

## 33. Brown粒子の長距離相互作用

名大・理・物理 吉野茂雄

## § 序

ブラウン運動と言えば、理論家も実験家も共通のイメージがあつて、それを基に議論される。それは、個々のブラウン粒子は独立に運動し、たとえ粒子間に相互作用があつたとしても流体力学的相互作用であつて、ブラウン運動の特徴的振舞に影響を与えるものではなく、実験的には精度の高い測定にしかかかってこないものである。

ところが、ブラウン粒子を光学顕微鏡で観測してみると、上記の予想からかけ離れた現象を生じ、粒子間に数十ミクロンメートルに及ぶ相互作用のあることが観測された。この実験結果は、理論家にとっても実験家にとっても信じ難いものであり、実験結果さえも否定する方もある。なぜそのような態度をとられるのかを考える為に、ブラウン運動に関わる研究分野の現在での（先入観ともいえる）共通の理解に至る歴史的発展過程を調べてみると、いくつかの要素が見当たる。例えば実験事実がEinsteinの予測に反するとして（おそらくその現象をうまく説明できる理論がないことで）歴史の中に消されてしまい、またペラン以降の実験手段の進展はかえってミクロな情報を得ることではなく、マクロな平均量を扱う方向となった結果、実態を見失うこととなり現在に至ったことが分かる。そこでこの報告では、光学顕微鏡を用いての実験結果と共にそれを説明するモデルも紹介する。

## § 実験

ブラウン粒子として、直径 $0.4\mu\text{m}$ のポリスチレンラテックス、 $1\sim 2\mu\text{m}$ の流動パラフィンのオイルドロップ、それにハローバクテリウムハロビウムから取り出した紫膜を用いた。これらを各々純水中に分散させた溶液をつくり、それをセルの厚さが $2.5\mu\text{m}$ と $1\text{mm}$ のガラスセルの中に入れセルは水平に置き、光学顕微鏡で観測した。試料中に不純物が混入しないように注意を払い、光学顕微鏡での観測時に照射する光量はできるだけ少なく且均一にした。

## § 結果と検討

ブラウン粒子の希薄溶液を、 $1\text{mm}$ 厚のセルで観測すると個々の粒子の運動はいわゆるブラウン運動をしているが、各粒子が独立に動いているのではなくてブラウン粒子が対を作るようにして動いているように見える。（このような運動は濃厚溶液中でもみられる。）顕微鏡の焦点深度は深くないためにセルの厚さが厚いとZ軸方向の運動に対しピン트가あわなくなるので粒子の運動を追跡できなくなってしまう。これを避けるためにできるだけ薄いセルにして、粒子の運動が二次元的に観測できるように $2.5\mu\text{m}$ のセルを用いた。同じ希薄溶液を観測すると個々の粒子は対を作るように運動している（図1）。

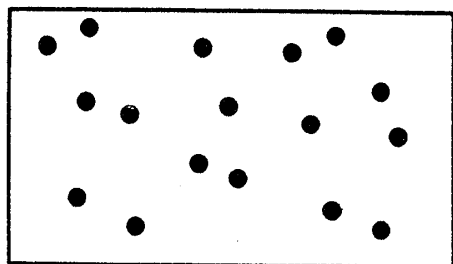


図1. 希薄溶液中のブラウン粒子の分布。個々のコロイド粒子は対を作るように運動している。近傍に他の粒子がある為に個々の対は壊れて近傍の他の粒子と対を形成するので、対を形成している寿命はせいぜい数秒程度である。

個々の対の寿命と二粒子間の距離は、ブラウン粒子の濃度や溶液中の塩濃度や温度に依存する。この実験条件では各対の近傍に他のブラウン粒子があるために、考えるパラメーターが多すぎてブラウン粒子の長距離相互作用の原因を探る実験としては、不適當である。そこでもっと単純な系として、観測している視野の中あるいは限られた空間中に二個のブラウン粒子だけが存在する実験を行なった。図2に示すように個々の粒子は図1におけるよりも明確に対を形成することが分かる。いまだ対を形成しない遠くにあるブラウン粒子が、ある距離（数ミクロンとか数十ミクロン）のところにくると滞在時間が長くなり対を形成する。この場合の対の寿命は、長い場合1時間以上に及ぶ事がある。ここで用いたセルの厚さは、薄いものでも厚いものでも同様に対を形成することが見られた。また対の二粒子間の距離が数ミクロンのときには、各粒子が振動的に運動することもある。

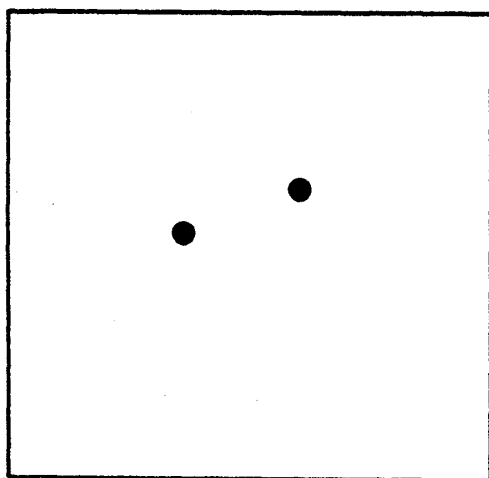


図2. 二個のブラウン粒子の対の形成。  
二個のブラウン粒子がある一定の距離中にくると滞在時間が長くなり対を形成する。対の二粒子間の距離は、同じ試料を長時間観測していると数ミクロンの場合と数十ミクロンの場合があるので、少なくとも動径分布関数に二個のピークがある。

このような実験結果に対し、光学顕微鏡では観測不可能な物質、例えば糸状の細い物質があって二粒子を結び付けている可能性があるという指摘がある。電子顕微鏡での人工高分子ラテックスの観察によると、ラテックスから離れたと見られる糸状の物質が観測されることもあるとのことである。電子顕微鏡の専門家の間で言われている常識として、これらの試料を電子顕微鏡で見えるように乾燥し薬品処理をする過程で、溶液中とは異なった状態になっていることを否定する根拠は、常にないのである。したがって電子顕微鏡の実験結果が真実とは限らないが、この報告で用いた人工高分子（ポリスチレンラテックス）の試料中にそのような不純物がないことを実験的に証明することはできないので、そのような可能性のない油滴や、生体物質である紫膜を用いたのである。ここで得た実験結果が糸状の物質の介在によって生ずるとすれば、対の形成と崩壊の過程、および動径分布関数に少なくとも二個のピークのあることの説明はしにくくなる。

ここで実験結果をまとめると

- (1) 同一試料を同一条件下で観測していて、複数（少なくとも二個）の動径分布関数のピークがある。
- (2) 粒子間距離が数ミクロンのとき各粒子は振動的に運動することがある。
- (3) これらの分布や振舞は、塩濃度と温度の影響を受ける。
- (4) 以上の特徴は、用いた試料で全て共通している。

## § モデル作りのための基礎知識

実験に用いるブラウン粒子は全てコロイド粒子である。コロイドとは数ナノメートルからミクロンメートル程度の粒子が溶媒中に分散している状態をいい、コロイド粒子の持つ性質の一つがブラウン粒子としての振舞である。他にコロイド粒子のもつ特徴として、もともとコロイド粒子が電荷をもっていなくても、水のような有極性溶媒の中では必ず帯電する性質がある。したがって物理的モデルとしては、球ならば剛体球の表面に荷電を持たせた状態を考えれば良いことになる。この荷電球は溶媒中にとけている対イオンによって電氣的遮蔽を受けることとなり、このデバイ長は通常10ナノメートル程度であり、100 ナノメートルにはならない。ブラウン運動を議論するような粒子密度の希薄な系では、このようにクーロン力の系でありながらEinsteinが導入した剛体としての取り扱いが保障されているのは以上の理由による。

荷電球とそれを取り巻くイオン雰囲気とは電気二重層を形成し、斥力ポテンシャルを生ずる。これは球の場合、線形近似をすると湯川型ポテンシャルとして表わされる。コロイドの粒子間相互作用の理論でよく用いられるDLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) 理論ではコロイドの凝集を説明するために引力項としてコロイド粒子表面の荷電のゆらぎによるvan der Waals力を導入し、現象をみごとに説明した。現在でもコロイド粒子間相互作用といえばDLVO理論をもとに議論されるのが常である。しかしながらこの理論では本報告の実験結果は説明できないと考えている。DLVO理論で厳密解が得られているのは平板の場合だけであるので、球の場合に厳密に解くか良い近似をすれば長距離の引力を生ずるとする立場もある。しかしながらここでは、今までに得た実験結果を踏まえ、これまでの理論で欠けていた要素について次ぎに議論する。

## § モデル

これまでのコロイド粒子の相互作用に関する理論を見直してみると次ぎの二つのことが議論の出発点になっていることが分かる。

- (1) 上記のデバイ遮蔽とコロイド粒子表面のvan der Waals力
- (2) イオン雰囲気中のイオンが擾乱を受けて、電氣的中性が破れたとするとイオン雰囲気が元の分布にもどるが、この緩和時間はせいぜいナノ秒程度でありコロイドのブラウン運動に比べて非常に速い。したがってコロイドの周りのイオン雰囲気は強い束縛を受けていて、その分布の形は変わらないとされている。このことがあるのでコロイド粒子の電気泳動や誘電緩和の議論においても外部電場が加わらなければ、イオン雰囲気は歪まないとされる。

ではこれまでの理論のどこに問題点があるのだろうか？

コロイド粒子の相互作用の議論では、平板状のコロイド以外では厳密解は得られず、球状の場合には線形近似をもちいても粒子間の相互作用の計算は面倒である。その理由のためか、現実のコロイド粒子はこの報告の題にあるように激しいブラウン運動をしているのであるが、理論でコロイド間の相互作用を計算するときには粒子は固定してしまう。

一方、ブラウン運動の記憶効果の議論では粒子の運動の影響が考えられているものの、現実のコロイド粒子としての荷電の影響は無視されている（ここでは上述のように剛体近似が成立するとする立場に立って荷電の影響を無視すると考えているのだろう）。しかしながら物理的に考えて、クーロン相互作用を無視することは、実際の実験を説明するに際しては重要な点が抜けてしまっているように思える。

以上のことから荷電コロイド（現実には用いるブラウン粒子）の形成するポテンシャルについて、粒子が運動することを加味したモデルを考えた。

球状の帯電したブラウン粒子を考える。粒子の周囲には粒子の荷電を遮蔽するようにイオン雰囲気形成され、そのデバイ球の半径を $R$ とする。粒子は並進と回転のブラウン運動をしていて、粒子が運動することによって粒子とその周辺の溶媒とのあいだに相対的な流れを生ずる。イオン雰囲気はこの溶媒中に存在するので溶媒流とともに変形する。これをデバイ球の変形として式で表わすと

$$R(\theta, \varphi, \tau, t) = R_0 \left( 1 + \sum_{lm} \alpha_{lm}(\tau, t) Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \right)$$

となる。ここに  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  は球面調和関数であり、 $\alpha_{lm}(\tau, t)$  はデバイ球からの変形を表わす変形パラメーターである。 $\tau$  は変形の緩和時間を表わす。上の議論から粒子の運動の原因がブラウン運動であり、粒子が単独で存在する場合は、デバイ球の変形の緩和時間はブラウン運動とおおよそ同程度となる。

このようにイオン雰囲気がわずかでも変形を受けると荷電分布が変形したことになるから、多重極子を生じたことになる。これは上の式に対応して電荷密度を $\rho$ とすると次のように書ける。

$$M_{lm}(\tau, t) = \int \alpha_{lm}(\tau, t) \rho(r) r^l Y_{lm} dr$$

DLVO理論における荷電球の遮蔽は平衡の条件下のものであり、十分遮蔽されている。しかしながらブラウン運動や外場によって誘起された多重極子の遮蔽には、多重極子を形成するイオン雰囲気よりも遠いところにあるイオンが遮蔽をするものと考えられるから、ブラウン運動に比べて遮蔽には長時間を要する。したがって遮蔽を受けないか受けても十分でない多重極子であるからDLVO理論における単極子よりも遠くまでポテンシャルがおよぶ。したがってブラウン粒子の作る全ポテンシャルは電気二重層による単極子と粒子の運動による多重極子と、粒子表面の荷電のゆらぎによるvan der Waals ポテンシャルとの総和として記述される。

ブラウン粒子がここで生成されるポテンシャルの作用域に他のブラウン粒子が入ってくると、このポテンシャルに捕らえられブラウン粒子は対を形成することになる。ここで多重極子のどれを生ずるのかは、外場の影響と粒子の密度と熱的ゆらぎのための偶然に支配される。したがって一つのブラウン粒子は一時に複数のポテンシャルの極小をもつのではなくて、その場その場で不連続的に変わるのである。これは実験事実をよく説明している。複数個のブラウン粒子の相互作用は互いに誘起多重極子どうしが共鳴しあうので多重極子の緩和時間ははなはだ長くなる。そしてこの緩和時間は粒子密度や粒子の分布の状態に大きく依存することになる。

## § 結論

現実のブラウン粒子は、ミクロンや数十ミクロンメートルに及ぶ相互作用のあることが実験的に示された。他のところで教育用あるいは他の目的で研究用に撮られた希薄系および濃厚系における（広い意味の）コロイドの運動のビデオを見ると、本発表で用いた試料とは違うものであるが、ここで得た実験結果と同様な振舞を示している。しかしながら通常それを見ていながら見えないのは先入観があるためとしか考えられない。過去の研究をふりかえって見てみると、その先入観ができあがった理由がうかがえるが、その一つは理論の不備によるものであろう。そこでここに動的多重極子モデルを示したのであるが、これによっていままで不可解とされた多くの実験事実が説明されるものと考えている。