モデル

単相流体の解析モデルであるRLGに対し、粒子に「色」の属性[3]を新たに持たせることにより、2相流体の解析に適用することができる[4]。まず、各粒子が持つ色の属性として $\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2$ の2種類を設定し、粒子 n の色の重みを表す変数 C_n を

$$C_n = \begin{cases} +1 & (\mathcal{K}_n = \mathcal{K}_1) \\ -1 & (\mathcal{K}_n = \mathcal{K}_2) \end{cases} \quad (3)$$

と定義する。ここで \mathcal{K}_n は粒子 n の色を表す。

そして、カラーフラックス（色流束）

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}) = \sum_n^{N(\mathbf{r})} C_n (\mathbf{v}_n - \mathbf{V}_\mathbf{r}) \quad (4)$$

($N(\mathbf{r})$ はセル \mathbf{r} 内の粒子数、 \mathbf{v}_n は粒子 n の速度、 $\mathbf{V}_\mathbf{r}$ はセル \mathbf{r} の平均流速)及びカラーフィールド（色の場）

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{N(\mathbf{r}_i)}{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2} \mathbf{c}_i \quad (5)$$

(\mathbf{r}_i はセル \mathbf{r} の i 方向への隣接セル、 \mathbf{c}_i はセル \mathbf{r} から \mathbf{r}_i へ向かうベクトル)をセル毎に計算する。衝突過程における速度ベクトルの回転角を、衝突の結果カラーフラックスとカラーフィールドとが重なるように設定することで、同じ色の粒子間に引力が、異なる色の粒子間に斥力が作用する効果を表すことができる。

図1に、このモデルによる2相分離のシミュレーション結果の1例を示した。

3 界面活性剤モデル

親水性頭部と疎水性尾部からなる分子構造を持つ界面活性剤を表すために、図2に示すような「界面活性剤粒子」を導入する。 A 及び B は各々、親水性頭部と疎水性尾部に

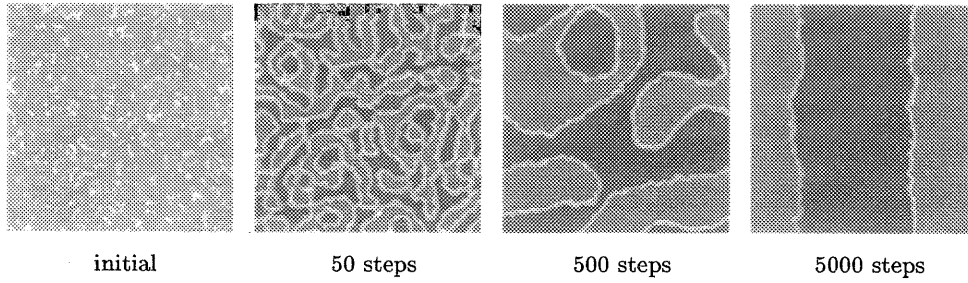


図 1 : *RILG* による 2 相分離の解析

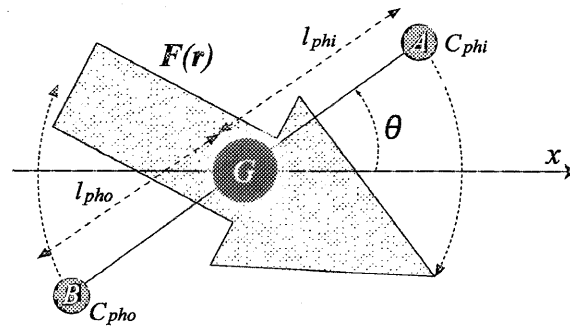


図 2 : 界面活性剤モデル

相当する。 G は界面活性剤粒子の重心である。また、界面活性剤の両親媒性を表すために、*RILG* における「色」の概念を用いる。背景にある *RLG* 粒子を水 (正の色の重みを持つ) と考える場合、 $C_{phi} > 0$ 及び $C_{phi} < 0$ である C_{phi} 及び C_{phi} の色の重みを A と B に各々与えることで、 A の親水性と B の疎水性を表す。周辺の色の場合に対する寄与が粒子の構造によって決定される点が、通常の質点粒子との最大の相違点である。

色流束 $F(r)$ 及び色の場 $Q(r)$ の計算は、非混和 2 相モデルにおけるそれと類似している。 $F(r)$ の計算には式 (4) をそのまま使用し、界面活性剤粒子の影響は考えない。

$Q(r)$ の計算は、式 (5) に界面活性剤粒子の分布を新しく考慮に入れることによって行う。界面活性剤粒子の重心が r_G に位置し、その配向角が θ (図 2 参照) である時、 A と B の位置は各々

$$r_A = \begin{pmatrix} r_{Ax} \\ r_{Ay} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{Gx} \\ r_{Gy} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \cdot l_{phi} \quad (6)$$

$$r_B = \begin{pmatrix} r_{Bx} \\ r_{By} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{Gx} \\ r_{Gy} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \cdot l_{phi_o} \quad (7)$$

となる。ここで l_{phi} と l_{phi_o} は各々、界面活性剤粒子の重心から親水性部まで (図 2 の GA 間) 及び疎水性部まで (図 2 の GB 間) の距離である。 r_A と r_B が得られれば、 A 及び

B を含むセルに対して色の重み C_{phi} と C_{pho} をそれぞれ与える。この処理は式 (3) を

$$C_n = \begin{cases} +1 & \text{if it is a red RLG particle,} \\ -1 & \text{if it is a blue RLG particle,} \\ C_{phi} & \text{if it is a hydrophilic head,} \\ C_{pho} & \text{if it is a hydrophobic tail,} \end{cases} \quad (8)$$

のように変更した上で、式 (5) をそのまま使用することに相当する。

運動量交換の計算にあたっては、界面活性剤の扱いは、 r_G に位置する質量 M_S の質点粒子と全く同一である。即ち、界面活性剤粒子の重心は G に集中していると考ええる。各セルにおける色流束と色の場を計算した後、 $RILG$ と同様にして、衝突過程における回転角を計算する。運動量交換をした後の各界面活性剤粒子の配向角は、重心周辺の色の場の勾配と一致させる。即ち

$$\begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{|\mathbf{F}(\mathbf{r})|} \quad (9)$$

とする。

4 解析結果

4.1 水/界面活性剤 2 相流体

開発した界面活性剤モデルを用いて、水/界面活性剤の 2 相流体の挙動を解析した。 64×64 、温度 0.2、水粒子数 40960 個/界面活性剤粒子数 10240 個の体系にて解析し、界面活性剤粒子数密度の分布を図 3 に示した。計算開始後間もなく界面活性剤粒子が小さな球状の集合体を形成し、以後、それらの集合体は合体を繰り返して成長するのではなく、小さいままで安定を保つ様子が観察できる。

また、この界面活性剤モデルの 3 次元体系への拡張は比較的容易である。2 次元での計算と同様、各タイムステップにおいて界面活性剤粒子の配向が背景のカラーフィールドと重なるように設定することによって、図 4 に示すような球状ミセル構造の形成を観察することができる。

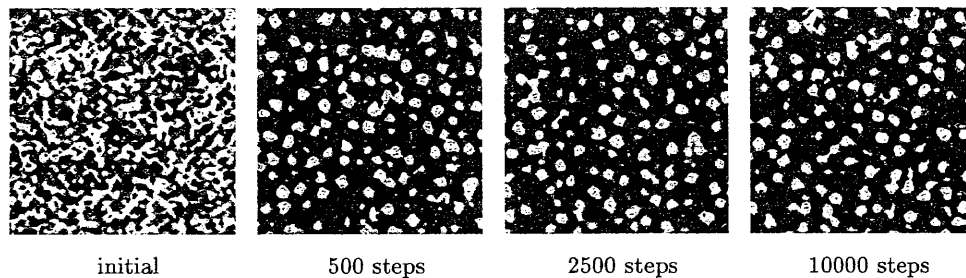


図 3：水/界面活性剤系におけるミセル形成の解析結果

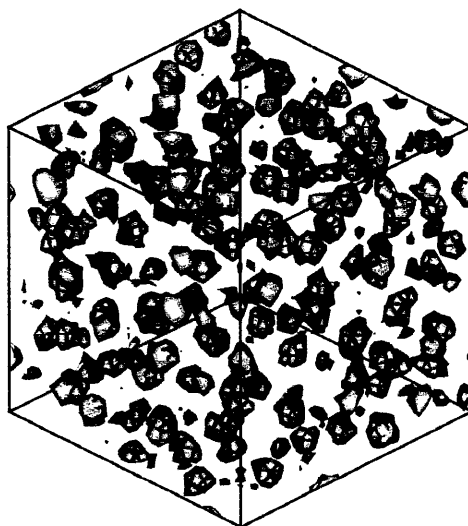


図 4 : ミセル構造の形成 (3次元密度等高線表示)

4.2 水/油/界面活性剤 3 相流体

水と油などの非混和な 2 相流体は完全に分離した状態で平衡となるが、そこに界面活性剤が加わった場合、水と油の相分離は抑制される。水と油の量を拮抗させ、また十分な量の界面活性剤を添加した場合には、水と油の双方が相手の相の中に管状に入り込み合った (bicontinuous と呼ばれる) 状態で平衡になる。

界面活性剤モデルを用いて水/油/界面活性剤の 3 相流体の時間発展を解析した時の、水油粒子数比の分布の変化を図 5 に示した。図 1 の 2 相分離の場合と全く異なり、計算開始後間もなく相分離の進行が停止した後、長時間そのままの bicontinuous な状態で安定に保たれる様子がわかる。

この時の波数分布 (図 6 の左) には鋭いピークが現れず、ある程度広がった分布を持ち続けることから、特定の特性長さを持たない複雑な構造が長時間維持される様子が確認できる。なお、水油 2 相分離計算時の波数分布 (図 6 の右) では、計算開始後間もなく波数分布に極めて明確なピークが現れ、時間の経過とともに波数のピークは小さい方へとシフトしていき、ピークの高さは高くなってやがて定常に達する。これらの波数分布から体系内の特性波数を計算した結果を図 7 に示した。上の曲線は界面活性剤を添加した場合、下の曲線は水油 2 相分離の場合である。界面活性剤の添加によってドメイン成長が抑制される様子が明らかである。

また、ラメラ状の初期状態から計算を開始した場合に、界面活性剤の添加によってラメラ構造が維持されること (図 8 参照)、本モデルの界面活性剤粒子が界面張力の低減効果を持つことを確認した (図 9 参照)。

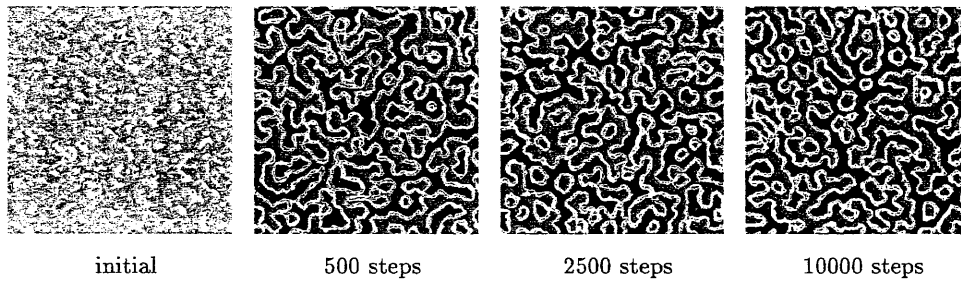
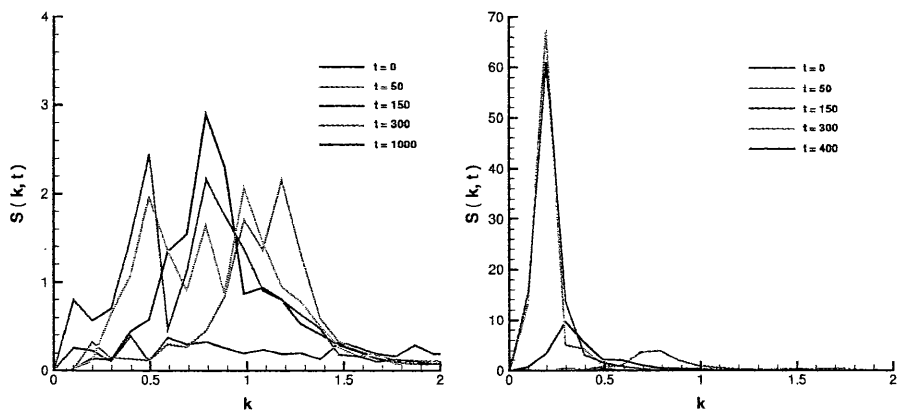


図 5 : bicontinuous 状態の形成



bicontinuous 状態形成時

2 相分離過程時

図 6 : bicontinuous 状態形成時 (左) と 2 相分離過程時 (右) の波数分布

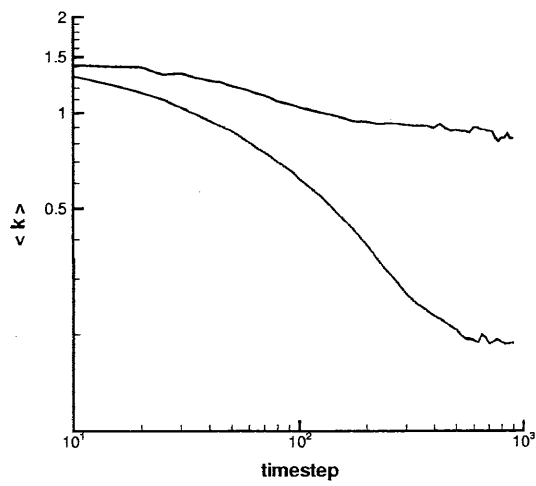


図 7 : 特性波数の時間発展

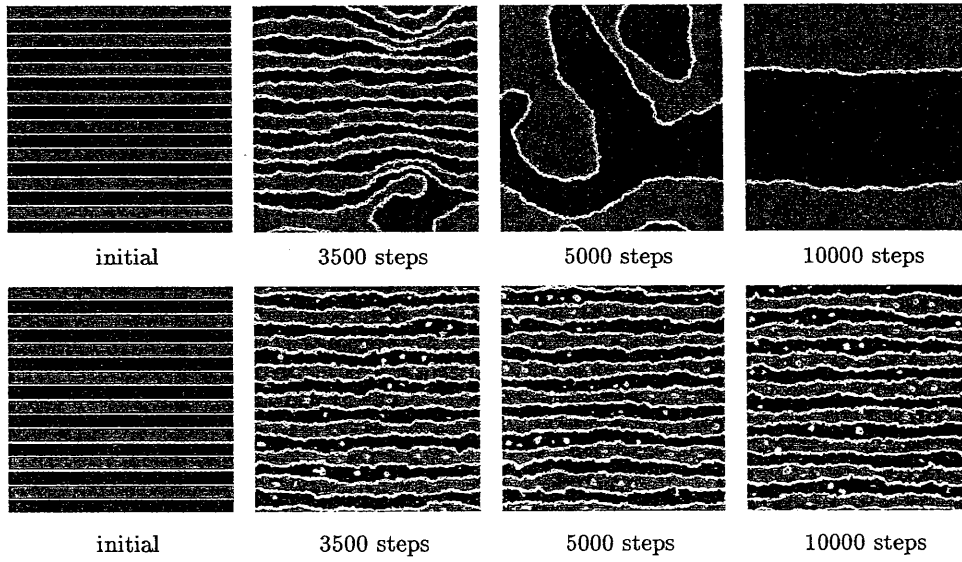


図 8：界面活性剤の添加がない場合（上）ラメラ構造は間もなく崩壊するが、界面活性剤を添加することで（下）、ラメラ構造が保持される。

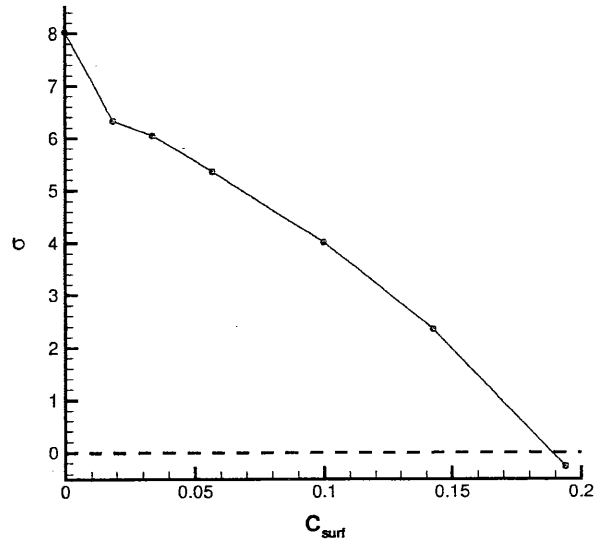


図 9：界面活性剤濃度と界面張力

4.3 非平衡現象への応用

界面活性剤溶液の流動を伴う現象の例として、基本的な洗浄プロセスを考える。現象を記述するためには 1. 水/油/界面活性剤の 3 相流体 2. 界面張力、濡れ性 3. バルクの流れ がキーワードとして含まれるが、本研究で開発した界面活性剤モデルと *RLG* がなすフレームワークの中で、1.~3. の全てを考慮することができる。

左右周期境界、上下恒温壁境界の体系で解析を行った。油に濡れやすい（油粒子と同じ符号の色の重み C_{wall} を与えることで表す）下の壁に油滴を置き、その周囲に左から右に向かって水或いは界面活性剤溶液を流した（水及び界面活性剤粒子の流れ方向速度成分に毎時間ステップ V_{bulk} を加えることで流れを表す）。

油滴の運動の様子を図 10 に示した。界面活性剤の添加がない場合（左）には 10000step 経過後でも半分以上の油粒子が壁に付着したままなのに対し、界面活性剤を添加した場合（右）には殆どの油粒子が壁から剥離し、除去できる状態になる様子が観察できる。界面活性剤粒子数を 0、水油粒子数の 1/4, 1/8, 1/16, 1/64, 1/256 として計算し、壁に付着し続ける油粒子の割合の時間変化を図 11 にまとめて示した。界面活性剤の添加量は除去に要する時間に影響するが、最終的に除去される油の量には影響せず、少量の界面活性剤の添加によって除去される油の量が大幅に増加することを示している。この傾向は、多孔質媒体内で類似した解析を行った結果の報告と一致している [6]。

なお、これらの解析は 3 次元の体系へとストレートに拡張することができる（図 12 に解析例を示した）。界面活性剤の両親媒性をボトムアップ的なアプローチでモデル化した上で、背景の溶媒との相互作用も考えつつハイドロダイナミックスの効果を解析したこれらの結果は画期的である。

上記 1.~3. に加えて多孔質媒体の境界条件などを組み込むことで、より一般的な洗浄プロセスや原油回収といった幅広い現象に応用できると考えられ、本モデルの将来性に対して大いに期待が持たれる。

5 結論

両親媒性の効果を取り込んだ粒子による界面活性剤モデルを開発した。非混和 2 相流体モデル [3] で導入された「色」の属性を用い、相反する符号の色の重みを持つ 2 つの部分有する構造的粒子によって界面活性剤をモデル化した。

開発した界面活性剤モデルを、微視的な流体解析手法である実数格子ガス法に組み込み、現実の界面活性剤が示す

- 水中での集合体（球状ミセル）形成作用
- 水油混合流体の相分離抑制作用
- 水油混合流体の乳化作用及び分散・懸濁作用
- 界面張力の低減作用

を再現することに成功した。

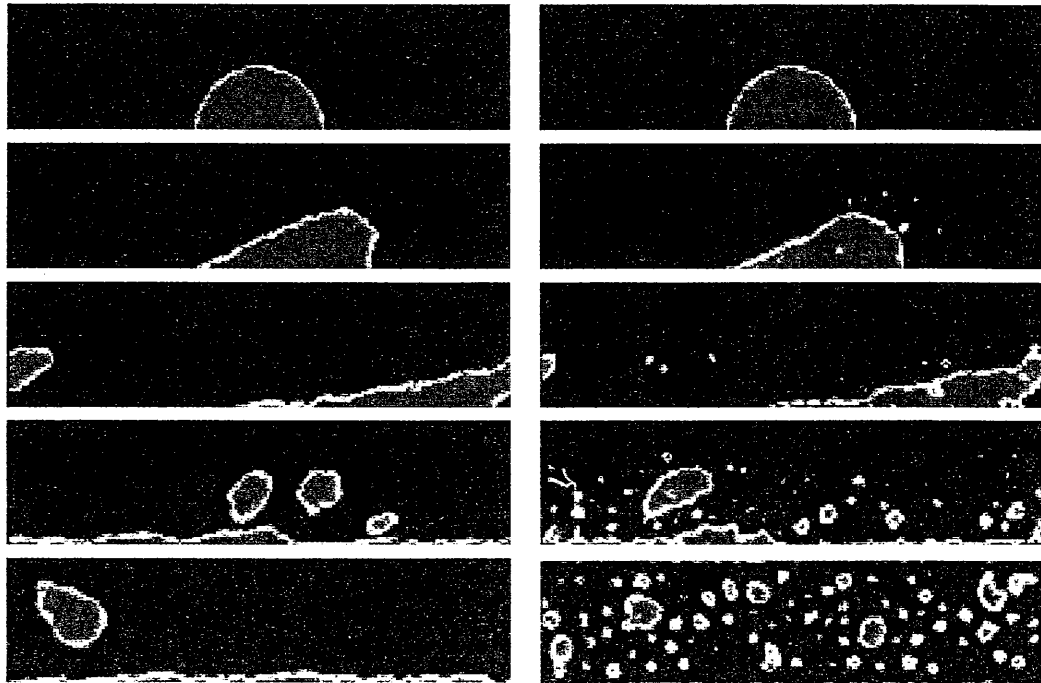


図 10 : 基本的な洗浄プロセスの解析。上から順に初期状態 / 250steps / 500steps / 1000steps / 10000steps 後。界面活性剤の添加がない場合 (左)、半分近くの油が壁に付着し続けるのに対し、界面活性剤を添加した場合 (右)、殆ど全ての油が壁から剥離し、除去しやすい状態になる。

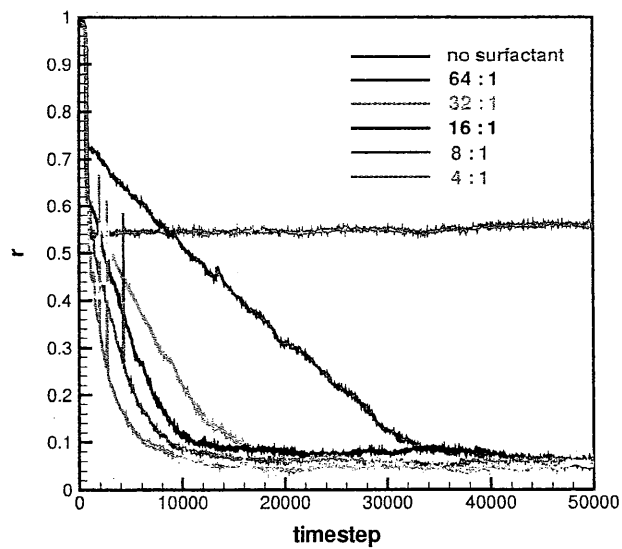


図 11 : 壁に付着し続ける粒子数の割合の時間変化

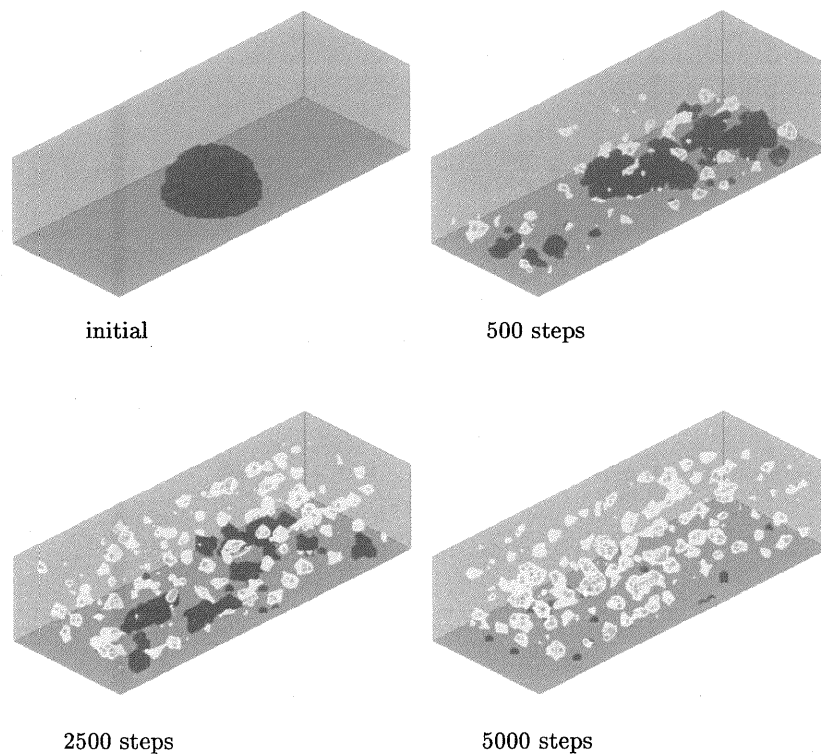


図 12 : 基本的な洗浄プロセスの 3 次元解析例。壁に付着した状態の油粒子を黒、剥離した状態の油粒子を赤で表した。

界面活性剤溶液の流動を伴う非平衡現象に対する適用性についても検討した。テストケースとして基本的な洗浄プロセスの解析を行い、定性的に妥当な結果を得、3 次元解析も行うことで、将来の応用性を示した。

参考文献

- [1] A. Malevanets, “Statistical mechanics of hydrodynamic lattice gases”, Ph.D. thesis, University of Toronto (1997)
- [2] U. Frisch, B. Hasslacher and Y. Pomeau, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1505-1508 (1986)
- [3] D.H. Rothman and J. Keller, *J. Stat. Phys.*, **52**, 1119-1127 (1998)
- [4] Y. Hashimoto, Y. Chen and H. Ohashi, *Compu. Phys. Commu.*, **129**, 56-62 (2000)
- [5] A.N. Emerton, P.V. Coveney, and B.M. Boghosian, *Phys. Rev. E* **55**, 708-720 (1997)
- [6] J. B. Maillet, P. V. Coveney, *Phys. Rev. E*, **62**, 2898-2913 (2000)