Доклады Академии наук СССР
1970. Том 192, № 2

УДК 541.182.65

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ДУХИН, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН,
Н. М. СЕМЕНИХИН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ИДЕНТИЧНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НА БОЛЬШИХ РАССТОЯНИЯХ

Как известно, в теории электростатического взаимодействия коллоидных частиц наибольшие математические трудности возникают в случае сильно заряженных частиц, находящихся на расстоянии, соразмеримом с их радиусом.

В то время как при всех иных сочетаниях значений параметров h / a $\bar{\psi}_\delta = e\psi_\delta / kT$ (h — расстояние между сферическими частицами, a — их радиус, e — заряд электрона, ψ_δ — потенциал поверхности) получены аналитические выражения для энергии электростатического взаимодействия, применительно к случаю $h / a \sim 1$, $\bar{\psi}_\delta > 1$, аналитическое решение проблемы отсутствует. Если $h / a \ll 1$, взаимодействие сфер может быть рассчитано методом Дерягина ([3]) на основе суммирования энергий взаимодействий плоских двойных слоев. Надежность этого метода подтверждена численными расчетами ([2]). При $h / a \sim 1$ распределение потенциала даже в наиболее узкой части зазора между сферами значительно отклоняется ([4]) от распределения потенциала в плоском зазоре. Поэтому при $h / a \sim 1$ задача о взаимодействии сферических частиц не может быть сведена к задаче взаимодействия плоских двойных слоев, и для ее решения необходимо располагать распределением потенциала в сферическом двойном слое на значительном удалении от поверхности частицы. До последнего времени аналитическое решение уравнения Пуассона — Больцмана сферического двойного слоя имелось только для случая слабо заряженных частиц $\psi_\delta \ll 1$, когда уравнение допускало линеаризацию

$$\widetilde{\psi}_D(\rho) = \widetilde{\psi}_\delta \frac{\chi a}{\rho} \exp[-(\rho - \chi a)], \tag{1}$$

где χ — обратный дебаевский радиус, $\rho = \chi r$, где r — расстояние от центра.

Поэтому аналитическое решение задачи о взаимодействии идентичных сферических частиц на больших расстояниях известно только для случая малых значений поверхностного потенциала ([1, 5]). Недавно получено ([6]) приближенное аналитическое решение уравнения Пуассона — Больцмана сферического двойного слоя без ограничения на величину поверхностного потенциала, но при условии $\chi a \geqslant 1$. Как и следовало ожидать, на достаточном удалении от поверхности, там, где потенциал падает до значений, меньших 0,3—0,5, распределение потенциала имеет вид, аналогичный (1), так как в этой области уравнение Пуассона — Больцмана доступно линеаризации. Поскольку, однако, на величину параметра $\bar{\psi}_\delta$ не накладывалось ограничений, постоянный предэкспоненциальный множитель имеет более сложную структуру ([6]):

$$\psi(\rho) = B \frac{\chi a}{\rho} \exp[-(\rho - \chi a)], \tag{2}$$

где

$$B = 4\,\mathrm{th}\frac{\widetilde{\psi}_\delta}{4}\left[1 + \frac{1}{2\chi a}\,\mathrm{th}^2\frac{\psi_\delta}{4} + \frac{1}{16\chi a}\int\limits_0^{\widetilde{\psi}_\delta} F(f_0)\,\frac{f_1^2(f_0)\,\mathrm{sh}\,f_0}{\rho(f_0)}\,df_0\right], \qquad (3)$$

$$f_1 = \mathrm{sh}\,\frac{f_0}{2}\left[\mathrm{th}^2\frac{\widetilde{\psi}_\delta}{4} - \mathrm{th}^2\frac{f_0}{4} + 2\,(\chi a - \rho(f_0)\right],$$

$$F(f_0) = \frac{\mathrm{ch}\,\widetilde{\psi}_\delta/2}{\mathrm{sh}^2\,\widetilde{\psi}_\delta/2} - \frac{\mathrm{ch}\,f_0/2}{\mathrm{sh}^2 f_0/2} + (\rho(f_0) - \chi a),$$

$$\rho(f_0) = \varkappa a - \ln\left[\mathrm{th}\left(\frac{f_0}{4}\right)\Big/\,\mathrm{tg}\left(\frac{\psi_\delta}{4}\right)\right].$$

Одним из нас показано, что расчет взаимодействия двух идентичных частиц может быть сведен [5] к интегрированию по плоскости симметрии, т. е. достаточно располагать распределением потенциала, образуемого двумя заряженными сферами в плоскости симметрии между ними.

При незначительном перекрытии диффузных слоев, мерой которого может явиться максимальное значение потенциала в плоскости симметрии $\bar{\psi}_{s\,\max}$, распределение потенциала взаимодействующих двойных слоев частиц в первом приближении можно представить в виде суперпозиции потенциалов каждой из частиц, не возмущенных присутствием другой частицы. Из соображений симмерии ясно, что подобная суперпозиция удовлетворяет граничному условию, отражающему наличие взаимодействия между диффузными атмосферами частиц — условию равенства нулю нормальной составляющей поля в плоскости симметрии. Кроме того, следует показать, что эта суперпозиция является решением уравнения Пуассона — Больцмана. В рассмотренном ранее случае [5] $\bar{\psi}_\delta < 1$ подобный вопрос не возникал, так как уравнение Пуассона — Больцмана в этом случае подвергалось линеаризации, а суперпозиция решений линейного уравнения также является его решением. Покажем, что при условии $\bar{\psi}_{s\,\max} \leqslant 1$ вышеупомянутая суперпозиция является приближенным решением уравнения Пуассона — Больцмана и при $\bar{\psi}_\delta > 1$.

Будем условно именовать части двойного слоя, в которой потенциал принимает значения более или менее единицы, областями высоких и низких значений потенциала соответственно. В области низких значений потенциала уравнение Пуассона — Больцмана доступно линеаризации, так что упомянутая суперпозиция удовлетворяет уравнению в этой области. В области высоких значений потенциала подобная линеаризация недопустима, но суперпозиция по-прежнему является приближенным решением уравнения. Например, рассмотрим область высоких значений потенциала, ограниченную изопотенциальной поверхностью $\bar{\psi} = 1$, охватывающей первую сферу. Пусть при этом $\bar{\psi}_1(\rho_1)$ и $\bar{\psi}_2(\rho_2)$ — радиально симметричные поля первой и второй сферы соответственно. При перемещении от плоскости симметрии в область высоких значений потенциала первой сферы функция $\bar{\psi}_2(\rho_2)$ монотонно убывает. Иными словами, в области высоких значений потенциала первой сферы $\bar{\psi}_2 < \bar{\psi}_2|\mathrm{sim}$, где $\bar{\psi}_2|\mathrm{sim}$ — значение $\bar{\psi}_2$ в плоскости симметрии. Учитывая, что $\bar{\psi}_2|\mathrm{sim} \leqslant {}^1/_2\bar{\psi}_{s\,\max}$, заключаем, что в пределах области высоких значений потенциала первой сферы $\bar{\psi}_2 < {}^1/_2\bar{\psi}_{s\,\max} \leqslant 1$. Это означает, что в области высоких значений потенциала первой сферы $\bar{\psi}_2$ пренебрежимо мало по сравнению с $\bar{\psi}_1$. Суперпозиция $\bar{\psi}_1 + \bar{\psi}_2$ является решением и в этой области, потому что $\bar{\psi}_1$ является решением уравнения в этой области, а $\bar{\psi}_2$ здесь пренебрежимо мало по сравнению с $\bar{\psi}_1$.

Таким образом, при слабом перекрытии диффузных слоев в плоскости симметрии можем воспользоваться решением в виде суперпозиции, а в качестве функций $\bar{\psi}_1$ и $\bar{\psi}_2$ можем использовать их асимптотики, поскольку принятое условие $\bar{\psi}_{1\,\max} \leqslant 1$ означает, что плоскость симметрии удалена

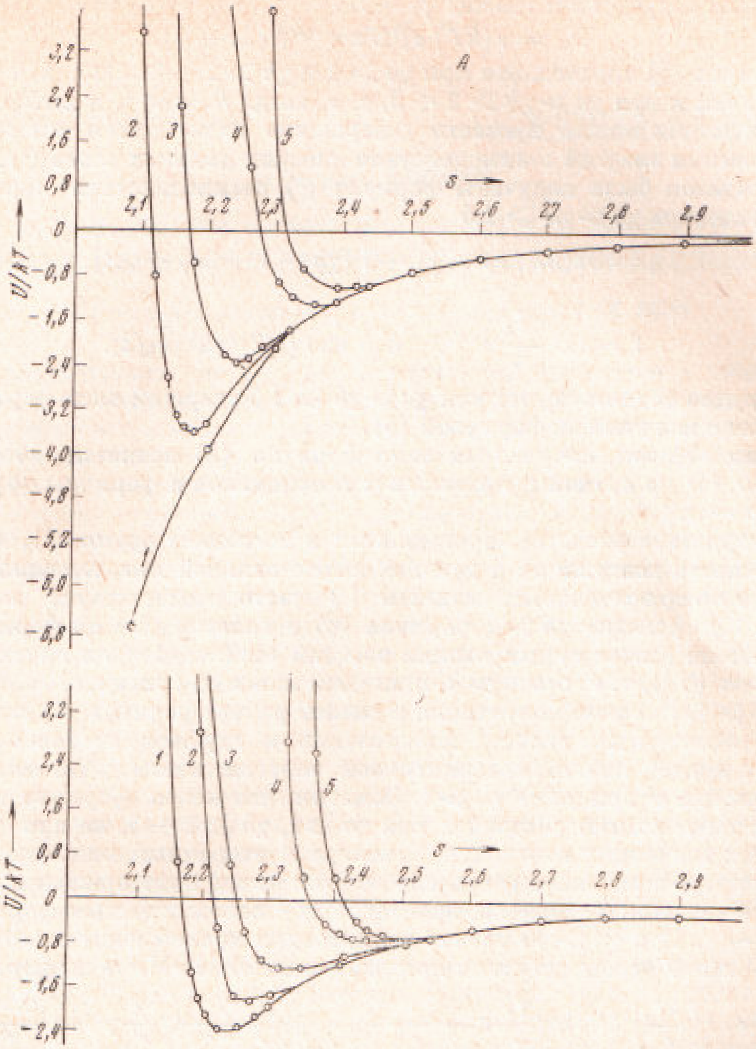

Рис. 1. Асимптотика кривой полной потенциальной энергии взаимодействия идентичных сферических коллоидных частиц при $\chi a = 30$, $A = 10^{-12}$ эрг для значений радиуса частиц $a = 10^{-6}$ см (1), $3\cdot10^{-6}$ (2), 10^{-5} (3), 10^{-4} (4), $3\cdot10^{-4}$ (5). A — $\tilde{\psi}_\delta = 1$; $Б$ — $\tilde{\psi}_\delta = 4$

от частиц на такое расстояние, на котором распределение потенциала описывается асимптотической формулой.

В итоге оказывается, что задача взаимодействия сильно заряженных частиц на большом расстоянии отличается от таковой в случае слабо заряженных частиц только тем, что в первом случае интеграл по плоскости симметрии рассчитывается с использованием функции (2), во втором случае с использованием функции (1). Поскольку эти функции отличаются лишь постоянным множителем, формула для энергии взаимодействия на больших расстояниях идентичных слабо заряженных частиц, полученная ранее одним из нас (5),

$$U_\Phi = \varepsilon \psi_\delta^2 a^2 e^{-\chi h} / (2a + h), \tag{4}$$

может быть обобщена на случай произвольной величины поверхностного потенциала посредством замены $\tilde{\psi}_\delta \to B$

$$U_\psi = \varepsilon (kT / e)^2 B^2 a^2 e^{-\chi h} / (2a + h). \tag{5}$$

Формула (5) справедлива при $\chi a > 1$ и $\chi h > 2 \div 3$. Она, в частности, справедлива и при $\chi a \gg \chi h > 2 \div 3$, т. е. когда $h / a \ll 1$, и вывод энергии взаимодействия можно провести совершенно иным путем — посредством суммирования энергий взаимодействия плоских двойных слоев ([3]). Именно таким образом была получены формула ([2]) взаимодействия идентичных сфер в условиях $\chi a \gg \chi h \geqslant 1{,}5$

$$U_\psi = 8\varepsilon (kT / e)^2 a \Gamma [1 - \Gamma (\chi h - 1 + 2\delta) + \ldots], \tag{6}$$

где

$$\Gamma = \operatorname{th}^2 \frac{\tilde{\psi}_\delta}{4} e^{-\chi h}, \quad \delta = \operatorname{ch} (\tilde{\psi}_\delta / 2) / \operatorname{sh}^2 (\tilde{\psi}_\delta / 2).$$

Нетрудно убедиться, что при $\chi a \gg \chi h \geqslant 1{,}5$ старший член формулы (6) совпадает с полученной формулой (5).

Таким образом, полученная нами формула (5) является обобщением формулы (4) на случай произвольных потенциалов и формулы (6) на случай $h / a \sim 1$.

В результате расчетов, проведенных в последнее время ([7]), стала ясной важность коагуляции в дальней потенциальной яме, локализация которой по предварительным данным ([7]) часто соответствует значениям $\chi h \gg 1$. При условии $\chi h \gg 1$ формула (6) и аналогичные ей формулы, полученные на основе суммирования энергий взаимодействия плоских двойных слоев ([3, 4]), т. е. при $a \gg h$, пригодны лишь при гигантских значениях $\chi a \gg \chi h \gg 1$. Впервые полученная в данной работе формула (5) может оказаться полезной для расчета локализации и глубины вторичного минимума на кривой полной потенциальной энергии взаимодействия, так как она пригодна и при $\chi a \sim \chi h \gg 1$. Заметим, что новая формула пригодна для описания взаимодействия и при $\chi a \gtrsim 1$, $\chi h \gtrsim 2 \div 3$, но при $\chi a \sim 1$ и разумных значениях константы Гамакера A вторичный минимум либо отсутствует, либо выражен очень слабо. Этот вывод подтвержден нами в результате численных расчетов, проведенных с использованием формулы (5) при $\chi a \sim 1$. При $\chi a > 10$ расчет асимптотики кривой полной потенциальной энергии U взаимодействия проводился на ЭВМ «Мир» по формуле

$$U = \varepsilon \left(\frac{kT}{e}\right)^2 16 \operatorname{th}^2 \frac{\tilde{\psi}_\delta}{4} a \frac{e^{-\chi a (s-2)}}{s} - \frac{A}{6} \left(\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right),$$

где второй член в правой части уравнения выражает энергию молекулярного притяжения в функции $s = h / a + 2$, т. е. в выражении для B (3) удерживался только старший член.

Результаты расчетов иллюстрируются асимптотиками кривых полной энергии взаимодействия, представленными на рис. 1.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, N. Y.— London, 1948, p. 158. [2] N. E. Hoskin, S. Levine, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A., 248, № 951, 433 (1956). [3] B. V. Derjaguin, Koll. Zs., 69, 155 (1934); Acta Physicochim. URSS, 10, 333 (1939). [4] N. E. Hoskin, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 248, № 951, 433 (1956). [5] B. V. Derjaguin, Trans. Farad. Soc., 36, 203 (1940). [6] С. С. Духин, Н. М. Семенихин, Л. М. Шапинская, IV конфер. по поверхностным силам, Инст. физ. хим. АН СССР, Тезисы, М., 1969, стр. 30. [7] Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, IV конфер. по поверхностным силам, Инст. физ. хим. АН СССР, Тезисы, М., 1969, стр. 1.