

Jak wzmacniając odpychanie, uzyskać przyciąganie

Tajemnicze siły w nanoskali



ALINA CIACH

Instytut Chemii Fizycznej
Polska Akademia Nauk, Warszawa
aciach@ichf.edu.pl

Prof. dr hab. Alina Ciach interesuje się płynami złożonymi, w których cząsteczki spontanicznie tworzą niejednorodną strukturę. Jest koordynatorem Międzynarodowych Projektów Doktoranckich Fundacji na rzecz Nauki Polskiej w IChF

Nawet dziecko wie, że 1+1 to więcej niż zero, więc uczonych ze Stuttgartu zdumiał wynik eksperymentu, w którym po złożeniu dwóch sił odpychających zamiast silniejszego odpychania otrzymali... przyciąganie. Czy naprawdę wzmocnienie odpychania może spowodować przyciąganie?

W pewnym pomysłowym doświadczeniu uczeni ze Stuttgartu zmierzili oddziaływanie naładowanej cząstki koloidalnej z podłożem, które miało ładunek elektryczny o tym samym znaku. Następnie płyn, w którym pływała cząstka, doprowadzili do szczególnego stanu, w którym indukował on tzw. termodynamiczną siłę Casimira. Wiadomo było z wcześniejszych badań, że siła ta jest odpychająca między elektrycznie obojętymi ściankami, z których jedna silniej przyciąga wodę, a druga silniej przyciąga substancję organiczną. Tutaj jednak jednoimiennie ładunki na cząstce wodolubnej i na podłożu, które nie lubi wody, zamiast wzmacniać odpychanie, spowodowały przyciąganie!

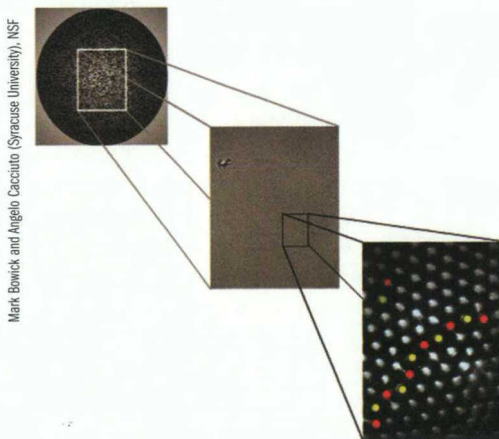
Wyniki tego eksperymentu były tak intrygujące, że wraz z doktorantką Międzynarodowych Projektów Doktoranckich Fundacji na rzecz Nauki Polskiej Faezeh Pousaneh postanowiłyśmy sprawdzić, jakie będą w tym wypadku przewidywania mechaniki statystycznej, opisującej układy wielu cząsteczek. Współpracowała z nami dr hab. Anna Maciołek ze Stuttgartu. Odpowiednie założenia i przybliżenia pozwoliły nam przeprowadzić równania, które dały się rozwiązać

analitycznie. Z naszych rozwiązań wynikało, że istotnie w pewnym wąskim przedziale temperatur powinno wystąpić przyciąganie! Wyniki teoretycznych obliczeń pozwoliły też zrozumieć, dlaczego tak się dzieje i jak możemy wyjaśnić to dziwne zjawisko, nie posługując się żadnymi wzorami.

Wodolubne i z wodowstrętem

Cząstki koloidalne mają rozmiary rzędu ułamka mikrometra. Tak się mają do cząsteczek wody jak piłka plażowa do ziarenka piasku. W naturze występują np. w mleku. Gdyby oddziaływania przeskalować podobnie jak rozmiary, powstałby „świat Guliwera” – taki sam jak „świat Liliputów” (czyli atomów), tyle że powiększony. W kryształach koloidalnych cząstki same ustawiają się w położeniach, w których odpychanie równoważy przyciąganie, tak jak to czynią atomy w normalnym kryształach. Gdyby możliwe było sterowanie siłami działającymi między cząstkami, moglibyśmy doprowadzić do samorzutnego powstawania kryształów koloidalnych o pożądanej strukturze i właściwościach, które można by zmieniać na życzenie. Zwykle siły międzycząsteczkowe są na to za słabe, ale w oddziaływaniach między cząstkami może pośredniczyć płyn, w którym pływają, jeśli wykorzysta się zachodzące w nim przemiany fazowe.

Woda i alkohol mieszają się w dowolnych proporcjach, ale woda i olej już nie. Dla niektó-



Schemat kropli wody pokrytej kryształem koloidalnym

Mark Bowick and Angelo Cacciuto (Syracuse University), NSF

Jak wzmacniając odpychanie, uzyskać przyciąganie

Doktorantka Faezeh Pousaneh z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie z „kuchenną” wersją badanej przez siebie mieszaniny. Owoce symbolizują drobiny koloidu, białe ziarna – wodę, ciemne – lutydynę, czerwone – jony preferujące wodę



ICiF PAN, Grzegorz Krzyżewski

rych substancji organicznych granica ich mieszalności z wodą, tzw. temperatura krytyczna, odpowiada temperaturze pokojowej. W temperaturze krytycznej woda i substancja organiczna przestają tworzyć jeden płyn i zaczynają dzielić się na dwa płyny o różnych składach. Jeśli w płynie bliskim rozmieszczenia umieścić płytki, z których jedna jest wodolubna, a druga ma „wodowstręt”, to pierwsza pokryje się warstewką wody, a druga warstewką substancji organicznej. Im bliżej temperatury krytycznej, tym grubsze będą te warstwy. Zachowują się one podobnie jak cząsteczki – warstwa wody „lubi” wodę i „nie znosi” oleju. Dlatego dwie wodolubne płytki się przyciągają, a wodolubna z obdarzoną wodowstrętem – odpychają.

Zasięg tych sił jest podobny do grubości zaadsorbowanych warstw i rośnie wraz ze zbliżaniem się do granicy mieszalności.

Kluczowa sól

Dla dwóch wodolubnych cząstek przyciągająca siła Casimira nałożona na odpychanie elektrostatyczne wygląda tak jak siły między atomami, ale w odpowiednio większej skali. W eksperymencie uczonych ze Stuttgartu, aby zmniejszyć zasięg elektrostatycznego odpychania, roztwór posolono. Jony soli otaczają bowiem cząstkę i zobojętniają jej ładunek. Z powodu ruchów termicznych warstwa, w której pływa ładunek zobojętniający, jest gruba, ale można ją zmniejszyć, zwiększając zawartość

jonów w roztworze. W odległościach od naładowanej powierzchni większych od grubości tej warstwy siła elektrostatyczna praktycznie zanika. W mniejszych odległościach nie zanika, bo ekranowanie jest niepełne. Rzeczywiście – po dodaniu soli równowagowa odległość między wodolubnymi cząstkami zmniejszyła się. Przy okazji zauważono, że cząstka mająca wodowstręt została przyciągnięta do pokrytego wodą podłoża z ładunkiem tego samego znaku.

Konstruując model matematyczny, wzięliśmy pod uwagę, że sól rozpuszcza się wyłącznie w wodzie. Ten fakt okazał się kluczem do wyjaśnienia zagadki. Obliczając stężenie roztworu w różnych odległościach od naładowanej powierzchni odpychającej wodę, zauważyliśmy, że blisko niej występowała nadwyżka substancji organicznej, ale już nieco dalej – nadwyżka wody. Druga wodolubna powierzchnia, napotykając tę nadwyżkę wody, zaczyna ją przyciągać, a wraz z nią i naszą powierzchnię, jakby i ona była wodolubna! Istotnie, wynikiem obliczeń było przyciąganie. Natomiast bliżej temperatury krytycznej znów pojawiło się odpychanie. W tym wypadku jednak nadwyżki wody w pobliżu ściany z wodowstrętem nie było.

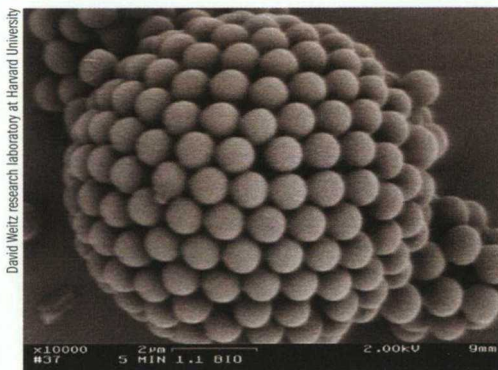
Walka o terytorium

Skąd się wzięła woda przy ścianie, która wodę odpycha? Otóż ściana z jednej strony silnie przyciąga substancję organiczną, ale z drugiej strony jej ładunek silnie przyciąga jony. Jony nie mogą jednak wnikać do substancji organicznej. Pojawia się konkurencja o dostęp do ściany między składnikami, których sąsiedztwo jest wykluczone. Trochę jak walka wrogich ludów o to samo terytorium nad rzeką. Kompromisem okazuje się przyciągnięcie przez ścianę jonów, ale nie samych,

www.sxc.hu



Cząstki koloidalne w naturze występują na przykład w mleku



Koloidosom widziany okiem mikroskopu elektronowego: kropla wody pokryta cząsteczkami koloidu

tylko wraz z otaczającymi je cząsteczkami wody. Cały „pakiet” jonów z wodą ustawia się tuż za warstwą organiczną. Bliżej temperatury krytycznej warstwa organiczna staje się za gruba i siły elektrostatyczne nie wystarczają do wytworzenia nadwyżki wody. Wygląda to tak, jakby najsilniejsze plemię stworzyło miasto nad rzeką, a pozostałe dwa – wspólną osadę na przedmieściu, przyciągającą współplemieńców z innych stron. Rosnąc, miasto wchłania osadę i na jej terenie wcześniejsi mieszkańcy nie stanowią już większości. Osada przyciąga już tylko dominujące plemię.

1+1>0

Oczywiście, że 1+1 to więcej niż zero. To złożone zjawiska fizyczne sprawiają, że w omawianym eksperymencie lewa strona tej nierówności wygląda zupełnie inaczej, niż się pierwotnie zdawało. Tłumaczenie pozornych paradoksów na podstawie teorii wychodzących z pierwszych zasad, to ogromna przyjemność, tym bardziej że głębsze zrozumienie zjawisk może prowadzić do ich praktycznego wykorzystania. Odkryte przez nas zachowanie powierzchni odpychającej wodę, która dla pewnej temperatury zachowuje się, jakby była wodolubna, może się okazać pożyteczne. ■

Chcesz wiedzieć więcej?

- Pousaneh F., Ciach A. (2011). The origin of the attraction between like charged hydrophobic and hydrophilic walls confining a near-critical binary aqueous mixture with ions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23, 412101-1-412101-5.
- Hertlein C., Helden L., Gambassi A., Dietrich S., Bechinger C. (2008). Direct measurement of critical Casimir forces. *Nature*, 451, 172-175.
- Nellen U., Dietrich J., Helden L., Chodankar S., Nygard K., Van der Veen J., Bechinger C. (2011). Salt-induced changes of colloidal interactions in critical mixtures. *Soft Matter*, 7, 5360-5364.
- Ciach A., Maciolek A. (2010). Distribution of ions near a charged selective surface in critical binary solvents. *Phys. Rev. E*, 81, 041127-1-041127-11.