

コロイド系における非平衡輸送： 熱泳動現象における非平衡枯渇力と流体効果

(東京大学大学院理学系研究科) 佐野 雅己

【はじめに】

温度勾配下の物質輸送現象である熱泳動は、古くから線形非平衡熱力学の枠組みで扱われているが、近年コロイドの熱泳動の実験が行われ、従来に比べ定量的に理論との比較が可能になりつつある。最近、我々は高分子溶液中でレーザーを用いて局所的な温度勾配を作ることにより、ナノ粒子、DNA、細胞などのコロイドがレーザー焦点にトラップされる現象を見出した。一般に、粒子の熱拡散係数(またはソーレ係数)はコロイドの物性で決まる量であるが、この方法では、コロイド粒子の実効的な熱拡散係数の符号と大きさが高分子濃度を変えるだけで制御できることが明らかになった。この現象を理解するためには、コロイド界面の枯渇力を考慮する必要がある。通常、平衡統計力学で計算される枯渇力は静水圧とバランスするため孤立した粒子に対して正味の力を生じないが、非平衡条件下ではコロイド界面近傍で力のバランスが崩れて流体の流れを引き起こし、それがコロイド粒子の運動を駆動するという描像が明らかとなった。この報告では、熱泳動現象に関する最近の研究のレビューと新しい概念である非平衡における枯渇力、さらには非平衡熱力学との関連についても触れる。

【背景】

熱泳動現象は線形非平衡熱力学の典型例として古くから研究されているテーマであるが、溶質の熱拡散係数の定量的予測などは一般に困難な問題となっている。ソフトマター関連で言えば、高分子の熱拡散係数の分子量依存性やコロイド粒子の場合のサイズ依存性などに関しても多くのデータが報告されているが、定量的予測に耐える理論的枠組みは未完成であった。それに対して最近、巨大荷電高分子や荷電コロイド粒子に関して、マイクロ流路などを利用した精密な実験が行われ、界面の静電エネルギーを考慮した理論や流体効果を考慮した理論が相次いで発表され、実験結果をある程度定量的に説明できる理論として注目されている。その一方で、平衡系熱力学を拡張した理論は、実験との一致を示しているが理論的根拠に問題があると考えられている。類似の現象として Diffusiophoresis (拡散泳動) があるが、Anderson 等はコロイド界面と溶質分子の相互作用を取り入れ流体効果を考慮し、界面を平面近似して界面に働く力を求めることで実験との定量的な比較に成功している。Piazza 等は、この理論を熱泳動現象に適用し、球形粒子に対する理論を提案しているが、溶液分子とコロイド界面の相互作用ポテンシャルは一般に未知であり、実験との定量的な比較には成功していないという問題が残っている。このように、水あるいは電解質中のコロイド粒子に関しては、実験理論とも進展したものの、熱拡散係数の粒子サイズ依存性等に関していまだに議論が続いているのは、界面と溶液の相互作用が強い物質依存性を持っているためであると思われる。

【高分子溶液とコロイド系における熱泳動現象】

我々は最近、低濃度の高分子溶液中でレーザーを用いて局所的な温度勾配を作ることにより、ナノ

粒子、DNA、細胞など様々の物体をトラップすることを発見した(図1)。集光したレーザーをクロムコートしたガラス基板に吸収させると、局所的に $1^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$ 程度の温度勾配が形成される。この局所的な温度分布を利用して、コロイド粒子の操作や集合、コロイド結晶を形成させることも可能である。

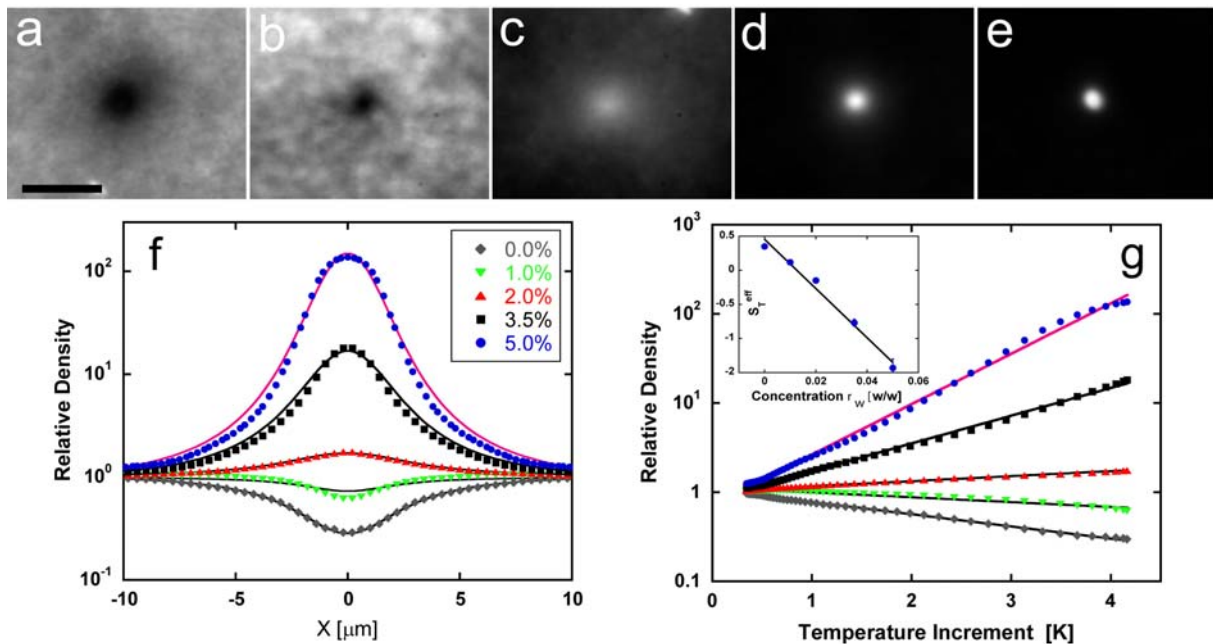


図1 高分子溶液中の蛍光粒子(直径 200nm)の空間分布。a) PEG 濃度 0%, b) 1%, c) 2%, d) 3.5%, e) 5%, f) 粒子の相対密度の動径分布, g) 粒子の相対密度対温度上昇 (inset: 実効的ソーレ係数)

図1は、高分子(PEG)の濃度を変化させた時の、レーザー集束点近傍での蛍光ビーズ(直径 200nm)の集積の度合いを見たものである。PEGの濃度が0%(図2a)では、粒子は温度の低い周辺部に分布するが、PEG濃度を1%(図2b), 2%(図2c), 3.5%(図2d), 5%(図2e)と変えてゆくと粒子の移動方向は逆転し、高温部である中心に集まってきてその密度は平均密度の100倍以上にも達する(図1f)。この分布は温度変化分に対して指数的に変化するのでその傾きから見かけ上の熱拡散係数を求めるとPEGの濃度に対して線形に変化し、濃度1.5%以上では符号が反転することが明らかとなった。理論的解析と実験との比較により、メカニズムは次のように理解される。高分子(PEG)は、正の熱拡散係数を持つため低温領域に泳動し、空間的に不均一な分布を形成する。高分子がコロイド粒子に及ぼす力の法線成分は、濃度勾配のため粒子の左右で差が出来、粒子の体積に比例するが、この力は静水圧とバランスするため合力はゼロとなる。一方、コロイドの表面近傍で働く高分子相互作用の接線成分は静水圧とバランスできないため流体の流れを誘起する。界面力により誘起されるストークス流は、反作用としてコロイド粒子を駆動しコロイドの輸送を引き起す。この界面力と流体運動に起因する力は、最も簡単な近似では、希薄溶液では高分子の平均濃度に比例し、粒子サイズと枯渇層の厚さに比例する。実験結果は、このスケーリングと一致するだけでなく、定量的にもよい一致を見た¹。発表では、粒子の確率分布や非平衡熱力学理論との比較や非線形効果などについても議論する予定である。

【参考文献】

- (1) H.R. Jiang, H. Wada, N. Yoshinaga, and M. Sano, Manipulation of Colloids by Nonequilibrium Depletion Force in a Temperature Gradient, Phys. Rev. Lett 102, 208301 (2009)