

混合溶媒中における荷電コロイド間相互作用

(京大理) 岡本隆一*, 小貫明

【はじめに】

混合溶媒中においては塩濃度、温度、溶媒組成を変化させることにより荷電コロイド間相互作用をコントロール出来る。水-有機溶媒混合溶媒においては、イオン1個あたりの溶媒和自由エネルギーは多くの場合熱エネルギー $k_B T$ を大きく超え、溶媒組成にも大きく依存する。従来の混合溶媒中における荷電コロイド間相互作用の理論的研究においては、溶媒和相互作用が無視されてきたが、我々はこの効果を取り入れたモデルを構築し、コロイド間相互作用を調べた。

【結果】

通常コロイド表面は、溶媒のどちらか一方に対して(もう一方に比べて)親和性を持つため、コロイド周囲は溶媒組成が不均一になる。この不均一性のためにコロイド間には引力が働く。したがって単純化するとコロイド間相互作用は、この引力とクーロン相互作用(斥力)の競合となる。一般にはイオンと溶媒の溶媒和相互作用のために、二つの力を独立なものとして扱うことは出来ない。我々はイオンの選択的溶媒和を考慮した Ginzburg-Landau モデルに基づいて、2個の荷電コロイド間に働く力を調べた。まず線形解析を行ったところ、二つの特徴的長さがあらわれた。これらは、溶媒和相互作用を無視した場合には Debye 長 κ^{-1} および溶媒の相関長 ξ に一致する。 $\kappa\xi$ が大きく(小さく)なると相互作用は引力的(斥力的)になる(正確にはコロイド表面の電荷密度、溶媒親和性にも依存する)。また非線形効果として、水-有機溶媒混合系においてはイオンの溶媒選択性は非常に大きく、少量の親水性塩を加えた場合に溶液の相挙動を大きく変化させる¹。そのような状況下では、塩無しならば一相状態となるような温度、溶媒組成であっても、塩添加によりコロイドまわりで相分離がおり、コロイド間に強い引力が働く(図1左)。一方、カチオンが親水性、アニオンが疎水性であるような塩の場合、力が振動減衰的になりうることも線形理論の結果からわかった(図1右)。

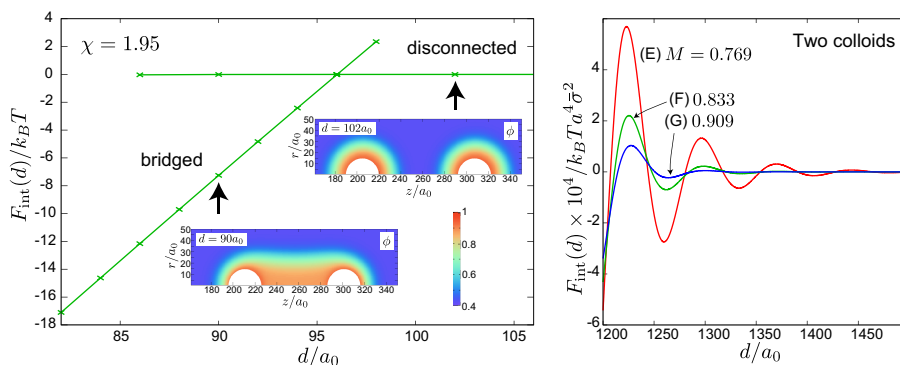


図 1: コロイド間距離 d vs 自由エネルギー F_{int} 。左図: 親水性塩の場合の数値計算。塩の効果により、コロイドが水によって”濡れた”結果、強い引力が働く。右図: カチオンが親水性、アニオンが疎水性の場合の線形解析の結果。力は振動減衰となる。

【参考文献】

- [1] R. Okamoto and A. Onuki, Phys. Rev. E **82**, 051501, (2010).

*Email: okamoto_r@sphys.kyoto-u.ac.jp