

# 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

氏 名 : 中村 有花

論 文 名 : Perturbation Theory of Large-Particle Diffusion in Liquids  
(液体中での大きな粒子の拡散における摂動理論)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 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。溶質が球形でコロイド粒子などの巨視的な大きさの場合、拡散係数は流体力学のStokes-Einstein(SE)則によって説明でき、溶質の大きさと溶媒の粘性に依存することが知られている。一方、溶質が巨視的なサイズより小さい場合、拡散係数は溶質周りの溶媒粒子の密度分布にも影響を受けることが近年分かってきた。レーザー分光法によるタンパク質の拡散係数の測定では、タンパク質周りに水分子が多く引き付けられると、拡散係数が小さくなることを報告している。さらに、多成分溶媒中での拡散の実験では、溶媒の混合比を変えるとSE則から大きくずれることを示している。SE則は溶媒の密度分布を考慮していないため、このずれは分布の効果と考えられる。

本研究では、大きな溶質の拡散係数を計算できる理論を定式化し、密度分布の効果によるSE則からのずれを明らかにする。これまで、密度分布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。稲吉らは、摂動展開を用いた近似的な理論によってこの問題を回避したが、密度分布の効果を過大評価している。また、これまで多成分溶媒についてはほとんど調べられていない。本研究では、稲吉らの理論の欠点を補い、さらに2成分系にも応用できる理論を定式化する。また、その理論を用いて剛体球系の計算を行い、密度分布の効果によるSE則からのずれを数値的に明らかにする。

まず、1成分溶媒系における密度分布の効果を調べるために、稲吉らの理論をもとに新しい理論の定式化を行った。稲吉らは、溶媒粒子が溶質より十分小さいとし、それらの半径の比を用いた摂動展開で溶質表面での溶媒の境界条件を一次まで導出した。稲吉らはこの境界条件のもと2次以上の項を無視して流体力学の式を解いたが、本研究では高次の項も考慮し、拡散係数を導出した。この理論で計算した結果と摂動展開を用いていない理論で計算した結果を比較し、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を示した。また、分子動力学シミュレーションの結果と比較したところ、溶質が溶媒の8倍以上の大きさのときによく一致し、稲吉らの理論より高い精度で計算できることを明らかにした。この理論を使えば、有限サイズ効果なしに大きな溶質を取り扱うことができ、動径分布関数を通して溶媒の密度分布を考慮できる。

次に、2成分溶媒系における密度分布の効果を調べるために、摂動理論を拡張し、2成分溶媒系において拡散係数を計算できる理論を定式化した。1成分系の場合と同様に溶質と溶媒の半径比を用い、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、溶質表面での境界条件が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。この境界条件のもと流体力学の式を解くことで、2成分溶媒を扱える理論を導出した。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。

定式化した理論を剛体球系に応用し、2成分溶媒系において拡散係数がSE則から大きくずれることを明らかにした。2成分溶媒(小粒子と中粒子)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ずれは大きくなり、拡散係数はSE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。SE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。

本研究では、溶媒の密度分布の効果を調べるため、大きな粒子の拡散係数を計算できる理論を定式化した。その理論を剛体球系に応用し、密度分布の効果によって拡散係数がSE則から大きくずれることを示した。特に、溶質表面での密度が重要であり、密度が高くなるにつれ拡散係数はSE則よりも小さくなることが分かった。本研究によって、拡散係数において密度分布を考慮する必要性が理論的に明らかとなった。溶媒の密度分布は細胞内など粒子が混みあった環境下で重要となる。本研究を応用することで、生体内での生体分子の拡散現象の理解につながると考えられる。