

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：23903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03568

研究課題名(和文) 表面化学反応を伴った等方的な荷電コロイド粒子の自己電気泳動メカニズムの探求

研究課題名(英文) Exploration of self-electrophoretic mechanism of an isotropic charged colloidal particle with surface chemical reactions

研究代表者

奥蘭 透 (Okuzono, Tohru)

名古屋市立大学・医薬学総合研究院(薬学)・准教授

研究者番号：10314725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：表面で化学反応が進行する荷電コロイド粒子の拡散泳動のメカニズムを提案した。粒子とそれを取り囲む弱電解質溶液のダイナミクスを記述する理論的なモデルを構築した。理論解析および数値シミュレーションによって、粒子の泳動は電解質の濃度勾配に対する応答として生じることを明らかにした。濃度勾配が表面電荷の粒対称性を破ることにより、粒子に働く力を生じ、粒子の方向性をもった運動を導くことを示した。また、電解質濃度勾配の無い系において、粒子に一定の速度を与えると、その速度の方向に静電気力が生じ、見かけの粘度が小さくなることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面化学反応を伴うコロイド粒子の泳動現象に関する理論的な研究はこれまでになされておらず、新たな泳動メカニズムを提案できたことは、コロイド分野のみならず、アクティブマターの研究分野においても研究の進展が期待できる。また、コロイド結晶などの工学的応用への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：A mechanism of diffusiophoresis with chemical reaction on a charged colloidal particle has been proposed. A theoretical model that describes the dynamics of a colloidal particle and surrounding weak electrolyte solutions has been constructed. It has been shown theoretically and numerically that the phoretic motion emerges as a response to the concentration gradient of the electrolyte. It has also been shown that the symmetry breaking of the surface charge distribution due to concentration gradients generates the force which leads to the directional motion of the particle. In a system with no electrolyte concentration gradient, a constant velocity applied to the particles results in an electrostatic force in the direction of that velocity, which reduces the apparent viscosity.

研究分野：統計物理学

キーワード：ソフトマター 荷電コロイド 自己泳動 アクティブマター 数値シミュレーション

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 弱塩基水溶液中のコロイド粒子の一方方向結晶成長過程において、コロイド粒子が塩基濃度の高い方に移動して結晶化する現象が、実験的に観察されていた。この系では、粒子表面での解離反応により粒子は荷電するが、バルク溶液中では反応はほとんど起こらず、マクロな電場は生じない。また、マクロな濃度勾配下で粒子が移動する拡散泳動の可能性が考えられたが、実験条件から、それまでに知られていた拡散泳動の理論では説明できないことが分かっており、この現象の物理的なメカニズムは分かっていなかった。

(2) アクティブマターの研究が盛んに行われるようになり、自ら方向性をもった運動をする粒子(物体)の運動メカニズムや、それら粒子の集団運動についての理論的研究が活発に行われていた。また、化学的な異方性をもった粒子の運動に関する実験的な研究も多く行われていた。しかし、異方性をもたない粒子の自己泳動現象に関する研究はほとんど行われていなかった。

### 2. 研究の目的

(1) 電解質溶液中の荷電コロイド粒子を対象を絞り、塩基濃度勾配下における特別な構造をもたない荷電コロイド粒子の泳動現象に関する定式化を行う。

(2) 一様な濃度勾配下での表面化学反応を伴う等方性コロイド粒子の自己推進に関する本質的なメカニズムおよびその条件を明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) 解離基を表面にもつコロイド粒子が弱塩基溶液中で解離反応が進行する系を考え、その時間発展方程式を、界面領域とバルクの領域に分けて記述し、それらの連成問題としてモデルを構成する。コロイド粒子を連続場で表現した連続体モデルを構成する。このモデルに対して理論的な解析を行い、この系の泳動現象の本質的なメカニズムを明らかにする。

(2) 上記のモデルに対応する数値モデルを構成し、塩基濃度勾配下での1粒子系のシミュレーションを行う。シミュレーションによって得られた結果から、粒子の運動方向、粒子速度の濃度勾配依存性等に関して理論値との比較を行う。

(3) 一様な塩基濃度勾配の無い系において、粒子に一定速度を与えたときの力学応答に関するシミュレーションを行い、粒子の自己推進運動の可能性について検討する。

### 4. 研究成果

(1) 一様な弱塩基濃度勾配下における表面解離反応を伴うコロイド粒子のダイナミクスを記述する理論的モデルを構築した。媒体(溶液)部分は、未反応の塩基濃度場、正および負のイオン濃度場に対する、イオンおよび表面電荷によって形成される電場を考慮した、拡散型の方程式によってそれらの時間発展を記述した。粒子表面での化学反応は、媒体中の場の方程式の境界条件によって考慮した。ラングミュア型の解離反応を仮定し、粒子の表面電荷密度分布の時間発展は、これらの境界値を用いて記述される。静電ポテンシャルはデバイ-ヒュッケル型の方程式を満たすとして、モード展開することによって、粒子に働く静電的な力を、表面電荷密度、デバイパラメータ(静電遮蔽長の逆数に対応)粒子と媒体の誘電率の比の関数として表すことができた。また、粒子周りの媒体の流れ場としてストークス流れを仮定し、粒子の泳動速度を塩基濃度の平均値および塩基濃度勾配の関数として表すことができた。これらの理論的な解析により、以下のようなシナリオが予想される。すなわち、濃度勾配をもつ物質との表面化学反応により粒子表面電荷密度分布に非対称性が生じると同時に、対イオンの拡散によるイオンの非対称な分布が生じる。これによって濃度勾配の方向に電場が生じ、それに応答して粒子が移動する。

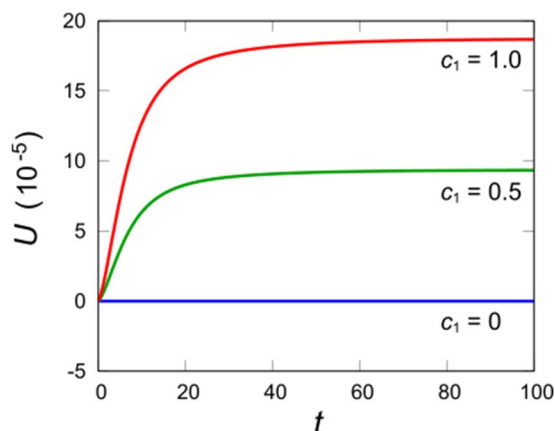


図1 粒子速度の時間変化

(2) 上記のモデルに基づき、弱塩基濃度勾配下における解離反応を伴う1粒子系の数値シミュ

レーションを行った。実際のシミュレーションでは、粒子を固定された滑らかなプロファイルをもつ“濃度”として表現する Smoothed Profile 法を用いて計算を行った。この方法を用いると粒子表面での境界条件を課す必要がなくなる。全体の系の濃度場の境界条件は濃度勾配方向にディリクレ条件、その他はノイマン条件である。図 1 は粒子速度( $U$ )を時刻( $t$ )に対してプロットしたものである。3 つの異なる濃度勾配( $c_1$ )に対して示してある。濃度勾配が 0 の場合には粒子速度は 0 で、濃度勾配の値を大きくすると粒子速度も大きくなる。時間の経過とともに定常値に近づくことがわかる。図 2 は、粒子速度の定常値( $U_\infty$ )を濃度勾配( $c_1$ )および平均濃度( $c_0$ )に対して計算値(シンボル)と理論値(実線)を示したものである(3 つの異なるデバイパラメータに対してプロットした)。どちらも定量的にはズレが大きい、定性的には良い一致を示している。

(3) 上記の数値シミュレーションでは、粒子と媒体の誘電率は等しいと仮定して計算したものである。この仮定は水媒体中のゲル球などの特別な場合には良い近似であるが、一般の場合にはこの仮定は成り立たない。しかし、理論的にはある程度の計算が可能である。図 3 は、粒子に働く濃度勾配方向の力( $F_z$ )の符号(正負)の領域を、粒子の誘電率( $\epsilon_{in}$ )の媒体の誘電率( $\epsilon$ )に対する比とデバイパラメータ( $\kappa a$ )の平面上に示したものである。この結果は、粒子または媒体の誘電率、あるいはデバイパラメータ(または塩濃度)を変えることにより、粒子の移動方向が逆転することを示しており、このような系の工学的応用を考える際に重要な示唆を与えると思われる。

(4) 表面解離反応を伴う複数の荷電粒子の系では、1 つの粒子周りの電荷分布が等方的であるとは限らない。初期に濃度勾配のない様な電荷分布を考え、固定した 2 個の粒子を置き、上記のモデルにより平衡緩和させ、粒子間の力を計算する。粒子間距離を変化させ、この計算を繰り返した後、それらを積分して粒子間ポテンシャルを計算した。その結果、荷電コロイド粒子間のポテンシャルとしてしばしば用いられる湯川型ポテンシャルに比べ、長距離の相互作用ポテンシャルが得られた。未反応の電解質およびイオンの濃度分布がこれら 2 粒子間の相互作用に影響していると考えられる。イオン濃度分布は粒子の配置によって変わるので、多粒子系の場合には一般に多体の相互作用となり、2 体間相互作用の足し合わせでは記述できないことが予想される。

(5) 一様な塩基濃度勾配の無い系において、粒子に一定の速度を与えると、その速度の方向に静電的な力が生じることを、数値シミュレーションによって示した。このことは、粒子の並進によりイオン分布に異方性を生じ、粒子の運動に正のフィードバックをもたらすことを示唆する。また、その誘起された静電的な力の大きさは、塩基濃度を高くすると大きくなり、塩濃度を高くする(デバイの遮蔽長を短くすると)、静電的な力の大きさにピークを生じることが示された。

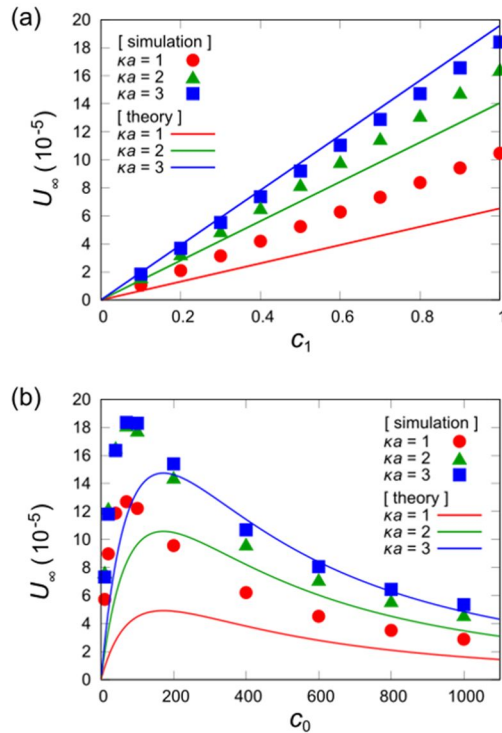


図 2 (a)粒子速度の濃度勾配依存性。  
(b)粒子速度の平均濃度依存性。

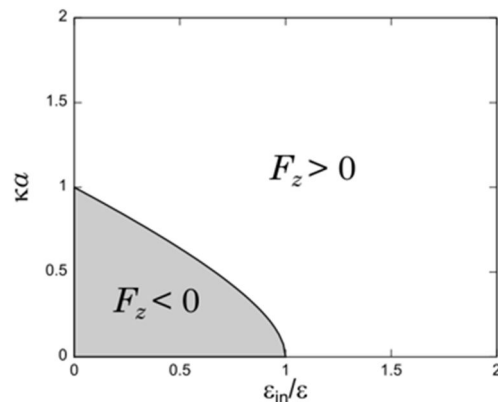


図 3 誘電率の比とデバイパラメータの平面上における粒子に働く力の向きを示すダイアグラム。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ioka Miyu, Toyotama Akiko, Yamaguchi Megumi, Nozawa Jun, Uda Satoshi, Okuzono Tohru, Yoshimura Masamichi, Yamanaka Junpei	4. 巻 154
2. 論文標題 Crystallization of charged gold particles mediated by nonadsorbing like-charged polyelectrolyte	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 234901/7pages
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0052339	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 Aoyama Yurina, Toyotama Akiko, Okuzono Tohru, Hirashima Naohide, Imai Hiroki, Uchida Fumio, Takiguchi Yoshihiro, Yamanaka Junpei	4. 巻 70
2. 論文標題 Surface Plasmon Resonance of Two-Dimensional Gold Colloidal Crystals Formed on Gold Plates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical and Pharmaceutical Bulletin	6. 最初と最後の頁 130 ~ 137
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1248/cpb.c21-00873	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 Aoyama Yurina, Sato Naoko, Toyotama Akiko, Okuzono Tohru, Yamanaka Junpei	4. 巻 95
2. 論文標題 Particle Adsorption on Polymer Gel Surface Driven by van der Waals Attraction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 314 ~ 324
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210356	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 Junpei Yamanaka, Tohru Okuzono, Akiko Toyotama	4. 巻 5
2. 論文標題 Self-Assembled Structures of Colloids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acc. Mater. Surf. Res.	6. 最初と最後の頁 90-97
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Seki Tomotaka, Okuzono Tohru, Toyotama Akiko, Yamanaka Junpei	4. 巻 99
2. 論文標題 Mechanism of diffusiophoresis with chemical reaction on a colloidal particle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 012608/7pages
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.99.012608	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 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 T. Okuzono, T. Seki, A. Toyotama, J. Yamanaka
2. 発表標題 Phoretic motion of a weakly charged colloidal particle with a surface chemical
3. 学会等名 11th Liquid Matter Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Toyotama, M. Ioka, T. Okuzono, and J. Yamanaka
2. 発表標題 Colloidal Crystallization by Depletion attraction
3. 学会等名 11th Liquid Matter Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Okuzono, T. Seki, A. Toyotama, J. Yamanaka
2. 発表標題 Phoretic motion of a weakly charged colloidal particle with a surface chemical reaction
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石神 瑛圭、豊玉 彰子、奥園 透、山中 淳平
2. 発表標題 荷電コロイド粒子の平板への静電吸着と会合体形成の相関
3. 学会等名 第72回コロイド および界面科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青山 柚里奈、豊玉 彰子、奥園 透、山中 淳平
2. 発表標題 静電吸着を利用した二次元荷電コロイド結晶の作製
3. 学会等名 第72回コロイド および界面科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山中 淳平、藤田 みのり、青山 柚里奈、石神 瑛圭、三木 裕之、豊玉 彰子、奥園 透
2. 発表標題 荷電コロイド粒子の会合と基板への静電吸着による構造形成
3. 学会等名 第72回コロイド および界面科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木さやか、奥園透、豊玉彰子、山中淳平
2. 発表標題 表面化学反応を伴う荷電コロイド粒子の力学応答
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂本万由子、奥園透、豊玉彰子、山中淳平
2. 発表標題 コロイド粒子間相互作用における表面化学反応の効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Junpei Yamanaka, Tohru Okuzono, and Akiko Toyotama
2. 発表標題 Self-Assembly of Charged Colloidal Particles
3. 学会等名 ECoSoM2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山中 淳平, 駒沢 穂乃佳, 藤田 みのり, 三木 裕之, 南 まどか, 石神 瑛圭, 豊玉 彰子, 奥園 透
2. 発表標題 反対符号に荷電したコロイド粒子の会合体形成
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山中 淳平, 石神 瑛圭, 三木 裕之, 駒沢 穂乃佳, 藤田 みのり, 豊玉 彰子, 奥園 透
2. 発表標題 反対符号に荷電したコロイド粒子の会合体形成
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山中 淳平, 青山 柚里奈, 藤田 みのり, 井岡 未優, 山田 望, 駒澤 穂乃佳, 豊玉 彰子, 奥園 透, 武田 真一
2. 発表標題 3次元荷電コロイド結晶の基板への吸着による2次元結晶の構築
3. 学会等名 粉体工学会2020年度春期研究発表会 シンポジウム「分散凝集の学理と応用」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山中 淳平, 駒沢 穂乃佳, 藤田 みのり, 三木 裕之, 南 まどか, 石神 瑛圭, 豊玉 彰子, 奥園 透
2. 発表標題 反対符号に荷電したコロイド粒子の会合体形成
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka
2. 発表標題 Colloidal crystallization by depletion attraction
3. 学会等名 e-Conference on Soft Matter (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 豊玉彰子, 奥園透, 山中淳平
2. 発表標題 2成分コロイド分散系における枯渇引力の検討
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 Tohru Okuzono, Tomotaka Seki, Akiko Toyotama, Junpei Yamanaka
2. 発表標題 Another mechanism of diffusiophoresis with chemical reaction on a colloidal particle
3. 学会等名 The 5th International Soft Matter Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tohru Okuzono, Tomotaka Seki, Akiko Toyotama, Junpei Yamanaka
2. 発表標題 Diffusiophoresis of a weakly charged colloidal particle undergoing a surface chemical reaction
3. 学会等名 The 27th International Conference on Statistical Physics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tohru Okuzono, Tomotaka Seki, Akiko Toyotama, Junpei Yamanaka
2. 発表標題 Numerical study of self-electrophoresis of isotropic colloidal particles with chemical reactions
3. 学会等名 The 16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥園透、関 友崇、豊玉彰子、山中淳平
2. 発表標題 化学反応を伴った荷電コロイド粒子の自己電気泳動に関する数値シミュレーション
3. 学会等名 第66回レオロジー討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tohru Okuzono
2. 発表標題 Diffusiophoretic motion of a charged particle undergoing chemical reaction on its surface
3. 学会等名 Soft Mater Physics: from the perspective of the essential heterogeneity (国際学会)
4. 発表年 2018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	豊玉 彰子 (Toyotama Akiko) (50453072)	名古屋市立大学・医薬学総合研究院(薬学)・准教授  (23903)	
研究分担者	山中 淳平 (Yamanaka Junpei) (80220424)	名古屋市立大学・医薬学総合研究院(薬学)・教授  (23903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------