

参 考 文 献

- 1) W. G. Hoover and F. H. Ree, J. Chem. Phys. **49** (1968), 3609.
- 2) A. Isihara, J. Phys. **A1** (1968), 539.
- 3) N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51** (1969), 635.
- 4) M. S. Wertheim, Phys. Rev. Letters **10** (1963), 321.
- 5) W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson, D. Henderson, J. A. Barker and B. C. Brown, J. Chem. Phys. **52** (1970), 4931.
- 6) J. P. Hansen, Phys. Rev. **A8** (1973), 3096.
E. L. Pollock and J. P. Hansen, Phys. Rev. **A8** (1973), 3110.
- 7) W. G. Hoover, S. G. Gray and K. W. Johnson, J. Chem. Phys. **55** (1971), 1128.

コロイド系による物質構造の研究

東教大光研 蓮 精

§ 1. ま え お き

コロイド粒子は free space において熱運動しているという一点において、原子や分子とよく似ている。ゆえに、コロイド系は、その統計力学的性質の多くのものを原子系と共有している筈である。そして、ある種のコロイド粒子は数千 Å の径を有し、顕微鏡で直接、水中に suspend したままの状態、観察できる。このような粒子系は、目に見える原子系ということができ、原子系を研究する上での絶好のモデル系である。特に、協同現象が重要な役割を演ずる濃厚系の研究に、その特徴を発揮するであろう。

しかし、一般のコロイド系は構成粒子が形と大きさにおいて、余りにも不揃いであって原子や分子とは似てもつかぬ乱雑なもので、到底、この目的には使用できない。

この目的に使用し得るような、単分散（粒が揃っている）の、しかも高い粒子濃度においても十分に安定なコロイド系は極く稀である。その中で、ここで主として述べるのは、① 単分散ラテックス（粒子は埴）、② 単分散金コロイド（粒子は球に近い多面体、

蓮 精

棒及び板)の二つである。これらの系における相分離や偏析現象について述べる。

ここで付言したいことは、コロイド系を統計力学系のモデルとして使うことは長い歴史があり、Perrin による Brown 運動の研究や重力場における沈降平衡から、Boltzmann の原理を実証した実験はあまりに有名である。面白いことに Perrin は、「Boltzmann の原理が成立しているのは沈澱の上部のみであり、その下の方では、沈澱の高さによる濃度変化は殆どないことを認め、それは粒子が電氣的に反撥しているからである」と述べており、彼の後の研究者は、これを滲透圧の式に粒子の大きさが入って来るためだとするなど興味い討論のあとが見られる。しかし、その後、コロイド学の主流は相互作用の研究に移って、この種の問題は、殆ど、舞台から姿を消してしまった。

§ 2. コロイド相互作用について

コロイドを原子系モデルとして使うには、この粒子間相互作用を知っておく必要がある。一般に、コロイド粒子は、その表面電荷によって生ずる反撥力により安定に分散しておる。分散媒は電解質溶液であるから粒子の電荷は、そのまわりに集まるイオンによりスクリーンされ、その空間的な decay は、指数関数的であり、従って、斥力も同様な性質をもつ。そして近似的に次の形で表わされる。

$$V_R = e^{-\kappa R} / R \cdot \psi_0^2, \quad R \gg r_0 \quad (\text{粒子半径}) \quad (1)$$

ψ_0 は粒子表面の電位、 κ は Debye の reciprocal length $\sqrt{\frac{8\pi n v^2 e^2}{\epsilon k T}}$ (n はイオン密度)、 R は中心間距離である。粒子間には、また、分散力に起源する引力 (London-van der Waals 力) があり、これは近似的には、

$$V_A = -A/R^6 \quad (2)$$

であり、 $R \gg r_0$ の場合に成立する。

この二つのポテンシャルの相加は一般的に、図 1 の如くなる。高い山が安定化のためのポテンシャルバリアーである。その外側の浅い谷がある。点線の外側をとれば、それは Lennard-Jones のポテンシャルに似ている。球状コロイドが安定状態にあるとき

(1-1 電解質溶液として濃度は 10^{-4} mole/l 以下), この極小の深さは kT の数分の一以下である。(金コロイドは van der Waals 力の非常に強い系として知られているが, そのような場合でも事情は同じである。)故に安定に分散したコロイド系は少々“軟かい”が, hard sphere 系に近似しているといえよう。

棒や板については, 相互作用はやや異なるが, 指数関数的に減少する性質は同じである。

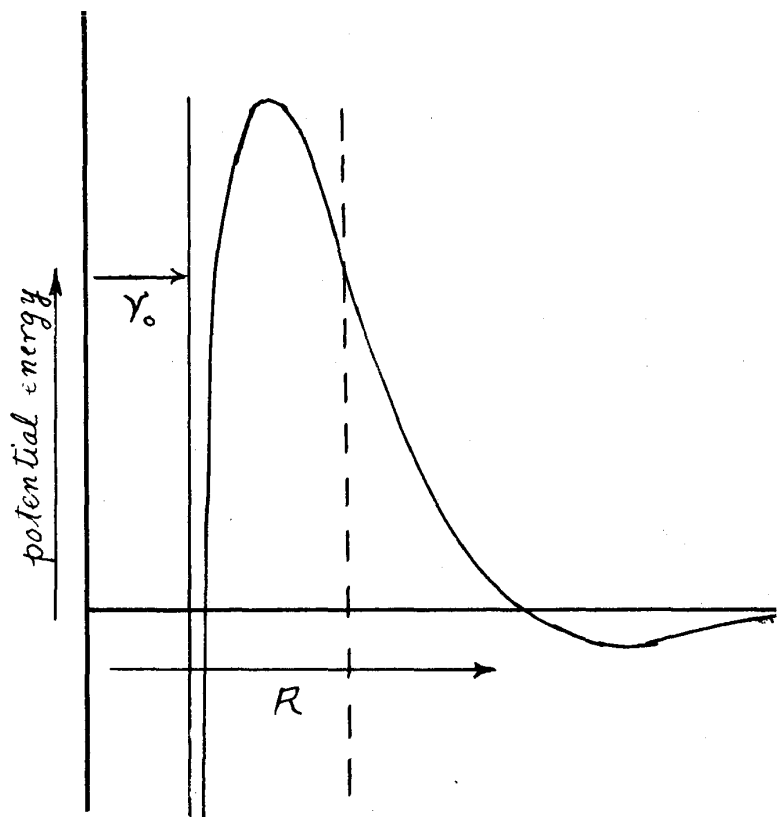


図 1

コロイド相互作用には, もう一つ重要なものがある。それは粒子表面に存在する溶媒和した分子層(多くの場合, 吸着した単分子層)によるものである。二つの粒子が非常に接近したとき, この層が丁度クッションのように働いて凝集を防ぐ。これを保護作用というが, 一種のエントロピー効果である。これがあると, 電気的な反発力が消滅しても, コロイドは凝集をまぬかれ, 安定に存在できる場合が多い。

§ 3. シミュレーションの実際

稀薄系についてはここでは触れず濃厚系についてのみ述べる。

1) ラテックスにおける相分離現象

ラテックスをある一定の粒子濃度(例えば volume fraction 0.2)に保ちながら, 電解質濃度を下げて行く(脱塩)と, 電気二重層が厚くなり κ が減少するので, 斥力は遠くまで及ぶようになる。そして, ある点で虹彩を放つ結晶相が底部に現れる。脱塩をさらに進めると, ついに全部が結晶化してしまう。polystyrene ラテックスの場合は polymer の比重は 1.05 であるから, 沈澱した結晶相は不定形相よりも密で

あることになる。つまり、斥力系において、斥力 rangeを増すことにより、濃厚な結晶相が析出するという、一見、物理学識に矛盾する結果を示す。これは Alder 転移と解釈すれば、すべてよく説明できることは既に報告した。¹⁾ この現象は電解質濃度を一定に保って粒子濃度を上昇させたときにも起る。ある点で、濃厚な結晶層が沈澱し始め、ついに全体が結晶してしまう。この実験は、コロイド安定性のため、低い電解質濃度で行わざるを得ないが、これは系が hard sphere系からずれておる事であり、Alder — Weinright²⁾ の実験結果 — hard sphere系では volume fraction 0.5 弱で相転移が始まり、0.55 で完全に order 相に移る — との比較ができない。これは、コロイド系の電解質濃度を上げ (10^{-2} M 以上) 安定性は保護作用 (非イオン活性剤の吸着による) にゆだねる。そして、電解質濃度一定のもとで粒子濃度を上げる (セロファン膜を通じ、圧濾過により水相を押し出す) と、この相転移は殆ど体積分率 0.5 で起り 0.55 付近で完了する。³⁾

このように、ラテックスは固液間相転移のよき模型である。さらに都合よいことは、固相と共存する不定形相が Bragg 反射のように鮮かではないが、淡い虹彩を帯びることである。これは X 線が液体によって散乱され、ハローを示すことに対応しているからラテックスは液体の配位構造をシミュレートしていることがわかる。この淡い虹彩性の散乱は volume fraction 0.2 付近まで観察される。

2) 金コロイド

ラテックスの simulation 系としての欠点は顕微鏡観察が困難なことである。この点金コロイドは非常にすぐれている。我々は平均径 $2,500 \text{ \AA}$ のコロイドを合成した。これを脱塩した後、沈澱させると、ほぼ 100 時間で沈降平衡が生ずる。このとき、セルを少し傾けておくと、底面上の沈澱の厚さは傾きにそって変化している。つまり粒子系の圧力 (滲透圧) が変化していることになる。この沈澱を下から顕微鏡で観察すると、高圧領域では六方対称の結晶構造 (Fig.2) が見られ、低圧側に視野を移して行くと、不定形の領域が現れる。その境界を観察することができるが、5~10 列の範囲にわたり、fluctuate しているのが認められる。それは 16mm film に記録することができた。興味あるものに、境界付近の不定形相の中での粒子の集団運動がある。Bernal も彼の液体模型 (homogeneous coherent irregular assemblage) 中で 5 個位の粒

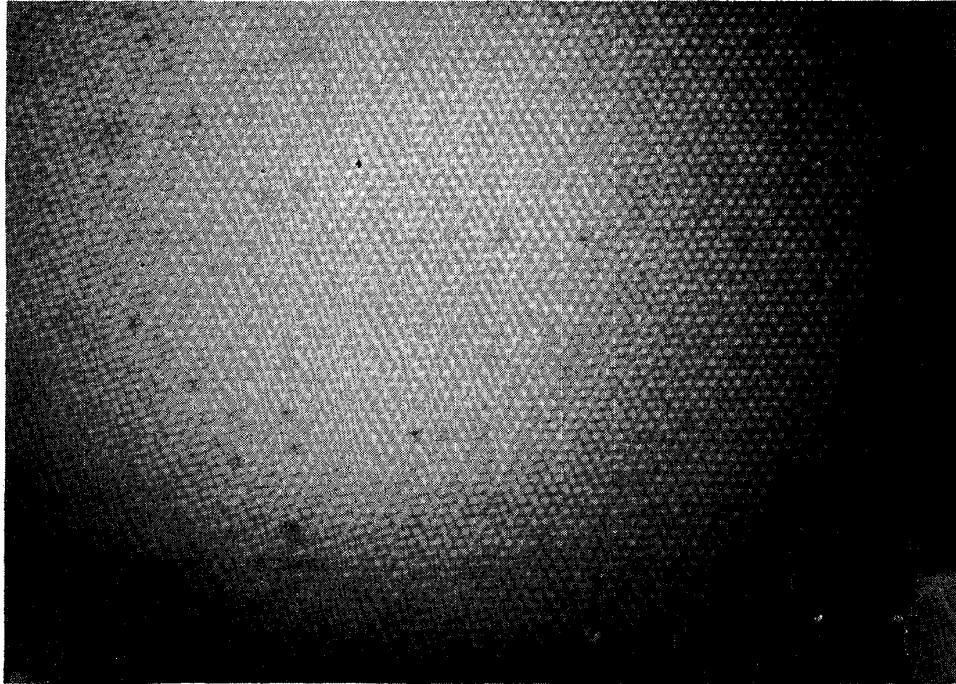


Fig. 2 金コロイドの沈澱の高圧部における規則的構造

子の collineation が発生することを指摘し、それを液体中での異状に早い hole の運動が生ずる可能性に結びつけている。さらに、詳しい解析を進めて行けばもっと情報が得られるであろう (Fig. 3, 4)。

この種の観察法における欠点は、我々には壁に接している第一層しか見えないということである。粒子濃度を下げ、同時に塩濃度も低くすることにより、光学密度を下げながらも「有効粒子濃度」を高く保つ事により、「透明度のよい高濃度系」を作ると、内部まで観察できる。しかしながら内部の状況を三次元的に記録することは非常に困難であり、この成否が、コロイドの、simulation 系としての性能を決定するであろう。

3) 偏析現象

物物質が結晶するとき不純物を偏析するのはよく知られた現象である。この主原因が「不純物とホースト原子(分子)との相互作用」か、それとも、「不純物とホースト原子との間での「大きさ」と形の相違」から来る体積排除効果」かは興味ある問題である。

今、我々が扱っている斥力系に、不純物(斥力しか及ぼさない)を入れたときに偏析が起るか、また起るとすれば、どのような条件の下で起るかを調べれば、この偏析現象

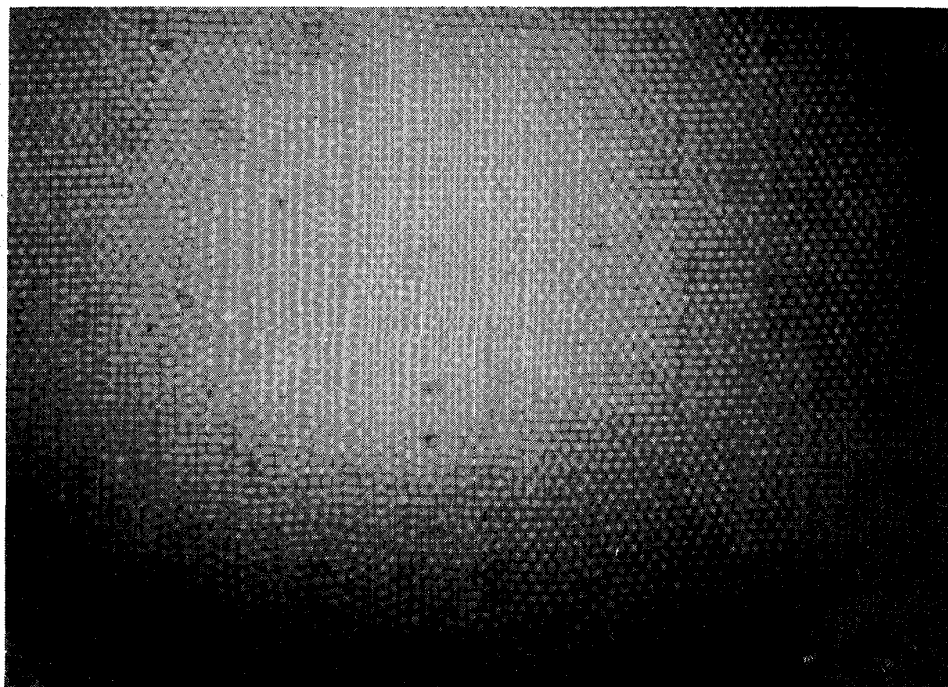


Fig.3 金コロイドの規則構造の融解の開始，中央部で二つの相が共存している。
ヒモ状の像は，粒子の collineation であろう。(露出 1/10 sec)。

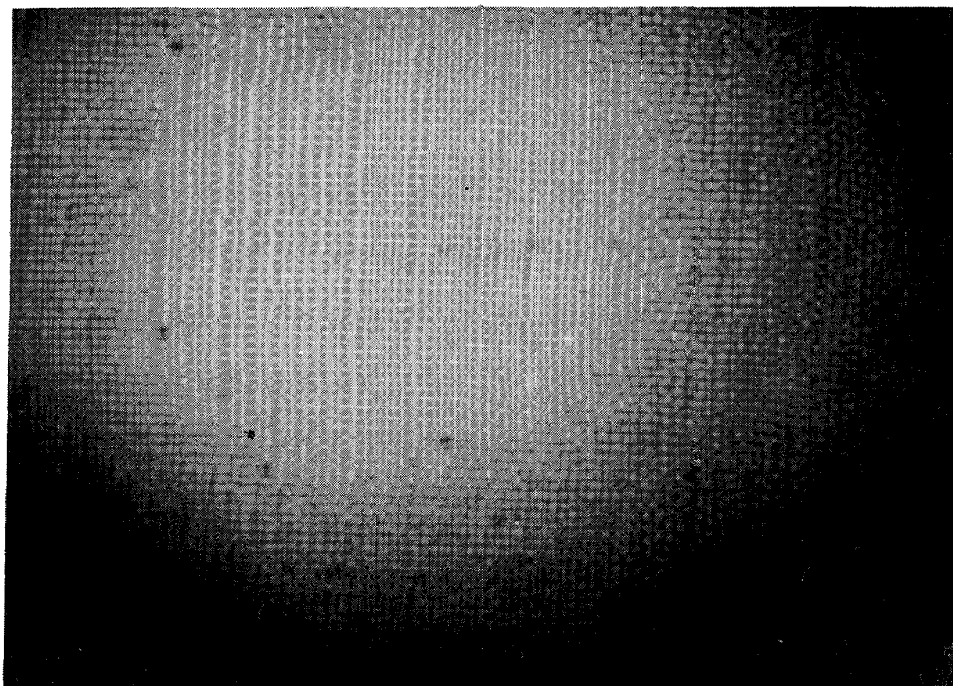


Fig.4 Fig.3 よりも低圧な部分，collineation movements にかこまれて，
orderly な集りが見られる。これが Eyringらの，いわゆる significant
structure model に対応するものか否かは問題である。(露出 1/10 sec)。

の simulation ができることになる。

現在までに、我々の研究室で観察された範囲では、未だ記録に成功していないが、

- ① 異なる大きさの球の混合物においては、小さい方が多数であると、それが order を作るときに、大きな径をもつ不純物を偏析する。
- ② 小粒子たちは、その単分散性が悪いと高い粒子密度になっても order を作らないが、偏析力は強くなり、大型粒子を偏析する。

非常に興味あるのは、半径の違いが 10% 程度違ったとき混晶を作るか否かの問題であるが、未だ合成技術が不十分で、信頼性ある結果を得ていない。

- ③ 粒子の形と大きさが異なるときの偏析は顕著であり、これは、ある種の金コロイドの沈澱の中で観察される。この場合には、一つの系を調製するとき自然に球状と棒状とが生成してしまう。このような系を傾いたセルの中に入れて沈澱させると、沈澱圧の高い濃厚部分で、棒状粒子は偏析されて集合し配列している。稀薄部分では球と棒とは混合したままである。その現象の生起の定量的な測定は、系が不純なた

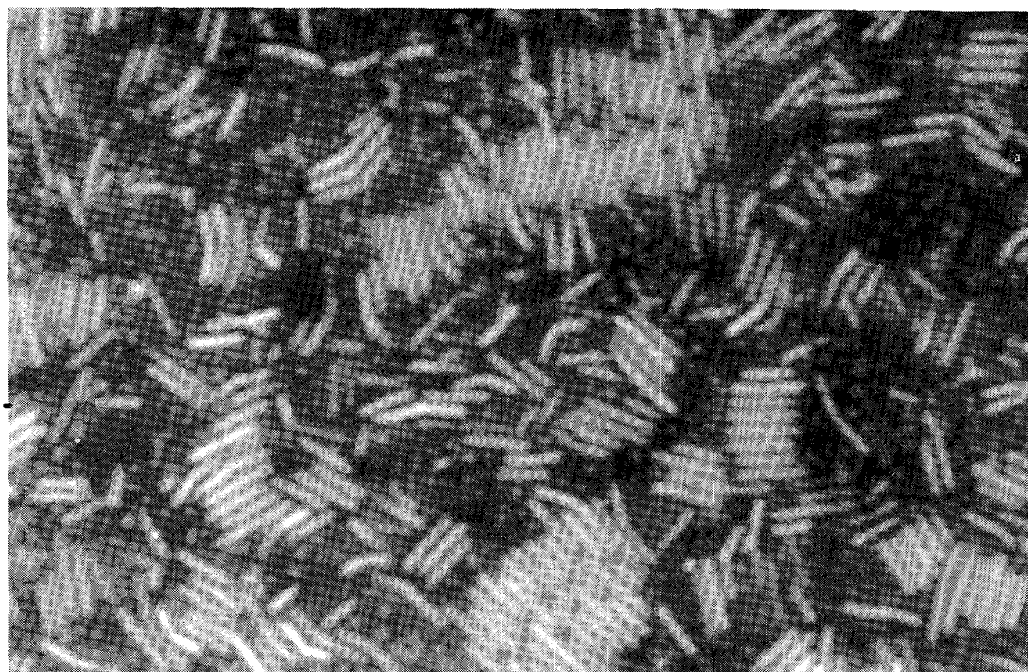


Fig.5 金コロイドの中の棒状（長さ $\sim 5\mu$ ）と球状粒子とが分離しており、前者は構造を作っている。電解質濃度は 10^{-4} mole/l で引力の影響は無視できる状況である。

蓮 精

め、未だ行われていないが、写真の記録を Fig. 5 に示す。

以上を総合するに、未だ定性的な観察段階にあるが、濃厚な斥力系で偏析が起ることは間違いない。この種の偏析はマクロ的に見れば混合系における相分離と見えるであろう。これらの偏析は、コアセルベーションを始めとする自然界の多様な相分離現象の“原型”でとみなすことができよう。

参 考 文 献

- 1) Hachisu, S., Kobayashi, Y., and Kose, A., J. Colloid Interface Sci. **42**, 342 (1973).
- 2) Alder, B. J., and Wainright, T. E., Phys. Rev. **127**, 359 (1962).
Alder, B. J., Hoover, W. G. and Young, D. A. J. Chem. Phys. **49**, 3688 (1968).
- 3) Hachisu, S. and Kobayashi, Y. J. Colloid Interface Sci. **46**, 470 (1974).

融 解 の 転 位 模 型

東大理 鈴木秀次

堅田の研究会で似た題目でお話ししたあと、私自身の研究に余り実質的な進歩がないので、この機会に液体の転位模型の発展の過程と現状の概要を述べることにしたい。

1. 1970年までの発展

液体の原子配列は微小領域内で結晶のそれに近いであろうということは Debye と Menke¹⁾ が液体の構造を X 線で調べた 1930年の論文ですでに指摘されており、微結晶模型^{2~4)} と呼ばれるものへ発展していった。しかし、戦後転位論が盛んに研究されるようになってすぐ、結晶境界は転位の壁によって表わされることが指摘され、とくに転位模型によって計算された結晶境界エネルギー⁵⁾ は測定値とよく一致することが明らか