

Электростатические корреляции как движущая сила конденсации × заряженных коллоидных частиц на электрод

Будков Ю.А., Фролов А.И., Киселев М.Г.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

26.12.2012
в 14.00
ауд. 344

В настоящее время в литературе имеется множество свидетельств экспериментальных наблюдений фазовых переходов в двойном электрическом слое (ДЭС) на границе раздела металлический электрод - раствор заряженных частиц [1,2]. Во многих работах описана агломерация заряженных коллоидных частиц у поверхности электрода под действием внешнего электрического поля [1]. Фазовые переходы в растворах заряженных коллоидных частиц принято описывать в рамках теории ДЛВО. В теории ДЛВО взаимное притяжение между одноименно заряженными коллоидными частицами может осуществляться только за счет дисперсионных взаимодействий, тогда как вклад от электростатических взаимодействий всегда приводит к взаимному отталкиванию коллоидных частиц. Однако, известно, что учет кулоновских корреляций между заряженными частицами за пределами теории Пуассона-Больцмана (и, следовательно, ДЛВО) может приводить к взаимному притяжению одноименно заряженных частиц в некоторой области параметров состояния [3].

В настоящей работе представлен теоретический подход для описания термодинамических свойств двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела металлический электрод - раствор коллоидных частиц, основанный на классической теории функционала плотности. Раствор коллоидных частиц представляется в рамках модели однокомпонентной плазмы с твердой сердцевиной, которая часто используется для описания термодинамики коллоидных растворов [4]. В отличие от общепринятой теории ДЛВО, в рамках предлагаемой модели учитываются электростатические корреляции между заряженными частицами в растворе. Учет электростатических корреляций приводит к качественно новому поведению характеристик ДЭС в некоторой области параметров состояния. За счет электростатических корреляций в ДЭС может происходить фазовый переход первого рода: скачкообразное увеличение концентрации заряженных коллоидных частиц у электрода (конденсация коллоидных частиц на электрод). Из настоящего исследования следует, что:

- 1) внешнее электрическое поле может приводить к конденсации заряженных коллоидных частиц на электрод,
- 2) электростатические корреляции между заряженными частицами являются движущей силой этого процесса.

[1] Trau, M., Saville, D. A. & Aksay, I. A. Field-Induced Layering of Colloidal Crystals. *Science* 272, 706.709 (1996).

[2] Wandlowski, T. in *Encyclopedia of Electrochemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007).

[3] Linse, P. & Lobaskin, V. Electrostatic attraction and phase separation in solutions of like-charged colloidal particles. *The Journal of Chemical Physics* 112, 3917.3927 (2000).

[4] Brilliantov, N. V., Malinin, V. V. & Netz, R. R. Systematic field-theory for the hard-core one-component plasma. *Eur. Phys. J. D* 18, 339.345 (2002).

