УДК 544.77.022.54

ЭФФЕКТИВНОЕ ПАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ С ПОСТОЯННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЧАСТИЦ

© 2014 А.Ф. Низаметдинов, П.Е. Дышловенко

Ульяновский государственный технический университет

Поступила в редакцию 12.11.2014

Рассматривается электростатическое взаимодействие в электрически стабилизированных коллоидных системах в рамках однокомпонентной модели. Сила эффективного парного взаимодействия вычисляется на основе численного решения уравнения Пуассона-Больцмана для двух частиц с постоянным потенциалом на поверхности. Предложено простое аналитическое выражение для аппроксимации полученных результатов.

Ключевые слова: *коллоид, эффективное парное взаимодействие, уравнение Пуассона-Больцмана, теория ДЛФО*

Электрически стабилизированные коллоидные системы представляют собой суспензии заряженных частиц твердой фазы в растворе электролита. Частицы имеют размер порядка одного микрометра или менее. В последнее время к коллоидам также относят системы, частицы в которых могут иметь сложную структуру и даже являться живыми организмами. Подобные объекты широко представлены в химической промышленности, фармацевтике, парфюмерии и медицине. Они также представляют интерес как возможная основа для создания фотонных кристаллов [1-3]. Одним из способов описания электрически стабилизированных коллоидных систем является однокомпонентная модель [4], в рамках которой сложное взаимодействие частиц и ионов электролита сводится к эффективному парному взаимодействию только частиц между собой. Наиболее известным эффективным парным потенциалом взаимодействия сферических коллоидных частиц является потенциал теории Дерягина-Ландау- Фервея-Овербека (ДЛФО) [5, 6]. Этот потенциал имеет форму потенциала Юкавы и записывается следующим образом:

$$\beta U(r) = Z^2 \lambda_B \left(\frac{\exp(\kappa a)}{1+\kappa a} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r}, \qquad (1)$$

где a – радиус частиц, r – расстояние между частицами от центра до центра, Z – заряд частиц, λ_B – длина Бьеррума, κ^{-1} - длина Дебая и β=1/kT – температурный параметр. Несмотря на то, что потенциал ДЛФО хорошо зарекомендовал себя при описании и моделировании коллоидных систем, наблюдаются отклонения от этого потенциала, в частности, в случае малых межчастичных расстояний. Более полно электростатические взаимодействия в электрически стабилизированных коллоидных системах описываются с помощью нелинейного дифференциального уравнения Пуассона-Больцмана (ПБ) [7]:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i z_i q_e n_{0i} \exp\left(-z_i q_e \varphi / kT\right), \qquad (2)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость электролита, q_e – элементарный заряд, z_i – валентность i-ой компоненты электролита, n_{0i} – объемная концентрация i-ой компоненты электролита в объеме, то есть в области вдали от заряженных частиц, где потенциал принимается равным нулю, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Правая часть этого уравнения представляет собой сумму факторов Больцмана по числу компонент электролита, описывающую распределение ионов в среднем электростатическом поле с потенциалом φ. В рамках этого подхода распределение электростатического потенциала в системе находится как решение надлежащим образом определенной краевой задачи для уравнения (2). На основе полученного решения затем могут быть найдены сила и энергия эффективного взаимодействия коллоидных частиц.

В данной работе исследуется эффективное взаимодействие двух сферических частиц с постоянным электрическим потенциалом на их поверхности. Для нахождения парного потенциала формулируется и решается соответствующая

Низаметдинов Азат Фаатович, аспирант. E-mail: anizametdinov@gmail.com
Дышловенко Павел Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент. E-mail: p.dyshlovenko@mail.ru

краевая задача для уравнения (2). В результате получена зависимость силы эффективного парного взаимодействия в широком диапазоне межчастичных расстояний, а также найдена простая аналитическая формула для ее аппроксимации.

Для вычисления силы парного взаимодействия решалась задача для двух сферических частиц в цилиндрической полости. Размеры полости выбирались достаточно большими, для того чтобы исключить влияние стенок полости на межчастичное взаимодействие. За счет осевой симметрии задача сводится к двумерной при использовании цилиндрической системы координат. Учет зеркальной симметрии относительно медианной плоскости позволяет дополнительно сократить область задачи. На рис. 1 показана окончательная геометрия задачи с учётом всех симметрий: две частицы радиуса a расположены на межцентровом расстоянии r вдоль оси OZ. Рассматривается бинарный симметричный одновалентный электролит, для которого путем введения длины Дебая $\kappa^{-1} = \left(2n_0 q_e^2 / \varepsilon_0 \varepsilon kT\right)^{-1/2}$ для измерения длины и величины kT/q_e для измерения электрического потенциала уравнение (2) приводится к безразмерной форме:

$$\nabla^2 \varphi = \operatorname{sh}\varphi \,. \qquad (3)$$

На поверхности частицы поддерживается постоянный потенциал φ_0. Это соответствует заданию граничного условия Дирихле на поверхности частицы:

$$\varphi\big|_{\Gamma} = \varphi_0 \,. \qquad (4)$$

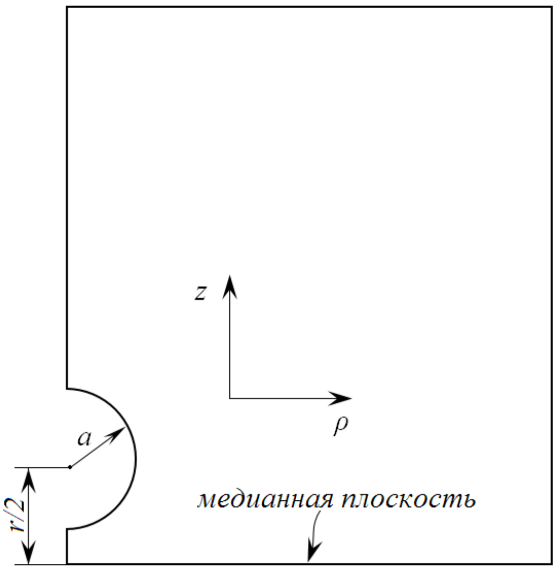

Рис. 1. Геометрическая область для задачи определения парного взаимодействия частиц

На остальных границах задается однородное граничное условие Неймана:

$$\left.\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right|_{\Gamma} = 0 \,. \qquad (5)$$

Условие (5) означает равенство нулю нормальной компоненты электрического поля. На медианной плоскости это условие выполняется в силу зеркальной симметрии, а на внешних границах – в силу их удаленности.

В цилиндрических координатах уравнение (3) принимает вид:

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho}\right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \operatorname{sh}\varphi \,. \qquad (6)$$

Уравнение (6), граничные условия (4) и (5), а также геометрическая область, показанная на рис. 1, определяют краевую задачу, которая решалась численно методом конечных элементов с неоднородными треугольными сетками с использованием метода Ньютона. Сила межчастичного взаимодействия $\mathbf{f}$, которая при всех значениях межчастичного расстояния является силой отталкивания, вычислялась с помощью полученного решения для электрического потенциала φ следующим образом:

$$\mathbf{f} = \oint_{\Sigma} \left[\mathbf{E} \otimes \mathbf{E} - \left(\frac{1}{2}\mathbf{E}^2 + \operatorname{ch}\varphi - 1 \right) I \right] \cdot \mathbf{n} \, d\Sigma \,. \qquad (7)$$

Здесь $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ – электрическое поле, I — единичная матрица, $\mathbf{n}$ – вектор внешней единичной нормали к поверхности интегрирования, а выражение в квадратных скобках представляет собой фундаментальный тензор напряжений, связанный с уравнением ПБ (3). Интегрирование в (7) осуществлялось по медианной поверхности. Исследовалась система с параметрами R=1 и φ_0=2. На рис. 2 точками показаны вычисленные значения силы взаимодействия для различных расстояний между частицами.

Анализ графика силы взаимодействия показывает, что в окрестности r = 0,3 на нём находится точка перегиба. Потенциал в форме Юкавы, как аппроксимационная формула, имеет всего два подгоночных параметра, а его производная не имеют точек перегиба, поэтому с помощью потенциала Юкавы не удаётся получить удовлетворительную аппроксимацию экспериментальных данных во всем диапазоне межчастичных расстояний. Хорошее качество аппроксимации оказалось возможным получить с помощью простого аналитического выражения с четырьмя параметрами, явно учитывающего наличие точки перегиба:

$$f(r) = c_1 e^{-a_1(r-2a)} - c_2 e^{-a_2(r-2a)}. \qquad (8)$$

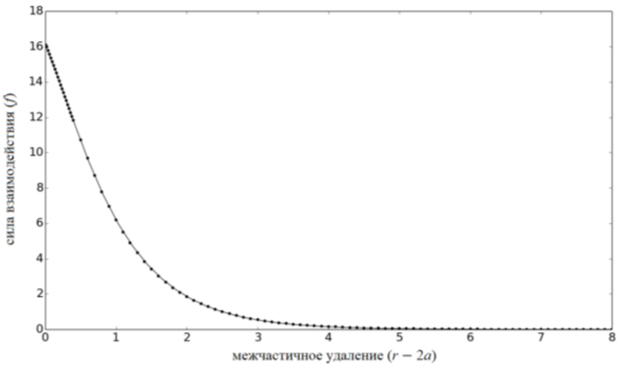

Рис. 2. Зависимость модуля силы эффективного парного взаимодействия от межчастичного удаления *r-2a* для системы с R=1 и φ_0=2, точки – результат решения краевой задачи, линия – аппроксимация

Результат аппроксимации показан на рис. 2. Подбор параметров в (8) осуществлялся стандартным методом наименьших квадратов. Результаты представлены в табл. 1; величины ошибок соответствуют доверительной вероятности 0,95. Результирующая модель имеет стандартное отклонение 0,13 и коэффициент детерминации R^2=0,999995.

Таблица 1. Параметры аппроксимации

a_1	1,255±0,004
c_1	23,16±0,19
a_2	2,87±0,04
c_2	7,02±0,19

Выводы: совокупность полученных результатов позволяет заключить, что сила эффективного парного взаимодействия двух частиц с постоянным потенциалом может быть аппроксимирована с высокой точностью простым аналитическим выражением типа (8). Это выражение существенно отличается от классического потенциала теории ДЛФО. Достоинством аппроксимационной формулы (8) является ее способность адекватно описывать силу взаимодействия на самых малых межчастичных расстояниях, вплоть до касания. Ранее подобный результат был получен для модели частиц с постоянной поверхностной плотностью заряда [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Joannopoulos, J.D.* Photonic crystals putting a new twist on light / *J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S.H. Fan* // Nature. 1997. V. 386. P. 143-149.
2. *Горелик, В.С.* Оптика глобулярных фотонных кристаллов // Квантовая электроника. 2007. Т. 37, №5. С. 409-432.
3. *Горелик, В.С.* Трёхмерные фотонные кристаллы - новые материалы для нелинейной оптики / *В.С. Горелик, А.Д. Кудрявцева, М.В. Тареева, Н.В. Чернега* // Труды Десятой юбилейной межд. науч.-техн. конф. «Оптические методы исследования потоков». – М., 2009. С. 42-45.
4. *Belloni, L.* Colloidal interaction // J. Phys. Condens. Matter. 2000, N. 12. P. R549-R587.
5. *Дерягин, Б.В.* Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов / *Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау* // ЖЭТФ. 1941. Т. 11, №2. С. 802-821.
6. *Verwey, E.J.W.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids / *E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek*. – Amsterdam : Elsevier, 1948. P. 205.
7. *Дерягин, Б.В.* Поверхностные силы / *Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер.* М.: Наука, 1985. 398 с.
8. *Титаренко, Ю.Г.* Эффективное парное взаимодействие в электрически стабилизированных коллоидных системах с постоянным зарядом частиц / *Ю.Г. Титаренко, Е.В. Гладкова, П.Е. Дышловенко, А.Ф. Низаметдинов* // Радиотехника. 2012. № 9. С. 76-79.

EFFECTIVE PAIR INTERACTION IN CHARGE STABILIZED COLLOIDAL SYSTEMS WITH A CONSTANT POTENTIAL OF THE PARTICLES

© 2014 A.F. Nizametdinov, P.E. Dyshlovenko

Ulyanovsk State Technical University

Electrostatic interaction in charge stabilized colloidal systems is considered within the framework of a one-component model. The force of effective pair interaction is calculated on the base of the numerical solution of Poisson-Boltzmann equation for two particles with a constant potential on the surface. A simple analytical expression is proposed for approximation of the obtained results.

Key words: *colloids, effective pair interaction, Poisson-Boltzmann equation, DLVO theory*

Azat Nizametdinov, Post-graduate Student. E-mail: anizametdinov@gmail.com; Pavel Dyshlovenko, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor. E-mail: p.dyshlovenko@mail.ru