

ナノ・マイクロ流動現象のカギを握る熱揺らぎ

東京農工大学 工学研究院 先端機械システム部門

花崎 逸雄

Lab On a Chip (LOC) 技術をはじめ流体を扱う MEMS/NEMS では、分析の対象となる流体サンプル中に含まれる検体の微粒子あるいは分子の検出を目的とする場合が多い。これまで一般的な MEMS に関連した研究では、マクロな系に比べて表面効果が大きな影響を及ぼすことがよく認識されてきた。これは、機械工学でよく用いられるマクロな基礎方程式にも捨象されることなく組み込まれた特徴の相対的な大小関係の違いとして認識されることも多い。実際、ナノ・マイクロ系の機械工学における力学的な研究は、マクロな系の力学を小さな系に当てはめた事例が少なくない。これに対し、マクロな力学の方程式で捨象されていてナノ・マイクロ系に重要な特徴として、Brown 運動など分子論的な熱揺らぎの効果がある。従来、Particle Tracking Velocimetry (PTV) のトレーサー粒子が示す Brown 運動は、マクロな流体力学の描像を前提とした流速の場を代表する用途のために、誤差の原因となるノイズとみなされてきた。誤差をできるだけ小さくするために実験計測において多くのサンプルを獲得して平均値を取る背景には、大数の法則と中心極限定理がある。しかし、LOC の分析対象そのものである検体微粒子・分子が示す Brown 運動は、本質的な特徴である。ナノ・マイクロ領域で Brown 運動や熱揺らぎ一般の影響が重要になるのは、その系を特徴づける時間・空間スケールが小さくなることによって、平均値に対し揺らぎが大きくなる、という普遍的な事実が原因である。その揺らぎを無視することなく理論的に的確に扱うためには、揺らぎが含まれないマクロなスケールの理論のパラメータを小さくしても機能しない。これは、一般に平均値に注目しても分散を知ることができないのと同じことである。

では、本質的な特徴である Brown 運動は何によって定量評価できるであろうか。その最も基本となる汎用性の高い力学量は、拡散係数である。PTV のように粒子を追跡できれば、平均二乗変位を通じてその粒子の拡散係数を評価できる。しかし、拡散係数が同じでもランダムな動きの特徴が異なる場合もあるため、それらを識別できれば LOC 技術にも有効である。全体的な拡散係数が同じであっても、棒状粒子は長手方向とそれに垂直な方向で異なる拡散係数を有する。一粒子追跡では往々にして各時刻における粒子の配向まで特定できないことも多いが、大数の法則や中心極限定理を包含する大偏差原理に基づく方法論により、軌跡だけから拡散異方性の差異を識別することが可能である[1]。大偏差原理は普遍的な統計数理の原理であり、微生物のランダムさを伴う自発的運動の解析に活用することもできる[2]。実験計測の研究においては、同じ量を計測する際に常に高精度が追求されており、広義のエイリアシング現象を回避するためにも高解像度が追求されてきた。さらに、計測対象がランダムさを示す場合には、それを統計的に特徴付けるために計測データの総量も重要になる。近年、ビッグデータという言葉が普及してきたが、理論的な研究に大きな進展が目立つのはデータが豊富に獲得できるようになった時期が多い。もっとも、前提として手に入る有効な情報がある場合に目的をうまく絞り込めば、同じ量を評価する場合でも、より少ないデータで可能になることもある[3]。また、ランダムな事象を扱う数理を駆使する場合以外にも、ランダムな現象が複数共存して分布が一部重なるような場合に、閾値を用いず事前の知識すら用いずに両者を簡便な方法で識別できることもある[4]。

Brown運動は Einstein の理論と Perrin の実験により流体が分子から構成されることを証明するのに活用された現象でもある [5]. そして、決定論的な Hamilton 系の運動方程式を射影演算子法により粗視化 (Coarse-Graining) して導かれる Brown 運動の基礎方程式が Langevin 方程式である [6]. Langevin 方程式に現れる摩擦係数は、上述の拡散係数と Einstein の関係でつながっている. さらに、球形微粒子の拡散係数を予測する場合に用いられる Stokes-Einstein の関係では、連続体描像に基づくマクロな流体力学における Stokes の抵抗則が活用される. すなわち、Langevin 方程式で記述されるのは分子論と連続体の間のメゾスケールな現象である. 線形の Langevin 方程式は、Brown 運動する微粒子が周囲の流体分子よりも十分に大きな質量を有することを前提として導かれる. この前提が成り立たないほど小さな粒子の Brown 運動は、直接計測が難しいものの、水中の水分子や水溶液中の単原子イオンなど、現象としてはとても身近な場面に遍在している. このような Langevin 方程式の前提を超える現象を扱うには、分子動力学法によるシミュレーションが有効である. 実際、素朴な解析モデル構成によるバルクの平衡状態に関する計算から、Stokes-Einstein の関係とは異なる拡散挙動が明らかになる [7]. Brown 運動する粒子のサイズも質量も共に周囲流体分子に比べてあまり大きくない領域では、拡散係数が粒子の質量に依存する. また、Brown 運動する粒子を非平衡定常状態で駆動すれば、摩擦係数に関して Langevin 方程式とは異なる特性が明らかになる [8]. すなわち、水中の単原子イオンが電気泳動する状況などでは、その質量が摩擦係数の値を左右している. このような特性は、電気泳動や熱泳動、電気浸透、さらに流体中の帯電粒子を Paul trap のように高周波で操作する場合や、固体表面を分子修飾して流動抵抗を低減する技術などで活用できる可能性があり、工学として重要である.

水中の水分子それ自体は Coulomb 相互作用の影響で特有の Brown 運動特性を持つが [7]、液体であっても水素結合によって構造の秩序が存在することも注目になる. 特に、そのような集団構造形成は空間的拘束により固有の特徴を示す [9],[10]. さらに、直径が 2nm 程度以下になるとカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube; CNT) 内の水の流れは Poiseuille 流よりもプラグ流に近い特徴を持つことが分子動力学法により予見でき [11]、その後それに対して整合性のある実験報告事例も現れている [12]. CNT 内の水に限らず、液体に関するナノ・マイクロ領域の流動現象では構造の秩序が重要になる場面が少なくない. 流体中に分散した微粒子を集積するプロセス技術では、形成されるパターンの特徴が粒子間相互作用で大きく左右される [13]. また、集積される微粒子の薄膜が結晶構造かアモルファスのかを左右するのは、マクロな意味での流体力学的な効果とミクロな Brown 運動の効果の相対的な大小関係である [14]. したがって、ナノ・マイクロ流動現象において構造的な特徴である相互作用の自由エネルギーが現象にどの程度寄与するかを左右するのも、散逸的な特徴である Brown 運動である. さらに、細孔型 DNA シーケンサーにおいて、DNA 分子がその太さと大差ない細孔を通過するという事象が起きるためには、激しい Brown 運動で動く過程でエントロピー効果によりランダムコイル状である DNA 分子の一端がちょうど細孔の入り口に到達しなければならない [15]. このように、機械システムが機能する際に扱われるナノ・マイクロ流動現象では、熱揺らぎがそのカギを握っている. したがって、マクロな機械システムとは異なり、そのような状況では熱揺らぎをノイズとみなして忌避するのではなく、的確に扱う必要がある. 機械工学 (Mechanical Engineering) は力学 (Mechanics/Dynamics) を駆使して役に立つ知見を生み出すことに特徴があるが、分子論的な熱揺らぎを伴う現象を的確に扱うためには、統計力学が必然的に重要になる. 統計力学の重要性は希薄気体力学で昔から認知されてきたが、希薄でなくとも熱揺らぎが重要な現象は統計力学的に扱うことが有効である.

参考文献

- [1] I. Hanasaki, Y. Isono, “Detection of diffusion anisotropy due to particle asymmetry from single-particle tracking of Brownian motion by the large-deviation principle”, *Phys. Rev. E*, Vol.85, (2012) 051134.
- [2] I. Hanasaki, S. Kawano, “Evaluation of bacterial motility from non-Gaussianity of finite-sample trajectory by the large deviation principle”, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.25, (2013) 465103.
- [3] Y. Matsuda, I. Hanasaki, R. Iwao, H. Yamaguchi, T. Niimi, “A faster convergence of diffusion anisotropy detection by three-step relation of single-particle trajectory”, *Anal. Chem.* Vol.88, (2016) 4502.
- [4] I. Hanasaki, S. Uehara, Y. Arai, T. Nagai, S. Kawano, “Threshold-free evaluation of near-surface diffusion and adsorption-dominated motion from single-molecule tracking data of single-stranded DNA through total internal reflection fluorescence microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.54, (2015) 125601.
- [5] R. Mazo, “Brownian motion: fluctuations, dynamics, and applications”, Oxford Science Publications, (2002).
- [6] P. Mazur, I. Oppenheim, “Molecular theory of Brownian motion”, *Physica* Vol.50, (1970) 241.
- [7] I. Hanasaki, R. Nagura, S. Kawano, “Coarse-grained picture of Brownian motion in water: Role of size and interaction distance range on the nature of randomness”, *J. Chem. Phys.*, Vol.142, (2015) 104301.
- [8] I. Hanasaki, D. Fujiwara, S. Kawano, “Departure of microscopic friction from macroscopic drag in molecular fluid dynamics”, *J. Chem. Phys.*, Vol.144, (2016) 094503.
- [9] I. Hanasaki, A. Nakatani, “Hydrogen bond dynamics and microscopic structure of confined water inside carbon nanotubes”, *J. Chem. Phys.*, Vol.124, (2006) 174714.
- [10] I. Hanasaki, A. Nakamura, T. Yonebayashi, S. Kawano, “Structure and stability of water chain in a carbon nanotube”, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.20, (2008) 015213.
- [11] I. Hanasaki, A. Nakatani, “Flow structure of water in carbon nanotubes: Poiseuille type or plug-like?”, *J. Chem. Phys.*, Vol.124, (2006) 144708.
- [12] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, “Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes”, *Nature*, Vol.312, (2006), 1034.
- [13] I. Hanasaki, Y. Isono, B. Zheng, Y. Uraoka, I. Yamashita, “Adsorption density control of ferritin molecules by multistep alternate coating”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.50, (2011) 065201.
- [14] Á. G. Marín, H. Gelderblom, D. Lohse, J. H. Snoeijer, “Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains”, *Nature*, Vol.107, (2011) 085502.
- [15] D. Branton, D. W. Deamer, A. Marziali, H. Bayley, S. A. Benner, T. Butler, M. Di Ventra, S. Garaj, A. Hibbs, X. Huang, S. B. Jovanovich, P. S. Krstic, S. Lindsay, X. S. Ling, C. H. Mastrangelo, A. Meller, J. S. Oliver, Y. V. Pershin, J. M. Ramsey, R. Riehn, G. V. Soni, V. Tabard-Cossa, M. Wanunu, M. Wiggin, J. A. Schloss, “The potential and challenges of nanopore sequencing”, *Nature*, Vol.26 (2008) 1146.