

誘起電荷界面動電現象による多面粒子の動的自己組織化の解析

DYNAMIC SELF-ORGANIZATION OF MULTI-FACE PARTICLES DUE TO INDUCED-CHARGE ELECTRO-KINETIC PHENOMENA

杉岡 秀行¹⁾

Hideyuki SUGIOKA

1) 信州大学工学部機械システム工学科 (〒 380-8553 長野市若里 4-17-1, E-mail: hsugioka@shinsu-u.ac.jp)

Dynamic self-organization of particles due to hydro-dynamic interactions is important because it may provide new functional materials. Here, by the multi-physics calculation method based on the boundary element method combined with the thin-double-layer approximation, we numerically demonstrate that a dispersed system of six-face conductive particles having three non-active surfaces shows the dynamic self-crystallization due to hydrodynamic interactions through induced-charge electro-kinetic phenomena, whereas a dispersed system of Janus particles having a half-spherical non-active surface does not show the crystallization phenomenon. Our finding is important as a key to understand complex self-organization phenomena of various systems.

Key Words: Electro-kinetic phenomena, Self-organization, Microfluidics

1. はじめに

コロイドサイズの粒子集団の自己組織化が、新しい材料の探索の観点から注目されている^(3, 6)。特に、表面を多面的に修飾した多面粒子の集団は自己組織化によって、様々な内部構造を発見できることから重要である。例えば、Chen らは、中央部に帯状の親水面を有し両極部分に疎水面を有する三面粒子の集団が、室温で“kagome”格子と呼ばれる六角格子を、ブラウン運動を駆動力とする自己組織化によって形成できることを実験的に示している⁽³⁾。また、Hong らはモンテカルロ法によって、半球面が疎水面で他方の半球面が帶電面である二面粒子（Janus 粒子）の集団が、塩濃度の違いによって、様々なサイズと形態の連結構造体を形成しうることを理論的に示している⁽⁶⁾。

こうしたブラウン運動を駆動力とした受動的な自己組織化に対し、電気粘性流体（Electrorheological Fluid）の名で知られる流体系（誘電体粒子を溶液に分散させた系）に電界を印加すると、Maxwell 応力に起因する誘電泳動現象（Dielectrophoresis：以下、DEP 現象と記す）によって、粒子の連結構造が変化する動的な自己組織化が起り、流体のマクロな粘性が劇的に変化することが古くから知られている^(5, 9)。しかし、電解液に導電体粒子を分散させた系では、誘起電荷界面動電現象（Induced-Charge Electro-Kinetic Phenomena：以下、ICEK 現象と記す）と呼ばれる非線形界面動電現象の方が、DEP 現象の果す役割より重要であることが、近年、認識さ

れてきた^(2, 10)。ここで、ICEK 現象とは、導体表面の誘起電荷と反対イオン符号のイオンによって、電気二重層が形成されたあと、電気二重層を形成するイオンが接線方向の電界により移動し、電気浸透現象により四極の渦流（ICEK 流れ）を発生させる現象であり⁽²⁾、低電圧駆動（1V 程度）で、1 mm/s 程度の高流速が得られることより、ポンプ、バルブ、ミキサーなどマイクロ流体素子への応用が期待されている^(2, 14)。

これまで、上記のような導体粒子の周りの流れが重要な問題に対し、筆者は、薄い電気二重層近似と境界要素法を基礎とした流体と電界の連成解析手法により、導体粒子の周りの ICEK 流れを考慮した直接シミュレーションを実施し、電解液に導体粒子を分散させた系に電圧を印加すると流体力学的相互作用により柱状の微細構造を動的に形成できる可能性があることを示している⁽¹³⁾。しかし、導体表面を絶縁体等で多面的に修飾した多面粒子⁽⁴⁾の集団に関する ICEK 流れを考慮した現象のシミュレーションは、新しい自己組織化のメカニズムを明らかにしていく上で重要であるにもかかわらず、その問題の複雑さのために、筆者の知る限りまだ実施されていない。

本研究では、薄い電気二重層近似と境界要素法を基礎とした流体と電界の連成解析手法により、多面的に表面修飾された導電性粒子まわりの ICEK 流れに起因する流体力学的相互作用による自己組織化の解析を行い、その挙動を明らかにすることを目的とする。また、特に、電解液で満たされた流路内に配置された 3 つの導体面と 3 つの絶縁面を有する粒子（六

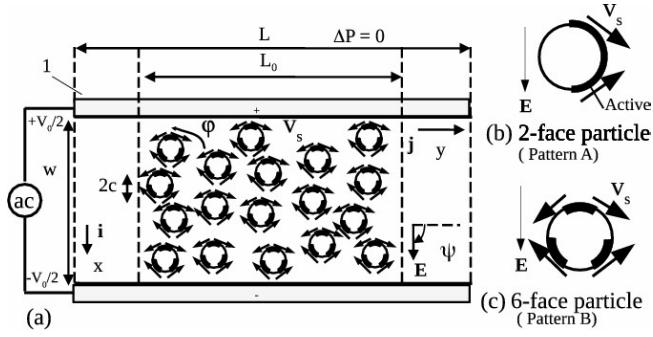


Fig. 1 Schematic view of multi-face metallic particle dispersion system in electrolyte. 1: pair of electrodes. Here, length $L = 2.25w$ and width $w = 100 \mu\text{m}$.

面粒子) 集団, 及び, 1つの導体面と1つの絶縁面を有する粒子(二面粒子) 集団が電圧印加により示す動的な構造変化の挙動を理論的に明らかにすることを目的とする。ただし, 動的な構造変化とは, 外部電界のオン/オフによって制御される構造変化を指すものとする。

2. 理論

計算方法は, 粒子表面が多面的に修飾されていることを仮定していることを除いて, 表面修飾のない導電性微粒子分散系に対する動的な柱状構造形成に関する先行文献⁽¹³⁾とほぼ同様であるが, 読者の理解を助けるために, ここで簡単に説明する。

2.1. 多面型導電性微粒子分散系のモデル

Fig. 1 は, シミュレーションに用いた多面型導電性微粒子(多面粒子) 分散系の模式図であり, 同図(a)に示すように, 幅 $w (= 100 \mu\text{m})$, 長さ $L (= 2.25w)$ の流路に平行電極を配置し, 半径 $c (= 0.08w)$ の表面修飾された導電性微粒子(粒子数 $N = 18$ 個)を電解液中に乱数を用いランダムに配置した二次元の微粒子分散系を考える。また, 多面粒子としては, 同図(b)及び(c)に示すように, 二面または六面の微粒子を考える。電解液には, プラスとマイナスのイオンが含まれるために, 電解液中の微粒子に電圧 $V_0 (= 2.38 \text{ V})$ を印加すると, 導体の表面にプラスとマイナスの誘起電荷が発生し粒子に垂直な電界が形成され, 誘起電荷と反対符号のイオンが電界に沿って移動することにより, 粒子の両極部に薄い電気二重層が形成される。電気二重層が形成されると接線電界成分が発生し, 接線電界に沿って、電気二重層内のイオンが移動することにより, ICEK 流れが発生する。それゆえ, 例えば, 導電性微粒子の表面に薄い絶縁層を形成すると, その部分に電気二重層を形成できなくなるため, 導電性微粒子表面に ICEK 流れが発生しない部分を形成することができる。それゆえ, ここでは第一ステップとして, 導電性粒子の周りの電気二重層外側面($S_p^{+(j)}$ 面)での流速(すべり速度)が, 標準的な ICEK 理論⁽¹⁰⁾で与えられる ICEK 活性面と, 流速がゼロとなる ICEK 不活性面からなる多面粒子を, 多面粒子のモデルとして採用した。また, 二次元と三次元の ICEK 流れには, 大きな類似性があるため, ここでは, まず, 二次元系の検討を

行った⁽¹⁰⁾。また, Fig. 1(a)において, L_0 は、粒子の制限領域を示すパラメータであり, この値を変化させることによって, 粒子の占有率を規定している。

2.2. 流体と電界の連成解析手法

イオンを含む電解液(典型的には、水)中での多数の導体粒子群の電圧印加時の複雑な移動境界値問題を精度良く計算するために, 薄い電気二重層近似と境界要素法を基礎とした流体と電界の連成解析手法⁽¹³⁾を用いた。ここで, 薄い電気二重層近似は、電気二重層の厚さ λ_D (通常、1から1000 nm程度)が, 流路幅 w や粒子半径 c に比して、十分小さくことから正当化され、これにより、拡散イオン系に対する支配方程式である Poisson-Nernst-Planck 方程式をまともに解く必要がなくなる。また, ICEK 流速 U_0 は1 mm/s程度なので、粒子の移動を特徴づける Reynolds 数は $Re \sim \rho U_0 c / \mu = 0.008$ と十分小さく、流体方程式における慣性項は無視できる。ただし, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ は密度, $\mu = 1 \text{ mPa s}$ は水の粘性係数である。したがって, j 番目の粒子の $S_p^{+(j)}$ 面でのすべり速度 V_s が分かれば、次のストークス方程式と境界条件、及び力とトルクの釣り合いの式を解くことによって、粒子集団の時間発展を計算することができる。すなわち,

$$\mu \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p, \quad \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1)$$

$$\mathbf{v}^{(j)} = \mathbf{U}^{(j)} + \boldsymbol{\Omega}^{(j)} \times \mathbf{x}^{(j)} + \mathbf{V}_s^{(j)} (\text{on } S_p^{+(j)}), \quad (2)$$

$$\int_{S_p^{+(j)}} \mathbf{f}^{(j)} \text{d}l + \mathbf{F}_t^{\text{ext},(j)} = 0, \quad (3)$$

$$\int_{S_p^{+(j)}} \mathbf{x}^{(j)} \times \mathbf{f}^{(j)} \text{d}l + \mathbf{T}_t^{\text{ext},(j)} = 0. \quad (4)$$

を境界要素法を用いて解けば、メッシュ変形やメッシュ切り替えによる誤差が発生しないメッシュレスの高精度高速計算スキームを実現できる。ただし, \mathbf{v} は流速, p は圧力であり, 上添字 (j) は j 番目の粒子に対する物理量であることを示し, \mathbf{U} は粒子速度, $\boldsymbol{\Omega}$ は角速度、 \mathbf{x} は各粒子の中心から見た表面の位置ベクトルである。また, \mathbf{f} は粒子表面にかかる単位面積あたりの力であり, Stokes 流体に対する境界要素法では、式(1)を各境界要素での \mathbf{v} と \mathbf{f} の値を変数とするマトリクス形式に変換できるため、式(2)(3)(4)の条件と連立させることにより、 \mathbf{v} と \mathbf{f} の値を決定できる。また、 $\mathbf{F}_t^{\text{ext}}$ と $\mathbf{T}_t^{\text{ext}}$ は各粒子にかかる総外力及び総外部トルクであるが、ここでは、DEP 効果を ICEK 効果に較べて十分小さいとして無視しているためゼロとなる。

また、ICEK の標準理論によるすべり速度 V_s は Helmholtz-Smoluchowski の公式

$$V_s^{(j)} = -\frac{\epsilon \zeta^{(j)}}{\mu} \mathbf{E}_s^{(j)} \quad (5)$$

より求めることができる。ただし、二面粒子(Pattern A)では、粒子の表面位置を指定する角度 φ が 180° から 360° の粒子表面で $\mathbf{V}_s^{(j)} = 0$ とする。また、六面粒子(Pattern B)では、 φ が 60° から 120° , 180° から 240° , 300° から 360° の粒子表面で $\mathbf{V}_s^{(j)} = 0$ とする。なお、 \mathbf{E}_s は電気二重層外側の接線電界、 $\epsilon \sim 80\epsilon_0$ は電解液(水)の誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電

率である。また、 ζ は粒子まわりのゼータ電位であり、粒子の表面の電位 ϕ_i と電気二重層外側の電位 ϕ_o を用いて、 $\zeta = \phi_i - \phi_o$ と計算される。ここで、各電位 (ϕ_i と ϕ_o) 及び接線電界 ($E_s = -\nabla\phi_o$) は粒子の配置によって異なるため、各時間ステップごとにラプラス方程式を用いて計算される。また、 ϕ_i と ϕ_o は、それぞれ、Dirichlet 境界条件 (ϕ_i は一定) 及び Neumann 境界条件 ($\nabla\phi_i = 0$) を用いて計算される必要があり、1回の流体計算と2回電界計算を交互に行うこととなる。また、誘電率が一様であり、粒子が電気的に中性であることを仮定しているが、この種の計算では、通常、許容されている^(13, 8)。詳しくは、 10^7 V/m 以上の電界強度で、水の誘電率は電界強度依存性があり、Poisson-Boltzmann(PB) 方程式に対する Gouy-Chapman(GC) の方程式を考える立場からは、誘電率の電界依存性を考慮する場合があるが^(7, 1)、物理現象を正しく表現していると考えられるイオン保存を考慮した PB 方程式⁽¹⁵⁾ やそれと等価な Poisson-Nernst-Planck 方程式では、そのような高電界は現れないため、誘電率を一様としている。また、ICEK 活性の導体としては、表面が化学的に不活性な金や白金などの貴金属を用いるため⁽⁴⁾、粒子は電気的に中性としている。

2.3. クラスター解析法による構造変化の評価

先に述べた”粒子まわりの ICEK 流れに起因する流体力学的相互作用によって、構造変化が起こる”⁽¹³⁾ というのは、未だ十分な実験によって検証されていないという点で仮説である。しかし、ICEK 流れが粒子間相互作用の主因であることが判明しているため^(10, 11)、流体シミュレーションとその結果を解析することによって、現象を明らかにできると考えるのは妥当である。それゆえ、ここでも、構造変化を定量的に評価するために、先行文献⁽¹³⁾ と同様に、流体計算とともにクラスター解析法による構造変化の評価を行う。すなわち、 $r_{k\lambda} < 2c + d_0$ 、かつ $x_{k\lambda} > (2c + d_0)/2$ の条件を満すとき、 x 方向に連結していると仮定する。ただし、 $r_{k\lambda}$ は粒子間距離、 $x_{k\lambda}$ は x 方向の距離、 d_0 は接触判定距離であり、最初の試みとして $d_0 = 0.02w$ と仮定する。また、この x 方向への連結の評価を基礎として、各事象 Λ の粒子配置について、 x 方向の平均クラスターサイズを $S_{x,\Lambda} \equiv \sum_{s=0}^{s=\infty} s P_s$ と定義する。ただし、 s はクラスターサイズ、 $P_s = sn_s/N$ はある粒子サイズ s のクラスターに属する確率、 n_s は粒子サイズ s のクラスターの数、 $N (= 18)$ は系の粒子数である。また、電極間が接続状態（浸透状態）にある時、 $G = 1$ と定義し、そうでない時、 $G = 0$ と定義する。また、乱数により $N_s = 20$ 個の初期状態（事象 Λ ）を発生させ、各時刻での $S_{x,\Lambda}$ 及び G の平均値を $\langle S_x \rangle$ 及び $\langle G \rangle$ と定義し、初期値に依存しない微粒子分散系の自己組織化の性質を評価する。ここで、”クラスター”という用語は、浸透（Percolation）問題⁽¹²⁾ における連結集団を示す数学的な用語であって、孤立した粒子は $\langle S_x \rangle = 1$ のクラスターと定義し、 $\langle S_x \rangle$ がいくつ以上になつたらクラスターと呼ぶようなものではない。それゆえ、クラスター化=自己組織化と考えているわけではない。しかし、後述するように、クラスター解析をすることによって、マクロな粒子

集団の自己組織化の基本的な性質を与える流体力学的相互作用に由来する結合ボンド数 N_b を推定できると考えている。

3. 結果

3.1. 六面粒子集団の動的構造変化（結晶化する過程）

Fig. 2 は、 $L_0/w = 1.5$ の条件での、電圧 $V_0 = 2.38$ V 印加時の ICEK 流れに由来する六面粒子集団の動的構造変化の時間発展を示す図であり、Fig. 2(a), 2(b), 2(c), 2(d), 2(e), 2(f) は、それぞれ、 $t = 0, 100, 200, 400, 800, 990$ ms での粒子集団のスナップショットを示す図である。また、 $c/w = 0.08$ 、 $\Delta P = 0$ 、 $E_0 = 23.8$ kV/m である。Fig. 2(a) に示すように、時刻 $t = 0$ の初期状態において、不規則な位置にある各粒子の周りの ICEK 活性面（3つの金属面：太線表示）部に、ICEK 現象に起因する流れが発生し、先行文献⁽¹³⁾ と同様に、流体間相互作用の強さと方向の不規則性に由来する不規則運動が始まる。続いて、Fig. 2(b), 2(c), 2(d) に示す様に、時刻 $t = 100, 200, 400$ ms では、全体としては未だ不規則運動ではあるが、安定な構造と考えられる斜め連結構造を部分的に形成しながら、より安定な状態へと進んでいることが分かる。やがて、Fig. 2(e), 2(f) に示す様に、時刻 $t \geq 800$ ms では、内部の連結構造の変化は多少続いているものの全体として、電極間を横断する凝集した準結晶構造を形成することが分かる。

ただし、初期の不規則運動については、今回、細かな不規則性の検証は行っていない。なぜなら、不規則な初期位置に由来して、流体間相互作用の強さと方向に不規則性が発生するのは明らかであるからである。また、先行文献⁽¹³⁾ にて、初期のクラスターサイズの成長過程が、粒子集団の不規則運動を仮定した衝突モデルで説明できることは既に検証済みである。

3.2. 二面粒子集団の動的構造変化（結晶化しない過程）

Fig. 3 は、 $L_0/w = 1.5$ の条件での、電圧 $V_0 = 2.38$ V 印加時の ICEK 流れに由来する二面粒子集団の動的構造変化の時間発展を示す図であり、Fig. 3(a), 3(b), 3(c), 3(d), 3(e), 3(f) は、それぞれ、 $t = 0, 100, 200, 400, 800, 990$ ms での粒子集団のスナップショットを示す図である。Fig. 3(a) に示すように、時刻 $t = 0$ の初期状態において、不規則な位置にある各粒子の周りの ICEK 活性面（1つの金属面：太線表示）部に、ICEK 現象に起因する流れが発生し、細かな流れの状況は異なるが、Fig. 2(a) と同様な不規則運動が始まる。今回の計算 [Fig. 3(a)] において、初期状態の ICEK 活性面を特に不規則な向きにせず、右半面を活性面とする向きの規則性を残した。しかし、初期段階の動的構造変化過程において、不規則と見なせる回転及び並進運動が起きるために、ICEK 活性面の向きの秩序はすぐに失われ、計算結果には影響しない。実際、Fig. 3(b) に示すように、時刻 $t = 100$ ms で、ICEK 活性面の向きの秩序が失われていることが分かる。続いて、Fig. 3(c), 3(d) に示す様に、時刻 $t = 200, 400$ ms において、ある程度の凝集や縦方向への部分的な連結の兆しが認められる。しかし、安定なものではなく、Fig. 3(e), 3(f) に示す様に、時刻 $t = 800, 990$ ms において、分散した構造への移行が認められ、 x 方向にある程度の秩序は存在するものの不規則な運

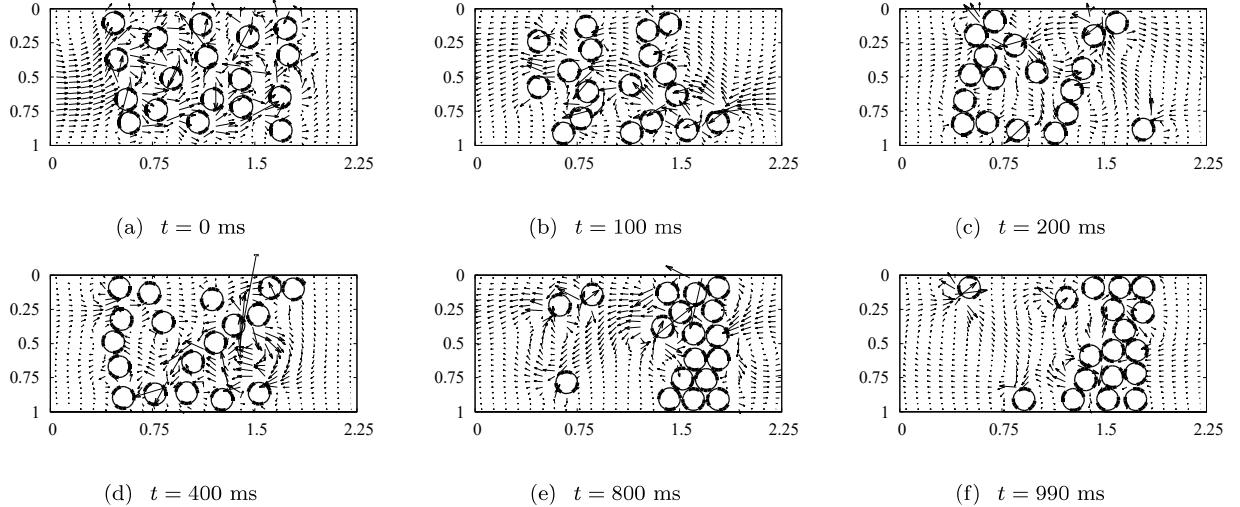


Fig. 2 Dynamic Self-Crystallization due to ICEK flow fields of 6-face particle dispersion system by a full coupled simulation. Here, $L_0/w = 1.5$, $c/w = 0.08$, $\Delta P = 0$, $V_0 = 2.38$ V, and $E_0 = 23.8$ kV/m.

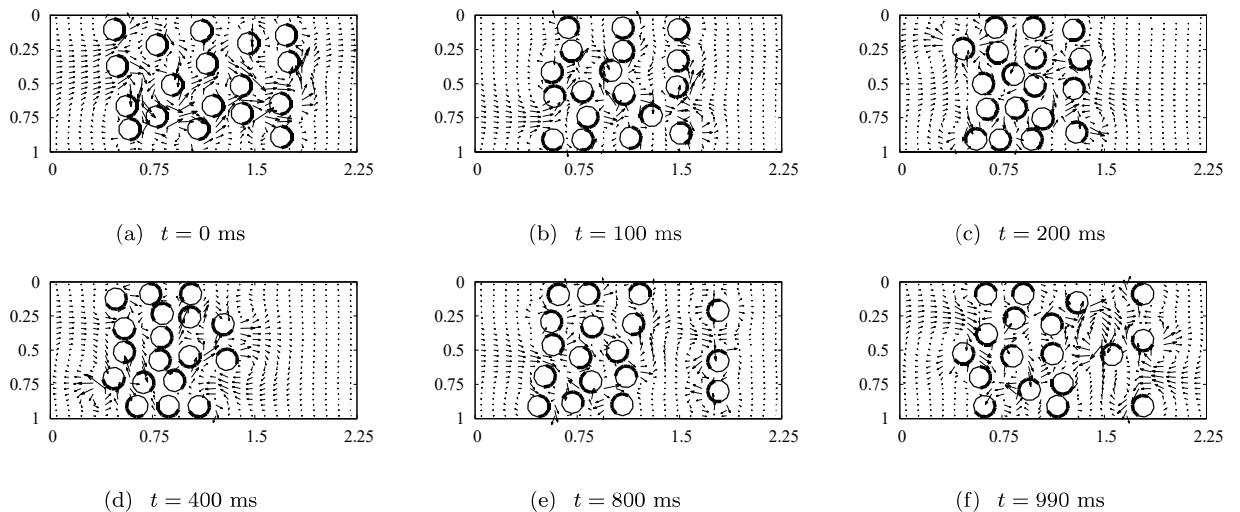


Fig. 3 Time evolution of 2-face particle dispersion system by a full coupled simulation considering ICEK flow fields. Here, $L_0/w = 1.5$, $c/w = 0.08$, $\Delta P = 0$, $V_0 = 2.38$ V, and $E_0 = 23.8$ kV/m.

動状態が続いていることが分かる。すなわち、二面粒子集団では、六面粒子集団のような ICEK 流れに由来する動的結晶化は認められない。

3.3. 六面及び二面粒子集団のクラスター解析結果

Fig. 4 は、電圧 $V_0 = 2.38$ V 印加時の六面及び二面粒子集団の ICEK 流れに由来する動的構造変化のクラスター解析の結果を示す図である。Fig. 4(a) 及び (b) [Fig. 4(c) 及び (d)]において、実線、破線、及び点線は、それぞれ、 $L/w = 1.3$, 1.5, 及び 1.7 でのクラスター成長を考慮した最小二乗法によるフィッティング関数 $S'_x(t) = 1 + a(1 - e^{-t/b})$ [$G'(t) = 1 + \alpha(1 - e^{-t/\beta})$] であり、 $\langle S_x \rangle$ と $\langle G \rangle$ の時刻 $t = \infty$ での予測値は $\langle S_x \rangle_\infty \simeq a + 1(\pm \sigma_a)$ 及び $\langle G \rangle_\infty \simeq \alpha(\pm \sigma_\alpha)$ となる。ただし、 σ_a 及び σ_α は、それぞれ、 S'_x 及び G' の平均二乗誤差である。ここで、 $\langle S_x \rangle_\infty$ の値が 1 度数なのか、2 度数なのか、3 度数なのか、4 度数以上なのかを調べることによって、流体相互作用に由来する結合ボンド数 N_b が、それぞれ、上下方向に 0 度数なのか、1 度数なのか、1.5 度数なのか、2 度数

なのかの評価を行うことができる。Fig. 4(a) は六面粒子集団に対する $\langle S_x \rangle$ の時間依存を示し、フィッティングの結果、 $L/w = 1.3$, 1.5, 及び 1.7 に対して、 $\langle S_x \rangle_\infty \simeq 2.6(\pm 0.3)$, $2.7(\pm 0.3)$, 及び $2.7(\pm 0.3)$ を得た。すなわち、 $\langle S_x \rangle_\infty \sim 3$ および $\langle S_x \rangle_\infty \gg \sigma_a$ であるので $\langle S_x \rangle_\infty \sim 3$ は信頼でき、 $N_b \sim 1.5$ と推定されるとともに、動的結晶化が粒子の初期配置に依存した偶然の結果ではないことが理解できる。

他方、Fig. 4(b) は、二面粒子集団に対する $\langle S_x \rangle$ の時間依存性を示し、フィッティングの結果、 $L/w = 1.3$, 1.5, 及び 1.7 に対して、 $\langle S_x \rangle_\infty \simeq 2.0(\pm 0.2)$, $2.2(\pm 0.2)$, 及び $1.5(\pm 0.1)$ を得た。すなわち、 $\langle S_x \rangle_\infty \sim 2$ および $\langle S_x \rangle_\infty \gg \sigma_a$ であるので $\langle S_x \rangle_\infty \sim 2$ は信頼でき、 $N_b \sim 1$ と推定される。換言すると、推定結合ボンド数の違いに關係して、二面粒子集団の $\langle S_x \rangle$ の増加傾向は、六面粒子集団とは大きく異り、電圧印加による二面粒子集団の動的結晶化は六面粒子集団に較べて、ずっと起りにくいくことが分かる。

さらに、Fig. 4(c)[Fig. 4(d)] は、六面粒子 [二面粒子集団]

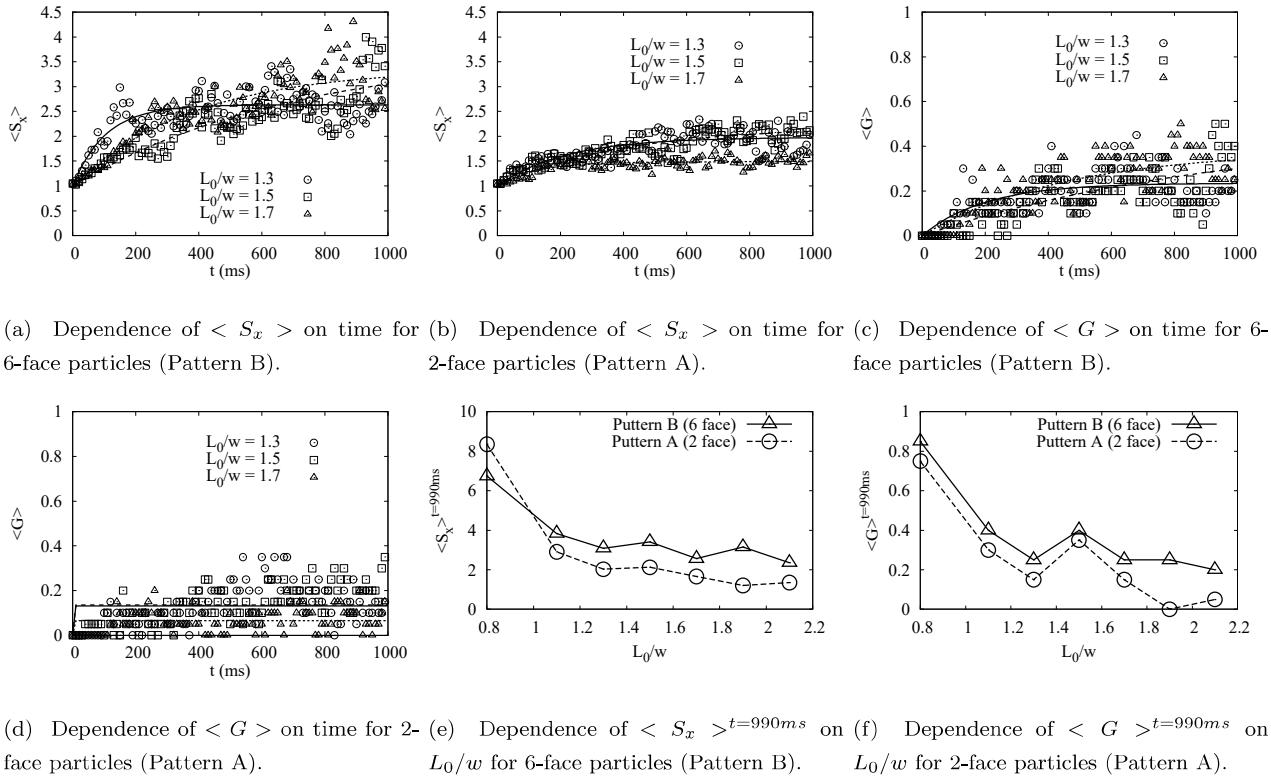


Fig. 4 Results of clustering analysis by a full coupled simulation. Here, $\Delta P = 0$, $V_0 = 2.38$ V, and $E_0 = 23.8$ kV/m. In (a) and (b) [(c) and (d)], the solid, broken, and dotted lines shows fitting functions of $S'_x(t) = 1 + a(1 - e^{-t/b})$ [$G'(t) = 1 + \alpha(1 - e^{-t/\beta})$] at $L/w = 1.3$, 1.5, and 1.7, respectively.

に対する $\langle G \rangle$ の時間依存性を示し, フィッティングの結果, $L/w = 1.3$, 1.5, 及び 1.7 に対して, それぞれ, $\langle G \rangle_{\infty} \simeq 0.2(\pm 0.1)$, 0.5(± 0.1), 及び 0.4(± 0.1) [$\langle G \rangle_{\infty} \simeq 0.1(\pm 0.1)$, 0.1(± 0.1), 及び 0.1(± 0.1)] を得た. すなわち, 六面粒子集団 [Fig. 4(c)] では、電極間の浸透確率 $\langle G \rangle_{\infty} \simeq 0.2 - 0.5$ のクラスター成長に起因する浸透現象が平均二乗誤差 ± 0.1 の信頼度で認められるが, 二面粒子集団 [Fig. 4(d)] では, $\langle G \rangle_{\infty} \simeq 0.1$ に対して平均二乗誤差 ± 0.1 であるため, 電極間の浸透現象はほとんど起きていないことが分かる. よって, このことからも、電圧印加による二面粒子集団の動的結晶化は六面粒子集団に較べ, ずっと起り難いことが分かる.

また, Fig. 4(e) 及び 4(f) は, 電圧 $V_0 = 2.38$ V 印加時の六面及び二面粒子集団に対する $\langle S_x \rangle^{t=990ms}$ 及び $\langle G \rangle^{t=990ms}$ の L_0/w 依存性を示す図であり, 同図に示すように, $L_0/w \geq 1.1$ の領域では, $\langle S_x \rangle^{t=990ms}$ 及び $\langle G \rangle^{t=990ms}$ の値は, 六面粒子集団の方が二面粒子集団より大きい. すなわち, このことからも, 結晶化が六面粒子集団の方が起こり易いことがわかる. なお, $L_0/w < 1$ の領域では, L_0/w の減少とともに, $\langle S_x \rangle^{t=990ms}$ 及び $\langle G \rangle^{t=990ms}$ の値が急激に増大し, 二面粒子集団の $\langle S_x \rangle^{t=990ms}$ 値が六面集団の値より大きい計算結果となっているが, これは領域の縮小による幾何学的なパッキング効果によるものあり, ここで検討している修飾された表面を持つ多面粒子の ICEK 流れの効果とは関係のない現象であることに注意されたい. また, $L_0/w < 1$ 以外の領域では, $\langle G \rangle^{t=990ms}$ が大きくなる

現象は見られないことから, ここで予測された現象は表面修飾のない均質な導体粒子集団が示す柱状構造の形成現象とは質的に異なる現象であることが分かる.

4. 考察

先行研究⁽¹³⁾ によって, 表面修飾のない均質な表面を持つ導体粒子が ICEK 流れによって柱状構造を動的に形成することは既に解明されていた. しかし, 表面修飾された多面粒子の ICEK 流れに由来する動的な構造変化の直接シミュレーションは, 筆者の知る限り, 本研究によって初めて行われた. 特に, ICEK 流れに起因する粒子間の流体力学的相互作用によって, 六面粒子集団が, 二面粒子集団が示す動的構造変化や, 表面修飾のない導体粒子集団が示す柱状構造形成とは質的に異なる動的な結晶化を起こす可能性があることが, 本研究によって, 初めて示された. この事は, 導体粒子の表面修飾状態を変えることで流体相互作用に由来する動的構造変化の状態を設計できることを意味し, コロイドサイズの粒子集団の ICEK 流れによる動的な自己組織化を設計できる道を理論的に切り開いた点で重要である.

ここで, 右反面に活性面がある二面粒子は, Fig. 1(b) に示すようなすべり速度 V_s を持つが, 僅かな回転ゆらぎで V_s のバランスが崩れ, そのことにより更なる回転が加わる. このため, 上面または, 下面に ICEK 活性面が来ることが, 1 つの二面粒子に対する安定構造と考えられる. それゆえ, 上下方向に対峙した 2 つの二面粒子間の相互作用を考える場合, 非活性面どうしが向き合う確率が 1/4 となるため, 上下 (x) 方

向のクラスター成長が阻害され、動的な結晶化が起こり難くなるものと考えている。

また、Fig. 1(c) は六面粒子のまわりのすべり速度 V_s の様子を示す図であるが、このように正三角形の頂点に ICEK 活性面がある構造は、回転ゆらぎに対して回復力が働くと考えられることから、安定な構造と考えられる。また、対称性から、 180° 回転させた逆三角形配置の構造も安定構造と考えられる。それゆえ、Fig. 2 に示す様に、六面粒子集団のシミュレーションでは、上下 (x) 方向のクラスター成長が阻害されず、動的な結晶化が起こり易くなるものと考えている。また、特に、六面粒子では、Fig. 2(e) の右下部に特徴的に見られるように、活性面と非活性面が横方向で向き合うことにより引力が働くため、柱状ではなく、バルク状の結晶化が進行するものと考えている。

さらに、ここで示した流体力学的相互作用による多面粒子の動的な自己組織化現象は、親水表面や疎水表面どうしの会合による多面粒子の受動的な自己組織化現象^(3, 6)とは大きく異り、電圧のオン状態及びオフ状態による内部構造の動的な変化によって、多面微粒子分散系のマクロな性質を動的に切り替えることができる可能性がある。それゆえ、今後は、構造変化に伴うマクロ物性の予測や 3 次元問題への拡張を進め、新な機能性材料の設計手法へと発展させていきたい。

5. 結論

本研究では、薄い電気二重層近似と境界要素法を基礎とした流体と電界の連成解析手法により、多面的に表面修飾された導電性粒子まわりの誘起電荷界面動電現象に起因する流体力学的相互作用による自己組織化の解析を行い、流路内に配置された 3 つの導体面を有する粒子（六面粒子）集団が電圧印加により動的な結晶化を示す可能性があることをシミュレーションにより示した。このような動的結晶化は、二面粒子には見られず、表面修飾のない導体粒子群が柱状構造を形成することとも異なるため⁽¹³⁾、今後の複雑な自己組織化メカニズムの解明の手掛かりとして重要である。

6. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K05650 の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- (1) M. Z. Bazant, M. S. Kilic, B. D. Storey, and A. Ajdari. Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 152:48, 2009.
- (2) M. Z. Bazant and T. M. Squires. Induced-charge electrokinetic phenomena: Theory and microfluidic applications. *Phys. Rev. Lett.*, 92(3):066101, 2004.
- (3) Q. Chen, S. C. Bae, and S. Granick. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice. *Nature*, 469:381, 2011.
- (4) S. Gangwal, O. J. Cayre, M. Z. Bazant, and O.D. Velev. Induced-charge electrophoresis of metallodielectric particles. *Phys. Rev. Lett.*, 100:058302, 2008.
- (5) G. L. Gulley and R. Tao. Static shear stress of electrorheological fluids. *Phys. Rev. E*, 48:2744–2751, 1993.
- (6) L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, and S. Granick. Clusters of amphiphilic colloidal spheres. *Langmuir*, 24(3):621–625, 2008.
- (7) J. Lyklema and J. Th. G. Overbeek. On the interpretation of electrokinetic potentials. *J. Colloid Sci.*, 16:501, 1961.
- (8) A. Ramos, A. Gonzalez, A. Castellanos, N. G. Green, and H. Morgan. Pumping of liquids with ac voltages applied to asymmetric pairs of microelectrodes. *Phys. Rev. E*, 67:056302, 2003.
- (9) W. D. Ristenpart, I. A. Aksay, and D. A. Saville. Assembly of colloidal aggregates by electrohydrodynamic flow: Kinetic experiments and scaling analysis. *Phys. Rev. E*, 69:021405, 2004.
- (10) T. M. Squires and M. Z. Bazant. Induced-charge electro-osmosis. *J. Fluid Mech.*, 509:217, 2004.
- (11) T. M. Squires and M. Z. Bazant. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis. *J. Fluid Mech.*, 560:65, 2006.
- (12) D. Stauffer and A. Aharony. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis, London, 1992.
- (13) H. Sugioka. Microcolumn formation between electrodes in a narrow channel from metallic colloidal suspension through induced-charge electrophoresis. *Phys. Rev. E*, 80:016315, 2009.
- (14) H. Sugioka. Chaotic mixer using electro-osmosis at finite peclat number. *Phys. Rev. E*, 81:036306, 2010.
- (15) H. Sugioka. Ion-conserving poisson-boltzman theory. *Phys. Rev. E*, 86:016318, 2012.