

УДК 541.13

МНОГОЗАРЯДНЫЕ КОЛЛОИДЫ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/ЭЛЕКТРОЛИТ<sup>1</sup>© 2023 г. Ю. Шикина<sup>а, \*</sup>, В. Шикин<sup>б, \*\*</sup><sup>а</sup>Атомный энергетический центр, Сакле (CEA Saclay), Лаборатория ионных исследований (LIONS),  
Жиф Сюр Иветт, Сакле, F-91191 Франция<sup>б</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: julia.chikina@cea.fr

\*\*e-mail: shikin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Обсуждаются электростатические свойства многозарядных коллоидов (так называемых *DLVO*-комплексов) вблизи границы двух сред с разными диэлектрическими постоянными. Показано, что оставаясь квазинейтральными в объеме электролита *DLVO*, коллоиды оказываются частично заряженными вблизи границы  $z = 0$ , разделяющей эти среды. Подробно рассмотрена задача о взаимодействии отдельного коллоида, имеющего твердое затравочное ядро  $R_0 \gg \alpha_0$  ( $\alpha_0$  – межатомное расстояние) и заряд  $Q = Ze \gg e$  ( $e$  – элементарный заряд) с границей металл/электролит. Задача имеет разнообразные приложения в диагностике *DLVO*-комплексов и практике работы с растворами, способными поддерживать электрофорезное движение коллоидных образований.

**Ключевые слова:** сила изображения, эффективный заряд, элементарный заряд, коллоид, граница разделения, диэлектрическая постоянная

**DOI:** 10.31857/S0424857023010218, **EDN:** JYHWLE

## ВВЕДЕНИЕ

Многозарядными, или *DLVO*-полиэлектролитами, принято называть коллоидные растворы, способные препятствовать коагуляции коллоидной составляющей заряженной среды. Как показано Дерягиным и Ландау [1] (в дальнейшем и авторами книги [2]), что послужило основанием для аббревиатуры *DLVO*), наличие дебаевских экранирующих оболочек вокруг каждого из многочастичных, заряженных *DLVO*-коллоидов порождает отталкивание между ними на дебаевских расстояниях, препятствующее коагуляции примесной фракции. Особенно наглядны проявления стабилизации разбавленных *DLVO*-растворов в области

$$n_0 (R_0 + \lambda_0)^2 \ll 1, \quad (1)$$

где  $n_0$  – объемная плотность растворенных частиц,  $R_0 \gg a_0$  – радиус ядра *DLVO*-коллоида, как правило, заметно превосходящий атомные размеры  $a_0$ ,  $\lambda_0$  – характерная длина экранирования за счет конечной плотности подвижных носителей стабилизирующего электролита. В условиях (1)

стабилизированный *DLVO*-раствор остается однородным. А каждый из *DLVO*-коллоидов интегрально нейтрален. Структура *DLVO*-коллоида представлена на рис. 1а.

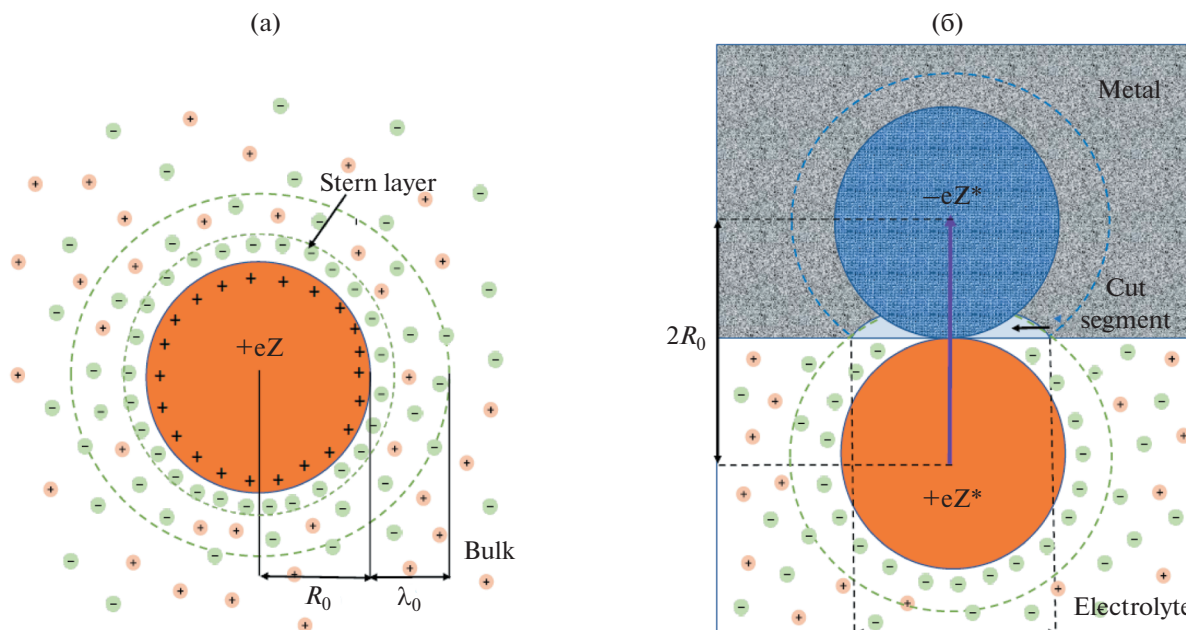
Ситуация меняется, если *DLVO*-коллоиды оказываются вблизи границы двух сред с разными диэлектрическими постоянными. Как показано в свое время Вагнером [3] и Онсагером, Самарасом [4], любая заряженная частица с зарядом  $Q = Ze$  ( $e$  – элементарный заряд) в разбавленном электролите, полностью экранированная в объеме противоионами стабилизирующего электролита, частично или полностью восстанавливает свои кулоновские свойства вблизи границы двух сред с разными диэлектрическими постоянными. Это утверждение логично следует из определения свойств эффективной силы изображения, действующей на заряд  $Q$  вблизи геометрического положения границы раздела  $z = 0$

$$F_{\text{вос}}(z) = F_{\varepsilon}(z) \exp\left(-\frac{2z}{\lambda_0}\right), \quad (2)$$

$$F_{\varepsilon}(z) = -\frac{Q^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)z^2}. \quad (3)$$

Здесь  $Q$  – величина пробного заряда, имеющего точечную структуру,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – диэлектрические по-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.



**Рис. 1.** (а) Схема многозарядного коллоида, окруженного экранирующей “шубой” в объеме электролита (так называемый *DLVO*-коллоид). Среди обозначений:  $R_0$  – радиус заряженного ядра;  $\lambda_0$  – толщина экранирующего слоя; Stern layer – область электролита, в которой средняя кулоновская энергия заметно превосходит температуру; bulk – область электролита, занятая собственными ионами растворителя (так называемые – противоионы). (б) *DLVO*-коллоид вблизи границы металл/электролит. Отмечено, что сближение *DLVO*-комплекса с границей возможно до состояния, в котором границы касается его ядро радиуса  $R_0$ . При этом  $2R_0$  – расстояние между центрами возникающего диполя с эффективными зарядами  $\pm eZ^*$  в центральных точках. Размер хорды “ $a$ ” контактного проихождения поясняет геометрический смысл формулы (4).

стоянные контактирующих сред. Для  $(\epsilon_1 - \epsilon_2) > 0$  знак силы  $F_\epsilon(z)$  отвечает притяжению. Задача (3) решается в предположении, что в объеме жидкости электропотенциал  $\phi(\vec{r})$  является гармонической функцией координат [5]. В задаче (2) электропотенциал описывается не гармонической функцией  $\Delta\phi = 0$ , а, во всяком случае, линеаризованным уравнением Пуассона–Дебая  $\lambda^2 \Delta\phi = \phi$ . В условиях (1) длина  $\lambda$  формируется за счет собственных ресурсов стабилизирующего электролита.

В данной работе результаты [4] обобщаются на случай  $R_0 \gg \lambda_0 \gg a_0$ . В этих условиях предсказания (2) для области  $z \rightarrow 0$  нуждаются в уточнениях. Имеет смысл отказаться от универсальности предсказаний (2), рассматривая отдельно варианты с притяжением и отталкиванием. При этом возникают сопутствующие упрощения, дающие возможность модифицировать постановку задачи. Ниже речь идет о заряженных комплексах с  $R_0 \gg \lambda_0 \gg a_0$ , на границе электролит/металл.

*DLVO-коллоиды  
на границе металл/электролит*

Очевидное упрощение общей задачи (2) для *DLVO*-коллоида вблизи границы металл/электролит связано с возможностью ограничиться исследова-

ванием его стационарных кулоновских свойств в условиях, когда поверхность заряженного ядра касается границы  $z = 0$ . Ясно, что при этом задача Вагнера, Онсагера, Самараса [3, 4] не содержит расходимостей в зависимости эффекта притяжения от текущего положения центра коллоида относительно плоскости  $z = 0$ . Она сводится к определению энергии связи  $E_\Theta$  между коллоидом и границей раздела. Эта энергия определяет детали наблюдаемого процесса адсорбции *DLVO*-коллоидов из объема разбавленного раствора на поверхность металл–электролит (см. к примеру [6–8]).

**А.** В контактных условиях эффективный заряд комплекса  $Q_*$  схематически определяется объемом  $U_*$  сегмента, возникающего сечением шарового объема экранирующей шубы плоскостью  $z = \lambda_0$ , проходящей через точку касания жесткой части *DLVO*-комплекса плоскости  $z = 0$ . Хорда сегмента  $a$  и величина  $U_*$  определяются формулами

$$a = \sqrt{2\lambda_0 R_0 + \lambda_0^2}, \quad U_* = \pi\lambda_0^2 \left[ R_0 + \frac{2\lambda_0}{3} \right]. \quad (4)$$

Роль высоты шарового сегмента играет длина  $\lambda_0$ . Детали геометрии возникающего комплекса см. рис. 1б.

В терминах (4) величина  $eZ^*$ , имеющая смысл эффективного заряда для *DLVO*-диполя, возникающего на границе металл/электролит, выглядит так:

$$Z^* \approx \frac{U_*}{4\pi R_0^2 \lambda_0} = \frac{\lambda_0}{4R_0} Z, \quad 4\pi R_0^2 \lambda_0 n_0 = Z, \quad R_0 \gg \lambda_0. \quad (5)$$

Здесь  $n_0$  – эффективная плотность противоионов (ионы собственного электролита, принимающие участие в экранировке центрального заряда) в дебаевской шубе. В определении величины  $Z^*$  объем  $U_*$  отнесен к объему  $V = 4\pi R_0^2 \lambda_0$ , который содержит весь заряд противоионов, экранирующий затравку  $Q = Ze$ .

Энергия локализации  $E_\odot$  шарового коллоида на плоскости  $z = 0$  с точечным зарядом  $Q_* = Z^*e$  в центре затравочной сферы радиуса  $R_0$  оценивается выражением

$$E_\odot \approx -\frac{Q_*^2}{2R_0}, \quad Q_* = Z^*e. \quad (6)$$

Эта энергия играет роль отрицательного поверхностного уровня, на котором адсорбируются объемные коллоиды плотности  $n_\odot$ , заполняющие объем кюветы с коллоидным раствором.

Для оценки заполнения уровня  $E_\odot$  используем энергетический язык. Имеем

$$\mu_s = \mu_{\text{bulk}}, \quad (7)$$

где  $\mu_s$  и  $\mu_{\text{bulk}}$  – химические потенциалы двух фракций коллоидного электролита.

В классической статистике

$$\mu_s = E_\odot + T \ln P_s, \quad \mu_{\text{bulk}} = T \ln P_{\text{bulk}}, \quad (8)$$

где  $P_{\text{bulk}}$  – осмотическая добавка к давлению в объеме жидкости.  $P_s$  – аналогичная величина для поверхностной фракции коллоидов на границе металл/электролит.

Полагая оба газа идеальными (идеальность в данном случае означает выполнение условия (1)), можно свести определения (7), (8) к виду:

$$N_\odot \approx n_\odot R_0 \exp\left(-\frac{E_\odot}{T}\right). \quad (9)$$

Энергия  $E_\odot$  из (9) отрицательна, так что активационная экспонента в (9) положительна.

Нормируя отношение фракций требованием

$$N = N_\odot S + n_\odot SL = \text{const}, \quad (10)$$

можно проследить за деталями заполнения коллоидами уровня  $E_\odot$  (9), начиная с малых значений параметра  $N$  (как это происходит в начале второй стадии развития эффекта Зеебека на кол-

лоидных частицах в работе [8]). Наблюдаемый при этом эффект насыщения  $N_\odot(N) \rightarrow \text{const}$  содержится в формулах (7)–(9). Здесь  $N$  – полное число коллоидов, введенных в разбавленный раствор. Это число сохраняет свое значение в процессе взаимной подстройки двух коллоидных фракций,  $n_\odot$  – объемная плотность коллоидов,  $S$  – площадь границы металл–электролит,  $L$  – объемная глубина кюветы с электролитом.

Еще одной, качественно важной деталью взаимодействия (6) отличается от других сопутствующих, энергетических вкладов в задачах об адсорбции с участием нейтральных атомов (например, силы притяжения Ван-дер-Ваальса [5]). *DLVO*-взаимодействие (6), имея знак притяжения по нормали к поверхности металла, оказывается положительным (имеющим знак отталкивания) вдоль границы металл/электролит. Это свойство, наглядно присутствующее в модели (4)–(6) (отталкивание между соседними диполями, направленными по нормали к границе металл/электролит), иллюстрируется экспериментальными данными [9] для 2D-системы коллоидов на границе металл/электролит при наличии азимутального электрического поля, вращающего коллоидный ансамбль в контактной плоскости. Возникающее полевое давление, действующее на систему коллоидов в радиальном направлении (полевая разновидность давления Бернулли, действующего в окрестности оси вихревой нити на примесные частицы [12, 13]) обратимо сжимает ансамбль частиц, исходно взаимодействующих между собой дипольными силами со знаком отталкивания (см. рис. 2 из [9]).

**В.** Содержание геометрической модели (4)–(6), определяющей степень заряженности *DLVO*-коллоида на границе металл/электролит, стимулирует развитие исследований еще в одном, актуальном для *DLVO*-коллоидов направлении. Речь идет о существующем 3-параметрическом  $(R_0, Z, \lambda_0)$  описании свойств этих образований: наличии затравочного, заряженного ядра  $R_0$  и дебаевской “шубы”  $\lambda_0$ , экранирующей затравочный заряд  $eZ \gg e$  на больших расстояниях от центра *DLVO*-коллоида. При этом свойства экранирующей части задачи трактуются с привлечением линейаризованного уравнения Пуассона–Дебая,  $\lambda_0^2 \Delta \phi = \phi$ , что справедливо, если в зоне экранирования  $\frac{e\phi(R_0)}{T} \leq 1$ . Желание линейаризовать задачу связывает между собой тройку параметров. В самом деле, на поверхности  $r = R_0$  потенциал  $\phi(R_0)$  имеет оценку  $\phi(R_0) \approx \frac{eZ}{\epsilon_{\text{aq}} R_0}$  (для ориентации в качестве диэлектрической постоянной  $\epsilon_{\text{aq}}$  электро-

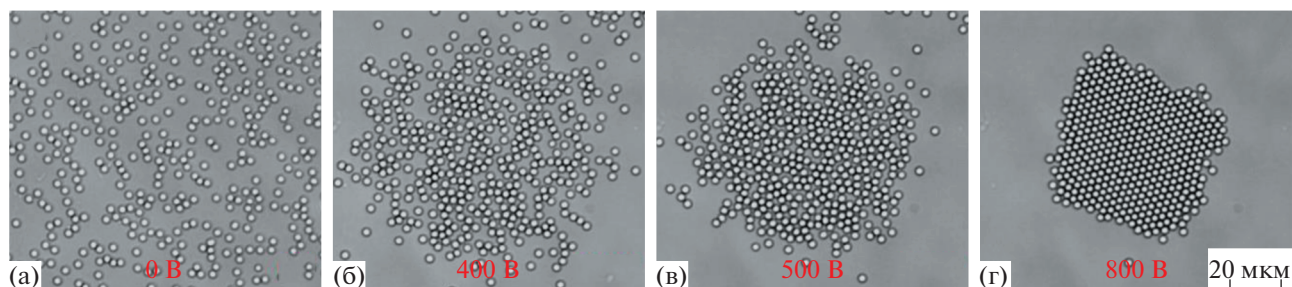


Рис. 2. 2D-система коллоидов на границе металл/электролит при наличии азимутального электрического поля, вращающего коллоидный ансамбль в контактной плоскости.

лита используются параметры воды, расстояние  $r$  отсчитывается от центра коллоида), так что

$$e\varphi(R_0) \approx \frac{e^2 Z}{\epsilon_{\text{aq}} R_0} \leq T, \quad (11)$$

$$\text{или } Z \leq Z_{\text{crit}}, \quad Z_{\text{crit}} = \frac{\epsilon_{\text{aq}} R_0 T}{e^2}.$$

Но требование (11) не является необходимым в формировании экранирующего облака противоионов. Уравнение типа Пуассона–Дебая существует и в области  $\frac{e\varphi(R_0)}{T} \geq 1$ . Правда, здесь оно становится нелинейным. Специальная область с такими свойствами вокруг центра *DLVO*-кластера именуется *Stern layer* [14]. Различные способы описания этого слоя содержатся в ряде известных публикаций [15–18]. При этом структура кластера оказывается двухслойной. Его затравочная часть радиуса  $R_{00}$  содержит заряд с числом  $Z \geq Z_{\text{crit}}$ . В сферической области  $R_{00} \leq r \leq R_0$  возникает экранирующий *Stern layer*, частично снижающий значения электропотенциала до уровня (11). Формальные способы достижения частичной экранировки обсуждаются в [15–18]. И, далее, в области  $R_0 \leq r \leq \infty$  – классическая дебаевская область с распределением электропотенциала из уравнения  $\lambda_0^2 \Delta\varphi = \varphi$ .

Согласно [18], зона Стерна  $\Delta R = (R_0 - R_{00})$  имеет структуру кулоновского кристалла с определенными упруго-пластическими свойствами. По этой причине контакт *DLVO*-коллоида с границей металл/электролита осуществляется в два этапа. На первой стадии он, согласно (6), касается границы своей сферой радиуса  $R_0$ . Окрестность этого касания подвержена сильной нагрузке в нормальном направлении. Как следствие, кулоновский кристалл в зоне контакта деформируется сначала упруго (контактная задача Герца [19]), а затем релаксирует диффузионно-вязким способом [20] до глубины  $\Delta R$ , отвечающей контакту *DLVO*-коллоида своей затравочной сферой  $R_{00}$  с границей металл/электролит. Ситуация напоми-

нает поведение протонов  $\text{H}_+$ , возникающих в распаде  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{H}_+ + \text{OH}_-)$ . Протон как положительная составляющая этого обратимого распада через некое, характерное время превращается в полярон под названием “гидроксоний” (см [21]).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя, в работе обсуждается механизм образования конечной степени заряженности нейтральных в объеме *DLVO*-коллоидов при их сближении с границей металл/электролит. Природа этого явления объяснена в работах Вагнера–Онсагера–Самараса [3, 4], исходно имеющая отношение к поведению точечных ионов вблизи металлической границы. Задача заключается в адаптации результатов [3, 4] к структурным свойствам *DLVO*-коллоидов, имеющих конечные размеры  $R_0 \gg \lambda_0 \gg a_0$ . Необходимые обобщения результатов [3, 4] для реальных *DLVO*-структур выполнены в серии работ Ошимы. Обзор этой, в основном численной деятельности представлен в списке литературы ссылкой [10]. Аналитические результаты, хорошо коррелирующие с расчетной картиной происходящего, содержатся в [11] и данной работе. Отмечены показательные примеры наличия коллективных эффектов в поведении двумерных *DLVO*-коллоидных сред (см. данные [9] и рис. 2 данной работы). Обсуждаются условия существования *Stern layer* (см. рис. 1а) и признаки его проявления в экспериментах с *DLVO*-коллоидами на границе металл/электролит.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин, Б., Ландау, Л. *Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов*. ЖЭТФ. 1941. Т. 11. 802 с.
2. Verwey, E. and Overbeek, J. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Amsterdam: Elsevier, 1948, p. 631.

3. Wagner, C., Die Oberflächenspannung verdünnter Elektrolytlösungen, *Phys. Z.*, 1924, vol. 25, p. 474.
4. Onsager, L. and Samaras, N., The Surface Tension of Debye–Hückel Electrolytes. *J. Chem. Phys.* 1934, vol. 2, p. 528.
5. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Физматгиз, 1959, 532 с.
6. Yeh, S., Saul, M., and Shraiman, B., Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field-induced fluid flow, *Nature (London)*, 1997, vol. 386, p. 57.
7. Hayward, R., Saville, D., and Aksay, I., Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns, *Nature (London)*, 2000, vol. 404, p. 56.
8. Nadal, F., Arqoul, F., et al, Electrically induced interactions between colloid particles in the vicinity of conducting plan, *PRE*, 2002, vol. 65, 061409.
9. Yakovlev, E., Komarov, K., Zaytsev, K., et al, Tunable two-dimensional assembly of colloidal particles in rotating electric fields, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 13727.
10. Ohshima, H., Electrostatic Interaction between a Sphere and a Planar Surface: Generalization of Point-Charge/Surface Image Interaction to Particle/Surface Image Interaction, *J. Colloid and Interface Sci.*, 1998, vol. 198, p. 42.
11. Chikina, I., Nakamae, S., Shikin, V., and Varlamov, A., Charged Colloids at the Metal–Electrolyte Interface, *Colloids and Interfaces*, 2022, vol. 6, p. 25.
12. Chikina, I., Nakamae, S., Shikin, V., and Varlamov, A., Two-Stage Seebeck Effect in Charged Colloidal Suspensions, *Entropy*, 2021, vol. 23(2), p. 150.
13. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Гидродинамика*, М.: Наука, 1958, 730 с.
14. Kirby, B. and Hasselbrink, E., Zeta potential of microfluidic substrates, *Electrophoresis*, 2004, vol. 25, p. 187.
15. Gouy, G., Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. (France)*, 1910, vol. 9, p. 457; Sur la fonction electrocapillare, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1917, vol. 7, p. 127.
16. Chapman, D., A Contribution on the theory of Electrocapillarity, *Phil. Mag.*, 1913, vol. 25, p. 475.
17. Франк-Каменецкий, М., Аншелевич, В., Лукашин, А. Полиэлектrolитная модель ДНК. *УФН*. 1987. Т. 151. С. 595.
18. Grossberg, A., Nguyen, T., and Shklovskii, B., The physics of charge inversion in chemical and biological systems, *Rev. Mod. Phys.*, 2002, vol. 74, p. 329.
19. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Теория упругости*. М.: Наука, 1955. 202 с.
20. Лифшиц, И., Шикин, В. О теории диффузно-вязкого течения твердых тел. *ФТТ*. 1964. Т. 6. С. 2780.
21. Robinson, R. and Stokes, R., *Electrolyte Solutions*, London: Butterworths Scientific Publ., 1959.