様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２４年 5月 22日現在

機関番号：１７１０２
研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2009～2011
課題番号： 21540419
研究課題名（和文）　大きな疎水性物質の拡散

研究課題名（英文）　Diffusion of a large particle

研究代表者
吉森 明（YOSHIMORI AKIRA）
九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号： 90260588

研究成果の概要（和文）：大きな溶質に働く抵抗を計算するために新しい理論を開発した。特に溶媒の溶質周りの分布に注目している。大きな溶質に働く抵抗は溶液化学だけでなく非平衡物理とも関係している。過去の分子理論を溶質溶媒の大きさの比で摂動展開をした。それにより、巨視的な流体力学の方程式と動径分布関数で表される境界条件という形に定式化できた。理論を2成分剛体球系に応用し、ストークス則から大きくずれることを見つけた。

研究成果の概要（英文）：A new perturbation theory is developed to study effects of a solvent particle distribution on friction to a large solute. The friction to a large solute is associated with nonequilibrium physics as well as solution chemistry. A previous molecular theory is expanded by a solute-solvent size ratio. The expansion allows one to formulate macroscopic hydrodynamic equations with boundary conditions expressed by the radial distribution function. The theory is applied to a binary hard-sphere system. The calculated results show large deviation of the friction from the Stokes law.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総　計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：数物系科学
科研費の分科・細目：物理学・生物物理, 化学物理
キーワード：化学物理

１．研究開始当初の背景
拡散する粒子が巨視的な大きさの場合は、流体力学が成り立つ。流体力学は微分方程式で表されるために、拡散する粒子の表面で、

境界条件が必要だ。多くの場合、境界条件は次の様に書かれる。

$$v_r(\mathbf{r}) = 0 \tag{1}$$

$$\frac{dv_\theta(\mathbf{r})}{dr} = \frac{\alpha}{r} v_\theta(\mathbf{r}) \tag{2}$$

ここで、拡散する粒子にのって動く座標系を仮定したので、液体粒子が無限遠方で流れる様に見える。その流れの方向を z 軸にしている。また、原点は拡散する粒子の中心に取っている。$v_r(\mathbf{r})$、$v_\theta(\mathbf{r})$ は、$\mathbf{v}(\mathbf{r})$ を極座標系で表したときの r 方向と θ 方向の成分だ。ここで、$\mathbf{v}(\mathbf{r})$ は、$\mathbf{r}$ の位置にある液体粒子の速度場を表す。また、r は原点からの距離、α は定数で通常 $\alpha = 1$ か $\alpha = \infty$ が仮定される。この境界条件は α の値により slip および stick 境界条件と呼ばれる。流体力学は液体粒子を連続体と扱うため、SE 則はその分布の効果を考慮できない。

拡散する粒子が液体粒子と同じくらいの大きさで有効な理論はたくさんある。モード結合理論が有名だが、最近、山口らはこの理論の欠点を補う新しい理論を提案している [1]。山口らの理論は、拡散する粒子が液体粒子の運動に及ぼす効果を取り入れている。これらの理論はいずれも、液体粒子の分布は考慮できるが、大きい拡散粒子には計算する領域が大きくなる困難がある。

ここでは、流体力学と液体粒子の中間のスケールを狙っている。つまり、拡散する粒子は、流体力学が成り立つほど大きくはないが、液体粒子より大きい場合の理論を定式化したい。このスケールでは、液体粒子の分布が効果を持つ。したがって、分布が考慮できない SE 則は使えない。山口らが提案しているような微視的な理論を使えば考慮できるが、拡散する粒子が大きい場合に計算する領域が大きくなり過ぎる。

2. 研究の目的

液体中で大きな粒子を動かした時の抵抗を、液体粒子の分布を考慮して計算できる理論を定式化したい。大きな粒子を一定の速度で引っ張る時、液体粒子から受ける力は、まわりの粒子が密なときには大きく、疎の時には小さいのが直感的にも分る。その効果を定量的に調べられる理論をつくる。ここでは、大きな粒子の速度は充分小さいと考えているので、Einstein の関係から抵抗力は拡散係数と関係づけられる。

3. 研究の方法

液体粒子が拡散する粒子に比べ充分小さいとして、摂動展開を使う。これらの大きさの比を ϵ とすると、$\epsilon \to 0$ で SE 則、$\epsilon \sim 1$ でこれまで使われてきた微視的理論の領域になる。狙っているのはその中間 $0 < \epsilon << 1$ の領域だ。これまで使われてきた理論を ϵ で展開し、高次の項を無視することによりこの領域に入る。$\epsilon = 0$ の SE 則から、$0 < \epsilon << 1$ の世界に行った時、理論がどのように変わるか、摂動展開により明らかになる。

この摂動展開により、境界条件が動径分布関数で表される流体力学の方程式が定式化できた。具体的には、山口らにより提案された理論を ϵ で展開し、2 次以上を無視した。その結果、方程式としては、巨視的な流体力学とまったく同じものが得られた。

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \tag{3}$$

$$-\nabla P(\mathbf{r}) + \eta \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \tag{4}$$

ここで、$\mathbf{v}(\mathbf{r})$ と $P(\mathbf{r})$ は位置 $\mathbf{r}$ での液体粒子の速度場と圧力、η はずり粘性係数を表す。一方、境界条件は、(1) 式と (2) 式と異なり、

$$v_r(\mathbf{r}) = -2bv_\theta(\mathbf{r}) \cot\theta \tag{5}$$

$$\frac{dv_\theta(\mathbf{r})}{dr} = a\frac{v_\theta(\mathbf{r})}{r} - bP(\mathbf{r}) \tan\theta \tag{6}$$

という新しい形になった。ここで、a と b は、拡散する粒子と液体粒子の動径分布関

数 $g(r)$ を使って、

$$a = \alpha - \frac{1}{R}\int_R^\infty dr\left\{\Delta v(r) + (1+\frac{\gamma}{\eta})g(r)\int_r^\infty \frac{g'(r')}{\{g(r')\}^2}\Delta v(r')dr'\right\} \quad (7)$$

$$b = \frac{1}{R}\int_R^\infty \{g(r)-1\}dr \quad (8)$$

で表される。ここで、

$$\Delta v(r) = -\frac{2}{\{g(r)\}^2}g'(r)\int_R^r g(r')dr' \quad (9)$$

また、R は拡散する粒子の半径、$\gamma = \zeta + \eta/3$ で ζ はバルク粘度、$g'(r)$ は $g(r)$ の微分を表す。この結果は、巨視的な法則の破れが境界条件に現れることを示している。

得られた流体力学の方程式を動径分布関数 $g(r)$ で表された境界条件で解くことにより、抵抗力が計算できる。(3) と (4) 式を (5)-(9) 式で表される境界条件のもとで解き、$\mathbf{v}(\mathbf{r})$ と $P(\mathbf{r})$ を得る。これらから抵抗力を計算でき、さらに Einstein の関係式から拡散係数が求められる。

4. 研究成果

理論を 2 成分液体に拡張し、剛体球系に応用した。2 成分の比を変えれば動径分布関数は大きく変わるので、分布の効果をはっきり調べられる。2 成分溶媒および溶質を異なる大きさの剛体球とし、溶媒中で溶質を動かした時の抵抗力を計算した。小さい溶媒の半径を 1 にすると、溶質は 50、残りの溶媒 (共溶媒) は 2 から 5 まで計算した。小さい溶媒の充填率を 0.38 に固定し、それに加える形で共溶媒を混ぜた。2 成分の重量比は 18:342 とした。

剛体球 2 成分系は、SE 則から大きくずれる (図 1)。モル分率 0.03 で 2 倍以上ずれた。このようなずれは、これまで知られていない。大きい粒子を混ぜると一般に粘度も増えるが、それ以上に抵抗力が増える。

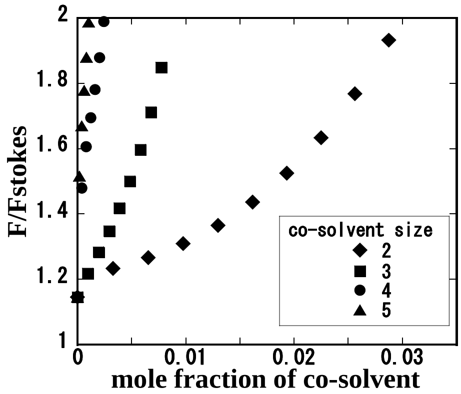

図 1 大きさの違う 2 成分剛体球系で計算した抵抗力 F。F_{stokes} は境界条件 (1)-(2) 式より計算した抵抗力。co-solvent とは大きい方の溶媒のことで、size は小さい方との比で表している。拡散係数 D は F と $D_{\text{stokes}}/D = F/F_{\text{stokes}}$ の関係を持つ。ここで D_{stokes} は (1)-(2) 式による拡散係数。

この SE 則からのずれは、溶媒粒子の分布の効果により起きる。0.029 のモル分率での溶質-溶媒間の動径分布関数は、50 近い値のピークを持つ (図 2)。ピークは SE 則からのずれが小さい場合には低い。動径分布関数のこの値は、大きい方の溶媒粒子は溶質に接したままほとんど外れないことを表している。そのため実効的な半径が大きくなったとも考えられるが、それでは 2 倍のずれを説明できない。

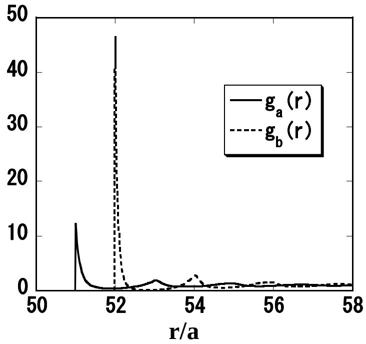

図 2 モル分率 0.029 の溶質-溶媒間の動径分布関数。溶媒は 1(実線):2(破線) の大きさの剛体球、溶質は 50 倍の剛体球で無限希釈。

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　14件）

1. Ayumi Suematsu, Akira Yoshimori, Masafumi Saiki, Jun Matsui, and Takashi Odagaki
Application of Phase Transition Theory to Glass Transition System,
J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., accepted for publication (2012)査読有

2. Yuka Nakamura, Akira Yoshimori, and Ryo Akiyama
A Perturbation Theory for Friction of a Large Particle Immersed in a Binary Solvent.
J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. (Proceedings of the 5th International Mini-symposium on Liquids 2011), accepted (7 pages). 査読有

3. Yukio Kawashima, Satoshi Yamamoto, Tetsuya Sakata, Haruyuki Nakano, Katsura Nishiyama, and Ryo Akiyama
Solvent Effect on the Fluorescence Spectra of Coumarin 120 in Water: A Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Study
J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. (Proceedings of the 5th International Mini-symposium on Liquids 2011), accepted (7 pages). 査読有

4. Ken Tokunaga and Ryo Akiyama
A Model Study of the Conversion of Energy from a Chemical Reaction into Motion through a Solvation Motor
J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.(Proceedings of the 5th International Mini-symposium on Liquids 2011), accepted (9 pages). 査読有

5. Yoji Kubota and Ryo Akiyama
Assessment of Three-Dimensional Distribution Functions and Triplet Distribution Functions for Hard Spheres Calculated using a Three-Dimensional Ornstein-Zernike Equation with Hypernetted-Chain Closure
（３次元Ornstein-Zernike方的式とHypernetted-Chainを用いた剛体球に対する３次元分布関数と３体分布関数の評価）
J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.(Proceedings of the 5th International Mini-symposium on Liquids 2011), accepted (7 pages). 査読有

6. Yoji Kubota and Ryo Akiyama
Model Dependence of the Electrostatic Response to a Molecular-Sized Ion in Water
（水中の分子サイズのイオンに対する静電的な応答のモデル依存性）
J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.(Proceedings of the 5th International Mini-symposium on Liquids 2011), accepted (6 pages). 査読有

7. 3.　A. Yoshimori and T. Odagaki
Configurational Entropy and Heat Capacity in Supercooled Liquids, J. Phys. Soc. Jpn, 80, 064601-1-5 (2011)
査読有

8. Time Dependent Density Functional Theory Formulated by the Interaction-Site model 著者:Akira Yoshimori
J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 034801-1-8 (8 pages) 査読有
DOI: 0.1143/JPSJ.80.034801

9. Studies of liquid-solid transitions using a thermodynamic perturbation method with modified weighted density approximation
著者:by Ayumi Suematsu, Akira Yoshimori, Takashi Odagaki
Published: 2011/2/10
J. Phys. Soc. Jpn., Vol.80, No.2, p. 025001-1-2 査読有
DOI: 10.1143/JPSJ.80.025001

10. Ryo Akiyama, Ryo Sakata
An Integral Equation Study of Reentrant Behavior in Attractive Interactions between Like-Charged Macroions Immersed in an Electrolyte Solution
（積分方程式理論を用いた電解質溶液中の同符号マクロイオン間の引力相互作用におけるリエントラントな挙動の研究）
J. Phys. Soc. Jpn., 80, 123602-1-4 (2011). 査読有

11. Yasuhito Karino, Ryo Akiyama, and Masahiro Kinoshita
A Simple Theory for Entropic Interaction Induced between Large Spheres in a Binary Mixture of Small and Medium Spheres
（二成分流体中の巨大球のあいだに誘起されるエントロピー駆動型相互作用に対するシンプルな理論）
J. Phys. Soc. Jpn., 80, 114802-1-8 (2011) 査読有

12. Yoji Kubota and Ryo Akiyama
Fine Structure of the Dielectric Response to a Molecular-Sized Ion in Water
（水中の分子サイズのイオンに対する誘電応答の微細構造）
J. Phys. Chem. Lett., 2(13), 1588-1591 (2011). 査読有

13. Free Energy Landscape Theory of

Glass Transition and Entropy,
Takashi Odagaki and Akira Yoshimori,
Journal of Non-Crystalline Solids,
Vol.~355 681-685 (2009). 査読有

14. Takenobu Nakamura and Akira Yoshimori
Derivation of the nonlinear fluctuating hydrodynamic equation from the underdamped Langevin equation
J. Phys. A: Math. Theor. 42 (2009) 065001-1-15 (15pp) 査読有

〔学会発表〕 (計 13件)

1. Workshop on "Hydration and ATP Energy" 2012 新学術領域研究「水を主役としたATPエネルギー変換」仙台、Solvent effects on insertion of a particle into a small vessel 粒子が狭い空間に入る時の溶媒の効果
R. Hara(Kyushu U), K. Amano(Kyoto U), M. Kinoshita(Kyoto U), A. Yoshimori (Kyushu U)

2. Workshop on "Hydration and ATP Energy" 2012 新学術領域研究「水を主役としたATPエネルギー変換」仙台、Dielectric Relaxation of Water around a Spherical Solute 球状の溶質の周りの水の誘電緩和
Y. Kubota, A.Yoshimori (Kyushu U.), N.Matubayasi (Kyoto U.), M. Suzuki (Tohoku U.), R. Akiyama (Kyushu U.)

3. 2012年度日本物理学会春季大会(2012年3月24日(土) - 27日(火))、関西学院大学、西宮
熱力学的摂動論を用いたLennard-Jones-Gauss系の固液相転移の研究 末松安由美、吉森明、才木将史、松井淳、小田垣孝 (24pBF-8)

4. 2012年度日本物理学会春季大会(2012年3月24日(土) - 27日(火))、関西学院大学、西宮
大きな粒子の拡散に対する新しい理論～他の理論との比較～稲吉裕子、中村有花、吉森明、秋山良(26pAH-2)

5. 2012年度日本物理学会春季大会(2012年3月24日(土) - 27日(火))、関西学院大学、西宮
大きな粒子の拡散における微少量共溶媒の効果 中村有花、稲吉裕子、吉森明、秋山良 (26pAH-3)

6. 2012年度日本物理学会春季大会(2012年3月24日(土) - 27日(火))、関西学院大学、西宮
粒子が狭い空間に入るときの溶媒の効果
原 諒平、天野 健一、木下 正弘、吉森 明(27aPS-16)

7. 第117回日本物理学会九州支部例会(2011年12月3日)佐賀大学、佐賀市、G-17 大きな粒子の拡散～粒子と溶媒の間の引力の効果～ 稲吉裕子A, 吉森明B, 秋山良C

8. 第117回日本物理学会九州支部例会(2011年12月3日)佐賀大学、佐賀市、 G-18大きな粒子の拡散～溶媒2 成分系の理論～ 中村有花A, 吉森明A, 秋山良

9. 第117回日本物理学会九州支部例会(2011年12月3日)佐賀大学、佐賀市、 G-19 大きな粒子が狭い空間に入るときの溶媒の効果 原諒平A, 吉森明B, 天野健一C, 木下正弘D

10. 第117回日本物理学会九州支部例会(2011年12月3日)佐賀大学、佐賀市、 G-20 Lennard-Jones-Gauss 系の固液相転移 末松安由美A, 吉森明A, 才木将史A, 松井淳A, 小田垣孝

11. 2011年物理学会秋季大会(2011年9月21-24日)、富山大学、富山市、大きな粒子が２成分溶媒系から受ける抵抗の理論とその応用、中村有花、吉森明、秋山良
フォッカープランク方程式を使った原田佐々公式の研究、山田一雄,吉森明

12. liquid matter conference(2011年9月6-10日)。ウィーン、A perturbation theory for friction of a large particle immersed in a binary solvent, Yuka Nakamura, Akira Yoshimori, Ryo Akiyama

13. ISTCP-VII(2011年9月2-8日)、早稲田大学、東京、A perturbation theory for friction of a large particle immersed in a binary solvent, Yuka Nakamura, Akira Yoshimori, Ryo Akiyama

６．研究組織

(1)研究代表者
吉森 明 (YOSHIMORI AKIRA)
九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号： 90260588

(2)研究分担者
秋山 良 (AKIYAMA RYO)
九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号： 60363347