

УДК 544.354.5:544.623.032.73

## **ОБ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА В РЕЖИМЕ СИЛЬНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ**

**© 2025 г. С. И. Гращенко**

*Псковский государственный университет*

*180000 Псков, пл. Ленина, 2, Россия*

*e-mail: [grasi@mail.ru](mailto:grasi@mail.ru)*

Поступила в редакцию 07.01.2025 г.

После доработки 27.01.2025 г.

Принята к публикации 27.01.2025 г.

На основе уравнения Пуассона-Больцмана рассматривается электростатическое взаимодействие двух одинаковых заряженных диэлектрических сферических частиц в растворе симметричного электролита, радиусы которых значительно превышают радиус Дебая. Особое внимание уделяется случаю высоких потенциалов на их поверхностях. С использованием метода конечных элементов проводятся расчеты сил взаимодействия между частицами при условии однородного распределения заряда на их поверхностях и отсутствии внешнего электрического поля. Показано, что учет нелинейности уравнения Пуассона-Больцмана может быть необходим, даже если поверхностные потенциалы частиц достаточно малы и по формальным критериям можно использовать линеаризованное уравнение Пуассона-Больцмана. Полученные результаты могут быть полезны для понимания процессов в коллоидных системах и анализа экспериментов по взаимодействию частиц микронных размеров в растворе электролита.

*Ключевые слова:* уравнение Пуассона-Больцмана, две заряженные микрочастицы, постоянство заряда, коллоидные частицы

ON THE ELECTROSTATIC INTERACTION OF DIELECTRIC PARTICLES IN AN  
ELECTROLYTE SOLUTION IN THE STRONG SCREENING REGIME

© 2025 г. S.I. Grashchenkov

The electrostatic interaction between two identical charged dielectric spherical particles in a symmetric electrolyte solution is studied based on the Poisson-Boltzmann equation. Particular attention is paid to the case of high surface potentials of particles, whose radii are significantly larger than the Debye radius. Using the finite element method, the interaction forces between the particles are calculated under the assumption of a uniform charge distribution on their surfaces and in the absence of an external electric field. This study demonstrates that accounting for the nonlinearity of the Poisson-Boltzmann equation may be essential, even when the surface potentials of particles are sufficiently small, allowing for the formal application of the linearized Poisson-Boltzmann equation. The results obtained can be useful for understanding processes in colloidal systems and analyzing experiments on the interaction of micron-sized particles in electrolyte solutions.

*Keywords:* Poisson-Boltzmann equation, two charged microparticles, charge constant, colloidal particles.

## ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии коллоидной частицы с раствором электролита происходит ряд процессов, приводящих к появлению заряда на ее поверхности [1]. В случае симметричных электролитов распределение потенциала в окрестности частиц часто ищут исходя из уравнения Пуассона-Больцмана [2]:

$$\Delta u = k_D^2 \sinh u, \quad (1)$$

где  $u = \frac{\psi}{\psi_0}$ ,  $\psi$  – распределение потенциала в рассматриваемой области,  $\psi_0 = \frac{k_B T}{ie_0}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура раствора,  $e_0$  – элементарный заряд,  $i$  – валентность ионов электролита,  $k_D = \frac{1}{\lambda_D}$  – постоянная экранирования,  $\lambda_D$  – дебаевский радиус экранирования. В случае одновалентных ионов при 25 градусах Цельсия  $\psi_0 \approx 26$  мВ. Наличие заряда на поверхностях частиц приводит к возникновению электростатических сил взаимодействия между ними. Подробное обсуждение теоретических основ уравнения (1) и соответствующий исторический обзор, начиная с классических работ Гуи [3] и Дебая и Хюккеля [4] и заканчивая различными модификациями уравнения Пуассона-Больцмана, дано в работах [5, 6]. Наличие заряда на поверхностях частиц приводит к возникновению электростатических сил взаимодействия между ними. Расчетам сил электростатического взаимодействия двух сферических макрочастиц на основе уравнения (1) посвящено большое количество работ. В частности, учет сил электростатического взаимодействия совместно с силами Ван-дер-Ваальса лежит в основе известной теории Дерягина-Ландау-Вервея-Овербека [7]. При расчете сил взаимодействия достаточно часто ограничиваются двумя случаями: постоянного потенциала на поверхностях частиц и постоянного однородного поверхностного распределения заряда частиц. В первом случае на поверхностях частиц заданы однородные распределения потенциала, который на большом расстоянии от поверхности

частиц полагается равным нулю. Во втором случае для каждой из частиц полагается, что их сближение не приводит к изменению поверхностного распределения заряда частицы, и граничные условия на поверхности каждой из них имеют вид [8]:

$$(\nabla u)_e \mathbf{n}_e + \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} (\nabla u)_i \mathbf{n}_i = \frac{\sigma}{\psi_0 \varepsilon_e \varepsilon_0}, \quad (2)$$

где индекс “e” указывает, что выражение вычисляется по значениям величин вне частиц, “i” – внутри частиц,  $\varepsilon_i$  – диэлектрическая проницаемость вещества частиц,  $\varepsilon_e$  – диэлектрическая проницаемость окружающей их среды,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\mathbf{n}_e$  — единичный вектор нормали к элементу поверхности, направленный от частицы,  $\mathbf{n}_i$  — единичный вектор нормали к элементу поверхности, направленный внутрь частицы,  $\sigma$  – поверхностная плотность зарядов. Это условие позволяет совместно с условием постоянства потенциала на поверхностях частиц определить интервал значений, в котором могут лежать значения силы электростатического отталкивания частиц. При  $u < 1$  расчеты, как правило, проводят на основе линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана или уравнения Дебая-Хюккеля [9]

$$\Delta u - k_D^2 u = 0. \quad (3)$$

Несмотря на то, что на практике, как правило,  $u > 1$ , число работ, посвященных расчету электростатического взаимодействия двух частиц в неограниченной среде на основе уравнения Пуассона-Больцмана, в которых используется именно это уравнение (1), а не уравнение (3), или не рассматриваются какие-либо асимптотические решения, невелико. Исследование взаимодействия частиц при условии постоянства потенциала на их поверхностях, без каких-либо упрощающих предположений, проводилось в работах [10–13]. В работе [13] также рассматривалось взаимодействие частиц с однородным распределением заряда на их поверхностях с использованием граничного условия (2). Однако в ней проводился расчет только энергии взаимодействия при одном-единственном заданном значении потенциала на поверхности частиц, соответствующего бесконечно

большому расстоянию между ними, одном-единственном значении  $\varepsilon_e$  и единственном значении  $\varepsilon_i$ . Более подробный анализ влияния величины заряда и диэлектрической проницаемости вещества частиц на зависимость силы их электростатического отталкивания от расстояния между ними проведен в работе [14]. Там же можно найти более подробный обзор рассмотренных выше работ. Следует отметить, что ограничения на максимальные значения зарядов, обусловленные используемым в работе [14] методом, привели к тому, что для случая сильного экранирования, т.е. когда радиус Дебая много меньше радиуса частиц, значения  $u$  на поверхностях частиц были меньше единицы, что сделало проведенный в ней анализ неполным. В данной работе используемый в статье [14] алгоритм расчета модернизируется так, чтобы снять указанное ограничение на величину максимального заряда частиц, и проводится анализ взаимодействия частиц в условиях сильного экранирования при использовании значений нормированных потенциалов  $u$ , значительно превышающих единицу на поверхностях частиц.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В данной работе для исследования электростатического взаимодействия макрочастиц, как и в работе [14], применяется метод конечных элементов. В этом методе область, в которой ищется распределение той или иной величины, разбивается на множество подобластей. В результате получается расчетная сетка, на основе которой генерируется набор базисных функций, используемых для аппроксимации искомого распределения в виде разложений в ряд по этим функциям с неизвестными коэффициентами. Как и в работе [14], численное решение уравнения (1) находится по его слабой форме

$$\int_{\Omega_i} \varepsilon \tilde{\nabla} u \cdot \tilde{\nabla} \phi \, d\tilde{V} + \int_{\Omega_e} \tilde{\nabla} u \cdot \tilde{\nabla} \phi \, d\tilde{V} + \int_{\Omega_e} \phi k^2 \sinh u \, d\tilde{V} = \int_{\Gamma_N} f \phi \, d\tilde{S}, \quad (4)$$

$$\text{где } \varepsilon = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e}, k = \frac{a}{\lambda_D}, f = \frac{\sigma}{\sigma_0}, \sigma_0 = \frac{\Psi_0 \varepsilon_e \varepsilon_0}{a}.$$

Здесь и далее использование тильды над операторами и выражаемыми через координаты величинами указывает, что координаты нормированы на радиус  $a$  частиц,  $\Omega_i$  – конечная область, содержащая вещество частиц,  $\Omega_e$  – конечная область, содержащая вещество, окружающее частицы,  $\tilde{V}$  – нормированный объем,  $\Gamma_N$  – граница, соответствующая поверхностям частиц,  $\tilde{S}$  – нормированная площадь этих поверхностей,  $\phi$  – тестовая функция. Последовательная подстановка тестовых функций в уравнение (4) позволяет получить систему уравнений для расчета указанных выше неизвестных коэффициентов. Вследствие симметрии задачи расчет распределения потенциала проводится в полупространстве, содержащем лишь одну из частиц. При этом трехмерная задача сводится к двумерной переходом в цилиндрическую систему координат, в которой все распределения зависят только от полярного радиуса  $\rho$  и аппликаты  $z$  цилиндрической системы координат. Структура исходной расчетной области отображена на рис. 1.

**Рис. 1.** Структура исходной расчетной области.

Толстой линией показана граница, соответствующая поверхности частицы. Линия AC соответствует оси симметрии задачи, проходящей через центры частиц. Линия AB соответствует плоскости симметрии задачи, находящейся на одинаковом расстоянии от центров частиц. Линия BC соответствует внешней границе системы. Для расчета сил электростатического отталкивания, действующих на частицы, использовалось выражение [15]:

$$\mathbf{F} = \oint_S \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dS, \quad (5)$$

где интегрирование ведется по любой замкнутой поверхности, охватывающей частицу,  $\mathbf{n}$  – вектор нормали к этой поверхности, направленный внутрь области,

охватываемой этой поверхностью,  $S$  – указанная площадь поверхности. Здесь  $\mathbf{T}$  – тензор напряжений,

$$\mathbf{T} = \left( \Pi + \frac{1}{2} \varepsilon_e \varepsilon_0 E^2 \right) \mathbf{I} - \varepsilon_e \varepsilon_0 \mathbf{E} \otimes \mathbf{E},$$

где  $\mathbf{E}$  – напряженность электрического поля в данной точке среды,  $\mathbf{I}$  – единичный тензор,  $\Pi$  – гидростатическое давление, обусловленное разностью между локальным и объемным осмотическими давлениями

$$\Pi = F_0 k_D^2 (\cosh(u) - 1),$$

где

$$F_0 = \varepsilon_e \varepsilon_0 \psi_0^2.$$

Для оценки точности расчета сил использовался тот факт, что при отсутствии погрешностей значение силы не должно зависеть от выбора поверхности, охватывающей частицу, по которой ведется интегрирование выражения (5). Поэтому для оценки погрешности силы ее расчет проводился по поверхности, соответствующей линиям АВ и ВС и по вспомогательной границе, показанной пунктирной линией на рис. 1. Метод конечных элементов позволяет численно решать линейные дифференциальные уравнения, а уравнение (1) является нелинейным. Для численного решения таких уравнений используются различные итерационные методы, которые позволяют сводить решение нелинейных уравнений к последовательному решению линейных уравнений. В работе [14] в качестве такого метода использовался метод Ньютона-Рафсона. Сходимость итерационного процесса в этом методе существенным образом зависит от распределения потенциала, используемого в качестве начального приближения. В работе [14] потенциал на линии ВС, соответствующей внешней границе системы, выбирался равным нулю и, соответственно, в качестве нулевого приближения использовалось распределение с нулевым потенциалом во всех точках расчетной области. В данной работе для первоначального распределения вне частиц использовалась суперпозиция  $u_f$

распределений, получаемых для одиночных частиц с однородным распределением заряда на их поверхностях на основе уравнения (3) [0]

$$u_f = u_s \left( \frac{\exp(k(1 - \tilde{r}_1))}{\tilde{r}_1} + \frac{\exp(k(1 - \tilde{r}_2))}{\tilde{r}_2} \right), \quad (6)$$

где  $u_s$  – потенциал на поверхностях частиц,  $\tilde{r}_1$  и  $\tilde{r}_2$  – нормированные на радиус частиц расстояния до центров частиц,

$$u_s = \frac{f}{(1 + k)}. \quad (7)$$

Соответственно в качестве граничного условия внешней границе использовалось распределение потенциала, также рассчитываемое по формуле (6). Первоначальное распределение потенциала внутри частиц полагалось однородным со значением потенциала  $u_s$ . Радиус внешней границы выбирался таким, чтобы потенциал на ней при решении уравнения (1) в неограниченной области был бы как минимум в  $5 \cdot 10^3$  раз меньше, чем потенциал на поверхности частиц. Выражение для расчета этого радиуса приведено в [14]. Указанное изменение граничного условия на границе ВС и первоначального распределения приводит к изменению значений рассчитываемых сил максимум на тысячные доли процента. Однако оно позволяет на порядок увеличить максимальные значения  $f$ , при которых сходится итерационная процедура в методе Ньютона-Рафсона. В частности, если при  $k = 10$  на основе подхода работы [14] максимально возможное для расчета сил значение  $f$  равно 14, то при подходе данной работы оно повышается до 140. Изменение первоначального распределения потенциала и условия на границе ВС являются единственными изменениями в алгоритме расчета, используемом в [14]. Поэтому опущенные здесь подробности этого алгоритма можно найти в работе [14].



## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 2 сплошными линиями показаны зависимости сил отталкивания, действующих на частицы шарообразной формы, от расстояния  $h$  между их поверхностями при  $k = 10$  и разных значениях  $f$  и  $\varepsilon$ . Кроме того, для сравнения на этом же рисунке пунктирными линиями приведены зависимости сил от расстояний, построенные при условии постоянного потенциала на поверхностях частиц.

**Рис. 2.** Зависимость нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от нормированного расстояния между поверхностями частиц при  $k = 10$ . Сплошные линии – условие постоянного однородного поверхностного распределения заряда: 1 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 2 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 3 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 10$ ; 4 –  $f = 50$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 5 –  $f = 50$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 6 –  $f = 50$ ,  $\varepsilon = 10$ . Пунктирные линии – условие постоянного потенциала, соответствующего значению  $f$  для одиночной частицы: 7 –  $k = 10$ , 8 –  $f = 50$ .

При использовании условия постоянства потенциала слабая форма (4) упрощается и принимает вид

$$\int_{\Omega_e} \tilde{\nabla} u \cdot \tilde{\nabla} \phi \, d\tilde{V} + \int_{\Omega_e} \phi k^2 \sinh u \, d\tilde{V} = \int_{\Gamma_N} f \phi \, d\tilde{S}.$$

На поверхности частиц в этом случае задается потенциал, равный потенциалу одиночной изолированной частицы при заданном значении  $f$ . Этот потенциал получался расчетом распределения потенциала при отсутствии второй частицы, для чего очевидным образом от расчетной области в виде четверти круга, изображенной на рис. 1, переходили к расчетной области в виде полукруга, соответствующим образом повернув линию АВ и упростив первоначальное распределение (6). Зависимости нормированного потенциала  $u$

от нормированной плотности заряда  $f$  на поверхности частицы при разных значениях  $k$  показаны на рис. 3.

**Рис. 3** Зависимость нормированного потенциала  $u$  на поверхности одиночной изолированной частицы от нормированной поверхностной плотности заряда  $f$ :  $1 - k = 10$ ,  
 $2 - k = 50$ .

С ростом расстояния между поверхностями частиц поляризация их вещества уменьшается. Поэтому, как и следовало ожидать, значения сил при разных значениях  $\epsilon$  с ростом расстояния между частицами стремятся друг к другу. При этом, как видно из рис. 2, расстояние, начиная с которого можно не учитывать зависимость сил от  $\epsilon$  при условии постоянства поверхностного распределения заряда, уменьшается с ростом  $f$ . Также с ростом  $f$  уменьшается расстояние, начиная с которого можно пренебрегать различием между значениями сил, рассчитанным при условии постоянства поверхностного распределения заряда и при условии постоянства потенциала на поверхностях частиц. Как следует из результатов, представленных на рис. 3, при значениях  $f$ , не превышающих значение  $k$ , значение  $u$  на поверхности частицы можно с точностью не менее 4% найти по формуле (7). Отметим, что хотя уравнение (3) Дебая-Хюккеля при отсутствии влияния второй частицы при указанных ограничениях на значения  $f$  и позволяет достаточно точно определить поверхностный потенциал частицы, из этого не следует, что уравнение (3) применимо для расчета сил взаимодействия частицы при всех значениях  $f$  не превышающих  $k$ . Сказанное иллюстрируется рис. 4, на котором отображены зависимости нормированной силы взаимодействия частиц от нормированной поверхностной плотности зарядов при расстоянии между поверхностями частиц равном радиусу Дебая.

**Рис. 4.** Зависимость нормированной силы взаимодействия частиц от нормированной поверхностной плотности зарядов при расстоянии между поверхностями частиц равном радиусу Дебая. Сплошные линии – условие постоянного однородного поверхностного распределения заряда: 1 –  $k = 10$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 2 –  $k = 10$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 3 –  $k = 10$ ,  $\varepsilon = 10$ ; 4 –  $k = 50$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 5 –  $k = 50$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 6 –  $k = 50$ ,  $\varepsilon = 10$ . Пунктирные линии – условие постоянного потенциала, соответствующего значению  $f$  для одиночной частицы: 7 –  $k = 10$ , 8 –  $k = 50$ .

В случае применимости уравнения Дебая-Хюккеля значения силы, нормированной на  $f^2$ , как это имеет место на рис. 4, должны слабо зависеть от  $f$ , и соответствующий участок зависимости должен быть близок к горизонтальному. Как видно из хода кривых на рис. 4, уравнение Дебая-Хюккеля применимо только при значениях  $f$  значительно меньших  $k$ , а значит и при нормированных потенциалах  $u$  на поверхностях частиц значительно меньших единицы. Из этого следует, что при расстояниях между поверхностями частиц, сравнимых с радиусом Дебая в реальных условиях практически отсутствуют случаи применимости уравнения Дебая-Хюккеля. Вместе с тем в ряде экспериментальных работ [17–19] по исследованию взаимодействия шарообразных частиц в растворе электролита в некоторых случаях получаемые данные удается хорошо аппроксимировать уравнением

$$F = F_0 f^2 \frac{2\pi}{k} \exp\left(-\frac{h}{a}k\right), \quad (8)$$

получаемым в условиях применимости уравнения Дебая-Хюккеля на основе приближения Дерягина [1]. Кроме того, такая аппроксимация может приводить к значениям  $k$ , согласующимся с теоретическими значениями [1] при данной концентрации электролита даже в случаях, когда потенциал на поверхности частиц много больше единицы. Рассмотрим на примере работы [17] ситуации, в которых уравнение (8)

позволяет получать корректные результаты для величины  $k$ , не противоречащие результатам, которые получались бы при использовании расчетов на основе уравнения (1) Пуассона-Больцмана. Перечислим особенности этой работы, которые будем учитывать при проведении данного анализа:

1. В работе [17] рассматривается взаимодействие частиц кремнезема в водном растворе электролита, что соответствует значениям  $\epsilon$  близким к 0.05.
2. В качестве электролита используется NaCl, что позволяет при 25 °С использовать для расчета теоретических значений радиуса  $\lambda_D$  Дебая применимое для данного типа электролита выражение [1]

$$\lambda_D = \frac{0.304}{\sqrt{c}}, \quad (9)$$

при условии, что  $\lambda_D$  выражается в нанометрах, а концентрация  $c$  электролита в молях на литр (М).

3. При концентрациях от 10 мкМ до 100 мкМ получаемые на основе подгонки уравнения (8) к экспериментальным данным значения  $\lambda_D$  соответствуют значениям, вычисляемым при помощи выражения (9), а при 500 мкМ и более – нет.
4. Для используемых радиусов частиц при концентрациях близких к 10 мкМ, 100 мкМ и 500 мкМ значения  $k$  близки соответственно к 10, 30 и 70.
5. При концентрациях близких к 100 мкМ получаемые с использованием (9) значения  $f$  близки к 30, т.е. близки к  $k$ , а при концентрациях близких к 10 мкМ  $f$  много больше  $k$ .
6. Если отбросить расстояния  $h$  между поверхностями частиц, на которых погрешность экспериментальных данных многократно превышала значения, подобранные на основе аппроксимации уравнением (8), то можно считать, что при  $k = 10$  и  $k = 30$  аппроксимация проводится в интервале расстояний  $h$  от  $3\lambda_D$  до  $7\lambda_D$ , а при  $k = 70$  в интервале от  $8\lambda_D$  до  $14\lambda_D$ .

На рис. 5 сплошными линиями отображены зависимости нормированной силы от нормированного расстояния между частицами при  $\varepsilon = 0.05$  и  $k$  равными 10, 30 и 70 с использованием условия (2) на основе уравнения Пуассона-Больцмана. Значения  $f$  выбирались в соответствии с указанными выше особенностями анализа экспериментальных данных в работе [17]. На этом же рисунке штриховыми линиями показаны кривые, построенные по уравнению (8) со значениями  $k$  и  $f$ , подобранными по наилучшему соответствию кривым, отображаемым сплошными линиями, на интервале расстояний  $h$  от  $3\lambda_D$  до  $7\lambda_D$ . Подбор  $k$  и  $f$  проводился по методу наименьших квадратов с использованием алгоритма, описанного в работе [20].

**Рис. 5.** Сравнение зависимостей нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от нормированного расстояния между поверхностями частиц. Сплошные линии – условие постоянного однородного поверхностного распределения заряда при  $\varepsilon = 0.05$ . Штриховые линии – использование формулы (8). Параметры расчетов: 1 –  $k = 10, f = 140$ ; 2 –  $k = 10, f = 32.5$ ; 3 –  $k = 30, f = 30$ ; 4 –  $k = 30.8, f = 28.8$ ; 5 –  $k = 70, f = 25$ ; 6 –  $k = 72.2, f = 26.4$ .

Из рисунка видно, что аппроксимация уравнением (8) позволяет получать значения  $k$  близкие к получаемым на основе уравнения Пуассона-Больцмана в широком интервале  $k$  и  $f$ , но только в том случае, если эта аппроксимация проводится внутри интервала расстояний  $h$  от  $3\lambda_D$  до  $7\lambda_D$ . Поэтому, соответствие в [17] получаемых значений  $k$  уравнению (9) при концентрациях электролита от 10 мкМ и 100 мкМ и несоответствие при 500 мкМ и выше легко объясняется тем, что в первом случае аппроксимация проводилась в указанном интервале расстояний  $h$ , а во втором – вне его.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе рассмотрено электростатическое взаимодействие двух одинаковых сферических частиц с однородно распределенным зарядом на их поверхностях в растворе электролита. Полагалось, что взаимодействие происходит в режиме сильного экранирования, т.е. для случая, когда радиус частиц значительно превышает радиус Дебая. Исследование проводилось на основе численного решения нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана. Учитывалось, что на практике поверхностные потенциалы частиц могут значительно превышать отношение энергии теплового движения ионов электролита к их заряду. Показано, что чем больше расстояние между поверхностями частиц, тем меньше значения сил отталкивания, действующих на частицы, зависят от диэлектрической проницаемости вещества частиц. При этом расстояние, начиная с которого можно не учитывать зависимость сил от диэлектрической проницаемости вещества частиц, уменьшается с увеличением поверхностной плотности заряда. Расчеты показывают, что при достаточно больших величинах этого заряда и отношения радиуса частиц к радиусу Дебая это расстояние может оказаться менее радиуса Дебая. При этом если расстояния между поверхностями частиц сравнимы с радиусом Дебая или меньше его, учет нелинейности уравнения Пуассона-Больцмана необходим, даже если поверхностные потенциалы частиц достаточно малы и по формальным критериям применимо уравнение Дебая-Хюккеля. Продемонстрировано, что учет этого обстоятельства может существенным образом повлиять на интерпретацию результатов, получаемых в экспериментальных работах по исследованию взаимодействия частиц микронных размеров в водных растворах электролита.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Israelachvili J. N.* Intermolecular and surface forces. San Diego: Academic press, 2011.

2. *Ledbetter J. E., Croxton T. L., McQuarrie D. A.* The interaction of two charged spheres in the Poisson-Boltzmann equation // *Can. J. Chem.* 1981. V. 59. № 13. P. 1860–1864.

<https://doi.org/10.1139/v81-277>

3. *Gouy M.* Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte // *J. Phys. Theor. Appl.* 1910. V. 9. № 1. P. 457–468.

<https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>

4. *Huckel E., Debye P.* Zur theorie der elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen // *Phys. Z.* 1923. V. 24. S. 185–206.

5. *Lamm G.* The Poisson-Boltzmann equation // *Reviews in computational chemistry.* 2003. V. 19. P. 147–365.

<https://doi.org/10.1002/0471466638.ch4>

6. *Budkov Y. A., Kalikin N. N.* Statistical field theory of ion-molecular fluids: fundamentals and applications in physical chemistry and electrochemistry. Springer Nature, 2024.

7. *Derjaguin B., Landau L.* Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes // *Prog. Surf. Sci.* 1993. V. 43. № 1–4. P. 30–59.

[https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)

8. *Ether D. S. et al.* Double-layer force suppression between charged microspheres // *Phys. Rev. E.* 2018. V. 97. № 2. P. 022611.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.022611>

9. *Derjaguin B.* On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols // *Prog. Surf. Sci.* 1993. V. 43. № 1–4. P. 15–27.

[https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90011-J](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90011-J)



10. *Carnie S. L., Chan D. Y. C., Stankovich J.* Computation of forces between spherical colloidal particles: nonlinear Poisson-Boltzmann theory // *J. Colloid Int. Sci.* 1994. V. 165. № 1. P. 116–128.

<https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1212>

11. *Lima E. R. A., Tavares F. W., Biscaia Jr E. C.* Finite volume solution of the modified Poisson-Boltzmann equation for two colloidal particles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. № 24. P. 3174–3180.

<https://doi.org/10.1039/b701170a>

12. *Russ C. et al.* Three-body forces between charged colloidal particles // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 66. № 1. P. 011402

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.011402>

13. *Warszyński P., Adamczyk Z.* Calculations of double-layer electrostatic interactions for the sphere/plane geometry // *J. Colloid Int. Sci.* 1997. V. 187. № 2. P. 283–295.

<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4671>

14. Гращенко С.И. Электростатическое взаимодействие диэлектрических частиц в растворе электролита // *Коллоидный журнал.* 2024. Т. 86. № 5. С. 561–570.

<https://doi.org/10.31857/S0023291224050045> [*Grashchenkov S.I.* Electrostatic interaction of dielectric particles in electrolyte solution // *Colloid Journal.* 2024 V. 86. № 5 P. 690–698.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X24600659>]

15. *Schnitzer O., Morozov M.* A generalized Derjaguin approximation for electrical-double-layer interactions at arbitrary separations // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. № 24. P. 244102.

<https://doi.org/10.1063/1.4922546>

16. В.Е. Фортвов, А.Г. Храпак, С.А. Храпак, В.И. Молотков, О.Ф. Петров. Пылевая плазма // *УФН.* 2004. Т. 174. № 5. С. 495–544. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200405b.0495> [*V.E.*

*Fortov, A.G. Khrapak, S.A. Khrapak, V.I. Molotkov, O.F. Petrov. Dusty plasmas // Phys. Usp.* 2004. V. 47. № 5. P. 447–490.

<https://doi.org/10.1070/pu2004v047n05abeh001689>]

17. *Griffiths M. R. et al.* Measuring the interaction between a pair of emulsion droplets using dual-trap optical tweezers // *RSC advances*. 2016. V. 6. № 18. P. 14538–14546.

<https://doi.org/10.1039/C5RA25073K>

18. *Chen A. et al.* *In situ* measurements of interactions between switchable surface-active colloid particles using optical tweezers // *Langmuir*. 2020. V. 36. №. 17. P. 4664–4670.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00398>

19. *Liu S. et al.* *In situ* measurement of depletion caused by SDBS micelles on the surface of silica particles using optical tweezers // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 42. P. 13536–13542.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02041>

20. *Vugrin K. W. et al.* Confidence region estimation techniques for nonlinear regression in groundwater flow: Three case studies // *Water Resources Research*. 2007. V. 43. № 3.

P. W03423.

<https://doi.org/10.1029/2005WR004804>

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

**Рис. 1.** Структура исходной расчетной области.

**Рис. 2.** Зависимость нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от нормированного расстояния между поверхностями частиц при  $k = 10$ . Сплошные линии – условие постоянного однородного поверхностного распределения заряда: 1 –  $f = 10, \varepsilon = 0.1$ ; 2 –  $f = 10, \varepsilon = 1$ ; 3 –  $f = 10, \varepsilon = 10$ ; 4 –  $f = 50, \varepsilon = 0.1$ ; 5 –  $f = 50, \varepsilon = 1$ ; 6 –  $f = 50, \varepsilon = 10$ . Пунктирные линии – условие постоянного потенциала, соответствующего значению  $f$  для одиночной частицы: 7 –  $k = 10, 8 – f = 50$ .

**Рис. 3** Зависимость нормированного потенциала  $u$  на поверхности одиночной изолированной частицы от нормированной поверхностной плотности заряда  $f$ : 1 –  $k = 10, 2 – k = 50$ .

**Рис. 4.** Зависимость нормированной силы взаимодействия частиц от нормированной поверхностной плотности зарядов при расстоянии между поверхностями частиц равном радиусу Дебая. Сплошные линии – условие постоянного однородного поверхностного распределения заряда: 1 –  $k = 10, \varepsilon = 0.1$ ; 2 –  $k = 10, \varepsilon = 1$ ; 3 –  $k = 10, \varepsilon = 10$ ; 4 –  $k = 50, \varepsilon = 0.1$ ; 5 –  $k = 50, \varepsilon = 1$ ; 6 –  $k = 50, \varepsilon = 10$ . Пунктирные линии – условие постоянного потенциала, соответствующего значению  $f$  для одиночной частицы: 7 –  $k = 10, 8 – k = 50$ .

**Рис. 5.** Сравнение зависимостей нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от нормированного расстояния между поверхностями частиц. Сплошные линии – условие постоянного однородного поверхностного распределения заряда при  $\varepsilon = 0.05$ . Штриховые линии – использование формулы (8). Параметры расчетов: 1 –  $k = 10, f = 140$ ; 2 –  $k = 10, f = 32.5$ ; 3 –  $k = 30, f = 30$ ; 4 –  $k = 30.8, f = 28.8$ ; 5 –  $k = 70, f = 25$ ; 6 –  $k = 72.2, f = 26.4$ .



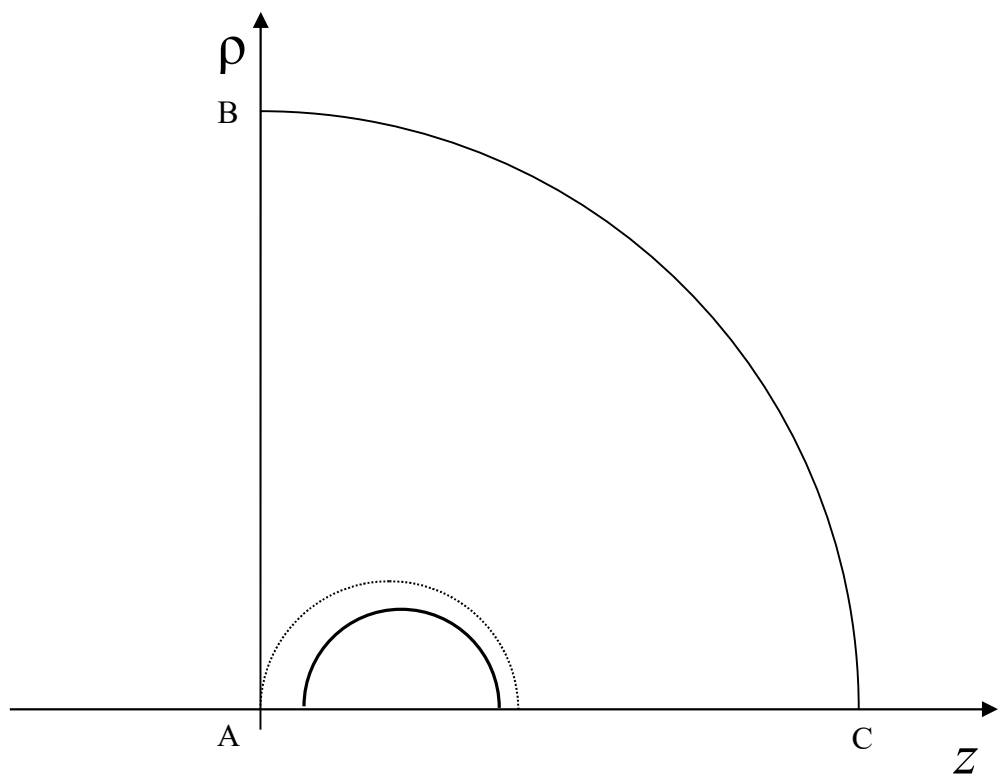


Рисунок 1. Гращенко

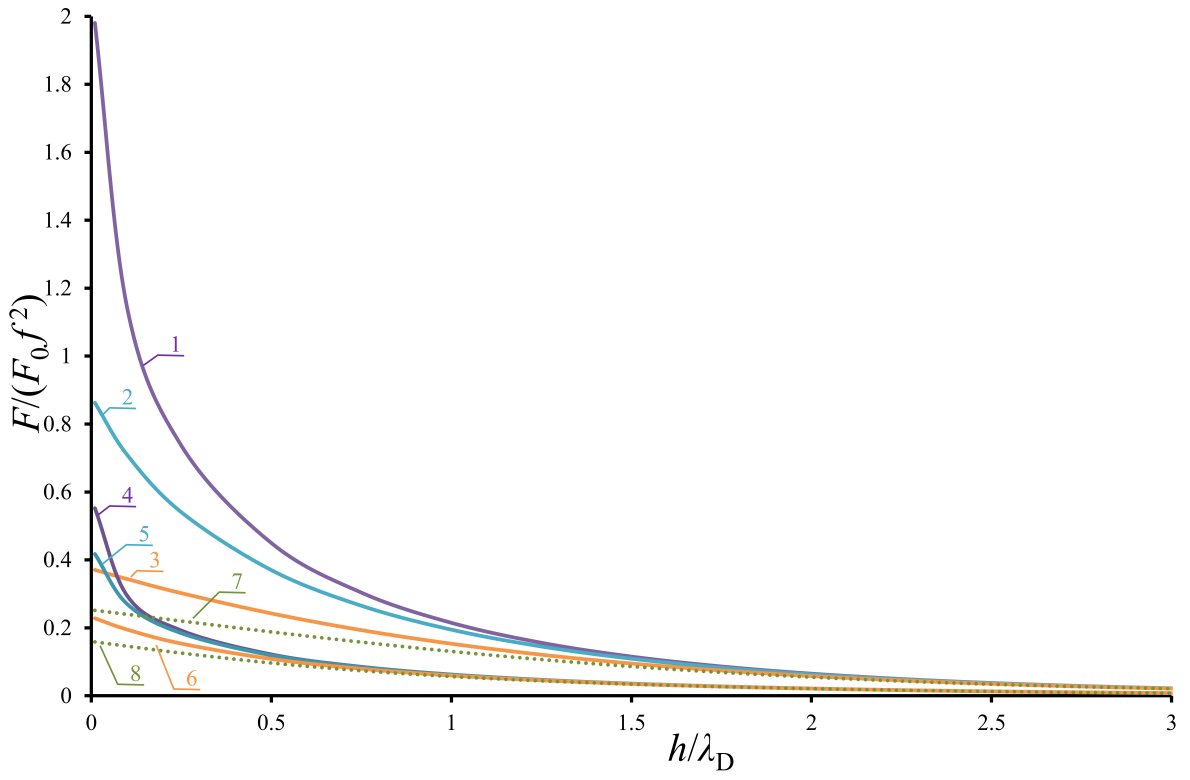


Рисунок 2. Гращенко

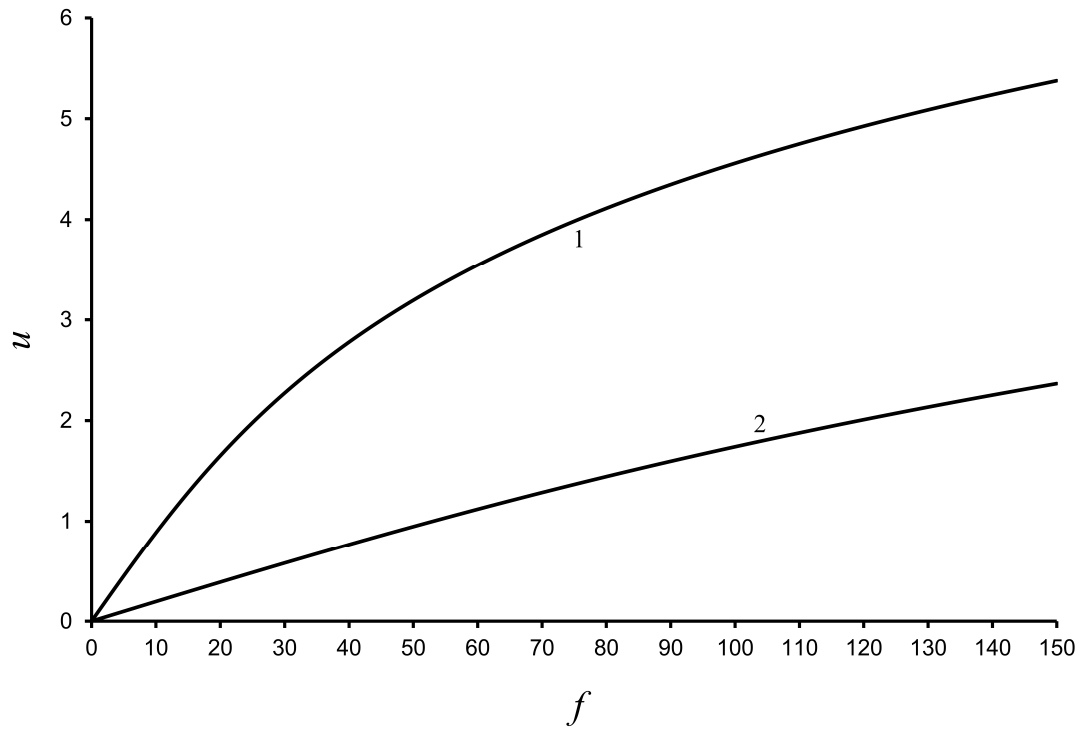


Рисунок 3. Гращенко

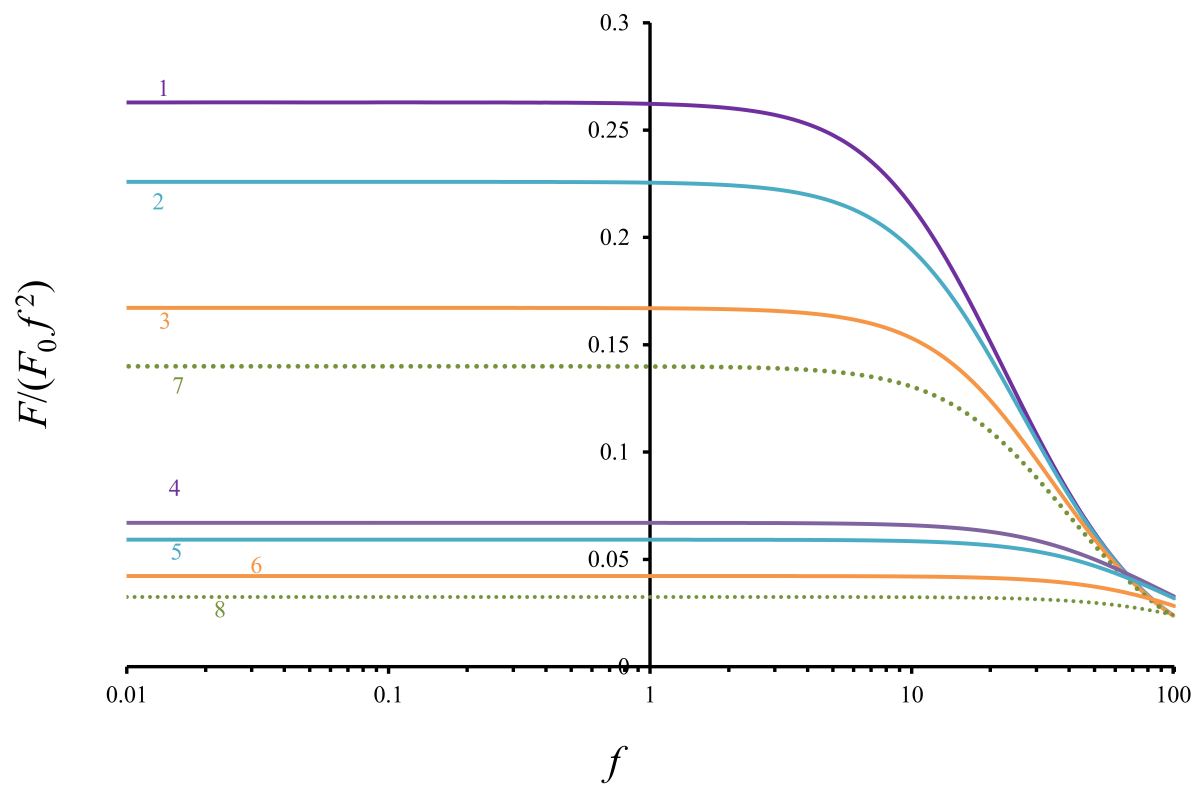


Рисунок 4. Гращенко



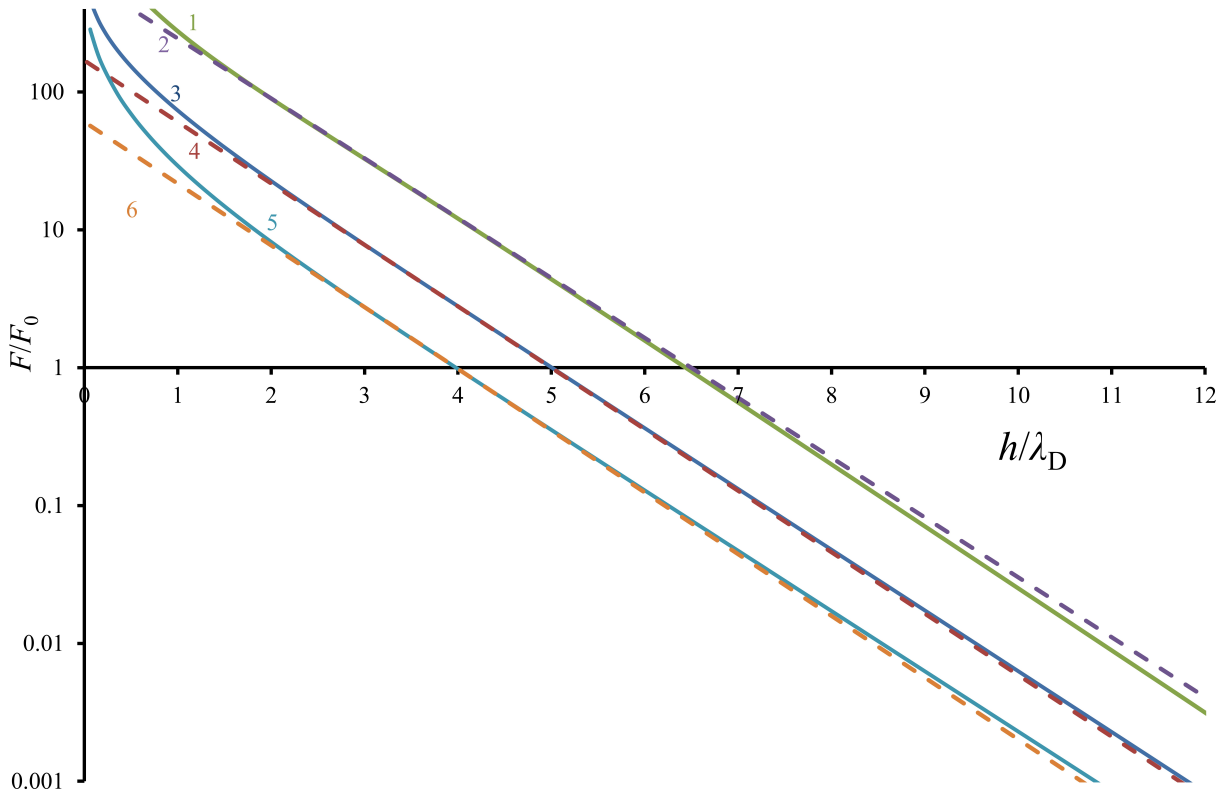


Рисунок 5. Гращенко