

重力沈降過程におけるコロイド粒子の異常な自己集積現象（その2）

東工大 伊藤 峻、三好早希、石川正道

Anomalous behavior of particle self-assembling under gravitational sedimentation (No. 2)

Shun Ito, Saki Miyoshi and Masamichi Ishikawa

Dept. Innovative & Engineered Materials, Tokyo Institute of Technology

4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502 E-Mail: ishikawa@iem.titech.ac.jp

Abstract: A phase diagram of the gas-liquid condensation was created as a function of KCl concentration at a particle diameter of 3 μm , 0.10 vol.% in concentration, and 50:50 water/ethanol solvent at room temperature. The miscibility gap was observed in the concentration range from 1 to 250 μM . The coexistence of gas-liquid-solid (crystalline solid) was microscopically recognized from the peripheral to the center of the condensates. There was an upper limit of salt concentration where the phase separation disappeared, showing near critical behavior of macroscopic density fluctuation from 250 μM to 1 mM. These results add new experimental evidence to the existence of colloidal gas-liquid condensation and specify conditions of like-charge attraction between particles.

Key words; Gas-liquid phase separation, Like-charged colloids, Phase diagram, Osmotic pressure, Effective surface charge, Critical point

はじめに

コロイド分散系は、一般の分子のように気液固の相転移を起こすことが知られており、理論及び実験の両面において重要な研究対象となってきた。特に、同一符号をもつコロイド粒子の相分離、及び結晶化に関して、斥力相互作用コロイドであるが故の矛盾をはらんだ問題（気液相分離、ボイド形成など）が提起され、引力相互作用の存在が明らかにされ、その集積力の起源が何であるかに関する本質的な議論が続いている¹。このうち、荷電反発粒子の気液相分離ないしボイド形成の起源に関する研究は、粒子間に実効的な引力相互作用が働くことを直接意味する実験事実であるため、特に重視され、その真実性について検証されてきた。

Warren (2000)によると、コロイド粒子及び対イオンの電気的中和によって生み出される安定化エネルギーが、コロイド粒子の二体反発ポテンシャルによる粒子間反発に打ち勝つ引力相互作用を生みだし、ボイド（気液相分離）を生成する。この現象は、コロイド粒子及び対イオン、添加塩イオン間に働く多体相互作用によって説明された²。多体相互作用は、コロイドイオンの表面電荷が 10^4 以上となり、PB方程式の線形近似が成立しないような領域でより生じやすいと考えられている。このような条件は粒子直径が1 μm 以上のポリスチレン粒子において成り立つ。本研究では、表面電荷が非常に大きいポリスチレン粒子において、多体効果による気液相分離が生じるかどうかを検討したところ、明瞭な相分離構造を見出した。得られたコロイド相の不安定性について、静電相互作用に基づく気液臨界点の出現条件から検討した。

実験

用いた粒子は、1及び3 μm 直径のポリスチレン粒子（Duke社製）、密度1.05 g/cm^3 である。コロイド粒子は、Bio-Rad社製イオン交換樹脂を用いて脱塩したものをを用いた。コロイド集積の観察は、直径10 mm、深さ0.5 mmのガラス製セルに試料を充填して光学顕微鏡にて観察することによって行った。集積相の面積は、コロイド集積相の画像上での輝度が高いことを利用して、観察像を2値化して計測した。重力効果は、沈降平衡理論に基づいて水-エタノール混合溶媒の組成比を変化することによって制御した³。

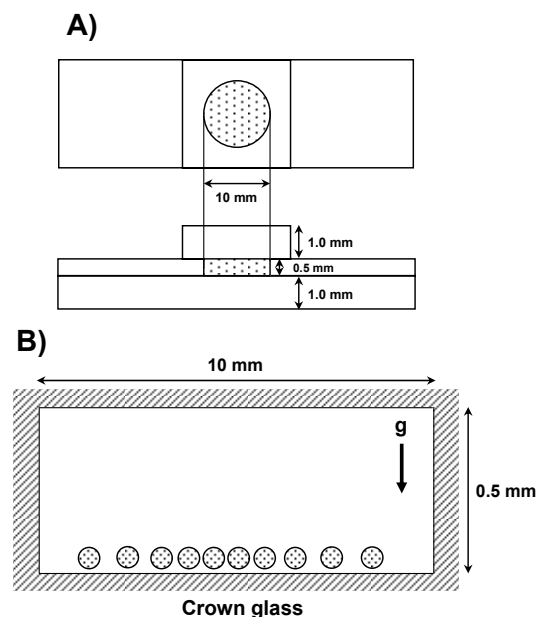


図1 コロイド集積のその場観察に用いたセル

結果と考察

粒子は、観察セルに充填後、約1時間で沈降平衡に到達し、その後さらに20時間以上にわたって水平方向にコロイド粒子が集積する模様が観察された^{1,3}。集積が平衡に達した状況では、容器の中心部に粒子が高密度に集積した液体相が見出された。特に初期粒子濃度が高い場合には、粒子が秩序化した結晶相が生成した。また、集積領域の外周部には粒子がほとんど存在しない気相領域が見出され、明瞭な気液界面が観察された。

次に、KCl溶液を加えて、分散液の塩濃度を変化させたところ、気液固の共存関係が変化し、図2に示すような相関係が観察された。塩濃度が低い領域では、気相、液相及び固相の3相共存領域が見出された。また、この時、250~500 μMの塩濃度の高い条件では、液相の構造に巨視的な密度ゆらぎがみいだされ、塩濃度の低い条件で見出された均一な液体相と甚だしく異なった様相を呈した(図3)。観察された巨視的な粒子密度のゆらぎは、この付近に気液臨界点が存在することを示唆すると考え、気液相分離におけるスピノーダル線を算出し、臨界点の位置を推定した。

スピノーダル線の計算には Warren (2000) 方法を用いた。スピノーダル線の計算には Warren (2000) の方法を用いた。Warrenによれば、コロイド粒子の相分離の起源は、コロイド粒子の分散媒中での自由エネルギーが、局所的なイオン強度(塩イオン濃度)に依存することにある。すなわち、コロイドイオンが、高い対イオン濃度の領域に向かってドリフトすることに理由がある。その領域には、他のコロイドイオンもまた、電気的中性の維持のために集積する。この時、コロイド粒子と塩イオンを含むコロイド分散液の全自由エネルギー F は、次式で表わされる。

$$F = F_{id} + F_{hc} + F_{ss} + F_{ms} + F_{mm}$$

ここで、 F_m はコロイドイオンと塩イオンとの静電相互作用の自由エネルギー、 F_{id} は併進エントロピーによる理想気体項、 F_{hc} は剛体球であることによる体積排除項、 F_{ss} は塩イオン同志の相互作用項、 F_{mm} はコロイドイオン間の反発相互作用項を表す。気液相分離の条件では、粒子間隔が広いことから、次式によって近似できる。

$$F \approx F_{id} + F_{ms}$$

近似された全自由エネルギーより、圧縮率 χ を求め、その値が負の場合に系は不安定化し、相分離が生じることから、 $\chi = 0$ の条件よりスピノーダ

ル線を求めた。結果を図4に示す。計算されたスピノーダル線にて臨界点を与える塩濃度は、1.31 mMとなり、実験値1 mMとよく一致した。この結果は、コロイド液体にも臨界点が存在することを意味し、極めて興味深い結果と言える。

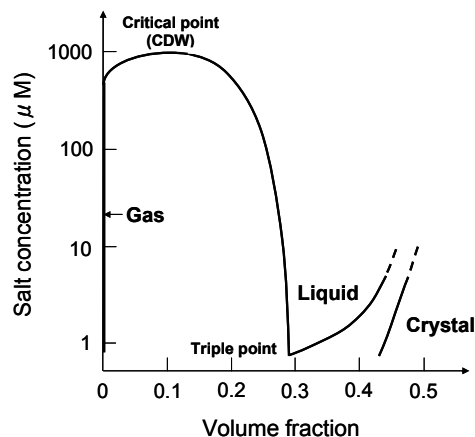


図2 二次元集積系における気液相分離相図。粒子サイズは3 μm、50%水-エタノール系³。

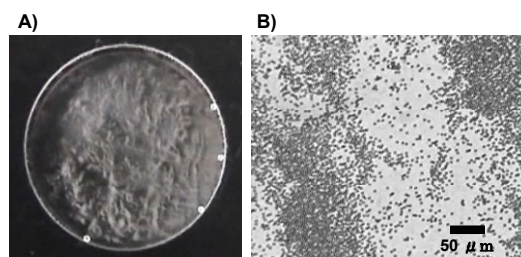


図3 塩濃度を増大させた時(250~500 μM)に生じた長距離に及ぶコロイド集積領域のゆらぎ。A) 巨視的観察画像。B) 同じく顕微鏡画像。

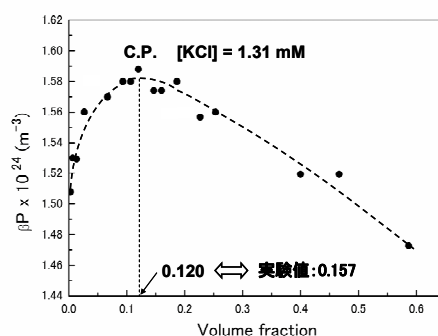


図4 二次元集積系における気液スピノーダ線。粒子サイズは3 μm、50%水-エタノール系。

参考文献

- 1) M. Ishikawa and R. Kitano, *Space Utiliz. Res.*, **25**, 309 (2009).
- 2) P.B. Warren, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4683 (2000).
- 3) M. Ishikawa and R. Kitano, *Langmuir*, **26**, in print (2010).