

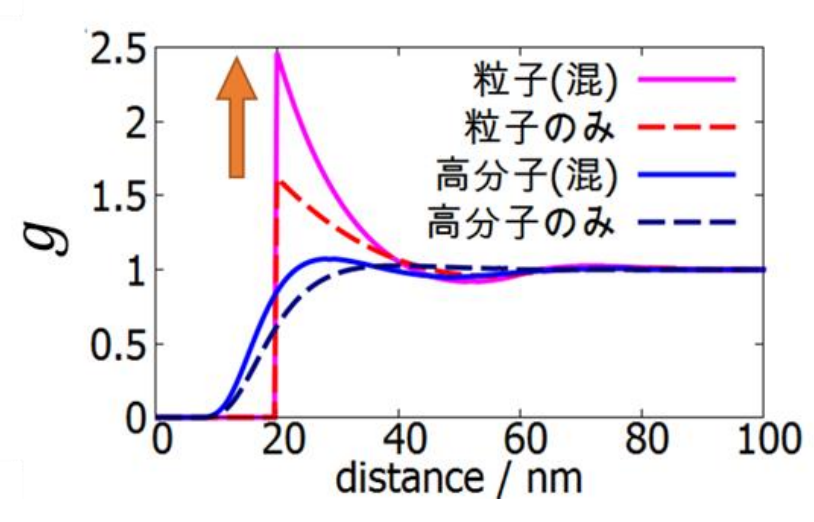
接触距離に非加算性を示す粒子の液中での基板近傍における 数密度分布：積分方程式による理論計算

Calculation of number density distribution of particles with nonadditive diameters near a substrate by integral equation theory

(京大院工*, 名城大農**) ○古川暁之*, 天野健一**, 橋本康汰*, 西直哉*, 作花哲夫*

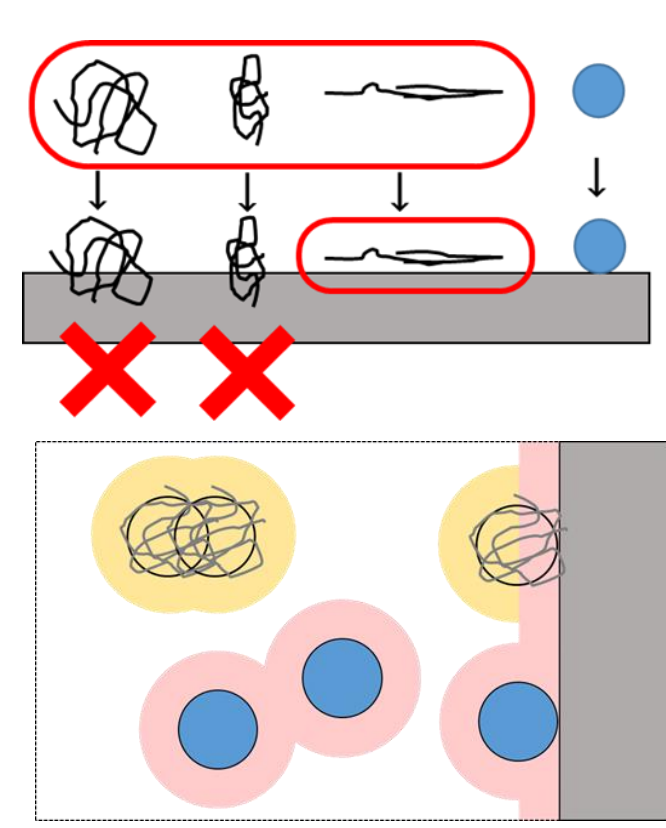
1. 背景と目的

背景① コロイド粒子と高分子の混合系^[1]



その理由

1. 構造エントロピー損失の差
2. 並進エントロピー利得の差



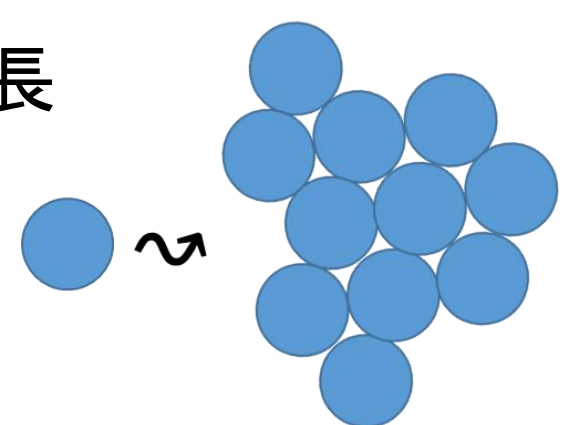
粒子が優先的に基板近傍へ集合

基板との接触距離の非加算性も要因である可能性

背景② 粒径が単分散であるコロイド分散液の作成に用いられる凝集法

→核生成よりも核成長が優先的に起こる条件が必要

核生成・核成長



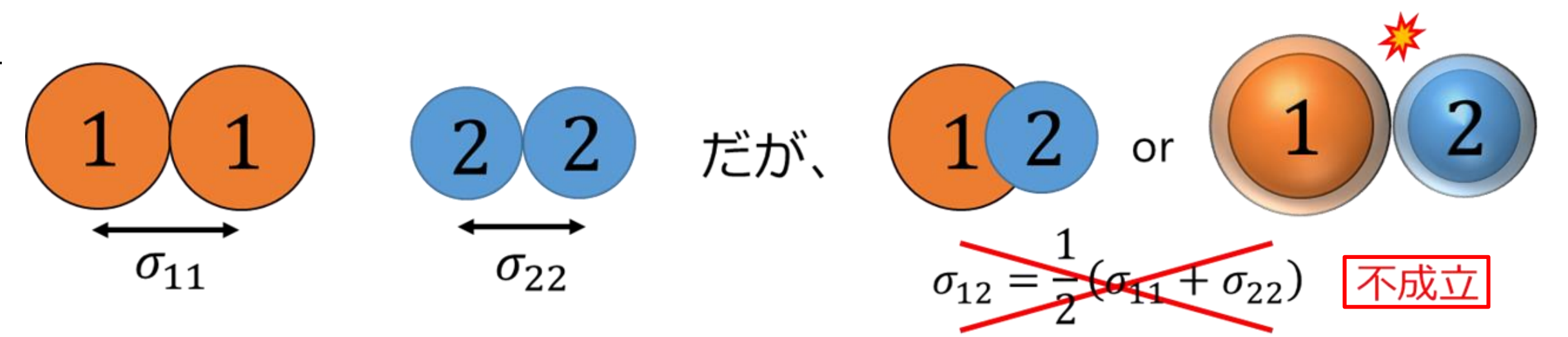
接触距離の非加算性を応用し、核生成や核成長を制御できる可能性

本研究の目的

非加算性が基板近傍における数密度分布に与える影響を調べる

2. 理論計算の概要

◆接触距離の非加算性



◆系の設定 →剛体球(p1,p2)と基板(W)からなる系

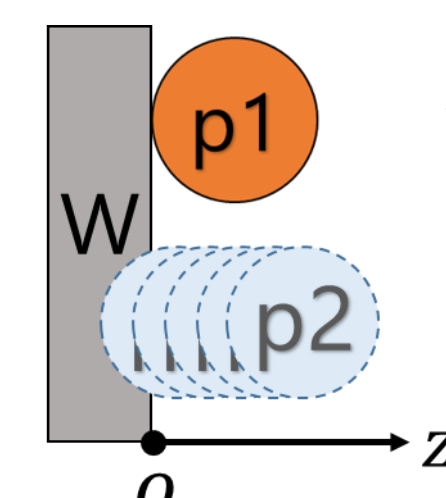
二体ポテンシャルは全て剛体ポテンシャル

(距離が接触距離以上では0, 接触距離未満では∞)

①p1とp2の非加算性 $\sigma_{12} = 1/2(\sigma_{11} + \sigma_{22})(1 + \Delta_{12})$

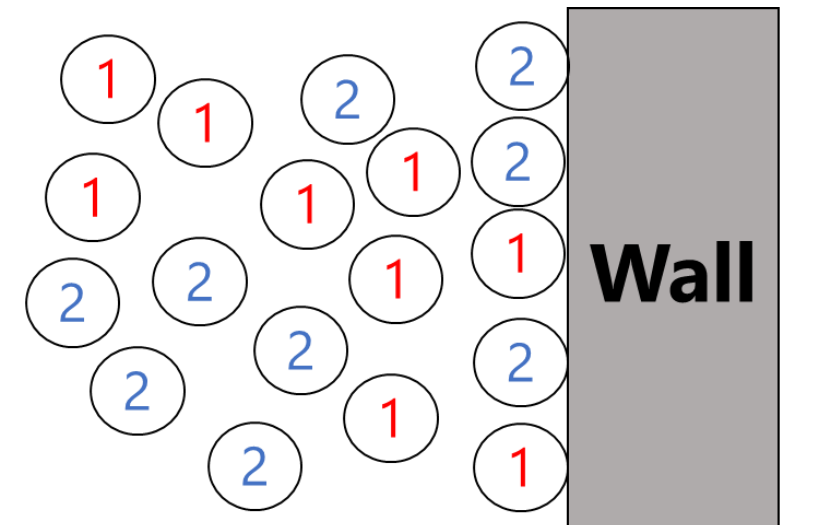
②Wとp2の非加算性 $z_{W2} = 1/2(0 + \sigma_{22})(1 + \Delta_{W2})$

◆基板表面が距離の原点のため



Wとp1は加算性が成り立つとした: $z_{W1} = 1/2(0 + \sigma_{11})$

Wとp2が近づける距離は Δ_{W2} により変動



σ_{ij} : p_iとp_jの接触距離, ij=11 or 12 or 22 (中心間距離)
 Δ_{12} : p1とp2の非加算性パラメータ
 z_{Wi} : Wとp_iの接触距離, i=1 or 2 (基板表面-球中心間距離)
 Δ_{W2} : Wとp2の非加算性パラメータ

◆積分方程式理論 (Ornstein-Zernike方程式とHypernetted-chain closure式)^[2]

二成分OZ方程式 $h_{XY}(\mathbf{r}) = c_{XY}(\mathbf{r}) + \rho_1 \int c_{X1}(\mathbf{r}') h_{1Y}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' + \rho_2 \int c_{X2}(\mathbf{r}') h_{2Y}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'$

HNC-closure式 $h_{XY}(\mathbf{r}) = \exp[-\beta V_{XY}(\mathbf{r}) + h_{XY}(\mathbf{r}) - c_{XY}(\mathbf{r})] - 1$

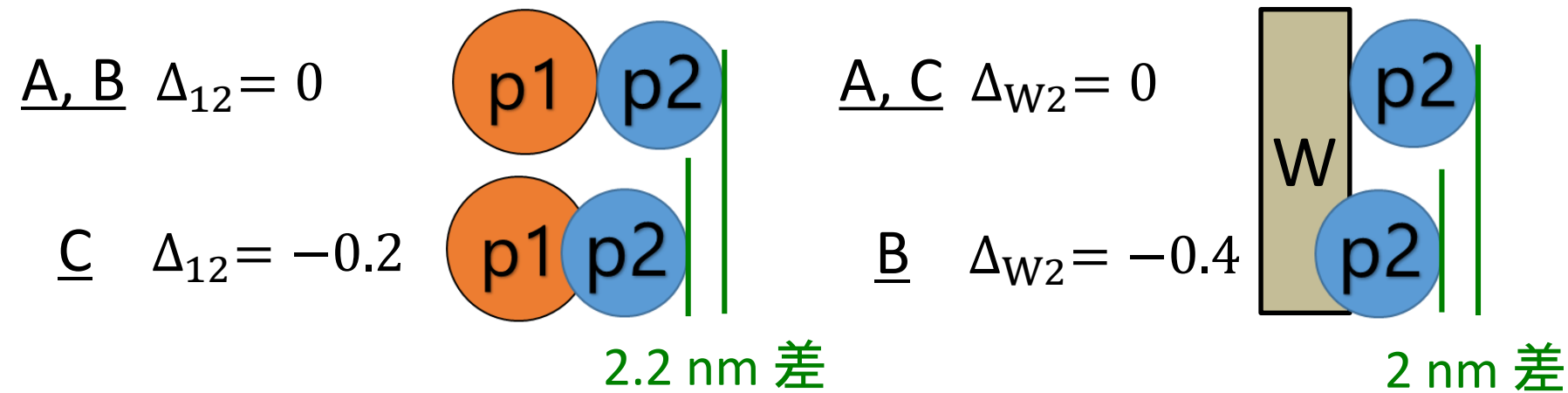
h_{XY} と c_{XY} が未知、 V_{XY} に上記二体ポテンシャルを代入して解く^[3]

全相関関数 h_{XY} と規格化数密度分布 g_{XY} は $h = g - 1$ の関係

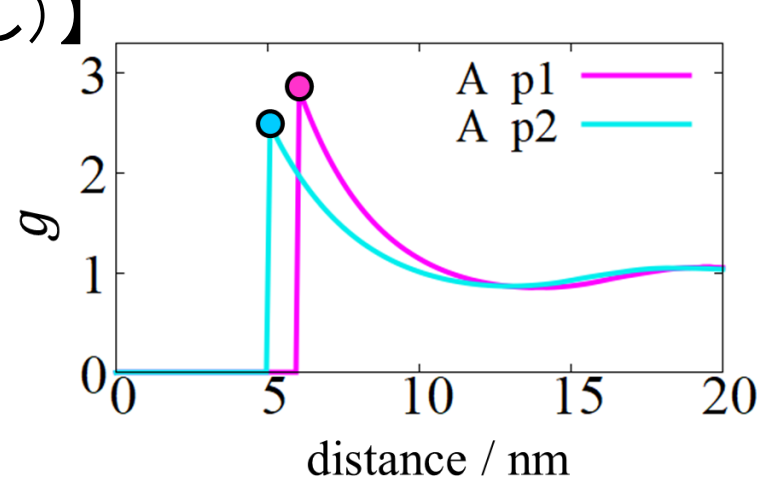
$h_{XY}(\mathbf{r})$: 全相関関数
 $c_{XY}(\mathbf{r})$: 直接相関関数
 β : 逆温度, ρ_X : Xのバルク数密度
※ XY = 11, 12, 22, W1, W2

3. 理論計算の結果

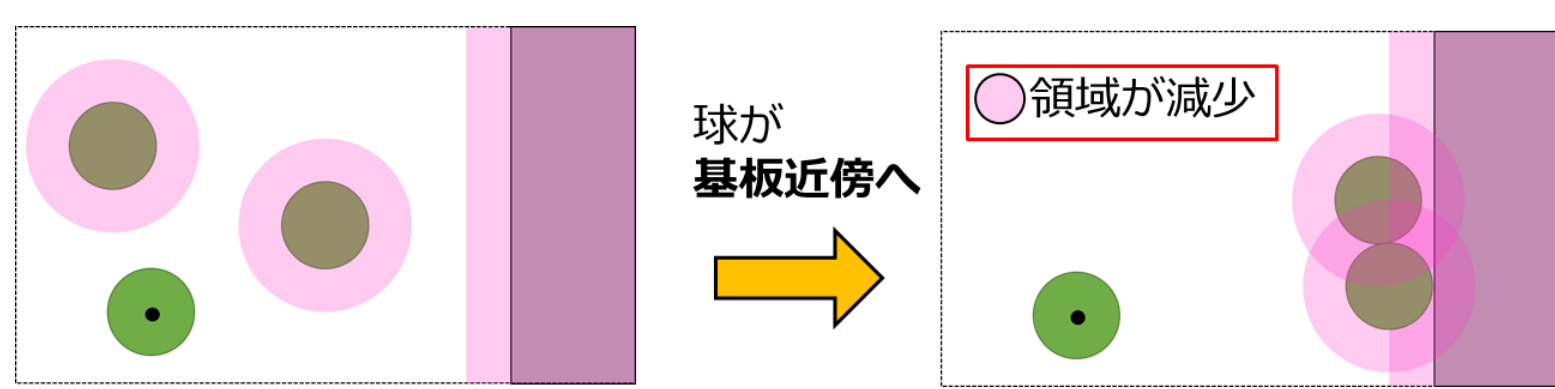
p1の直径(σ_{11})は12 nm, p2の直径(σ_{22})は10 nm
体積分率は両方とも10%
 Δ_{12}, Δ_{W2} : 条件A~Cで変更



【A: $\Delta_{12} = 0, \Delta_{W2} = 0$ (非加算性なし)】

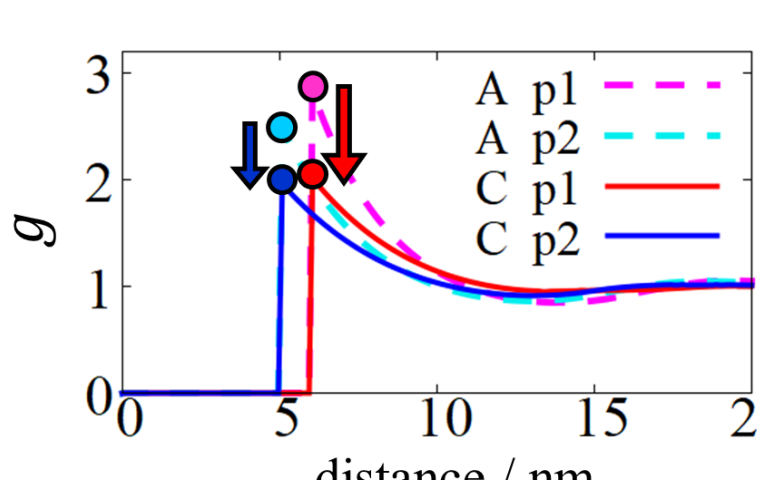


朝倉大沢理論^[4]
→剛体同士の平均力ポテンシャルをエントロピーの観点から説明した理論



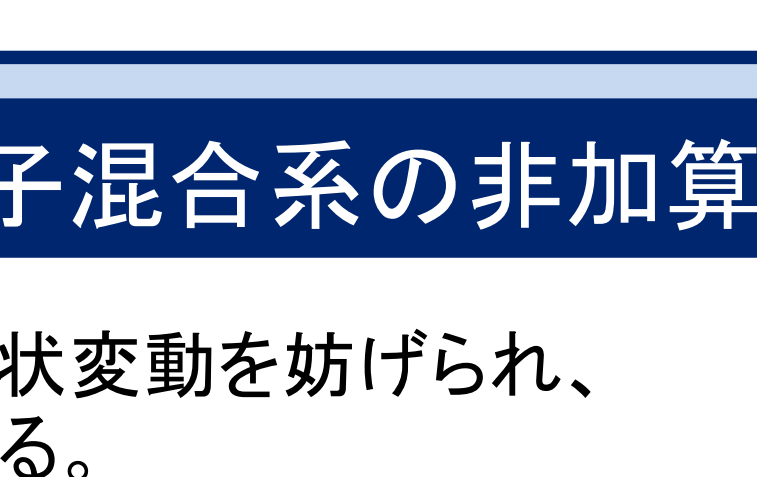
一般的な加算性モデルでは サイズ大 ⇒ 排除体積重なり大 ⇒ 基板近傍へ集合しやすい

【B: $\Delta_{12} = 0, \Delta_{W2} = -0.4$ 】



Aではp1の方がピーク大だが、Bではp2の方がピーク大

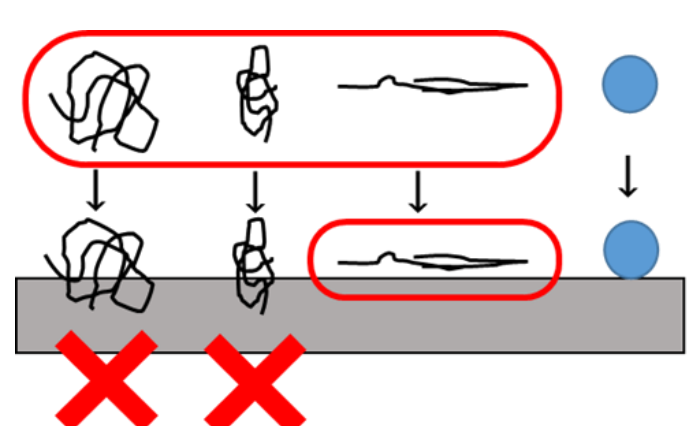
【C: $\Delta_{12} = -0.2, \Delta_{W2} = 0$ 】



Cではp1, p2共にピークが低下

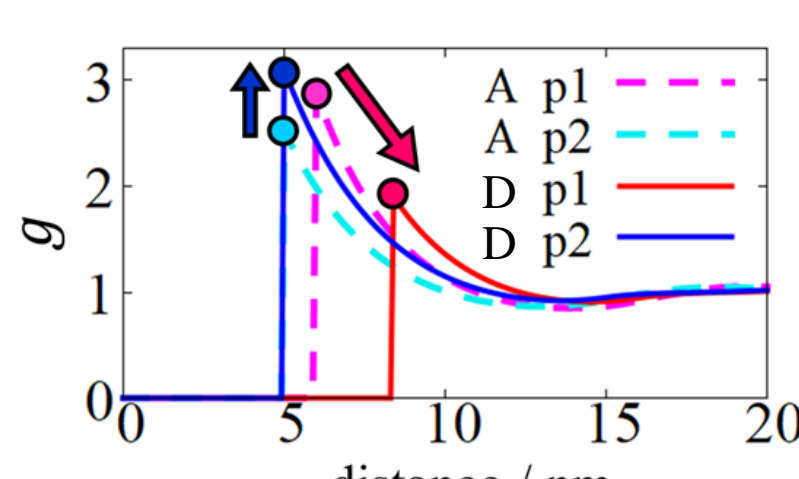
5. コロイド粒子—高分子混合系の非加算性

高分子は基板近傍では形状変動を妨げられ、構造エントロピー損失を被る。



その結果、高分子は「基板と正の非加算性がある球」のような振る舞いをし、基板近傍へ集合しにくいという結果が得られたと考えられる。

条件D: $\Delta_{12} = 0, \Delta_{W1} = +0.4, \Delta_{W2} = 0$



基板と正の非加算性がある種は基板近傍へ集合しにくい

4. 排除体積重なりから g_{cp} を求める計算

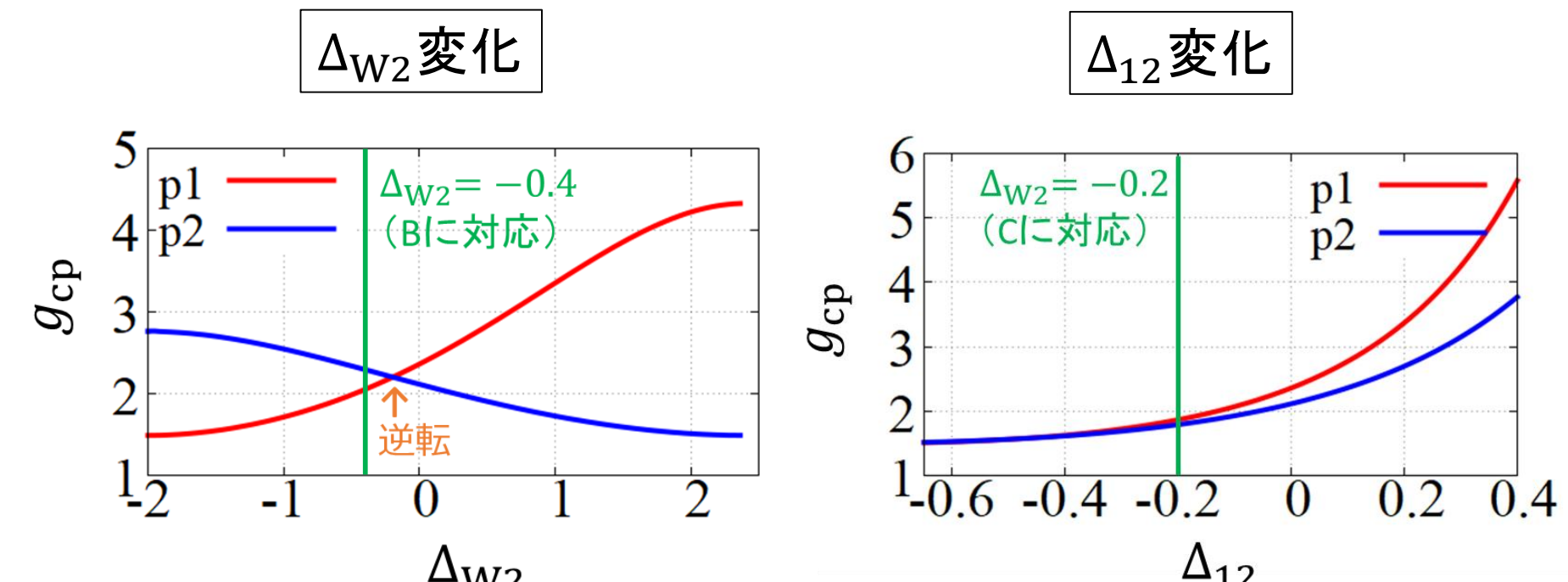
基板との接触点(contact point)における規格化数密度 g_{cp} は理想気体の並進エントロピーの式から概算できる。
基板と接触した球iの規格化数密度 $g_{Wi, cp}$ は以下の(1)式となる。

$$g_{Wi, cp} = \exp\left(\sum_j \rho_j \Delta V_{ij, cp}\right) \quad (1)$$

n: 成分の数, ρ_j : 球jの数密度

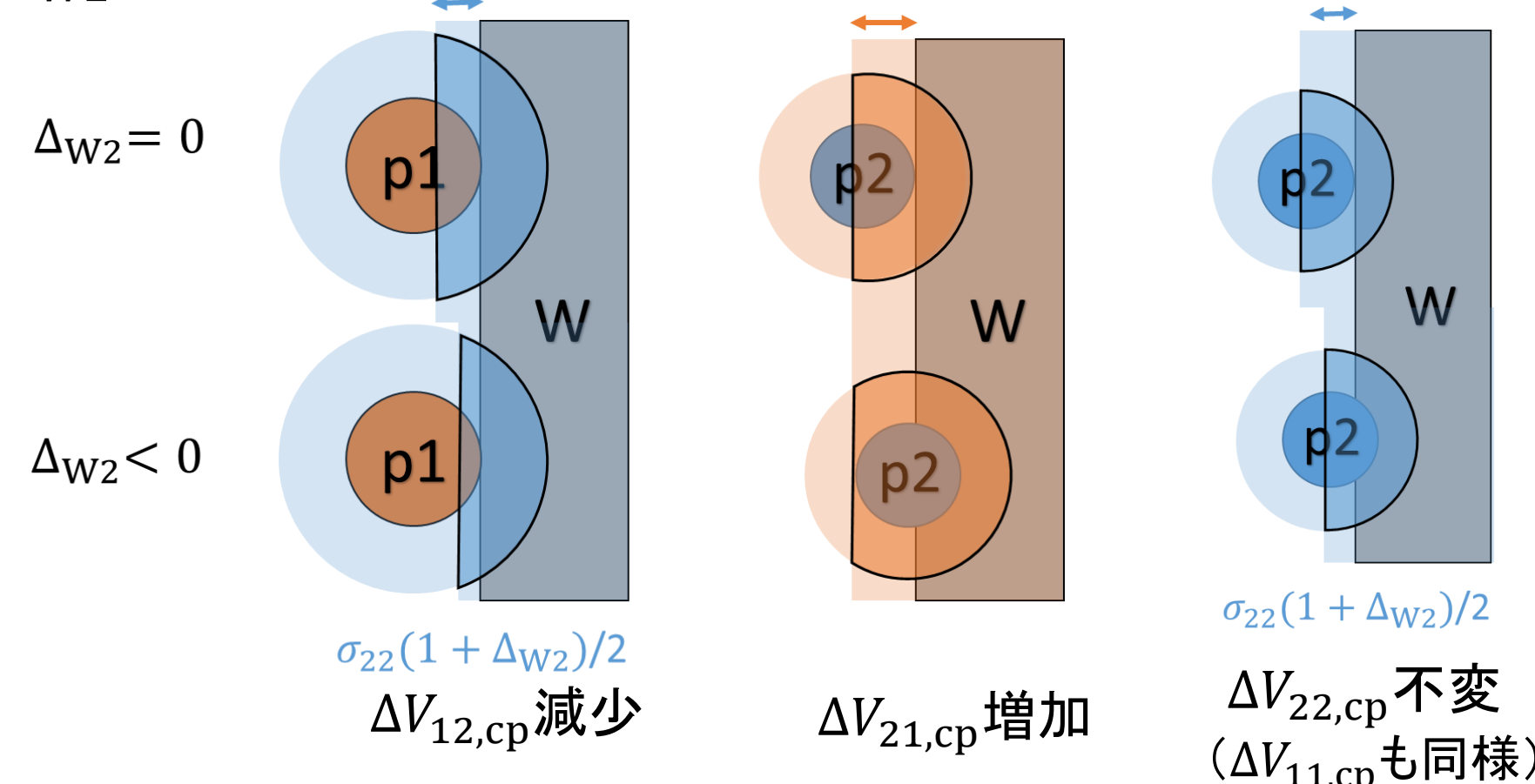
$\Delta V_{ij, cp}$: 球iと基板の接触による、基板上と球i周りにある球jの排除体積重なり

この(1)式を用いて、非加算性パラメータ Δ_{12}, Δ_{W2} と $g_{W1, cp}, g_{W2, cp}$ の関係をプロットすると以下ようになる。



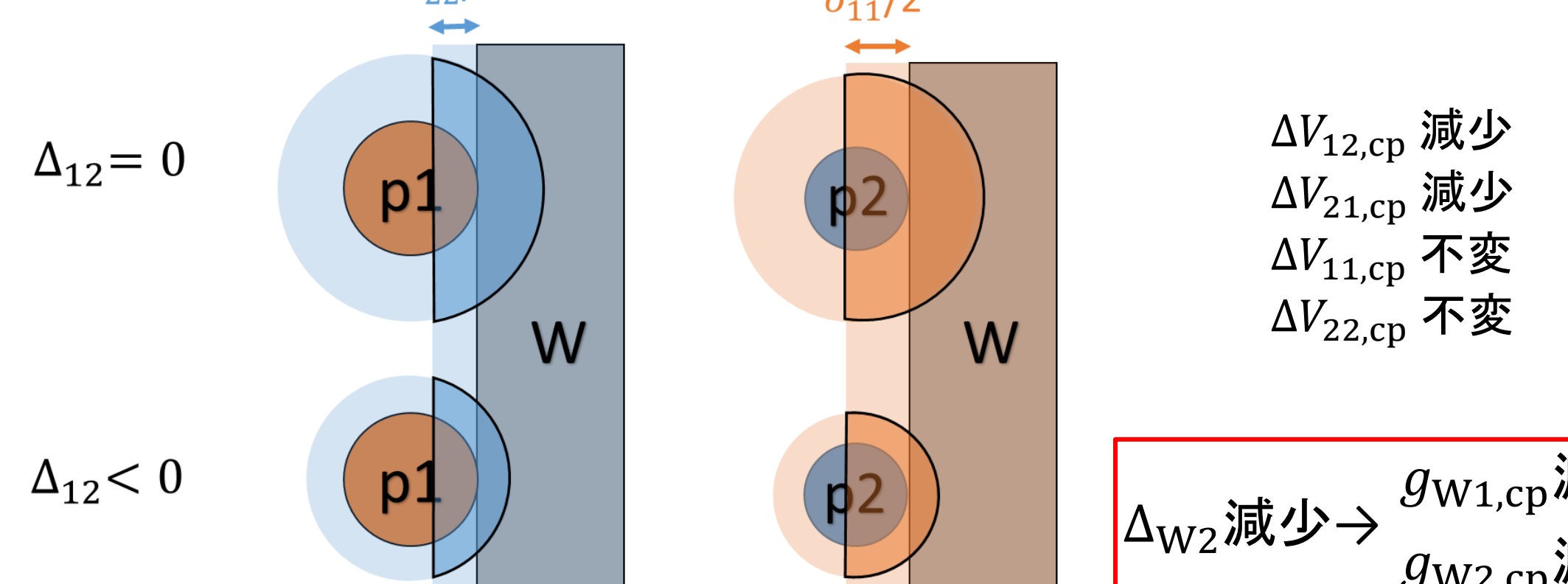
p1の直径は12 nm, p2の直径は10 nm, 体積分率は両方とも10% (条件は3と同様)

◆ Δ_{W2} 変化



Δ_{W2} 減少 → $g_{W1, cp}$ 減少 & $g_{W2, cp}$ 増加

◆ Δ_{12} 変化



プロット結果と排除体積重なりから、 g_{cp} とバルクの混み合いを関連付けることができる。混み合いが大きいほど、基板に接触する球が増える傾向が見て取れる。 Δ_{W2} の変化はバルク混み合いに影響を与えないのに対し、 Δ_{12} の増減は混み合いの増減に直結する。
→非加算性の系でも使える混み合いパラメータを考案した。

◆ 混み合いパラメータ

球iが感じる混み合いを表すパラメータ χ_i を以下で定義する。

$$\chi_i = \frac{1}{2} \sum_j \rho_j V_{ij}^{ex} \quad (2)$$

V_{ij}^{ex} は、球i周りにできる球jの排除体積である。(1)式と(2)式から、非加算性の有無に関わらず、以下の(3)式が成立することがわかった。

$$\rho_1 \chi_1 + \rho_2 \chi_2 = \rho_1 \ln g_{1, cp} + \rho_2 \ln g_{2, cp} \quad (3)$$

(3)式からわかること

- ・左辺はバルクの混み合いを表している。
- ・右辺は固液界面の規格化数密度を表している。
- ・基板との非加算性がある($\Delta_{W2} \neq 0$)も、左辺は不変なので、右辺は和が一定の範囲内で変動するだけである。
- ・バルクでの非加算性により $\Delta_{12} < 0$ の場合、 χ は小さくなるので、右辺も小さくなり、 g_{cp} は減少する。($\Delta_{12} > 0$ なら g_{cp} は増加。)

非加算性によって粒子の凝集等をコントロールする際の知見となりうる

6. まとめ

- ・接触距離の非加算性を導入した剛体系で、積分方程式を解く理論計算を行った。
- ・計算結果を、排除体積重なりと混み合いから解釈した。
- ・非加算性の系でも使える混み合いパラメータを新たに導入した。このパラメータは、基板と接触した球の規格化数密度と密接に関係する。
- ・コロイド粒子と高分子の混合系でコロイド粒子が優先的に基板近傍へ集合する要因にも、接触距離の非加算性があることがわかった。

7. 参考文献

- [1] S. Furukawa et al., *Chem. Phys. Lett.*, **734**, 136705 (2019).
- [2] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (2006).
- [3] K. Amano et al., *J. Mol. Liq.*, **257**, 121 (2018).
- [4] S. Asakura and F. Oosawa, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1255 (1954).