

荷電コロイドの電気泳動における多体効果による不規則な粒子運動

(東京大学 生産技術研究所) 荒木 武昭, 田中 肇

【はじめに】

電気泳動は、コロイド・DNA・タンパク質などのキャラクタリゼーションに最もよく用いられる手法の一つであり、その基礎付けとして古くから多くの研究がなされてきた。しかしながら、一粒子に限っても粒子・イオン場・流れ場などを考慮しなければならず、未だわかっていない点も多い。さらに、多粒子径においては静的な相互作用の他、流体力学的相互作用といった動的な相互作用も考慮しなければならず、その重要性に拘らずほとんど研究されていないと言っても過言ではない。その中において数値シミュレーションは、これを解明する有効な手段であり、計算機の進歩に伴い、近年いくつかの手法・モデルが提案されつつある。本研究では、我々が開発した流体力学的相互作用を考慮したコロイド分散系の数値シミュレーション(流体粒子ダイナミクス法)の溶媒にイオン場の自由度を導入し、非平衡ソフトマターの一つである多粒子系の電気泳動現象を調べた。その結果、流体力学的相互作用に起因すると思われる粒子速度の揺らぎを観測し、またそれを抑制する手段を見出した。一般に粒子速度のばらつきは、電荷量などの粒子の性質のばらつきとみなされるので、それを抑制することは、粒子のキャラクタリゼーションにとって極めて重要なことである。

【手法】

コロイド分散系を扱う際、コロイド粒子に働く力として、直接的な粒子間相互作用の他に、分散媒を介した長距離に及ぶ流体力学的相互作用を考慮しなければならないが、この流体相互作用は本質的に動的な多体的効果であるため、理論的取り扱いが極めて難しく、数値シミュレーションを用いた研究が広くなされてきた。我々は固体であるコロイド粒子を高い粘性を持つ変形しない液体粒子として扱い、分散媒との粘性率比が無限大になった極限がコロイド分散系に対応するという考えにたち、「流体粒子ダイナミクス法 - fluid particle dynamics (FPD) method -」を考案した。この手法では、従来の計算手法において最も大きな困難点である粒子界面における固体-液体境界条件の扱いを避けることができる。FPD法において連続体として表現した分散媒にイオン濃度や液晶配向場の自由度を新たに導入することによって、様々な複雑流体中のコロイド分散系のダイナミクスを調べることができる。

まず、座標 \vec{r}_i にある半径 a の粒子を、 $f_i(\vec{r}) = [\tanh\{(a - |\vec{r} - \vec{r}_i|)/x\} + 1]/2$ といった滑らかな界面を持つ場で記述し格子上にマップする。また、粘性率はこの分布に比例するもととする。次に、連続場で記述した溶媒に、イオン場を記述する秩序変数 $C_a(\vec{r})$ を導入する。電荷分布は、 $r_e(\vec{r}) = Ze \sum_i |\nabla f_i(\vec{r})|^2 / \int d\vec{r} |\nabla f_i(\vec{r})|^2 + e \sum_a z_a C_a(\vec{r})$ とする。次に、Poisson方程式 $\epsilon_r \epsilon_0 \nabla^2 \psi = -r_e$ より、電位ポテンシャルを求める。これらを用いて、イオン場の拡散方程式と流れ場を次式に従い時間発展させる。

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) C_a = \nabla \cdot [DC_a / k_B T \nabla \{k_B T \ln C_a + ez_a \psi + cC_a \sum_i f_i\}]$$
$$\mathbf{r} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) \vec{v} = \sum_i \vec{F}_i f_i - r_e \nabla \psi - \nabla p + \nabla \cdot [h(f) \{ \nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T \}]$$

ここで、 \vec{F}_i は粒子に直接働く力である。最後に、 $\frac{d}{dt} \vec{r}_i = \int d\vec{r} \vec{v}(\vec{r}) f_i(\vec{r}) / V$ により、流れ場を個々の粒子に対して平均し粒子速度を求め、粒子の位置を更新し、最初の段階に戻って繰り返し系を時間発展させる。

【結果と考察】

図1は、三次元で行った電気泳動シミュレーションの様子であり、粒子・流れ場・静電ポテンシャルを示している。これまで、多粒子系の電気泳動においては、粒子配置はほぼ均一に配置していると仮定（セルモデル）され、ある限られた空間における一粒子問題に帰着させて扱われてきた。しかしながら、我々の数値シミュレーションは、多粒子系においては、粒子運動が時間・空間ともに変動することを示していた。先に述べたように粒子速度のばらつきは、そのキャラクタリゼーションに大きく影響するため、可能な限り抑えた方がよい。

図2は、いくつかの電場に対する規格化した粒子速度のばらつきの塩濃度(ka)依存性を示したものである。粒子速度のばらつきは、電場強度に依存したある塩濃度で最小になり、またその塩濃度は電場強度に対し、減少することが分かった。

粒子速度のばらつきは、非荷電粒子の重力による沈降現象を類似している。沈降現象においては、各粒子の運動の引き起こす流体力学的相互作用が互いに増長しあう。非荷電粒子においては、流体相互作用は距離の逆数に比例して減衰するため、速度の揺らぎ $\Delta v^2 = f_n \int d\vec{r} [\vec{u}(\vec{r})]^2$ は収束せず、非常に複雑で巨視的な流れが起こることが知られている。荷電粒子系の電気泳動では、粒子の周りの対イオンは粒子と反対方向に力を受けるため、流体力学的相互作用が遮蔽され、その等方成分 $\vec{u} \approx Ze\vec{E} \exp(-kr)/(6\pi\eta r)$ を用いて、揺らぎを見積もると発散せず、 $\Delta v^2 \approx f_n (ZeE/h)^2 / (18\pi k)$ と塩濃度に依存したものとなる。

また、荷電系では静電相互作用も無視できず、粒子間に斥力として働くため、粒子運動のばらつきを抑える傾向がある。静電相互作用が勝っているうちは、粒子はお互いに離れたまま移動するが、前述の流体力学的相互作用によって、その速度は時間・空間ともに揺らぐ。しかしながら、粒子配置を乱す流体力学的相互作用が、この静電相互作用の影響を上回ると、粒子が近づくことができるようになり、接近した粒子どうしが互いに大きく影響しあい、粒子速度は非常にばらついたものとなる。静電相互作用と流体力学的相互作用は、いずれも塩によって遮蔽されるが、その依存性は前者の方が強いいため、図2に示したようにある塩濃度で揺らぎが最小となるもとと考えられる。

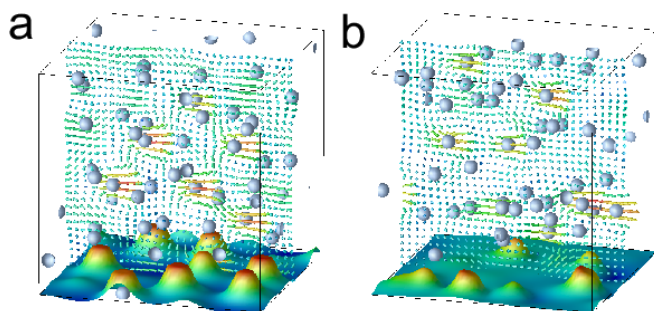


図1 多粒子系荷電コロイドの電気泳動の様子。粒子濃度 2.8% (a)塩が少ない場合($ka=0.41$), (b)塩が多い場合($ka=1.9$)

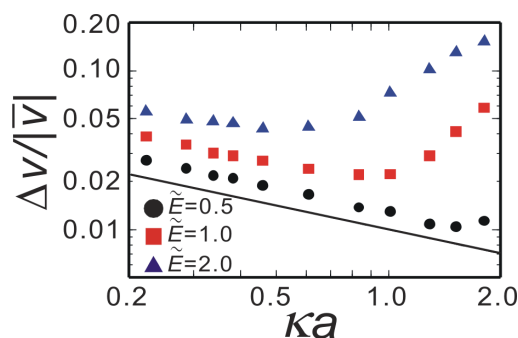


図2 規格化した粒子速度のばらつきの塩濃度 (ka) 依存性。

【参考文献】

- (1) H. Tanaka and T. Araki, Phys. Rev. Lett. 85, 1338 (2000).
- (2) H. Kodama et al., J. Phys.: Condens. Matter 16, L115 (2004)
- (3) K. Kim, Y. Nakayama and R. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. 96, 208302 (2006).