

Effect of ionic solutes on thermodynamic Casimir force

(Wpływ obecności jonów na termodynamiczną siłę Casimira)

Faezeh Pousaneh

Promotor: Prof. dr hab. Alina Ciach i Dr. hab. Anna Maciołek

Streszczenie

Efektywne oddziaływania pomiędzy obiektami zanurzonymi w płynie lub pomiędzy powierzchniami ograniczającymi płyn odgrywają istotną rolę zarówno w miękkiej materii, zwłaszcza w zawiesinach koloidalnych, jak i w układach biologicznych. Jednym z takich oddziaływań jest tzw. siła Casimira, która dla przypadku mieszanin podwójnych indukowana jest poprzez długozasięgowe fluktuacje składu pojawiające się w pobliżu punktu krytycznego mieszalności. W zależności od własności powierzchni siły Casimira mogą być przyciągające bądź odpychające; dla obojętnych elektrycznie powierzchni adsorbujących ten sam składnik przewidywane jest przyciąganie, natomiast nienaładowane powierzchnie o odmiennych własnościach adsorpcyjnych odpychają się. Ponieważ wielkość i znak oddziaływań Casimira z łatwością mogą być kontrolowane przez zmiany temperatury lub poprzez odpowiedni dobór i chemiczną obróbkę powierzchni, własności i potencjalne zastosowania sił Casimira cieszą się rosnącym zainteresowaniem.

Teoretyczny opis sił Casimira jest dobrze ugruntowany w przypadku, gdy fluktuującym ośrodkiem jest mieszanina dwóch cieczy a powierzchnie ograniczające ciecz są elektrycznie obojętne. Jednakże cząstki koloidalne są często elektrycznie naładowane. Co więcej, wiele ważnych płynnych ośrodków takich jak woda zawiera cząsteczki polarne które dysocjują w obecności naładowanej powierzchni. Oddziaływania pomiędzy dwiema naładowanymi powierzchniami zanurzonymi w niekrytycznym płynie opisane są przez teorię Debye-Hückela (DH). Jednakże gdy płyn jest mieszaniną dwóch cieczy znajdujących się blisko swego punktu krytycznego mieszalności i gdy jony rozpuszczają się tylko w jednym ze składników rozpuszczalnika, (zazwyczaj w wodzie), stężenie jonów i skład rozpuszczalnika w pobliżu naładowanej i selektywnie adsorbującej powierzchni istotnie wpływają na siebie nawzajem. Ten wzajemny wpływ sprawia, że mierzone eksperymentalnie [Phys. Rev. E **80**, 061143 (2009)] efektywne oddziaływania w takich płynach nie mogą być opisane jako prosta suma siły Casimira i siły elektrostatycznej w przybliżeniu DH. W niektórych układach

doświadczalnych zamiast odpychania jakie wynika z sumy oddziaływań elektrostatycznych i Casimira, obserwowane było przyciąganie [Soft Matter **7**, 5360 (2011)]. Zadaniem niniejszej rozprawy doktorskiej jest rozwinięcie teorii poprawnie przewidującej wyniki powyższych eksperymentów.

Proponowany opis teoretyczny oparty jest na modelu Ginzburga-Landaua, który w pracy został rozszerzony do opisu podwójnej ciekłej mieszaniny z rozpuszczonymi w niej jonami. W rozwiniętej teorii zostały wzięte pod uwagę zarówno zjawiska krytyczne zachodzące w mieszaninie jak i oddziaływania elektrostatyczne. Funkcjonał Ginzburga-Landaua został wyprowadzony z opisu mikroskopowego. W wyniku minimalizacji odpowiednio skonstruowanego przybliżonego funkcjonału uzyskane zostały wyniki analityczne. Profile parametru uporządkowania dla mieszaniny i stężenie ładunku oraz potencjał efektywnych oddziaływań pomiędzy dwiema płaskimi powierzchniami zanurzonymi w mieszaninie zostały policzone dla przypadku, gdy jony rozpuszczają się tylko w jednym ze składników mieszaniny.

Badania analityczne składają się z dwóch głównych części. W pierwszej części rachunki zostały przeprowadzone w oparciu o założenie, że długość korelacji w rozpuszczalniku jest znacznie większa niż długość ekranowania Debye'a; w tym krytycznym reżimie wpływ ładunku na skład rozpuszczalnika jest niższego rzędu i stąd zaniedbywalny. Takie warunki są spełnione w badanych ostatnio układach doświadczalnych, w których zmierzono efektywne siły pomiędzy powierzchnią substratu a sferyczną cząstką koloidalną w mieszaninie wody i lutydyny [Phys. Rev. E **80**, 061143 (2009)]. W niniejszej pracy doktorskiej zostało pokazane, że znacznie większa rozpuszczalność jonów w wodzie niż w lutydynie prowadzi do modyfikacji rozkładu ładunku w stosunku do tego, który wynika z teorii DH. Otrzymane w pracy wyniki analityczne zgadzają się ilościowo ze wspomnianymi danymi doświadczalnymi.

W drugiej części badań analitycznych rozpatrywany był zakres parametrów w którym elektrostatyczna długość ekranowania jest większa niż objętościowa długość korelacji. Dla tego przypadku zostało pokazane, że obecność w mieszaninie jonów rozpuszczalnych w wodzie może prowadzić do przyciągania pomiędzy powierzchniami mającymi ładunek tego samego znaku, z których jedna jest hydrofilowa a druga hydrofobowa - nawet jeśli odpowiedni potencjał Casimira przy braku ładunku w układzie jest odpychający. Przewidywanie to jest zgodne z zachowaniem zaobserwowanym w niedawno przeprowadzonych eksperymentach [Soft Matter **7**, 5360 (2011)]. Pokazane jest także, że przeciwnie naładowane hydrofobowe powierzchnie mogą się odpychać, chociaż potencjał Casimira pomiędzy nienaładowanymi

hydrofobowymi powierzchniami jest przyciągający. Takie zachowanie spodziewane jest, gdy jedna z powierzchni ograniczających płyn jest silnie selektywna i słabo naładowana, podczas gdy druga jest słabo hydrofobowa i silnie naładowana. Potencjał Casimira może zmienić znak, ponieważ wpływ hydrofilowych jonów w pobliżu słabo hydrofobowej naładowanej powierzchni może być decydujący i spowodować, że ta powierzchnia działa tak, jakby była hydrofilowa. Ponadto, proponowany w pracy model przewiduje silniejsze przyciąganie dwóch hydrofilowych powierzchni i silniejsze odpychanie dwóch hydrofobowych powierzchni niż oddziaływanie otrzymane z sumy potencjałów Casimira i DH.

Oprócz analitycznego badania rozwiązań wynikających z przybliżonych postaci funkcjonału Ginzburga Landau'a, uzyskane zostały numeryczne rozwiązania równań Eulera-Lagrange'a otrzymanych poprzez minimalizację pełnego (nieprzybliżonego) funkcjonału. Numeryczne wyniki potwierdzają słuszność rozwiązań analitycznych. Dodatkowo, przy użyciu numerycznych procedur możliwe było wyznaczenie efektywnego potencjału pomiędzy obiektami w całym zakresie długości korelacji i długości ekranowania Debye'a. Wreszcie, zostały przewidziane jakościowo nowe zachowania efektywnego potencjału, które jak dotąd nie były badane w doświadczeniach.

Większość wyników została opublikowana w następujących publikacjach:

1. F. Pousaneh, A. Ciach, *The origin of the attraction between like charged hydrophobic and hydrophilic walls confining a near-critical binary aqueous mixture with ions*, J. Phys.:Cond. Mat. **23**, 41201 (2011). (Chapter 5,7)
2. F. Pousaneh, A. Ciach, and A. Maciołek, *Effect of ions on confined near-critical binary aqueous mixture*, Soft Matter **8**, 3567 (2012). (Chapter 5,6)
3. F. Pousaneh, A. Ciach, and A. Maciołek, *How ions in solution can change the sign of the critical Casimir potential*, Soft Matter: DOI:10.1039/C3SM51972D (2013). (Chapter 5,7,8)