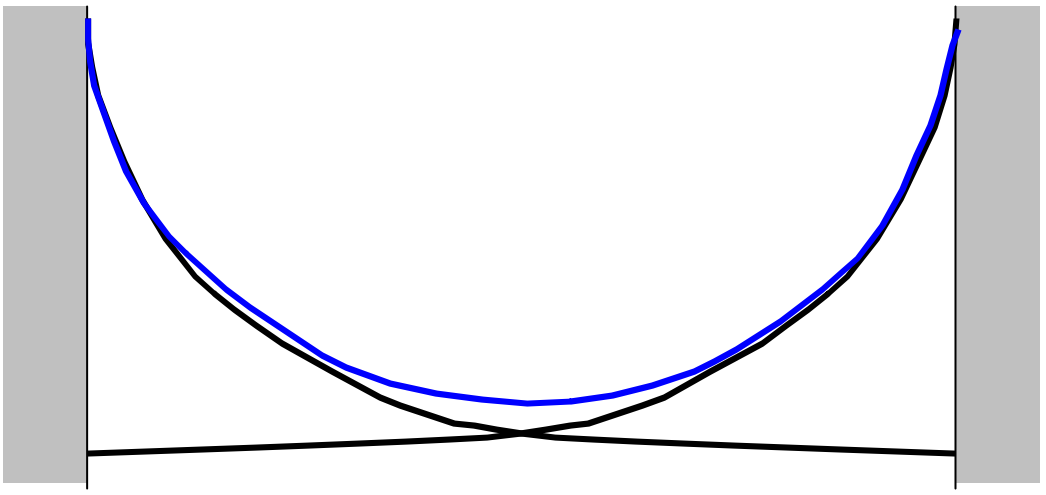
式の導出

0．平板－平板間の電気二重層を考える。



1．まず、片側の二重層のみを考える

拡散層中のイオンの濃度はボルツマン分布に従う

$$n_+ = n_{0+} \exp\left(\frac{-z_+ e y}{kT}\right)$$
$$n_- = n_{0-} \exp\left(\frac{z_- e y}{kT}\right) \tag{1}$$

n: 拡散層中のイオンの個数濃度
n_0: バルク溶液中のイオンの個数濃度
z: イオンの価数
k: ボルツマン定数
T: 温度
y: 問題にしている点における電位
+,-: 陽イオン、陰イオンを表す

表面の電位：$y0$ は電位決定イオンのバルク活量 c によって、

$$y_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_0} \tag{2}$$

R: 気体定数
c_0: c at $y_0 = 0$

拡散層内における電位は、Poisson の式

$$\Delta y = \mathrm{div}\,(\mathrm{grad}\, y) = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = -\frac{r}{e_r e_0} \tag{3}$$

を基礎にして求められる。
e_r: 溶液の比誘電率
e_0: 真空の誘電率

r: 電荷密度

は、対称型電解質（$z_+ = z_- = z, n_{0+} = n_{0-} = n$）に対して、

$$\begin{aligned} \rho &= ze(n_+ - n_-) \\ &= nze\left\{\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right\} \\ &= -2nze\sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \end{aligned} \tag{4}$$

従って、

平板電気二重層に対する、Poisson-Boltzmann 式は、(3),(4)式から x 方向だけを考えて

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2nze}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\sinh\frac{ze\psi}{kT} \tag{5}$$

(5)式を積分して、

$$\tanh\frac{ze\psi}{4kT} = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)\exp(-\kappa x) \tag{6}$$

$ze\psi/kT << 1$ なら、(5)式は、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi \tag{7}$$

ただし、

$$\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0 kT} \tag{8}$$

25℃水溶液では特に

$$\kappa = 3.3\times10^9 z\sqrt{c} \tag{9}$$

このκは、Debye-Huckel パラメータと呼ばれる。

(7)式を解くと、

$$\psi = \psi_0\exp(-\kappa x) \tag{10}$$

一方、表面電荷密度sは電気性中性の原理から、

$$\sigma_0 = -\sigma_d = -\int_0^\infty \rho\, dx \tag{11}$$

s_d: 底面が単位面積の液体柱に含まれる拡散層の全電荷

(4)式を使うと、

$$\sigma_0 = -\varepsilon_r\varepsilon_0\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} \tag{12}$$

(10)、(12)から、

$$\sigma_0 = \varepsilon_r\varepsilon_0\kappa\psi_0 \tag{13}$$

s_0の厳密解は、

$$\sigma_0 = (8n\varepsilon_r\varepsilon_0 kT)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) \tag{14}$$

2. 次に平板電気二重層間の相互作用を考える

溶液中の２枚の平行平板（板間距離: h）に作用する力 P は

$$P = P_E + P_O \tag{15}$$

静電気成分　＋　浸透圧成分

（電気力線により内側に引かれる力）＋（対イオンの浸透圧により外側へ押される力）

$$P_E = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$$

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT \tag{16}$$

P_O は常に P_E よりも大きく、板は反発力を受ける

板の接近過程で表面の電位 ψ_0 が変化しなければ、P_E の寄与を無視して、(1)と(16)の P_O の式から、板の受ける反発力 $P_R(h)$は単位面積あたり

（このときの考え方は、２つの平板の丁度中間の面と無限遠の面を考え、中間の面上では、対称性から電場は零、無限遠の平面でも電場は零であるから、浸透圧成分のみを考えればよい、ということになる）

$$P_R(h) = 2nkT\left\{\cosh\frac{ze\psi_{h/2}}{kT} - 1\right\} \tag{17}$$

$\psi_{2/h}$: 板間の中央における電位

相互作用が弱ければ、$\psi_{h/2}$ は単独の電気二重層の電位 $\psi_{s(h/2)}$ の２倍と考えて、

$ze\psi/4kT << 1$ then $\tanh(ze\psi/4kT) \cong ze\psi/4kT$ より、(6)式から、

（この近似は、後述するように、ψ<20 mV のとき成立する）

$$\psi_{(h/2)} = \frac{8kT}{ze}\gamma \exp\left(-\kappa\frac{h}{2}\right) \tag{18}$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \tag{19}$$

(17)式で $ze\psi_{h/2}/kT << 1$ then $P_R(h) \cong nkT\{ze\psi_{h/2}/kT\}^2$ より、これに(18)式を代入して、

（この近似は、κh>1、つまり、h が電気二重層の厚さよりも長いところで成り立つ

近似には $\cosh y \cong 1 + y^2$ を使用した）

すると、

$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \tag{20}$$

従って、平板間の電気二重層の相互作用エネルギーは

$$V_R(h) = -\int_\infty^h P_R(h)\,dh = \frac{64nkT}{\kappa}\gamma^2 \exp(-\kappa h) \tag{21}$$

3. Derjaguin 近似から球形粒子の相互作用力へ

Derjaguin 近似: 半径 a_1 と a_2 の球形粒子の最近接距離 H のとき

（$H << a_1, a_2$）

$$P_R(H) = 2\pi\left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}\right)V_R(H) \tag{22}$$

(21)と(22)より $a_1 = a_2 = a$ のとき、

$$P_R(H) = \frac{64\pi a n k T}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \tag{23}$$

従って、半径 a の球形粒子の相互作用エネルギーは

$$V_R(H) = -\int_{\infty}^{H} P_R(H)\,dH$$

$$= \frac{64\pi a n k T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \tag{24}$$

いま、$ze\psi_0 / 4kT << 1$ then $\tanh(ze\psi_0 / 4kT) \cong ze\psi_0 / 4kT$ のとき、(23),(24)式は

（$ze\psi_0$=4kT は、1:1 電解質で 25℃で、ψ_0=103 mV のとき成立、
ψ_0=20 mV 以上では、$ze\psi_0$/4kT と tanh{ $ze\psi_0$/4kT}に、1%以上のずれが生じるので、20mV 以下でこの近似は成り立つ）

$$P_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \tag{25}$$

$$V_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \tag{26}$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) \tag{27}$$

$$V_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) \tag{28}$$

3. 全相互作用力、ポテンシャル

これらと、van der Waals 力の近似式

$$P_A(H) = -\frac{aA}{12H^2} \tag{29}$$

$$V_A(H) = -\frac{aA}{12H} \tag{30}$$

A は Hamaker 定数

をそれぞれ足しあわせると、全相互作用力、ポテンシャルとして、

$$P_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \tag{31}$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \tag{32}$$

が得られる。

あるいは、

$$V_T(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H} \tag{33}$$

であり、通常は、これらの式を使用する。

4. 式の意味を考えよう！

(33)式の第１項は、静電的反発力による反発エネルギー、第２項は引き合うエネルギーであり、両者の関係による最終的に、粒子同士が反発するかどうかが決まる。

第１項を支配するのは、*exp* 内のκである。この数値によって、反発エネルギーの粒子間距離依存性が決まる。κは

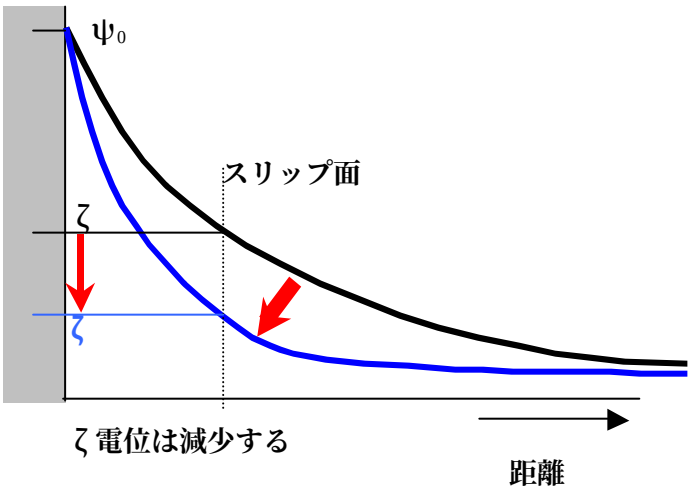
$$k^2 = \frac{2nz^2e^2}{e_r e_0 kT}$$

と書けるので、

イオン濃度 *n* が増加すると、κは増加する
イオンの価数 *z* が増加すると、κは増加する

ことがわかり、結局、

イオン濃度 *n* が増加すると、同じ距離で比較した場合の反発エネルギーは減少する
イオンの価数 *z* が増加すると、同じ距離で比較した場合の反発エネルギーは減少する



図の赤い矢印方向に拡散二重層は圧縮する。つまり、スリップ面の電位＝ζ電位も減少する。ということは、実際にはある距離の電位が低くなることから、粒子は接近しやすくなることを意味している。