

PACS numbers: 43.35.+d, 72.50.+b, 82.45.-h, 82.70.Kj, 82.80.Bg

Влияние слабой неоднородности объёмного заряда в поровом пространстве наносуспензий на электроакустический эффект

Ю. Б. Борковская, В. Н. Шилов, Н. П. Бондаренко

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Работа посвящена расширению области параметров, для которых возможно аналитическое описание электроакустического эффекта в концентрированных суспензиях наноразмерных частиц. Для таких суспензий размер частиц и расстояние между их поверхностями оказываются соизмеримыми или даже малыми по сравнению с толщиной двойного электрического слоя (ДЭС), что делает неприменимым широко используемое приближение малой толщины ДЭС. Работа является обобщением статьи [1], в которой получено выражение для вибрационного тока в предельном случае сильного перекрытия ДЭС соседних частиц (квазигомогенное приближение). Мы вычислили поправку к вибрационному току в первом приближении по малому параметру, равному отношению расстояния между поверхностями соседних частиц к толщине ДЭС. Это позволило описать влияние неоднородности объёмного заряда в поровом пространстве суспензий на электроакустический эффект и определить границы применимости квазигомогенного приближения.

Робота стосується розширення області параметрів, для яких є можливим аналітичний розгляд електроакустичного ефекту в концентрованих суспензіях нанорозмірних частинок. Для таких суспензій розмір частинок та віддалі між їхніми поверхнями є одного порядку малости або навіть малі у порівнянні з товщиною подвійного електричного шару (ПЕШ), що робить непридатним наближення малої товщини ПЕШ, яке широко використовується. Робота є узагальненням статті [1], в котрій було знайдено вираз для колюїдного вібраційного струму в граничній випадку сильного перекрытия ПЕШ сусідніх частинок (квазигомогенне наближення). Ми вираховували поправку до вібраційного струму у першій наближенні за малим параметром, що дорівнює відношенню віддалі між поверхнями сусідніх частинок до товщини ПЕШ. Це дозволило описати вплив неоднорідности об'ємного заряду в поровій просторі суспензій на електроакустичний ефект та визначити межі застосування квазигомогенного наближення.

This paper is concerned with the widening of the field of parameters, for which the analytical description of electroacoustic phenomena in concentrated nanosuspensions is possible. In such suspensions, particle sizes and interparticle distances are comparable or even smaller than the thickness of double electrical layer (DEL), and hence extensively used approximation of thin DEL is not applicable. This paper is an extension of our previous paper [1] where the expression for colloid vibration current was obtained within the approximation of strong overlap of DELs of neighbouring particles (quasi-homogeneous approximation). We obtain the correction to colloid vibration current within the linear approximation by small parameter, which is equal to the ratio of interparticle distance for neighbouring particles to the thickness of DEL. This enables us to describe an influence of bulk charge heterogeneity in suspension porous space on electroacoustic phenomena and to estimate the ranges of the applicability of quasi-homogeneous approximation.

Ключевые слова: наносuspензии, электроакустический эффект, коллоидный вибрационный ток.

(Получено 30 июня 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Электроакустический ток — это переменный электрический ток, который появляется в дисперсной системе при пропускании через неё ультразвука. Общепринятым английским термином для электроакустического тока является «colloid vibration current» (коллоидный вибрационный ток), а обычной, хотя не вполне правильной, аббревиатурой — CVI (последняя буква — «I», а не «C», в связи с тем, что ток принято обозначать буквой «I»).

При пропускании через дисперсную систему ультразвука в дисперсной системе появляется переменный электрический ток (CVI), если электрическое сопротивление дисперсной системы много больше, чем сопротивление остальной цепи, или переменный электрический потенциал (colloid vibration potential—CVP) — в противоположном случае. Возникновение CVI и CVP — это один из вариантов проявления электроакустического эффекта в дисперсных системах. Действующей «силой» в этом случае является переменный градиент давления звуковой волны, «откликом» — электрический ток или потенциал.

Другим проявлением электроакустического эффекта является эффект, перекрестный к указанному, — при приложении к дисперсной системе переменного электрического поля в системе появляется звук. Действующая сила здесь — переменное электрическое поле, отклик — взаимное движение частиц и дисперсионной среды. Макроскопической измеряемой величиной в этом случае является амплитуда генерируемого звука (ESA—electrosonic amplitude).

Электроакустический эффект — это один из видов электрокине-

тических явлений в переменных полях. Стационарным аналогом первого варианта проявления электроакустического эффекта (электроакустического тока) является ток (или потенциал) течения, или ток (или потенциал) оседания, а второго — электрофорез.

Исследование электроакустического эффекта является современным удобным методом определения электрокинетического потенциала дисперсных частиц. Преимущество этого метода перед электрофорезом заключается в возможности исследования не только разбавленных, но и концентрированных дисперсных систем. Библиография и информация о достижениях в области электроакустической технологии собраны в [2].

Для интерпретации результатов электроакустических экспериментов требуется теория, связывающая измеряемые макроскопические величины (CVI или ESA) с характеристиками дисперсной системы. Однако теория, главным образом, развита для разбавленных дисперсных систем частиц с тонким двойным электрическим слоем (ДЕС) [3–7], в то время как преимущество метода состоит именно в возможности применения в концентрированных системах, а для наносупензий ДЭС часто нельзя считать тонким по сравнению с радиусом частиц.

2. ТЕОРИЯ

Рассматриваем систему, состоящую из непроводящих заряженных частиц, диспергированных в растворе электролита. Некоторый внешний источник возбуждает в исследуемой дисперсной системе ультразвук. В электроакустике обычно используют волны с частотой порядка $\omega \sim 10^6$ Гц. Длина таких волн $10 \text{ мкм} < \lambda < 1 \text{ мм}$, т.е. существенно превышает размеры дисперсных частиц a и много меньше размера дисперсной системы L : $a \ll \lambda \ll L$. Амплитуда ультразвука считается достаточно небольшой, чтобы можно было рассматривать лишь линейные члены по внешнему воздействию, пренебрегая вкладами высших порядков.

Под действием ультразвука в дисперсионной среде появляются области повышенного и пониженного давления, под действием которого частицы и среда начнут двигаться. Причем, в связи с различными плотностями частиц и среды, ускорения и скорости частиц и среды будут разными, т.е. возникнет взаимное движение частиц и среды.

Скорость относительного движения частиц и жидкости находится в акустике в рамках так называемой «couple phase model» [2, 8], в которой решается система уравнений, состоящая из уравнений Ньютона для частиц и жидкости, и получается выражение для скорости относительного движения частиц и среды $\langle \mathbf{v} \rangle$, пропорциональное градиенту давления $\langle \nabla P \rangle$ и разности плотностей частиц ρ_p и

дисперсной системы ρ_s .

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\varphi}{\gamma} \frac{\rho_p - \rho_s}{\rho_s + i\omega(1 - \varphi) \frac{\varphi}{\gamma} \rho_p \rho_m} \langle \nabla P \rangle, \quad (1)$$

где φ — объёмная доля частиц; γ — коэффициент трения между частицами и средой; средняя плотность суспензии:

$$\rho_s = \rho_p + (1 - \varphi)\rho_m,$$

где ρ_m — плотность дисперсионной среды.

Итак, имеется взаимное движение частиц и жидкости. Считаем частицу неподвижной, обтекаемой потоком жидкости. Частица заряжена, и противоионы ДЭС под действием потока жидкости сместятся к одному из полюсов частицы. Появится избыточный положительный заряд с одной стороны от частицы, избыточный отрицательный — с другой её стороны. Появится индуцированное электрическое поле или электрический ток, если система электрически коротко замкнута. Однако, если в стационарном случае ток будет действительным (током проводимости), то в нашем случае появится еще и ток смещения, и суммарный микроскопический ток будет комплексным. Чтобы найти CVI , надо усреднить микроскопический ток по объёму дисперсной системы. Для этого надо решить систему дифференциальных уравнений, описывающих распределение потоков и полей в дисперсной системе. Такая процедура является сложной и только в некоторых приближениях разрешимой математической задачей. Сложность связана, в частности, с тем, что электропроводность дисперсионной среды в пределах ДЭС является функцией координат. Эту трудность можно обойти, рассматривая суспензии с тонким — как по сравнению с размером частиц a , так и по сравнению с расстоянием между поверхностями соседних частиц d — Дебаевским радиусом (или, что то же самое, толщиной ДЭС) κ^{-1} :

$$\kappa a \gg 1; \quad \kappa d \gg 1. \quad (2)$$

В случае водных суспензий неравенство (2) при нормальных условиях выполняется лишь для частиц размером порядка или больше чем 100 нм. В случае наносуспензий в водной среде можно довести решение задачи до конца, если вклад тока проводимости мал, и им можно пренебречь. Однако, как показано в [1], существуют нанодисперсные системы, для которых выражение для CVI может быть получено без громоздких вычислений, из соображений подобия электрического и гидродинамического полей.

Квазигомогенное приближение — предельный случай сильно перекрытых ДЭС дисперсных частиц. Формула для CVI для наносуспензий инвариантна по отношению к форме частиц и их объёмной доле [1]. Если наноразмерные частицы диспергированы в растворе электролита с достаточно малой ионной силой, а их объёмная доля в суспензии достаточно велика, то расстояние d между поверхностями соседних частиц может оказаться много меньше, чем κ^{-1} — толщина ДЭС

$$\kappa d \ll 1. \quad (3)$$

В этом случае ДЭС соседних частиц сильно перекрыты. В глубине суспензии с сильно перекрытыми ДЭС величина равновесного электрического потенциала является пространственно-однородной и равной потенциалу поверхности частиц (ζ -потенциалу):

$$\Phi_0 = \zeta. \quad (4)$$

Теория диффузного экранирующего слоя [9, 10] связывает распределение плотности экранирующего заряда ρ_0 с равновесным электрическим потенциалом Φ_0 и поэтому ρ_0 тоже оказывается пространственно-однородным в дисперсионной среде:

$$\rho_0 = \frac{RT}{F} \varepsilon_m \kappa^2 \sinh \frac{F\zeta}{RT}. \quad (5)$$

В рамках того же теоретического подхода локальная концентрация катионов и анионов может быть выражена как:

$$C_0^\pm = \frac{1}{2} \frac{RT}{F^2} \varepsilon_m \kappa^2 \exp\left(\mp \frac{F\zeta}{RT}\right). \quad (6)$$

Пространственная однородность концентраций ионов приводит и к пространственной однородности локальной электрической проводимости K_m

$$K_m = \frac{F^2}{RT} (D^+ C_0^+ + D^- C_0^-). \quad (7)$$

Если электрическая проводимость дисперсионной среды пространственно однородна, то в условиях CVI, вместе с макроскопическими отсутствуют и микроскопические индуцированные электрические поля. При этом микроскопические электрические токи вызываются лишь потоком заряженной жидкости, и распределение линий электрического тока оказывается подобным распределению линий тока жидкости.

Учитывая то, что плотность экранирующего заряда ρ_0 одина-

кова всюду в жидкости (5), а жидкость течёт относительно частиц со скоростью $\langle \mathbf{v} \rangle$, формула для CVI принимает простой вид

$$\text{CVI} = \rho_0 \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{RT}{F} \varepsilon_m \kappa^2 \sinh \frac{F\zeta}{RT} \langle \mathbf{v} \rangle. \quad (8)$$

С учётом (1), перепишем выражение для CVI в квазигомогенном приближении в виде:

$$\text{CVI} = \frac{RT}{F} \varepsilon_m (\kappa d)^2 \sinh \left(\frac{F\zeta}{RT} \right) \frac{\varphi}{\gamma} \frac{\rho_p - \rho_s}{\rho_s + i\omega(1-\varphi) \frac{\varphi}{\gamma} \rho_p \rho_m} \langle \nabla P \rangle. \quad (9)$$

Эта формула получена из соображений подобия, поэтому, так же как и формула Смолуховского, справедлива для любой геометрии дисперсной системы — формы частиц и объёмной доли. Целью настоящей статьи является выяснение области применимости этой важной формулы. Выясним, при каких значениях κa , ζ -потенциала и объёмной доли φ формула (9) даёт погрешность менее 15%.

Применимость выражения (9) ограничивается условием (3) — условием сильного перекрытия ДЭС, это CVI в нулевом порядке по малому параметру κd . Чтобы найти границы применимости этой формулы более точно, надо найти CVI для неоднородного потенциала, т.е. для произвольного уровня перекрытия ДЭС.

Предельный случай, в котором можно пренебречь вкладом в CVI ионных токов проводимости по сравнению с диэлектрическими токами смещения [1]. В суспензиях наноразмерных частиц, где дебаевская длина и радиус частиц соизмеримы, и упрощения, связанные с малой толщиной ДЭС, не могут быть использованы, в теории электроакустического эффекта появляются новые возможности аналитической теории, связанные, прежде всего, с малостью характерной частоты релаксации среды (Максвелл–Вагнеровской частоты ω_{MW}) по сравнению с частотой ультразвука ω :

$$\omega \gg \frac{K_m}{\varepsilon_m} \equiv \omega_{MW}, \quad (10)$$

где K_m и ε_m — электропроводность и диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды, соответственно.

Неравенство (10) реализуется в суспензиях со слабопроводящей неводной дисперсионной средой. Толщина ДЭС в неводных средах, в связи с меньшей по сравнению с раствором электролита в воде величиной растворимости, превышает размер дисперсных частиц, т.е. выполняется условие (3).

Математические упрощения в этом случае заключаются в возможности пренебречь вкладом тока проводимости в баланс токов

и зарядов и учитывать лишь конвективный ток и ток смещения, вызванные действием ультразвука на суспензию. Использование этого упрощения позволило, на основе ячеечной модели [11] получить выражения для CVI, пригодные в широком интервале значений параметра ka , ζ -потенциала и концентрации дисперсных частиц:

$$\text{CVI} = - \frac{\varphi I_1(a, b)(\varepsilon_m - \varepsilon_p) + \frac{1}{b^3} I_2(a, b)(2\varepsilon_m + \varepsilon_p)}{(1 - \varphi)\varepsilon_p + (2 + \varphi)\varepsilon_m} + v_r(b)\rho_0(b), \quad (11)$$

$$I_1(a, r) = \int_a^r v_r(r_1) \frac{d\rho_0}{dr_1} dr_1, \quad (12)$$

$$I_2(a, r) = \int_a^r v_r(r_1) \frac{d\rho_0}{dr_1} r_1^3 dr_1; \quad (13)$$

здесь \mathbf{v} — скорость относительного движения частиц и среды (1),

$$b = \frac{a}{\sqrt[3]{\varphi}}$$

— радиус ячейки (параметр ячейечной модели [11]), ρ_0 — равновесное распределение плотности экранирующего заряда в ДЭС, которое выражается через распределение равновесного потенциала; в частности, для квазигомогенного случая эта связь имеет вид (8). Для общего случая эта связь в рамках теории диффузной части ДЭС имеет вид:

$$\rho_0 = \frac{RT}{F} \varepsilon_m \kappa^2 \sinh \frac{F\Phi_0}{RT}, \quad (14)$$

где Φ_0 — распределение электрического потенциала в равновесном ДЭС. В квазигомогенном приближении $\Phi_0 = \zeta$. При подстановке в выражение для CVI (11–13) условия $\Phi_0 = \zeta$ выражение (11) сводится к виду CVI в квазигомогенном случае (9). Однако следует заметить, что выражение для CVI, полученное из соображений подобия, справедливо для более широкой области параметров — без ограничения (10) на частоту.

Определение области применимости теории электроакустического тока для концентрированных наносуспензий. Чтобы решить интересующую нас задачу об определении границ применимости формулы для CVI в квазигомогенном приближении (9), надо найти распределение равновесного потенциала в следующем порядке по малому параметру kd , величина которого характеризует степень отклонения от полного перекрытия ДЭС соседних частиц. Подставив найденный потенциал в (11), получим выражение для CVI в первом

порядке малости по kd . Сравнивая выражения для CVI, полученные в нулевом и в первом порядке по параметру kd , найдём границы применимости независимой от геометрии системы формулы, полученной в квазигомогенном приближении.

Постановка и решение задачи об определении равновесного потенциала $\tilde{\Phi}_0$ в суспензии с не вполне перекрытыми ДЭС соседних частиц с точностью до членов пропорциональных параметру отклонения от полного перекрытия kd , приведенные в Приложении, приводят к следующему выражению для Φ_0 :

$$\Phi_0(\tilde{r}) = \zeta + \delta\Phi, \quad (15)$$

$$\delta\Phi = -\frac{(a-r)(-2b^3 + ar(a+r))kba^2 \sinh(F\zeta/RT) F}{6ar RT}. \quad (16)$$

Зависимость от объёмной доли входит в (16) через параметр b , т.к.

$$\frac{a}{b} = \sqrt[3]{\varphi}.$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены зависимости безразмерного равновесного электрического потенциала $\tilde{\Phi}_0$ на границе ячейки (при $r = b$), вычисленные в трех случаях:

1. в квазигомогенном приближении, т.е. в нулевом порядке по параметру $k(b-a)$, график линейен, т.к. в этом приближении $\Phi_0 = \zeta$;
2. точное численное решение уравнения Пуассона–Больцмана (Приложение 2);
3. в линейном приближении по параметру перекрытия ДЭС соседних частиц $k(b-a)$ (Приложение 1).

Из сравнения этих 3-х графиков можно сделать следующие выводы.

1. Равновесные электрические потенциалы $\tilde{\Phi}_0(b)$ при малых ζ -потенциалах, вычисленные в нулевом (кривая 1) и в первом (кривая 3) приближении по параметру отклонения от перекрытия ДЭС соседних частиц близки друг к другу и к численно полученному равновесному потенциалу (кривая 2).

2. Поправка первого порядка (расстояние между кривыми 3 и 1) к величине потенциала $\tilde{\Phi}_0(b)$ хорошо представляет полную погрешность нулевого приближения при $e\zeta/kT < 2,5$, а при больших ζ переоценивает ее.

На рисунке 2 приведены зависимости CVI, отнесённые к градиенту давления в ультразвуковой волне, вызывающей эффект, от величины потенциала поверхности частиц (ζ -потенциала). Зависимости

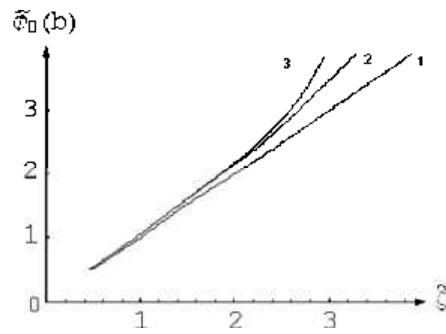


Рис. 1. Зависимости равновесных безразмерных потенциалов $\tilde{\Phi}_0$ на границе ячейки ($r = b$), от безразмерного потенциала поверхности частиц (ζ -потенциала), вычисленные в трех разных приближениях: 1 — квазигомогенное приближение (нулевой порядок по $k(b - a)$); 2 — численный счёт; 3 — линейное приближение по $k(b - a)$.

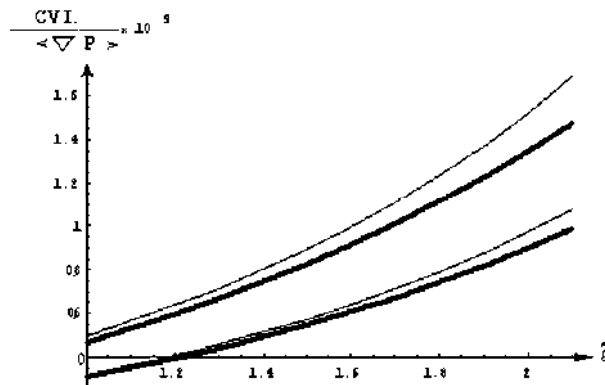


Рис. 2. Сравнение электроакустического тока (C_{VI}), полученного с использованием равновесного потенциала в нулевом приближении по параметру перекрытия $k(b - a)$ (тонкие, верхние линии в каждой из пар) и в первом приближении по этому параметру (нижние, толстые линии в каждой из пар). Верхняя пара: для $k(b - a) = 0,26$, нижняя: для $k(b - a) = 0,2$.

получены с использованием равновесного потенциала в нулевом приближении по параметру $k(b - a)$ (тонкие, верхние линии в каждой из пар) и в первом приближении по этому параметру (нижние, толстые линии в каждой из пар). Нижняя пара кривых на графике соответствует большему перекрытию ДЭС соседних частиц ($k(b - a) = 0,2$), верхняя — несколько меньшему перекрытию ($k(b - a) = 0,26$). Как видно из рисунка, при большем перекрытии (нижняя пара) формулой для гомогенного приближения можно пользоваться до больших значений ζ -потенциала, чем в случае меньшего перекрытия (верхняя пара).

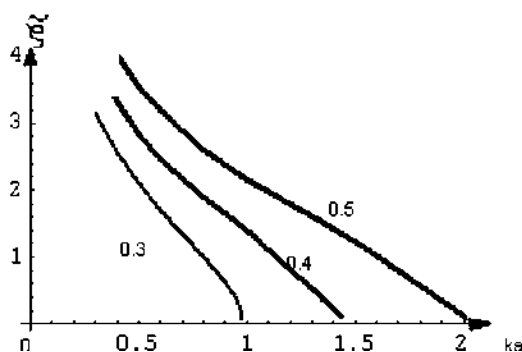


Рис. 3. Линии, разделяющие области применимости квазигомогенного приближения (ниже соответствующей линии) при вычислении электроакустического тока от тех областей, где квазигомогенное приближение даёт ошибку более 15% (соответственно, выше соответствующих линий). Линии-границы разделов представлены для 3-х значений объёмной доли φ : 0,3, 0,4 и 0,5.

На рисунке 3 в координатах безразмерного ζ -потенциала (по оси ординат) и отношения радиуса частиц к толщине Дебаевского радиуса ka (по оси абсцисс) приведены графики, на которых разность CVI , полученных по формулам в нулевом и линейном приближениях по параметру отклонения от перекрытия ДЭС соседних дисперсных частиц, составляет 15% от CVI в квазигомогенном случае. Графики построены для трёх значений объёмных долей дисперсных частиц в суспензии: 0,3 (нижняя кривая); 0,4 (средняя кривая) и 0,5 (верхняя кривая). Эти графики являются границами областей, в которых применение простой, независимой от геометрии системы, формулы для CVI в квазигомогенном приближении (9) даёт погрешность по сравнению с истинным значением CVI не более 15%. (Вспомним, что, как следует из рис. 1, погрешность вычисляется с завышением). В областях, лежащих ниже соответствующих графиков, можно пользоваться формулой (9), в областях, лежащих выше каждой из этих кривых, для соответствующих объёмных долей, ka и ζ -потенциала формула (9) может давать погрешность более 15%.

На рисунке 4 представлены те же графики, что и на рис. 3, но представленные в других координатах. По оси ординат отложен опять же безразмерный ζ -потенциал дисперсных частиц, а по оси абсцисс — параметр отклонения от перекрытия ДЭС соседних дисперсных частиц $k(b-a)$. Интересно, что в таких координатах графики для различных объёмных долей (0,3; 0,4; 0,5) фактически слились в один график, совпали. Это кажется естественным, ведь параметры ka и объёмная доля дисперсных частиц φ оба влияют на степень перекрытия ДЭС соседних частиц, с которым и связано отличие значений CVI , полученных в нулевом приближении по от-

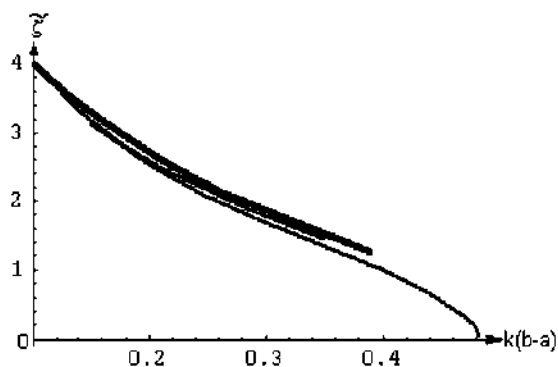


Рис. 4. Те же графики, что и на рис. 3, являющиеся границами раздела областей, в которых квазигомогенное приближение позволяет найти CVI с точностью до 15% (снизу от графиков) от области, где квазигомогенное приближение даёт ошибку более 15%, т.е. может считаться не применимым.

клонению от перекрытия ДЭС и в линейном приближении по этому параметру. Параметр перекрытия $k(b - a)$ характеризует отклонения от перекрытия ДС и зависит не только от ka , но и от объёмной доли φ . Слияние 3-х графиков в таких координатах в один свидетельствует о том, что не сама по себе объёмная доля φ , или толщина ДЭС по сравнению с радиусом частицы (ka) влияют на возможность использования квазигомогенного приближения, а именно степень отклонения от перекрытия ДЭС — отношение расстояния между поверхностями частиц $d = 2(b - a)$ к толщине ДЭС k^{-1} .

Ниже обобщённой кривой на рис. 4 использование формулы (9) для зависимости электроакустического тока (CVI), относительно простой и, главное, обладающей инвариантностью по отношению к геометрии (форме частиц и их объёмной доле) даёт погрешность менее 15%, относительно численно определённой.

Большее перекрытие ДЭС соседних частиц соответствует меньшему $k(b - a)$. Из рисунка 4 можно видеть, что для большего перекрытия (меньшего $k(b - a)$) квазигомогенная формула работает до больших дзета-потенциалов, что согласуется и с качественными соображениями.

4. ВЫВОДЫ

1. В теории электроакустического эффекта в концентрированных суспензиях наноразмерных частиц учтено влияние неоднородности плотности заряда, возникающее при не слишком сильном перекрытии ДЭС в пространстве между частицами и определяющее отклонение величины эффекта от квазигомогенного приближения.
2. Определена граница применимости квазигомогенного прибли-

жения по параметру перекрытия ДЭС (отношение расстояния между поверхностями частиц к Дебаевскому радиусу экранирования) и по заряду поверхности частиц.

ПРИЛОЖЕНИЕ I. Равновесный потенциал в концентрированной суспензии с точностью до линейных членов по параметру перекрытия ДЭС соседних частиц.

Малый параметр, характеризующий отклонения от полного перекрытия ДЭС соседних частиц — это kd , где d — расстояние между поверхностями соседних частиц. В квазигомогенном приближении $kd = 0$.

Для решения уравнений электрокинетики в концентрированных дисперсных системах мы используем ячеечный метод [11]. В ячеечном методе рассмотрение суспензии с большим количеством дисперсных частиц заменяется рассмотрением одной ячейки, состоящей из сферической частицы, окруженной приходящейся на долю этой частицы жидкостью. Внешняя граница ячейки представляет собой сферу, концентрическую с поверхностью частицы. Радиус ячейки b выбирается таким образом, чтобы объёмная доля частицы в ячейке равнялась объёмной доле φ частиц в суспензии:

$$\frac{a^3}{b^3} = \varphi. \quad (\text{I.1})$$

Малый параметр kd — расстояние между поверхностями частиц, в параметрах ячеечной модели равен $2k(b - a)$, или, с точностью до постоянного множителя, $k(b - a)$.

Уравнение Пуассона–Больцмана для безразмерного электрического потенциала

$$\tilde{\Phi}_0(r) = \frac{F\Phi_0(r)}{RT}$$

в равновесном диффузном двойном слое, окружающем частицы, который в рамках ячеечного метода зависит лишь от расстояния r от центра ячейки, имеет вид:

$$\nabla^2 \Phi_0(r) = \kappa^2 \sinh[\Phi_0(r)]. \quad (\text{I.2})$$

В сферической системе координат уравнение Пуассона–Больцмана преобразуется в

$$\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r \tilde{\Phi}_0(r)) = k^2 \sinh(\tilde{\Phi}_0(r)). \quad (\text{I.3})$$

После введения безразмерной радиальной координаты $\tilde{r} = r/(b - a)$ уравнение Пуассона–Больцмана преобразуется к виду:

$$\frac{1}{\tilde{r}^2} \partial_{\tilde{r}} (\tilde{r}^2 \partial_{\tilde{r}} \tilde{\Phi}_0(\tilde{r})) = k^2 (b - a)^2 \sinh(\tilde{\Phi}_0(\tilde{r})). \quad (\text{I.4})$$

Будем искать решение уравнения Пуассона–Больцмана в виде:

$$\tilde{\Phi}_0(\tilde{r}) = \tilde{\zeta} + \delta\tilde{\Phi}, \quad (\text{I.5})$$

полагая, что поправка $\delta\tilde{\Phi}$ к однородному решению и параметр перекрытия $k(b - a)$ имеют одинаковый порядок величины. Опуская члены с порядком величины большим, чем $k(b - a)$, преобразуем уравнение Пуассона–Больцмана к виду:

$$\frac{1}{\tilde{r}^2} \partial_{\tilde{r}} (\tilde{r}^2 \partial_{\tilde{r}} \delta\tilde{\Phi}) = k^2 (b - a)^2 \sinh(\tilde{\zeta}). \quad (\text{I.6})$$

Общее решение этого уравнения получаем путём двукратного интегрирования уравнения, в результате получим:

$$\delta\tilde{\Phi} = -\frac{c_1}{r} + c_2 + \frac{1}{6} r^2 k (b - a)^2 \sinh(\tilde{\zeta}), \quad (\text{I.7})$$

где c_1 и c_2 — неопределенные коэффициенты, которые мы определим, подставляя общее решение в граничные условия на поверхности частицы и на поверхности ячейки.

На поверхности частицы потенциал равен ζ -потенциалу:

$$\delta\tilde{\Phi}_{r=a} = 0. \quad (\text{I.8})$$

Граничное условие на поверхности ячейки, согласно идеологии ячеечного метода, должно отражать условия, в которых находится суспензия, как целое. В частности, в рассматриваемом случае — это отсутствие электрического тока в суспензии:

$$\partial_{\tilde{r}} \delta\Phi_{r=b} = 0. \quad (\text{I.9})$$

Решение системы двух линейных уравнений, полученных путём подстановки общего решения (I.7) в граничные условия (I.8) и (I.9), позволяет найти коэффициенты c_1 и c_2 и записать выражение для поправки к ζ -потенциалу, линейной по параметру перекрытия $k(b - a)$:

$$\delta\Phi = -\frac{(a - r)(-2b^3 + ar(a + r))kba^2 \sinh(F\zeta / RT)}{6ar} \frac{F}{RT}. \quad (\text{I.10})$$

Радиальная производная от равновесного потенциала, выражение которой требуется для получения CVI, имеет вид:

$$\partial_r \delta \Phi = \frac{(-b^3 + r^3) k b a^2 \sinh(\zeta)}{3r^2}. \quad (2.11)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II. Равновесный потенциал в концентрированной суспензии, полученный численным методом

Распределение равновесного потенциала мы находили из точного уравнения Пуассона–Больцмана (I.3).

Граничное условие на поверхности частицы имеет вид:

$$\tilde{\Phi}_0(r) = \frac{F\zeta}{RT} \quad \text{или} \quad \frac{\partial \tilde{\Phi}_0}{\partial r} = -\frac{F}{RT} \frac{\sigma}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad \text{при} \quad r = a, \quad (II.1)$$

где σ поверхностная плотность фиксированного заряда на поверхности частицы.

На границе ячейки должно выполняться условие электронейтральности ячейки:

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}_0(r)}{\partial r} = 0 \quad \text{при} \quad r = b. \quad (II.2)$$

Решение дифференциального уравнения второго порядка (I.3) при заданном ζ проводим методом Рунге–Кутты, начиная с точки $r = a$, где, согласно (II.1), имеем значение функции в исходной точке. Подбираем такое значение σ (а значит и производной функции σ), чтобы обеспечить выполнение условия (II.2) на границе ячейки. Подбор параметра σ удобно проводить методом бисекции: для такого метода не нужно точное значение производной (II.2) на поверхности ячейки, достаточно знать ее знак.

Например, если для $\zeta > 0$, положив значение заряда равным некоторому σ_n , мы получили положительное значение производной (II.2), то истинное значение σ больше взятого σ_n : $\sigma > \sigma_n$. При этом нет необходимости проходить весь интервал до точки $r = b$ (что невозможно из-за расходимости функции, если предполагаемый параметр σ_n сильно отличается от точного значения): такой вывод можно сделать, если производная от потенциала меняет знак в некоторой точке интервала $a < r < b$.

Аналогично, если при ином стартовом значении заряда метод Рунге–Кутты покажет изменение знака потенциала при некотором $a < r < b$, или же значение его производной при $r = b$ останется положительным, то истинное значение заряда будет меньше того, что предполагалось при расчетах $\sigma < \sigma_n$.

Решение $\tilde{\Phi}_0(r)$, полученное методом Рунге–Кутты для параметра, при котором выполняется условие (II.2) точно описывает распределение равновесного потенциала в ячейке.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Shilov, Yu. B. Borkovskaja, and A. S. Dukhin, *J. Colloid Interface Sci.*, **277**: 347 (2004).
2. A. S. Dukhin and P. J. Goetz, *Ultrasound for Characterizing Colloids* (Elsevier: 2002).
3. P. F. Rider and R. W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **257**: 607 (1993).
4. H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, **141**: 37 (1998).
5. R. J. Hunter, *Colloid Surf.*, **141**: 37 (1998).
6. A. S. Dukhin, V. N. Shilov, H. Ohshima, and P. J. Goetz, *Langmuir*, **15**: 3445 (1999).
7. A. S. Dukhin, V. N. Shilov, and Yu. B. Borkovskaja, *Langmuir*, **15**: 3452 (1999).
8. A. S. Dukhin and P. J. Goetz, *Langmuir*, **12**: 4987 (1996).
9. J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science* (Academic Press: 1995–2000), vols. 1–3.
10. С. С. Духин, *Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем* (Киев: Наукова думка: 1975).
11. V. N. Shilov, N. I. Zharkih, and Yu. B. Borkovskaya, *Colloid J.*, **43**: 434 (1981).