

濃厚コロイド懸濁液のダイナミクスに潜む流体効果

[1] 要旨

溶媒を介した流体力学的相互作用 (Hydrostatic Interactions: HIs) は、コロイド懸濁液のダイナミクスを理解するうえで、しばしば無視できない効果を与えるが、十分濃度が高い系においては長距離で十分に遮蔽されるために、濃厚コロイド懸濁液研究ではしばしば HIs を無視したモデルが用いられてきた。本研究では、過冷却状態にある濃厚コロイド懸濁液において、HIs の有無による緩和ダイナミクスの直接的な比較・検討を行い、HIs が緩和ダイナミクスを加速させること、さらにダイナミクスの経路そのものが質的な変更を受けることを見いだした。

[2] 本文

コロイド懸濁液とは数十ナノメートルから数ミクロンサイズの粒子が液体中に分散している系であり、塗料、食品、化粧品、医薬品など、さまざまな製品の基盤となる重要なシステムである。このようなシステムでは、コロイド粒子の運動や粒子間の相互作用が製品の安定性や流動性に大きな影響を与えるため、その運動の物理的メカニズムの解明が極めて重要となる。特に、粒子を懸濁させる溶媒を介して働く流体力学的相互作用 (HIs) は、粒子が運動している際にのみ発生する非平衡的な効果として知られている。十分に希薄な系では、2 粒子間に働く HIs が Oseen テンソルと呼ばれるグリーン関数テンソルを用いて解析的に表現され、粒子間距離に反比例する長距離相互作用となることが知られている。しかし、多数の粒子を懸濁させて濃度が上昇すると、粒子同士の組み合わせにより長距離の HIs は次第に遮蔽されるため、十分に高濃度なコロイド懸濁液では HIs の影響を無視できると考えられてきた。そのため、多くのシミュレーション研究において、流体効果を取り扱わないブラウン動力学シミュレーションが濃厚コロイド懸濁液の動力学モデルとして広く用いられてきたが、実際にはこの仮定の妥当性について十分な検証がなされていなかった。

最近、東京大学生産技術研究所の研究グループは、過冷却状態にある高濃度コロイド懸濁液モデルを対象に、HIs の有無による緩和ダイナミクスの違いについて、数値シミュレーションを用いて直接比較・検討を行った。その結果、溶媒を介する HIs が存在する場合、緩和ダイナミクスが著しく加速されることが明らかとなった。さらに、試験粒子に注目し、周囲の粒子との変位場相関や力の応答を詳細に数値解析した結果、観測される緩和ダイナミクスの違いは、単なるシミュレーション手法の違いによる時間スケールの差異といった量的な違いだけでなく、HIs の有無によって全く異なる動的経路を辿るといった質的な変化に起因することが示された。この成果は JPSJ の 2025 年 2 月号に掲載された。

混み合った状態では粒子が周囲の粒子に取り囲まれ (ケージ効果)、その中で熱揺らぎによりガタガタと振動するラトリング運動を示す。HIs がいない場合、粒子同士の運動の相関はポテンシャルエネルギーに基づく直接的な相互作用によって決定される。この場合、ケージから脱出しようとする粒子の運動は周囲の粒子がそれを押し戻す強い弾性的な応答として現れる。一方、HIs が存在すると、脱出を試みる粒子の運動はまずその周囲の溶媒を流動させる。さらに、その流れが隣接する粒子や溶媒の運動を次々に促進した結果、直接的なポテンシャル相互作用による弾性的な応答は抑制され、近接場の HIs による連鎖的な影響が長距離にわたって伝播することで、粒子の再配置運動が協調的に進行する効果が強まる (図 1)。

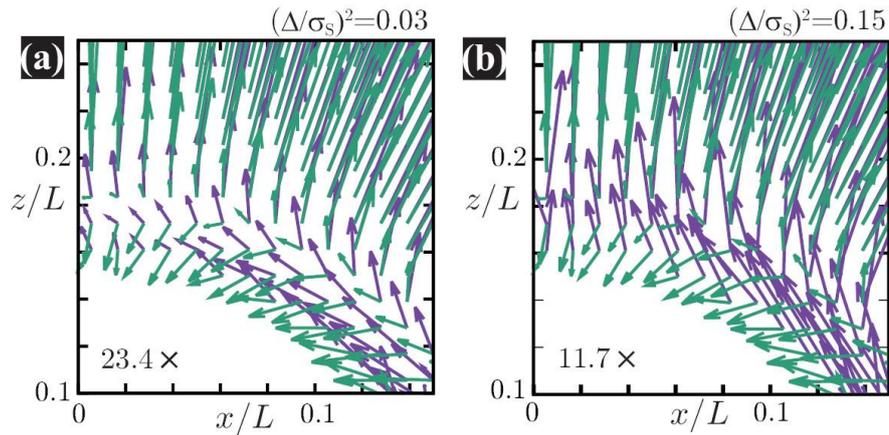


図1. (a) 初期位置まわりでの熱振動と(b) 多くの粒子が拡散している場合の HIs の有無による変位場相関。緑色の矢印は HIs が無い場合、紫色の矢印は HIs が存在する場合の試験粒子周囲の変位場を表している。

高濃度系では HIs そのものの長距離性は失われるが、近接場の HIs の効果が連鎖的に駆動された結果、その影響は遠方にまで伝播する。すなわち、HIs の有無により、粒子ダイナミクスが辿る動的経路は、単なる時間スケールなどの量的な違いを超え、根本的な質的变化をもたらすものとなる。本研究の成果は、HIs が従来想定されていた以上に高濃度系においても無視できず、系全体の動的特性に大きな変化を与える可能性を強く示唆している。これにより、コロイド懸濁液という基本的なソフトマター物質を利用する際の設計や最適化において、HIs の役割を再考する必要がある。

原論文 (2025 年 1 月 23 日公開済)

Impact of Hydrodynamic Interactions on Structural Relaxations in Dense Colloidal Suspensions:
Helping the Cage Breakage

J. Noji and A. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **94**, 023801 (2025).

<情報提供：野地隼平（東京大学生産技術研究所）
古川亮（東京大学生産技術研究所）>