

УДК 541.135+541.182.2/3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. СМИРНОВ, Б. Ш. ШАПИРО

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА — БОЛЬЦМАНА ДЛЯ СФЕРЫ,  
РАДИУС КОТОРОЙ НЕ ПРЕВЫШАЕТ ДЕБАЕВСКОГО

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 II 1970)

Уравнение Пуассона — Больцмана для потенциала заряженной сферы имеет вид (1)

$$\Delta\chi = \frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\chi}{d\rho} = \text{sh } \chi, \quad (1)$$

где  $\rho = \zeta / r_D$  ( $\zeta$  — радиальная координата,  $r_D = \sqrt{\epsilon kT / 4\pi q_0^2 n_0}$  — дебаевский радиус,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная среды,  $q_0$  — величина заряда частиц,  $n_0$  — их полная концентрация вдали от сферы),  $\chi = q_0\Phi / kT$  — безразмерный потенциал сферы ( $\Phi$  — ее обычный потенциал). Граничные условия:

$$d\chi / d\rho|_{\rho_0} = -\chi_0 / \rho_0 \quad (\rho_0 = r / r_D), \quad \chi(\infty) = 0, \quad (2)$$

где  $r$  — радиус сферы,  $\chi_0$  — кулоновский безразмерный потенциал на поверхности сферы.

Уравнение Пуассона — Больцмана применимо только при  $3\rho_0\chi_0 \ll 1$  (2, 3) (малость собственного объема частиц по сравнению с объемом дебаевской сферы). Размеры частиц должны быть много меньше радиуса экранируемой сферы (4).

При  $\chi \ll 1$  (для определенности будем считать  $\chi > 0$ ) решением будет дебаевский потенциал (1)

$$\eta = \frac{\chi_0 \rho_0}{(1 + \rho_0)\rho} \exp(-\rho + \rho_0). \quad (3)$$

Более общее решение (1) было получено в ряде работ (4-10) как численными, так и приближенными аналитическими методами. Однако последние пригодны лишь при  $\chi$ , не слишком превышающих 1, а численные решения охватывают интервал  $\rho_0 \geq 0,1$  при  $\chi(\rho_0) \leq 20$ . Между тем для расчета экранировки в аэрозолях (и очень разбавленных электролитах) интересны также случаи  $\rho_0 < 0,1$  при  $\chi_0 > 1$ .

Нами получено на ЭВМ «Минск-1» 80 решений (1) при  $3,162 \cdot 10^{-5} \leq \rho_0 \leq 1$  и  $0,1 \leq \chi_0 \leq 316,2$  с шагом по  $\rho_0$  и  $\chi_0$ , равным половине порядка каждой величины. Оказалось более удобным не пользоваться непосредственно вторым из условий (2), а решать задачу Коши, задавая на сфере  $d\chi / d\rho$ . При этом соответствующее данному  $d\chi / d\rho$  значение  $\chi(\rho_0)$  подбиралось таким образом, чтобы  $\chi \rightarrow 0$  при  $\rho \rightarrow \infty$ .

Если выбранное  $\chi(\rho_0)$  было больше искомого (того, при котором  $\chi(\infty) = 0$ ), то при некотором  $\rho$  решение, не доходя до оси абсцисс, начинало возрастать; если меньше — решение становилось отрицательным. Уточнения  $\chi(\rho_0)$  проводились до тех пор, пока не выполнялось условие  $|\rho[(1 + \rho)\chi]^{-1} d\chi / d\rho - 1| \leq 0,02$  при столь большом  $\rho$ , при котором заведомо применимо дебаевское приближение. Для чисто дебаевского решения  $|\rho[(1 + \rho)\chi]^{-1} d\chi / d\rho - 1| = 0$ . Принятое условие обеспечивало правильность первых четырех знаков в  $\chi(\rho_0)$  и погрешность в  $\chi(\rho) \pm 2\%$  во всем исследованном интервале  $\rho$ .

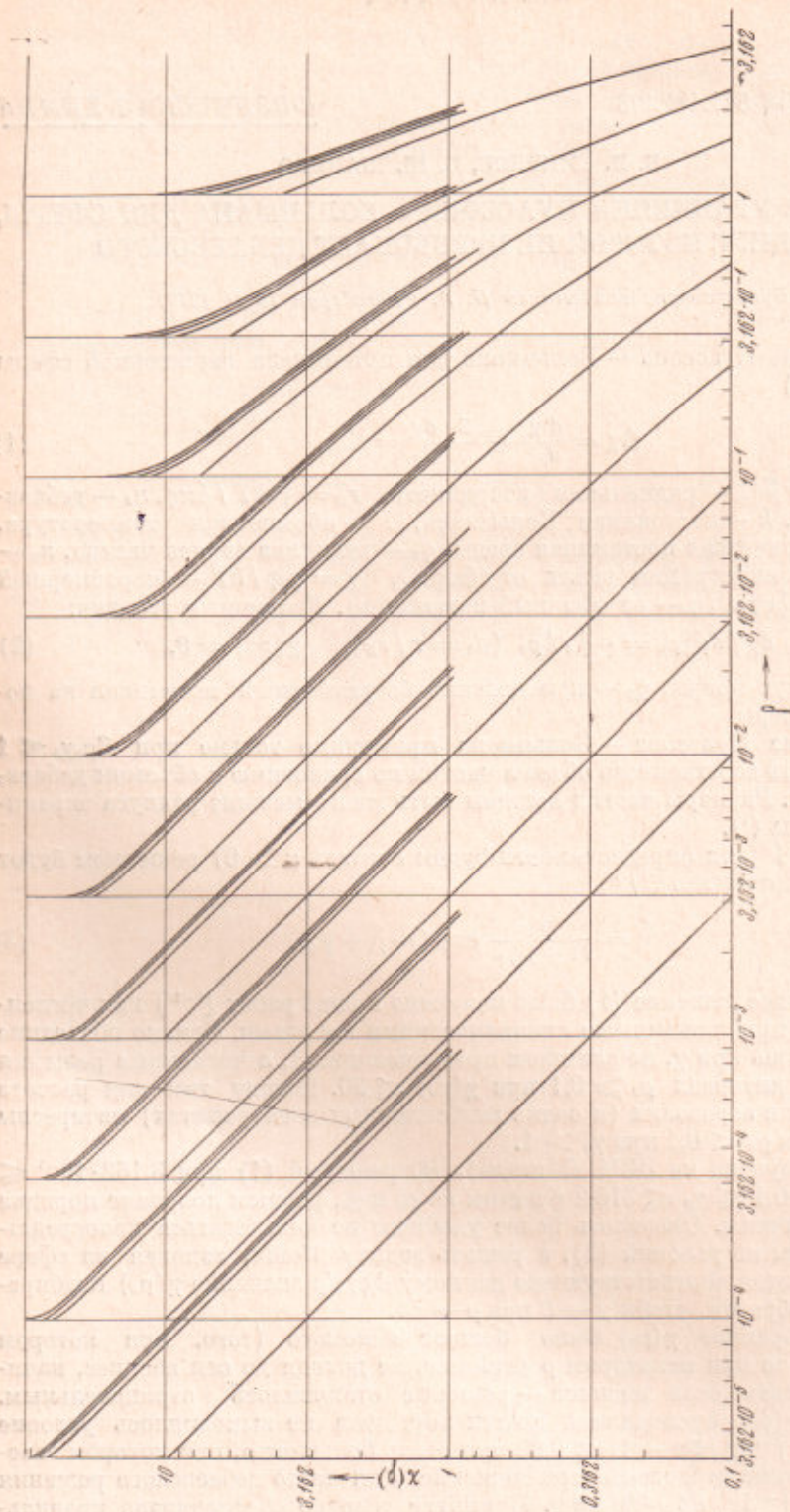


Рис. 4. Зависимость безразмерного потенциала сферы  $\chi$  от безразмерного расстояния до центра сферы  $\rho$ . Кривые, начинающиеся с данного  $\rho = \rho_0$ , соответствуют  $\chi_0 = 316,2; 100; 31,62$  и  $10$  сверху вниз

Оказалось, что при  $\chi_0 \leq 3,16$ ,  $\rho_0 \leq 1$  отличие потенциала от дебаевского не превышает 3%. На рис. 1 приведены кривые  $\chi(\rho)$  при  $\chi_0 \geq 10$ .

Наиболее интересно то, что в значительных интервалах величин  $\rho_0$  и  $\chi_0$  точное решение довольно близко к кулоновскому, умноженному на постоянный коэффициент меньше 1 (чисто кулоновскому потенциалу соответствовала бы на рис. 1 прямая с наклоном  $-45^\circ$ , начинающаяся с  $\chi_0$  при  $\rho = \rho_0$ ). Такой потенциал будем называть квазикулоновским. При его продолжении до  $\rho_0 \sim 1$  и далее получится квазидебаевский потенциал.

Это обстоятельство можно использовать для получения приближенного аналитического решения (1) в виде квазидебаевского потенциала, которое интересно не только из-за его простой формы, но также и потому, что пара-

Таблица 1

$\chi_0 \backslash \rho_0$	$3,162 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$	$3,162 \cdot 10^{-1}$	$10^0$	$3,162 \cdot 10^0$	$10^1$	$3,162 \cdot 10^1$
316,2	6	6	7	8			
100	3	3	4	5	6		
31,62	<1	<1	1	2	3	4	
10	<1	<1	<1	<1	<1	1	2

метры  $\rho_0$  и  $\chi_0$  решений, полученных на ЭВМ, различаются на половину порядка, так что интерполяция при промежуточных  $\rho_0$  и  $\chi_0$  не будет точной.

Итак, ищем приближенное решение (1) в виде

$$\chi_a = \gamma \eta = \frac{\gamma \chi_0 \rho_0}{(1 + \rho_0) \rho} \exp\left(-\frac{\rho}{\rho_0} + \rho_0\right), \quad (4)$$

где  $\gamma \leq 1$  — постоянное число. Для определения  $\gamma$  поступим следующим образом. Точное решение (1) можно представить в виде  $\chi = \eta + \xi$ . Если  $\eta$  удовлетворяет условиям (2), то  $\xi$  удовлетворяет уравнению  $\Delta \xi = \text{sh } \chi - \eta$  с граничными условиями  $d\xi/d\rho|_{\rho_0} = 0$ ,  $\xi(\infty) = 0$ .

Заменим  $\chi$  в уравнении для  $\xi$  на  $\chi_a$  и далее, предполагая  $\rho_0 \ll 1$ , заменим  $\chi_a$  и  $\eta$  на  $\gamma\psi$ , где  $\psi = \chi_0 \rho_0 / \rho$  — кулоновский потенциал. Тогда

$$\Delta \xi = \text{sh}(\gamma\psi) - \gamma\psi. \quad (5)$$

Общее решение (5) имеет вид  $\xi = \xi_1 + c_1/\rho + c_2$ , где  $c_1$  и  $c_2$  — постоянные. Если  $\xi_1$  удовлетворяет нулевым граничным условиям, то  $c_1 = c_2 = 0$ .

Если считать  $\gamma$  известной величиной, то точное решение (5) имеет вид

$$\xi = - \int_{\rho_0}^{\infty} dR \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi [\text{sh}(\gamma\psi) - \gamma\psi] G(\rho, R, \theta) R^2 \sin \theta, \quad (6)$$

где  $G$  — функция Грина, равная  $(4\pi\sqrt{\rho^2 + R^2 - 2\rho R \cos \theta})^{-1}$  (11).

После интегрирования находим точное решение (5), удовлетворяющее нулевым граничным условиям, которое нам понадобится только для  $\rho = \rho_0$ , когда  $\xi(\rho_0) = -\rho_0 x \bar{W}(x)$ , где  $x = \gamma \chi_0$  и

$$W(x) = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\text{sh } x}{x} + \text{ch } x + \frac{x}{2} [\text{Ei}(-x) - \bar{\text{Ei}}(x)] - 2 \right\}. \quad (7)$$

Здесь  $\text{Ei}(x)$  и  $\bar{\text{Ei}}(x)$  — интегральные показательные функции (12). В частности,

$$-\text{Ei}(-x) = \int_x^{\infty} \frac{1}{t} \exp(-t) dt. \quad (8)$$

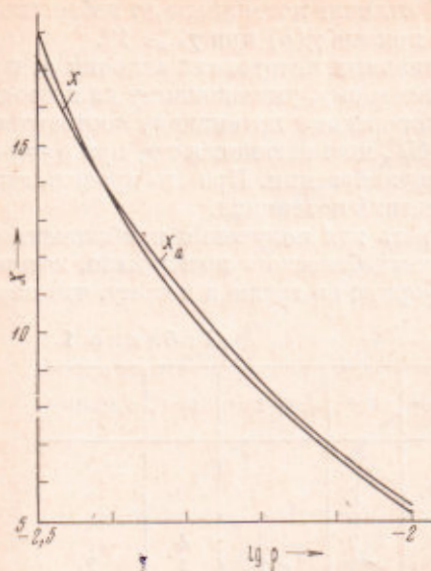


Рис. 2. Точный ( $\chi$ ) и приближенный ( $\chi_0$ ) потенциалы сферы при  $\rho_0 = 10^{-2}$ ,  $\chi_0 = 31,62$

и  $\chi_0$ . Данные таблицы соответствуют  $3\rho_0\chi_0 < 1$ . Учитывая условие применимости (1)  $3\rho_0\chi_0 \ll 1$ , видим, что приближенное решение имеет довольно высокую точность везде, где применимо уравнение (1), если при этом  $\chi_0 < 300$ .

На рис. 2 показано типичное поведение точного и приближенного решений.

Авторы благодарят А. И. Ивановского и Г. А. Мартынова за советы и критические замечания.

Центральная аэрологическая обсерватория  
г. Долгопрудный Моск. обл.

Поступило  
13 I 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Debye, E. Hückel, Phys. Zs., 24, 185 (1923). <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946. <sup>3</sup> В. Н. Горелкин, В. П. Смилга, Электрохимия, 2, 492 (1966). <sup>4</sup> Г. А. Мартынов, ЖЭТФ, 54, 159 (1968). <sup>5</sup> H. Müller, Phys. Zs., 28, 324 (1927). <sup>6</sup> T. H. Gronvold, V. K. La Mer, K. Sandved, Phys. Zs., 29, 358 (1928). <sup>7</sup> F. Booth, J. Chem. Phys., 19, 821 (1951). <sup>8</sup> N. E. Hoskin, Trans. Farad. Soc., 49, 1471 (1953). <sup>9</sup> E. A. Guggenheim, ibid., 55, 1714 (1959). <sup>10</sup> A. Z. Loeb, J. Th. C. Overbeek, P. H. Wiersema, The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle, 1961. <sup>11</sup> Д. Д. Иваненко, А. А. Соколов, Классическая теория поля, М.—Л., 1951. <sup>12</sup> Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций, М., 1959.

Из предыдущего,  $\chi = \eta + \xi \simeq \chi_0 = \eta\gamma$ . Заменяем здесь  $\eta$  на  $\psi$ , что возможно при  $\rho_0 \ll 1$ . Полагая  $\rho = \rho_0$ , находим приближенное уравнение для определения  $\gamma$ :

$$x[1 + \rho_0^2 W(x)] = \chi_0. \quad (9)$$

При  $x \ll 4$  приближенное выражение

$$W(x) = \frac{x^2}{6} \left( 1 + \frac{x^2}{60} + \frac{x^4}{4200} \right) \quad (10)$$

дает погрешность не более 2%. При  $x \geq 15$

$$W(x) = \frac{\exp x}{2x^2} \left( 1 + \frac{3}{x} + \frac{12}{x^2} + \frac{60}{x^3} \right) \quad (11)$$

имеет погрешность не более 3%.

При  $(\rho_0^2 \exp \chi_0) / 2\chi_0^2 \rightarrow 0$  значения  $\gamma \rightarrow 1$  и потенциал становится дебаевским.

В табл. 1 дана относительная погрешность (в %) приближенных решений (1), определяемых формулой (4), в зависимости от параметров  $\rho_0$

и  $\chi_0$ . Данные таблицы соответствуют  $3\rho_0\chi_0 < 1$ . Учитывая условие применимости (1)  $3\rho_0\chi_0 \ll 1$ , видим, что приближенное решение имеет довольно высокую точность везде, где применимо уравнение (1), если при этом  $\chi_0 < 300$ .

На рис. 2 показано типичное поведение точного и приближенного решений.

Авторы благодарят А. И. Ивановского и Г. А. Мартынова за советы и критические замечания.

Центральная аэрологическая обсерватория  
г. Долгопрудный Моск. обл.

Поступило  
13 I 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Debye, E. Hückel, Phys. Zs., 24, 185 (1923). <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946. <sup>3</sup> В. Н. Горелкин, В. П. Смилга, Электрохимия, 2, 492 (1966). <sup>4</sup> Г. А. Мартынов, ЖЭТФ, 54, 159 (1968). <sup>5</sup> H. Müller, Phys. Zs., 28, 324 (1927). <sup>6</sup> T. H. Gronvold, V. K. La Mer, K. Sandved, Phys. Zs., 29, 358 (1928). <sup>7</sup> F. Booth, J. Chem. Phys., 19, 821 (1951). <sup>8</sup> N. E. Hoskin, Trans. Farad. Soc., 49, 1471 (1953). <sup>9</sup> E. A. Guggenheim, ibid., 55, 1714 (1959). <sup>10</sup> A. Z. Loeb, J. Th. C. Overbeek, P. H. Wiersema, The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle, 1961. <sup>11</sup> Д. Д. Иваненко, А. А. Соколов, Классическая теория поля, М.—Л., 1951. <sup>12</sup> Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций, М., 1959.