

ソフトマター物理学

電解質水溶液

畝山多加志

1 電解質水溶液

ソフトマターは水をはじめとした液体（溶媒あるいは分散媒）に溶解・分散されていることが多い。このとき、溶媒・分散媒は非常に重要な役割を果たしている。例えばコロイド溶液は大体の場合水中に分散しているが、コロイド粒子だけを取り出してきて水のない状態にすると粉体となり、挙動は大きく変わってしまう。また、高分子で網目を作って溶媒を含ませたものはゲルと呼ばれ、非常に柔らかい（弾性率が低い）。しかしゲルを乾燥させて水を取り除くと固い固体状の物質へと変わってしまう。

コロイドにせよ高分子にせよ、水によく溶ける（あるいは分散する）ものは表面に電離できる官能基を持っていることが多い。水中でそのような官能基は電離してイオンを形成する。同種のコロイドや高分子表面は実効的に同符号に帯電することになるので、複数のコロイドや高分子が近づいても同符号の電荷間に働く静電反発のために安定して分散できるものと推測できる。ただし、官能基が電離した際に生じたイオンはコロイドや高分子とは逆符号に帯電しており、コロイドや高分子の表面付近を漂っているはずである。このようなイオンの存在のため、実効的な静電相互作用は単純な Coulomb 型にはならないと考えられる。さらに、もし水に最初からイオンが存在すれば（例えば、純水でなく食塩水中にコロイドや高分子を溶かすのであれば）それらのはじめから入っているイオンも静電相互作用に影響するはずである。従って、ソフトマターを考えるためには帯電したコロイドや高分子のまわりでイオンがどのように分布するのか、コロイドや高分子の間には実効的にどのような相互作用が働くかを考えねばならない。

1.1 イオン濃度場の有効自由エネルギー汎関数

簡単のため、それぞれ ± 1 価に帯電したイオンが水中に分散している場合を考える。イオン同士は静電相互作用でのみ相互作用しているものとする。イオンが電離で生じたものとするれば系は電氣的に中性であるはずなので陽イオンと陰イオンの数は等しい。系中のそれぞれのイオンの数を N とする。 i 番めの陽イオンの位置を $\mathbf{r}_{+,i}$ 同様に i 番めの陰イオンの位置を $\mathbf{r}_{-,i}$ とすると相互作用エネルギーは

$$U(\{\mathbf{r}_{+,i}\}, \{\mathbf{r}_{-,i}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma' = \pm 1} \sum_{i, j = 1}^N \frac{\sigma \sigma' e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_{\sigma,i} - \mathbf{r}_{\sigma',j}|} \quad (1)$$

となる。(図 1(a) 参照。) ただし、溶媒である水は誘電率 ϵ の単純な連続体とみなした。また、自分自身との相互作用が含まれておりそれは無限大に発散してしまうが、そのような寄与はイオンの位置によらないため単純に無視することにする。

陽イオンと陰イオンの濃度場をそれぞれ $\rho_+(\mathbf{r}), \rho_-(\mathbf{r})$ に拘束することを考える。前回導入した手法を用いれば、以下の部分分配関数を計算すればよいことがわかる。

$$\mathcal{Z}[\rho_{\pm}(\cdot)] = \int d\{\mathbf{r}_{+,i}\} d\{\mathbf{r}_{-,i}\} \delta[\rho_+(\cdot) - \hat{\rho}_+(\cdot)] \delta[\rho_-(\cdot) - \hat{\rho}_-(\cdot)] \exp \left[-\frac{U(\{\mathbf{r}_{+,i}\}, \{\mathbf{r}_{-,i}\})}{k_B T} \right] \quad (2)$$

ただし、 $\hat{\rho}_{\pm}(\mathbf{r})$ は以下のように定義された濃度場である。

$$\hat{\rho}_{\pm}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\pm,i}) \quad (3)$$

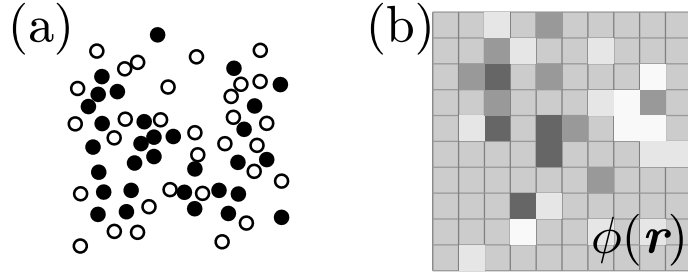


図 1: イオンの静電相互作用。(a) 陽イオン (白丸) と陰イオン (黒丸) の位置が指定されれば静電相互作用エネルギーを計算できる。位置からイオンの濃度場 $\hat{\rho}_{\pm}(\mathbf{r})$ を決められる。(b) 周囲のイオンの作る静電ポテンシャル場 $\phi(\mathbf{r})$ 。 $\phi(\mathbf{r})$ がわかれば、位置 \mathbf{r} にある 1 個のイオンの静電相互作用エネルギーは容易に計算できる。

ところで、静電相互作用エネルギー (1) はこの濃度場を使うと以下のように書き直せる。

$$U(\{\mathbf{r}_{+,i}\}, \{\mathbf{r}_{-,i}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'=\pm 1} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\sigma\sigma' e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \hat{\rho}_{\sigma}(\mathbf{r}) \hat{\rho}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \quad (4)$$

さらに、 δ 汎関数によって拘束がかかっていることを使ってやれば、部分分配関数 (2) を $\rho_{+}(\mathbf{r})$ と $\rho_{-}(\mathbf{r})$ の汎関数として次のように書き直すことができる¹。

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\rho_{\pm}(\cdot)] &= \int d\{\mathbf{r}_{+,i}\} d\{\mathbf{r}_{-,i}\} \delta[\rho_{+}(\cdot) - \hat{\rho}_{+}(\cdot)] \delta[\rho_{-}(\cdot) - \hat{\rho}_{-}(\cdot)] \\ &\times \exp \left[-\frac{e^2}{8\pi\epsilon k_B T} \sum_{\sigma, \sigma'=\pm 1} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\sigma\sigma'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \hat{\rho}_{\sigma}(\mathbf{r}) \rho_{\sigma'}(\mathbf{r}') \right] \end{aligned} \quad (5)$$

静電相互作用エネルギーの部分の $\hat{\rho}_{\sigma'}(\mathbf{r}')$ を δ 汎関数の拘束を利用して $\rho_{\sigma'}(\mathbf{r}')$ で置き換えてある。(ただし、 $\hat{\rho}_{\sigma}(\mathbf{r})$ は $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ で置き換えていない。) δ 関数を Fourier 変換を用いて表現したのと同様、 δ 汎関数を Fourier 汎関数変換を用いて表現すると都合がよい²。

$$\delta[\rho_{\pm}(\cdot) - \hat{\rho}_{\pm}(\cdot)] = \int \mathcal{D}h_{\pm} \exp \left[\int d\mathbf{r} [-i\hat{\rho}_{\pm}(\mathbf{r})h_{\pm}(\mathbf{r}) + i\rho_{\pm}(\mathbf{r})h_{\pm}(\mathbf{r})] \right] \quad (6)$$

部分分配関数 (5) はさらに変形できて

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\rho_{\pm}(\cdot)] &= \int \mathcal{D}h_{+} \mathcal{D}h_{-} \int d\{\mathbf{r}_{+,i}\} d\{\mathbf{r}_{-,i}\} \exp \left[\int d\mathbf{r} [i\rho_{+}(\mathbf{r})h_{-}(\mathbf{r}) + i\rho_{-}(\mathbf{r})h_{-}(\mathbf{r})] \right. \\ &\quad \left. - \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2}\hat{\rho}_{+}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) + i\hat{\rho}_{+}(\mathbf{r})h_{+}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}\hat{\rho}_{-}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) + i\hat{\rho}_{-}(\mathbf{r})h_{-}(\mathbf{r}) \right] \right] \end{aligned} \quad (7)$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \sum_{\sigma'=\pm 1} \int d\mathbf{r}' \frac{\sigma' \rho_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} [\rho_{+}(\mathbf{r}') - \rho_{-}(\mathbf{r}')] \end{aligned} \quad (8)$$

¹これ以降、 $\rho_{+}(\mathbf{r})$ および $\rho_{-}(\mathbf{r})$ の汎関数を $\mathcal{Z}[\rho_{\pm}(\cdot)]$ のように表現することにする。

²空間を領域に区切って表現すれば δ 汎関数 $\delta[\rho(\cdot)]$ は $\prod_{\alpha} \delta(\rho_{\alpha})$ のようになる。それぞれの領域について δ 関数の Fourier 変換表示を使えば $\prod_{\alpha} \delta(\rho_{\alpha}) = \prod_{\alpha} (2\pi)^{-1} \int dh_{\alpha} \exp(-ih_{\alpha}\rho_{\alpha})$ である。これはさらに $\int [\prod_{\alpha} (2\pi)^{-1} dh_{\alpha}] \exp(-i \sum_{\alpha} h_{\alpha} \rho_{\alpha})$ と変形できるので、 $\delta[\rho(\cdot)] = \int \mathcal{D}h \exp[-i \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})]$ となる。ここで、 $(2\pi)^{-1}$ の因子は汎関数積分の際の重みを適切に取ればよいと考えて落としている。

は無次元になるよう電荷素量 e と熱エネルギー $k_B T$ で規格化したイオン濃度場 $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ による静電ポテンシャル場である。(図 1(b) 参照。) $\{\mathbf{r}_{\pm,i}\}$ についての積分はそれぞれ 1 粒子ごとに計算できて、

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\rho_{\pm}(\cdot)] &= \int \mathcal{D}h_+ \mathcal{D}h_- \exp \left[\int d\mathbf{r} [i\rho_+(\mathbf{r})h_+(\mathbf{r}) + i\rho_-(\mathbf{r})h_-(\mathbf{r})] \right] \\ &\quad \times \left[\int d\mathbf{r}_+ \exp \left[-\frac{1}{2}\phi(\mathbf{r}_+) - ih_+(\mathbf{r}_+) \right] \right]^N \left[\int d\mathbf{r}_- \exp \left[\frac{1}{2}\phi(\mathbf{r}_-) - ih_-(\mathbf{r}_-) \right] \right]^N \\ &= \int \mathcal{D}h_+ \mathcal{D}h_- \exp \left[\int d\mathbf{r} [i\rho_+(\mathbf{r})h_+(\mathbf{r}) + i\rho_-(\mathbf{r})h_-(\mathbf{r})] \right] \mathcal{Q}_+^N[h_+(\cdot)] \mathcal{Q}_-^N[h_-(\cdot)] \end{aligned} \quad (9)$$

ただし

$$\mathcal{Q}_{\pm}[h(\cdot)] = \int d\mathbf{r} \exp \left[\mp \frac{1}{2}\phi(\mathbf{r}) - ih(\mathbf{r}) \right] \quad (10)$$

とした。これは ($k_B T$ で規格化した) ポテンシャル $\pm\phi(\mathbf{r})/2 - ih(\mathbf{r})$ 中に置かれた 1 粒子の分配関数に相当する量と解釈できる。

ここまで長い計算を行ってきたが、見通しが悪い上に $h_{\pm}(\mathbf{r})$ についての汎関数積分が残ったままである。この汎関数積分を厳密に解析的に計算するのは無理であり、そろそろ何らかの近似を導入せねば計算を進められない。もっとも簡単な近似として、 $h_{\pm}(\mathbf{r})$ について取りうるすべての場合を考えて汎関数積分を行うのではなく、もっとも実現確率の高い $h_{\pm}(\mathbf{r})$ の値だけで代用してしまうという近似が考えられる (鞍点近似と呼ばれる)。つまり、実現確率最大の $h_{\pm}(\mathbf{r})$ を $h_{\pm}^*(\mathbf{r})$ と表現することになると、

$$\mathcal{Z}[\rho_{\pm}(\cdot)] \approx \exp \left[\int d\mathbf{r} [i\rho_+(\mathbf{r})h_+^*(\mathbf{r}) + i\rho_-(\mathbf{r})h_-^*(\mathbf{r})] \right] \mathcal{Q}_+^N[h_+^*(\cdot)] \mathcal{Q}_-^N[h_-^*(\cdot)] \quad (11)$$

と近似するということである。 $h_{\pm}^*(\mathbf{r})$ は部分分配関数の重みを極大化するものであるはずなので、

$$\left. \frac{\delta}{\delta h_{\pm}(\mathbf{r})} \left[\int d\mathbf{r} [i\rho_+(\mathbf{r})h_+(\mathbf{r}) + i\rho_-(\mathbf{r})h_-(\mathbf{r})] + N \ln \mathcal{Q}_+[h_+(\cdot)] + N \ln \mathcal{Q}_-[h_-(\cdot)] \right] \right|_{h_{\pm}^*(\cdot)} = 0 \quad (12)$$

が成立するはずである。従って

$$\rho_{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{N}{\mathcal{Q}_{\pm}[h_{\pm}^*(\cdot)]} \exp \left[\mp \frac{1}{2}\phi(\mathbf{r}) - ih_{\pm}^*(\mathbf{r}) \right] \quad (13)$$

が得られ、さらに変形すると

$$ih_{\pm}^*(\mathbf{r}) = \ln N - \ln \mathcal{Q}_{\pm}[h_{\pm}^*(\cdot)] \mp \frac{1}{2}\phi(\mathbf{r}) - \ln \rho_{\pm}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

となり、結局

$$\int d\mathbf{r} i\rho_{\pm}(\mathbf{r})h_{\pm}^*(\mathbf{r}) = N \ln N - N \ln \mathcal{Q}_{\pm}[h_{\pm}^*(\cdot)] \mp \int d\mathbf{r} \frac{1}{2}\rho_{\pm}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \rho_{\pm}(\mathbf{r}) \ln \rho_{\pm}(\mathbf{r}) \quad (15)$$

とできる。ただし、 $\int d\mathbf{r} \rho_{\pm}(\mathbf{r}) = N$ を用いた。これで近似的に有効自由エネルギー汎関数を求めることができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho_{\pm}(\cdot)] &= -k_B T \ln \mathcal{Z}[\rho_{\pm}(\cdot)] \\ &\approx -k_B T \left[\int d\mathbf{r} [i\rho_+(\mathbf{r})h_+^*(\mathbf{r}) + i\rho_-(\mathbf{r})h_-^*(\mathbf{r})] + N \ln \mathcal{Q}_+[h_+^*(\cdot)] + N \ln \mathcal{Q}_-[h_-^*(\cdot)] \right] \\ &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})][\rho_+(\mathbf{r}') - \rho_-(\mathbf{r}')] \\ &\quad + \int d\mathbf{r} [k_B T \rho_+(\mathbf{r}) \ln \rho_+(\mathbf{r}) + k_B T \rho_-(\mathbf{r}) \ln \rho_-(\mathbf{r})] - 2k_B T N \ln N \end{aligned} \quad (16)$$

最後の項は定数なのでここでは無視しても差し支えない。残りの項は物理的意味がわかりやすい。1 つめの積分は $\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})$ で表現される実効的な電荷密度場の持つ静電エネルギーである。2 つめの積分はイオンの並進自由度に由来するエントロピーである。

実はここで求めた有効自由エネルギー（式 (16)）はいわゆる平均場近似の結果と同じである。延々と計算を行ってきて、その最後の結論としては少々肩透かしかもしれない。しかし、よく用いられる平均場近似では相互作用ポテンシャルと並進エントロピーが単純に足し合わされただけであり、なぜそうなるのかわかりづらい。さらに、平均場近似が不適切で改良が必要となったとして、どこをどう変更すれば改良につながられるかが見えづらい。ここまでの導出においては近似をかけた場所は明白であり、必要に応じて無視した高次の寄与を導入することが可能である³。

2 電解質水溶液中の点電荷

2.1 電解質水溶液の点電荷の有効自由エネルギー

有効自由エネルギー汎関数 $\mathcal{F}[\rho_{\pm}(\cdot)]$ はイオン濃度場 $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ の汎関数であるから、これを用いてあるイオン濃度場の実現確率を求めたり、熱力学的にもっとも安定で実現される確率の高いイオン濃度場を計算することができる。そこで、有効自由エネルギー汎関数を用いて電解質中に置かれた電荷間に働く実効的な相互作用を求める。いま、水中に溶けているイオンとは別に M 個の点電荷を電解質水溶液中に置くとする。 j 番めの点電荷について、電荷を Q_j 、位置を \mathbf{r}_j と表現する ($j = 1, 2, \dots, M$)。イオン濃度場に加えてこれらの電荷の位置を拘束することにする。先ほど求めた有効自由エネルギー汎関数は点電荷間の相互作用と点電荷と電解質の相互作用を加えてやれば

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho_{\pm}(\cdot), \{\mathbf{r}_j\}] \approx & \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r})][\rho_+(\mathbf{r}') - \rho_-(\mathbf{r}') + \hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r}')] \\ & + \int d\mathbf{r} [k_B T \rho_+(\mathbf{r}) \ln \rho_+(\mathbf{r}) + k_B T \rho_-(\mathbf{r}) \ln \rho_-(\mathbf{r})] - 2k_B T N \ln N \end{aligned} \quad (17)$$

のようになる。(図 2 参照。) ただし、

$$\hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{e} \sum_j Q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (18)$$

は点電荷による電荷密度場を e で規格化したものである。

ここからイオン濃度場について統計平均を取れば点電荷間の実行相互作用が求まるのであるが、そのような計算は簡単には実行できない。単純な近似として、有効自由エネルギー汎関数が極小となるようなイオン濃度場を求めて、そのようなイオン濃度場のもとの点電荷の静電相互作用を求めることにする。厳密ではないものの、これでも点電荷間に働く実行相互作用を近似的に記述できるであろう。つまり、点電荷についての有効自由エネルギーを

$$\mathcal{F}(\{\mathbf{r}_j\}) \approx \mathcal{F}[\rho_{\pm}^*(\cdot), \{\mathbf{r}_j\}] \quad (19)$$

のように近似するということである。 $\rho_{\pm}^*(\mathbf{r})$ はもっとも実現確率の高いイオン濃度場であり、一般に点電荷の配置 $\{\mathbf{r}_j\}$ に依存する。有効自由エネルギー汎関数の極小化は濃度場の空間全体での積分値が N となるという拘束下で行わなければならない。これは Lagrange 未定乗数 μ_{\pm} を導入すれば簡単に実現できる。つまり、

$$\mathcal{F}[\rho_{\pm}(\cdot), \{\mathbf{r}_j\}] + \mu_+ \left[\int d\mathbf{r} \rho_+(\mathbf{r}) - N \right] + \mu_- \left[\int d\mathbf{r} \rho_-(\mathbf{r}) - N \right] \quad (20)$$

³もちろん、計算は簡単ではないが。

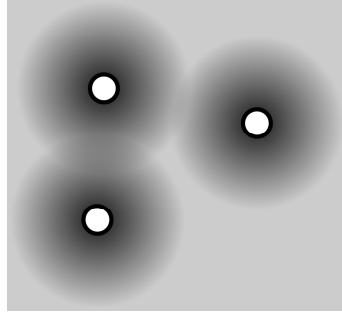


図 2: 電解質水溶液中に置かれた電荷 (白丸) と周囲の電解質 (灰色) のイメージ。電荷の周囲の電解質は置かれた電荷に応じて安定な分布が変化する。

を $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ について極小化すればよい。極小化の条件から濃度場 $\rho_{\pm}^*(\mathbf{r})$ の満たす式が得られる。具体的には

$$\begin{aligned} 0 &\approx \pm \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{\rho_{\pm}^*(\mathbf{r}') - \rho_{\mp}^*(\mathbf{r}') + \hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + k_B T \ln \rho_{\pm}^*(\mathbf{r}) + \mu_{\pm} \\ &= \pm e\Phi(\mathbf{r}) + k_B T \ln \rho_{\pm}^*(\mathbf{r}) + \mu_{\pm} \end{aligned} \quad (21)$$

を解けばよい。ただし

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{+}^*(\mathbf{r}') - \rho_{-}^*(\mathbf{r}') + \hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (22)$$

は位置 \mathbf{r} における静電ポテンシャルである。式 (21) より濃度場 $\rho_{\pm}^*(\mathbf{r})$ は

$$\rho_{\pm}^*(\mathbf{r}) = \exp \left[-\frac{\mu_{\pm}}{k_B T} \mp \frac{e}{k_B T} \Phi(\mathbf{r}) \right] \quad (23)$$

となる。一方、式 (22) の静電ポテンシャルは Poisson 方程式を満たすので、

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{e}{\epsilon} [\rho_{+}^*(\mathbf{r}) - \rho_{-}^*(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r})] \quad (24)$$

が成立する。濃度場 $\rho_{\pm}^*(\mathbf{r})$ は連立方程式 (23), (24) の解である。

2.2 線形化近似と有効静電相互作用

さて、解くべき連立方程式は求められたものの、方程式が非線形なので残念ながら解析的に解を求めることはできない。そこで、さらに近似を導入して計算を進める。ここでは、静電相互作用エネルギーが熱エネルギーより小さい、すなわち $e\Phi(\mathbf{r})$ の値が $k_B T$ より小さい場合に限定して考えてみる。(直感的には、個々のイオンが熱運動で十分強く分散できている場合と思えばよい。) このとき、式 (23) の指数関数を展開して $\Phi(\mathbf{r})$ の 1 次までで近似してやれば

$$\rho_{\pm}^*(\mathbf{r}) \approx \bar{\rho} \left[1 \mp \frac{e}{k_B T} \Phi(\mathbf{r}) \right] \quad (25)$$

とできる。これは $\Phi(\mathbf{r})$ について線形の項までを残していることから、線形化近似などと呼ばれる。ただし、 $e\Phi(\mathbf{r})/k_B T$ が十分小さいことから、平均イオン濃度 $\bar{\rho}$ を導入して Lagrange 未定乗数を消去した。式 (25) を Poisson 方程式 (24) と組み合わせれば

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) - \frac{2e^2 \bar{\rho}}{\epsilon k_B T} \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{e}{\epsilon} \hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r}) \quad (26)$$

となる。これが電解質水溶液中で静電ポテンシャルの満たす方程式である。イオン濃度場はこの静電ポテンシャルから簡単に計算できる。なお、静電ポテンシャルの満たす方程式 (26) は Debye 長と呼ばれる量 λ_D を導入すると物理的意味が少しわかりやすくなる。

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) - \frac{1}{\lambda_D^2} \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{e}{\epsilon} \hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 \bar{\rho}}} \quad (28)$$

電解質水溶液中では真空中等で成立する Poisson 方程式が Debye 長を含む式に書き換えられるということになる。Debye 長の意味は点電荷のつくる静電ポテンシャル (核解、Green 関数などと呼ばれるもの) を求めればわかる。

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}) - \frac{1}{\lambda_D^2} G(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r}) \quad (29)$$

として $G(\mathbf{r})$ を求める。Fourier 変換すると ($\tilde{G}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r})$ とする)

$$-\mathbf{k}^2 \tilde{G}(\mathbf{k}) - \frac{1}{\lambda_D^2} \tilde{G}(\mathbf{k}) = -1 \quad (30)$$

となり、

$$\tilde{G}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\mathbf{k}^2 + \lambda_D^{-2}} \quad (31)$$

を得る。これを逆 Fourier 変換する。

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\mathbf{k}^2 + \lambda_D^{-2}} \quad (32)$$

ここで、対称性より、 $\mathbf{r} = [0, 0, r]$ としても一般性を失わない。球座標表示を使えば \mathbf{k} についての積分を $[k, \theta, \phi]$ についての積分に変換できる。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi k^2 \sin \phi e^{irk \cos \phi} \frac{1}{k^2 + \lambda_D^{-2}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \int_{-1}^1 d(\cos \phi) e^{irk \cos \phi} \frac{k^2}{k^2 + \lambda_D^{-2}} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty dk \frac{e^{irk} - e^{-irk}}{ir} \frac{k}{k^2 + \lambda_D^{-2}} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^\infty dk \frac{e^{irk}}{ir} \frac{k}{k^2 + \lambda_D^{-2}} \end{aligned} \quad (33)$$

実数 k についての積分を複素数 z についての積分に拡張し、留数定理を適用する。複素平面で実軸にそって $-\infty$ から ∞ へ向かい、その後上側を半円にそってもどる経路 (図 3) を考えると結局

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^\infty dz \frac{e^{irz}}{ir} \frac{1}{2} \left[\frac{1}{z - i\lambda_D^{-1}} + \frac{1}{z + i\lambda_D^{-1}} \right] \\ &= \frac{e^{-r/\lambda_D}}{4\pi r} = \frac{e^{-|r|/\lambda_D}}{4\pi|r|} \end{aligned} \quad (34)$$

となる。

Debye 長を含む項を持たない Poisson 方程式の場合は核解は $1/4\pi|r|$ であったから、 $e^{-|r|/\lambda_D}$ の因子が余計にかかったことになる。図 4 に遮蔽のある場合の静電ポテンシャルを

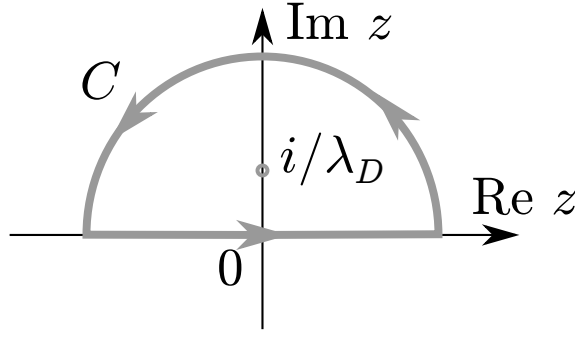


図 3: 点電荷の静電ポテンシャルの計算のための積分経路 C 。実際には円の半径は無限に大きな極限を取るものとする。半円部分の積分の寄与はゼロになる。

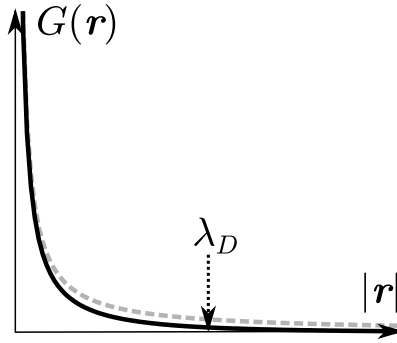


図 4: 遮蔽された点電荷の作る静電ポテンシャル $G(r)$ (実線)。比較のため、遮蔽のない場合の静電ポテンシャル (破線) も示す。破線の矢印の位置が Debye 長 λ_D であり、 $G(r)$ は λ_D 付近で急激に減衰していることがわかる。

プロットしたものを示す。指数関数の性質から、 $|r| \gtrsim \lambda_D$ では $G(r)$ は速やかに減衰する。一方、近距離では Poisson 方程式の解 $1/4\pi|r|$ にほぼ一致する。以上から、電解質中での静電相互作用は Debye 長 λ_D 程度離れるとイオンに邪魔されて届かない、と解釈できる。このような効果は静電遮蔽 (あるいは単に遮蔽) と呼ばれる。Debye 長はイオン濃度に依存した量であるので、静電相互作用がどの程度の距離で遮蔽されるのかもイオン濃度によって変化することになる。Debye 長の定義式を見るとわかるように、 $\lambda_D \propto \bar{\rho}^{-1/2}$ なので、電解質が増えてイオン濃度が上がるほど短距離で遮蔽が効くようになる。 $\bar{\rho}$ が十分に大きければ静電相互作用はごく短距離を除いてほとんど無視してよいということになる。 $G(r)$ の形はそのまま遮蔽のある場合の電荷同士の相互作用ポテンシャルの形に相当する。このポテンシャルは Yukawa ポテンシャルと呼ばれることがある⁴。

さて、点電荷についての有効自由エネルギーは静電相互作用の項に加えてイオン濃度場について並進エントロピーの寄与があるが、これを考える際にはイオン濃度は最低次の近似で $\rho_{\pm}(r) \approx \bar{\rho}$ としてしまえばよいであろう⁵。結局、点電荷についての有効自由エネルギーは近似的に

$$\mathcal{F}(\{\mathbf{r}_j\}) \approx U_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_j\}) + 2k_B T N \ln \bar{\rho} - 2k_B T N \ln N \quad (35)$$

$$U_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_j\}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \hat{\rho}_{\text{ex}}(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{Q_j Q_k}{4\pi\epsilon} \frac{e^{-|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|/\lambda_D}}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \quad (36)$$

となる。 $U_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_j\})$ が点電荷間の相互作用による静電遮蔽の効果を含めた有効ポテンシャルエネルギーを表す。自分自身との相互作用 (上記の和で $j = k$ のとき) は距離 0 となり発散

⁴Yukawa ポテンシャルは素粒子論において原子核内の陽子・中間子間に働く引力のように中間子によって発生する力を示すポテンシャルである。

⁵高次項を真面目に計算すると、 $e\Phi(\mathbf{r})/k_B T$ について最低次の項は 2 次項であることがわかる。これは仮定より無視できる。

するが、これは点電荷の配置によらない定数なので有効ポテンシャルとして考える際には無視することにする。(なお、 $U_{\text{eff}}(\{r_j\})$ 以外の項は定数なので、無視しても構わない。)

このように、帯電したコロイドや高分子の間に働く相互作用は真空中や単純な誘電体中とは異なる形となる。ここで求めた相互作用はイオン濃度場の効果を(近似のもとで)含めた有効相互作用であることに気をつけねばならない。静電遮蔽はあくまでイオンの自由度があって初めて発現するものである。しかも、イオン濃度場の有効自由エネルギー汎関数を求めたり、そこから電解質溶液中で静電ポテンシャルの満たす方程式を求めたりする際に色々と近似を導入している。これらの近似が成立しない場合(例えば熱エネルギーと比べてイオン間の静電相互作用が強い場合)には上記の単純な静電遮蔽を適用することはできない。とは言え、ソフトマターで扱うような静電相互作用は多くの場合さほど強くなく、上記の静電遮蔽のような取扱いだけでもかなり多くの問題を考えることができる。

なお、ここまでの計算ではすべて ± 1 価に帯電したイオンのみを考えているが、多価のイオン (+2 価等) が含まれるような場合に拡張することも可能である。詳細な計算は示さないが、複数種類のイオンが含まれる場合には Debye 長がイオンの価数に依存して変化する。 Z 種類のイオンが存在し、 k 番目のイオンの電荷が q_k (価数は q_k/e)、平均密度が $\bar{\rho}_k$ であるとする。(ただし、電荷中性条件から $\sum_{k=1}^Z q_k \bar{\rho}_k = 0$ が要求される。) このとき、Debye 長は式 (28) の代わりに

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{\sum_{k=1}^Z q_k^2 \bar{\rho}_k}} \quad (37)$$

という形となる。同じ濃度でも価数の高いイオンを使えば Debye 長は短くなり遮蔽効果が強くなる。