

3P076

ブラウン運動による水・エタノール混合系の解析
(日大・文理) ○黒沼 澄人, 古川 一輝, 十代 健

Analysis of water-ethanol mixture by Brownian motion
(Nihon Univ.) ○Sumito Kuronuma, Kazuki Furukawa, Ken Judai

【序】会合状態の研究は様々なアプローチから行われているが、分子レベルでの解明にはいたっていない。特に水とエタノールを混合すると、そのバルクの粘性率は、非線形的に異常な振る舞いをして、純粋な水やエタノール液体に比べ混合溶液では高い粘性率を示す。一方、ブラウン運動とは、直径 $10^5\sim 10^7\text{m}$ の粒子が分子衝突により激しく震え動く現象であり、これを光学顕微鏡で観測することは、ミクロな分子の運動を直接測定できる手段だといえる。そこで水とエタノールの混合溶液のブラウン運動を観測すれば、会合状態などの情報を直接抽出できると考えた。

本研究では、水・エタノール混合溶液に直径 750 nm のポリスチレンビーズをプローブとして懸濁させ、ブラウン運動を観測した。混合溶液中のブラウン運動をコンピュータで詳細に解析し粘性率を求め、バルクの粘性率と比較した。

【実験】ブラウン運動の観測では各濃度でプローブの粒子数を同じ条件とするため、まず直径 750 nm ポリスチレンビーズを純粋な水と純粋なエタノールに懸濁させて、基準懸濁液を作成した。その後、0%,20%,40%,50%,60%,80%,100%の重量濃度になるよう基準懸濁液を混合し試料を調製した。

プレパラート作成では、ブラウン運動を制限しないためホールスライドガラスを使用し、カバーガラスの周囲にシリコングリースを塗り溶液の蒸発を防いだ。光学顕微鏡 (OLYMOUS,CX31-P) に設置後 10 分以上で静置して、デジタルカメラ (Canon,EOS kiss X50) で約 1 分間動画撮影を行った。温度 $18.4\sim 22.9^\circ\text{C}$ の範囲で行い、光源の発熱と熱放射による試料の温度上昇を防ぐため、光源を風冷し、赤外線吸収フィルターを光軸上に挿入した。温度はアルメル・クロメル熱電対 (タイプ K) を使用して測定した。

撮影した動画は、統合開発環境 eclipse mars ver2 でプログラム言語 Java 開発キット(jdk) 1.8.0.92 を用いて、画像処理ライブラリー OpenCV ver2.4.11 をインポートして作成した自作プログラムで解析した。プローブを自動的に追跡してブラウン運動による位置の変化を計測し、拡散係数から粘性率を計算した。粒子の追跡は長時間行くと、奥行き方向へのブラウン運動によって、顕微鏡の焦点から外れる粒子が増えるため、2 秒間追跡して、再び追跡する粒子を選び直す解析を繰り返した。

【結果と考察】水とエタノール混合系でのブラウン運動によるポリスチレンビーズの平均 2 乗変位—解析時間間隔の関係について、バルクでの粘性率がピークとなる重量濃度 40% の試料の結果を Fig.1 に示す。これは 20.7°C で測定したものである。この図における傾きが拡散係数に対応する。破線は実際のブラウン運動の追跡によるものであり、実線はバルクの粘性率から計算される平均 2 乗変位である。明らかにバルク粘性率から計算される移動度よりブラウン運動する粒子は激しく変位している。

Fig.2 は様々な混合溶液の濃度での拡散係数から粘性率を求めたものである。ここでは各濃度を直接比較するため、粘性率を20℃の値へと換算している。エラーバーは観測した13~22回の求めた粘性率の解析結果の標準偏差である。純粋な水(0%)と純粋なエタノール(100%)での測定値は、ほぼ誤差の範囲内に収まっているが、混合溶液ではバルク文献値よりも10~15%低い値を示している。

水・エタノール混合溶液で、バルクとブラウン運動から求めた局所的な粘性率が違って来た理由を考察する。

まず、多くのナノ粒子でみられる有効半径の変化の可能性を検討する。ビーズの周りの溶液がビーズと共に移動することで見かけのサイズが大きくなる現象であるが、今回の測定結果は粘性率が低くなっており移動度が高くなる変化である。有効半径が大きくなった場合、逆に粘性率が高くなるはずであり、今回の傾向の説明はできない。

続いて、混合溶液の局所的な濃度が違う可能性を考える。ビーズ表面の官能基などで調製した溶液の濃度とビーズ近傍の濃度に違いが生じる可能性がある。しかし、そのような場合粘性率の濃度変化はシフトする形で観測されると予想され、今回のように混合溶液の濃度全範囲での粘性率の低下を説明できない。

ブラウン運動から求めた粘性率の挙動は単純なモデルで説明できるものではなく水分子とエタノール分子が混合して、協調的に移動しやすくする機構を考える必要がある。

今後、試料の温度制御のもとでプローブのサイズや種類による依存や温度依存によるブラウン運動の解析を計画している。

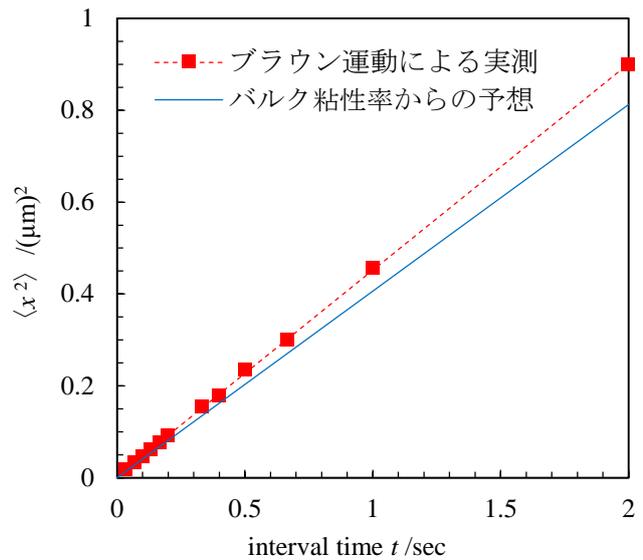


Fig.1 40wt%での平均2乗変位と時間間隔の関係

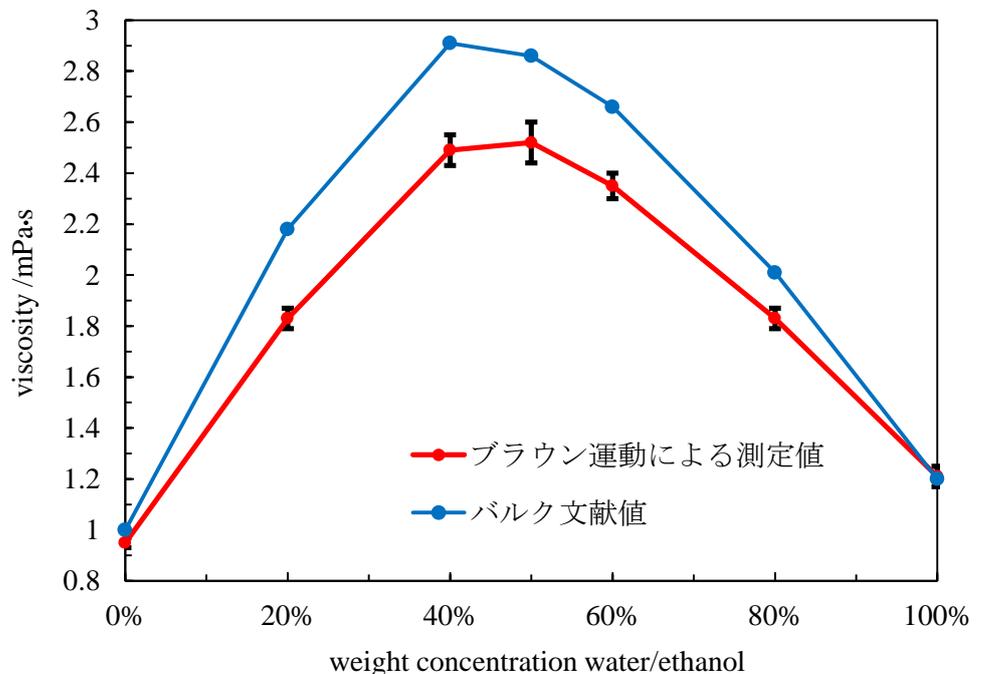


Fig.2 20℃換算での粘性率と重量濃度の関係