

東北工業大学 正員 今野弘
 東北大学工学部 正員 佐藤敏久
 栃木県 正員 印南洋之

1. はじめに

著者らは、急速通過の現象を界面電氣的に説明する一つの試みとしてヘテロ凝集理論を導入してきた¹⁾。この理論は粒子の接近によって表面電位が変化しないといわれる表面電位一定モデルを基礎としている。粒子の表面電荷がハロゲン化銀のように電位決定イオンによる場合は、このモデルは妥当と考えられてきた。しかし、粒子の表面電荷が表面にある解離基に由来する場合²⁾イオンの脱着に関する熱力学的平衡が粒子の接近過程で保たれない場合などは粒子の接近によって表面電荷を一定と仮定する、いわゆる表面電荷一定モデルが妥当であると考えられている。臼井は、Debye-Hückel近似を施して表面電荷一定モデルによる電気二重層の相互作用のエネルギーを求めた³⁾。その結果、粒子が凝集する際のポテンシャル障壁は $Kh=1$ (K :イオン層厚の厚さの逆数, h :粒子間距離の $1/2$) 付近に生じるので、どちらのモデルを用いても粒子が凝集する条件の差異は小さいと結論している。しかし、従来まで著者らが適用してきたヘテロ凝集理論を表面電荷一定モデルによって解析したところ、その差は小さくないことが明らかになった。

2. 表面電荷一定モデル

表-1は、物体が二重層の重畳による相互作用のエネルギーを各々の仮定ごとに整理して示したものである。また、図-1は、相互作用のエネルギーの粒子間距離による変化状況を平板と球形粒子の場合についてそれぞれ示したものである。さらに、図-2は、ヘテロ凝集の球形粒子の有している運動エネルギーを考慮した場合の $2Kh$ の変化を示したものである。これらから、凝集条件を満足するときの Kh は1以下の場合が多く、しかもその領域は、二重層の重畳による相互作用のエネルギーが急激に変化するので、ヘテロ凝集の場合も含めて凝集するかしないかという問題は、少なくとも両モデルによって大きな差異はないと簡単にはいえない。図-3は、表面電位一定モデルと表面電荷一定モデルの場合の相互作用エネルギーを試算して比較したものである。この条件の場合、 Kh が1付近でも相互作用エネルギーは両モデルによってかなり異なることが明らかである。表面電位一定モデルにおいては、表面電位が異符号ならば相互作用は常に引力となり(破線d)、同符号であれば初めは反発力が作用するが、ある距離のところから引力にかわる(破線c)。一方、表面電荷一定モデルの場合、表面電位が同符号のときは常に反発力が作用し(実線a)、異符号の場合でも初め引力が作用し、ある距離から反発力にかわる(実線b)。この実線bは、表面電荷一定モデルの大きな特徴を示すものであり、「粒子の表面電位が異符号の場合でも粒子間には反発力が働く」といふ一見常識的では

表-1 電気二重層による相互作用のエネルギー

形状	仮定	Debye-Hückel 近似 $Kh \gg 1$	Debye-Hückel 近似
平板	表面電位一定	$\psi_s = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2h} \exp(-Kh)$	$\psi_s = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\cosh Kh}$
	表面電荷一定	$V_A = -\frac{A}{48\pi h^2}$ $(V_A + V_A)_{\text{max}} = 0.0018Kh$ $Kh = 1$	$V_A = -\frac{A}{48\pi h^2}$ $Kh \approx 1.02$
球形 (Debye-Hückel 近似法)	表面電位一定	$\psi_s = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \exp(-2Kh)$ $V_A = -\frac{Aa}{24h}$ $(V_A + V_A)_{\text{max}} = 0.0008Kh$ $Kh = 0.5$	$\psi_s = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} (1 + \frac{1}{2} \exp(-2Kh))$ $V_A = -\frac{Aa}{24h}$ $Kh \approx 0.57$

ψ_s : 表面電位 K : イオン層厚の厚さの逆数 h : 物体間距離の $1/2$
 E : 誘電率 V_A : 電気二重層の相互作用エネルギー V_A : Van der Waals力
 a : 球形粒子半径 A : Hamaker定数

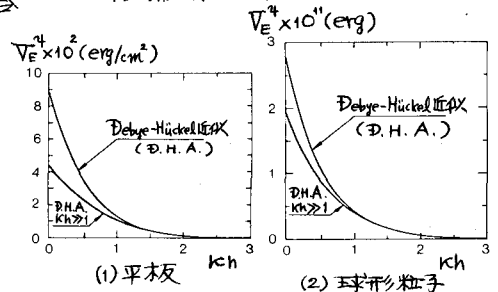


図-1 V_E^4 の Kh による変化 ($E=80, K=10^{10} (\frac{1}{\text{cm}}), a=25mV, a=1\mu m$)

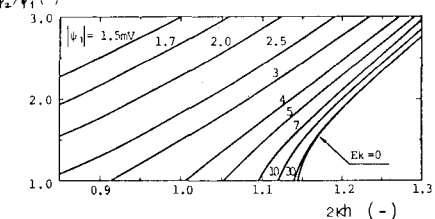


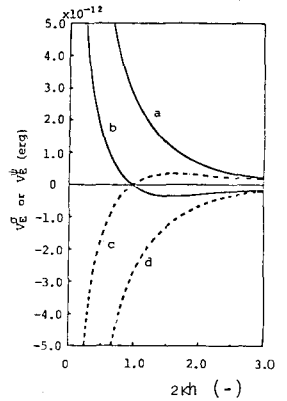
図-2 $2\psi_s/4$ と $2Kh$ の関係 (運動エネルギー $E_k = 6.07 \times 10^{-14} \text{ erg}, a=1\mu m, 20^\circ C$)

1結果は、粒子の接近過程で一方の粒子の表面電位の符号が反転するためと説明できる。

3. 凝集領域についての検討

計算に用いた式は次のとおりである。ただし、 $a_1/a_2 \cong 0$ と仮定する。

$$\begin{cases} V_E^{\sigma} = \frac{\epsilon a_1}{4} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left\{ \frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \frac{1+e^{-2kh}}{1-e^{-2kh}} + \ln(1-e^{-4kh}) \right\} \dots (1) \\ V_E^{\sigma} = \frac{\epsilon a_1}{4} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left\{ \frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \frac{1+e^{-2kh}}{1-e^{-2kh}} - \ln(1-e^{-4kh}) \right\} \dots (2) \\ V_A = -\frac{A a_1}{12 h} \dots (3) \end{cases}$$



V_E^{σ} ; 表面電位一定モデルでの相互作用エネルギー ϵ ; 誘電率
 V_E^{σ} ; 表面電荷一定モデルでの相互作用エネルギー a_1, a_2 ; 粒子1,2の粒子半径
 V_A ; Van der Waals力 A ; Hamaker定数
 ψ_1, ψ_2 ; 粒子1,2の電位 h ; 粒子1,2間の距離の1/2

図-3 $V_E^{\sigma}, V_E^{\sigma}$ と $2kh$ の関係
 $(a_1 = 1 \mu m, 20^\circ C)$

凝集するための临界状態の条件を

$$V_E^{\sigma} \text{ (or } V_E^{\sigma}) + V_A = 0 \quad d(V_E + V_A)/dh = 0 \dots (4)$$

と設定し、 ψ_1, ψ_2 の関係を k をパラメータに示すと図-4のようになる。図は、同じ k について描かれた二本の曲線で囲まれた領域の粒子同志が凝集することを示している。まず、表面電荷一定モデルに着目すると、表面電位が異符号であっても凝集しない領域が存在し、その領域は $|\psi_2/\psi_1|$ が大きいところに存在することがわかる。また、両モデルによる凝集領域を比較すると次のようになる。

- (1) 表面電荷一定モデルの方がより狭い凝集領域を与える。
- (2) 表面電位が同符号の場合、両モデルの凝集条件を満足する表面電位の差は、電位比および $\log k$ が大きいほど増大する。
- (3) 表面電荷一定モデルにおいては、片方の表面電位が0と甘っても凝集条件を満足するもう一方の電位はある値を有しており、異符号の場合にも凝集領域が存在する。一方、表面電位一定モデルにおいては、異符号のときは必ず凝集することを示し、同符号の時でも片方の表面電位が0に近づくにつれて、凝集条件を満足するもう一方の表面電位は無限大に増大する。

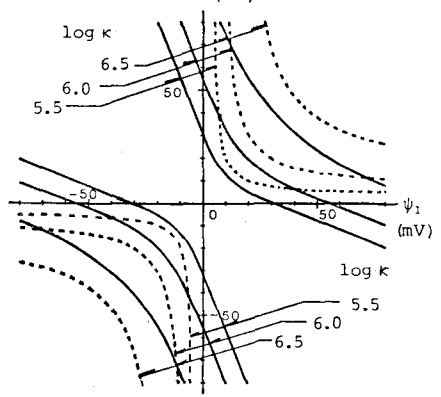


図-4 両モデルによる凝集領域の比較
 $(A = 1.0 \times 10^{-12} \text{ erg}, \text{水温 } 20^\circ C \text{ の場合})$

4. あとがき

述べてきたように、両モデルの差は大きい。また、両モデルとも実際の現象と比較すれば理想化したものであるが、両極端のモデルと考えれば凝集の临界電位は両モデルによって得られた電位の中間に位置すると思われることができる。上述のように ψ_1/ψ_2 や $\log k$ が大きいとその範囲は広くなるが、これらの解析結果は一つの理論的基礎としたい。

参考文献 (1) 佐藤・今野: ヘテロ凝集理論における急凍り過程の機構に関する基礎的研究, 土壌学論文報告集(投稿中)
 (2) Verwey, E.J.W. & J. Th. G. Overbeek: Theory of the stability of Lyophobic Colloids, p.61, Elsevier, 1948.
 (3) Usui, S.: Interaction of electrical double layers at constant surface charge, J. Colloid Interface Sci., vol. 44, pp. 107~113, 1973.