

УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ СЛОЯ ШТЕРНА ОБЪЕМНЫХ НАНОПУЗЫРЕЙ В ВОДЕ

Ю.К. Левин

Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия

При анализе условий формирования стабильного слоя Штерна объемных нанопузырей учтена зависимость относительной диэлектрической проницаемости воды от величины электрического поля и, соответственно, от размера пузырей. Теоретически объяснено формирование слоистой структуры диполей воды у поверхности заряженных пузырей, соответствующее известным экспериментальным данным. Рассмотрены условия стабильности слоя Штерна нанопузырей различного радиуса. Найдена зависимость заряда нанопузырей и относительной диэлектрической проницаемости воды у границы устойчивого слоя Штерна от его радиуса.

Ключевые слова: *слой Штерна, двойной электрический слой, электрическое поле, диэлектрическая проницаемость воды.*

Введение

Анализ нанодисперсных пузырьковых сред актуален в связи с их востребованностью в современных технологиях [1]. Считается, что значительное время жизни объемных нанопузырьков (ОНП) обеспечивается растягивающим отрицательным электростатическим давлением, компенсирующим сжимающее давление Лапласа [2].

ОНП в водной среде ведут себя как коллоидные частицы, обладающие двойным электрическим слоем (ДЭС). ОНП в целом нейтральны, поскольку их заряд компенсируется окружающими противоионами. Согласно теории ДЛФО (Дерягин – Ландау – Фервей – Овербек) и ее более поздним модификациям, заряженный ОНП в коллоидном растворе окружен двойным электрическим слоем [3]. Он состоит из плотной, неподвижной относительно ОНП части (слоя Штерна) и диффузного слоя. При этом полагали, что противоионы слоя Штерна прилегают к заряженной поверхности. Однако в ряде экспериментальных работ, упомянутых в приведенном ниже обзоре, показано, что между противоионами слоя Штерна и заряженной поверхностью имеется тонкая оболочка из межфазной воды толщиной $\Delta \approx 1$ нм. Эта водная оболочка обладает особыми свойствами, присущими так называемой связанной воде. Вокруг слоя Штерна – в диффузном слое – подвижные противоионы и коионы подвержены броуновскому движению. Таким образом, ОНП окружен двумя различными по свойствам областями – областью связанной воды в слое Штерна и внешним диффузным слоем. Относительная диэлектрическая проницаемость (ОДП) связанной воды в слое Штерна $\varepsilon(\Delta) = \varepsilon_{st} \approx 3$ определена экспериментально [4]. Вода диффузного слоя является полярной жидкой средой и ее ОДП $\varepsilon(E)$ зависит от напряженности электрического поля E [5]:

$$\varepsilon(E) = n^2 + \frac{3(\varepsilon - n^2)}{\beta \cdot E} \left(\operatorname{cth}(\beta \cdot E) - \frac{1}{\beta \cdot E} \right), \quad (1)$$

где $\beta = \frac{5\mu}{2k_B T} (n^2 + 2)$; $\varepsilon = 80$ – ОДП воды при малых E ($E \leq E_c = 10^7$ В/м); $n = 1.3325$ – коэффициент преломления света в воде в статическом поле; $\mu = 6.171 \cdot 10^{-30}$ Кл·м – дипольный момент молекулы H_2O ; k_B – постоянная Больцмана.

1. Постановка задачи

Следует отметить, что вопрос о свойствах слоя Штерна до сих пор активно обсуждается в научной литературе. Поэтому в настоящей работе предлагается рассмотреть условия существования стабильного слоя Штерна, в частности, влияние параметров объемных нанопузырьков на структуру двойного электрического слоя. Специфическая структура ДЭС задает определенные условия его существования. Предполагается выяснить, как эти условия влияют на соотношение радиуса внешней границы слоя Штерна (ВГСШ) r_{st} ОНП и его заряда q_0 . Также определим влияние заряда q_0 на ОДП воды $\varepsilon(r_{st})$ вблизи ВГСШ. При этом обоснуем закономерность экспериментально найденного вида структуры воды на межфазной границе ОНП.

2. Структура двойного электрического слоя ОНП

В работах, посвященных исследованию структуры ДЭС, отмечается, что граница раздела сред накладывает особые условия на поведение молекул воды вблизи этой границы. Приведем краткий обзор публикаций по структуре ДЭС за последние 30 лет, где утверждается, что у границы раздела сред вода упорядочена слоями, простирающимися на несколько молекулярных диаметров от этой границы [6]. В работе [7] также указано, что молекулы стремятся сохранять максимальное количество водородных связей, «силы упаковки» создают плотный слой в контакте с поверхностью. Направления дипольных моментов \mathbf{p} в слое, непосредственно ограничивающем поверхность, выравниваются в касательном направлении. Ориентацию диполя определяют силы направленной водородной связи, а не силы воздействия электрического поля на диполь. Однако этому противоречит вывод работы [8], что на гидрофобных поверхностях преобладает эффект скольжения и полностью отсутствует неподвижный слой Штерна. Важен также вывод [9], что граница раздела газ/вода имеет гидрофобные свойства. В работе [10] также сказано, что вода проявляет четкую слоистую структуру вблизи всех поверхностей, независимо от их гидрофильности в пределах $\Delta \approx 1$ нм от электрода. Из приведенного обзора следует вывод, что вопрос о свойствах слоя Штерна до сих пор не получил однозначной оценки в известной литературе [11], поэтому анализ, проведенный в настоящей работе, актуален.

Данные нашей работы указывают на определенную структуру ДЭС: граница ОНП радиусом r_0 адсорбирует гидратную оболочку – несколько слоев молекул воды толщиной $\Delta \approx 1$ нм и значением ОДП в этой области $\varepsilon(\Delta) = \varepsilon_{st} \approx 3$. Поверх нее размещаются противоионы внешней границы слоя Штерна радиусом $r_{st} = r_0 + \Delta$. Отметим также, что зависимость (1) выведена для полярных жидкостей [4], в том числе воды, без учета граничных эффектов, которые имеют место на границе ОНП. Поэтому далее будем применять (1) за пределами внешней границы слоя Штерна, а в ее пределах, как отмечено выше, будем использовать $\varepsilon(\Delta) = \varepsilon_{st} \approx 3$.

Оценим радиус внешней границы слоя Штерна, учитывая лишь силы электростатического притяжения противоионов к заряду ОНП. Заряды оболочки ОНП и противоионы внешней границы слоя Штерна, разделенные прослойкой диэлектрика толщиной $\Delta \approx 1$ нм – слоем молекул воды, образуют сферический конденсатор. Рассмотрим два предельных варианта структуры такой прослойки, условно называя их «касательной» и «радиальной». В первой структуре дипольные моменты \mathbf{p} молекул воды за счет водородных связей создают плотный слой в контакте с поверхностью – образуют цепочки дипольных моментов молекул воды, параллельные границе ОНП. В «радиальной» структуре векторы дипольных моментов \mathbf{p} за счет ориентационной поляризации направлены вдоль напряженности электрического поля \mathbf{E} , т.е. по нормали к поверхности ОНП.

Покажем, что структура водной прослойки в рассмотренном сферическом конденсаторе определяется энергией водородных связей в большей степени, чем энергией ориентационной поляризации. Энергия сферического конденсатора складывается как из энергии поля самих зарядов на обкладках конденсатора W_0 (без учета диэлектрика), которая одинакова для обеих структур, так и из энергии поля, запасенной в «радиальной» W_r либо «касательной» W_τ структуре диполей. В случае «радиальной» структуры удельная потенциальная энергия ориентационной поляризации молекул воды определяется формулой

$$W_r = -P_\Sigma \cdot E. \quad (2)$$

Суммарный дипольный момент P_Σ ориентационной части поляризации моля воды направлен вдоль электрического поля E и определен выражением [12] $P_\Sigma = \frac{N_A p^2 E}{3k_B T \varepsilon}$, где учтена ОДП ε воды.

Значение дипольного момента воды $p = 6.2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м [13]. Вблизи заряженной поверхности ОНП поле обычно не превышает $E = 10^9$ В/м. Из (2) определим удельную потенциальную энергию слоя Штерна «радиальной» структуры:

$$W_r = -\frac{1.9}{\varepsilon} [\text{кДж/моль}]. \quad (3)$$

В случае «касательной» структуры удельная потенциальная энергия водной прослойки W_τ определяется энергией водородной связи [14]:

$$W_\tau = -14.2 \text{ кДж/моль} . \quad (4)$$

Отрицательное значение энергий W_r и W_τ соответствует снижению энергии системы (диполь – ОНП) при введении диэлектрика. Из (3) и (4) при $\varepsilon \gg 1$ следует $|W_r| \ll |W_\tau|$. Это указывает на то, что формирование «касательной» структуры гидратной оболочки заряженного ОНП энергетически более выгодно, чем структуры «радиального» типа.

Многие исследования структуры воды на гидрофобной поверхности касаются границы раздела твердая поверхность/жидкость. Однако в работе [9] отмечено, что межфазные молекулы воды на протяженных гидрофобных поверхностях (а граница ОНП является гидрофобной) структурируются в виде слоев аналогично границе раздела жидкость/пар.

3. Расчет заряда и радиуса устойчивого слоя Штерна ОНП

Как отмечалось выше, в [4, 8] экспериментально обнаружена слоистая структура водной оболочки внутри слоя Штерна толщиной $\Delta \approx 1$ нм и значением ОДП, примерно равным

$$\varepsilon(\Delta) = \varepsilon_{St} \approx 3 . \quad (5)$$

Напряженность электрического поля определяется известной формулой [15]

$$E(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon(r)r^2} . \quad (6)$$

Внутри слоя Штерна у его границы при $r = r_{St} = r_0 + \Delta$ с учетом (8) и (9) получим

$$E(r) = \frac{q_0}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon(\Delta)r_{St}^2} . \quad (7)$$

За внешней границей слоя Штерна при $r = r_{St}$ напряженность поля определяется формулой (6), где $\varepsilon(r)$ рассчитывается подстановкой в формулу (1) номинальной напряженности поля E_0 :

$$E_0(r_{St}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0r_{St}^2} . \quad (8)$$

Эффективный заряд q в (6) действует за пределами слоя Штерна и определяется формулой

$$q = q_0 - q_{St} , \quad (9)$$

поскольку заряд ОНП q_0 экранирован зарядом противоположных слоев Штерна q_{St} .

Стабильность слоя Штерна обеспечивается кулоновскими силами, причем внутри и вне слоя Штерна водная среда имеет различную ОДП, определяемую, соответственно, условиями (5) и (1). Энергию связи W заряда e противоположного диффузного слоя со слоем Штерна ОНП можно представить разностью двух энергий $W = W_0 - W_{St}$, где W_0 определяется притяжением противоположного на границе слоя Штерна к заряду ОНП q_0 :

$$W_0 = \frac{q_0 \cdot e}{4\pi\varepsilon_0 \cdot \varepsilon(\Delta)r_{St}} , \quad (10)$$

а W_{St} определяется отталкиванием заряда e того же противоположного от заряда q_{St} :

$$W_{St} = \frac{q_{St} \cdot e}{4\pi\varepsilon_0 \cdot \varepsilon(r_{St})r_{St}} .$$

Отсюда следует

$$W = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 \cdot r_{St}} \left(\frac{q_0}{\varepsilon(\Delta)} - \frac{q_{St}}{\varepsilon(r_{St})} \right) .$$

Поскольку очевидно, что $q_0 > q_{St}$, $\varepsilon(r_{St}) \gg \varepsilon(\Delta)$, значением W_{St} можно пренебречь и энергия связи W примет вид (10). Тепловая энергия kT , напротив, стремится оторвать противоион и перевести его в диффузный слой. Считается, что слой Штерна стабилен при условии $W > 10k_B T$ [16]. По определению электростатическая энергия взаимодействия двух точечных зарядов q и e в межфазной воде с ОДП $\varepsilon = \varepsilon(\Delta)$ равна термической энергии $k_B T$ на расстоянии l_B , называемом длиной Бьерума [8],

$$l_B = \frac{q \cdot e}{4\pi\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot k_B T}.$$

Тогда радиус устойчивого слоя Штерна $r_{St} < 0.1 \cdot l_B$ определим формулой

$$r_{St} < 0.1 \frac{q_0 \cdot e}{4\pi\varepsilon_0 \cdot \varepsilon(\Delta) k_B T}.$$

Отсюда следует выражение для заряда ОНП, имеющего стабильный слой Штерна:

$$q_0 \geq \frac{4\pi\varepsilon_0 \cdot r_{St} \cdot \varepsilon(\Delta) 10k_B T}{e}. \quad (11)$$

Численные оценки показали, что при изменении радиуса r_{St} ОНП в диапазоне от 5 до 50 нм заряд ОНП увеличивается от $q_0 \geq 4.2 \cdot 10^{-19}$ Кл до $q_0 \geq 42 \cdot 10^{-19}$ Кл независимо от заряда q_{St} слоя Штерна.

4. Расчет диэлектрической проницаемости воды $\varepsilon(r)$ у слоя Штерна ОНП

Зависимость ОДП воды от радиуса $\varepsilon(r_{St})$ вне слоя Штерна определим, подставляя в формулу (1) для полярной среды (диффузного слоя) значение (8) номинальной напряженности поля E_0 . Используем в (8) значение $q_0 > q$, с учетом (9), поскольку значение q_{St} неизвестно. При этом определим нижнюю границу зависимости $\varepsilon(r_{St})$, как показано на рис. 1.

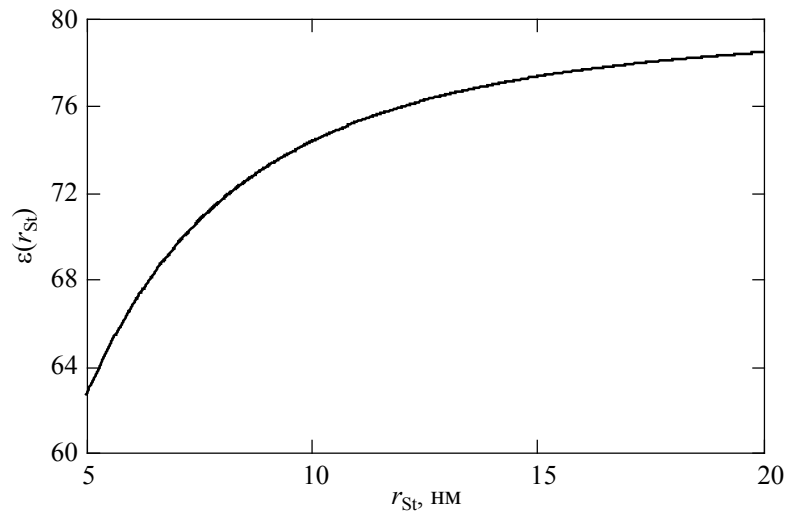


Рис. 1. Зависимость ОДП воды $\varepsilon(r)$ на внешней границе слоя Штерна от ее радиуса r_{St}

Из графика рис. 1 видно, что снижение ОДП воды не превышает 10% от ее номинального значения $\varepsilon = 80$ при $r_{St} > 8$ нм и 3% при $r_{St} > 16$ нм, когда его можно не учитывать.

Различие значений ОДП внутри границы слоя Штерна $\varepsilon(\Delta) = 3$ и вне ее $\varepsilon(r) > 63$ говорит о скачке напряженности поля E на границе диффузного слоя ОНП.

Заключение

- Формирование «касательной» структуры диполей воды в слое Штерна на поверхности заряженного ОНП обеспечено большей удельной потенциальной энергией водородных связей по сравнению с удельной потенциальной энергией ориентационной поляризации моментов диполей при «радиальной» структуре.

- Величина заряда слоя Штерна q_{St} не влияет на устойчивость этого слоя.

- При возрастании радиуса устойчивого слоя Штерна объемных нанопузырей r_{St} заряд ОНП q_0 должен увеличиваться по линейному закону.

- Скачок относительной диэлектрической проницаемости воды $\epsilon(r)$ от значения 3 до 63 и более при $r_{St} > 5$ нм на внешней границе слоя Штерна приводит к соответствующему скачку напряженности электрического поля на этой границе.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. С.И. Кошоридзе за полезные критические замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaplin M. Water Structure and Science. – URL: www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html (2018).
2. Koshoridze S.I., Levin Yu.K. // Tech. Phys. Lett. – 2018. – V. 44. – No. 12. – P. 1245–1247. – DOI: 10.1134/S1063785019010103.
3. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности: учебник-монография. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2008. – 568 с.
4. Fumagalli L., Esfandiar A., Fabregas R., et al. // Science. – 2018. – No. 360. – P. 1339–1342. – DOI: 10.1126/science.aat4191.
5. Wang H., Varghese J., Pilon L. // Electrochim. Acta. – 2011. – V. 56. – P. 6189–6197. – DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.140.
6. Toney M.F., Howard J.N., Richer J., et al. // Nature. – 1994. – V. 368. – P. 444–446.
7. Lee C.Y., McCammon J.A., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. – 1984. – No. 80. – P. 4448–4455.
8. Joly L., Ybert C., Trizac E., et al. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93. – No. 257805. – P. 1–4. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.257805.
9. Björneholm O., Hansen M.H., Hodgson A., et al. // Chem. Rev. – 2016. – V. 116. – P. 7698–7726. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00045.
10. Velasco-Velez J.-J., Wu C.H., Pascal T.A., et al. // Science. – 2014. – No. 346. – P. 831–834.
11. Ma X., Li M., Pfeiffer P. // J. Colloid Interfac. Sci. – 2022. – No. 606. – P. 1380–1394.
12. Базыль О.К. Физические методы исследования в химии: учеб. пособие. – Томск: Томский государственный университет, 2013. – 88 с.
13. Дубов Д.Ю., Востриков А.А. // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 92. – Вып. 1. – С. 34–39.
14. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – 5-е изд. – Киев: Наукова думка, 1987. – 829 с.
15. Савельев И.В. Курс общей физики: учеб. пособие. Т. 2. Электричество и магнетизм. – М.: Наука, 1988. – 496 с.
16. Lipus L.C., Kropf J., Crepinsek L. // J. Colloid Interfac. Sci. – 2001. – V. 236. – P. 60–66. – DOI: 10.1006/jcis.2000.7392.

Поступила в редакцию 28.09.2022,
принята в печать 02.11.2022.