

# コーヒーリング現象

加治 紗希子 (指導教員：工藤和恵)

## 1 はじめに

基板上的液滴の乾燥は、我々の生活に非常に身近な現象であるが、乾燥に際し液滴内部に生じるメカニズムに関してはまだ明らかにされていない問題が多く存在する。その一つに、1997年、R.D.Deegan等によって発見されたコーヒーリング現象がある [1]。コーヒーリング現象とは、コーヒードロップを乾かすと液滴の縁に粒子が環状に集まる現象である。この現象は、インクジェット印刷や塗布など精密な均一性が求められる研究分野への貢献が期待されている。

そこで、本研究では、液滴が乾燥してできるコーヒーリングの形状の制御を目的とした乾燥過程の数値シミュレーションを行った。

## 2 関連研究

コーヒーリングの形状の制御についての研究は近年急激に進んでいる。例えば、P.J.Yunker等は粒子を球体から楕円体に形状変形させることで、楕円体を持つ粒子間の相互作用を利用してコーヒーリング効果を抑制した [2]。他にも、界面活性剤を液滴に添加することで粒子の相互作用をコントロールする方法が示された [3]。その実験で、25nmの酸化アルミニウム 2g/Lを脱イオン水に加えて 25度、40%の相対湿度の条件のもと乾燥させることでコーヒーリングが形成されることが確認されている。

## 3 モデル

本研究では、Diffusion-Limited Cluster Aggregation (DLCA) モデルを用いたシミュレーションを行う [3, 4]。まず、図1のような球状キャップの形の液滴を考える。この液滴を示す円の上に、四角い格子を一樣に配置させる。この格子を粒子が動くとして想定する(図2)。各ステップにおいて各粒子は左右上下にランダムに動く。

$$p_{\text{move}} = \left( \frac{1}{2} - \frac{x}{4R}, \frac{x}{4R}, \frac{y}{4R}, \frac{1}{2} - \frac{y}{4R} \right) \quad (1)$$

式(1)がその粒子の左、右、上、下に移動する確率分布を示している。ここで、 $x, y$  はデカルト粒子座標、 $R$  は円の半径である。例えば、粒子が円の中心にある場合、式(1)に  $(x, y) = (R, R)$  を代入し、 $p_{\text{move}} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  が得られる。このとき、粒子は左右上下に同じ確率で動くことがわかる。次に、粒子が右上の  $(x, y) = (\frac{3R}{2}, \frac{3R}{2})$  にある場合を考えてみる。同様に式(1)から求めると  $p_{\text{move}} = (\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8})$  が得られ、この位置にある粒子は左と下よりも、右と上の方向に大きな確率分布で動くことがわかる。周囲の粒子とぶつかると、お互いにくっつき一定の確率でクラスタを形成する。このくっつき確率は  $p_{\text{stick}}$  として一定に固定する。こうして形成されたクラスタは新たに一つの粒子として扱われ、その全ての粒子の平均の速度と一緒に動く。この動作を繰り返すことにより、より大きなクラスタを形成していく。ここで、二つの異なる粒子が同時刻に同一の格子を共有できないという条件を課す。これにより、クラスタは大きくなるにつれ動きづらくなる。また、モデ

ルが2次元であることについても改めて考慮し、モデルを3次元である実際の状態により近づけるためにはどうすればよいか考える。3次元では液滴の高さがあり、液滴の高さにより粒子の移動速度が異なる。粒子の外側への動きは液滴の表面近くで速く、底ではゆっくり動かし全く動いていない。こうした背景を踏まえ、新しい粒子は層が厚いところに現れる可能性が高いという法則に基づいて、粒子を追加する。層が厚いところとは円の中心付近を指す。そうして、シミュレーションにおいても、球状キャップの高いところほど多くの粒子を増やすようにする。ここで、 $N_{\text{new}}(r)$  を内側に新しく増やす粒子、 $h(r)$  を球状キャップの厚さ、 $r$  を中心からの距離とする。そして、10回のステップ毎に  $h(r)$  から  $N_{\text{new}} \propto h(r)$  を計算する。

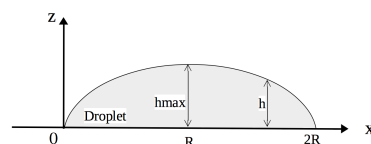


図1: 基板上にある液滴モデルの断面図

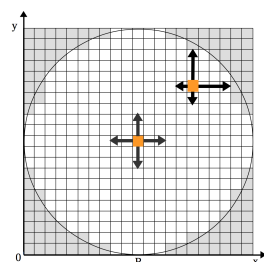


図2: 液滴とそこにある粒子のモデル。

## 4 結果

前節のモデルをもとに、液滴が乾燥する過程のシミュレーションを行った。まずは、 $p_{\text{stick}}$  を変化させることで形成される液滴モデルがどう変わるかを考察する(図3)。 $p_{\text{stick}}$  の値が小さいほど、粒子が外側に集中し、はっきりとコーヒーリング現象が現れた。逆に、 $p_{\text{stick}}$  の値が大きいほど、早い段階でクラスタを形成し始め、粒子が全体にばらけた。つまり、コーヒーリング現象を抑制させることができた。実際では、 $p_{\text{stick}}$  値が小さい場合が単にコロイド状液滴を乾燥させた場合、 $p_{\text{stick}}$  が大きい場合がそれに界面活性剤を加えた場合を想定している。

次に、粒子を追加する頻度を変えてみた(図4)。例えば、(a)では、10個の粒子を200回加えた。 $p_{\text{stick}}$  は0.5%、全体で追加する粒子の総数は2000と他の条件は統一させた。一回に降らせる粒子が少ない方が実際の状況に近いものであるが、図4をみてわかるように、粒子を追加する頻度による大きな違いはみられなかった。

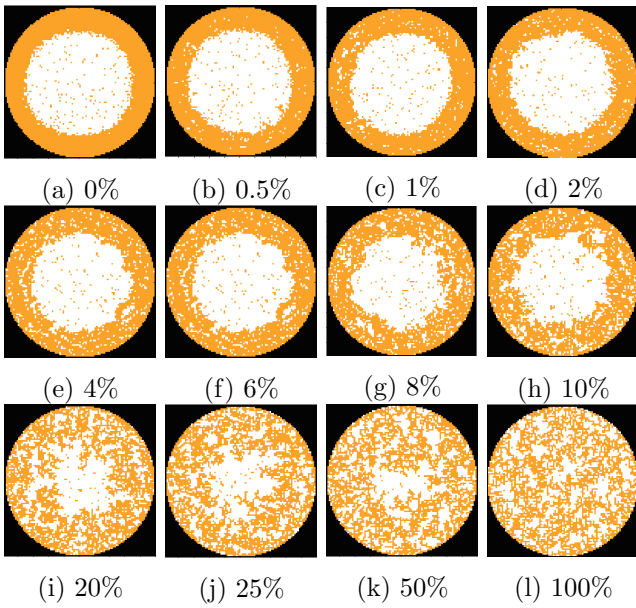
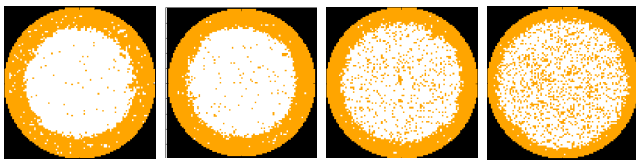


図 3:  $p_{stick}$  値を変えた場合のそれぞれの粒子パターン



(a)  $10 \times 200$  (b)  $20 \times 100$  (c)  $100 \times 20$  (d)  $200 \times 10$

図 4: 新しい粒子を追加する回数を変えた場合のそれぞれの粒子パターン

それから本研究では、粒子の形状を視覚的に確認するだけでなく数値的観点からも検証を進めるために、粒子数密度に着目して研究を進めた。粒子数密度とは、粒子が多く集まっているところほど大きい値を示すものである。

図 5 は中心からの距離  $r$  における円周上の粒子数密度を、 $p_{stick}$  の値ごとに示した。 $p_{stick}$  値が小さい場合、始めは 0 に近い値を取り、途中から急激に上昇し、最終的には 1 に近い値をとる。一方、 $p_{stick}$  値が大きい場合は  $p_{stick}$  値が小さい場合に比べて緩やかな上昇となった。これは、 $p_{stick}$  値が小さい場合は中心部は粒子が少なく、外側に集中しており、また  $p_{stick}$  値が大きい場合は、全体的に密度があまりかわらないことを示している。また、 $p_{stick}$  が 10 % と 20 % の間でグラフの形状が大きく変わったことから、ここがコーヒーリングの境目であると考えられる。

そして、 $p_{stick}$  による違いをより分かりやすくするため、粒子数密度の最大値と最小値だけ抜き取りその差を図 6 に示した。ここから、粒子が密集している外側と、粒子がほぼない中心部で、粒子の密集度がどれだけ違うかわかる。 $p_{stick}$  が 0% のときは、外側だけに粒子が集中し中心部にはほとんど粒子がないので、その差は大きい。 $p_{stick}$  が大きくなるにつれ、全体的に粒子数があまり変わらなくなってくるので、小さい値をとるようになる。 $p_{stick}$  が 0% のときに 1、 $p_{stick}$  が 100% のときに 0.5 にかなり近い値がみとれる。

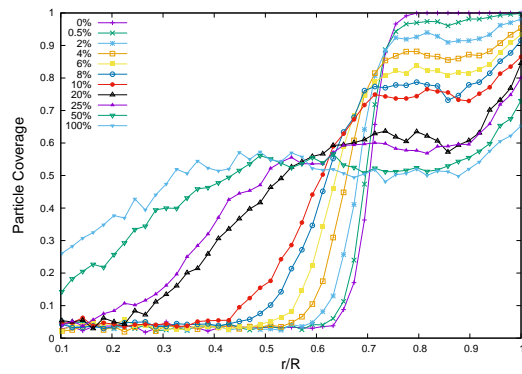


図 5: 中心からの距離  $r$  における円周上の粒子数密度

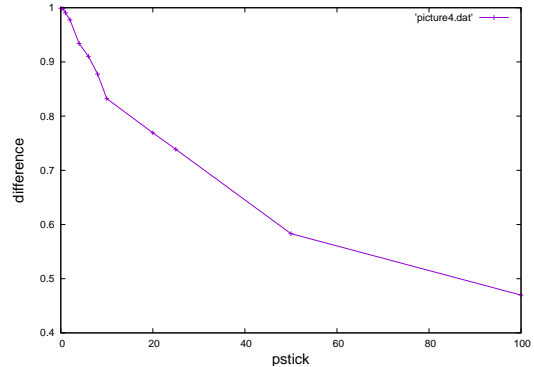


図 6:  $p_{stick}$  に対する粒子数密度の最大値と最小値の差

## 5 まとめと今後の課題

本研究では、コロイド状液滴の乾燥過程をモデルを用いて再現した。その上で、 $p_{stick}$  値と粒子数密度との関連性について考察した。それにより以下のことがわかった。まず、 $p_{stick}$  の値が小さいときにコーヒーリングがはっきりと現れ、 $p_{stick}$  の値が大きいときにコーヒーリングは抑制されることが確認できた。そして、そのことは粒子数密度を解析することで、数値的にも確認できた。

しかし本研究では、 $p_{stick}$  の値を変える、つまり、界面活性剤を加えたと想定した場合についてしか着手できなかった。そのため今後は、粒子の形状を変化させた場合等、他の条件下での乾燥過程についても検証していきたい。

## 参考文献

- [1] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* **389**, 827, (1997)
- [2] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, and A. G. Yodh, Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions, *Nature* **476**, 308, (2011)
- [3] A. Crivoi and Fei Duan, Amplifying and attenuating the coffee-ring effect in drying sessile nano fluid droplets, *Phys. Rev. E* **87**, 042303, (2013)
- [4] P. Meakin, *Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium*, (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1998)