

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, В. М. МУЛЛЕР

ЭЛЕКТРОСТРАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ СРЕД ПРИ УЧЕТЕ ДИСКРЕТНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЗАРЯДОВ

При расчете электростатического взаимодействия двух поверхностей раздела обычно их заряды равномерно размазывают по поверхности со средней плотностью σ . Это оправдано, когда расстояние между взаимодействующими поверхностями всюду существенно больше среднего расстояния между двумя соседними зарядами в каждой из этих поверхностей. Положение может измениться, если расстояние между поверхностями становится одного порядка и даже меньше, чем среднее расстояние между соседними зарядами. В этом случае необходимо особое рассмотрение. Так как речь идет о взаимодействии макроповерхностей, несущих каждая множество зарядов, то необходимо усреднять отдельные парные взаимодействия и при этом может оказаться, что результат будет отличаться от того, который получается при равномерном размазывании зарядов. Очевидно, что результат прежде всего зависит от парной корреляции между положениями зарядов на разных поверхностях.

Здесь необходимо рассматривать два источника парных корреляций. Первый из них действует, когда обе заряженные поверхности были получены расщеплением (без поворотов) по плоскости спайности единого кристалла. То, что при этом поверхности могут чаще всего оказываться заряженными, было, в частности, подтверждено открытием эмиссии быстрых (до 200 кэВ) электронов при разрушении кристаллов (например, кварца или слюды) в вакууме ⁽¹⁾.

Другим примером является взаимодействие элементарных сетчатых плоскостей монтмориллонита при его набухании в водных средах. Влияние конфигурационной корреляции зарядов на силы взаимодействия таких кристаллических поверхностей при определенной структуре исходного кристалла было рассмотрено в ⁽²⁾. Достаточно, однако, изменить после расщепления ориентацию осей одной половины кристалла относительно осей другой половины, чтобы корреляция исчезла. В результате статистического усреднения сил кулоновского взаимодействия ионов, расположенных на обеих поверхностях, разделенных щелью, сила притяжения делается такой же, как и при равномерном размазывании зарядов. Это тем более будет иметь место, если речь идет о сближении двух кристаллических поверхностей, принадлежащих разным кристаллам даже одинаковой структуры *.

Рассмотрим теперь второй источник парной корреляции зарядов. Он определяется их электростатическим взаимодействием и всего более выражен и легче всего рассчитывается теоретически в случае либо нелокализованной адсорбции ионов, либо в тех случаях локализации ионов в определенных местах, когда энергия связи много меньше энергии теплового движения kT и, следовательно, вероятность заполнения любого адсорбционного центра много меньше единицы и можно применять распределение Больцмана.

* Исключение может возникнуть, если при медленном сближении одинаковых кристаллов они примут параллельную ориентацию осей под влиянием вращательного момента ван-дер-ваальсовых сил ⁽³⁾.

Чтобы найти среднюю силу взаимодействия поверхностей, направим ось z нормально к поверхностям раздела I и II и поместим заряд q_1 в точку пересечения оси z с плоскостью I. Число dw зарядов q_2 в плоскости II в интервале расстояний от r до $r+dr$ от оси z равно

$$dw = 2\pi r dr n_2 \exp[-q_2 \varphi_1(r, h)/\theta], \quad (1)$$

где n_2 — средняя концентрация зарядов q_2 , $\theta = kT$, φ_1 — электростатический потенциал, создаваемый зарядом q_1 и всеми его изображениями в плоскостях I и II, в точках окружности радиуса r в плоскости II. Нормальная к плоскостям компонента силы взаимодействия зарядов q_1 и q_2 равна

$$f_z = -q_2 \partial \varphi_1(r, h) / \partial h. \quad (2)$$

Среднее значение F_1 силы взаимодействия одного заряда q_1 со всеми зарядами q_2 в плоскости II равно

$$F_1 = \int_S f_z dw, \quad (3)$$

где S — площадь поверхности раздела ($S \rightarrow \infty$), а среднее значение F силы взаимодействия поверхностей (в расчете на 1 см^2 поверхности) равно $F = n_1 F_1$, где n_1 — концентрация зарядов q_1 . Таким образом,

$$F(h) = -2\pi n_1 n_2 g_2 \int_0^\infty \frac{\partial \varphi_1}{\partial h} e^{-q_2 \varphi_1 / \theta} r dr, \quad (4)$$

и задача сводится к нахождению потенциала $\varphi_1(r, h)$. Рассмотрим с этой целью две полубесконечные среды с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 , разделенные прослойкой с диэлектрической проницаемостью ϵ . Распределение потенциала, создаваемого точечным зарядом q , находящимся в начале координат, описывается системой уравнений

$$\Delta \varphi = -\frac{2\pi}{\epsilon} q \delta(r) \delta(z), \quad \Delta \varphi_i = 0, \quad i=1, 2, \quad (5)$$

(здесь $\delta(r)$ и $\delta(z)$ — дельта-функции Дирака) с граничными условиями

$$\varphi = \varphi_i, \quad \epsilon \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \epsilon_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial z}, \quad z = z_i, \quad i=1, 2, \quad (6)$$

где z_1 и z_2 — координаты плоскостей раздела.

Производя преобразование Фурье в плоскости (xy)

$$\varphi(r, z) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \psi(k, z) e^{ihr} e^{i\theta} k dk d\theta, \quad (7)$$

где k — волновой вектор, ψ — трансформанта Фурье, после несложных вычислений находим

$$\psi(k, z) = \frac{q}{2\pi \epsilon k} \frac{1 + \alpha_2 e^{2kz_1}}{1 - \alpha_1 \alpha_2 e^{-2k(z_2 - z_1)}} [e^{-kz} + \alpha_1 e^{-k(2z_2 - z)}], \quad (8)$$

$$0 \leq z \leq z_2;$$

$$\alpha_i = (\epsilon - \epsilon_i) / (\epsilon + \epsilon_i). \quad (9)$$

Так как нас интересует только потенциал в плоскости II, создаваемый зарядом q_1 , находящимся в плоскости I, то, полагая в (8) $z_1 = 0$, $z_2 = h$, $q = q_1$, получаем

$$\psi(k, h) = \frac{q_1 (1 + \alpha_1) (1 + \alpha_2) e^{-kh}}{2\pi \epsilon k (1 - \alpha_1 \alpha_2 e^{-2kh})} = \frac{q_1 (1 + \alpha_1) (1 + \alpha_2)}{2\pi \epsilon k} \sum_{j=0}^{\infty} (\alpha_1 \alpha_2)^j e^{-kh(2j+1)}. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (7), после соответствующих преобразований находим

$$\varphi_1(r, h) = \frac{q_1(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)}{\varepsilon} \sum_{j=0}^{\infty} [(\alpha_1\alpha_2)^j / \sqrt{r^2 + h^2(2j+1)^2}]. \quad (11)$$

Подставим (11) и (4) и обозначим $\rho=r/h$, $\sigma_i=q_i n_i$, $k_j=\sqrt{\rho^2+(2j+1)^2}$. Тогда

$$F(h) = \frac{2\pi\sigma_1\sigma_2}{\varepsilon} (1+\alpha_1)(1+\alpha_2) \times \\ \times \int_0^{\infty} \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(2j+1)^2 (\alpha_1\alpha_2)^j}{k_j^3} \right] \exp \left[-\frac{q_1 q_2 (1+\alpha_1)(1+\alpha_2)}{\varepsilon \theta h} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\alpha_1\alpha_2)^j}{k_j} \right] \rho d\rho. \quad (12)$$

Эта формула и представляет собой решение поставленной задачи. В некоторых случаях ее можно значительно упростить. Например, если расстояния h гораздо больше бьеррумовского радиуса

$$h_0 = q^2 / \varepsilon \theta, \quad q^2 = |q_1 q_2|,$$

т. е. в данном случае больше расстояния, на котором энергия кулоновского взаимодействия находящихся на одной нормали зарядов q_1 и q_2 равна энергии теплового движения (в воде при комнатной температуре $h_0 \approx 7 \text{ \AA}$, в воздухе $h_0 \sim 500 \text{ \AA}$), то экспонента в (12) может быть разложена по степеням h_0/h . После интегрирования и суммирования зарядов это дает:

$$F/F_0 \approx \pm \frac{(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)}{(1-\alpha_1\alpha_2)^2} \left[(1+\alpha_1\alpha_2) \mp \frac{(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)}{2} \frac{h_0}{h} + \dots \right], \quad (13)$$

где $F_0 = 2\pi\sigma_1\sigma_2/\varepsilon$; верхние знаки соответствуют случаю, когда $q_1 q_2 > 0$, а нижние — $q_1 q_2 < 0$. Как видно из формулы (13), при сближении поверхностей I и II сила взаимодействия убывает при $q_1 q_2 > 0$ и растет (по абсолютной величине) при $q_1 q_2 < 0$. Если произведение $\alpha_1\alpha_2$ мало (заметим, что всегда $|\alpha_1\alpha_2| < 1$, так как по определению (9) $|\alpha_i| < 1$), то в (12) можно ограничиться в каждой из сумм первым членом ряда — это означает, что при расчете потенциала мы принимаем во внимание только заряд q_1 , его изображение в плоскости I, а также изображение этой пары в плоскости II. В таком случае интегрирование (12) дает

$$F \approx 2\pi n_1 n_2 \theta h \{1 - \exp[-q_1 q_2 (1+\alpha_1)(1+\alpha_2)/\varepsilon \theta h]\}. \quad (14)$$

Если хотя бы одна из величин α_i равна нулю, то формула (14), в рамках сделанных допущений, является точной. В противном случае, разлагая (14) в ряд по степеням $1/h$ и сравнивая результат с (13), легко убедиться, что разница между ними даже при $|\alpha_1\alpha_2| = 0,1$ превосходит 30%.

Полученные формулы можно попытаться использовать для качественной оценки сил, действующих между коллоидными частицами, заряд которых имеет адсорбционную природу, на очень малых расстояниях между ними. Известно, что поверхностный заряд частиц всегда полностью компенсируется их диффузным зарядом, так что как в одиночных, так и во взаимодействующих двойных слоях имеет место электронейтральность. При сближении частиц диффузный заряд вытесняется из зазора, а электронейтральность сохраняется за счет перехода части противоположно заряженных ионов на поверхности частиц, которые оказываются практически электронейтральными; взаимодействие между ними можно оценить с помощью формулы (13) или (14). Полагая, что концентрации положительных и отрицательных зарядов в обеих плоскостях одинаковы и равны n , а величины зарядов равны $\pm q$, складывая формулу (14) при $q_1 q_2 = -q^2$ с ней же самой при $q_1 q_2 = q^2$, найдем силу взаимодействия положительных зарядов I со всеми зарядами плоскости II. Точно такая же сила действует и на отрицательные

заряды плоскости I. Поэтому полная сила взаимодействия оказывается притяжением, равным

$$F \simeq -16\pi n^2 \theta h \operatorname{sh}^2 [q^2(1+\alpha)^2/2\epsilon\theta h]. \quad (15)$$

Эта сила, вероятно, служит одной из причин старения скоагулированных золей. В самом деле, расчеты взаимодействия одинаково заряженных коллоидных частиц, произведенные в предположении равномерно размазанного заряда, при определенных условиях приводят к выводу о невозможности необратимой коагуляции гидрофобных золей. Обратимость действительно имеет место для многих свежескоагулированных золей ⁽⁴⁾. Однако после добавления соответствующего количества электролита практически все гидрофобные золи с течением времени оказываются скоагулированными необратимо ⁽⁴⁾, что, по-видимому, связано с постепенным выдавливанием диффузного ионного заряда из зазора между частицами и с соответствующим изменением знака электростатических сил.

Условие применимости предложенного метода заключается в том, что бьеррумовский радиус h_0 должен быть много меньше среднего расстояния $l=1/\sqrt{n}$ между зарядами, что в воде дает $l \gg 7 \text{ \AA}$.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, т. 88, 777 (1953). ² И. С. Жигулева, В. П. Смилга, Сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, стр. 220. ³ Е. И. Кац, ЖЭТФ, т. 60, 1172 (1971). ⁴ G. Frens, Reversibility of irreversible Colloids, Thesis, Utrecht, 1968.