

IIII Kikuchi-Kossel 実験—微小重力下でのコロイド結晶形成 IIIII
(解説)

コロイド分散系の標準理論を再考する

曾我見 郁夫¹・篠原 忠臣¹・谷川 正幸¹・伊藤 研策²・山中 淳平³

Revisiting the Standard Theory of Colloidal Dispersions

Ikuo S. SOGAMI¹, Tadatomi SHINOHARA¹, Masayuki TANIGAWA¹,
Kensaku ITO² and Junpei YAMANAKA³

Abstract

The DLVO theory has long been accepted as the standard theory of colloidal dispersions. It can describe quantitatively well the stability and instability of concentrated dispersions. Recently, however, it turns out impossible to explain a variety of phenomena such as ordering formation and phase transitions in dilute dispersions of highly charged particles. Those phenomena require the colloid particles to have the interaction potential with the strong medium-range repulsion and weak long-range attraction. We review critically the existing theories of ionic solutions, argue over a new standard theory of colloid interaction which can describe the characteristics of dilute as well as concentrated dispersions, and propose experiments of laser diffraction and CCD photography in the Kibo module of ISS to verify the theory.

Keywords: Debye-Hückel theory, DLVO theory, Gibbs pair potential, Kibo experiment

Received 25 Dec. 2014, accepted 26 Feb. 2015, published 31 Apr. 2015

1. はじめに

大河アマゾンやドナウの本流は、黄土色の帯となって下流域に至り、今も河口付近に広大な堆積域を創り続けている。航空写真で見ると、その帯が海に流入し消滅する様を確認できる。この現象には、コロイド科学の基礎となる法則がひそんでいるのである。

大河の流れを染めている微粒子は帯電しており、クーロン斥力で互いに反発し合いながらブラウン運動を続け“安定な分散溶液系”を形成している。そのような分散系が海へ流入すると、海水中の塩イオンがコロイド粒子の表面電荷を遮蔽し、クーロン力を弱めてしまう。反発力を失った粒子はファンデルワールス引力の作用で凝集する。大きく凝集した粒界は、ブラウン運動が出来なくなり、沈降し堆積する。

このように、コロイド分散系の安定性と不安定性は、クーロン斥力と短距離の強いファンデルワールス引力を組み合わせることにより、理解することができる。この着想は、第二次世界大戦の混乱期にロシアの科学者 Derjaguin と Landau¹⁾ およびオランダの科学者 Verwey と Overbeek²⁾

によって、数理の体系に定式化された。この体系は DLVO 理論と名付けられ、永く「疎水コロイド分散系の標準理論」の役割を果たしてきた。

分散系に添加される塩の価数が大きいと、コロイド粒子の表面電荷は強く遮蔽され、粒子はファンデルワールス引力とボルン斥力の谷間である“DLVO ポテンシャルの第一極小”に急速に落ち込み凝集してしまう。この凝集効果は、添加塩の価数の 6 乗に比例する。DLVO 理論は、この経験則 (Schulze-Hardy 則) を数理的に証明することに成功した。これはコロイド科学に物理学の基礎を与えた画期的な成果であった。

DLVO 理論が成功したのは、比較的小さい電荷をもつ粒子の濃厚な系であり、そのような系で生じる非可逆的な凝集現象を、近距離の強いファンデルワールス力の発現として記述することは理にかなっている。それでは中長距離の現象はどうであろうか。塩の濃度を下げると、単分散系ではコロイド結晶が成長する。DLVO 理論は、これを“DLVO ポテンシャルの第二極小”によって粒子が捕

1 京都産業大学 理学部 物理科学科 〒603-8555 京都市北区上賀茂

Department of Physics, Faculty of Science, Kyoto Sangyo University, Kita-Ku, Kyoto 603-8555, Japan.

2 富山大学 大学院理工学研究部 〒930-8555 富山市五福 3190

Faculty of Science and Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.

3 名古屋市立大学 大学院薬学研究科 〒603-8555 名古屋市 瑞穂区 田辺 3-1

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, 3-1 Tanabe, Mizuho-Ku, Nagoya 467-8603, Japan.

(E-mail: sogami@cc.kyoto-su.ac.jp)

獲される現象と解釈した。この仮説は、塩濃度を上げると“第二極小は深くなり”コロイド結晶が安定化することを予言する。

この予言を検証するため、Hachisu ら³⁾はポリスチレンラテックス粒子の濃度と KCl 塩濃度の異なる分散溶液の状態を克明に観察し、相図を作成した。塩濃度が低い領域では、分散液はブラッグ回折により美しい虹彩色を発生し、コロイド結晶の形成が確認される。塩濃度の高い系では、共存領域を経て、虹彩色が失われたのである。すなわち、塩濃度を増加させると、結晶は安定性を失って溶解する。こうして、DLVO 理論の予言は、蓮の相図によって完全に否定された。

さらに長距離の現象はどうであろうか。Ise ら⁴⁾は、高電荷のラテックス粒子の希薄な分散系を限外顕微鏡で観測し、粒子が結晶領域と非結晶領域を形成することを見出した。さらに、彼らは結晶領域での粒子の間隔を測定した結果、粒子が溶液内で一様に分布しているとして粒子密度から計算される距離に比べて、測定から求めた粒子間距離が系統的に短縮していることを発見したのである。このコロイド結晶の収縮現象は、レーザー光^{6,7)}の菊池・コッセル回折法^{8,9)}でも確認されている。この現象を説明するためには、コロイド粒子の相互作用が中距離の斥力成分と共に長距離の引力成分を持っていなければならない。

中距離斥力と長距離引力をもつ系では、凝縮相と非凝縮相が共存する。これは多くの物理系で出現する普遍的な現象であり、コロイド溶液でも、気体状態と液体状態の間の相転移が起こることが予言される。Arora と Tata^{10,11)}は、巧みな化学的方法で、この気液相転移の存在を実証した。彼らは、濃度の異なるラテックス溶液にイオン交換樹脂を投入し、平衡に達した後さらに数日経過した状態を観察して「再帰的な気液相転移」を確認した。

その後、共焦点レーザー・スキャン顕微鏡の導入により、分散系の内部の観測が可能になった。軽水系での気相-液相分離に対応する現象として、軽水-重水で密度調節をしたラテックス系ではボイドの存在¹²⁾が確認され、その成長過程¹³⁾も観測されている。さらに、興味深い現象として、粒子の電荷数に関して液相-固相-液相の再帰性相転移がシリカ系¹⁴⁾とラテックス系¹⁵⁾で観測されている。観測手段が、光学観測から超小角 X 線散乱や中性子散乱と広がり、変化に富む長距離の現象が見出されている^{16,17)}。

Tata¹⁸⁾は、希薄な分散系で、高い表面電荷をもつラテックス粒子のブラウン運動を記録した。そこには、2 個の粒子が接近して対となったり、対から離れ再び対を形成したりする可逆的な過程が数多く映されている。さらに、このような対状態と共に、3 個以上の粒子の会合状態も記録されている。これらの現象は、長距離引力の存在を直接的に実証するものである。

DLVO 理論は、濃厚なコロイド分散系の中距離現象を、定量的に記述する標準理論である。しかし、希薄な分散系

で発見された長距離引力の現象は、この理論の適用限界の外にある。したがって、我々は DLVO 理論の中距離現象に対する優れた構造を保持しつつ、長距離引力の現象を記述する新たな標準理論を構築しなければならない。長距離引力の現象が発見されて以降、コロイド粒子の相互作用を巡って論争が始まり、今なお混乱が続いている。これは、仮説と検証を繰り返して進化する科学の宿命であり、厳密な数理的論証と客観的な精密実験によって克服しなければならない。この論考の一つの目的は、イオン性溶液の研究の歴史を振り返り、コロイド分散系の新たな標準理論として相応しい数理の形式を提示することである。

注目すべきことに、イオン性溶液研究に必要な形式と基本概念は殆んどすべて Debye-Hückel (DH) 理論^{19, 21)}で準備されている。特に、三つの熱力学関数、内部エネルギー、ヘルムホルツ自由エネルギー、ギブズ自由エネルギーが計算され丁寧に吟味されているのである。これとは対照的に、コロイド分散系の研究の歴史は、それらの関数を個別的に用いて理論を構築する過程であった。

コロイド分散系に対ポテンシャルの概念を初めて導入したのは英国の科学者 Levine と Dube^{22, 23)}であり、彼らは系の内部エネルギーを計算している。これを批判した DLVO 理論の研究者たちは、小イオン気体のヘルムホルツ自由エネルギーに着目し、それから純斥力の対ポテンシャルを導出した。しかし、コロイド分散系中の小イオン気体は浸透圧平衡にあり、その状態はギブズ自由エネルギーで記述すべきである。このような視点から、筆者ら²⁴⁻²⁷⁾はギブズ自由エネルギーから強い中距離斥力と弱い長距離引力をもつ対ポテンシャルを導き出した。

この論考のもう一つの目的は「なぜ DLVO の研究者たちはギブズ自由エネルギーを考察しなかったのか？」を問うことである。卓越した研究者たちが、ギブズ自由エネルギーを取り扱わなかったことには、何らかの理由があったのに相違ない。コロイド分散系の標準理論を正統に発展させるには、その理由を明確にしなければならない。

2 イオン性溶液研究の略史はじめに

強電解質研究の基礎である DH 理論の構造と基本概念を詳しく丁寧に論じておく。その上で、コロイド分散系の変遷を概観し、そこで使われる熱力学関数の分析と対比を行う。

2.1 デバイ・ヒュッケル (DH) 理論

強電解質中では、正と負の小イオンが互いに反対符号の小イオンを引き付けつつ熱運動を行っている。平均的にみると、個々のイオンは反対符号のイオンの雲 (ionic atmosphere) をまわって運動している。その結果、正負のイオンがつくる電場は互いに打ち消し合って弱

められ、溶液中の平均電位 ψ は線形化された Poisson-Boltzmann (PB)方程式

$$(\nabla^2 - \kappa^2)\psi = 0 \quad (1)$$

を満たす。ここで κ はデバイの遮蔽因子であり

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T V} \sum_j z_j^2 N_j \quad (2)$$

と定義される。 ϵ は溶液の誘電率であり、 N_j/V は電荷 z_j をもつ小イオンの数密度である。

デバイの遮蔽因子の微分に関して、公式

$$-V \frac{\partial \kappa}{\partial V} = -T \frac{\partial \kappa}{\partial T} = e^2 \frac{\partial \kappa}{\partial e^2} = \sum_j N_j \frac{\partial \kappa}{\partial N_j} = \frac{1}{2} \kappa \quad (3)$$

が成り立つ。以下で、熱力学関数を微分する際には、この公式が有用となる。

溶液中の一個のイオンを任意に選び、その位置を原点としよう。そのまわりでの平均電位 ψ は

$$\psi(r) = \frac{z_j e}{\epsilon r} e^{-\kappa r} = \frac{z_j e}{\epsilon r} - \frac{z_j e \kappa}{\epsilon} + \dots \quad (4)$$

と求められる。この電位の指数関数から分かるように、イオン雰囲気（イオン雲）の厚みが遮蔽因子の逆数で決まる。

(4)式の右辺の第2項は、イオン雰囲気（イオン雲）がもつ相対的な電位であり、この電位が原点の電荷 ($z_j e$) に対して持つエネルギーは ($z_j e$)($-z_j e \kappa / \epsilon$) である。これを溶液中のすべてのイオンについて和を取ると、内部エネルギーの電気成分 E^{el} が

$$E^{el} = \frac{1}{2} \sum_j (z_j e) \left(-\frac{z_j e \kappa}{\epsilon} \right) N_j = -\frac{1}{8\pi} k_B T V \kappa^3 \quad (5)$$

と求められる。1/2 は二重計算を防ぐ因子である。ヘルムホルツ自由エネルギー F と内部エネルギー E は、ルジャンドル変換で

$$F = E - TS = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_j} \quad (6)$$

と関係づけられている。したがって、ヘルムホルツ自由エネルギーの電気成分 F^{el} は微分方程式

$$F^{el} - T \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial T} \right)_{V, N_j} = E^{el} \quad (7)$$

を満たす。この方程式を解くことによって、その電気成分は

$$F^{el} = -\frac{1}{12\pi} k_B T V \kappa^3 \quad (8)$$

と定められる。この結果は、デバイの充電法の関係式

$$e^2 \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial e^2} \right)_{T, V, N_j} = E^{el} \quad (9)$$

を利用しても、容易に確かめることが出来る。ギブズ自由エネルギー G とヘルムホルツ自由エネルギー F はルジャン

ドル変換で

$$G = F + PV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_j} \quad (10)$$

と結ばれている。したがって、両者の電気部分は、関係式

$$G^{el} = F^{el} - V \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial V} \right)_{T, N_j} \quad (11)$$

を満たし、ギブズ自由エネルギーの電気部分 G^{el} は

$$G^{el} = -\frac{1}{8\pi} k_B T V \kappa^3 \quad (12)$$

と定められる。

また、 G が小イオンの化学ポテンシャルの総和であるから、その電気部分は

$$G^{el} = \sum_j N_j \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial N_j} \right)_{T, V} \quad (13)$$

と与えられる。これから、公式(3)を利用して(12)式の結果が確認できる。

二つの自由エネルギーの差から小イオン気体の浸透圧に対する状態方程式

$$P = \frac{G - F}{V} = k_B T \left[\frac{1}{V} \sum_j N_j - \frac{\kappa^3}{24\pi} \right] \quad (14)$$

が求められる。右辺の第1項はファン・ホッフ項であり、第2項は正負のイオンが互いに引きあうために生じる浸透圧降下を表している。

一様な熱力学系では、 G は F から二つの異なる道筋を経由して導出することが出来る。その一つは、(10)式のようにルジャンドル変換を行うものであり、もう一つは、(13)式のように化学ポテンシャルの総和をとるものである。DH理論では、小イオンの集団はイオン雰囲気をまとう有効粒子気体であり、“一様性”と“加法性”を保持している。したがって、強電解質系には熱力学の諸概念を厳密に適用することが許されるのである。ここで、(5)式と(12)式が一致することに注目しよう。すなわち、DH理論で記述される強電解質系では、強い関係式

$$G^{el} = E^{el} \quad (15)$$

が成立する。この関係は、次のような一般的な考察から証明することが出来る。まず遮蔽因子 κ と(8)式の F^{el} は変数 T と V に関して、積 VT の関数であることに注意しよう。これから、(7)式の左辺と(11)の右辺は一致する。したがって、(7)式の右辺の E^{el} と(11)の左辺の G^{el} は一致する。

この考察から明らかなように、(15)式の関係は、小イオン気体がもつ対称構造に根差している。これは、極めて“強い縛り”である。後に見るように、コロイド分散系でも類似の強い関係が成立する。

2.2 DH 理論のコロイド系への適用の歴史

DH 理論を直接発展させて, コロイド分散系を記述しようと試みたのは, Langmuir²⁸⁾ である. 彼は, (14)式の浸透圧項に着目して, 電気作用がコロイド粒子に引力の効果を与えると推測した. しかし, 彼はコロイド粒子の対ポテンシャルの導出は試みていない.

歴史的には, コロイド分散系の熱力学関数を解析的に導出するために, DH 理論の平均場理論の手法がほぼそのままの形で採用されてきたのである. ここで, その流れを概観する. ただし, 次節で行われる考察との重複をさけ, 具体的な計算は示さない.

既に述べたように, コロイド分散系の記述に平均場理論を適用し粒子の対ポテンシャルを最初に導いたのは, Levine と Dube^{22), 23)} である. 彼らは, コロイド粒子が静的に配列する溶液中の小イオン気体の内部エネルギーを計算している. Levine-Dube (LD) 理論の対ポテンシャルは中距離の斥力と長距離の引力を持つ. 残念ながら, 彼らは内部エネルギー E の計算で留まってしまった. 小イオン気体のエントロピー効果を取り入れるためには, 少なくとも, ヘルムホルツの自由エネルギー F まで計算することが必要であった.

LD 理論を分析した DLVO の研究者たちは, 内部エネルギー E に(6)式のルジャンドル変換を適用してヘルムホルツ自由エネルギー F を計算した. 彼らの手法は正しい. 何故ならば, コロイド分散系の温度 T は, 圧倒的に大きい自由度をもつ溶媒によって値が定まる熱力学変数であるからである. したがって, F を変数 T で微分してエントロピーを計算し, ルジャンドル変換によって F を決定することが許される.

DLVO の研究者たちは, そのようにして計算した ヘルムホルツの自由エネルギーから, 純斥力の対ポテンシャルを容易に求めることが出来た. 彼らは, それをファンデルワールス引力のポテンシャルと合わせて DLVO の形式を提唱し, 分散系の安定性と不安定性の記述に成功したのである. そして, 彼らは立止ってしまった.

Levine と Dube が内部エネルギーの計算で立ち止まったように, DLVO の研究者たちはヘルムホルツの自由エネルギーで計算を終えてしまっている. そこで思考を停止しているのである. これは何故なのであろうか? この疑問に答えるためには, 実際にもう一歩計算を進めなければならない.

3 熱力学関数と対ポテンシャル実験装置

簡単のために, 単分散系を考察しよう. コロイド粒子は有効半径 a と有効電荷 Z もつ有効粒子として扱われる. 溶液中の粒子数は N とし, 電荷数 z_j の小イオンの数は N_j であるとする. 有効粒子が静的な配位をとる希薄な分散系では, 小イオンの気体が“化学的かつ熱的な平衡状態”にあると仮定する.

位置 R_n にある粒子の電荷密度を $\rho_n(r)$ とすると, 分散系

内部の平均電位 ψ は, 線形化された非斉次の PB 方程式

$$\epsilon(\nabla^2 - \kappa^2)\psi(r) = -4\pi \sum_n Z e \rho_n(r) \quad (16)$$

を満たし

$$\psi(r) = \sum_n \frac{Z^* e}{\epsilon|r - R_n|} \exp\{-\kappa|r - R_n|\} \quad (17)$$

と求められる. ここで

$$Z^* = Z \frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a} \quad (18)$$

であり, 有効電荷 Z との差異は表面電荷密度をディラックの δ 関数に選んだために生じる形状因子である.

コロイド分散系中の小イオン気体の三種類の熱力学関数をまとめて, $\mathcal{F} = E, F, G$ と表すことにする. 電場と小イオンの自由度を積分することによって, 熱力学関数 \mathcal{F} は

$$\mathcal{F}^{el} = \mathcal{F}_0^{el} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} U^{\mathcal{F}}(R_{mn}) + \sum_n V^{\mathcal{F}} \quad (19)$$

と表される. ここで, $R_{mn} = |R_m - R_n|$ は m 番目と n 番目の粒子の間の中心間距離である. また $U^{\mathcal{F}}(R)$ と $V^{\mathcal{F}}$ は, それぞれ熱関数 \mathcal{F} に関する「粒子間の対ポテンシャル」および「粒子がイオン雰囲気の中でもつ自己エネルギー」と解釈される. \mathcal{F}_0^{el} は小イオンのみからの寄与であり, DH 理論の E^{el} , F^{el} および G^{el} に対応する量である.

3.1 E 対ポテンシャル

コロイド分散系は複雑な構造を持っているが, その内部エネルギーの電気成分は, 電気エネルギー密度を分散系全体で積分することにより

$$E^{el} = \frac{\epsilon}{8\pi} \int (\nabla\psi(r))^2 dV \quad (20)$$

と与えられる. これに(17)式の平均電位を代入して, 積分を実行することにより, 対ポテンシャルの関数形が

$$U^E(R) = \frac{Z^* e^2}{\epsilon} \left[\frac{\kappa a \coth(\kappa a)}{R} - \frac{1}{2} \kappa \right] e^{-\kappa R} \quad (21)$$

と定められる. この対ポテンシャルは, 遠距離の強い引力成分をもつ. しかし, 中距離の斥力の強さは十分でなく, ファンデルワールス引力と組み合わせて Schulze-Hardy 則を説明することができない. また, これは近年の実験で見出されている長距離の弱い引力現象を記述するには強すぎるのである.

3.2 F 対ポテンシャル

ルジャンドル変換の(6)式に, $\mathcal{F} = E$ および $\mathcal{F} = F$ に対する分解式(19)を代入すると, 対ポテンシャル U^F に対

する微分方程式

$$U^F - T \left(\frac{\partial U^F}{\partial T} \right)_{V, N_j, Z} = U^E \quad (22)$$

が出る。関数 U^E は複雑であり、この方程式を解くことは難しい。しかし、次の関数

$$U^F(R) = \frac{Z^{*2} e^2}{\epsilon} \frac{1}{R} e^{-\kappa R} \quad (23)$$

を代入して、変数 T はパラメーター κ にのみ含まれることに注意すると、(22) 式が成立することを容易に確かめることができる。また、(9) 式の充電公式を用いて、(23) 式を確認することも容易である。

この簡潔な形をした $U^F(R)$ が、DLVO の電氣的な対ポテンシャルである。これは純斥力ポテンシャルであり、(21) 式に含まれていた引力部分が小イオン気体のエントロピー効果によって完全に打ち消されることが判明する。DLVO 理論は、この遮蔽されたクーロン型の強い純斥力ポテンシャルを強い近距離のファンデルワールス引力のポテンシャルと組み合わせて、コロイド粒子の相互作用を記述し、コロイド分散系の凝集現象を説明することに成功した。

LD 理論と DLVO 理論の対ポテンシャルの近距離での振る舞いは $U^F(R) \propto 1/R$ と $U^E(R) \propto (\kappa a)/R$ である。後者がもつ因子 (κa) が Schulze-Hardy 則の導出を不可能にしてしまうのである。

3.3 ルジャンドル変換と G 対ポテンシャル

先に述べたように、強電解質系の DH 理論では内部エネルギー E と共に二種類の自由エネルギー F と G の双方が導出されている。それなのに、なぜ DLVO の研究者たちは、ヘルムホルツ自由エネルギーの計算で止まり、ギブズ自由エネルギーの導出を行わなかったのであろうか。これは大きな謎である。しかも、永い間、この謎を解こうと試みた研究者も居なかった。これもまた謎である。

これらの謎を解くために、DH 理論の手法をそのままコロイド分散系に適用して、ヘルムホルツ自由エネルギー F からギブズ自由エネルギー G を導出してみよう。ここで、まず我々はコロイド分散系の G と F が、ルジャンドル変換 (10) で関係づけられていると仮定するのである。

変換式 (10) に、 $\mathcal{F} = F$ および $\mathcal{F} = G$ に対する分解式 (19) を代入すると、対ポテンシャル U^F と U^G に対する方程式

$$U^G = U^F - V \left(\frac{\partial U^F}{\partial V} \right)_{T, N_j} \quad (24)$$

が導かれる。この右辺の微分 V を形式的に実行することは容易である。その結果として求められる対ポテンシャルを、出所を明記することにして $U^G(R)|_L$ と表すことにすると、我々は

$$U^G(R)|_L = \frac{Z^{*2} e^2}{\epsilon} \left[\frac{\kappa a \coth(\kappa a)}{R} - \frac{1}{2\kappa} \right] e^{-\kappa R} \quad (25)$$

を得る。これは (21) 式の $U^E(R)$ に他ならない。

すなわち、形式的なルジャンドル変換を適用して求めたギブズ自由エネルギーの対ポテンシャルは

$$U^G(R)|_L = U^E(R) \quad (26)$$

のように、内部エネルギーの対ポテンシャル $U^E(R)$ に逆戻りしてしまうのである。

この関係は、DH 理論の (15) 式に対応する強い縛りであり、対称性の考察から導かれる。まず、(23) 式 U^F が遮蔽因子 κ を介して熱力学変数の積 TV の関数であることに注意しよう。そのため、(22) 式の左辺と (24) 式の右辺は一致するから、(22) 式の右辺の U^E と (24) 式の左辺で与えられる $U^G|_L$ が等しくなる。

ここでの考察から明らかのように、コロイド分散系に対する DLVO 理論の諸関数は、熱力学変数 T と V にそれらの積 TV を通して依存している。この数学的構造は、強電解質系の DH 理論と同じである。しかし、物理的には、コロイド分散系を強電解質系と同等に取り扱うことは出来ない。

強電解質系の場合は、系が一様性と相加性を保つために、変数 T と V は共に熱力学変数であり、これらの変数に関する熱力学関係式を利用することが許される。しかし、コロイド分散系の場合、 T と V は物理的には異なる特性の量であると解釈しなければならない。大きい自由度を持つ溶媒が熱浴として働くため、コロイド粒子が造る環境中の小イオン気体にとっても (局所的な heating-up を平均化すれば) 温度 T は良い熱力学変数となる。他方、分散系中のコロイド粒子からの相互作用は小イオン気体に対して (平均化しても除去不可能な) 非一様な環境を造るため、体積 V を一様性が前提となる熱力学変数と見なすことは不可能であり、パラメーターと解釈すべき量である。

したがって、DH 理論の概念と形式をコロイド分散系に応用する場合、熱力学変数である温度 T に関しては適用が可能であり、 T 微分を含むルジャンドル変換 (22) でヘルムホルツ自由エネルギーの対ポテンシャル $U^F(R)$ を導出することは許される。しかし、 V 微分を含むルジャンドル変換 (23) を適用してギブズ自由エネルギーの対ポテンシャル $U^G(R)|_L$ を求めることは許されない。

ここで、第 1 節で提起した疑問「なぜ DLVO の研究者たちはギブズ自由エネルギーを考察しなかったのか？」を思い起こそう。この疑問に対して、二通りの答えが考えられる。その一つは、上記のような論証から体積 V は熱力学変数でないと解釈して、彼らはルジャンドルの変換式 (23) の適用を断念したというものである。そして、もう一つの考えは、この変換を実際に行って $U^G(R)|_L$ 式のような非物理的な結果を得てしまった上で、その適用を断念したというものである。その何れかは判定することが出来ない。

何れにせよ、DLVO の研究者たちがヘルムホルツ自由エネ

ルギーの対ポテンシャル $U^F(R)$ の導出で立止ってしまった歴史の裏には, このような物理的な理由があったと考えることが出来る. しかも, 長距離引力の存在を示す実験事実が当時なかったため, 彼らには性質の良い純斥力の対ポテンシャル $U^F(R)$ を越えて進まなければならない必然性はなかったのである.

しかし, 我々には更にワンステップ踏み出さなければならない必然性がある. それが長距離の引力成分が存在することを示す実験事実であり, “コロイド粒子の環境の中で小イオン気体は浸透圧平衡にある”という認識である. ギブズ自由エネルギーを計算することによって, その対ポテンシャルが強い中距離斥力と共に弱い長距離引力をもつ可能性を確認しなければならない. 二つの自由エネルギーの間には, それらを結ぶ二つのルートが存在することに注意しよう. 熱力学が厳密に適用可能な系では, それらは同じ帰結をあたえるが, 体積 V の吟味で明らかであるように, コロイド分散系は非一様な物理系である. したがって, 化学ポテンシャルの総和をとる方法は, ルジャンドル変換の結果とは異なる対ポテンシャルをもたらしてくれる可能性がある. これを次節で確かめよう.

4 ギブズ自由エネルギー

ここで, 我々は DH 理論の平均場描像を適切に拡張しなければならない. コロイド粒子は “対イオンの衣を着た有効粒子” であり, その有効粒子がつくる非一様な環境中を小イオンは運動している. そのような分散溶液内部では, 小イオン気体と粒子の配位がつくる環境が, 化学平衡と浸透圧平衡の状態にあると見なすことが出来る. したがって, そのような平衡状態を記述する熱力学量は, 可能な環境の揺らぎからの寄与も考慮したギブズの自由エネルギーでなければならない. コロイド分散系が全体として電氣的に中性であることを表す条件式は

$$\sum_j z_j N_j + NZ = 0 \quad (27)$$

となる. この式で, 粒子数 N が固定されるのに対して, “有効電荷 Z が揺らぎ変化する”ことに注意しなければならない. 小イオン気体の数 N_j が熱力学変数であるように, 巨大イオンであるコロイド粒子の有効電荷 Z が熱力学変数となるのである.

コロイド粒子の表面 (容器の壁面も含む) には溶液内部から引き戻された対イオンが凝縮している. そのような凝縮層の内部の対イオンは, 溶液内部の小イオン気体と浸透圧平衡の状態にある. 溶液内部の小イオン数のゆらぎは, 化学ポテンシャルによって支配される. (27) 式の電氣的中性条件は, 小イオン数の変動が表面電荷の変化に連動していることを示している. そこで, コロイド粒子の表面電荷数を平均的に支配する熱力学変数として “有効電荷の化学ポテンシャル” とい

う概念を導入する. 小イオン数 N_j の揺らぎの尺度は, 自由エネルギーを N_j で微分して求められる化学ポテンシャルによって与えられる. そこで, 有効電荷 Z の揺らぎを量る新たな尺度を導入しなければならない. 我々は, 自由エネルギーの Z による微分によって “有効電荷の化学ポテンシャル” を定義する.

コロイド分散系のギブズ自由エネルギーを, 小イオンの化学ポテンシャルとコロイド粒子の有効電荷の化学ポテンシャルの総和と定義しよう. その総和は, 系の電氣的中性条件を破らないように取らなければならない. そこで, 小イオン数 N_j と有効電荷数 Z を軸とする空間中に, 電氣的中性条件を表す (27) 式が張る平面を想定する. その平面からはみ出さないように小イオン数と有効電荷数を変化させる微分演算は

$$D = \sum_j N_j \frac{\partial}{\partial N_j} + Z \frac{\partial}{\partial Z} \quad (28)$$

と与えられる. ここで, N_j と Z に関する偏微分は, それぞれ Z と N_j を固定して取られる. 実際, この演算子 D を作用させても, 電氣的中性条件の (27) 式が形を変えないことが容易に確かめられる. これは, 拘束条件(27)式と無矛盾な演算であり, 弱い意味での “共変微分” と解釈することができる.

こうして, 揺らぐ有効電荷のつくる環境中の小イオン気体もつギブズ自由エネルギーの電気部分 G^{el} は, ヘルムホルツ自由エネルギーの電気部分 F^{el} から

$$\begin{aligned} G^{el} &= DF^{el} \\ &= \sum_j N_j \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial N_j} \right)_{T,V,Z} + Z \frac{\partial F^{el}}{\partial Z} \end{aligned} \quad (29)$$

と求めることができる.

この表現式は, 形式的に 2.1 節の(13)式

$$G^{el} = \sum_j N_j \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial N_j} \right)_{T,V} \quad (30)$$

がコロイド分散系でも成り立つと仮定することからも導出することが出来る. この式で, N_j に関する微分は, 有効電荷 Z を固定していないことに注意しよう. そこで, 有効電荷 Z を経由する微分と, それとは独立な微分に分ける. 有効電荷が中性条件の (27) 式を介して小イオン数に依存していることから,

$$\sum_j N_j \left(\frac{\partial Z}{\partial N_j} \right)_{T,V} = Z \quad (31)$$

が成り立つ. これから, 有効電荷 Z を経由する微分の寄与が (29) 式の最後の項を与えることが分かる. 一般化された化学ポテンシャルの総和式 (29) にギブズ自由エネルギーの分解式(19) を代入することにより, 対ポテンシャル $U^G(R)$ の方程式が

$$U^G(R) = \sum_j N_j \left(\frac{\partial U^F(R)}{\partial N_j} \right)_{T,V,Z} + Z \frac{\partial U^F(R)}{\partial Z} \quad (32)$$

と求められる。この式の計算は容易であり、ギブズの対ポテンシャルが

$$U^G(R) = \frac{Z^{*2}e^2}{\epsilon} \left[\frac{1 + \kappa a \coth(\kappa a)}{R} - \frac{1}{2}\kappa \right] e^{-\kappa R} \quad (33)$$

と決定される。この対ポテンシャルは、強い中距離斥力と弱い長距離引力の成分を持っている。

三つの熱力学関数から導出される対ポテンシャル $U^E(R)$ および $U^G(R)$ の間には関係式

$$U^G(R) = U^F(R) + U^E(R) \quad (34)$$

が成り立つ。これらの対ポテンシャルの振る舞いが **Fig. 1** に表されており、ギブズの対ポテンシャル $U^G(R)$ は DLVO 理論と LD 理論の対ポテンシャルの長所を受け継いでいる。

Figure 2 には、 $U^G(R)$ の塩濃度依存性が示されている。

5. 議論

コロイド分散系は複雑な熱力学系であり、その研究の歴史は混乱に満ちている。この論考では、その歴史を批判的に振り返ることにより、分散系の記述に適した熱力学関数を選び

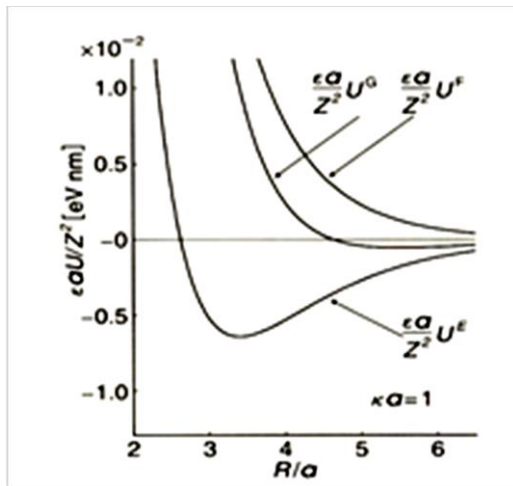


Fig.1 Three Pair Potentials

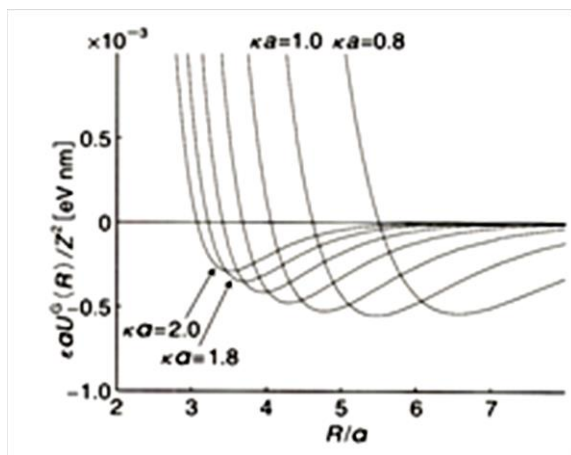


Fig.2 Gibbs Pair Potential

簡潔な数理の体系を構成した。この体系は、異なる粒子濃度のすべての分散系に適用が可能であり、濃厚系での DLVO 理論の長所を失うことなく、希薄系で見出された長距離引力現象を記述することができる。

この理論の要諦は、コロイド分散系を「ゆらぐ有効電荷をもつ粒子の環境と化学的・熱的平衡状態にある小イオン気体」の系と同定し、分散系のギブズ自由エネルギーを「小イオンと有効電荷の化学ポテンシャルの総和」によって計算したことである。ここで導入された“有効電荷の化学ポテンシャル”が理論構成の鍵となる新しい概念である。この概念は、分散系が電気的中性条件を満たすことからの直接的な帰結であり、多分散のコロイド系をはじめ DNA やたんぱく質などの生体高分子を含む一般的な巨大イオン溶液にも適用可能な概念であることを強調しておきたい。

このように、我々は DLVO 理論の長所を失うことなく、その長距離での欠点を補う理論形式を構成することに成功した。今後は、この新しい理論体系の適用範囲を明確にし、更に発展させるため、精密な実験を行わなければならない。ポリスチレンラテックスは、単分散度が高く扱い易い。しかし、新しい理論の普遍性を確かめるためには、これとは異なるコロイド粒子系での実験が必要となる。とくに、ラテックス粒子を合成する過程で残留する可能性がある高分子による枯渇力の効果を丁寧に排除しなければならない。そのためには、シリカ¹⁵⁾ やチタニアのような無機粒子の分散系の研究が必要となる。国際科学ステーションの『きぼう』は、比重の大きいコロイドの研究を可能にする唯一無比の微小重力環境である。レーザー光を用いる菊池・コッセル回折法²⁹⁻³²⁾ や CCD カメラによるその場観測³³⁾ により、種々のコロイド分散系の精密な構造解析を遂行したい。

参考文献

- 1) B.V. Derjaguin and L. Landau: Acta. Physicochim. URSS, **14** (1941) 633.
- 2) E.J.W. Verwey and Th.G. Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, 1948.
- 3) S. Hachisu, Y. Kobayashi and A. Kose: J. Colloid Interface Sci., **42** (1973) 342.
- 4) N. Ise and T. Okubo: Acc. Chem. Res., **13** (1980) 303.
- 5) S. Doshio, N. Ise, K. Ito, S. Iwai, H. Kitano, H. Matsuoka, H. Nakamura, H. Okumura, T. Ono, I.S. Sogami, Y. Ueno, H. Yoshida and T. Yoshiyama: Langmuir, **9** (1993) 394.
- 6) T. Yoshiyama, I.S. Sogami and N. Ise: Phys. Rev. Lett., **53** (1984) 2153.
- 7) T. Yoshiyama and I.S. Sogami: Phys. Rev. Lett., **56** (1986) 1609.
- 8) S. Kikuchi: Jpn. J. Phys., **5** (1938) 83.
- 9) W. Kossel, V. Loek and H. Voges: Zeit fur Physik, **94** (1935) 139.
- 10) A.K. Arora, B.V.R. Tata, A.K. Sood and R. Kesavamoorthy: Phys. Rev. Lett., **60** (1988) 2438.
- 11) B.V.R. Tata, M. Rajalakshmi and A.K. Arora: Phys. Rev. Lett., **69** (1992) 3778.

- 12) K. Ito, H. Yoshida and N. Ise: *Science*, **269** (1994) 66.
- 13) H. Yoshida, N. Ise and T. Hashimoto: *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 10146.
- 14) J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise and T. Hashimoto: *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 5806.
- 15) A. Toyotama, T. Sawada, J. Yamanaka and K. Kitamura: *Langmuir*, **19** (2003) 3236.
- 16) 伊勢典夫, 曾我見郁夫: 「高分子物理学—巨大イオン系の構造形成」, 朝倉物理学大系, 朝倉書店, 2004.
- 17) N. Ise and I. S. Sogami: *Structure Formation in Solution*, Springer, 2005.
- 18) B. V. R. Tata et al, *Solid State Comm.* **147** (2008) 360
- 19) P. Debye and E. Hückel: *Physik. Z.*, **24** (1924) 185, 305, **25** (1924) 97.
- 20) R.H. Fowler and E.A. Guggenheim: *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, 1956, Chap. 9.
- 21) D. A. McQuarrie: *Statistical Mechanics*, Harper Collins Publishers, 1973, Chap. 15.
- 22) S. Levine and G. P. Dube: *Trans. Faraday Soc.*, **35** (1939) 1125, 1141.
- 23) S. Levine and G. P. Dube: *Phil. Mag.*, **29** (1940) 105; *J. Chem. Phys.*, **46** (1942) 239.
- 24) I. Sogami: *Phys. Lett. A*, **96** (1983) 199.
- 25) I.S. Sogami and N. Ise: *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 6320.
- 26) I.S. Sogami, M.V. Smalley and T. Shinohara: *Prog. Theor. Phys.*, **113** (2005) 235.
- 27) I. S. Sogami: *Chemistry Letters*, 2012.
- 28) I. Langmuir: *J. Chem. Phys.*, **6** (1938) 873.
- 29) 曾我見郁夫, 愿山毅: *固体物理*, **24** (1989) 583.
- 30) I.S. Sogami and T. Yoshiyama: *Phase Transition*, **21** (1990) 171.
- 31) T. Yoshiyama and I.S. Sogami: *Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids*, ed. A.K. Arora, B.V.R. Tata, VCH Publishers, Inc. 1996, Chap 3, p.41.
- 32) T. Shinohara, H. Yamada, I.S. Sogami, N. Ise and T. Yoshiyama: *Langmuir*, **20** (2004) 5141.
- 33) M. Ishikawa and R. Kitano: *Langmuir*, **26** (2010) 2438.