КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2019, том 81, № 2, с. 146–152

УДК 532.64

ФОРМ-ФАКТОРЫ НАНОЧАСТИЦ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

© 2019 г. Е. Н. Бродская[1, *], А. И. Русанов[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет
Россия 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7

*e-mail: e.brodskaya@spbu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2018 г.
После доработки 04.11.2018 г.
Принята к публикации 04.11.2018 г.

На основе классического подхода Гамакера получены соотношения для энергии и силы взаимодействия наночастиц различной формы с плоской поверхностью твердого тела. В качестве представительных форм взяты шар (модель изометрической частицы), цилиндрический диск (модель пластинчатой частицы) и цилиндрический стержень (модель палочкообразной частицы). Введены и рассчитаны энергетические и силовые форм-факторы — специальные коэффициенты, характеризующие влияние формы частиц на интенсивность их взаимодействия с макроскопическим телом. Проанализированы два типа функций форм-факторов: первый — от величины зазора между частицей и твердым телом, а второй — от расстояния центра масс частиц до поверхности твердого тела. Все расчеты проведены с использованием парного потенциала дисперсионных сил без запаздывания.

DOI: 10.1134/S002329121901004X

При рассмотрении многих систем возникает вопрос о влиянии формы частиц, их составляющих, на изучаемые свойства. В коллоидной химии этот вопрос активно изучается на протяжении многих лет. Среди первых можно назвать работу Онзагера [1], который анализировал влияние формы на электростатическое взаимодействие коллоидных частиц. Однако наряду с электростатическими силами существенный вклад во взаимодействие коллоидных частиц дают силы Ван-дер-Ваальса. Точный учет формы частиц при описании свойств дисперсных систем представляет собой трудно решаемую задачу даже в приближении Гамакера [2]. Поэтому, как отмечено в [3], часто численное решение оказывается наиболее предпочтительным. Основные проблемы, обсуждаемые в [3, 4], связаны с изучением дисперсионного взаимодействия различных тел на основе теории Лифшица, хотя в них достаточно подробно описаны наиболее важные достижения предыдущих лет, полученные методом суммирования Гамакера. Среди них можно выделить работы с расчетами энергии взаимодействий эллипсоидов и сравнением ее с взаимодействием двух шаров [5], тонких стержней [6], бесконечных цилиндров [7, 8] и прямоугольных параллелепипедов [8]. Тем не менее, для аналитических оценок часто использовались формулы, впервые полученные Гамакером для сил взаимодействия либо двух макроскопических тел с плоскими границами, либо сферической частицы с плоской поверхностью [9]. И до настоящего времени продолжаются поиски наиболее эффективных способов определения взаимодействия частиц разной формы [10–17], в том числе и с учетом более точных подходов к описанию межмолекулярных сил, включая эффекты неаддитивности [10] и запаздывания [12–14]. Вклад шероховатости в силу взаимодействия частицы с поверхностью на примере конуса в качестве модели шероховатости оценивался в [10]. Показано, что вклад шероховатости значителен при расстояниях между поверхностями порядка размера шероховатости. В [11] получено, что расчет силы в рамках подхода Гамакера может быть использован для получения эмпирических значений параметров из экспериментальных данных. Оценки эффекта запаздывания во взаимодействии двух сфер, сферы с плоской поверхностью и сферы с цилиндром проводились в [12–14] при использовании эмпирических поправок к формуле Лондона для различных соотношений размеров частиц и расстояний между ними. Авторы работы [13] пришли к заключению, что вклад сил запаздывания становится существенным при расстояниях порядка радиуса сферической частицы. В [15] предложена процедура вычисления сил притяжения плоской поверхностью частиц произвольной формы путем разбиения объема частиц на множество одинаковых элементов. Затем для каждого элемента находится распределение

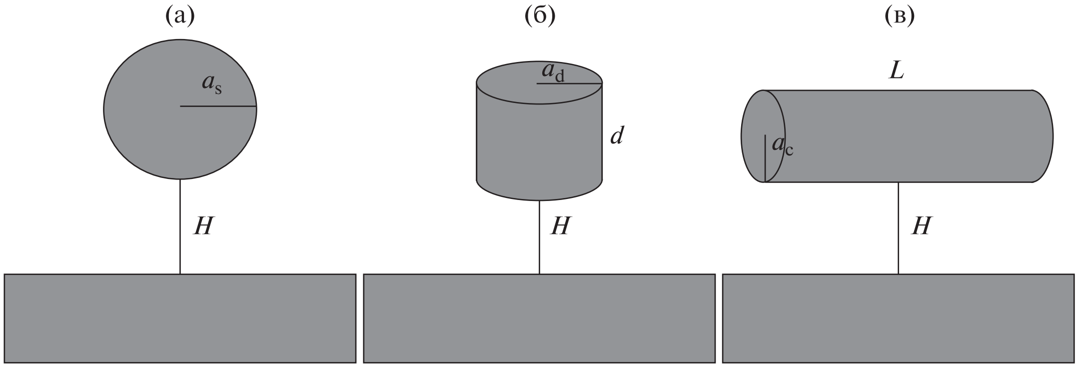

Рис. 1. Наночастицы у поверхности твердого тела: (а) шар радиуса a_s, (б) цилиндрический диск толщины d и радиуса a_d, (в) цилиндрический стержень длины L и радиуса a_c.

сил для всевозможных ориентаций, на основе которых путем суммирования проводится подсчет сил для самих частиц. Обобщению подхода Дерягина для описания взаимодействия сферических частиц с бесконечной плоской поверхностью в применении к частицам произвольной формы посвящена работа [16]. Предложенная техника применена авторами [16] и для случая запаздывания. Приближенные формулы для взаимодействия двух бесконечных цилиндров в зависимости от расстояния между ними с учетом краевых эффектов были выведены в [17]. Более точный учет краевых эффектов был выполнен в наших работах [18–24] на основе тензора давления Ирвинга–Кирквуда [25]. Однако специально вопрос о форме частиц в этих работах не изучался, хотя в случае наноразмерных частиц их форма должна оказывать существенное влияние на все свойства.

Хотя в упомянутых работах многосторонне изучался вопрос о влиянии формы частиц на их взаимодействие, прямого сравнения сил для разных частиц не предпринималось. Чтобы оценить эффект формы, следует рассчитать энергию и силу взаимодействия одинаковых по природе, массе и объему, но геометрически различных частиц. Для решения этой задачи мы ограничимся случаем взаимодействия различных частиц простой геометрической формы с бесконечной поверхностью твердого тела и продемонстрируем аналитическое решение такой задачи на примере дисперсионных сил и на основе подхода Гамакера.

Взаимодействие с однородной плоской твердой поверхностью сравним для трех видов частиц: шара радиуса a_s, цилиндрического диска радиуса a_d и толщины d и тонкого цилиндрического стержня радиуса a_c и длины L. Обе последние частицы представляют собой цилиндры, но, имея в виду их разную ориентацию по отношению к твердой поверхности, будем называть диском цилиндр с осью, перпендикулярной поверхности, и соответственно стержнем – цилиндр с осью, параллельной поверхности (рис. 1). Диск можно рассматривать как модель пластинчатых частиц, а стержень – палочкообразных.

Обратимся к расчету энергии и силы взаимодействия наночастицы с твердой подложкой в рамках подхода Гамакера. Как и в [2], ограничимся пустой щелью и дисперсионными взаимодействиями, межмолекулярный потенциал которых имеет вид

$$\Phi_{ij}(R) = -A_{ij}R^{-6}, \tag{1}$$

где R – расстояние между взаимодействующими молекулами сортов i и j, A_{ij} – постоянная взаимодействия. Проинтегрировав этот потенциал по объемам взаимодействующих тел с учетом их частичной плотности, получим выражения для энергии взаимодействия U_{12} рассматриваемых тел, зависящие от расстояния H между телами. Поскольку одно из тел (присвоим ему номер 1) представляет собой макроскопическое твердое тело с плоской поверхностью, то в качестве исходного выражения можно использовать энергию дисперсионного поля на расстоянии z от поверхности твердого тела

$$U(z) = c_1\int_{V_1} dV_1\Phi_{12} = -\frac{\pi c_1 A_{12}}{6z^3}, \tag{2}$$

где c_1 обозначает частичную плотность твердого тела. Чтобы получить формулу для взаимодействия наночастицы с таким телом, остается произвести интегрирование $U(z)$ по объему частицы.

Формулы для энергии и силы взаимодействия шара с твердым телом (рис. 1а) были получены самим Гамакером [2]. Для шара с радиусом a_s и частичной плотностью вещества c_2

$$\begin{gathered} U_s = c_2\int_{V_2} dV_2 U(z) = \\ = -\pi C\left[\ln\frac{H}{H+2a_s} + \frac{a_s}{H} + \frac{a_s}{H+2a_s}\right], \end{gathered} \tag{3}$$

где $C \equiv \pi c_1 c_2 A_{12}/6$ – постоянная Гамакера, а H – расстояние наибольшего сближения шара с твердой поверхностью (величина зазора между ними).

Дифференцированием энергии U_s по H с учетом направления оси z от твердой поверхности в сторону шара получаем выражение для силы (формально z-составляющей вектора силы) притяжения шара твердым телом

$$F_s = -\frac{\partial U_s}{\partial H} = -C\frac{4\pi a_s^3}{H^2\left(H + 2a_s\right)^2}. \tag{4}$$

Аналогичным образом находим формулы для энергии U_d и силы F_d притяжения твердой поверхностью цилиндрического диска радиуса a_d и толщиной d (рис. 1б):

$$U_d = -C\frac{\pi a_d^2 d\left(2H + d\right)}{2H^2\left(H + d\right)^2}, \tag{5}$$

$$F_d = -C\frac{\pi a_d^2 d\left(3H^2 + 3Hd + d^2\right)}{H^3\left(H + d\right)^3} \tag{6}$$

и формулы того же типа для цилиндрического стержня радиуса a_c и длиной L (рис. 1в)

$$U_c = -C\frac{\pi a_c^2 L}{H^{3/2}\left(H + 2a_c\right)^{3/2}}, \tag{7}$$

$$F_c = -C\frac{3\pi a_c^2 L\left(H + a_c\right)}{H^{5/2}\left(H + 2a_c\right)^{5/2}}. \tag{8}$$

Все полученные выражения являются монотонными функциями расстояния H между частицами и поверхностью твердого тела. Абсолютные значения как энергии, так и силы взаимодействия с твердым телом будут уменьшаться при увеличении H и возрастать с увеличением размера частиц. Если частицы имеют одинаковый объем, но различны по форме, то возникает вопрос: каково соотношение энергий и сил их взаимодействия с твердой подложкой? Величины энергии должны определять равновесное распределение различных по форме наночастиц вблизи твердой поверхности, а силы влиять на скорость кинетических процессов вблизи поверхности. Чтобы сравниваемые наночастицы имели одинаковый объем, их геометрические параметры должны удовлетворять следующим соотношениям:

$$a_d^2 d = a_c^2 L = 4a_s^3\big/3. \tag{9}$$

Если выбрать величину a_d в качестве единицы измерения расстояния, то при заданной толщине диска d однозначно определяется радиус шара, но один из параметров стержня может меняться независимо.

Наряду с самими величинами энергии и силы взаимодействия для более очевидного сравнения характера взаимодействия различных частиц можно ввести так называемые форм-факторы. Обычно форм-фактор (обозначим его буквой Θ) представляет собой отношение соответствующих функций для тел одинакового объема. Мы будем определять форм-факторы для рассматриваемых частиц относительно шара. Тогда для диска энергетический форм-фактор представляется выражением

$$\Theta_U^{(d)} = \frac{a_d^2 d\left(2H + d\right)}{2H^2\left(H + d\right)^2\left(\ln\frac{H}{H + 2a_s} + \frac{a_s}{H} + \frac{a_s}{H + 2a_s}\right)}. \tag{10}$$

Силовой же форм-фактор для диска имеет вид

$$\Theta_F^{(d)} = \frac{\left(3H^2 + 3Hd + d^2\right)\left(H + 2a_s\right)^2}{3H\left(H + d\right)^3}. \tag{11}$$

Аналогично для стержня определяются энергетический форм-фактор

$$\Theta_U^{(c)} = \frac{a_c^2 L}{H^{3/2}\left(H + 2a_c\right)^{3/2}\left(\ln\frac{H}{H + 2a_s} + \frac{a_s}{H} + \frac{a_s}{H + 2a_s}\right)} \tag{12}$$

и силовой

$$\Theta_F^{(c)} = \frac{\left(H + a_c\right)\left(H + 2a_s\right)^2}{H^{1/2}\left(H + 2a_c\right)^{5/2}}. \tag{13}$$

Очевидно, при бесконечном увеличении расстояния частиц до поверхности все форм-факторы частиц будут стремиться к единице.

Используя полученные выше формулы, можно сравнить взаимодействие разных частиц с твердым телом. На рис. 2 показана зависимость сил и силовых форм-факторов от приведенного расстояния наибольшего сближения H/a_d для сферы, диска и двух стержней с $L = 10d$ и $L = 20d$ при $d = 0.1a_d$, $d = a_d$ и $d = 5a_d$. Значения силы отнесены к величине C/a_d. В рассмотренном интервале значений H функции энергии демонстрируют аналогичное поведение. Видно, что при $d \le a_d$ сила взаимодействия шара с твердым телом уступает силам для других частиц во всем интервале значений расстояния наибольшего сближения. Это значит, что в этих критериях взаимодействие шара с твердым телом энергетически менее выгодно, чем для диска и стержней. Стоит обратить внимание на изменение соотношений сил и форм-факторов для диска и стержней при изменении толщины диска. В случае тонкого диска с $d = 0.1a_d$ его взаимодействие с твердым телом оказывается предпочтительнее, чем для стержней, и силовой форм-фактор для него превосходит форм-факторы для стержней (кривые *2* на рис. 2а и 2б). С увеличением толщины диска до $d = a_d$ соотношения как сил, так и форм-факторов изменяются на противоположные (кривые *2* на рис. 2в и 2г). Для стержней же сохраняется очевидное со-

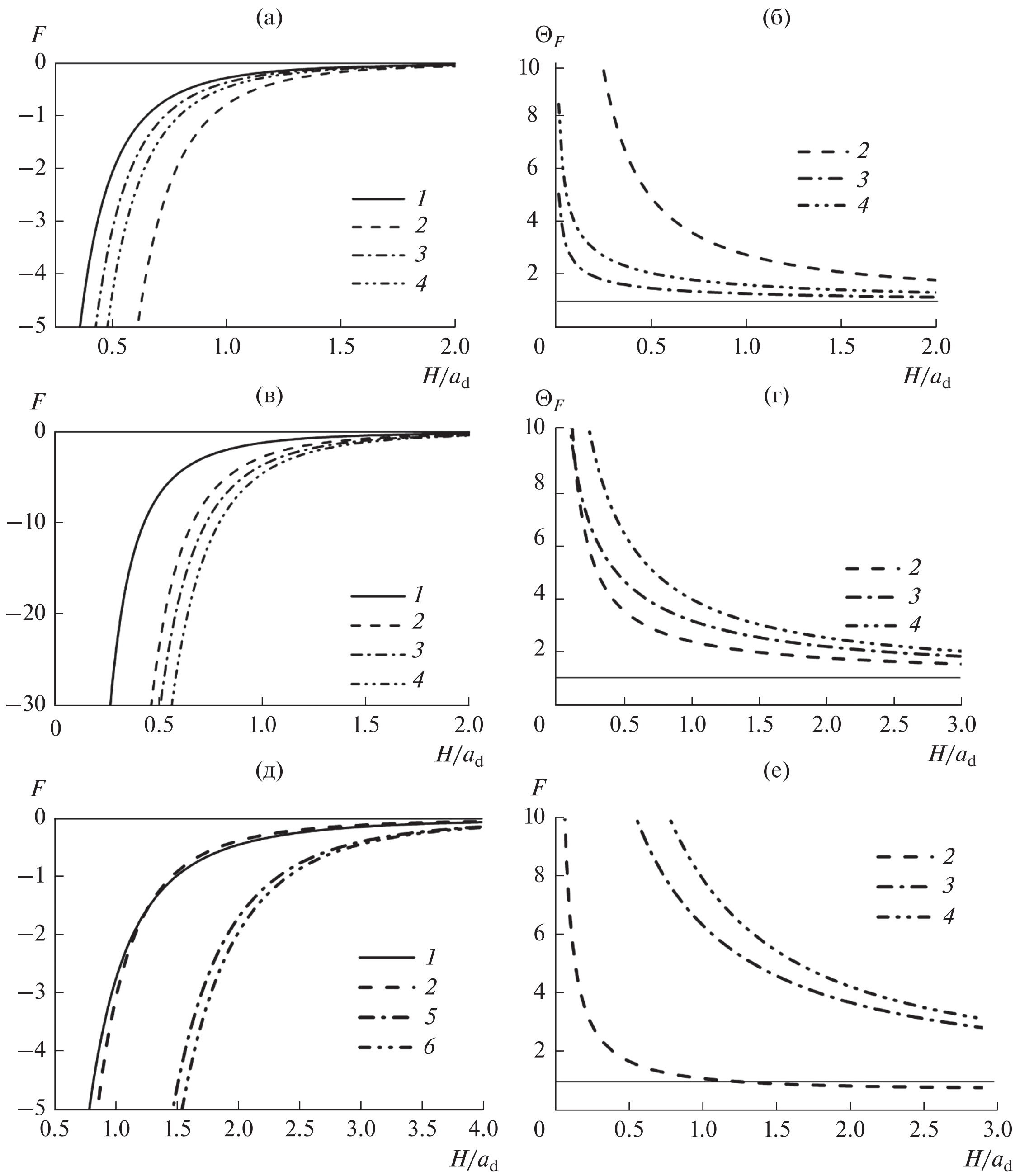

Рис. 2. Зависимость силы F (а, в, д) и форм-фактора силы Θ_F (б, г, е) от расстояния наибольшего сближения частицы с поверхностью твердого тела H для сферы (*1*), диска (*2*), стержня при $L = 10d$ (*3*) и $L = 20d$ (*4*) для случаев $d = 0.1a_d$ (а, б), $d = a_d$ (в, г) и $d = 5a_d$ (д, е).

отношение: чем длиннее стержень, тем сильнее его взаимодействие с твердым телом (кривые *3* и *4* на рис. 2).

В предыдущей работе [26] было отмечено, что при толщине диска $d = 5a_d$ значение нормального давления на его торце очень близко к давлению на торце полубесконечного цилиндра. Это означает, что его взаимодействие с твердым телом можно оценить из формулы (6) в пределе $d \to \infty$, что дает силу $-C\pi a_d^2 / H^3$. Очевидно, что в пределе $d \to \infty$ должен существовать интервал значений H, в котором взаимодействие более компактной сферической частицы будет более сильным даже по сравнению с полубесконечным цилиндром. Поэтому можно ожидать, что для достаточно толстых дисков появится область расстояний, где взаимодействие шара будет превосходить взаимодействие диска. Это мы и наблюдаем на рис. 2д.

Видно, что вблизи поверхности притяжение диска толщиной $5a_d$ будет сильнее, чем шара, но с увеличением зазора соотношение сил для шара и диска меняется на обратное. Это происходит при $H \approx 1.25a_d$. При этом силовой форм-фактор диска становится меньше единицы при дальнейшем увеличении расстояния. Если вспомнить, что форм-фактор в пределе должен стремиться к единице, приходим к выводу, что форм-фактор для дисков большой толщины будет проходить через минимальное значение.

Форма тела всегда связана с распределением вещества тела в пространстве, а, значит, и с положением его центра масс. Сравнивая взаимодействие частиц с твердым телом при одной и той же величине зазора, мы не исключаем разницу в положении их центров масс, что фактически означает различное удаление частиц разной формы от поверхности твердого тела и связанный с этим тривиальный эффект (чем дальше частица, тем она слабее взаимодействует). Чтобы его исключить, нужно сравнивать интенсивность взаимодействия частиц с твердым телом при одном и том же расстоянии (обозначим его H_0) их центров масс от поверхности. Для этого следует заменить H на $H_0 - a_s$ для сферы в формулах (3) и (4), H на $H_0 - 0.5d$ для диска в (5), (6), (10) и (11) и H на $H_0 - a_c$ для стержня в (7), (8), (12) и (13). В частности, это приводит к соотношениям для сил

$$F_s(H_0) = -C\frac{4\pi a_s^3}{\left(H_0^2 - a_s^2\right)^2}, \tag{14}$$

$$F_d(H_0) = -C\frac{\pi a_d^2 d\left(3H_0^2 + 0.25d^2\right)}{\left(H_0^2 - 0.25d^2\right)^3}, \tag{15}$$

$$F_c(H_0) = -C\frac{3\pi a_c^2 L H_0}{\left(H_0^2 - a_c^2\right)^{5/2}} \tag{16}$$

и соответственно для силовых форм-факторов частиц

$$\Theta_F^{(d)}(H_0) = \frac{\left(3H_0^2 + 0.25d^2\right)\left(H_0^2 - a_s^2\right)^2}{3\left(H_0^2 - 0.25d^2\right)^3}, \tag{17}$$

$$\Theta_F^{(c)}(H_0) = \frac{H_0\left(H_0^2 - a_s^2\right)^2}{\left(H_0^2 - a_c^2\right)^{5/2}}. \tag{18}$$

При переходе к этому способу описания общая картина несколько изменится. Во-первых, у частиц разного вида нижняя граница доступных расстояний H_0 будет различна. Поэтому сравнение функций частиц необходимо проводить в области расстояний, начиная с наибольшего значения нижней границы. В случае тонких дисков и стержней наибольшей она окажется для шара, чья энергия и сила будут превосходить по абсолютной величине соответствующие характеристики для других частиц.

На рис. 3 сравниваются силы и силовые форм-факторы, рассчитанные по формулам (14)–(18) для двух случаев: $d = 0.1a_d$ и $d = a_d$. Такой же характер зависимостей демонстрирует и энергия. Очевидно, что для $d = a_d$ все зависимости смещаются в область бóльших значений ширины щели. При этом преобладание силы взаимодействия шара относительно как диска, так и стержня становится более выраженным. Соотношения же сил для диска и стержней останутся теми же, что и при рассмотрении зависимостей от расстояния H наибольшего сближения (рис. 2). А именно, тонкие диски превосходят стержни как по энергии, так и по силе взаимодействия (рис. 3а), и наоборот, толстые диски проигрывают во взаимодействии по сравнению со стержнями (рис. 3в). Следует сказать, что при $d \ge 2.45a_d$, когда расстояние от поверхности до центра масс становится больше для диска, чем для шара, соотношение взаимодействий диска и шара становится более сложным. Как отмечалось выше, при увеличении толщины диска его взаимодействие приближается к взаимодействию полубесконечного цилиндра. В этом пределе уже становится бессмысленным описывать его взаимодействие в терминах расстояния центра масс частиц до поверхности твердого тела. Тогда нужно вернуться к использованию расстояния наибольшего сближения H, как упоминалось выше при обсуждении рис. 2. В этих случаях существует такое значение H, при котором происходит изменение соотношения сил для шара и диска на противоположное.

Наиболее отчетливо различие взаимодействий частиц проявляется при использовании форм-факторов, представляющих собой отношение соответствующих характеристик тел одинакового объема. На рис. 3б и 3г представлены силовые форм-факторы различных частиц по отношению к шару в зависимости от расстояния центра масс частиц H_0 до поверхности твердого тела, полученные по формулам (17) и (18). Очевидно, с увеличением расстояния функции $\Theta_F^{(d)}(H_0)$ и $\Theta_F^{(c)}(H_0)$ стремятся к единице так же, как и функции $\Theta_F^{(d)}(H)$ и $\Theta_F^{(c)}(H)$, но их зависимости совершенно различны. В последнем случае форм-факторы стремятся к единице сверху от больших значений в узких щелях, ширина которых может быть сколь угодно малой (рис. 2б, 2г, 2е). При переходе к расстояниям центра масс частиц область бесконечно узких щелей становится недоступной для шара, что ограничивает снизу область определения рассматриваемых функций. При увеличении ширины щели эти функции H_0 стремятся к единице снизу от бесконечно малых значений в узких ще-

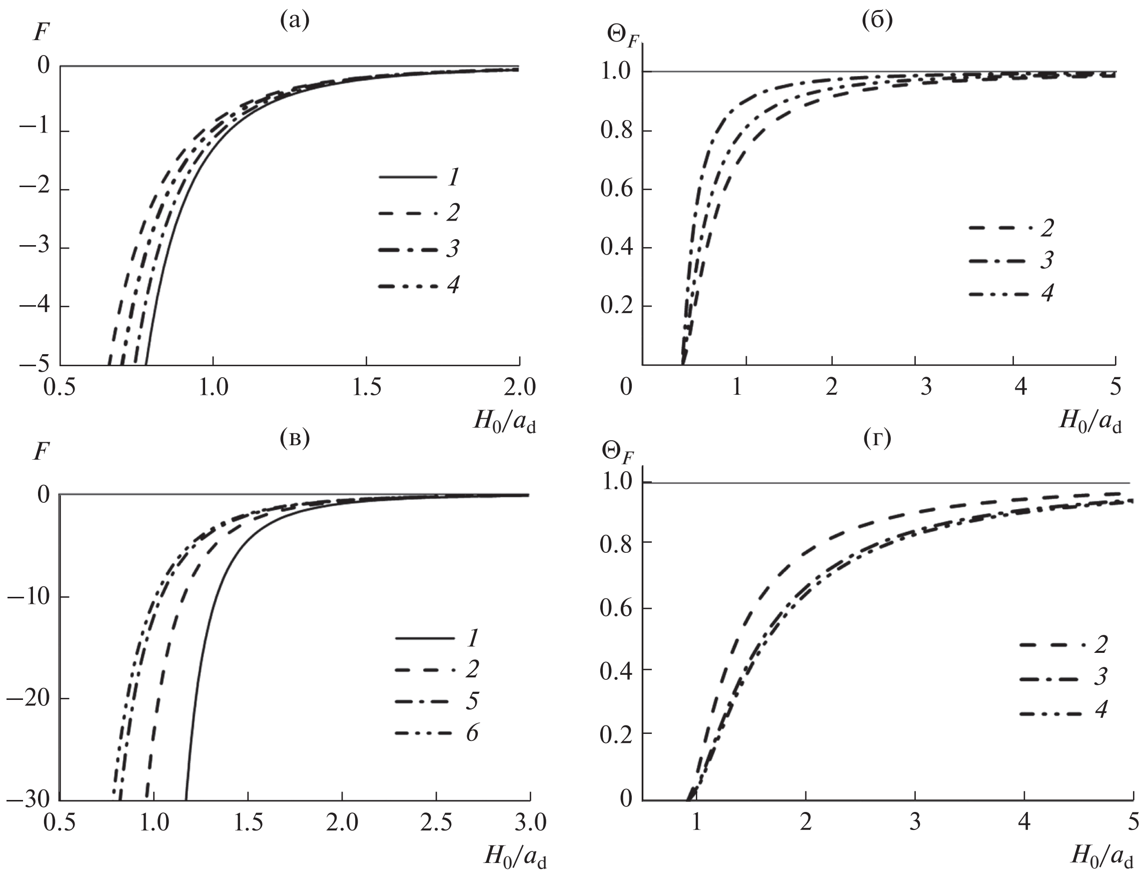

Рис. 3. Зависимость силы F (а, в) и форм-фактора силы Θ_F (б, г) от расстояния центра масс частицы до поверхности твердого тела H_0 для сферы (*1*), диска (*2*), стержня при $L = 10d$ (*3*) и $L = 20d$ (*4*) для случаев $d = 0.1a_d$ (а, б) и $d = a_d$ (в, г).

лях. При сравнении форм-факторов дисков и стержней видно, что с толщиной диска его силовой форм-фактор увеличивается по отношению к стрежню (рис. 3б, 3г).

Таким образом, при сравнении наночастиц различной формы, но с одинаковым объемом и одинаковым удалением их центров масс от твердой поверхности сильнее других оказывается взаимодействие шара с твердой поверхностью. Этот вывод справедлив в области значений толщины диска $d \leq 2.45a_d$, пока центр масс шара ограничивает область определения доступных расстояний от поверхности твердого тела. При наличии же одного и того же зазора (H) между поверхностью и частицей шарообразные частицы утрачивают свое преимущество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Onsager L.* // Ann. New York Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
2. *Hamaker H.C.* // Physica. 1937. V. 4. P. 1058.
3. *Mahanty J., Ninham B.W.* Dispersion Forces. London: Academic Press, 1976.
4. *Israelachvili J.N.* // Quart. Rev. Biophys. 1974. V. 6. P. 341.
5. *Vold M.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1954. V. 9. P. 451.
6. *de Rocco A.G., Hoover W.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1960. V. 46. P. 1057.
7. *Sparnaay M.J.* // Rec. Trav. Chem. 1959. V. 78. P. 680.
8. *Brenner S.L., McQuarrie D.* // Biophys. J. 1973. V. 13. P. 301.
9. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. С. 71.
10. *Sparnaay M.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. P. 307.
11. *Drelich J., Long J., Xu Z., Masliyah J., White C.L.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 303. P. 627.
12. *Chen J., Anandarajah A.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 180. P. 519.
13. *Gu Y.G., Li D.Q.* // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 217. P. 60.
14. *Kirsch V.A.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 104. P. 311.
15. *Sonnenberg J.P., Schmidt E.* // Part. Part. Syst. Charact. 2005. V. 22. P. 45.
16. *Dantchev D., Valchev G.* // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 372. P. 148.
17. *Jaiswal R.P., Beaudoin S.P.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 8359.

18. *Русанов А.И., Бродская Е.Н.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 436.
19. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 573.
20. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 698.
21. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 706.
22. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 705.
23. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 582.
24. *Rusanov A.I., Brodskaya E.N.* // Colloids Surf. A. 2014. V. 448. P. 175.
25. *Irving J.H., Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 817.
26. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 10.