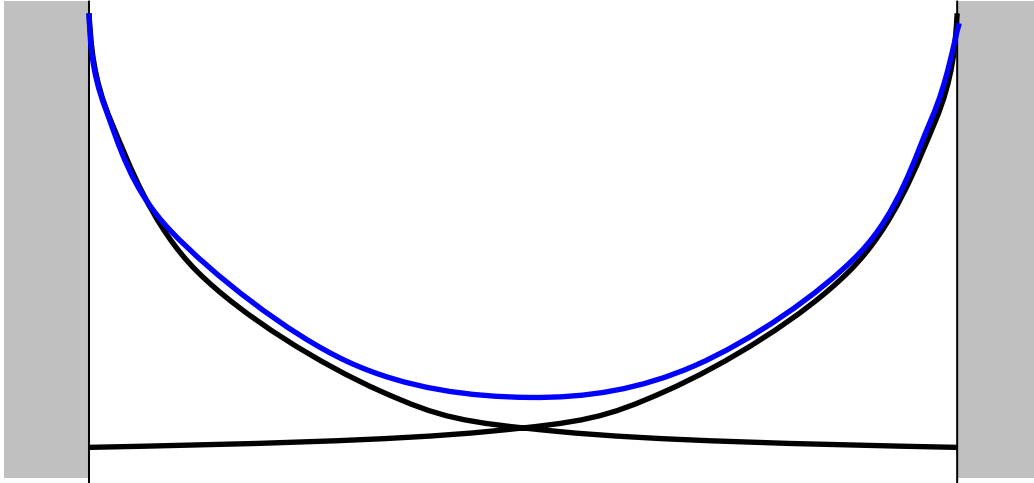


式の導出

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

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

$$n_- = n_{0-} \exp\left(\frac{z_- e \psi}{kT}\right)$$

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

ψ : 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: ψ_0 は電位決定イオンのバルク活量 c によって、

$$\psi_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_0} \quad (2)$$

R : 気体定数

c_0 : c at $\psi_0 = 0$

拡散層内における電位は、Poisson の式

$$\Delta \psi = \text{div}(\text{grad } \psi) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3)$$

を基礎にして求められる。

ϵ_r : 溶液の比誘電率

ϵ_0 : 真空の誘電率

ρ : 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

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

(5)式を積分して、

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

$ze\psi/kT \ll 1$ なら、(5)式は、

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

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

ただし、

25 水溶液では特に

$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z \sqrt{c}\tag{9}$$

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 σ は電気性中性の原理から、

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

σ_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、

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

σ_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

$$P = P_E + P_O \quad (15)$$

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）

$$P_E = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2$$

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT \quad (16)$$

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）

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

$\psi_{h/2}$: 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倍と考えると、

$ze\psi / 4kT \ll 1$ 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、
 $\psi < 20$ mV のとき成立する）

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

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

(17)式で

$$ze\psi_{h/2} / kT \ll 1 \text{ then } P_R(h) \cong nkT \{ze\psi_{h/2} / kT\}^2$$

より、これに(18)式を代入して、

（この近似は、 $\kappa h > 1$ 、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、

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

従って、平板間の電気二重層の相互作用エネルギーは

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

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
($H \ll a_1, a_2$)

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

(21)と(22)より $a_1=a_2=a$ のとき、

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

従って、半径 a の球形粒子の相互作用エネルギーは

$$\begin{aligned} V_R(H) &= -\int_{\infty}^H P_R(H) dH \\ &= \frac{64\pi a n k T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \end{aligned} \quad (24)$$

いま、

$ze\psi_0/4kT \ll 1$ 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、

$\psi_0=103$ mV のとき成立、

$\psi_0=20$ 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としてよい)

$$P_R(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (26)$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) \quad (27)$$

$$V_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) \quad (28)$$

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

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

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

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、

$$P_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \quad (31)$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \quad (32)$$

が得られる。

あるいは、

$$V_T(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H} \quad (33)$$

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

$$\kappa^2 = \frac{2nz^2 e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}$$

と書けるので、

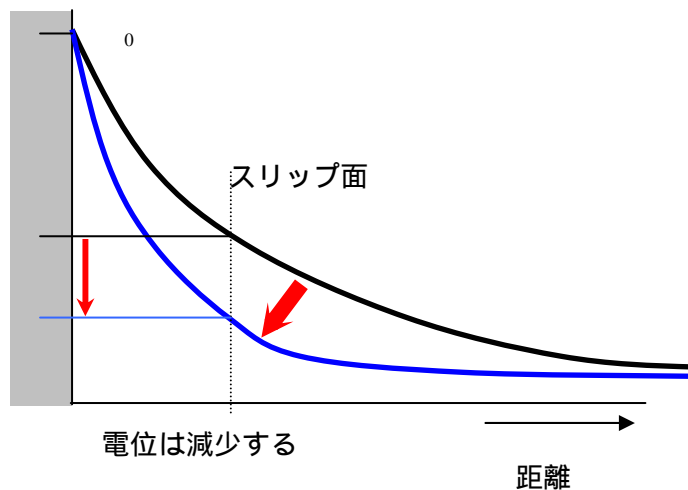
イオン濃度 n が増加すると、 κ は増加する

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 = 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。