

水-アルコール混合系のブラウン運動

¹日大文理

○古川一輝¹, 黒沼澄人¹, 十代健¹

Brownian motion probe for water-alcohol mixture system

○Kazuki Furukawa¹, Sumito Kuronuma¹, Ken Judai¹

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

【Abstract】 Brownian motion of polystyrene beads in water/alcohol (methanol, ethanol, 1-propanol, 2-methyl-2-propanol) mixture has been observed by microscope at 25°C. The calculated viscosities from the Brownian motion showed good agreement with liquid shear viscosity for pure water and high concentration alcohol aqueous solution (> ~30 mole %). However, the Brownian motion probes in water/alcohol underestimate the shear viscosity values, especially in low concentration region. This indicates that mixing water and alcohol is inhomogeneous in micron-sized probe beads. The discrepancy between the mobility of Brownian motion and liquid mobility can be explained by the way the rotation of the beads in an inhomogeneous viscous solvent converts the translation movement.

【序】 溶液を混合すると、混合割合により純物質の物性値から比例すると考えられるが、比例値から外れる異常な振る舞いを示すことも多い。これは、溶液同士の会合状態によって引き起こされ、溶液化学で長年議論されてきた。水とアルコールの混合は特に異常な振る舞いを示し、混合により粘性率が純物質より数倍上昇することもある。

我々は、ブラウン運動に着目し溶液の混合状態の解明を目指している。ブラウン運動は溶媒分子の衝突による乱雑な動きであり、混合溶液中のブラウン運動は混合状態の情報を含んでいる可能性がある。昨年度は、エタノール水溶液中のポリスチレン粒子の受ける粘性率とマクロな粘性率に違いがあることを報告した[1, 2]。本研究では、水とメタノール、1-プロパノール、及び2-メチル-2-プロパノール混合溶液中に懸濁させたポリスチレンビーズの25°Cにおけるブラウン運動の濃度依存性を正確に求めた。エタノール水溶液に加えて他のアルコール水溶液においても、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に乖離が見られるかを検討した。

【方法 (実験・理論)】 水とアルコール (メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 2-メチル-2-プロパノール) を重量から濃度を正確に混合し、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、ビーズの位置から平均二乗変位 $\langle x^2 \rangle$ 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、文献の混合溶液の粘性率と比較した。

【結果・考察】 図1に25°Cにおける20wt% エタノール水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良く一致した。一方、20wt% エタノール水溶液中では、 $\langle x^2 \rangle$ 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い

く変位していることを意味している。

図 2a に 1 秒ごとの $\langle x^2 \rangle$ から算出した粘性率の重量濃度依存性を示す。また、マクロな粘性率とマイクロな粘性率の僅かな差異を検討するために、図 2b にアルコールのモル分率に対するマイクロとマクロな粘性率との比（乖離率）を示す。低アルコール濃度域では、マクロな粘性率よりもブラウン運動から算出される粘性率(マイクロな粘性率)は低く見積もられた。2-メチル-2-プロパノール水溶液でも類似した結果が得られている。アルコール濃度が増加するにつれて、マイクロな粘性率とマクロな粘性率との乖離は小さくなった。特に、アルコールのモル分率 0.1 付近で乖離率は最も大きくなっており (3-5%), 水分子のネットワーク構造に少数のアルコール分子が混ざることがマクロな粘性率とマイクロな粘性率の差異を生じる上で重要であることが示唆された。

溶液中の水とアルコールの局所的な粘性抵抗の不均一性が、回転運動を並進運動に変換したと考えている[2]。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り、アルコール濃度の増大に伴い、その不均一性が解消されれば今回の測定結果を説明できる。このことは、溶液の混合が粒子サイズ($\sim 1 \mu\text{m}$)程度で不均一であることを意味している。

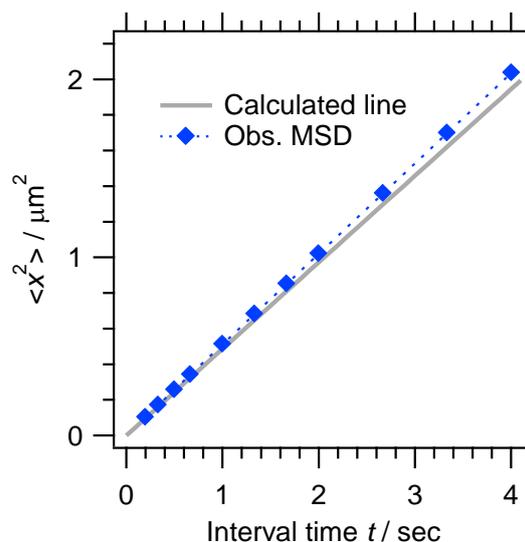


Figure 1. $\langle x^2 \rangle$ of the beads as a function of time interval for 20wt% concentration of ethanol at 25°C. The plots are observed values by Brownian motion. The solid lines are calculated from bulk viscosity [2].

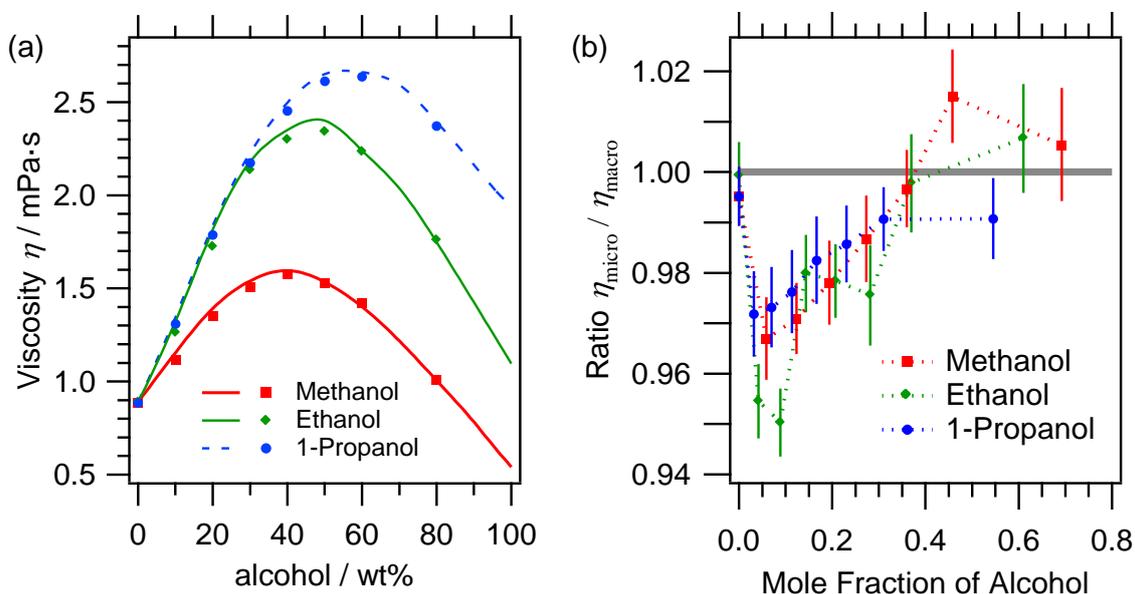


Figure 2. (a) Comparison of the calculated viscosity (plots) according to Brownian motion in various water-alcohol concentrations with those of the macroscopic values (solid lines) at 25°C. (b) Ratios between the microscopic viscosity calculated from Brownian motion and the macroscopic shear viscosity as a function of ethanol weight concentration at 25.0 °C. The error bars indicate a 99% confidence interval.

【参考文献】 [1] 古川, 黒沼, 十代, 第 11 回分子科学討論会, 4D03 (2017).

[2] K. Furukawa *et al.* *J. Chem. Phys.* **147**, 244502 (2017).