

# ИОН-ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Л.Г. Гречко, Е.Ю. Грищук, Л.Б. Лерман, О.Я. Покотило

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164*

*Построено решение уравнений Дебая-Хюккеля для системы сферических частиц с произвольными радиусами и поверхностными зарядами или потенциалами, находящимися в электролите. Разработан общий теоретический метод расчета взаимодействия частиц в таких системах. Подробно рассмотрен практически важный случай двух частиц. Из общих соотношений в нулевом приближении получены аналитические формулы для нахождения энергии взаимодействия двух сферических частиц с постоянными зарядами или потенциалами. Из полученных формул в предельных случаях следуют известные соотношения теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО).*

*A solution has been constructed of the Debye-Huckel equation for system spheres with arbitrary radii and surface charges or potentials in electrolyte solutions. A general theoretical method for description of inter-particle interaction within such systems has been elaborated. The practically important case of two spheres has been considered in detail. Finite closed formulae to calculation of interaction energy of two spherical particles with constant surface charges have been obtained from general expressions within zero approximation. The known relationships of Deryagin-Landaw-Lifshits-Overbeek theory follow from our formulae in the limit cases.*

## Введение

При изучении ион-электростатического взаимодействия в системах малых частиц в растворах электролитов основной задачей является расчет энергии и сил взаимодействия, которые возникают между частицами. Эта задача тесно связана с задачей нахождения поверхностной энергии двойных слоев при взаимодействии частиц в таких средах. Начиная с работ Б.В. Дерягина [1] этой проблеме уделяется большое внимание [2-7], причем она и до настоящего времени является актуальной [6], особенно при рассмотрении взаимодействия малых неорганических частиц с биологическими клетками или микроорганизмами. Взаимодействие диффузных двойных поверхностных слоев, возникающих вокруг частиц, обычно вычисляется на основе метода зон Б.В. Дерягина [1]. Но использование такого приближения может привести к неверным результатам, как справедливо отмечалось в [3-5].

Для ансамблей сферических частиц, находящихся в растворе электролита, нахождение потенциалов, потенциальной энергии их взаимодействия и соответствующих сил в электростатическом приближении можно свести к решению соответствующих граничных задач для уравнения Дебая-Хюккеля. В цитированных выше работах разными методами строятся приближенные решения этой задачи для системы двух шаров. В этой работе, в продолжение исследований, начатых авторами в [8-11], без использования дополнительных допущений для произвольного (конечного) числа шаров предлагается эффективный аналитический метод решения этой задачи с использованием разложений для

искомых потенциалов по сферическим функциям (скалярным сферическим гармоникам). Эти разложения определяют решения внутренних задач для уравнения Лапласа и внешних задач для уравнения Дебая-Хюккеля для каждого шара. Вместе с тем, выражения для потенциалов определены в разных системах координат, поэтому для удовлетворения граничных условий на поверхностях каждого шара используется теорема сложения [12-13] для фундаментальных решений соответствующих уравнений. Это позволило непосредственно из граничных условий получить бесконечные системы алгебраических линейных уравнений для определения неизвестных коэффициентов разложений соответствующих потенциалов. Подробно в работе рассматривается практически важный случай двух сферических частиц. Из общих формул в нулевом приближении получены конечные формулы для вычисления энергии взаимодействия частиц, как с разными постоянными поверхностными зарядами, так и с постоянными поверхностными потенциалами. Их этих формул, как частный случай, следуют соотношения теории ДЛФО [1, 2].

### Решение задачи в случае известных плотностей поверхностных зарядов

Рассматривается система, состоящая из  $N$  сферических частиц, помещенных в раствор электролита с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_m$ . Радиусы частиц -  $a_k$ , диэлектрическая проницаемость частиц -  $\varepsilon_k$ , где  $k = 1, 2, \dots, j, \dots, N$ . Свяжем локальные сферические координаты  $(r_k, \theta_k, \phi_k)$  с центрами частиц ( $r_k$  - полярный радиус,  $\theta_k$  - азимутальный угол,  $\phi_k$  - полярный угол). Расположение двух произвольных частиц из ансамбля с индексами  $k, j$  показано на рис. 1. Глобальные координаты  $(x, y, z)$  точки наблюдения  $P$  определяются векторами  $\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j$  в локальных системах координат, и расстояние между центрами шаров будет  $R_{kj} = |\mathbf{R}_{kj}|$ , где  $\mathbf{R}_{kj} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j$ .

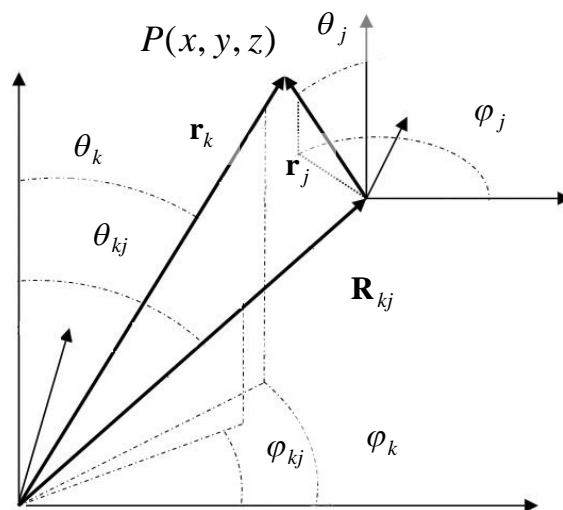


Рис. 1. Связь между локальными системами координат

Потенциалы, соответствующие внутренним и внешним областям относительно сферических поверхностей частиц, обозначим верхними индексами “<” и “>” соответственно. При отсутствии внешнего поля во внешней области потенциал  $\mathcal{U}^>$  представляет собой сумму потенциалов  $\phi_k^> = \phi_k^>(r_k, \theta_k, \phi_k)$ , создаваемых каждой частицей, т. е.

$\phi^> = \sum_{k=1}^N \phi_k^>$  В электростатическом приближении каждый потенциал  $\phi_k^>$  ( $k=1, 2, \dots, N$ ) является решением уравнения Дебая-Хюккеля (1), а потенциалы внутри сфер  $\phi_k^< = \phi_k^<(r_k, \theta_k, \phi_k)$  будут решениями уравнения Лапласа (2) соответственно

$$\Delta \phi_k^> - \kappa^2 \phi_k^> = 0, \quad (1)$$

$$\Delta \phi_k^< = 0. \quad (2)$$

Граничные условия на поверхности  $k$ -ой сферы при  $r_k = a_k$  могут быть сформулированы различным образом.

Сначала мы рассмотрим случай, когда заданы плотности распределения поверхностных зарядов. Тогда граничные условия можно записать в виде

$$\phi_k^< = \phi_k^>, \quad \varepsilon_k \frac{\partial \phi_k^<}{\partial r_k} - \varepsilon_m \frac{\partial \phi_k^>}{\partial r_k} = 4\pi \sigma_k. \quad (3)$$

Граничные условия (3) отражают непрерывность потенциалов и нормальной компоненты вектора электрической индукции на поверхности частиц, и, в общем случае, плотности распределения поверхностных зарядов могут быть функциями поверхностных координат, т.е.  $\sigma_k = \sigma_k(\theta_k, \phi_k)$ . Как обычно, к этим условиям следует добавить предельные условия для потенциалов:

$$\phi_k^> \rightarrow 0 \text{ при } r_k^> \rightarrow \infty \text{ и } \phi_k^< < \infty \text{ при } r_k^> \rightarrow 0. \quad (4)$$

Для решения сформулированной выше граничной задачи будем использовать разложения решений в ряды по сферическим функциям  $Y_{lm}(u_k, \varphi_k)$ ,  $l=0, 1, 2, \dots$ ,  $m=-l, -l+1, \dots, 0, 1, 2, \dots, l$ . При этом предполагается, что система сферических функций ортонормированная. Внутри и вне сфер будем иметь разложения

$$\phi_k^< = \sum_{l,m} A_{lm}^{(k)} r_k^l Y_{lm}(\theta_k, \phi_k); \quad (5)$$

$$\phi_k^> = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_{lm}^{(k)} k_l(\kappa r_k) Y_{lm}(\theta_k, \phi_k). \quad (6)$$

При записи разложений (6) использованы модифицированные функции Бесселя третьего рода  $k_l(z)$  [14]. Общий потенциал в среде может быть записан следующим образом

$$\phi^> = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_{lm}^{(k)} [k_l(\kappa r_k)] Y_{lm}(\theta_k, \phi_k) + \sum_{j=1}^N \left[ \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} B_{l_j m_j}^{(j)} [k_{l_j}(\kappa r_j)] Y_{l_j m_j}(\theta_j, \phi_j) \right], \quad (7)$$

где штрих возле суммы означает, что в ней опущено слагаемое с индексом  $j=k$ . Использование двойных индексов  $l_j, m_j$  подчеркивает тот факт, что они могут изменяться независимо от индексов  $l, m$ , которые соответствуют  $k$ -ой сфере.

Задача состоит в нахождении неизвестных коэффициентов  $A_{lm}^{(k)}$ ,  $B_{lm}^{(k)}$  в разложениях потенциалов (5), (6) из граничных условий (3). Для записи граничных условий для потенциалов и их производных необходимы выражения в других локальных координатах. С этой целью используем теорему сложения [12, 13]. При этом мы преобразуем произведение сферической функции Бесселя на скалярную сферическую гармонику на произведение модифицированной функции Бесселя на скалярную сферическую гармонику. Кроме того, мы учтем свойства 3- $j$  символов Вигнера, а также выполним переход к

коэффициентам Клебша-Гордона  $C_{l m l' m'}^{l'' m''}$  [9, 13]. В результате мы получим следующую формулу преобразования произведения  $k_l(\kappa r_j) Y_{lm}(\theta_j, \phi_j)$  при условии, что  $r_k < |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$

$$k_l(\kappa r_j) Y_{lm}(\theta_j, \phi_j) = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (-1)^{l-m'} Y_{l'm'}(\theta_k, \phi_k) i_{l'}(\kappa r_k) \sum_{l''=|l-l'|}^{l+l'} Y_{l'' m''}(\theta_{jk}, \phi_{jk}) k_{l''}(\kappa R_{jk}) \phi_{m''-m' m-m'}^{l' l''} \quad (8)$$

где

$$\phi_{m''-m' m-m'}^{l' l''} = [4\pi(2l+1)(2l'+1)/(2l''+1)]^{1/2} C_{l 0 l' 0}^{l'' 0} C_{l m l' -m'}^{l'' m-m'}. \quad (9)$$

и величины  $\theta_{jk}$ ,  $\phi_{jk}$ ,  $\mathbf{R}_{jk}$  показаны на рис. 1. В формуле (8) появляются модифицированные функции Бесселя первого рода  $i_l(z)$  [14].

Выпишем выражение для суммарного потенциала с использованием теоремы сложения (8) в локальных координатах, связанных с  $k$ -ой сферой

$$\begin{aligned} \phi^> = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_{lm}^{(k)} k_l(\kappa r_k) Y_{lm}(\theta_k, \phi_k) + \sum_{j=1}^N \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} B_{l_j m_j}^{(j)} \sum_{l'_j=0}^{\infty} \sum_{m'_j=-l'_j}^{l'_j} (-1)^{l'_j-m'_j} Y_{l'_j m'_j}(u_k, u_k) i_{l'_j}(\kappa r_k) \times \\ \times \left\{ \sum_{l''_j} Y_{l''_j, m_j-m'_j}(\theta_{jk}, \phi_{jk}) k_{l''_j}(\kappa R_{jk}) \phi_{m''_j-m'_j m_j-m'_j}^{l'_j l''_j} \right\}, \quad (10) \end{aligned}$$

и, поскольку переменные сведены к одному центру, мы можем найти производные по радиальной координате непосредственно из (10), и вычислить ее значение на поверхности  $k$ -ой сферы. Полученные выражения для потенциалов и их частных производных подставляются в граничные условия. В результате мы получим систему  $2N$  функциональных уравнений. Помножим полученные уравнения на комплексно-сопряженные функции  $Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k)$  и проинтегрируем по поверхности сферы. Это приведет к семейству бесконечных систем алгебраических линейных уравнений. Так как сферические гармоники ортогональны, и мы предполагали, что они ортонормированы, для интегралов будем иметь выражения ( $\delta_{ij}$  - это символ Кроннекера):

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

При суммировании по индексам  $l'_j$ ,  $m'_j$  остаются только слагаемые с индексами  $l'_j = l$ ,  $m'_j = m$ , поэтому получаем следующую систему

$$\alpha_k^l A_{lm}^{(k)} = B_{lm}^{(k)} k_l(\kappa r_k) + (-1)^{l-m} i_l(\kappa r_k) \sum_{j=1}^N \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} B_{l_j m_j}^{(j)} \left\{ \sum_{l''_j} Y_{l''_j, m_j-m'_j}(\theta_{jk}, \phi_{jk}) k_{l''_j}(\kappa R_{jk}) \phi_{m''_j-m'_j m_j-m'_j}^{l'_j l''_j} \right\}, \quad (11)$$

$$B_{lm}^{(k)} + \alpha_{lm}^{(k)} (-1)^{l-m} \sum_{j=1}^N \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} B_{l_j m_j}^{(j)} \times \left\{ \sum_{l''_j} Y_{l''_j, m_j-m'_j}(\theta_{jk}, \phi_{jk}) k_{l''_j}(\kappa R_{jk}) \phi_{m''_j-m'_j m_j-m'_j}^{l'_j l''_j} \right\} = f_{lm}^{(k)}, \quad (12)$$

где  $\sigma_{lm}^{(k)}$  - коэффициент разложения поверхностной плотности заряда по сферическим функциям и дополнительно введены обозначения

$$\alpha_{lm}^{(k)} = \frac{\varepsilon_k l i_l(\kappa a_k) - \varepsilon_m \kappa a_k i'_l(\kappa a_k)}{\varepsilon_k l k_l(\kappa a_k) - \varepsilon_m \kappa a_k k'_l(\kappa a_k)}, \quad f_{lm}^{(k)} = \frac{4\pi a_k \sigma_{lm}^{(k)}}{\varepsilon_k l k_l(\kappa a_k) - \varepsilon_m \kappa a_k k'_l(\kappa a_k)} \quad (13)$$

Штрих обозначает дифференцирование функции по своему аргументу. Следует отметить, что при постоянной плотности распределения поверхностного заряда будет

$\sigma_{lm}^{(k)} = \sqrt{4\pi} \sigma_k \delta_{l0} \delta_{m0}$ . Таким образом, после решения системы (12) коэффициенты разложений внутренних потенциалов определяются суммированием соответствующих рядов.

В результате получена связанная  $N$  раз бесконечная система линейных алгебраических уравнений. Система содержит только неизвестные коэффициенты  $B_{lm}^{(k)}$  разложений внешних потенциалов, и задача определения потенциалов в любой точке пространства при взаимодействии  $N$  сферических частиц решена.

### Ион-электростатическая энергия взаимодействия двух частиц

Сейчас мы рассмотрим взаимодействие двух шаров более подробно, используя полученные выше общие соотношения. Будем считать, что ось  $z$  проходит через центры шаров. Кратчайшее расстояние между поверхностями сфер обозначим через  $H$ , а расстояние между центрами частиц будет  $d = H + a_1 + a_2$ . В модели ДЛФО энергия двойного слоя  $F \equiv F_{ij}$  парного взаимодействия  $i$ -ой и  $j$ -ой сфер при известных плотностях поверхностных зарядов может быть найдена с помощью известных формул [3, 5]

$$F = \frac{1}{2} \left[ \int_{s_i} \sigma_i(P_i) \varphi_i(P_i) dS_i + \int_{s_j} \sigma_j(P_j) \varphi_i(P_i) dS_j \right], \quad (i, j = 1, 2; i \neq j) \quad (14)$$

Потенциальная энергия взаимодействия  $V$  двойных слоев определяется выражением  $V = F - F_0$  [5], где  $F_0$  - свободная энергия двух отдельных частиц и, если плотности распределения зарядов  $y_1$  и  $y_2$  постоянны, то

$$F_0 = \frac{8\pi^2 a_1^3 \sigma_1^2}{\varepsilon_m (1 + \kappa a_1)} + \frac{8\pi^2 a_2^3 \sigma_2^2}{\varepsilon_m (1 + \kappa a_2)}. \quad (15)$$

Интегрирование в (14) выполняется по соответствующим поверхностям. Поскольку потенциалы внутри и снаружи сфер должны быть равны, можно использовать любое разложение потенциалов. В случае постоянных поверхностных зарядов интегрирование сводится к вычислению интегралов от сферических функций по поверхностям сфер. В результате будет

$$\int_{s_j} Y_{lm} dS_j = (a_j^2 \sqrt{4\pi}) \delta_{l0} \delta_{m0}, \quad (16)$$

и, учитывая (5), получаем следующее простое выражение для свободной энергии

$$F = \sqrt{\pi} [\sigma_i a_i^2 A_{00}^{(i)} + \sigma_j a_j^2 A_{00}^{(j)}]. \quad (17)$$

Как видно, для нахождения свободной энергии парного взаимодействия необходимы только первые коэффициенты разложений  $A_{00}^{(k)}, B_{00}^{(k)}$ . В общем случае они находят из бесконечных систем приведенных ниже алгебраических уравнений.

В случае двух частиц задача будет осесимметричной, и система для нахождения коэффициентов разложений потенциалов принимает вид

$$A_{00}^{(i)} = B_{00}^{(i)} k_0(\kappa a_i) + i_0(\kappa a_i) \sum_{l'} B_{l'0}^{(j)} (-1)^{l'} (2l'+1)^{1/2} k_{l'}(\kappa d), \quad i, j = 1, 2; i \neq j, \quad (18)$$

$$B_{00}^{(i)} + \alpha_0^{(i)} \sum_{l'} B_{l'0}^{(j)} (2l'+1)^{1/2} k_{l'}(\kappa d) = f_0^{(i)}, \quad (19)$$

$$B_{l'0}^{(i)} + \alpha_l^{(i)} (-1)^l (2l+1)^{1/2} \sum_{l'', l'''} B_{l''0}^{(j)} (2l''+1)^{1/2} (-1)^{l''} k_{l''}(\kappa d) (C_{l''0}^{l'0})^2 = 0. \quad (20)$$

При этом учтено, что сферы размещены на оси  $z$  и в (11), (12) функции  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  при  $\theta = \pi$  принимают значения  $Y_{lm}(\pi, \phi) = \delta_{m0} (-1)^l \sqrt{(2l+1)/(4\pi)}$  [13].

Полученные системы допускают дальнейшее упрощение, так как существует возможность разделить коэффициенты  $B_{10}^{(k)}$ ,  $B_{10}^{(j)}$  и получить независимые системы для каждого шара. При этом только правые части систем определяют связь между частицами.

Простейший случай имеет место, если учитывается только один член в разложениях потенциалов, т. е. если  $l' = m' = 0$  (нулевое приближение). Если членами высшего порядка малости по сравнению с величиной  $k_0^2(\kappa d)$  пренебречь, то для потенциальной энергии взаимодействия  $V(d)$  можно получить формулу

$$V(H) = F - F_0 = \frac{8\pi^2 a_1^3}{1 + \kappa a_1} \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon_m} \frac{k_0(\kappa d)}{z_1^2 k_0(\kappa a_1) k_1(\kappa a_2)} \left[ (\kappa a_2)^2 i_0(\kappa a_2) k_1(\kappa a_2) + (\kappa a_1)^2 i_1(\kappa a_1) k_0(\kappa a_1) \right] + \frac{8\pi^2 a_2^3}{1 + \kappa a_2} \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon_m} \frac{k_0(\kappa d)}{(\kappa a_2)^2 k_0(\kappa a_2) k_1(\kappa a_1)} \left[ (\kappa a_1)^2 i_0(\kappa a_1) k_1(\kappa a_1) + (\kappa a_2)^2 i_1(\kappa a_2) k_0(\kappa a_2) \right]. \quad (21)$$

В формуле (21) использованы модифицированные функции Бесселя первого рода  $k_1(z) = -k_0'(z)$ ,  $i_1(z) = i_0'(z)$  ( $k_0(z) = (\pi/2)\exp(-z)/z$ ,  $i_0(z) = shz/z$ ) [17].

В случае большого расстояния между частицами, т. е. когда  $d \rightarrow \infty$  и  $k_0(\kappa d) \rightarrow 0$ , общие соотношения упрощаются, и мы получаем формулу (15).

Рассмотрим случай шаров с одинаковыми радиусами  $a_1 = a_2 = a$ , но разными зарядами  $\sigma_1 \neq \sigma_2$ . В этом случае из (21) имеем

$$V(H) = \frac{16\pi^2 a^3 \sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon_m (1 + \kappa a)^2} \frac{a}{H + 2a} e^{-\kappa H} + \frac{4\pi^2 a^3 (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}{\varepsilon_m (1 + \kappa a)^3} \left[ (\kappa a - 1) + (\kappa a + 1) e^{-2\kappa a} \right] \left( \frac{a}{H + 2a} \right)^2 e^{-2\kappa H}. \quad (22)$$

Для сравнения приведем формулу, приведенную Н. Oshima в [5], которая была получена в приближении больших радиусов по сравнению с расстоянием между частицами. В случае  $a_1 = a_2 = a$  соответствующая формула может быть записана в виде:

$$V_{HO}(H) = \frac{4\pi^2 a}{\varepsilon_m \kappa^2} \frac{H + a}{H + 2a} \left[ -(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) \ln(1 - A^2) + 2\sigma_1 \sigma_2 \ln \frac{1 + A}{1 - A} \right], \quad (23)$$

где  $A = (a/(a + H))\exp(-\kappa H)$ .

При  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ , из (23) следует

$$V_{HO}(H) = -F_0 \frac{(1 + \kappa a)}{(\kappa a)^2} \cdot \frac{H + a}{H + 2a} \ln \left( 1 - \frac{a}{H + a} e^{-\kappa H} \right), \quad (24)$$

и в данном случае  $F_0 = 16\pi^2 a^3 \sigma^2 / [\varepsilon_m (1 + \kappa a)]$ .

Метод Дерягина [1] в этом приближении дает еще более простое выражение

$$V_D = -F_0 \frac{(1 + \kappa a)}{(\kappa a)^2} \ln(1 - e^{-\kappa H}). \quad (25)$$

Если пренебречь вторым членом в (22), то будем иметь

$$V(H) = F_0 \frac{1}{1 + \kappa a} \frac{a}{H + 2a} e^{-\kappa H}. \quad (26)$$

Нетрудно заметить, что если  $\kappa H \rightarrow 0$ , энергия  $V_D \rightarrow \infty$ . Это означает, что формула (25) может давать неверные значения энергии при малых значениях  $\kappa H$ . Аналогичная ситуация имеет место и для формулы (24). Если  $\kappa H \gg 1$  и  $\kappa a \gg 1$ , после разло-

жения логарифма в ряд при удержании первых членов в разложениях из формул (24), (26) получаются одинаковые выражения.

### Решение задачи в случае известных поверхностных потенциалов

Далее мы рассмотрим случай, когда на поверхности частиц заданы потенциалы. Будем использовать схему, изложенную выше. В отличие от случая известных поверхностных зарядов рассматриваемая задача проще, так как необходима только одна из групп граничных условий в формуле (3).

Как и выше, в электростатическом приближении каждый потенциал  $\varphi_k^>$  ( $k = 1, 2, \dots, N$ ) является решением уравнений Дебая-Хюккеля (2), но поле внутри сфер не учитывается. Мы предположим, что поверхностный потенциал  $\Psi_k$  является постоянным, а граничные условия на поверхности  $k$ -го шара при  $r_k = a_k$  могут быть записаны следующим образом:

$$\varphi_1^> + \varphi_2^> + \dots + \varphi_k^> + \dots + \varphi_N^> = \Psi_k, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (27)$$

Граничные условия (27) выражают непрерывность потенциалов. Как обычно требуется также выполнение условий для предельных значений потенциалов:

$$\varphi_k^> \rightarrow 0 \text{ при } r_k^> \rightarrow \infty. \quad (28)$$

Вне сфер разложения потенциалов принимаются в виде

$$\varphi_k^> = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_{lm}^{(k)} k_l(\kappa r_k) Y_{lm}(\theta_k, \varphi_k). \quad (29)$$

где, как и ранее,  $Y_{lm}(\theta_k, \varphi_k)$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$ ,  $m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, 2, \dots, l$  - это нормированные сферические функции и  $k_l(z)$  - модифицированные функции Бесселя третьего рода.

Общий потенциал в окружающем пространстве принимаем в виде (7). Задача состоит в нахождении неизвестных коэффициентов разложений потенциалов  $B_{lm}^{(k)}$  в (29) с помощью граничных условий (27). Потенциалы в локальных координатах  $k$ -ой сферы запишутся в виде (10). Повторяя процедуру, использованную выше в случае известных зарядов, приходим в случае постоянных потенциалов к алгебраической системе вида

$$B_{lm}^{(k)} k_l(\kappa a_k) + (-1)^{l-m} i_l(\kappa a_k) \sum_{j=1}^N \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} B_{l_j m_j}^{(j)} \times \\ \times \left\{ \sum_{l_j} Y_{l_j, m_j - m_j}''(\theta_{jk}, \varphi_{jk}) k_{l_j}(\kappa R_{jk}) \varphi_{m_j - m_j}^{l_j l_j''} \right\} = \sqrt{4\pi} \psi_k \delta_{l0} \delta_{m0}, \quad (30)$$

Эта система связанных  $N$  бесконечных систем линейных алгебраических уравнений содержит только коэффициенты  $B_{lm}^{(k)}$  внешних потенциалов и полностью решает задачу взаимодействия  $N$  сферических частиц.

Рассмотрим теперь задачу взаимодействия двух частиц на основе общих соотношений более подробно. Как и выше ось  $z$  проходит через линию центров,  $H$  - кратчайшее расстояние между сферами,  $d = H + a_1 + a_2$ . В приближении Дебая-Хюккеля при постоянных потенциалах энергия парного взаимодействия  $F \equiv F_{ij}$   $i$ -ой и  $j$ -ой частиц  $i, j = 1, 2; i \neq j$  запишется в виде [15]:

$$F = -\frac{\varepsilon_m a_i^2 \Psi_i}{2} \left[ \int_{s_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \varphi^>(P_i) dS_i \right]_{r_i=a_i} - \frac{\varepsilon_m a_j^2 \Psi_j}{2} \left[ \int_{s_j} \frac{\partial}{\partial r_j} \varphi^>(P_j) dS_j \right]_{r_j=a_j}. \quad (31)$$

Отсюда следует, что для нахождения энергии необходимы только частные производные от потенциалов. Потенциальная энергия взаимодействия  $V$  двойных слоев определяется соотношением  $V = F - F_0$ , где  $F_0$  - это свободная энергия двух уединенных шаров при постоянных потенциалах

$$F_0 = -\varepsilon_m a_1 \Psi_1^2 (1 + \kappa a_1) - \varepsilon_m a_2 \Psi_2^2 (1 + \kappa a_2). \quad (32)$$

В результате для нахождения коэффициентов получаем систему

$$B_{00}^{(i)} k_0(\kappa a_k) + i_0(\kappa a_i) \sum_{l'} B_{l'}^{(j)} (-1)^{l'} (2l'+1)^{1/2} k_{l'}(\kappa d) = \Psi_{lm}^{(i)} \delta_{l0} \delta_{m0}, \quad i, j = 1, 2; i \neq j, \quad (33)$$

где  $i, j = 1, 2, \quad i \neq j$ .

В простейшем случае при удержании только одного члена в разложениях, т. е. при  $l' = m' = 0$  (нулевое приближение) для энергии взаимодействия  $V(d)$  будем иметь

$$V(H) = F - F_0 = -\frac{\varepsilon_m \Psi_1 \Psi_2}{2 \Delta(d)} \left[ a_1 (1 + \kappa a_1) \frac{i_0(\kappa a_1)}{k_0(\kappa a_2)} + a_2 (1 + \kappa a_2) \frac{i_0(\kappa a_2)}{k_0(\kappa a_1)} \right] k_0(\kappa d) \quad (34)$$

где  $\Delta(d) = 1 - \alpha_0^{(1)} \alpha_0^{(2)} k_0^2(\kappa d)$ .

В пределах членов высшего порядка малости по сравнению с величиной

$$k_0^2(\kappa d) = \frac{\pi^2}{4(\kappa d)^2} \exp(-2\kappa d),$$

мы получили формулу для энергии взаимодействия

$$V(H) = -\frac{\varepsilon_m \Psi_1 \Psi_2 a_1 a_2}{2} \left[ \frac{1 + \kappa a_1}{\kappa a_1} (1 - e^{-2\kappa a_1}) + \frac{1 + \kappa a_2}{\kappa a_2} (1 - e^{-2\kappa a_2}) \right] \frac{\exp(-\kappa H)}{H + a_1 + a_2}. \quad (35)$$

Для одинаковых сфер, когда  $a_1 = a_2 = a$  и  $\Psi_1 = \Psi_2 = \Psi$  из (35) получаем:

$$V(H) = -\frac{\varepsilon_m a \Psi^2 (1 + \kappa a)}{\kappa (H + 2a)} (1 - e^{-2\kappa a}) e^{-\kappa H}. \quad (36)$$

Для сравнения *McCartney, Levine* [15] приводят следующую формулу:

$$V_{ML}(H) = \frac{\varepsilon_m a \Psi^2 (H + a)}{H + 2a} \ln \left( 1 + \frac{a}{H + a} e^{-\kappa H} \right), \quad (37)$$

Выражение (37) очень похоже на выражение, которое получено Н. Oshima, однако, под знаком логарифма мы имеем сумму, а не разность. Если  $H \ll 2a$ , формула (37) сводится к известной формуле Дерягина

$$V_D(H) = \frac{\varepsilon_m a \Psi^2}{2} \ln(1 + e^{-\kappa H}). \quad (38)$$

При  $\kappa H \rightarrow 0$  из приведенных формул получаем такие предельные выражения:

$$V \rightarrow \varepsilon_m a \Psi^2 \frac{1 + \kappa a}{2\kappa a} (1 - e^{-2\kappa a}), \quad V_{ML} \rightarrow \varepsilon_m a \Psi^2 \frac{\ln 2}{2}, \quad V_D \rightarrow \varepsilon_m a \Psi^2 \frac{\ln 2}{2}. \quad (39)$$

Как видно предельные значения формул *McCartney, Levine* и Дерягина совпадают, однако предельное значение нашей формулы зависит от параметра  $\kappa a$ .



Отметим, что формула (20) может быть упрощена, если использовать выражение для определителя Вронского  $W(i_0, k_0)$  для модифицированных функций Бесселя

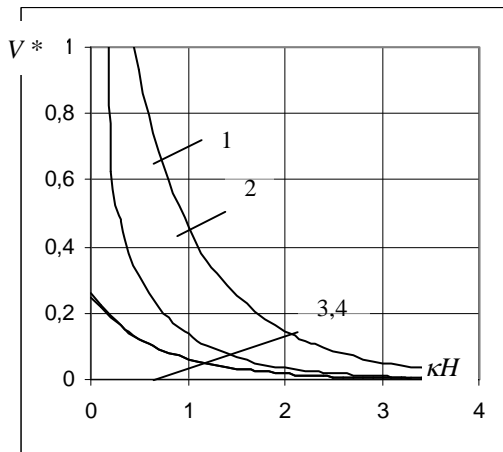
$$W(i_0, k_0) = k_0(z)k_1(z) + i_0(z)i_1(z) = \frac{\pi}{2z^2}.$$

После некоторых алгебраических преобразований получается изящная симметричная формула

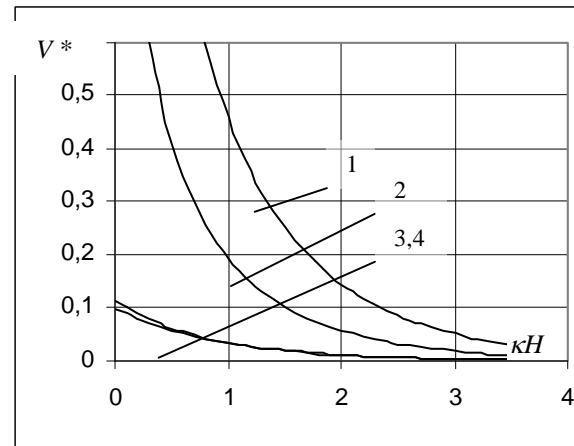
$$V(H) = \frac{16\pi^2 \sigma_1 \sigma_2}{\varepsilon_m} \cdot \frac{a_1^2 a_2^2}{(1 + \kappa a_1)(1 + \kappa a_2)} \cdot \frac{\exp(-\kappa H)}{H + a_1 + a_2}. \quad (40)$$

### Численные результаты

Выше получены замкнутые формулы, которые в предельных случаях совпадают с формулами других авторов, обобщают их, и могут быть уточнены при использовании высших приближений. Некоторые результаты выполненных расчетов представлены на рис. 2-7. Сначала мы рассмотрим случай заданных поверхностных зарядов. Мы определим зависимость безразмерной энергии взаимодействия  $V^* = V/V_0$ , где  $V_0 = 16\pi^2 a^3 \sigma^2 / (\varepsilon_m (1 + \kappa a))$ , для двух одинаковых шаров с постоянными и равными зарядами от параметра  $\kappa H$  при  $\kappa a = 1$  (рис. 2) и при  $\kappa a = 4$  (рис. 3).



**Рис. 2.** Энергия взаимодействия  $V^* = V/V_0$  двух одинаковых шаров с постоянными зарядами от  $\kappa H$  при  $\kappa a = 1$ ;



**Рис. 3.** Энергия взаимодействия  $V^* = V/V_0$  двух одинаковых шаров с постоянными зарядами от  $\kappa H$  при  $\kappa a = 4$ ;

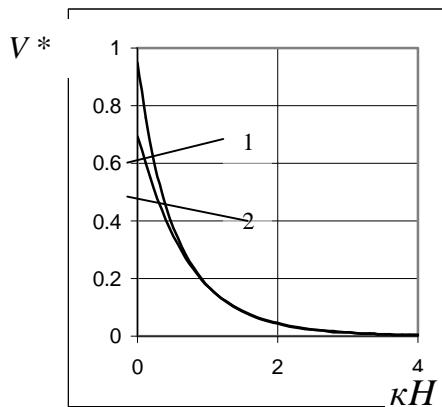
1 – приближение Дерягина; 2 – приближение *H. Oshima*; 3 – наше нулевое приближение; 4 – наше улучшенное приближение.

Из приведенных результатов следует, что при  $\kappa H > 3$  формула *H. Oshima* (24) и наши формулы для нулевого приближения (простейшая (26) и уточненная (23)) дают близкие значения, однако формула Дерягина дает сильно завышенные значения для энергии. Вместе с тем все формулы дают практически совпадающие результаты при больших значениях параметра  $\kappa H$ , когда  $\kappa H > 5$ . Если значения  $\kappa H < 1$ , наши результаты сильно отличаются от результатов *H. Oshima* и Дерягина, особенно при малых значениях  $\kappa H$ , так как и  $V_D \rightarrow \infty$  и  $V_{HO} \rightarrow \infty$ , когда  $\kappa H \rightarrow 0$ .

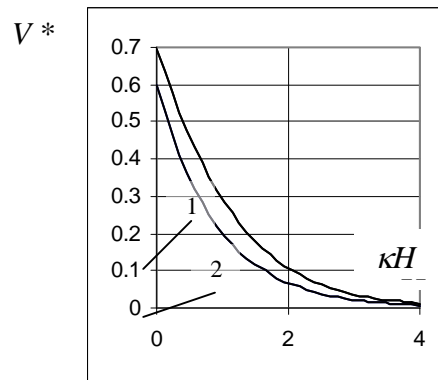
Далее мы рассматривали случай заданных потенциалов и провели сравнение с результатами McCartney, Levine (37) и нашими (36). Результаты расчетов представлены на рис. 4, 5 для значений параметра  $ka = 0.5$  и  $ka = 5$  соответственно.

Из приведенных графиков видно, что при малых значениях параметра  $ka$  разница между результатами возрастает, однако она уменьшается с его возрастанием. В целом, результаты согласуются при малых значениях  $ka$ , если  $\kappa H > 0.5$  и для больших значениях  $ka$  при  $\kappa H > 3$ .

Некоторые результаты расчетов с использованием формулы нулевого приближения представлены на рис. 6, 7. Рассматривались два частных случая. В первом предполагалось, что радиусы частиц одинаковы, а заряды - разные (рис. 6), и при этом варьировалось отношение  $q = \sigma_2 / \sigma_1$ ; во втором случае предполагалось, что заряды равны ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ ), а радиусы - различны (рис. 7), и изменялось отношение  $p = a_2 / a_1$ . В обоих случаях было принято значение параметра  $ka = 1$ . В первом случае в качестве нормирующего множителя использовалась величина  $V_0 = 16\pi^2 a^3 \sigma^2 / (\epsilon_m (1 + ka))$ , а во втором -  $V_0 = 16\pi^2 a_1^3 \sigma^2 / (\epsilon_m (1 + ka_1))$ .



**Рис. 4.** Зависимость энергии взаимодействия двух одинаковых сферических частиц с постоянными потенциалами  $V^* = V / (\epsilon_m a \Psi^2)$  для  $ka = 0.5$



**Рис. 5.** Зависимость энергии взаимодействия двух одинаковых сферических частиц с постоянными потенциалами  $V^* = V / (\epsilon_m a \Psi^2)$  для  $ka = 5$

1 – приближение McCartney, Levine; 2 – наше улучшенное приближение.

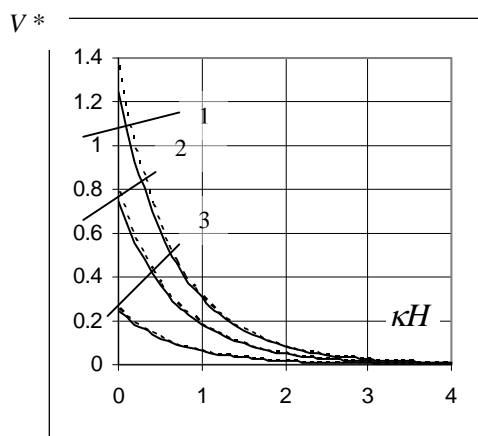
Результаты расчетов показывают, что улучшенное приближение и нулевое приближение дают практически совпадающие результаты, которые начинают отличаться только при  $\kappa H \ll 1$ . Например, при  $ka = 10$  максимальное расхождение составляет около 30% в случае зарядов одного знака при  $H = 0$  и  $q = 5$ . При больших значениях отношения  $q$  и больших значениях  $ka = 10$ , необходимо использовать более точную аппроксимацию. Во втором случае, когда  $a_2 / a_1 \gg 1$ , значение энергии стремится к предельному значению, которое может быть найдено предельным переходом в (20).

## Выводы

Построено точное решение задачи взаимодействия системы малых сферических частиц в электролите, как при заданных на поверхности частиц зарядах, так и потенциалов. На основе общих формул получены замкнутые выражения для нахождения ион-электростатической составляющей энергии взаимодействия двух шаров. Полученные

результаты согласуются с результатами других авторов в простейших случаях и уточняют их в области малых значений параметра  $ka$ .

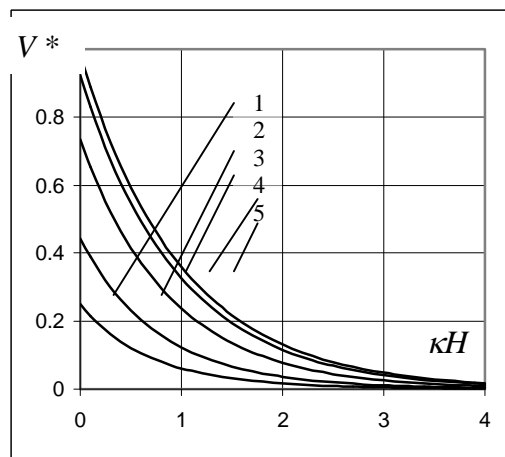
Выполненные расчеты показали высокую эффективность нашего метода. Следует отметить, что наши формулы могут быть уточнены, если учесть дополнительные члены в разложениях потенциалов. Это открывает возможность определить энергию взаимодействия произвольного числа частиц с высокой точностью.



**Рис. 6.** Энергия взаимодействия  $V^* = V/V_0$  двух сферических частиц с одинаковыми радиусами, но разными плотностями зарядов в зависимости от  $\kappa H$  при  $ka = 1$ ;

1 –  $q = 1$ ; 2 –  $q = 3$ ; 3 –  $q = 5$  ( $q = \sigma_2/\sigma_1$ ).

\_\_\_\_\_ – наше нулевое приближение; ----- – наше улучшенное приближение.



**Рис. 7.** Энергия взаимодействия  $V^* = V/V_0$  двух сферических частиц с одинаковыми зарядами, но разными радиусами в зависимости от  $\kappa H$  при  $ka = 1$ ;

1 –  $p = 1$ ; 2 –  $p = 2$ ; 3 –  $p = 6$ ; 4 –  $p = 24$ ; 5 –  $p = 120$  ( $p = a_2/a_1$ ).

\_\_\_\_\_ – наше нулевое приближение; ----- – наше улучшенное приближение.

Более того, при незначительной модификации алгоритма с использованием результатов, полученных нами ранее [16, 17] оказывается возможным учесть слоистую структуру частиц. Это обстоятельство оказывается весьма важным при нахождении энергии взаимодействия неорганических частиц с биологическими объектами, например, клетками и бактериями.

## Литература

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 400 с.
2. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. – Elsevier: Amsterdam, 1948. – 345 p.
3. Bell G.M., Levine S., McCartney. Approximate method of determining the Double-layer Free Energy of Interaction between Two Charged Colloidal Spheres // J. Colloid and Interface Science. – 1970. – V. 33, No. 3. – P.335-359.
4. Духин С.С., Лессик Н.Д., Глазман Ю.М. Расчет энергии отталкивания частиц в трехмерной модели концентрированных коллоидных растворов // Коллоидный журнал. – 1974. – Т. 37, № 2. – С.451-456.
5. Ohshima H. Diffuse double layer interaction between two spherical particles with constant surface charge density in an electrolyte solution // Colloid & Polymer Sci. – 1975. – V. 263. – P.158-163.

6. Hsu J.-P., Lin S.-H.. Electrical Interaction between Two planar, Parallel Dissimilar Surfaces in a General Electrolytic Solution // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. - P.10610–10616.
7. Mitchel D.J., Ninham B.W. Van der Waals forces between two spheres // *J. Chem. Phys.* – 1972. - V. 56, N 3. - P.1117-1126.
8. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Покотило О.Я., Шкода Н.Г. Взаємодія малих кульових частинок в електроліті // *Вісник Київського ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки.* – 2005. – Вип. 3. – С.483-490.
9. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Покотило О.Я., Шкода Н.Г. Іонно-електростатична взаємодія малих кульових частинок в розчині електроліту. Частина I. Обчислення енергії взаємодії при заданих щільностях поверхневих зарядів // *Вісник Київського ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки.* – 2005. – Вип. 4. – С.351-358.
10. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Водоп'янов Д.Л., Шкода Н.Г., Шостак С.В. Іонно-електростатична взаємодія малих кульових частинок в розчині електроліту. Частина II. Обчислення енергії взаємодії при заданих щільностях поверхневих потенціалів // *Вісник Київського ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки.* – 2006. – Вип. 1. – С.341-349.
11. Lerman L.B., Pokotylo O.Ya., Shkoda N.G., Grechko L.G., Chuiko O.O., Whites K.W. Interaction of nanoparticles with surface of biomembranes. *Nato Advanced Research Workshop "Pure and Applied surface chemistry and nanomaterials for human life and Environmental protection"* (Kyiv, Ukraine, September 14-17, 2005): Book of abstr. - P.37.
12. Chew W.C. *Waves and Fields in Inhomogeneous Media. App. D.* – New York: IEEE Press. – 1995. – P.591-596.
13. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонс В.К. *Квантовая теория угловых моментов.* – М.: Наука, 1975. – 457 с.
14. *Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган.* – М.: Наука, 1979. - 830 с.
15. McCartney L.N., Levine S. An Improvement on Derjagin's Expression at Small Potentials for the Double Layer Interaction Energy of Two Spherical Colloidal Particles // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1969. - V. 30, N 3. – P.345-354.
16. Grechko L.G, Lerman L.B, Shkoda N.G. Scattering of electromagnetic waves on multi-layered sphere // *Bulletin of Kyiv University. - Series: Physics & Mathematics.* – 2004, No 3. - S. 376-385 (*In Ukrainian*).
17. Lerman L.B., Grechko L.G., and Gozhenko V.V. Electromagnetic waves interaction with a lamellar spherical lens. – *Proc. of the 5<sup>th</sup> International Conference on Antenna Theory and Techniques* (Kyiv: National technical university 'KPI'. - 2005). – P.234-237.