

В. Н. ГОРЕЛКИН, В. П. СМИЛГА

ЭКРАНИРОВАНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ СИЛ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 III 1972)

В работе авторов ⁽¹⁾ на основе метода, предложенного И. Е. Дзялошинским, Е. М. Лифшицем и П. П. Питаевским ⁽²⁾, была развита теория вандер-ваальсовых взаимодействий двух тел, разделенных средой с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости.

Как было показано для водных растворов, начиная с толщин пленки $l \sim 10^{-5}$ см, имеет место заметная экранировка вандер-ваальсовых сил, если только при этом выполняется условие $\kappa l \gg 1$, где κ — обратная дебаевская длина. Если выполняется это условие, то при толщинах $l \sim 10^{-4}$ см вандер-ваальсовы силы практически полностью экранируются. Интересно, однако, что в основных чертах результаты теории могут быть получены и из совершенно других соображений. Если считать, что полная свободная энергия системы есть сумма свободной энергии растворителя, взаимодействующих тел и электролита в щели, и вычислить свободную энергию электролита, используя метод коррелятивных функций Боголюбова, то оказывается, что таким образом можно получить основную часть экранирующего эффекта. Для раствора электролита между двумя металлами ($\epsilon_3 \ll \epsilon_2 < \epsilon_1$), а также для пленки водного раствора в вакууме ($\epsilon_3 \gg \epsilon_2 = \epsilon_1$) эта задача была решена в работе ⁽³⁾, где не было, однако, дано правильной физической интерпретации полученных результатов.

В настоящей работе мы дадим решение для общего случая.

Далее мы рассматриваем пленку раствора электролита с диэлектрической проницаемостью растворителя ϵ_3 между двумя телами с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 .

Мы считаем, что пленка контактирует с тепловым резервуаром, так что химические потенциалы ионов в ней равны объемным значениям. Рассматривается случай, когда границы пленки незаряжены.

Полная потенциальная энергия системы зарядов в пленке может быть записана в виде ⁽⁴⁾

$$U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{a_i a_j}(q_i, q_j, l) + \sum_{i=1}^N \Phi_{a_i}(x_i, l). \quad (1)$$

Здесь $\Phi_{a_i a_j}(q_i, q_j, l)$ — бинарный потенциал взаимодействия ионов сорта a_i и a_j , а $\Phi_{a_i}(x_i, l)$ — потенциал, обусловленный взаимодействием с собственными изображениями иона и короткодействующим потенциалом, действующим вблизи границы.

Запишем потенциалы взаимодействия в виде суммы потенциалов кулоновских и короткодействующих сил, причем, следуя стандартной процедуре, в дальнейшем мы будем пользоваться «приведенными» кулоновскими потенциалами $\psi_{aa'}(q, q', l)$ и $\psi_a(q, l)$, используя которые можно записать:

$$\Phi_{aa'}(q, q', l) = T\nu\psi_{aa'}(q, q', l) + \Phi^{\text{кор}}(|q - q'|), \quad (2)$$

$$\Phi_a(x, l) = T\nu\psi_a(x, l) + \Phi^{\text{кор}}(x) + \Phi^{\text{кор}}(l - x). \quad (3)$$

Здесь $\nu = V/N$ — обратная плотность.

Потенциал $\Phi_a^{\text{кор}}(x)$ аппроксимируем очевидным выражением

$$\Phi_a^{\text{кор}}(x) = \begin{cases} 0 & x > \delta \\ +\infty & x < 0 \end{cases}, \quad (4)$$

где δ имеет порядок атомных размеров.

Приведенные кулоновские потенциалы $\psi_{aa'}(q, q', l)$ и $\psi_a(x, l)$ для нашей задачи были вычислены в работе (3).

Коррелятивные функции системы определяются равенствами

$$F_{a_1, a_2, \dots, a_s}(q_1, q_2, \dots, q_s) = \int \dots \int e^{-U_N/T} dq_{s+1} \dots dq_N / Z, \quad (5)$$

$$Z = \int \dots \int e^{-U_N/T} dq_1 dq_2 \dots dq_N. \quad (6)$$

Давление электролита на стенку, очевидно, есть производная свободной энергии системы по l

$$\mathcal{F} = \frac{T}{S} \frac{\partial Z}{\partial l} / Z. \quad (7)$$

Используя формулы (1)–(7), получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & -\frac{T}{2Sv} \int_V \int_V \sum_{a, a'} n_a n_{a'} \frac{\partial \psi_{aa'}(q, q', l)}{\partial l} F_{aa'}(q, q', l) dq dq' - \\ & -\frac{1}{Sv} \int_V \sum_a n_a \left[T \frac{\partial \psi_a(x, l)}{\partial l} + \frac{\partial \Phi_a^{\text{кор}}(l-x)}{\partial l} \right] F_a(q) dq. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь

$$n_a = N_a / N. \quad (9)$$

Учитывая формулы (4) и (5), можно считать, что в δ -слое вблизи границы коррелятивная функция $F_a(q)$ имеет вид

$$F_a(x) = g_a(x) \exp \{ -\Phi_a^{\text{кор}}(l-x)/T \}, \quad (10)$$

где $g_a(x)$ — функция, плавно меняющаяся по сравнению с экспонентой и обусловленная кулоновским дальновдействием (4).

Заметив, что $\partial \Phi^{\text{кор}}(l-x)/\partial l = -\partial \Phi^{\text{кор}}(l-x)/\partial x$, получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & -\frac{T}{2Sv} \int_V \int_V \sum_{a, a'} n_a n_{a'} \frac{\partial \psi_{aa'}(q, q', l)}{\partial l} F_{aa'}(q, q') dq dq' - \\ & - T \int_{\delta}^{l-\delta} \sum_a n_a \frac{\partial \psi_a(x, l)}{\partial l} F_a(x) dx + \frac{T}{v} \sum_a n_a F_a(l-\delta). \end{aligned} \quad (11)$$

Интегрирование по x в двойном интеграле ведется в тех же пределах, что и в однократном.

Для дальнейшего используем два важных тождества

$$-\frac{\partial \psi_a(q, l)}{\partial l} = \int \sum_{\alpha=1}^3 K_{\alpha} \left(\frac{\partial \psi_{1\alpha}(q'', q, l)}{\partial q''_{\alpha}} \right)_{x''=l}^2 dS'', \quad (12)$$

$$-\frac{\partial \psi_{aa'}(q, q', l)}{\partial l} = 2 \int \sum_{\alpha=1}^3 K_{\alpha} \left(\frac{\partial \psi_{1\alpha}(q'', q, l)}{\partial q''_{\alpha}} \right)_{x''=l} \left(\frac{\partial \psi_{1\alpha'}(q'', q', l)}{\partial q''_{\alpha}} \right)_{x''=l} dS''. \quad (13)$$

Здесь $q_{\alpha} = x, y, z$; $K_x = \frac{\epsilon_3(\epsilon_3 - \epsilon_2)Tv}{8\pi(z_1\epsilon)^2\epsilon_2}$; $K_y = K_z = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} K_x$. Тождества

(12) и (13) имеют простой физический смысл. Левая часть тождества (12) с точностью до множителя Tv есть сила в случае, когда в щели находится всего лишь один заряд.

Заметим, что поле, создаваемое в точке q'' зарядом сорта a , находящимся в точке q , формально может быть записано в виде

$$\mathbf{E}(q'') = - \frac{T\nu}{z_{a''}e} \frac{\partial \Psi_{aa''}(q, q'', l)}{\partial q''}. \quad (14)$$

Используя формулу (14), мы сразу получаем тождество (12). Тождество (13) можно получить аналогичным образом, рассмотрев силу на границе, создаваемую двумя зарядами в щели.

Далее, введем коррелятивные функции $g_a(q)$ и $g_{aa'}(q, q')$, определяемые соотношениями

$$F_a(q) \equiv g_a(q) = g_a^{(0)}(q) + \nu g_a^{(1)}(q) + \nu^2 g_a^{(2)}(q) + \dots \quad (15)$$

$$F_{aa'}(q, q') = g_a(q) g_{a'}(q') + \nu [g_{aa'}^{(0)}(q, q') + \nu g_{aa'}^{(1)}(q, q') + \dots].$$

Как было показано в работе (3), функция $g_a^{(0)}(q) = 1$. В той же работе были получены и решены уравнения для функций $g_a^{(1)}(x)$ и $g_{aa'}^{(0)}(qq')$

$$\frac{\partial g_{aa'}(q, q')}{\partial q_a} + \frac{\partial \Psi_{aa'}(q, q')}{\partial q_a} + \int_V \sum_{a''} n_{a''} \frac{\partial \Psi_{aa''}(q, q'')}{\partial q_a} g_{a''a'}^{(0)}(q'', q') dq'' = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial g_a^{(1)}(x)}{\partial q_a} + \frac{\partial \Psi_a(x)}{\partial q_a} + \int_V \sum_{a''} n_{a''} \frac{\partial \Psi_{aa''}(q, q'')}{\partial q_a} g_{aa''}^{(0)}(q, q'') dq'' = 0. \quad (17)$$

Решения для $g_{aa'}^{(0)}(q, q')$ и $g_a^{(1)}(q)$ имеют вид:

$$g_{aa'}^{(0)}(q, q') = - \frac{\kappa^2 \eta_{aa'}}{4\pi} \int_0^\infty J_0(p \sqrt{(y-y')^2 + (z-z')^2}) \frac{p dp}{R} [B \exp \{R(l - |x-x'|)\} + C \exp \{-R(l - |x-x'|)\} + K \exp \{R(l - x - x')\} + M \exp \{-R(l - x - x')\}] [B \exp \{Rl\} - C \exp \{-Rl\}]^{-1}, \quad (18)$$

где

$$\eta_{aa'} = z_a z_{a'} \left/ \sum_c n_c z_c^2 \right., \quad R = \sqrt{p^2 + \kappa^2}$$

$$B, C = (\varepsilon_3 R \pm \varepsilon_1 p) (\varepsilon_3 R \pm \varepsilon_2 p); \quad K, M = (\varepsilon_3 R \mp \varepsilon_1 p) (\varepsilon_3 R \pm \varepsilon_2 p), \quad (19)$$

$$g_a^{(1)}(x) = D_a - \eta_{aa} \varphi(x), \quad \text{где } \varphi(x) = - \frac{1}{2} \lim_{q \rightarrow q'} \left[\frac{g_{aa}^{(0)}(q, q')}{\eta_{aa}} + \frac{\kappa^2}{4\pi |q - q'|} \right]. \quad (20)$$

Причем постоянная D_a определяется из условия нормировки. Отметим, что функция $-\nu T g_{aa}(q, q')$ совпадает с дебаевским самосогласованным потенциалом, создаваемым в точке q ионом, находящимся в точке q' . Естественно поэтому, что

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} -\nu T g_{aa}(qq') = \nu T \Psi_{aa}(q, q'). \quad (21)$$

Соответственно $\nu T \varphi(x)$ имеет смысл самосогласованной потенциальной энергии иона в точке q и поэтому очевидна формула, полученная в (3)

$$\bar{u}(T, \kappa, l) = ST \int_0^l \varphi(x) dx = STl \sum_a n_a D_a. \quad (22)$$

Здесь $\bar{u}(T, \kappa, l)$ — средняя потенциальная энергия системы. Интегрируя по параметру включения, получаем для свободной энергии

$$F = F_{ид} + \int_0^\kappa \frac{2d\kappa}{\kappa} \bar{u}(\kappa, l, T). \quad (23)$$

Здесь $F^{ид}$ — свободная энергия идеального газа. Для химического потенциала из формулы (23) получаем

$$\mu_a = \mu_a^{ид} + \frac{\bar{u}(\kappa, l, T)}{N} \eta_{aa}. \quad (24)$$

Поскольку химические потенциалы заданы: $\mu_a = \mu_{a\infty}$, из формулы (24) получаем

$$\sum_a n_a \frac{g_a(x)}{v} = \frac{1}{v_\infty} + \frac{1}{v_\infty T} \sum_a n_a \Delta \mu_{a\infty} - \varphi(x). \quad (25)$$

Здесь $\sum_a n_a \Delta \mu_{a\infty} = -T v_\infty \kappa_\infty^3 / 8\pi$ — дебаевская поправка к химическому потенциалу идеального газа.

Теперь, вообще говоря, мы можем сразу получить ответ, подставив соответствующие значения функций в формулу (11). Однако мы здесь укажем другой прием, позволяющий сильно сократить выкладки.

Так как мы не учитывали сил короткодействия между зарядами, в коррелятивных функциях $g_{aa'}(q, q')$ и в приведенных потенциалах $\psi_{aa'}(q, q')$ имеется формальная расходимость при $q \rightarrow q'$. Однако из физических соображений очевидно, что эта расходимость не должна влиять на вычисление силы $\mathcal{F}(l)$. Действительно, в самом неблагоприятном варианте эта расходимость может привести к появлению бесконечной постоянной, не зависящей от l , хотя, как показывает последовательный расчет, на самом деле все расходящиеся члены, как и должно быть, компенсируют друг друга^(3, 5).

Подставляя (13) и (15) в формулу (11), используя тождество (12) и уравнение (16), ограничиваясь членами первого порядка по v , окончательно получаем:

$$\mathcal{F} = T \sum_{\alpha=1}^3 K_\alpha \lim_{x \rightarrow l} \lim_{q' \rightarrow q} \left[\frac{\partial^2 g_{11}(q, q')}{\partial q_\alpha \partial q'_\alpha} + \frac{\partial^2 \psi_{11}(q, q')}{\partial q_\alpha \partial q'_\alpha} \right] + \frac{T}{v_\infty} - \frac{T \kappa_\infty^3}{8\pi} - T \varphi(l - \delta). \quad (26)$$

Используя теперь формулы (21) и (18) и выделяя все члены, не зависящие от l , получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = P_\infty + \frac{T}{16\pi l^3} \left[\int_0^\infty x^2 dx \left[\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)} e^x - 1 \right] - \right. \\ \left. - \int_{2\kappa l}^\infty x^2 dx \left[\frac{(\varepsilon_3 + \varepsilon_1 \sqrt{1 - 4\kappa^2 l^2 / x^2})(\varepsilon_3 + \varepsilon_2 \sqrt{1 - 4\kappa^2 l^2 / x^2})}{(\varepsilon_3 - \varepsilon_1 \sqrt{1 - 4\kappa^2 l^2 / x^2})(\varepsilon_3 - \varepsilon_2 \sqrt{1 - 4\kappa^2 l^2 / x^2})} e^x - 1 \right]^{-1} \right]. \quad (27) \end{aligned}$$

Здесь P_∞ — давление электролита в тепловом резервуаре.

Полная сила взаимодействия есть сумма ван-дер-ваальсовой силы притяжения, вычисленной в предположении, что имеется чистый растворитель, и силы, рассчитанной в данной работе.

При этом первый интеграл в формуле (27) полностью компенсирует вклад в ван-дер-ваальсовы силы притяжения, обусловленный взаимодействием на малых частотах⁽²⁾. Окончательный результат совпадает с формулой, полученной в работе⁽¹⁾, если в последней пренебречь малыми поправочными членами.

Московский физико-технический институт
Долгопрудный Моск. обл.

Поступило
28 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Горелкин, В. П. Смилга, ЖЭТФ, **63**, 1444, в. 4(10) (1972). ² И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ, **36**, 1797 (1959).
³ В. Н. Горелкин, В. П. Смилга, Исслед. в области поверхн. сил, «Наука», 1967, стр. 174. ⁴ С. В. Тябликов, В. В. Толмачев, ДАН, **114**, № 6, 1210 (1957).
⁵ В. Н. Горелкин, В. П. Смилга, Колл. журн., **34**, № 10 (1972).