九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

# Perturbation Theory of Large-Particle Diffusion in Liquids

中村, 有花

https://doi.org/10.15017/1543928

出版情報：九州大学, 2015, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

KYUSHU UNIVERSITY

（様式６－２）

| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 中村 有花 |
| 論　文　名 | Perturbation Theory of Large-Particle Diffusion in Liquids<br>(液体中での大きな粒子の拡散における摂動理論) |
| 論文調査委員 | 主　査　　九州大学　　准教授　　吉森　　明<br>副　査　　九州大学　　教　授　　中西　　秀<br>副　査　　九州大学　　教　授　　木村　康之 |

# 論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

溶液中での溶質粒子の拡散は、物理、生物、化学工学などさまざまな分野で研究されている。特に近年、溶質粒子とそれらを取り囲む溶媒粒子との相互作用が拡散に及ぼす影響が注目されている。例えば、細胞の中のように様々な物質が分散し、混み合っている環境では、それらの物質の間の相互作用が拡散に影響すると考えられる。このような粒子間相互作用は、これまでの多くの研究で使われて来た Stokes 則では考慮されて来なかった。しかしながら、レーザー分光法によるたんぱく質の拡散係数の測定や多成分溶媒中での拡散の実験は、たんぱく質や溶媒との相互作用により、Stokes 則が成り立たなくなることを示している。

本研究者は、粒子間相互作用を考慮して拡散係数を計算できる理論を定式化した。この理論を使えば、まわりの溶媒粒子より 10 倍ほど大きい溶質粒子の拡散を研究できる。拡散係数は溶質粒子のまわりの溶媒粒子の密度分布(動径分布関数)から計算される。動径分布関数は、溶質と溶媒、あるいは溶媒同士の粒子間相互作用から得られるので、この動径分布関数を通して粒子間相互作用を考慮したことになる。これまで、粒子間相互作用と拡散係数の関係は分子動力学シミュレーションなどの微視的な理論を用いて調べられてきたが、大きな溶質を扱うことは有限サイズ効果の問題で困難であった。本研究者はこの困難を溶質と溶媒の大きさの比による摂動展開を用いた近似的な理論を定式化することで解決した。

摂動展開を使った理論はこれまでもあったが、本研究者はまずその理論を改良し、定量的な精度を高くした。これまで、溶質と溶媒の大きさの比の 2 次以上の項は無視していたが、部分的に高次の項を取り入れた。改良した理論と摂動展開を用いていないより精度の高い理論の計算結果を比較したところ、溶質が大きくなるにつれてよく一致し、摂動近似が有効であることが分かった。また、分子動力学シミュレーションの結果と比較し、溶質が溶媒の 8 倍以上の大きさのときによく一致することが明らかになった。

次に理論を溶媒が多成分の場合に拡張した。1 成分系の場合と同様に溶質と溶媒の大きさの比を用い、2 成分溶媒のダイナミクスを記述する微視的な式を摂動展開した。その結果、拡散係数が 2 成分溶媒系の動径分布関数によって決まることを明らかにした。この理論を使えば、2 成分溶媒の動径分布関数から、有限サイズ効果なしに簡単に拡散係数を計算できる。

この理論を排除体積により相互作用する 2 成分溶媒系に応用し、Stokes 則が成り立たなくなることを明らかにした。大きさの違う 2 成分溶媒(小粒子と中粒子)の中で、溶媒粒子よりも大きい粒子が拡散する場合に理論を適用した。全溶媒が空間を占める割合を一定に保ったまま、中粒子の比率を上げると Stokes 則からのずれは大きくなり、拡散係数は Stokes 則より小さい値をとる。また、中粒子の半径を大きくすることでもずれは大きくなった。Stokes 則からのずれの大きさは中粒子の溶質表面での密度に相関があることを、動径分布関数との比較から示した。この相関は、中粒子が排除体積効果により、溶質表面で高密度になることで、溶質表面で溶媒の速度が急激に変化し、溶質にかかる摩擦が大きく

なることで生じると考えられる。

　これらの研究は、新たな理論を構築し、それを使って排除体積効果で Stokes 則が成り立たなくなることを明らかにした点で、拡散に対する粒子間相互作用の効果をより深く理解できたと言える。今後、多成分系での実験でこの効果の検証が期待される。また、構築した理論は、様々な現象に応用でき、特に細胞内の混み合い効果が拡散に及ぼす影響を明らかにできると考えられる。

　以上の結果は、化学物理の分野において価値ある業績と認められる。

　よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。