

# ソフトマター物理学

## コロイド粒子分散系

畝山多加志

### 1 コロイド粒子分散系

固体粒子が溶媒中に分散された系はコロイドあるいはコロイド分散液、コロイド溶液などと呼ばれる。溶媒としては水が用いられることが多いが、水でなくても構わない。粒子はある程度の大きさを持っているものとするが、微小なナノ粒子から肉眼で直接見える粒子までさまざまな大きさや形のものを用いられる。

ここではコロイド分散系として、表面が帯電した球状の粒子が電解質水溶液中に分散している系を考える。電解質水溶液中では静電相互作用が遮蔽されるのは以前に説明した通りである。点電荷間に働くポテンシャルは遮蔽によって Debye 長程度までしか届かないのであった。同じ種類のコロイド粒子であれば、同一符号に帯電しているので、遮蔽されない程度の近距離では斥力が働くはずである。また、コロイドの場合には粒子のサイズが大きく点電荷とはみなせないので、静電相互作用の取扱いは少し慎重に考える必要が出てくる。さらに、粒子間には van der Waals 相互作用と呼ばれる引力相互作用が働く。van der Waals 相互作用は弱い相互作用だが、遮蔽された静電相互作用より遠くまで減衰せずに働く。そのため、ある程度離れた距離ではコロイド粒子間には引力が働くはずである。これら 2 種類の相互作用を合わせると、適当な距離で引力と斥力がバランスして安定になることが期待される (図 1(a))。このような理論は提唱者の名前から DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論と呼ばれている。斥力が弱く、引力が強いとコロイド粒子は凝集してしまい、分散した状態を保てなくなってしまう (図 1(b))。

また、DLVO 理論以外にもコロイド粒子間には粒子が大きいことを反映して特有の相互作用が働くことがある。コロイド粒子を分散している水に高分子を溶かすと、それだけでコロイド粒子間に働く実効的な相互作用が大きく変化することがある。コロイド分散系の構造を考えるには、そのような各種相互作用を考える必要がある。

### 2 DLVO 理論

#### 2.1 van der Waals 相互作用

DLVO 理論を考える前に、まず van der Waals 相互作用について考える。van der Waals 相互作用は分散力とも呼ばれ、量子力学的な電気双極子のゆらぎに起因し、どのような系にお

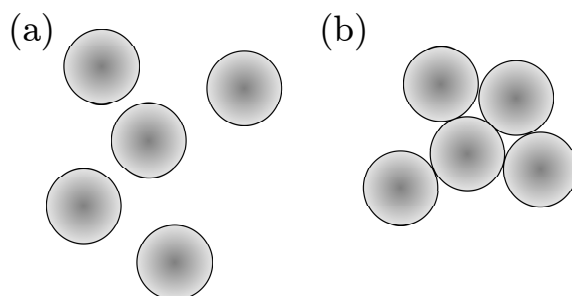


図 1: コロイド粒子分散系のイメージ。(a) 斥力が強ければうまく分散した状態が安定化される。(b) 斥力が弱ければコロイド粒子は寄り集まって凝集してしまう。

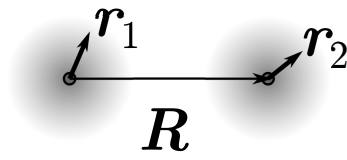


図 2: van der Waals 相互作用を計算するための設定。2 つの原子核と電子を考える。原子核は  $R$  だけ離れて固定されており、波動関数の重なりは無視できる。2 つの電子のそれぞれの原子核に対する相対位置を  $r_1, r_2$  とする。原子核と電子は電気双極子  $-er_1, -er_2$  を形成するので、双極子間に相互作用が働く。

いても存在する非常に普遍的な相互作用である<sup>1</sup>。van der Waals 相互作用を詳細に計算するのはかなり大変であるので、ここでは最低限必要そうな因子のみを残してなるべく簡単にして近似計算を行う。

2 つの同種の原子が  $R$  だけ離れて固定されているとする。 $|R|$  は 2 つの原子を構成する電子の波動関数が重ならない程度に大きいとしておく (つまり、原子は十分離れていると仮定する)。また、それぞれの原子は基底状態では球対称であるとする。このとき、原子核と電子の電荷は離れた場所から見ると打ち消しあっているはずであるから、相互作用は働かないように思える。

ところが、摂動を考える場合には電子の波動関数が球対称である必要はないはずであり、そうだとすると静電相互作用によってエネルギーが変化していいことになる。それぞれの原子につき、最外殻の電子 1 個を考えることにする。電子の原子核からの相対位置を  $r_1, r_2$  と表す。原子核と残りの電子をまとめて考えると  $\pm e$  に帯電した粒子が  $r_1, r_2$  だけ離れている状況に相当するので、それぞれ  $-er_1, -er_2$  の電気双極子ベクトルを持つ (図 2 参照)。2 つの電気双極子は  $R$  だけ離れているので、電気双極子の相互作用エネルギーは

$$V(r_1, r_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|R|^3} \left[ r_1 \cdot r_2 - \frac{3(r_1 \cdot R)(r_2 \cdot R)}{R^2} \right] \quad (1)$$

のようになる。 $R$  依存性だけに注目すれば  $|R|^{-3}$  に比例している形である。

原子同士は十分離れているとしているから、電気双極子同士の相互作用エネルギー (1) の寄与は弱いはずであり、従って摂動 Hamiltonian とみなせる。2 つの原子がともに基底状態にあるときを基準に考えるとすれば、摂動の 2 次まで残して

$$\Delta E(R) = \langle 0, 0 | V | 0, 0 \rangle + \sum_{n_1, n_2 \neq 0, 0} \frac{|\langle n_1, n_2 | V | 0, 0 \rangle|^2}{E_{n_1} + E_{n_2} - 2E_0} \quad (2)$$

のようになる。ただし、 $|n_1, n_2\rangle$  は 2 つの原子の最外殻電子が無摂動でそれぞれ第  $n_1, n_2$  励起状態にあるときの固有関数、 $E_n$  は第  $n$  励起状態のエネルギー固有値とする。対称性より 1 次摂動の項はゼロであるから ( $\langle 0, 0 | V | 0, 0 \rangle = 0$ )、2 次摂動の寄与のみ考えればよい。いま用いている無摂動状態の固有関数は  $r_1, r_2$  の関数であり  $R$  には依存しない。また、 $E_n > E_0$  ( $n \geq 1$ ) であるから

$$\Delta E(R) = -\frac{e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2|R|^6} \sum_{n_1, n_2 \neq 0, 0} \frac{1}{2E_0 - E_{n_1} + E_{n_2}} \times \left| \int dr_1 dr_2 \langle n_1, n_2 | r_1, r_2 \rangle \left[ r_1 \cdot r_2 - \frac{3(r_1 \cdot R)(r_2 \cdot R)}{R^2} \right] \langle r_1, r_2 | 0, 0 \rangle \right|^2 \quad (3)$$

ここで、式 (3) 中の  $r_1, r_2$  についての積分は  $|R|$  に依存しない。つまり、積分部分は  $R$  に依存しない定数とみなせる。そうすると、(3) 中の  $n_1, n_2$  についての和は  $R$  に依存しない定数に帰着するはずである。この定数を  $C$  とでも置くことにすれば ( $C > 0$ )

$$\Delta E(R) = -\frac{e^4 C}{16\pi^2\epsilon_0^2|R|^6} \quad (4)$$

<sup>1</sup>ソフトマター物理では量子力学的な効果が重要になることはほとんどなく古典系とみなして十分なことがほとんどなのだが、これは例外である。

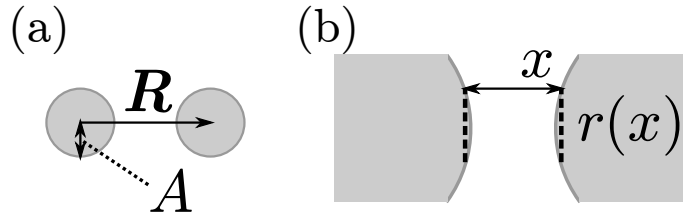


図 3: Derjaguin 近似を用いたコロイド粒子間の相互作用の計算。(a) 半径  $A$  の 2 つのコロイド粒子が  $R$  だけ置かれている。(b) 相互作用を平面同士の相互作用の足し合わせで近似する。距離  $x$  だけ離れた部分は半径  $r(x)$  のリング状領域とみなせる。

を得る。

ここまで原子間の距離  $R$  は固定して考えていたが、エネルギー  $\Delta E$  は  $R$  に依存しており、 $R$  が変わると  $\Delta E$  も変化する。式 (4) の  $\Delta E$  は実効的な原子間のポテンシャルとみなしてよいであろう。従って

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = \Delta E(\mathbf{R}) = -\frac{e^4 C}{16\pi^2 \epsilon_0^2 |\mathbf{R}|^6} \quad (5)$$

が原子間に実効的に働く相互作用である。この相互作用は van der Waals 相互作用と呼ばれ、原子間距離に対して  $|\mathbf{R}|^{-6}$  という弱い距離依存性を示す引力相互作用である。

ところで、ここまでの計算において  $|\mathbf{R}|$  は原子の波動関数同士が重ならない程度に大きいとしていた。 $|\mathbf{R}|$  が小さく原子間の距離が近いと、波動関数が重なりあうことによる相互作用が生じる。2 つの原子が安定であり、波動関数が重なっても結合性軌道が形成されないのであれば、重なりによって一般に短距離で強い斥力を生じることになる。短距離斥力を大雑把に表現する方法として、 $|\mathbf{R}|^{-\alpha}$  という距離依存性を持つ斥力ポテンシャルを用いることがある。指数  $\alpha$  の値は短距離での強い斥力を表せればよいので、例えば  $\alpha = 12$  として van der Waals 相互作用 (5) と組み合わせると以下のような実効ポテンシャルを構成できる<sup>2</sup>。

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{|\mathbf{R}|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{|\mathbf{R}|} \right)^6 \right] \quad (6)$$

ただし、 $\epsilon$  と  $\sigma$  はそれぞれエネルギーと距離の次元を持つパラメータである。式 (6) の実効ポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャルと呼ばれ、原子間の相互作用を表現するのに広く用いられている。短距離では  $|\mathbf{R}|^{-12}$  の項が支配的で強い斥力を示し、長距離では  $|\mathbf{R}|^{-6}$  の項が支配的で van der Waals 型引力を示す。

## 2.2 Derjaguin 近似

前節の van der Waals 相互作用や電解質のところで考えた遮蔽された静電相互作用は点と点の間に働く相互作用の形をしていた。しかし、既に述べたようにコロイド粒子は大きさを持っているので、単純に点とみなすのは適切ではない。特に、コロイド粒子間の距離が近いとき、相互作用が主に働くのは近づいた粒子表面同士のはずであり、これは点と点の間の相互作用というよりはむしろ面と面の相互作用に近いはずである。そこで、コロイド粒子間の相互作用を表面間の相互作用を使って近似的に表現することを考える。

2 つのコロイド粒子を考える。2 つのコロイド粒子の表面が最も近づく点の近傍においては、表面を球ではなく平面としてもさほど問題はないであろう。そこで、表面間の相互作用を平行な平面間の相互作用で近似する。少し離れた点では面同士は平行ではないものの、そもそも距離が離れると相互作用は弱くなるので、平行な平面とみなしてもそこまで悪い近似ではないであろう。このような近似は Derjaguin 近似と呼ばれる。2 つのコロイド粒子の半径を  $A$  とし、中心間が  $R$  だけ離れて固定されているとする (図 3(a))。(コロイド粒子が

<sup>2</sup>指数 12 に物理的に深い意味はないようである。しかし、 $12 = 2 \times 6$  なので、シミュレーションのようにエネルギーの値を数値計算する際には 6 乗を求めれば 12 乗もすぐに求められるという意味で便利な形である。

ぶつからないよう  $|\mathbf{R}| \geq 2A$  としておく。) Derjaguin 近似のもとでコロイド粒子同士の有効相互作用エネルギーを考える。距離  $x$  だけ離れた表面の間の単位面積当たりの相互作用エネルギーを  $u(x)$  とすると、コロイド粒子同士の有効相互作用エネルギーは半径  $r(x)$  のリング状の微小領域について  $u(x)$  を積分してやればよいはずである (図 3(b))。また、先ほどの考察からもわかるように、距離が離れると相互作用は弱くなっていき寄与が小さくなるので、 $x$  についての積分は  $|\mathbf{R}| - 2A$  から無限大までとしてしまってもよいであろう。 $r(x)$  は面間の距離が  $x$  となるような部分の半径に相当する量とすれば、

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) \approx \int_{x=|\mathbf{R}|-2A}^{\infty} dr(x) 2\pi r(x) u(x) \quad (7)$$

となる。ここで  $r(x)$  と  $x$  についての関係を考えて

$$x = (|\mathbf{R}| - 2A) + 2 \left[ A - \sqrt{A^2 - r^2(x)} \right] \approx (|\mathbf{R}| - 2A) + \frac{r^2(x)}{A} \quad (8)$$

となるので、 $dx = 2r(x)dr(x)/A$  として積分変数を  $x$  に変換すれば

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) \approx \pi A \int_{|\mathbf{R}|-2A}^{\infty} dx u(x) \quad (9)$$

が得られる。すなわち、平行な平面間の単位面積あたりの相互作用エネルギーがわかれば、それを単純に積分することでコロイド粒子間の相互作用が近似的に得られる。

### 2.3 DLVO ポテンシャル

Derjaguin 近似のもとで van der Waals 相互作用と遮蔽された静電相互作用の寄与を足し合わせたものが DLVO 有効相互作用ポテンシャルとなる。Derjaguin 近似では平行な平面間の単位面積当たりの有効相互作用ポテンシャルが必要であった。しかしこれまでに考えた遮蔽された静電相互作用や van der Waals 相互作用はどれも面同士ではなく点同士だったから、面同士の相互作用を考える必要がある。

まずは遮蔽された静電相互作用から考えていくことにする。と言っても、やることは点電荷同士の間働く相互作用を求めた場合とほとんど同じである。単位面積当たり  $\sigma$  の電荷が  $X$  だけ離れた平行な平面上にあるとする。平面に垂直な方向を  $x$  方向とし、面の位置を  $x = \pm X/2$  として  $-X/2 \leq x \leq X/2$  の領域の静電ポテンシャルを求める。電解質水溶液中では遮蔽が効いているため、静電ポテンシャル  $\Phi(x)$  は Poisson 方程式の代わりに次式のような方程式に従う。

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} - \frac{1}{\lambda_D^2}\Phi(x) = 0 \quad (10)$$

ただし  $\lambda_D$  は Debye 長である。対称性から、式 (10) を満たす静電ポテンシャルは

$$\Phi(x) = C \cosh(x/\lambda_D) \quad (11)$$

と表現できる。平面のごく近傍 ( $x \approx \pm X/2$ ) においては電場は遮蔽されていないはずなので、電場は面上の電荷が作る電場に一致するはずである。従って  $C$  は

$$\frac{C}{\lambda_D} \sinh(X/2\lambda_D) = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (12)$$

を満たすはずである。静電ポテンシャルは

$$\Phi(x) = \frac{\sigma\lambda_D}{\epsilon} \frac{\cosh(x/\lambda_D)}{\sinh(X/2\lambda_D)} \quad (13)$$

となる。

単位面積あたりの静電相互作用エネルギーは

$$u_{\text{eff}}(X) = \frac{1}{2} \int_{-X/2-0}^{X/2+0} dx \Phi(x) \sigma [\delta(x - X/2) + \delta(x + X/2)] \quad (14)$$

のようになる。ここで、壁面の電荷の寄与を考える必要があることから、積分範囲を若干広げて電荷がある部分が完全に積分範囲に入るようにしてある。式 (14) に式 (13) を代入して計算すれば以下のような形に帰着する。

$$u_{\text{eff}}(X) = \frac{\sigma^2 \lambda_D \cosh(X/2\lambda_D)}{\epsilon \sinh(X/2\lambda_D)} \approx \frac{\sigma^2 \lambda_D}{\epsilon} + \frac{2\sigma^2 \lambda_D}{\epsilon} e^{-X/\lambda_D} \quad (15)$$

ただし、 $X$  は  $\lambda_D$  よりも大きいとして主要な項だけを残した。第 1 項目は  $X$  に依存しない定数なので無視してよい。結局、位置  $X$  にある壁面上の電荷の単位面積あたりの有効相互作用エネルギーは

$$u_{\text{eff}}(X) = \frac{2\sigma^2 \lambda_D}{\epsilon} e^{-X/\lambda_D} \quad (16)$$

となる。単位面積当たりの有効静電相互作用エネルギーは距離  $X$  が増えると指数関数的に減衰するような斥力相互作用ということになる。

次に van der Waals 相互作用を考える。壁はコロイド粒子の一部だから、多数の分子から構成されている。従って 2 つの壁を構成する分子間に働く van der Waals 相互作用を足し合わせたものを考えればよいはずである。ただし、溶媒もまた分子から構成されているので、壁を構成する分子と溶媒を構成する分子間に働く van der Waals 相互作用も考えねばならない。いずれの場合も van der Waals 相互作用は距離  $r$  に対して  $r^{-6}$  に比例して減衰する。系全体での相互作用はどのような形になるだろうか。少し極端な場合として、もし壁と溶媒が同種の分子でできている場合を考えてみる。このとき、壁を構成する分子に働く van der Waals 力は周囲の壁と溶媒すべてに働く van der Waals 力の和になるはずだが、周囲のすべての分子から同じ相互作用を受けるのであれば実効的には打ち消されてしまうであろう。そこで、現象論的に溶媒相当の部分を引き去ったあとの壁面の構成要素間に van der Waals 型相互作用が働くことと仮定する。すなわち、距離  $r$  だけ離れた壁面の構成要素間に働く相互作用が実効的に  $-H/\pi^2 r^6$  のように書けるとする ( $H$  は Hamaker 定数と呼ばれる)。壁面が十分に厚いとすると、積分して

$$u_{\text{eff}}(X) = \int_{-\infty}^{-X/2} dx' \int_{X/2}^{\infty} dx'' \int_0^{\infty} dr 2\pi r \frac{-H}{\pi^2 [(x' - x'')^2 + r^2]^3} \quad (17)$$

のように表現できるはずである。これを計算すると

$$\begin{aligned} u_{\text{eff}}(X) &= -\frac{H}{\pi} \int_{-\infty}^{-X/2} dx' \int_{X/2}^{\infty} dx'' \int_0^{\infty} d(r^2) \frac{1}{[(x' - x'')^2 + r^2]^3} \\ &= -\frac{H}{\pi} \int_{-\infty}^{-X/2} dx' \int_{X/2}^{\infty} dx'' \frac{1}{2(x' - x'')^4} = -\frac{H}{\pi} \int_{-\infty}^{-X/2} dx' \frac{-1}{6(x' - X/2)^3} \\ &= -\frac{H}{12\pi X^2} \end{aligned} \quad (18)$$

となる。つまり、距離  $x$  に対して  $x^{-2}$  という距離依存性を持って減衰する引力相互作用ということになる。

以上で DLVO 理論を構成するための道具が一通り整った。 $r$  だけ離れた 2 つのコロイド粒子間に実効的に働く相互作用ポテンシャルは式 (9), (16), (18) を組み合わせて

$$\begin{aligned} U_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= \pi A \int_{|\mathbf{r}|-2A}^{\infty} dx \left[ \frac{2\sigma^2 \lambda_D}{\epsilon} e^{-x/\lambda_D} - \frac{H}{12\pi x^2} \right] \\ &= \pi A \left[ \frac{2\sigma^2 \lambda_D^2}{\epsilon} e^{-(|\mathbf{r}|-2A)/\lambda_D} - \frac{H}{12\pi(|\mathbf{r}|-2A)} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

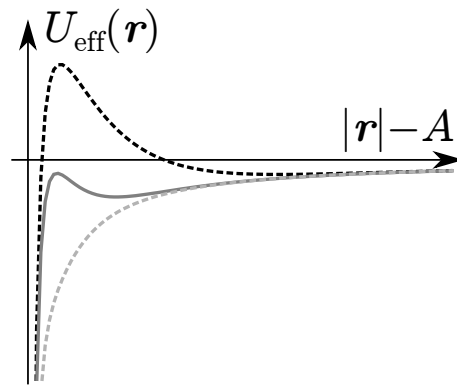


図 4: DLVO ポテンシャル。異なる種類の線は van der Waals 力に対する静電斥力の強さの比率の異なる場合のポテンシャルを表す。上にある線ほど静電斥力が強い。

となる。これは  $|r| \geq 2A$  でのポテンシャルであり、 $|r| < 2A$  ではコロイド粒子が直接接触し強い斥力が働く。この効果をポテンシャルが無限大に発散する剛体斥力で書くとすれば、結局

$$U_{\text{eff}}(r) = \begin{cases} \pi A \left[ \frac{2\sigma^2 \lambda_D^2}{\epsilon} e^{-(|r|-2A)/\lambda_D} - \frac{H}{12\pi(|r|-2A)} \right] & (|r| \geq 2A) \\ \infty & (|r| < 2A) \end{cases} \quad (20)$$

のようなポテンシャルがコロイド粒子間の実効ポテンシャルとなる。式 (20) は DLVO ポテンシャルと呼ばれる。図 4 に DLVO ポテンシャルの概形を示す。van der Waals 引力ポテンシャルは  $|r| = 2A$  で負の無限大に発散するので、コロイド粒子がちょうど接触している状態である  $|r| = 2A$  が最も安定ということになる<sup>3</sup>。遮蔽が強く静電斥力の寄与が弱ければ、相互作用はほとんど van der Waals 的な引力のみとなる。一方、静電斥力がある程度強ければ、少し離れると遮蔽された静電斥力が支配的となり、ポテンシャルは斥力的となる。さらに十分に長距離まで離れると再び van der Waals 力が支配的になり、ポテンシャルは引力的となる。斥力と引力の切り替わる中間の適当な場所でポテンシャルが極小となる安定点が存在するということになる。エネルギー的に最安定な点は接触した状態なので、十分な時間が経過すれば究極的にはコロイド同士は集まって凝集することになるのだが、中間領域の安定点もエネルギー的には十分安定である。従って、静電斥力がある程度効いていれば（遮蔽が比較的弱ければ）コロイド粒子は準安定に距離を保って分散することができる、ということがわかる。

### 3 その他の相互作用

#### 3.1 枯渇相互作用

前節で示した DLVO 理論は標準的なコロイドの理論であるが、コロイド分散系の中には DLVO 理論では取り扱えないような変わった挙動を示すものもある。ここでは、コロイド特有の相互作用と言える枯渇相互作用について紹介する。2種類のサイズの違うコロイド粒子からなるコロイド分散系を考える。van der Waals 相互作用や静電相互作用は DLVO 理論と同様に扱えばいいはずであるから、特に考えないことにする。ここで問題としたいのは 2種類のコロイド粒子の違いによって特殊な状況が引き起こされうるということである。

大きいコロイド粒子と小さいコロイド粒子の半径をそれぞれ  $A, a$  とする。 $A$  は  $a$  より十分大きいとすれば、溶媒と小さいコロイド粒子をまとめて実効的な溶媒とみなし、大きいコロイド粒子がこの実効的な溶媒中に分散していると解釈することができるであろう。例え

<sup>3</sup>もちろん、現実にはポテンシャルが発散するわけではない。あくまでも各種近似のもとで求めた有効ポテンシャルであるため、コロイド粒子同士がごく短距離に接近した際の値は正確とは言えない。コロイド同士が接触しそうなになると斥力が働くはずではあるが、いきなり無限大になるのではなく、距離に応じて急激にポテンシャルが大きくなるはずである。

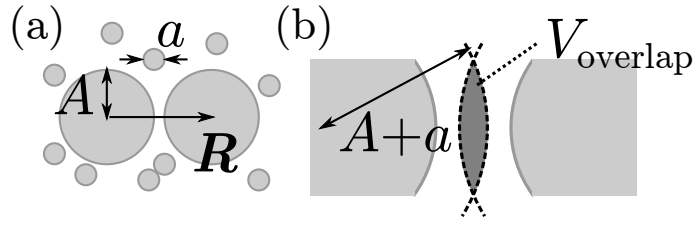


図 5: コロイド粒子間の枯渇相互作用。(a) 半径  $A$  のコロイド粒子が  $R$  離れて配置されている。周囲には半径  $a$  の小さな粒子が存在する。(b) コロイド粒子間の距離が小さくなると、小さな粒子が入れない領域が  $V_{\text{overlap}}$  だけ減少する。

ば、 $A$  がマイクロメートル程度で  $a$  が 10 ナノメートル程度であれば、光学顕微鏡で観察する分には小さなコロイド粒子は見え、大きなコロイド粒子が溶媒中に分散しているように見えるはずである。

小さなコロイド粒子は大きなコロイド粒子よりも熱運動が激しいはずなので、熱平衡状態にあると仮定する。そうすると、大きなコロイド粒子の位置を拘束した状態で小さなコロイド粒子の統計平均のみを考える、つまり大きなコロイド粒子についての有効自由エネルギーを求めることで大きなコロイド粒子に働く実効的相互作用が得られるはずである (図 5(a))。いま、van der Waals 相互作用や静電相互作用を考えないとすると、大きなコロイド、小さなコロイドともに単純な剛体球とみなせる。

状況を簡単にするため、 $R$  だけ離れた位置に拘束された 2 つの大きなコロイド粒子と多数の小さなコロイド粒子を考えることにする ( $|R| > 2A$ )。それぞれ、原点から  $\pm R/2$  の点に拘束しておく。また、小さなコロイド粒子の濃度はあまり高くなく、小さなコロイド粒子同士の相互作用は無視できるものとする。小さなコロイド粒子が  $N$  個あるとし、 $i$  番目の粒子の位置を  $r_i$  とする。大きなコロイド粒子と小さなコロイド粒子の距離が  $A+a$  未満になると剛体相互作用でエネルギーが発散する。小さなコロイド粒子間の相互作用を考えないことにしているから、相互作用ポテンシャルは

$$U(\mathbf{R}, \{r_i\}) = \sum_{i=1}^N u(\mathbf{R}, r_i) \quad (21)$$

$$u(\mathbf{R}, r) = \begin{cases} \infty & (|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2| < A+a, \text{ or } |\mathbf{r} + \mathbf{R}/2| < A+a) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (22)$$

のように書ける。部分分配関数は

$$\mathcal{Z}(\mathbf{R}) = \int d\{r_i\} \exp\left[-\frac{U(\mathbf{R}, \{r_i\})}{k_B T}\right] = \left[ \int d\mathbf{r} \exp\left[-\frac{u(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{k_B T}\right] \right]^N \quad (23)$$

となる。相互作用ポテンシャルが無限大に発散するときには Boltzmann 因子はゼロになるから、 $r$  についての積分は小さな粒子が動ける範囲の体積を与えることになる。

$$\mathcal{Z}(\mathbf{R}) = [V - V_{\text{dep}}(\mathbf{R})]^N \quad (24)$$

ただし  $V$  は系全体の体積であり、 $V_{\text{dep}}(\mathbf{R})$  は小さなコロイド粒子が入れない領域の体積を表すとする (図 5(b))。

$V_{\text{dep}}(\mathbf{R})$  は  $|R|$  が十分大きければ 2 つのコロイド粒子に近づけない領域を別々に考えて足し合わせればよい。 $|R| \geq 2(A+a)$  ならば体積は単純に

$$V_{\text{dep},\infty} = 2 \frac{4\pi}{3} (A+a)^3 = \frac{8\pi}{3} (A+a)^3 \quad (25)$$

となる。しかし、 $|R| < 2(A+a)$  のときは領域が重なるので、重なった部分を二重に足さな

いよう注意する必要がある。重なる部分の体積は

$$\begin{aligned}
V_{\text{overlap}}(\mathbf{R}) &= 2 \int_{|\mathbf{R}|/2}^{A+a} dx \pi [(A+a)^2 - x^2] \\
&= 2\pi [(A+a)^2 x - x^3/3]_{|\mathbf{R}|/2}^{A+a} \\
&= \frac{4\pi}{3} \left[ (A+a)^3 - \frac{3(A+a)^2}{4} |\mathbf{R}| + \frac{1}{16} |\mathbf{R}|^3 \right]
\end{aligned} \tag{26}$$

と計算できる。以上より、小さなコロイド粒子の入れない体積は

$$V_{\text{dep}}(\mathbf{R}) = \begin{cases} V_{\text{dep},\infty} & (|\mathbf{R}| \geq 2A + 2a) \\ V_{\text{dep},\infty} - \frac{4\pi}{3} \left[ (A+a)^3 - \frac{3(A+a)^2}{4} |\mathbf{R}| + \frac{1}{16} |\mathbf{R}|^3 \right] & (2A < |\mathbf{R}| < 2A + 2a) \end{cases} \tag{27}$$

となることがわかる。

大きなコロイド粒子の有効自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(\mathbf{R}) &= -Nk_B T \ln[V - V_{\text{dep}}(\mathbf{R})] \\
&\approx -Nk_B T \ln(V - V_{\text{dep},\infty}) - \frac{4\pi\rho k_B T}{3} \left[ (A+a)^3 - \frac{3(A+a)^2}{4} |\mathbf{R}| + \frac{1}{16} |\mathbf{R}|^3 \right]
\end{aligned} \tag{28}$$

ここで、 $V \gg V_{\text{dep}}(\mathbf{R}), V_{\text{dep},\infty}$  を用いた。また、 $\rho = N/V$  は小さなコロイド粒子の体積である。式 (28) の第 1 項は  $\mathbf{R}$  に依存しないので定数とみなしてよい。式 (28) の第 2 項が距離  $\mathbf{R}$  だけ離れた大きなコロイド粒子間に実効的に働く相互作用ポテンシャルとみなせる。

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = \begin{cases} -\frac{4\pi\rho k_B T}{3} \left[ (A+a)^3 - \frac{3(A+a)^2}{4} |\mathbf{R}| + \frac{1}{16} |\mathbf{R}|^3 \right] & (2A \leq |\mathbf{R}| < 2A + 2a) \\ 0 & (|\mathbf{R}| \geq 2A + 2a) \end{cases} \tag{29}$$

式 (29) の相互作用ポテンシャルは近距離で引力として働くものであり、Asakura-Oosawa ポテンシャルと呼ばれる。大きなコロイド粒子間に小さなコロイド粒子が入れなくなるために生じる有効相互作用であるため、枯渇相互作用と呼ばれる。また、有効相互作用ポテンシャルの強さが熱エネルギー  $k_B T$  に比例していることからわかるように、枯渇相互作用はエントロピー的な相互作用である。

枯渇相互作用がある系では、大きなコロイドが小さなコロイドの大きさ程度の短距離に近づくと引力が働く。しかも、この引力は小さなコロイドの濃度を上げればどんどん強くなる。そのため、コロイド分散系に小さなコロイド粒子を加えていくと、大きなコロイドが凝集していく様子を観察できる。なお、大きなコロイドが近づいたときに小さなコロイド粒子が入れない領域ができさえすれば枯渇相互作用は発生する。つまり、小さなコロイド粒子が剛体球である必要性はない<sup>4</sup>。例えば、小さなコロイド粒子の代わりに高分子を考えてもよい。溶液中では高分子はランダムコイルと呼ばれるそれなりにコンパクトにまとまった構造を取っている。ランダムコイルは多少は変形できるものの狭い隙間には入り込むことができないので、大きなコロイド粒子間に枯渇相互作用を引き起こせるのである。この場合、高分子の回転半径 (慣性半径)  $R_g$  を近似的にコロイド粒子の半径とみなす。(実際、Asakura-Oosawa ポテンシャルはもともと高分子溶液中に分散しているコロイド粒子を対象としたものである。)

### 3.2 高分子のグラフトによる斥力

DLVO 理論によれば、コロイド粒子間には短距離で van der Waals 相互作用による引力が働く。また、小さな粒子や高分子を溶かすと枯渇相互作用による引力も生じる。これらの相

<sup>4</sup>あくまで定性的な話であり、真面目に有効相互作用ポテンシャルを計算しようと思うと大変なことになる。ほとんどの場合、剛体球と近似して Asakura-Oosawa ポテンシャルを採用する。



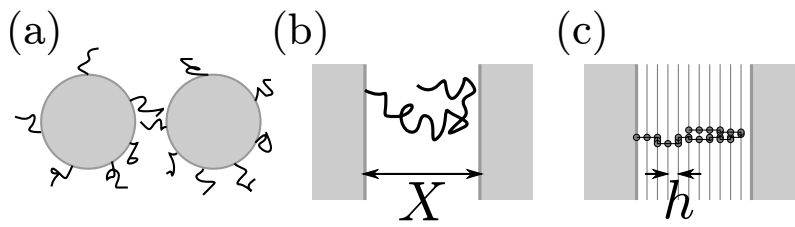


図 6: グラフトした高分子によるコロイド粒子間の相互作用。(a) コロイド粒子表面に片末端が固定 (グラフト) された高分子。(b) 平板間の問題とみなし、高分子の取れる形態を考える。高分子は壁面 (コロイド) 中には侵入できない。(c) 空間を格子定数  $h$  の格子に区切り、格子の上に高分子を配置する。

相互作用モデルを見ると、コロイド粒子は電解質濃度を下げて静電斥力を強くしなければ引力で凝集していきってしまうように思える。しかし、場合によっては電解質濃度を下げることなくコロイド粒子同士が凝集しないようにしたいこともある。そこで、ここではコロイド粒子間に実効的に斥力相互作用を働かせるための方法を示す。

コロイド粒子間に斥力を働かせるための有用な方法として、コロイド粒子表面に高分子の末端を結合する (グラフトする) というものがある (図 6(a))。グラフト高分子による斥力は大雑把には以下のように説明できる。溶媒との相性がよい高分子は溶媒中で広がった構造を取る。この構造はエントロピー的に安定化されている。コロイド粒子表面に高分子をグラフトしても、やはりエントロピー的に安定な広がった構造を取ることになる。もし高分子をグラフトしたコロイド粒子が接近すると、ちょうどコロイド粒子間に来る高分子はつぶされるような形になり、エントロピー的に損な状態となる。このような高分子には熱力学的に安定な状態に戻ろうとする力が働き、これがコロイド粒子を押し返す斥力となる。

これだけではどのような斥力が働くかよくわからないので、グラフト高分子をモデル化して具体的に計算を行うことにする。Derjaguin 近似を使うとすると、平行な 2 枚の壁にグラフトされた高分子の相互作用を求めれば十分なはずである (図 6(b))。高分子を粒子をバネで結合したものと表現する。異なる高分子同士の間相互作用は無視して、個々の高分子にはグラフトと壁面による拘束のみを考える。すなわち、高分子は片方の末端が壁面上に固定されており、壁面にめり込むことができない以外は自由な形態を取れるとする。こうすれば 1 本の高分子の寄与がわかれば単位面積あたりの有効自由エネルギーを計算できる。

分配関数を厳密に計算するのは大変なので、まずは空間を正方格子に分割し、粒子は格子点にのみ存在できると考える<sup>5</sup> (格子モデル, 図 6(c) 参照)。さらに、壁に垂直な方向を  $x$  軸とし、 $x$  軸方向の分配関数のみ考えることにする。(壁に平行な  $y, z$  方向は拘束のない状態と変わらないので寄与を持たないと考える。) 2 つの壁の間の距離を  $X$  とし、壁面間を  $\Omega$  個の格子点に分割する (格子定数は  $h = X/\Omega$  となる)。  $X$  が十分大きければ高分子は自分がグラフトされている壁の影響しか受けないはずである。一方、  $X$  が小さければ反対側の壁の影響を強く受けて取れる状態の数は大きく減ることになるはずである。  $N$  個の粒子について取りうる全ての形態を考えたい。グラフトされた粒子を 1 番目として、  $s$  番目の粒子が壁から  $i$  だけ離れた格子点にいるとする。このときの分配関数を  $Q_{s,i}$  と表現する。(  $Q_{s,i}$  は正確には適当な規格化をした部分分配関数に相当する。ここでは規格化因子は直接は効かないので以降は考えない。)  $Q_{s+1,i}$  は一つ前の粒子の分配関数を使い、以下のような漸化式で表現できる。

$$Q_{s+1,i} = Q_{s,i} + (pQ_{s,i+1} - 2pQ_{s,i} + pQ_{s,i-1}) \quad (30)$$

ただし、  $p$  はバネでつながった粒子が 1 つ隣の格子点上に来る確率とする。(2 つ隣の格子点までは届かないとする。) グラフト点が壁面上にあることと壁面内部には粒子は入れないことから

$$Q_{0,i} = \delta_{i,0}, \quad Q_{s,-1} = Q_{s,\Omega+1} = 0 \quad (31)$$

<sup>5</sup>格子モデルはかなり大雑把なモデルなので定量的な議論には向かない。しかし、定性的な挙動を調べたいような場合には有用なことが多い。なお、ここでの計算は結局連続極限を取るなので、実は格子モデルを使わずとも可能ではある。

である。

格子がある程度細かければ、 $Q_{s,i}$  の代わりに  $Q(x, s)$  のように連続的な関数で近似しても問題ないはずである。そこで、1 つ次の粒子との差分や隣接する格子点についての差分を微分で置き換えてしまえば

$$\frac{\partial Q(x, s)}{\partial s} = D \frac{\partial^2 Q(x, s)}{\partial x^2} \quad (32)$$

のようになる。ここで  $D$  は高分子が色々な形態を取るとき、高分子に沿って見たときにどれだけ近傍に動きやすいかを表す定数である (もとの漸化式の  $p$  に依存したパラメータである)。式 (32) は拡散方程式と同じ形をしているので、もしグラフトや壁面を考えなければ拡散方程式と同じ解を持つ。つまり、 $s = 0$  のとき  $x = 0$  とすると  $s = N$  のときの  $x$  の平均と分散は

$$\langle x \rangle = 0, \quad \langle x^2 \rangle = 2DN \quad (33)$$

となる<sup>6</sup>。高分子の末端間をつなぐベクトルを  $R$  とすると、 $\langle R \rangle = 0$ ,  $\langle R^2 \rangle = Nb^2$  となることがわかっている ( $N$  は高分子を構成する粒子の数、 $b$  はセグメントサイズと呼ばれるバネの大きさに相当する量)。ただし高分子は 3 次元空間で考えていることに注意せねばならない。いまは 1 次元で考えているので、 $3\langle x^2 \rangle = 6DN$  が高分子の大きさに相当するはずである。そうすると  $D = b^2/6$  が得られるから、 $Q(x, s)$  の従う方程式は

$$\frac{\partial Q(x, s)}{\partial s} = \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2 Q(x, s)}{\partial x^2} \quad (34)$$

とすべきである。また、グラフト点と壁面の条件は

$$Q(x, 0) = \delta(x - \epsilon), \quad Q(0, s) = Q(X, s) = 0 \quad (35)$$

である。ただし  $\epsilon$  は十分小さい正の実数とする。(グラフト点を壁面からわずかにずらしたことに対応する。 $\epsilon = 0$  だと壁面の条件と矛盾する。) 壁面の条件から、以下の Fourier 級数を用いると都合がよい。

$$Q(x, s) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k(s) \sin\left(\frac{\pi k x}{X}\right) \quad (36)$$

Fourier 級数に対する微分方程式とグラフト点の条件は

$$\frac{dA_k(s)}{ds} = -\frac{\pi^2 b^2 k^2}{6X^2} A_k(s), \quad A_k(0) = \frac{2}{X} \int_0^X dx Q(x, 0) \sin\left(\frac{\pi k x}{X}\right) = \frac{2\pi k \epsilon}{X^2} \quad (37)$$

となる。これは簡単に解けて

$$A_k(s) = \frac{2k\pi\epsilon}{X^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 N b^2 k^2}{6X^2} s\right) \quad (38)$$

となる。高分子全体の分配関数は、グラフトされていない側の末端の分配関数  $Q(x, N)$  を用いて  $x$  について積分することで得られる。(末端までの全ての配置を数え上げるのであるから、末端はどこにあってもよい。) Fourier 級数のうち  $k$  が奇数のもののみが残ることになるので、 $k = 2m + 1$  として

$$\begin{aligned} Z(X) &= \int_0^X dx Q(x, N) = \int_0^X dx \sum_{k=1}^{\infty} A_k(s) \sin\left(\frac{\pi k x}{X}\right) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2X}{(2m+1)\pi} A_{2m+1}(N) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{4\epsilon}{X} \exp\left[-\frac{\pi^2 N b^2 (2m+1)^2}{6X^2} N\right] \end{aligned} \quad (39)$$

<sup>6</sup> 拡散方程式は色々な方法で解ける。Fourier 変換を使う方法がもっとも簡単であろう。位置  $x$  を波数  $k$  に Fourier 変換する:  $\tilde{Q}(k, s) = \int dx e^{-ikx} Q(x, s)$ 。このとき拡散方程式は  $\partial \tilde{Q}(k, s) / \partial s = -Dk^2 \tilde{Q}(k, s)$  となる。初期条件  $Q(x, s) = \delta(x)$  とすれば  $\tilde{Q}(k, s) = 1$  なので拡散方程式の解は  $\tilde{Q}(k, s) = \exp(-Dk^2 s)$  である。逆 Fourier 変換すれば  $Q(k, s) = (2\pi)^{-1} \int dk e^{ikx} \exp(-Dk^2 s) = \sqrt{1/4\pi Ds} \exp(-x^2/4Ds)$ 。

$X$  が十分大きいとき ( $X \rightarrow \infty$ )、 $m$  についての和を積分で近似して

$$\mathcal{Z}(X) \approx \int_0^\infty d\mu \frac{4\epsilon}{X} \exp\left(-\frac{2\pi^2 N b^2 \mu^2}{3X^2}\right) = \frac{4\epsilon}{X} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{3X^2}{2\pi^2 N b^2}} = \sqrt{\frac{6}{\pi N b^2}} \epsilon \quad (40)$$

とできる。物理的に予想される通り、 $X$  依存性はなく、グラフトされている方の壁のみの効果を反映した分配関数であると言える。

高分子 1 本の有効自由エネルギーは  $-k_B T \ln \mathcal{Z}(X)$  になる。高分子が壁面に面密度  $\nu$  でグラフトされているとする。壁面は 2 つあるから、単位面積あたりの有効自由エネルギーは  $-2\nu k_B T \ln \mathcal{Z}(X)$  とできる。このとき、 $X \rightarrow \infty$  の場合を基準に有効自由エネルギーを考えると

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(X) &= -2\nu k_B T [\ln \mathcal{Z}(X) - \ln \mathcal{Z}(X \rightarrow \infty)] \\ &= -2\nu k_B T \ln \sum_{m=0}^{\infty} \sqrt{\frac{\pi N b^2}{6}} \frac{4}{X} \exp\left[-\frac{\pi^2 N b^2 (2m+1)^2}{6X^2}\right] \end{aligned} \quad (41)$$

が得られる。このままだと少しわかりづらいので  $X$  が小さいところ ( $X \rightarrow 0$ ) について考える。 $X \rightarrow 0$  のとき  $1/X \rightarrow \infty$  となるので、指数関数部分の減衰を考えると  $m=0$  の寄与のみが主要である。式 (41) のうち  $X$  について主要な項のみを残すと

$$\mathcal{F}(X) \approx -2\nu k_B T \ln \left[ \sqrt{\frac{\pi N b^2}{6}} \frac{4}{X} \exp\left(-\frac{\pi^2 N b^2}{6X^2}\right) \right] \approx \frac{\nu k_B T \pi^2 N b^2}{3X^2} \quad (42)$$

とできる。すなわち、有効自由エネルギーは壁面間距離  $X$  がゼロに近づくと非常に大きくなり、接触すると発散する。これは壁面間に斥力が働いていることを表す。有効自由エネルギーを考える際に高分子間に働く相互作用は考えずにどのような形態を取れるかのみを考えていたことから明らかなように、この斥力相互作用はエントロピーによるものである。斥力相互作用は高分子のグラフト密度を上げるほど強くなる。壁面間距離  $X$  が大きくなるほど高分子の取れる形態は増えるはずだから、有効自由エネルギーは  $X$  の単調減少関数となっているはずである。また、斥力が効くには反対側の壁との距離が高分子の形態が影響を受ける程度に近い必要がある。高分子の末端間の大きさは自由な状態でおおよそ  $\sqrt{N b^2}$  程度であるから、斥力が効いてくる距離もやはり  $\sqrt{N b^2}$  程度と見積もれる。つまり、斥力ポテンシャルは短距離では  $X^{-2}$  に比例するが、長距離では急激に減衰すると推測される。

以上から、高分子をある程度の面密度でグラフトすることで、コロイド粒子間に実効的に斥力相互作用を導入できることがわかる。この斥力相互作用が効くのは高分子の大きさ程度の距離までなので、大きな高分子を使うことでコロイド粒子をより近づきづらくすることができる。また、末端がグラフトされた場合を考えたが、グラフトされる点は必ずしも末端でなくてもよい。さらに、グラフトではなく、高分子がコロイド表面に吸着しているような状態でも同様の効果が期待できる。そのため、コロイド表面に吸着するような高分子を水に溶かすだけでもコロイド粒子を斥力的にすることができる。ただし、コロイド粒子に対する吸着がない場合は前節で示したように高分子は枯渇相互作用を発生するので、むしろ実効的に引力を発生してしまう。斥力を発生させるにはコロイド粒子と相性の良い高分子を使う必要がある。

## 4 コロイド粒子分散系の構造

前節までにコロイド粒子間に働くさまざまな相互作用を示した。コロイド粒子間の相互作用は DLVO 理論にせよ他の相互作用にせよ 2 体のコロイド粒子間に働く相互作用ポテンシャルとして表現されていた<sup>7</sup>。しかしながら、多くの場合、実際に知りたいのは個々のコロイド粒子間の相互作用ポテンシャルそのものではなく多数のコロイド粒子が全体としてどのよ

<sup>7</sup>実は 2 体間相互作用として書いているのは近似であり、本当は 3 体間の相互作用のようなものも効いてくる。しかし、2 体相互作用だけでもかなり多くのことを解析できるので、ここでは 2 体相互作用に限定する。

うに振る舞うかである。例えば引力相互作用があるとき、コロイド粒子は凝集してしまうのか、それとも安定に分散した状態を保てるのかは重要な問題である。

直感的にはコロイド粒子間に引力が働いていればコロイド粒子は寄り集まって凝集してしまいそうに思える。しかしコロイド粒子は熱運動するので、多少の引力であれば熱運動の効果が打ち勝って分散するであろう。そのため、多数のコロイド粒子からなる系を統計力学的に取り扱う必要が生じる。相互作用する多数の粒子を真面目に取り扱うためには液体論と呼ばれる理論を用いる必要がある。ところが、液体論は非常に難解であり、今のような問題について解析を行うのは難しい<sup>8</sup>。いまは大雑把な挙動がわかれば十分であると考え、近似的な取扱いをすることにする。

コロイド粒子の密度が比較的低いとする、粒子が均一に分散している場合にはコロイド粒子同士が近づくことはあまりなく、従って系全体を気体のように取り扱ってもいいであろう。このような場合には理想気体を基準状態とし、そこから相互作用を持つ状態へと展開していくピリアル展開の方法を用いることができる。凝集した構造は取り扱えないが、一樣に分散した状態が安定に存在できるかどうか程度であればピリアル展開でも取り扱える。

コロイド粒子  $N$  個が体積  $V$  中に均一に分散しているとする。コロイド粒子の濃度は  $\bar{\rho} = N/V$  となる。 $i$  番目のコロイド粒子の位置を  $\mathbf{r}_i$  とし、 $r$  コロイド粒子 2 体間に働く相互作用ポテンシャルを  $u(r)$  とすると、系の全相互作用エネルギーは

$$U(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i>j} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (43)$$

であるから、分配関数  $\mathcal{Z}$  は

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \int d\{\mathbf{r}_i\} \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \sum_{i>j} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \quad (44)$$

となる。ただし、コロイド粒子が互いに区別できないとして Gibbs 因子を導入した。一般に  $\{\mathbf{r}_i\}$  に対する積分は解析的には実行できない。相互作用の影響が弱いと考えて以下のように近似を行う<sup>9</sup>。

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{N!} \int d\{\mathbf{r}_i\} \prod_{i>j} e^{-u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/k_B T} = \frac{1}{N!} \int d\{\mathbf{r}_i\} \prod_{i>j} \left[ 1 + \left[ e^{-u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/k_B T} - 1 \right] \right] \\ &\approx \frac{1}{N!} \int d\{\mathbf{r}_i\} \left[ 1 + \sum_{i>j} \left[ e^{-u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/k_B T} - 1 \right] \right] = \frac{V^N}{N!} + \frac{1}{N!} \sum_{i>j} \int d\{\mathbf{r}_i\} \left[ e^{-u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/k_B T} - 1 \right] \\ &= \frac{V^N}{N!} + \frac{V^{N-1}}{N!} \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r} \left[ e^{-u(\mathbf{r})/k_B T} - 1 \right] \end{aligned} \quad (45)$$

最後の式の第 1 項  $V^N/N!$  は理想気体の分配関数である。第 2 項が相互作用による影響を表している。

単位体積あたりの自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{Vk_B T} &= -\frac{1}{V} \ln \mathcal{Z} \approx \bar{\rho} \ln \bar{\rho} - \bar{\rho} - \frac{1}{V} \ln \left[ 1 + \frac{N^2}{2V} \int d\mathbf{r} \left[ e^{-u(\mathbf{r})/k_B T} - 1 \right] \right] \\ &\approx \bar{\rho} \ln \bar{\rho} - \bar{\rho} - \frac{\bar{\rho}^2}{2} \int d\mathbf{r} \left[ e^{-u(\mathbf{r})/k_B T} - 1 \right] \end{aligned} \quad (46)$$

<sup>8</sup>物質を統計力学的に扱う際、気体と固体は比較的単純に扱える。気体はほとんど相互作用しないので理想気体を基準に考えればよい。理想気体の取扱いが簡単なのは言うまでもない。一方、固体は完全結晶を基準に考えればよい。個々の分子や原子は基準となる位置があり、そこからのずれで議論できる。ところが、液体は気体と違って分子同士が強く相互作用している上、固体と違って基準位置のようなものもない。液体の液体らしさを表現するには多数の粒子間の相互作用を真っ向から取り扱うより他にない。

<sup>9</sup>この計算は実在気体の分配関数の計算と同様である。つまり、実在気体の計算に用いる各種近似をそのままコロイド系の計算に適用できる。例えば、Mayer の  $f$  関数を使ってクラスタ展開をすれば多体相関の効果を経験的に取り込むことができる。

とできる。ただし、 $N$  は十分大きいとして Stirling の公式を用いた。理想気体からのずれを表現している部分は  $\bar{\rho}^2$  に比例している。(2 次の) ビリアル係数を

$$a_2 = \int dr \left[ 1 - e^{-u(r)/k_B T} \right] = 4\pi \int dr r^2 \left[ 1 - e^{-u(r)/k_B T} \right] \quad (47)$$

と定義することにすれば単位体積あたりの自由エネルギーは

$$\frac{\mathcal{F}}{Vk_B T} \approx \bar{\rho} \ln \bar{\rho} - \bar{\rho} + \frac{1}{2} a_2 \bar{\rho}^2 \quad (48)$$

と書き直せる。 $a_2 = 0$  ならば (より高次の項を除いて) 自由エネルギーは理想気体のものと同じになる。 $a_2 > 0$  ならばコロイド粒子密度が上がるほど自由エネルギーが上がる、つまり実効的にコロイド粒子同士が斥力的に反発していると解釈できる。一方、 $a_2 < 0$  ならばコロイド粒子密度が上がるほど自由エネルギーは下がる。これはコロイド粒子同士が引力的に互いを引きつけていると解釈できる。

$a_2 < 0$  の場合は引力の強さ次第で様な分散状態を安定に保てなくなるものと考えられる。例えば、ある領域では濃度を少し増加させて  $\bar{\rho} + \Delta\rho$  ( $\Delta\rho$  は十分小さいとする)、他のある領域では濃度を少し減少させて  $\bar{\rho} - \Delta\rho$  としたとき、全体として自由エネルギーが下がるようであれば不均一な状態のほうが熱力学的に好ましいということになる。そこで、濃度を  $\bar{\rho} + \Delta\rho$  に変えた際の自由エネルギーの変化  $\Delta\mathcal{F}$  を考えてみる。 $\Delta\rho$  の 2 次まで残せば

$$\frac{\Delta\mathcal{F}}{Vk_B T} \approx (\ln \bar{\rho} + a_2 \bar{\rho}) \Delta\rho + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\bar{\rho}} + a_2 \right) \Delta\rho^2 \quad (49)$$

$\Delta\rho$  に比例する項は系全体でコロイド粒子が保存することから安定性には寄与しない。問題は  $\Delta\rho^2$  に比例する項で、こちらは  $a_2$  が十分小さければ常に負になる。すなわち、 $1/\bar{\rho} + a_2 < 0$  ならば、どのような形でもよいので様な状態から濃度をずらしたほうが熱力学的に安定ということになる。これは  $1/\bar{\rho} + a_2 < 0$  のときコロイド粒子は一樣に分散した状態にとどまることができず、自発的に凝集してしまうということの意味する。(ただし、ここでの議論からは凝集した際にどのような状態が安定に実現するかまではわからない。また、 $1/\bar{\rho} + a_2 > 0$  の場合も熱力学的に最安定である保証はないので、長時間かけて凝集することもありうる。)

$a_2$  はコロイド粒子間のポテンシャル  $u(r)$  によって決まるが、ある特定の距離でのポテンシャルの符号や大きさだけで決まるのではなく、全体的なポテンシャルの形に依存している。さらに、一樣分散状態の安定性は  $a_2$  と  $1/\bar{\rho}$  の両方の因子に依存してくるため、コロイド粒子の濃度によっても変わってくる。コロイド粒子が十分に低密度であれば  $1/\bar{\rho}$  は大きくなるので、低濃度ほど分散した状態が安定となる。DLVO 理論等では各種近似を用いてコロイド粒子間に働く有効相互作用ポテンシャルを求めたが、既に述べたように、その有効相互作用ポテンシャルと熱エネルギー (あるいはコロイド粒子の配置のエントロピー) との競合でコロイド粒子分散系の安定性が決まるためこのような結果となる。