

ЭКРАНИРОВКА СИЛЬНОЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин*

*Научный центр волновых исследований,
Институт общей физики Российской академии наук им. А. М. Прохорова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 сентября 2002 г.

Предложена модифицированная модель Пуассона–Больцмана, позволяющая количественно описать экранировку сильнозаряженных макрочастиц в жидких растворах электролитов $Z : Z$, когда параметр $B = ZeQ_0/\varepsilon RT \gg 1$ (Q_0 — поверхностный электрический заряд, T — температура, ε — диэлектрическая проницаемость раствора, Z — валентность ионов), при условии, что раствор достаточно слабый: $\kappa R \equiv (8\pi Z^2 e^2 n_{i0}/\varepsilon T)^{1/2} R \ll 1$ (n_{i0} — равновесная плотность ионов). Предполагается, что заряд макрочастицы Q_0 возникает в результате адсорбции на ее поверхности ионов определенного знака. Получены количественные критерии разделения растворенных ионов на способных и не способных к адсорбции. Для водных растворов адсорбционный механизм всегда приводит к значениям $B \gg 1$. Показано, что для таких растворов при всех $Z \geq 1$ должен наблюдаться эффект инверсии заряда, предсказанный ранее другими авторами на основе других моделей. Рассмотрено влияние на экранировку макрочастиц их броуновского движения. Показано, что возникающие в результате такого движения вязкие силы приводят к периферийному разрушению («смыванию») экранирующей ионной оболочки макрочастиц и, как следствие, к нарушению их электронейтральности. При этом возникают два типа противоположно заряженных компаунд-частиц: мелких с радиусами, близкими к R , и крупных с радиусами $\gg R$, причем знак заряда последних противоположен знаку Q_0 . Для обоих типов ионов компаунд-частиц оказывается справедливым «закон равномерного распределения» средней энергии их электрического поля, выражающийся формулой (29). Отдельно рассмотрена задача ионной экранировки газовых пузырьков, сопровождающейся образованием бабстонов (bubbles stabilized by ions). Показано, что в чистой воде и водных растворах электролитов радиус бабстонов R независимо от плотности ионов n_{i0} равен 14 нм; от n_{i0} зависит плотность самих бабстонов n_b , спонтанно возникающих в равновесных условиях.

PACS: 61.20.Qg

1. ВВЕДЕНИЕ

Макрочастица (в частности, газовый пузырек), находящаяся в жидком растворе электролита, благодаря тем или иным физико-химическим процессам на ее поверхности приобретает электрический заряд Q_0 . В равновесных условиях этот заряд экранируется ионной оболочкой с плотностью электрического заряда $\delta(\mathbf{r})$. Рассматриваем далее только сферические частицы с радиусом R и соответственно считаем плотность $\delta(\mathbf{r})$ сферически-симметричной. Условие экранировки (квазинейтральности) представля-

ем в виде

$$Q_0 + 4\pi \int_R^\infty r^2 \delta(r) dr = 0 \quad (1)$$

(r — расстояние от центра частицы). В зависимости от значения параметра $B = ZeQ_0/\varepsilon RT$ (далее предполагается, что $Q_0 > 0$ и рассматривается бинарный $Z : Z$ раствор, Z — валентность растворенных ионов, e — элементарный заряд, T — температура в энергетических единицах, ε — диэлектрическая проницаемость жидкости; используется гауссова система единиц) частицы можно разделять на слабозаряженные, когда $B \ll 1$, и сильнозаряженные, когда $B \gg 1$.

В случае $B \ll 1$ на основании уравнения Пуас-

*E-mail: nbunkin@orc.ru

сона–Больцмана в приближении Дебая–Хюккеля для распределения плотности заряда $\delta(r)$ получается известный результат [1], удовлетворяющий условию (1)

$$\delta(r) = -\frac{Q_0 \kappa^2}{4\pi(1 + \kappa R)} \frac{e^{-\kappa(r-R)}}{r}, \quad r \geq R, \quad (2)$$

$$\kappa = a_D^{-1} = \sqrt{8\pi Z^2 e^2 n_{i0} / \varepsilon T} = Z \sqrt{8\pi l_B / n_{i0}}. \quad (2a)$$

Здесь $l_B = e^2 / \varepsilon T$ — длина Бьеррума (для воды при комнатной температуре $l_B = 7 \text{ \AA}$), a_D — дебаевский радиус, n_{i0} — равновесная плотность ионов (при $r = \infty$). Существенной особенностью слабозаряженных частиц является то, что, как следует из уравнения (2), при всех значениях $r \geq R$ плотность $\delta(r)$ имеет знак, противоположный знаку поверхностного заряда Q_0 , т. е. в экранирующей ионной оболочке всегда преобладают противоионы (ионы, адсорбированные на поверхности частицы, будем называть побочными и зарядообразующими ионами). Как следствие, это приводит к тому, что ионная экранировка заряженной макрочастицы, согласно (1), не может наступать при конечных значениях радиуса r . Это обстоятельство долгое время вне всякой связи со значениями параметра B не подвергалось сомнению со стороны специалистов по коллоидным системам. В последние годы, однако, появились экспериментальные данные, явно противоречащие представлению об экранирующей ионной оболочке с абсолютным преобладанием противоионов. Прежде всего — это экспериментальное доказательство при определенных условиях факта притяжения одинаково заряженных макрочастиц в водных растворах электролитов [2–4], что не согласуется с теорией Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (DLVO) [5, 6], основанной на дебаевской экранировке (2). К такого рода противоречащим фактам относятся также и недавние экспериментальные данные по электрофорезу макрочастиц в растворах различных электролитов, указывающие на неоднозначную зависимость электрофоретической подвижности частиц от знака их поверхностного заряда [7–9]. Конкретным примером такого противоречия является ситуация, сложившаяся со стабильными газовыми пузырьками (бабстонами) в чистой воде. Согласно работам [10, 11], такие пузырьки должны нести положительный поверхностный заряд адсорбированных ионов H^+ , экранируемый обоими типами собственных водных ионов OH^- и H^+ . Вместе с тем эксперименты по электрофорезу пузырьков в чистой воде указывают на отрицательный знак их заряда. Из этих данных, в противоречии с [10, 11], делается вывод о том, что

в чистой воде на поверхности пузырьков адсорбируются ионы OH^- .

Наличие отмеченных противоречий, а также и других фактов, вызвало большой поток теоретических работ [11, 12], в которых предсказывается так называемый эффект инверсии (или сверхэкранировки) заряда макрочастиц в водных растворах электролитов. Эффект заключается в том, что для сильнозаряженных частиц распределение $\delta(r)$ плотности заряда в ионной оболочке с ростом r может изменять свой знак. При этом знак полного заряда внутри сферы с некоторым конечным значением радиуса $r > R$,

$$Q(r) = Q_0 + 4\pi \int_R^r x^2 \delta(x) dx, \quad (3)$$

может инвертироваться, т. е. $\text{sign } Q(r) = -\text{sign } Q_0$. Существование такого эффекта открывает широкие возможности в интерпретации экспериментальных фактов, о которых говорилось выше. В цитированных работах развиваются теоретические представления, согласно которым при достаточно больших значениях B на поверхности макрочастицы может происходить конденсация противоионов с образованием двумерной сильнокоррелированной жидкости. При этом плотность заряда (на единицу площади) такой жидкости в определенных условиях может превышать (по абсолютной величине) неэкранированную (исходную) поверхностную плотность $Q_0 / 4\pi R^2$, что и является основной причиной инверсии заряда. Экранирование самого инвертированного заряда, согласно этим работам, может с успехом описываться на основании уравнения Пуассона–Больцмана.

Важной для прояснения деталей эффекта инверсии заряда явилась работа [13], в которой приводятся результаты численного счета по изучению структуры экранирующей ионной оболочки сильнозаряженной макрочастицы в водном растворе соли. Предполагалось, что заряд $Q_0 = 20e$, а ионный раствор соли — бинарный 2 : 2 или 1 : 1. При этом параметр $B = ZeQ_0 / \varepsilon RT \equiv 20Z(l_B / R)$, а следовательно, для растворов 2 : 2 и 1 : 1 параметр B был соответственно равен $280 / R(\text{\AA})$ и $140 / R(\text{\AA})$. При вычислении учитывалось только кулоновское взаимодействие растворенных ионов между собой и с заряженной частицей при $T = 300 \text{ K}$. При различных концентрациях обоих типов растворов были использованы только три значения параметра B : $B = 14$ (раствор 2 : 2; $R = 20 \text{ \AA}$ и раствор 1 : 1; $R = 10 \text{ \AA}$), $B = 22.4$ (раствор 2 : 2; $R = 12.5 \text{ \AA}$) и $B = 28$ (раствор 2 : 2; $R = 10 \text{ \AA}$). Основным результатом этой

работы таков: при $B = 14$ инверсия заряда отсутствует; при $B = 22.4$ и 28 инверсия присутствует. При этом существенно, что смена знака заряда $Q(r)$ всегда происходит не скачкообразно, как это должно следовать из представлений об образовании двумерной поверхностной жидкости противоионов, а в результате плавного стремления $Q(r)$ к нулю при $r \rightarrow R + \Delta r$, где Δr — масштаб значительного убывания (примерно втрое) объемной плотности противоионов близи поверхности частицы (на самой поверхности их плотность максимальна, но конечна). Таким образом, результаты работы [14] указывают на то, что, во-первых, эффект инверсии действительно носит пороговый характер по параметру B . Во-вторых, инверсия заряда происходит не на самой поверхности частицы, а в результате постепенного перемешивания с увеличением $(r - R)$ противоионов с побочными ионами. Для достаточно больших B такое перемешивание приводит к превалированию побочных ионов, т. е. к изменению знака плотности заряда $\delta(r)$ и возникновению инверсии заряда $Q(r)$. Эти выводы дают основания отказаться от модели эффекта инверсии, исходящей из представлений о поверхностной конденсации противоионов (образования двумерной жидкости), и рассмотреть другую модель, свободную от таких представлений. Такая модель предлагается в настоящей работе применительно к случаю достаточно слабых растворов электролитов, когда параметр $\zeta \equiv \kappa R \ll 1$. При этом мы исходим из того, что заряд макрочастицы Q_0 возникает в результате адсорбции на ее поверхности одного из двух типов растворенных в жидкости ионов (раствор $Z : Z$). Для газовых пузырьков возможность такого ионно-адсорбционного механизма возникновения Q_0 подробно рассмотрена нами в работе [11]. В настоящей работе на другой (в отличие от [11]) теоретической основе мы рассмотрим возможности ионно-адсорбционного механизма для сферических макрочастиц, образованных из произвольного диэлектрика с проницаемостью $\varepsilon_p \ll \varepsilon$ (например, твердые диэлектрические шарики, капли масла, газовые пузырьки в водных растворах). Под «макроскопическими» всюду далее понимаются частицы, для которых $R \gg 3\delta_l \sim (0.3-1.0)$ нм (δ_l — радиус молекулы жидкости). По мере построения модели это условие далее будет уточняться, но во всяком случае речь будет идти о нанометровых и более крупных частицах. Основным результатом этого рассмотрения (разд. 2) таков: макрочастицы, находящиеся в жидком ионном растворе и способные стабильно адсорбировать на своей поверхности ионы, всегда оказываются сильнозаряженными ($B \gg 1$)

и тем самым их ионное экранирование всегда отличается от дебаевского (2). Сформулированы количественные условия селекции растворенных ионов в отношении возможности их стабильной адсорбции. Раздел 3 посвящен количественному рассмотрению предлагаемой модели экранировки сильнозаряженных частиц, в нем получены условия возникновения эффекта инверсии заряда. В разд. 4 рассматривается влияние на экранировку макрочастиц их теплового (броуновского) движения. Следует особо отметить, что, хотя речь всюду идет о жидких растворах электролитов, полученные в работе результаты в равной мере относятся и к чистым жидкостям, обладающим ионной проводимостью. В частности, это касается чистой (например, дистиллированной) воды, содержащей лишь собственные ионы H^+ и OH^- , существование которых обусловлено тепловой электролитической диссоциацией молекул H_2O .

2. СИЛЬНОЗАРЯЖЕННЫЕ МАКРОЧАСТИЦЫ — РЕЗУЛЬТАТ АДСОРБЦИИ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРЕННЫХ ИОНОВ ОПРЕДЕЛЕННОГО ЗНАКА

Если поверхностный заряд Q_0 частицы обусловлен адсорбцией на ее поверхности ионов с зарядом $Ze > 0$, то параметр

$$B = ZeQ_0/\varepsilon RT = 4\pi Z^2 l_B R \gamma_i^{AD} \approx \approx 9Z^2 \bar{R} \gamma_i^{AD} (\text{нм})^{-2}, \quad (4)$$

где γ_i^{AD} — поверхностная плотность адсорбированных ионов, $\bar{R} \equiv R$ [нм] — здесь и всюду далее радиус частицы, выраженный в нанометрах. Последнее равенство в (4) относится к водным растворам при комнатной температуре. Из него видно, что при $\gamma_i^{AD} \geq 10^{14} \text{ см}^{-2} = 1 \text{ нм}^{-2}$ и $\bar{R} > 1$ параметр $B \gg 1$ независимо от валентности Z^1 .

Возможность адсорбции иона на поверхности жидкости, покрывающей макрочастицу, обусловлена существованием энергии притяжения между ионом и нейтральной микрочастицей (атомом или молекулой), как известно, равной $(-\beta q^2/2r^4)$, где β — электронная поляризуемость нейтральной частицы, q — заряд иона, r — расстояние между ионом и частицей. В нашем случае следует полагать $q = Ze$, а $r = (\delta_l + \delta_i)$, где δ_i — радиус

¹⁾ Заметим, что всюду далее часто без конкретных оговорок все численные оценки будут относиться к водным растворам при комнатной температуре.

иона. Энергия адсорбции U_{AD} при этом определяется максимальным (по абсолютной величине) значением такой энергии, которое соответствует притяжению иона одновременно к трем поверхностным молекулам жидкости с образованием тетраэдра с плотной упаковкой²⁾. Таким образом, можно полагать $U_{AD} = (3/2)Z^2e^2\beta/\delta_0^4$, где $\delta_0 = (\delta_l + \delta_i)$. При $\delta_0 \sim 3 \text{ \AA}$, $\beta \sim 10^{-24} \text{ см}^3$ имеем $U_{AD} \sim (Z/2)^2 \text{ эВ/ион} \approx 5Z^2 \text{ ккал/моль}$ — типичное значение энергии адсорбции на поверхности жидкости. Энергия десорбции $U_D = U_{AD} - U_L$, где U_L — энергия активации адсорбции, определяемая энергией латерального кулоновского взаимодействия адсорбированных ионов, расположенных в центрах адсорбции. Эту энергию следует полагать равной $U_L = Z_0(Ze)^2/[(\varepsilon/2)d]$, где Z_0 — координационное число таких центров, d — расстояние между ближайшими центрами. Увеличение U_L вдвое по сравнению с обычной энергией кулоновского взаимодействия (член $(\varepsilon/2)$ вместо ε) связано с тем, что взаимодействующие заряды (ионы) находятся на самой поверхности жидкости³⁾. Значения Z_0 и d определяются нами из условия того, что упаковка молекул жидкости на поверхности макрочастицы близка к плотной, и тем самым они образуют двумерную гексагональную решетку. Это условие, конечно, идеализирует поверхность самой макрочастицы, предполагая ее лишенной микроструктуры. Согласно таким представлениям равномерное распределение центров адсорбции с максимальной поверхностной плотностью должно соответствовать их расположению в узлах (лунках) такой решетки при расстоянии между центрами $d = 2\sqrt{3}\delta_l$. Это значение d есть минимальное расстояние, при котором каждая из трех молекул жидкости в тетраэдре может взаимодействовать только с одним ионом и тем самым обеспечивается максимальная энергия U_{AD} . Каждый адсорбированный ион (центр адсорбции) при этом находится в центре своей ячейки Вигнера-Зейтца с минимально возможной площадью $S_{WS} = (\sqrt{3}/2)d^2 = 6\sqrt{3}\delta_l^2$. Для гексагональной решетки $Z_0 = 6$, и поэто-

²⁾ В модели твердых шаров такое расположение иона отвечает его расположению в «лунке» поверхностного слоя молекул — шаров.

³⁾ При этом используется известный результат электростатики [15], согласно которому энергия взаимодействия двух зарядов q , находящихся на плоской поверхности полупространств с диэлектрическими проницаемостями ε и ε_p и отстоящих друг от друга на расстоянии d , равна $2(q^2/d)/(\varepsilon + \varepsilon_p)$. Применимость этого результата к рассматриваемому случаю обусловлена общим требованием модели $R \gg d$ и предположением, что $\varepsilon_p \ll \varepsilon$.

му энергия $U_L = 2\sqrt{3}Z^2e^2/(\varepsilon\delta_l)$, а для энергии десорбции получаем

$$U_D = U_{AD} - U_L = U_D^0 \left(1 - \frac{4A}{\sqrt{3}}\alpha_0^4\right), \quad (5)$$

где $U_D^0 = [(3/2)Z^2e^2/(\varepsilon\delta_l)](1/A\alpha_0^4)$, $A = \delta_i^3/\varepsilon\beta$, $\alpha_0 = (1 + \delta_i/\delta_l)$. Для существования адсорбции необходимо, чтобы выполнялось условие $U_D > 0$ (т.е. чтобы существовал потенциальный барьер). При этом адсорбция стабильна, если отношение (U_D/T) достаточно велико. Из условия $U_D > 0$ получаем необходимое условие для отношения δ_i/δ_l :

$$\frac{\delta_i}{\delta_l} < \left(\frac{\sqrt{3}}{4A}\right)^{1/4} - 1. \quad (6)$$

Таким образом, согласно рассматриваемой модели, к адсорбции в принципе способны лишь те растворенные ионы, радиусы δ_i которых удовлетворяют условию (6). Причем, чем сильнее выполняется это условие, тем больше энергия U_D и, соответственно, тем стабильнее адсорбция. Следует заметить, что в условии (6) не входит валентность ионов Z ; от нее зависит лишь энергия U_D^0 . Для водных растворов $\delta_l = 1.23 \text{ \AA}$, $\beta = 1.47 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $\varepsilon = 81$, параметр $A = 1/64$ и условие (6) принимает вид

$$\delta_i/\delta_l < 1.29, \quad (6a)$$

т.е. в водных растворах в принципе способны к адсорбции лишь ионы с радиусами $\delta_i < 1.29\delta_l = 1.59 \text{ \AA}$. Например, в растворе NaCl (ионы Na^+ и Cl^-) и соли KCl (ионы K^+ и Cl^-) адсорбироваться могут только катионы Na^+ и K^+ , так как радиус аниона $\delta_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$, а $\delta_{\text{Na}^+} = 0.98 \text{ \AA}$, $\delta_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ \AA}$. Причем, согласно (5), для этих катионов энергия U_D соответственно равна 0.84 эВ и 0.24 эВ. При комнатных температурах это соответствует отношению $(U_D/T) \gg 1$, т.е. адсорбция этих катионов в воде всегда стабильна, а возникающий на макрочастице заряд Q_0 всегда положительный.

Интересен вопрос о возможности адсорбции собственных ионов H^+ и OH^- . Ионные радиусы $\delta_{\text{H}^+} = 0.62 \text{ \AA}$ и $\delta_{\text{OH}^-} = 1.53 \text{ \AA}$ ⁴⁾, т.е. в принципе

⁴⁾ Значения δ_{H^+} и δ_{OH^-} определены нами на основании экспериментальных данных об энергиях гидратации ΔG ионов H^+ и OH^- и с привлечением борновской модели гидратации. Согласно последней, $\Delta G_i = (Z^2e^2/2\delta_i)(1 - 1/\varepsilon)$. Для ионов H^+ $\Delta G_{\text{H}^+} = 264 \text{ ккал/моль}$ [16]. В воде $1/\varepsilon \ll 1$, и поэтому для эффективного радиуса ионов H^+ в воде можно полагать $\delta_{\text{H}^+} = e^2/2\Delta G_{\text{H}^+} = 0.62 \text{ \AA}$. Энергия гидратации ионов OH^- в воде $\Delta G_{\text{OH}^-} = 107 \text{ ккал/моль}$. Поэтому $\delta_{\text{OH}^-} = \delta_{\text{H}^+}/\Delta G_{\text{OH}^-} = 2.46\delta_{\text{H}^+} = 1.53 \text{ \AA}$.

могут адсорбироваться не только ионы H^+ , но и ионы OH^- . Однако, в то время как для ионов H^+ отношение $(U_D/T) \gg 1$, для ионов OH^- , согласно (5), отношение $(U_D/T) \approx 1.8$, т. е. их адсорбция нестабильна, и они в адсорбционном отношении не могут конкурировать с ионами H^+ . Это означает, что в чистой воде макрочастицы должны заряжаться положительно. Заметим, что выводы по приведенным конкретным примерам совпадают с изложенными в работе [11].

Принятые представления о расположении центров адсорбции ионов позволяют сразу определить поверхностную плотность γ_i^{AD} стабильно адсорбированных ионов: поскольку ячейки Вигнера-Зейтца плотно покрывают всю поверхность макрочастицы, то $\gamma_i^{AD} = 1/S_{WS}$, где $S_{WS} = 6\sqrt{3}\delta_l^2$ — площадь одной ячейки. Таким образом,

$$\gamma_i^{AD} = 1/6\sqrt{3}\delta_l^2. \quad (7)$$

Подчеркнем еще раз, что этот результат относится только к стабильной адсорбции, когда $(U_D/T) \gg 1$, и поэтому он не зависит ни от температуры раствора, ни от валентности ионов Z . Другими словами, если в жидкости с радиусами молекул δ_l растворены ионы, способные при данной температуре к стабильной адсорбции, то поверхностная плотность адсорбции при этом определяется формулой (7), причем независимо от плотности ионов n_{i0} . Последнее утверждение справедливо всегда, когда растворенные ионы являются собственными ионами жидкости, и поэтому их плотность определяется температурой T (и энергией электролитической диссоциации молекул жидкости) и не зависит от возможной их адсорбции на частицах. Если же ионы являются примесными (плотность собственных пренебрежимо мала), то в процессе адсорбции на частицах сохраняется только их полное число в единице объема, и поэтому плотность свободных ионов уменьшается. При этом сделанные выше утверждения справедливы только при условии, что плотность частиц в растворе $n_p \ll n_{i0}/(4\pi R^2\gamma_i^{AD}) \sim n_{i0}(\delta_l/R)^2$, т. е. что адсорбция не влияет на плотность n_{i0} растворенных ионов. Здесь следует еще заметить, что формула (7) не относится к газовым пузырькам, о чем речь пойдет в разд. 5. Для водных растворов $\delta_l = 1.23 \text{ \AA}$ и поэтому $\gamma_i^{AD} = 6.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а общее требование модели $R \gg 2\sqrt{3}\delta_l$ для таких растворов приводит к универсальному ограничению на допустимые размеры макрочастиц $R \geq 4 \text{ нм}$ (так как $2\sqrt{3}\delta_l = 0.43 \text{ нм}$). Приведенное значение γ_i^{AD} является характерным для большинства молекулярных жидкостей. Исключения составляют лишь неко-

торые органические жидкости с «гигантскими» молекулами, для которых значения γ_i^{AD} могут быть значительно меньше.

Результаты настоящего раздела подтверждают его название: если в растворе имеются ионы, способные к адсорбции на поверхности макрочастицы, т. е. удовлетворяющие условиям (6) и $(U_D/T) \gg 1$, то, согласно (4), они эту частицу всегда сильно заряжают ($B \gg 1$), причем независимо от концентрации самих ионов — от последней зависит только время установления адсорбции.

3. ЭКРАНИРОВКА СИЛЬНОЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Из условия квазинейтральности (1), которое должно соблюдаться при произвольных значениях B , следует, что ионный заряд $Q(r)$, заключенный внутри сферы радиусом $r > R$ (см. (3)), с ростом $(r - R)$ стремится к нулю. Это приводит к тому, что при достаточно больших значениях $(r - R)$ величина $Ze|Q(r)|/\epsilon rT$ становится малой по сравнению с единицей, а следовательно, плотность экранирующего ионного заряда $\delta(r)$ при таких $(r - R)$ должна иметь дебаевский вид, т. е. $(C/r)\exp[-\kappa(r - R)]$ (где κ определяется формулой (2а)). С другой стороны, как показано во Введении, согласно численному счету [14] при малых $(r - R)$ убывание $\delta(r)$ от максимального значения $\delta(R)$ должно иметь гораздо более быстрый, но плавный характер. На основании этих двух признаков поведения плотности $\delta(r)$ наше построение модели экранировки сильнозаряженных макрочастиц исходит из представления $\delta(r)$ во всем диапазоне значений $(r - R)$ в виде

$$\delta(r) = C_1 \frac{e^{-b(r-R)}}{r} + C_2 \frac{e^{-\kappa(r-R)}}{r}, \quad r \geq R, \quad (8)$$

где C_1 и C_2 — не зависящие от r параметры, которые необходимо определить. Как уже говорилось, будут рассматриваться только достаточно слабые растворы, для которых $\zeta \equiv \kappa R \ll 1$. Из дальнейшего будет видно, что, в соответствии со сказанным выше относительно поведения $\delta(r)$ при малых $(r - R)$, параметр $\xi \equiv bR$ оказывается порядка и больше единицы, и поэтому всегда $\zeta/\xi \ll 1$.

Подстановка (8) в (1) и учет граничного условия $C_1 + C_2 = R\delta(R)$ дает систему двух уравнений относительно C_1 и C_2 . Ее решение с точностью до членов $\sim \zeta^2$ имеет вид

$$C_1 = -\frac{Q_0 F}{4\pi R^2} \left(1 + \frac{f}{F}\zeta^2\right), \quad C_2 = \frac{Q_0 f}{4\pi R^2} \zeta^2, \quad (9)$$

где

$$F = -\frac{4\pi R^3 \delta(R)}{Q_0}, \quad f = F \frac{\xi + 1}{\xi^2} - 1. \quad (9a)$$

Для сильнозаряженных частиц плотность заряда на поверхности частицы $\delta(R)$ должна целиком определяться плотностью противоположно заряженных ионов $n_i(R)$, имеющих заряд $(-Ze)(\text{sign } \delta(R) = -\text{sign } Q_0)$. Поэтому $\delta(R) = -Zen_i(R)$, а параметр $F > 0$ и определяется формулой

$$F = \frac{4\pi R^3 Zen_i(R)}{Q_0}. \quad (10)$$

В (9) и (10) входят два пока неизвестных параметра — плотность противоположно заряженных ионов на поверхности $n_i(R)$ и $\xi = bR$.

Для определения $n_i(R)$ мы воспользуемся уравнением Больцмана

$$n_i(R) = n_{i0} \exp \left[\frac{Ze\varphi(R)}{T} \right]. \quad (11)$$

Здесь $\varphi(R)$ — потенциал электрического поля, создаваемого распределением зарядовой плотности $\delta(r)$ в форме (8). Так определенная плотность противоположно заряженных ионов $n_i(R)$ с увеличением B (а следовательно, и потенциала $\varphi(R)$) безгранично растет. Именно это обстоятельство послужило основным поводом для развития другими авторами представлений о конденсации противоположно заряженных ионов на поверхности частицы с образованием двумерной жидкости, о чем говорилось во Введении. Оставаясь в рамках рассматриваемой нами модели, будем исходить из того, что при $B \gg 1$ плотность противоположно заряженных ионов $n_i(R)$ достигает своего максимального, но конечного значения $n_i^{max}(R)$, которое зависит только от поверхностной плотности адсорбированных ионов γ_i^{AD} . При этом выражение (11) следует рассматривать как уравнение, определяющее значение $\varphi(R)$, которое в свою очередь, согласно (8), зависит от ξ , C_1 и C_2 , а, в конечном счете, на основании (9) и (10) — только от ξ и $n_i^{max}(R)$. В результате параметр ξ определяется через $n_i^{max}(R)$ и другие заданные параметры задачи.

Прежде всего определим зависимость $\varphi(R)$ от ξ и $n_i^{max}(R)$. Решение уравнения Пуассона $\nabla^2 \varphi = -(4\pi/\epsilon)\delta(r)$ при произвольном распределении $\delta(r)$, удовлетворяющем условию квазинейтральности (1), с граничными условиями $\varphi(\infty) = 0$, $\varphi'(R) = -Q_0/\epsilon R^2$ можно представить в виде

$$\varphi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon r} \int_r^\infty (x^2 - xr)\delta(x) dx. \quad (12)$$

Подставляя в эту формулу выражение (8), выполняя интегрирование и полагая $r = R$, с учетом (9) получаем

$$\varphi(R) = \frac{Q_0}{\epsilon R} \left(1 - \frac{F_0}{\xi} \right), \quad (12a)$$

где, согласно (10),

$$F_0 = \frac{4\pi R^3 Zen_i^{max}(R)}{Q_0} = \frac{Rn_i^{max}(R)}{\gamma_i^{AD}}. \quad (13)$$

Теперь подставим в левую часть (11) $n_i(R) = n_i^{max}(R)$, а в правую часть — (12a) и получим следующую связь между ξ и $n_i^{max}(R)$:

$$\xi = \frac{F_0}{1 - \alpha} = \frac{R}{1 - \alpha} \frac{n_i^{max}(R)}{\gamma_i^{AD}}, \quad (14)$$

где $\alpha = L/B$, $L = \ln[n_i^{max}(R)/n_{i0}]$. Величина f (см. (9a)) при этом приобретает вид

$$f = \frac{1 - \alpha}{\xi} - \alpha. \quad (14a)$$

Нам остается определить величину $n_i^{max}(R)$. Противоионы не способны к адсорбции (не удовлетворяют условию (6), а если удовлетворяют, то для них $U_D/T \leq 1$), но, находясь вблизи поверхности макрочастицы, они притягиваются к ней кулоновскими силами со стороны адсорбированных ионов. Последние расположены в центре своих ячеек Вигнера-Зейтца, покрывающих всю поверхность частицы. Максимальная поверхностная плотность противоположно заряженных ионов Γ_i^{max} , очевидно, соответствует их равноудаленному на расстояние $2\delta_l$ расположению от трех адсорбированных ионов, каждый из которых взаимодействует в основном только с одним противоположно заряженным ионом (рис. 1). Именно такое их расположение отвечает устойчивому состоянию. Поскольку при этом одному противоположно заряженному иону соответствуют три отдельные ячейки Вигнера-Зейтца, то $\Gamma_i^{max} = 1/3S_{WS} = 1/18\sqrt{3}\delta_l^2$. Полагая далее $\Gamma_i^{max} = [n_i^{max}(R)]^{2/3}$, получаем

$$\begin{aligned} n_i^{max}(R) &= \frac{\delta_l^{-3}}{162(4/3)^{1/4}}, \\ \frac{n_i^{max}(R)}{\gamma_i^{AD}} &= \frac{\delta_l^{-1}}{9(12)^{1/4}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для водных растворов плотность $n_i^{max}(R) = 3.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Из (8) видно, что если величины C_1 и C_2 имеют разные знаки, то распределение $\delta(r)$ в некоторой точке $r = r_0$ должно обращаться в нуль. Как показывает (9), это происходит при $f > 0$ или, согласно (14a), при $\xi < (1 - \alpha)/\alpha$. Вводя новую переменную

$$\lambda = \frac{R/\delta_l}{18(12)^{1/4}} \equiv \frac{F_0}{2}, \quad (16)$$

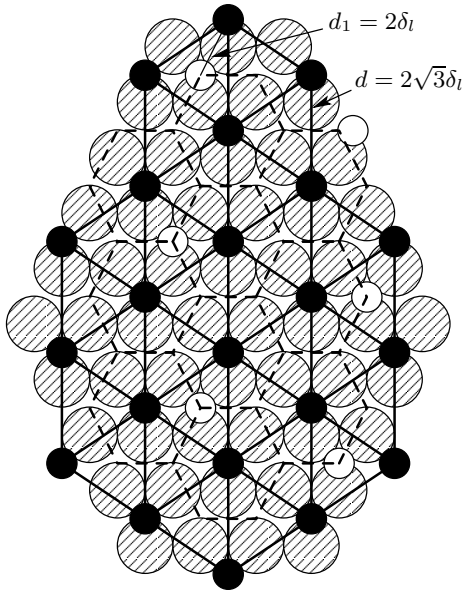


Рис. 1. Центры адсорбции ионов (отмечены черными кружками) образуют двумерную гексагональную решетку с расстоянием между центрами $d = 2\sqrt{3}\delta_l$ (δ_l — радиус молекул жидкости — больших кружков). Каждый центр (адсорбированный ион) расположен в центре своей ячейки Вигнера–Зейтца, имеющей площадь $S_{WS} = 6\sqrt{3}\delta_l^2$ (обозначена штрихом). Плотность адсорбированных ионов $\gamma_i^{AD} = 1/S_{WS}$. Светлыми малыми кружками отмечено расположение поверхностных противоионов, на каждый из которых приходится три отдельных ячейки Вигнера–Зейтца. Поэтому $\Gamma_i = \gamma_i^{AD}/3$. Расстояние между каждым из трех адсорбированных ионов и поверхностным противоионом $d_1 = 2\delta_l$

имеем

$$\xi = \frac{2\lambda}{1-\alpha}, \tag{16a}$$

поэтому условие $f > 0$ принимает вид

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} < \frac{1}{2\lambda}. \tag{17}$$

При выполнении этого неравенства для положения точки r_0 нетрудно получить:

$$r_0 = R \left[1 + \frac{1}{\xi} \ln \frac{F_0}{f\zeta^2} \right] \equiv R \left\{ 1 + \frac{1}{\xi} \ln \frac{(\xi/\zeta)^2}{\left[1 - 2\lambda \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \right]} \right\}. \tag{18}$$

В этой точке происходит инверсия знака плотности заряда ионной оболочки $\delta(r)$: $\text{sign} \delta(r < r_0) = -\text{sign} \delta(r > r_0)$ (рис. 2). Это должно приводить

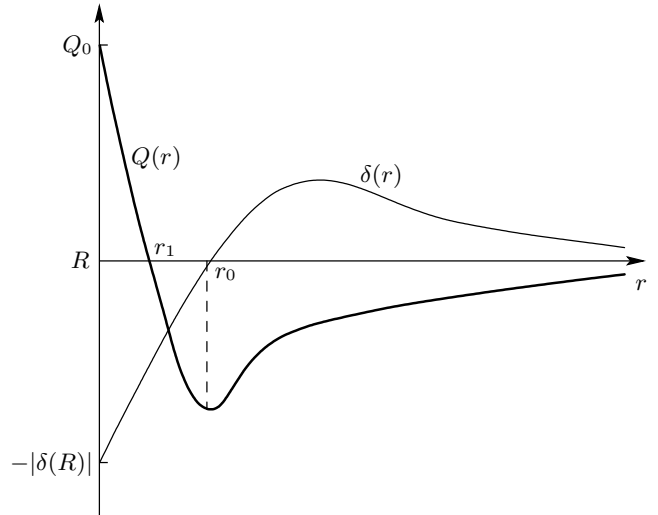


Рис. 2. $\delta(r)$ — плотность заряда в ионной оболочке; $\delta(R) = -eZn_i(R)$ — плотность заряда на поверхности ($n_i(R)$ — плотность противоионов на поверхности); Q_0 — поверхностный заряд; $Q(r) = Q_0 + 4\pi \int_R^r x^2 \delta(x) dx$ — заряд внутри сферы радиусом $r > R$

к инверсии знака и полного заряда $Q(r)$, происходящей при некотором значении радиуса $r_1 \neq r_0$. Определим r_1 . На основании (1), (3), (8) и (9) имеем

$$Q(r) = -4\pi \int_r^\infty x^2 \delta(x) dx = Q_0 \left\{ \frac{F_0}{\xi^2} (1+br) e^{-b(r-R)} - f(1+\kappa r) e^{-\kappa(r-R)} \right\}, \tag{19}$$

$$\frac{dQ}{dr} = 4\pi r^2 \delta(r). \tag{19a}$$

Из (19) видно, что необходимым условием обращения $Q(r)$ в нуль снова является условие $f > 0$, т. е. неравенство (17). При этом уравнение для $y_1 \equiv r_1/R$ имеет вид

$$y_1 = 1 + \frac{1}{\xi} \ln \frac{1 + \xi y_1}{1 - \frac{\alpha \xi}{1-\alpha}} \equiv \frac{r_0}{R} - \frac{1}{\xi} \ln \frac{(\xi/\zeta)^2}{1 + \xi y_1}. \tag{20}$$

Поскольку $(\xi/\zeta)^2 \gg 1$, из выражения (20) следует, что радиус $r_1 < r_0$, т. е. инверсия знака полного заряда $Q(r)$ ($\text{sign} Q(r < r_1) = \text{sign} Q_0 = -\text{sign} Q(r > r_1)$) происходит на таких расстояниях от поверхности частицы, где знак плотности заряда $\delta(r)$ остается еще неинвертированным ($\text{sign} \delta(r_1) = \text{sign} \delta(R_0) = -\text{sign} Q_0$) (рис. 2). Согласно формуле (19a) в точке $r = r_0$ заряд $Q(r)$ имеет экстремальное значение.

На основании уравнений (19) и (18) для этого значения $Q(r_0)$ получаем (с точностью до членов порядка $(\zeta/\xi)^2$)

$$Q(r_0) = -Q_0 f(1 + \zeta r_0/R). \quad (21)$$

При дальнейшем росте r заряд $Q(r)$ стремится к нулю.

Обратимся теперь к неравенству (17) — условию существования эффекта инверсии заряда в случае слабых растворов ($\zeta \ll 1$). Его можно представить в виде

$$B\alpha_1 > L, \quad (22)$$

где α_1 — меньший из двух положительных корней уравнения

$$\alpha^2 - 2(1 + \lambda)\alpha + 1 = 0,$$

т. е.

$$\alpha_1 = 1 + \lambda \left(1 - \sqrt{1 + 2/\lambda}\right). \quad (22a)$$

Подставляя это в (22) и учитывая, что согласно (2a), (4), (7), (15) и (16) параметры B и L могут быть представлены в виде

$$B = \frac{24\pi}{(12)^{1/4}} \left(\frac{l_B}{\delta_l}\right) Z^2 \lambda,$$

$$L \equiv \ln \left[\frac{n_i^{max}(R)}{n_{i0}}\right] = \ln \left(\frac{l_B}{\delta_l}\right) + 2 \ln \lambda + 2 \ln \left(\frac{Z}{\zeta}\right) + 5,$$

получаем условие

$$\begin{aligned} \frac{24\pi}{(12)^{1/4}} Z^2 \left(\frac{l_B}{\delta_l}\right) \Psi(\lambda) > \\ > \ln \left(\frac{l_B}{\delta_l}\right) + 2 \ln \lambda + 2 \ln \left(\frac{Z}{\zeta}\right) + 5, \end{aligned} \quad (23)$$

где $\Psi(\lambda) = \lambda[1 + \lambda(1 - \sqrt{1 + 2/\lambda})]$ — монотонно возрастающая функция λ . Проанализируем выполнимость этого неравенства для водных растворов ($l_B = 7 \text{ \AA}$, $\delta_l = 1.23 \text{ \AA}$), когда $l_B/\delta_l = 5.7$, а λ , согласно (16), с допустимой для нашей модели точностью определяется формулой $\lambda = \bar{R}/4$. Отсюда следует, что диапазон возможных значений λ определяется диапазоном значений \bar{R} , допустимых моделью. Минимальные значения \bar{R}_{min} определяются оцененным нами выше минимальным для водных растворов радиусом макрочастиц $R = 4 \text{ нм}$. Поэтому можно полагать $\bar{R}_{min} = 4$ и соответственно $\lambda_{min} = 1$. Максимальное значение \bar{R}_{max} должно отвечать условию слабости раствора $\zeta = \kappa R \ll 1$. Полагая $\zeta = 0.1$, согласно (2a), получаем $\bar{R}_{max} \approx (8/Z) \cdot 10^8/n_{i0}^{1/2} [\text{см}^{-3}]$. Поскольку \bar{R}_{max} убывает с ростом плотности n_{i0} , а \bar{R}_{min} от нее не зависит, то, следовательно, в

рамках модели должно выполняться неравенство $n_{i0} < n_{i0}^{max}$, где n_{i0}^{max} определяется из условия $\bar{R}_{max} = \bar{R}_{min}$. Из приведенных формул получаем $n_{i0}^{max} = (4/Z^2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} = (7/Z^2) \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Таким образом, в отношении водных растворов полученные выше результаты справедливы только при ионных плотностях $n_{i0} < 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (и то при $Z = 1$). Если речь идет о чистой воде, в которой $\text{pH} = 7$, а плотность адсорбируемых ионов H^+ равна $n_{i0} = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} = 10^{-7} \text{ М}$, то $\bar{R}_{max} \approx 10^2$ и, соответственно, $\lambda_{max} = 25$. Нетрудно убедиться в том, что неравенство (23) выполняется для всех водных растворов, удовлетворяющих условию их слабости ($n_{i0} < n_{i0}^{max}$), т. е. во всем диапазоне возможных значений λ : $1 < \lambda < 25$, причем независимо от валентности Z .

Приведем количественные оценки применительно к частице с радиусом $R = 4 \text{ нм}$ ($\bar{R} = 4$, $\lambda = 1$) в водном растворе 1 : 1 (предполагается, что $\zeta = 0.1$ и, соответственно, $n_{i0} = n_{i0}^{max} = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ М}$). Для такой частицы адсорбированный заряд $Q_0 = 1300e$, $B = 224$, $L = 11.2$, $\alpha = L/B = 0.05$, $\xi = 2$, $\alpha_1 = 0.27$, $B\alpha_1 = 60 > L = 11.2$ (т. е. условие (22) выполняется). Радиусы r_0 и r_1 соответственно равны: 16 нм и 7 нм, а максимальное (по абсолютной величине) значение инвертированного заряда $Q(r_0) = -900e$.

4. ВЛИЯНИЕ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ МАКРОЧАСТИЦ НА ИХ ЭКРАНИРОВКУ

До сих пор, рассматривая экранировку макрочастиц ионной оболочкой, молчаливо предполагалось, что частица, находясь в жидком растворе электролита, покоится в нем, а следовательно, ее ионная оболочка не испытывает гидродинамического воздействия (будем называть такую оболочку равновесной). На самом деле макрочастицы совершают тепловое броуновское движение, и поэтому такое воздействие неизбежно. При этом в движение оказывается вовлеченной компаунд-частица с полным зарядом Q_c , состоящая из исходной макрочастицы с радиусом R и поверхностным зарядом Q_0 и некоторого слоя самой жидкости, в которую остается «вмороженной» искаженная движением ионная оболочка. Если скорость движения достаточно мала, то можно исходить из того, что в установившихся условиях искажение ионной оболочки сводится просто к «смыванию» (исчезновению) за счет вязких сил периферийного слоя $r > a_c$ равновесного распределения зарядовой плотности $\delta(r)$, а остающаяся

ся часть этого распределения ($r < a_c$) по-прежнему сферически-симметрична. Такое представление широко используется при теоретических рассмотрении-ях электрофореза (см., например, [17]); радиус a_c компаунд-частицы при этом обычно называют гидродинамическим радиусом коллоидной частицы, а сферическую поверхность с таким радиусом — поверхностью скольжения. Вместе с тем, насколько нам известно, отсутствуют работы, в которых такое представление использовалось бы для выяснения роли теплового движения частицы. Наша задача сейчас — установить связь параметров компаунд-частицы Q_c и a_c с исходными параметрами макрочастицы Q_0 и R , а также самого раствора. Мы по-прежнему будем считать раствор слабым ($\zeta \ll 1$).

Физическая основа для решения поставленной задачи состоит в том, что давлению вязких сил, разрушающих ионную оболочку при ее движении, всегда противостоит сжимающее компаунд-частицу электрострикционное давление p_{str} , обусловленное ее зарядом Q_c , который в принятой модели совпадает с рассматриваемым выше зарядом $Q(r)$ при $r = a_c$ (см. (3)), т. е.

$$Q_c = Q_0 + 4\pi \int_R^{a_c} x^2 \delta(x) dx = -4\pi \int_{a_c}^{\infty} x^2 \delta(x) dx, \quad (24)$$

а $\delta(r)$ — определенное в предыдущем разделе равновесное распределение зарядовой плотности. Напряженность электрического поля на поверхности компаунд-частицы ($r = a_c$) равна $E_c = Q_c/\varepsilon a_c^2$, а давление

$$p_{str} = \frac{\varepsilon E_c^2}{8\pi} = \frac{Q_c^2}{8\pi\varepsilon a_c^4}. \quad (25)$$

Установившемуся (стационарному) состоянию соответствует равенство сферически-симметричного давления p_{str} максимальному абсолютному значению отрицательного давления вязких сил (т. е. давления отрыва с тыльной стороны движения), наступающее при определенном значении радиуса a_c поверхности скольжения. В условиях ламинарного движения частицы со скоростью u максимальное давление отрыва равно [18]

$$p_v = \frac{3\eta u}{2a_c} \quad (26)$$

(η — вязкость жидкости), и, таким образом, при заданной скорости u параметры Q_c и a_c , согласно нашим представлениям, определяются из уравнения

$$\frac{3\eta u}{2a_c} = \frac{Q_c^2}{8\pi\varepsilon a_c^4} \quad (26a)$$

и уравнения (24).

При тепловом движении частиц их скорость $u = u(t)$ (здесь и всюду далее под u подразумевается компонента скорости по некоторому фиксированному направлению \mathbf{s}) есть стационарный случайный процесс со средним значением $\langle u \rangle = 0$ и спектральной интенсивностью

$$g(\omega) = \frac{2\tau_0}{\pi} \frac{T/m_c}{1 + (\omega\tau_0)^2}, \quad (27)$$

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = \langle u^2 \rangle = \frac{T}{m_c}.$$

Здесь m_c — масса компаунд-частицы, которую можно полагать равной $(4\pi/3)\rho a_c^3$ (если плотность самой макрочастицы близка к плотности жидкости ρ , или если $R \ll a_c$), а $\tau_0 = m_c/5\pi\eta a_c$ — время корреляции процесса $u(t)$ ⁵⁾. Ясно, что подставлять в уравнение (26) вместо u значение $\langle u^2 \rangle^{1/2} = (T/m_c)^{1/2}$ было бы неправильным. Дело в том, что движение броуновской компаунд-частицы состоит из быстрых «дрожаний» с амплитудами, малыми по сравнению с ее радиусом a_c (относительная амплитуда таких дрожаний $\langle u^2 \rangle^{1/2}(\tau_0/a_c) \sim 0.1(T/\rho v^2 a_c)^{1/2} \sim 10^{-2}/a_c^{1/2}$ [нм] $\ll 1$, $v = \eta/\rho \sim 10^{-2}$ см²/с), и «плавных» перемещений с амплитудами, сравнимыми и большими a_c . Для нашей задачи представляет интерес второй тип движений, так как только такие движения компаунд-частицы могут приводить к вязкому «смыванию» периферийного слоя ионной оболочки. Интересующий нас «плавный» скоростной процесс $u_1(t)$ соответствует низкочастотной части спектра $g(\omega)$ в интервале $(0, \tau_1^{-1})$, где $\tau_1 \gg \tau_0$, и может представляться как усредненный по интервалу τ_1 процесс $u(t)$:

$$u_1(t) = \frac{1}{\tau_1} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\tau_1} u(t') dt', \quad \tau_1 \gg \tau_0. \quad (28)$$

Спектральная интенсивность $g(\omega)$ этого процесса равна

$$g_1(\omega) = \frac{g(\omega)}{1 + (\omega\tau_1)^2}, \quad (28a)$$

$$\int_0^{\infty} g_1(\omega) d\omega = \langle u_1^2 \rangle = \langle u^2 \rangle \frac{\tau_0}{\tau_1},$$

⁵⁾ При определении τ_0 для силы трения Стокса используется формула $F = 5\pi\eta a_c u$, соответствующая движению жидкой капли в жидкости с одинаковой вязкостью η .

а полного процесса $u(t)$ — представляется в виде суммы

$$g(\omega) = g_1(\omega) + g_2(\omega), \quad (28б)$$

$$g_2(\omega) = g(\omega) \frac{(\omega\tau_1)^2}{1 + (\omega\tau_1)^2}.$$

Спектр $g_2(\omega)$ обращается в нуль при $\omega = 0$ и имеет ширину $\Delta\omega_2 \approx \tau_0^{-1}$. Он обуславливает только малые «дрожания» частиц, о которых говорилось выше, и не дает вклада даже в их диффузионные перемещения (так как коэффициент диффузии $D_2 = \pi g_2(0) = 0$). За «плавные» перемещения частиц ответственен спектр $g_1(\omega)$, имеющих, согласно (28а), ширину $\Delta\omega_1 = \tau_1^{-1}$, и, соответственно, время корреляции процесса $u_1(t)$ равно τ_1 . «Смывание» периферийного слоя может происходить наиболее эффективно в интервалах однонаправленного движения частицы, т. е. в интервалах между последовательными экстремумами процесса $u_1(t)$. Известно (см., например, [19]), что среднее значение таких интервалов по порядку величины совпадает с временем корреляции случайного процесса, т. е. в нашем случае с временем τ_1 . За это время частица в среднем смещается на величину $\langle \Delta S^2 \rangle^{1/2} = \langle \Delta u_1^2 \rangle^{1/2} \tau_1$. Из условия $\langle \Delta S^2 \rangle^{1/2} = a_c$ определяем значение интервала τ_1 (ширину спектра $\Delta\omega_1$), при котором происходит наиболее эффективное «смывание»: $\tau_1 = a_c / \langle u_1^2 \rangle^{1/2}$. Но согласно (28а) $\tau_1 = \langle u^2 \rangle \tau_0 / \langle u_1^2 \rangle$. Отсюда получаем искомое для подстановки в формулу (24) выражение для скорости $\langle u_1^2 \rangle^{1/2} = \langle u^2 \rangle \tau_0 / a_c = T / 5\pi\eta a_c^2$, не зависящее от массы m_c . Подстановка этого выражения для $\langle u_1^2 \rangle^{1/2}$ в уравнение (26а) дает

$$\frac{Q_c^2}{2\epsilon a_c} = 0.8 \left(\frac{3T}{2} \right) = 0.8 \text{ К}, \quad (29)$$

где $K = (3/2)T$ — средняя тепловая энергия частицы; левая часть этой формулы определяет энергию электрического поля компаунд-частицы. Важно отметить, что соотношение, устанавливающее связь между a_c и Q_c , получено на основании (25), (26) и (27), т. е. универсальных результатов макроскопической электродинамики, гидродинамики и статистической физики (теории броуновского движения). Таким образом, оно никак не связано с используемой нами моделью (в том числе с условием $\kappa R \ll 1$) и, будучи не зависимым от вязкости η , носит термодинамический характер — в установившемся состоянии энергия электрического поля компаунд-частицы при произвольном значении адсорбированного заряда Q_0 зависит только от температуры среды (и близка к ее средней кинетической энергии).

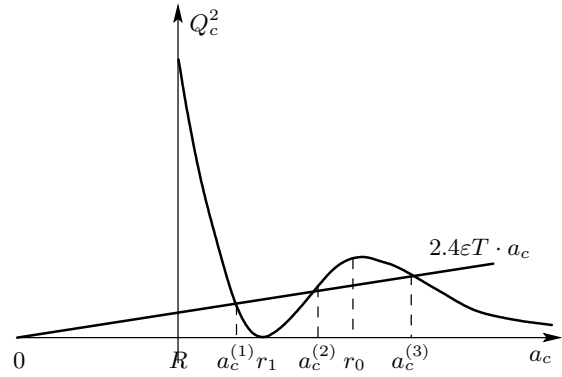


Рис. 3. a_c — радиус компаунд-частицы, $Q_c \equiv Q(a_c)$ — заряд компаунд-частицы

Заметим также, что этот результат никак не связан с эффектом инверсии знака заряда и справедлив, в том числе, для слабозаряженных макрочастиц, когда $B \ll 1$, и когда имеет место дебаевская экранировка (2). При этом заряд компаунд-частицы равен

$$Q_c = Q_0 \frac{1 + \kappa a_c}{1 + \kappa R} e^{-\kappa(a_c - R)}. \quad (30)$$

В этом случае при всех a_c заряд Q_c имеет тот же знак, что и заряд Q_0 , а с ростом a_c монотонно стремится к нулю. Последнее приводит к тому, что система уравнений (29) и (30) при всех возможных температурах имеет единственную пару корней (Q_c, a_c) , что соответствует единственному типу компаунд-частиц. Мы не станем подробнее останавливаться на рассмотрении этого, можно сказать, экзотического с точки зрения нашей модели случая, а вернемся к сильнозаряженным частицам. Согласно (19) и (24) величина Q_c^2 в зависимости от a_c имеет двугорбый характер (рис. 3) и при $T < T^*$ (T^* определяется ниже) система уравнений (24) и (29) формально имеет три пары корней $(Q_c^{(i)}, a_c^{(i)})$ ($i = 1, 2, 3$), причем связь между Q_c и a_c в каждой паре такова:

$$\left(Q_c^{(i)} / e \right)^2 = 2.4 \left(a_c^{(i)} / l_B \right) \quad (i = 1, 2, 3). \quad (31)$$

Легко понять, однако, что только две пары корней $(Q_c^{(1)}, a_c^{(1)})$ и $(Q_c^{(3)}, a_c^{(3)})$ соответствуют устойчивым состояниям компаунд-частиц, т. е. только два типа компаунд-частиц могут реализовываться и иметь такие параметры. Параметры $(Q_c^{(2)}, a_c^{(2)})$ оказываются нереализуемыми. Последнее следует из того, что при радиусах $a_c < a_c^{(2)}$ (но $a_c > a_c^{(1)}$) давление $p_{str} < p_v$ (см. рис. 3), и поэтому в процессе броуновского движения размер частицы должен продолжать уменьшаться (ионная оболочка «смывается») вплоть до

значения $a_c^{(1)}$; при $a_c > a_c^{(2)}$ (но $a_c < a_c^{(3)}$) давление $p_{str} > p_v$, и поэтому движение не препятствует росту ионной оболочки компаунд-частицы вплоть до значения $a_c^{(3)}$. Вместе с тем радиусы $a_c^{(1)}$ и $a_c^{(3)}$ соответствуют устойчивым состояниям, так как при малых отклонениях ($a_c - a_c^{(1,3)}$) выполняется условие $\text{sign}(a_c - a_c^{(1,3)}) = -\text{sign}(p_{str} - p_v)$.

Таким образом, компаунд-частицы делятся на два типа — «мелкие» с радиусами $a_c^{sm} \equiv a_c^{(1)}$ и зарядами $(Q_c^{sm}/e) = (2.4a_c^{sm}/l_B)^{1/2}$ ($\text{sign} Q_c^{sm} = \text{sign} Q_0$) и «крупные» с радиусами $a_c^l \equiv a_c^{(3)}$ и зарядами $-Q_c^l/e = (2.4a_c^l/l_B)^{1/2}$ ($\text{sign} Q_c^l = -\text{sign} Q_0$, напомним, что по предположению $Q_0 > 0$). Такое разделение компаунд-частиц на два типа с противоположными знаками зарядов является своеобразным проявлением «эффекта инверсии заряда», и о его наличии можно судить на основании независимых данных относительно параметров компаунд-частиц.

Температура T^* , согласно (21) и (30), определяется формулой

$$T^* = \frac{Q_0^2 f^2 (1 + \zeta r_0/R)^2}{2.4\epsilon r_0}. \quad (32)$$

На основании формул (14), (14а), (18) и учитывая, что $\alpha \sim 0.1$ и $\zeta \leq 0.1$, получаем оценочную формулу $(T^*/T) \approx 10^2 Z^2 (R l_B \gamma_i^{AD})$. Для водных растворов (при $Z = 1$) это дает $(T^*/T) \sim 10^2 \bar{R} \gamma_i^{AD} [\text{нм}^{-2}] \geq 10^3$, т. е. при всех температурах T должны существовать все три пары корней ($Q_c^{(i)}, a_c^{(i)}$), т. е. оба типа компаунд-частиц. По той причине, что $(T/T^*)^{1/2} \ll 1$, для мелких компаунд-частиц имеем⁶⁾

$$a_c^{sm} = r_1 \approx R \left(1 + \frac{2}{\bar{R}}\right), \quad (33)$$

$$\frac{Q_c^{sm}}{e} = \sqrt{2.4 \frac{R}{l_B} \frac{r_1}{R}} \approx \sqrt{\frac{24}{7} (\bar{R} + 2)}.$$

Параметры (Q_c^l, a_c^l) крупных компаунд-частиц определяются из уравнения (29), в которое необходимо подставить только второй член формулы (19) (первый член экспоненциально мал, поскольку $(a_c^l - R)b \gg 1$). При этом, пользуясь (32) и приведенными выше оценочными формулами для отношения

(T^*/T) , легко получить следующие приближенные результаты (полагаем $(r_0/R) \sim 3$, $(T^*/T) \geq 10^3$):

$$\frac{a_c^l}{R} = \frac{1}{2\zeta} \ln \left[\frac{Q_0^2 f^2}{2.4\epsilon r_0 T} \frac{r_0}{R} \frac{(1 + \zeta a_c^l/R)^2}{a_c^l/R} \right] \approx \frac{1}{2\zeta} \ln \left(\frac{3T^*}{T} \right). \quad (34)$$

При $\ln(3T^*/T) \approx 10$, $\zeta = 0.1$ получаем

$$a_c^l \approx 50R, \quad \frac{Q_c^l}{e} = -12\bar{R}^{1/2} = -\left(\frac{42}{1 + 2/\bar{R}}\right)^{1/2} \left(\frac{Q_c^{sm}}{e}\right). \quad (34a)$$

Обращаем внимание на то, что параметры a_c^{sm} и Q_c^{sm} с точностью до членов порядка $(T/T^*)^{1/2}$ не зависят от адсорбированного заряда Q_0 , а a_c^l и Q_c^l зависят от него лишь логарифмически.

Интересен вопрос о электрофоретической подвижности компаунд-частиц. Этот процесс носит линейный характер, т. е. величина подвижности μ_c не зависит от внешнего электрического поля E только при условии, что поле внутри раствора $E/\epsilon \ll E_c \equiv Q_c/\epsilon a_c^2 = (1/\epsilon)\sqrt{2.4\epsilon a_c T}/a_c^2$. Для того чтобы это условие выполнялось для обоих типов компаунд-частиц, необходимо

$$E \ll \sqrt{\frac{2.4\epsilon T}{(a_c^l)^3}} \approx \sqrt{\frac{2.4\epsilon T}{(50R)^3}}. \quad (35)$$

Легко убедиться в том, что это условие эквивалентно условию того, что скорость компаунд-частиц при линейном электрофорезе $u_c \ll \langle u_1^2 \rangle^{1/2} = (T/5\pi\eta a_c^2)$ и поэтому не влияет на броуновский механизм их образования. Для водных растворов (35) приводит к условию $E \ll 7.4 \cdot 10^4/\bar{R}^{3/2}$ [В/см], которое в традиционных экспериментах по электрофорезу может выполняться вплоть до $R \sim 10^3$ нм = 1 мкм.

Величина электрофоретической подвижности μ_c определяется из равенства пондеромоторной силы $Q_c(E/\epsilon)$, действующей на компаунд-частицу, силе Стокса $5\pi\eta a_c u_c$. Отсюда $\mu_c = u_c/E = Q_c/5\pi a_c \eta \epsilon$ и согласно (30) получаем

$$\mu_c = \frac{1}{2\pi} \frac{T}{\eta Q_c}. \quad (36)$$

Подвижности μ_c^{sm} и μ_c^l имеют противоположные знаки, а их отношение

$$\frac{\mu_c^{sm}}{\mu_c^l} = \frac{Q_c^l}{Q_c^{sm}}. \quad (36a)$$

⁶⁾ Легко показать, что $a_c^{(1,2)} = r_1 [1 \mp O(T/T^*)^{1/2}]$. Приближенное выражение для $r_1 \approx R(1 + 2/\bar{R})$ следует из уравнения (20) с учетом того, что $\xi \approx \bar{R}/2$.

Таким образом, положительная подвижность «мелких» компаунд-частиц (при $Q_0 > 0$), всегда превышает по абсолютной величине отрицательную подвижность «крупных».

Определим теперь электропроводность коллоидного раствора, обусловленную рассматриваемым электрофоретическим эффектом (молионная проводимость). Поскольку плотности обоих типов компаунд-частиц одинаковы и равны плотности самих макрочастиц n_p , для плотности электрического тока j_p имеем

$$j_p = n_p(\mu_c^{sm} Q_c^{sm} + \mu_c^l Q_c^l) E = \sigma_p E.$$

Отсюда на основании (36) и (36а) для молионной проводимости σ_p получаем

$$\sigma_p = \frac{n_p T}{2\pi \eta}. \quad (37)$$

В эту формулу входит единственная характеристика коллоидных частиц — носителей электричества, а именно — их плотность n_p ; ни от радиуса R , ни от адсорбированного заряда Q_0 проводимость σ_p не зависит. При комнатной температуре и вязкости $\eta \sim 10^{-2}$ г/см·с = 1 сП проводимость $\sigma_p \sim 10^{-24} n_p$ см⁻³ · Ом⁻¹ · см⁻¹, что при $n_p > 10^6$ см⁻³ соответствует значениям проводимости неполярных жидкостей. Это указывает на то, что в таких жидкостях рассматриваемая молионная проводимость может быть основной, т. е. значительно превышать примесную ионную проводимость σ_i (в неполярных жидкостях она обычно превалирует над собственной ионной проводимостью). Последняя определяется формулой

$$\sigma_i = \frac{n_{i0} Z^2 e^2 (D_{cat} + D_{an})}{T}, \quad (38)$$

где D_{cat} , D_{an} — коэффициенты диффузии примесных катионов и анионов, n_{i0} — их плотность, Z — их валентность, а отношение

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_p} = \frac{n_{i0}}{n_p} \frac{Z^2 e^2 \pi \eta (D_{cat} + D_{an})}{T^2}. \quad (38a)$$

При типичных значениях $(D_{cat} + D_{an}) \sim 3 \cdot 10^{-5}$ см²/с отношение $\sigma_i/\sigma_p \sim (10Z)^2 (n_{i0}/n_p)$, и, следовательно, если $n_p > (10Z)^2 n_{i0}$, молионная проводимость σ_p превалирует. В неполярных жидкостях ионные концентрации относительно малы, и поэтому выполнение этого условия вполне реально (особенно при $Z = 1$). Кроме того, благодаря малым значениям n_{i0} условие слабости раствора, $\kappa R \ll 1$, выполняется для широкого спектра размеров частиц. Это, в свою

очередь, расширяет применимость нашей модели, и на ее основе можно считать, что в неполярных жидкостях коллоидные растворы в большинстве случаев состоят из ансамбля двух типов противоположно заряженных компаунд-частиц. Такое заключение, в частности, объясняет тот факт, что для повышения изоляционных свойств неполярных жидкостей необходимо прежде всего добиваться очистки ее от коллоидных частиц и только на последнем этапе — снижения плотности n_{i0} примесных ионов. Сама очистка от частиц может при этом осуществляться в результате электрофореза с поглощением (адсорбцией) противоположно заряженных компаунд-частиц на поверхности электродов.

До сих пор наше построение модели и полученные на ее основе результаты относились к тому случаю, когда макрочастицы имели заданный радиус R , ограниченный только двумя условиями: $R \gg 2\sqrt{3} \delta_l$ (для водных растворов $R \geq 4$ нм) и $\kappa R \ll 1$ (условие слабости раствора). В следующем разделе рассматривается задача экранировки газовых пузырьков, находящихся в растворе электролита. В этом случае радиус R образующихся стабильных макрочастиц уже не является заданной величиной, а определяется параметрами самой жидкости и зарядом растворенных ионов.

5. БАВСТОНЫ

Использованная в работе модель адсорбции ионов на поверхности макрочастиц и их экранировки ионной оболочкой может быть расширена применительно к газовым пузырькам, что позволяет на другой, чем это делается в работах [10, 11], теоретической основе рассмотреть проблему их стабильности (всюду далее рассматривается случай водных растворов 1 : 1). Понятие бавстона (bubble stabilized by ions) было впервые введено в нашей работе [10]. Оно отражает возможность существования в жидких растворах электролитов (в частности, в чистой воде, обладающей ионной проводимостью за счет собственных тепловых ионов H^+ и OH^-) стабильных газовых пузырьков с нанометровыми размерами, обусловленных адсорбцией на их поверхности растворенных ионов определенного знака. Необходимым условием стабильности является условие механического равновесия, когда давление поверхностного натяжения $2\sigma/R$ (σ — коэффициент поверхностного натяжения; для водных растворов при нормальных условиях $\sigma = 73$ эрг/см²) уравновешивается отрицательным

(растягивающим) пондеромоторным давлением p_E , вызванным наличием поверхностного электрического заряда Q_0 . При этом предполагается, что ионный раствор вместе с существующими в нем равновесными газовыми пузырьками находится в равновесии с внешней газовой средой (например, воздушной атмосферой) под давлением p_0 , и, соответственно, концентрация растворенного в нем газа c_g определяется законом Генри: $c_g = \Gamma(T)p_0$. Но из условия равновесия между растворенным газом и газом, находящимся внутри пузырька под давлением p_b , также следует, что $c_g = \Gamma(T)p_b$ (с тем же значением коэффициента Генри $\Gamma(T)$). Отсюда получаем, что при полном равновесии давление газа внутри пузырьков $p_b = p_0$, т.е. уравнивается внешним давлением и поэтому не отражается на необходимом условии стабильности $2\sigma/R = p_E$. Существенно, что давление p_E зависит только от поверхностного заряда Q_0 , а не от всего распределения зарядов при $r \geq R$, и равно $p_E = (1/8\pi\epsilon)Q_0^2/R^4 = (2\pi/\epsilon)e^2(\gamma_i^{AD})^2$. Это следует из общего определения давления $p = (\partial\Phi/\partial V)_T$, где Φ — свободная энергия рассматриваемой системы. В нашем случае под системой нужно понимать область среды с радиусом $r \geq R$, в которой электрическое поле отлично от нуля (внутри пузырька по причине центральной симметрии поле отсутствует). Поэтому энергия $\Phi = (1/2\epsilon) \int_R^{\infty} [Q^2(x)/x^2] dx$, а объем $V = (4\pi/3)(r^3 - R^3)$. Давление, действующее на систему со стороны пузырька (т.е. при $r = R$) равно $p(R) = -(1/4\pi R^2)(d\Phi/dR) = (1/8\pi\epsilon)Q^2(R)/R^4 \equiv (1/8\pi\epsilon)Q_0^2/R^4$. Это, очевидно, и есть растягивающее пузырек давление p_E . Из этого же определения следует, что давление на внешнюю поверхность области $p(r) = (1/4\pi r^2)(d\Phi/dr) = (1/8\pi\epsilon)Q^2(r)/r^4$. При $r = a_c$ это совпадает с используемым нами выше выражением для p_{str} .

Из равенства $2\sigma/R = p_E$ получаем

$$R = \sigma\epsilon / [\pi e^2 (\gamma_i^{AD})^2]. \quad (39)$$

Возникает вопрос — какое значение γ_i^{AD} следует подставлять в эту формулу. Используемое нами выше согласно (7) значение $\gamma_i^{AD} = 6.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ было получено применительно к макрочастицам с заданными значениями радиусов $R \geq 4 \text{ нм}$ (это могут быть твердые частицы или капли посторонней жидкости). При подстановке этого значения в (39) получаем $R = 2 \text{ \AA}$, т.е. физически бессмысленный результат. Причина этого в том, что для бабстона радиус R не является заданной величиной, а определяется в результате самосогласова-

ния условия механического равновесия $2\sigma/R = p_E$ при максимальной плотности стабильно адсорбированных ионов, допустимой общим условием модели $R \gg d$, где d — расстояние между центрами адсорбции ионов на их поверхности. Физическое содержание условия $R \gg d$ применительно к газовым пузырькам состоит в том, что дискретное распределение адсорбированных ионов в узлах решетки должно быть таким, чтобы обусловленное ими растягивающее давление p_E лишь незначительно отличалось от сферически-симметричного, обеспечивая устойчивость бабстона. Но для этого необходимо, чтобы полное число адсорбированных ионов N_i было достаточно велико; при $R \gg d$ число $N_i = 4\pi R^2/S_{WS} = (8\pi/3^{1/2})(R/d)^2 \geq 10^3$ (учтено, что $S_{WS} = (3^{1/2}/2)d^2$, см. ниже).

Мы по-прежнему будем считать, что и для газовых пузырьков поверхностное расположение молекул жидкости образует плотную гексагональную решетку, поэтому энергия адсорбции ионов и в этом случае определяется формулой $U_{AD} = (3/2)e^2\beta/\delta_0^4$, полученной в разд. 2 (при $Z = 1$). Но благодаря условию $R \gg d$ допустимые расстояния d между центрами адсорбции в этом случае, как будет видно далее, оказываются превышающими минимальное расстояние $d = d_{min} = 2 \cdot 3^{1/2}\delta_l$ (которому соответствует плотность $\gamma_i^{AD} = 6.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Для такой решетки полный набор возможных расстояний d определяется формулой $d = k\delta_l$, где коэффициент k может принимать следующие дискретные значения (в порядке возрастания):

$$2\sqrt{3}, 4, 6, 4\sqrt{3}, 8, 10, 6\sqrt{3}, 12, 8\sqrt{3}, \\ 14, 16, 10\sqrt{3}, 18, 20, 12\sqrt{3}, \dots \quad (40)$$

Оставаясь в рамках модели, следует полагать $\gamma_i^{AD} = 1/S_{WS}$, где S_{WS} — площадь ячейки Вигнера-Зейтца, соответствующей $d = k\delta_l$ с определенным значением k из ряда (40). Для плотной гексагональной решетки $S_{WS} = (3^{1/2}/2)d^2$ и поэтому $\gamma_i^{AD} = (2/3^{1/2})(k^2\delta_l^2)^{-1}$. Подставляя это в (39), получаем

$$R = \frac{3}{4\pi} \frac{\sigma\epsilon}{e^2} \delta_l^4 k^4.$$

Требование $R \gg d = k\delta_l$ дает следующее условие для допустимых значений k : $k^3 \gg (4\pi/3)e^2/(\sigma\epsilon\delta_l^3)$, что для водных растворов означает $(k/4.4)^3 \gg 1$. Из ряда (40) возможных значений k это условие удовлетворяется только при $k \geq 10$. Но поскольку $\gamma_i^{AD} \propto 1/k^2$, требование максимальности γ_i^{AD} заставляет выбрать только одно значение $k = 10$. При

этом $(k/4.4)^3 \approx 12$, поверхностная плотность адсорбированных ионов

$$\gamma_i^{AD} = \frac{2/\sqrt{3}}{(10\delta_l)^2} = 7.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}, \quad (40a)$$

объемная плотность противоионов на поверхности бабстонов

$$n_i^{max}(R) = \left(\frac{\gamma_i^{AD}}{3}\right)^{3/2} = \frac{2(4/3)^{1/4}}{9(10\delta_l)^3} = 1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad (40б)$$

полное число адсорбированных ионов

$$N_i = 4\pi R^2 \gamma_i^{AD} = \frac{3\sqrt{3}}{2\pi} 10^6 \frac{(\sigma\varepsilon)^2}{e^4} \delta_l^6 = 1.9 \cdot 10^3, \quad (40в)$$

а бабстонный радиус

$$R = \frac{3}{4\pi} \cdot 10^4 \frac{\sigma\varepsilon}{e^2} \delta_l^4 = 14.0 \text{ нм}. \quad (40г)$$

Таким образом, наша модель адсорбции допускает единственное значение бабстонного радиуса, не зависящее ни от сорта растворенных ионов, ни от их плотности n_{i0} . От последней, конечно, должна зависеть равновесная плотность самих бабстонов в растворе. Другими словами, наша модель предсказывает, что бабстонный радиус $R = 14$ нм является универсальным для всех водных растворов электролитов (1 : 1), в том числе и для чистой воды. Сами бабстоны при этом оказываются сильнозаряженными, так как для них параметр $B = 4\pi l_B R \gamma_i^{AD} = 94$. Подчеркнем, что этот вывод относится только к чистой воде и водным растворам (1 : 1). Легко показать, что для водных растворов ($Z : Z$) бабстонный радиус $R = 14 \cdot 10^{-4} (k^4/Z^2)$ (нм), где значение k должно удовлетворять условию $(k/4.4Z^{2/3})^3 \gg 1$. При $Z = 2$ этому условию удовлетворяет значение $k = 16$ из ряда (40) и поэтому $R = 23$ нм. При $Z = 3$ из ряда (40) необходимо выбрать значение $k = 12\sqrt{3}$ и поэтому $R = 29$ нм.

Покажем теперь, что при $k = 10$, когда расстояние между центрами адсорбции $d = 10\delta_l$, действительно может устанавливаться максимальная плотность адсорбированных ионов $\gamma_i^{AD} = 7.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (которая и определяет универсальное значение бабстонного радиуса 14 нм). Энергия активации адсорбции ионов при $d = k\delta_l$ равна $U_L = 12e^2/\varepsilon d = (12/k)e^2/\varepsilon\delta_l$ и соответственно энергия десорбции

$$U_D = U_{AD} - U_L = \frac{3}{2} \frac{e^2}{\varepsilon\delta_l} \frac{1}{A\alpha_0^4} \left(1 - \frac{8}{k} A\alpha_0^4\right) = 96 \frac{e^2}{\varepsilon\delta_l\alpha_0^4} \left(1 - \frac{\alpha_0^4}{8k}\right) \quad (41)$$

(в последней формуле учтено, что $A = 1/64$). Отсюда следует, что необходимое условие адсорбции $U_D > 0$ для бабстонов в отличие от (6), (6а) принимает вид

$$\delta_i/\delta_l < \left[(8k)^{1/4} - 1\right]_{k=10} = 1.98 \quad (42)$$

или $\delta_i < 1.98$, $\delta_l = 2.44 \text{ \AA}$. Оно выполняется для широкого круга однозарядных ионов, в частности, для всех ионов, возникающих при растворении таких солей щелочных металлов, как бромиды, фториды, иодиды. Легко, однако, понять, что из двух сортов находящихся в растворе ионов стабильно могут адсорбироваться только ионы с меньшими радиусами δ_i . Но если в случае, когда $d = d_{min} = 2 \cdot 3^{1/2}\delta_l$, селекция ионов на способных и неспособных к адсорбции обусловлена просто тем, что для более крупных $U_D < 0$ (или $U_D/T \leq 1$), то в рассматриваемом случае, как сейчас будет показано, такая селекция обусловлена различием в скоростях десорбции ионов с различными значениями δ_i . Будем обозначать индексами «1» и «2» ионы соответственно с меньшим и большим радиусами ($\delta_i^{(1)} < \delta_i^{(2)}$). Сравним вероятности десорбции таких ионов в течение одинакового интервала времени t (при условии, что в начале ионы находились в адсорбированном состоянии). Эти вероятности равны

$$w_n = [1 - \exp(-\lambda_n t)], \quad n = 1, 2,$$

где

$$\lambda_n = \tau_n^{-1} = \nu_n \exp(-U_D^{(n)}/T)$$

— вероятность десорбции иона с номером n в единицу времени, τ_n — среднее время жизни такого иона в адсорбированном состоянии, ν_n — частота колебаний такого иона в адсорбированном состоянии. Предполагая, что $w_1 \ll 1$, имеем $t = \tau_1 w_1 = (w_1/\nu_1) \exp(U_D^{(1)}/T)$. Тогда для вероятности w_2 получаем

$$w_2 = 1 - \exp\left(-\frac{\tau_1 w_1}{\tau_2}\right) = 1 - \exp\left[-\frac{\nu_2 w_1}{\nu_1} \exp\left(\frac{U_D^{(1)} - U_D^{(2)}}{T}\right)\right]. \quad (43)$$

Отсюда следует, что при $\tau_1 w_1/\tau_2 > 1$ или $(U_D^{(1)} - U_D^{(2)})/T > \ln(\nu_1/\nu_2 w_1)$ вероятность десорбции «крупных» ионов $w_2 \approx 1$, в то время как вероятность десорбции «мелких» ионов (за тот же интервал времени) $w_1 \ll 1$. На основании (41) эти неравенства можно представить в виде

$$\frac{1}{(\alpha_0^{(1)})^4} - \frac{1}{(\alpha_0^{(2)})^4} > \frac{\varepsilon\delta_l T}{96e^2} \ln \frac{\nu_1}{\nu_2 w_1}, \quad (44)$$

где $\alpha_0^{(n)} = (1 + \delta_i^{(n)}/\delta_l)$, $\varepsilon\delta_l T/96e^2 = 1.8 \cdot 10^{-3}$. При выполнении этого неравенства, когда время жизни $\tau_1 > \tau_2/w_1 \gg \tau_2$, крупные ионы в отношении адсорбции не способны конкурировать с мелкими, хотя те и другие удовлетворяют необходимому для этого условию (42). При таком заключении, конечно, учитывается, что потоки обоих сортов ионов на поверхность пузырька одинаковы (раствор 1 : 1) и поэтому при $\tau_1/\tau_2 \gg 1$ вакантные центры адсорбции заполняются мелкими ионами с вероятностью $p \approx 1$. Величина p есть вероятность того, что в течение времени $\tau_1 \gg \tau_2$ вакансия тем или иным образом заполнится мелким ионом. Такое событие может реализоваться множеством статистически независимых событий: мелкий ион адсорбируется сразу (вероятность $p_{10} = 1/2$), он адсорбируется после адсорбции и последующей десорбции крупного иона ($p_{11} = (1/2)(1/2)$), он адсорбируется после двукратной адсорбции и последующей десорбции крупных ионов ($p_{12} = (1/2)(1/2)^2$) и т.д. вплоть до того, когда перед адсорбцией мелкого иона N -кратно адсорбируются и десорбируются крупные ионы ($p_{1N} = (1/2)(1/2)^N$), где $N = [\tau_1/\tau_2]$ — целая часть (τ_1/τ_2) . При этом предполагается, что интервал времени между актами десорбции и последующей адсорбции $t \ll \tau_2$, что вполне допустимо, так как $t \sim 1/n_{i0}\bar{v}\pi\delta_l^2 \leq 1$ мс ($\bar{v} \sim 10^5$ см/с — средняя тепловая скорость ионов), а времена жизни $\tau_{1,2}$ измеряются часами. Поэтому вероятность

$$p = \sum_{j=0}^N p_{1j} = \frac{1}{2} \left(1 + \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2}\right)^j \right) \approx \frac{1}{2} \left(1 + \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^j \right) = \frac{1/2}{1 - 1/2} = 1.$$

Рассматривая вопросы адсорбции ионов в водных растворах электролитов, мы считали их бинарными (только два сорта ионов), что, очевидно, в принципе не отвечает реальному положению. На самом деле, кроме растворенных ионов, в них всегда присутствуют собственные ионы H^+ и OH^- с концентрацией, равной примерно 10^{-7} М, и возникает вопрос об адсорбционной конкуренции между мелкими растворенными ионами и ионами H^+ . Практический интерес представляет случай, когда концентрация растворенных ионов значительно превышает концентрацию ионов H^+ . В этом случае легко показать, что вероятность заполнения вакантных центров адсорбции ионами H^+ равна отношению их концентрации к концентрации растворенных, т.е. ма-

ла по сравнению с единицей. Это означает, что собственные ионы в водных растворах в адсорбционном отношении не могут конкурировать с растворенными. Этот вывод относится, конечно, не только к бабстонам, а к любым макрочастицам — при концентрации водных растворов электролитов $\gg 10^{-7}$ М находящиеся в них макрочастицы (в том числе бабстоны) заряжаются «мелкими» растворенными ионами.

Продемонстрируем выполнимость неравенства (44) для конкретных пар ионов: (H^+ , OH^-) (чистая вода), (Na^+ , Cl^-) (раствор соли NaCl) и (K^+ , Cl^-) (раствор соли KCl). Логарифмическая зависимость правой части (44) от отношения (v_2/v_1) не требует высокой точности в определении его значения, и можно воспользоваться приближенной формулой

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} \approx \left(\frac{\alpha_0^{(2)}}{\alpha_0^{(1)}} \right)^3 \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2}. \quad (45)$$

где $m_{1,2}$ — массы ионов. «Точная» формула, полученная нами на основе классической механики, имеет вид

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \left(\frac{\alpha_0^{(2)}}{\alpha_0^{(1)}} \right)^3 \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2} \times \left\{ \frac{1 - \frac{(\alpha_0^{(2)})^4}{8k} \left(1 - \frac{4}{3(\alpha_0^{(1)})^2} \right)}{1 - \frac{(\alpha_0^{(1)})^4}{8k} \left(1 - \frac{4}{3(\alpha_0^{(2)})^2} \right)} \right\}.$$

При $k = 10$ последний множитель порядка единицы. Для указанных трех пар ионов отсюда соответственно получаем $\nu_1/\nu_2 = 13; 3.7$ и 1.6 . Полагая $w_1 \approx 0.1$, для правой части (44) соответственно имеем значения: $9 \cdot 10^{-3}; 6.5 \cdot 10^{-3}$ и $0.9 \cdot 10^{-3}$. При этом левые части соответственно равны $1.4 \cdot 10^{-1}; 6.8 \cdot 10^{-2}$ и $2.7 \cdot 10^{-2}$, и, следовательно, неравенство (44) действительно выполняется, а поверхностный заряд Q_0 образуется за счет адсорбции соответственно ионов H^+ , Na^+ и K^+ .

Кроме рассмотренных выше особенностей бабстонов (по сравнению с другими макрочастицами), они обладают еще одной, связанной с поведением компаунд-бабстонов. Под последними мы понимаем частицы, состоящие из собственно бабстонов (стабильных газовых пузырьков) с поверхностным зарядом Q_0 и окружающего их слоя жидкости, в которую остается «вмороженной» искаженная движением ионная оболочка бабстона. По-прежнему бу-

дем обозначать полный заряд такой частицы через Q_c , а ее радиус — через a_c . Особенность таких частиц по сравнению с компаунд-частицами, рассмотренными в разд. 4, состоит в том, что в результате воздействия архимедовых сил происходит не только их броуновское движение, но и регулярное всплывание в направлении свободной поверхности жидкости. Скорость u_c такого всплывания определяется из условия равенства силы Стокса $F_{ST} = 5\pi\eta a_c u_c$ (см. сноску 5)) выталкивающей силе $(F_A - F_g)$, где $F_A = (4\pi/3)\rho g a_c^3$ — сила Архимеда, $F_g = (4\pi/3)\rho g (a_c^3 - R^3)$ — сила тяжести (g — ускорение силы тяжести). Отсюда

$$u_c = \frac{4}{15} \frac{\rho g R^3}{\eta a_c}. \quad (46)$$

Сравним эту скорость с среднеквадратичным значением «плавной» составляющей скорости броуновского движения (см. разд. 4) $\langle u_1^2 \rangle^{1/2} = T/5\pi\eta a_c^2$. Их отношение $u_c/\langle u_1^2 \rangle^{1/2} = (4\pi/3)\rho g R^3 a_c/T$. При $u_c/\langle u_1^2 \rangle^{1/2} \ll 1$, т. е. при условии

$$4\rho g R^3 a_c/T \ll 1 \quad (47)$$

регулярное всплывание компаунд-бабстонов не должно влиять на установленный в разд. 4 эффект воздействия броуновского движения на ионную оболочку. Поскольку радиус бабстонов $R = 14$ нм, левая часть (47) не превышает $3 \cdot 10^{-8} a_c$ нм, т. е. условие (47) заведомо выполняется. Это в свою очередь означает, что между величинами Q_c и a_c должно существовать общее соотношение (29) (см. комментарий к формуле (29) в разд. 4). Для слабых растворов, когда $\kappa R \leq 0.1$ (или $n_{i0} \leq 4 \cdot 10^{-4}/l_B R^2 \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) и наша модель экранировки дает второе независимое соотношение между Q_c и a_c в виде двугорбой зависимости Q_c^2 от a_c (рис. 3), получаем описанное в разд. 4 разделение компаунд-бабстонов на два типа — мелкие с параметрами (Q_c^{sm}, a_c^{sm}) и крупные с параметрами (Q_c^l, a_c^l) . Однако для определения значений этих параметров формулы (33) и (34) оказываются непригодными, так как были получены применительно к макрочастицам с заданными значениями радиусов $R \geq 4$ нм и значением поверхностной плотности ионов $\gamma_i^{AD} = 6.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (в этом случае можно было, в частности, полагать $\xi \approx \bar{R}/2$). В случае бабстонов требуется уточнение этих формул. Ниже это делается применительно к бабстоном (и, соответственно, к компаунд-бабстоном) в чистой воде ($n_{i0} = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). В этом случае согласно формулам (2а), (14), (14а), (18), (20)

и (32) имеем следующие значения параметров: $\zeta = \kappa R = 1.4 \cdot 10^{-2}$, $L = 14.5$, $\alpha = L/B = 0.15$, $\xi = 2.8$, $F_0 = 2.4$, $f = 0.15$, $y_0 = r_0/R = 5.0$, $y_1 = r_1/R = 1.9$, $(T^*/T) = 390$. Согласно этим значениям для параметров a_c и Q_c имеем

$$a_c^{sm} \approx r_1 = 27 \text{ нм}, \quad Q_c^{sm}/e = (2.4r_1/l_B)^{1/2} = 9.6.$$

Для $a_c^l/R \equiv x$ имеем уравнение $x = (2\zeta)^{-1} \times \ln[(5T^*/T)(1 + \zeta x)^2/x]$, решение которого дает

$$a_c^l/R = 175 \quad \text{или} \quad a_c^l = 92a_c^{sm} = 2.5 \text{ мкм},$$

$$Q_c^l/e = (a_c^l/a_c^{sm})^{1/2}(Q_c^{sm}/e) = 9.6(Q_c^{sm}/e) = 92.$$

Таким образом, получаем, что в чистой воде радиусы a_c^l и a_c^{sm} различаются примерно в 100 раз, а заряды Q_c^l и Q_c^{sm} соответственно в 10 раз. Скорости электрофореза u_c^{sm} и u_c^l также различаются примерно в 10 раз, а условие линейности электрофореза (35) в данном случае, когда $a_c^l = 2.5$ мкм, таково: $E \ll 200 \text{ В/см}$. Обусловленная бабстоном молионная проводимость воды σ_b определяется формулой (37) с заменой n_p на n_b — плотность бабстонов. Она всегда мала по сравнению с собственной ионной проводимостью σ_i чистой воды, которая, как известно, составляет $\sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (миллипор).

Вместе с тем, существование в воде компаунд-бабстонов должно придавать ей целый ряд пока мало изученных специфических свойств. Они связаны, во-первых, с тем, что такие образования содержат в своих ядрах — собственно бабстоном с радиусом $R = 14$ нм — свободный газ («бабстонный газ»), давление которого в равновесном состоянии, как отмечалось выше, совпадает с внешним давлением газа p_0 . При этом само давление p_0 не влияет на условие механического равновесия бабстонов и на их радиус, но влияет, конечно, на число молекул газа внутри бабстоном $N_g = (4\pi/3)R^3(p_0/T)$; при $p_0 = 1 \text{ атм}$ число $N_g \approx 300$. В условиях полного термодинамического равновесия раствора и содержащихся в нем бабстонов с внешней газовой средой плотность бабстонов n_b также должна зависеть от давления p_0 . Это следует из того, что в таких условиях происходит непрерывное спонтанное (флуктуационное) зарождение в жидкости микропузырьков с последующим их ростом до состояния бабстонов. Сами микропузырьки при этом образуются на молекулах растворенного газа (или их ассоциатах), играющих роль неоднородностей в жидкой среде. Удельная (на единицу объема) скорость такого образования бабстонов должна расти с ростом концентрации растворенного газа c_g . В равновесном состоянии рост числа бабстонов компенсируется их гибелью за счет всплывания на поверхность жидкости.

В результате равновесная плотность n_b должна обращаться в нуль при $c_g = 0$, а при малых c_g — расти пропорционально c_g^2 , т. е. пропорционально p_0^2 . Таким образом, с повышением внешнего давления газа p_0 удельное содержание свободного бабстонного газа в жидкости $N_g n_b$ растёт пропорционально p_0^3 .

Другой аспект специфических свойств воды, связанных с существованием в ней компаунд-бабстонов, состоит в том, что взаимодействие между ними должно приводить к возникновению в воде бабстонных кластеров — своеобразной мезоскопической структуры. Одним из доказательств существования такой структуры можно считать экспериментальные данные по оптическому (лазерному) пробою чистой воды в области ее прозрачности. Предложенный и теоретически исследованный в работе [20] физический механизм этого эффекта, исходящий из представлений о существовании бабстонных кластеров, нашел в дальнейшем многочисленные подтверждения [21–27]. Возможность существования в воде, находящейся в равновесии с внешней газовой (воздушной) средой, бабстонно-кластерной структуры может играть определенную роль в жизнедеятельности рыб и других организмов.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наше рассмотрение задачи экранировки сильнозаряженных частиц показывает, что «эффект инверсии заряда» находит свою физическую интерпретацию в рамках модифицированной модели Пуассона–Больцмана. Количественную основу такой модели составляют уравнения (8), (11) и (12) при условии квазинейтральности (1) и предположения о том, что расположение молекул жидкости на поверхности макрочастицы образует плотную двумерную гексагональную решетку. Это предположение позволяет связать поверхностную плотность адсорбированных ионов γ_i^{AD} и объемную плотность $n_i^{max}(R)$ противоионов на поверхности макрочастицы с радиусом δ_l молекул жидкости согласно уравнениям (7) и (15) — для частиц с заданным радиусом или (40а) и (40б) — для бабстонов. Предложенная модель допускает количественное описание селективной адсорбции ионов на поверхности макрочастицы, приводящей к возникновению поверхностного заряда Q_0 . Знак заряда Q_0 при этом определяется знаком ионов, способных к адсорбции. В работе получены количественные критерии, позволяющие разделять растворенные ионы на способные и не способные к стабильной адсорбции. Проведенный в ра-

боте анализ влияния на экранировку броуновского движения макрочастиц показывает, что эффект инверсии заряда проявляется в образовании двух типов компаунд-частиц, имеющих противоположные знаки заряда и значительно различающихся своими радиусами и абсолютными величинами зарядов. При этом имеет место «закон равномерного распределения» по обоим типам компаунд-частиц средней энергии их электрического поля, выражающийся формулой (30). Этот результат выводит на новый качественный уровень наши представления о взаимодействии макрочастиц, находящихся в жидких (в частности, водных) растворах электролита. Например, согласно им коагуляцию находящих в растворе одинаковых макрочастиц следует относить не на счет взаимодействия одинаково заряженных частиц (чему посвящены многочисленные теоретические работы), а на счет взаимодействия противоположно заряженных компаунд-частиц с различными размерами и абсолютными величинами зарядов.

Предложенная модель, разумеется, нуждается в дальнейшем усовершенствовании — в первую очередь в отказе от требования слабости раствора ($\zeta = \kappa R \ll 1$). При таком отказе эффект инверсии заряда должен, конечно, сохраниться. Можно, по-видимому, также утверждать, что в качественном отношении должно сохраниться и влияние на экранировку броуновского движения: при этом могут измениться количественные параметры образующихся компаунд-частиц.

Авторы благодарны Г. А. Ляхову за обсуждение принципиальных вопросов, относящихся к теме настоящей статьи, а также А. В. Краснослободцеву за помощь на первоначальном этапе выполнения работы. Сама работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 01-02-17116 и 00-15-96636).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye and E. Hückel, *Phys. Ztschr.* **24**, 185 (1923).
2. G. M. Kepler and S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 356 (1994).
3. J. C. Crocker and D. G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 352 (1994); **77**, 1897 (1996).
4. A. E. Larsen and D. G. Grier, *Nature* **385**, 230 (1997).
5. Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **11**, 802 (1941).
6. E. J. Verwey and J. T. G. Overbeck, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948).

7. R. H. Yoon and J. L. Yordan, *J. Colloid Interface Sci.* **113**, 430 (1986).
8. C. Li and P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.* **146**, 215 (1991).
9. C. Li and P. Somasundaran, *Colloids Surface* **A81**, 13 (1993).
10. Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин, *ЖЭТФ* **100**, 512 (1992).
11. N. F. Bunkin and F. V. Bunkin, *Z. Phys. Chem.* **215**, 111 (2001).
12. E. M. Matescu, C. Jeppersen, and P. Pincus, *Europhys. Lett.* **46**, 454 (1999); S. Y. Park, R. F. Bruinsma, and W. M. Gelbart, *Europhys. Lett.* **46**, 493 (1999); J. F. Joanny, *Eur. J. Phys.* **B9**, 117 (1999).
13. V. I. Perel and B. I. Shklovskii, *Physica* **274A**, 446 (1999); B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. E* **60**, 5802 (1999); T. T. Nguyen, F. Yu. Grosberg, and B. I. Shklovskii, *J. Chem. Phys.* **113**, 1110 (2000); *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1568 (2000).
14. T. Terao and T. Nakayama, *Phys. Rev. E* **63**, 041401 (2001).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
16. B. E. Conway, *J. Solution Chem.* **7**, 721 (1978).
17. С. С. Духин, Б. В. Дерягин, *Электрофорез*, Наука, Москва (1976).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1988).
19. В. И. Тихонов, *Выбросы случайных процессов*, Наука, Москва (1970).
20. N. F. Bunkin and F. V. Bunkin, *Laser Phys.* **3**, 63 (1993).
21. Н. Ф. Бункин, А. В. Лобеев, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 91 (1993).
22. Н. Ф. Бункин, Г. А. Ляхов, О. В. Умнова, *ЖЭТФ* **104**, 3287 (1993).
23. Н. Ф. Бункин, А. В. Лобеев, *КЭ* **21**, 319 (1994).
24. N. F. Bunkin and A. V. Lobeyev, *Phys. Lett. A* **229**, 327 (1997).
25. N. F. Bunkin, O. A. Kiseleva, A. V. Lobeyev, T. G. Movchan, B. W. Ninham, and O. I. Vinogradova, *Langmuir* **13**, 3024 (1997).
26. N. F. Bunkin, A. V. Lobeyev, G. A. Lyakhov, and B. W. Ninham, *Phys. Rev. E* **60**, 1681 (1999).
27. N. F. Bunkin, A. V. Lobeyev, and V. G. Mikhalevich, *Phys. of Vibrations.* **7**, 205 (1999).