様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　５ 月 ３１ 日現在

機関番号：３２６６５
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：１７Ｋ０５７６５

研究課題名（和文）光ピンセット法を利用したブラウン運動の高速解析による水・エタノール混合状態の解明

研究課題名（英文）Fast analysis on Brownian Motion of Water-Ethanol Mixture by Photon Trap Experiment

研究代表者
十代　健（JUDAI, Ken）
日本大学・文理学部・教授
研究者番号：６０３１７３０２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　3,800,000円

研究成果の概要（和文）：水とエタノールは混合により体積が減少するなど不思議な性質がある。ブラウン運動により水とエタノールの混合溶液を研究したところ、バルク混合溶液の粘性率では説明できない挙動を観測した。ブラウン運動は直径１ミクロン程度の微粒子の液体中での運動であり、１ミクロンのサイズで不均一性があることを意味している。本研究では、水とエタノールが不均一、つまり、ミクロには混合していない理由を光トラップを利用した高速時間分解実験や各種アルコール溶液の研究から明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義
水とエタノールの混合は古くから興味深く研究されているが、未だに不明な点が多いシステムでもある。また、蒸留酒は、その成分のほとんどが水分子とエタノール分子であるため、その味に関しても、水とエタノールの混合様式が関与していると考えられている。
ブラウン運動による新たな視点からの実験データの構築はシミュレーションとともに混合様式の解明が進むと予想され、単なる液体混合だけでなく、食品文化、生体反応などにもつながる研究である。

研究成果の概要（英文）：The strange behavior has been observed for water and ethanol mixing. In the experiment of ethanol aqueous solution, the movement of the Brownian motion cannot be explained by viscosity of bulk liquid mixture. This indicates that the mixing of water and ethanol has inhomogeneity in the scale of Brownian motion beads, around 1 micrometer. In this work, the origin of the inhomogeneity will be revealed by fast time-resolved analysis with an optical trap method, and the observation of various kinds of alcohol.

研究分野：物理化学

キーワード：ブラウン運動　光トラップ

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様　式　C－１９、F－１９－１、Z－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

水とエタノールが分子レベルでどうのように会合しているのか、研究は古くから行われている。混合により屈折率・密度・粘度などの物性値が異常な振舞いをみせ、例えば、室温の粘性率は、純水や純エタノールの値に対し、40wt%のエタノール水溶液で３倍近くまで増加する。水とエタノールの混合状態そのものが複雑であるからであり、実験として、小角X線散乱・ラマン分光・中性子散乱・コンプトン散乱など様々な方法で調べられていた。液体状態の「ゆらぎ」の重要性などが明らかとなったが、密度ゆらぎや平均原子間距離など静的な描像であり、液体独自の動的なゆらぎの研究は分子動力学的手法によるコンピュータシミュレーションからのアプローチに限られていた。そのため、水分子とエタノール分子の混合した局所構造でさえ諸説ある状態である。

本研究では、混合液体の動的なゆらぎに対してアプローチできる新しい実験方法を提案し、混ざり具合（平衡状態からのズレ）を定量化することを目標とした。研究開始時までに原子や分子の存在を可視化できる実験を目指し、ブラウン運動を観測できるセットアップを構築していた。通常の光学顕微鏡で市販のポリスチレンビーズを観測し動画撮影する方法である（図１）。水とエタノールの混合状態を測定してみたところ、サブミクロンのポリスチレンビーズが受ける粘性率とバルク粘性率は違っていたのである。つまり、ポリスチレンのサイズであるサブミクロンのスケールで水とエタノールが混ざっていないことを意味する。

図１　ポリスチレン粒子の
ブラウン運動の軌跡

２．研究の目的

水とエタノール混合溶液のブラウン運動において、バルク粘性率からの予測より激しく大きく動くことを発見していた。ブラウン運動は分子の衝突によって引き起こされる現象であり、バルク粘性率とブラウン運動粒子の相違は、分子の混ざり具合がブラウン粒子のサイズ程度で不均一であることを意味する。さらなる実験結果から確証を得るとともに、光ピンセット法を用いて、高速の時間分解でブラウン運動を解析し、水とエタノール混合溶液の動的な時間ゆらぎの現象を実験的に観測することに取り組むことを目的とした。蒸留酒は、その構成成分のほとんどが水分子とエタノール分子であり、その味は水分子とエタノール分子の混ざり具合にも依存するといわれている。本研究では、蒸留酒の味の理解にも繋がる水とエタノールの混ざり具合に関して、非平衡状態の程度を数値として表すことを最終目標とした。

３．研究の方法

光学顕微鏡にデジタルカメラを取り付け、動画撮影を行う。撮影後の動画処理を自作のプログラムで実施した。研究開始当初は、Java 言語を用い、画像処理ライブラリーとして OpenCV のアルゴリズムを呼び出し、ポリスチレン粒子のブラウン運動を自動で追跡し、平均移動距離や粘性率を計算するプログラムを作成し、解析を行っていた。しかし、Python 言語において、ブラウン運動を解析する trackpy というライブラリーの存在を知り、trackpy を改良することで、独自の Java でのアルゴリズムより、ブラウン粒子の追跡精度および感度の向上を図ることができた。

液体の粘性率は温度によって大きく変化する。粘性率に強く依存するブラウン運動も、当然、温度によって変化するため、正確に温度を制御してブラウン運動を観測することは重要である。そこで、温度制御したチラーからの流水をアルミブロックに循環させ、そのアルミブロックの中の直径１㎜、深さ１㎜の穴に溶媒をカバーガラスで封入し、ブラウン運動を観測するセットアップを構築した。ブラウン運動における分子の衝突力も温度に依存するが、バルク粘性率とブラウン運動の乖離が温度条件でどのように変化するか、15 ℃ ～ 30 ℃ の温度範囲で水とエタノール混合溶液において、ブラウン運動を精密に測定した。

ポリスチレン粒子の粒径も重要なパラメータである。Polyscience 社から粒径の異なるポリスチレン粒子が販売されており、粒径を変化させてブラウン運動を測定した。ポリスチレンの粒径を大きくすればバルク粘性率に漸近するはずであるが、ブラウン運動が観測できる粒径範囲で、どの程度まで粘性率がバルク値に近づくか評価を行った。

また、光ピンセットを利用したブラウン運動の高速観測の実験にも取り組んだ。実験方法としては、まず、光ピンセット法を用いて、水とエタノールの混合溶液中でポリスチレン粒子を空間中に固定する。光ピンセットではレーザー光線の焦点位置に粒子は固定され、焦点位置を中心に調和振動するとみなすことができる。焦点位置からの微小な空間的な変位は、ポリスチレン微粒子を通過するレーザー光線の屈折として現れ、レーザー光の下流に高速の光位置検出器を置く

ことで、調和振動子下でのブラウン運動を観測することができる。具体的には、四分割光ダイオード検出器を配置し、ブラウン運動の時間分解測定を行った。

４．研究成果

図２にエタノール水溶液中の粘性率の濃度変化の結果をまとめた。実線は各温度における粘性率の文献値であり、プロットは直径１μm のポリスチレン微粒子のブラウン運動から求めた値である。濃度 0wt%、つまり、純水の場合は、文献値とブラウン運動のプロットが完全に一致しているが、エタノール水溶液では、特に低濃度側で最大５%ほど乖離している。

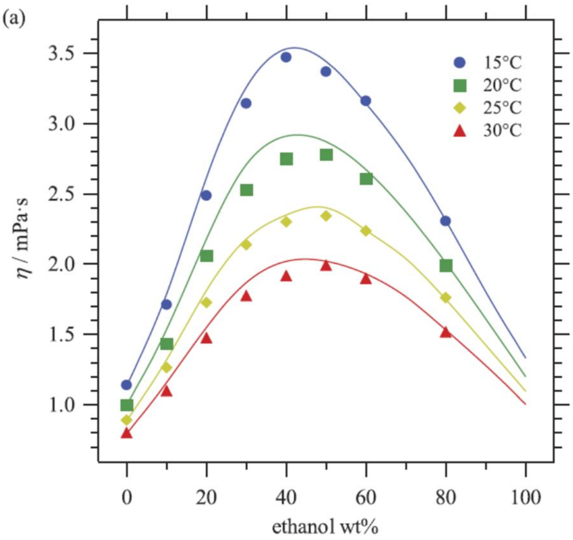

図２　エタノール水溶液の粘性率比較（実線：バルク, プロット：ブラウン運動）

粘性率とブラウン運動の乖離は、ブラウン運動の粘性率が低い形で現れ、つまり、ブラウン運動が液体の粘性率から予測される運動より激しく移動していることを意味する。ブラウン運動による変位・移動が小さい場合の理由は、容易に考えることができるが、ブラウン運動の変位が大きいという根拠を考えるのは難しい。現在は、ポリスチレン微粒子の大きさで粘性率の不均一が存在し、回転のブラウン運動による粘性抵抗トルクが、不均一な粘性率により一定方向の力として発生する機構を提唱している。つまり、粘性率の不均一性が、回転ブラウン運動を並進ブラウン運動へとエネルギー変換する考えである。

平均粘性率 η、粘性率差が $\Delta\eta$ の場合、平均二乗変位 $\langle \Delta x^2 \rangle$ は次のように計算できる、

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta a}\left(1 + \frac{3}{16}\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)^2\right) t$$

ここで、ボルツマン定数 k_B、絶対温度 T、粒子半径 a、時間間隔 t、である。ブラウン運動による変位は、括弧の中の第２項の分だけ大きくなることが分かる。また、この式はブラウン運動とバルク粘性率の乖離の割合が、粒子サイズや温度に大きく依存しないことを意味している。実際に、ブラウン運動による乖離率を温度（図３(a)）と粒子サイズ（図３(b)）で比較すると、ほとんど変化していない結果であった。

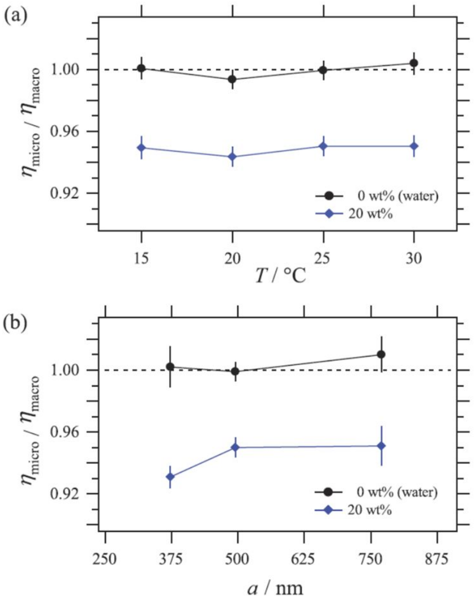

図３　純水と 20wt%エタノール水溶液の温度依存 (a)，粒径依存 (b)

水とエタノールの混合溶液においてブラウン運動の異常な振る舞いを見出したので、エタノール以外のアルコールでも測定を行った。メタノールと１−プロパノールについてはエタノールと同じ挙動をし、ブラウン運動の異常性が、アルコールの種類に依らず水側に起因すると推定している。現在、様々なアルコールでの結果を解析中である。

光ピンセットによるブラウン運動の観測は四分割光ダイオード検出器を設置し、高速時間分解測定を行った。集光レーザー強度のゆらぎなどノイズ源を特定し、光検出器の測定限界までブラウン運動の観測を行ったが、ブラウン運動の異常性がみられるエタノール水溶液と純水を比較しても明確な違いが見られていない。ブラウン運動による並進や回転の時定数が小さく、いわゆる、メモリー効果を観測するには至っていないと考えている。光検出器の改良および異なるアプローチでの高速時間分解測定への挑戦は継続中である。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計3件（うち査読付論文　3件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　1件）

１．著者名 Hatakeyama Yoshikiyo、Sasaki Koh、Judai Ken、Nishikawa Keiko、Hino Kazuyuki	４．巻 122
２．論文標題 Growth Behavior of Gold Nanorods Synthesized by the Seed-Mediated Method: Tracking of Reaction Progress by Time-Resolved X-ray Absorption Near-Edge Structure, Small-Angle X-ray Scattering, and Ultraviolet?Visible Spectroscopy	５．発行年 2018年
３．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	６．最初と最後の頁 7982～7991
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b00016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Furukawa Kazuki、Kuronuma Sumito、Judai Ken	４．巻 149
２．論文標題 Water fluctuation in methanol, ethanol, and 1-propanol aqueous-mixture probed by Brownian motion	５．発行年 2018年
３．雑誌名 The Journal of Chemical Physics	６．最初と最後の頁 244505～244505
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5064750	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Furukawa Kazuki、Judai Ken	４．巻 147
２．論文標題 Brownian motion probe for water-ethanol inhomogeneous mixtures	５．発行年 2017年
３．雑誌名 The Journal of Chemical Physics	６．最初と最後の頁 244502～244502
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5007813	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

〔学会発表〕　計8件（うち招待講演　0件／うち国際学会　2件）

１．発表者名 十代健、山添光貴、西山佳穂、澁田諭
２．発表標題 エタノール水溶液中のブラウン運動による動的ゆらぎの観測
３．学会等名 日本物理学会　2019年秋季大会
４．発表年 2019年

１．発表者名
十代健、澁田諭、古川一輝

２．発表標題
ブラウン運動によるアルコール水溶液の不均一性の観測

３．学会等名
ナノ学会第17回大会

４．発表年
2019年

１．発表者名
Ken Judai, Sumito Kunoruma, Kazuki Furukawa

２．発表標題
Brownian Motion Probe for Water-Ethanol Inhomogeneous Mixture

３．学会等名
International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters（国際学会）

４．発表年
2018年

１．発表者名
古川一輝、黒沼澄人、十代健

２．発表標題
メタノール・エタノール・１－プロパノール水溶液中のブラウン運動観測

３．学会等名
ナノ学会第16回大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
古川一輝、黒沼澄人、十代健

２．発表標題
水‐アルコール混合系のブラウン運動

３．学会等名
第12回分子科学討論会

４．発表年
2018年

1．発表者名 Kazuki Furukawa, Sumito Kuronuma, Ken Judai
2．発表標題 Brownian motion probe for water + methanol, + ethanol, + 1-propanol, and + 2-methyl-2-propanol inhomogeneous mixtures
3．学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan（国際学会）
4．発表年 2018年

1．発表者名 古川一輝，黒沼澄人，十代健
2．発表標題 水ーエタノール混合系のブラウン運動解析
3．学会等名 第11回分子科学討論会2017仙台
4．発表年 2017年

1．発表者名 古川一輝，黒沼澄人，十代健
2．発表標題 水とエタノール混合溶液中のブラウン運動
3．学会等名 日本物理学会　2017年秋季大会
4．発表年 2017年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

―

6．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究分担者	古川　一輝 (FURUKAWA Kazuki) (10779961)	有明工業高等専門学校・一般教育科・助教 (57102)	