

水-エタノール混合系のブラウン運動解析

¹日大文理

○古川一輝¹, 黒沼澄人¹, 十代健¹

Brownian motion analysis in water/ethanol mixture system

○Kazuki Furukawa¹, Sumito Kuronuma¹, Ken Judai¹

¹Department of Physics, College of Humanities and Sciences,
Nihon University, Tokyo, Japan

【Abstract】 Brownian motion of polystyrene beads in water/ethanol mixture has been observed by microscope at 15-30°C. The calculated viscosity from the Brownian motion showed good agreement with bulk viscosity for pure water. On the other hand, the water/ethanol mixture for 20wt%, 40wt%, and 50wt% ethanol weight concentration showed a discrepancy with the calculated value from the Brownian motion and bulk viscosity.

【序】 混合溶液の物性は純溶媒と比較すると大きく変化することがあり、溶媒分子の会合状態を分子科学的に解明することで、物性変化が説明できると考えられる。特に、水とエタノールの混合溶液は、その純溶液と比較して密度や屈折率、粘性率などの物理量が異常な振る舞いを示すため、分子の会合状態について長年議論されている系である。一方、ブラウン運動は分子の乱雑な衝突から粒子が激しく震える現象である。ブラウン運動を利用することでターゲットとなる粒子の空間スケールにおける溶液の会合状態について情報が得られるのではないかと考え、水/エタノール混合溶液中のブラウン運動に関する研究に着手した。本研究では、水/エタノール混合溶液中に懸濁させたポリスチレンビーズのブラウン運動の濃度および温度依存性を正確に求め、粒子のブラウン運動から算出される粘性率とバルクの粘性率を比較した。

【方法 (実験・解析)】 水とエタノールを重量から正確に混合し、直径 1 μm のポリスチレンビーズを溶液に懸濁させた。溶液を温度制御が可能な自作のセルにグリースを用いて密封して、光学顕微鏡を用いてビーズのブラウン運動をデジタルカメラで撮影した。撮影した動画を自作のプログラムを用いて解析して、ビーズの変位から平均二乗変位 $\langle x^2 \rangle$ を算出した。ストークス・アインシュタイン式を用いて粘性率を算出し、報告されている混合溶液の粘性率と比較した。

【結果・考察】 図 1a 及び 1b に 20°C における純水中(0wt%)と 20wt% 溶液中におけるビーズの $\langle x^2 \rangle$ の時間変化を示す。純水中で算出された $\langle x^2 \rangle$ の値は、0-4 s の時間領域においてストークス・アインシュタインの式から予測される理論曲線と 1% 以内で一致した。一方、20wt% 溶液中では水と同様に、 $\langle x^2 \rangle$ は時間に比例して増大するが、文献値よりも 5% 程度大きい値を示した。この結果は、バルクの粘性率から予測されるよりもビーズが大きく変位していることを意味している。

図 2 に 1 秒ごとの $\langle x^2 \rangle$ から算出した粘性率の濃度及び温度依存性を示す。水の粘性率は 15-30°C において、バルクの粘性率と一致する結果が得られた。混合溶液では、濃度依存性に注目すると 20-50wt% ではバルクの粘性率よりも低い結果が得られた。一方、60wt% と 80wt% ではブラウン運動から算出される粘性率とバルクの粘性率と一

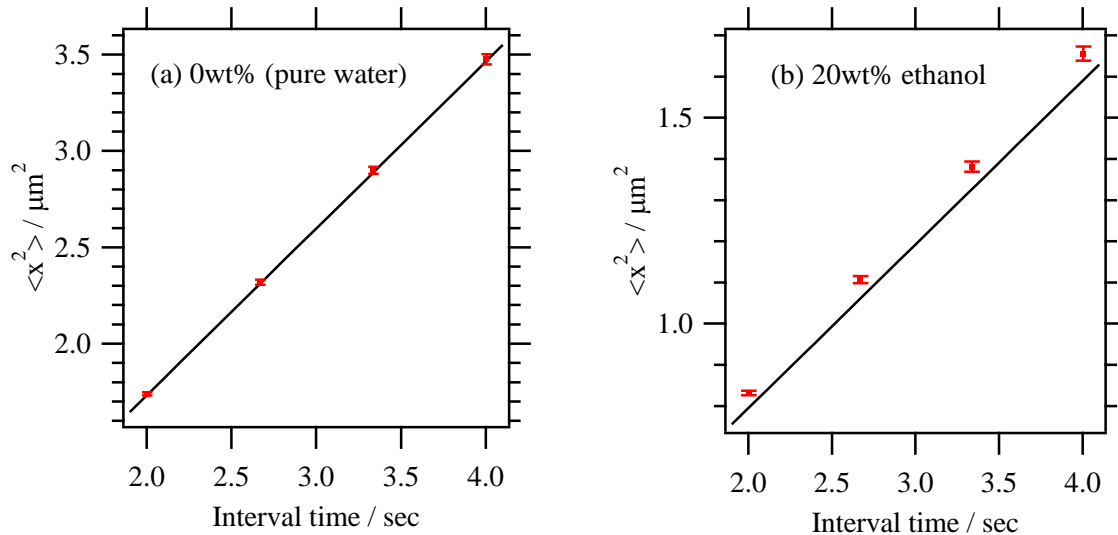


Figure 1. $\langle x^2 \rangle$ of the beads as a function of time interval for (a) pure water (0wt%) and (b) 20wt% concentration of ethanol at 20°C. The plots are observed values by Brownian motion. The solid lines are calculated from bulk viscosity.

致し、エタノールの濃度が増大するにつれてバルクの粘性率との乖離が小さくなる結果が得られた。低温になるにつれて粘性率は増大するが、バルクの粘性率とブラウン運動から算出される粘性率の乖離率に大きな変化は見られなかった。

多くのナノ粒子にみられる有効半径の変化は、粒子周囲の溶媒とともに移動することで見かけの有効半径が増大する現象であり、移動度としては低下する。一方、本結果は移動度が増大しており有効半径の増大では粘性率の低下を説明できない。粘性率が小さくなることは、粒子が激しく動けることを意味しており、粒子の表面に吸着層ができたためなどと簡単にこの効果を説明できない。

水とエタノールの不均一性による粘性抵抗の局所性が、回転運動を並進運動に変換したと考えている。ゆらぎ等により粒子の周りで粘性抵抗の差が生じた場合、粒子の回転運動が抵抗力の差から並進運動に変換され、ブラウン運動においてより大きな並進の変位が観測される可能性がある。このことは、溶液の混合が粒子サイズ(~1 μm)程度で不均一であることを意味している。

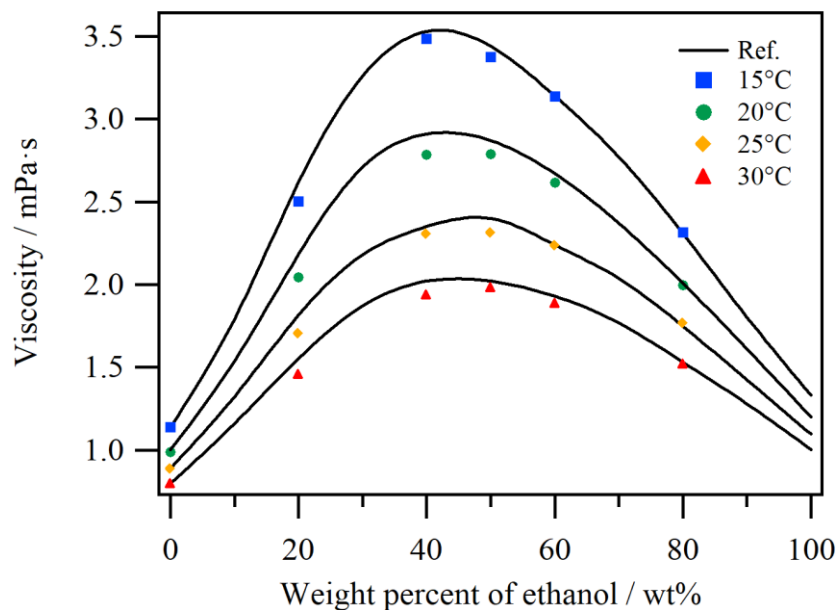


Figure 2. Comparison between calculated viscosity from Brownian motion (plots) and bulk viscosity (solid lines) in various water/ethanol concentration at 15-30°C.