

УДК 538.6+541.18:538

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Л. МИХЕЛЬСОН

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДЕБАЯ — ГЮККЕЛЯ ДЛЯ НАМАГНИЧЕННЫХ ЧАСТИЦ, НАХОДЯЩИХСЯ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 26 IV 1973)

Предположим, что кратковременное действие магнитного поля на коллоидный раствор приводит к появлению остаточного намагничивания ферромагнитных частиц. В магнитном поле, образованном около них, будет происходить деформация ионной атмосферы, если положить, что ионы обладают некоторым магнитным моментом. Этот эффект может привести к ряду явлений, наблюдаемых на практике. Например, к изменению ζ -потенциала или повышению активности коллоидных частиц как центров кристаллизации. Произведем расчет этого эффекта.

Будем считать, что коллоидная частица заряжена. Тогда потенциальная энергия иона в поле, создаваемом этой частицей, будет складываться из электрической и магнитной энергии.

Уравнение Дебая — Гюккеля ⁽¹⁾ для намагниченной коллоидной частицы

$$\Delta\psi = -4\pi\rho/\epsilon, \quad (1)$$

где ρ — плотность электрических зарядов, которая для 1—1-валентного раствора будет иметь вид

$$\rho = ne \left[\exp \left(-\frac{e\psi}{kT} + \frac{M^+H}{kT} \right) - \exp \left(\frac{e\psi}{kT} + \frac{M^-H}{kT} \right) \right]. \quad (2)$$

Здесь M^+ , M^- — магнитные моменты соответственно катионов и анионов, H — напряженность магнитного поля, создаваемого частицей*, $\psi(r, \theta)$ — потенциал электрического поля, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, n — концентрация ионов, e — заряд иона.

Магнитное поле вокруг сферической частицы радиуса a и остаточной намагниченностью I_0 определяется, как известно ⁽²⁾, полем диполя:

$$H = \frac{C\sqrt{3}\cos^2\theta+1}{r^3}, \quad C = \frac{4\pi I_0\mu_1 a^3}{\mu_1+2\mu_2}, \quad (3)$$

где θ — угол между направлением намагничивания и направлением к точке, где ищется потенциал, r — расстояние от центра частицы до этой точки, μ_1 , μ_2 — магнитные проницаемости частицы и среды.

Полагая $e\psi \ll kT$, $MH \ll kT$ после разложения экспоненты в ряд в формуле (2), и ограничиваясь двумя первыми членами разложения, получим из (1) дифференциальное уравнение:

$$\Delta\psi - \kappa^2\psi = -f, \quad (4)$$

* Из-за ничтожно малой релаксации магнитные моменты ионов практически мгновенно устанавливаются в направлении поля, так что в выражении для потенциальной энергии можно использовать не векторные, а скалярные величины.

где

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi n e^2}{\epsilon k T}}, \quad f = \frac{k_1 \sqrt{3 \cos^2 \theta + 1}}{r^3}, \quad k_1 = \frac{4\pi e n C (M^+ - M^-)}{\epsilon k T}. \quad (5)$$

Как видно из формулы (5), эффект, связанный с намагничиванием, исчезает, если $M^+ = M^-$. Решение уравнения (4) будем искать в виде объемного потенциала

$$\psi = \frac{1}{4\pi} \int \frac{f(P) \exp(-\kappa R) dV_P}{R}, \quad (6)$$

здесь R — расстояние между фиксированной точкой M , в которой ищется потенциал и точками пространства P , где локализовано магнитное поле.

При вычислении объемного потенциала мы воспользуемся его асимпто-

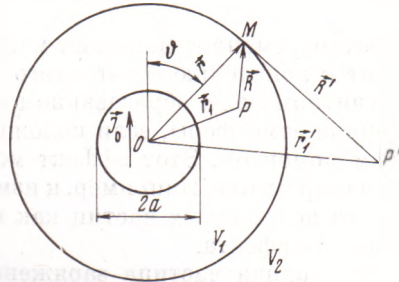


Рис. 1

тическим разложением. В этом случае искомый потенциал является суммой мультипольных членов:

$$\psi(M) = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \dots$$

Подсчет этих слагаемых в рассматриваемой задаче сопряжен с некоторыми математическими трудностями, связанными с тем, что правая часть уравнения (4) распространяется на все неограниченное пространство.

Для нахождения $\psi(M)$ поступим следующим образом. Разделим все пространство, окружающее частицу, сферой радиуса $r = OM$ на две части. Точку O выберем в начале координат и в центре частицы. Тогда объемный потенциал разбивается на два интеграла соответственно по внутреннему объему V_1 и внешнему объему V_2 (рис. 1)

$$\psi = \frac{1}{4\pi} \int_{V_1} \frac{f(P) \exp(-\kappa R) dV_P}{R} + \frac{1}{4\pi} \int_{V_2} \frac{f(P') \exp(-\kappa R') dV_{P'}}{R'}.$$

Разложение функции $R^{-1} \exp(-\kappa R)$ в ряд для каждой из областей будет иметь различный вид, обеспечивающий его сходимость.

Для области V_1

$$\frac{\exp(-\kappa R)}{R} = \frac{\exp(-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \approx \frac{\exp(-\kappa r)}{r} - \mathbf{r}_1 \nabla \frac{\exp(-\kappa r_1)}{r_1}.$$

Для области V_2

$$\frac{\exp(-\kappa R')}{R'} = \frac{\exp(-\kappa |\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}|} \approx \frac{\exp(-\kappa r_1')}{r_1'} - \mathbf{r}_1' \nabla \frac{\exp(-\kappa r_1')}{r_1'}.$$

Здесь мы ограничивались только двумя первыми членами разложения.

Нулевое приближение для ψ будет иметь вид:

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\exp(-\kappa r)}{r} \int_{V_1} f(P) dV_P + \int_{V_2} \frac{\exp(-\kappa r_1')}{r_1'} f(P') dV_{P'} \right]. \quad (7)$$

В каждый из двух интегралов в (7) входит угловая часть, которую мы выпишем отдельно:

$$I(\varphi, \theta) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sqrt{3 \cos^2 \theta + 1} \sin \theta d\theta \approx 5,52\pi.$$

Тогда с учетом (5)

$$\int_{V_1} f(P) dV_p = k_1 I(\varphi, \theta) \int_a^r \frac{dr_1}{r_1} \approx 5,52\pi k_1 \ln \frac{r}{a},$$

$$\int_{V_2} \frac{\exp(-\kappa r_1')}{r_1'^2} f(P') dV_{p'} = 5,52\pi k_1 \int_r^\infty \frac{\exp(-\kappa r_1')}{r_1'^2} dr_1'.$$

Последний интеграл может быть представлен после интегрирования по частям через интегрально-показательную функцию:

$$\int_r^\infty \frac{\exp(-\kappa r_1')}{r_1'^2} dr_1' = \frac{\exp(-\kappa r)}{r} + \kappa Ei(-\kappa r).$$

Таким образом,

$$\psi^0 = 1,38k_1 \left[\frac{\exp(-\kappa r)}{r} \left(1 + \ln \frac{r}{a} \right) + \kappa Ei(-\kappa r) \right].$$

Первое приближение для ψ определится согласно вычислению следующих интегралов:

$$\psi^{(1)} = -\frac{1}{4\pi} \left[\int_{V_1} \mathbf{r}_1 \nabla \frac{\exp(-\kappa r)}{r} f(P) dV_p + \int_{V_2} \mathbf{r}_1' \nabla \frac{\exp(-\kappa r_1')}{r_1'^2} f(P') dV_{p'} \right]. \quad (8)$$

Покажем, что $\psi^{(1)} = 0$. Это будет следовать из интегрирования по угловой части этих интегралов.

Первый интеграл в (8) можно представить так:

$$\int_{V_1} \mathbf{r}_1 \nabla \frac{e^{-\kappa r}}{r} f(P) dV_p = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \int_{V_1} x_1 f(P) dV_p +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \int_{V_1} y_1 f(P) dV_p + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \int_{V_1} z_1 f(P) dV_p. \quad (9)$$

Выразим координаты переменной точки P в сферической системе координат и подставим их, а также выражение для $f(P)$ из (5) и $dV_p = r_1^2 dr_1 \cdot \sin \theta d\theta d\varphi$ в правую часть (9).

Тогда мы получим в (9) равные нулю интегралы:

$$\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \sin \varphi d\varphi = \int_0^{\pi} \sqrt{3 \cos^2 \theta + 1} \cos \theta \cdot \sin \theta d\theta = 0.$$

Они же получаются и при вычислении второго интеграла в формуле (8). Таким образом, $\psi^{(1)} = 0$.

Следующее второе приближение может привести в ψ лишь небольшую поправку. Поэтому мы можем ограничиться в наших расчетах лишь нулевым приближением.

Сравним потенциалы в отсутствие и при наличии намагничивания частицы и определим, в каком случае они имеют одинаковый порядок величины.

Как известно (1), в отсутствие намагничивания потенциал электрическо-

го поля, окружающего частицу с зарядом q , имеет вид

$$\psi_e = \frac{q \exp(\kappa a - \kappa r)}{\epsilon r (1 + \kappa a)}.$$

Тогда отношение потенциалов вблизи частицы будет равно:

$$\lambda = \frac{\psi^{(0)}(a)}{\psi_e(a)} = \frac{1,38 k_1 \epsilon (1 + \kappa a) [\exp(-\kappa a) + \kappa a Ei(-\kappa a)]}{q}. \quad (10)$$

Заметим, что $Ei(-1) = -0,219$, а при $\kappa a \ll 1$, $Ei(\kappa a) \approx 0,58 + \ln(\kappa a)$. Численный расчет показывает, что в случае $0 \leq \kappa a \leq 1$.

$$\lambda = \beta \frac{4\pi n C (M^+ - M^-)}{k T q}, \quad 0,41 < \beta < 1. \quad (11)$$

Положим для C предельное значение, которое оно достигает для Fe_3O_4 при $\mu_1 \rightarrow 1$ и $I = 1700$ гс, и положим $\mu_2 = 1$.

Тогда $C = 7 \cdot 10^3 \text{ а}^3 \text{ гс} \cdot \text{см}^3$. По порядку величины $|M^+ - M^-| \sim 10^{-20} \text{ эрг} \cdot \text{гс}^{-1}$, т. е. порядка магнетона Бора. Заменим $n = c_0 N_0$ (c_0 , мол. см^{-3} — концентрация ионов, N_0 — число Авогадро). После подстановки этих значений в (11) получим:

$$\lambda \sim \beta a^3 c_0 \frac{e}{q} 10^{22}. \quad (12)$$

$\lambda \sim 1$ при

$$a = a_0 \sim \sqrt[3]{\frac{q \cdot 10^{-22}}{e c_0}} \text{ (см)}. \quad (13)$$

В разбавленных растворах $c_0 \sim 10^{-5}$ мол. см^{-3} , поэтому здесь

$$a_0 \sim 200 \sqrt[3]{\frac{q}{e}} \text{ (А)}. \quad (14)$$

При этих значениях радиуса ферромагнитных частиц возможно изменение активации частиц, связанное с деформацией ионной атмосферы, которая таким образом зависит от объема частицы, концентрации ионного раствора и количества элементарных зарядов, размещенных на частице. При $a < a_0$ этот эффект уменьшается. Заметим, что знак $\psi^{(0)}$ существенно зависит от разности магнитных моментов катионов и анионов.

Деформация атмосферы должна определенным образом быть связана с изменением ζ -потенциала частицы. Эксперименты показывают^(3, 4), что наблюдаемый эффект связан как с увеличением, так и с уменьшением ζ -потенциала при воздействии магнитного поля на водные растворы.

Предложенный метод расчета может быть использован и для случая незаряженной, но намагниченной частицы. Для этого необходимо рассмотреть решение уравнения (4), положив в нем $e = 0$. Причем ψ здесь уже будет являться скалярным потенциалом магнитного поля.

Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину за помощь в работе.

Пензенский государственный педагогический институт
им. В. Г. Белинского

Поступило
24 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Скорчиллетти, Теоретическая электрохимия, М., 1963. ² И. Е. Тамм, Основы теории электричества, «Наука», 1966. ³ В. И. Миненко, С. М. Петров, М. Н. Миц, Магнитная обработка воды, Харьков, 1962. ⁴ В. А. Чумаков, Сборн. Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем, Центр. н.-и. инст. информ. и техн. экон. исслед. цветн. мет., Тез. Всесоюзн. семинара, М., 1969.