

専攻

学籍番号

氏名

※3行ルール（3行は書くこと！0～2行だと減点）適用。裏面も使ってよい。9：20まで。

1. 界面動電現象について知っているところを述べよ。

「界面動電現象研究会」から引用する。

<http://www.envr.tsukuba.ac.jp/~colloid/>

## 界面動電現象とは

液相中にある物質の相界面には、いわゆる電気二重層(Electric double layer)が形成されます。電気二重層はコンデンサーのように二枚の符号の異なる電気の層で近似的に表現されます。しかし、片方の層は拡散的に可動な性質を持っているため、外部から力学的な刺激を受け場合、片方の層だけが変形する性質を持っています。この性質のため、電気二重層の運動には常に電氣的な歪が伴います。この電氣的歪みによって生じる現象が、界面動電現象 (Electrokinetic Phenomena) です。

一般のコロイド界面現象と同様、界面動電現象もバイオテクノロジー、ナノテクノロジー、環境科学と基礎的科学的視点から考えるうえでの重要な要素です。界面動電現象の発見は今から200年以上も前に遡りますが、今日においてもいくつもの未解決の問題が残されています。

一般に界面動電現象としては以下のものが知られています。

電気泳動

電気浸透

流動電位

ゼータ電位

電気粘性効果

振動電位

これらは、従来からゼータ電位計測で中心的課題となっているものですが、最近はこれらに加え、バイオナノテクノロジーの発展のひとつの重要な方向となっている、顕微鏡プレバート上の実験室 (Lab. on. Chip) に関連するマイクロ流体技術の進歩が目覚しく、バイオテクノロジー、ナノテクノロジーの発展のひとつの重要な方向となっており、そこでは界面動電現象の理解と制御が重要に意識されています。

一方、ゼータ電位計測に関連しても、最近の傾向は、濃厚系、非水系、多孔質系、生体や高分子電解質などのソフト界面へと目覚しい展開があり、レオロジー、粒度分析、表面張力、濡れ性、誘電率など様々な化学分析、マイクロメカニクスの制御との関連で注目すべき問題がたくさん生じています。これらが、計測データとして明らかになることによって、その利用面における価値は驚くべき展開をもたらすのではないかと考えられます。

問題は、これらの技術の基礎に界面動電現象の理解が不可欠であるにも関わらず、それを総合的、体系的に議論しあう場が（特に日本に）ないことにあり、またその重要性の認識もまだそれほど高まってはいません。

界面動電現象研究会は、界面動電現象を専門に扱う研究会として、2009年の3月に筑波大学で行われたコロイド界面と環境問題に関するセミナーで発足しました。当面の活動の目的は以下のとおりです。

1. 界面動電現象に関わる様々な分野の情報交換、学術の普及。
2. 2012年に開催される第10回界面動電現象に関する国際シンポジウム（ELKIN2012）の国内外の対応。

また、ELKIN2012を経て、界面動電現象に関わるフォーラムの形成を実現し、定期的に勉強会やセミナーを開いて、すこしずつ活動を確かなものへ発展させていきたいと考えています。

21世紀は環境、生命、材料それぞれの分野の科学と技術に大きな発展が繰り広げられますが、その中で界面の問題も従来の静的平衡論の域を超え、動的現象へと展開することは確実です。皆様の積極的参加をお待ちしています。

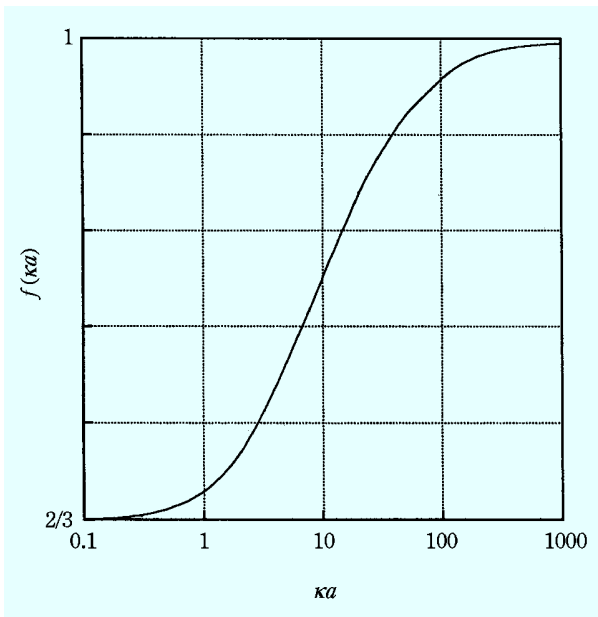
界面動電現象研究会 発起人一同

---

2. ゼータ電位に関わる Henry 関数とは何か述べよ。

界面動電現象は全く異なった観点からアプローチされている。第二の方法は外部電場が“点電荷に作用する”と考える方法で、Smoluchowski 式の適用極限と逆の極限、つまり小さな粒子半径  $a$  または二重層が厚い極限、 $a \ll 1/k$ （または  $ka \ll 1$ ），で適用できる式で、Huckel 式と呼ばれている。

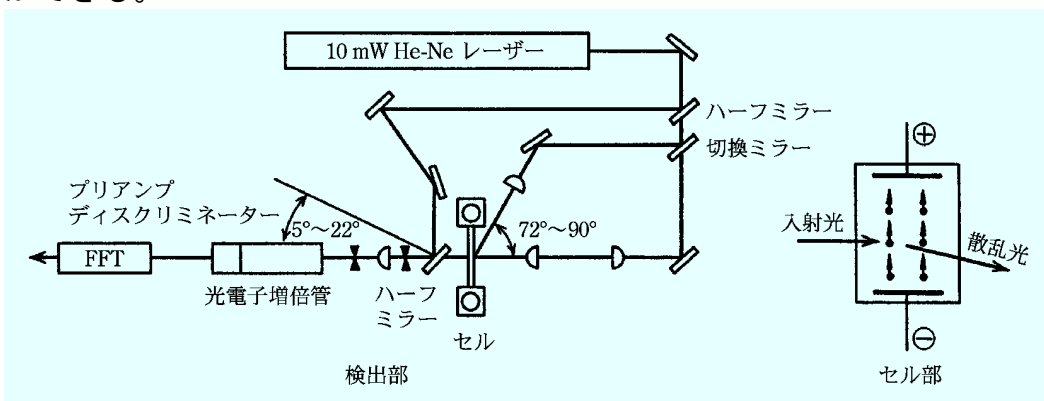
Huckel 式は、Smoluchowski の式と同様、粒子の半径  $a$  に依存しないが、Smoluchowski の式と比べると、 $2/3$  の因子がついているところが異なる。この矛盾に対して Henry は次のように考えた。Smoluchowski 式では粒子の存在ひずによる電場の歪み（電場は界面に並行に作用している）が考慮されているが、Huckel 式では粒子が非常に小さく、その存在による外部電場の歪みが無視されている。この電場の歪みを  $ka$  の関数として厳密に取り扱った。Henry はさらに、粒子は静止した液中を泳動するのではなく、対イオンによって逆方向に流れている液中を動くための効果（遅延効果）をも考慮に入れて式を導いた。



3. ゼータ電位の測定法を一つあげて具体的に測定の方法を述べよ。

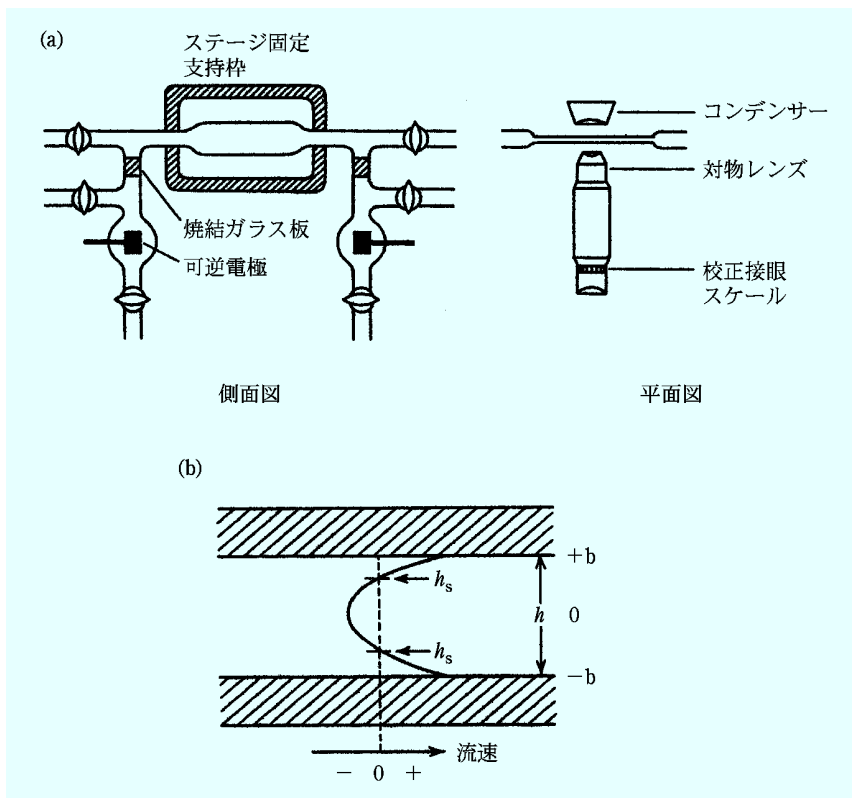
◆レーザー・ドップラー電気泳動法

光や音波が運動している物体に当たり反射あるいは散乱すると、散乱光の振動数が物体の速度に比例して変化するという“ドップラー効果”を利用して、ゼータ電位を求めることができる。



◆顕微鏡電気泳動法

個々の粒子が顕微鏡で識別できる場合は、直接粒子を観察しながら電気泳動移動度を測定する。測定セルは円形断面のセル（毛細管）と矩形断面のセルがあるが、後者のほうが測定しやすい。



4. 界面における任意の距離の電位を数式で与えるための基礎式を1つあげた上で、その式の意味を述べよ。

表面から離れて行くに従い、電位が下がるのを、ボルツマン分布で考え、また、電荷に関するポアソンの式を考える。

1. 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

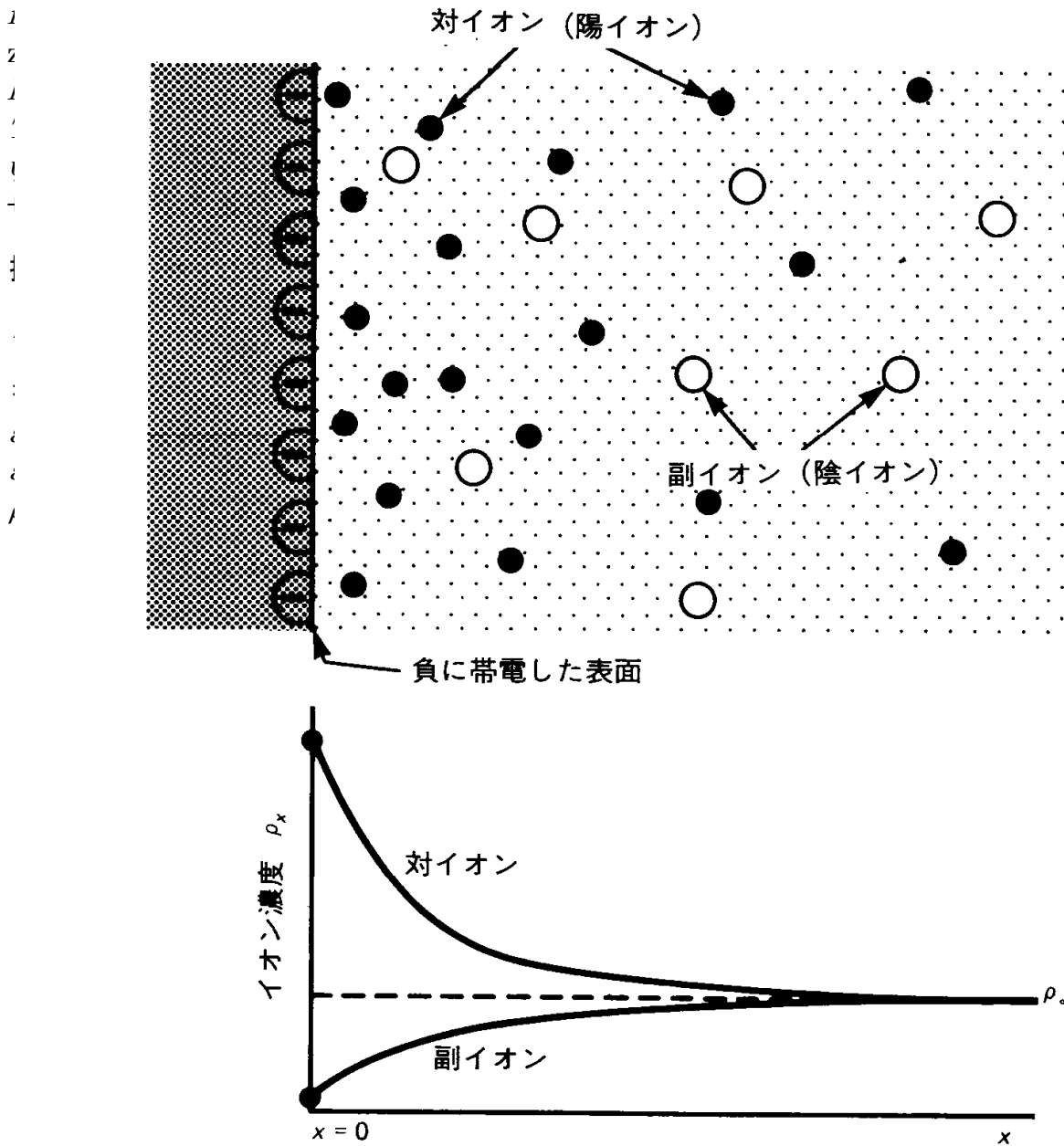


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。

$\rho$ : 電荷密度

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

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

従って、

平板電気二重層に対する、Poisson-Boltzmann 式は、

(3),(4)式から  $x$  方向だけを考えると

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

(5)式を積分して、

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

$ze\psi/kT \ll 1$  なら、(5)式は、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (7)$$

$$\text{ただし、} \kappa^2 = \frac{2nz^2 e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \quad (8)$$

25°C水溶液では特に

$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z \sqrt{c} \quad (9)$$

(7)式を解くと、

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (10)$$

---

5. Helmholtz、Gouy-Chapman モデルの違いについて述べよ。

