

# Электростатическое и ван-дер-ваальсовское взаимодействие наночастиц в электролитах

А. В. Филиппов<sup>+\*×1)</sup>, В. М. Старов<sup>°</sup>

<sup>+</sup>Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, 108840 Москва, Троицк, Россия

<sup>\*</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

<sup>×</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия

<sup>°</sup>Department of Chemical Engineering, Loughborough University, Loughborough, LE11 3TU, UK

Поступила в редакцию 15 марта 2023 г.

После переработки 15 марта 2023 г.

Принята к публикации 16 марта 2023 г.

Рассмотрено электростатическое взаимодействие наночастиц, обусловленное перекрытием двойных электрических слоев, и взаимодействие Ван-дер-Ваальса, вызванное квантовыми и термодинамическими флуктуациями электромагнитных полей. Электростатическое взаимодействие рассмотрено на основе линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана для частиц с фиксированным электрическим потенциалом их поверхности. Получено точное решение задачи как для одинаковых частиц, так и для частиц сильно отличающихся размеров. Для взаимодействия Ван-дер-Ваальса учтено экранирование статических флуктуаций и запаздывание электромагнитных полей для дисперсионной части взаимодействия. Рассчитана полная энергия взаимодействия двух частиц для диапазона возможных концентраций ионов в электролите от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  моль/л и размеров наночастиц от 1 до  $10^3$  нм. Обнаружено преобладание силы Ван-дер-Ваальса над силой экранированного электростатического отталкивания при высоких концентрациях электролита в диапазоне от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  моль/л как при малых, так и при больших межчастичных расстояниях.

DOI: 10.31857/S1234567823080074, EDN: wfdptc

**1. Введение.** Силы взаимодействия между заряженными поверхностями, коллоидными частицами, ионами и органическими молекулами, растворенными в водном электролите, играют важную роль в коллоидной физике [1], биофизике [2], в процессах электро- и фото-катализа [3], в геохимии окружающей среды [4]. Эти силы определяют стабильность, динамику, самосборку [5–7], адсорбцию ионов [8], трение [9], адгезию [10], и многие другие свойства коллоидных систем. При не слишком высоких концентрациях соли, эти силы хорошо описываются классической теорией коллоидной физики [11, 12], а именно потенциалом Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (потенциал DLVO – Derjaguin–Landau–Vervey–Overbeek), которая включает в себя силы двойного электрического слоя с характерной областью действия, задаваемой длиной дебаевского экранирования и ван-дер-ваальсовское взаимодействие. На малых расстояниях также нужно учитывать короткодействующие силы, связанные с конеч-

ным размером молекул электролита, т.е. молекулярной структурой растворителя, которые называются силами гидратации в случае водных растворов.

Взаимодействие между наночастицами включает в себя ряд составляющих, все они еще находятся в состоянии активного исследования. Современное состояние в этой области описано в работе [13]. Для описания взаимодействия микро- и нано-частиц сегодня в основном используются приближенные подходы [13] при совместном вычислении сил электростатического и ван-дер-ваальсовского взаимодействия на основе приближения Дерягина [14]. В ряде работ электростатическое взаимодействие рассматривается более точно на основе точного решения линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана [15–21], в других развиты весьма точные методы расчета силы ван-дер-ваальсовского взаимодействия (см., например, [22]). Ниже представлено точное решение задачи электростатического взаимодействия между наночастицами на основе линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана, которое дополнено описанием методики расчета силы взаимодействия Лондона–

<sup>1)</sup>e-mail: fav@triniti.ru

Ван-дер-Ваальса. На основе развитых подходов рассчитана полная энергия взаимодействия наночастиц для диапазона концентраций ионов в электролите от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  моль/л и размеров наночастиц от 1 до  $10^3$  нм. В настоящей работе не рассматриваются силы взаимодействия, связанные с конечным размером молекул электролита, современное описание которых можно найти в работах [23–25].

**2. Экранированное электростатическое взаимодействие.** Геометрия задачи о взаимодействии частиц в плазме с учетом эффектов экранирования приведена на рис. 1. Как и в работах [17–20], электростатическое взаимодействие в электролите будем рассматривать в рамках линейризованной модели Пуассона–Больцмана:

$$\Delta\phi = k_D^2\phi, \tag{1}$$

где  $\phi$  – самосогласованный потенциал электрического поля,  $k_D$  – дебаевская постоянная экранирования:

$$k_D^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon T} (n_p z_p^2 + n_n z_n^2), \tag{2}$$

$e$  – заряд протона,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость электролита,  $n_p$ ,  $z_p$ ,  $n_n$ ,  $z_n$  – концентрация и зарядовое число положительных (катионов) и отрицательных ионов (анионов) соответственно,  $T$  – температура в энергетических единицах.

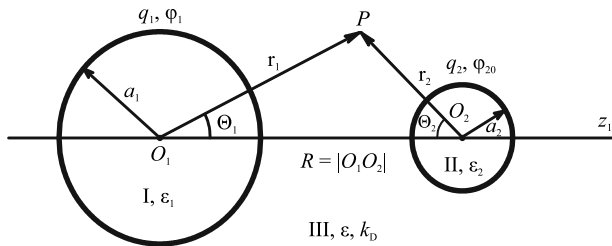


Рис. 1. Геометрия задачи о взаимодействии частиц в плазме с учетом эффектов экранирования. Здесь  $q_i$ ,  $\phi_{i0}$ ,  $a_i$ ,  $\varepsilon_i$  – заряд, потенциал поверхности, радиус и диэлектрическая проницаемость  $i$ -й частицы, соответственно,  $i = 1, 2$ ,  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор точки наблюдения  $P$ , проведенный из центра  $i$ -й частицы  $O_i$ ,  $\theta_i$  – зенитный угол в сферической системе координат с полюсом в центре  $i$ -й частицы и осью, направленной к центру другой частицы,  $R$  – межчастичное расстояние,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость электролита,  $k_D$  – обратная длина экранирования (постоянная экранирования) плазмы (электролита)

Общее решение уравнения Гельмгольца (1) для потенциала системы зарядов, связанных с  $k$ -й частицей в сферической системе координат с полюсом в

центре этой частицы в рамках линейризованной теории Дебая–Гюккеля определяется выражением:

$$\phi_k = \sum_{n=0}^{\infty} A_{k,n} k_n (k_D r_k) P_n(\cos\theta_k), \tag{3}$$

где  $A_{k,n}$  – коэффициенты разложения,  $k_n$  – модифицированные сферические функции Бесселя 3-го рода:

$$k_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} K_{n+1/2}(x), \tag{4}$$

$K_{n+1/2}$  – модифицированные функции Бесселя 3-го рода (функции Макдональда) [26]. Для нахождения коэффициентов  $A_{k,n}$  из граничных условий нужно найти коэффициенты переразложения потенциала  $i$ -й частицы, записанного через полиномы Лежандра с полюсом в центре этой частицы, по полиномам Лежандра с полюсом в центре другой  $k$ -й макрочастицы, для чего воспользуемся формулой сложения [27, 15]:

$$k_n(\tilde{r}_i) P_n(\cos\theta_i) = \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1) L_{nm}(\tilde{R}) i_m(\tilde{r}_k) P_m(\cos\theta_k), \tag{5}$$

где  $\tilde{r}_i = k_D r_i$ ,  $\tilde{r}_k = k_D r_k$ ,  $\tilde{R} = k_D R$ ,  $R$  – расстояние между центрами макрочастиц,  $i = 1, 2$ ,  $k = 3 - i$ ,  $i_n(x)$  – модифицированные сферические функции Бесселя 1-го рода:

$$i_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} I_{n+1/2}(x), \tag{6}$$

$I_{n+1/2}$  – модифицированные функции Бесселя 1-го рода (функции Инфельда) [26], зависящие от  $R$  коэффициенты  $L_{nm}$  определены суммой

$$L_{nm}(\tilde{R}) = \sum_{\ell=0}^{\min\{n,m\}} k_{n+m-2\ell}(\tilde{R}) G_{nm}^{\ell}, \tag{7}$$

$$G_{nm}^{\ell} = \frac{(n+m-\ell)!(n+m-2\ell+1/2)}{\ell!(n-\ell)!(m-\ell)!} \times \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(n-\ell+1/2)\Gamma(m-\ell+1/2)\Gamma(\ell+1/2)}{\Gamma(m+n-\ell+3/2)}, \tag{8}$$

где  $\Gamma(x)$  – гамма-функция. Отметим, что  $G_{nm}^{\ell} = G_{mn}^{\ell}$  и, следовательно,  $L_{nm} = L_{mn}$ .

Окончательно, для потенциала  $i$ -й частицы получим выражение через полиномы Лежандра с полюсом в центре  $k$ -й макрочастицы:

$$\phi_i(\tilde{r}_k, \theta_k) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} A_{i,m} b_{nm}(\tilde{r}_k, \tilde{R}) P_n(\cos\theta_k), \tag{9}$$

где коэффициенты  $b_{nm}$  определяются выражением:

$$b_{nm}(\tilde{r}_k, \tilde{R}) = (2n+1) i_n(\tilde{r}_k) L_{mn}(\tilde{R}). \quad (10)$$

В работах [17, 18, 19, 20] коэффициенты  $b_{nm}$  определялись в виде двойных сумм от произведений модифицированных функций Бесселя 1-го и 3-го родов, а выражение (10) содержит только одинарное суммирование при вычислении  $L_{mn}$ . Численные расчеты показали, что коэффициенты  $b_{nm}$ , вычисленные по (10) и формулам, приведенным в [17–20], совпадают в пределах ошибок вычислений с двойной точностью на компьютере.

В плазме или электролите во многих случаях потенциал поверхности макрочастиц оказывается постоянным  $\phi_{i,0}$  и совпадающим с плавающим потенциалом плазмы (более подробно см. в работе [20]). Поэтому в настоящей работе, в которой исследуются электролиты с достаточной высокой концентрацией ионов, будет рассмотрен только этот случай.

2.1. *Случай постоянных потенциалов наночастиц.* В этом случае из выражения (9) и из граничного условия непрерывности потенциала на границе раздела диэлектрических сред [28] находим ( $n = 0, 1, \dots$ ):

$$\begin{aligned} k_n(\tilde{a}_1) A_{1,n} + \sum_{m=0}^{\infty} b_{nm}(\tilde{a}_1, \tilde{R}) A_{2,m} &= \phi_{10} \delta_{n0}, \\ k_n(\tilde{a}_2) A_{2,n} + \sum_{m=0}^{\infty} b_{nm}(\tilde{a}_2, \tilde{R}) A_{1,m} &= \phi_{20} \delta_{n0}. \end{aligned} \quad (11)$$

При  $R \rightarrow \infty$  влияние частиц друг на друга сильно ослабнет, поэтому из (11) для  $n = 0$  находим:

$$A_{i,0} = \frac{\phi_{i0}}{k_0(\tilde{a}_i)} = \frac{2}{\pi} \phi_{i0} \tilde{a}_i e^{\tilde{a}_i}, \quad i = 1, 2. \quad (12)$$

В этом случае из граничного условия скачка нормальной составляющей вектора электрического смещения можно получить известные выражения для связи заряда уединенной частицы с потенциалом поверхности в плазме:

$$q_1 = \varepsilon a_1 \phi_{10} (1 + \tilde{a}_1), \quad q_2 = \varepsilon a_2 \phi_{20} (1 + \tilde{a}_2). \quad (13)$$

2.2. *Сила экранированного электростатического взаимодействия.* Для определения силы, действующей на 1-ю частицу, в случае постоянных потенциалов на основе максвеллова тензора натяжений находим выражение (более подробно см. [17, 18]; в рассматриваемой в настоящей работе постановке задачи отлична от нуля только  $z$ -составляющая силы):

$$F_z = \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \Xi_{n-1} \Xi_n}{(2n-1)(2n+1)}, \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} \Xi_n &= A_{1,n} [nk_n(\tilde{a}_1) - \tilde{a}_1 k_{n+1}(\tilde{a}_1)] + \\ &+ \sum_{m=0}^{\infty} A_{2,m} \tilde{a}_1 \frac{\partial b_{nm}(\tilde{a}_1, \tilde{R})}{\partial \tilde{a}_1}. \end{aligned} \quad (15)$$

При  $R \rightarrow \infty$ , пренебрегая членами, содержащими  $e^{-2\tilde{R}}$  и более высокие степени  $e^{-\tilde{R}}$ , из (11) находим:

$$\begin{aligned} A_{i,0} &\approx \frac{2}{\pi} \phi_{i0} \tilde{a}_i e^{\tilde{a}_i} - \frac{1}{k_0(\tilde{a}_i)} i_0(\tilde{a}_{3-i}) k_0(\tilde{R}) A_{3-i,0}, \\ A_{i,n} &\approx -\frac{1}{k_n(\tilde{a}_i)} A_{3-i,0} (2n+1) i_n(\tilde{r}_k) k_n(\tilde{R}). \end{aligned} \quad (16)$$

С этим решением из (15) находим:

$$\begin{aligned} \Xi_0 &= -\tilde{a}_1 \phi_{10} \frac{k_1(\tilde{a}_1)}{k_0(\tilde{a}_1)} + e^{-\tilde{R}} O(1) + \dots, \\ \Xi_1 &= 3\phi_{20} k_1(\tilde{R}) \frac{\tilde{a}_2 e^{\tilde{a}_2}}{\tilde{a}_1 k_1(\tilde{a}_1)} + e^{-2\tilde{R}} O(1) + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Теперь из (14) для силы, пренебрегая членами, содержащими  $e^{-2\tilde{R}}$  и выше, получим:

$$F_{\text{DLVO}} = a_1 a_2 \phi_{10} \phi_{20} \frac{1 + \tilde{R}}{R^2} e^{-(\tilde{R} - \tilde{a}_1 - \tilde{a}_2)}. \quad (18)$$

После интегрирования это выражение приводит к известному потенциалу Дерягина–Ландау–Фервея–Овербика:

$$U_{\text{DLVO}} = \phi_{10} \phi_{20} \frac{a_1 a_2}{R} e^{-(\tilde{R} - \tilde{a}_1 - \tilde{a}_2)}. \quad (19)$$

В литературе предложен ряд приближенных выражений для потенциала взаимодействия частиц в электролите, среди которых отметим выражение, полученное в работе [29] для частиц равного радиуса  $a_1 = a_2 = a$ :

$$U_{\text{ML}} = \varepsilon a \phi_0^2 \frac{R-a}{R} \ln \left[ 1 + \frac{a}{R-a} e^{-(\tilde{R} - 2\tilde{a})} \right]. \quad (20)$$

В работе [30] было предложено выражение для потенциала взаимодействия частиц в электролите и в случае частиц разного радиуса, но как показали численные расчеты, оно работает хорошо только при высоких концентрациях электролита и при не слишком сильно отличающихся радиусах частиц.

На рисунке 2 приведены зависимости приведенной силы от расстояния между поверхностями частиц радиусом  $a_1 = a_2 = 100$  нм при различных значениях концентрации электролита от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  моль/л. Видно, что с ростом концентрации

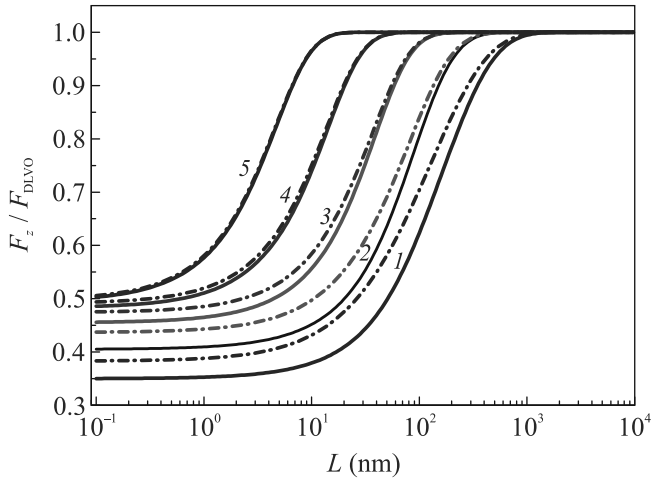


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость приведенной силы от расстояния между поверхностями частиц радиусом  $a_1 = a_2 = 100$  нм при концентрации электролита  $10^{-6}$  (1),  $10^{-5}$  (2),  $10^{-4}$  (3),  $10^{-3}$  (4) и  $10^{-2}$  моль/л (5). Сплошные кривые – результаты численного расчета, штрихпунктирные – дифференцирование выражения (20)

ионов и, соответственно, ростом постоянной экранирования, значения силы взаимодействия на малых расстояниях растут, а на больших расстояниях при  $L \gg k_D^{-1}$  выходят на DLVO-зависимость (18). Из рисунка 2 также видно, что приближенное выражение (20) дает разумное согласие с точным решением только при высоких концентрациях электролита, а с уменьшением концентрации расхождения растут. Как видно из рис. 2, с ростом концентрации электролита сила взаимодействия выходит на зависимость (18) все на более малых расстояниях, при этом оказалось, что размер частиц слабо влияет на это расстояние.

**3. Взаимодействие Ван-дер-Ваальса.** Теория взаимодействия твердых тел за счет флуктуаций электрического поля начала развиваться с работы [31], в которой путем суммирования ван-дер-ваальсовского парного взаимодействия всех атомов, составляющих тела, было получено выражение для потенциала взаимодействия твердых тел. В работе [32] была построена более точная теория взаимодействия двух бесконечных плоских диэлектриков, разделенных вакуумом, а в работе [33] – разделенных жидкостью. Общая теория ван-дер-ваальсовского взаимодействия изложена во многих работах (см., например, работы [34, 35, 36]).

Сегодня ввиду сложности теории в общем случае, для определения постоянной Гамакера для взаимодействия 1-й диэлектрик – жидкость (вакуум) – 2-й диэлектрик используется выражение

$$A_{132} = \frac{3\hbar}{4\pi} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} d\xi, \quad (21)$$

полученное в работе [33] и справедливое при пренебрежимо малых расстояниях между диэлектриками. Здесь  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  – диэлектрические проницаемости тел и жидкости-прослойки, частотные зависимости которых берутся при мнимой частоте  $i\xi$ .

Потенциал ван-дер-ваальского взаимодействия в диэлектрической жидкости двух диэлектрических частиц сферической формы без учета эффектов запаздывания методом, близким к использованному в работе [32], был получен в работе [37] для случая  $L \ll a_1, a_2$ :

$$U_{vdW} = -\frac{2\pi a_1 a_2 L}{(a_1 + a_2)} \frac{A_{131}}{12\pi L^2}, \quad (22)$$

где  $A_{131}$  – постоянная Гамакера, определенная соотношением (21). В работе [37] получен и следующий член приближения, который требует расчета аналога постоянной Гамакера по отличной от (21) формуле. Ввиду неизвестности точности данного приближения эта формула в научной литературе практически не используется.

В настоящей работе потенциал взаимодействия Ван-дер-Ваальса определялся согласно работе [22] по формуле

$$U_{vdW} = -\frac{1}{12} (A_0 f_{sh} F_H + A_1 F_g), \quad (23)$$

где  $A_0$  – вклад нулевых колебаний в постоянную Гамакера, который экранируется, но не испытывает эффектов запаздывания,  $A_1$  – дисперсионный вклад в постоянную Гамакера, который запаздывает, но не экранируется,  $f_{sh}$  – экранирующий фактор,  $F_H$  – геометрический фактор Гамакера,  $F_g$  – геометрический фактор с учетом запаздывания флуктуирующего электромагнитного поля. Вклад нулевых колебаний и дисперсионный вклад в константу Гамакера вычислялись согласно работам [22, 38]:

$$A_0 = \frac{3}{4} k_B T \left[ \frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_2(0)}{\varepsilon_1(0) + \varepsilon_2(0)} \right]^2, \quad (24)$$

$$A_1 = \frac{3\hbar}{64} \frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{n_m^{7/2}} \times \frac{X^2 n_m^2 + 2X \Delta \varepsilon_0 n_m + \Delta \varepsilon_0^2 (3 + 2Y)}{(\sqrt{Y - \sqrt{Y^2 - 1}} + \sqrt{Y + \sqrt{Y^2 - 1}})^3}, \quad (25)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\varepsilon_1(0)$  и  $\varepsilon_2(0)$  – статические диэлектрические проницаемости сред 1 и 2,  $n_{01}$

и  $n_{02}$  – коэффициенты преломления,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – частоты поглощения, величины  $n_m$ ,  $\Delta\epsilon_0$ ,  $X$  и  $Y$  определены соотношениями:

$$n_m^2 = \frac{1}{2} (n_{01}^2 + n_{02}^2), \quad \Delta\epsilon_0 = n_{01}^2 - n_{02}^2, \quad (26)$$

$$X = \frac{\omega_1}{\omega_2} (n_{01}^2 - 1) - \frac{\omega_2}{\omega_1} (n_{02}^2 - 1), \quad (27)$$

$$Y = \frac{1}{4\sqrt{n_m}} \left[ \frac{\omega_1}{\omega_2} (n_{01}^2 + 1) + \frac{\omega_2}{\omega_1} (n_{02}^2 + 1) \right].$$

Полагалось, что  $\omega_1 \approx \omega_{UV1}$ ,  $\omega_2 \approx \omega_{UV2}$ , где  $\omega_{UV1}$ ,  $\omega_{UV2}$  – границы зон поглощения в ультрафиолетовой области материала наночастиц и жидкости, в которой наночастицы находятся. Для воды [22] при 20 °C  $\epsilon_2(0) = 80.1$ ,  $\omega_{UV2} = 1.899 \times 10^{16} \text{ c}^{-1}$ ,  $n_{02}^2 = 1.755$ ,  $\lambda_0 = 99.26 \text{ нм}$ . Для наночастиц из полистирола при 20 °C  $\epsilon_1(0) = 2.557$ ,  $\epsilon_{UV1} = 1.432 \times 10^{16} \text{ c}^{-1}$ ,  $n_{01}^2 = 2.447$ . Экранирующий фактор в (23) определялся выражением [22]

$$f_{sc} = (1 + 2k_D L) \exp(-2k_D L). \quad (28)$$

Геометрический фактор Гамакера определяется выражением [31]:

$$F_H = \left[ 4a_1 a_2 \left( \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right) + 2 \ln \frac{D_1}{D_2} \right], \quad (29)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – величины, определенные выражениями:

$$D_1 = (R - a_1 - a_2)(R + a_1 + a_2) = R^2 - (a_1 + a_2)^2,$$

$$D_2 = (R - a_1 + a_2)(R + a_1 - a_2) = R^2 - (a_1 - a_2)^2.$$

Геометрический фактор с учетом запаздывания в выражении (23) вычислялся согласно работам [39, 40].

В работе [22] предлагалось считать энергию взаимодействия Ван-дер-Ваальса по формуле

$$U_{vdW} = -\frac{A_{131}}{12} F_H, \quad A_{131} = (A_0 f_{sh} + A_1 F_{\text{ret}}) \quad (30)$$

с фактором запаздывания

$$F_{\text{ret}} = \left[ 1 + \left( \frac{\pi H}{4\sqrt{2}} \right)^{3/2} \right]^{-2/3}, \quad (31)$$

где

$$H = n_{02} (n_{01}^2 - n_{02}^2)^{1/2} \frac{L}{c} \sqrt{\omega_1 \omega_2}, \quad (32)$$

$c$  – скорость света в вакууме.

В расчетах потенциала взаимодействия по формуле (22) из работы [37] постоянная Гамакера в настоящей работе определялась соотношением  $A_{131} = A_0 f_{sh} + A_1$ . Необходимые для расчета постоянных

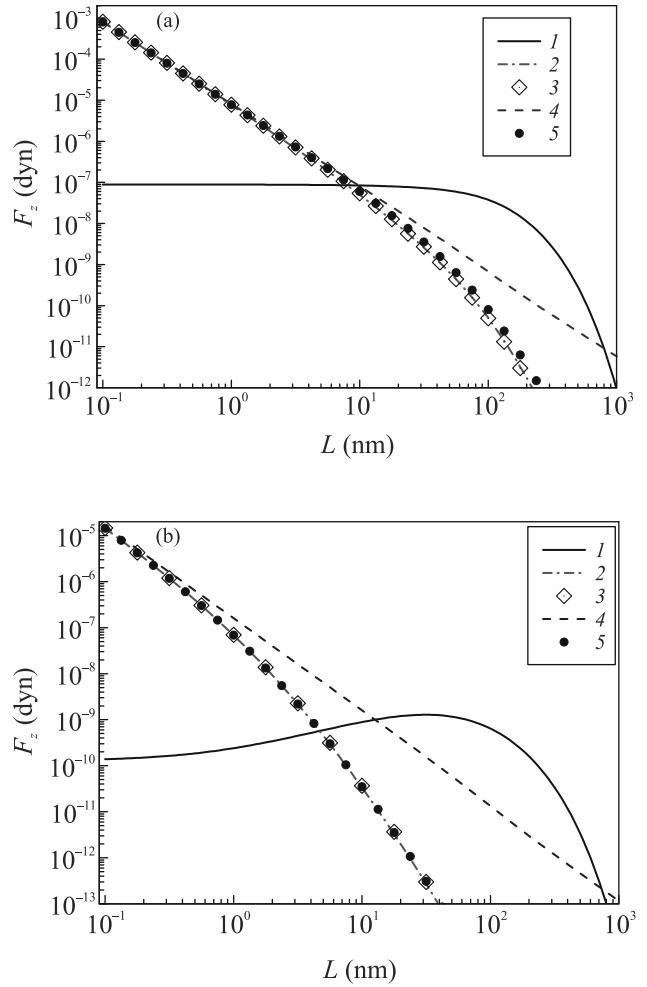


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости силы экранированного электростатического взаимодействия (1, знак изменен на противоположный) и взаимодействия Ван-дер-Ваальса от наименьшего расстояния между поверхностями частиц из полистирола в электролите при  $\phi_{10} = \phi_{20} = 18 \text{ мВ}$ ,  $n_p = n_n = 10^{-5} \text{ моль/л}$ ,  $a_1 = a_2 = 100 \text{ нм}$  (а),  $a_1 = 1 \text{ нм}$ ,  $a_2 = 100 \text{ нм}$  (б): 2 – с геометрическим фактором из работы [40]; 3 – с геометрическим фактором из работы [39]; 4 – со свободной энергией из выражения (22); 5 – со свободной энергией из выражения (30)

Гамакера данные можно найти, например, в работах [41, 42].

**4. Численные расчеты и обсуждение.** На рисунке 3 проводится сравнение силы экранированного электростатического взаимодействия и силы Ван-дер-Ваальса, рассчитанных в разных приближениях. Видно, что сила Ван-дер-Ваальса на малых расстояниях оказывается на 4–5 порядков больше абсолютной величины силы электростатического взаимодействия. При концентрации электролита

$10^{-5}$  моль/л на расстояниях  $L \sim 10$  нм они сравниваются и далее превалирует электростатическое взаимодействие. При высокой концентрации электролита  $10^{-2}$  моль/л преобладание электростатического взаимодействия начинается уже при  $L \approx 2$  нм (см. рис. 4). Для частиц одинакового радиуса сила Ван-дер-Ваальса, как видно из рис. 4, снова начинает преобладать при  $L > 20$  нм. Такое поведение связано с тем, что дисперсионная часть взаимодействия Ван-дер-Ваальса не экранируется и согласно работе [39] на больших расстояниях сила взаимодействия выходит на асимптотику

$$F_{vdW} \approx \frac{4A_1}{27} \frac{a_1^3 a_2^3}{R^8} \left[ \left( 7a' - \frac{8b'}{R} \right) \right], \quad (33)$$

где  $a' = 2.45\lambda_0/2\pi$ ,  $b' = 2.04(\lambda_0/2\pi)^2$ . А электростатическое взаимодействие уже близко к значениям, даваемым DLVO зависимостью (18). Поэтому на больших расстояниях сила Ван-дер-Ваальса убывает как  $R^{-8}$ , а сила электростатического взаимодействия убывает экспоненциально. Поэтому на расстояниях  $R < 1/k_D$  скорость убывания первой силы с ростом  $R$  заметно выше, чем второй и они в конце концов сравниваются. На расстояниях  $R \gg 1/k_D$  сила Ван-дер-Ваальса опять начнет преобладать, что видно из рис. 4, но на рис. 3 из-за большого радиуса экранирования это произойдет вне нарисованной области, где силы уже становятся пренебрежимо малыми.

Сравнение различных методов вычисления силы Ван-дер-Ваальса, проведенное на рис. 3 и 4 показывает, что 1) геометрические факторы из работ [39] и [40] приводят к практически не отличающимся результатам; 2) учет запаздывания взаимодействия приводит к заметному уменьшению силы взаимодействия; 3) предложенная в работе [22] схема вычисления силы взаимодействия работает достаточно хорошо, но несколько завышает силу, что хорошо видно из рис. 4. В работе [40], в отличие от [39], предложено единое выражение для вычисления геометрического фактора для всех расстояний, поэтому далее мы будем использовать данные из этой работы.

На рисунке 5 приведены зависимости полной энергии взаимодействия при концентрации ионов  $10^{-2}$  моль/л как суммы электростатического экранированного и ван-дер-ваальсовского потенциалов, которые рассчитаны на основе описанной выше методики. На вставках рис. 5 показано поведение потенциала взаимодействия вблизи потенциального барьера между первичной и вторичной потенциальными ямами. Потенциальный барьер и вторичная потенциальная яма (или ее отсутствие) наблюдаются на разном расстоянии (разные масштабы по оси

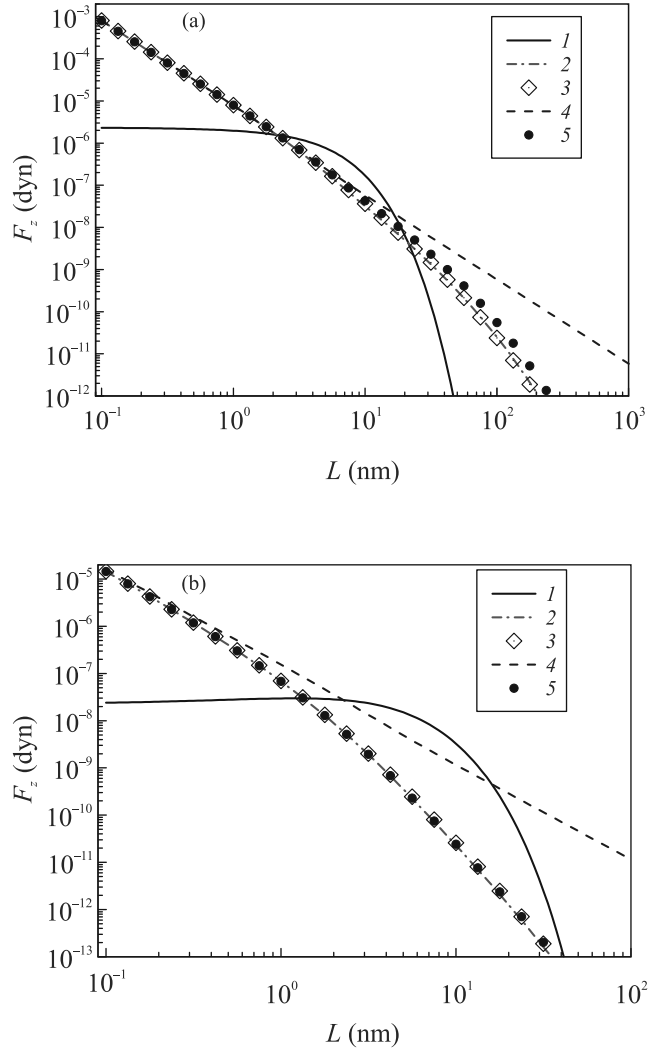


Рис. 4. (Цветной онлайн) Аналогичные приведенным на рис. 5 зависимости силы при  $n_p = n_n = 10^{-2}$  моль/л. Остальные обозначения как на рис. 5

ординат). Согласно используемой модели глубина первичной потенциальной ямы бесконечна, следовательно коагуляция в первичной потенциальной яме будет всегда необратимой.

Важно отметить, что согласно рис. 5, во всех рассмотренных случаях потенциальный барьер между первичной и вторичной потенциальными ямами относительно высок, его высота уменьшается с ростом концентрации электролита (рис. 6) и сильно зависит от размеров частиц (рис. 5).

На расстоянии  $L \approx 20$  нм на 2-й вставке на рис. 5 наблюдается минимум для всех рассмотренных размеров наночастиц. Следовательно, на расстояниях  $L > 20$  нм между наночастицами будет действовать сила притяжения, что может привести к таким эффектам, как появление поверхностного натяжения и формирование слабосвязанных ван-дер-

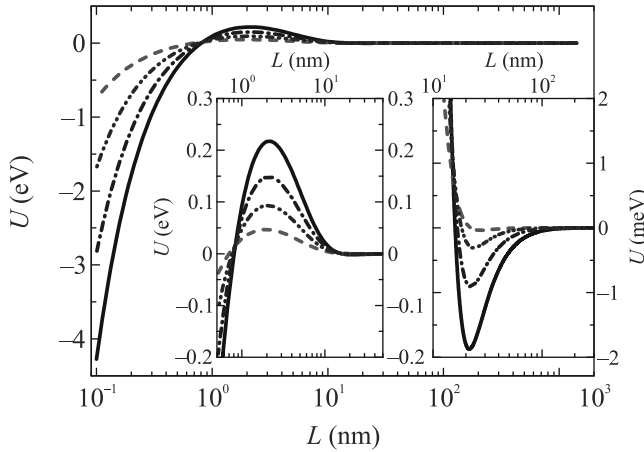


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости суммарного (электростатического и Ван-дер-Ваальсовского) потенциала взаимодействия при  $\phi_{10} = \phi_{20} = 18$  мВ,  $a_2 = 100$  нм,  $n_p = n_n = 10^{-2}$  моль/л: —  $a_1 = 100$  нм, - - -  $a_1 = 50$  нм, - · - ·  $a_1 = 25$  нм, · · · ·  $a_1 = 10$  нм

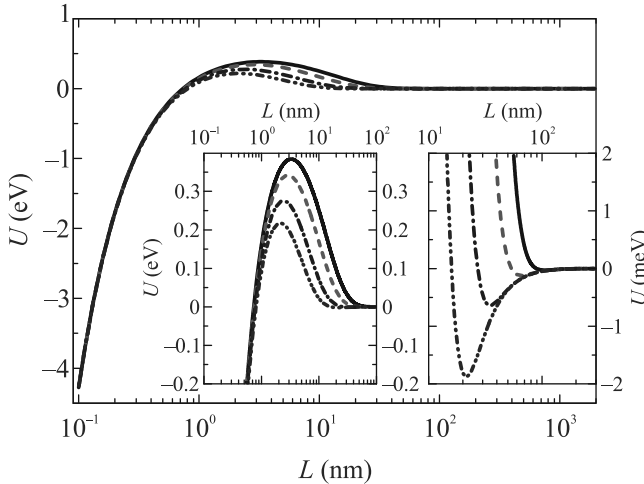


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимости суммарного (электростатического и Ван-дер-Ваальсовского) потенциала взаимодействия при  $\phi_{10} = \phi_{20} = 18$  мВ,  $a_1 = a_2 = 100$  нм: —  $n_p = n_n = 10^{-3}$  моль/л, - - -  $2 \times 10^{-3}$  моль/л, - · - ·  $5 \times 10^{-3}$  моль/л, · · · ·  $10^{-2}$  моль/л

ваальсовских комплексов из наночастиц. Глубина этой ямы уменьшается по мере уменьшения концентрации электролита и при  $n_p = n_n < 10^{-3}$  моль/л полностью исчезает. При этом потенциал взаимодействия монотонно сходится к DLVO потенциалу (19). Следовательно, между наночастицами на больших расстояниях при малых концентрациях электролита имеет место только отталкивание.

При  $n_p = n_n = 10^{-2}$  моль/л дебаевский радиус составляет 3.1 нм, поэтому на расстояниях, где наблюдается потенциальная яма на рис. 5 и 6, потенциал

ная энергия ионов много меньше тепловой энергии, поэтому линейаризация распределений Больцмана в уравнении Пуассона (1) физически обоснована. Также при  $L \ll \lambda_0$  (для водных растворов  $\lambda_0 \approx 99.26$  нм) эффекты запаздывания малы и практически все используемые приближения на расстояниях  $L \sim 20$  нм приводят к одинаковым значениям силы Ван-дер-Ваальса (см. рис. 3 и 4). Поэтому мы можем сделать вывод, что наблюдаемая яма в суммарном потенциале при концентрации электролита от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  моль/л не лишена физического смысла.

**5. Заключение.** Рассмотрено взаимодействие между наночастицами, включающее только две составляющие: электростатическое отталкивание и притяжение Ван-дер-Ваальса. Электростатическое отталкивание рассчитывается на основе линейаризованного уравнения Пуассона–Больцмана для частицы с фиксированным электрическим потенциалом границ раздела (постоянные дзета-потенциалы). Получено точное решение задачи как для одинаковых частиц, так и для частиц разного размера. Для взаимодействия Ван-дер-Ваальса проведено сравнение хорошо известных в литературе моделей. Суммарная энергия взаимодействия двух частиц рассчитывалась для диапазона возможных размеров от 1 до  $10^3$  нм и концентраций ионов от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  моль/л. Показано, что для всех размеров наночастиц высота потенциального барьера между первичным и вторичным минимумами относительно велика (при комнатной температуре порядка  $10k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана). Высота уменьшается с концентрацией электролита и сильно зависит от соотношения размеров наночастиц в паре. При концентрации электролита от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  моль/л обнаружено образование потенциальной ямы на расстояниях порядка  $L \sim 20$  нм. Это указывает на то, что на расстояниях  $L > 20$  нм между наночастицами будет действовать сила притяжения вследствие превышения силы Ван-дер-Ваальса над силой экранированного электростатического отталкивания, что может привести к таким эффектам, как поверхностное натяжение и формирование слабосвязанных ван-дер-ваальсовских комплексов из наночастиц.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 22-22-01000, А. В. Филиппов), проектов NanoPaInt Marie Curie, ЕС и MAP EVAPORATION, Европейское космическое агентство (В. М. Старов).

1. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam (2011), p.191.

2. B. Honig and A. Nicholls, *Science* **268**(5214), 1144 (1995).
3. I. Ledezma-Yanez, W.D.Z. Wallace, P. Sebastián-Pascual, V. Climent, J.M. Feliu, and M.T. Koper, *Nat. Energy* **2**(4), 17031 (2017).
4. B. Smit, J.A. Reimer, C.M. Oldenburg, and I.C. Bourg, *Introduction to carbon capture and sequestration*, World Scientific, Singapore (2014), v. 1.
5. M. Manciu and E. Ruckenstein, *Langmuir* **17**(22), 7061 (2001).
6. H. Wennerstrom, E. Vallina Estrada, J. Danielsson, and M. Oliveberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117**(19), 10113 (2020).
7. S. Su, I. Siretanu, D. van den Ende, B. Mei, G. Mul, and F. Mugele, *Adv. Mater.* **33**, 2106229 (2021).
8. D.F. Parsons, M. Boström, P.L. Nostro, and B.W. Ninham, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(27), 12352 (2011).
9. J. Klein, *Friction* **1**(1), 1 (2013).
10. K. Voitchovsky, J.J. Kuna, S.A. Contera, E. Tosatti, and F. Stellacci, *Nat. Nanotechnol.* **5**(6), 401 (2010).
11. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, Amsterdam (2015).
12. Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, and V. Starov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **134–135**, 151 (2007).
13. N.M. Kovalchuk, D. Johnson, V. Sobolev, N. Hilal, and V. Starov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **272**, 102020 (2019).
14. B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, and V.M. Muller, *Surface Forces*, Consultants Bureau, N.Y. (1987).
15. A.B. Glendinning and W.B. Russel, *J. Colloid Interface Sci.* **93**(1), 95 (1983).
16. S.L. Carnie and D.Y.C. Chan, *J. Colloid Interface Sci.* **161**, 260 (1993).
17. А.В. Филиппов, И.Н. Дербенев, *ЖЭТФ* **150**, 1262 (2016).
18. I.N. Derbenev, A.V. Filippov, A.J. Stace, and E. Besley, *J. Chem. Phys.* **145**, 084103 (2016).
19. А.В. Филиппов, И.Н. Дербенев, А.А. Паутов, М.М. Родин, *ЖЭТФ* **152**, 607 (2017).
20. I.N. Derbenev, A.V. Filippov, A.J. Stace, and E. Besley, *Soft Matter* **14**, 5480 (2018).
21. S.V. Siryk, A. Bendandi, A. Diaspro, and W. Rocchia, *J. Chem. Phys.* **155**, 114114 (2021).
22. W.R. Bowen and F. Jenner, *Adv. Colloid Interface Sci.* **56**, 201 (1995).
23. J.I. Kilpatrick, S.-H. Loh, and S.P. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.* **135**(7), 2628 (2013).
24. S.R. van Lin, K.K. Grotz, I. Siretanu, N. Schwierz, and F. Mugele, *Langmuir* **35**(17), 5737 (2019).
25. A. Klaassen, F. Liu, F. Mugele, and I. Siretanu, *Langmuir* **38**(3), 914 (2022).
26. Г.Н. Ватсон, *Теория бесселевых функций*, Иностранная литература, М. (1949), т.1 [G.N. Watson, *A treatise on the theory of Bessel functions*, Cambridge University Press, London (1922)].
27. D. Langbein, *Theory of Van der Waals Attraction*, *Springer Tracts in Modern Physics*, ed. by G. Hohler, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y. (1974), v. 72.
28. В.В. Батыгин, И.Н. Топтыгин, *Сборник задач по электродинамике*, Наука, М. (1970).
29. L.N. McCartney and S. Levine, *J. Colloid Interface Sci.* **30**(3), 345 (1969).
30. G.M. Bell, S. Levine, and L.N. McCartney, *J. Colloid Interface Sci.* **33**(3), 335 (1970).
31. Н.С. Намакер, *Physica* **4**(10), 1058 (1937).
32. Е.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **29**, 94 (1955).
33. И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *ЖЭТФ* **37**, 229 (1959).
34. Б.В. Дерягин, И.И. Абрикосова, Е.М. Лифшиц, *УФН* **185**, 981 (2015).
35. Ю.С. Бараш, В.Л. Гинзбург, *УФН* **143**, 345 (1984).
36. Н.В. Чураев, *Успехи химии* **73**, 26 (2004).
37. D.J. Mitchell and B.W. Ninham, *J. Chem. Phys.* **56**, 1117 (1972).
38. R.G. Horn and J.N. Israelachvili, *J. Chem. Phys.* **75**(3), 1400 (1981).
39. B. Vincent, *J. Colloid. Interf. Sci.* **42**, 270 (1973).
40. J. Chen and A. Anandarajah, *J. Colloid Interface Sci.* **180**(2), 519 (1996).
41. L. Bergström, *Adv. Colloid Interface Sci.* **70**, 125 (1997).
42. V.A. Parsegian and G.H. Weiss, *J. Colloid. Interf. Sci.* **81**(1), 285 (1981).