

고농도 콜로이드 분산계의 전기적 상호작용

원용선 · 윤병준[†]

포항공과대학교 화학공학과/첨단유체공학연구센터
(1995년 1월 14일 접수, 1995년 8월 1일 채택)

Electrostatic Interactions in Concentrated Colloidal Dispersions

Yong Sun Won and Byung Jun Yoon[†]

Department of Chemical Engineering and AFERC, POSTECH, San 31, Hyoja, Pohang 790-784, Korea
(Received 14 January 1995; accepted 1 August 1995)

요 약

콜로이드 분산계의 특성에 중요한 영향을 미치는 입자간의 전기적 상호작용을 수치해석적 방법을 사용하여 이론적으로 고찰하였다. 특히 본 연구에서는 입자의 농도가 클 경우를 고려하였는데 pairwise additivity 가정을 이용하지 않고 직접 상호작용 에너지를 구하였다. 입자의 표면전위가 작을 경우 사용할 수 있는 선형화된 Poisson-Boltzmann 방정식을 적분방정식으로 변형한 후 이를 경계요소법을 이용하여 풀었다. 입자의 표면조건은 전위가 일정한 경우와 전하밀도가 일정한 경우를 고려하였다. 경계요소법의 정확성을 검증하기 위하여 이미 해석적인 해가 알려져 있는 같은 크기의 두 개의 구형 입자간의 상호작용 에너지를 계산하였는데 수치해와 해석해가 비교적 잘 일치하였다. 고농도 분산계의 예로 크기가 같은 세 개의 구형 입자와 FCC 혹은 BCC배열의 경우를 고찰하였다. 상호작용 에너지를 경계적분법과 pairwise additivity 가정을 사용하여 계산하였는데 후자의 경우 전기이중층이 두꺼울 경우 상당한 오차를 보였다. 또한 FCC배열과 BCC배열의 경우 입자의 농도가 변함에 따라 둘간의 상호작용 에너지의 차이가 변하며 경우에 따라 그 부호도 바뀌었는데 이로부터 FCC/BCC 간의 상변이가 가능함을 이론적으로 관찰할 수 있었다.

Abstract—A method is developed to compute the electrostatic interaction energy of charged colloidal particles in a concentrated aqueous dispersion. The linearized Poisson-Boltzmann equation is used for the potential distribution with the assumption of low particle potential. The boundary element method is used to solve the integral representation of the linearized Poisson-Boltzmann equation under the condition of constant surface potential or constant surface charge density. The method is successfully tested for the system of two spherical particles for which the analytical solution is available. We apply the boundary element method to the systems of three spherical particles, FCC lattice, and BCC lattices. The results show that the pairwise additivity assumption is not good for strongly interacting particles. In addition, by comparing the electrostatic interaction energies of the FCC and BCC lattices at given concentrations, we may explain the possibility of the phase transition between the two phases.

Key words: Colloidal Dispersion, Electric Double Layer, Poisson-Boltzmann Equation, Boundary Element Method, Cubic Array

1. 서 론

콜로이드 분산계 속의 콜로이드 입자들은 다양한 종류의 상호작용을 통하여 전체 콜로이드 분산계의 구조 및 특성에 영향을 미친다. 콜로이드 분산계의 입자들간에 작용하는 대표적인 상호작용으로는 van der Waals 상호작용, 전기적 상호작용, steric 상호작용 등이 있다[1, 2]. 이 중에서 순수한 액체나 전해질 용액에 포함된 콜로이드 입자들간에는 van der Waals 상호작용과 전기적 상호작용이 중요한 역할을 한다. Van der Waals 상호작용은 보통 그 영향권이 수 nm 미만이므로 micron 크기의 입자들의 경우 입자들이 접촉할 정도로 접근하지 않는 한 무시할 수 있다. 특히 입자의 응집을 방지하기 위하여 전해질을 첨가하여 전기적으로 안정화시킨

분산계의 경우 입자간의 상호작용은 전적으로 전기적 상호작용에 의하여 좌우된다. 본 연구에서는 이러한 콜로이드 분산계를 고려하였다.

입자간의 전기적 상호작용은 입자 주변에 존재하는 전기이중층들이 서로 겹치면서 생기는 전기적 힘의 결과이며 이에 관한 이론은 전기이중층의 이론과 동일하다. 전기이중층 내의 전하 및 전위 분포는 Poisson-Boltzmann(PB) 방정식을 사용하여 구할 수 있으며 상호작용의 크기도 이로부터 구할 수 있다. 이러한 이유로 PB 방정식은 지금까지 많은 사람들의 연구 대상이 되어 왔으나 방정식이 비선형인 관계로 여러 개 입자의 경우 수치적인 접근 방법만이 가능하다. 현재까지 수치적인 방법을 사용하여 가장 널리 다루어진 문제는 두 개의 구형 입자에 관한 것으로 1950년대부터 bispherical

좌표계를 이용하여 주로 유한차분법[3-5]이나 collocation 법[6]을 사용하여 해석되었다. 두 개 구형 입자 외의 경우에는 수직으로 접근하는 두 개의 평판[7]이나 육각 배열을 이루는 긴 원기둥[8]에 관한 연구들이 있다. 그러나 이들 연구들은 모두 축대칭이나 이차원 상의 문제들로 아직까지 진정한 의미에서 3차원 배열을 갖는 입자들에 관한 연구는 거의 없었다. 3차원 배열의 경우 입자들의 표면을 제대로 나타내는 좌표계의 구성이 불가능하기 때문에 유한차분법이나 collocation 법 등은 좋은 방법이 되지 못한다. 유한요소법을 사용할 수도 있으나 입자의 배열이 복잡할 경우 입자 주변에 3차원 형태의 부피요소들을 구성하는 작업이 매우 힘들기 때문에 그 적용이 용이하지 않다.

PB 방정식이 복잡한 이유는 Poisson 방정식에 나타나는 전하 분포가 전위의 복잡한 비선형 함수 형태를 보이기 때문이다. 그러나 전위가 작을 경우 전하 분포는 전위의 power series로 나타낼 수 있으며 이 때 이차 이상의 항들을 무시하여 선형화하면 Helmholtz 방정식 형태의 선형 PB 방정식을 얻을 수 있다. Helmholtz 방정식은 몇몇 좌표계에서 해석해를 구할 수 있으며 두 개의 구형 입자의 경우 bispherical 좌표계를 이용한 해가 알려져 있다[9, 10]. 이외의 경우는 PB 방정식의 경우와 마찬가지로 수치해석적 방법을 사용하여 한다. 유한차분법이나 유한요소법 등을 사용할 수 있으나 앞서와 같은 이유로 입자의 배열이 복잡할 경우는 그 적용이 간단하지 않다. 이와 같이 경계면의 형태가 복잡한 문제를 다룰 때는 유한차분법이나 유한요소법과 같이 해석하고자 하는 3차원 공간을 작게 나누어 수치해석적 방법을 사용하는 것보다는 경계요소법과 같이 문제 공간의 경계면만을 나누어 다루는 것이 훨씬 편리하다. 즉, 선형 PB 방정식을 적분 방정식으로 나타내면 임의의 지점의 전위 분포를 경계면에서의 전위와 전하분포만으로 표현할 수가 있으며 이들 분포는 경계조건과 경계 적분방정식으로부터 구할 수 있다[11]. 또한 전기적 에너지를 구하고자 할 경우 표면전위와 전하밀도만으로 계산이 가능하기 때문에 경계요소법은 특히 유용하다[12]. 본 연구에서도 경계요소법을 사용하여 선형 PB 방정식을 해석하고자 한다.

PB 방정식으로부터 전위 및 전하 분포를 구한 후 상호작용의 크기는 보통 상호작용 에너지나 입자에 작용하는 힘으로 표현한다. 힘과 에너지는 거리에 관한 미적분을 통하여 상호 구할 수 있으므로 보통 둘 중에 한 가지만 계산하면 충분한다. scalar 양인 에너지를 구하는 것이 여러면에서 경제적이다. 그러나 분산계 중 입자의 움직임 계산하고자 할 경우 입자에 작용하는 힘을 정확히 구하는 것이 필요한데 이 경우 에너지의 수치 미분을 통한 계산보다는 이를 직접 구하는 방법이 유리할 수도 있다. 본 논문에서는 힘을 고려할 필요가 없으므로 각각의 경우 에너지만을 계산하고 이들을 비교하였다.

3차원 공간 중에 3개 이상의 입자들이 있을 때 이들간의 상호작용 에너지를 구하는 문제는 (선형)PB 방정식이 풀기 어려운 이유로 아직까지 본격적인 연구 결과는 없었으며 다만 두 입자간의 상호작용의 결과를 pairwise additivity 가정을 사용하여 계산하는 것이 일반적이다. 입자의 농도가 작거나 상호작용의 영향권(전기이중층)이 매우 짧을 경우 이러한 계산 방법은 큰 무리 없이 사용할 수 있다. 그러나 이 외의 경우에도 흔히 사용되는 pairwise additivity 가정의 적용 범위 및 오차에 관해서는 체계적인 연구가 필요하다. 본 논문에서는 앞서 언급한 경계요소법을 이용하여 3차원 공간 중에 존재하는 3개 이상의 입자들간의 전기적 상호작용 에너지를 직접 구하고 이를 pairwise additivity 가정의 결과와 비교 검토하고자

한다. 정삼각형의 정점에 위치하는 3개의 구형 입자의 경우와 FCC 및 BCC 배열을 이루고 있는 경우들을 고려하였다. 입자 표면의 조건으로는 가장 널리 사용되는 표면 전위가 일정한 경우와 표면 전하 밀도가 일정한 경우를 고려하였고 전기이중층의 두께는 입자 반경의 0.2배와 0.5배인 경우를 고려하였다. 다음에서는 전기이중층의 지배방정식과 전기적 에너지를 나타내는 관계식들을 간단히 기술하고 이를 경계요소법으로 푸는 과정을 설명하였다. 경계요소법의 결과를 검증하기 위하여 우선 해석해가 존재하는 2개 구형 입자의 경우를 계산하였고 다음에 3개, FCC, BCC 배열의 경우를 고찰하였다. 3개 입자의 경우 pairwise additivity 가정을 사용한 결과와 경계요소법의 결과를 비교하였고, FCC와 BCC 배열의 경우에는 두 가지 외에 cell model의 결과도 함께 비교하였다. 특히 FCC와 BCC 배열의 경우 입자의 농도를 변화시키면서 에너지를 계산하여 같은 농도일 때 둘간의 에너지 상태를 비교하였다.

2. 지배방정식과 에너지

표면 전하를 지니는 입자들이 전해질 용액 중에 분산되어 있을 때 이들 입자들은 주변의 이온분포에 영향을 미친다. 즉, 전기력에 의하여 표면전하와 부호가 반대인 이온들은 표면으로 모이게 되고 부호가 같은 이온들은 표면에서 멀리 밀려나게 된다. 동시에 이온들은 농도가 높은 지역에서 낮은 지역으로 확산되면서 궁극적으로 평형 분포를 이룬다. 이렇게 형성되는 전기 이중층 내의 이온 농도는 Boltzmann 분포를 따르며 이 때의 전위 분포 ψ 는 아래와 같은 PB방정식을 만족한다.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\epsilon} \sum_i z_i n_i^0 \exp(-z_i e \psi / kT) \quad (1)$$

PB 방정식은 비선형 방정식으로 무한 평판의 경우만 해석해가 알려져 있다[2]. 전위가 작을 경우 PB 방정식의 오른쪽항을 power series로 전개할 수 있는데 이 때 ψ 의 2차항 이상을 무시하여 선형화하면 아래와 같은 선형 PB방정식이 얻어진다.

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad (2)$$

여기서 κ 는 $\sqrt{e^2 \sum_i z_i^2 n_i^0 / \epsilon kT}$ 로 정의되는 Debye 길이의 역수로 물리적으로는 전기이중층의 두께에 해당된다. 선형 PB 방정식도 극히 소수의 경우에 한하여 해석해들이 알려져 있으며 대부분 수치해석적 방법을 사용하여 해를 구하여야 한다.

전해질 용액 속에서 같은 부호의 전하를 띤 입자들이 서로 접근할 경우 입자 주변의 전기이중층들이 서로 겹치면서 반발력이 작용한다. 이 때의 반발력은 흔히 입자간의 상호작용 에너지를 거리로 미분하여 구하게 되는데 상호작용 에너지는 분산계의 자유에너지 변화로부터 구할 수 있다. 분산계의 자유에너지는 계의 전체 전하량이 일정하면서 단지 이들의 분포가 변하는 경우와 계를 이루고 있는 경계면의 전위가 일정한 경우 두 가지를 흔히 고려할 수 있는데 전자는 입자의 표면 전하가 일정한 경우이고 후자는 입자의 표면 전위가 일정한 경우이다.

우선 표면 전하가 일정한 경우를 생각해 보면 이 때의 자유에너지 F_1 은 계의 모든 전하들이 가지는 에너지 U 와 입자들 주변의 이온들의 재배열에 의한 entropy 차이로부터 구할 수 있다[13].

$$U = \frac{\epsilon}{2} \int_V (\nabla \psi)^2 dV \quad (3)$$

$$T\Delta S = -\epsilon \int_V [\psi \nabla^2 \psi - \int_0^\psi (\nabla^2 \psi)^2 d\psi] dV \quad (4)$$

이들 식과 Green's theorem을 이용하여 정리하면 자유에너지 F_1 은 다음과 같이 간단히 얻어진다.

$$F_1 = U - T\Delta S = \int_s \int_0^\sigma \psi d\sigma dA \quad (5)$$

이러한 결과는 이미 오래전에 전기이중층의 가상적인 충전 과정을 통하여 얻은 결과와 동일하다[14]. 한편 표면전위가 일정한 경우는 위의 자유에너지에 표면전하의 흡탈착에 따른 화학적 자유에너지의 변화를 추가하여야 한다[13].

$$F_{chem} = - \int_s \sigma \psi dA \quad (6)$$

따라서 표면 전위가 일정한 경우의 자유에너지 F_2 는 다음과 같은 식으로 얻어진다.

$$F_2 = - \int_s \int_0^\sigma \sigma d\psi dA \quad (7)$$

이 결과 역시 전기이중층의 가상적인 충전 과정을 통하여 얻은 결과와 동일하다[14]. 이상의 결과는 일반적인 경우에 적용할 수 있는 식들인데 만약 전위의 값들이 작아 선형 PB 방정식을 사용할 수 있을 경우는 σ 와 ψ 사이에 서로 선형적인 관계가 있으므로 F_1 과 F_2 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$F_1 = \frac{1}{2} \int_s \psi \sigma dA \quad (8)$$

$$F_2 = - \frac{1}{2} \int_s \psi \sigma dA \quad (9)$$

즉, 두 경우 모두 자유에너지가 입자 표면의 전위 및 전하밀도만으로 표현되며 부호만 서로 다르다. 본 연구에서는 이 식들을 이용하여 자유에너지를 계산하였으며 상호작용 에너지는 입자들이 무한히 멀리 떨어져 있을 때의 자유에너지를 0으로 한 상대치로 정의하였다.

3. 경계요소법

선형 PB 방정식의 Green 함수와 Green's second identity를 이용하면 선형 PB 방정식을 다음과 같은 적분방정식 형태로 쓸 수 있다[11].

$$\alpha \psi(\mathbf{x}) = - \frac{1}{4\pi} \int_s \frac{\partial \psi}{\partial n}(\mathbf{x}') \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|)}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} dA(\mathbf{x}') + \frac{1}{4\pi} \int_s \psi(\mathbf{x}') \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{\exp(-\kappa|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|)}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \right] dA(\mathbf{x}') \quad (10)$$

여기서 오른편의 첫번째 항은 Green 함수의 표면적분 형태로 표현된 single-layer potential이고 두번째 항은 Green 함수 수직 미분의 표면적분 형태로 표현된 double-layer potential이다. 이들의 표면 밀도는 표면의 전하 밀도와 전위에 비례한다. 상수 α 는 \mathbf{x} 가 입자 외부에 있을 경우는 1, 표면에 있을 경우는 1/2, 입자 내부에 있을 경우는 0의 값을 각각 갖는데 이는 double-layer potential의 불연속성 때문이다. 적분방정식을 푸는 순서는 우선 경계조건(표면전위 혹은 표면 전하밀도)과 함께 \mathbf{x} 가 표면에 있을 때의 적분

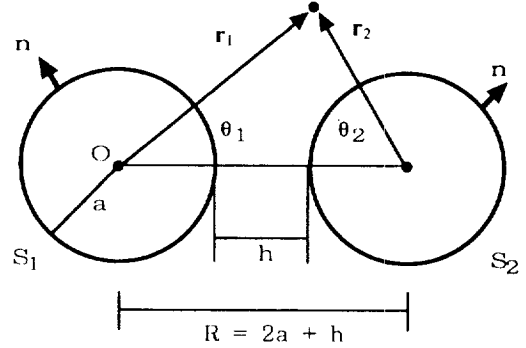


Fig. 1. Coordinates system for two spheres.

방정식을 풀어 나머지 표면조건(표면 전하밀도 혹은 표면전위)을 구하고 이를 이용하여 임의 지점의 전위를 적분방정식으로부터 구하게 된다. 본 연구에서와 같이 전위 분포보다는 에너지가 필요한 경우 첫번째 과정의 결과만으로 이를 계산할 수 있기 때문에 경계요소법은 다른 방법들보다 훨씬 경제적이다.

경계면에 대한 적분방정식을 풀기 위하여는 우선 입자의 표면을 경계요소들로 나누어야 하는데 본 연구에서는 만들기가 쉽고 계산이 간편한 평면삼각형을 사용하였다. 또한 각 경계요소마다 single-layer 혹은 double-layer potential의 표면 밀도는 선형적으로 변한다고 가정하였다. 따라서 입자 하나에 대한 미지수의 수는 꼭지점의 수와 같은데 본 연구에서는 구의 표면을 모두 960개의 삼각형들로 나누어 계산하였고 이 경우 꼭지점의 수는 모두 482개이다. 각 삼각형에 대한 수치 적분은 Gaussian quadrature(13점)를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 2개의 구형 입자간의 상호작용

반지름이 a 인 두 개의 구형 입자에 대하여 전위 분포가 최대치를 이룰 경우 선형 PB 방정식의 해석해는 bispherical coordinate 상에서(Fig. 1) 아래와 같이 구해진다[9, 10].

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n [k_n(\kappa r_1) P_n(\cos \theta_1) + \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1) B_{nm} i_m(\kappa r_1) P_m(\cos \theta_1)] \quad (11)$$

여기서 i_n 과 k_n 은 modified spherical Bessel 함수이고 P_n 은 Legendre 함수이다. 상수계수인 B_{nm} 은 κR 의 함수인데 주어진 경계조건으로부터 계수 a_n 을 구하고 이로부터 상호작용 에너지를 구할 수 있다[9, 10].

경계요소법의 결과를 검증하기 위하여 κa 가 2와 5인 경우에 대하여 상호작용 에너지를 계산하여 비교하였다. 표면전위가 1 kT/e로 일정하게 유지되는 경우의 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 여기서 상호작용 에너지는 $a\epsilon(\psi^*)^2$ 의 단위로 무차원화하였고 입자 사이의 간격은 전기이중층의 두께인 $1/\kappa$ 로 무차원화하였다. 경계요소법으로 계산한 결과는 실제로 완벽한 구가 아닌 이에 가까운 다면체의 결과임을 감안할 때 둘의 결과는 비교적 잘 일치하였다. 표면전하 밀도가 일정한 경우도 경계요소법의 결과와 해석해가 잘 일치하였다.

4-2. 3개의 구형 입자간의 상호작용

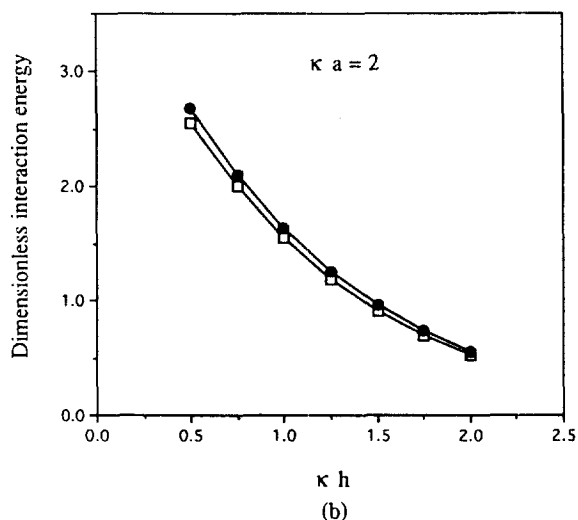
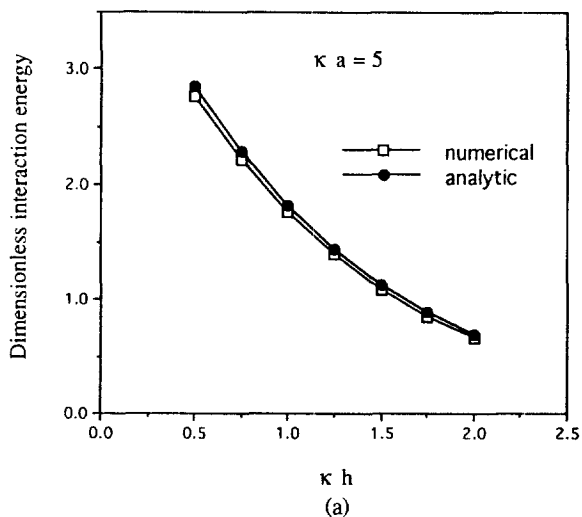


Fig. 2. Dimensionless interaction energy of two spheres system as a function of separation for constant surface potential at (a) $\kappa a = 5$ and (b) $\kappa a = 2$.

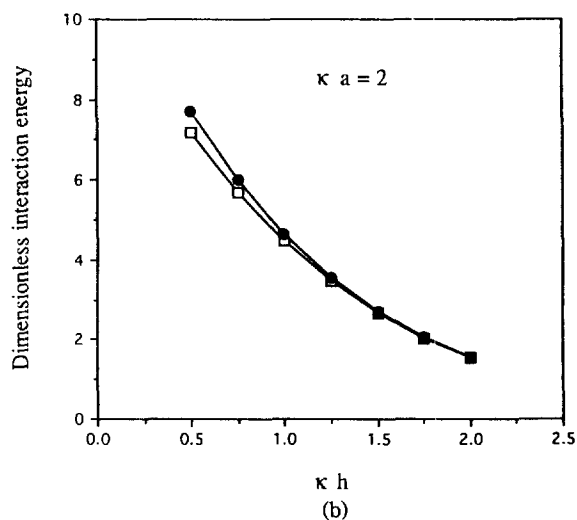
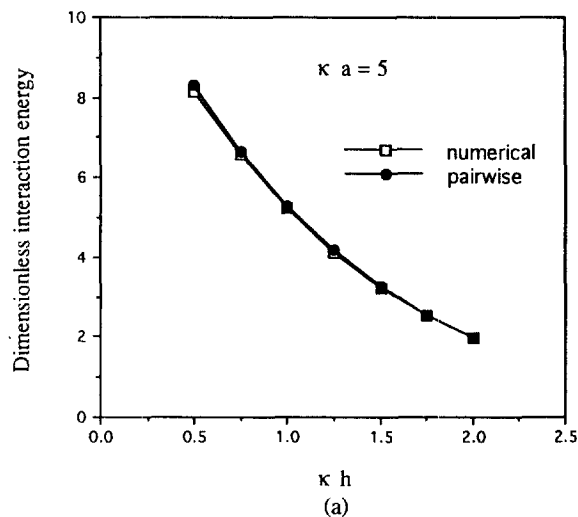


Fig. 3. Dimensionless interaction energy of three spheres system as a function of separation for constant surface potential at (a) $\kappa a = 5$ and (b) $\kappa a = 2$.

2개 이상의 입자간의 상호작용을 고찰하기 위하여 우선 같은 크기의 3개의 구형 입자들이 정삼각형 형태로 배열되어 있는 경우를 생각하였다. 상호작용 에너지를 경계요소법으로 구하고 이를 pairwise additivity 가정에 의한 결과와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 앞서의 경우와 마찬가지로 표면 전위가 1 kT/e로 일정한 경우이고 pairwise additivity 과정에서 두 입자간의 상호작용 에너지는 앞에서 설명한 해석해의 결과를 이용하였다. 전기가중층의 두께가 클수록 그리고 입자간의 간격이 작을수록 pairwise additivity 가정의 결과와 경계요소법의 결과간에 차이를 보였다. 표면의 전하밀도가 일정한 경우이다. 상호작용이 비교적 강한 경우로 두 입자간의 상호작용의 간격이 입자 반경의 절반인 경우의 무차원 전위 분포를 Fig. 4에 나타내었는데 이 때는 입자간의 간격이 전기가중층의 두께와 비슷한 경우이다. 상호작용이 비교적 강한 경우로 두 입자간의 상호작용의 합과 실제 다중 상호작용의 결과가 큰 차이를 보인다.

4-3. FCC배열과 BCC배열에서의 상호작용

구형 입자들이 FCC배열과 BCC배열을 이루는 경우에는 계 전체의 자유에너지를 구하는 대신 입자 한 개당 자유에너지를 고려

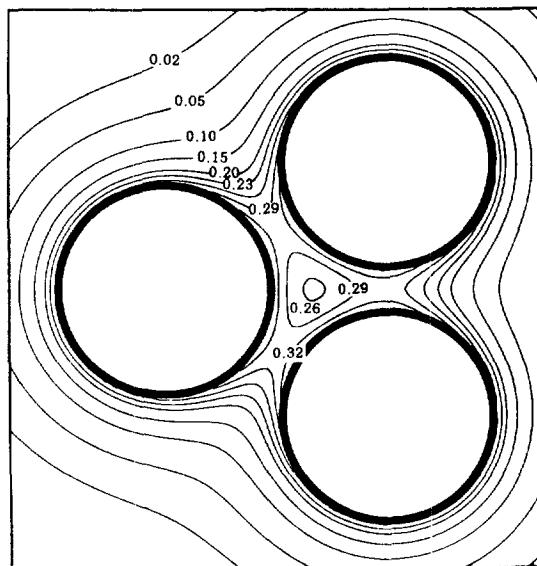


Fig. 4. Dimensionless equipotential contours around three spheres for constant surface potential at $\kappa a = 2$ and $\kappa h = 1.0$.

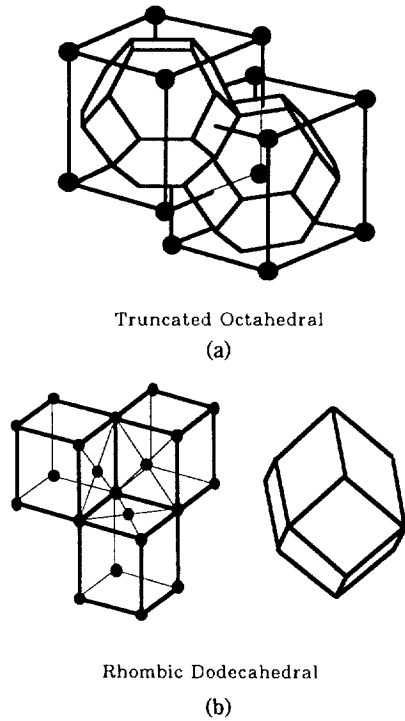


Fig. 5. Repeated polyhedron structure of (a) BCC and (b) FCC.

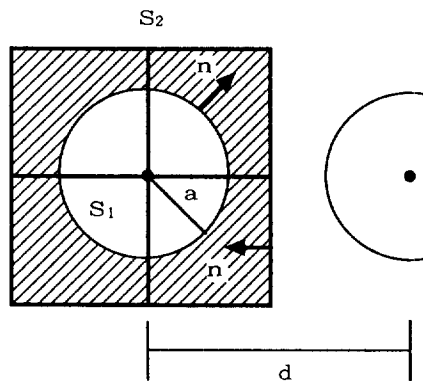


Fig. 6. Schematic diagram of boundaries for lattice system.

하는 것이 편리하다. 이를 위하여 3차원 배열 중 입자 하나를 포함하여 반복되는 부분을 생각하여 보면 Fig. 5와 같이 BCC배열의 경우는 truncated octahedron이, FCC배열의 경우는 rhombic dodecahedron이 반복되어 배열된 형태이다. 다면체와 중심의 구형 입자를 포함하여 그 구조를 간단히 도식적으로 나타내면 Fig. 6과 같다. 선형 PB이 적용되는 영역은 빗금으로 표시되어 있는데 S_1 은 입자의 표면, S_2 는 입자 주위로 반복되는 다면체의 표면, d 는 가장 가까이 있는 입자 중심간의 거리이다. 입자의 표면은 앞서와 같이 표면전위나 표면 전하밀도가 일정한 조건을 사용하였고 다면체의 표면은 대칭 조건으로부터 $\partial\psi/\partial n=0$ 을 사용하였다. 경계요소법을 사용하기 위하여 다면체의 표면을 삼각형들로 나누었는데 truncated octahedron과 rhombic dodecahedron의 경우 각각 1152개와 1536개의 삼각형들을 사용하였다.

입자들이 규칙적인 배열을 하고 있을 경우 자유에너지를 계산하는 방법으로 cell model이 있다. 이 방법에서는 경계요소법과 달리 반복부분을 구형으로 가정하고 구의 반경은 입자의 부피분율로부터

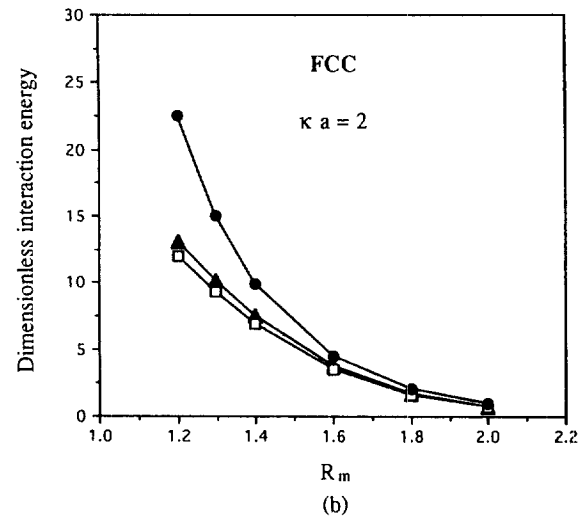
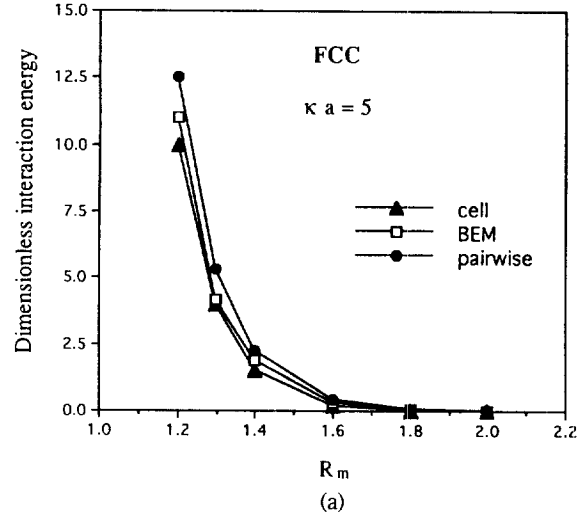


Fig. 7. Dimensionless electrostatic interaction energy per particle in FCC lattice as a function of R_m for constant surface potential at (a) $\kappa a=5$ and (b) $\kappa a=2$.

결정한다. Cell model은 입자 분포의 기하학적 특성이 고려되어 있지 않기 때문에 정확한 계산은 불가능하며 본 연구에서와 같이 같은 부피분율의 두 가지 배열을 서로 비교하는 등의 목적으로는 사용할 수 없다. 그러나 경우에 따라 자유에너지를 해석적으로 구할 수 있는 등 장점도 가지고 있다.

FCC배열과 BCC배열에 대하여 경계요소법, pairwise additivity, cell model 등을 사용하여 상호작용 에너지를 계산하였다. 입자의 부피분율을 변화시키면서 계산하였는데 입자의 부피분율 Φ 와 cell model에서의 cell 반경 R_m , 그리고 가장 가까운 입자 중심간의 거리 d 사이의 관계는 아래와 같다.

$$\text{FCC} : R_m = \Phi^{-1/3} = d(3/4\sqrt{2}\pi)^{1/3}$$

$$\text{BCC} : R_m = \Phi^{-1/3} = d(1/\sqrt{3}\pi)^{1/3}$$

여기서 R_m 과 d 는 입자의 반경으로 무차원화하였다. FCC배열의 경우 부피분율은 0.74가 최대이며 이 때의 R_m 은 1.105이다. BCC배열의 경우 부피분율은 0.68이 최대이고 이 때의 R_m 은 1.137이다. 이러한 이유로 상호작용 에너지는 R_m 이 1.2일 때까지만 계산하였다.

표면전위가 일정한 경우의 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 두

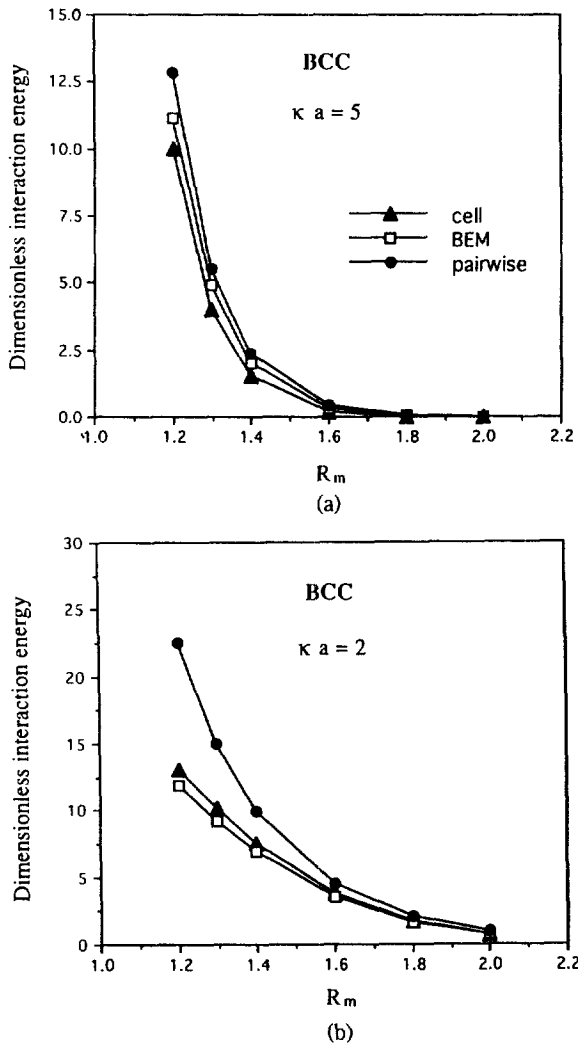


Fig. 8. Dimensionless electrostatic interaction energy per particle in BCC lattice as a function of R_m for constant surface potential at (a) $\kappa a = 5$ and (b) $\kappa a = 2$.

Table 1. Comparison of dimensionless electrostatic interaction energy for FCC and BCC lattices with constant surface potential at $\kappa a = 2$

R_m	Φ	FCC	BCC
1.2	0.578	11.957	11.907
1.3	0.455	9.264	9.231
1.4	0.364	6.877	6.861
1.6	0.244	3.448	3.449
1.8	0.171	1.606	1.613
2.0	0.125	0.726	0.732

경우 모두 전기이중층의 두께가 크고 입자간의 거리가 가까울수록 pairwise additivity 가정의 결과와 경계적분법(BEM)의 결과가 큰 차이를 보였으며 예상외로 cell model의 결과는 경계적분법의 결과와 많은 차이를 보이지 않았다. 표면전하밀도가 일정한 경우에도 이와 비슷한 경향을 보였다. 동일한 조건에 있는 FCC배열과 BCC배열의 상호작용 에너지를 비교하면 그림에서는 둘의 차이를 구별할 수 없다. 이를 자세히 비교하기 위하여 입자의 표면전위가 일정하고

κa 가 2인 경우 각각의 상호작용 에너지를 Table 1에 나타내었다. 입자의 부피분율이 클 때는 BCC배열의 에너지가 작지만 부피분율이 작을 때는 FCC배열의 에너지가 작음을 알 수 있다. 그러나 본 논문에는 수록하지 않았지만 표면전위가 일정하고 κa 가 5인 경우와 표면 전하밀도가 일정한 경우에는 모든 부피분율에 대하여 FCC배열의 에너지가 항상 작았다. 따라서 대부분의 경우 FCC배열의 에너지가 작고 경우에 따라 부피분율이 커짐에 따라 BCC배열의 에너지가 작아질 수도 있다는 사실이 관찰되었다. 전기적 자유에너지가 분산계 전체의 자유에너지에 가장 큰 영향을 준다고 생각하면 위에서 계산한 상호작용 에너지의 크기로부터 분산계의 안정도를 판단할 수 있다. 즉, 전기적으로 안정한 콜로이드 분산계는 일반적으로 FCC배열이 안정하고 경우에 따라 BCC로 상전이가 일어날 수도 있다고 생각할 수 있는데 이러한 경향성은 이론 및 실험적으로 이미 알려져 있다[15]. 그러나 실제 콜로이드 분산계의 물리화학적 특성과 본 논문에서 사용한 모델과는 큰 차이가 있을 수 있으므로 보다 광범위한 조건에서의 에너지 계산이 필요하다.

5. 결 론

지금까지 고농도 콜로이드 분산계의 상호작용 에너지는 주로 pairwise additivity 가정을 사용하여 계산되었다. 그러나 경계요소법과 같은 수치해석적 방법을 사용하면 많은 입자들을 대상으로 하여 상호작용 에너지를 손쉽게 구할 수 있다. 본 논문에서는 경계요소법을 사용하여 3차원 공간에 배열된 입자들의 전기적 상호작용 에너지를 구하였다. 이를 위하여 3개 및 FCC 혹은 BCC배열을 이루는 구형 입자들을 고려하였는데 입자의 표면은 평면 삼각형들로 구성하였고 선형 PB 방정식을 사용하였다. 경계요소법의 정확도는 해석해가 존재하는 2개 입자의 결과를 비교하여 확인하였다. 3개 이상의 입자들의 경우 전기이중층의 두께가 크고 입자의 농도가 클수록 pairwise additivity 가정의 결과와 경계요소법의 결과가 큰 차이를 보였다. 또한 입자들이 규칙적인 배열을 하고 있을 경우에는 cell model을 사용하여 상호작용 에너지를 구하였는데 배열의 종류에 따른 구분은 불가능하였지만 pairwise additivity 가정보다는 훨씬 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 입자의 농도가 같은 FCC배열과 BCC배열의 상호작용 에너지를 비교하여 보았는데 대부분의 경우 FCC배열이 작은 에너지를 가졌다. 또한 입자의 농도가 커짐에 따라 BCC배열의 에너지가 FCC배열의 에너지보다 작아지는 경우도 관찰되었다. 본 논문에서 구한 전기적 자유에너지의 차이가 분산계의 전체 자유에너지의 차이와 크게 다르지 않다면 위의 결과는 FCC배열과 BCC배열간의 안정도 및 상전이의 예측에 도움을 주리라 생각된다. 그러나 본 논문의 결과를 실험결과와 비교하기에는 몇 가지 문제점들이 있다. 즉, 실험에 사용되는 콜로이드 입자의 표면전위가 수백 mV 정도가 되어 선형 PB 방정식을 적용할 수 없다거나 아니면 입자들이 서로 접근함에 따라 표면의 상태가 변할 수 있다는 점이다. 비선형 PB 적분 방정식을 3차원 공간상의 3개 이상의 입자에 적용시키기 위하여는 경계면 뿐만 아니라 3차원 영역 전체를 차분화한 후 해석하여야 하는데 이를 위하여 경계요소법과 유한요소법을 복합적으로 이용하는 방법의 개발이 필요하다. 입자의 표면 조건은 표면전위 및 표면전하가 일정한 경우 외에 표면에서의 전하규제를 고려하는 경우가 있는데 이러한 조건을 사용할 경우 그 결과는 보통 앞의 두 가지 경계조건을 사용한 결과들 간의 중간값이 얻어진다[5, 10]. 그러나 전하규제 조건을 사용할 경우 표면에서의 해리반응에 대한 상수들을 도입하여야 하는데 이 역시

정확한 값의 설정에 문제가 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 우수 연구센터인 첨단유체공학 연구센터의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로서 연구비를 지원해 주신 연구센터에 감사드립니다.

사용기호

a	: sphere radius [m]
A	: area [m ²]
d	: center-to-center distance between nearest spheres [m]
e	: unit charge [1.602×10^{-19} C]
F	: electrostatic free energy [J]
h	: gap distance between two spheres [m]
i_n	: modified spherical Bessel function of the first kind
k	: Boltzmann constant [1.381×10^{-23} J/K]
k_n	: modified spherical Bessel function of the third kind
n	: unit outward vector normal to particle surface
n_i^0	: bulk concentration of ions of type i [/m ³]
P_n	: Legendre function
R	: center-to-center distance between two spheres [m]
R_m	: outer boundary radius, normalized, in cell model
S	: boundary surface
T	: temperature [K]
U	: electrostatic energy [J]
\mathbf{x}	: position vector
x'	: integration variable
z_i	: valence of i -th ion

그리스 문자

ΔS	: entropy change [J/K]
ϵ	: electric permittivity [C ² /Jm]

θ	: angular coordinate
κ	: inverse Debye length [1/m]
σ	: surface charge density [C/m ²]
Φ	: volume fraction of particles
ψ	: electric potential [V]
ψ^s	: surface potential [V]

참고문헌

1. Israelachvili, J. N.: "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, London(1985).
2. Russel, W. B., Saville, D. A. and Schowalter, W. R.: "Colloidal Dispersion", Cambridge University Press, New York(1989).
3. Hoskin, N. E.: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A248**, 433(1956).
4. Hoskin, N. E. and Levine, S.: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A248**, 449 (1956).
5. Carnie, S. L., Chan, D. Y. C. and Stankovich, J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 116(1994).
6. Palkar, S. A. and Lenhoff, A. M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 177(1994).
7. James, A. E. and Williams, D. J. A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 44(1985).
8. Reiner, E. S. and Radke, C. J.: *AIChE J.*, **805**, 37(1991).
9. Carnie, S. L. and Chan, D. Y. C.: *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 297(1993).
10. Glendinning, A. B. and Russel, W. B.: *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 95(1983).
11. Yoon, B. J. and Lenhoff, A. M.: *J. Comp. Chem.*, **11**, 1080(1990).
12. Yoon, B. J. and Lenhoff, A. M.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 3130(1992).
13. Overbeek, J. Th. G.: *Colloids Surf.*, **51**, 61(1990).
14. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G.: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Amsterdam(1948).
15. Shih, W. Y., Aksay, I. A. and Kikuchi, R.: *J. Chem. Phys.*, **5127**, 86(1987).