

*Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2021*

# 微粒子合成化学・講義

**<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>**

**E-mail: [mura@tohoku.ac.jp](mailto:mura@tohoku.ac.jp)**

多元物質科学研究所 村松淳司

# 第7回小テスト実施中...

- ▶ 各Classroomの「課題」を見てください。
- ▶ 小テストは、9:20まで。
- ▶ 必ず全員回答し、送信して提出してください。
- ▶ そうしないと出席になりません。
- ▶ 9:20過ぎでの提出は減点対象です。
- ▶ 10:20を過ぎると、欠席となります。
- ▶ 現在、GoogleFormの動作が不安定なようです。投稿できな人は、ClassRoom内のWordファイルを使って回答し、9:30までに、村松にメールで送ってください。  
[mura@tohoku.ac.jp](mailto:mura@tohoku.ac.jp)です。

今日の講義内容はClassRoom内に、PDF形式で、ありますので、予めダウンロードしても良いです。

# 講義計画

4月13日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について 終了
4月20日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
4月27日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
5月11日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月18日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月25日	第6回 DLVO理論－詳説
6月1日	第7回 DLVO理論－詳説
6月8日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月15日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月22日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月29日	第11回 環境触媒
7月6日	第12回 吸着現象と触媒
7月13日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月20日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月27日	第15回 微粒子合成化学

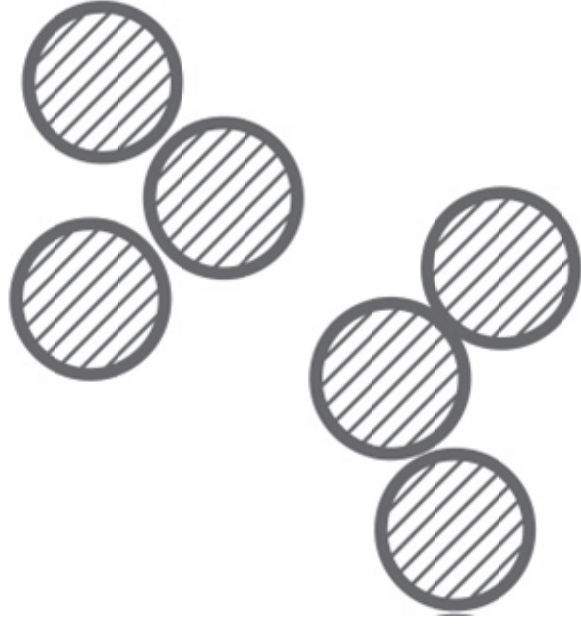
# コロイド Colloid

分子が集まって、普通の顕微鏡で見えない程度の粒  
となって、浮きただのような状態で存するもの

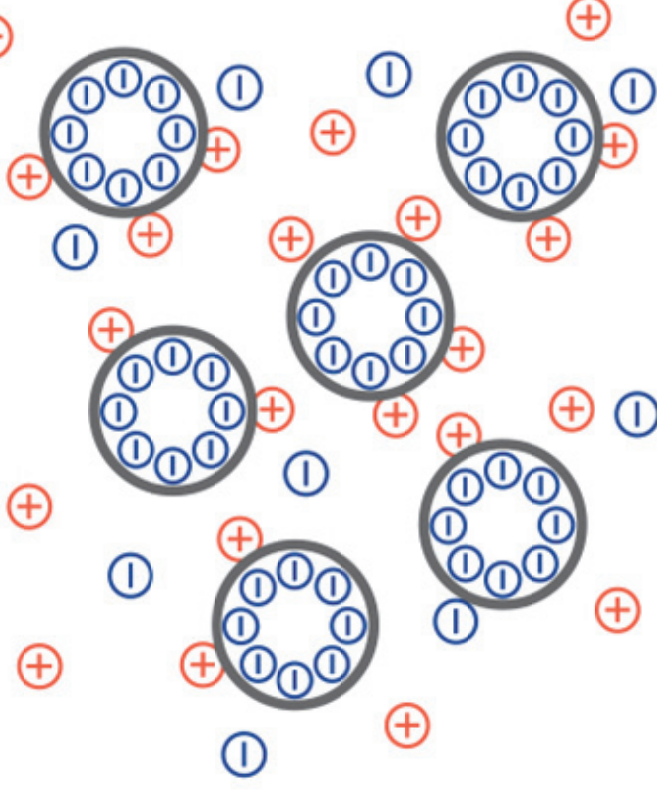
## 分散と凝集

ただよっている状態が「分散」、  
不安定になって固まりになった状態が「凝集」

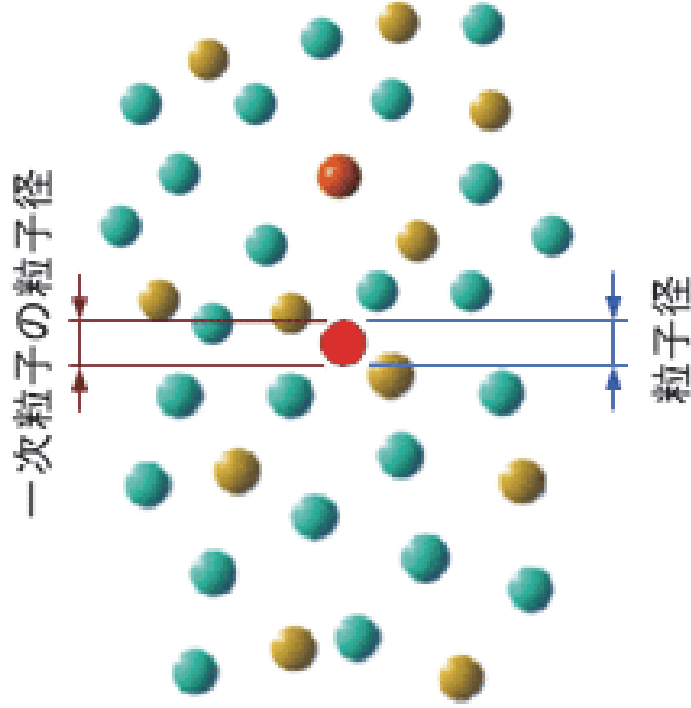
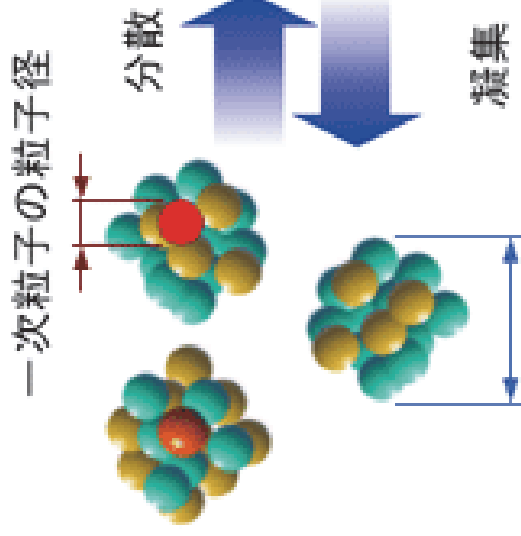
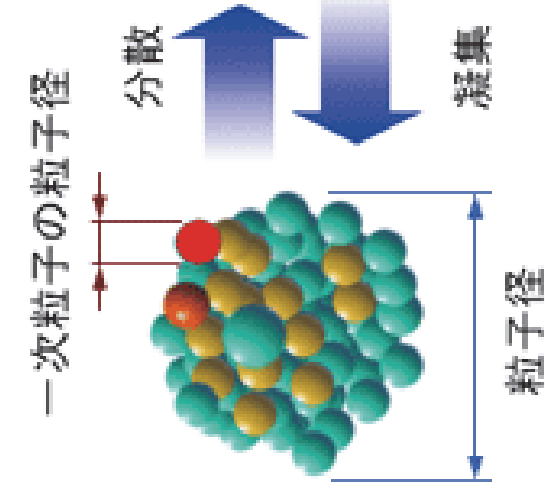
## 生活の中のコロイド



凝集



コロイド分散



### 3. 分散凝集の理論と分散安定性評価

2021/6/1

粒子の分散、凝集挙動の本質とは

## 分子間力

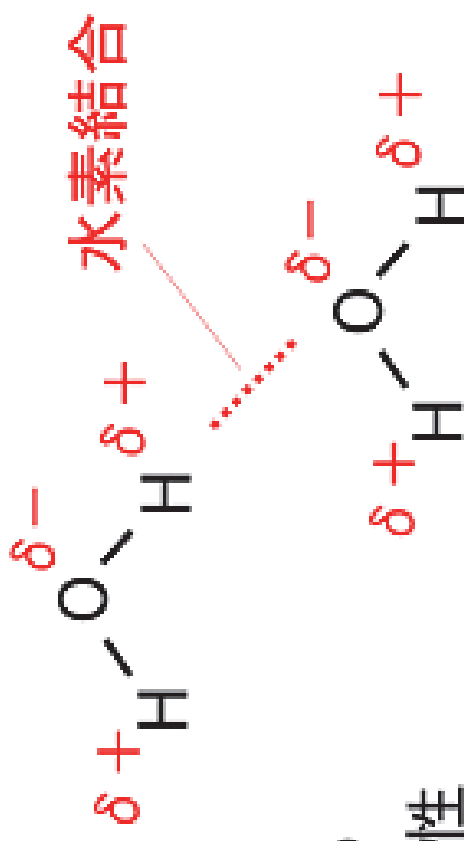
### ファンデルワールス力

どの分子間にもはたらく引力（分子量が大きいほど大きくなる）

（分子の融点・沸点は分子量に比例して高くなる）

### 弱い静電気力

極性分子間ではたらく

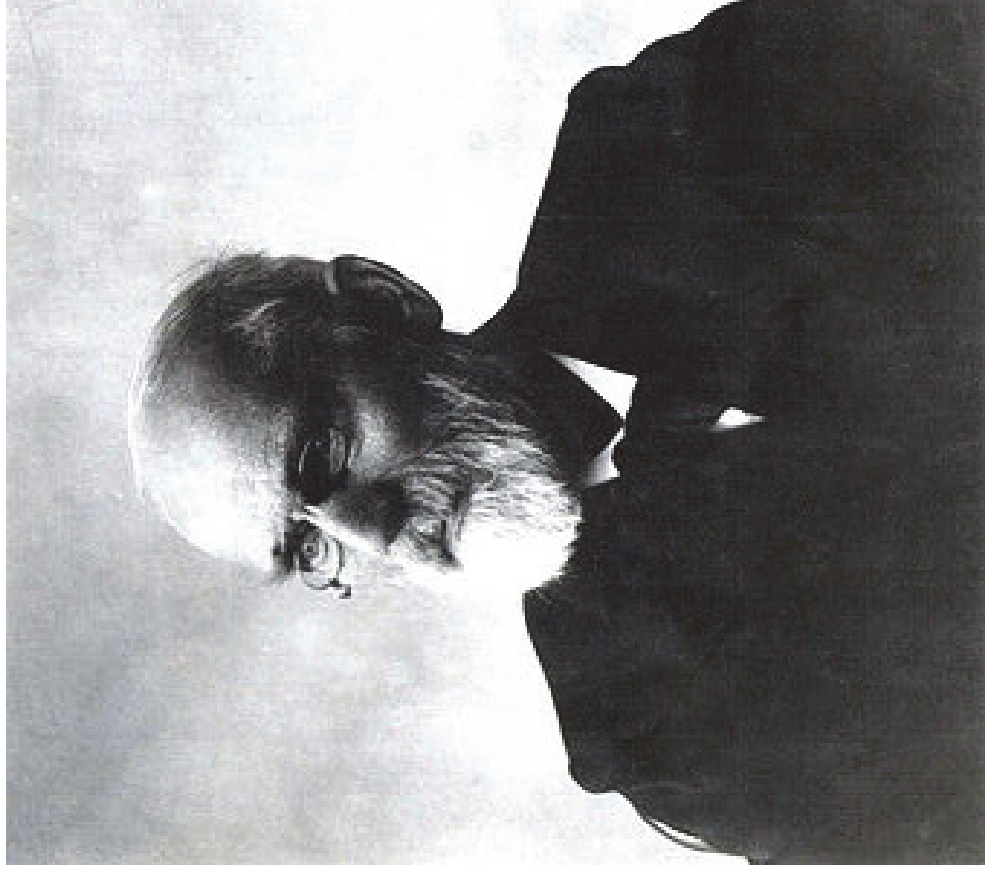


### 水素結合

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ などで見られる

（O-H, F-H, N-H は特に極性が大きいため生じる）

ヨハネス・ディーデリク・フアン・デルワールス  
(Johannes Diderik van der Waals, 1837年11月23日 - 1923年3月8日)  
は、オランダの物理学者。  
分子の大きさと分子間力を  
考慮した気体の状態方程式を  
発見し、1910年にオランダ人として3人目の  
ノーベル物理学賞を受賞  
した。





# van der Waals力

- ▶ ファンデルワールス力は電氣的に中性である分子と分子の間に働く電磁氣的な相互作用力のこと、分子や原子が接近すると分子と原子は瞬間的に分極して引力が発生する。この力をファンデルワールス力と呼ぶ。
- ▶ 分子や原子がある距離よりさらに近づくと強い反発力となる。だいたい0.2nmくらいが最小の表面間距離といわれている。
- ▶ また、粒子と粒子、粒子と壁面などマクロな二物体がごく接近したときにも分子や原子のときと同じように生じる。

# van der Waals力の特徴

- イオン結合や共有結合に比べてかなり小さな力である。
- 水中では空気中よりもはたらく力が小さくなる。
- 接触部分に水分が吸着した場合、ファンデルワールス力は減少する。
- 表面粗さに反比例して小さくなる。
- 周囲の環境に作用されず、どんなときでもファンデルワールス力は存在する。

粒子間の van der Waals 力

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left( \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right\}$$

$h$  が  $a$  に比べて著しく小さい場合

ポテンシャルエネルギーは

$$V_{vdw} = -\frac{Aa}{12h}$$

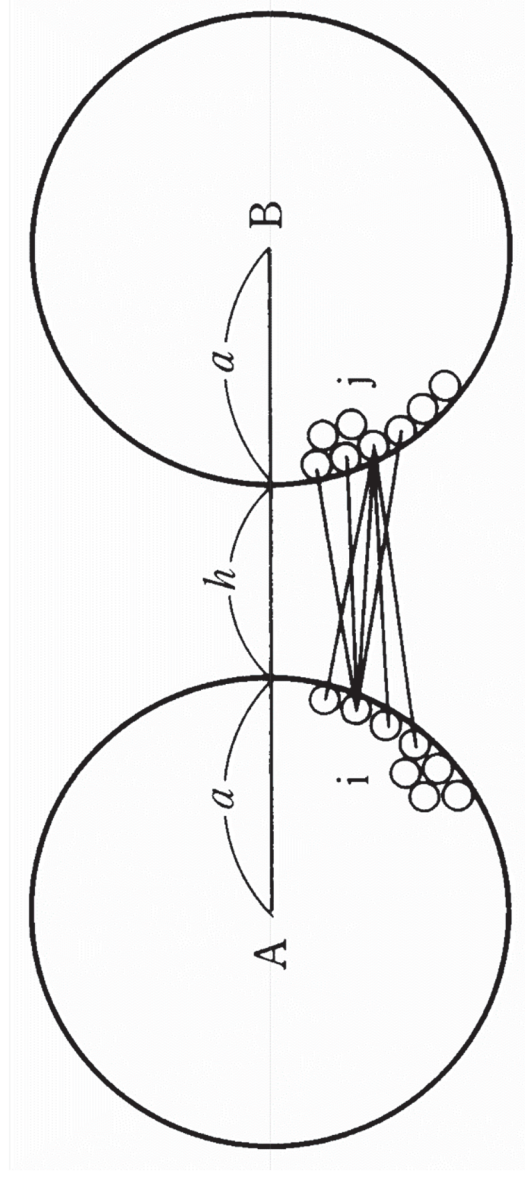
A: Hamaker 定数

異なる径の粒子の場合

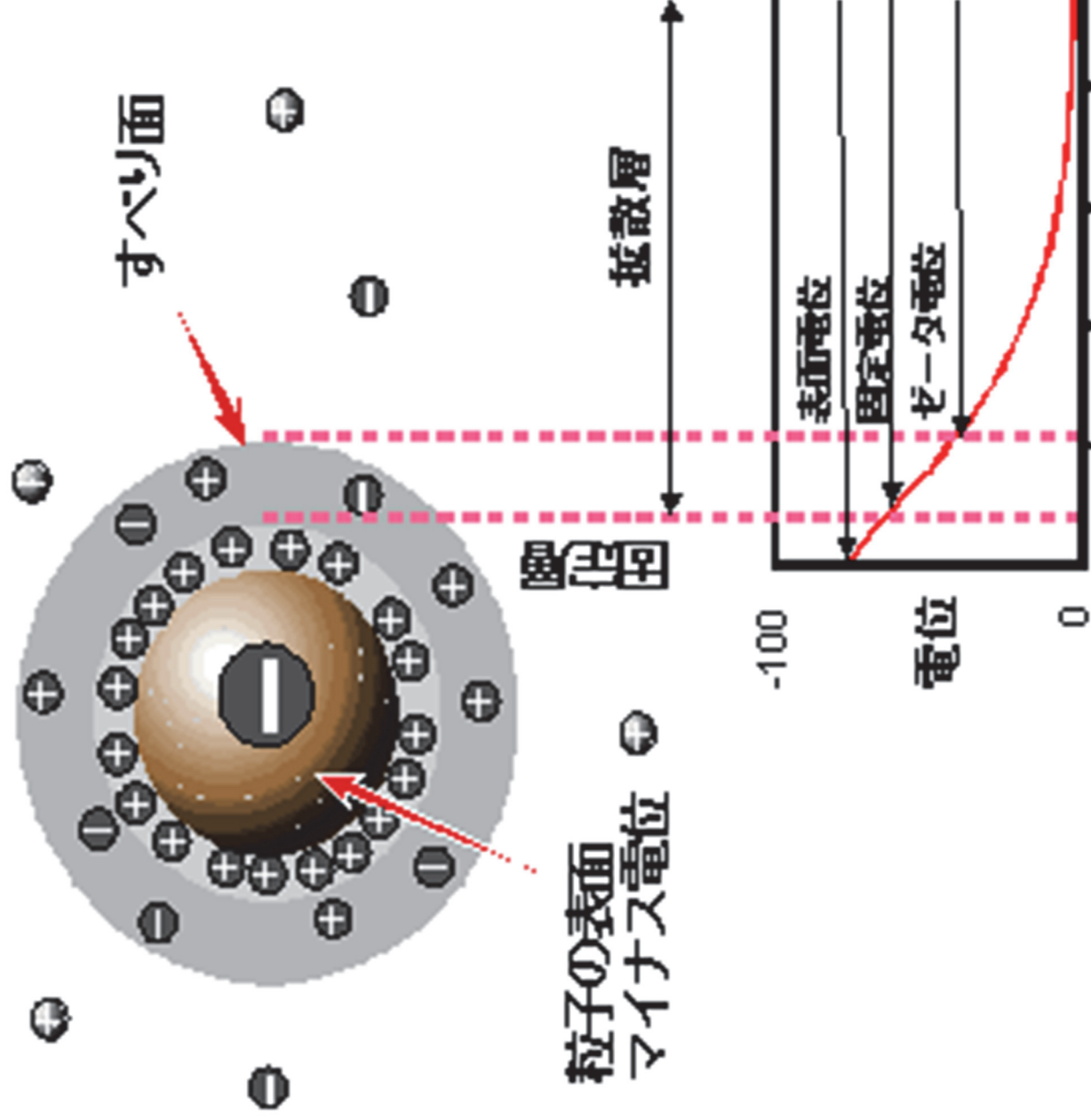
$$V_{vdw} = -\frac{Aa_1a_2}{6h(a_1 + a_2)}$$

平面間では

$$V_{vdw} = -\frac{A}{12\pi h^2}$$



# 図1 ゼータ電位



# 図2 ゼータ電位とすべり面

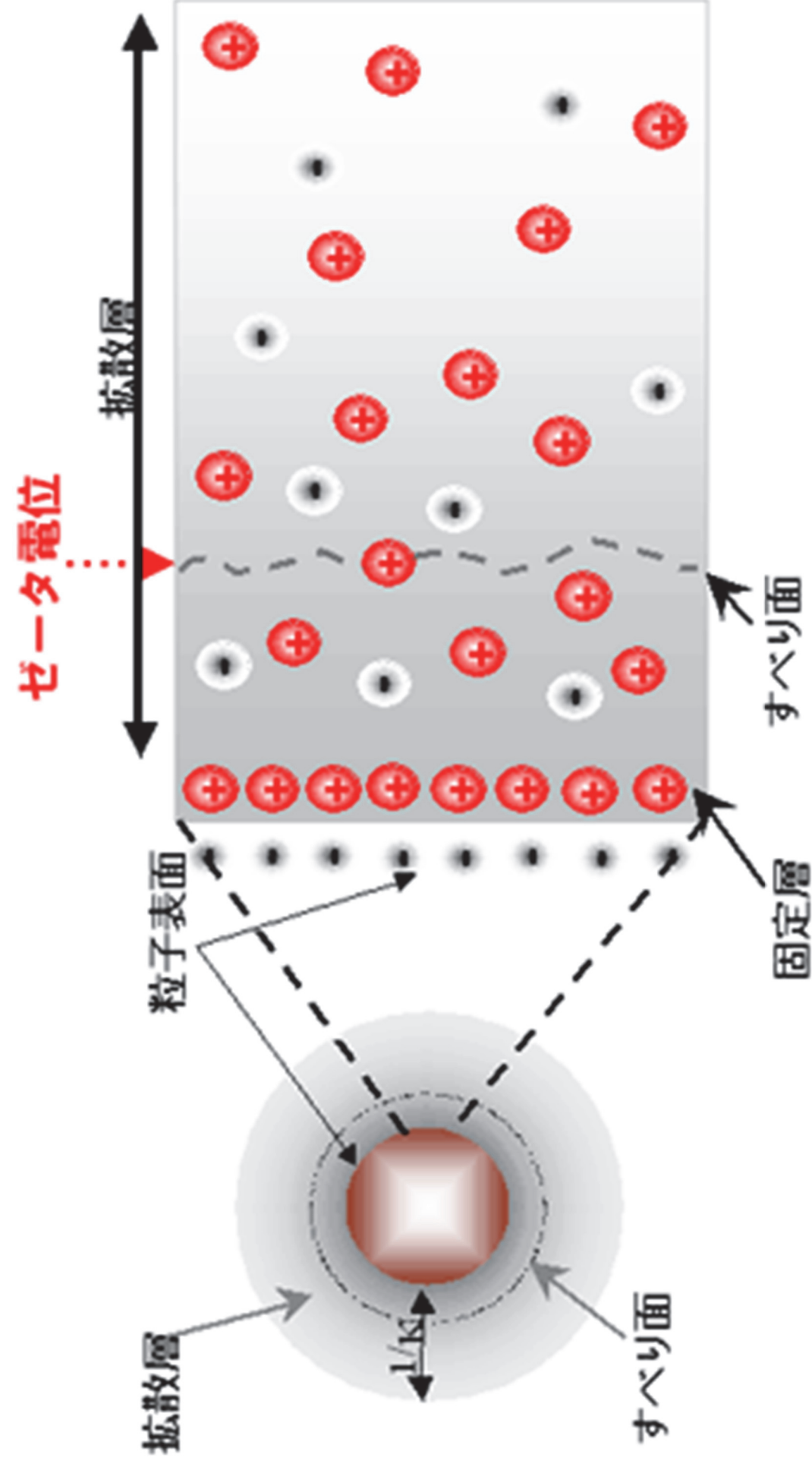
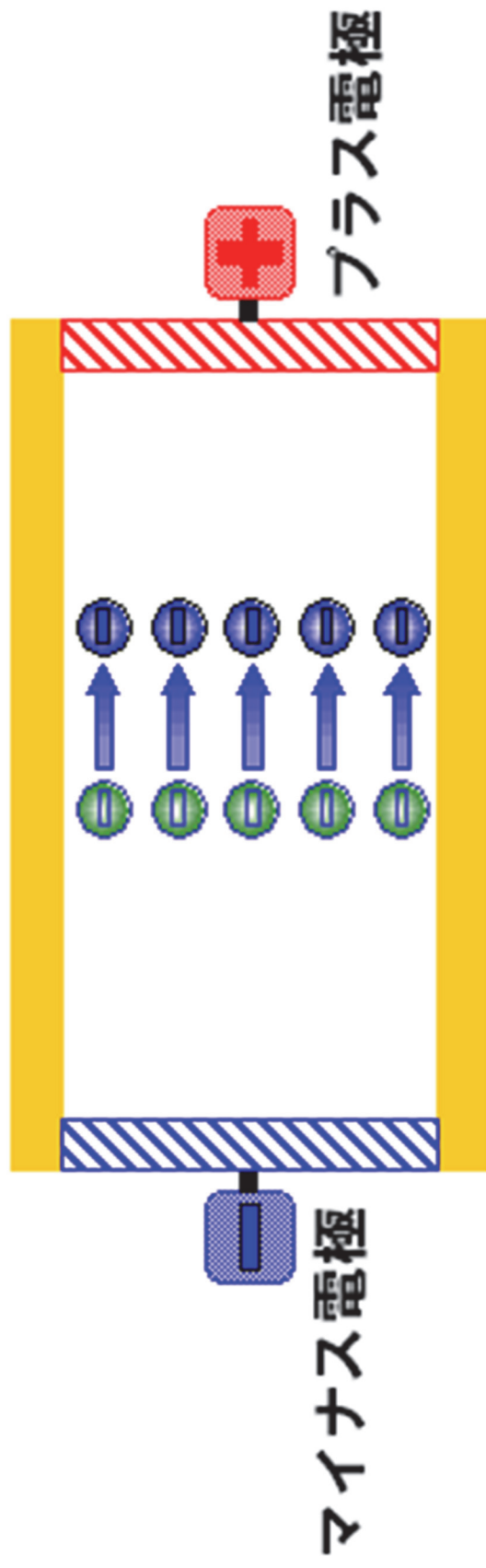


図6 電気泳動



同一のマイナスの荷電を持った粒子がプラス極へ移動している(理想系)

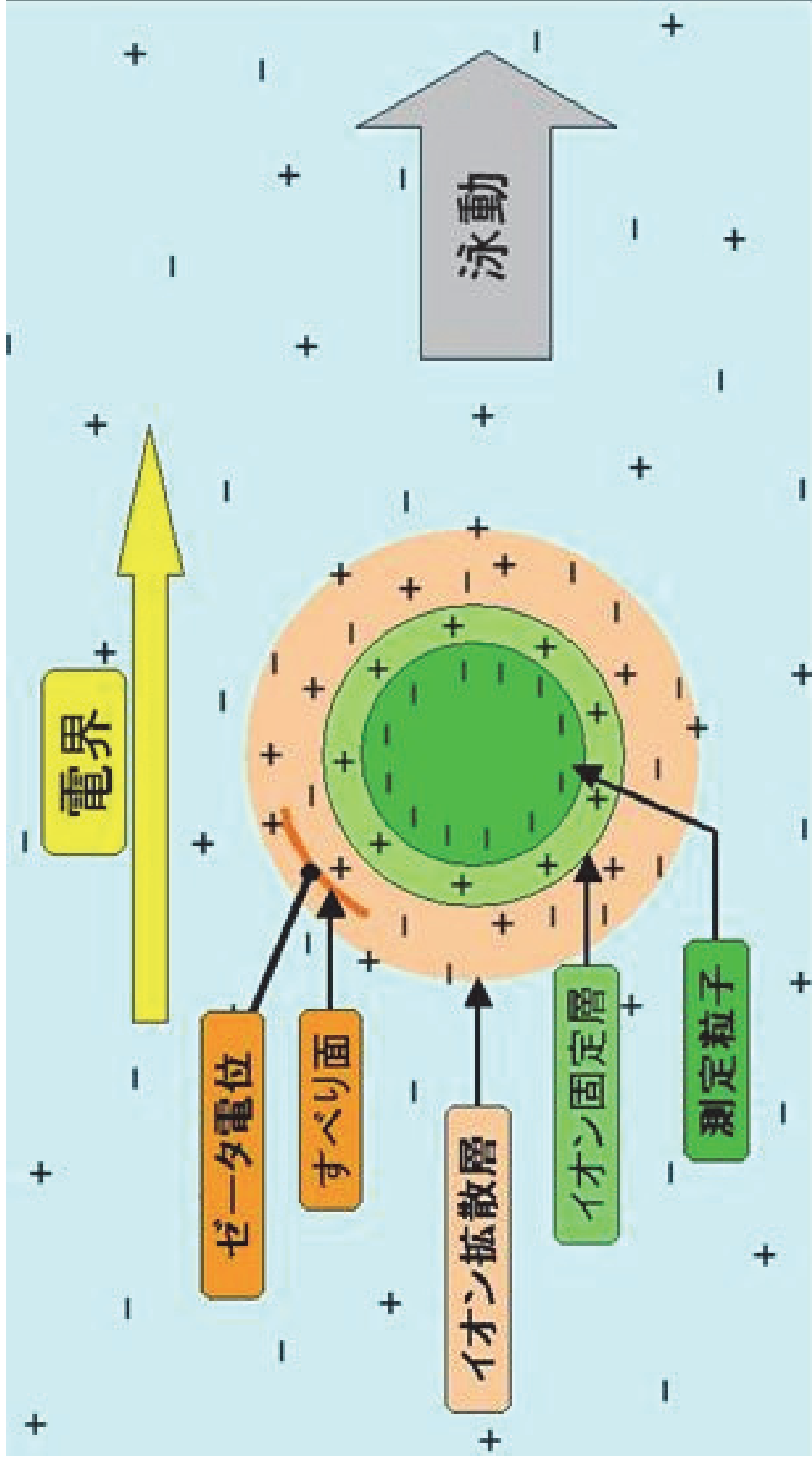


図4 ゼータ電位とpH

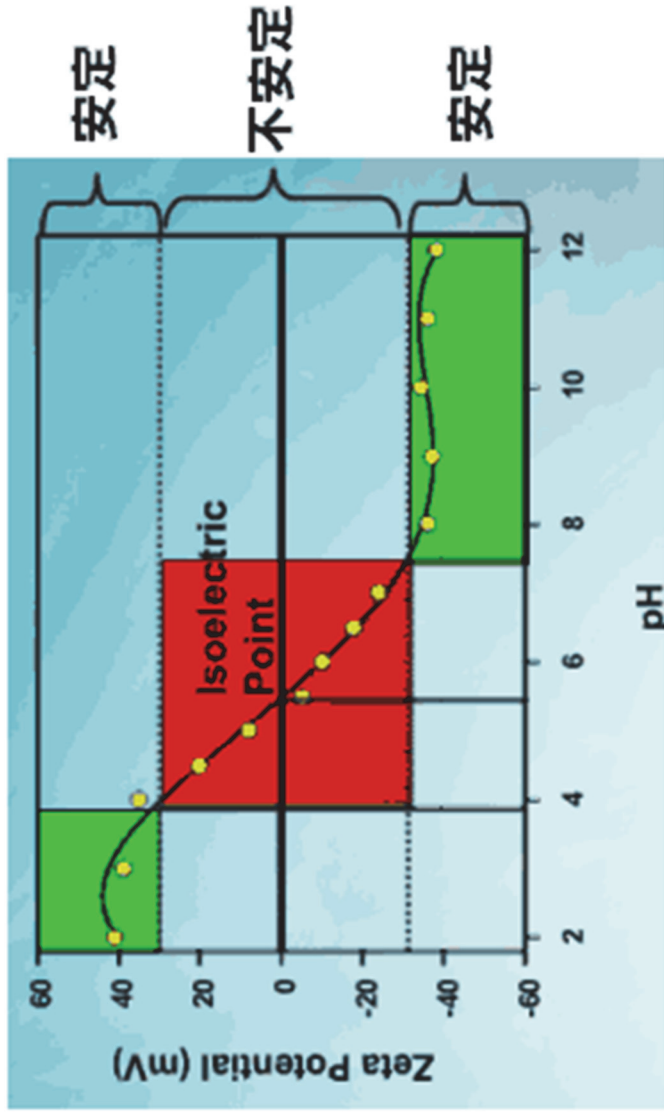
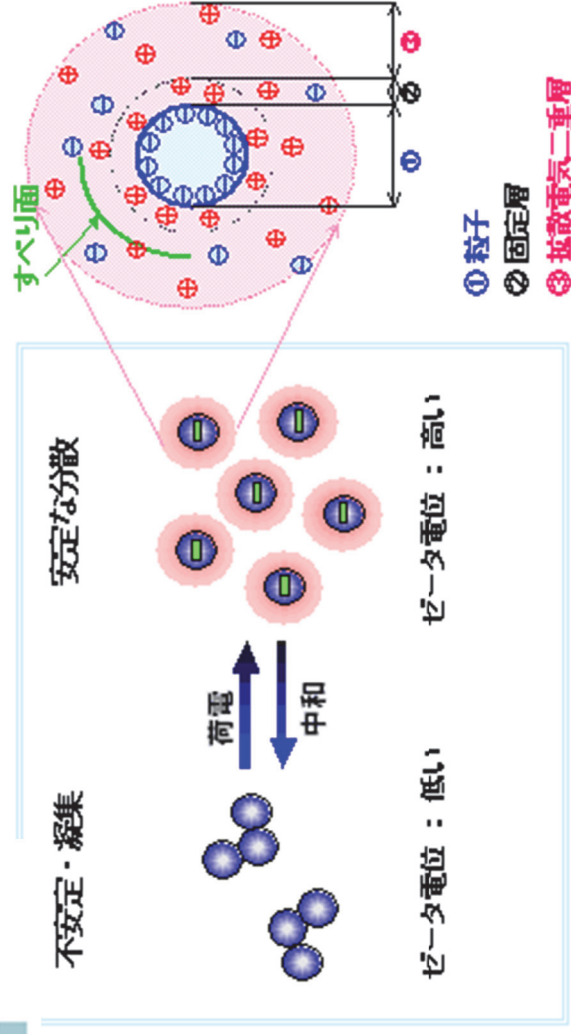


図3 ゼータ電位と分散





# 電気浸透流

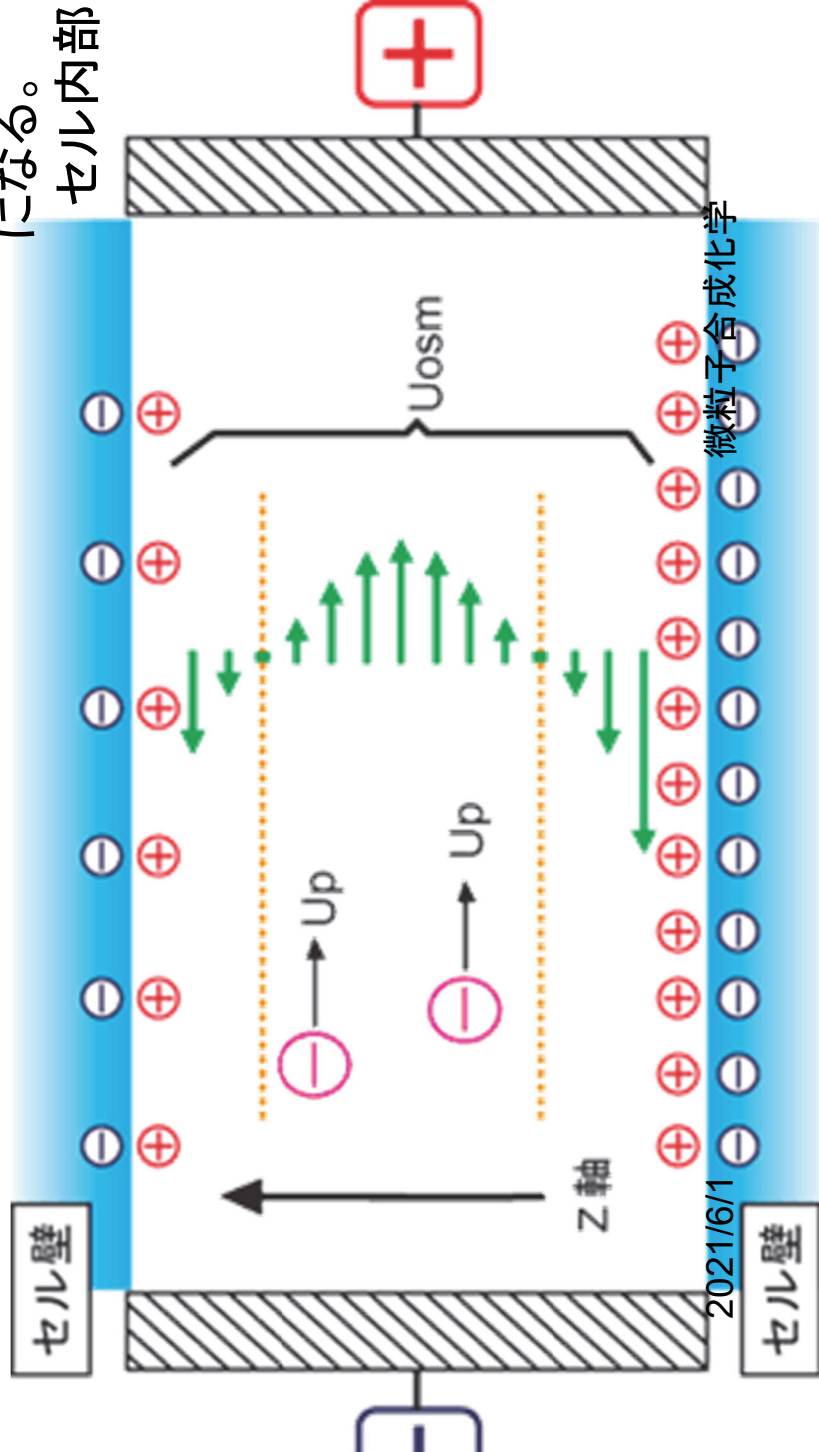
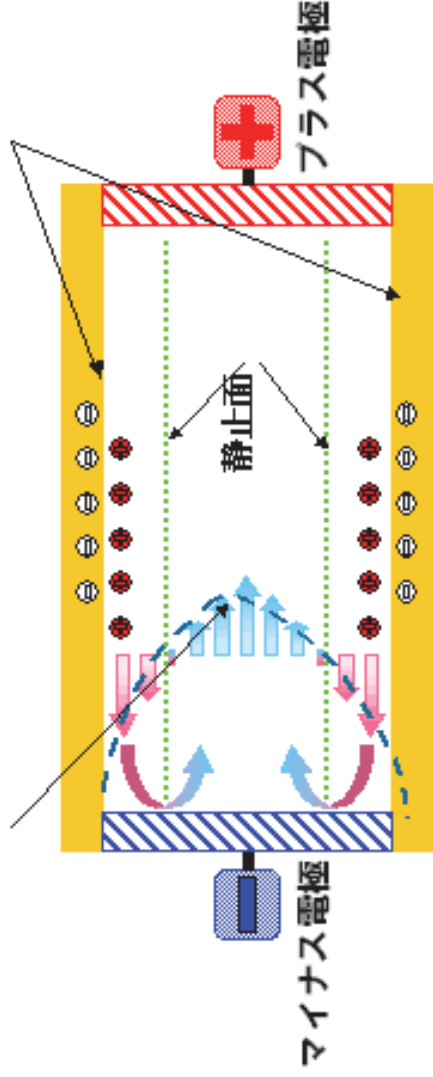
一般に測定用セルには石英製のセルが用いられるが、石英の等電点は2~3で、通常セルの表面はマイナスに帯電しているので、セル内壁付近には溶液中のプラス電荷のイオンが多く存在している。

セルに電圧が印加された際、このセル壁付近のプラスイオンは陰極側に引かれて移動し流れが生じる。セルは通常密閉系であるため、セル壁近傍の流れは還流され、セル中心付近では逆向きの流れが生じることになる。

セル内部のこの流れを電気浸透流という

セル内壁がマイナス電位

電気浸透流曲線



微粒子合成化学

2021/6/1

# 電気泳動測定

- ▶ 電気泳動測定を薄型ガラスセル内で行う場合の大きな問題は、ガラス壁面で起こる電気浸透効果を伴うことである。ガラス壁は水溶液に対して負に帯電しているので、電場を印加すると電気浸透効果で溶液が流動し、この流れ $u_{\text{osm}}$ がコロイド粒子の真の電気泳動移動度 $u$ に重ね合わされる。すなわち、顕微鏡で観察される見かけの粒子泳動移動度 $u_{\text{app}}$ と $u$ は次のように関係づけられる。

$$u_{\text{app}} = u + u_{\text{osm}} \dots\dots\dots (14)$$

- ▶  $u_{\text{app}}$ はセルの深さ $h$ で放物線状に変化し、 $k=(\text{セルの幅} / \text{セルの深さ}) \gg 1$ の場合、次の式で与えられる。

$$u_{\text{osm}} = \frac{u_0}{2} \left( \frac{3h^2}{b^2} - 1 \right) \dots\dots\dots (15)$$

- ▶  $b$  : セルの厚さの $1/2$ ,  $u_0$  は壁面 ( $h = \pm b$ ) での電気泳動移動度

# 電気泳動測定

- ▶ 従って,  $u_{osm} = 0$ を示すレベル $h_s$ での $u_{app}$ が真の電気泳動移動度 $u$ を与える。この $h_s$ を静止レベル(Stationary level)と言い, 次式で与えられる。

$$h_s = \pm \frac{b}{\sqrt{3}} = \pm 0.577b$$

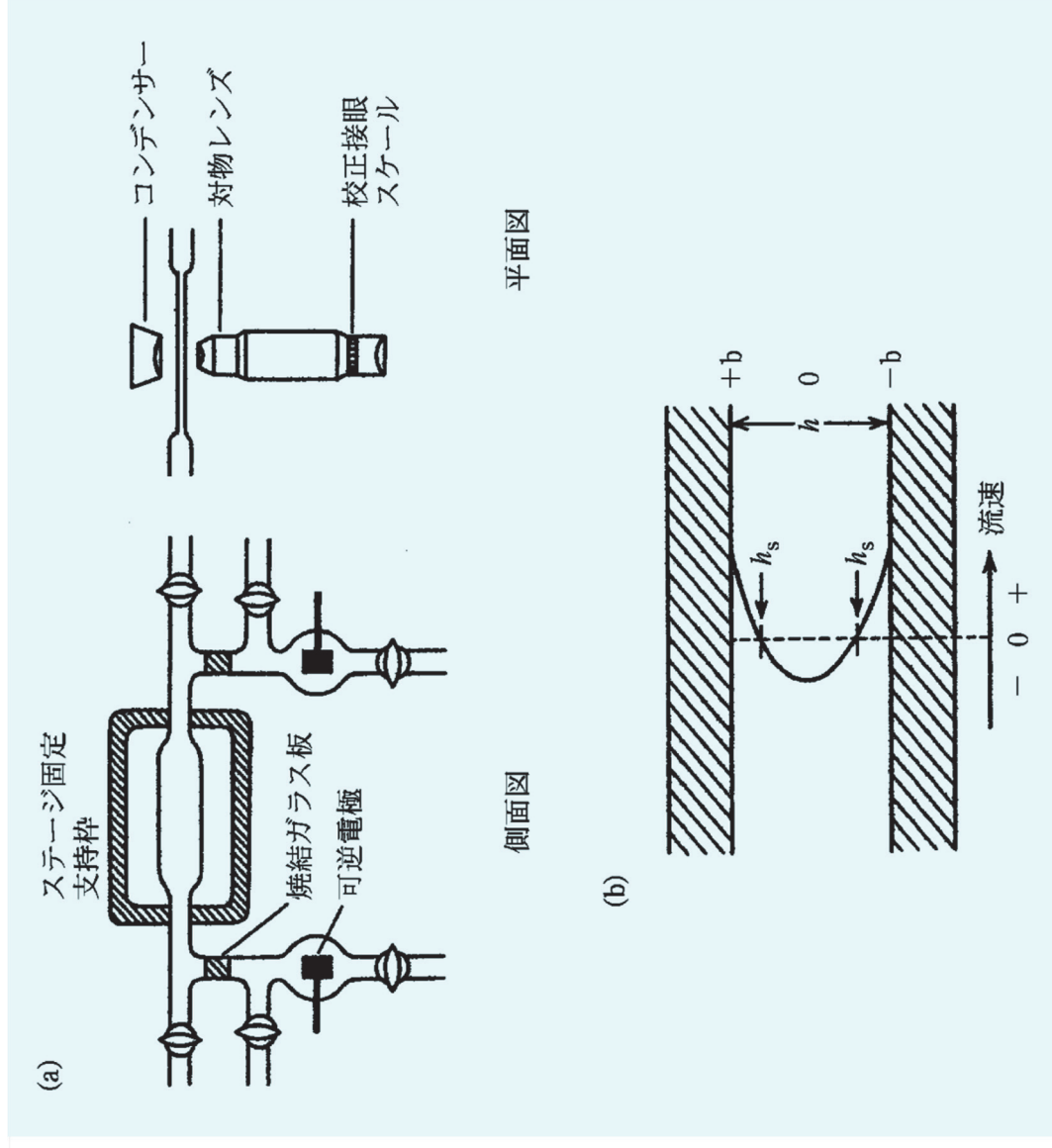
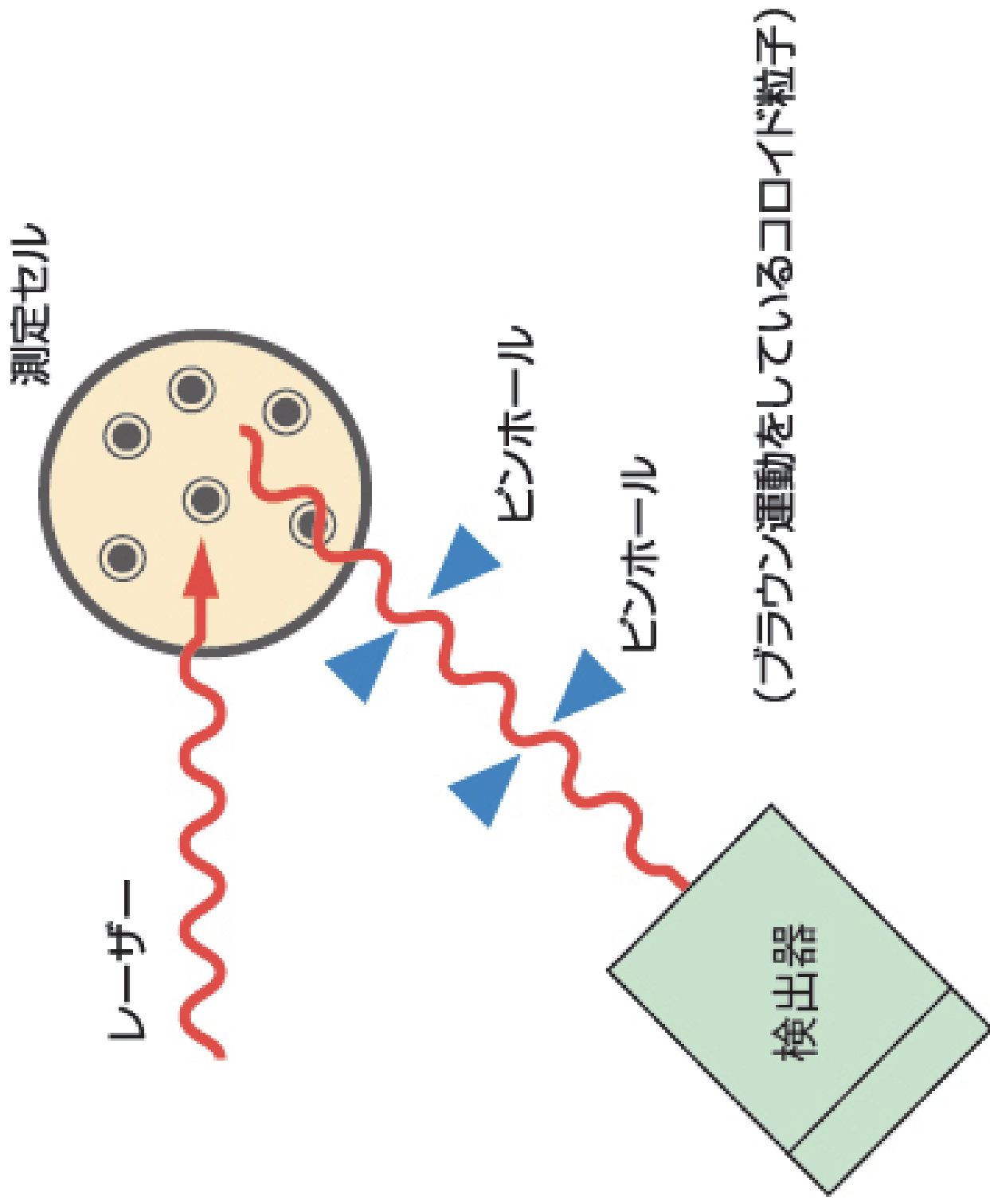


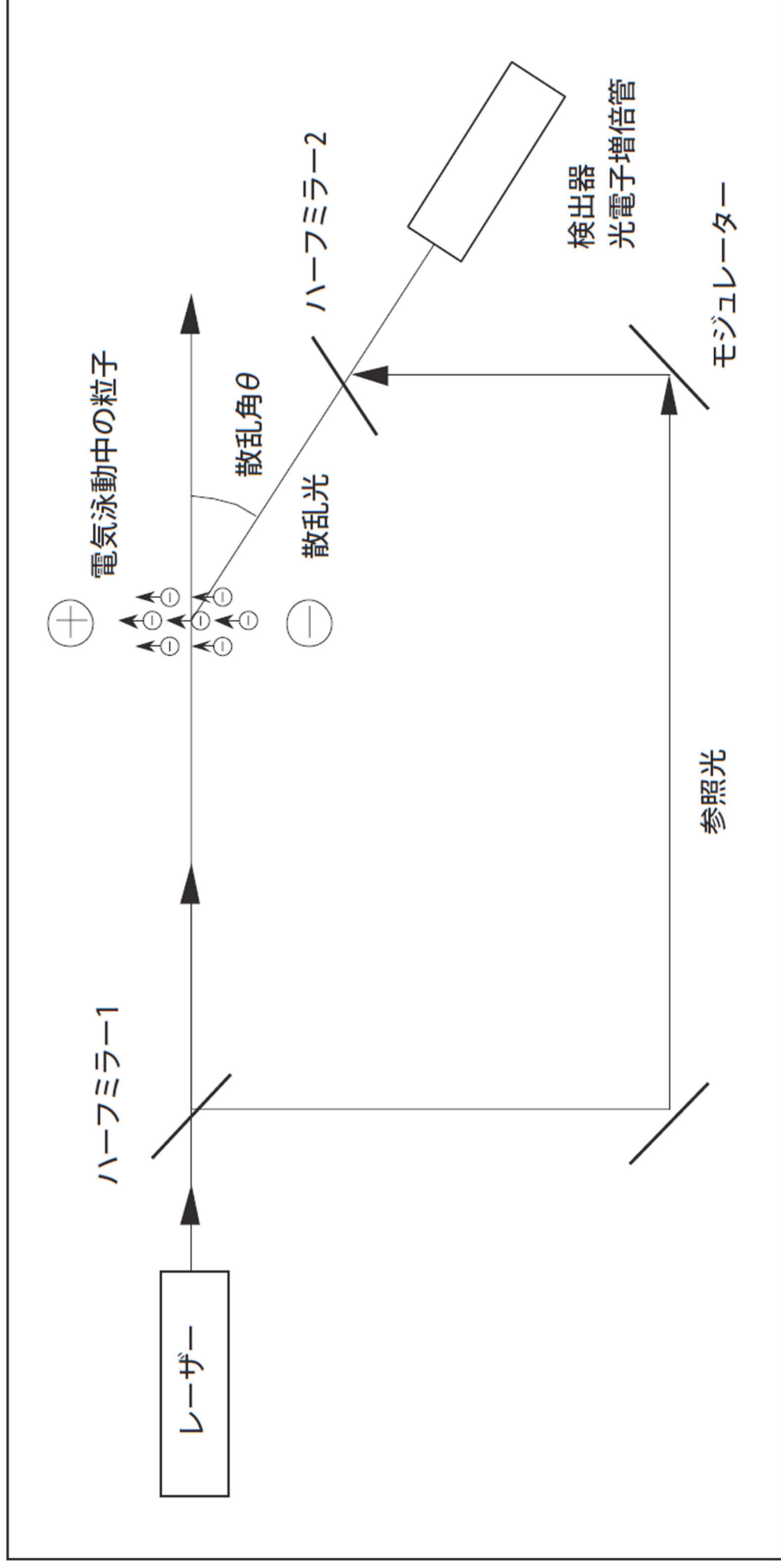
図4 顕微鏡電気泳動測定装置(a)とセル中の流速の分布と座標の取り方(b)

# 電気泳動光散乱測定法

- ◆ 電気泳動光散乱測定法は別名レーザードップラー法と呼ばれ、『光や音波が動いている物体に当たり反射したり散乱すると、光や音波の周波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”を利用して粒子の泳動速度を求めめる。電気泳動している粒子にレーザー光を照射すると粒子からの散乱光はドップラー効果により周波数がシフトし、そのシフト量は粒子の泳動速度に比例することから、このシフト量を測定することにより粒子の泳動速度がわかる。



# 電気泳動光散乱測定法



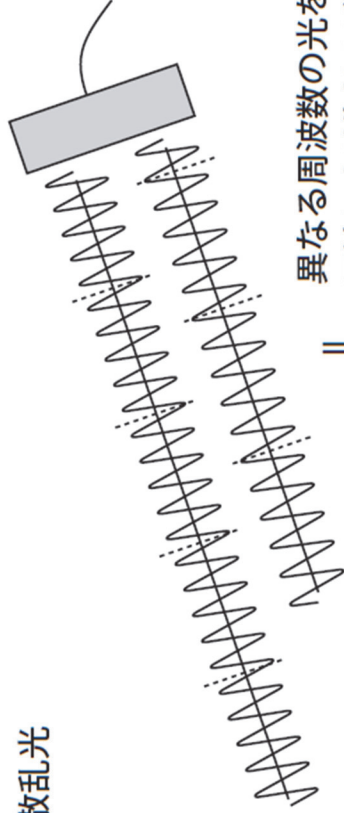
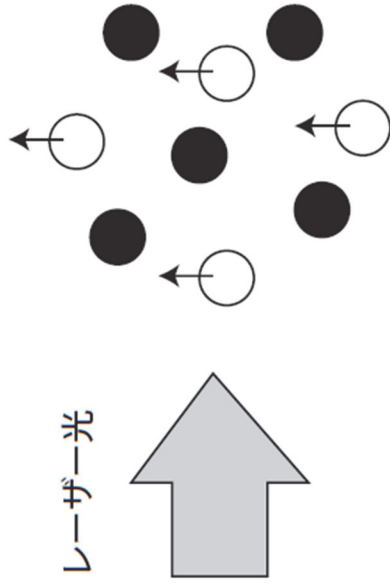
ヘテロダイン法による電気泳動光散乱光度計の光学系

# 電気泳動光散乱測定法

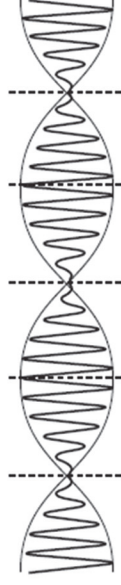
- ▶ 一般に、粒子の泳動速度は遅いため、そのドップラーシフト量( $\sim 100\text{Hz}$ )は入射光の周波数( $5 \times 10^{12}\text{Hz}$ )に比べて著しく小さくなる。このような小さな周波数の差を検出する手法として、光学系に入射光の一部（参照光）と散乱光を混合させるヘテロダイン法を利用して、泳動粒子からのドップラーシフトしている散乱光と泳動していない粒子に相当する参照光を同時に観測し、異なる周波数の光を混合した時に干渉により生じるビートを散乱光強度の変化(ゆらぎ)として測定する。そして光子相関計により、散乱強度の自己相関関数として表しすが、この時観測する粒子はブラウン運動しているために、この自己相関関数は減衰する $\cos$ 波となり、その周波数がドップラーシフト量に相当する。

# 電気泳動光散乱測定法

泳動粒子 (○) : ドップラーシフトしている散乱光  
 泳動していない粒子 (●) : 参照光

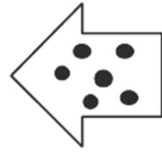


異なる周波数の光を混合したときに  
干渉により生じるビート

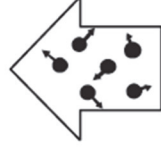


強度

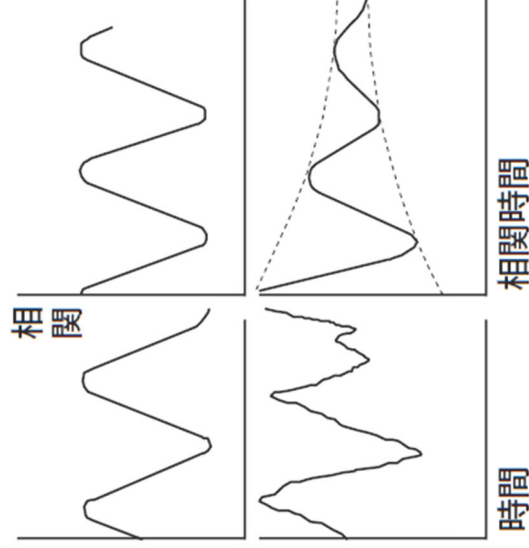
相関



ブラウン運動  
していない粒子

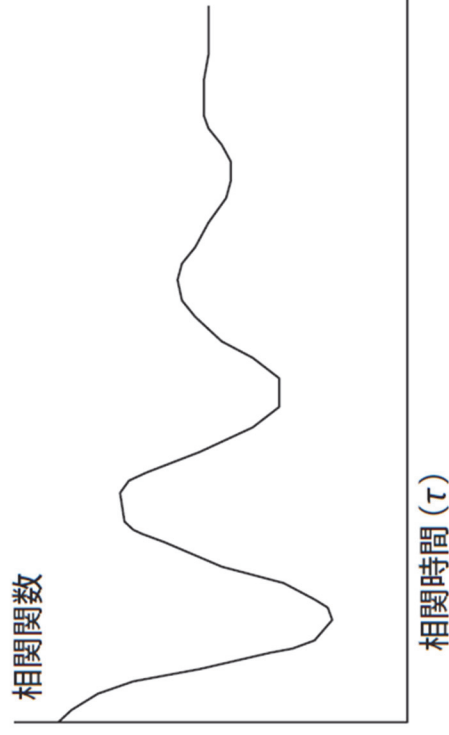


ブラウン運動  
している粒子

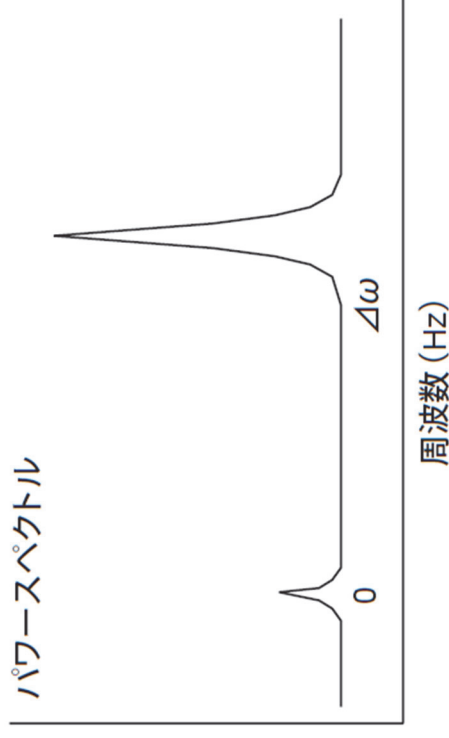




# 電気泳動光散乱測定法



FFT解析



光子相関関数 $C(\tau)$

$$C(\tau) = a \exp(-2\Gamma\tau) + b \exp(-\Gamma\tau) \cos(\Delta\omega\tau) + c \cdot \delta(\tau) + e$$

$$\Gamma = Dq^2, \quad D = kT / (3\pi\eta d)$$

$\tau$ : 相関時間  $\Delta\omega$ : シフト周波数 ( $\omega = 2\pi\nu$ )

$\Gamma$ : 減衰定数  $D$ : 粒子の並進拡散係数

$q$ : 散乱ベクトル  $k$ : ボルツマン定数

$\eta$ : 溶媒の粘度  $d$ : 粒子の流体力学径 (直径)

$a \sim c, e$ : 定数  $\delta(x)$ : デルタ関数

パワースペクトル $P(\omega)$

$$P(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{2a\Gamma}{\omega^2 + (2\Gamma)^2}$$

$$+ \frac{b}{\pi} \left[ \frac{\Gamma}{(\omega + \Delta\omega)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\omega - \Delta\omega)^2 + \Gamma^2} \right]$$

$$+ \frac{c}{\pi} + \frac{d}{\pi} \delta(\tau)$$

異なる周波数の光を混合した際の干渉により生じるビート

# 電気泳動光散乱測定法

- ▶ 得られた自己相関関数をFFT解析をおこなうことで、周波数成分の分布が求められ、さらには泳動速度の分布が求められる。実際に、屈折率( $n$ )の溶媒に分散した試料に、波長( $\lambda$ )のレーザー光を照射し、散乱角( $\theta$ )で検出する場合の泳動速度( $V$ )とドップラーシフト量( $\Delta\nu$ )の関係は次式で表される。

$$\Delta\nu = \frac{2Vn\sin(\theta/2)}{\lambda}$$

$$U = V / E$$

# いろいろなゼータ電位測定法

測定法	動くもの	測定するもの	特長
1.電気泳動法	粒子	粒子の速さ	各種の検出法がある
1-1.レーザードップラー法	粒子	粒子の速さ	ゼータ電位分布 微粒子のゼータ電位測定 平板サンプル表面のゼータ電位測定可能* 微粒子の粒径も測定可能
1-2.顕微鏡法	粒子	粒子の速さ	直接法 回転グレーティング法 回転プリズム法 画像処理法
1-3.輸送法	粒子	粒子の速さ	濃厚スラリー
1-4.フリーフロー法	粒子	粒子の速さ	分離・分取可・生体分子
2.流動電位法	液体	電圧	粗大粒子・繊維状物質
3.超音波法	粒子	電圧	濃厚スラリー, 粒径範囲大
4.ESA法	粒子	音圧	濃厚スラリー, 粒径範囲大

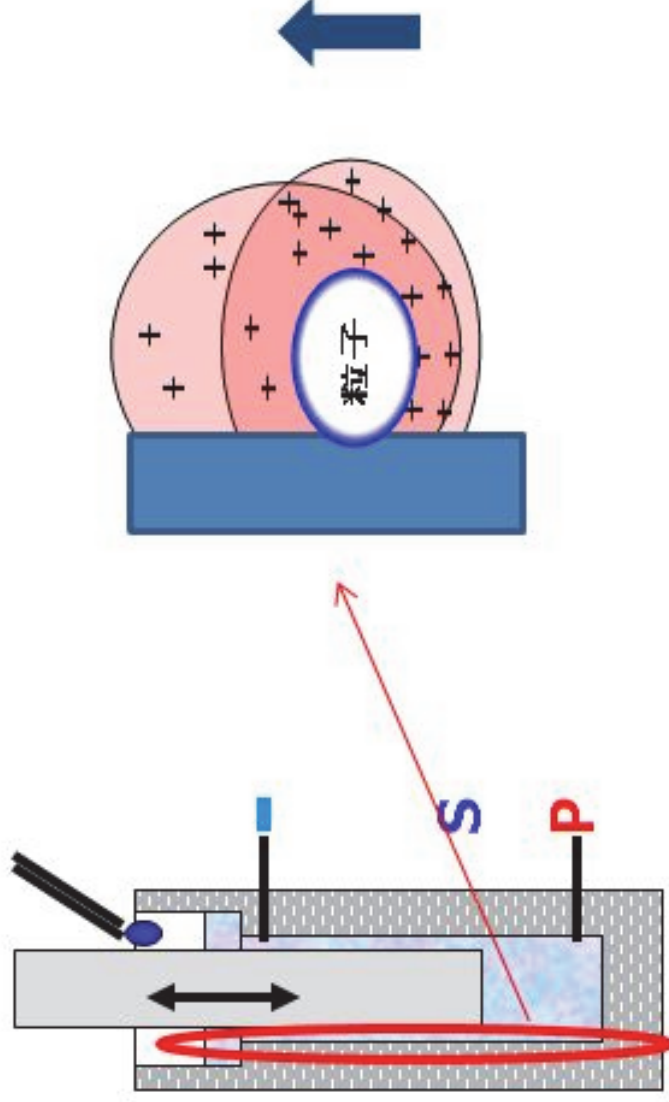
\*電気浸透流解析により

# 流動電位法ゼータ電位測定

テフロンセルの壁面に付着している粒子に着目します。

ピストンが上下に振動すると、壁面に付着している粒子は動かず、粒子の周りの液体がピストンの動きに合わせて上下します。溶液中の粒子表面は、イオンの雲で覆われており、溶液の上下運動により、イオン雲も上下します。

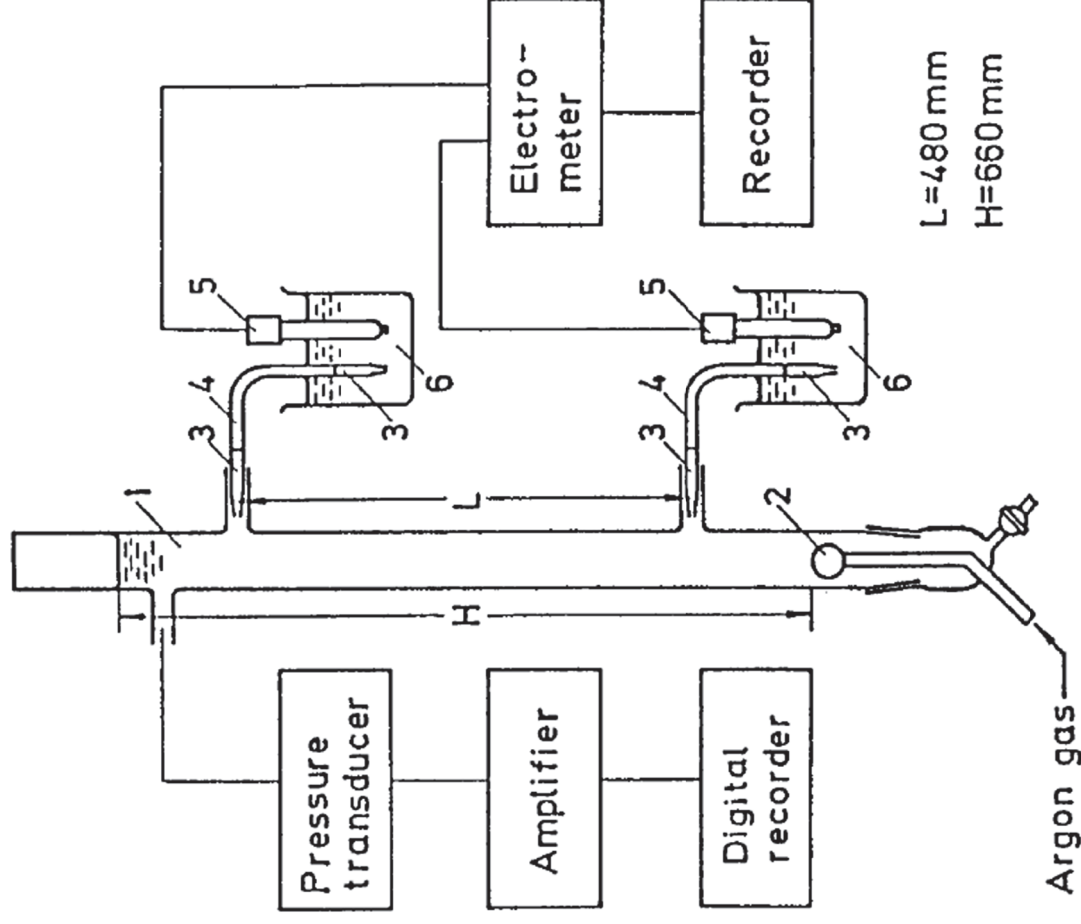
このとき、溶液に上下方向の動きが無いテフロンセルの底面と、液面に近いセルの上部では電位差が生じます(流動電位)。この流動電位を、2本の電極で測定します。ゼータ電位と流動電位の間には、下式の関係があります。



$$\text{Streaming Potential} = \frac{k \times v_0 \times \epsilon \times \zeta}{\eta}$$

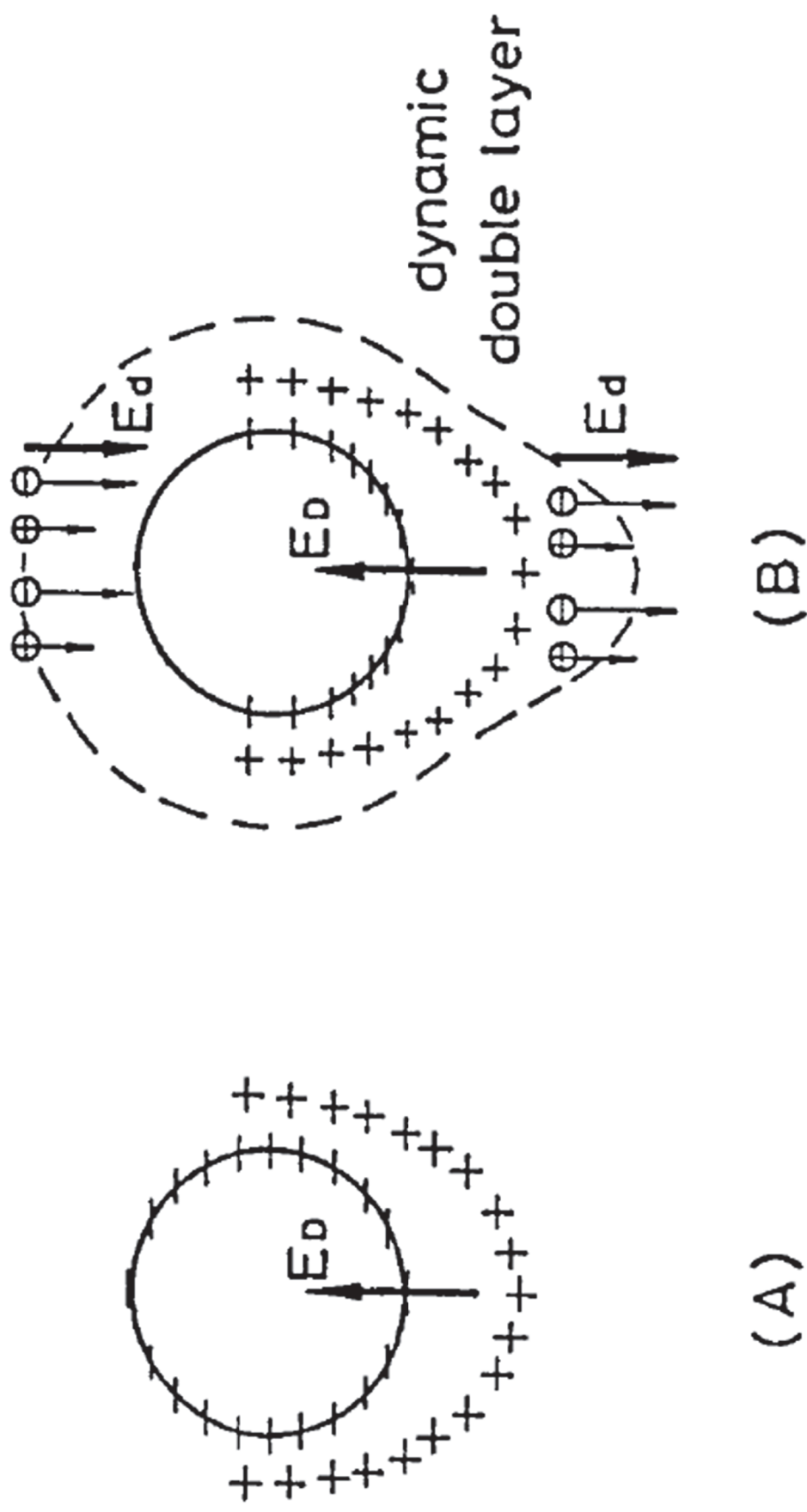
- $k$  — 定数
  - $v_0$  — 流速
  - $\eta$  — 粘度
  - $\epsilon$  — 誘電率
  - $\zeta$  — 電位
- 微粒子合成化学

# Dorn電位 (気泡のゼータ電位)



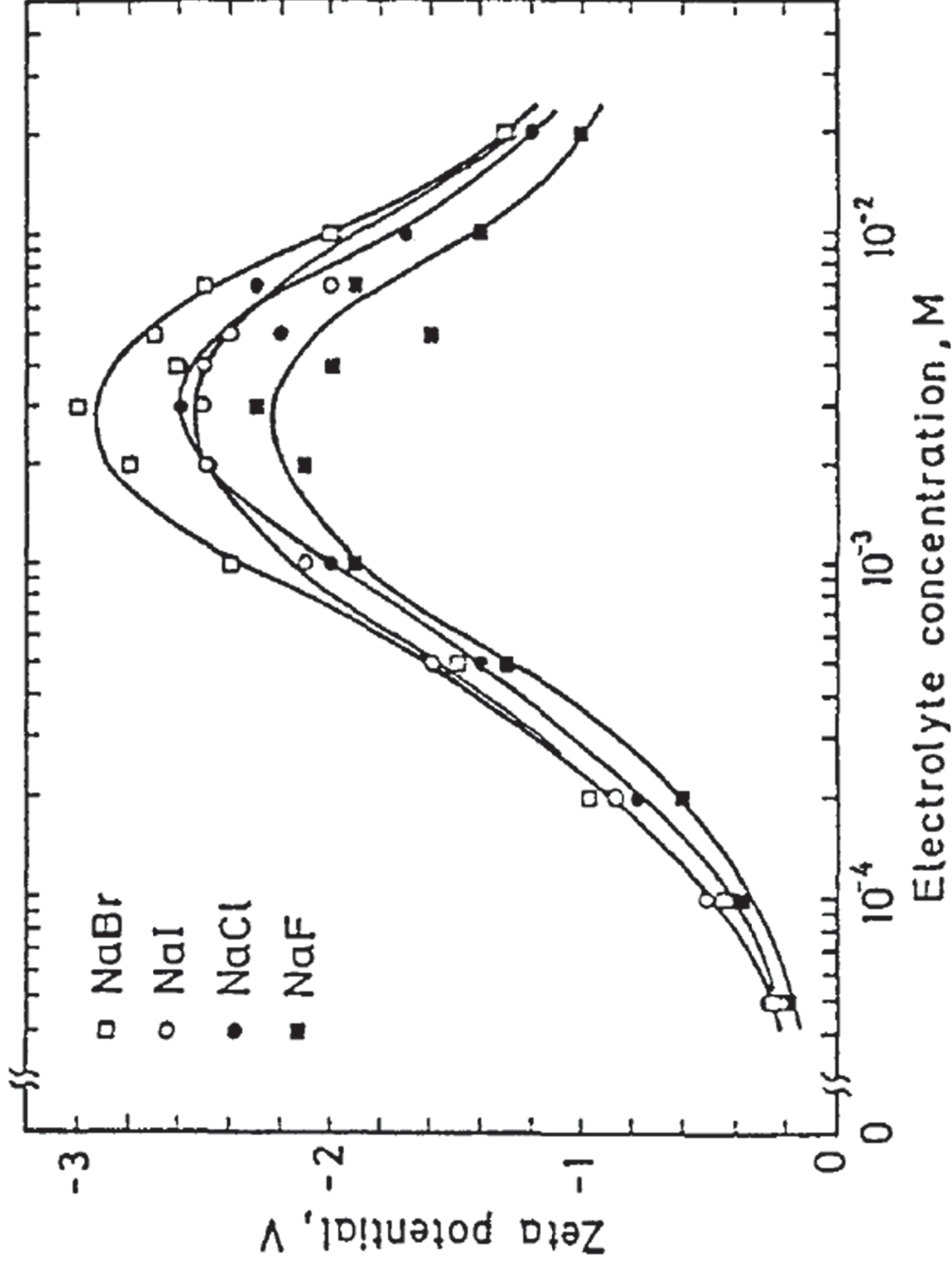
**Fig.6** Schematic drawing of apparatus for measuring the Dorn effect of bubbles<sup>15, 16)</sup>; 1) Pyrex glass tube; 2) gas disperser; 3) 0.1 M KCl-agar bridge; 4) vinyl tube filled with 0.1 M KCl solution; 5) saturated calomel electrode; 6) 0.1 M KCl solution.

# Dorn電位 (気泡のゼータ電位)



**Fig.14** Schematic representation of the equilibrium (A) and the dynamic double layer of a rising bubble (B) where  $D_+$  >  $D_-$ .  $E_D$  :diffusion potential.

# Dorn電位 (気泡のゼータ電位)



**Fig.11** Zeta potential of argon bubbles as a function of sodium halide concentration. Ethanol:  $4.2 \times 10^{-2}$  M.

# Dorn電位 (気泡のゼータ電位)

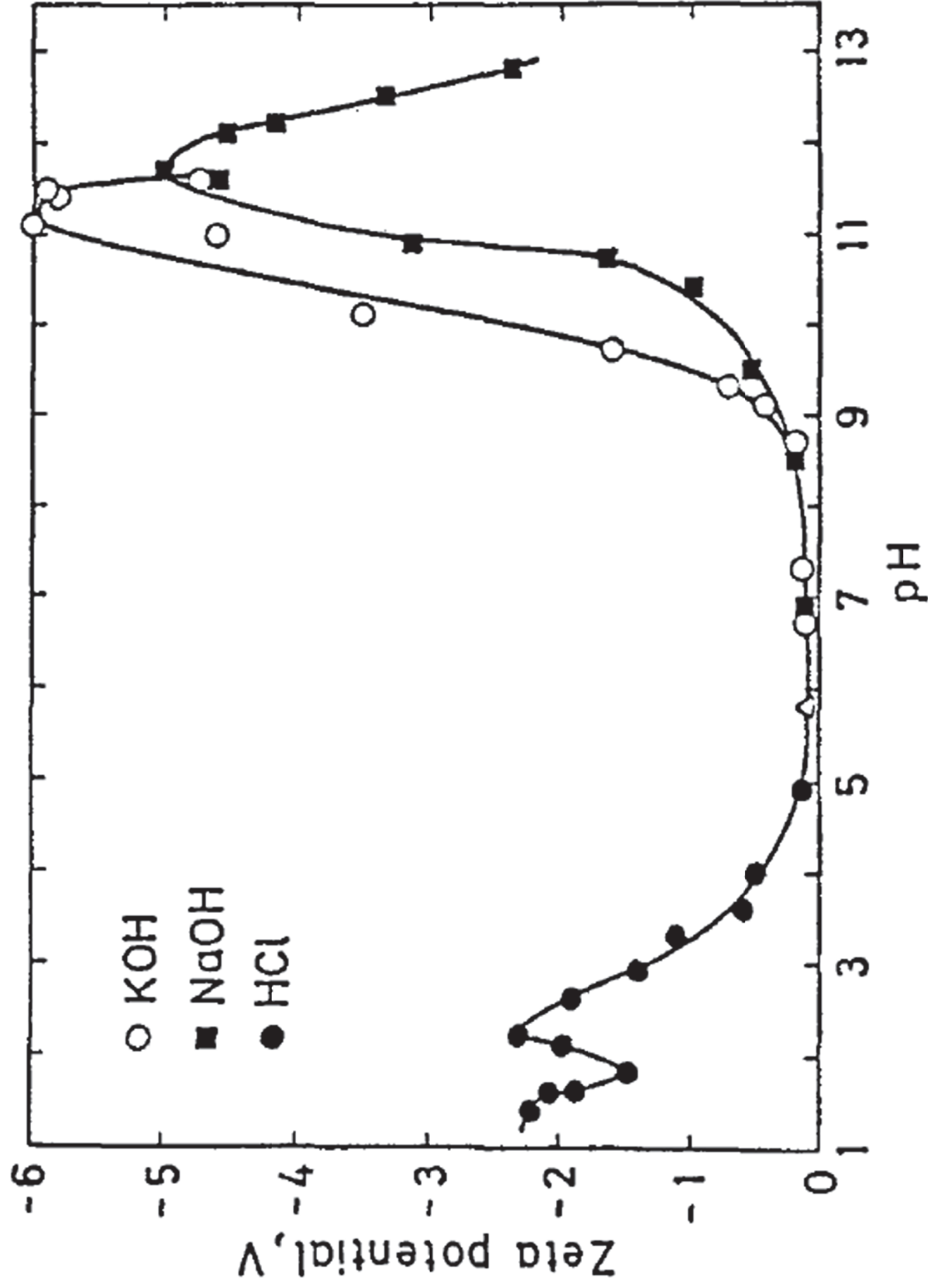
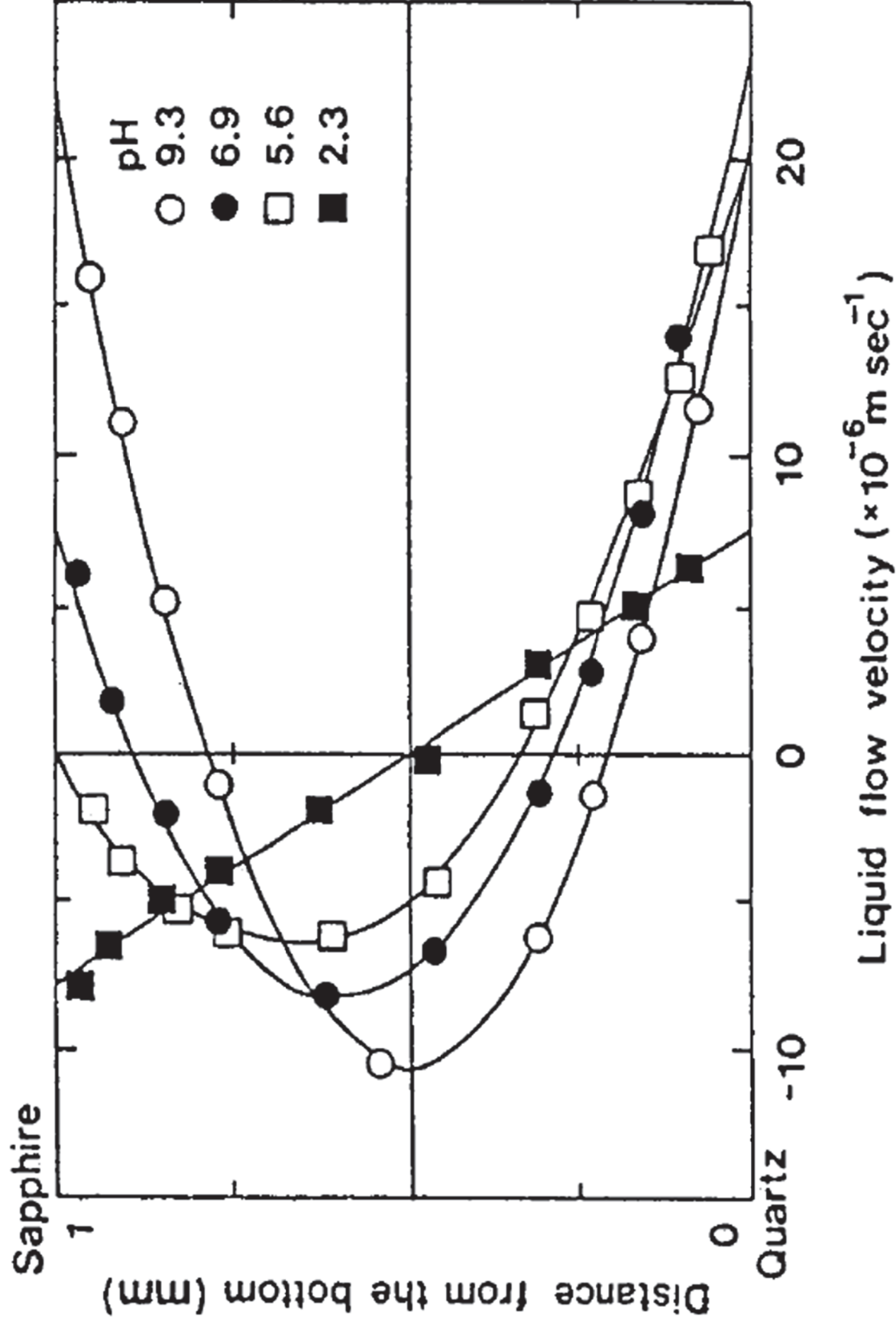


Fig. 12 Zeta potential of argon bubbles as a function of pH.  
Ethanol:  $4.2 \times 10^{-2}$  M.

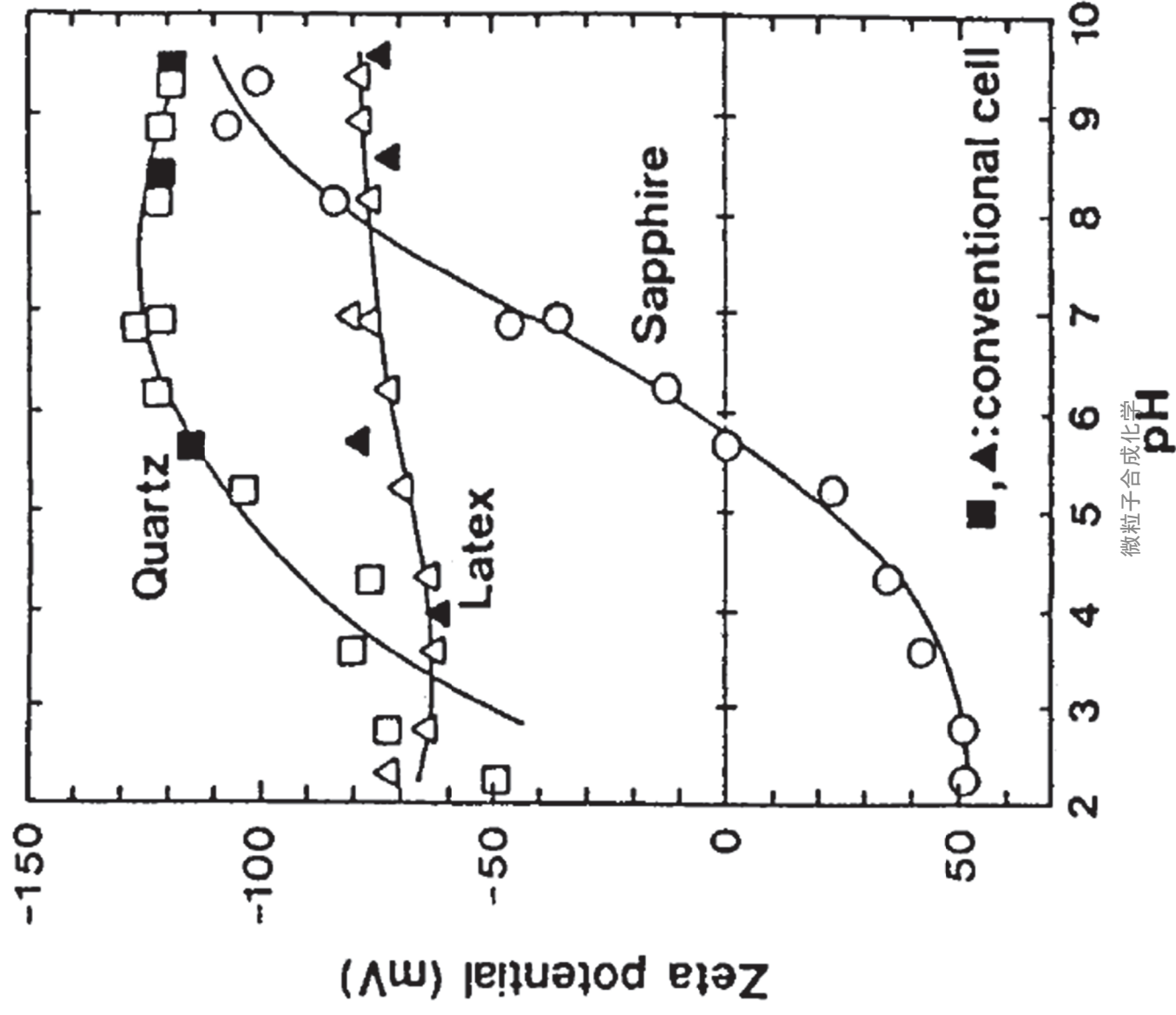


# Plane Interface Technique (液固界面)

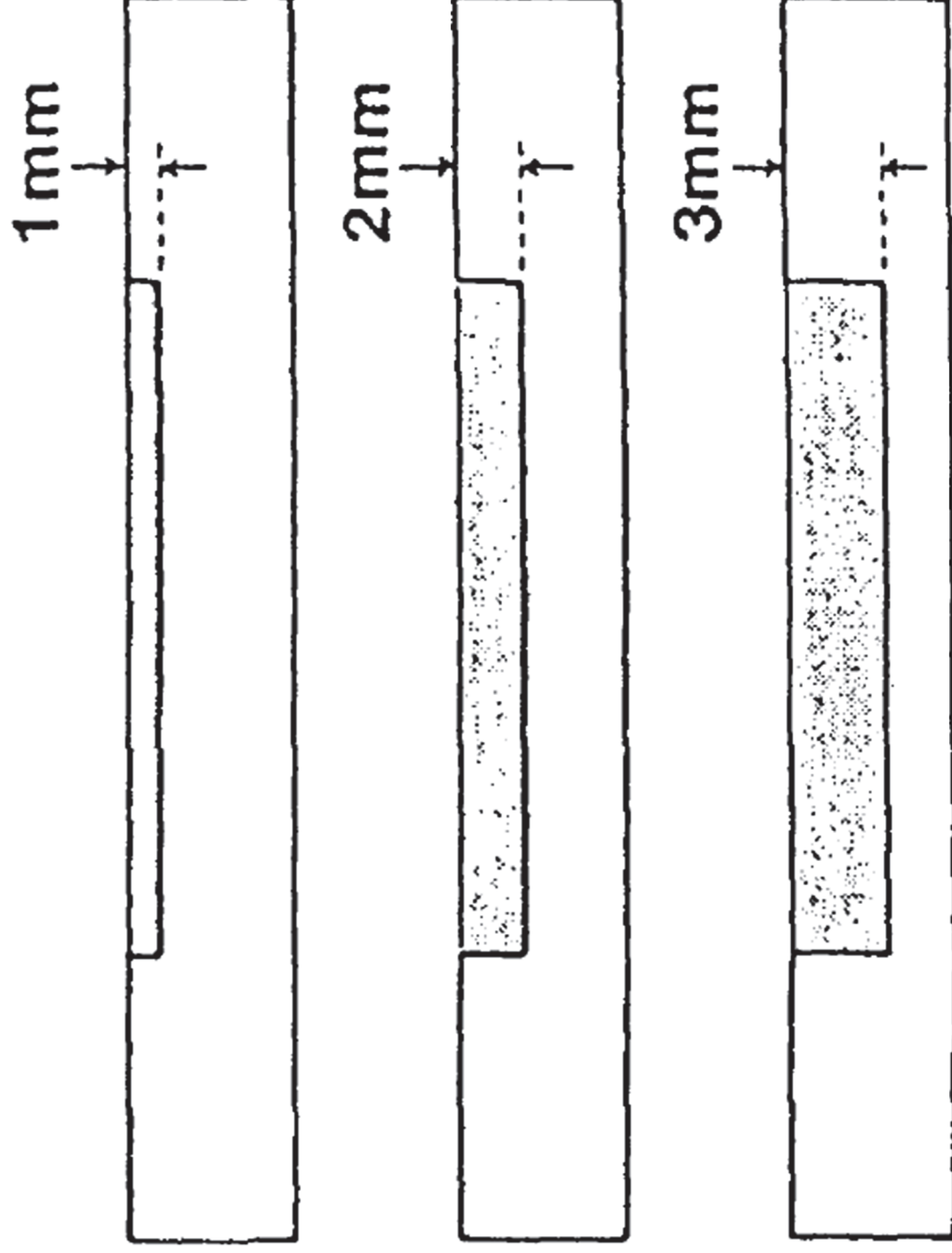


**Fig. 5** Liquid flow velocity - depth profile in an asymmetric cell in solutions of various pH.

# Plane Interface Technique (液固界面)

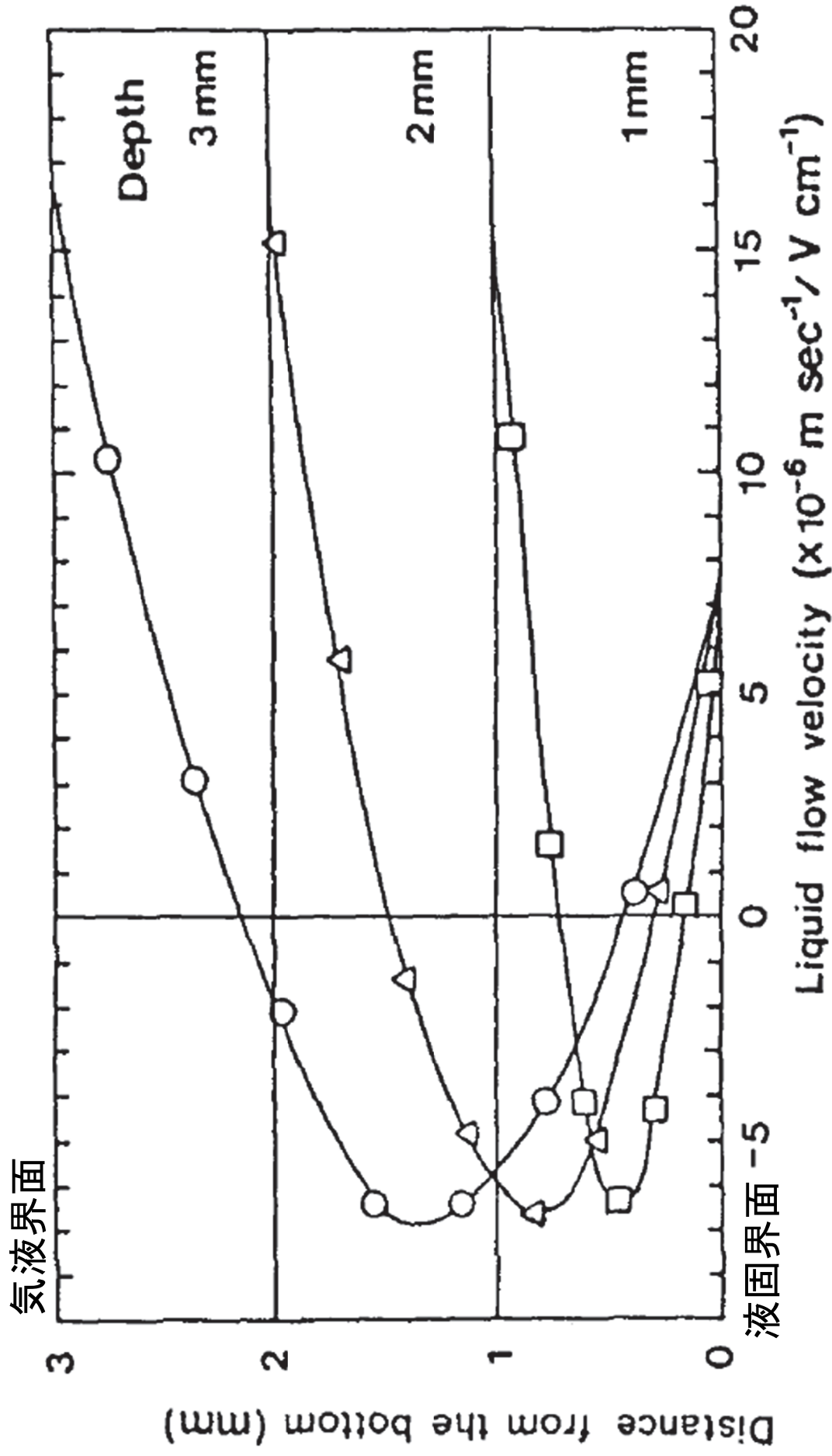


# Plane Interface Technique (氣液界面)



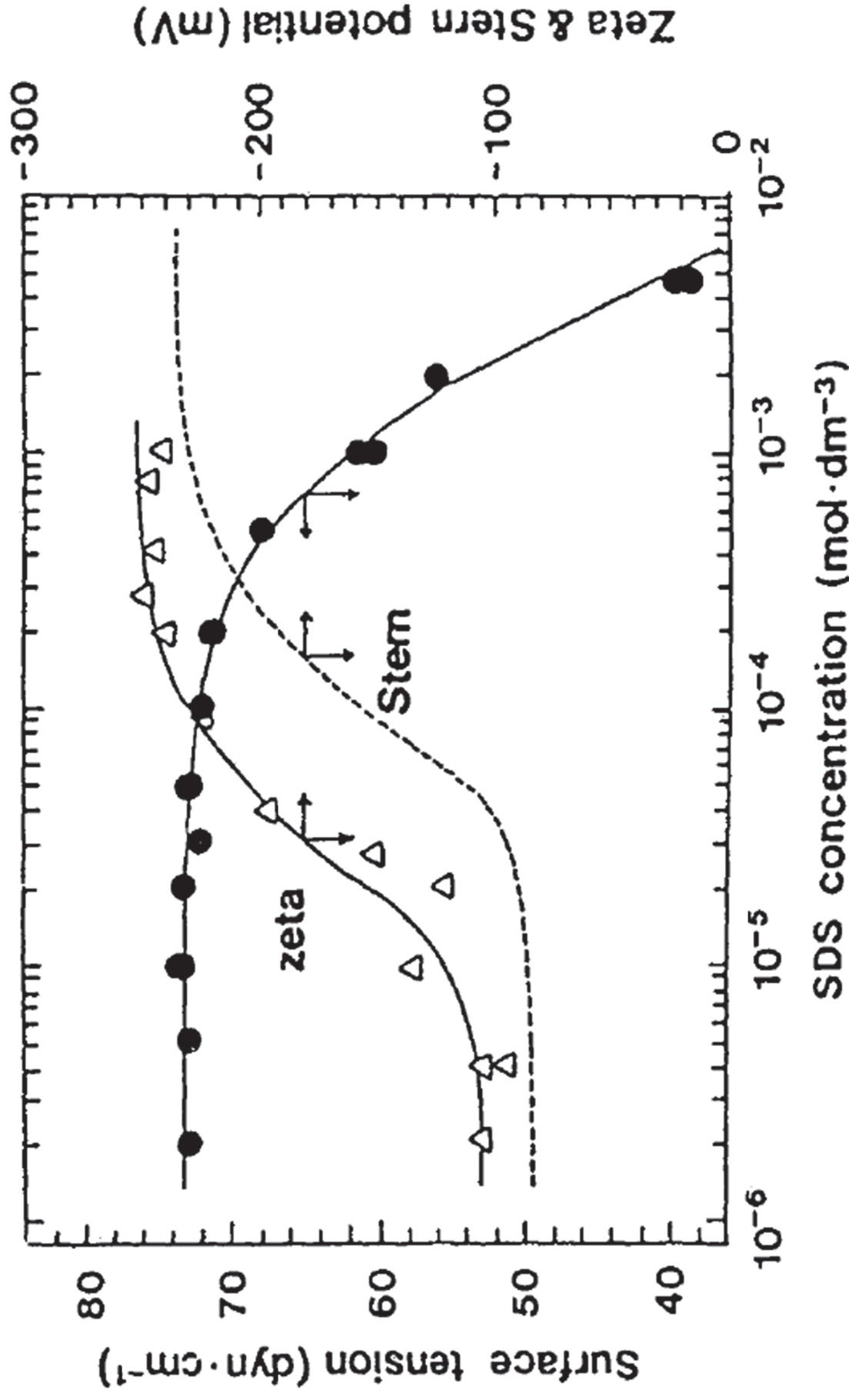
**Fig.13** Side views of new open cells filled with latex suspensions differing in inside depth.

# Plane Interface Technique (氣液界面)



**Fig.14** Liquid flow velocity - depth profile in the open cell, SHS : 0.1m mole  $\text{dm}^{-3}$ .

# Plane Interface Technique (气液界面)



**Fig.15** Comparison between zeta potential obtained by plane interface technique and the Stern potential calculated from surface tension vs. concentration data.

# 等電点 isoelectric point

- ▶ 通常，特異吸着（化学吸着）が起こらない条件で， $\zeta$ 電位がゼロとなる，pHを，等電点と呼ぶ。
- ▶ 酸化物粒子では，酸性酸化物は，酸性側に，塩基性酸化物はアルカリ側に，等電点が存在する。
- ▶ 特異吸着が起こると，同じ材料でも，等電点は，変化する。
- ▶ 一方，真の表面電位が0になるpHを，電荷零点 (Point of Zero Charge) と呼び，通常は，等電点と電荷零点は，全く同じであるが，特異吸着 (Stern面内への反対符号イオンの化学吸着) が起こると，表面電位は0であるにも関わらず，等電点が変わ化する。

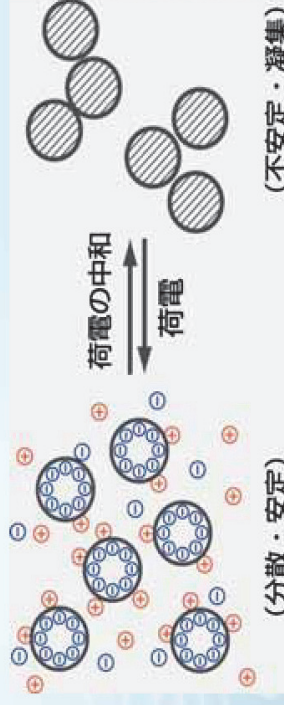
# 等電点一覧

各種酸化物表面の電荷零点（または等電点）

物質名	pH <sup>0</sup>	測定法
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.1~9.2	sp
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4~8.6	"
$\alpha$ -AlOOH (ベーマイト)	{ 7.7 9.4	"
$\gamma$ -AlOOH (ジアスポア)	5.5~7.5	mep
$\alpha$ -Al(OH) <sub>3</sub> (ギブサイト)	5.0~5.2	"
$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub> (バイヤライト)	9.3	"
BeO	10.2	eo
CdO	10.4	mep
Cd(OH) <sub>2</sub>	>10.5	"
Co(OH) <sub>2</sub>	11.4	"
Cu(OH) <sub>2</sub> (水和物)	7.7	"
CuO	9.5	"
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (水和物)	6.5~7.4	"
Fe(OH) <sub>2</sub>	12.0	eo
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.5	"
$\alpha$ -FeO <sub>3</sub> (赤鉄鋼)	8.3	mep
$\gamma$ -FeO <sub>3</sub>	6.7~8.0	"
Mg(OH) <sub>2</sub>	12.4	eo
Mn(OH) <sub>2</sub>	12.0	mep
HgO	7.3	"
NiO	10.3	"
Ni(OH) <sub>2</sub>	11.1	"
PuO <sub>2</sub>	9.0	"
SiO <sub>2</sub> (石英)	1.8~2.5	"
SiO <sub>2</sub> (ゾル)	2.2~2.8	sp
ThO <sub>2</sub>	1~1.5	mep
SnO <sub>2</sub>	9.0~9.3	"
TiO <sub>2</sub> (合成ルチル)	6.6~7.3	"
TiO <sub>2</sub> (天然ルチル)	6.7	sp
TiO <sub>2</sub> (天然ルチル)	5.5	"
TiO <sub>2</sub> (天然ルチル)	4.8	mep
TiO <sub>2</sub> (合成アナターゼ)	6.0	"
WO <sub>3</sub> (水和物)	0.5	"
V <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4	sp
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (水和物)	9.3	mep

sp : 流動電位法, eo : 電気浸透法, mep : 電気泳動法

# ゼータ電位で何がわかるのか

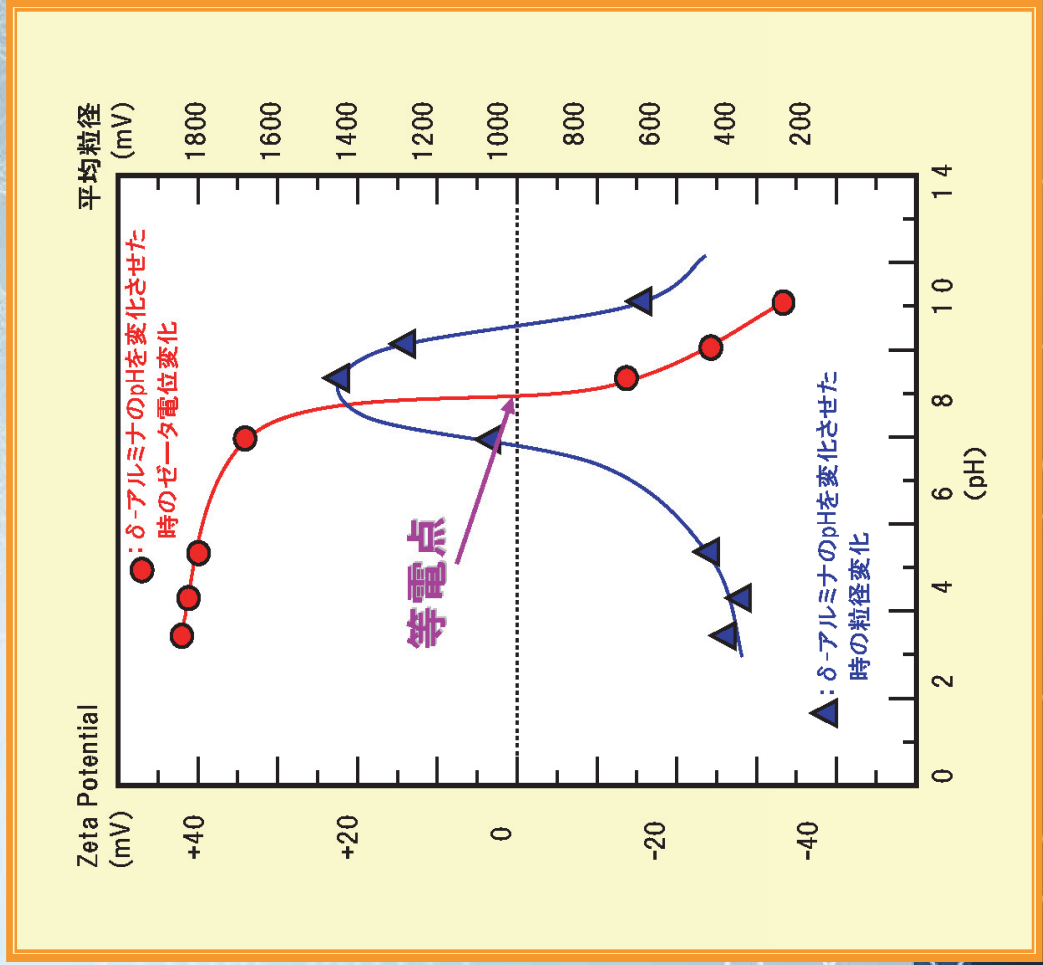


ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

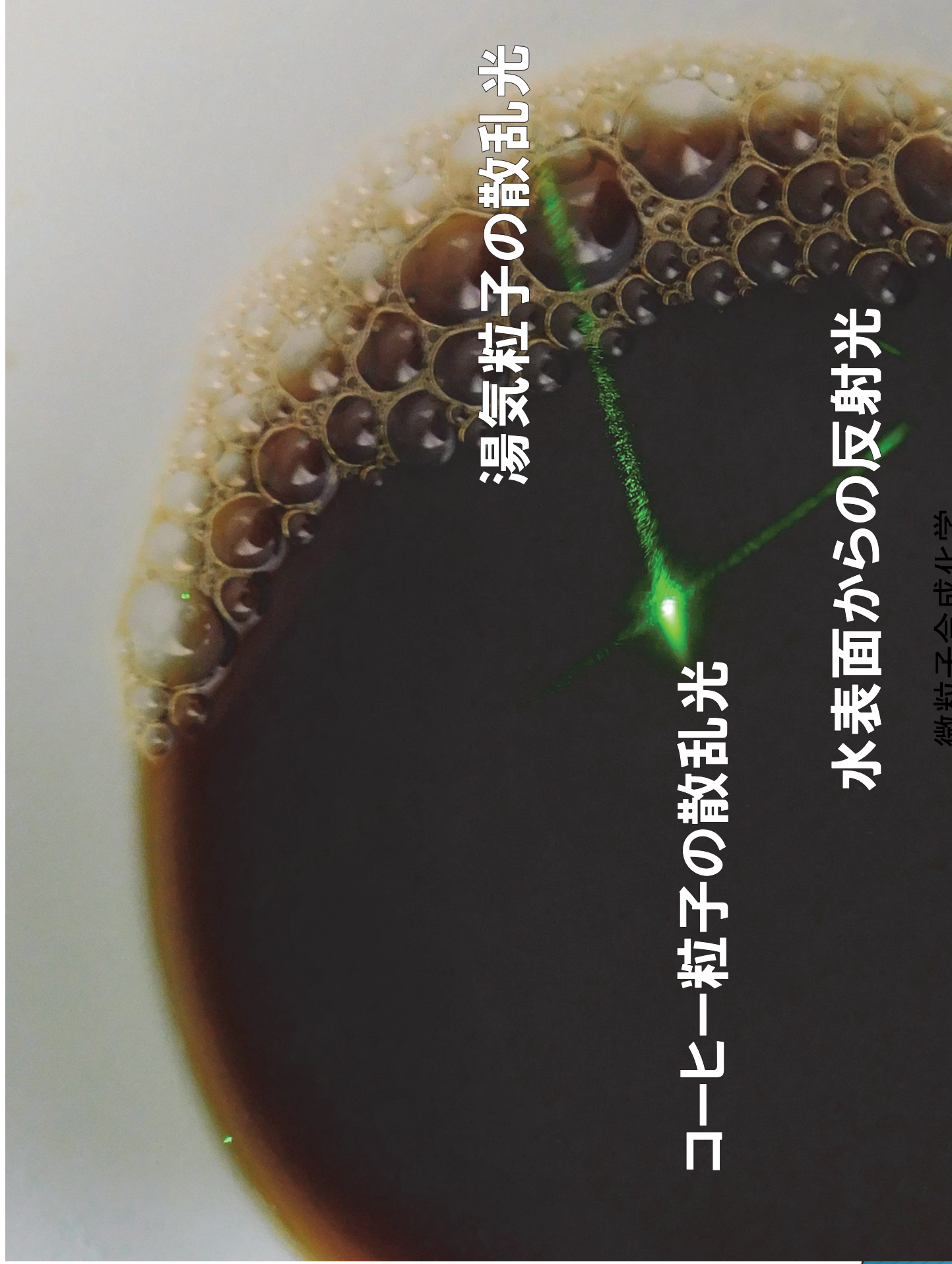
右図のアルミナ粒子は、酸性側では**プラス電荷**、pH9付近に**等電点**になり、それよりアルカリ性側では**マイナス電荷**を持つことがわかる。

粒径測定をおこなうと、ゼータ電位の絶対値が大きいpH領域では平均粒径は小さく、等電点付近では凝集して平均粒径が大きくなっている。

ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。







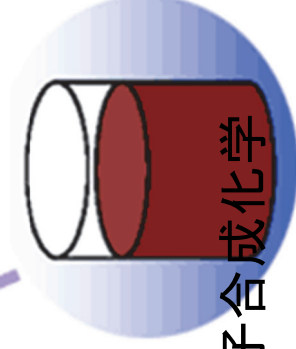
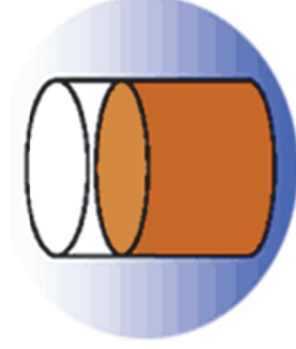
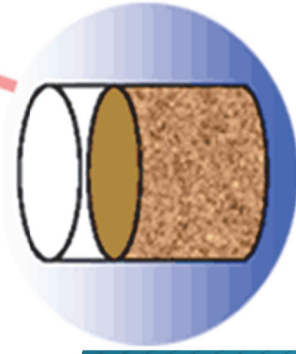
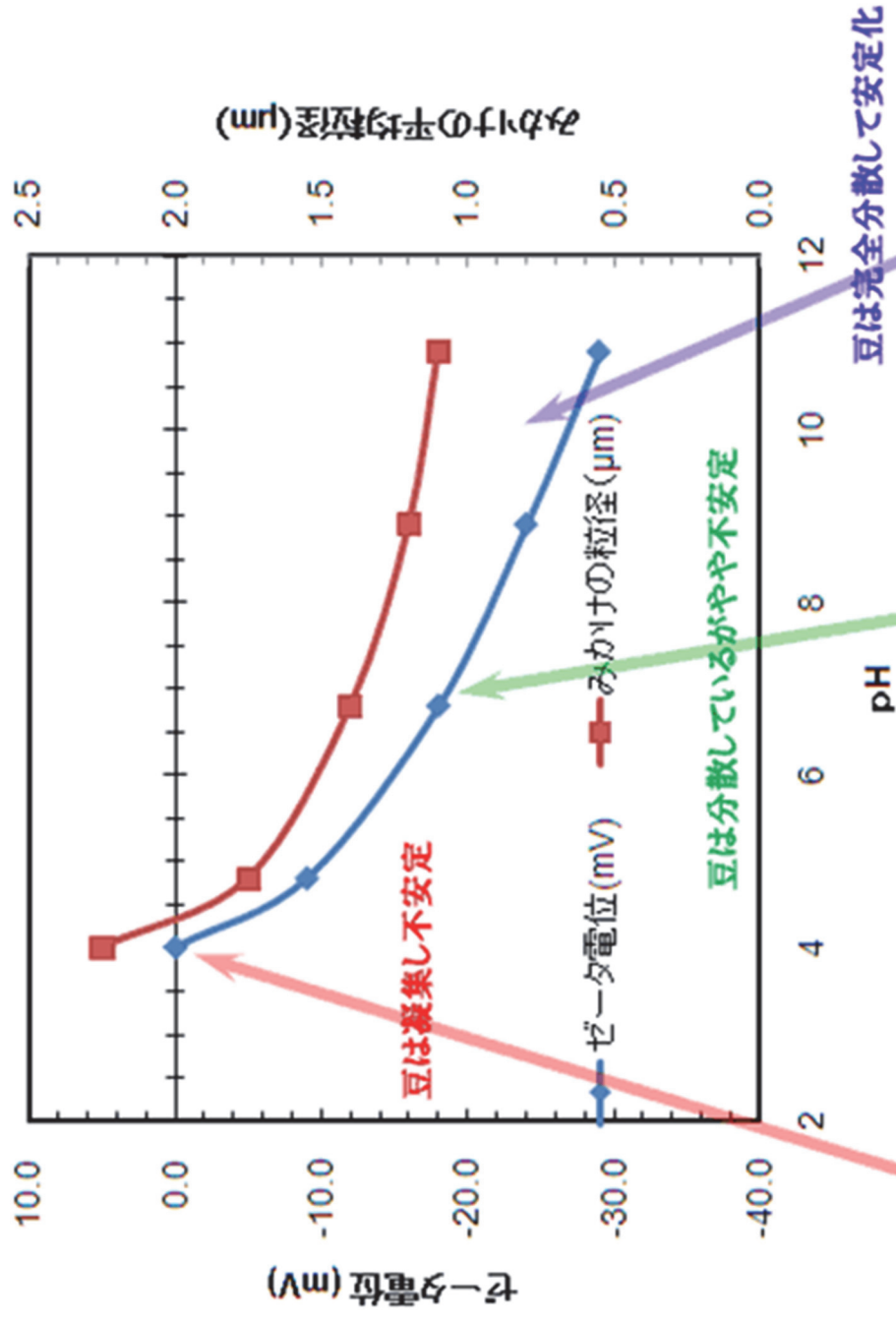
湯気粒子の散乱光

コーヒー粒子の散乱光

水表面からの反射光

# お茶も、紅茶も、コーヒーもコロイド

## コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性



微粒子合成化学



# 3. 分散凝集の理論と分散安定性評価

2021/6/1

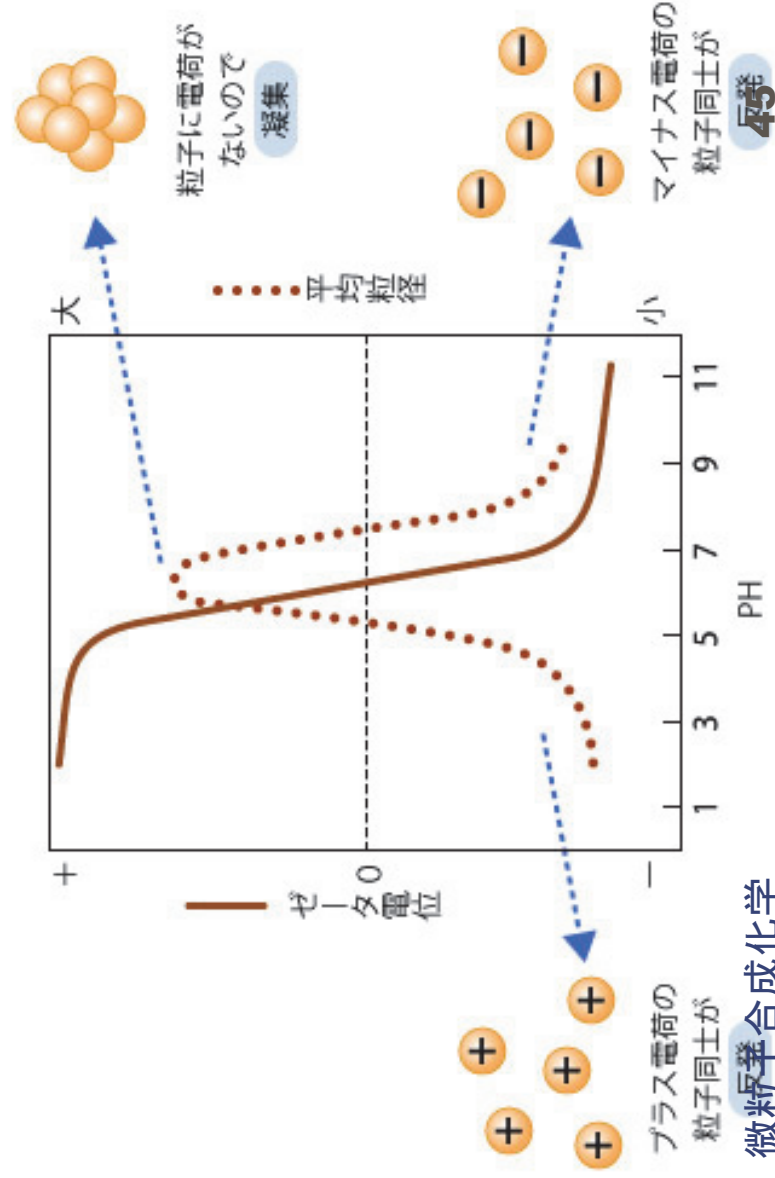
DLVO理論

# DLVO理論

44

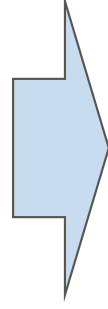
- Derjaguin, B.V, and Landau, L., Acta Physicochim. USSR, 14, 633 (1941).
- Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.T.G., "*Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*," 1948, Elsevier.

# 分散・凝集



# 分散と凝集

- 分散とは何か
  - 溶媒中にコロイドが凝集せずにとだたよつている
- 凝集とは何か
  - コロイドがより集まってくる



- 物質は本来凝集するもの
  - 分子間力 → van der Waals力

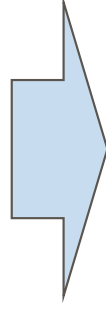
# 分散と凝集（平衡論的考察）

## ■ 凝集

- van der Waals力による相互作用

## ■ 分散

- 静電的反発力



- 粒子表面の電位による反発

凝集

分散

# 分散と凝集（平衡論的考察）

## ■ 凝集

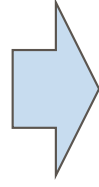
- van der Waals力による相互作用

凝集

## ■ 分散

- 静電的反発力

分散



- 粒子表面の電位による反発



# 分散と凝集

## 考え方

- van der Waals力による相互作用
- 静電的反発力

$$V_{\text{total}} = V_{\text{H}} + V_{\text{el}}$$

$V_{\text{H}}$  : van der Waals力による相互作用エネルギー

$V_{\text{el}}$  : 静電的反発力による相互作用エネルギー

# 分散と凝集

## 考え方

$$V_{\text{total}} = V_{\text{H}} + V_{\text{el}}$$

$V_{\text{H}}$  : van der Waals力による相互作用エネルギー

$V_{\text{el}}$  : 静電的反発力による相互作用エネルギー

$V_{\text{total}}$  が正 → 粒子は分散

$V_{\text{total}}$  が負 → 粒子は凝集

# 靜電的反発力

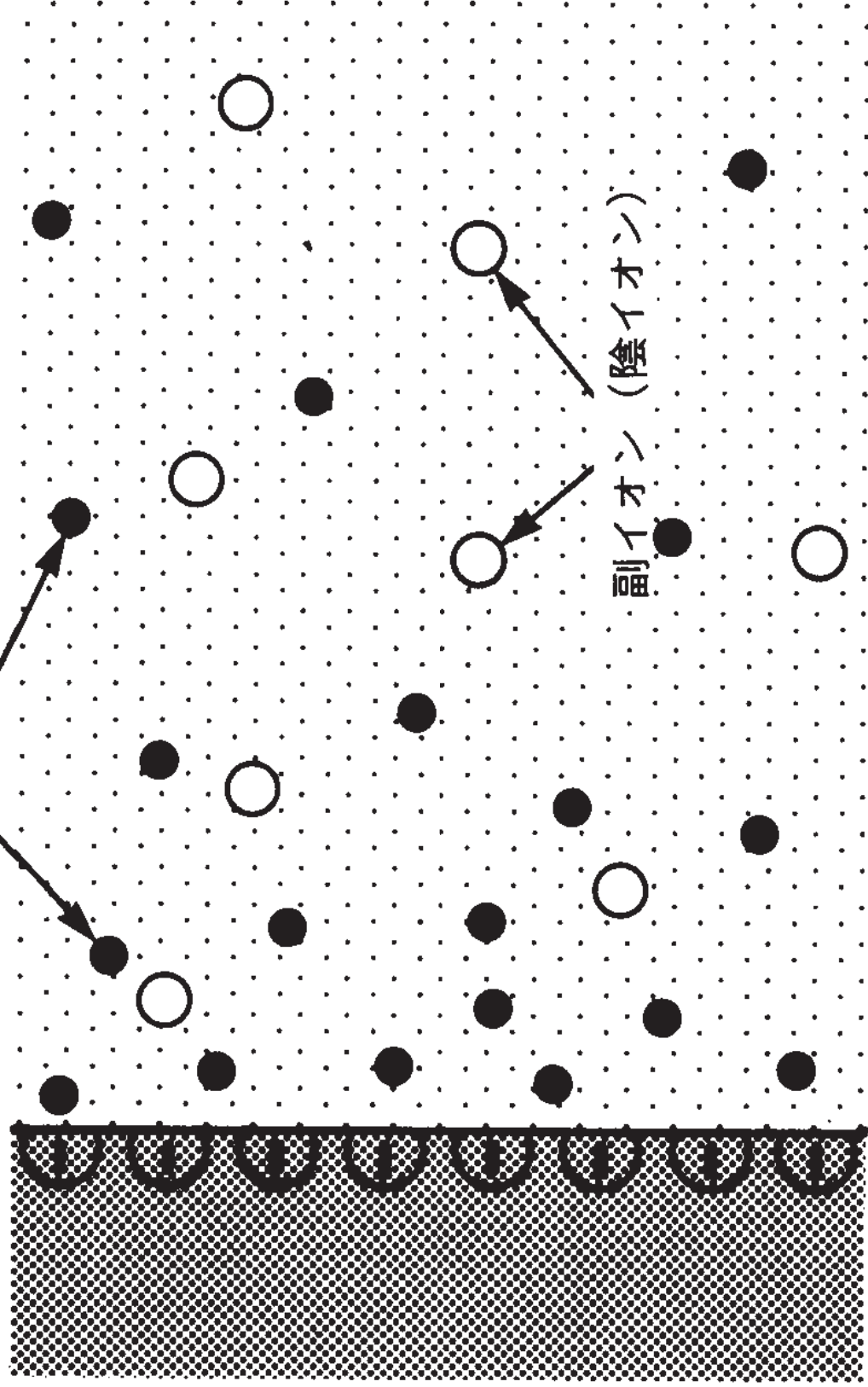




# 静電的反発力

- 粒子表面は電荷を帯びている
  - 証拠：電気泳動など
- これが静電的反発力の源ではないか
- ここからスタートする

対イオン (陽イオン)



副イオン (陰イオン)

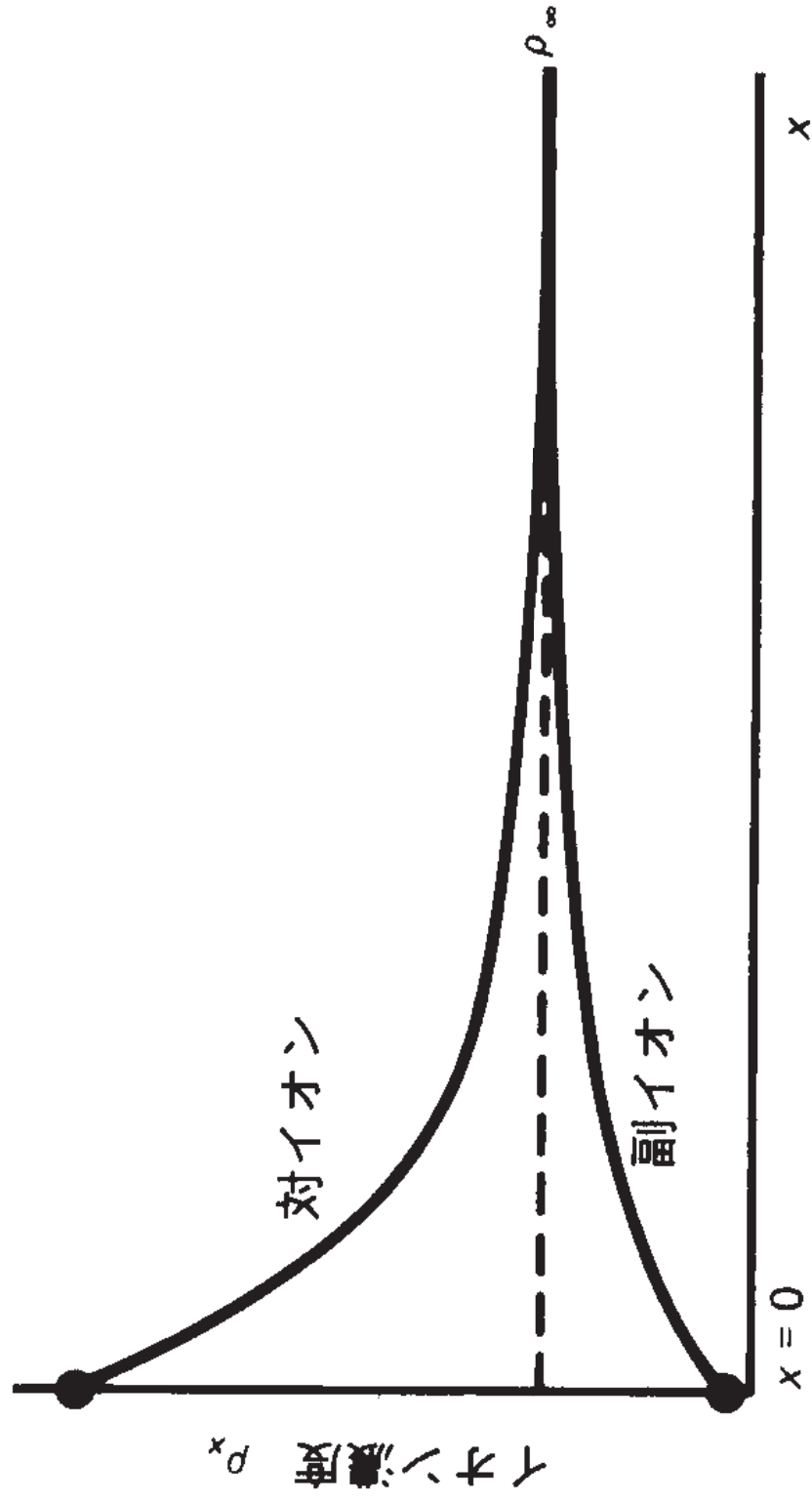


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。



電位は遠ざかると下がる

- Helmholtz理論
- Gouy-Chapman理論
- Stern理論

表面電位  $\phi_0$

# Helmholtz理論

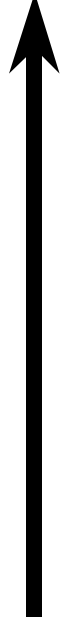
溶媒中  
(バルク)

$\zeta$  電位

表面

0

距離





表面電位  $\phi_0$

表面

# Gouy-Chapman理論

拡散二重層

溶媒中  
(バルク)

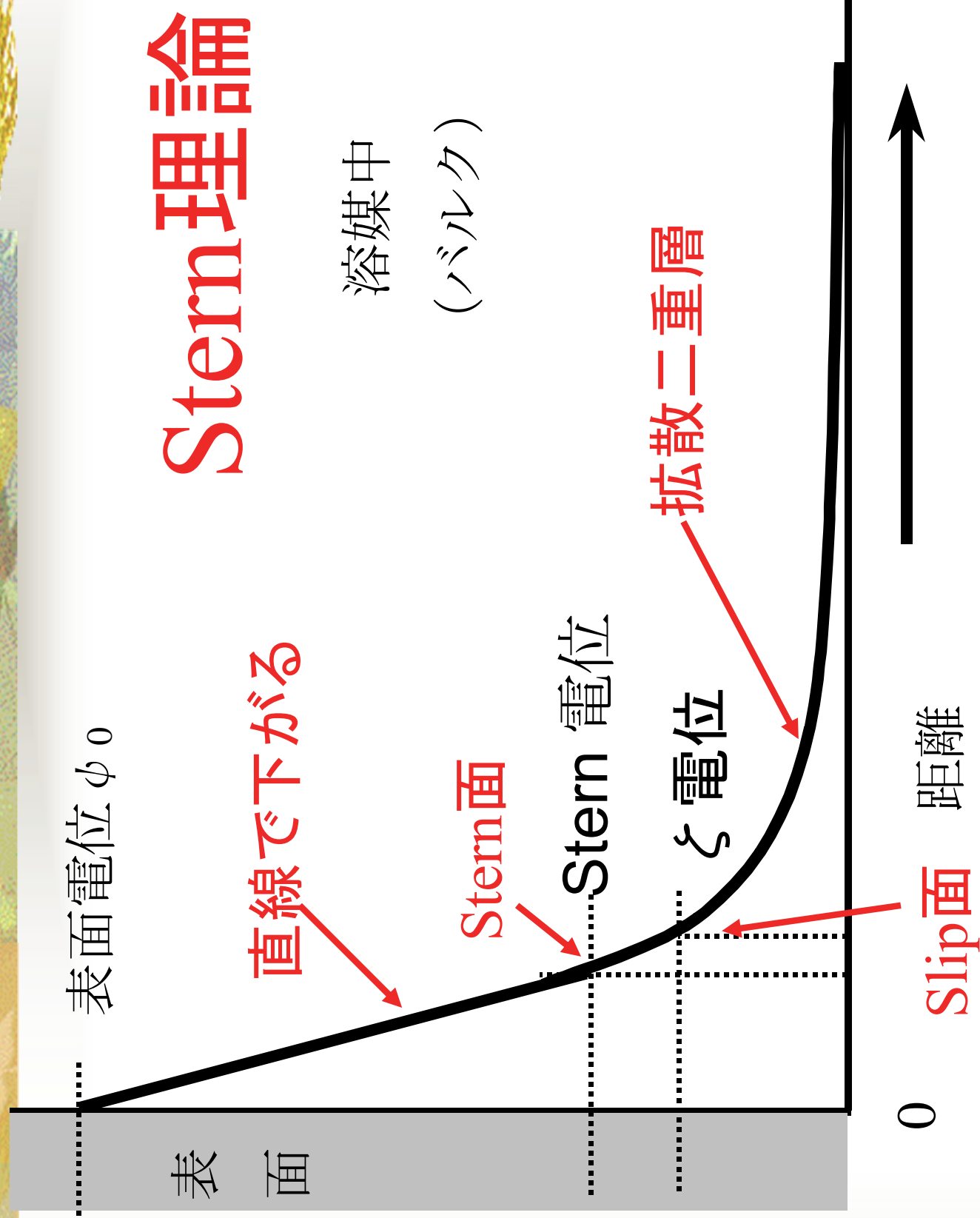
$\zeta$  電位

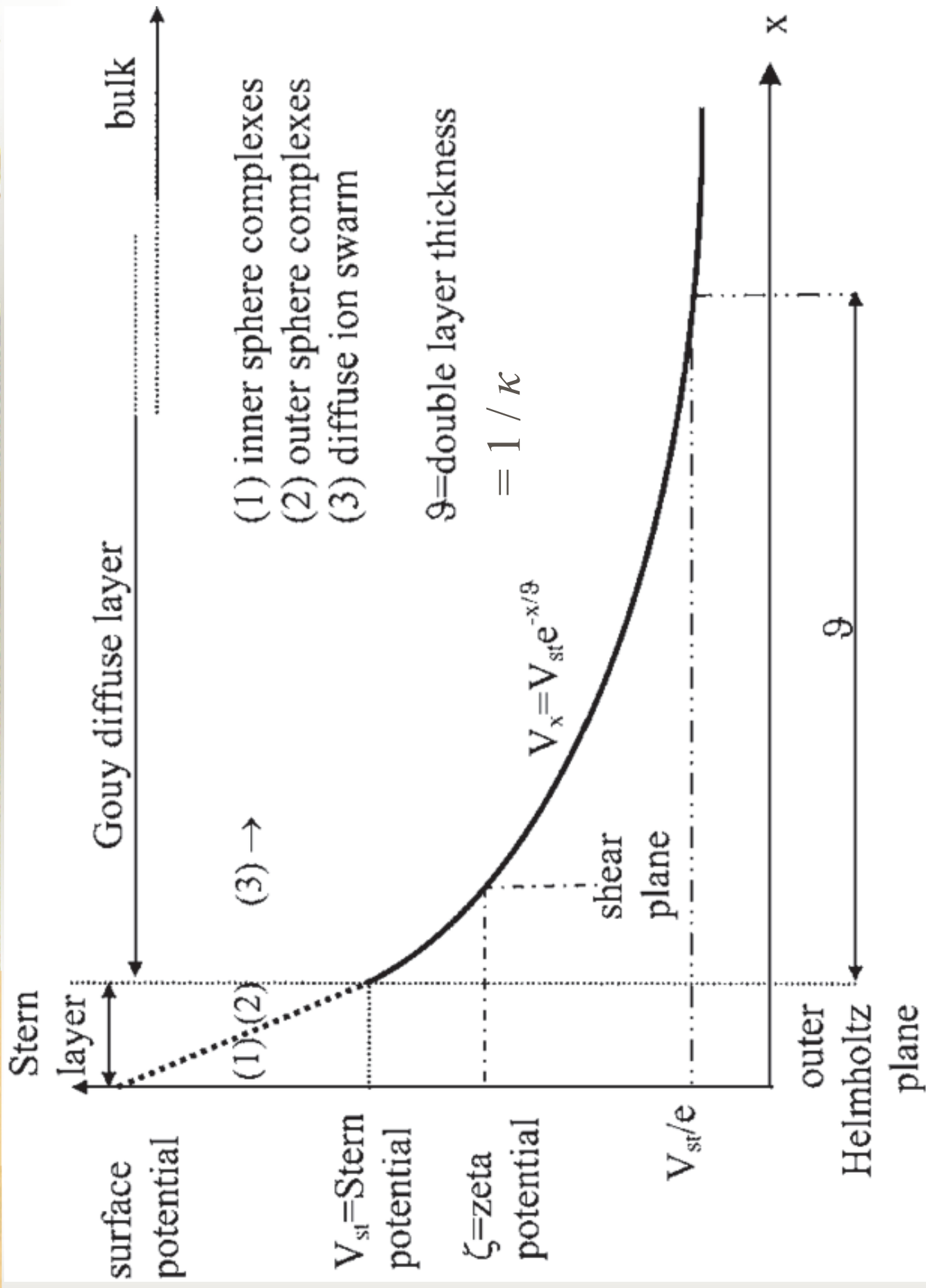
0

距離

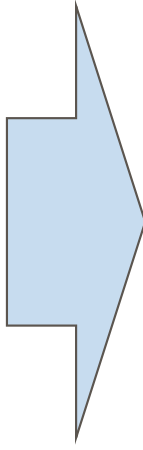


# Stern理論





## 現実的にはどう考えるか

- 実測できるのは $\zeta$ 電位
  - $\zeta$ 電位 = Stern電位と置ける
  - それなら、 $\zeta$ 電位 = Stern電位を表面電位と見なして考えよう
- 
- Stern理論ではなく、Gouy-Chapmanの拡散二重層理論を実社会では適用

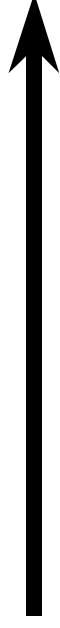
表面電位  $\psi_0$  = Stern 電位  $\psi_d$  と考える

表面

溶媒中  
(バルク)

0

距離



## 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
- $n_0$ : 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
- $\psi$ : 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：

$\psi_0$ 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

$c_0$ : cat  $\psi_0 = 0$

拡散層内における電位は、Poisson の式

$$\Delta\psi = \text{div}(\text{grad } \psi) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (3)$$

を基礎にして求められる。

$\varepsilon_r$ : 溶液の比誘電率

$\varepsilon_0$ : 真空の誘電率

$\rho$ : 電荷密度



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

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

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2nze}{\epsilon_r\epsilon_0} \sinh \frac{ze\psi}{kT} \quad (5)$$

(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、

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

$$\text{ただし、} \kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r\epsilon_0kT} \quad (8)$$

25°C水溶液では特に

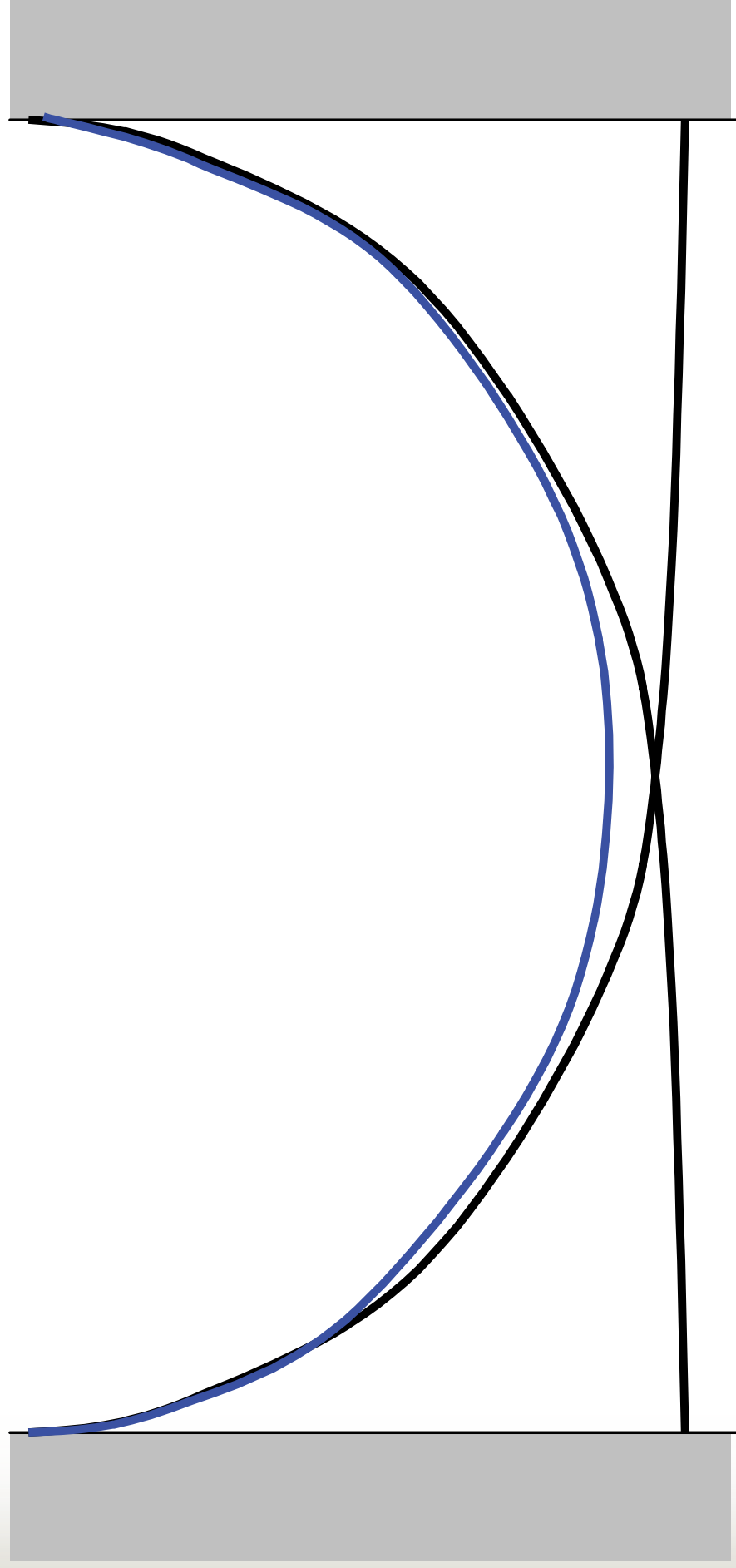
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z\sqrt{c} \quad (9)$$

(7)式を解くと、

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

この $\kappa$ は、Debye-Huckelパラメータと呼ばれる。

# 次に平板電気二重層間の相互作用を考える



平板間の相互作用をまず考えよう

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）

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

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

$P_0$ 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  $\psi_0$  が変化しなければ、  
 $P_E$  の寄与を無視して、(1)と(16)の  $P_0$  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)

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

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

(この近似は、後述するようにより、  
 $\psi < 20 \text{ mV}$  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、 $kh > 1$ 、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、

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

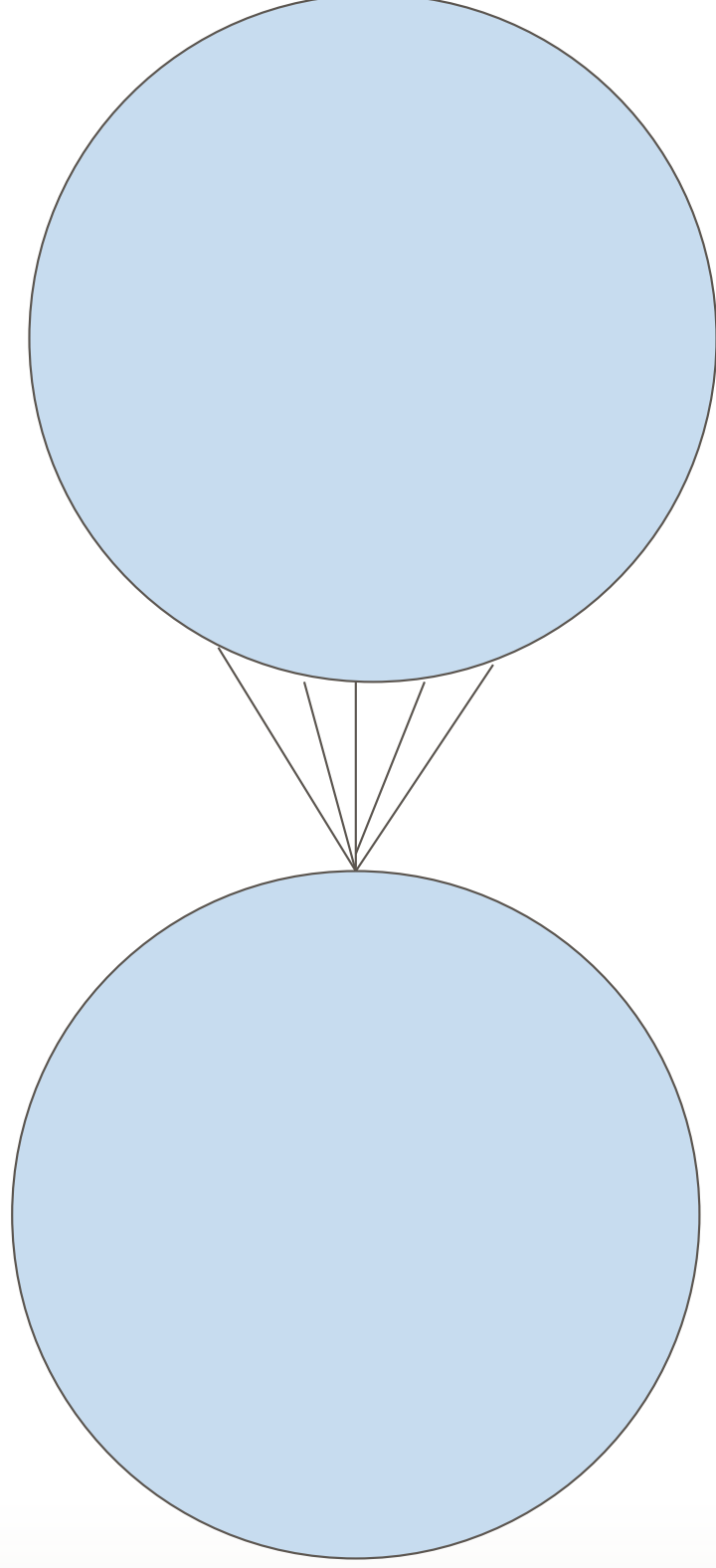


従って、平板間の電気二重層の相互作用エネルギーは

$$V_R(h) = -\int_0^h P_R(h) dh = -\frac{64nkT}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa h)$$

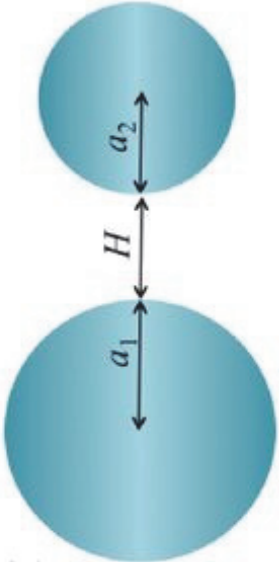
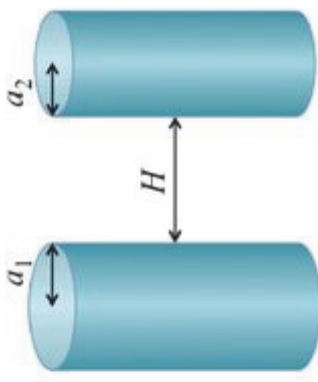
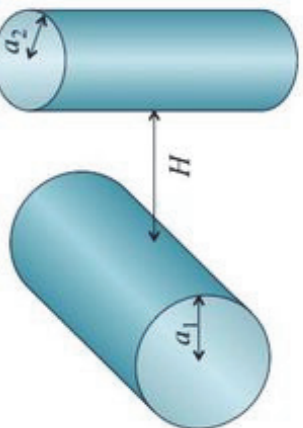
(21)

# 次に球形粒子間の相互作用を考える



次に球形粒子間の相互作用を考えよう

# Derjaguin近似

<p>2球</p>  <p style="text-align: center;"> <math display="block">V_{\text{sp}}(H) = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_H^\infty V_{\text{pl}}(h) dh</math> </p> <p style="text-align: center;">Sphere 1      Sphere 2</p>
<p>平行2円柱</p>  <p style="text-align: center;"> <math display="block">V_{\text{cy}\parallel}(H) = \sqrt{\frac{2a_1 a_2}{a_1 + a_2}} \int_H^\infty V_{\text{pl}}(h) \frac{dh}{\sqrt{h-H}}</math>  (per unit length)         </p> <p style="text-align: center;">Cylinder 1      Cylinder 2</p>
<p>交差2円柱</p>  <p style="text-align: center;"> <math display="block">V_{\text{cy}\perp}(H) = 2\pi \sqrt{a_1 a_2} \int_H^\infty V_{\text{pl}}(h) dh</math> </p> <p style="text-align: center;">Cylinder 1      Cylinder 2</p>

## 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  $25^\circ\text{C}$ で、

$\psi_0 = 103 \text{ mV}$  のとき成立、

$\psi_0 = 20 \text{ mV}$  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、 $20 \text{ mV}$  以下でこの近似は成り立つとしてよい)

$$P_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 k \psi_0^2 \exp(-kh) \quad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-kh) \quad (26)$$

(13)式を使うと、

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

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

(13)式を使うと、

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

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

$$\sigma_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0 \quad (13)$$

# van der Waals相互作用

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



# 全相互作用エネルギーは

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

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

が得られる。  
あるいは、

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