

Sogami ポテンシャルによる荷電コロイド分散系の相図

片岡 洋右

法政大学生命科学部 (〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-1)

【緒言】

Yamanaka らは荷電コロイド分散系において表面電荷を増やしていくと、液体構造から、FCC 構造へ転移し、更に電荷を大きくすると、再び液体へと構造が変わる現象を報告している[1]。

荷電コロイド分散系においてはコロイド粒子近傍にカウンターイオンが配位し、電気 2 重層が形成されるため、コロイド粒子間には斥力が働く。この有効ポテンシャルを決めたのが DLVO 理論である[2,3]。コロイド粒子の濃度が低い領域ではこのほかに引力的相互作用が働くことを導いたのが Sogami ポテンシャルである[4,5]。ここでは体積分率が 1% 程度の低濃度を扱うので主に Sogami potential を使用するが比較のため DLVO ポテンシャルも考察する。

【方法】

次の式の Sogami ポテンシャル $U^G(R)$ を仮定して、分子動力学シミュレーションにより、温度 300 K における安定構造を求める。低濃度であるためファンデルワールス項は扱わない。

$$U^G(R) = \frac{Z^{*2}e^2}{\varepsilon} \left[\frac{1 + \kappa a \coth(\kappa a)}{R} - \frac{1}{2} \kappa \right] e^{-\kappa R}$$

$$Z^* = Z \frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a}$$

$$\kappa^2 \equiv \frac{e^2}{\varepsilon k_B T V} \sum_j z_j^2 N_j$$

ここで R は粒子間距離、 Z がコロイド粒子の電荷数である。 κ はデバイの遮蔽定数である。 z_j は小イオンの電荷数である。またコロイド粒子の半径を a と記した。

基本セルに含まれる粒子数は 864、粒子の質量は 222 g/mol とした。アンサンブルは NVT である。使用したプログラムは SCIGRESS-ME (Fujitsu) である。

以下では体積分率 ϕ を固定して、表面電荷密度 σ_n をパラメータとして構造の変化する電荷密度を求めた。

【結果】

得られた分子配置や運動の軌跡の例を図 1 ~ 図 4 に示す。図 3 では粒子の存在しない領域(void)がみられる。この構造では粒子の軌跡から固体的部分と液体的部分が存在する。

また拡散係数の表面電荷密度依存性を図 5 に示した。

また系のポテンシャルエネルギーの平均値と圧力の表面電荷密度依存性を図 6 と図 7 に示す。

塩を含む場合について相図を図 8 に示した。Yamanaka らの実験結果とほぼ対応する結果となった。DLVO ポテンシャルを仮定すると、FCC 構造とランダム構造との境界の電荷密度はこの図から大きく右にはみ出すため、実験結果と食い違う。

参考文献

- [1] J. Yamanaka et al: Phys. Rev. Lett. **80**, 5806 (1998).
- [2] V. Derjaguin and L. Landau: Acta Physicochim. USSR **14** (1941) 633.
- [3] W. Verwey and Th. G. Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, 1948.
- [4] I. Sogami, Phys. Lett., **96A** (1983), 199.
- [5] I. Sogami and N. Ise: J. Chem. Phys. **81**, 6320, (1984)

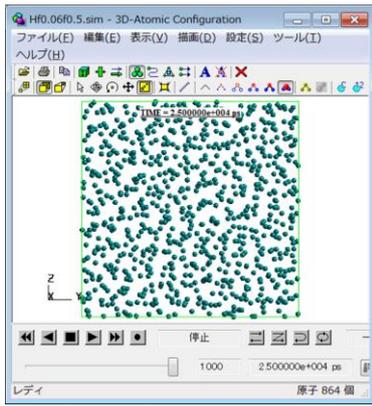


図1 液体構造の例

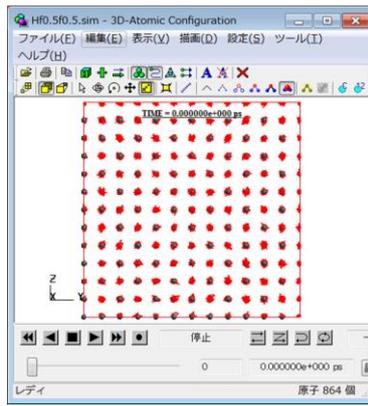


図2 FCCの軌跡の例

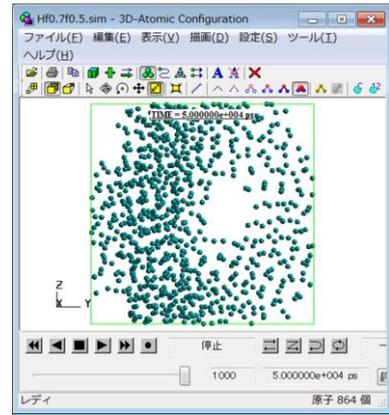


図3 Void構造の例

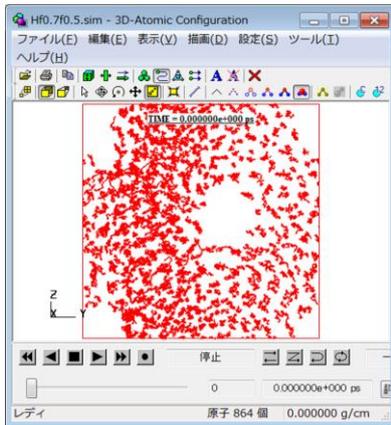


図4 Void構造における軌跡

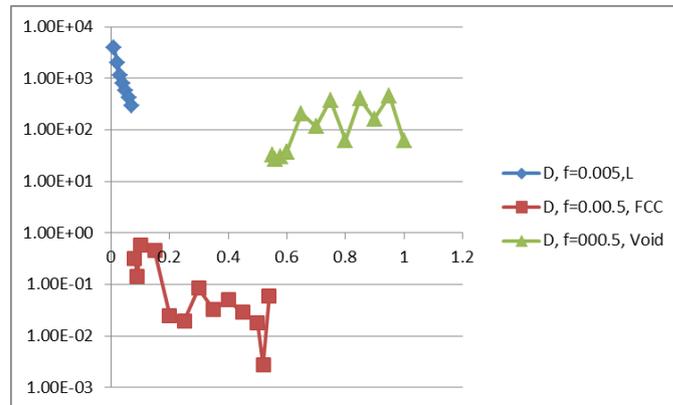


図5 拡散係数の電荷密度依存性

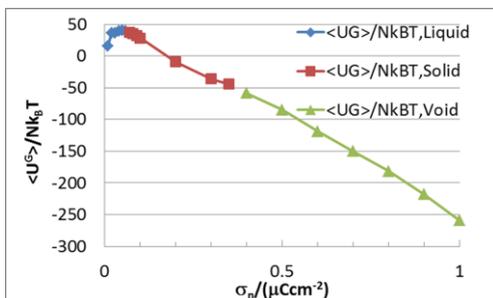


図6 ポテンシャルエネルギーの平均値

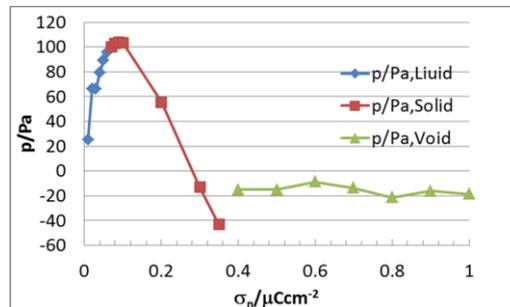


図7 圧力の電荷密度依存性

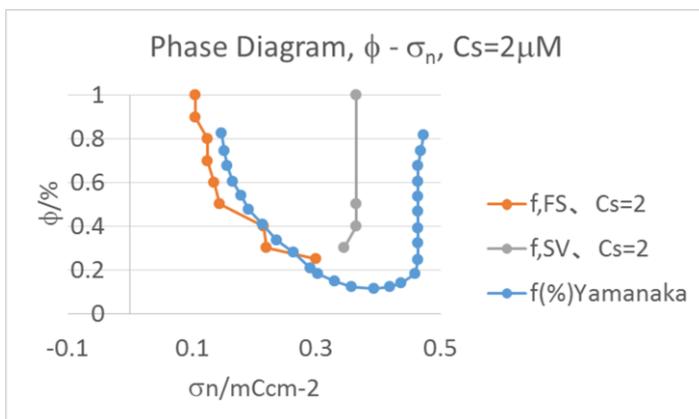


図8 相図 電荷密度が小さい領域は液体、中間領域が FCC もっとも大きな領域は Void である。