

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889038

研究課題名(和文)熱泳動の分子スケール理論および実験的研究

研究課題名(英文)Molecular theory and experiment on thermophoresis

研究代表者

辻 徹郎(Tetsuro, Tsuji)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：00708670

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：分子運動論を基にした理論解析および分子動力学シミュレーションによる数値解析によりマイクロスケールの熱泳動を分子流体力学的な切り口から調べ、以下の結果を得た。(1)単純なモデル流体において、ターゲット粒子の熱泳動を記述するボルツマン型方程式を導き、その漸近解析によりターゲット粒子の数密度に対する移流拡散方程式を得た。(2)レナード・ジョーンズ流体中において、溶媒分子とターゲット粒子間の相互作用がSoret係数に与える影響を整理した。また、温度勾配と垂直な方向からの熱泳動の可視化観察に適したマイクロ流体デバイスの作製を行い、ポリスチレン粒子とシリカ粒子の温度勾配に対する応答が異なることを観察した。

研究成果の概要(英文)：Micro scale thermophoresis is investigated based on molecular fluid dynamics. The theoretical analysis using the kinetic theory and the numerical analysis by the molecular dynamics simulation are carried out, and the following results are obtained. (1) For a simple model fluid, the Boltzmann-type equation describing the thermophoresis of a target particle is derived. The perturbative analysis of the equation yields the advection-diffusion equation of the macroscopic density of the target particles. (2) For a Lennard-Jones fluid, the effect of interaction between a target particle and solvent particles on the thermophoresis is clarified. In addition, the micro fluidics device that is suitable for the observation of thermophoresis from the direction perpendicular to the thermal gradient is developed. The difference of the responses to the thermal gradient between a polystyrene and a silica bead is observed.

研究分野：流体工学

キーワード：分子流体力学 分子運動論 熱泳動 界面現象 マイクロ・ナノ流体デバイス マイクロスケール可視化計測

1. 研究開始当初の背景

流体中の温度勾配方向に沿った微粒子の運動は熱泳動と呼ばれ、古くから知られている。近年の研究では、生体高分子やコロイド粒子に代表される水溶液中に分散する微粒子の運動を、マイクロスケールの温度勾配による熱泳動で制御する技術の開発が盛んである。特に、代表的な生体高分子である DNA の塩基対数に応じた分離や、タンパク質の結合親和性計測技術への応用により、マイクロスケールの流体デバイスにおける熱泳動の可能性が拓かれた。しかしながら、熱泳動の駆動原理はさまざまな要因から構成されていると考えられており、その全貌の解明には至っていない。そのため、応用開発に向けたデバイス最適設計の指針となる基礎的理解を深めることが求められる。

溶液中の微粒子(ターゲット粒子)の運動は、多くの場合ランジュバン方程式によって記述でき、バルク流れの影響(粘性応力・圧力勾配)、液体分子による揺動力、外部電場による電気泳動力などが支配的とされる。しかしながら、周囲液体に温度勾配が存在するとき、微粒子には温度勾配に起因する力・熱泳動力が働き、物理現象のパラメータ(例えば粒子径)によっては熱泳動力が他の力より支配的になる場合がある。熱泳動力の一つの例として、周囲流体が気体の場合に見られる微粒子周りの分子スケール流れ(熱ほふく流)による反作用力が挙げられる。この流れは熱泳動に有意な寄与を与えることが分かっており、その詳細が気体分子運動論に基づくボルツマン方程式の解析により明らかにされている。周囲流体が液体の場合、局所平衡の仮定を基にした巨視的理論の適用が試みられているが、気体の場合に見られるような分子スケール理論の発展はまだない。

このような背景を受けて、液体中の熱泳動に対する分子流体力学の適用を狙い当該研究に着手した。分子運動論や分子動力学法を用いることで、巨視的理論には現れなかった熱泳動の要因が明らかになることが期待される。また、気体の場合に見られた熱ほふく流に類似する流れが液体の場合にも同様に存在するのか、といった流体力学の基礎的な疑問の解決も望まれる。以上が研究開始当初の背景である。

2. 研究の目的

(1) 分子運動論に基づく理論解析

単純なモデル流体におけるターゲット粒子の熱泳動を記述するボルツマン型方程式を導出する。これにより、統計物理学の手法を取り入れつつ、分子流体力学の切り口から熱泳動のメカニズムの一つを明らかにすることを試みる。

(2) 分子動力学シミュレーション

分子動力学シミュレーションにより、レナード・ジョーンズ流体中の微小溶質粒子に働く熱泳動力を計算する。計算可能な時空間スケールに限られるが、溶媒和構造など、より詳細な情報を抽出できることが期待される。これにより、上記(1)にて得られる知見を補完・拡張することを試みる。

(3) 熱泳動の可視化実験

液体中においても、微粒子周りのすべり流れがマイクロスケール熱泳動の一因となっているという研究報告がある(F.M. Weinert and D. Braun, Phys. Rev. Lett. 101, 168301, 2008)。当該研究では、この流れを定量的に評価するための可視化観察に向けた流体デバイスの作製と、それによる熱泳動の可視化実験を行う。

3. 研究の方法

(1) 分子気体力学で用いられるボルツマン方程式を液相に適用することは非常に難しい。そこで、分子とターゲット粒子の間の相互作用を気体の場合と同程度に単純化したモデル流体を考案し、この流体中におけるターゲット粒子の熱泳動を記述するボルツマン型方程式を考える。図1に示すように、質量 m 、半径 R_m を持つ多数の流体分子と質量 M 、半径 R_M を持つターゲット粒子を考える。ここで、質量比 $\mu = (m/M)^{1/2}$ は 1 より十分小さい。ターゲット粒子と流体分子はともに剛体球であるとし、分子間ポテンシャルは考えない。 x_1 方向には温度勾配が存在するため、流体分子の速度分布関数は温度が線形に変化する局所平衡分布であると仮定する。ただし、ターゲット粒子の大きさ程度の長さスケールに生じる温度差は基準温度より十分小さく、圧力勾配は存在しない。この問題設定の下で、ターゲット粒子は周囲流体分子との衝突を繰り返しながら空間を漂う。 x_1 の正の方向からターゲット粒子に衝突する分子は大きい運動量を持っているが、単位時間単位面積あたりにターゲット粒子に衝突する数は少ない。つまり、衝突頻度が小さい。一方、 x_1 の

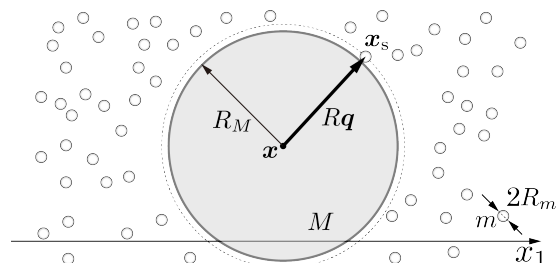


図1：揺らぎの非一様性により駆動される熱泳動の運動論的モデル

負方向から衝突する分子は相対的に小さい運動量を持っているが、衝突頻度は高い。圧力勾配がないため、ターゲット粒子の位置を固定していると x_1 方向の運動量変化はゼロであるが、粒子が固定されていない場合、粒子は平均的な運動をする可能性がある。この運動を、ボルツマン型方程式の拡散的な時間スケールにおける漸近解析により調べる。このようにして現れる粒子輸送は、ターゲット粒子と流体分子の相互作用が粒子表面にわたって一様でないことに起因する熱泳動のモデルとなっている。

(2) 分子動力学法を用いて、モデル流体中の微粒子に働く熱泳動力を計算する。具体的には、溶媒であるレナード・ジョーンズ流体中に存在する単一のターゲット微粒子を考える。計算領域の両端に温度制御領域を設けることで、計算領域内に一次元的な温度勾配を形成する。この条件のもと、ターゲット粒子に働く力の平均量を計算する。ターゲット粒子としては、以下の2通りを扱う：あるポテンシャルをもつ単一質点、複数のレナード・ジョーンズ粒子から構成されるモデル微粒子。ターゲット粒子と溶媒粒子の間の相互作用を、引力を含む場合(レナード・ジョーンズポテンシャル(LJ))と純水斥力の場合の2通り計算し、溶媒とターゲット粒子の親和性による熱泳動力の差異に着目する。

(3) 微粒子周りの流れを可視化観察するためには、温度勾配方向と垂直な方向から熱泳動を観察する必要がある。また、近年行われている熱泳動の研究の多くはレーザーで流体を加熱するため、放射状の温度場が形成される。このような設定下では微粒子周りの流れを観測することが難しいため、本研究では温度勾配と垂直な方向からの観測と一次元的な温度場の形成を目指しデバイスを設計する。まず、二枚のアルミ板を水平に配置し、それぞれを底面からペルチェ素子で加熱あるいは冷却する。また、それらの間隙は $30\mu\text{m}$ である。二枚のアルミ板にはおよそ 30K 程度の温度差が生じる。この間隙をまたぐようにコロイド溶液を封じた高さ $40\mu\text{m}$ の液溜めを張り付け、上方からマイクロスコープにより観察する。本研究では、コロイドとしてポリスチレン粒子(直径 $1\mu\text{m}$)およびシリカ粒子(直径 $1\mu\text{m}$)を用いた。

4. 研究成果

(1) ターゲット粒子の速度分布関数を、質量比に対して漸近展開し、その解を2次まで(速度変数に対して)解析的に求めた。ただし、温度勾配の強さを表す微小パラメータに対しては1次までしか解析を行っていない。結果として、速度分布関数の時空間依存性を担う巨視的数密度に対する移流拡散方程式が導出された。この移流拡散方程式には、

空間に依存する拡散係数と、ターゲット粒子の質量に依存するドリフト係数が現れる。ドリフト係数の符号が熱泳動の方向を決める。ここでは、ターゲット粒子の質量や周囲流体の密度に対するこの係数の依存性を解析的に明らかにすることができた。

(2) 無次元化 Soret 係数は熱泳動を特徴付ける代表的な変数であり、正のときターゲット粒子は温度勾配の負の方向に泳動する。実験により多く観測されるのは無次元 Soret 係数が正の場合であり、周囲流体が気相のときは本計算においてもすべての場合で無次元 Soret 係数は正であった。表2に、周囲流体が液相の場合の無次元 Soret 係数の符号を整理する。ターゲット粒子と溶媒粒子間の相互作用が LJ ポテンシャルで与えられるとき、純斥力ポテンシャルで与えられるとき、単一質点では無次元 Soret 係数の符号が負であり、モデル粒子では正負が逆転する。ターゲット粒子に溶媒分子が及ぼす力を引力成分と斥力成分に分け、それらの動径方向分布を調べたところ、これらの符号の変化にはターゲット粒子の溶媒と構造の変化が関連していることが示唆された。今後研究において、より詳細に調べていく予定である。

表2：ターゲット粒子と溶媒分子間の相互作用およびターゲット粒子のモデルによる無次元 Soret 係数の符号

相互作用	ターゲット粒子	無次元 Soret 係数
LJ	単一質点	負
LJ	モデル粒子	正
純斥力	単一質点	負
純斥力	モデル粒子	負

(3) ポリスチレン粒子(直径 $1\mu\text{m}$)を用いた場合の温度勾配方向粒子速度の時間発展を、図2に示す。時刻 $0[\text{s}]$ はペルチェ素子に電圧を印加した時刻である。電圧の印加と同

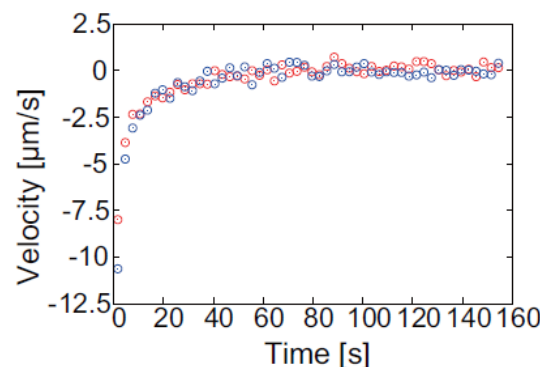


図2：本研究にて作製したデバイスによるポリスチレン粒子の温度勾配方向泳動速度の時間発展(異なる2回の実験結果)。

時にポリスチレン粒子は温度勾配の負方向に泳動し、時間の経過とともにその速度が減少していくことが分かる。同じ条件で実験したときシリカ粒子はほとんど動かなかったことから、図2に見られる動きはポリスチレン粒子とシリカ粒子の表面性状の違いを反映したものであり、熱泳動であると推測される。しかし、過渡的にしか現象が起きないため、今後は温度場の測定やデバイスの改良行っていく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Tetsuro Tsuji, Yudai Katto, and Satoyuki Kawano, Steady flow of highly rarefied gas in half space induced by gravity and non-uniform temperature, The Proceedings of 29th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, AIP Conf. Proc. 1628, edited by J. Fan, AIP, Melville, 688-696 (2014).

[学会発表](計7件)

片岡陽士, 辻徹郎, 川野聡恭, 熱泳動の誘起と可視化に適したマイクロ流体デバイスの開発, 日本機械学会関西学生会平成26年度学生員卒業研究発表講演会, 2015年3月25日, 京都大学。

齊田奨, 辻徹郎, 川野聡恭, 微小粒子の熱泳動に対する運動論的モデル, 日本機械学会関西学生会平成26年度学生員卒業研究発表講演会, 2015年3月25日, 京都大学。

辻徹郎, 川野聡恭, 非一様な熱的ノイズに起因する微小粒子の不規則運動日本流体力学会年会2014, 2014年9月15日~17日, 東北大学

辻徹郎, 甲藤雄大, 川野聡恭, 重力と非一様な壁面温度場により誘起される半無限空間の定常希薄気流, 日本機械学会年次大会, 2014年9月7日~10日, 東京電機大学。

Tetsuro Tsuji, Yudai Katto, and Satoyuki Kawano, Steady flow of highly rarefied gas in half space induced by gravity and non-uniform wall temperature, The 29th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, July 13-18 (2014), Hilton Xi'an Hotel, Xi'an (China).

白井真人, 辻徹郎, 川野聡恭, ボルツマン方程式における分子無秩序の仮定に

対する数値的検証, 日本機械学会関西学生会平成25年度学生員卒業研究発表講演会 2014年3月17日, 大阪府立大学。

甲藤雄大, 辻徹郎, 川野聡恭, 重力と非一様な壁面温度分布により誘起される半無限空間の定常自由分子流, 日本機械学会関西学生会平成25年度学生員卒業研究発表講演会, 2014年3月17日, 大阪府立大学。

[その他]

ホームページ等

<http://bnf.me.es.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

辻徹郎 (TSUJI, Tetsuro)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号: 00708670