УДК 541.183+542.67

© 1993 г. А.Г. Петров, В.Е. Смородин

ЭЛЕКТРООСМОС НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ (МОЗАИЧНЫХ) ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Развивается теория электроосмоса на энергетически (электрически) неоднородных (в целом нейтральных) диэлектрических подложках. Дается точная постановка задачи об электрическом течении смачивающей пленки электролита по мозаичной (электрически гетерогенной) поверхности твердого тела. Для стационарных условий найдено распределение напряженности электрического поля и потенциала в исследуемой системе. Получены общие выражения для расклинивающего и гидростатического давления в пленке, поля гидродинамических скоростей, уравнения профиля пленки. Установлены критерии перехода от сплошной к мозаичной структуре.

Механизм электроосмоса – течение раствора электролита под воздействием внешнего электрического поля в гетерогенной системе "электролит – твердое тело" (чаще всего последнее является капиллярно-пористой средой [1]) впервые описал Гельмгольц. Позже Смолуховский показал, что для достаточно крупных пор средняя скорость переноса не зависит от радиуса капилляра. Дальнейшее развитие теории электроосмоса связано с описанием структуры двойного электрического слоя (ДЭС) ионов, масштабных эффектов "расклинивающего давления" П (по Б.В. Дерягину), учетом зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля, конечности размеров ионов и т.д.

В настоящее время считается [2], что главная проблема, препятствующая дальнейшему развитию теории электроосмоса и ДЭС (или шире – электрокинетических явлений), заключается в отсутствии надежных эмпирических и теоретических данных о зависимостях диэлектрической проницаемости ε и сдвиговой вязкости η от толщины слоя h, обнаруживающих "аномалии" [3]. С этим связана и неясность смысла одного из основных понятий классической теории электрокинетических явлений Гельмгольца – Смолуховского: электрокинетического ζ потенциала и его взаимосвязи с межфазным ψ_d потенциалом, теоретических моделей ДЭС. Ни одна из существующих не может в полной мере объяснить опытные данные.

Конструктивное решение указанных проблем недавно предложено одним из авторов и базируется на учете энергетической неоднородности "мозаичности" поверхности твердого тела (коллоидного масштаба), что игнорировалось во всех предыдущих теориях, а также того, что топологическая структура жидких слоев зависит от их толщины [4–9].

Цель данной работы – последовательное изложение электродинамической теории электроосмоса на "мозаичных" поверхностях при учете структуры связных ДЭС.

1. Распределение заряда и уравнение для потенциала в бинарном симметричном электролите. Плотность распределения зарядов в бинарном симметричном электролите в соответствии с законом Больцмана дается выражением [3]

$$\rho = -2Zen\,\mathrm{sh}[Ze\psi/(kT)] \tag{1.1}$$

где Z – число электронов в отрицательно заряженном ионе, определяющее его заряд, e – заряд электрона, n – число ионов с зарядом одного знака в единице объема, T – температура по шкале Кельвина, k – постоянная Больцмана, ψ – потенциал электрического поля. Распределение потенциала в электролите подчиняется закону Гаусса

$$\Delta\psi = -4\pi\rho/\varepsilon \tag{1.2}$$

где ε – диэлектрическая проницаемость электролита.

2. Граничные условия. Рассмотрим тонкий слой электролита, расположенный между твердой подложкой (характеристики которой будем обозначать индексом нулевым) и воздушной средой (характеристики которой обозначаются индексом единица). На границе с воздухом условия можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_1 \partial\psi_1 / \partial n - \varepsilon \partial\psi / \partial n = -4\pi\sigma_1, \quad \psi_1 - \psi = 0 \tag{2.1}$$

где σ_1 – плотность поверхностных зарядов. В электролите типа воды диэлектрическая проницаемость ε на два порядка превосходит диэлектрическую проницаемость в воздухе, поэтому первое граничное условие (3.1) можно упростить

$$\partial\psi/\partial n = 0 \tag{2.2}$$

На твердой подложке граничное условие можно записать в виде $\partial\psi/\partial z = 4\pi\sigma/\varepsilon$, $z = 0$ поскольку ввиду малости толщины слоя электролита величина $\varepsilon\partial\psi/\partial z \sim \varepsilon\psi/h$ существенно превосходит $\varepsilon_0 \partial\psi_0/\partial z$.

Заряд на твердой подложке σ в ряде случаев может быть существенным, и тогда его следует учитывать.

3. Линеаризация и решение линейной краевой задачи для потенциала. Расклинивающее давление. При условии $|Ze\psi/(kT)| \ll 1$ выражение (1.1) можно линеаризовать:

$$\rho \approx -2n\psi(Ze)^2/(kT) = -\varepsilon\kappa^2\psi/(4\pi)$$
$$\kappa^2 = 8\pi n(Ze)^2/(\varepsilon kT) \tag{3.1}$$

Из (3.1), (1.2), (2.2), и (2.3) получим следующую линейную краевую задачу:

$$d^2\psi/dz^2 = \kappa^2\psi, \quad 0 \leq z \leq h(x,y)$$
$$d\psi/dz = 4\pi\sigma/\varepsilon, \quad z = 0; \quad d\psi/dz = 0, z = h(x,y) \tag{3.2}$$

где z – декартова координата, перпендикулярная поверхности подложки, $z = 0$ – уравнение поверхности подложки, $z = h(x, y)$ – уравнение свободной поверхности, κ – обратный радиус Дебая.

Предположим, что изменение потенциала поперек слоя существенно больше, чем изменение вдоль слоя:

$$|\partial\psi/\partial x| + |\partial\psi/\partial y| \ll |\partial\psi/\partial z|$$

Решение задачи (3.2) имеет вид

$$\psi = \psi_h \operatorname{ch}[\kappa(z-h)], \quad \psi_h = -4\pi\sigma/(\varepsilon\kappa \operatorname{sh}(\kappa h)) \tag{3.3}$$

где ψ_h – значение потенциала на свободной поверхности. Отсюда определяются компоненты вектора напряженности электрического поля, а также расклинивающее давление [3]

$$\Pi_e(h) = -\int_0^{\psi(h)} \rho(\psi)d\psi = \frac{2\pi\sigma^2}{\varepsilon \operatorname{sh}^2(\kappa h)} \tag{3.4}$$

при фиксированном поверхностном заряде. Здесь учтено, что в силу условий $\kappa l, l/h \gg 1$ слагаемым $\varepsilon E^2(h)/(8\pi)$ можно пренебречь

4. Электроосмотическое течение. Сила $\rho E = -\rho\nabla\psi$, действующая на единицу объема электролита, вызывает электроосмотическое течение. Его можно описать уравнениями медленного течения вязкой несжимаемой жидкости в тонком слое

$$-\nabla p - \rho\nabla\psi + \partial\tau/\partial z = 0, \quad \partial h/\partial t + \partial(hv_x)/\partial x + \partial(hv_y)/\partial y = 0 \tag{4.1}$$

где $\tau = (\eta\partial v_x/\partial z, \eta\partial v_y/\partial z, 0)$ вектор касательного напряжения.

Решение должно удовлетворять условию прилипания на твердой подложке, условию равенству нулю касательного напряжения на свободной границе, а также условию Лапласа:

$$z=0:\ \upsilon_x=0,\quad \upsilon_y=0$$

$$z=h{:}\,\partial\upsilon_x/\partial z=0,\quad \partial\upsilon_y/\partial z=0,\quad p=p_a-\alpha\nabla^2 h \tag{4.2}$$

где p_a – атмосферное давление, α – поверхностное натяжение пленки на свободной границе (его считаем постоянным).

Интегрируя первое уравнение (4.1) в проекции на ось z и удовлетворяя условию (4.2) на свободной поверхности, найдем

$$p+\int\limits_0^{\psi(h(x,y))}\rho(\psi)d\psi=F(x,y);\quad F(x,y)=p_a-\alpha\nabla^2 h-\Pi_e \tag{4.3}$$

Таким образом, первое уравнение (4.1) в проекции на оси x и y примет вид

$$\eta\partial^2\upsilon_x/\partial z^2=\partial F(x,y)/\partial x;\quad \eta\partial^2\upsilon_y/\partial z^2=\partial F(x,y)/\partial y \tag{4.4}$$

Интегрируя уравнение (4.4) по z при учете граничных условий (4.2), получим

$$\upsilon=(z^2-2hz)\nabla(F(x,y)/(2\eta))$$

Средняя по толщине скорость определяется выражениями

$$\bar\upsilon_x=\frac{h^2}{3\eta}\frac{\partial}{\partial x}(\alpha\nabla^2 h+\Pi_e),\quad \upsilon_y=\frac{h^2}{3\eta}\frac{\partial}{\partial y}(\alpha\nabla^2 h+\Pi_e) \tag{4.5}$$

подставляя которые во второе уравнение (4.1) и учитывая выражения (4.5) получим уравнение для высоты пленки

$$\frac{\partial h}{\partial T}+\frac{1}{3\eta}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(h^3\frac{\partial}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(h^3\frac{\partial}{\partial y}\right)\right)(\alpha\nabla^2 h+\Pi_e)=0 \tag{4.6}$$

5. Равновесие и устойчивость пленки. Из соотношений (4.5) следует, что уравнение профиля равновесной пленки имеет вид

$$\alpha\nabla^2 h+\Pi_e=\mathrm{const} \tag{5.1}$$

Рассмотрим равновесие пленки элетролита на твердой подложке, на поверхности которой имеется дискретное распределение зарядов. Предполагаем, что заряды на подложке расположены в кругах радиуса a, малого по сравнению с размерами ячейки $R(a\ll R)$.

Рассмотрим ячейку $0\leqslant r\leqslant R$ и найдем решение уравнения равновесия (5.1), симметричное по углу пленки

$$\frac{d}{dr}\left(r\frac{dh}{dr}\right)+\frac{2\pi\sigma^2 r}{\alpha\varepsilon\,\mathrm{sh}^2(\kappa h)}=Cr \tag{5.2}$$

при условии на границе $r=R$ ячейки и условии, что объем ячейки $\pi R^2 h$ задан

$$r=R{:}\ \frac{dh}{dr}=0;\quad R^2\bar h=2\int\limits_0^R rh(r)dr \tag{5.3}$$

где $\bar h$ – средняя толщина пленки, $\sigma\neq 0$ при $0\leqslant r\leqslant a$; $\sigma=0$, при $r>a$.

Интегрируя уравнения (5.2) от 0 до $r>a$ и удовлетворяя условиям (5.3), получим

$$h=\bar h-B\left(\ln\frac{r}{R}+\frac{3}{4}-\frac{r^2}{2R^2}\right),\quad B=\frac{2\pi}{\alpha\varepsilon}\int\limits_0^a\frac{r'\sigma^2dr'}{\mathrm{sh}^2(\kappa h(r'))} \tag{5.4}$$

Очевидно, что пленка будет сплошной и непрерывной при условии $h(R) \geqslant 0$. В противном случае происходит разрыв пленки. Отсюда следует условие мозаичности

$$h(R)=\bar{h}-\tfrac{1}{4}B=0 \tag{5.5}$$

В выражении для B (5.4) под интегралом функцию $h(r')$ при $a \ll R$ можно заменить на $h(a)$, тогда

$$\kappa B=\frac{\pi\kappa}{\alpha\varepsilon}\left(\frac{\sigma a}{\operatorname{sh}(\kappa h(a))}\right)^2, \quad \kappa h(a)=\kappa\bar{h}+\kappa B\left(\ln\frac{R}{a}-\frac{3}{4}\right)$$

Подставим вместо B равное ему значение $4h$ в соответствие с (5.5). Тогда условие мозаичности пленки приведется к следующему виду:

$$2\sqrt{\kappa\bar{h}}\,\operatorname{sh}\left(\kappa\bar{h}\left(4\ln\frac{R}{a}-2\right)\right)\leqslant\sqrt{\frac{\pi\kappa}{\alpha\varepsilon}}\sigma a \tag{5.6}$$

Используя эту зависимость, можно для конкретного набора физических параметров системы определить тип структуры пленки ДЭС или ее устойчивость. Например, пусть система характеризуется параметрами: $R/a \approx 10^3$; $\varepsilon = 80$; $\alpha = 0{,}1$ Дж/м^2; $\sigma = 10^{-3}$ К/м^2; $\kappa = 10^{-7}$ м. Тогда критической оказывается толщина пленки ДЭС $\bar{h}_* \approx 10^{-8}$ м. Дестабилизирующими факторами являются: уменьшение толщины пленки, возрастание поверхностных зарядов или размера "центра", концентрирование электролита. Используя соотношение (5.5), можно численно получить различные характеристические кривые, разделяющие "мозаичные" и сплошные структуры (например, на плоскости $(\bar{h},\sigma)$ и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тихомолова К.П.* Электроосмос. Л.: Химия, 1989. 247 с.
2. *Духин С.С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. 246 с.
3. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 399 с.
4. *Смородин В.Е.* Эффективная вязкость смачивающих пленок на гетерогенных поверхностях. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 5. С. 1173–1177.
5. *Smorodin V.Ye., Deryaguin B.V.* On the factor on nonuniformity of the surface of solids in the interface phenomena // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 142. № 1. P. 272–277.
6. *Смородин В.Е.* О топологической структуре и физических свойствах пленок на энергетически неоднородных поверхностях. // Поверхность. 1991. № 6. С. 85–91.
7. *Смородин В.Е.* К теории электрического двойного слоя на мозаичных (модифицированных) подложках. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1415–1418.
8. *Смородин В.Е.* Фильтрация и электроосмос в гетерофильных дисперсных средах. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 2. С. 381–384.
9. *Смородин В.Е.* К теории модифицированных разделительных мембран. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 2. С. 390–395.

Москва

Поступила в редакцию
2.I.1992