УДК 541.18:537

ОСОБЕННОСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ВОКРУГ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ. МОДЕЛЬ ПУАССОНА–ГЕЛЬМГОЛЬЦА–БОЛЬЦМАНА

© 2025 г. А. И. Долинный

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук

Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

e-mail: dolinnyi@mail.ru

Поступила в редакцию 22.08.2025 г.
После доработки 15.09.2025 г.
Принята к публикации 22.09.2025 г.

Модель Пуассона–Гельмгольца–Больцмана использована для исследования свойств двойного электрического слоя, формирующегося вблизи одиночной слабозаряженной сферической частицы, окруженной раствором 1 : 1 электролита. Разделяя на кулоновские и некулоновские (задаются потенциалом Юкавы) взаимодействия между двумя ионами в растворе, а также между ионами и частицей, получаем математические выражения для профилей соответствующих потенциалов около частицы в функции основных параметров модели. При варьировании значений ключевых параметров находим как монотонные, так и немонотонные профили электростатического потенциала, наблюдаем смену знака потенциала, вследствие чего возникают явления инверсии и обращения заряда. Определены условия, при которых наступает инверсия и обращение знака потенциала частицы. Рассмотрена зависимость потенциала нулевого заряда от размеров частиц, концентрации раствора одновалентного электролита и поверхностной плотности источника некулоновских сил.

Ключевые слова: модель Пуассона–Гельмгольца–Больцмана, двойной электрический слой, инверсия потенциала, потенциал нулевого заряда

FEATURES OF THE DOUBLE ELECTRIC LAYER AROUND SPHERICAL PARTICLES. THE POISSON–HELMHOLTZ–BOLTZMANN MODEL

© 2025 г. A. I. Dolinnyi

The Poisson–Helmholtz–Boltzmann model is used to study the properties of a double electric layer formed near a single weakly charged spherical particle surrounded by a 1 : 1 electrolyte solution. Dividing into Coulomb and non-Coulomb (defined by the Yukawa potential) interactions between two ions in solution, as well as between ions and a particle, we obtain mathematical expressions for the profiles of the corresponding potentials near the particle as a function of the main parameters of the model. When varying the values of key parameters, we find both monotonic and non-monotonic profiles of the electrostatic potential, and we observe a change in the sign of the potential, resulting in the phenomena of inversion and reversal of charge. The conditions under which the inversion and reversal of the sign of the particle potential occur are determined. The dependence of the zero charge potential on the particle size, the concentration of a monovalent electrolyte solution, and the surface density of a non-Coulomb force source is considered.

Keywords: Poisson–Helmholtz–Boltzmann model, double electric layer, potential inversion, potential of zero charge

ВВЕДЕНИЕ

Различные физико-химические процессы (диссоциация функциональных групп, адсорбция ионов и пр.), протекающие при погружении объекта в водный раствор электролита, приводят к появлению на его поверхности зарядов, под действием которых в некоторой зоне контактирующего с объектом раствора происходит перераспределение подвижных ионов и формируется, так называемый, двойной электрический слой (ДЭС) [1–7]. **С**труктура и свойства таких слоев активно изучаются на протяжении многих лет, но в последнее время отмечается повышенный интерес к данной теме. Это связано, с одной стороны, с развитием новых областей применения свойств ДЭС в биомедицине, нанофлюидике, при создании суперконденсаторов, пористых электродов, электрокаталитических реакторов, мембран для опреснения воды и т.д. [8–11], а, с другой, с изучением механизмов появления неожиданных физических явлений [7, 12–15]. В частности, было обнаружено, что в определенных условиях заряженные поверхности объектов (в том числе, и заряженных частиц – макроионов) способны притянуть противоионов больше, чем требуется для нейтрализации их начального заряда. В результате суммарный заряд макроиона с аккумулированными противоионами меняется на противоположный его собственному заряду. Смена знака заряда была зафиксирована в электрофоретических экспериментах по изменению направления движения частиц [16–19], в прямых измерениях заряда поверхности, проведенных методом атомно-силовой микроскопии [20–22]. Явление обращения заряда часто встречается при адсорбции многовалентных ионов на заряженных фосфолипидах [23–25] мицеллах, частицах полимерных латексов, молекулах белков [26–28] и т.д. Причина этого феномена очевидна, однако механизм, обуславливающий избыточную адсорбцию противоионов на заряженной поверхности, все еще находится в стадии обсуждения и его выяснение служит

мотивацией для продолжения изучения ДЭС [7, 12–15, 29–36].

В течение длительного времени в качестве основного теоретического инструмента для изучения свойств ДЭС применялась основанная на уравнении Пуассона–Больцмана (ПБ) модель [1–4, 7], в которой ионы представляются идеализированными не имеющими размера зарядами, а взаимодействия между ними описываются посредством парного кулоновского потенциала U_{pe}:

$$U_{\mathrm{pe}}/k_{\mathrm{B}}T = \pm z_i z_j l_{\mathrm{e}}/r, \tag{1}$$

где k_{B} – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, z_i – валентность i-ого иона, r – расстояние между ионами. $l_{\mathrm{e}} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}k_{\mathrm{B}}T}$ – длина Бьеррума (задает расстояние, на котором энергия взаимодействия между элементарными зарядами e равна $k_{\mathrm{B}}T$), ε_{r} – диэлектрическая проницаемость водного раствора электролита, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. При комнатной температуре $l_{\mathrm{e}} = 0.7$ нм. Плюс и минус в формуле (1) относятся к взаимодействиям между ионами одинакового и противоположного заряда соответственно. После введения основанного на выражении (1) электростатического потенциала φ_{e} получают уравнения Пуассона (2) и Больцмана (3), которые для условий термодинамического равновесия в системе обеспечивают связь между (приведенным) электростатическим потенциалом, $\psi_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})\left(=\frac{e\varphi_{\mathrm{e}}(r)}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$ и локальными числовыми концентрациями катионов $n_+(\mathbf{r})$ и анионов $n_-(\mathbf{r})$ [1–4]:

$$\nabla^2\psi_{\mathrm{e}}(\mathbf{r}) = -4\pi l_{\mathrm{e}}\big(n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})\big), \tag{2}$$

$$n_\pm(\mathbf{r}) = n_{\pm 0}\exp\big(\mp\psi_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})\big). \tag{3}$$

Уже на ранних стадиях разработки модели ПБ были отмечены ее очевидные упрощения. Одним из основных является допущение о не имеющих размера ионах, что в определенных ситуациях приводит к огромным нефизическим значениям функций радиального распределения ионов в области контакта макроиона с раствором

электролита. Первая модификация модели была связана с введением расстояния наибольшего приближения ионов к заряженной поверхности (введение так называемого слоя Штерна), что позволило существенно понизить поверхностную концентрацию ионов. (Отметим, что предположение о точечных ионах приемлемо при рассмотрении слабозаряженных коллоидов в разбавленных растворах одновалентных солей [37–40].) Однако такая модификация теории не может справиться с более сложными условиями (а именно, с многовалентными ионами, высококонцентрированными растворами электролитов, высокими поверхностными зарядами), в которых четко выявляются немонотонные свойства ДЭС. Для объяснения таких свойств были предложены более сложные модели, включающие исключенный объем ионов, заряды изображений, корреляции ионов и т.д. В частности, результаты исследования с привлечением классической теории функционала плотности [41–43], теории интегральных уравнений [36, 37, 44], моделирования методами Монте-Карло [38, 45–49] и молекулярной динамики [50–52] показали колебания концентраций ионов в ДЭС. В последнее время предпринимаются попытки поймать этот эффект с помощью соответствующим образом модифицированной модели ПБ. Так, *Bazant et al,* [53–55] разработали теорию, в которой вместо уравнения Пуассона (2) используется уравнение Пуассона четвертого порядка. С помощью последнего в модель включаются короткодействующие электростатические взаимодействия между пространственно коррелированными противоионами, которые обеспечивают избыточное экранирование зарядов и приводят к колебаниям в распределении концентрации (особенно при больших длинах экранирования).

В среднеполевую электростатику ПБ модели с кулоновскими силами дальнего действия добавляют неэлектростатические взаимодействия, используя известные потенциалы (например, дисперсионные [56, 57]) или полученные путем сглаживания данных моделирования для некой конкретной системы [58]. Разделение взаимодействий

на электростатические и неэлектростатические позволяет рассматривать каждое из них в простой форме. Ряд исследователей, опираясь на результаты молекулярно-динамических симуляций и среднеполевых исследований, предлагают учитывать опосредованные растворителем сложные неэлектростатические взаимодействия между ионами при помощи мягкого и короткодействующего потенциала Юкавы, $U_{\text{пр}}$ [59–67]. Простейшая форма парного потенциала $U_{\text{пр}}$, предложена в работах [59, 60]:

$$U_{\text{пр}}/k_{\text{B}}T = Cl_{\text{n}}\exp\big(-\kappa(r - l_{\text{n}})\big)/r, \tag{4}$$

где параметр κ представляет определяемую структурой растворителя обратную длину экранирования потенциала $U_{\text{пр}}$. Константу C принимают равной $C_{++} = (1 + \alpha)(1 + \alpha)$, $C_{--} = (1 - \alpha)(1 - \alpha)$ и $C_{+-} = -(1 + \alpha)(1 - \alpha)$ соответственно для взаимодействий между двумя катионами и двумя анионами, а также между катионом и анионом. Представленные формулой (4) взаимодействия оказываются отталкивающими для идентичных ионов и притягивающими для ионов противоположного знака. Они затухают на расстояниях κ^{-1}, примерно равных размеру молекулы растворителя [60]. Параметр α, который определяет ионную специфичность потенциала $U_{\text{пр}}$, варьируют в пределах $|\alpha| \leq 1$, что позволяет усилить, ослабить или полностью выключить опосредованные растворителем взаимодействия между ионами того или иного вида. Более того, каждая пара ион-ион и ион-макроион может быть представлена своей собственной индивидуальной силой взаимодействия. Параметр l_{n} задает расстояние, на котором взаимодействия между парами ионов равны $k_{\text{B}}T$. Используя потенциалы с различными предэкспоненциальными коэффициентами и радиусами экранирования, можно сконструировать более сложные формы неэлектростатического потенциала. Подробная информация о модели с взаимодействиями посредством потенциала Юкавы содержится в работах [59–62].

По аналогии с электростатическим определяют и безразмерный неэлектростатический потенциал ψ_{n}, поведение которого в каждой точке раствора

электролита подчиняется дифференциальному уравнению Гельмгольца:

$$\nabla^2\psi_{\mathrm{n}}(\mathbf{r}) - \kappa^2\psi_{\mathrm{n}}(\mathbf{r}) = -4\pi l_{\mathrm{n}}\mathrm{e}^{\kappa l_{\mathrm{n}}}\big((1+\alpha)(n_+(\mathbf{r}) - n_0) - (1-\alpha)(n_-(\mathbf{r}) - n_0)\big). \qquad (5)$$

Уравнения (2) и (5) составляют основу модели (ее называют моделью Пуассона–Гельмгольца–Больцмана (ПГБ)), в которой при одновременном действии кулоновских и некулоновских сил в условиях термодинамического равновесия распределение Больцмана (3) для локальных концентраций ионов в положении **r** принимает вид, учитывающий вклад обеих силовых составляющих:

$$n_\pm(\mathbf{r}) = n_{\pm 0}\exp\Big(\mp\big(\psi_{\mathrm{e}}(\mathbf{r}) + \psi_{\mathrm{n}}(\mathbf{r})\big) - \alpha\psi_{\mathrm{n}}(\mathbf{r})\Big). \qquad (6)$$

Цель нашей работы состоит в тщательном исследовании с привлечением ПГБ модели структурных особенностей ДЭС, формирующегося на границе слабозаряженных сферических частиц с раствором одновалентного электролита. Отметим несколько причин интереса к данной модели. Во-первых, она сохраняет математическую простоту модели Пуасссона–Больцмана и, следовательно, допускает возможность аналитического решения. Во-вторых, аналитическое решение позволит предсказать условия, в которых может в реальных экспериментах проявиться немонотонное распределение электростатического потенциала в ДЭС. В-третьих, модель ПГБ нечасто применялась для исследования ДЭС сферических частиц.

Статья организована следующим образом. В разделе 2 будет описано решение линеаризованной системы дифференциальных Ур. (2) и (5) применительно к сферическим частицам. В разделе 3 будет установлена взаимосвязь между ключевыми параметрами модели для условий возникновения инверсии и реверсии эффективного потенциала сферических частиц. В разделе 4 приводятся соотношения для потенциала нулевого заряда в условиях действия сил, описываемых потенциалом Юкава. В разделе 5 приведены основные выводы работы.

2. АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ПГБ

Представим, что одиночная сферическая частица радиуса a помещена в водный раствор одновалентного электролита с точечными размерами ионов. Для определенности примем, что частица заряжена положительно, и заряд равномерно распределен по ее поверхности. Полагаем, что между ионами, а также между ионами и частицей действуют кулоновские (1) и неэлектростатические силы (4). Подставляя Ур. (6), характеризующие распределения ионов, в Ур. (2) и (5), получаем два связанных дифференциальных уравнения второго порядка, которые описывают распределение потенциалов $\psi_e(r)$ и $\psi_n(r)$ вокруг сферической частицы в растворе 1 : 1-электролита:

$$\frac{d^2\psi_e(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\psi_e(r)}{dr}=8\pi l_e n_0 e^{-\alpha\psi_n(r)}\sinh\big(\psi_e(r)+\psi_n(r)\big), \tag{7а}$$

$$\frac{d^2\psi_n(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\psi_n(r)}{dr}-\kappa^2\psi_n(r)=$$

$$8\pi l_n e^{\kappa l_n} n_0\big[e^{-\alpha\psi_n(r)}\big[\sinh\big(\psi_e(r)+\psi_n(r)\big)-\alpha\cosh\big(\psi_e(r)+\psi_n(r)\big)\big]+\alpha\big]. \tag{7б}$$

РешениеУр. (7) проводим при следующих граничных условиях:

$$-\left.\frac{d\psi_e(r)}{dr}\right|_{r=a}=4\pi l_e\left(\frac{\sigma_e}{e}\right), \tag{8а}$$

$$-\left.\frac{d\psi_n(r)}{dr}\right|_{r=a}=4\pi l_n\sigma_n\exp(\kappa l_n), \tag{8б}$$

$$\lim_{r\to\infty}\psi_e(r)=\lim_{r\to\infty}\psi_n(r)=0. \tag{8в}$$

Согласно условиям (8а) и (8б), на поверхности частицы поддерживаются постоянными соответственно плотность электрического заряда, σ_e (далее под символом σ_e будем понимать отношение $\frac{\sigma_e}{e}$), а также плотность источника неэлектростатических сил, σ_n.

Далее пренебрегаем специфичностью ионов ($\alpha = 0$), что дает $C_{++} = C_{--} = -C_{+-} = 1$ и независимость $|U_{np}|$ от типа иона. Линеаризуем Ур. (7), полагая, что потенциалы ψ_e и ψ_n

малы: $|\psi_e(r)| \ll 1$ и $|\psi_n(r)| \ll 1$. В результате получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{d^2\psi_e(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi_e(r)}{dr} = \kappa_e^2\big(\psi_e(r) + \psi_n(r)\big), \tag{9а}$$

$$\frac{d^2\psi_n(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi_n(r)}{dr} - \kappa^2\psi_n(r) = \kappa_n^2\big(\psi_e(r) + \psi_n(r)\big), \tag{9б}$$

где $\kappa_e^2 = 8\pi l_e n_0$, а $\kappa_n^2 = 8\pi l_n e^{\kappa l_n} n_0$. Поиск частных решений системы (9) проводим в форме (10)

$$\psi_e(r) = \psi_{e0}\frac{\exp\big(-w(r-a)\big)}{r/a}, \tag{10а}$$

$$\psi_n(r) = \psi_{n0}\frac{\exp\big(-w(r-a)\big)}{r/a}, \tag{10б}$$

где ψ_{e0} и ψ_{n0} – постоянные, а параметр w представляет корни характеристического уравнения, соответствующего системе (9):

$$w^4 - (\kappa_e^2 + \kappa^2 + \kappa_n^2)w^2 + \kappa_e^2\kappa^2 = 0. \tag{11}$$

Из четырех корней Ур. (11) оставляем два положительных w_1 и w_2, которые удовлетворяют условиям (8в):

$$w_1 = \sqrt{\frac{(\kappa_e^2 + \kappa^2 + \kappa_n^2)}{2} + \sqrt{\left(\frac{(\kappa_e^2 + \kappa^2 + \kappa_n^2)}{2}\right)^2 - \kappa_e^2\kappa^2}}, \tag{12а}$$

$$w_2 = \sqrt{\frac{(\kappa_e^2 + \kappa^2 + \kappa_n^2)}{2} - \sqrt{\left(\frac{(\kappa_e^2 + \kappa^2 + \kappa_n^2)}{2}\right)^2 - \kappa_e^2\kappa^2}}. \tag{12б}$$

Полученные частные решения, а также соотношения (13) между потенциалами ψ_e и ψ_n:

$$\psi_n = \psi_e\frac{w^2 - \kappa_e^2}{\kappa_e^2}, \tag{13}$$

позволяют построить общее решение системы (9):

$$\psi_e(r) = \psi_{e1}\frac{e^{-w_1(r-a)}}{r/a} + \psi_{e2}\frac{e^{-w_2(r-a)}}{r/a}, \tag{14а}$$

$$\psi_{\mathrm{n}}(r) = \psi_{\mathrm{e}1}\frac{(w_1^2 - \kappa_{\mathrm{e}}^2)}{\kappa_{\mathrm{e}}^2}\frac{\mathrm{e}^{-w_1(r-a)}}{r/a} + \psi_{\mathrm{e}2}\frac{(w_2^2 - \kappa_{\mathrm{e}}^2)}{\kappa_{\mathrm{e}}^2}\frac{\mathrm{e}^{-w_2(r-a)}}{r/a}. \qquad (14б)$$

Значения коэффициентов $\psi_{\mathrm{e}i}$ определяем из граничных условий (8а) и (8б):

$$\psi_{\mathrm{e}1}(r) = \frac{4\pi a}{w_2^2 - w_1^2}\frac{l_{\mathrm{e}}\sigma_{\mathrm{e}}(w_2^2 - \kappa_{\mathrm{e}}^2) - l_{\mathrm{n}}\sigma_{\mathrm{n}}\kappa_{\mathrm{e}}^2\mathrm{e}^{\kappa l_{\mathrm{n}}}}{1 + w_1 a}, \qquad (15а)$$

$$\psi_{\mathrm{e}2}(r) = -\frac{4\pi a}{w_2^2 - w_1^2}\frac{l_{\mathrm{e}}\sigma_{\mathrm{e}}(w_1^2 - \kappa_{\mathrm{e}}^2) - l_{\mathrm{n}}\sigma_{\mathrm{n}}\kappa_{\mathrm{e}}^2\mathrm{e}^{\kappa l_{\mathrm{n}}}}{1 + w_2 a}. \qquad (15б)$$

В пределе $a \to \infty$ при $\alpha = 0$ решение системы (9) сводится к полученному ранее *Bohinc* et al [60] для плоской поверхности. Чтобы численно решить Ур. (14) и (15), необходимо задать значения параметров потенциала Юкавы. В литературе, посвященной теоретическим исследованиям неэлектростатических взаимодействий [59–64], значение l_{n} варьируют от 0 (полное отсутствие неэлектростатических взаимодействий) до 1 нм (сильное межионное неэлектростатическое взаимодействие, характерное для водных растворов). При расчетах мы используем значения $l_{\mathrm{n}} \approx 0.3$ нм и $\kappa^{-1} \approx 0.3$ нм, которые были приведены в работе [6] при оценке сил гидратации между двумя плоскими амфифильными поверхностями и ранее использованы в работах [59–62].

На Рис. 1 и 2 показаны зависимости w_1 и w_2 от концентрации раствора электролита.

Рис. 1. Зависимость значений корней w_1 (*1*) и w_2 (*2*) характеристического Ур. (11) от концентрации раствора электролита. $l_{\mathrm{e}} = 0.7$ нм, $l_{\mathrm{n}} = 0.3$ нм и $\kappa^{-1} = 0.3$ нм.

Рис. 2. Зависимость κ_{e}^2 (*1*) и w_2^2 (*2*) от концентрации раствора электролита. $l_{\mathrm{e}} = 0.7$ нм, $l_{\mathrm{n}} = 0.3$ нм и $\kappa^{-1} = 0.3$ нм.

Отмечаем, что с уменьшением концентрации $w_1^2 \to \kappa^2$ (Рис. 1), а $w_2^2 \to \kappa_e^2$ (Рис. 2). На Рис. 3 приведены профили электростатического потенциала $\psi_e(r)$, рассчитанные по формулам (14а) и (15) для сферической частицы радиусом 5 нм, окруженной 0.1 М раствором одновалентного электролита, при плотности источника неэлектростатических сил на поверхности частицы σ_n= 1 нм$^{-2}$ и плотности электрического заряда σ_e = 0.01–0.15 нм$^{-2}$.

Рис. 3. Профили электростатического потенциала на границе раствора одновалентного электролита концентрации 0.1 М с частицей радиусом 5 нм при постоянной плотности источника неэлектростатических сил σ_n= 1 нм$^{-2}$ для σ_e= 0.01 (*1*), 0.05 (*2*), 0.08 (*3*), 0.10 (*4*) и 0.15 нм$^{-2}$ (*5*). l_e = 0.7 нм, l_n = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм.

Выделим следующие особенности профилей $\psi_e(r)$. Во-первых, при значениях поверхностной плотности заряда (σ_e = 0.15 нм$^{-2}$) наблюдаем монотонный характер уменьшения положительного электростатического потенциала по мере удаления от поверхности частицы (кривая *5*). Нейтрализация заряда частицы происходит в полном соответствии с моделью ПБ. Во-вторых, при уменьшении плотности σ_e монотонное изменение профиля сменяется немонотонным. В частности, профили, представленные на Рис. 3 кривыми *3* и *4*, стартуя от положительных значений $\psi_e(a)$, сначала уменьшаются, пересекают ось абсцисс при некотором r (= r*): $\psi_e(r^*)$ = 0, достигают минимума, где $\psi_e(r > r^*)$ < 0, после чего устремляются к нулю: $\psi_e(r \to \infty)$ = 0. На расстояниях от поверхности, превышающих r* потенциал становится отрицательным. Таким образом, в модели ПГБ (в отличие от модели ПБ) электростатический потенциал может изменять знак на противоположный относительно знака на поверхности частицы. Смена знака

потенциала на некотором расстоянии от заряженной поверхности влечет за собой и инверсию заряда. В-третьих, при фиксированной плотности источника неэлектростатических сил смена знака электрического потенциала происходит, когда плотность поверхностного заряда сферических частиц удовлетворяет условию: $\sigma_{\min} < \sigma_e < \sigma_{\max}$. Когда $\sigma_e > \sigma_{\max}$, электростатический потенциал монотонно падает, оставаясь всегда положительным (кривая *5*). Когда $\sigma_e < \sigma_{\min}$, потенциал оказывается отрицательным уже при $r = a$ (Рис. 3, кривые *1* и 2, Рис. 4), что должно сигнализировать об обращении знака эффективного электрокинетического потенциала и изменении направления движения частицы во внешнем электрическом поле.

Рис. 4. Зависимость электростатического потенциала на поверхности частицы от плотности поверхностного заряда. Концентрация раствора 1 : 1 электролита 0.1 М. $l_e = 0.7$ нм, $l_n = 0.3$ нм и $\kappa^{-1} = 0.3$ нм.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что по мере повышения плотности электрического заряда на поверхности частицы при неизменной плотности источника некулоновских сил обращение заряда должно исчезать. Понять это можно следующим образом. Чтобы обеспечить обращение эффективного заряда, необходимо иметь избыточное количество противоионов в окрестности частицы. Этот избыток создается за счет действия неэлектростатических сил. Когда σ_e растет, а σ_n остается неизменной, для полной компенсации поверхностного заряда требуется все большее количество противоионов, обеспечить которое фиксированная плотность источника уже не может. Отметим, что в случае асимметричных по размеру одновалентных ионов с малыми противоионами изменение заряда также происходит в интервале зарядов $\sigma_e \in (0,$

σ_{crit}]. В этом случае величина σ_{crit} аналогична σ_{min}.

3. УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ИНВЕРСИИ И ОБРАЩЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Теперь определим значения $\sigma_{\min}$ и $\sigma_{\max}$. Для этого воспользуемся условием инверсии, согласно которому потенциал обращается в нуль при $r = r^*$:

$$\psi_{\mathrm{e}}(r^*) = \psi_{\mathrm{e}1}\frac{\exp\left(-w_1(r^*-a)\right)}{r^*/a} + \psi_{\mathrm{e}2}\frac{\exp\left(-w_2(r^*-a)\right)}{r^*/a} = 0. \tag{16}$$

Из равенства (16) находим расстояние r^*:

$$r^* = a - \frac{1}{w_1 - w_2}\ln\left(-\frac{\psi_{\mathrm{e}2}}{\psi_{\mathrm{e}1}}\right). \tag{17}$$

По условию задачи значение r^* должно находиться в пределах $a \le r^* < \infty$, из чего следует, что инверсия потенциала будет происходить тогда, когда отношение коэффициентов $\psi_{\mathrm{e}1}$ и $\psi_{\mathrm{e}2}$ удовлетворяет неравенству:

$$0 < -\frac{\psi_{\mathrm{e}2}}{\psi_{\mathrm{e}1}} \le 1. \tag{18}$$

Подставляя в (18) значения $\psi_{\mathrm{e}1}$ и $\psi_{\mathrm{e}2}$ из формул (15а) и (15б), получаем соотношение между плотностью поверхностного заряда и плотностью поверхностного источника неэлектростатических сил, при котором можно наблюдать инверсию электрического потенциала частицы:

$$\frac{l_{\mathrm{n}}}{l_{\mathrm{e}}}\frac{\kappa_{\mathrm{e}}^2 \mathrm{e}^{\kappa l_{\mathrm{n}}}}{\left(w_1^2 - \kappa_{\mathrm{e}}^2 + (w_2 + a^{-1})(w_1 + w_2)\right)} \le \frac{\sigma_{\mathrm{e}}}{\sigma_{\mathrm{n}}} < \frac{l_{\mathrm{n}}}{l_{\mathrm{e}}}\frac{\kappa_{\mathrm{e}}^2 \mathrm{e}^{\kappa l_{\mathrm{n}}}}{(w_1^2 - \kappa_{\mathrm{e}}^2)} \tag{19а}$$

или

$$\frac{\kappa_{\mathrm{n}}^2}{w_1^2 - \kappa_{\mathrm{e}}^2 + (w_2 + a^{-1})(w_1 + w_2)} \le \frac{\sigma_{\mathrm{e}}}{\sigma_{\mathrm{n}}} < \frac{\kappa_{\mathrm{n}}^2}{w_1^2 - \kappa_{\mathrm{e}}^2}. \tag{19б}$$

Из соотношений (19) находим, что границы $\sigma_{\min}$ и $\sigma_{\max}$, в пределах которых имеет место инверсия, определяются по формулам:

$$\sigma_{\min} = \frac{\kappa_n^2 \sigma_n}{w_1^2 - \kappa_e^2 + (w_2 + a^{-1})(w_1 + w_2)}, \tag{20а}$$

$$\sigma_{\max} = \frac{\kappa_n^2 \sigma_n}{w_1^2 - \kappa_e^2}, \tag{20б}$$

$$\lim_{n_0 \to 0} \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_n} \right) = \frac{\kappa_n^2}{\kappa^2} = \frac{8\pi l_n e^{\kappa l_n} n_0}{\kappa^2}. \tag{20в}$$

Полученные формулы указывают на следующее: 1) между величинами $\sigma_{\min}$ и $\sigma_{\max}$, с одной стороны, и σ_n, с другой, существует пропорциональная зависимость (формулы 20а, 20б); 2) по мере роста радиуса частиц $\sigma_{\max}$ не изменяется (20б), а $\sigma_{\min}$ растет к некоторому предельному значению (20а); 3) в пределе малых концентраций раствора величина $\sigma_{\max}$ изменяется пропорционально концентрации (формула (20в)).

Анализируя приведенные на Рис. 5 результаты расчетов отношений $\frac{\sigma_{\min}}{\sigma_n}$ (кривые *1–3*) и $\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_n}$ (кривая *4*) в функции концентрации раствора электролита для частиц радиусом 1 (*1*), 5 (*2*) и ∞ нм (*3*), приходим к следующим выводам. 1. Смену знака эффективного потенциала макроиона можно наблюдать в растворах, концентрация электролита в которых превышает некоторую величину C_{crit}, зависящую от размера частиц и отношения $\frac{\sigma_e}{\sigma_n}$. 2. Концентрация C_{crit} увеличивается по мере уменьшения размера макроиона (при фиксированном значении $\frac{\sigma_{\min}}{\sigma_n}$). Наиболее заметно различаются положения кривых *1* и *2*, соответствующих 1- и 5-и нм частицам. 3. По положению кривых можно судить о том, при какой концентрации раствора следует ожидать появления обращения заряда для частиц определенного размера с поверхностными характеристиками σ_e и σ_n.

Рис. 5. Изменение рассчитанных по формулам (20) отношений $\frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\mathrm{n}}}$ (*1–3*) и $\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\mathrm{n}}}$ (*4*) в функции концентрации раствора электролита для частиц радиусом a = 1 (*1*), 5 (*2*) и ∞ нм (*3*). l_{e} = 0.7 нм, l_{n} = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм.

4. ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

Рассмотрим далее электростатический потенциал при нулевой плотности поверхностного заряда макроиона (так называемый потенциал нулевого заряда (ПНЗ)), который является важной характеристикой ДЭС. Явную формулу для расчета электростатического потенциала на поверхности незаряженной частицы получаем, полагая σ_{e} = 0 в Ур. (14а) и (15):

$$\psi_{\mathrm{e}}(r = a, \sigma_{\mathrm{e}} = 0) = -\frac{4\pi a^2 l_{\mathrm{n}} \kappa_{\mathrm{e}}^2 \mathrm{e}^{\kappa l_{\mathrm{n}}} \sigma_{\mathrm{n}}}{(w_1 + w_2)(1 + w_1 a)(1 + w_2 a)}. \tag{21}$$

Из формулы (21) с учетом соотношений (12) находим и потенциал НЗ для плоской стенки ($a \to \infty$)

$$\psi_{\mathrm{e}}(\sigma_{\mathrm{e}} = 0) = -\frac{4\pi l_{\mathrm{n}} \kappa_{\mathrm{e}}^2 \mathrm{e}^{\kappa l_{\mathrm{n}}} \sigma_{\mathrm{n}}}{(w_1 + w_2) w_1 w_2}. \tag{22}$$

Полученные соотношения (21) и (22) показывают, что потенциал НЗ возникает сразу, как только начинают действовать неэлектростатические силы. Значения $\psi_{\mathrm{e}}(r = a, \sigma_{\mathrm{e}} = 0)$ определяются параметрами потенциалов (1) и (4) и изменяются пропорционально поверхностной плотности источника неэлектростатических сил σ_{n}. Знак σ_{n} задает направление отклонения потенциала от нулевого значения. При положительных значениях плотности источника анионы накапливаются у макроиона, при отрицательных – катионы. Интересно отметить, что в рассматриваемой нами модели потенциал нулевого заряда, определяемый параметрами потенциала Юкавы (формула (21)), будет добавляться к «кулоновской» составляющей. Следовательно, при отрицательных значениях σ_{n},

величина $\psi_e(r = a, \sigma_e = 0)$ будет положительной, что для положительно заряженных макроионов повлечет увеличение потенциала на поверхности, т.е. в условиях, когда неэлектростатические взаимодействия благоприятствуют катионам, последние будут накапливаться в двойном слое, несмотря на отталкивание со стороны положительно заряженных частиц.

Возникновение ПНЗ хорошо известно и было изучено с помощью различных подходов [68, 69]. В настоящее время в значительной степени доминирует мнение о том, что ПНЗ есть следствие асимметрии размеров ионов в EDL. Авторы работы [70] изучили влияние размера и заряда катионов и анионов на структуру ДЭС в примитивной модельной системе и установили, что способность ионов меньшего размера подходить ближе к заряженной поверхности макроиона по сравнению с более крупными приводит к разделению зарядов. При этом потенциал $\psi_e(\sigma_e = 0)$ увеличивается пропорционально отношению диаметров противоионов, что напоминает установленную нами пропорционаяльную зависимость между $\psi_e(\sigma_e = 0)$ и поверхностной плотностью источника неэлектростатических взаимодействий. Ненулевой потенциал НЗ возникает и в ситуации, когда ионы имеют одинаковый диаметр, но разный заряд. Эффекты размера и заряда могут как усиливать, так и ослаблять друг друга [70].

Рис. 6. Зависимость потенциала нулевого заряда для частиц радиусом 1 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*) и 100 нм (*4*) от концентрации объемного раствора электролита. l_e = 0.7 нм, l_n = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм, σ_n= 0.5 нм$^{-2}$.

На Рис. 6 представлена зависимость потенциала НЗ от концентрации раствора 1 :1 электролита для сферических частиц диаметром 1, 5, 10 и 100 нм при фиксированной плотности источника неэлектростатических взаимодействий (σ_n = 0.5 нм$^{-2}$). Рисунок

отражает несколько важных моментов. Первый, при положительных значениях σ_n потенциал НЗ растет по абсолютной величине при увеличении концентрации раствора электролита. В области малых концентраций раствора наблюдается быстрый рост ПНЗ. Второе, для частиц большего размера при прочих равных условиях потенциал НЗ по абсолютной величине оказывается выше. Третье, приведенные на Рис. 6 графики $\psi_e(r = a, \sigma_e = 0)$ показывают качественно сходную зависимость ПНЗ от концентрации одновалентного электролита, полученную ранее в работах [70] для асимметричных по размеру ионов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование свойств двойного электрического слоя, формирующегося вблизи одиночной слабозаряженной сферической частицы, окруженной раствором 1 : 1 электролита, проведено с привлечением линеаризованной модели Пуассона–Гельмгольца–Больцмана, в которой взаимодействия между двумя ионами в растворе, а также между ионами и частицей разделяются на кулоновские и некулоновские (последние задаются потенциалом Юкавы). Получены математические выражения для профилей электростатического и неэлектростатического потенциалов около частицы в функции основных параметров модели. Установлено, что в зависимости от условий (от значений ключевых параметров) профили электростатического потенциала могут быть как монотонными, так и немонотонными. Последние возникают при смене знака электростатического потенциала. Тем самым доказывается, что модель ПГБ способна предсказывать хорошо известные явления инверсии и обращения заряда частицы. Полученные в работе формулы (19) и (20) определяют условия, при которых наступает инверсия и обращение знака электрического потенциала. Установлена зависимость (формула (21)) потенциала нулевого заряда от размера частиц, концентрации раствора

одновалентного электролита и поверхностной плотности источника некулоновских сил.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В работе отсутствуют исследования человека и животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. NY: Elsevier, 1948.
2. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967. [*Delahay P.* Double Layer and Electrode Kinetics. NY: Interscience Publ., 1965.]
3. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. [*Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M.* Surface Forces. NY: Spinger, 1987.]
4. *Lyklema J.* Fundamentals of Interface and Colloid Science. San Diego: Elsevier Academic Press, 2005. Vol. 2. Chapter 3.
5. *Markovich T., Andelman D., Podgornik R.* Charged membranes: Poisson–Boltzmann theory. The DLVO paradigm, and beyond. In: Handbook of Lipid Membranes. Molecular, Functional, and Materials Aspects. Eds by Safinya C. R., Rädler J. O. CRC Press 2021, Chapter 6.
6. *Israelashvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. Third edition. Amsterdam: Elsevier, 2011.
7. *Wu J.* Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 12. P. 10821−10859. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00097
8. *Fleischmann S., Mitchell J.B., Wang R., Zhan Ch., Jiang D., Presser V., Augustyn V.* Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 14. P. 6738−6782. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170
9. *Henrique F., Zuk P.J., Gupta A.* Charging dynamics of electrical double layers inside a cylindrical pore: predicting the effects of arbitrary pore size // Soft Matter. 2022. V. 18. № 1. P. 198–213.

https://doi.org/10.1039/D1SM01239H

10. *Rajan A.G., Martirez J.M.P., Carter E.A.* Why do we use the materials and operating conditions we use for heterogeneous (photo)electrochemical water splitting? // ACS Catalysis. 2020. V. 10. № 19. P. 11177–11234. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01862
11. *Biesheuvel P., Bazant M.* Nonlinear dynamics of capacitive charging and desalination by porous electrodes // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. № 3. P. 031502. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.031502
12. *Levin Y.* Electrostatic correlations: from plasma to biology // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65. № 11. P. 1577–1632. https://doi.org/10.1088/0034-4885/65/11/201
13. *Grosberg A.Y., Nguyen T.T., Shklovskii B I.* Colloquium: The physics of charge inversion in chemical and biological systems // Rev. Modern Phys. 2002. V. 74. № 2. P. 329–345. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.329
14. *Quezada-Pérez M., González-Tovar E., Martín-Molina A., Lozada-Cassou M., Hidalgo-Álvarez R.* Overcharging in colloids: beyond the Poisson–Boltzmann approach // ChemPhysChem. 2003. V. 4. № 3. P. 234–248. https://doi.org/10.1002/cphc.200390040
15. *Lyklema J.* Overcharging, charge reversal: Chemistry or physics? // Colloids Surf. A 2006. V. 291. № 1–3. P. 3–12. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.043
16. *Strauss U.P., Gershfeld N.L., Spiera H.* Charge reversal of cationic poly-4-vinylpyridine derivatives in KBr solutions // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 23. P. 5909–5911. https://doi.org/10.1021/ja01652a004

17. *Elimelech M., O'Melia C.R.* Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media // Environ. Sci. Technol. 1990. V. 24. № 10. P. 1528–1536. https://doi.org/10.1021/es00080a012
18. *Martín-Molina A., Quezada-Pérez M., Galisteo-González F., Hidalgo-Álvarez R.* Looking into overcharging in model colloids through electrophoresis: Asymmetric electrolytes // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 9. P. 4183–4189. https://doi.org/10.1063/1.1540631
19. *Quesada-Pérez M., González-Tovar E., Martín-Molina A., Lozada-Cassou M., Hidalgo-Álvarez R.* Ion size correlations and charge reversal in real colloids // Colloids Surf. A 2005. V. 267. № 1–3. P. 24–30. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.034
20. *Besteman K., Zevenbergen M.A.G., Heering H.A., Lemay S.G.* Direct observation of charge inversion by multivalent ions as a universal electrostatic phenomenon // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 17. P. 170802. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.170802
21. *Besteman K., Zevenbergen M.A.G., Lemay S.* Charge inversion by multivalent ions: Dependence on dielectric constant and surface-charge density // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. № 6. P. 061501. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.061501
22. *Besteman K., van Eijk K., Lemay S.G.* Charge inversion accompanies DNA condensation by multivalent ions // Nat. Phys. 2007. V. 3. P. 641–644. https://doi.org/10.1038/nphys697
23. *Vaknin D., Kruger P., Losche M.* Anomalous X-ray reflectivity characterization of ion distribution at biomimetic membranes // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 17. P. 178102. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.178102

24. *Pittler J., Bu W., Vaknin D., Travesset A., McGillivray D.J., Lo¨sche M.* Charge inversion at minute electrolyte concentrations // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. № 4. P. 046102. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.046102
25. *Radeva T.* Physical Chemistry of Polyelectrolytes. NY: Marcel Dekker, 2001.
26. *Ladam G., Schaad P., Voegel J.C., Schaaf P., Decher G., Cuisinier F.* In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers // Langmuir 2000. V. 16. № 3. P. 1249–1255. https://doi.org/10.1021/la990650k
27. *Paton-Morales P., Talens-Alesson F.I.* Effect of competitive adsorption of Zn^{2+} on the flocculation of Lauryl Sulfate micelles by Al^{3+} // Langmuir 2002. V. 18. № 22. P. 8295–8301. https://doi.org/10.1021/la0200820
28. *Gelbart W.M., Bruinsma R.F., Pincus P.A., Parsegian V.A.* DNA-inspired electrostatics // Phys. Today 2000. V. 53. № 9. P. 38–44. https://doi.org/10.1063/1.1325230
29. *Attard P.* Ion condensation in the electric double layer and the corresponding Poisson-Boltzmann effective surface charge // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 38. P. 14174–14181. https://doi.org/10.1021/j100038a060
30. *Tanaka V., Grosberg A.Y.* Giant charge inversion of a macroion due to multivalent counterions and monovalent coions: Molecular dynamics study // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 1. P. 567–574. https://doi.org/10.1063/1.1377033
31. *Terao T., Nakayama T.* Charge inversion of colloidal particles in an aqueous solution: Screening by multivalent ions // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. № 4. P. 041401. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.041401

32. *Jiménez-Ángeles F., Lozada-Cassou M.* A Model macroion solution next to a charged wall: overcharging, charge reversal, and charge inversion by macroions // J. Phys. Chem. B 2004. V. 108. № 22. P. 7286–7296.
https://doi.org/10.1021/jp036464b
33. *Semenov I., Raafatnia S., Sega M., Lobaskin V., Holm C., Kremer F.* Electrophoretic mobility and charge inversion of a colloidal particle studied by single-colloid electrophoresis and molecular dynamics simulations // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 022302.
https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.022302
34. *Nguyen T. T., Grosberg A. Y., Shklovskii B. I.* Macroions in salty water with multivalent ions: Giant inversion of charge // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 7. P. 1568–1571.
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1568
35. *Kjellander R.* Ion-ion correlations and effective charges in electrolyte and macroion systems // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 6. P. 894–904.
https://doi.org/10.1002/bbpc.19961000635
36. *Lozada-Cassou M., Saavedra-Barrera R., Henderson D.* The application of the hypernetted chain approximation to the electrical double layer: Comparison with Monte Carlo results for symmetric salts // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 10. P. 5150–5156.
https://doi.org/10.1063/1.443691
37. *González-Tovar E., Lozada-Cassou M.* The spherical double layer: A hypernetted chain mean spherical approximation calculation for a model spherical colloid particle // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 9. P. 3761–3768.
https://doi.org/10.1021/j100346a076
38. *Torrie G.M., Valleau J.P.* Electrical double layers. 4. Limitations of the Gouy-Chapman theory // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 16. P. 3251–3257.

https://doi.org/10.1021/j100213a035

39. *Das T., Bratko D., Bhuiyan L.B., Outhwaite C.W.* Polyelectrolyte solutions containing mixed valency ions in the cell model: A simulation and modified Poisson–Boltzmann study // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 21. P. 9197–9207.
https://doi.org/10.1063/1.475211

40. *Vlachy V.* Ionic effects beyond Poisson–Boltzmann theory // Annu. Rev. Phys. Chem. 1999. V. 50. P. 145–165.
https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.50.1.145

41. *Li Z., Wu J.* Density-functional theory for the structures and thermodynamic properties of highly asymmetric electrolyte and neutral component mixtures // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. № 3. P. 031109.
https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.031109

42. *Henderson D., Lamperski S., Jin Z., Wu J.* Density functional study of the electric double layer formed by a high density electrolyte // J. Phys. Chem. B 2011. V. 115. № 44. P. 12911–12911.
https://doi.org/10.1021/jp2078105

43. *Lee J.W., Nilson R.H., Templeton J.A., Griffiths S.K., Kung A., Wong B.M.* Comparison of molecular dynamics with classical density functional and Poisson–Boltzmann theories of the electric double layer in nanochannels // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8. № 6. P. 2012–2022.
https://doi.org/10.1021/ct3001156

44. *Jiménez-Ángeles F., Lozada-Cassou M.* On the regimes of charge reversal // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 17. P. 174701.
https://doi.org/10.1063/1.2911923

45. *Torrie G., Valleau J.* Electrical double layers. I. Monte Carlo study of a uniformly charged surface // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 11. P. 5807–5816. https://doi.org/10.1063/1.440065

46. *Valleau J.P., Torrie G.M.* The electrical double layer. V. Asymmetric ion–wall interactions // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6291–6296. https://doi.org/10.1063/1.447535

47. *Henderson D., Boda D.* Insights from theory and simulation on the electrical double layer // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 20. P. 3822–3830. https://doi.org/10.1039/B815946G

48. *Boda D., Fawcett W. R., Henderson D., Sokołowski S.* Monte Carlo, density functional theory, and Poisson–Boltzmann theory study of the structure of an electrolyte near an electrode // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 16. P. 7170–7176. https://doi.org/10.1063/1.1464826

49. *Martín-Molina A., Maroto-Centeno J.A., Hidalgo-Alvarez R., Quesada-Pérez M.* Charge reversal in real colloids: Experiments, theory and simulations // Colloids Surf. A 2008. V. 319. № 1–3. P. 103–108. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.09.041

50. *Crozier P.S., Rowley R.L., Henderson D.* Molecular dynamics simulations of ion size effects on the fluid structure of aqueous electrolyte systems between charged model electrodes // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 17. P. 7513–7517. https://doi.org/10.1063/1.1362290

51. *Messina R., González-Tovar E., Lozada-Cassou M., Holm C.* Overcharging: The crucial role of excluded volume // Europhys. Lett. _2002. V. 60. № 3. P. 383–389. https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00275-y

52. *Kubíčková A., Kˇrížek T., Coufal P., Vazdar M., Wernersson E., Heyda J., Jungwirth P.* Overcharging in biological systems: Reversal of electrophoretic mobility of aqueous polyaspartate by multivalent cations // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 18. P. 186101. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.186101

53. *Bazant M.Z.; Storey B.D.; Kornyshev A.A.* Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. № 4. P. 046102. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.046102

54. *Storey B.D.; Bazant M.Z.* Effects of electrostatic correlations on electrokinetic phenomena // Phys. Rev. E. 2012. V. 86. № 5. P. 056303. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.056303

55. *de Souza J.P., Bazant M.Z.* Continuum theory of electrostatic correlations at charged surfaces // J. Phys. Chem. C 2020. V. 124. № 21. P. 11414−11421. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01261

56. *Parsons D.F., Ninham B.W.* Surface charge reversal and hydration forces explained by ionic dispersion forces and surface hydration // Colloids Surf. A. 2011. V. 383. № 1–3. P. 2–9. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.025

57. *Parsons D.F., Ninham B.W.* Charge reversal of surfaces in divalent electrolytes: The role of ionic dispersion interactions // Langmuir 2010. V. 26. № 9. P. 6430–6436. https://doi.org/10.1021/la9041265

58. *Tavares F.W., Bostrom M., Lima E.R.A., Biscaia E.C.Jr.* Ion-specific thermodynamic properties of colloids and proteins // Fluid Phase Equilibria 2010. V. 296. № 2. P. 99–105. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.031

59. *Bohinc K., Shrestha A., May S.* The Poisson-Helmholtz-Boltzmann model // Eur. Phys. J. E 2011. V. 34. № 10. P. 108. https://doi.org/10.1140/epje/i2011-11108-6

60. *Bohinc K., Shrestha A., Brumen M., May S.* Poisson-Helmholtz-Boltzmann model of the electric double layer: Analysis of monovalent ionic mixtures // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. № 3. P. 031130.
https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.031130
61. *Zhao H.* Influence of nonelectrostatic ion-ion interactions on double-layer capacitance // Phys. Rev. E. 2012. V. 86. № 5. P. 051502.
https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.051502
62. *Brown M,A., Bossa G.V., May S.* Emergence of a Stern layer from the incorporation of hydration interactions into the Gouy−Chapman model of the electrical double layer // Langmuir 2015. V. 31. № 42. P. 11477−11483.
https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02389
63. *Goswami P., Dhar J., Ghosh U., Chakraborty S.* Solvent-mediated non-electrostatic ion-ion interactions predicting anomalies in electrophoresis // Electrophoresis 2014. V. 38. № 5. P. 712–719.
https://doi.org/10.1002/elps.201600394
64. *Berntson B.K., Downing R, Bossa G.V., May S.* Debye-Hückel theory of weakly curved macroions: Implementing ion specificity through a composite Coulomb-Yukawa interaction potential // Phys. Rev. E. 2018. V. 98. № 2. P. 022609.
https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.022609
65. *Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A., Green R.G., Goel A., May S., Squires T.M.* Determination of surface potential and electrical double-layer structure at the aqueous electrolyte-nanoparticle interface // Phys. Rev. X. 2016. V. 6. № 1. P. 011007.
https://doi.org/10.1103/PhysRevX.6.011007

66. *Spaight J., Downing R., May S., de Carvalho S.J., Bossa G.V.* Modeling hydration-mediated ion-ion interactions in electrolytes through oscillating Yukawa potentials // Phys. Rev. E. 2020. V. 101. № 5. P. 052603.
https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.052603
67. *Caetano D.L.Z., Bossa G.V., de Oliveira V.M., Brown M.A., de Carvalho S.J., May S.* Differential capacitance of an electric double layer with asymmetric solvent-mediated interactions: mean-field theory and Monte Carlo simulations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 35. P. 23971–23981.
https://doi.org/10.1039/C7CP04672C
68. *Valleau J.P., Torrie G.M.* The electrical double layer. III. Modified Gouy-Chapman theory with unequal ion sizes // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 9. P. 4623–4630.
https://doi.org/10.1063/1.443542
69. *Bhuiyan L.B., Blum L., Henderson D.* The application of the modified Gouy–Chapman theory to an electrical double layer containing asymmetric ions // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 1. P. 442–445.
https://doi.org/10.1063/1.444523
70. *Valisko´ M., Henderson D., Boda D.* Competition between the effects of asymmetries in ion diameters and charges in an electrical double layer studied by Monte Carlo simulations and theories // J. Phys. Chem. B 2004. V. 108. № 42. P. 16548–16555.
https://doi.org/10.1021/jp0473873

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Зависимость значений корней w_1 (*1*) и w_2 (*2*) характеристического Ур. (11) от концентрации раствора электролита. l_e = 0.7 нм, l_n = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм.

Рис. 2. Зависимость κ_e^2 (*1*) и w_2^2 (*2*) от концентрации раствора электролита. l_e = 0.7 нм, l_n = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм.

Рис. 3. Профили электростатического потенциала на границе раствора одновалентного электролита концентрации 0.1 М с частицей радиусом 5 нм при постоянной плотности источника неэлектростатических сил σ_n= 1 нм$^{-2}$ для σ_e= 0.01 (*1*), 0.05 (*2*), 0.08 (*3*), 0.10 (*4*) и 0.15 нм$^{-2}$ (*5*). l_e = 0.7 нм, l_n = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм.

Рис. 4. Зависимость электростатического потенциала на поверхности частицы от плотности поверхностного заряда. Концентрация раствора 1 : 1 электролита 0.1 М. l_e = 0.7 нм, l_n = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм.

Рис. 5. Изменение рассчитанных по формулам (20) отношений $\frac{\sigma_{min}}{\sigma_n}$ (*1–3*) и $\frac{\sigma_{max}}{\sigma_n}$ (*4*) в функции концентрации раствора электролита для частиц радиусом a = 1 (*1*), 5 (*2*) и ∞ нм (*3*). l_e = 0.7 нм, l_n = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм.

Рис. 6. Зависимость потенциала нулевого заряда для частиц радиусом 1 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*) и 100 нм (*4*) от концентрации объемного раствора электролита. l_e = 0.7 нм, l_n = 0.3 нм и κ^{-1} = 0.3 нм, σ_n= 0.5 нм$^{-2}$.

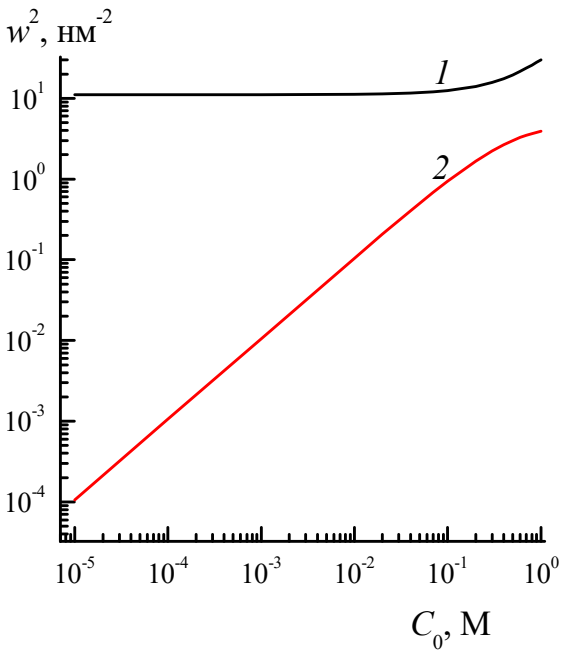

Рисунок 1. Долинный

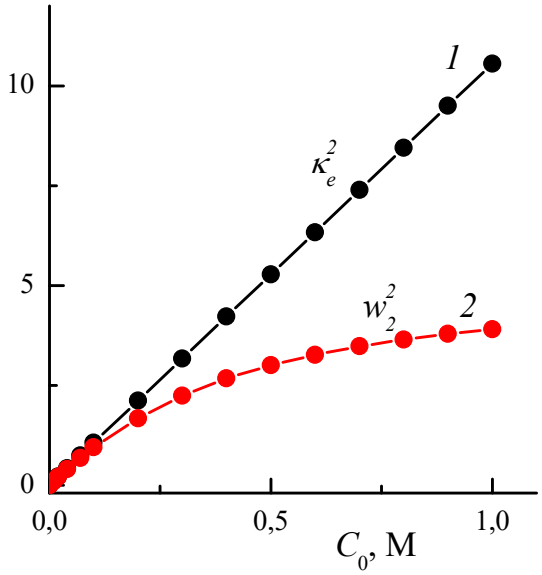

Рисунок 2. Долинный

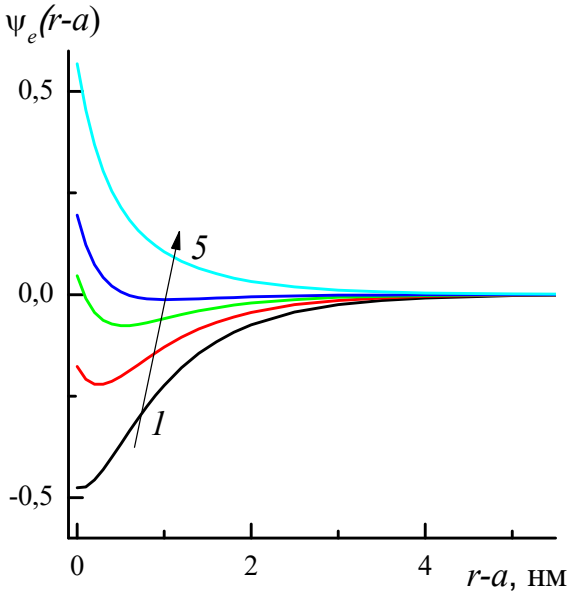

Рисунок 3. Долинный

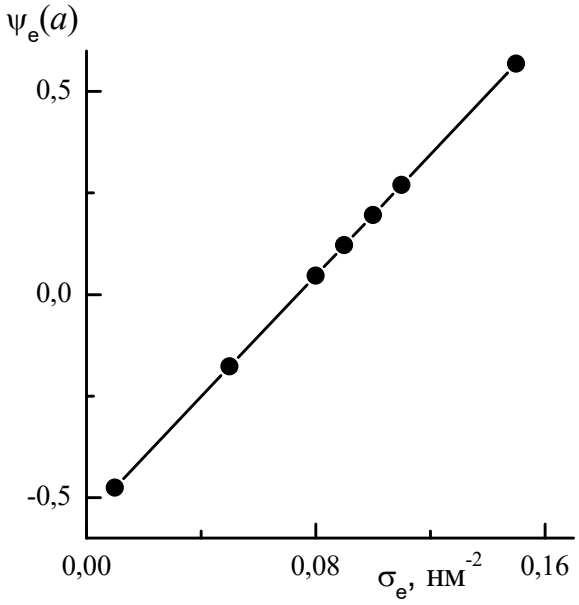

Рисунок 4. Долинный

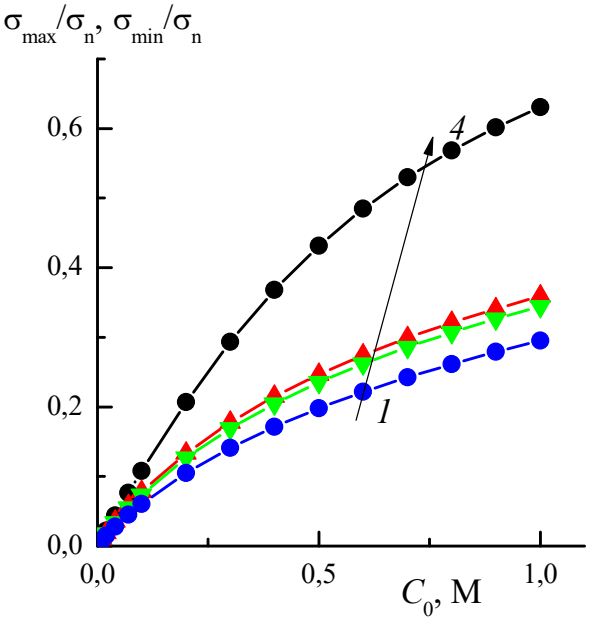

Рисунок 5. Долинный

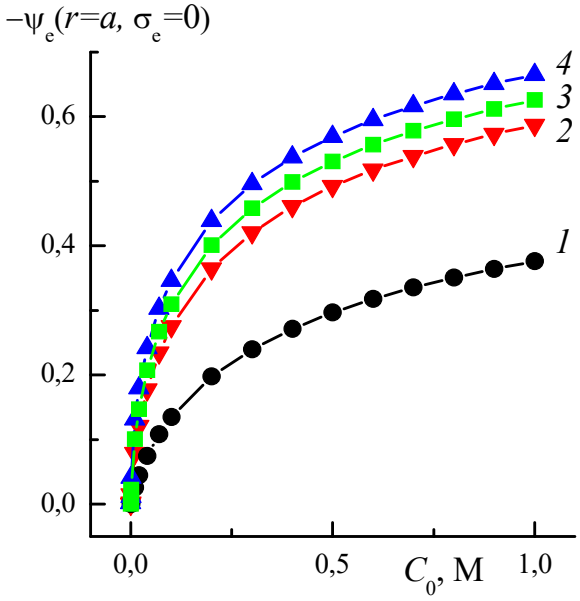

Рисунок 6. Долинный