

微粒子の動力学の挙動と時空間構造の解析*

(帯電粒子間の相互作用における構造パターン)

高野 頌 *

Dynamic Behavior of Ultra-fine Particles and Analysis of Mesoscopic Spatio-temporal Structure (Pattern Formation of Charged Particles with Long-distance Interaction)

Hiroshi TAKANO

Even though aerosol particles are randomly dispersed in the air, some of the particles are closely interacted each other in the case of highly concentrated particles. Mesoscopic structure of charged ultra-fine particles has been discussed with long-distance interaction. The dynamic behavior of the ultra-fine aerosol particles have been also investigated numerically and experimentally in relation to two-dimensional visualization of the particle trajectories.

The numerical results of the particle trajectories showed that the effect of bipolar charges rather than non-charge was sufficiently affected on the dynamics behavior of particles, in which the mesoscopic spatio-temporal structure was appeared with the electrostatic charges on the surface of aerosol particles. Furthermore, this spatio-temporal structure was recognized sufficiently as two-dimensional image of particles, showing deference in the distribution of dimensionless distance of the nearest neighbors. In both cases of unipolar and bipolar charges, the electrostatic image and Culomb forces acting on particles were more effective to the particle-dispersion with a cooperative Brownian motion.

Key Words: Dynamic Behavior, Ultra-fine Particles, Mesoscopic Structure, Charged Aerosol Particles, Long-distance Interaction, Spatio-temporal Structure

1. 緒 論

Brown 粒子群の拡散は濃度が非常に稀薄でない限り自由粒子における Brown 拡散とは異なる。例えば、粒子群の平均量的な挙動に関して、集団拡散係数が粒子濃度に依存することが知られている。流体力学的相互作用に起因する濃度依存性は G. K. Batchelor¹⁾をはじめ、数多くの研究者によって報告されている²⁾。また、ポテンシャルを有する粒子の集団拡散係数の濃度依存性についてもいくつかの研究がなされている¹⁰⁾¹²⁾。さらに、粒子群の動的な挙動に関して長時間の相関があらわれることが最近の光散乱実験などからわかってきた。これは長時間テイルと呼ばれる。

これに関して流体力学的相互作用に起因する長時間拡散¹³⁾¹⁴⁾や静電気力などの粒子間相互作用に起因する memory function の研究¹⁵⁻¹⁸⁾はあるがまだ十分に理解さ

れていない。このように粒子群の拡散については静的あるいは動的な挙動ともに多くの研究がなされている。しかし、微小なエアロゾル粒子では、気相において特有のすべり効果が現れる。このようなすべり効果を考慮した粒子群の研究では、B. U. Felderhof による粒子表面のすべり境界条件を考慮した集団拡散係数の報告⁹⁾がある程度で、動的な挙動に対する研究¹⁹⁾は十分になされていない。すべり効果は気相において Knudsen 数 Kn が 1 付近のすべり領域 ($Kn < 0.25$)、あるいは遷移領域 ($0.25 < Kn < 1$) で生じることが知られていて、メソスコピックな時空間構造をもつことが明らかにされた²⁰⁾。このメソスコピックな時空間構造では、微小なエアロゾル粒子は均一に分散せず、複数個の粒子が互いに近傍に集まって、協調的な挙動を示すことが実験的に知られている。微粒子とその周りの気体との間には様々な相互作用が働くが、協調的な挙動は長距離間における相互作用によると考えられる。

本研究では、帯電微粒子同士の間には Coulomb 力が働くものと仮定し Boltzmann 平衡荷電分布に従って帯電させたエアロゾル粒子群の動力学の数値シミュレー

*原稿受付 2004年6月18日。

* コア研究員, 同志社大学工学部物質化学工学科 (〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3)。
Tel. 0774-65-6564, Fax. 0774-65-6838
E-mail: takano@avion.doshisha.ac.jp

ションを行い、粒子群の分散状態を調べた。そして、微粒子個々の位置座標より各粒子間の最近接距離や中心からの距離を計算してエアロゾル粒子群の分布状態を調べ、静電気力が粒子群の空間構造に与える影響を検討した。一方、Fig. 1 に示す二次元可視化装置を用いた実験により、エアロゾル粒子群の動的挙動の解析を行った。数値解析では、すべり効果を考慮した多数粒子 Langevin 方程式を用い、気相分散系の粒子群の濃度変動データからポアンカレ写像解析と Lyapunov 指数を求め、粒子群の時空間構造の安定性を議論した。

2 微粒子の動的挙動の解析理論

2.1 相互作用を伴う Brown 運動の定式化

一般に、エアロゾル粒子のように、流体中に浮遊する粒子の運動には、大きく分けて二つの場合が考えられる。粒子径が大きく、周囲の流体が連続とみなせ、慣性による運動が支配的である場合と粒子が微小で周囲の流体分子の衝突による影響が支配的な場合である。いずれが支配的であるかは、流体分子の平均自由行程と粒子半径との比である Knudsen 数により決められる。Knudsen 数が小さいほど慣性支配であり、Knudsen 数が大きいほど流体分子の衝突が支配的になる。ここで、実験系でのエアロゾルの平均粒子径はおよそ $0.25\mu\text{m}$ 、Knudsen 数は 0.5 程度と大きく、分子衝突が支配的となる。

本研究では、Langevin 方程式をもとに微粒子挙動解析を行った。気相中に浮遊する微粒子には、周囲の分子の衝突によるランダムな力、粒子表面と周囲の流体との摩擦による抗力、さらに他の微粒子から受ける外力である。

運動方程式として Langevin 方程式は次のようになる。

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i = -f\mathbf{v}_i - \sum_{j \neq i} \zeta_{ij} \mathbf{v}_j + \sum_j \alpha_{ij} \mathbf{s}_j$$

ここで、 m_i は微粒子 i の質量、 \mathbf{v}_i は微粒子 i の速度、 f は摩擦係数、 ζ_{ij} は微粒子 j による微粒子 i に対する流体力学的摩擦テンソル、 \mathbf{s}_j は平均 $\langle s_j(t) \rangle = 0$ 、分散 $\langle s_i(t) s_j(t') \rangle = 2 \delta_{ij} \delta(t-t')$ をもつ Gauss 分布である。係数 α_{ij} は摩擦テンソルと次の関係を持つ補正係数である。

$$\zeta_{ij} = \frac{1}{kT} \sum_l \alpha_{il} \alpha_{jl}$$

また、pairwise 流体力学的摩擦テンソルが用いられている。stick 境界条件をもつ二つの球形微粒子間に作用する流体力学的摩擦テンソルは次式で示される。

$$\zeta_{ij}^{-1}(r_{ij}) = \frac{1}{8\pi\mu r_{ij}} \left[\left(\mathbf{I} + \frac{r_{ij} r_{ij}}{r_{ij}^2} \right) + \frac{2a^2}{r_{ij}^2} \left(\frac{1}{3} \mathbf{I} - \frac{r_{ij} r_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \right]$$

ここで、 μ は流体の粘性係数、 a は微粒子半径、 r_{ij} は微粒子 i と j の間の距離、 \mathbf{I} は単位テンソルである。

従来の気相系での拡散理論において、相互作用については Brown 運動による速度に対して、この相互作用による速度変化は小さく無視できるという仮定を考慮していない。しかしながら、この相互作用は長時間相関として微粒子に作用し、緩和時間は Brown 運動のそれよりも明らかに長い。このことは、速度変化が小さくても、長時間では速度による微粒子の変位が無視できないことを意味し、相互作用が微粒子の挙動に重要な影響を与えると考えられる。

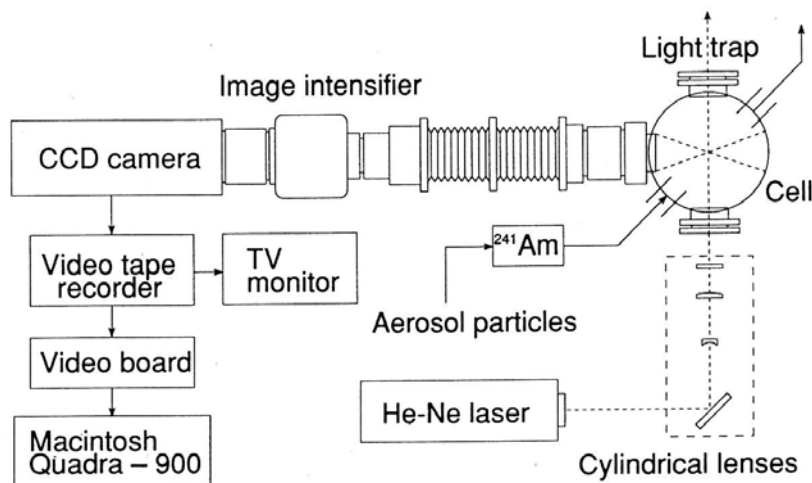


Fig. 1 Experimental setup for the two-dimensional image intensifier.

静電気力には、帯電粒子間に働く Coulomb 力と、粒子表面の電荷が境界面で鏡像として形成する鏡像力がある。本研究では、微粒子に作用する力として、粘性抵抗力と拡散力、および静電気力に着目することにする。そこでゆらぎの効果としてランダムな力を外力の一種とみなして付加し、Brown 運動をする微粒子の運動方程式を構成した。

3 数値解析の方法

3.1 乱数の生成方法

エアロゾル微粒子の挙動を解析するにあたって、微粒子の位置、帯電数、ランダムな運動などの計算に乱数を用いる必要がある。一般に、2次元乱数の生成には、数列 Y_n を擬似的に区間 $[0, n^2]$ の乱数とみなし、 $Z_n = Y_n/n^2$ とすることで区間 $[0, 1]$ の一様乱数とする Box-Muller 法が用いられる。しかしながら、乗算合同法は呼び出しごとに数回の演算しか必要としないため計算が早いという利点を持つが、一方で生成する整数列に系列相関があるという欠点を持つ。そこで本研究ではこれらの系列相関を取り除くために、乱数の生成に Fig. 2 に示す Baysand-Durham の切り混ぜアルゴリズムを用いた。このアルゴリズムを用いることで、良質の長周期乱数列が得られた。

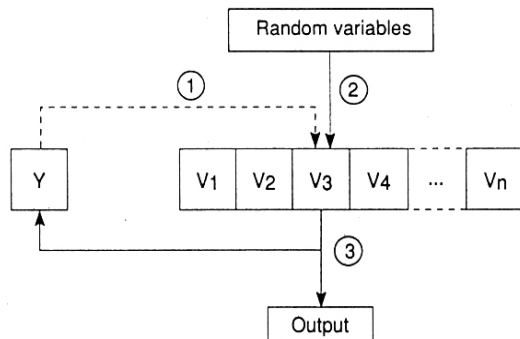


Fig. 2 Routine for generating random numbers. (Baysand-Durham method)

3.2 時間差分の決定

エアロゾル粒子の挙動の研究において、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の直径を持つ微粒子では Brown 運動による微粒子の絶え間ない不規則な動きは重要である。この動きは微粒子の周りの気体分子の衝突による熱ゆらぎにより保持されている。それぞれの微粒子は同じ初期位置と初期速度を持つ場合でも、異なる時間に異なる大きさの力を受ける。しかし、この揺動力による変動がとても速いと仮定したので、粒子の位置や速度などの物理

パラメータが変化するゆらぎ時間より十分長い時間間隔 Δt であれば、各粒子が力を受けて移動する距離を時間ごとに求めることができる。一方、 t を大きくとりすぎると1ステップで粒子が大きく直進してしまい、実際の Brown 運動からかけ離れてしまう。したがって、Brown 運動をする粒子の二乗平均移動距離は気体分子の平均自由行程より小さくなければならない。

帯電分布を制御してタバコの煙を用いた2次元イメージインテンシファイアーによる可視化実験結果では、粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 、空気圧力 101.3 kPa 、気温 300 K において $\Delta t = 9.70 \mu\text{s}$ となる。したがって、これらの点と計算時間を考慮して、時間間隔 Δt を決定した。

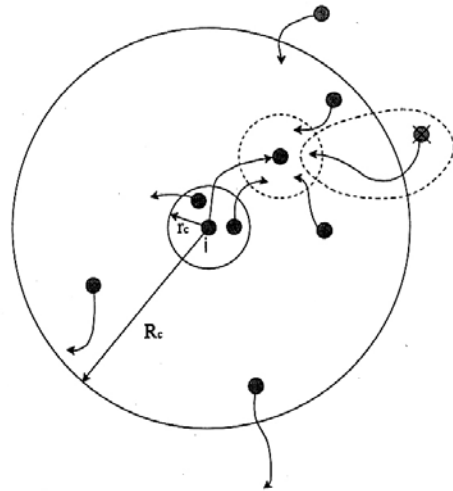


Fig. 3 Book-keeping method.

3.3 粒子間の相互作用の計算法

エアロゾル粒子の挙動を解析していくにあたり、無帯電状態と帯電状態を比較することによって鏡像力が与える影響について検討する。実際の数値シミュレーションでは、粒子が気体分子から受ける抵抗力、Brown 運動による拡散力、そして帯電粒子が無帯電粒子に与える鏡像力ならびに帯電粒子間に働く Coulomb 力の影響によるそれぞれの移動距離を求める。時間間隔 Δt は $1.0 \mu\text{s}$ とし、全体計算時間は 0.1 s とした。領域に 1600 個の粒子が存在することにした。また、計算機のメモリーや計算時間の制限から、Fig. 3 に示す周期境界条件を用いて無限空間中の任意の空間での粒子個数濃度は常に一定であると仮定した。これは、粒子個数濃度が $10^{12} \text{ 個}/\text{m}^3$ の空間モデルに相当する。

数値シミュレーションを開始する際に粒子の初期配

置は次のように行う。まず、粒子を空間に均等に配置し、その位置から適当な回数の Brown 運動をシミュレートし、空間に粒子をランダムに分散させ、これを粒子の初期位置とする。その後、粒子の帯電分布が Boltzmann 平衡に従う整数の個数となるようにした。

以上の状態を初期状態とし、静電気による鏡像効果および Coulomb 力を加えた状態と加えない状態、すなわち、同符号帯電状態および異符号帯電状態ではそれぞれ Coulomb 力による斥力と引力が作用するものとし、さらに微粒子のごく近傍では同時に鏡像力が働くものとして、数値シミュレーションを行った。なお、ここでは、粒子と気体分子の相互作用を変化させるために、気体の種類を空気およびヘリウム 80 %と酸素 20 %の混合気体とした。これにより、Knudsen 数の影響を調べるために気体分子の平均自由行程を変化させて、微粒子の無次元距離分布の数値シミュレーションを行った。

4. 解析結果および考察

数値シミュレーションを行い、得られた微粒子個々の位置座標より最近接距離を求め、得られた頻度分布を Fig. 4 に示した。微粒子を正方格子状に並べたときの微粒子間の平均距離を 1.0 とした場合、無次元距離と頻度との関係を示す。ここで、無次元距離で 1.0 とは 100 μm である。

Fig. 5 より、微粒子の分散状態は、温度や気圧、および気体の種類により異なることがわかった。また、どの条件においても、同符号帯電状態および異符号帯電状態で無次元距離分布には差異が認められた。さらに、同符号帯電状態および異符号帯電状態の無次元距離分布をより詳しく比較するために、最近接距離の平均値および標準偏差を検討した。その結果、気体の種類を空気およびヘリウム 80 %と酸素 20 %の混合気体と変化させて、気体分子の平均自由行程の影響をみると、Knudsen 数の差によって微粒子挙動が変化することがわかった。Fig. 4 の実験結果のように、同符号の電荷をもつ微粒子で最近接距離の平均値は、気体分子の平均自由行程の大きなヘリウム 80 %と酸素 20 %の混合気体の場合に空気の場合よりわずかに小さな値となった。Fig. 5 に示すように、実験と同じ数値解析条件のもとで求めた解析結果でも同様の結果が得られ、Knudsen 数との関係が明らかとなった。

また、同符号帯電状態と異符号帯電状態の比較では、異符号帯電状態での微粒子分散における最近接距離は同符号帯電状態の場合より小さな値を示し、静電気による鏡像効果と Coulomb 力の両方が微粒子群の動的

挙動に影響することがわかった。

さらに、同符号帯電状態と異符号帯電状態の比較により、異符号帯電状態での微粒子分散における最近接距離の平均値は同符号帯電状態の場合より大きな値を示し、また分布の標準偏差は小さい値となった。したがって、異符号帯電状態では比較的粒子同士が数個で近傍に集まっていて空間的に不均質であるのに対し、同符号帯電状態では粒子同士がある一定の距離をもって均質な系を形成していると考えられる。

一方、解析結果から、すべり効果を考慮した多数粒子の Langevin 方程式を用い、気相分散系の微粒子群の粒子個数濃度変動データを求めて、ポアンカレ写像解析と Lyapunov 指数を算出した。Lyapunov 指数により微粒子群の時空間構造の安定性を検討した結果、実験値が -0.0430 で数値解析値は -0.0421 となり、ともに安定構造となり、しかも両者は良い一致を示した。このように、微粒子の帯電状態が形成する分散系は比較的安定な系であるが、その分散の程度は必ずしも均質ではなく、局所的に粒子濃度の偏りを示す構造パターンをもつことが明らかとなった。

その際に、帯電エアロゾル微粒子間の鏡像効果は有為であった。微粒子個々の位置座標をより詳細に測定して微粒子の動的挙動を観察した結果、微粒子群は粒子濃度が疎な状態を中心として、その周りで Brown 運動をしながら、しかも疎密な状態を崩さずに存在することがわかった。このことは、気体分子の熱運動における渦形成によるものと考えられ、温度条件を厳密に制御した実験系における微粒子挙動の測定が望まれている。ここで、微粒子群において、いくつかの微粒子

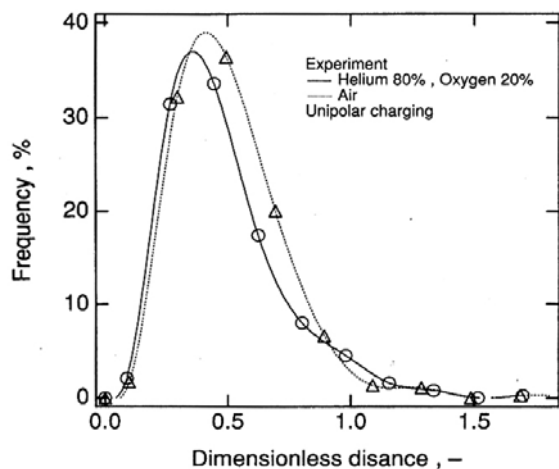


Fig. 4 Distribution of dimensionless distance of the nearest neighbors for unipolar charge.

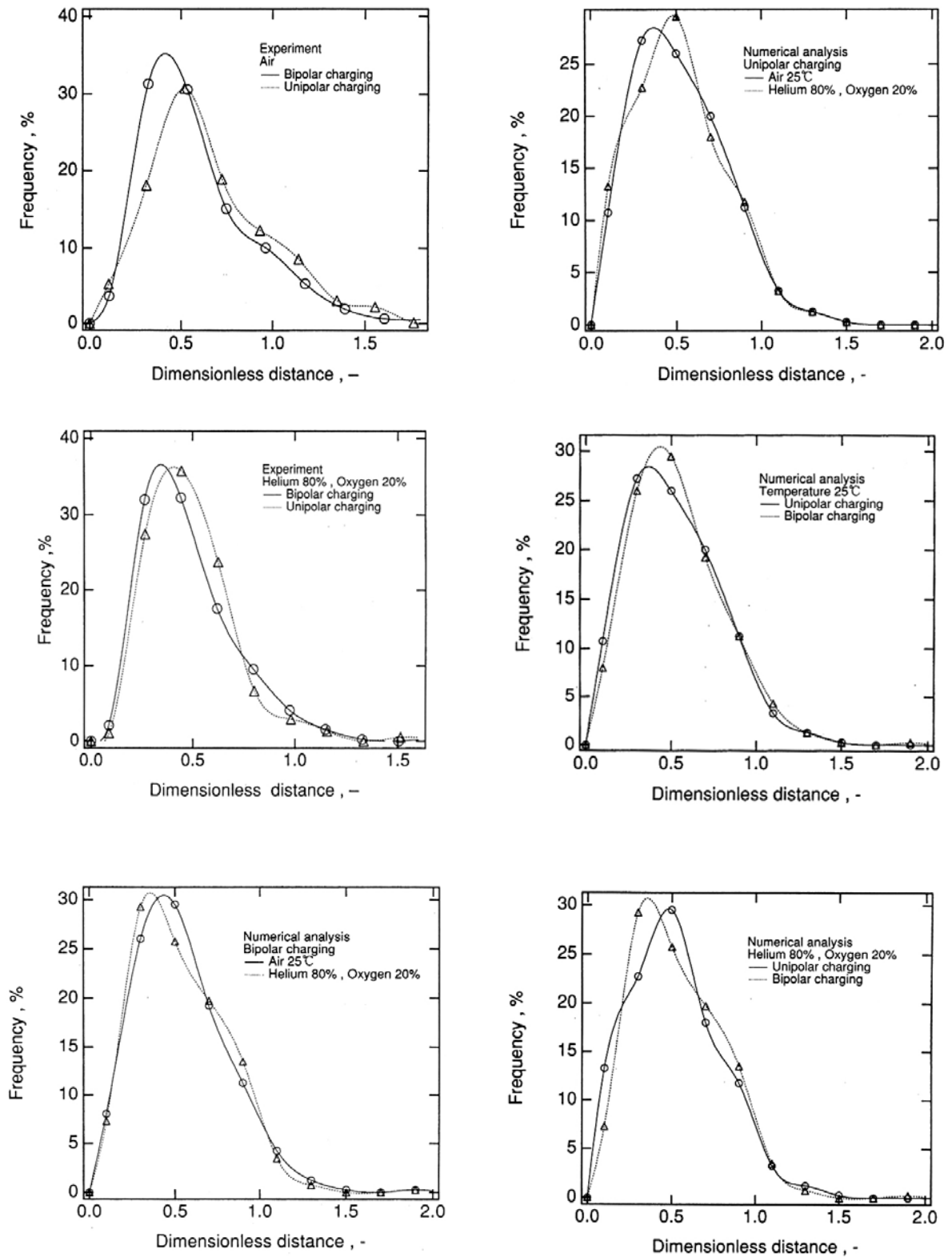


Fig. 5 Distributions of dimensionless distance of the nearest neighbors under various experimental and numerical conditions.

にはお互いに干渉し合うようなグルーピング挙動がみられ、この結果は、帯電微粒子群の動的挙動が同符号帯電状態での静電的斥力と異符号帯電状態での静電的引力により異なるという実験結果および数値解析結果を支持するものである。

また、計算領域の中心においた帯電した1個の微粒子が及ぼす鏡像効果を考慮して粒子運動の数値シミュレーションを行った結果、帯電粒子の周りにある粒子との距離の平均値が初期分布での値と比較して小さくなっており、エアロゾル粒子群の空間構造に鏡像力が影響を及ぼすことも明らかにされた。

5 結 論

微粒子運動の動力的数値シミュレーションによって、Boltzmann 平衡荷電分布に従う帯電エアロゾル微粒子群の空間構造を検討した結果、次のことが明らかになった。まず、微粒子が他の複数の微粒子から鏡像力および Coulomb 力という静電気力を受ける場合の粒子運動の数値シミュレーションを行って、同符号帯電状態および異符号帯電状態における微粒子間の無次元距離分布を比較した結果、同符号帯電状態は異符号帯電状態と比較して、微粒子間の静電的斥力により空間的に均質な分散状態を形成することが確認された。

また、これらの数値解析結果は2次元イメージングテンシファイアーによる可視化による実験結果を支持するものであった。気体分子の平均自由行程が異なる2種類の空気およびヘリウム80%と酸素20%の混合気体を用いて Knudsen 数の影響を調べたところ、微粒子間の無次元距離分布は Knudsen 数により変化することがわかった。以上の数値解析と実験の結果から、気体分子の平均自由行程程度に近い微小な粒子群では、鏡像力および Coulomb 力という静電気力が微粒子間の相互作用として有為となり、Brown 運動を伴うエアロゾル粒子系における分散状態に影響を及ぼすことが明らかとなった。これらの知見は、気相中に分散する微粒子に関する従来の粒子分散系理論に対し、新たな視点が必要であることを示唆するものである。

引用文献

- 1) G. K. Batchelor : "Brownian diffusion of particle with hydrodynamic interaction", J. Fluid Mech., 74, 1 (1976)
- 2) B. U. Felderhof : "Diffusion of interacting Brownian particles", J. Phys. A, 11, 929 (1978)
- 3) P. N. Pusey and R. J. A. Tough : "Langevin approach to

- the dynamics of interacting Brownian particles", J. Phys. A, 15, 1291 (1982)
- 4) G. D. J. Phillies : "The second order concentration corrections to the mutual diffusion coefficient of Brownian macroparticles", J. Chem. Phys., 77, 2623 (1982)
- 5) T. Ohtsuki and K. Okano : "Diffusion coefficients of interacting Brownian particles", J. Chem. Phys., 77, 1443 (1982)
- 6) N. Yoshida : "Calculation of the self-diffusion coefficient of interacting Brownian particles based on the time-independent Smoluchowski equation", J. Chem. Phys., 83, 4786 (1985)
- 7) N. Yoshida : "The first-order concentration dependence of the mutual diffusion coefficient of Brownian particles", J. Chem. Phys., 89, 6470 (1988)
- 8) G. K. Batchelor : "Diffusion in a dilute polydisperse system of interacting spheres", J. Fluid. Mech., 131, 155 (1983)
- 9) B. V. Felderhof and J. Vogel : "Wavenumber- and frequency-dependent diffusion coefficient of Brownian particles", Phys. A, 183, 54 (1992)
- 10) J. Vogel : "Collective diffusion of Brownian particles with square well and hydrodynamic interaction", Ann. Physik, 2, 201 (1993)
- 11) J. Vogel and B. U. Felderhof : "Collective diffusion of Brownian particles with square well interaction", J. Chem. Phys., 97, 6744 (1992)
- 12) B. Chichocki and B. U. Felderhof : "Diffusion of Brownian particle with hydrodynamic interaction and hard core repulsion", J. Chem. Phys., 94, 556 (1991)
- 13) W. van Meegen and I. Snook : "Dynamic computer simulation of concentrated dispersions", J. Chem. Phys., 88, 1185 (1988)
- 14) W. Härtl, H. Versmold, and U. Wittig : "Structure and dynamics of polymer colloid suspensions from dynamic light scattering and Brownian dynamics simulation", J. Chem. Phys., 97, 7797 (1992)
- 15) P. N. Pusey : "Intensity fluctuation spectroscopy of charged Brownian particles: the coherent scattering function", J. Phys. A, 11, 119 (1978)
- 16) F. Grüner and W. Lehmann : "The k dependence of the long-time diffusion in system of interacting Brownian particles", J. Phys. A, 12, L303 (1979)
- 17) T. W. Taylor and B. J. Ackerson : "Memory function for a colloidal liquid", J. Chem. Phys., 83, 2441 (1985)
- 18) P. Baur, G. Nägele, and R. Klein : "Nonexponential relaxation of density fluctuations in charge-stabilized colloids", Phys. Rev. E, 53, 6224 (1996)
- 19) R. B. Jnes and F. N. Alavi : "Rotational diffusion of a tracer colloid particle", Phys. A, 187, 436 (1992)
- 20) H. Takano, M. Higuchi and M. Itoh : "Mesoscopic spatio-temporal structure induced by interacting Brownian particles", Nanostructured Materials and Their Applications, pp. 21-31, Facultas Verlages und Buchhandels AG (2004)