

配位相転移におけるコロイド学的手法について

東教大光研 蓮 精

1. まえがき

濃厚系の統計力学における電算機の威力は、配位相転移の探求において、まさに絶大なものがある。

これらの計算結果は現実の物質系で得られるデータと比較されるわけであるが、計算において与えられる粒子の性質は理想化されている上、計算系の粒子数は物質系に較べて恐しく少数である。そのため物質系での実験との直接比較は困難なことがある。

このようなとき、単分散コロイドが一つのモデル系として役立つ。この報告は、その有用性と限界について説明し、その研究の今後の発展についての予測を述べる。

2. 単分散ラテックスの特徴

単分散ラテックスはコロイドの一種で、径のそろった合成樹脂の微少 ($1,000 \sim 10,000 \text{ \AA}$) からなっており、個々の粒子は適当な方法によれば光学顕微鏡で観察できる。この系は

a) 粒子は自由な Brown 運動を行っているという点で、Bragg の泡模型や Morrel-Hildebrand のゼラチンボール模型よりすぐれている。また、

b) 粒子間の引力は非常に弱く、分散媒の電解質濃度が 10^{-2} moles/l (1-1型電解質として) 以下ならば、実質的には斥力系であり斥力の Range は電解質濃度によって変えることができる、

という特徴をもつ。

一方、若干の問題点がある。それは、

a) 「粒子の非区別性」は古典統計力学においても、化学ポテンシャルの定義に関連して、「必要」なものである。しかし、コロイド粒子は明らかに区別できる粒子である。これが、どのような「実質的」効果を引き起こすのか、未解決である。

b) 単分散の程度が、種々の現象の測定精度に limit を与えるであろう。

蓮 精

ラテックスは、以上のような特徴と短所をもつが、それをふまえた上で、この系による配位相転移の研究の現在と将来の見通しを述べる。

3. 今までの具体的な成果

a) Alder 転移の観察

濃厚なラテックスにおいては相分離現象が起き、それは次のような性質をもつ。粒子の volume fraction (ϕ) がある限度 ϕ_1 を越えると系は二相に分離し始め、濃厚相は結晶構造を採って虹彩を放つ沈澱となる。さらに ϕ が増大すると、沈澱は増大し、 ϕ がある限度 ϕ_2 に達すると全体が結晶化してしまう(但し、この間、電解質濃度は一定なものとする)。

また、粒子濃度 ϕ を一定に保ち、電解質濃度 (C) を下げて行くと、ある濃度 C_1 で結晶相(虹彩沈澱)が析出し始め、更に進んで C_2 まで下ると完全に結晶化する。

この結果の一例を相図 ($\phi \sim \log C$) にまとめると図1の如くなる。これは多分に

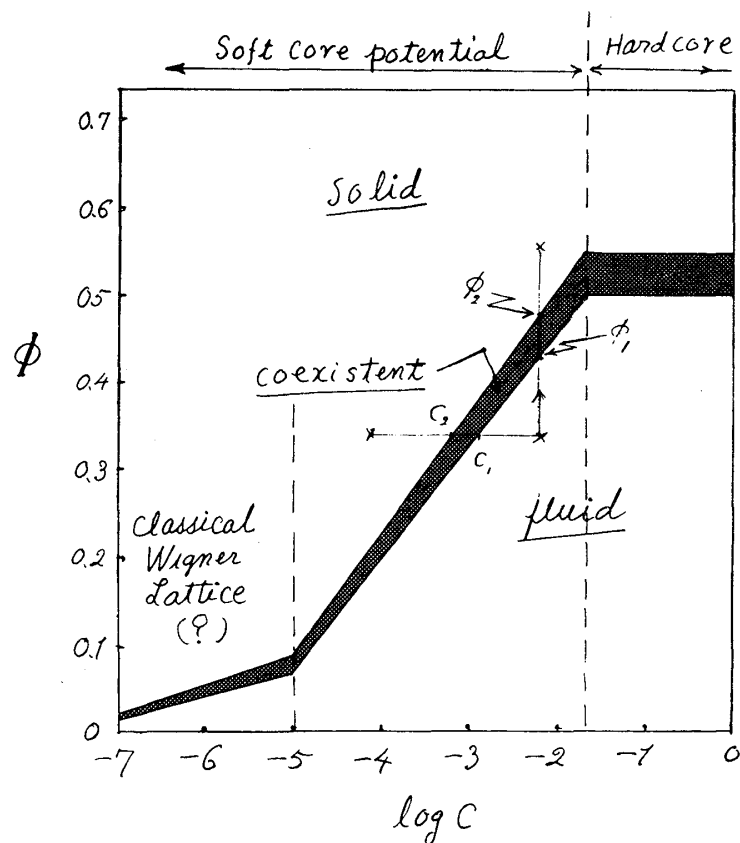


図1. ラテックスの相図
理想化されたものの一例 粒径と、
粒子荷電によって多少変動する。

理想されているが、三つの領域, fluid, fluid-solid 共存及び solid 相を示す領域に別れている。

コロイドのこのような性質, 例えば「電解質濃度の減少の結果, fluid 相の中に, それより濃厚な結晶相が析出して来る」などということはコロイド理論では説明できず, Alder 転移の概念で始めて理解できるものである。

図において重要なのは C が 2×10^{-2} moles/l より高い時で, この領域では相境界は水平となり C により影響されない。こゝでは粒子は Hard sphere として振舞っているのである。そして, ϕ_1 が 0.48, ϕ_2 が 0.53 程度で, Alder らの計算結果 (0.5 と 0.55) とほぼ一致している。

10^{-5} mole $< C < 10^{-2}$ mole の領域は電気二重層による粒子の有効 Volume の増大が顕著な所であり, C の減少と共に ϕ_1 , ϕ_2 が減少している。

C が 10^{-5} moles/l 以下では, 結晶相の構造が, f.c.c から b.c.c. に変っている可能性があり, この領域は古典的 Wigner lattice を形成するのかも知れない。今後の検討の対象である。

b) Alder 転移の転移圧

上述のように, 相分離の観察と濃度測定とから Alder 転移がラテックス系において, 「実在」することが見出されたが, それを更に確かめるために, 転移が起る圧力を計算値と比較してみた。

コロイド系の圧力は, その滲透圧に外ならないが, この圧力は非常に小さく普通の滲透圧計では測定できない。そこで, 別な方法「沈降平衡を利用する」ことにした。沈降平衡にあるコロイド系においては,

『ある場所における「粒子の滲透圧」は, その上部にある粒子の沈降圧に等しい』。

そして, その沈降圧は「浮力の補正」を行った粒子の重量から求められる。

この方法によれば, どのように小さな圧力でも求められるが, 唯, 平衡を実現させるのに長い時間がかかるのが難点である。

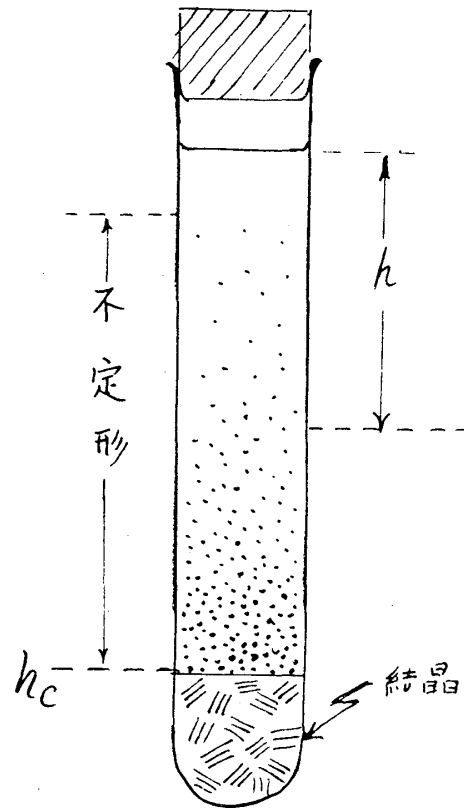
第一回の実験は時間を節約するため大型 (5040 \AA) の粒子を使用した。それが平衡に達したとき (第 2 図参照), h_c の場所での沈降圧を測ればよい。そのためには, h_c より上にある不定形構造のラテックスを吸い上げ, 乾燥重量を秤り, 浮力補正をし, 単位面

積あたりの圧力を求めた。また、下の結晶相の上端を少し吸い取り、その場所での volume fraction を求めた。

この測定は、三つの電解質 (KOH) 濃度、 10^{-2} moles/l, 10^{-3} moles/l, 10^{-6} moles/l で行った。

結果をまとめると下の表の如くである。

10^{-2} moles/l の場合は $PV/NkT = 11.8$ で計算結果 $PV/NkT = 11.6$ とよく一致している。実験精度を考えると、これは多分に偶然性があるが、まづまづの結果である。 10^{-3} moles/l では 37.3, 10^{-6} moles/l では 221 で soft core ポテンシャルの影響が見られ、それぞれ、hard sphere case 11.6



h_c : 不定形と結晶界面

図 2. ラテックスの沈降平衡

表 1.

	Alder	10^{-2} mol	10^{-3} mol	10^{-6} mol
PV/NkT	11.6	11.8	37.3	221
ϕ_2	0.55	0.47	0.4	0.13

の 3 倍、20 倍となっているが、これも計算結果と同じ傾向を示す。

圧力の測定値からは KOH ; 10^{-2} moles/l で、ラテックスは hard sphere として振舞っていることになるが、そのときの結晶相の volume fraction は 0.47 で、計算値 0.55 より大分小さい。これは一見矛盾するように見えるが、次のように解せられる。すなわち、粒子はその表面にできた電気二重層のため、有効半径が少し増大している。この増分が 140 \AA だとすると、0.47 は 0.55 となる。つまり粒子は 5190 \AA の hard sphere として振舞っている。この場合二重層の減衰が早くて、 140 \AA 以遠には影響が実質的には及

んでいないと考えられる。

10^{-3} , 10^{-6} moles/l の場合の高い圧力はポテンシャルの裾同士の相互作用によるもので、この値は配位相転移を起す要因ではないらしい。

4. 今後の研究の発展について

a) 状態方程式

上記の圧力測定法を精密化すればコロイド系の状態方程式が得られる。すなわち、沈降平衡にあるラテックスの、各レベルにおける粒子濃度を測定（例えば 1mm ごとに）し、volume fraction を高さ (h) の関数 $\phi(h)$ として求め、それを h について積分して、各レベルにおける圧力を h の関数 $p(h)$ として求め、これから h を消去すると $p = f(\phi, T)$ が得られる。

この測定を種々の電解質濃度で行えば我々は、hard sphere 系, soft core ポテンシャル系の状態方程式を（相転移まで含めて）得ることができるであろう。図 3 に示したのは古い PMMA ラテックスの沈降平衡系で得たものである。 $\phi \rightarrow 0$ のときの PV/NkT が 1 よりも大分大きいので、この系は未だ充分な平衡状態に達していないことがわかる。温度制御の不完全さによるのであろう。また、系に高分子（水溶性の）が混入して、何か粒子同士を“絡らみ包んで”、みかけの引力を呈している様にも見える。

今后、系を充分精製し、温度制御を完全にして行けば、よい結果が得られるであろう。

もう一つの問題は各部分の濃度測定であり、現在は上端から、少しずつ吸い出して、その中のラテックス重量を測っている。これは誤差が多い。目下、光学的に遠隔の場所から測る方法を検討中である。

b) 古典的 Wigner lattice の存否について

前述の如く非常に稀薄なラテックスを、強力で脱イオンすると、そのとき生ずる結晶構造が b.c.c. らしいという報告がある。未だ確かではないが、これを確かめて、その生成条件をさぐることは興味深いことである。

c) 相転移の状況の顕微鏡的観察

金コロイドの様な反射率の高いコロイド粒子では、粒子の個々の運動の観察が容易で

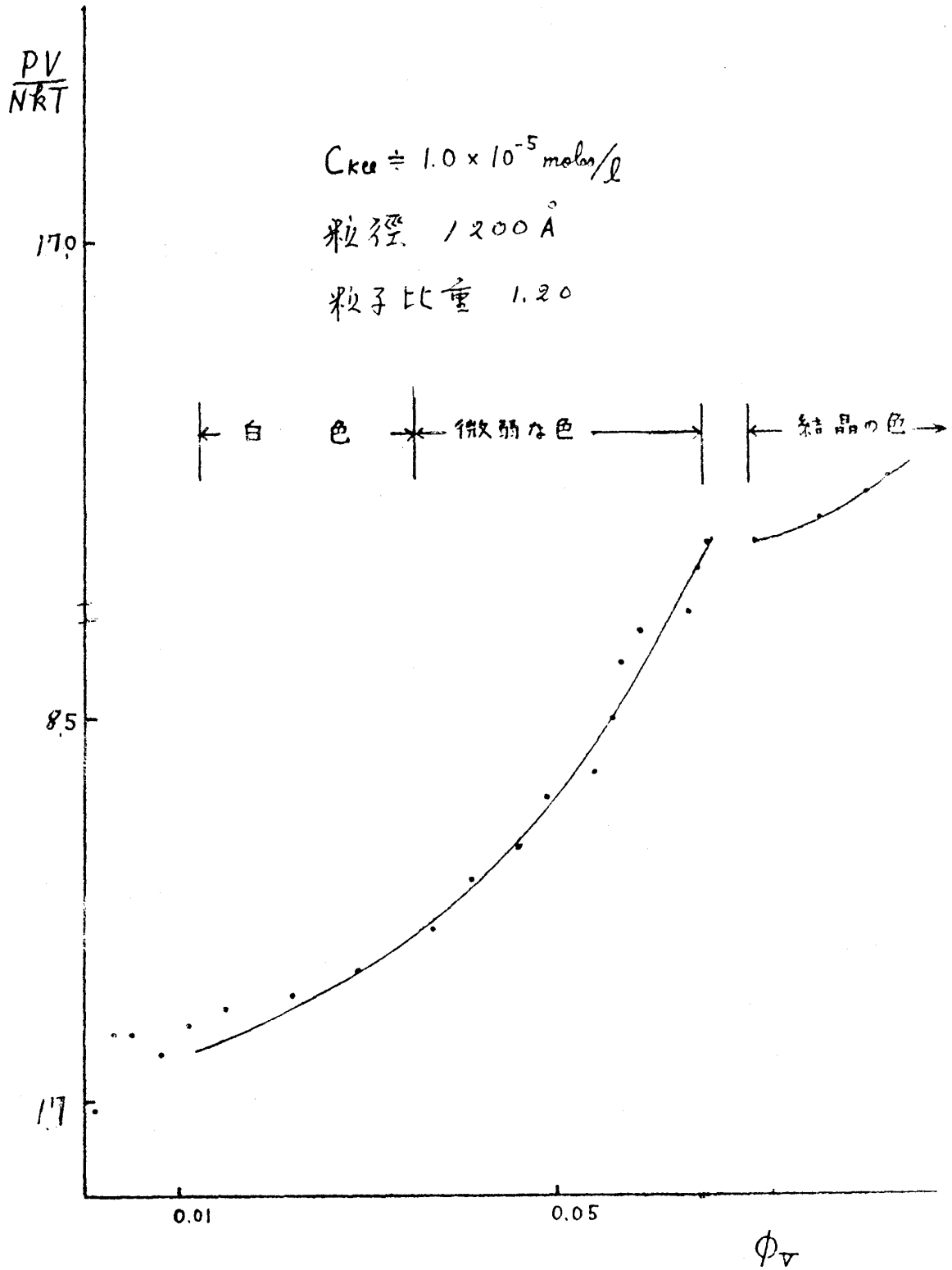


図 3.

ある。これが結晶構造から、不定形状態に転移する状況は顕微鏡で直接観察できる(図4)。この様な系における粒子の集団Brown運動を研究することは、配位相転移の、もつとも、核心を衝く研究方法であろう。

すでに多くの写真を得ておるが、それらを解析して行くのは今後の課題である。

質疑討論

松田 密度の測定の精度を上げる方法はないか。

蓮 透過度，全反射を用いるopticalな方法がある。

ここで述べた測定法は初めてだ。

松田 3相は実現できないか。

蓮 密度は変わっているが、とびはないようだ。

引力がもっと強いAuコロイド(球状はできない)を用いると, potential barrierを越えて第一極小に入り, 凝集してしまうため不可能である。

吉田 低密度の場合 screening length はどれ位か, Wigner crystal はできていないか?

蓮 1000Å位。b.c.c. ができるかも知れない。

上田 soft core の計算機実験では, $n < 7$ では h.c.c. ができる。

蓮 コロイド系では引力が control できなくて, 強い引力の系を作れない。

高分子で橋渡しをした引力で結晶ができる。

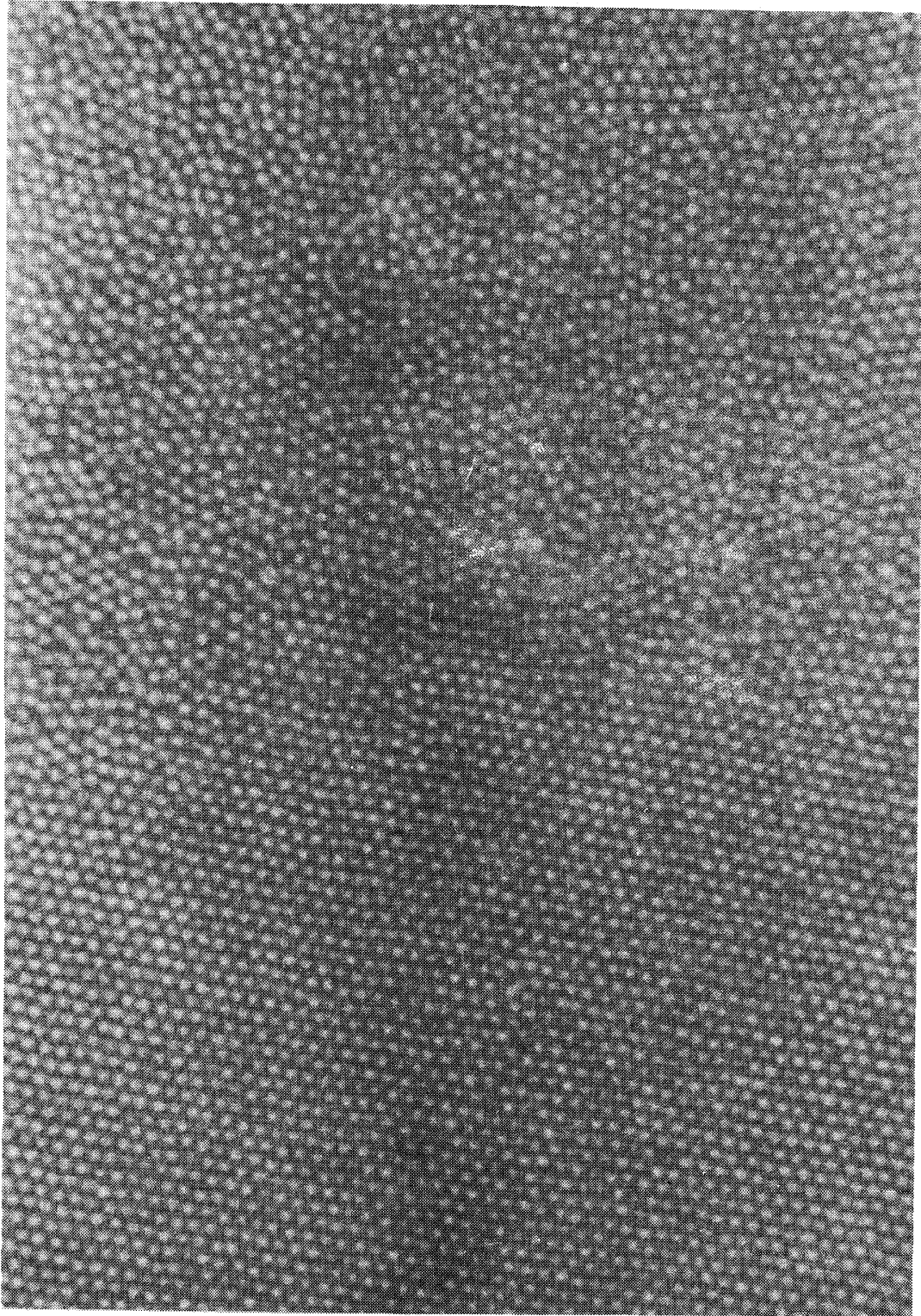


図 4. 単分散金コロイドにおける固液相境界,
下側に行くにしたがい沈澱が厚くなっており,
圧力が高くなっている。この写真は沈澱を底の
窓を透して観察したもの