

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут біологічної хімії

На правах рукопису

УДК 541.182.6:537.226.80

ШРАМКО Оксана Анатоліївна

**Нелінійна поляризація подвійного шару
довільної товщини та кінетичні
властивості суспензій**

01.04.24 - фізика колоїдів

Автореферат дисертації

на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ -1997



00761102 (H)

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Інституті біологічної хімії НАН України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук
Шилов В.М.Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
Ярощук А.Кандидат хімічних наук
Жолковський Е.К.Провідна організація: Інститут фізики Санкт-Петербурзького
університету

Захист відбудеться 4 березня 1997 р. о 14 год. На
засіданні спеціалізованої вченої ради Д01.41.02 в Інституті
біологічної хімії НАН України за адресою: 252080, Київ,
Фрунзе, 85.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці
Інституту біологічної хімії.

Відгук на автореферат просимо надсилати за адресою: 252080,
Київ, Фрунзе, 85, ІВКХ НАН України, вченому секретарю
спеціалізованої ради Д01.41.02.

Автореферат розісланий 1 лютого 1997р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

Прокопенко В.А.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електроповерхневі явища, що виникають в колоїдних і біологічних системах під дією зовнішнього електричного поля, є основою багатьох технологічних процесів, а також методів дослідження властивостей таких систем. Розглянуті в данній роботі нелінійні електрокінетичні ефекти такі, як поляризаційна взаємодія і електроорієнтація, обумовлені наявністю подвійного електричного шару і його поляризацією під дією зовнішнього електричного поля, достатньо сильного для прояву цих ефектів.

Більшість теоретичних робіт, що присвячені вивченню поляризації подвійного шару розвинуті в лінійному наближенні по зовнішньому полю і тому ігнорують нелінійні ефекти, пов'язані з дією зовнішнього електричного поля. Відповідно, результати цих теорій можуть використовуватись лише для опису нерівноважних електроповерхневих явищ у слабких електричних полях. Що до нелінійних ефектів, то вони розглядалися традиційно як результат взаємодії лінійних по полю поляризаційних зарядів з полем і між собою. З розвитком теорії нелінійної по полю поляризації виявилось, що такий підхід не достатній: взаємодія нелінійних по полю зарядів з рівноважними дає порівняний з традиційним (а іноді набагато перевищуючий) внесок в нелінійні, насамперед квадратичні, електрокінетичні ефекти. Урахування дії квадратичних поляризаційних полів, тобто полів зарядів квадратичних по зовнішньому полю, дає змогу пояснити деякі незрозумілі досі

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

данні вимірювань ряду суто нелінійних кінетичних ефектів в суспензіях, наприклад, електрооптичного чи електроореологічного.

Важливим недоліком попередніх теорій нелінійної поляризації була прийнята в них умова малості товщини подвійного шару, порівняно з розмірами частинок в суспензіях. Це обмеження дуже звужує область використання теорій нелінійних кінетичних явищ в колоїдах, оскільки прикладання сильних полів можливе лише в слабо провідних середовищах, для яких характерна велика товщина подвійного шару.

Таким чином, розвиток теорії поляризації подвійного електричного шару для довільного співвідношення товщини Дебайвської атмосфери та розміру колоїдних частинок в сильних полях є актуальною проблемою в теорії нелінійних електрокінетичних явищ.

Мета роботи. Удосконалення деяких нелінійних електрокінетичних явищ, таких як електроорієнтація і електрокоагуляція, на базі розвитку теорії нелінійної поляризації дифузної частини подвійного електричного шару будь якої товщини біля сферичних колоїдних частинок з непроникною для іонів поверхнею в достатньо сильних полях.

Наукова новизна результатів. В роботі розвинутий метод послідовних наближень по напруженності зовнішнього поля для розрахунку поточкових і квазірівноважних електричних та концентраційних полів до другого порядку по зовнішньому полю навколо сферичної слабо зарядженої частинки з подвійним електричним шаром довільної товщини. Вирази для розподілу

поляризаційних електричних та концентраційних полів отримані в аналітичному вигляді.

Теоретично пояснена залежність ефективної поляризаційної здатності від Штернівського потенціалу для частинок з дуже товстою Дебаївською атмосферою.

Удосконалена теоретична модель електроорієнтації сфероїдної частинки під дією постійного електричного поля з урахуванням вкладу, пов'язаного із взаємодією між рівноважним квадрупольним моментом дисперсної частинки та квадратичним по зовнішньому поляризаційним полем.

Проаналізований вплив наддалекодіючої складової частини розподілу поляризаційних електричних полів на сили взаємодії між частинками суспензії в електричному полі.

Запропоноване теоретичне пояснення незрозумілого досі явища виникнення поперечних полю ланцюжків частинок під дією зовнішнього електричного поля, що спостерігалось експериментально.

Методика дослідження. Робота виконана методами теоретичної фізики суцільних середовищ та нерівноважної термодинаміки з використанням математичних методів розв'язання диференціальних рівнянь в часткових похідних, насамперед методу послідовних наближень за малими параметрами. Більшість складних аналітичних обчислень проводилась на IBM PC.

Наукова і практична цінність. Наукова цінність отриманих результатів полягає в тому, що запропоновані в роботі теоретичні моделі електроорієнтації та поляризаційної

взаємодії дають додаткову інформацію про електрооптичні та реологічні властивості колоїдних і біоколоїдних систем, а також дозволяють удосконалити методи досліджень властивостей цих систем. Ефекти, що описані в роботі, вносять нові корективи в розуміння нелінійних електрокінетичних явищ, що створює основу для розробки нових методик і дальшого розвитку нелінійних теорій в області електроповерхневих явищ. Крім того, отримані результати можуть мати широке практичне використання в сучасній науці і технології: в оптимізації вже існуючих та розробці нових технологічних процесів, що базуються на електричних методах впливу на дисперсні системи для управління їхніми властивостями.

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи апробовані на Всесоюзному семінарі по електроповерхневим явищам і мембранним процесам (Київ, 1990р.) та на міжнародних симпозіумах «Electroopto'91» (Болгарія, 1991р., одна доповідь), «Electrokinetic Phenomena'96» (Італія, 1996р., дві доповіді).

Особистий внесок автора та публікації. Основна маса роботи: аналітичні викладки, налагодження методики обчислення, комп'ютерний розрахунок, виконана особисто автором.

За темою дисертації опубліковано 7 робіт у формі 4-х наукових статей та 3-х тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота

складається із вступу, чотирьох глав, висновків, списку літератури, що містить __ найменувань, та додатку. Обсяг роботи - __ сторінок машинописного тексту, в тому числі __ малюнків.

Основні положення, які виносяться на захист.

1. Особливістю квадратичної по полю поляризації є виникнення об'ємного поляризаційного заряду за межами подвійного шару і втрата системою інтегральної електронейтральності.
2. Електроорієнтація сферічної частинки в постійному електричному полі обумовлена не тільки дією зовнішнього електричного поля на індукований дипольний момент, але також і взаємодією між рівноважним квадрупольним моментом дисперсної частинки та квадратичним по зовнішньому поляризаційним полем.
3. Наявність рівноважного квадрупольного моменту частинки є причиною залежності орієнтації частинки з товстим подвійним шаром в електричному полі від Штернівського потенціалу.
4. Наддалекодіюча складова поляризаційного поля при квадратичній поляризації Дебаївської атмосфери має визначальний вплив на сили поляризаційної взаємодії частинок.
5. Виникнення поперечних до поля ланцюжків дисперсних частинок обумовлене інверсією сили поляризаційної взаємодії у випадку непровідних, але більш полярних, ніж середовище частинок з нетонкою Дебаївською атмосферою.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі формулюється мета, наукове і практичне значення, основні положення і основні результати дисертаційної роботи, обґрунтовується її актуальність.

В першій главі дисертації дається огляд літератури, в якій розглядаються механізм поляризації Дебаївської атмосфери під дією зовнішнього електричного поля та нерівноважні електроповерхневі явища, що пов'язані з такою поляризацією, методи теорії цих явищ.

Описується модель сферичної слабо зарядженої частинки з непроникною для іонів поверхнею в електроліті. В рівноважному стані потоки іонів в такій системі відсутні, система електронейтральна, концентрація і електропровідність в об'ємі електроліту однорідні, подвійний шар недеформований. Під дією зовнішнього електричного поля Дебаївська атмосфера поляризується, концентрація, а також зв'язана з нею електропровідність стають неоднорідними в об'ємі дисперсійного середовища.

В класичній теорії електроповерхневих явищ (Овербек, Бус, Вісерма, С.Духін, Шілов) задача лінійної поляризації подвійного шару вирішувалась в припущенні, що відхилення від рівноважних значень в розподілі потенціалу і концентрації іонів всередині подвійного шару невеликі, та нехтувалися внески, нелінійні при цих відхиленнях. В традиційному підході квадратичні по полю кінетичні ефекти пояснювалися, як обумовлені взаємодією лінійних поляризаційних полів між собою та зовнішнім полем. При цьому з поля зору випадали внески,

обумовлені власне нелінійністю поляризаційних полів.

Пізніше в чисельному і аналітичному вигляді були отримані результати вирішення задачі нелінійної поляризації, але лише для граничного випадку тонкого подвійного шару (Симонова, С.Духін, А.Духін, Шілов). Особливий інтерес представляють теоретичні роботи Фіксмана, в яких розглянутий загальний випадок теорії поляризації сферичної частинки з подвійним шаром довільної товщини. Проте розрахунки в цих роботах зроблені чисельними методами і в них відсутні застосування теорії до опису ефектів, що спостерігаються.

В другій главі описується постановка задачі квадратичної поляризації подвійного шару довільної товщини. Використовується базова система рівнянь нерівноважної термодинаміки неоднорідних систем в розчинах електролітів, що включає рівняння неперервності потоків іонів та рідини, рівняння Пуасона для взаємозв'язку між концентрацією іонів та електричним полем і рівняння Стокса для гідродинамічних полів для сферичної частинки з подвійним шаром без обмежень на його товщину. Вводяться потокові і квазірівноважні складові концентрації і потенціалу. Враховуються граничні умови на поверхні непровідної частинки і умови на безкінечності. Завдяки осесиметричності задачі, розподіл концентрації і потенціалу знаходяться як функції, що розкладаються по поліномах Лежандра. Використання методу послідовних наближень по напруженості зовнішнього поля дає можливість розділити кутову і радіальну змінні. В результаті таких перетворень задача зводиться до вирішення системи лінійних диференціальних

рівнянь в кожному наближенні по зовнішньому полю і Штернівського потенціалу та для кожного порядку поліномів Лежандра, які відображають кутову симетрію. Отримані аналітичні вирази для розподілу потенціала і концентрації показують, що при нелінійній поляризації з урахуванням внесків до другого порядку по зовнішньому полю виникає поляризаційний розподіл об'ємного заряду як всередині, так і зовні Дебаївської атмосфери та зумовлене ним наддалекодуюче поляризаційне поле. Система набуває крім індукованого дипольного моменту, ще й індукованого некомпенсованого сумарного заряду і квадрупольного моменту. Існування некомпенсованого сумарного поляризаційного заряду системи було одержано також чисельними розрахунками в роботі Фіксмана, і вони добре узгоджуються з аналітичними результатами, одержаними в дисертаційній роботі. Результати в граничному випадку тонкого подвійного шару співпадають з результатами, отриманими раніше Симоною для граничного випадку $ka \gg 1$ (k - обернений Дебаївський радіус, a - радіус сферичної частинки).

В третій главі розглядається модель сфероїдної частинки з дуже товстим подвійним шаром, що орієнтується під дією сильного електричного поля. Відомо, що, електроорієнтація частинки залежить від полярностей і провідностей середовища і частинки, розмірів частинки та від параметрів подвійного шару (ζ , ka). З традиційної теорії випливає, що залежність електроорієнтації від ζ -потенціалу має поступово зникати із

збільшенням товщини Дебаївської атмосфери. При цьому в граничному випадку дуже товстої Дебаївської атмосфери момент сил, прикладений до частинки, мав залежити лише від її геометричних характеристик та діелектричних проникностей частинки і середовища. Це протирічило електрооптичним експериментам, в яких не спостерігалось зменшення впливу Дебаївської атмосфери навіть із збільшенням її товщини до значень, які значно перевищували радіус частинки ($ka \ll 1$). Пояснення такої розбіжності між експериментом та традиційною теорією дає врахування впливу квадратичної по зовнішньому полю складової поляризаційного потенціалу, яка має кутову симетрію другого полінома Лежандра $P_2(\cos\theta)$. Дія поля цієї складової на рівноважний квадрупольний момент частинки дає квадратичний (так само, як і традиційний) по зовнішньому полю момент сил, який, однак, сильно залежить від ζ -потенціалу.

В роботі порівнюються дві складові повного моменту $M = M_1 + M_2$ обертання частинки: M_1 - традиційна складова, що має вигляд $\vec{M} = [\vec{d} \times \vec{E}]$ (\vec{d} - індукований дипольний момент, \vec{E} - напруженість зовнішнього електричного поля), та M_2 - розрахована в данній роботі складова, обумовлена взаємодією рівноважного квадрупольного моменту сфероїдної частинки

$$D = 2\sigma_0 \int_S r^2 P_2(\cos\theta) dS \quad (1)$$

(де σ_0 - поверхнева густина заряду сфероїда) і квадратичного поляризаційного поля у наближенні дуже товстого подвійного шару

$$\varphi_2 = Ar^2 P_2(\cos\theta) = -\frac{F^2 a}{45R^2 T^2 r_d} \zeta E^2 r^2 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

де F - постійна Фарадея, R - універсальна газова стала, T - абсолютна температура, ζ - електрокінетичний потенціал, r_d - товщина Дебаївської атмосфери.

В роботі отримано вираз для другої складової обертаючого моменту

$$M_2 = \frac{dU}{d\theta} = -\frac{3}{2} AD \sin\theta \cos\theta = \quad (3)$$

$$= \frac{\varepsilon V}{4\pi} \frac{F^2 a^2 \zeta^2 E^2}{80R^2 T^2 r_d \sqrt{p}} \left\{ 3(c^4 - 1) \ln \frac{c-1}{c+1} + \frac{2c}{c^2+1} [(c^2-1)^2 + 2(c^4+1)] \right\} \sin\theta \cos\theta$$

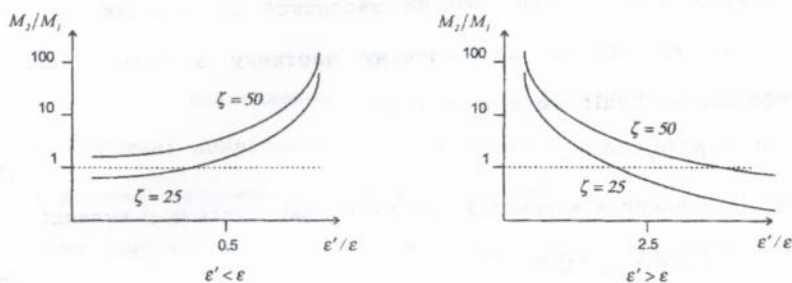
(де ε - діелектрична проникність середовища, V - об'єм сфероїда, U - енергія взаємодії частинки з поляризаційним полем, p - відношення довгої a і короткої b напівосей

сфероїда ($p = a/b$), $c = \frac{p}{\sqrt{p^2-1}}$), з якого видно, що

електроорієнтація частинки при $\zeta \neq 0$ сильно залежить від ζ^2 і

$1/r_d$. В ізополярному стані (коли $\varepsilon' = \varepsilon$) $M_1 = 0$, і тоді

орієнтація повністю обумовлена складовою обертаючого моменту,



Мал.1. Відношення складових обертаючого моменту M_2/M_1 в залежності від відношення полярностей частинки і середовища ϵ'/ϵ для сфероїда з $p=3$, при $r_d=2a$; $\zeta=50$ мВ (верхні криві) і $\zeta=25$ мВ (нижні криві).

пов'язаною з існуванням у частинки рівноважного квадрупольного моменту. На Мал.1 показано співвідношення M_2 і M_1 для різних значень параметрів системи. Істотна залежність орієнтаційного моменту, а отже і електрооптичного ефекту, від параметрів подвійного шару ζ і r_d при $a \ll r_d$ свідчить про переважаючий внесок в електрооптичний ефект нелінійної поляризації і рівноважного квадрупольного моменту частинки.

Четверта глава присвячена розгляду взаємодії двох частинок з подвійним шаром довільної товщини, лінія центрів яких розміщена під довільним кутом до напрямку зовнішнього однорідного електричного поля. В задачі припускається, що частинки знаходяться достатньо далеко одна від одної

$$\xi > 2(a + \kappa^{-1}) \quad (4)$$

щоб можна було б не враховувати взаємного впливу

поляризаційних полів. Задача зводиться до знаходження сили $F(r, \theta)$, що діє на поляризовану частинку з боку поля, що сформоване подібною ж частинкою.

$$F(r, \theta) = -\nabla U, \quad (5)$$

де U - енергія взаємодії частинок, яку шукаємо у вигляді

$$U = d^* \nabla \varphi_{p1} + Q^* \varphi_{p2} \quad (6)$$

Перший член в (6) обумовлений взаємодією лінійних по зовнішньому полю поляризаційних зарядів і відображує традиційний підхід до поляризаційної взаємодії частинок, а другий член обумовлений дією квадратичного поляризаційного поля на рівноважний подвійний шар частинки. Крім того, замість дипольного моменту d і заряду Q в (6) введені ефективні їх значення d^* і Q^* , що дає змогу узагальнити задачу для будь-якої товщини подвійного шару:

$$d^* = d_p + K d_{Deb} \quad (7)$$

$$Q^* = Q_p + K Q_{Deb} \quad (8)$$

де d_p і Q_p - дипольний момент і заряд саме частинки, d_{Deb} і Q_{Deb} - дипольний момент і заряд Дебаївської атмосфери,

$K = 1 - \frac{K_1 H(\kappa a)}{K_1 + \kappa a} < 1$ - коефіцієнт, що відображує неповну передачу

поверхні частинки сили, що діє на заряди Дебаївської атмосфери. $H(\kappa a)$ - відома табулована функція, що має граничні

значення $\lim_{\kappa a \rightarrow 0} H(\kappa a) = 1$, $\lim_{\kappa a \rightarrow \infty} H(\kappa a) = \frac{3}{2}$. $K_1 = 0.679$ - знаходиться із

умови, що, як показано раніше (Симонова, Шилів), для

незарядженої ідеально поляризованої частинки $d'' \rightarrow 0$ при $ka \rightarrow \infty$.

Для знаходження енергії поляризаційної взаємодії використані аналітичні вирази розподілу потенціалу в першому і другому наближенні по заряду (перший індекс) і зовнішньому полю (другий індекс) $\varphi_{01}, \varphi_{21}, \varphi_{12}$, при чому експоненційно спадаючими з відстанню r членами знехтувано так само, як і короткодійними складовими Φ_{ij} в розподілі потенціала (4).

Дипольний момент самої частинки d_p зв'язаний із поляризаційною здатністю середовища ϵ і частинки ϵ' та напруженістю поля E' всередині частинки:

$$d_p = \frac{V}{4\pi} (\epsilon' - \epsilon) E' = \frac{a^3}{3} (\epsilon' - \epsilon) E' \quad (9)$$

де $V = \frac{4\pi}{3} a^3$ - об'єм частинки,

$E' = \frac{1}{a \cos \theta} (\varphi_{01} + \Phi_{01} + \varphi_{21} + \Phi_{21})_{r=a} = -E \cdot f_p$, f_p - функція, що залежить від ka , ζ -потенціалу, інтегрально-показникової функції і від ϵ/ϵ' . d_x - сумарний індукований дипольний момент системи частинка-подвійний шар, який знаходимо із дальньодіючої асимптотики потенціалу, складовою частиною якої є $\frac{d_x}{r^2} \cos \theta$:

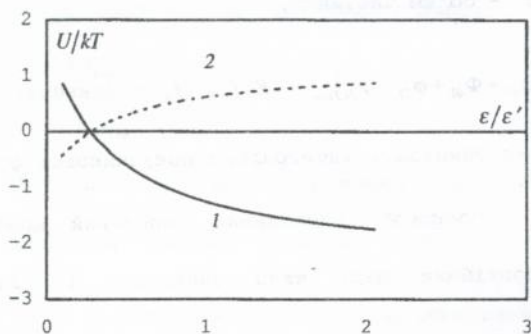
$$d_x \equiv \epsilon E a^3 \cdot f_x = d_p + d_{Deb} \quad (10)$$

де f_x - функція, що залежить від ka , ζ -потенціалу, інтегрально-показникової функції. Із (9) і (10) знаходимо d_{Deb} .

Результат вище наведених обчислень поляризаційних характеристик, які входять в (6), приводить до наступного виразу для енергії поляризаційної взаємодії:

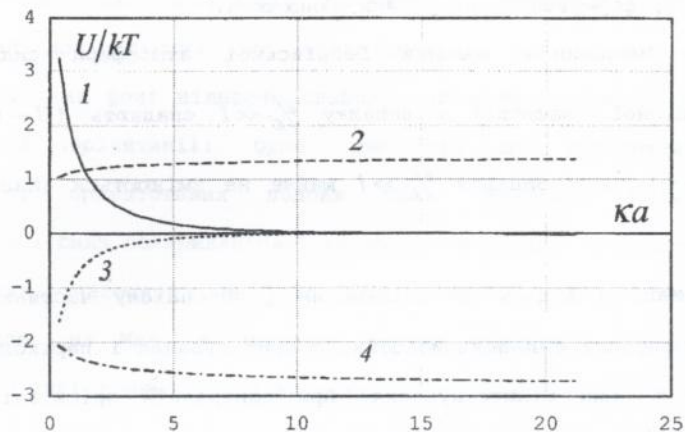
$$U = \left\{ -\frac{K_1 H(\kappa a)}{K_1 + \kappa a} \frac{a^3 (\epsilon' - \epsilon)}{3} E f_r + \left(1 - \frac{K_1 H(\kappa a)}{K_1 + \kappa a} \right) \epsilon a^3 E f_z \right\} [\nabla \varphi_{01} + \nabla \varphi_{21}] + H(\kappa a) a \epsilon \zeta \varphi_{12} \quad (11)$$

Ця формула використана для аналізу залежностей U/kT від ϵ/ϵ' , κa , ζ -потенціалу. З формули (11) випливає, зокрема, можливість виникнення поперечних ланцюжків частинок (Мал. 2), коли вигіднішою стає перпендикулярна ($\theta = \pi/2$) до поля орієнтація дуплета (крива 2) (коли $U(\theta = \pi/2)$ - від'ємне, а $U(\theta = 0)$ - додатне). У цьому випадку непровідних, але більш полярних, ніж середовище частинок, відбувається інверсія сили

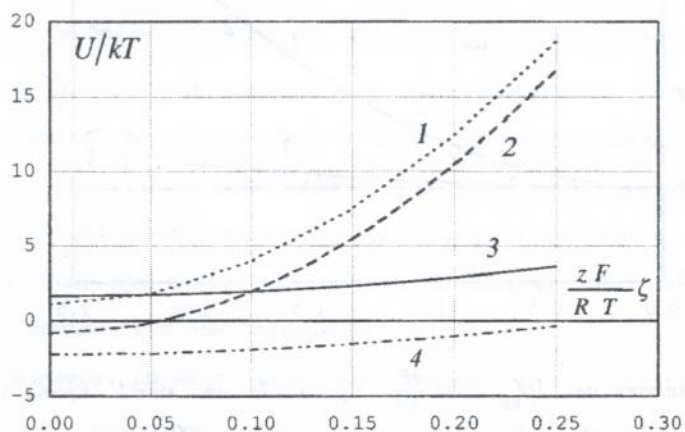


Мал. 2 Залежність U/kT від ϵ/ϵ' , при $\zeta = 0$, $r = 7a$, $\kappa a = 1$ для різних θ . Крива 1 відповідає $\theta = 0$, Крива 2 - $\theta = \pi/2$.

поляризаційної взаємодії, що може призводити до вигідності поперечної до поля орієнтації взаємдїючих частинок і,



Мал. 3 Залежність U/kT від ka при $\zeta=0$, $r=7a$ для різних θ і ϵ/ϵ' . Крива 1 відповідає $\theta=0$, $\epsilon/\epsilon'=10^{-4}$; крива 2 - $\theta=\pi/2$, $\epsilon/\epsilon'=10$; крива 3 - $\theta=\pi/2$, $\epsilon/\epsilon'=10^{-4}$; крива 4 - $\theta=0$, $\epsilon/\epsilon'=10$.

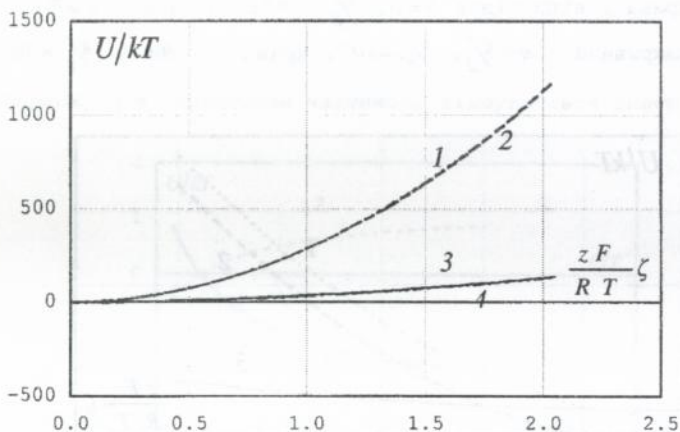


Мал. 4 Залежність U/kT від $\frac{zF}{RT}\zeta$ при $r=7a$ для $ka=1$. Крива 1 відповідає $\theta=\pi/2$, $\epsilon/\epsilon'=10$; крива 2 - $\theta=\pi/2$, $\epsilon/\epsilon'=10^{-4}$; крива 3 - $\theta=0$, $\epsilon/\epsilon'=10^{-4}$; крива 4 - $\theta=0$, $\epsilon/\epsilon'=10$.

відповідно, формування поперечних ланцюжків.

Із зменшенням товщини Дебаївської атмосфери сили поляризаційної взаємодії у випадку $\frac{\epsilon'}{\epsilon} \ll 1$ спадають ($U \rightarrow 0$ при $ka \rightarrow \infty$), а у випадку $\frac{\epsilon'}{\epsilon} \gg 1$ майже не змінюються (Мал. 3).

З Мал. 4 видно, що збільшення ζ -потенціалу частинки сприяє зменшенню сил поляризаційного притягування і переходу останніх в сили відштовхування. При поперечній орієнтації дуплета зміна енергії взаємодії виявляється значно швидшою, ніж при поздовжній.

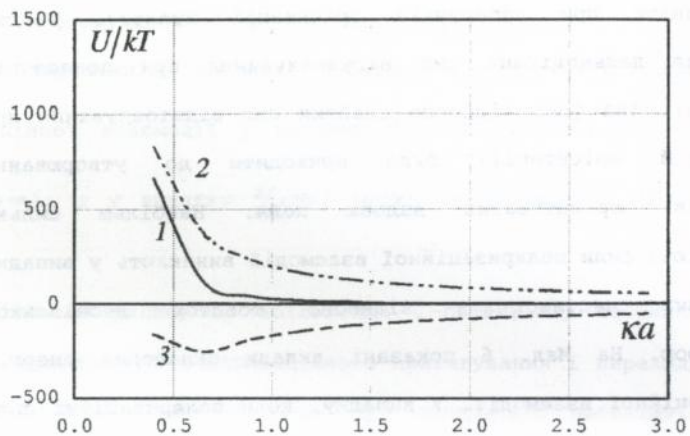


Мал. 5 Залежність $\frac{U}{kT}$ від $\frac{zF}{RT}\zeta$ при $r=7a$ для $ka=1$. Крива 1 відповідає $\theta=\pi/2$, $\frac{\epsilon'}{\epsilon}=10$; крива 2 - $\theta=\pi/2$, $\frac{\epsilon'}{\epsilon}=10^4$; крива 3 - $\theta=0$, $\frac{\epsilon'}{\epsilon}=10^4$; крива 4 - $\theta=0$, $\frac{\epsilon'}{\epsilon}=10$.

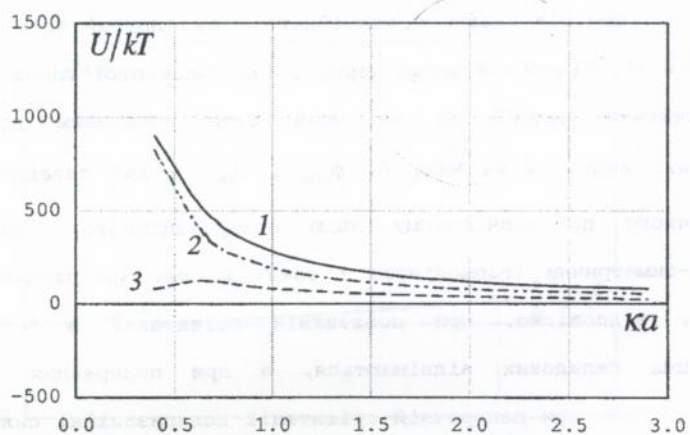
З подальшим зростанням ζ -потенціалу (Мал. 5) сили відштовхування продовжують збільшуватись і на багато

інтенсивніше при поперечній орієнтації дуплета. Швидке зростання дальнодіючих сил відштовхування при поперечній орієнтації (на фоні відносно слабких сил відштовхування при поздовжній орієнтації) буде приводити до утворювання ланцюжків, орієнтованих вздовж поля. Найбільш сильні дальнодіючі сили поляризаційної взаємодії виникають у випадку заряджених частинок з відносно товстою Дебаївською атмосферою. На Мал. 6 показані вклади складових енергії поляризаційної взаємодії. У випадку, коли поляризаційні сили найбільш сильно виражені, головний вклад в них дають взаємодія квадратичних по зовнішньому полю поляризаційних полів з зарядом рівноважного подвійного шару (другий член у формулі (6)). Відносний вклад першого (традиційного) члена в (6) настільки малий, що не може бути показаним при параметрах, вибраних на Мал. 6. $\varphi_{1z(0)}$ і $\varphi_{1z(z)}$ - дві складові квадратичного по зовнішньому полю поляризаційного поля: сферично-симетрична (гармонійна) і така, що має квадратичну симетрію, відповідно. При поздовжній орієнтації дуплета вклади цих складових віднімаються, а при поперечних - додаються. Тому при поперечній орієнтації поляризаційні сили зростають швидше, ніж при поздовжній.

В додатку вміщено аналітичні вирази для розподілу потокового і квазірівноважного потенціалів для першого і другого наближень по зовнішньому полю і ζ -потенціалу, а також деякі функції і їх властивості, які використовувались в роботі для аналітичних розрахунків.



a



б

Мал. 6 Залежність U/kT (крива 1) та її складові: $Q^* \varphi_{12(0)}$ (крива 2) і $Q^* \varphi_{12(2)}$ (крива 3) від ka при $\zeta=1$, $r=7a$ і $\varepsilon/\varepsilon' = 10$. Мал. 8а для $\theta=0$, мал. 8б для $\theta=\pi/2$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.

1. Розвинуто метод послідовних наближень по напруженості зовнішнього поля в задачі нелінійної поляризації подвійного шару для випадку довільної його товщини. В аналітичній формі отриманий розподіл потенціалу і концентрації в першому і другому наближенні по зовнішньому полю.
2. Показано, що особливістю квадратичної по полю поляризації є виникнення об'ємного поляризаційного заряду за межами подвійного шару і втрата системою електронейтральності (сума поляризаційних зарядів відмінна від нуля).
3. Запропонований новий механізм електроорієнтації несферичних частинок в однорідному електричному полі, обумовлений взаємодією постійного квадрупольного моменту частинки з квадратичними по полю поляризаційними зарядами дисперсійного середовища.
4. Виявлений визначальний вплив на поляризаційні сили взаємодії частинок квадратичних по зовнішньому полю наддалекодіючих поляризаційних полів.
5. Досліджена зміна сил притягання силами відштовхування частинок при різній орієнтації лінії центрів в залежності від властивостей дисперсної системи.
6. Виявлені умови виникнення не тільки повздовжніх, а й поперечних ланцюжків частинок під дією зовнішнього електричного поля.

Основні положення дисертації викладені в наступних роботах:

1. В.Н. Шилов, О.А. Шрамко, Т.С. Симонова. Последовательные приближения в нелинейной теории поляризации частицы с двойным слоем произвольной толщины//Коллоид.журн. - 1992.- Т.54, №4.- С.208-215.
2. О.А. Шрамко, В.Н. Шилов, Т.С. Симонова. Роль постоянного квадрупольного момента дисперсной частицы в электроориентации//Коллоид.журн. - 1993.- Т.55, №3.- С.197-201.
3. Т.С. Симонова, В.Н. Шилов, О.А. Шрамко. Сверхдальнодействующие поля нелинейно поляризованной заряженной частицы//Коллоид.журн. - 1995.- Т.57, №4.- С.566-570.
4. Шрамко О.А., Шилов В.Н., Симонова Т.С. Поляризацонное взаимодействие дисперсных частиц с нетонкой Дебаевской атмосферой//Коллоид.журн. - 1996.- в печати.
5. O. Shramko, T. Simonova. Nonlinear Polarization of Double Layer and Permanent Quadrupol Moment in Electrooptics//In materiels of VI Int. Symp. «Coll.and Mol.Electrooptics», Electroopto'91, Varna, Bulgaria, 1991, P.33.
6. V. Shilov, , T. Simonova, O. Shramko. The Role of the Permanent Quadrupole Moment of a Disperse Particle in Electroorientation// Abstract, Proceedings of the Symposium "Electrokinetic phenomena-96,Rome,Italy,1996.
7. V. Shilov, O. Shramko, T. Simonova. Polarization Interaction of Disperse particles with not Thin Debye Atmosphere// Abstract, Proceedings of the Symposium

"Electrokinetic phenomena-96, Rome, Italy, 1996.

АННОТАЦІЇ.

Шрамко О.А. **Нелинейная поляризация двойного слоя произвольной толщины и кинетические свойства суспензий.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.24 - физика коллоидов, Институт Биокolloидной химии НАН Украины, Киев, 1997г.

Защищается 7 научных работ, в которых решена нелинейная задача о поляризации в сильных полях сферической частицы с двойным электрическим слоем произвольной толщины и проведено теоретическое описание квадратичных по полю электрокинетических явлений, обусловленных поляризацией двойного слоя: электроориентационного эффекта и энергии взаимодействия поляризованных частиц. Полученные результаты позволили объяснить ряд непонятных до сих пор особенностей нелинейных электрокинетических явлений - сильную зависимость электрооптического эффекта от ζ -потенциала для частиц с очень толстым двойным слоем и формирование при некоторых условиях цепочек из частиц, перпендикулярных внешнему электрическому полю.

Ключові слова: подвійний електричний шар, електричне поле, поляризація, нелінійні електрокінетичні явища.

ABSTRACT

Shramko O.A. **Nonlinear polarization of arbitrary thickness double layer and kinetic properties of suspensions.**

Thesis for scientific degree of candidate in physics and mathematics on speciality 01.04.24 - physics of colloids, Institute of Biocolloidal Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, 1997.

The applicant present 7 scientific papers, in which the nonlinear task of the polarization in the strong field for the spherical particles with the arbitrary thickness double electric layer are solved. It is presented the theoretical explanation of the quadratic on the field electrokinetic phenomena caused by polarization of double layer: electroorientation effect and interaction energy of the polarization particles. The obtained results allowed to explain the peculiarities of the nonlinear electrokinetic phenomena: the essential dependence of the electrooptic effect on the ζ -potential for the particles with very thick double layer and the formation of the particle chains, which are perpendicular to the external electric field.

Key words: double electric layer, electric field, polarization, nonlinear electrokinetic phenomena.

AB 36.986
AB 36.986