

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：57102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15510

研究課題名（和文）多数粒子の並進・回転変位統計解析による混合媒質中のブラウン運動ダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Brownian motion dynamics in a mixed medium by translational / rotational displacement statistical analysis of particles

研究代表者

古川 一輝（Furukawa, Kazuki）

有明工業高等専門学校・一般教育科・講師

研究者番号：10779961

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：水とエタノールの混合溶液中に懸濁させた直径1 μ ほどの球状粒子のブラウン運動は、バルク溶液の粘性率からは説明できない挙動を示す。微粒子のブラウン運動は、バルク溶液内の分子衝突に起因する運動であり、1 μ サイズで水とエタノールの不均一性があることを示唆している。本研究では、水とtert-ブタノールの混合溶液のマクロとミクロな粘性率を、ウベローデ粘性計と微粒子のブラウン運動で調査した。さらに、水とエタノールの混合溶液内に楕円体粒子の回転ブラウン運動もバルク溶液の粘性率からは説明できない挙動を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ブラウン運動は、物理・化学・生体内でも見られる普遍的な現象である。アルコール水溶液は、構成する粒子が水とアルコールの2種類であるシンプルな複雑系であるが、そのアルコール水溶液においてもブラウン運動に異常性が見られることは注目に値する。多くの現実系は混合系であり、混合溶液中の微粒子のブラウン運動のダイナミクスに関する実験的知見の構築は、生体内での移送過程のモデル化に貢献できる研究である。

研究成果の概要（英文）：The Brownian motion of spherical particles with ~ 1 micron diameter suspended in a water-ethanol mix solutions shows strange behavior such that cannot be explained by viscosity of bulk liquid mixture. The Brownian motion of micro particles is a motion caused by molecular collisions in a mixed solution, indicating that water and ethanol solution has inhomogeneity in the scale of micron particles. In this work, the macroscopic and microscopic viscosities of a mixed solution of water and tert-butanol were investigated with a Ubbelohde viscometer and the Brownian motion of spherical particles, respectively. Furthermore, the rotational Brownian motion of ellipsoidal particles in a mixed solution of water and ethanol also shows behavior that could not be explained by the viscosity of the bulk solution.

研究分野：物理化学

キーワード：ブラウン運動 混合溶液 水素結合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水とエタノールのようなアルコールが分子レベルでどのように混ざり合っているか、古くから研究されている。混合によって、部分モル体積や密度、屈折率、粘性率などの物性値が異常性を示すことが知られている。たとえば、純水や純エタノールの粘性率に対して、エタノール水溶液の粘性率は混合割合によって、最大で3倍ほど大きくなり、極大値を示す。混合による物性値の非線形的な振る舞いは水とエタノールの混合状態に起因していると予想され、実験的には、小角 X 線散乱・中性子散乱・コンプトン散乱・ラマン分光などの様々な方法で調べられている。溶液内におけるクラスターの形成やアルコールによる水の水素結合ネットワークへの影響などが議論されており、液体状態での「ゆらぎ」の重要性などが明らかにされてきた。

しかし、アルコール水溶液における分子レベルの不均一性の描像は、その溶液内に存在する不均一な部分構造が空間的にどの程度広がっているかが不明瞭であった。本研究では、溶液内のミクロな不均一性が空間的に十分に平均化されればマクロな物性値を示すという仮説のもと、微粒子のブラウン運動から検討した。溶液内の不均一性が空間的に十分に平均化されれば、プローブする微粒子のブラウン運動は、マクロな物性値に従うと予想される。エタノール水溶液に懸濁させた直径 $1 \mu\text{m}$ の球状ポリスチレン粒子の並進ブラウン運動から見積もられる粘性率は、溶液のマクロな粘性率から低く見積もられた。このことは、エタノール水溶液のマクロな粘性率から予想されるよりも球状粒子の並進ブラウン運動の変位が大きいことを意味している。エタノール水溶液中に懸濁させたブラウン運動粒子の研究から、微粒子のサイズ ($\sim 1 \mu\text{m}$) でも水とエタノールは混ざり合っていないことが示唆された。

2. 研究の目的

混合溶液内の微粒子の並進運動が大きくなる理由として、溶液の粘性率が微粒子のサイズ程度 ($\sim 1 \mu\text{m}$) で不均一であれば回転運動が並進運動に変換される仮説が考えられたが、相違が生じるメカニズムは解明されていなかった。そこで、本研究ではマクロな粘性率とブラウン運動粒子から見積もられるミクロな粘性率の差異が生じるメカニズムを解明することを目的とした。更なる実験結果から、微粒子のブラウン運動から溶液の混合状態に関する知見が得られることを明らかにし、楕円体粒子の作製を行い、回転ブラウン運動についても実験的に観測することによって、アルコール水溶液中に懸濁させた微粒子のブラウン運動のダイナミクスを解明し、並進ブラウン運動と回転ブラウン運動を同時観測することによって、不均一性を定量化する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て、動画撮影を行った。撮影した動画を Python 言語による trackpy というライブラリーを改良した独自のアルゴリズムにより、球状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、解析を行った。液体の粘性率は温度によって大きく変化するため、ブラウン運動から粘性率を算出するためには、サンプルの温度制御も重要である。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中のサンプルホルダー (直径 1mm 、深さ 1mm) 内にポリスチレン粒子を懸濁させたサンプル溶液をカバーガラスで封入させて、ブラウン運動を観測するために温度制御セットアップを構築した。ポリスチレン粒子の粒径も重要な実験パラメータである。

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、粒径を変化させたブラウン運動の観測も行った。実験装置と解析プログラムの構築を行い、純水の粘性率を球状ポリスチレン粒子の並進ブラウン運動から 1% 以内で決定できる実験装置・手法を構築した。この実験装置・手法を用いて、tert-butanol 水溶液に懸濁させ球状ポリスチレン粒子のブラウン運動の実験・解析を行うとともに、ウベローデ粘度計を用いて溶液のマクロな粘性率を評価した。

また、回転ブラウン運動の観測・評価するためには、球状ポリスチレン粒子では困難であるため、楕円体ポリスチレン粒子の作製を行った。球状ポリスチレン粒子をポリビニルアルコールフィルム中にドーブし、 100°C 以上で加熱した状態でフィルムを延伸することで、球状ポリスチレン粒子から楕円体ポリスチレン粒子を作製した。楕円体ポリスチレン粒子の解析プログラムは、Python 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、楕円体粒子のブラウン運動を自動で追尾することで、並進変位と回転変位を同時に解析するプログラムの構築を行った。

4. 研究成果

図1にウペローデ粘度計と直径1 μm の球状ポリスチレン粒子の並進ブラウン運動から見積もられた25におけるtert-butanol水溶液の粘性率を示す。実線はウペローデ粘度計によるマクロな粘性率であり、プロットは球状粒子のブラウン運動から求めたマイクロな粘性率の値である。純水では、ウペローデ粘度計と球状粒子のブラウン運動から見積もられた粘性率は完全に一致した。つまり、マクロな粘性率とマイクロな粘性率に乖離は見られない。しかしながら、tert-butanolの濃度が増大すると、マクロな粘性率とマイクロな粘性率に乖離が見られ、特に低濃度領域(~ 0.1)において乖離が見られることが分かる。僅かな粘性率の差異について検討するために、マクロな粘性率(η_{macro})とマイクロな粘性率(η_{micro})の乖離率を図2に示す。マクロな粘性率とマイクロな粘性率の乖離率は、低濃度領域で最大7%の乖離を示し、t-butanolの濃度が増大するにつれて乖離率が小さくなっていく。

マクロな粘性率とマイクロな粘性率の乖離はマイクロな粘性率が低く見積もられることに起因する。つまり、球状粒子のブラウン運動による並進変位が溶液のマクロな粘性率から予測されるよりも大きく変位したことを意味している。たとえば、マクロな粘性率とマイクロな粘性率に乖離が生じる理由として、ポリスチレン粒子表面に粒子が吸着することによる流体力学的半径の増大が容易に予想される。しかしながら、流体力学的半径が増大すると微粒子の並進変位はより小さくなるため、実験結果を説明することはできない。以上のように、並進変位が小さくなる理由は容易に予想されるが、変位がより大きくなる根拠を考えるのは難しい。

並進変位が大きくなる理由として、溶液の粘性率が微粒子のサイズ程度($\sim 1 \mu\text{m}$)で不均一であれば回転運動が並進運動に変換される仮説を提唱している。回転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れば、ブラウン運動による並進変位がより大きくなる理由を説明し得る。

回転ブラウン運動が並進ブラウン運動に変換されているのであれば、回転変位は溶液のマクロな粘性率から予想されるよりも小さくなると予想される。しかしながら、球状粒子を用いて回転変位を観測することは難しい。そこで、並進ブラウン運動と回転ブラウン運動を同時に観測するために、楕円体ポリスチレン粒子の作製を行った。図3に球状ポリスチレン粒子をドーブしたポリビニルアルコールフィルムを延伸することによって作製した楕円体ポリスチレン粒子を示す。現在、エタノール水溶液中に楕円体ポリスチレン粒子を懸濁させて、並進・回転ブラウン運動の同時観測には成功しており、多数の楕円体粒子の作製とそのブラウン運動の観測・解析を継続している。

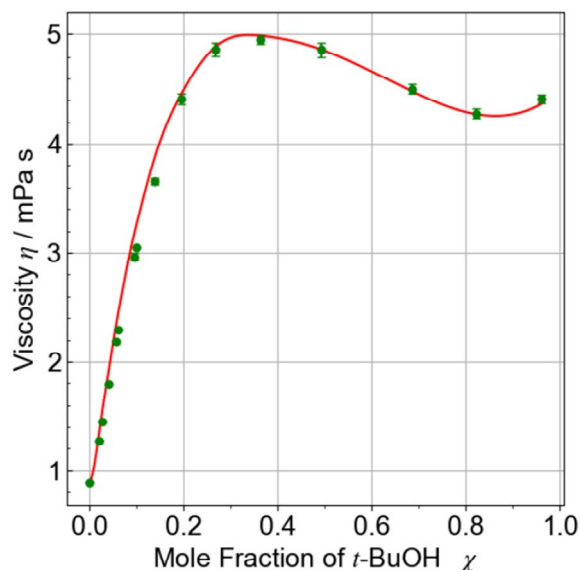


図1 tert-butanol(*t*-BuOH)水溶液のマクロな粘性率(実線)とマイクロな粘性率(プロット)の濃度依存性

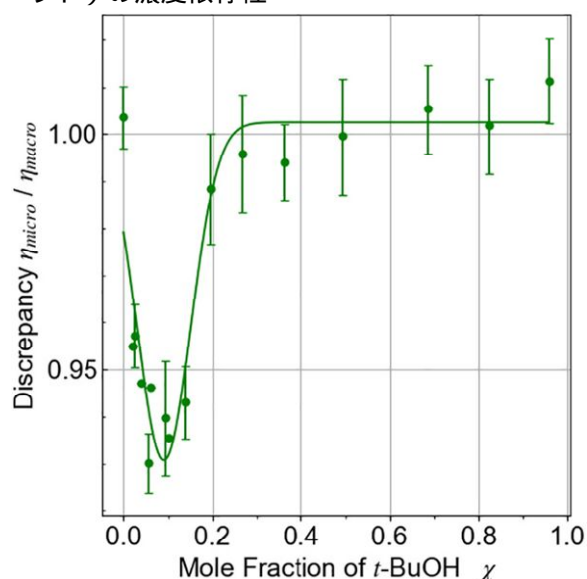


図2 tert-butanol(*t*-BuOH)水溶液のマクロな粘性率とマイクロな粘性率の乖離率の濃度依存性

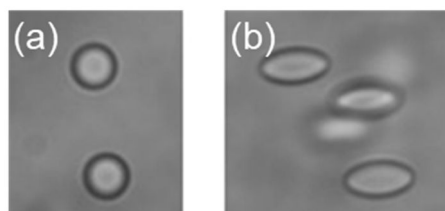


図3. フィルム中の(a)球状ポリスチレン粒子(直径3 μm)と(b)延伸して得られた楕円体粒子の光学顕微鏡像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Kazuki Furukawa, Satoshi Shibuta, Ken Judai	4. 巻 391
2. 論文標題 Viscosity study of tert-butyl alcohol aqueous solution by Brownian motion and gravimetric capillaries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 114170-
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.molliq.2020.114170	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4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 古川一輝, 十代健
2. 発表標題 楕円体ポリスチレン粒子のブラウン運動
3. 学会等名 第15回分子科学討論会 2021 札幌
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川一輝, 十代健
2. 発表標題 2-プロパノール水溶液のブラウン運動
3. 学会等名 第13回分子科学討論会 2019 名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 濫田 諭, 古川 一輝, 十代 健
2. 発表標題 ブラウン運動をプローブにしたアルコール水溶液の局所粘性率
3. 学会等名 第13回分子科学討論会 2019 名古屋
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観測
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------