

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 4, 2021

Локальные напряжения в сферической щели с дисперсионными взаимодействиями <i>Е. Н. Бродская, А. И. Русанов</i>	375
Молекулярная динамика солюбилизации декана и диффузии агрегатов из молекул ПАВ и декана в водных растворах <i>Н. А. Волков, Ю. А. Ерошкин, А. К. Щёкин, И. Н. Кольцов, Н. Ю. Третьяков, Е. А. Турнаева, С. С. Волкова, А. А. Громан</i>	382
Структурные и электрокинетические характеристики высококремнеземных пористых стекол в растворах хлорида никеля <i>Л. Э. Ермакова, А. С. Кузнецова, Т. В. Антропова, А. В. Волкова</i>	394
Кинетика роста воздушных пузырьков на кремниевой подложке в спиртовой и водно-спиртовой средах <i>Н. Е. Есипова, С. В. Ицков</i>	404
О динамических коэффициентах вязкости и релаксационных процессах в магнитных жидкостях <i>А. К. Зарипов</i>	412
Структурные характеристики и ионный состав коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом электроискрового разряда в воде <i>О. В. Криставчук, А. С. Сохацкий, В. И. Козловский, В. В. Ской, А. И. Куклин, В. В. Трофимов, В. В. Слепцов, А. Н. Нечаев, П. Ю. Апель</i>	423
Адсорбция дезоксирибонуклеиновой кислоты на поверхности нанокристаллических диоксидов титана и церия <i>О. В. Маркитан, Н. Н. Власова</i>	436
Протомицеллы бромид тетрадецилтрифенилфосфония в водном растворе краунзамещенного фталоцианината магния <i>Т. Г. Мовчан, А. И. Русанов, Е. В. Плотникова</i>	443
О зарядовой неустойчивости и метастабильном состоянии равновесия заряженной проводящей капли при электрораспылении жидкости <i>Ю. В. Самухина, Д. Д. Матюшин, П. А. Поляков, А. К. Буряк</i>	449
Вязкость молекулярных ньютоновских жидкостей <i>В. А. Севрюгин, В. Д. Скирда</i>	456
Зависящее от времени магнитогидродинамическое течение наножидкостей на основе воды и частиц CuO , Al_2O_3 и TiO_2 вдоль вертикальной проницаемой растягивающейся поверхности <i>Sharad Sinha, А. Н. Филиппов</i>	466
Влияние кинетики адсорбции на газоперенос через композиционную мембрану <i>В. В. Угрозов, А. Н. Филиппов</i>	479
Молекулярно-термодинамическая модель солюбилизации в прямых сферических мицеллах неионных ПАВ <i>А. К. Щёкин, Н. А. Волков, И. Н. Кольцов, Н. Ю. Третьяков, С. С. Волкова, Е. А. Турнаева</i>	484
Памяти Евгения Васильевича Юртова (15.07.1947–25.03.2021)	496

УДК 532.64

ЛОКАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СФЕРИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ С ДИСПЕРСИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

© 2021 г. Е. Н. Бродская¹, *, А. И. Русанов¹¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: e.brodsкая@spbu.ru

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 08.04.2021 г.

Принята к публикации 09.04.2021 г.

Произведен расчет тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда в сферической щели внутри аморфного твердого тела, моделирующей сферическую пору адсорбента с находящимся в ней адсорбатом. Рассчитаны как нормальная, так и тангенциальная компоненты тензора напряжений. Хотя локальное их изменение аналогично, нормальная компонента примерно в два раза больше. При заданной ширине щели компоненты тензора напряжений принимают разные значения на ограничивающих щель поверхностях, и абсолютные значения компонента на поверхности наночастицы больше, чем на поверхности макрофазы. Оценен вклад пустой полости в напряжения сферической пленки, и показано, что он незначителен. Произведен расчет расклинивающего давления сферической щели, и проведено сопоставление со случаем плоскопараллельной щели. Средняя разница двух функций составляет примерно 20%. Видно, что кривизна щели приводит к увеличению абсолютной величины расклинивающего давления на всем ее протяжении.

DOI: 10.31857/S0023291221040029

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое исследование поверхностных сил началось с суммирования парного потенциала дисперсионных взаимодействий между молекулами сортов p и q

$$\Phi_{pq}(R) = -A_{pq}R^{-6}, \quad (1)$$

где R – расстояние между молекулами и A – постоянная. Таким путем Гамакер [1] рассчитал силу F взаимодействия между двумя шарами, между шаром и полубесконечным твердым телом с плоской поверхностью и между двумя плоскопараллельными поверхностями (на единицу поверхности S). Последняя, пожалуй, является наиболее известным результатом классической коллоидной науки

$$\Pi = \frac{F}{S} = -\frac{\pi c_1 c_2 A_{12}}{6H^3} \equiv -\frac{C}{H^3}, \quad (2)$$

и постоянная $C \equiv \pi c_1 c_2 A_{12}/6$ теперь носит имя Гамакера (c – молекулярная плотность взаимодействующих тел 1 и 2, H – расстояние между поверхностями). Дерягин [2] назвал величину Π расклинивающим давлением с общим определением

$$\Pi = p - p^\alpha, \quad (3)$$

где p – давление на поверхностях взаимодействующих тел, а p^α – давление в материнской фазе пленки, находящейся с ней в равновесии (в случае вакуума $p^\alpha = 0$ и $\Pi = p < 0$). Наличие расклинивающего давления отличает тонкие пленки от толстых, и его изучение является одним из центральных направлений коллоидной науки [3].

Во многих задачах с участием поверхностных сил важным является не только сила взаимодействия наночастиц как целых, но и распределение сил в самих частицах. Это распределение задается полем тензора напряжений \hat{E} (шляпка – символ тензора), вычисление которого также стало задачей коллоидной науки. Вычисления такого рода можно осуществлять методом статистической механики с помощью тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда [4]

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = -kT \sum_p \rho_p(\mathbf{r}) \hat{1} + \frac{1}{2} \sum_{p>q} \int d\mathbf{R} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{R}}{R} \Phi'_{pq}(R) \times \int_0^1 d\eta \rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta \mathbf{R}, \mathbf{r} - \eta \mathbf{R} + \mathbf{R}), \quad (4)$$

где $\hat{E}(\mathbf{r})$ – значение тензора напряжений в точке \mathbf{r} ; k – постоянная Больцмана; T – температура; $\rho_p(\mathbf{r})$ – одночастичная функция распределения

(локальная плотность) частиц сорта p ; $\hat{1}$ – единичный тензор; \mathbf{R} – вектор, соединяющий две взаимодействующие частицы с расстоянием R между ними и проходящий через точку \mathbf{r} (запись $\mathbf{R} \times \mathbf{R}$ символизирует прямое векторное произведение, являющееся тензором); $\Phi'_{pq}(R)$ – производная от потенциала парного взаимодействия (1) частиц сортов p и q (т.е. сила взаимодействия этих частиц); $\rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta\mathbf{R}, \mathbf{r} - \eta\mathbf{R} + \mathbf{R})$ – двухчастичная функция распределения для частиц, находящихся одновременно в точках $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \eta\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \eta\mathbf{R} + \mathbf{R}$ по разные стороны от единичной площадки с координатой \mathbf{r} (что регулируется вспомогательной переменной η). При работе с жидкостями обычно используют не тензор напряжений, а тензор давления $\hat{p}(\mathbf{r})$, который отличается от тензора напряжений только знаком:

$$\hat{p}(\mathbf{r}) \equiv -\hat{E}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Первым применением тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда в коллоидной науке был расчет тензора давления и расклинивающего давления в плоской тонкой жидкой пленке [5]. Разработанный там алгоритм расчета многократно использовался в дальнейшем для описания поверхностных сил в телах различной конфигурации (см. обзор [6]). Важным был переход (уже в 21 веке) к телам ограниченных размеров и, в частности, к клиновидным пленкам, позволивший сформулировать термодинамику трещин [7] в дополнение к усовершенствованию теории разрушения твердых тел вообще [8]. Нужно отметить, что оперировать с тензором напряжений Ирвинга–Кирквуда непросто, и подобных работ в мировой литературе чрезвычайно мало. Можно сказать, что это направление стало брендом петербургской термодинамической школы.

Одним из примеров твердых тел, для которых исследование распределения механических напряжений особенно важно, являются пористые адсорбенты. Первые расчеты с применением тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда были проведены в работах [9, 10] для плоских (щелевидных), цилиндрических и сферических пор. Полученные там результаты вновь использовались при создании теории сорбострикции [11] – механохимического явления деформации пористого тела в процессе адсорбции. Поскольку вещество всегда адсорбируется на стенках поры, сама пора все время остается пустой в своей средней части. Но интересно рассмотреть и случай, когда пора не пустая. Например, в случае сферической полости считать, что в ее середине находится шарик какого-то вещества. Здесь сразу возникает образ сферической пустой пленки, для которой расчетов с применением тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда еще не было, хотя интерес к расклини-

вающему давлению определенно имеется [12, 13]. В данном сообщении мы на основе формулы (4) проведем расчет напряжений именно для такого объекта. Чтобы можно было использовать в расчетах интегрирование, мы должны принять, что объект не является монокристаллом (иначе замена суммирования по кристаллическим плоскостям интегрированием давало бы существенную ошибку [14]). Но число компонентов ограничивать не будем.

РАСЧЕТНАЯ ПРОЦЕДУРА

Рассматриваемая система изображена схематически на рис. 1. Сферическая щель заключена между радиусами R_{ex} и R_{in} и имеет ширину $H = R_{\text{ex}} - R_{\text{in}}$. Расчетная точка O лежит внутри щели. Из пары взаимодействующих молекул одна находится в наружной фазе и указана вектором \mathbf{r}_1 , а другая – во внутренней фазе (вектор \mathbf{r}_2). Оба вектора исходят из точки O и лежат на одной прямой. Поскольку точка O лежит в пустоте, первое слагаемое в правой части (4) исчезает. Кроме того, если рассматривать точку \mathbf{r}_1 только во внешней части пространства по отношению к элементарной площадке в расчетной точке, а точку \mathbf{r}_2 – во внутренней, то множитель $1/2$ перед интегралом следует опустить. В результате тензор напряжений Ирвинга–Кирквуда принимает вид

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = \sum_{p>q} \int d\mathbf{R} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{R}}{R} \Phi'_{pq}(R) \times \int_0^1 d\eta \rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta\mathbf{R}, \mathbf{r} - \eta\mathbf{R} + \mathbf{R}). \quad (6)$$

Тензор сферически симметричной системы проще всего отображается в сферической системе координат r, ϑ, φ с началом в центре системы. Тогда из шести компонент тензора ненулевыми оказываются только диагональные компоненты, из которых радиальная компонента становится нормальной $E_{rr} \equiv E_N$, а две равные угловые – тангенциальными, $E_{\vartheta\vartheta} = E_{\varphi\varphi} \equiv E_T$. Условие механического равновесия

$$\nabla \hat{E} = 0 \quad (7)$$

в случае сферической симметрии сводится к равенству

$$\frac{d(r^2 E_N)}{dr^2} = E_T. \quad (8)$$

Обе эти составляющие тензора напряжений нам предстоит вычислить, а соотношение (8) послужит для контроля правильности результатов.

Приступим непосредственно к расчету. Поместим начало сферической системы координат в расчетную точку O и для удобства вычислений пе-

рейдем от переменных \mathbf{R} и η (одна векторная и одна скалярная переменная, всего 4 переменных) к r_1 и r_2 (также 4 скалярных переменных)

$$\mathbf{R} = \frac{r_1 + r_2}{r_1} \mathbf{r}_1, \quad R = r_1 + r_2, \quad \eta = \frac{r_2}{r_1 + r_2}, \quad D = \frac{r_1 + r_2}{r_1^2}, \quad (9)$$

где D – якобиан данного преобразования. Условие, чтобы прямая, соединяющая молекулы 1 и 2, проходила через расчетную точку, накладывает ограничения на пределы интегрирования L_k выбранных переменных, а именно (рис. 1):

$$L_1 = -(R_{\text{in}} + r) \cos \vartheta + \left[(R_{\text{in}} + r)^2 \cos^2 \vartheta + (H - r)(2R_{\text{in}} + H + r) \right]^{1/2}, \quad (10a)$$

$$L_4 = (R_{\text{in}} + r) \cos \vartheta + \left[(R_{\text{in}} + r)^2 \cos^2 \vartheta + (H - r)(2R_{\text{in}} + H + r) \right]^{1/2},$$

$$L_{2,3} = (R_{\text{in}} + r) \cos \vartheta \mp \left[(R_{\text{in}} + r)^2 \cos^2 \vartheta - r(2R_{\text{in}} + r) \right]^{1/2}, \quad (10b)$$

$$0 < \varphi < 2\pi, \quad 0 < \vartheta < \vartheta_{\text{lim}} = \arcsin \frac{R_{\text{in}}}{R_{\text{in}} + r}, \quad (10c)$$

$$\cos \vartheta_{\text{lim}} = \frac{\left[2rR_{\text{in}} + r^2 \right]^{1/2}}{R_{\text{in}} + r}, \quad R_{\text{in}} < r < R_{\text{ex}}.$$

Величины L_k ($k = 1, 4$) определяют расстояния от точки \mathbf{r} (начала координат) до пересечения линии, проходящей через точки 1 и 2, с ограничивающими щель поверхностями. Учитывая симметрию относительно угла φ , тензор напряжений в этих переменных запишем в следующем виде:

$$\hat{E}(r) = 12 \sum_{p,q} A_{pq} \int_0^\pi d\varphi \int_0^{\vartheta_{\text{lim}}} \sin \vartheta d\vartheta \times \left[\int_{L_2}^{L_3} dr_2 \int_{L_1}^\infty dr_1 \frac{\hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)}{(r_1 + r_2)^5} \rho_{pq}^{(2)} + \int_{L_4}^\infty dr_2 \int_{L_1}^\infty dr_1 \frac{\hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)}{(r_1 + r_2)^5} \rho_{pq}^{(2)} \right], \quad (11)$$

где новый тензор $\hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)$ имеет диагональные компоненты

$$\kappa_{rr} = \cos^2 \vartheta, \quad \kappa_{\vartheta\vartheta} = \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi, \quad (12)$$

$$\kappa_{\varphi\varphi} = \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi.$$

Первое слагаемое в квадратных скобках выражения (11) соответствует взаимодействию молекул фазы β (наночастица внутри сферической полости) с молекулами фазы γ , а второе слагаемое учитывает взаимодействие молекул фазы γ друг с другом. В соответствии с этим разделим тензор напряжений $\hat{E}(r)$ на две части, обозначив их как $\hat{E}_1(r)$ и $\hat{E}_2(r)$:

$$\hat{E}(r) = \hat{E}_1(r) + \hat{E}_2(r). \quad (13)$$

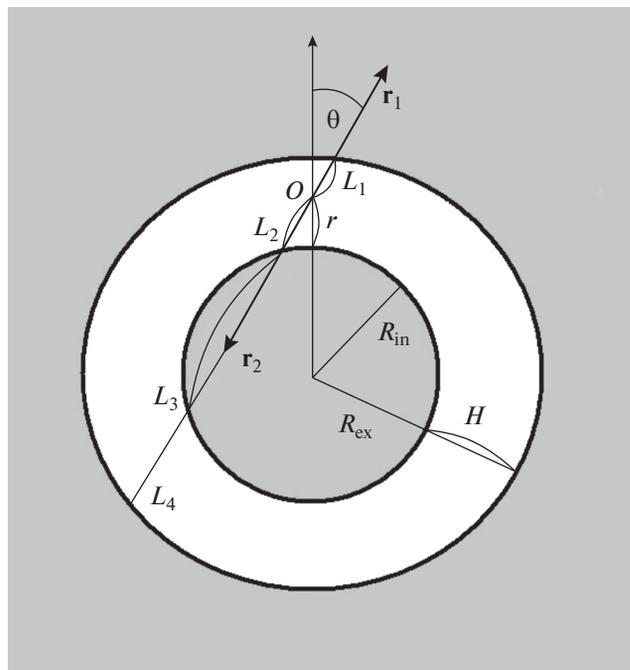


Рис. 1. Схема сферической щели.

Второй член в правой части (13) представляет собой тензор напряжений в пустой сферической полости, и его появление в данной системе является характерной особенностью искривленной щели.

Начнем рассмотрение с первого слагаемого. Поскольку взаимодействующие молекулы находятся на расстояниях, превышающих ширину щели H , заменим двухчастичную функцию произведением соответствующих плотностей компонентов фаз β и γ . Теперь несложно провести интегрирование по φ , r_1 и r_2 . Для тензора $\hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)$ нужно учитывать (12).

Поскольку от угла φ зависят только компоненты тензора $\hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)$, то, проведя интегрирование по этому углу, получим множитель π и еще один тензор $\hat{\kappa}_1(\vartheta)$ с компонентами

$$\kappa_{1rr} = \cos^2 \vartheta, \quad \kappa_{1\vartheta\vartheta} = \kappa_{1\varphi\varphi} = \sin^2 \vartheta / 2. \quad (14)$$

Далее, легко выполнить интегрирование по r_1 и r_2 , в результате которого получим следующее выражение для тензора напряжений:

$$\hat{E}_1(r) = \pi \sum_{p,q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\gamma \int_{\cos \vartheta_{\text{lim}}}^1 \hat{\kappa}_1(\vartheta) d \cos \vartheta \times \left[\frac{1}{(L_1 + L_2)^3} - \frac{1}{(L_1 + L_3)^3} \right]. \quad (15)$$

Очевидно, что помимо переменной r , определяющей положение точки в щели, интеграл, а, следо-

вательно, и тензор напряжений будут зависеть также от величин H и R_{in} , характеризующих щель. Для дальнейшего анализа будем использовать переменные

$$x \equiv H/R_{in}, \quad y \equiv r/R_{in}, \quad z \equiv \cos \vartheta, \quad (16)$$

из которых переменная x характеризует относительную ширину щели, а переменная y — относительное расстояние до твердой наносферы (фазы β). В этих переменных величины L_k принимают следующий вид:

$$L_1 = -R_{in}(1+y)z + R_{in} \left[(1+y)^2 z^2 + (x-y)(2+x+y) \right]^{1/2}, \quad (17)$$

$$L_{2,3} = R_{in}(1+y)z \mp R_{in} \left[(1+y)^2 z^2 - y(2+y) \right]^{1/2}.$$

Наконец, тензор напряжений можно записать как

$$\hat{E}_1(r, H, R_{in}) = \frac{C_1}{R_{in}^3} \hat{F}(x, y), \quad (18)$$

где введены постоянный множитель

$$C_1 \equiv \pi \sum_{p,q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\gamma \quad (19)$$

и тензорный интеграл

$$\hat{F}(x, y) = \frac{1}{R_{in}^3 (2+x)^3 x^3} \int_{\frac{(2y+y^2)^{1/2}}{1+y}}^1 dz \hat{\kappa}_1(z) \times \left[(L_1 + L_2)^3 - (L_1 + L_3)^3 \right]. \quad (20)$$

С учетом новых переменных выражение в квадратных скобках преобразуется к виду

$$(L_1 + L_2)^3 - (L_1 + L_3)^3 = 8R_{in}^3 (1+y)^3 \times \left[z^2 - \frac{y(2+y)}{(1+y)^2} \right]^{1/2} \left(z^2 - 1 + \frac{3(1+x)^2 + 1}{4(1+y)^2} \right). \quad (21)$$

Соответственно составляющие тензорного интеграла $\hat{F}(x, y)$ будут задаваться следующими функциями:

$$F_N(x, y) = \frac{8(1+y)^3}{(2+x)^3 x^3} \int_{\frac{\sqrt{2y+y^2}}{1+y}}^1 z^2 \left[z^2 - \frac{2y+y^2}{(1+y)^2} \right]^{1/2} \times \left(z^2 - 1 + \frac{3(1+x)^2 + 1}{4(1+y)^2} \right) dz, \quad (22)$$

$$F_T(x, y) = \frac{4(1+y)^3}{(2+x)^3 x^3} \int_{\frac{\sqrt{2y+y^2}}{1+y}}^1 dz (1-z^2) \times \left[z^2 - \frac{2y+y^2}{(1+y)^2} \right]^{1/2} \left(z^2 - 1 + \frac{3(1+x)^2 + 1}{4(1+y)^2} \right). \quad (23)$$

Функция $\hat{F}(x, y)$ определяет локальное поведение тензора давления. Чтобы получить значения для компонент тензора напряжения, компоненты этого интеграла следует домножить на коэффициент $\frac{C_1}{R_{in}^3}$. Интегралы в (22) и (23) можно вычис-

лить в явном виде, но окончательные формулы чрезвычайно громоздки, и мы их приводить не будем. При заданных x и y данный тензорный интеграл можно рассчитать численно. На рис. 2 и 3 приведены нормальная и тангенциальная компоненты этого интеграла для двух интервалов переменных x и y , то есть для H и r .

Хотя локальное поведение обеих компонент тензора напряжений аналогично, абсолютные значения нормальной компоненты почти в два раза превосходят соответствующие значения тангенциальной. Очевидно, что зависимость обеих компонент от ширины щели по сравнению с зависимостью от расстояния до твердой поверхности является более сильной, особенно в области малых значений относительной ширины. Следует отметить, что при заданной ширине щели компоненты тензора напряжений принимают разные значения на ограничивающих щель поверхностях ($y=0$ и $y=x$), и абсолютные значения компонент на поверхности наночастицы ($y=0$) больше, чем на другой поверхности ($y=x$). Эта особенность характеризует влияние кривизны щели на локальное давление, что особенно ярко проявляется в непостоянстве нормальной компоненты в такой щели по сравнению с плоскопараллельной щелью.

В области больших значений радиуса наночастицы R_{in} для тензора $\hat{F}(x, y)$ можно получить следующие предельные зависимости:

$$F_N(x, y) \xrightarrow{R_{in} \rightarrow \infty} \frac{1}{6x^3} + \frac{x/2-y}{4x^3}, \quad (24)$$

$$F_T(x, y) \xrightarrow{R_{in} \rightarrow \infty} \frac{1}{24x^3} + \frac{x/2-y}{4x^3}.$$

Отсюда легко записать предельные зависимости для компонент тензора напряжений

$$E_{1N}(r, H, R_{in}) = \frac{C}{6H^3} \left(1 + 3 \frac{H-2r}{4R_{in}} \right), \quad (25)$$

$$E_{1T}(r, H, R_{in}) = \frac{C}{24H^3} \left(1 + 3 \frac{H-2r}{R_{in}} \right).$$

Как и должно быть, главные члены этой зависимости совпадают с известными формулами для плоскопараллельной щели (формула Гамакера (2)). А с учетом линейного вклада от кривизны щели выражения (25) удовлетворяют условию равновесия (8) для сферической симметричной системы.

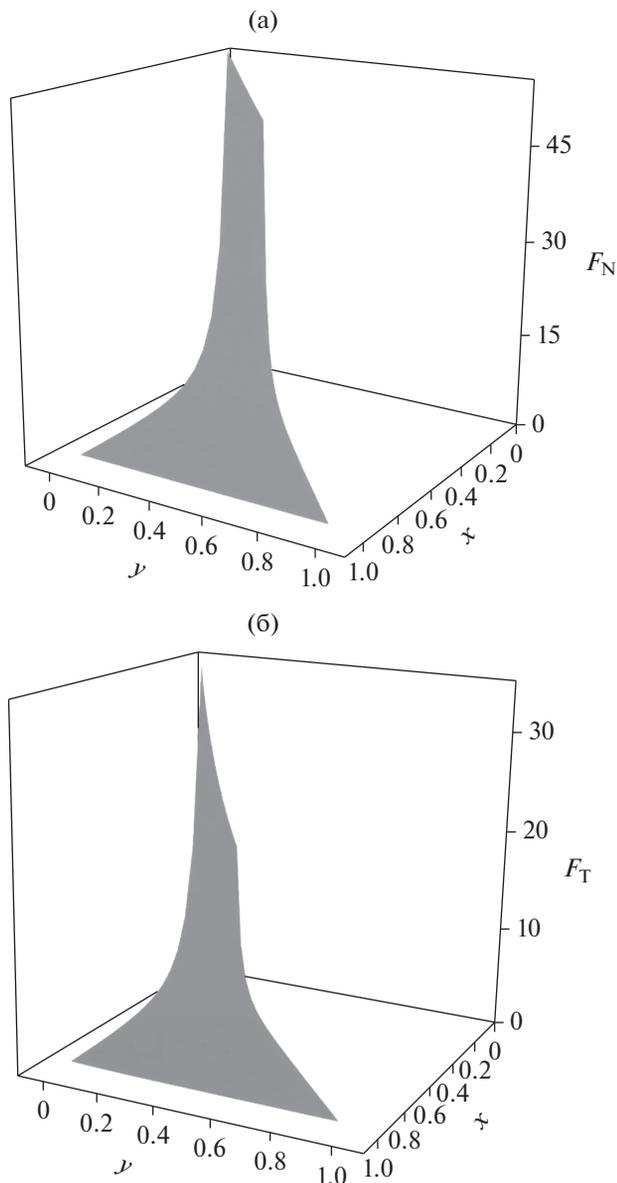


Рис. 2. Компоненты тензора $\hat{F}(x, y)$ в сферической щели: (а) нормальная, (б) тангенциальная. Для $0.1 < x = H/R_{in} < 1, 0 < y = r/R_{in} < x$.

Относительная величина поправки одинакова для обеих компонент. Следует отметить, что вблизи наночастицы линейная поправка на кривизну поверхности положительна, но меняет знак во второй половине щели при приближении к внешней границы щели. Это согласуется с отмеченным выше общим поведением компонент тензора, когда их абсолютные значения выше вблизи внутренней границы щели (около нуля). Более отчетливо это видно на рис. 3, где отдельно приведены функции для более широких щелей ($H > 0.5R_{in}$).

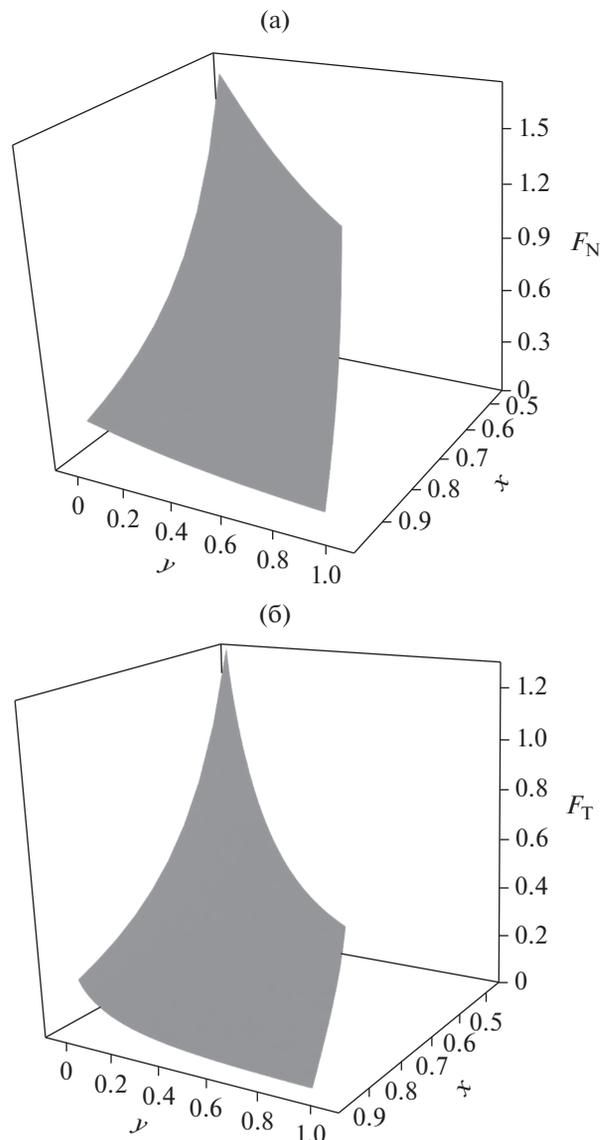


Рис. 3. Компоненты тензора $\hat{F}(x, y)$ в сферической щели: (а) нормальная, (б) тангенциальная. Для $0.5 < x = H/R_{in} < 1, 0 < y = r/R_{in} < x$.

ТЕНЗОР НАПРЯЖЕНИЙ В ПУСТОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ

Займемся теперь вторым тензором в выражении (13), то есть $\hat{E}_2(r)$. Процедура рассмотрения во многом аналогична проделанной для $\hat{E}_1(r)$. Однако возникает проблема при замене двухчастичной функции на произведение частичных плотностей, так как уже нет ограничения на минимальное расстояние между рассматриваемыми молекулами в виде ширины щели. Тем не менее, далее мы будем использовать произведение частичных плотностей вместо двухчастичной функции, подразумевая, что следует накладывать какое-то ограничение на расстояние рассматриваемой

точки до поверхности. С учетом этого условия можно сразу записать следующую формулу для тензора напряжений в сферической полости:

$$\hat{E}_2(r) = \pi \sum_{p,q} A_{pq} \rho_p^\gamma \rho_q^\gamma \int_0^1 \frac{\hat{\kappa}_1(\vartheta) d \cos \vartheta}{(L_2 + L_4)^3}. \quad (26)$$

Вводя по аналогии с (19) постоянный множитель C_2 ,

$$C_2 \equiv \pi \sum_{p,q} A_{pq} \rho_p^\gamma \rho_q^\gamma, \quad (27)$$

и подставив в интеграл выражения (10а) для L_2 и L_4 , запишем для $\hat{E}_2(r)$ следующее выражение:

$$\hat{E}_2(r) = C_2 \int_0^1 \frac{\hat{\kappa}_1(\vartheta) d \cos \vartheta}{\left(2 \left[(R_{in} + r)^2 \cos^2 \vartheta + (H - r)(2R_{in} + H + r) \right]^{1/2}\right)^3}. \quad (28)$$

Учитывая определения новых переменных (16), перепишем (28) в виде

$$\hat{E}_2(r) = \frac{C_2}{8R_{in}^3} \int_0^1 \frac{\hat{\kappa}_1(z) dz}{\left(\left[(1+y)^2 z^2 + (x-y)(2+x+y) \right]^{1/2} \right)^3}. \quad (29)$$

Интегралы в выражении (29) вычисляются аналитически. В результате получим окончательные формулы для тензора давления в сферической полости

$$\hat{E}_2(r) = \frac{C_2}{R_{in}^3} \hat{F}_2(x, y), \quad (30)$$

где нормальная и тангенциальная составляющие тензора $\hat{F}_2(x, y)$ даются выражениями

$$F_{2N}(x, y) = -\frac{1}{8(1+x)(1+y)^2} + \frac{1}{16(1+y)^3} \ln \frac{2+x+y}{x-y}, \quad (31)$$

$$F_{2T}(x, y) = \frac{(1+x)}{16(x-y)(2+x+y)(1+y)^2} - \frac{1}{32(1+y)^3} \ln \frac{2+x+y}{x-y}. \quad (32)$$

Функции (31) и (32) расходятся при $y \rightarrow x$, когда расчетная точка приближается к поверхности. Одной из причин, как обсуждалось выше, является пренебрежение корреляциями в двухчастичной функции. На рис. 4 показаны эти функции. Следует подчеркнуть, что эти функции описывают поведение тензора только в той части сферической полости, которая окружает сферическую наночастицу, то есть расстояние расчетной точки от ее центра меняется в пределах от R_{in} до R_{ex} . Вклады растут при уменьшении ширины щели ($x \rightarrow 0$) и при приближении к внешней границы щели ($y \rightarrow x$). По сравнению с вкладами от взаимодействия твердой наночастицы с фазой γ , приведенными на рис. 2 и 3, данные вклады более чем на порядок ниже. Поэтому при качественных оценках поведения давления в сферической щели их можно не учитывать.

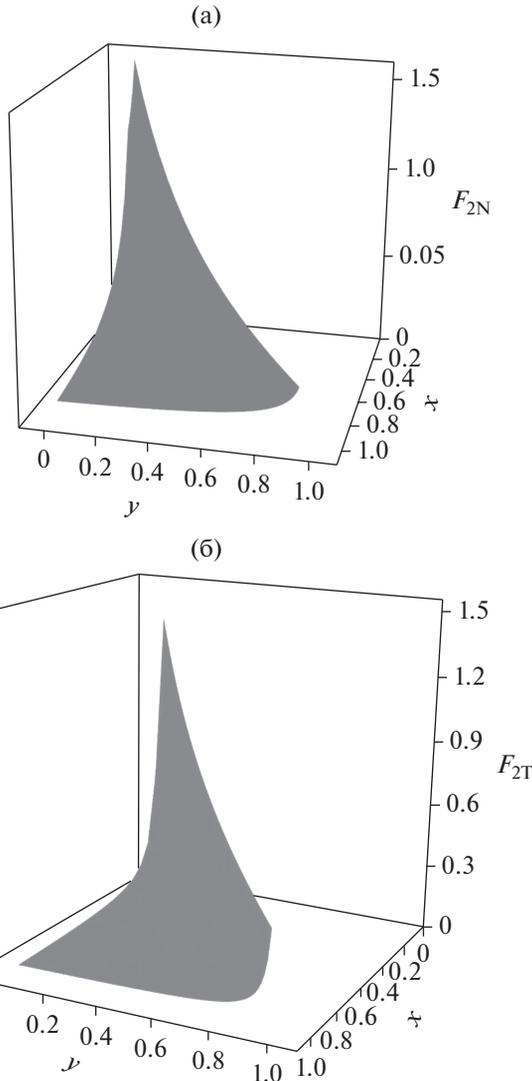


Рис. 4. Компоненты тензора $\hat{F}_2(x, y)$ в сферической щели: (а) нормальная, (б) тангенциальная. Для $0.1 < x = H/R_{in} < 1, 0 < y = r/R_{in} < x$.

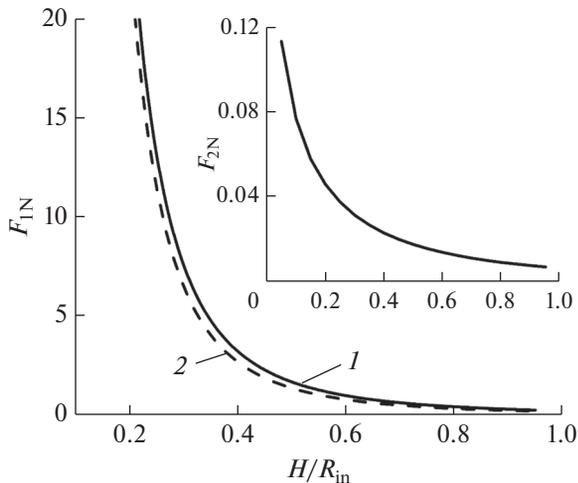


Рис. 5. Вклады в расклинивающее давление $F_N = |\Pi|/C$: 1 – для сферической щели, 2 – для плоской. На вставке приведен вклад от сферической полости.

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ

Появляющаяся локальная зависимость нормальной компоненты в сферической щели ставит вопрос об определении расклинивающего давления Π в ней, которое для плоскопараллельной щели определяется формулой (3), а для случая пустой щели просто равно нормальному давлению:

$$\Pi = p_N = -E_N. \quad (33)$$

Чтобы оценивать расклинивающее давление в сферической щели, необходимо выбрать поверхность, для которой рассчитывать нормальное давление. Следуя работам [15, 16], в качестве такой поверхности выберем поверхность твердой наночастицы, то есть внутреннюю поверхность сферической щели ($r = 0$, $y = 0$), в формулах (22) для F_N и (31) для F_{2N} , которые примут простой вид:

$$F_N = \frac{1}{x^3(1+x/2)^3} \left(\frac{1}{6} + \frac{6x+3x^2}{16} \right), \quad (34)$$

$$F_{2N} = -\frac{1}{8(1+x)} + \frac{1}{16} \ln \frac{2+x}{x}. \quad (35)$$

Для сравнения на рис. 5 приведены абсолютные значения расклинивающего давления в сферической и плоскопараллельной щелях по Гамакеру [1] (формула (2)). Средняя разница двух функций составляет примерно 20%. Очевидно, что функция F_{2N} практически на два порядка меньше F_N . Таким образом, влияние кривизны внешней поверхности на расклинивающее давление оказывается несущественным, что является следствием его определения как давления на внутренней поверхности сферической щели. Таким образом, можно прийти к выводу, что кривизна щели при-

водит к увеличению абсолютной величины расклинивающего давления на всем ее протяжении, как и следует из приведенных выше оценок линейного вклада кривизны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты на примере дисперсионных сил показывают, что наличие пустой сферической полости в твердом теле создает сравнительно небольшие напряжения. Помещение шарика внутрь полости и появление таким образом сферической щели резко меняет картину и приводит к существенным напряжениям. Такие напряжения могут деформировать пористые адсорбенты в ходе адсорбции, что и объясняет известное явление сорбострикции. Параллельно сделанные оценки вносят лепту в теорию пленок. Удивительно, что сферическая пустая пленка отличается от плоскопараллельной по расклинивающему давлению лишь на 20%, причем имеет больший эффект, чем плоская.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamaker H.C. // Physica. 1937. V. 4. P. 1058.
2. Derjaguin B.V. // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. С. 207.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
4. Irving J.H., Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 817.
5. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Исследования в области поверхностных сил. Ред. Дерягин Б.В. М.: Наука, 1967. С. 129.
6. Rusanov A.I., Brodskaya E.N. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 837.
7. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2012. V. 67. P. 117.
8. Rusanov A.I. // Int. J. Fract. 2010. V. 161. P.53.
9. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. С. 238.
10. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. Ред. Дубинин М.М., Серпинский В.В. М.: Наука, 1972. С. 182.
11. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. С. 404.
12. Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S. // Physica A. 2020. V. 560. P. 125105.
13. Shchekin A.K., Gosteva L.A., Tatyanyenko D.V. // Colloids Surf. A. 2021. V. 615. P. 126277.
14. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2014. V. 69. P. 296.
15. Rusanov A.I., Shchekin A.K. // Mol. Phys. 2005. V. 103. P. 2911.
16. Rusanov A.I., Shchekin A.K. // Mol. Phys. 2007. V. 105. P. 3185.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ДЕКАНА И ДИФФУЗИИ АГРЕГАТОВ ИЗ МОЛЕКУЛ ПАВ И ДЕКАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Н. А. Волков^{1, *}, Ю. А. Ерошкин¹, А. К. Щёкин¹, И. Н. Кольцов², Н. Ю. Третьяков³, Е. А. Турнаева³, С. С. Волкова³, А. А. Громан⁴

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²ООО «ГАЗПРОМНЕФТЬ – Технологические Партнёрства»,
ул. 50 лет Октября, 14, Тюмень, 625048 Россия

³ЦКП «Рациональное природопользование и физико-химические исследования»,
Тюменский государственный университет, ул. Перекопская, 15а, Тюмень, 625003 Россия

⁴ООО «ГАЗПРОМНЕФТЬ – Технологические Партнёрства»,
ул. Почтамтская, 3–5, Санкт-Петербург, 190000 Россия

*e-mail: nikolay.volkov@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 12.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Метод полноатомной молекулярной динамики применен для изучения процессов самоагрегации и солюбилизации в водных растворах, содержащих декан, ионные и неионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также добавки солей. В частности, проведено моделирование мицеллообразования в водном растворе анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) в присутствии углеводорода (декана) при заданных температуре и давлении и разных начальных концентрациях ПАВ и углеводорода в растворе. Также проведено моделирование самоагрегации в системах, содержащих воду, декан и смесь анионного (додецилсульфат натрия) и неионного ПАВ (монодециловый эфир гексаэтиленгликоля, C₁₀E₆), как в бессолевым растворе, так и в присутствии хлорида натрия, хлорида кальция или смеси этих солей. Рассчитаны коэффициенты диффузии агрегатов, состоящих из молекул углеводорода и ПАВ, и произведена оценка вязкости соответствующих водных растворов. Расчеты вязкости произведены в ячейках моделирования, содержащих как один, так и несколько агрегатов.

DOI: 10.31857/S0023291221040157

ВВЕДЕНИЕ

Исследование сложных молекулярных систем, к которым относятся смеси, содержащие углеводороды, ионные и неионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), воду, солевые добавки является неполным без привлечения полного арсенала научных методов: лабораторных исследований, аналитической теории и молекулярного моделирования. Как аналитическая теория, так и молекулярное моделирование имеют дело с моделями физических систем, а любые модели описывают природные явления и технологические процессы упрощенно. Очевидно, что ближе всего к точному описанию реальных явлений и процессов находится лабораторный эксперимент, и любые данные, полученные теоретическими методами, в конечном итоге, должны быть согласованы с имеющимися экспериментальными данными.

В то же время, не все экспериментальные условия могут быть воспроизведены при помощи существующего в настоящее время оборудования, поэтому аналитическая теория и вычислительные методы могут успешно дополнять лабораторные исследования, тем более что в ряде случаев применение теоретических методов требует меньших временных и/или финансовых ресурсов по сравнению с проведением лабораторных экспериментов.

Молекулярное моделирование помогает совершенствованию и проверке теоретических моделей и позволяет наблюдать на уровне отдельных атомов за поведением сложных молекулярных систем, в том числе систем, содержащих углеводороды, ионные и неионные поверхностно-активные вещества. Для кинетики и термодинамики агрегации и солюбилизации [1–5] молекулярная

динамика дает возможность детального анализа динамики зарождения и роста агрегатов, их формы и структуры при различных числах агрегации молекул ПАВ и солюбилизата, позволяет рассчитать кинетические коэффициенты, связанных с коэффициентами диффузии молекул и агрегатов и с вязкостью раствора. В отличие от теории, тяготеющей к малым концентрациям, молекулярное моделирование с легкостью позволяет переходить к концентрированным системам [6]. Таким образом, методы молекулярного моделирования дополняют теорию и эксперимент при изучении водных растворов, содержащих углеводороды и ПАВ. Молекулярное моделирование успешно применялось для исследования мицеллярных растворов как ионных, так и неионных ПАВ (см. обзоры [6–10]), в частности, для вычисления коэффициентов диффузии различных ионов [10–14], мономеров ПАВ [11, 15, 16], молекул растворителя [12, 13, 17–19] и агрегатов [11–14, 20–24]. В то же время, структурные и транспортные свойства мицелл ПАВ с солюбилизированными молекулами углеводородов в зависимости от состава и температуры раствора, а также от размера и состава самих мицелл, требуют более широких исследований в рамках молекулярного моделирования.

В данной работе был использован метод полноатомной молекулярной динамики для описания процессов агрегации и солюбилизации в водных растворах, содержащих углеводород, ионное и неионное ПАВ и добавки солей. Рассчитаны коэффициенты диффузии агрегатов, состоящих из молекул углеводорода и ПАВ, и произведена оценка вязкости соответствующих водных растворов. Расчеты вязкости произведены в ячейках моделирования, содержащих как один, так и несколько агрегатов.

1. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Для проведения молекулярно-динамического моделирования нами был использован программный пакет Gromacs 2020.1 [25–32]. Процесс моделирования включал в себя создание начальной конфигурации системы, минимизацию ее энергии, уравнивание системы и получение молекулярно-динамической траектории необходимой длины, с помощью анализа которой были определены интересные физико-химические свойства системы. Для создания начальных конфигураций молекулярных систем была использована программа rasmol [33].

Для изучения самоагрегации мицелл и солюбилизации в них углеводорода, а также транспортных свойств мицеллярного раствора проводилось полноатомное молекулярно-динамическое моделирование ряда систем в изотермо-изобарическом (*NPT*) статистическом ансамбле, т.е. при заданных температуре, давлении и числе молекул в

ячейке моделирования. Использовались периодические граничные условия в трех пространственных направлениях. Шаг по времени при численном решении уравнений движения составил 2 фс. Электростатические взаимодействия учитывались при помощи гладкого метода частица–сетка по Эвальду [34] с обрезанием в реальном пространстве на расстоянии 1 нм. Леннард-джонсовские взаимодействия обрезались на расстоянии 1 нм при помощи схемы Верле. Все рассмотренные системы моделировались при температуре $T = 300$ К (27°C) и давлении $P = 1$ бар (10^5 Па) с использованием термостата [35] и баростата [36]. Для описания взаимодействий между молекулами и ионами использовалось силовое поле CGenFF 4.4 [37, 38], являющееся представителем семейства силовых полей CHARMM. При моделировании была использована трехцентровая модель воды TIP3P [39], которая часто используется совместно с силовым полем CHARMM. Для визуального анализа молекулярно-динамических траекторий применялась программа VMD v.1.9.4a38 [40], для получения мгновенных снимков рассмотренных систем – программа Avogadro v.1.2.0 [41].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Как уже отмечалось во введении, важная особенность методов молекулярного моделирования заключается в том, что они дают возможность изучать наноразмерные объекты, которые сложно (а подчас практически невозможно) наблюдать в лабораторных экспериментах. В качестве примера можно привести водные растворы ПАВ, в том числе и с солюбилизированными в мицеллах молекулами углеводородов. Известно, что в реальных растворах могут образовываться агрегаты, состоящие из различного числа молекул ПАВ и углеводородов. При этом устойчивые агрегаты с характерными числами агрегации, присутствующие в растворе в большом количестве, дают основной вклад в результаты, полученные экспериментальными методами. Наряду с такими агрегатами в растворе образуются агрегаты и с другими числами агрегации, время жизни и количество которых может быть существенно меньше, что затрудняет их экспериментальное изучение. В свою очередь, методы молекулярного моделирования позволяют конструировать устойчивые агрегаты в широком диапазоне чисел агрегации и изучать их структурные, транспортные и термодинамические свойства. Устойчивость агрегатов с различными числами агрегации может достигаться за счет ограниченности количества вещества в ячейке моделирования [42] и за счет характерных взаимодействий в системе, например, электростатического отталкивания агрегатов друг от друга [14].

В табл. 1 представлены параметры систем, для которых нами было проведено молекулярно-динамическое моделирование молекулярной самоагрегации. Системы содержали указанное в табл. 1 число молекул углеводорода, анионного ПАВ, воды и солевых добавок. В качестве модельного углеводорода, ПАВ и соли были выбраны декан, додецилсульфат натрия (ДСН), хлорид натрия и хлорид кальция. Соли вводились в системы в виде набора ионов (Ca^{2+} , Na^+ , Cl^-), ДСН – в виде поверхностно-активного иона и противоиона (Na^+). В начальный момент времени все молекулы и ионы были распределены в ячейке моделирования случайным образом.

Мгновенные снимки установившихся после 50 нс моделирования молекулярных конфигураций рассмотренных систем приведены на рис. 1–9 (молекулы воды на рисунках не показаны, ячейки моделирования выделены черным цветом). Номера рисунков соответствуют нумерации систем в табл. 1. На рисунках видно, что в процессе моделирования в ячейке с периодическими граничными условиями образуется один или несколько молекулярных агрегатов, количество, размер и состав которых зависят от состава исходной смеси.

Анализируя рис. 1–9, можно сделать вывод, что наличие декана в водном растворе ДСН уменьшает число агрегатов в ячейке моделирования и увеличивает их средний размер по сравнению с раствором ДСН без молекул углеводорода. Например, в системе, содержащей 150 молекул ДСН, 600 молекул декана, 150 молекул хлорида

Таблица 1. Перечень систем, для которых проводилось моделирование молекулярной самоагрегации. В таблице приведены числа молекул, составляющих моделируемые системы; t_{sim} – время моделирования

№	ДСН	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	H_2O	NaCl	CaCl_2	t_{sim} , нс
1	150	150	25000	–	–	50
2	150	300	25000	–	40	50
3	150	300	25000	–	75	50
4	150	300	25000	100	40	50
5	150	300	25000	–	150	75
6	150	600	25000	150	–	50
7	150	–	25000	–	–	50
8	150	–	25000	150	–	50
9	150	75	25000	–	–	50

натрия и 25000 молекул воды, образовался единственный агрегат (см. рис. 6), включивший в себя все поверхностно-активные ионы и молекулы декана. При этом в системе, изображенной на рис. 7 и содержащей 150 молекул ДСН и 25000 молекул воды, образовалось несколько агрегатов. Отметим, что при наличии декана в растворе размер агрегатов увеличивается как за счет сольubilизации молекул декана в мицеллах, так и за счет того, что слияние агрегатов, по-видимому, происходит в этом случае легче. Вероятно, увеличение пло-

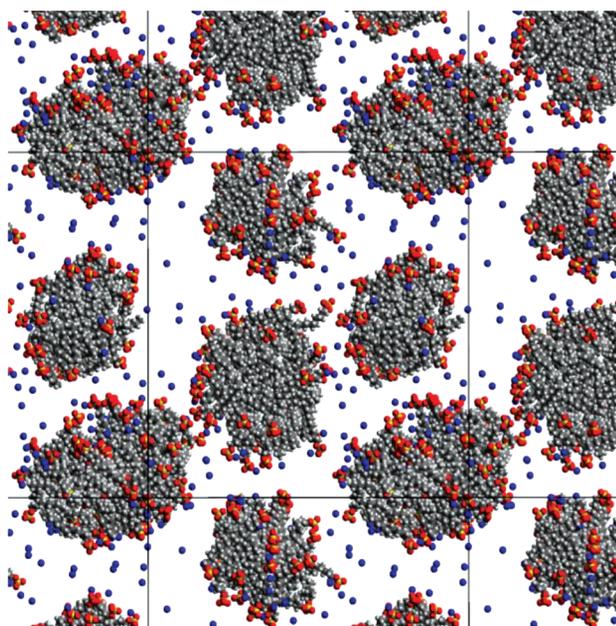


Рис. 1. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 150 молекул декана и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

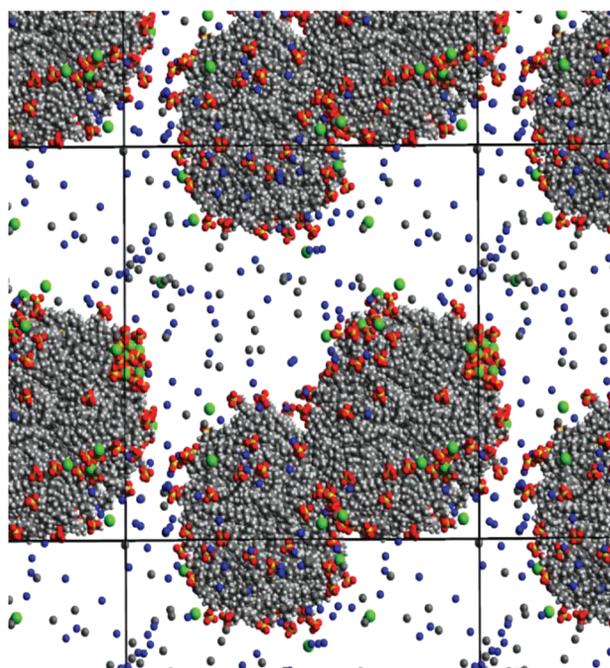


Рис. 2. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана, 40 молекул хлорида кальция и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

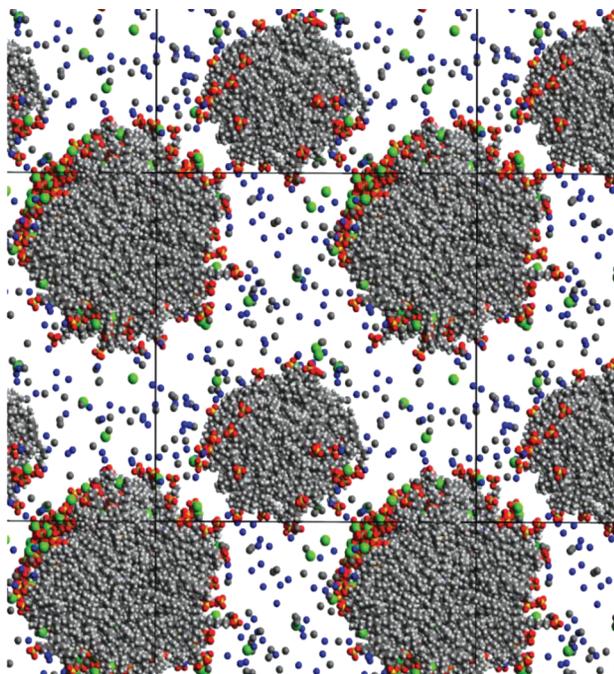


Рис. 3. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана, 75 молекул хлорида кальция и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

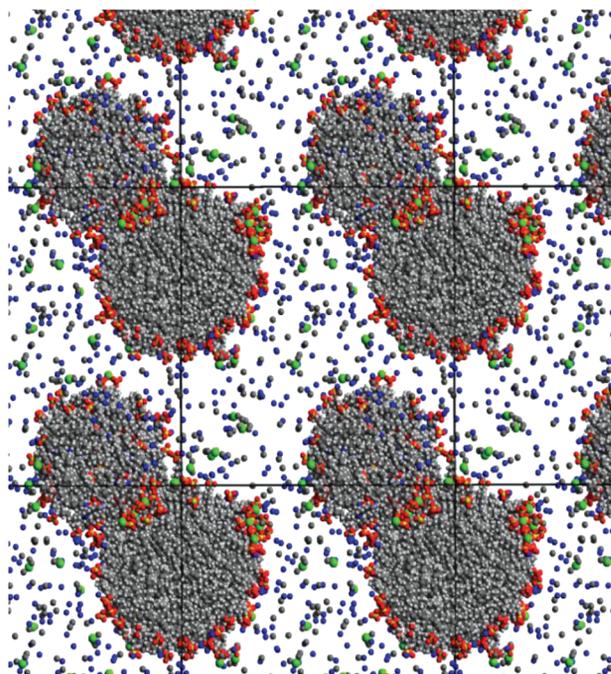


Рис. 4. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана, 100 молекул хлорида натрия, 40 молекул хлорида кальция и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

щади гидрофобных участков на поверхности агрегатов, состоящих из молекул декана и поверхностно-активных анионов ДСН, по сравнению с мицеллами без солюбилизата, приводит, с одной стороны, к усилению гидрофобного эффекта, с другой стороны, уменьшает электростатическое отталкивание отрицательно заряженных агрегатов.

При добавлении хлорида кальция CaCl_2 в систему, содержащую 150 молекул ДСН, 300 молекул декана и 25000 молекул воды, могут наблюдаться различные эффекты в зависимости от концентрации CaCl_2 . Когда в систему было добавлено 150 молекул CaCl_2 , то образовался единственный агрегат (см. рис. 5). В этом случае на каждый поверхностно-активный ион приходилось по одному иону кальция. Наличие большого числа двухзарядных противоионов, по-видимому, привело к электростатическому связыванию отрицательно заряженных головных групп поверхностно-активных ионов и, в итоге, существенно облегчило и ускорило процесс самоагрегации. При добавлении в систему 40 молекул CaCl_2 (см. рис. 2) или смеси солей, состоящей из 40 молекул CaCl_2 и 100 молекул NaCl (см. рис. 4), в системе образовались устойчивые агрегаты в форме “гантели”. Формирование гантелевидных агрегатов произошло за счет образования на поверхностях сферических агрегатов “островков” из нескольких головных групп анионов ДСН со свя-

занными с ними ионами Ca^{2+} . Такие островки на поверхностях двух отдельных сферических агрегатов связывают их и приводят к образованию одного гантелевидного агрегата.

Оценить влияние хлорида натрия на процесс самоагрегации в водном растворе ДСН сложнее, чем в случае с хлоридом кальция, так как это влияние выражено слабее. Тем не менее, вероятно, что наличие хлорида натрия в растворе также облегчает процесс самоагрегации (см. рис. 7 и 8) за счет экранирования электростатического отталкивания между отрицательно заряженными агрегатами ДСН.

Нами был проведен ряд молекулярно-динамических расчетов для определения коэффициентов диффузии и размеров агрегатов, состоящими из молекул декана, поверхностно-активных ионов ДСН и молекул неионного ПАВ, монодецилового эфира гексаэтиленгликоля (C_{10}E_6) в разных пропорциях. Полученные значения коэффициентов диффузии и радиусов сферических агрегатов с различными числами агрегации позволили нам при помощи формулы Стокса–Эйнштейна оценить вязкость рассмотренных растворов. В частности, было проведено моделирование системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана и 25000 молекул воды, полное время моделирования составило 250 нс. Во временном диапазоне от 0 до 100 нс образовались 4 агрегата (см. рис. 10а), числа агрегации которых оставались не-

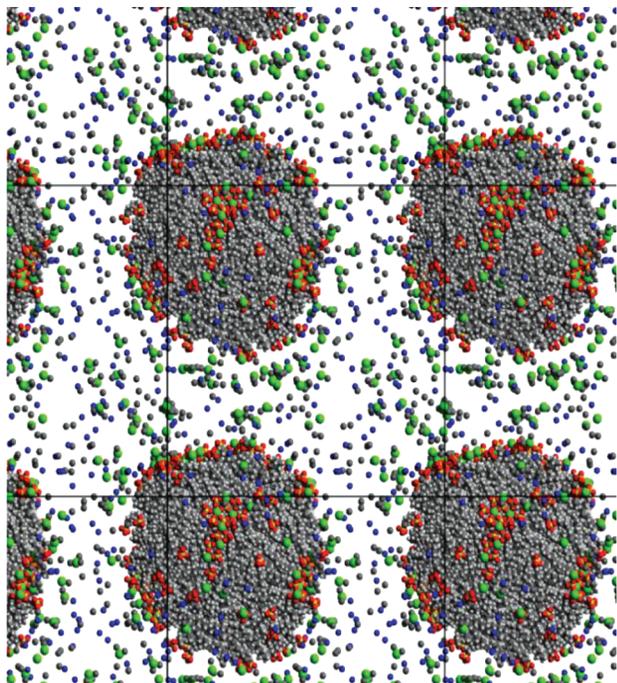


Рис. 5. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана, 150 молекул хлорида кальция и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

изменными на протяжении последующих 150 нс. Для вычисления интересующих нас величин использовался временной промежуток от 100 до 250 нс. Были определены коэффициенты диффузии и размеры агрегатов, также была оценена вязкость раствора.

Образовавшиеся в системе агрегаты имели следующие числа агрегации: агрегат № 1 – 86 мономеров (29 ионов ДСН и 57 молекул $C_{10}H_{22}$), агрегат № 2 – 65 мономеров (23 иона ДСН и 42 молекулы $C_{10}H_{22}$), агрегат № 3 – 125 мономеров (44 иона ДСН и 81 молекула $C_{10}H_{22}$), агрегат № 4 – 174 мономеров (54 иона ДСН и 120 молекул $C_{10}H_{22}$). Для определения характерных радиусов агрегатов R_s применялась формула, предложенная в работе [43] и использованная нами в работах [12–14, 24] для оценки размеров ионных мицелл и предмицеллярных агрегатов,

$$R_s = \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2} R_g, \quad (1)$$

где R_g – средний радиус инерции агрегата. Для средних радиусов агрегатов, образовавшихся в системе, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана и 25000 молекул воды, были найдены следующие значения: $R_1 = (17.35 \pm 0.12) \text{ \AA}$, $R_2 = (15.88 \pm 0.13) \text{ \AA}$, $R_3 = (19.63 \pm 0.11) \text{ \AA}$, $R_4 = (21.8 \pm 0.2) \text{ \AA}$.

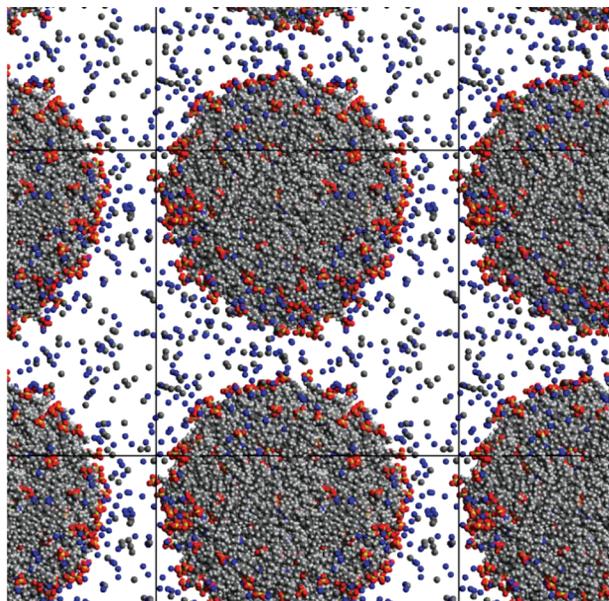


Рис. 6. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 600 молекул декана, 150 молекул хлорида натрия и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

Для вычисления коэффициентов диффузии агрегатов, в первую очередь, были найдены положения их центров масс (ЦМ) на том участке молекулярно-динамической траектории, который был выбран для анализа свойств рассматриваемой системы. В данном случае положения ЦМ агрегатов были определены для времен в диапазоне

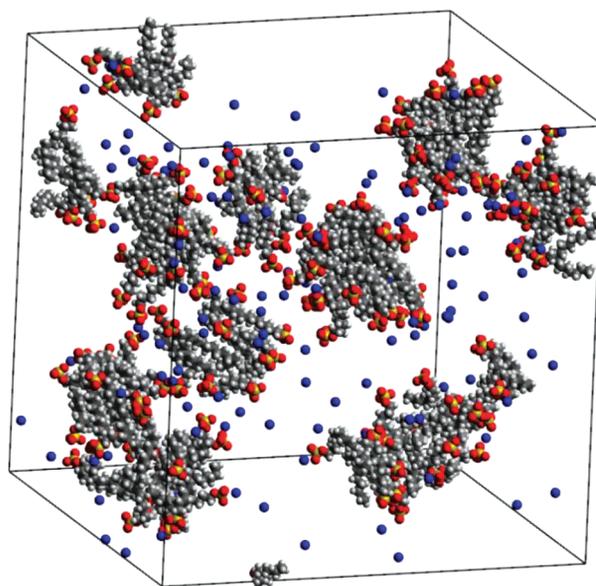


Рис. 7. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

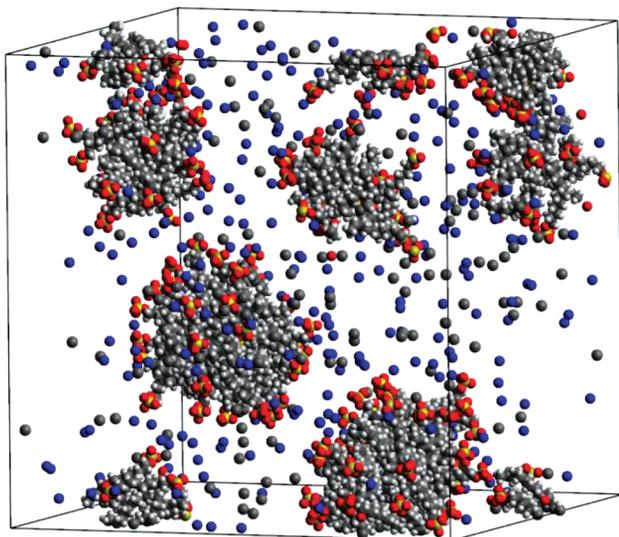


Рис. 8. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 150 молекул хлорида натрия и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

от 100 до 250 нс. В указанном диапазоне времен было выбрано так называемое “окно” размером 15 нс, для которого строилась временная зависимость среднего квадрата смещения ЦМ каждого из агрегатов. Для улучшения статистики начало отсчета времени для этого “окна” сдвигалось от 100 нс до 235 нс с шагом в 1 пс. Полученные зависимости для каждого из агрегатов были усреднены по разным значениям начала отсчета времени. Результаты расчетов представлены на рис. 10б. Для вычисления коэффициентов диффузии агрегатов были использованы участки, находящиеся правее соответствующих вертикальных линий на рис. 10б, где зависимости средних квадратов смещения ЦМ агрегатов от времени можно аппроксимировать линейными функциями. Коэффициенты диффузии были вычислены по формуле Эйнштейна

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r(t)^2 \rangle}{6t}, \quad (2)$$

где $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ – средний квадрат смещения ЦМ агрегата за время t . В результате были получены следующие значения коэффициентов диффузии агрегатов: $D_1 = (2.15 \pm 1.1) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_2 = (2.6 \pm 0.6) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_3 = (1.6 \pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_4 = (1.4 \pm 0.4) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Для оценки вязкости раствора, содержащего коллоидные частицы, размер которых значительно превышает размер молекул растворителя, а форма близка к сферической, может быть использована формула Стокса–Эйнштейна $D =$

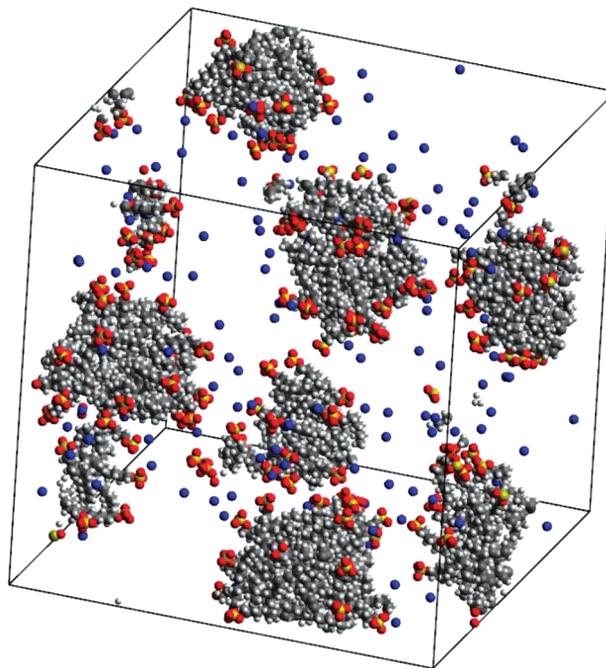


Рис. 9. Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 75 молекул декана и 25000 молекул воды, спустя 50 нс после начала моделирования.

$= k_B T / 6\pi\eta R$ (k_B – постоянная Больцмана), связывающая коэффициент диффузии сферической частицы D , ее радиус R , температуру T и вязкость среды η , в которой частица находится. Этот подход был ранее использован нами при вычислении вязкости мицеллярного раствора анионного ПАВ, где на основе данных полноатомной молекулярной динамики были получены средние радиусы предмицеллярных агрегатов и их коэффициенты диффузии. В итоге, формула Стокса–Эйнштейна позволила получить приближенное значение вязкости водного раствора ДСН [24]. Метод вычисления вязкости по данным молекулярного моделирования, основанный на формуле Стокса–Эйнштейна, также применялся в работе [44].

Зная радиусы сферических агрегатов, образовавшихся в системе, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана и 25000 молекул воды, и коэффициенты диффузии этих агрегатов, мы, используя формулу Стокса–Эйнштейна, получили следующие оценки для вязкости раствора: $\eta_1 = (5.8 \pm 1.7) \text{ мПа с}$, $\eta_2 = (5.3 \pm 1.4) \text{ мПа с}$; $\eta_3 = (7.0 \pm 4.0) \text{ мПа с}$, $\eta_4 = (7.1 \pm 1.8) \text{ мПа с}$. Точность вычисления коэффициентов диффузии агрегатов (и, как следствие, точность вычисления вязкости) может быть повышена путем увеличения длины молекулярно-динамической траектории, используемой для анализа, при условии, что числа агрегации в системе останутся неизменными.

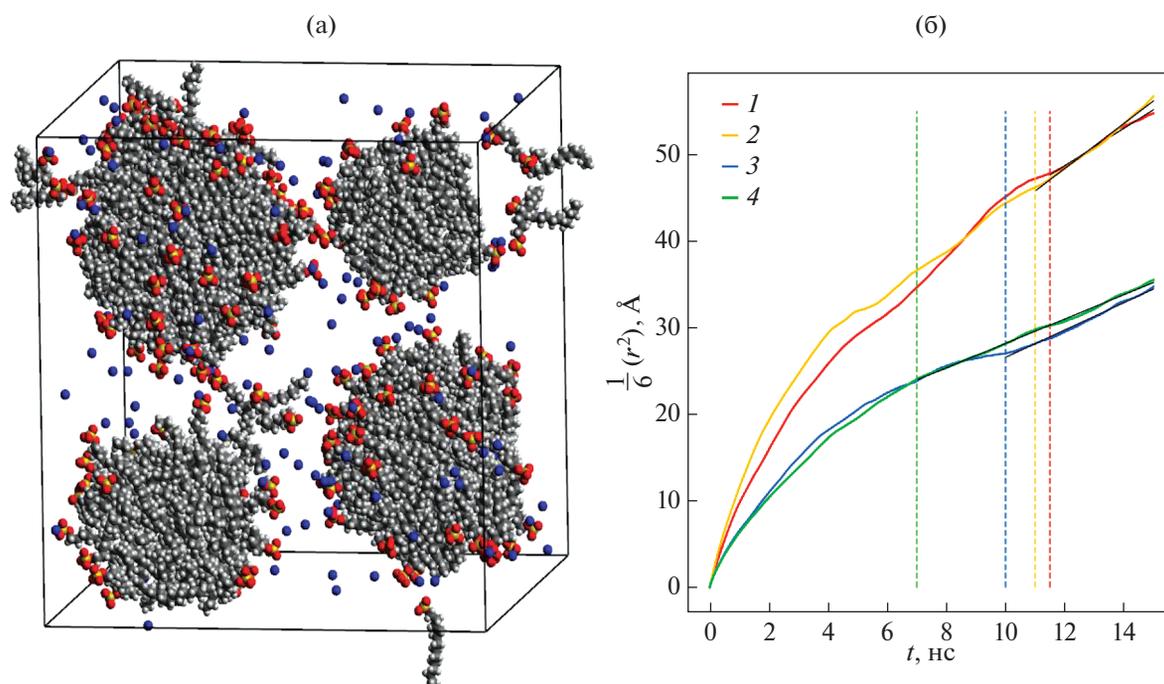


Рис. 10. (а) Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана и 25000 молекул воды (молекулы воды на снимке не показаны); (б) зависимости от времени (с точностью до коэффициента $1/6$) средних квадратов смещения четырех агрегатов, образовавшихся в системе. Полное время моделирования составило 250 нс.

Использование периодических граничных условий может оказывать существенное влияние на значения вычисляемых в рамках молекулярного моделирования величин, в частности, на значения коэффициентов диффузии агрегатов. В работах [45, 46] приводится формула для коррекции значений коэффициентов диффузии, полученных в системах с периодическими граничными условиями:

$$D_{\infty} = D_{\text{PBC}} + 2.837297 k_B T / 6\pi\eta L, \quad (3)$$

где D_{PBC} – коэффициент диффузии, вычисленный в системе с периодическими граничными условиями, L – длина ребра ячейки. По-видимому, эта формула достаточно хорошо работает для однокомпонентных или, по крайней мере, однородных систем, состоящих из небольших молекул. В случае, когда идет речь о вычислении коэффициента диффузии большой молекулы (например, молекулы звездообразного полимера в водном растворе [47]), формула (3) может быть использована для получения коэффициента диффузии этой молекулы в бесконечно разбавленном растворе, соответствующем периодической ячейке бесконечного размера. Если стоит задача скорректировать коэффициент диффузии сильно заряженной коллоидной частицы (например, мицеллы ионного ПАВ с солюбилизированными молекулами углеводорода) в концентрированном растворе, то формула для коррекции, по-видимо-

му, должна отличаться от формулы (3), т. к. должны быть учтены как сильные электростатические взаимодействия в системе, так и высокая концентрация коллоидных частиц.

В рамках метода молекулярной динамики могут быть независимо определены размеры и коэффициенты диффузии коллоидных частиц, присутствующих в системе, что дает возможность оценить вязкость раствора по каждой из этих частиц. Коэффициент диффузии коллоидной частицы зависит от ее размера, т.е. является индивидуальным свойством конкретной частицы. Вязкость же представляет собой коллективное свойство, характеризующее раствор как целое. Таким образом, можно было бы ожидать, что значения вязкости раствора, полученные по формуле Стокса–Эйнштейна для различных коллоидных частиц, находящихся в одной и той же системе, должны совпадать. К сожалению, при вычислении коэффициентов диффузии молекулярных агрегатов в ячейках с периодическими граничными условиями, последние вносят систематическую ошибку, для устранения которой необходимо либо увеличивать размер ячейки моделирования до достижения приемлемой сходимости результатов, либо использовать аналитическую коррекцию в духе формулы (3). При вычислении вязкости раствора, по-видимому, можно провести усреднение по значениям вязкости, полученным при рассмотрении разных агрегатов. В случае систе-

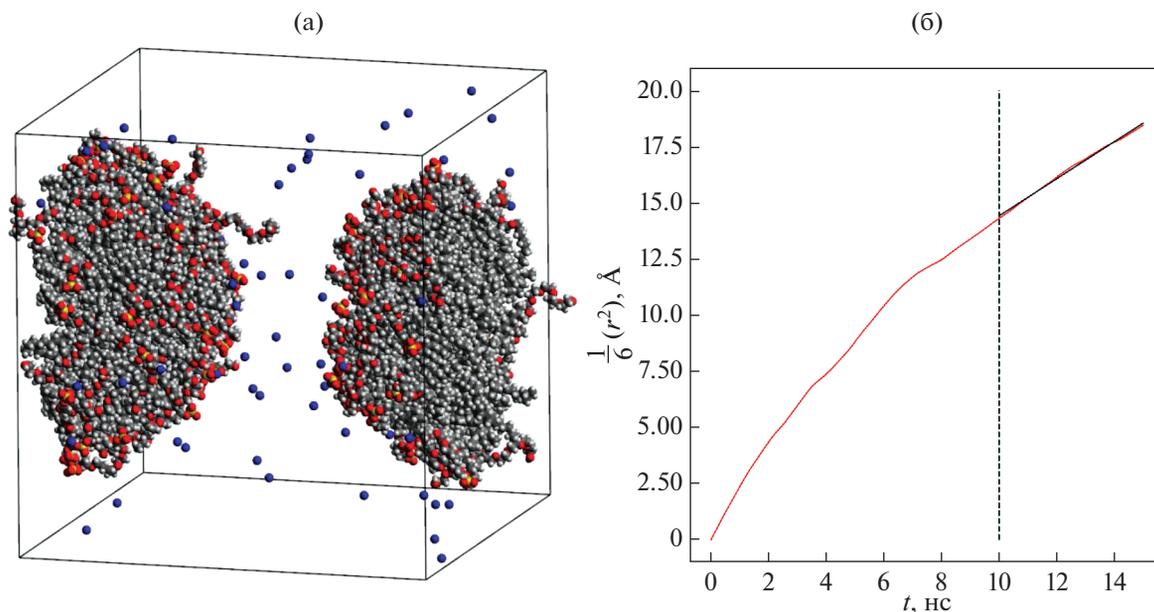


Рис. 11. (а) Мгновенный снимок системы, состоящей из 75 молекул ДСН, 75 молекул $C_{10}E_6$, 300 молекул декана и 25000 молекул воды (молекулы воды на снимке не показаны); (б) временная зависимость (с точностью до коэффициента $1/6$) среднего квадрата смещения агрегата. Полное время моделирования составило 225 нс.

мы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана и 25000 молекул воды, среднее значение вязкости, полученное при рассмотрении четырех различных агрегатов, составило $\eta = (6.3 \pm 2.2)$ мПа·с.

В рамках данной работы нами также было проведено моделирование системы, состоящей из 75 молекул ионного ПАВ (ДСН), 75 молекул неионного ПАВ ($C_{10}E_6$), 300 молекул декана и 25000 молекул воды, полное время моделирования составило 225 нс. Во временном диапазоне от 0 до 25 нс в системе образовался единственный агрегат (см. рис. 11а), число агрегации которого сохранилось неизменным на протяжении последующих 200 нс. Для вычисления интересующих нас величин использовался временной промежуток от 125 до 225 нс, были определены коэффициент диффузии и размер агрегата, а также оценена вязкость раствора.

Образовавшийся агрегат состоял из 75 поверхностно-активных анионов ДСН, 75 молекул $C_{10}E_6$ и 300 молекул декана. Радиус агрегата оказался равным $R = (31.36 \pm 0.09)$ Å. Малая величина дисперсии, полученная для радиуса, говорит о том, что форма агрегата близка к сферической.

Сравнивая рис. 10а и 11а, можно сделать вывод, что замена определенного числа мономеров ионного ПАВ на мономеры неионного ПАВ приводит к увеличению чисел агрегации и размеров агрегатов. По всей видимости, это связано с уменьшением электростатического отталкивания между агрегатами при уменьшении числа отри-

цательно заряженных поверхностно-активных ионов, приходящихся на единицу поверхности.

При вычислении коэффициента диффузии агрегата, изображенного на рис. 11а, было выбрано “окно” величиной 15 нс, для которого строилась временная зависимость среднего квадрата смещения ЦМ агрегата (см. рис. 11б). Определение среднего значения коэффициента диффузии производилось по интервалу от 10 до 15 нс внутри выбранного временного “окна”, полученное значение коэффициента диффузии составило $D = (0.83 \pm 0.12) \times 10^{-7}$ см²/с. Значение вязкости раствора, полученное по формуле Стокса–Эйнштейна, составило $\eta = (8.4 \pm 1.2)$ мПа·с.

Было проведено моделирование системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана, 150 молекул хлорида кальция и 25000 молекул воды. Полное время моделирования составило 225 нс. Во временном диапазоне от 0 до 25 нс в системе образовался единственный агрегат (см. рис. 12а), число агрегации которого сохранилось неизменным на протяжении последующих 200 нс. Для вычисления коэффициента диффузии и размера образовавшегося агрегата и вязкости раствора использовался временной промежуток от 125 до 225 нс.

На рис. 12а видно, что на поверхности агрегата образовались участки, которые плотно покрыты головными группами анионов ПАВ и на которых адсорбировано значительное число ионов кальция. Можно сделать вывод, что образование этих участков происходит за счет электростатического

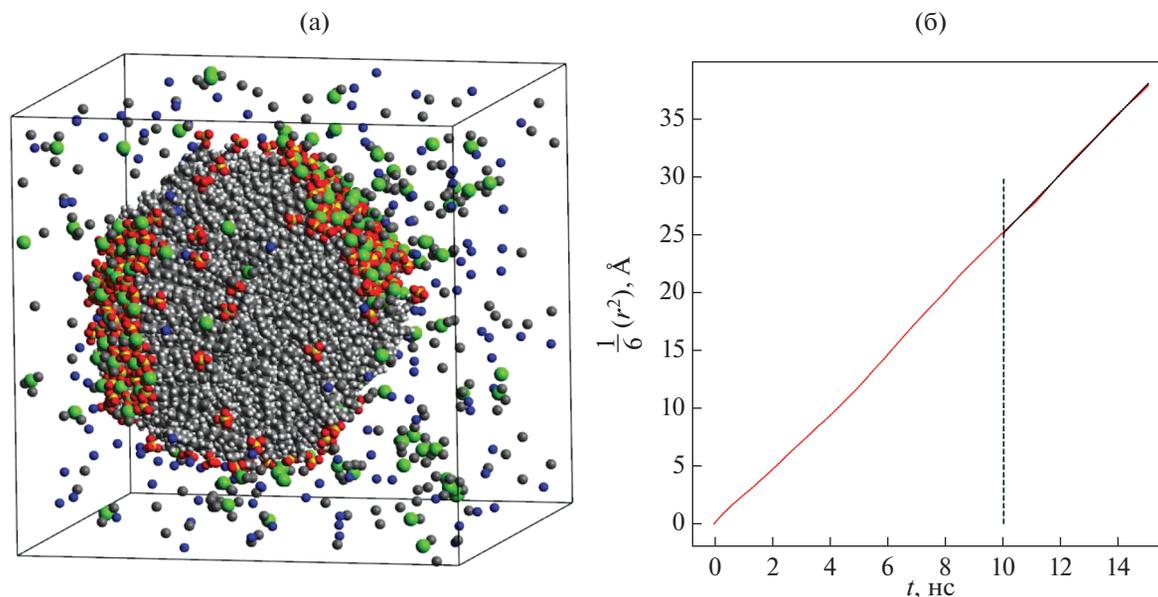


Рис. 12. (а) Мгновенный снимок системы, состоящей из 150 молекул ДСН, 300 молекул декана, 150 молекул CaCl_2 и 25000 молекул воды (молекулы воды на снимке не показаны, ионы кальция, натрия и хлора обозначены зеленым, синим и серым цветами соответственно); (б) временная зависимость (с точностью до коэффициента $1/6$) среднего квадрата смещения агрегата. Полное время моделирования составило 225 нс.

взаимодействия отрицательно заряженных головных групп мономеров ДСН с положительно заряженными ионами Ca^{2+} . Отметим также, что при имеющемся соотношении между числом молекул углеводорода и ПАВ на поверхности агрегата присутствуют обширные гидрофобные участки.

Радиус агрегата, состоящего из 150 мономеров ДСН и 300 молекул декана, оказался равным $R = (29.51 \pm 0.08) \text{Å}$. При вычислении коэффициента диффузии агрегата было выбрано “окно” величиной 15 нс, для которого строилась временная зависимость среднего квадрата смещения ЦМ агрегата (см. рис. 12б).

Определение среднего значения коэффициента диффузии агрегата производилось по интервалу от 10 до 15 нс внутри выбранного временного “окна”, полученное значение коэффициента диффузии составило $D = (2.6 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{см}^2/\text{с}$; значение вязкости раствора составило $\eta = (2.8 \pm 0.2) \text{мПа} \cdot \text{с}$.

Нами было также проведено моделирование систем, содержащих как смесь ионного и неионного ПАВ, так и добавки солей. На рис. 13а представлена система, состоящая из 75 молекул ДСН, 75 молекул C_{10}E_6 , 300 молекул декана, 100 молекул NaCl и 25000 молекул воды. Полное время моделирования составило 275 нс. В течение первых 25 нс после начала моделирования в системе образовался один агрегат. Для вычисления коэффициента диффузии и размера образовавшегося агрегата и вязкости раствора использовался временной промежуток от 175 до 275 нс. Радиус агре-

гата оказался равным $R = (31.36 \pm 0.09) \text{Å}$. При вычислении коэффициента диффузии агрегата, изображенного на рис. 13а, было выбрано “окно” величиной 15 нс, для которого строилась временная зависимость среднего квадрата смещения ЦМ агрегата (см. рис. 13б). Определение среднего значения коэффициента диффузии агрегата производилось по интервалу от 10 до 15 нс внутри выбранного временного окна, полученное значение коэффициента диффузии составило $D = (2.64 \pm 0.12) \times 10^{-7} \text{см}^2/\text{с}$; значение вязкости раствора, вычисленное по формуле Стокса–Эйнштейна, составило $\eta = (2.6 \pm 1.2) \text{мПа} \cdot \text{с}$.

На рис. 14а представлена система, отличающаяся от предыдущей добавкой 40 молекул CaCl_2 , т.е. она содержит 75 молекул ДСН, 75 молекул C_{10}E_6 , 300 молекул декана, 100 молекул NaCl , 40 молекул CaCl_2 и 25000 молекул воды. В этой системе тоже образовался единственный агрегат, правда, уже в течение первых 50 нс после начала моделирования. Полное время моделирования составило 400 нс. Для вычисления коэффициента диффузии и размера образовавшегося агрегата и вязкости раствора использовался временной промежуток от 250 до 400 нс. Средний радиус агрегата оказался равным $R = (31.33 \pm 0.09) \text{Å}$.

При вычислении коэффициента диффузии агрегата, изображенного на рис. 14а, было выбрано “окно” величиной 15 нс, для которого строилась временная зависимость среднего квадрата смещения ЦМ агрегата (см. рис. 14б). Определение среднего значения коэффициента диффузии аг-

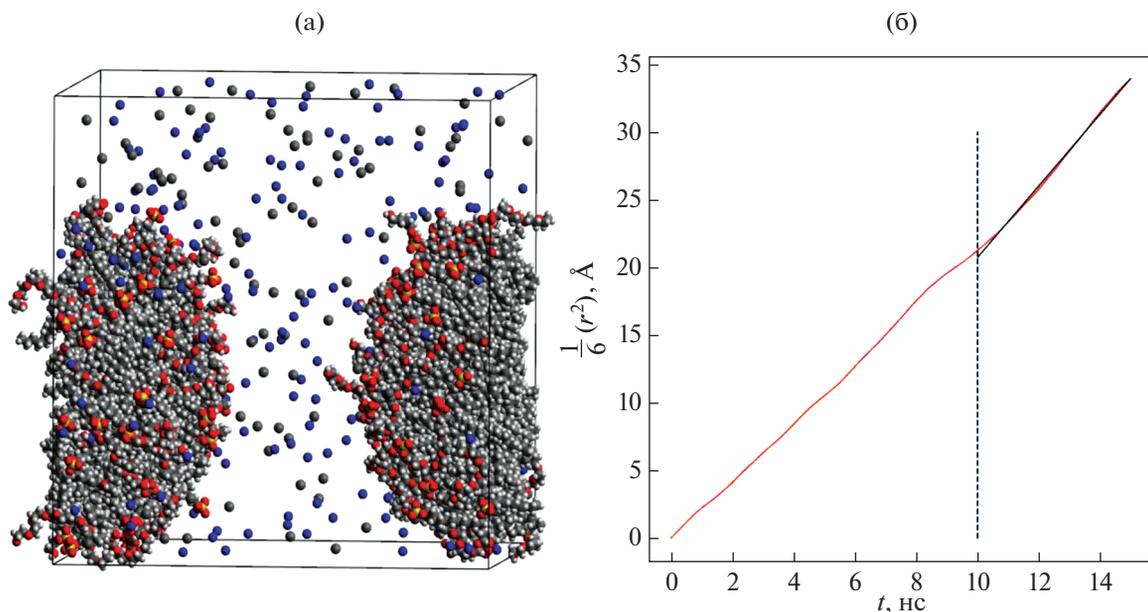


Рис. 13. (а) Мгновенный снимок системы, состоящей из 75 молекул ДСН, 75 молекул $C_{10}E_6$, 300 молекул декана, 100 молекул NaCl и 25000 молекул воды (молекулы воды на снимке не показаны); (б) временная зависимость (с точностью до коэффициента $1/6$) среднего квадрата смещения агрегата. Полное время моделирования составило 275 нс.

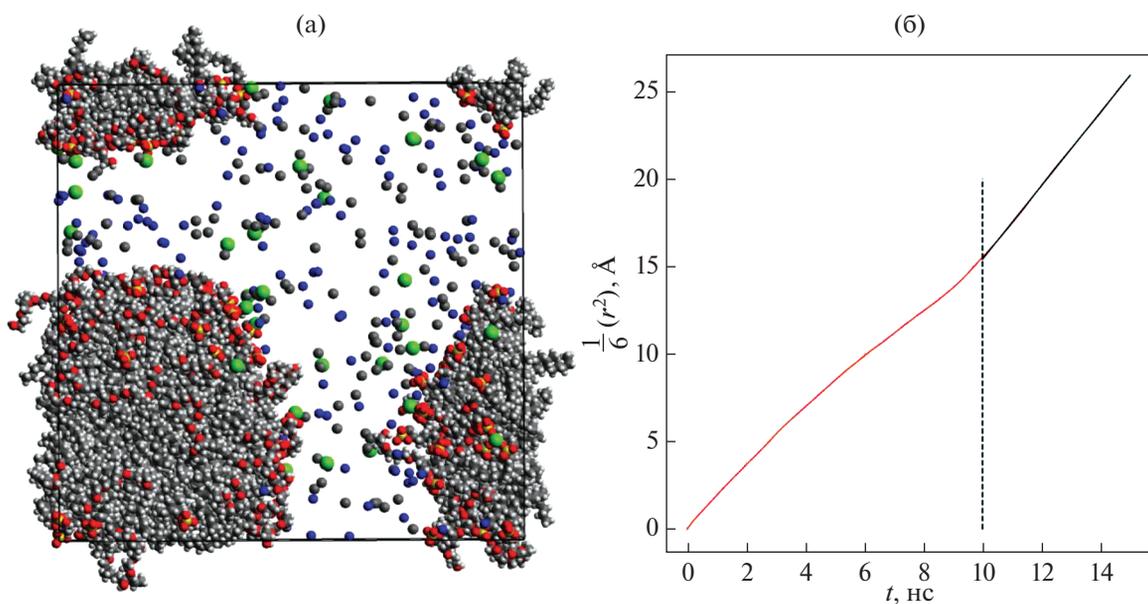


Рис. 14. (а) Мгновенный снимок системы, состоящей из 75 молекул ДСН, 75 молекул $C_{10}E_6$, 300 молекул декана, 100 молекул NaCl, 40 молекул $CaCl_2$ и 25000 молекул воды (молекулы воды на снимке не показаны); (б) временная зависимость (с точностью до коэффициента $1/6$) среднего квадрата смещения агрегата. Полное время моделирования составило 400 нс.

регата производилось по интервалу от 10 до 15 нс внутри выбранного временного “окна”, полученное значение составило $D = (2.1 \pm 0.13) \times 10^{-7}$ см²/с. Значение вязкости раствора, вычисленное по формуле Стокса–Эйнштейна, равно $\eta = (3.3 \pm 1.2)$ мПа·с.

Системы, изображенные на рис. 11а и рис. 13а, различаются тем, что во второй из них дополнительно присутствуют 100 молекул хлорида натрия. Средние радиусы агрегатов, сформировавшихся в этих системах и состоящих из 75 молекул ДСН, 75 молекул $C_{10}E_6$ и 300 молекул декана, оди-

наковы и имеют значение $R = (31.36 \pm 0.09) \text{ \AA}$. Также для этих систем оказались одинаковыми средние расстояния от атомов водорода, находящихся на конце головных групп молекул неионного ПАВ, до ЦМ агрегатов. Значение указанных расстояний составило 36.6 \AA , усреднение проводилось как по всем молекулам неионного ПАВ, так и по времени. При этом коэффициенты диффузии агрегатов и, как следствие, значения вязкости, определенные на основе коэффициентов диффузии и размеров агрегатов, существенно различаются. Вязкость системы, содержащей хлорид натрия, оказалась приблизительно в три раза меньше, чем системы без соли. Все сказанное свидетельствует о том, что значительные различия в значениях коэффициентов диффузии агрегатов и вязкости растворов, по-видимому, связаны не с изменением структуры агрегатов при добавлении соли, а с изменением свойств раствора, в котором эти агрегаты находятся.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предыдущих разделах статьи представлены результаты полноатомного молекулярно-динамического моделирования водного раствора анионного ПАВ (додецилсульфата натрия), а также водного раствора, содержащего ДСН и углеводород (декан), при заданных температуре и давлении и разных концентрациях ПАВ и углеводорода. Оценено влияние декана и солевых добавок на процесс самоагрегации в водных растворах ДСН. В процессе моделирования растворов с добавлением хлорида кальция на поверхностях агрегатов наблюдалось образование “островков”, состоящих из отрицательно заряженных головных групп ДСН и положительно заряженных ионов Ca^{2+} , что приводило к формированию устойчивых гантелеобразных агрегатов при определенных концентрациях CaCl_2 в растворе.

Также в работе представлены результаты моделирования самоагрегации в системах, содержащих воду, декан и смесь анионного (ДСН) и неионного (C_{10}E_6) ПАВ, как в бессолевом растворе, так и при добавлении в раствор хлорида натрия или смеси хлоридов натрия и кальция.

Исследование характеристик молекулярных агрегатов, самопроизвольно образующихся в указанных выше системах, позволило определить их структуру, рассчитать их числа агрегации и коэффициенты броуновской диффузии в соответствующих водных растворах. На основе формулы Стокса–Эйнштейна проведены расчеты вязкости для указанных модельных водных растворов, содержащих декан, анионное ПАВ или смесь анионного и неионного ПАВ, а также добавки солей. Расчеты вязкости произведены в ячейках моделирования, содержащих как один, так и несколько

агрегатов. Характерные радиусы рассмотренных агрегатов находились в диапазоне от 16 до 31 \AA , полученные коэффициенты диффузии агрегатов составили от 0.8×10^{-7} до $2.6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, а значения вязкости растворов – от 2.6 до 8.4 мПа·с. Проведенные расчеты продемонстрировали существенное влияние солей на значения коэффициентов диффузии агрегатов, состоящих из молекул декана, поверхностно-активных анионов ДСН и молекул неионного ПАВ, в водных растворах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке ПАО “ГАЗПРОМНЕФТЬ”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов, Шёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд. СПб.: Лань, 2016.
2. *Шёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 115.
3. *Self-Assembly: From Surfactants to Nanoparticles / Ed. by Nagarajan R.* Hoboken: Wiley, 2019.
4. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.
5. *Шёкин А.К., Волков Н.А., Кольцов И.Н., Третьяков Н.Ю., Волкова С.С., Турнаева Е.А.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 4.
6. *Русанов А.И., Шёкин А.К., Волков Н.А.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 567.
7. *Shelley J.C., Shelley M.Y.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2000. V. 5. P. 101.
8. *Бродская Е.Н.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 167.
9. *Ladanyi B.M.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2013. V. 18. P. 15.
10. *Bruce C.D., Berkowitz M.L., Perera L., Forbes M.D.E.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 3788.
11. *Jardat M., Durand-Vidal S., Da Mota N., Turq P.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 6268.
12. *Volkov N.A., Divinskiy B.B., Vorontsov-Velyaminov P.N., Shchekin A.K.* // Colloids Surf. A. 2015. V. 480. P. 165.
13. *Volkov N.A., Tuzov N.V., Shchekin A.K.* // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 424. P. 114.
14. *Волков Н.А., Посысоев М.В., Шёкин А.К.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 264.
15. *Braun R., Engelman D.M., Schulten K.* // Biophys. J. 2004. V. 87. P. 754.
16. *Yuan F., Wang S., Larson R.G.* // Langmuir. 2015. V. 31. P. 1336.
17. *Kuhn H., Rehage H.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1998. V. 111. P. 158.
18. *Bruce C.D., Senapati S., Berkowitz M.L., Perera L., Forbes M.D.E.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 10902.

19. *Dastidar S.G., Mukhopadhyay C.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. 061901.
20. *Dahirel V., Ancian B., Jardat M., Meriguet G., Turq P., Lequin O.* // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 517.
21. *Marrink S.J., Tieleman D.P., Mark A.E.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 12165.
22. *Mohan G., Kopelevich D.I.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. 044905.
23. *Aoun B., Sharma V.K., Pellegrini E., Mitra S., Johnson M., Mukhopadhyay R.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 5079.
24. *Volkov N.A., Shchekin A.K., Tuzov N.V., Lebedeva T.S., Kazantseva M.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 236. P. 414.
25. GROMACS development team. GROMACS Documentation. Release 2020.1. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3685920>
26. *Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R.* // Comput. Phys. Commun. 1995. V. 91. P. 43.
27. *Lindahl E., Hess B., van der Spoel D.* // J. Mol. Mod. 2001. V. 7. P. 306.
28. *van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A.E., Berendsen H.J.C.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1701.
29. *Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 435.
30. *Pronk S., Páll S., Schulz R., Larsson P., Bjelkmar P., Apostolov R., Shirts M.R., Smith J.C., Kasson P.M., van der Spoel D., Hess B., Lindahl E.* // Bioinformatics. 2013. V. 29. P. 845.
31. *Páll S., Abraham M.J., Kutzner C., Hess B., Lindahl E.* // Solving Software Challenges for Exascale. Ed. by Markidis S., Laure E. 2015. V. 8759. P. 3.
32. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.* // SoftwareX. 2015. V. 1. P. 19.
33. *Martínez L., Andrade R., Birgin E.G., Martínez J.M.* // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. P. 2157.
34. *Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L., Darden T.A., Lee H., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 8577.
35. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. 014101.
36. *Parrinello M., Rahman A.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 7182.
37. *Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C., Kundu S., Zhong S., Shim J., Darian E., Guvench O., Lopes P., Vorobyov I., MacKerell A.D., Jr.* // J. Comput. Chem. 2010. V. 31. P. 671.
38. *Yu W., He X., Vanommeslaeghe K., MacKerell A.D., Jr.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 2451.
39. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
40. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. P. 33.
41. *Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R.* // J. Cheminform. 2012. V. 4. P. 17.
42. *Shchekin A.K., Koga K., Volkov N.A.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. 244903.
43. *Bogusz S., Venable R.M., Pastor R.W.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5462.
44. *Kondratyuk N.D., Orekhov M.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1556. 012048.
45. *Dünweg B., Kremer K.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 6983.
46. *Yeh I.C., Hummer G.J.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 15873.
47. *Singh S.P., Huang C.-C., Westphal E., Gompper G., Winkler R.G.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. 084901.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ

© 2021 г. Л. Э. Ермакова^{1, *}, А. С. Кузнецова^{1, 2},
Т. В. Антропова², А. В. Волкова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: ermakova3182@yandex.ru, l.ermakova@spbu.ru

Поступила в редакцию 16.12.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Исследованы структурные (коэффициент структурного сопротивления, объемная пористость, коэффициент извилистости, коэффициент фильтрации, удельная поверхность) и электрокинетические (удельная электропроводность, потенциал течения, электрофоретическая подвижность частиц) характеристики микро- и макропористых стекол, изготовленных из натриевоборосиликатного двухфазного стекла, в растворах хлорида никеля с ионной силой 10^{-4} –0.3 М. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета значений среднего радиуса пор, коэффициента эффективности, электрокинетического потенциала. Проанализирована зависимость структурных и электрокинетических характеристик пористых стекол от заряда противоиона в ряду Na^+ , Ni^{2+} , La^{3+} .

DOI: 10.31857/S0023291221030046

ВВЕДЕНИЕ

Проблема развития современных технологий выдвигает задачу разработки научных основ синтеза новых композитных наноструктурированных материалов с программируемыми рабочими характеристиками для создания сенсорных устройств с различными принципами действия, элементов для нано- и микроэлектроники, оптимизации мембранных и сорбционных процессов [1–14]. В настоящее время возрос интерес к использованию для получения таких материалов пористых кремнеземных матриц (пористых стекол, ПС), причем модифицирующие вещества (металлы, соли и оксиды металлов и др.) могут быть введены либо в структуру самой матрицы, либо в ее поровое пространство. В качестве кремнеземных матриц используются как микропористые (МИП) стекла, полученные выщелачиванием щелочоборосиликатных стекол с двухкаркасной структурой, так и макропористые (МАП) стекла, получаемые из микропористых путем дополнительной щелочной обработки. Расширение круга веществ, применяемых для получения композитов на основе ПС, вызывает интерес к исследованиям как самих композитов в растворах различных элект-

ролитов, так и исходных матриц в растворах, содержащих ионы, входящие в состав веществ-модификаторов. Изучение структурных и электрокинетических характеристик канальных наноструктур, к которым относятся ПС, в электролитах, содержащих катионы с разной величиной заряда, представляет и самостоятельный интерес для расширения фундаментальных представлений современной коллоидной химии о структуре двойного электрического слоя (ДЭС) и механизмах транспортных процессов в нанопорах.

Выбор хлорида никеля в качестве электролита обусловлен как начавшимися исследованиями возможностей получения никельсодержащих ПС, так и необходимостью дополнения уже проведенных исследований аналогичных образцов ПС в растворах хлоридов, содержащих одно- и трехзарядные противоионы (NaCl , LaCl_3) [15], изучением равновесных и транспортных характеристик мембран в растворах, содержащих двухзарядные противоионы. Выбор этих катионов обусловлен также и тем, что в исследованной области составов электролитов наличие гидролизированных форм ионов никеля и лантана очень мало — их молярные концентрации на 3–4 порядка

меньше, чем молярные концентрации соли (константы гидролиза равны $10^{-10.92}$ и $10^{-10.7}$ для Ni^{2+} и La^{3+} соответственно [16]).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высококремнеземные МИП- и МАП-стекла были получены из монолитного двухфазного натриевоборосиликатного стекла 8В-НТ по методикам, разработанным в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН [17–19]. Выщелачивание исследованных образцов (диски диаметром 30 мм и толщиной около 1 мм) проводили в 3 М растворе соляной кислоты; МАП-стекла получали, обрабатывая МИП-стекла 0.5 М раствором КОН. В маркировке мембран указаны условия их получения.

Содержание компонентов в двухфазном стекле и ПС на его основе (в пересчете на оксиды) определяли стандартными химико-аналитическими методами [20–23]: V_2O_5 – потенциометрическим титрованием бороманнитовой кислоты, Na_2O и K_2O – пламенной фотометрией на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Scientific, США), SiO_2 – гравиметрически в виде хинолинкремнемолибденового комплекса, Al_2O_3 – объемным трилонометрическим методом. Для перевода в раствор образцы стекол сплавливали с Na_2CO_3 и растворяли в растворах минеральных кислот (HCl , H_2SO_4). Погрешность аналитического определения концентрации Na_2O , K_2O , V_2O_5 , Al_2O_3 в стеклах не превышала ± 2 отн. %, SiO_2 – ± 10 отн. %.

Структура и состав ПС были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп с полевым катодом Carl Zeiss Merlin) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, спектрометр INCAx-act, Oxford Instruments).

Также для ПС методом БЭТ были определены величины удельной поверхности S_0 (по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией). Измерения удельной поверхности проводили для частиц, полученных путем растирания ПС в агатовой ступке. Погрешность определения величины S_0 не превышала 1–1.5 м²/г.

Измерения структурных характеристик влагонасыщенных ПС (мембран) включали определение объемной пористости W весовым методом (весы Mettler Toledo Al 204, погрешность метода $\pm 2\%$) и коэффициента структурного сопротивления $\beta = \kappa_V / \kappa_M$ (κ_V и κ_M – удельные электропроводности свободного раствора электролита и мембраны соответственно). Для МАП-образца был также определен коэффициент фильтрации $G = v / PSt$ (v – объемная скорость течения жидкости, P – приложенное давление, S – площадь мембраны, t – время) в растворе NiCl_2 с ионной

силой $I = 0.1 \text{ M}$ ($I = 0.5 \sum_i z_i^2 C_i$, где z_i , C_i – заряды и концентрации ионов, входящих в состав электролита), что позволило практически исключить влияние электровязкостного эффекта на объемную скорость течения жидкости [19, 24].

Найденные экспериментально структурные параметры ПС были использованы для расчета средних радиусов пор r_i :

$$r_{S_0} = \frac{2W}{(1-W)\rho_S S_0}, \quad (1)$$

где ρ_S – плотность кремнеземного скелета ПС, и

$$r_\beta = \sqrt{8G\eta d_M \beta}, \quad (2)$$

где η – вязкость флюида. При расчете радиуса пор по уравнению (1) предполагается, что внешняя поверхность пористых частиц не дает заметного вклада в общее значение S_0 [19], а величины, найденные по уравнению (2), относятся только к сквозным порам, по которым проходит как фильтрация жидкости, так и электрический ток.

Величины удельной электропроводности мембран κ_M были найдены разностным методом [19, 24] при 20°C (термостат LOIP LT-111). Измерения электропроводности растворов и мембран (измеритель иммитанса E7-21) проводили на переменном токе с частотой 1000 Гц. Погрешность определения величин κ_M составляла ± 2 –3%. Коэффициенты структурного сопротивления β находили в растворах электролитов с $I \geq 0.1 \text{ M}$, в которых влиянием ионов ДЭС на электропроводность порового раствора можно пренебречь. При значениях $I < 0.1 \text{ M}$ были рассчитаны величины коэффициента эффективности $\alpha = \kappa_M \beta / \kappa_V$, равного отношению удельных электропроводностей порового ($\kappa = \kappa_M \beta$) и свободного растворов.

Измерения потенциала течения E_S (мультиметр Fluke 8846A/Su) проводили при $10^{-4} \leq I \leq 0.3 \text{ M}$ в нейтральной области pH (5.5–5.7) при внешнем давлении 1–3 атм. Погрешность определения значений E_S для МАП-стекол не превышала 3–5%. Для МИП-стекол в концентрированных растворах погрешность измерений возрастает до 10–15%, что, тем не менее, практически не сказывается на характере концентрационной зависимости электрокинетического потенциала (ζ), найденного из величины E_S . Электрофоретическую подвижность частиц ПС U_e определяли методом лазерного доплеровского электрофореза (Zetasizer Nano ZS, Malvern) в зависимости от pH (1–7.5) при постоянном солевом фоне.

Величины электрокинетических потенциалов в исследованных системах рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\zeta_\alpha^* = (\eta \kappa E_S / \epsilon \epsilon_0 P) / f(k r_\beta, \zeta_\alpha^*, \beta^*), \quad (3)$$

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\epsilon\epsilon_0} U_e. \quad (4)$$

Уравнение (3) – это модифицированное уравнение Гельмгольца–Смолуховского, включающее учет электропроводности порового раствора k и функцию $f(kr_\beta, \zeta_\alpha^*, \beta^*)$, учитывающую влияние перекрывания ДЭС на измеряемую величину потенциала течения, $\beta^* = \epsilon^2 \epsilon_0^2 R^2 T^2 k^2 / F^2 \kappa \eta$, $k = [(F^2 \sum_i z_i^2 C_i) / \epsilon \epsilon_0 RT]^{1/2}$ – параметр Дебая, z_i и C_i – заряды и молярные концентрации ионов, входящих в состав электролита [25]. Уравнение (4) – уравнение Смолуховского.

Значения pH растворов электролитов измеряли с помощью pH-метра Seven Multi S47-K Mettler Toledo. Растворы готовили на деионизованной воде (система очистки воды Аквалаб AL Plus, $\kappa_V \leq 1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) с использованием стандарт-титров соляной кислоты и гидроксида натрия, хлорида натрия марки “ос. ч.”, а также хлоридов никеля и лантана марки “х. ч.”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химические составы базового двухфазного стекла и ПС, найденные прямыми аналитическими методами, представлены в табл. 1. Высокое содержание оксида кремния в конечных продуктах – более 95 мол. % – позволяет отнести полученные ПС к высококремнеземным материалам. Наличие оксида калия в МАП-стекле, по-видимому, связано с тем, что в процессе щелочной обработки МИП-стекла гидроксидом калия часть специфически адсорбированных ионов калия не была удалена при промывке образца.

Поскольку двухвалентные катионы обладают специфичностью по отношению к поверхности оксида кремния, исследования методом ЭДС были проведены для образцов мембран, длительное время контактировавших с растворами хлорида никеля и отмытых при комнатной температуре деионизованной водой в течение нескольких часов. Для этих же мембран были получены фронтальные СЭМ-изображения. Примеры полученных результатов приведены на рис. 1, 2. Оказалось, что фронтальные изображения мембран, контактировавших с растворами NiCl_2 , практически не отличаются от изображений образцов ПС сразу после их получения [26, 27]. ЭДС-анализ не выявил наличия никеля в обоих исследованных образцах МАП-стекла – во всех девяти снятых спектрах наблюдались только пики кислорода и кремния (на рис. 1а и 2 отмечены участки поверхности, для которых снимали ЭДС-спектры). Для МИП-стекло только в одном из 11 спектров на-

Таблица 1. Химический состав двухфазного стекла и пористых стекол [15]

Стекло	Состав стекла, мол. %				
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
8В-НТ	6.73	18.28	74.93	0.06	0.00
8В-НТ МИП	0.48	1.98	97.47	0.07	0.00
8В-НТ МАП	0.65	3.66	95.30	0.07	0.32

блюдалось следовое количество никеля (около 0.01 мас. %, рис. 1б).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что специфичность двухзарядного катиона никеля к кремнеземной поверхности меньше, чем однозарядного катиона калия, что, в первую очередь, может быть связано с различиями в размерах этих ионов, поскольку степень гидратации ионов K^+ значительно меньше, чем двухзарядных ионов [28].

Структурные характеристики мембран из ПС представлены в табл. 2 и на рис. 3. Для удобства сопоставления параметров ПС в разных электролитах здесь и далее приведены полученные ранее результаты измерений структурных характеристик и электропроводности ПС в растворах NaCl и LaCl₃ [15]. Отметим, что все МИП-стекла имеют практически одинаковые исходные (нижний индекс “исх”) – до контакта с электролитами – значения объемной пористости, удельной поверхности и среднего размера поровых каналов $r_{S_0, \text{исх}}$, что свидетельствует о высокой надежности методик получения высококремнеземных МИП-стекол с программируемой морфологией порового пространства. Для параллельных образцов МАП-стекло, выщелоченных в одинаковых условиях, также наблюдается полная воспроизводимость исходных структурных характеристик. Максимальные значения объемной пористости и среднего радиуса пор наблюдались для МАП-стекло, выщелоченных в соляной кислоте.

Анализ полученных результатов показывает, что длительный контакт ПС с растворами хлорида никеля (табл. 2, величины с нижним индексом “кон”), так же как и с растворами других электролитов, приводит к увеличению значений W и среднего радиуса пор r_{S_0} для МИП-стекол (за счет выхода растворенного вторичного кремнезема из поровых каналов). В то же время параметры МАП-стекло изменяются слабо.

Измерения коэффициента структурного сопротивления в 0.1 М растворах соляной кислоты и хлорида никеля показали (рис. 3, зависимости 4, 5), что значения β для МАП-мембран при контакте с растворами NiCl_2 остаются постоянными в пределах погрешности измерений и не

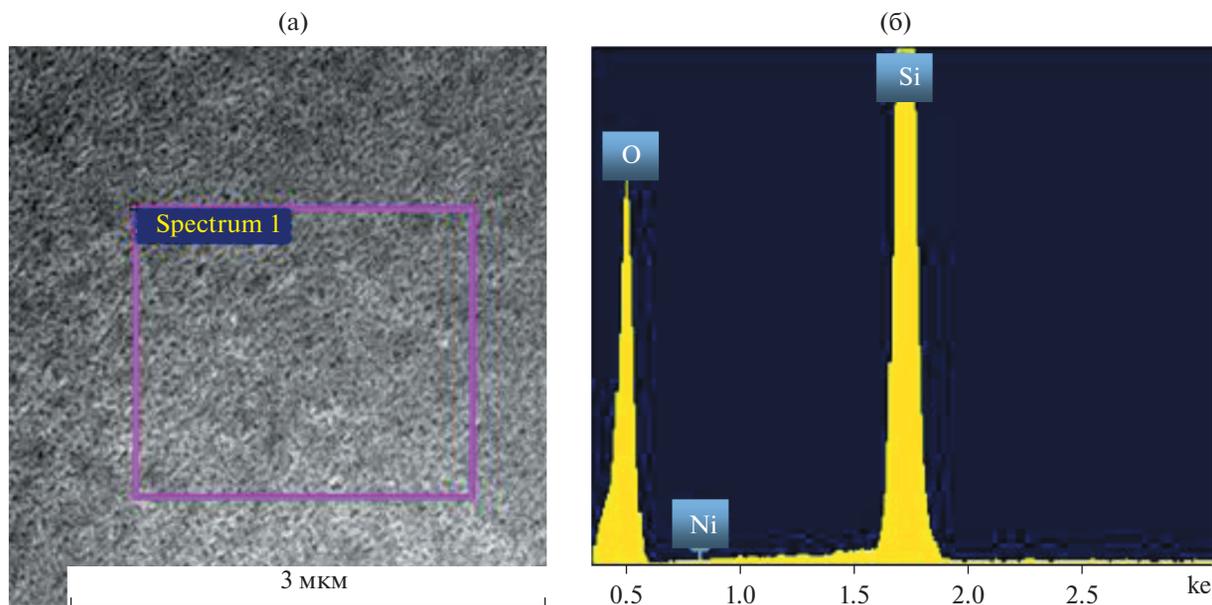


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности (а) и ЭДС-спектр (б) мембраны 8В-НТ (3 М НСl) МИП-4.

зависят от химического состава электролита. Для МИП-мембран характер изменений коэффициента структурного сопротивления согласуется с наблюдавшимся в растворах хлорида лантана [15]: переход от раствора НСl к раствору соли вызывает рост величин β (рис. 3, зависимости 1–3). Это может быть вызвано изменениями структуры находящегося в порах вторичного кремнезема. Отметим также, что значения коэффициента структурного сопротивления для параллельных образцов МИП-мембран (8В-НТ (3 М НСl) МИП-3, 4) близки между собой, так же как и величины коэффициента эффективности α , которые будут рассмотрены ниже.

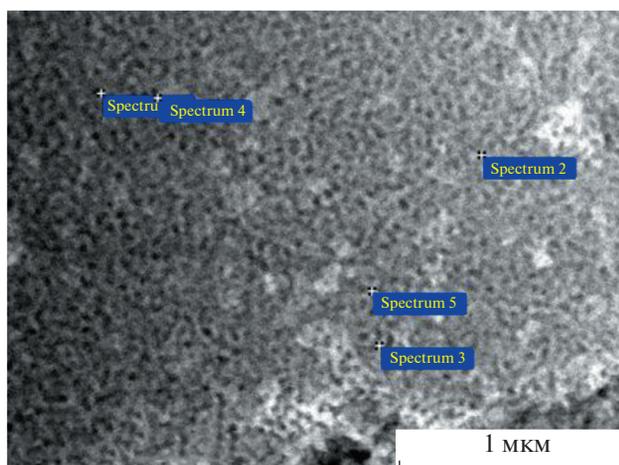


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности мембраны 8В-НТ (3 М НСl) МАП-3.

Уменьшение значений коэффициента структурного сопротивления в растворах NiCl_2 составляет 15–17% от исходной величины, что значительно меньше, чем в растворах LaCl_3 (около 30%). Полученные результаты свидетельствуют о том, что растворение вторичного кремнезема в растворах LaCl_3 протекает более интенсивно, чем в растворах NiCl_2 , следовательно, тип противоиона оказывает существенное влияние на морфологию

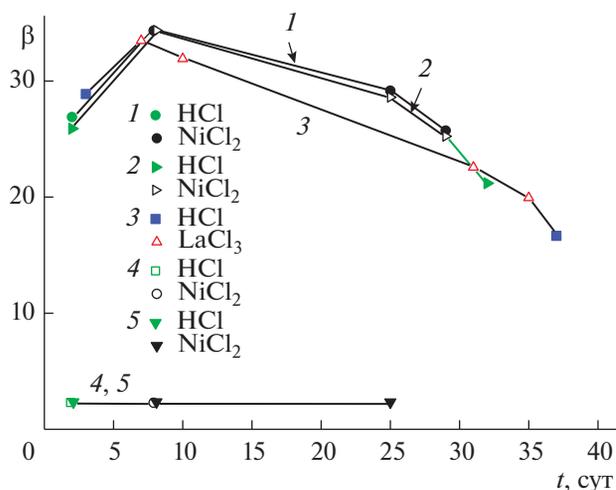


Рис. 3. Зависимости коэффициента структурного сопротивления мембран от времени контакта с растворами электролитов. 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП-3; 2 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП-4, 3 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП-2 [15], 4 – 8В-НТ (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП-3, 5 – 8В-НТ (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП-4.

Таблица 2. Структурные параметры мембран из пористых стекол

Мембрана, электролит	d_M , см	$W_{исх}$	$W_{кон}$	$K_{исх}$	$K_{кон}$	$S_{0, исх}$, м ² /г	$r_{S_{0, исх}}$, нм	$S_{0, кон}$, м ² /г	$r_{S_{0, кон}}$, нм
8В-НТ (3 М НСl) МИП-1, NaCl [15]	0.095	0.24	0.28	2.59	2.41	219	1.3	153.5	2.3
8В-НТ (3 М НСl) МИП-2, LaCl ₃ [15]	0.099	0.24	0.31	2.81	2.15			122	3.4
8В-НТ (3 М НСl) МИП-3, NiCl ₂	0.098	0.23	0.26	2.83	2.61			168	2.0
8В-НТ (3 М НСl) МИП-4, NiCl ₂	0.098	0.24	0.27	2.85	2.60			165	2.0
8В-НТ (3 М ННО ₃ , 0.5 М КОН) МАП-1, NaCl [15]	0.099	0.51	0.52	1.29	1.27	48.5	19.7	50	20.2
8В-НТ (3 М ННО ₃ , 0.5 М КОН) МАП-2, LaCl ₃ [15]	0.103	0.51	0.53	1.25	1.26			52.5	19.9
8В-НТ (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП-3, NiCl ₂	0.097	0.62	0.62	1.20	—	58	25.5	57	26.9
8В-НТ (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП-4, NiCl ₂	0.098	0.61	0.61	1.20	1.20				24.4

порового пространства при контакте с электролитом.

Расчет коэффициента извилистости K , равно отношению длины сквозной поры к толщине мембраны ($K^2 = \beta W$ [19]), показывает (табл. 2), что в растворах NiCl₂, так же как и в растворах NaCl и LaCl₃, K уменьшается во времени для МИП-мембран в согласии с изменениями других структурных параметров и остается постоянным для МАП-мембраны.

Средний радиус сквозных пор $r_{\beta, исх}$ для мембраны 8В-НТ (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП-4, рассчитанный по уравнению (2), оказался равным 23.3 нм ($G_{исх} = 2.73 \times 10^{-10}$ (см² с)/г), что близко к величине среднего радиуса пор, найденного из измерений удельной поверхности.

Результаты расчетов коэффициентов эффективности α (найденных с учетом временной зависимости величин β) для МИП- и МАП-мембран в растворе хлорида никеля приведены на рис. 4.

На рис. 5, 6 представлено сопоставление коэффициентов эффективности мембран в растворах разных электролитов. Видно, что значения α уменьшаются с ростом размера поровых каналов при переходе от микропористой мембраны к макропористой (при $I = const$). Аналогичный эффект имеет место при увеличении ионной силы I растворов NaCl, NiCl₂ и LaCl₃ для каждой из исследованных мембран в согласии с классическими теоретическими представлениями о вкладе ионов ДЭС в электропроводность порового раствора, который уменьшается с ростом электрокинетического радиуса r_{β}/δ ($\delta = [(\epsilon\epsilon_0 RT / F^2 2I)]^{1/2}$ – приведенная толщина ДЭС).

Анализ полученных результатов также показывает, что увеличение заряда противоиона приводит к росту величин α как для микропористых, так и для макропористых стекол при постоянной ионной силе, т.е. при постоянной приведенной

толщине ДЭС, в области $I \leq 10^{-2}$ М. На соотношение величин электропроводности порового и свободного растворов влияет комплекс различных факторов. Он включает различия в концентрации ионов и их подвижности в поровых каналах и в равновесном электролите, которые, в свою очередь, зависят как от параметров самих ионов, так и от заряда поверхности каналов, и, в случае МИП-стекол, от структуры вторичного кремнезема в поровом пространстве.

В свободном растворе эквивалентные электропроводности и, следовательно, подвижности катионов Ni²⁺ несколько выше, чем катионов Na⁺ – при предельном разбавлении они равны 50.1 и 54 Ом⁻¹ г-экв⁻¹ см² соответственно, а подвижность ионов La³⁺ существенно выше – 69.7 Ом⁻¹ г-экв⁻¹ см² [29]. В МИП-стеклах в обла-

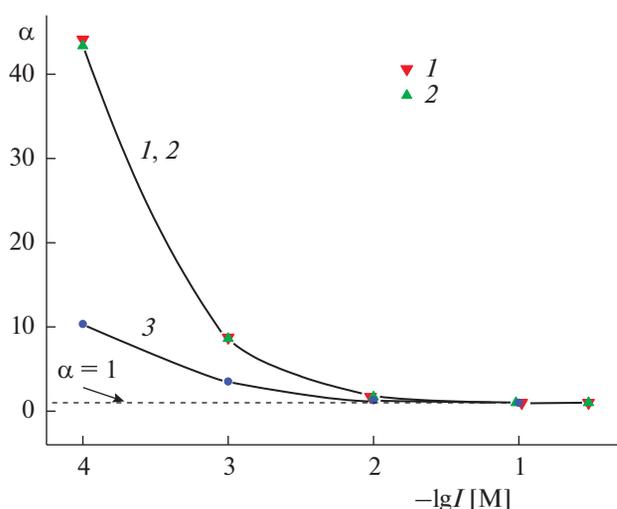


Рис. 4. Зависимости коэффициента эффективности мембран от ионной силы растворов NiCl₂: 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП-3, 2 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП-4, 3 – 8В-НТ (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП-4.

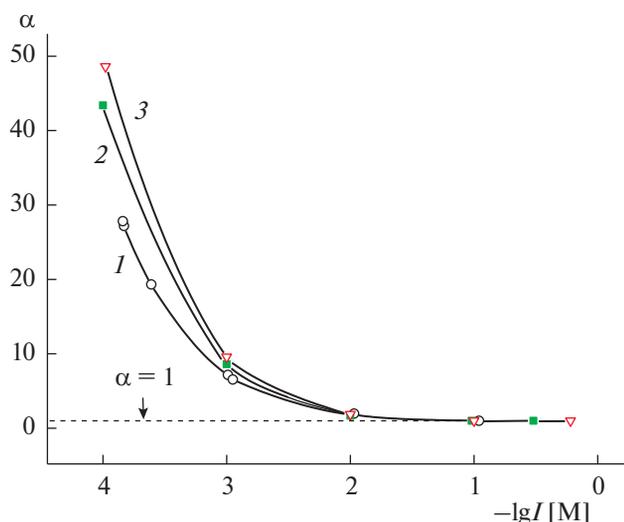


Рис. 5. Зависимости коэффициентов эффективности микропористых стекол от ионной силы электролитов. 1 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-1, NaCl [15]; 2 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-4, NiCl₂; 3 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-2, LaCl₃ [15].

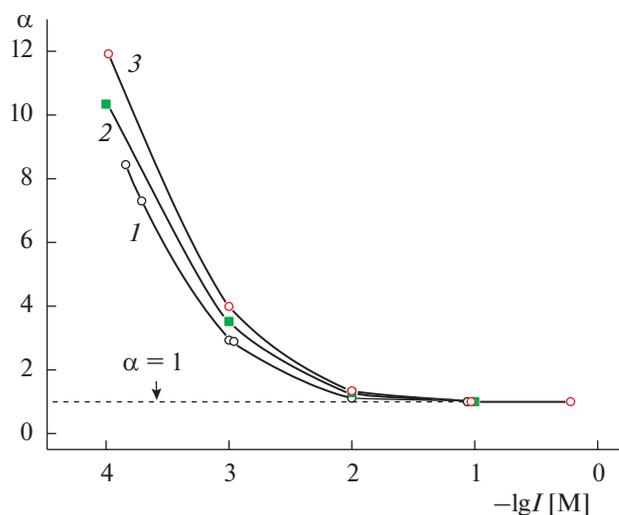


Рис. 6. Зависимости коэффициента эффективности макропористых стекол от ионной силы электролитов. 1 – 8В-НТ (3 М HNO₃, 0.5 М КОН) МАП-1, NaCl [15]; 2 – 8В-НТ (3 М HCl, 0.5 М КОН) МАП-4, NiCl₂; 3 – 8В-НТ (3 М HNO₃, 0.5 М КОН) МАП-2, LaCl₃ [15].

сти $I \leq 10^{-2}$ М электрокинетические радиусы малы ($r_{\beta}/\delta < 1.1$), что соответствует высокой степени перекрытия ДЭС. Следовательно, концентрация коионов хлора в порах незначительна, и удельная электропроводность порового раствора практически полностью зависит от концентрации и подвижности противоионов.

Как было обнаружено ранее, для МИП-стекол поверхностный заряд $|\sigma_0|$ в присутствии различных противоионов является функцией электрокинетического радиуса, а при постоянном химическом составе электролита возрастает с увеличением размеров пор [30, 31]. В нашем случае размеры пор МИП-стекол в растворах хлоридов натрия и никеля практически одинаковы. Это означает близость как электрокинетических радиусов, так и поверхностных зарядов $|\sigma_0|$, и наблюдающееся соотношение коэффициентов эффективности, по-видимому, обусловлено ростом эквивалентной электропроводности противоиона при переходе от Na⁺ к Ni²⁺.

Поскольку величины среднего радиуса пор для мембраны 8В-НТ (3 М HCl) МИП-2, исследовавшейся в растворах хлорида лантана, несколько выше, то и поверхностный заряд $|\sigma_0|$ в этом случае может быть больше, чем в растворах хлоридов натрия и никеля. Незначительный рост величин α в растворах LaCl₃ по сравнению с растворами NiCl₂ свидетельствует о максимальном среди исследованных электролитов снижении эквивалентной электропроводности и подвижности ионов La³⁺ в поровом растворе по сравнению с равновесным раствором. Это может быть вызвано рядом при-

чин – усилением электростатического взаимодействия противоионов с поверхностью поровых каналов, большей специфичностью трехзарядного катиона и его большим стоковским радиусом [28], а также изменениями структуры вторичного кремнезема.

В МАП-стеклах, в поровых каналах которых вторичный кремнезем отсутствует, заряд поверхности перестает зависеть от размеров каналов [30, 31] и должен определяться, в первую очередь, ионной силой электролита, поэтому можно ожидать, что при постоянной ионной силе поверхностные заряды МАП-стекол в исследованных растворах будут близки между собой. Средняя по поре подвижность противоиона в этом случае зависит от его специфичности, с ростом которой увеличивается степень заполнения штерновского слоя, подвижность ионов в котором меньше, чем в диффузной части ДЭС. Рост среднего радиуса пор при $|\sigma_0| = \text{const}$ (МАП-стекло в растворах NiCl₂) должен приводить к уменьшению вклада ионов ДЭС в проводимость и снижению значений α . Сочетание действующих факторов приводит к тому, что значения коэффициента эффективности в исследованных системах МАП-стекло/растворы хлоридов равномерно увеличиваются с ростом заряда катиона.

Зависимости электрокинетических потенциалов, найденных по уравнению (3) из величин потенциалов течения, от ионной силы электролитов приведены на рис. 7–9.

Для микро- и макропористой мембран в растворах хлорида никеля (рис. 7) наблюдается

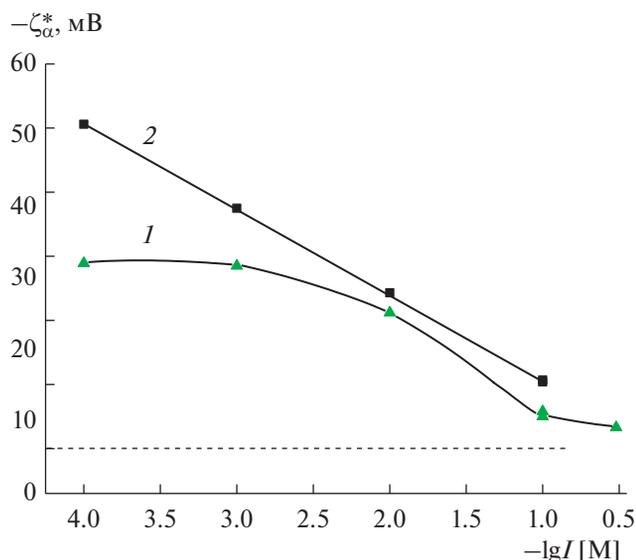


Рис. 7. Зависимости электрокинетического потенциала ПС от ионной силы растворов NiCl_2 . 1 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-4; 2 – 8В-НТ (3 М HCl , 0.5 М KOH) МАП-4.

обычный для ПС характер зависимости ζ_{α}^* -потенциала от концентрации электролита. Для МИП-стекла в разбавленных растворах величины $|\zeta_{\alpha}^*|$ перестают возрастать, что может быть связано как с изменением границы скольжения в поровых каналах вследствие роста степени набухания вторичного кремнезема, так и с недостаточной строгостью теории при малых значениях электрокинетического радиуса. Для МАП-стекла наблюдается соответствующая теоретическим представлениям о структуре ДЭС линейная зависимость $\zeta_{\alpha}^* - \lg I$.

Интересно отметить, что двухзарядные противоионы Ni^{2+} обладают значительно меньшей специфичностью к кремнеземной поверхности, чем практически не гидратированные однозарядные катионы цезия. В растворе CsCl с $I = 0.1$ М при рН 5.7 (таком же, как и в растворах NiCl_2) знак электрокинетического потенциала изменялся на положительный вследствие сверхэквивалентной адсорбции противоионов в штерновском слое [29, 32, 33]. Этого не наблюдалось в растворах хлорида никеля ни при $I = 0.1$ М, ни при увеличении I до 0.3 М ($C = 0.1$ моль/л). По-видимому, в штерновском слое в растворах NiCl_2 находятся частично гидратированные ионы никеля, поскольку собственный размер иона Ni^{2+} в 2 раза меньше, чем иона цезия (0.078 и 0.165 нм соответственно [16]).

Сопоставление результатов расчета электрокинетических потенциалов в растворах, содержа-

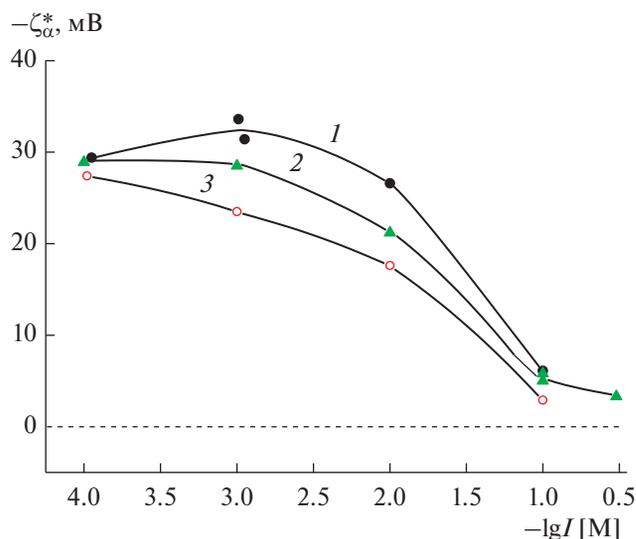


Рис. 8. Зависимости электрокинетического потенциала микропористых стекол от ионной силы электролитов. 1 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-1, NaCl ; 2 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-4, NiCl_2 ; 3 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-2, LaCl_3 .

щих различные противоионы (рис. 8, 9), показывает, что как в микро-, так и в макропористых стеклах увеличение заряда противоиона при $I = \text{const}$ вызывает уменьшение величин $|\zeta_{\alpha}^*|$, при этом вид противоиона не влияет на характер зависимостей $\zeta_{\alpha}^* - \lg I$. Уменьшение абсолютных значений электрокинетического потенциала при

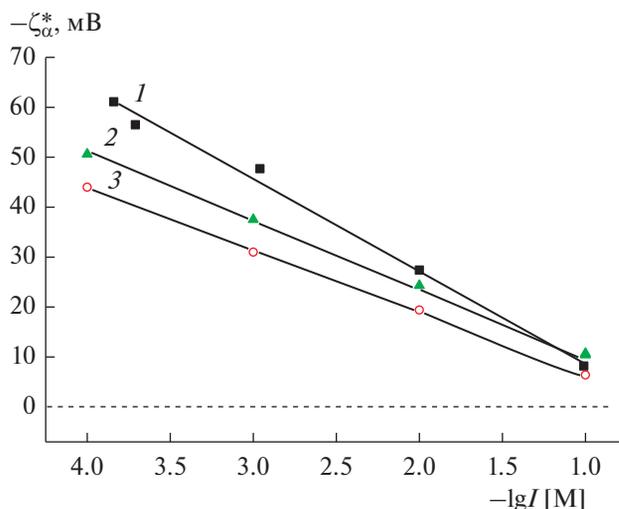


Рис. 9. Зависимости электрокинетического потенциала макропористых стекол от ионной силы электролитов. 1 – 8В-НТ (3 М HNO_3 , 0.5 М KOH) МАП-1, NaCl ; 2 – 8В-НТ (3 М HCl , 0.5 М KOH) МАП-4, NiCl_2 ; 3 – 8В-НТ (3 М HNO_3 , 0.5 М KOH) МАП-2, LaCl_3 .

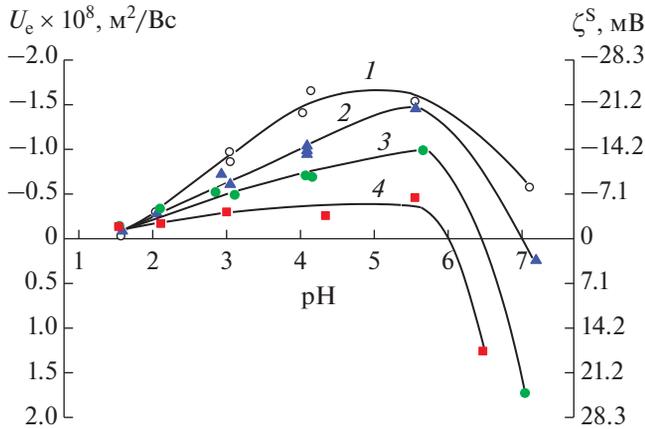


Рис. 10. Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц пористого стекла 8В-НТ (3 М НСl) МИП от рН на фоне растворов NiCl_2 при различной ионной силе: 1 – 10^{-4} М, 2 – 10^{-3} М, 3 – 10^{-2} М, 4 – 10^{-1} М.

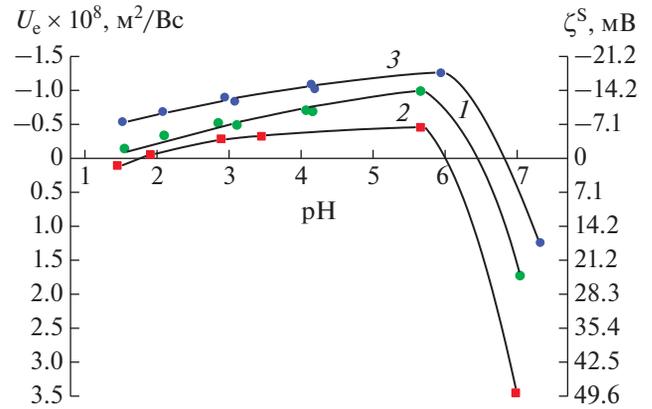


Рис. 11. Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц ПС от рН на фоне различных электролитов с $I = 10^{-2}$ М. 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NiCl_2 ; 2 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, LaCl_3 ; 3 – 8В-НТ (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП, NiCl_2 .

одинаковых величинах поверхностного заряда, в первую очередь, связано со степенью заполнения штерновского слоя, которая возрастает с ростом заряда катиона, а для МИП-стекол на величине $|\zeta_{\alpha}^*|$ сказывается также и структура вторичного кремнезема. Следует учитывать тот факт, что при постоянной ионной силе с ростом заряда противоиона молярная концентрация уменьшается при переходе от растворов NaCl к растворам NiCl_2 в три раза, а при переходе к растворам LaCl_3 в 6 раз. Это может приводить к увеличению степени набухания вторичного кремнезема, смещению границы скольжения к центру поры и уменьшению значений $|\zeta_{\alpha}^*|$. Сделанные при анализе величин электрокинетического потенциала выводы согласуются с результатами измерений электропроводности мембран и подтверждают высказанные предположения о причинах влияния заряда противоиона на величину коэффициента эффективности.

Результаты измерений электрофоретической подвижности частиц ПС в растворах хлоридов никеля и лантана, а также рассчитанные по уравнению (4) величины электрокинетического потенциала ζ^S представлены на рис. 10–12. Видно, что характер зависимостей ζ^S –рН при постоянном солевом фоне резко отличается от наблюдавшегося в растворах NaCl [34], в которых значения U_e в исследованной области рН отрицательны и растут по абсолютной величине по мере смещения из кислой области в щелочную.

Изоэлектрическая точка (ИЭТ, $\zeta^S = 0$) для силикатных ПС в растворах NaCl лежит в области рН 0.5–1.5. В растворах электролитов, содержащих многозарядные противоионы, у кремнезем-

ной поверхности существуют две ИЭТ. Первая ИЭТ в растворах хлорида никеля для МИП-стекол (рис. 10) наблюдается в кислой области, при $\text{рН}_{\text{ИЭТ-1}} \approx 1.6$ и практически не зависит от концентрации электролита. При увеличении рН сначала наблюдается рост отрицательных значений ζ^S , а затем их уменьшение. Таким образом, в кислой области рН при малых отрицательных зарядах поверхности ПС двухзарядный противоион ведет себя практически как индифферентный (ИЭТ не зависит от концентрации фонового раствора). С ростом отрицательных величин σ_0 при смещении рН в щелочную область у поверхности быстро накапливаются двухзарядные положительные ионы, возрастает степень заполнения штернов-

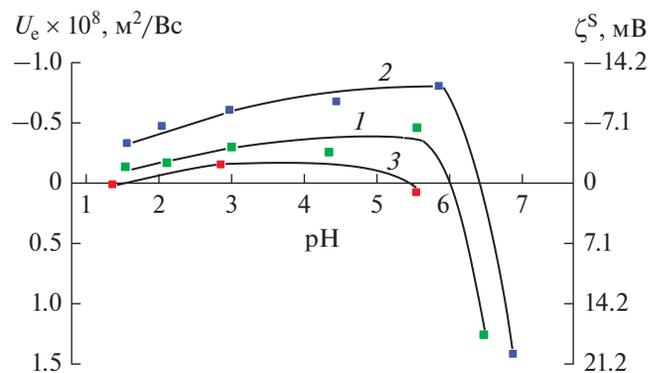


Рис. 12. Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц ПС от рН на фоне различных электролитов. 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NiCl_2 , $I = 10^{-1}$ М; 2 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, LaCl_3 , $I = 0.6$ М; 3 – 8В-НТ (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП, NiCl_2 , $I = 10^{-1}$ М.

ского слоя, что при $I \geq 10^{-3}$ М в исследованной области рН приводит к появлению второй ИЭТ (ИЭТ-2). При дальнейшем росте $|\sigma_0|$ адсорбция противоионов в штерновском слое становится сверхэквивалентной и ζ^S -потенциал изменяет знак на положительный. Смещение ИЭТ-2 в кислую область с ростом ионной силы связано как с тем, что при рН = const растет величина поверхностного заряда $|\sigma_0|$, так и с тем, что, в согласии с теоретическими представлениями, с ростом концентрации электролита заряд слоя Штерна увеличивается быстрее, чем заряд диффузного слоя.

На рис. 11, 12 приведены результаты электрофоретических измерений для МИП- и МАП-стекол. Видно, что увеличение среднего радиуса пор при постоянной ионной силе раствора хлорида никеля приводит к росту абсолютных значений подвижности частиц и электрокинетического потенциала, что согласуется с результатами определения величин ζ методом потенциала течения (зависимости I , ζ). Видно также, что увеличение размеров поровых каналов, при прочих равных условиях, приводит к смещению ИЭТ в щелочную область на 0.4 единицы рН. Это может быть вызвано как различиями в структуре порового пространства МИП- и МАП-стекол, так и тем, что поверхностный заряд $|\sigma_0|$ возрастает при переходе от микро- к макропористому стеклу.

Сопоставление величин ζ^S МИП-стекол в растворах хлоридов никеля и лантана показывает, что положения первой ИЭТ в этих электролитах близки между собой, что подтверждает вывод о том, что при малых величинах поверхностного заряда многозарядные ионы не проявляют своей специфичности. Смещение ИЭТ в растворах хлорида лантана в кислую область по сравнению с растворами хлорида никеля подтверждает предположение о более быстром заполнении штерновского слоя с ростом заряда противоиона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование структурных и электрокинетических характеристик микро- и макропористых силикатных стекол в растворах хлорида никеля в широкой области значений ионной силы, 10^{-4} –0.3 М. Экспериментальные данные использованы для расчета средних радиусов пор, коэффициентов структурного сопротивления, коэффициентов эффективности и электрокинетических потенциалов. Полученные результаты сопоставлены с характеристиками аналогичных пористых стекол в растворах хлоридов натрия и лантана, что позволило проанализировать влияние противоионов с различной величиной заряда на свойства мембран из ПС. Измерения проводили при постоянной ионной силе растворов электролитов различного со-

става, т.е. при постоянной приведенной толщине ДЭС, что обеспечивало практически одинаковую степень их перекрывания для мембран одного типа (микро- или макропористых).

Показано, что рост заряда противоиона приводит к более интенсивным изменениям структурных параметров макропористых мембран при длительном контакте с растворами электролитов вследствие увеличения степени набухания вторичного кремнезема в поровых каналах, что облегчает его растворение и выход в раствор. Изменение морфологии порового пространства, а также усиление взаимодействия противоиона с поверхностью, приводящее к росту заполнения штерновского слоя с увеличением заряда катиона, приводит при постоянной ионной силе к уменьшению абсолютных значений электрокинетического потенциала в ряду Na^+ , Ni^{2+} , La^{2+} .

В присутствии обоих многозарядных противоионов для кремнеземной поверхности наблюдаются две ИЭТ. Первая – в кислой области, близкая к ИЭТ в растворе индифферентного электролита, вторая – в нейтральной области рН, причем положение $\text{pH}_{\text{ИЭТ-2}}$ зависит от типа стекла, концентрации и вида противоиона. Изменение знака электрокинетического потенциала с отрицательного на положительный при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ-2}}$ связано со сверхэквивалентной адсорбцией противоионов в слое Штерна.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, “Криогенный отдел”). Пористые стекла изготовлены в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН) (тема № 0097-2019-0015). Химический анализ стекол выполнен в группе аналитической химии Лаборатории физической химии стекла ИХС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00544а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991.
2. Enke D., Janowski F., Schwieger W. // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 60. P. 19.

3. *Yairi M., Richter C.* // Sens. Actuators, A. 2007. V. 137. P. 350.
4. *Cheong S.-W., Mostovoy M.* // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 13.
5. *Evstrapov A.A., Esikova N.A., Rudnitskaja G.E., Antropova T.V.* // Opt. Appl. 2008. V. 38. P. 31.
6. *Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J.* // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. P. 1407.
7. *Zhou S., Lei W., Jiang N., Hao J., Wu E., Zeng H., Qiu J.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 4603.
8. *Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q.* // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211–212. P. 317.
9. *He F., Liao Y., Lin J., Song J., Qiao L., Cheng Y., Sugioaka K.* // Sensors. 2014. V. 14. P. 19402.
10. *Rybak A., Kaszuwara W.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 648. P. 205.
11. *Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 447.
12. *Podoyunitsyn S.N., Sorokina O.N., Kovarski A.L.* // J. Magn. Magn. Mat. 2016. V. 397. P. 51.
13. *Andreeva Y.M., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Gabyshova U.E., Veiko V.P., Kudryashov S.I., Ionin A.A., Vocanson F., Itina T.E., Antropova T.V., O.S. Medvedev* // J. Laser Micro/Nanoeng. 2018. V. 13. P. 193.
14. *Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A.* // J. Lumin. 2018. V. 193. P. 29.
15. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 310.
16. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006.
17. *Zhdanov S.P.* // Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe. 1987. Bd. 36. S. 817.
18. *Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н.* // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. С. 25.
19. *Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н.* // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 346.
20. *Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967.
21. *Пирютко* // Журн. аналит. хим. 1970. Т. 25. С. 136.
22. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф.* // Стекло и керамика. 1981. № 8. С. 30.
23. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. М.: Дрофа, 2004.
24. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В. Муртузалиева Ф.Г.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 594.
25. *Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N.* // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 52. P. 136.
26. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Антропова Т.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 518.
27. *Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V.* // Colloids Surf. A. 2019. V. 576. P. 91.
28. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
29. Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского. М.—Л.: Химия, 1965.
30. *Ермакова Л.Э.* Электроповерхностные явления в нанодисперсных системах. Дис. ... докт. хим. наук СПб.: СПбГУ, 2001.
31. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В. Сидорова М.П.* // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 8.
32. *Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Жура Н.А.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. С. 798.
33. *Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Богданова Н.Ф.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 453.
34. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 306.

КИНЕТИКА РОСТА ВОЗДУШНЫХ ПУЗЫРЬКОВ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ В СПИРТОВОЙ И ВОДНО-СПИРТОВОЙ СРЕДАХ

© 2021 г. Н. Е. Есипова¹, *, С. В. Ицков¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: nesipova@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 09.03.2021 г.

Представлены результаты экспериментального исследования самопроизвольного роста воздушных пузырьков размером 1 мм и менее, посаженных на твердую поверхность в этаноле и его водных растворах, при постоянных внешних условиях (атмосферное давление и температура 20°C). Заметный рост объема пузырьков в течение двух часов и более обнаружен в растворах этанола, начиная с концентрации спирта 50%. Зависимости объема пузырька от времени имеют разный характер в растворах этанола и в неразбавленном спирте.

DOI: 10.31857/S0023291221040030

ВВЕДЕНИЕ

На практике пузырьки обычно присутствуют в многофазных системах в виде облака дисперсных частиц различного размера, способных взаимодействовать и сливаться друг с другом. Исторически наиболее интересная ранняя задача о пузырьках принадлежит Рэлею (1917 г.), который рассматривал пульсацию сферической полости в безграничной несжимаемой жидкости. Предполагалось, что в пузырьке присутствует постоянное количество газа. Поскольку выражение для роста пузырьков, основанное на подходе Рэлея, в целом не согласуется с экспериментальными скоростями роста газовых и паровых пузырьков, было очевидно, что проблема должна рассматриваться с другой точки зрения. Позднее, в монографии Левича [1] было дано решение задачи о диффузионном потоке газа в движущейся относительно жидкости пузырьке. Было показано, что пузырек меняет свои размеры вследствие нарушения диффузионного равновесия при движении жидкости в замкнутых каналах либо за счет растворения содержащихся в нем газов, либо за счет выделения в него газов, растворенных в жидкости. Используя подход Левича, автор работы [2] теоретически и экспериментально показал, что скорость диффузии газа в пузырек, при его движении в воде, возрастает пропорционально скорости обтекания пузырька в степени 1/2. Однако автор отмечает, что и при падении скорости обтекания, когда пузырек прилипает к стенке, интенсивность диффузии уменьшается незначительно,

примерно в $\ln 2$ раз. Обобщить описание движения пузырьков для всех реальных газожидкостных систем и точно предсказать рост пузырьков газа для широкого диапазона свойств жидкой фазы и размеров пузырьков довольно сложно. Однако, поскольку на поведение пузырьков большое влияние оказывают физико-химические свойства и структура объемной жидкости (плотность, вязкость, поверхностное натяжение, концентрация растворенного вещества и т.д.), можно получать конкретные результаты, варьируя эти свойства.

С развитием современного оборудования и методов исследования появляются сообщения (см., например, [3]) о заметном изменении размеров пузырьков при конвективном движении в жидкостях с разными свойствами и структурой. В частности, речь идет о спиртовых растворах, которые постоянно используются во многих промышленных, биологических и фармацевтических процессах. Здесь возникает большая мотивация для их практического исследования.

Водные растворы короткоцепочечных спиртов, таких как метанол, этанол и пропанол, представляют большой интерес в связи с их нетипичными физико-химическими свойствами в широком диапазоне концентраций. Во многих работах, например, в [3–6], было установлено, что ряд свойств бинарных систем спирт–вода (такие как уменьшение объема смеси, коэффициент диффузии, поверхностное натяжение, теплоемкость, смачивающая способность, вязкость и т.д.) зна-

чительно изменяются по сравнению со свойствами чистых спирта или воды. Было показано, что необычное поведение смешанных систем — это результат формирования организованных, четко выраженных локальных микроскопических структур или даже мицеллоподобных кластеров. На молекулярном уровне образование этих структур регулируются водородными связями и гидрофобными взаимодействиями [4]. Отрицательный объем смешения является наиболее известной особенностью водно-спиртовых растворов, и это также свидетельствует о некоторых структурных изменениях в бинарной смеси в широком диапазоне ее состава. Еще в 1966 г. Зельцер [7], основываясь на термодинамических характеристиках растворов этанола, установил состав ассоциатов и гидратов в зависимости от концентрации спирта. Так, например, в растворах этанола с массовой концентрацией до 17% в окружении 1 молекулы спирта присутствуют более 12 молекул воды. С ростом концентрации происходит изменение структуры сетки, образуемой молекулами воды. При концентрации спирта в интервале 17.5–46% на одну его молекулу приходится три молекулы воды. В области концентраций спирта приблизительно от 46% до 88% устанавливается динамическое равновесие ассоциатов из одинаковых молекул, агрегатов из разнородных молекул и одиночных молекул спирта и воды, т.е. происходит стабилизация структуры системы и образуется смесь $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ и $3C_2H_5OH \cdot H_2O$. В растворах концентрации выше 88% преобладает структура чистого спирта с включенным в нее моногидратом $3C_2H_5OH \cdot H_2O$. Позднее эти результаты были проверены с помощью современных инструментальных методов, таких как инфракрасная спектроскопия [8], ультразвуковое исследование [9], рентгеновская дифракция и масс-спектропия [10, 11]. Наблюдали растущую агрегацию компонентов смеси и переход к гидратации. С ростом концентрации спирта его молекулы, имеющие больший размер, при встраивании в тетраэдрическую структуру воды нарушают ее и образуют так называемые полимерные гидраты спирта. В работе [12] с использованием колебательной спектроскопии была доказана повышенная концентрация спирта в поверхностном слое спиртового раствора на границе с воздухом. В недавней работе [13] по результатам экспериментального исследования по гидродинамике всплывающих пузырьков было установлено, что при достаточно низких концентрациях растворы этанола обладают свойствами растворов ПАВ с высоким градиентом концентрации спирта вблизи границы фаз. С ростом концентрации спирта этот градиент уменьшается.

Значительно удобнее рассматривать поведение одного пузырька, который сам по себе сложен по природе. В работе [14] приводятся экспе-

риментальные и теоретические результаты, демонстрирующие различия в росте сидящих на стенке пузырьков двух видов — паровых и газовых. Паровые пузырьки растут относительно быстро, основной вклад в их рост вносит испарение. Испарение происходит с поверхности как пузырька, так и тонкой жидкой прослойки, оставшейся на подложке, которая может вносить заметный вклад в скорость роста паровых пузырьков. Для газовых пузырьков испарение не играет такой важной роли, они растут посредством диффузии растворенного в жидкости газа в пузырек.

Таким образом, во всех исследованных задачах, в которых наблюдается рост пузырька, существенным объединяющим фактором является процесс диффузии газа в пузырек или испарения на его межфазной границе. Согласно представленным в литературе данным, смеси спирта с водой имеют довольно сложную структуру, и ее влияние на объемный рост пузырей посредством диффузии неоднозначно. В этой связи представляется важным рассмотреть процесс роста воздушного пузырька в концентрированном спирте и в его водных растворах. Изучая механизм роста одиночного пузырька на твердой подложке, также существенно иметь точные знания об изменении его параметров.

В данной работе, исходя из известных сведений о связи структуры раствора спирта и его концентрации, мы исследовали кинетику самопроизвольного роста воздушных пузырьков, посаженных на твердую поверхность в дистиллированной воде и в водных растворах этанола, включая концентрированные растворы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве твердой подложки использовались зеркально-полированные кремниевые пластины. Для получения гидрофобных поверхностей пластины обрабатывались парами гексаметилдисилазана, $[(CH_3)_3Si]_2NH$, в течение суток. Гидрофобизация пластин проводилась с целью достижения более устойчивого положения пузырьков в спирте и его растворах. Как правило, угол смачивания их водой составлял $90^\circ \pm 5^\circ$.

Для приготовления растворов использовались тридистиллят воды и 96%-ный этанол. Концентрация оценивалась в массовых процентах. Смеси тщательно встряхивали для полного перемешивания и давали остыть до комнатной температуры для достижения теплового равновесия.

Экспериментальная установка и пузырек схематично показаны на рис. 1. Кремниевая пластина закреплялась в оптической кювете объемом 2 мл, заполненной жидкостью. С помощью микрошприца в герметично закрытую кювету через

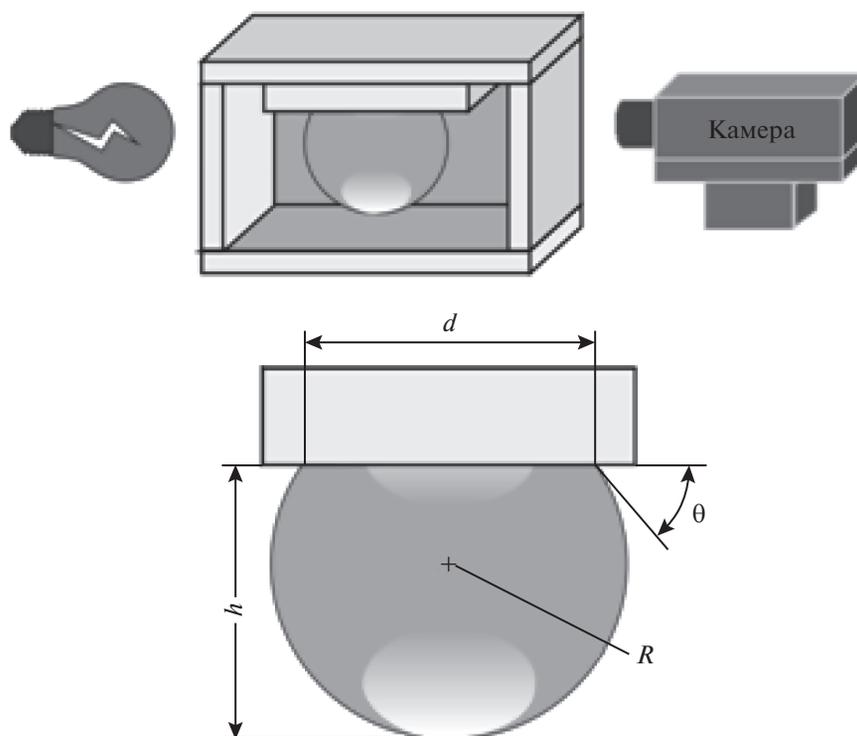


Рис. 1. Схематическое представление экспериментальной установки и сидящего пузырька.

мягкую прокладку вдавливался пузырек, который садился на пластину. Связь кюветы с атмосферой поддерживалась через микроиглу. Кювета помещалась в камеру с прозрачными стеклами и устанавливалась на столик горизонтального микроскопа. С помощью видеокамеры изображение пузырька передавалось на компьютер.

Пузырек газа, сидящий на горизонтальной поверхности (рис. 1), имеет форму сферического сегмента. Его основание контактирует с оставшимся на пластине тонким жидким слоем, при этом образуется краевой угол θ , который и является наблюдаемым углом. Угол θ определяется из эксперимента и зависит от толщины смачивающей пленки между пузырьком и твердой подложкой, а также от радиуса круговой линии трехфазного контакта $r = d/2$. Рост радиуса контактной линии имеет характер скольжения вдоль поверхности, причем из-за локальных сдвиговых напряжений скорость роста радиуса r иногда отстает от скорости роста высоты пузырька h (известное явление “пиннинга” — “закрепления” линии трехфазного контакта [14]). Из измеренных параметров сидящего пузырька — диаметра площади посадки d и высоты h — рассчитывались такие характеристики как объем пузырька V и краевой угол θ .

Ввиду того, что размер исследуемых пузырьков был хоть и малым, но макроскопическим, пузырьки имели форму шарового сегмента, а пото-

му их объем и краевой угол оценивались при помощи стандартных геометрических формул

$$V = \pi h^2 \left(R - \frac{1}{3}h \right), \quad (1)$$

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{r}{h}, \quad \theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{r}{h}, \quad (2)$$

где R — радиус сферического сегмента пузырька.

Инструментальная погрешность измерений составляла 1%. В процессе эксперимента наблюдалась кинетика роста воздушных пузырьков разного объема в этаноле и его водных растворах при атмосферном давлении и температуре 20°C в течение 120 мин. Характерные зависимости для разбавленного и концентрированного этанола и пузырьков разного размера были получены по результатам, по крайней мере, 10 измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Сначала исследование воздушных пузырьков, посаженных на твердую поверхность, проводилось в чистой воде. В течение двух часов не было замечено никаких изменений параметров сидячих пузырьков. В водном растворе спирта не слишком высокой концентрации (ниже 40%) за это же время заметного роста объема сидящего пузырька также не происходило.

В 50%-ном растворе этанола, в отличие от предыдущих опытов, объем прилипшего к под-

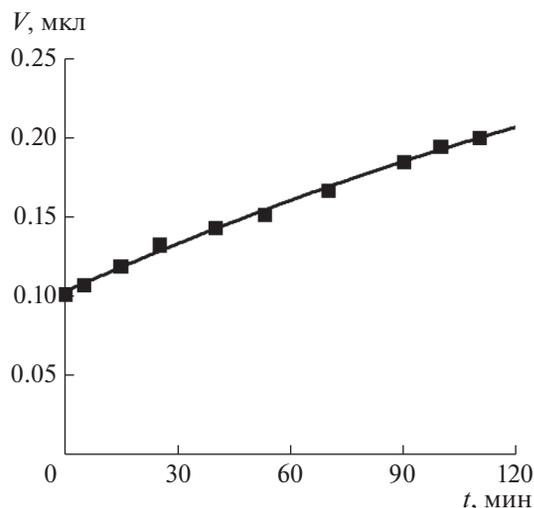


Рис. 2. Рост абсолютного значения объема пузырька с $V_0 = 0.1018$ мкл в 50%-ном этаноле в течение 120 мин.

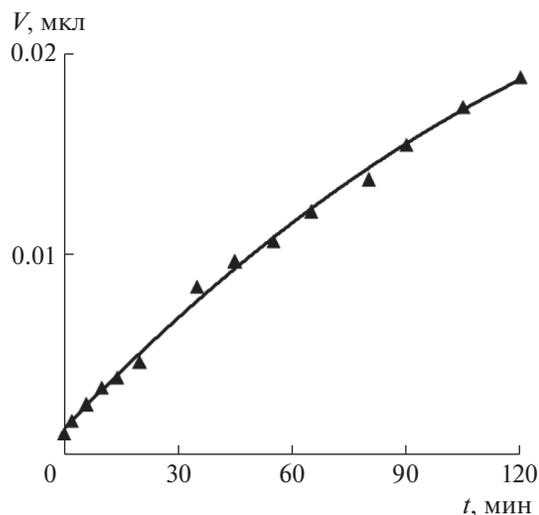


Рис. 3. Рост абсолютного значения объема пузырька с $V_0 = 0.0011$ мкл в 50%-ном этаноле в течение 120 мин.

ложке пузырька с первых минут начинал увеличиваться. Графики на рис. 2 и 3 показывают рост объема V двух пузырьков с начальными его значениями $V_0 = 0.1018$ мкл (рис. 2) и $V_0 = 0.0011$ мкл (рис. 3) в течение 120 мин. Объем обоих пузырьков в первые минуты растет достаточно быстро, а затем наблюдается замедление скорости их роста. Хотя значения начального объема пузырьков значительно различаются, характер хода кинетических кривых одинаков.

Данные об относительном изменении объема двух пузырьков, V/V_0 , представлены на рис. 4. Объем миллиметрового пузырька за два часа вырос примерно в 2 раза. В контрасте с ним меньший пузырек с начальным объемом 0.0011 мкл за это же время вырос примерно в 16 раз. Полученный результат иллюстрирует тот факт, что рост пузырька определяется площадью его поверхности, которая изменяется относительно начальной величины намного быстрее у маленьких пузырьков.

Оба этих эксперимента в 50%-ном растворе этанола проводились одновременно на одной и той же гидрофобной пластине, и в процессе роста пузырьков были измерены краевые углы. Результаты этих измерений показаны на рис. 5. При посадке миллиметрового пузырька объемом 0.1018 мкл с увеличением его объема и площади контакта начальный краевой угол $\theta_0 \approx 45^\circ$ остается постоянным в пределах разброса данных эксперимента и является отступающим краевым углом (θ_r). Его значение зависит от состояния поверхности пластины, т.е. от толщины тонкой пленки, сформировавшейся между пузырьком и твердой подложкой. При посадке маленького пузырька, объемом 0.0011 мкл (диаметром ~ 0.1 мм), начальный краевой угол составляет $\theta_0 = 62^\circ$ и в процессе расши-

рения пузырька уменьшается, достигая значения $\theta_r = 44^\circ \pm 2^\circ$, а при дальнейшем росте и пузырька и линии трехфазного контакта остается практически неизменным.

Здесь нужно отметить следующее. При посадке пузырька на твердой поверхности остается тонкая смачивающая пленка, и толщина этой пленки по Дерягину определяется расклинивающим давлением [16, 17]. В нашем случае расклинивающее давление совпадает с капиллярным давлением Лапласа

$$\Pi \equiv p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R}, \quad (3)$$

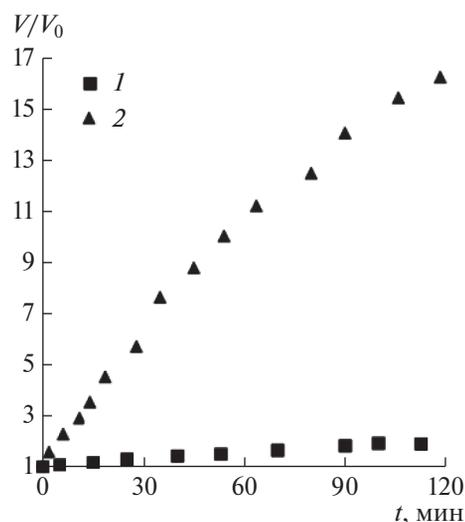


Рис. 4. Изменение относительного объема V/V_0 пузырьков с начальными объемами $V_0 = 0.1018$ мкл (1) и $V_0 = 0.0011$ мкл (2) в 50%-ном этаноле в течение 120 мин.

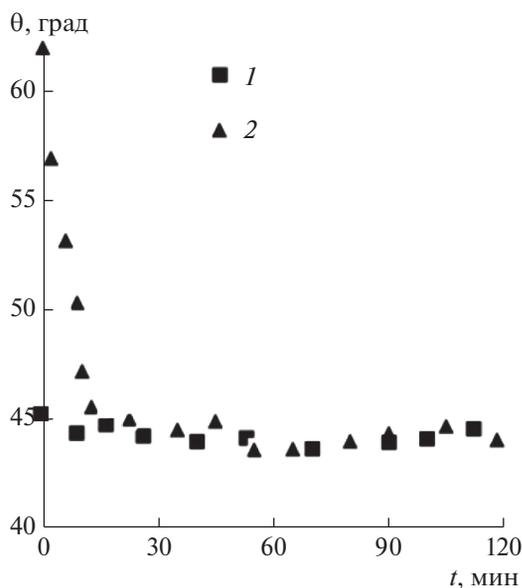


Рис. 5. Изменение краевого угла при росте пузырьков с начальными объемами $V_0 = 0.1018$ мкл (1) и $V_0 = 0.0011$ мкл (2) в 50%-ном этаноле в течение 120 мин.

где p^α и p^β — давления в газовой и жидкой среде соответственно и γ — поверхностное натяжение. Фрумкин [17] показал, что при неполном смачивании поверхностное натяжение межфазной области, включающей тонкую пленку, можно связать с расклинивающим давлением и толщиной пленки. Автором работы [18], в результате уточнения теории Фрумкина, получено упрощенное выражение, связывающее поверхностное натяжение на границе газ–твердое тело $\sigma^{\alpha\gamma}$ с толщиной пленки τ :

$$d\sigma^{\alpha\gamma} \approx -\tau dp^\alpha. \quad (4)$$

С ростом радиуса R и соответственно падением давления в пузырьке p^α растет толщина пленки на твердой поверхности. В этом случае, согласно выражению (4), поверхностное натяжение на границе газ–твердое тело $\sigma^{\alpha\gamma}$ будет увеличиваться. Связь поверхностных натяжений с краевым углом на линии трехфазного контакта дается уравнением Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\gamma\beta}}{\sigma^{\alpha\beta}}, \quad (5)$$

где γ в индексах — фазовый символ твердого тела, а двойные индексы относятся к соответствующим межфазным поверхностностям. Рост $\sigma^{\alpha\gamma}$, согласно уравнению Юнга (5), приводит к росту $\cos \theta$ и соответственно к уменьшению краевого угла. Это и наблюдается в нашем случае. Для маленького пузырька с $V_0 = 0.0011$ мкл еще существенно влияние расклинивающего давления, поэтому в начале его роста наблюдается уменьшение угла

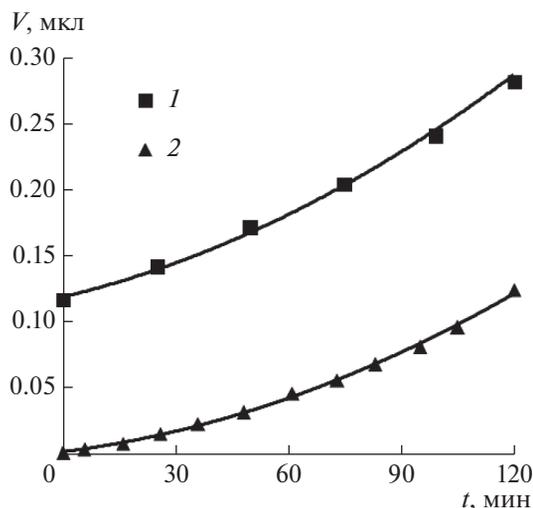


Рис. 6. Рост абсолютного значения объема пузырьков с $V_0 = 0.1167$ мкл (1) и $V_0 = 0.0017$ мкл (2) в 96%-ном этаноле в течение 120 мин.

смачивания, но с ростом объема влияние капиллярных сил уменьшается и угол практически не меняется. Для более крупных пузырьков размером около 1 мм и более влияние расклинивающего давления несущественно.

В 96%-ном спирте наблюдался иной характер роста объема воздушных пузырьков за то же время. На рис. 6 представлены экспериментальные данные о росте абсолютного объема пузырьков с начальными значениями $V_0 = 0.1167$ мкл и $V_0 = 0.0017$ мкл в течение 120 мин. Полученные зависимости показывают, что в концентрированном этаноле рост объема пузырьков во времени идет с ускорением. Из графика на рис. 7 следует, что пузырек меньшего объема ($V_0 = 0.0017$ мкл) в этом случае увеличился почти в 70 раз, т.е. почти в 5 раз больше в сравнении с близким по размеру пузырьком в 50%-ном растворе этанола. Пузырек большего, миллиметрового объема увеличился примерно в 3 раза.

На рис. 8 показано изменение со временем углов смачивания в концентрированном этаноле. В этом случае, аналогично опыту с разбавленным раствором, для пузырька миллиметрового размера с $V_0 = 0.1167$ мкл начальный отступающий краевой угол, равный примерно 24° , практически не изменяется. Для меньшего пузырька с $V_0 = 0.0017$ мкл образовавшийся при посадке угол $\theta_r \approx 28^\circ$ уменьшается и с увеличением объема и площади контакта пузырька достигает значения $\theta_r \approx 21^\circ$, после чего остается постоянным. Таким образом, изменение краевых углов для пузырьков малого объема в процессе их роста находится в согласии с концепцией Дерягина для смачивающих пленок и углов смачивания [15, 16].

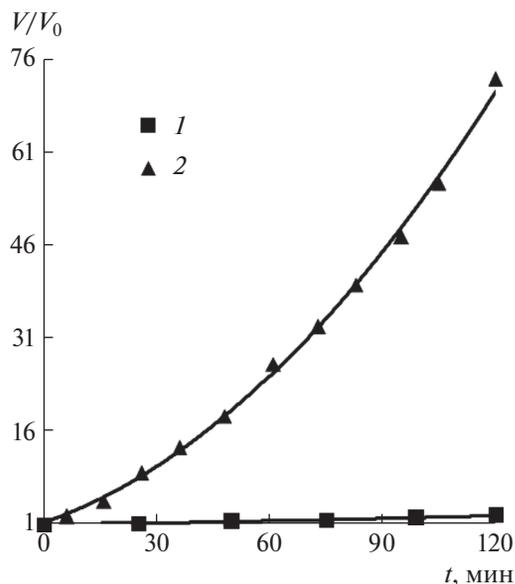


Рис. 7. Изменение относительного объема V/V_0 пузырьков с $V_0 = 0.1167$ мкл (1) и $V_0 = 0.0017$ мкл (2) в 96%-ном этаноле в течение 120 мин.

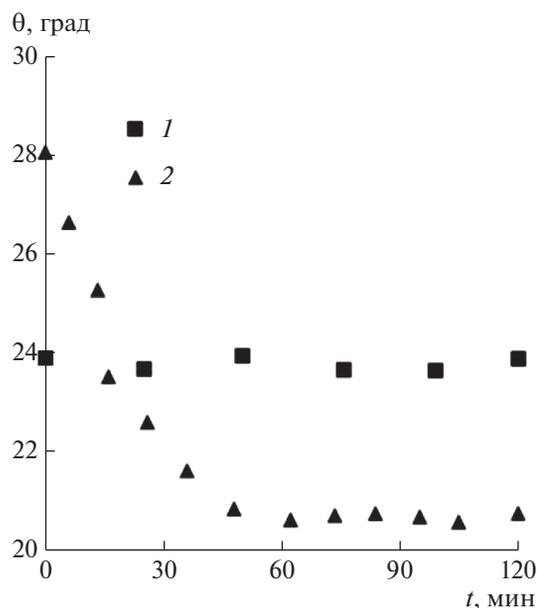


Рис. 8. Изменение краевого угла при росте пузырьков с начальными объемами $V_0 = 0.1167$ мкл (1) и $V_0 = 0.0017$ мкл (2) в 96%-ном этаноле в течение 120 мин.

Как уже было показано, рост объема пузырьков в концентрированном этаноле идет с ускорением. Этот факт находит подтверждение и в опытах с промежуточными концентрациями спирта. Эксперименты проводились для пузырьков малых и близких по величине начальных объемов. На рис. 9 приведены пять графических зависимостей роста относительного объема пузырьков во времени для концентрации этанола в интервале от 50 до 96%. Видно, что постепенное повышение концентрации водно-спиртового раствора приводит к увеличению скорости роста пузырьков. При длительном выдерживании пузырьков воздуха (около 20 ч) в растворах спирта и в концентрированном этаноле, пузырьки продолжали расширяться, однако характер зависимости, отвечающей данной концентрации, не изменялся.

Итак, характер роста объема пузырьков со временем в растворах спирта средних и высоких концентраций различен. Если в растворах средних концентраций (например, 50–70%) изменение объема пузырька стремится к насыщению, то в концентрированном спирте скорость изменения объема возрастает со временем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось ранее, в воде в течение двух часов не наблюдалось роста объема пузырьков. Конечно, в течение короткого начального промежутка времени (для пузырька миллиметрового размера это время составляет около секунды) водяной пар в пузырьке становится насыщенным, в результате чего пузырек может не-

сколько увеличиться в объеме, но это составит порядка процента объема. В результате слегка нарушенного равновесия между воздухом в пузырьке и воздухом, растворенным в жидкости, возникнет диффузия воздуха из жидкости в пузырек,

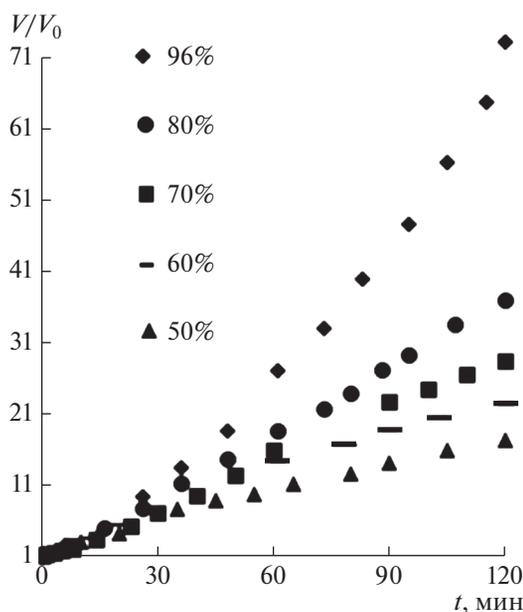


Рис. 9. Изменение во времени относительного объема V/V_0 пузырьков в растворах этанола разной концентрации: 50% ($V_0 = 0.0011$ мкл), 60% ($V_0 = 0.0019$ мкл), 70% ($V_0 = 0.0020$ мкл), 80% ($V_0 = 0.0018$ мкл), 96% ($V_0 = 0.0017$ мкл).

что приведет к его росту. Для воды этот процесс является очень медленным, и поэтому изменения размера пузырька за указанное время не наблюдалось.

Этанол, даже в смеси с водой, является весьма летучим уже при комнатной температуре. Поэтому как в концентрированном спирте, так и в его растворах рост пузырьков обеспечивается, в основном, за счет испарения спирта в пузырек. Известно, что скорость испарения растворов спирта определяется силой межмолекулярных связей (энергией водородных связей спирта, воды) и давлением насыщенного пара, а также она зависит от давления воздуха над поверхностью жидкости, температуры и площади, с которой происходит испарение. Энергия водородных связей в воде составляет 25, в спирте — 20 кДж/моль. Молекулы воды связаны между собой сильнее, чем молекулы этанола, и поэтому с меньшей скоростью переходят в газовую фазу. Давление насыщенного пара при 20°C составляет для воды 17.36, а для этанола 43.9 мм рт. ст. Таким образом, при прочих равных условиях скорость испарения водного раствора спирта выше, чем скорость испарения воды, за счет перехода молекул спирта из раствора в газовую среду пузырька.

Не являясь ПАВ, этанол все же обладает определенной поверхностной активностью в водных растворах и адсорбируется положительно на поверхности пузырька. Поэтому концентрация спирта у поверхности максимальна, а вдали от поверхности соответствует объемной концентрации раствора. Как уже отмечалось, в наших экспериментах с разбавленными растворами на начальной стадии имеет место активное испарение спирта в пузырек из прилегающих к межфазной границе слоев жидкости с высокой концентрацией спирта. Очевидно, это происходит в неравновесном состоянии. Снижение концентрации спирта на границе фаз пузырек–жидкость включает механизм диффузии молекул спирта из объема раствора для обеспечения их транспорта к стенкам пузырька. Процесс диффузии замедляет и регулирует испарение при росте пузырька в разбавленных растворах, где молекулы спирта связаны в гидратных структурах. Такой механизм обеспечивает нестационарный характер диффузии, скорость которой уменьшается со временем.

В водно-спиртовом растворе с концентрацией этанола ниже 50% объем газового пузырька, сидящего на поверхности, практически не изменяется за период наблюдения, поскольку молекулы спирта оказываются связанными молекулами воды в составе гидратов. В такой ассоциированной жидкости уменьшается способность молекул спирта к диффузии на поверхность пузырька. В области средних концентраций, начиная приблизительно с 50%-ного раствора этанола, на-

блюдается заметный рост объема пузырька во времени. Установившееся динамическое равновесие ассоциатов и агрегатов из одинаковых и разнородных молекул позволяет диффузионному потоку регулировать процесс испарения спирта при расширении пузырька. Поэтому со временем происходит снижение скорости потока массы спирта через единицу площади межфазной поверхности, что делает процесс испарения в этом случае нестационарным. То есть, в водно-спиртовых растворах испарение спирта является функцией диффузии его молекул в растворе к поверхности пузырька, что, в свою очередь, определяется концентрацией раствора. Увеличение скорости роста объема пузырька при увеличении концентрации спирта в нашем эксперименте это подтверждает.

При росте пузырька в концентрированном этаноле поток пара через поверхность пузырька становится стационарным. Радиус пузырька при диффузионном стационарном режиме, согласно уравнению диффузии, определяется выражением [19]:

$$R = 2\beta\sqrt{Dt}, \quad (6)$$

где β — безразмерная константа роста, зависящая от природы жидкой среды, в которой расширяется пузырек, D — коэффициент диффузии, t — время. Отсюда следует, что при стационарном режиме диффузии радиус возрастает пропорционально корню квадратному из времени и соответственно изменение объема пузырька будет пропорциональным $t^{3/2}$. Именно такие зависимости и наблюдались в нашем эксперименте с концентрированным этанолом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашей работе установлено, что за время наблюдения (120 мин) заметный рост объема воздушных пузырьков, сидящих на твердой подложке, имеет место только при концентрации спирта от 50% и выше.

В разбавленных водных растворах этанола молекулы спирта связаны в гидратных структурах, и наблюдаемое в начале увеличение скорости расширения пузырька в дальнейшем сменяется ее падением в результате уменьшения концентрации спирта вблизи поверхности пузырька. Это способствует диффузии молекул спирта в ассоциированной жидкости, что, в свою очередь, снижает скорость потока массы спирта через единицу площади межфазной поверхности и делает процесс испарения нестационарным. С ростом концентрации раствора роль диффузии возрастает, и диффузионный поток контролирует процесс испарения спирта при расширении пузырька в разбавленных растворах. Это — квазистатический

процесс испарения жидкости в пузырьке, при котором пузырек и окружающая среда остаются в равновесном состоянии. В концентрированном этаноле преобладает структура чистого спирта. Свободные молекулы спирта в процессе испарения обеспечивают стационарный диффузионный рост пузырька. Режим стационарного роста пузырька с постоянным потоком этанола через единицу площади межфазной поверхности реализуется только в случае концентрированного спирта и существенно заметен при очень малом начальном размере пузырька. Характер роста газовых пузырьков отражает изменения в структуре раствора спирта, которая, в свою очередь, является функцией его концентрации. Несмотря на то, что полученные нами экспериментальные результаты носят, скорее, качественный характер, они достаточно полно отражают особенности роста пузырьков в растворах спирта разной концентрации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд. М.: Физматгиз, 1959.
2. Калашников Ю.Н. // ПМТФ. 1964. № 3. С. 105.
3. Alves S.S., Orvalho S.P., Vasconcelos J.M.T. // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 1.
4. Dixit S., Crain J., Poon W.C.K., Finney J.L., Soper A.K. // Nature. 2002. V. 416. P. 829.
5. Chodzińska A., Zdziennicka A., Jańczuk B. // J. Solution Chem. 2012. V. 41. P. 2226.
6. Dolenko T.A., Burikov S.A., Dolenko S.A., Efitorov A.O., Platinin I.V., Yuzhakov V.I., Patsaeva S.V. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 10806.
7. Зельцер Я.В. // Ферментная и спиртовая промышленность. 1966. № 4. С. 11.
8. D'Angelo M., Onori G., Santucci A. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 3107.
9. Mijaković M., Kežić B., Zoranić L., Sokolić F., Asenbaum A., Pruner C., Wilhelm E., Perera A. // J. Mol. Liq. 2011. V. 164. P. 66.
10. Takamuku T., Maruyama H., Watanabe K., Yamaguchi T. // J. Solution Chem. 2004. V. 33. P. 641.
11. Takamuku T., Saisho K., Nozawa S., Yamaguchi T. // J. Mol. Liq. 2005. V. 119. P. 133.
12. Sung J.H., Park K., Kim D. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 18507.
13. Basarová P., Pišlová J., Mills J., Orvalho S. // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 192. P. 74.
14. Zijl W. Departure of a Bubble Growing on a Horizontal Wall. Ph.D. Thesis. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 1978.
15. Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д., Ицков С.В. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 563.
16. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
17. Зорин З.М., Коларов Т., Есипова Н.Е., Платицанов Д., Сергеева И.П. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. С. 666.
18. Фрумкин А.Н. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. С. 337.
19. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 767.
20. Scriven L.E. // Chem. Eng. Sci. 1959. V. 10. P. 1.

УДК 532.7+537.84

О ДИНАМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТАХ ВЯЗКОСТИ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2021 г. А. К. Зарипов*

Таджикский национальный университет,
проспект Рудаки, 17, Душанбе, 734025 Таджикистан

*e-mail: afzal.z@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2020 г.

После доработки 10.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Исследована частотная дисперсия динамических коэффициентов вязкости, полученных как на основе уравнения Смолуховского, описавшего диффузионный механизм релаксации, так и на основе аппроксимации Бхатнагара–Гросса–Крука, приводящей к экспоненциальному затуханию тензора напряжения магнитных жидкостей. В первом случае функция Грина, содержащаяся в интегральных частях коэффициентов переноса, является медленно затухающей функцией, изменяющейся по закону $t^{-3/2}$, который обнаружен во многих компьютерных экспериментах. В этом случае область частотной дисперсии коэффициентов вязкости как следствие степенного затухания релаксирующих потоков, является очень широкой. Во втором случае область частотной дисперсии коэффициентов вязкости, как следствие экспоненциального затухания тензора напряжения, является узкой и совпадает с экспериментальными результатами.

DOI: 10.31857/S0023291221040169

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости, обладая уникальными свойствами, открывают широкие возможности их технического применения и поэтому привлекают все большее внимание исследователей. Научные рекомендации по техническому применению магнитных жидкостей зависят от уровня проведенных экспериментальных и теоретических исследований их физико-химических характеристик. Теоретические исследования магнитных жидкостей базируются на существующих теориях жидкостей и ведутся в разных направлениях с привлечением феноменологических теорий, строгих статистических методов, численных методов и модельных теорий. Жидкости, занимающее промежуточное положение между твердыми и газообразными веществами, имеют специфические свойства, связанные с их сложной структурой и силами, действующими между молекулами. В силу сложной структуры жидкости законченной количественной теории жидкого состояния до настоящего времени не существует.

Одним из плодотворных подходов к исследованию жидкостей является статистическая теория, к которой можно отнести временные корреляционные функции Ван-Хова, методы Энскога, проекционных операторов Мори, неравновесных статистических операторов Зубарева, молекуляр-

но-кинетической теории и др. Хотя во всех этих методах очень ясно и красиво определяются кинетические коэффициенты, поведение корреляционных функций в них при достаточно больших временах отличается друг от друга, и это соответственно приводит к различным результатам по частотной дисперсии кинетических коэффициентов и акустических параметров.

Ранее проведенные исследования на основе простых моделей, таких как броуновское движение, теория марковских случайных процессов и уравнение Больцмана, привели специалистов к убеждению, что автокорреляционные функции со временем затухают экспоненциально. Однако вычисление корреляционных функций, содержащих функцию Грина и учитывающих корреляции положений и скоростей, показало, что эти функции могут изменяться не экспоненциально, а по степенному закону.

Впервые в [1] на основе машинного эксперимента методом молекулярной динамики было показано, что автокорреляционная функция скоростей в течение длительного времени, не распадаясь экспоненциально, изменяется по закону $t^{-d/2}$, где d — размерность системы. Эта работа привлекла внимание многих специалистов, и несколько позже такой же характер затухания автокорреляционных функций был обнаружен в теоретиче-

ских работах [2–6]. Особое внимание этому вопросу уделили Резибуя с коллегами [7, 8]. Они, как на основе феноменологической теории с применением метода Ландау–Плачека, так и на основе кинетической теории, подробно исследовав поведение временных корреляционных функций, показали, что медленное затухание подынтегральных функций Грина–Кубо по степенному закону обусловлено коллективным гидродинамическим эффектом и распространением флуктуации гидродинамических переменных на большие расстояния.

Фишер [6], исследуя происхождение долговременных хвостов корреляционных функций при описании процессов переноса, исходил из того, что скорость теплового движения молекул можно представить в виде суммы двух составляющих:

$$v(t) = v_c(t) + v'(t),$$

где $v_c(t)$ представляет коллективное перемещение ближайших молекул, а $v'(t)$ — скорость движения выбранной молекулы относительно ее окружения. Принимая эти составляющие как статистически независимые, движение выбранной молекулы он рассматривал как совместное со своим окружением в составе “жидкой частицы”, впоследствии называемой лагранжевой частицей. Далее он предполагал, что временная эволюция $v_c(t)$ — более медленная и автокорреляционную функцию скорости аппроксимировал для частицы Лагранжа. Для расчета автокорреляционной функции, принимая лагранжевую теорию тепловых гидродинамических флуктуаций, Фишер получил результаты, которые полностью согласовывались как с результатами феноменологических подходов [2–4], так и с расчетами, проведенными на основе молекулярно-кинетической теории [5, 7, 8]. Дальнейшее развитие метода, предложенного в [6], можно видеть в работах [9–11], где построена последовательная теория тепловых гидродинамических флуктуаций Лагранжа и с применением метода молекулярной динамики детально анализируется автокорреляционная функция скорости частицы Лагранжа.

Необходимо отметить, что, хотя долговременные хвосты автокорреляционных функций подробно исследованы во многих теоретических работах, до настоящего времени физические эксперименты по доказательству их существования практически отсутствуют. Однако методы компьютерного моделирования имеют широкие возможности наглядно показать медленное затухание автокорреляционных функций, содержащихся в выражениях для коэффициентов переноса. Как известно, автокорреляционная функция скоростей позволяет определить усредненные характеристики движения микрочастиц, и исследование этой функции методом молекулярной динамики дает возможность выявить основные

закономерности коллективных движений частиц в жидкости.

В обзоре [12], который посвящен методу молекулярной динамики и его применению в статистической физике, подробно проанализировано долговременное поведение временных корреляционных функций сила–сила, плотность–плотность и показано, что их распад всегда подчиняется закону $t^{-d/2}$. Там же отмечается, что справедливость результатов, полученных в [1] для трехмерной системы твердых шариков, содержащей 500 частиц, при установлении асимптотического закона $t^{-3/2}$ ставится под сомнение из-за слишком малого числа частиц. Однако исследования, проведенные для системы, содержащей 4000 частиц [13], подтвердили справедливость асимптотического закона $t^{-3/2}$, обнаруженного в [1]. Работы по исследованию свойств простых жидкостей для систем из 32000 и 10976 частиц [14], для моделей воды из 10000 и 50000 молекул [11], а также дисперсных систем с 8000 частицами и различным соотношением масс наночастиц и молекул несущей среды [15, 16] показывают, что закон $t^{-3/2}$, проявляющийся при исследовании коллективных релаксационных процессов, является всеобщим и его можно наблюдать во всех жидкостях.

Нами ранее [17–20] на основе метода молекулярно-кинетической теории были исследованы вязкоупругие и акустические свойства магнитных жидкостей с учетом различных релаксационных процессов. В [17] на основе кинетических уравнений, учитывающих вклады пространственных корреляций плотности и корреляции скоростей, получены микроскопические уравнения обобщенной гидродинамики, учитывающие различные релаксационные процессы. Также получено уравнение Смолуховского, описывающее поведение неравновесной бинарной плотности $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ в конфигурационном пространстве и найдено его общее решение. Показано, что фундаментальным решением уравнения Смолуховского является функция Грина $G(r, r_1, t - t_1)$, асимптотика которой при больших временах совпадает с асимптотиками автокорреляционных функций, т.е. имеет место закон $t^{-3/2}$.

В этой и других наших работах, как следствие медленного затухания функции Грина, область частотной дисперсии коэффициентов переноса, модулей упругости и акустических параметров всегда являлась широкой и составляла пять декад. В работе [21], где магнитная жидкость рассматривается как многокомпонентная система, асимптотика функций Грина также подчиняется закону $t^{-3/2}$.

Хотя многие теоретические модели показывают существование широкого спектра частотной

дисперсии для многих жидкостей и суспензий, в экспериментальных работах область частотной дисперсии коэффициентов переноса и акустических параметров простых жидкостей [22], а также ферроколлоидов [23] не превышает 1–2 декад. Согласно [22], для некоторых жидкостей с очень большой вязкостью, таких как канифоль и полиметилметакрилат, в области затвердевания удалось наблюдать широкий релаксационный спектр, а для некоторых вязких масел область частотной дисперсии составляла до пяти декад.

Целью настоящей работы является исследование динамических коэффициентов вязкости в модели двухкомпонентной магнитной жидкости, когда релаксирующие потоки затухают как по степенному закону, так и экспоненциально.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И УРАВНЕНИЯ

Сначала приведем некоторые результаты из работы [21]. В ней для двухкомпонентной магнитной жидкости, состоящей из ферритной (индекс f) и молекулярной (индекс s) подсистем, получены кинетические уравнения для одночастичной, $f_{1i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t)$, и двухчастичной, $f_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$, функций распределения, описывающие необратимые процессы. На основе этих уравнений получена система уравнений обобщенной гидродинамики, в которые входят тензоры напряжения [21]

$$\begin{aligned} \sigma_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = & -K_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) + \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{\partial \Phi_i(r)}{\partial r} \frac{r^\alpha r^\beta}{r} n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1)$$

учитывающие молекулярную структуру системы.

Как видно, тензоры напряжения $\sigma_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ состоят из кинетической $K_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = P_{ki}(\mathbf{q}_1, t) \delta^{\alpha\beta} + k_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ и потенциальной частей. Потенциальная часть (1) определяется функцией неравновесной бинарной плотности $n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$, описывающей процесс перестройки структуры жидкости. Впервые для функции $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ Кирквудом [24] было получено уравнение Смолуховского. Решение этого уравнения описывает пространственно-временное изменение структуры жидкости и, следовательно, процесс структурной релаксации. Однако общее решение этого уравнения Кирквудом с последователями не было найдено, и поэтому они не рассматривали релаксационные процессы.

На основе кинетических уравнений в [17] было получено уравнение Смолуховского для бинарной плотности частиц магнитных жидкостей, которое для i -ой подсистемы записывается в виде

$$\frac{\partial n_{2i}}{\partial t} + \omega_{0i} \hat{L}_i n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t), \quad (2)$$

и его решение для i -ой подсистемы имеет вид [17]

$$n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} G_i(r, r_1, t - t_1) R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1, t_1) d\mathbf{r}_1, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} G_i(r, r_1, t - t_1) = & 2(2\pi)^{-3} (rr_1)^{-1} \left(\frac{\pi}{\omega(t - t_1)} \right)^{1/2} \times \\ & \times \left\{ \exp \left[-\frac{(r - r_1)^2}{4\omega(t - t_1)} \right] - \exp \left[-\frac{(r + r_1)^2}{4\omega(t - t_1)} \right] \right\}, \\ R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = & - \left[\varphi_i(r) + \frac{n_i^2 \mu_0}{9\beta_i} (\mathbf{m} \nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial v} \right)_{n_i, T} r \left(\frac{\partial g_i(r)}{\partial r} \right) \right] \times \\ & \times \operatorname{div} \mathbf{u} - \varphi_i^{\alpha\beta}(r) \left[1 + \frac{\mu_0}{3\beta_i} (\mathbf{m} \nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial v} \right)_{n_i, T} \right] \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \varphi_i(r) = & 2n_i^2 g_i \left\{ 1 + \frac{1}{6} \frac{\partial \ln g_i(r)}{\partial \ln r} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \left[n_i \left(\frac{\partial \ln g_i(r)}{\partial n_i} \right)_T + \gamma_i T \left(\frac{\partial \ln g_i(r)}{\partial T} \right)_{n_i} \right] \right\}, \end{aligned}$$

$$\varphi_i^{\alpha\beta}(r) = 2n_i^2 \frac{\left(r^\alpha r^\beta - \frac{1}{3} r^2 \delta^{\alpha\beta} \right) \partial g_i}{r \partial r},$$

$$\hat{L}_i = -\frac{\partial}{\partial r^\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial r^\alpha} - \frac{\partial}{\partial r^\alpha} \ln g_i(r) \right],$$

$$\gamma_i = \frac{1}{n_i C_{vi}} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{n_i}, \quad \omega_{0i} = 2kT / \beta_i \sigma_i^2, \quad n_i, \sigma_i, \beta_i, C_{vi}, P_i,$$

g_i – соответствующие i -ой подсистеме значения числовой плотности, диаметра частицы, коэффициента трения, теплоемкости, давления и радиальной функции распределения, ω – частота внешнего возмущения, μ_0 – магнитная постоянная, \mathbf{m} – вектор магнитного момента магнитных частиц, H – внешнее магнитное поле, k – постоянная Больцмана, T – температура системы, \mathbf{u} – вектор смещения. Для молекулярной подсистемы в выражении для $R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ слагаемое, учитывающее влияние внешнего магнитного поля, равно нулю.

Подставляя (3) в (1) и совершая фурье-преобразование по времени, после его сравнения с фурье-образом макроскопического тензора вязких напряжений [25]

$$\begin{aligned} \sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = & K \operatorname{div} \mathbf{u} \delta^{\alpha\beta} + \eta_v \operatorname{div} \mathbf{u} \delta^{\alpha\beta} + \\ & + 2\mu \left(u^{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathbf{u} \delta^{\alpha\beta} \right) + 2\eta_s \left(\dot{u}^{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \dot{\mathbf{u}} \delta^{\alpha\beta} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

получим следующие выражения для динамических коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости:

$$\eta_s(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{n_i k T \tau_{0i}}{1 + (\omega \tau_{0i})^2} + \sum_{i=f,s} \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{120 \pi_0} \int \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \times$$

$$\times \int_0^\infty G_i(r, r_1, \omega) \frac{\partial g_i(r_1)}{\partial r_1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} + \frac{n_f^2 \sigma_f^3}{360 \pi} \times$$

$$\times \int_0^\infty \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \int_0^\infty G_f(r, r_1, \omega) \frac{\mu_0}{\beta_f} (\mathbf{m} \nabla) \frac{\partial H}{\partial v} \frac{\partial g_f(r_1)}{\partial r_1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r},$$

$$\eta_v(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{24 \pi_0} \int \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \int_0^\infty G_i(r, r_1, \omega) \varphi_i(r_1) r_1^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} +$$

$$+ \frac{n_f^2 \sigma_f^3}{216 \pi_0} \int \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \int_0^\infty G_f(r, r_1, \omega) \frac{\mu_0}{\beta_f} (\mathbf{m} \nabla) \frac{\partial H}{\partial v} \frac{\partial g_f(r_1)}{\partial r_1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r},$$

где $G_i(r, r_1, \omega) = \frac{\tau_{0i}}{2} \left(\frac{2}{\omega \tau_{0i}} \right)^{1/2} [(\sin \varphi_{1i} - \cos \varphi_{1i}) e^{-\varphi_{1i}} -$
 $-(\sin \varphi_{2i} - \cos \varphi_{2i}) e^{-\varphi_{2i}}], \quad \varphi_{(1,2)i}(r, r_1, \omega) =$
 $= \left(\frac{\omega \tau_{0i}}{2} \right)^{1/2} (r \mp r_1), \quad \tau_{0i} = \frac{m_i}{2 \beta_i} -$ время трансляционной релаксации вязкого тензора напряжений,
 $\tau_{0i} = \frac{\beta_i \sigma_i^2}{2kT}$ – феноменологическое время структурной релаксации.

Из (4) следует, что при $(t - t_1) \rightarrow \infty$ функция $G_i(r, r_1, t - t_1)$ имеет асимптотику

$$G_i(r, r_1, t - t_1) = \frac{\beta \sigma^2}{8 \pi^2 k T_0} (t - t_1)^{-3/2}.$$

В гидродинамическом режиме, когда $\omega \tau_0 \ll 1$, разлагая в (6) и (7) функцию $G_i(r, r_1, \omega)$ в ряд по степеням $\omega \tau_0$ и ограничиваясь членами второго порядка, для низкочастотных асимптот динамических коэффициентов вязкости магнитных жидкостей получим:

$$\eta_s(\omega) = \eta_s(0) + \sum_{i=f,s} (\omega \tau_{0i}/2)^{1/2} A_{si} + (\omega \tau_{0f}/2)^{1/2} \frac{A_f}{5},$$

$$\eta_v(\omega) = \eta_v(0) + \sum_{i=f,s} (\omega \tau_{0i}/2)^{1/2} A_{vi} + (\omega \tau_{0f}/2)^{1/2} \frac{A_f}{3},$$

где $A_{si} = \frac{n_i^2 \sigma_i^3 \tau_{0i}}{60 \pi} \int_0^\infty r \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\partial g_i(r_1)}{\partial r_1} r_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}, \quad A_{vi} = \frac{n_i^2 \sigma_i^3 \tau_{0i}}{12 \pi} \times$
 $\times \int_0^\infty r \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \int_0^\infty \varphi_i(r_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}, \quad A_f = \frac{n_f^2 \sigma_f^3 \tau_{0f}}{36 \pi} \int_0^\infty r \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \times$
 $\times \int_0^\infty \frac{\mu_0}{\beta_f} (\mathbf{m} \nabla) \frac{\partial H}{\partial v} \frac{\partial g_f(r_1)}{\partial r_1} r_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}.$

Видно, что в гидродинамическом режиме коэффициенты вязкости имеют асимптотики, пропорциональные $(\omega \tau_0)^{1/2}$, что совпадает с низкочастотными асимптотиками [26–28].

При высоких частотах, когда $\omega \tau_0 \gg 1$, т.е. при $\omega \rightarrow \infty$, из (6) и (7) для динамических коэффициентов вязкости получим:

$$\eta_s(\omega) = -\frac{1}{\omega} \left(\sum_{i=f,s} B_{si} + \frac{B_f}{5} \right),$$

$$\eta_v(\omega) = \frac{1}{\omega} \left(\sum_{i=f,s} (K_{si} - (1 + \gamma_i) n_i k T - B_{vi}) - \frac{B_f}{3} \right),$$

где $B_{si} = \frac{2 \pi n_i^2 \sigma_i^3}{15} \int_0^\infty \frac{d}{dr} \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial r} r^4 \right) dr, \quad B_{vi} = \frac{2 \pi n_i^2 \sigma_i^3}{9} \times$
 $\times \int_0^\infty \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \right) g_i(r) r^6 dr, \quad B_f = \frac{2 \pi n_f^2 \sigma_f^3}{9} \times$
 $\times \int_0^\infty \frac{d}{dr} \left(\frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \frac{\mu_0}{\beta_f} (\mathbf{m} \nabla) \frac{\partial H}{\partial v} r^4 \right) g_f(r) dr, \quad K_{si} = n_i \left(\frac{\partial P_i}{\partial n_i} \right)_T +$
 $+ \gamma_i T \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{n_i}$ – адиабатический модуль упругости.

Согласно (9), при высоких частотах динамические коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости стремятся к нулю по закону ω^{-1} и по виду совпадают с высокочастотными модулями упругости [29, 30].

Теперь рассмотрим случай, когда релаксирующие потоки изменяются по экспоненциальному закону. Как известно, уравнение Больцмана и положение на него кинетические уравнения позволяют получать уравнения сохранения, а также описывают релаксационные процессы, приводящие к максвелловскому равновесному состоянию. Однако большие трудности возникают при анализе интегралов столкновений в этих уравнениях. Кинетическое уравнение Бхатнагара–Гросса–Крука, обладая всеми этими свойствами, в то же время имеет достаточно простую структуру и позволяет избежать трудного анализа, связанного с больцмановским интегралом столкновений.

Теперь, с целью упрощения структуры уравнения Смолуховского (2), применяем аппроксимацию Бхатнагара–Гросса–Крука, т.е. релаксационный член Смолуховского $\omega_{0i} \hat{L}_i n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ заменяем релаксационным членом типа $\frac{n_{2i}^0(|\mathbf{r}|, n, T) - n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)}{\tau_{0i}}$, где $n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = n_{2i}^0(|\mathbf{r}|, n, T) +$
 $+ n'_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t), \quad \tau_{0i}$ – время релаксации неравновесной бинарной плотности $n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ к ее локально-равновесному значению $n_{2i}^0(|\mathbf{r}|, n(\mathbf{q}_1, t), T(\mathbf{q}_1, t)) =$
 $= n_{2i}^0(|\mathbf{r}|) + \tilde{n}_{2i}(|\mathbf{r}|, n, T, t), \quad n_{2i}^0(|\mathbf{r}|) = n_i^2 g_i(|\mathbf{r}|) -$ равновесная бинарная плотность, $\tilde{n}_{2i}(|\mathbf{r}|, n, T, t) =$
 $= \left(\frac{\partial n_{2i}^0(|\mathbf{r}|)}{\partial n_i} \right)_T n_i(\mathbf{q}_1, t) + \left(\frac{\partial n_{2i}^0(|\mathbf{r}|)}{\partial T} \right)_{n_i} T(\mathbf{q}_1, t).$

Подставляя эти выражения в (2) и совершая фурье-преобразование по времени, с учетом уравнения гидродинамики в локально-равновесном приближении для фурье-образа неравновесной функции бинарной плотности получим:

$$\begin{aligned} n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, \omega) = & n_i^2 g_i(r) - n_i^2 \left[n_i \left(\frac{\partial g_i(r)}{\partial n_i} \right)_T + \right. \\ & \left. + \gamma_i T \left(\frac{\partial g_i(r)}{\partial T} \right)_{n_i} \right] \operatorname{div} \mathbf{u} + \frac{i\omega\tau_{0i}}{1 - i\omega\tau_{0i}} \times \\ & \times \left[\varphi_i(r) + \frac{n_i^2 \mu_0}{9\beta_i} (\mathbf{m}\nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial v} \right)_{n_i, T} r \left(\frac{\partial g_i(r)}{\partial r} \right) \right] \operatorname{div} \mathbf{u} + \\ & + \frac{i\omega\tau_{0i}}{1 - i\omega\tau_{0i}} \varphi_i^{\alpha\beta}(r) \left[1 + \frac{\mu_0}{3\beta_i} (\mathbf{m}\nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial v} \right)_{n_i, T} \right] \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial q_i^\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Теперь, когда определен явный вид функции $n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, \omega)$, подставляя ее в выражение для тензора напряжения (1), можно исследовать вязкостные свойства магнитных жидкостей. Однако для вычисления (1) необходимо еще знать и явный вид выражения для кинетической части неравновесного давления $P_{ki}(\mathbf{q}_1, t)$ и кинетической части вязкого тензора напряжения $k_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$.

Уравнение для $k_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$, как показано в [17], получается из кинетического уравнения для одночастичной функции распределения и в линейном приближении имеет следующее решение:

$$k_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, \omega) = \frac{i\omega\tau_{li}}{1 - i\omega\tau_{li}} 2P_{ki}(0) \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial q_i^\beta} \right\}.$$

Аналогично, фурье-образ $P_{ki}(\mathbf{q}_1, t)$ имеет следующий вид:

$$P_{ki}(\mathbf{q}_1, \omega) = P_{ki}(0) - (1 + \gamma_i) P_{ki}(0) \operatorname{div} \mathbf{u}.$$

Теперь, совершая фурье-преобразование по времени в (1) и учитывая в нем $n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, \omega)$ из (10), а также значения $P_{ki}(\mathbf{q}_1, \omega)$ и $k_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, \omega)$, после несложных операций, сравнивая полученный результат с фурье-образом макроскопического выражения (5), для динамических коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости получим:

$$\begin{aligned} \eta_s(\omega) = & \sum_{i=f,s} \frac{n_i k T \tau_{li}}{1 + (\omega\tau_{li})^2} - \sum_{i=f,s} \frac{\tau_{0i}}{1 + (\omega\tau_{0i})^2} \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{30} \times \\ & \times \int_0^\infty \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \frac{\partial g_i(r)}{\partial r} r^2 dr - \frac{\tau_{0f}}{1 + (\omega\tau_{0f})^2} \frac{n_f^2 \sigma_f^3}{90} \times \\ & \times \int_0^\infty \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \frac{\partial g_f(r)}{\partial r} \frac{\mu_0}{\beta} (\mathbf{m}\nabla) \frac{\partial H}{\partial v} r^2 dr, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \eta_v(\omega) = & - \sum_{i=f,s} \frac{\tau_{0i}}{1 + (\omega\tau_{0i})^2} \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{6} \int_0^\infty \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \varphi_i(r) r dr - \\ & - \frac{\tau_{0f}}{1 + (\omega\tau_{0f})^2} \frac{n_f^2 \sigma_f^3}{54} \int_0^\infty \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \frac{\partial g_f(r)}{\partial r} \frac{\mu_0}{\beta} (\mathbf{m}\nabla) \frac{\partial H}{\partial v} r^2 dr. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, для динамических коэффициентов вязкости магнитной жидкости мы получили два вида аналитических выражений: 1) выражения (6) и (7), когда процесс перестройки структуры жидкости имеет диффузионный характер, 2) выражения (11) и (12), когда процесс восстановления равновесной структуры жидкости происходит по экспоненциальному закону. Если в первом случае, согласно (8) и (9), дисперсия коэффициентов вязкости имеет степенной характер, то во втором случае, как видно из (11) и (12), частотная дисперсия динамических коэффициентов вязкости происходит по закону $\frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$ и ширина области дисперсии получается узкой.

ВЫБОР МОДЕЛИ И ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Чтобы на основе выражений (6), (7), (11) и (12) провести численные расчеты, необходимо выбрать явный вид входящих в них потенциалов межчастичного взаимодействия Φ_i и соответствующие им радиальные функции распределения g_i . В соответствии с [21], для молекулярной подсистемы применяем модель Штокмайера

$$\Phi_s(\mathbf{r}) = \Phi_s^{L-J}(r) + \Phi^{pp}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \Phi_s^{L-J}(r) = & 4\epsilon_s \left[\left(\frac{\sigma_s}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_s}{r} \right)^6 \right], \quad \Phi^{pp}(\mathbf{r}) = \\ = & \frac{p^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{(\mathbf{e}_a \mathbf{e}_b)}{r_{ab}^3} - \frac{3(\mathbf{e}_a \mathbf{r}_{ab})(\mathbf{e}_b \mathbf{r}_{ab})}{r_{ab}^5} \right]. \end{aligned}$$

Считая феррочастицы сферическими однодоменными частицами, покрытыми слоем поверхностно-активного вещества и находящимися под действием внешнего магнитного поля, их взаимодействия для магнитной подсистемы представим в виде

$$\Phi_f(\mathbf{r}, \mathbf{H}) = \Phi_f^{L-J}(r) + \Phi^{mm}(\mathbf{r}) + \Phi^H(\mathbf{H}), \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \Phi^{mm}(\mathbf{r}) = & \frac{\mu_0 m^2}{4\pi} \left[\frac{(\mathbf{e}_a \mathbf{e}_b)}{r_{ab}^3} - \frac{3(\mathbf{e}_a \mathbf{r}_{ab})(\mathbf{e}_b \mathbf{r}_{ab})}{r_{ab}^5} \right], \quad \Phi^H(\mathbf{H}) = \\ = & -\mu_0 \mathbf{m} \mathbf{H}. \end{aligned}$$

Электрическое и магнитное диполь-дипольные взаимодействия при переходе к сферической системе координат (рис. 1), представим в виде

$$\Phi^{dd}(r, \theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b) = -A^d \frac{d^2}{r^3} \chi(\theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b), \quad (15)$$

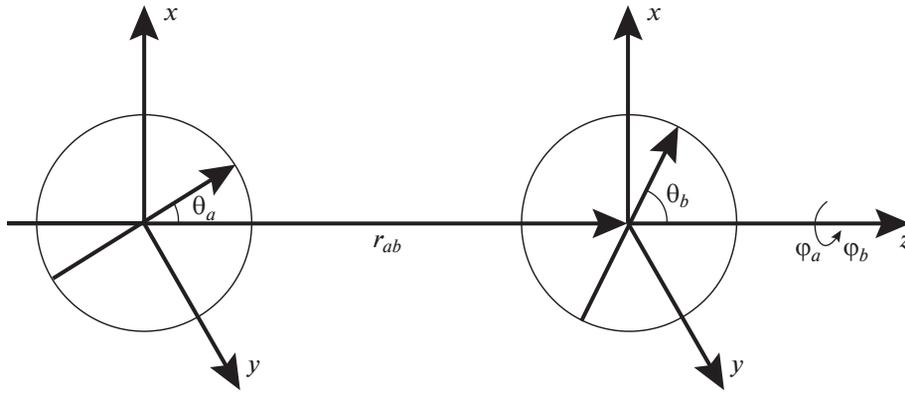


Рис. 1. Схематическое представление взаимодействия двух диполей в сферической системе координат.

где при $d = p$ $A^p = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0}$ и при $d = m$ $A^m = \frac{\mu_0}{4\pi}$.
 Значение коэффициента $\chi(\theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b) = 2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\varphi_a - \varphi_b)$ зависит от ориентации диполей в сферической системе координат.

В магнитной подсистеме учет отталкивающей силы, возникающей при наличии слоя поверхностно-активного вещества, обеспечивается потенциалом Леннард-Джонса $\Phi_f^{L-J}(r)$. Хотя этот потенциал при описании взаимодействия коллоидных частиц широко используется, при определении значения глубины потенциальной ямы ϵ_f возникает серьезная проблема. Например, согласно [31], в магнитной жидкости с магнитными частицами диаметром 10 нм, покрытыми слоем поверхностно-активного вещества толщиной 2 нм, в отсутствие магнитного поля глубина минимума энергии равна $0.3kT$. При наличии внешнего магнитного поля глубина минимума составляет $0.9kT$.

Радиальные функции распределения для каждой подсистемы выбираем в виде

$$\begin{aligned} g_s(r, n_s, T) &= y_s(\rho^*) \exp[-\Phi_s(\mathbf{r})/kT], \\ g_f(r, T, H) &= \exp[-\Phi_f(\mathbf{r}, \mathbf{H})/kT]. \end{aligned} \quad (16)$$

В магнитных жидкостях объемная доля ферро-частиц составляет 10–15%. Поэтому молекулярную подсистему принимаем близкой к системе с плотноупакованными твердыми частицами и в качестве $y_s(\rho^*)$ выбираем контактную функцию Карнахана–Старлинга: $y_s(\rho^*) = (2 - \rho_s^*) / (2(1 - \rho_s^*)^3)$, где $\rho_s^* = \pi\sigma^3 n_s / 6$.

Необходимо отметить, что непосредственная подстановка потенциалов (13) и (14) в выражения для коэффициентов вязкости приводит к нераз-

решимым математическим трудностям. Поэтому для упрощения задачи после перехода к сферической системе координат, следуя работам [32, 33], для двух ближайших частиц момент первой частицы принимаем вдоль радиус-вектора, соединяющего ее со второй частицей (рис. 1). Соответственно в (15), положив $\theta_a = 0$, $\theta_b = \theta$ (рис. 1), энергию взаимодействия двух диполей выражаем в виде

$$\Phi^{dd}(r, \theta) = -A^d \frac{d^2}{r^3} \cos \theta.$$

Аналогично, направляя напряженность внешнего магнитного поля \mathbf{H} параллельно оси z системы, для потенциальной энергии взаимодействия магнитного диполя с внешним полем получим:

$$\Phi^H(H, \theta) = -\mu_0 m H \cos \theta.$$

Таким образом, подставляя выражения (13)–(16) в (6) и (7), приведем их к виду, удобному для проведения численных расчетов:

$$\eta_s(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{n_i k T \tau_{li}}{1 + (\omega \tau_{li})^2} + \sum_{i=f,s} \frac{4\epsilon_i n_i^2 \sigma_i^3}{kT} J_{si}, \quad (17)$$

$$\eta_v(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{4\epsilon_i n_i^2 \sigma_i^3}{kT} J_{vi}, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} J_{ss} &= \int_0^\infty (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_0^\infty G_s(r, r_1, \omega) y_s(\rho^*) \times \\ &\times \exp\left[-\frac{\Phi_s^{L-J}}{kT}\right] \left[\left(\frac{96\pi\epsilon_s}{5} (2r_1^{-11} - r_1^{-5}) + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{6p^2}{5\epsilon\epsilon_0\sigma_s^3 r_1^2 a_s} \right) \frac{\text{sha}_s}{a_s} - \frac{6p^2}{5\epsilon\epsilon_0\sigma_s^3 r_1^2} \frac{\text{cha}_s}{a_s} \right] dr_1, \end{aligned}$$

$$J_{sf} = \int_0^{\infty} (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_0^{\infty} G_f(r, r_1, \omega) \times \\ \times \exp \left[-\frac{\Phi_f^{L-J}}{kT} \right] \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{0f}}{3\beta_f l^2} \right) \times \\ \times \left[\left(\frac{96\pi \epsilon_f}{5} (2r_1^{-11} - r_1^{-5}) + \frac{6\mu_0 m^2}{5\sigma_f^3 r_1^2 a_f} \right) \frac{sha_f}{a_f} - \right. \\ \left. - \frac{6\mu_0 m^2 cha_f}{5\sigma_f^3 r_1^2 a_f} \right] dr_1,$$

$$J_{vs} = \int_0^{\infty} (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_0^{\infty} G_s(r, r_1, \omega) y_s(\rho^*) \times \\ \times \exp \left[-\frac{\Phi_s^{L-J}}{kT} \right] \left[\left(16\pi \epsilon_s ((4 - \gamma_s) r_1^{-11} - (2 - \gamma_s) r_1^{-5}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2p^2}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 r_1^2} - 4\pi \gamma_s k T r_1 - 4\pi k T y'_s(\rho^*) r_1 \right) \frac{sha_s}{a_s} + \right. \\ \left. + \left(4\pi \gamma_s k T a_s r - \frac{2p^2}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 r_1^2} \right) \frac{cha_s}{a_s} \right] dr_1,$$

$$J_{vf} = \int_0^{\infty} (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_0^{\infty} G_f(r, r_1, \omega) \exp \left[-\frac{\Phi_f^{L-J}}{kT} \right] \times \\ \times \left[\left(\left(32\pi \epsilon_f (2r_1^{-11} - r_1^{-5}) + \frac{2\mu_0 m^2}{\sigma_f^3 r_1^2 a_f} \right) \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{0f}}{3\beta_f l^2} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - 4\pi \gamma_f (4\epsilon_f (r_1^{-11} - r_1^{-5}) + k T r_1) \right) \frac{sha_f}{a_f} + \right. \\ \left. + \left(4\pi \gamma_f k T a_f r_1 - \frac{2\mu_0 m^2}{\sigma_f^3 r_1^2} \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{0f}}{3\beta_f l^2} \right) \right) \frac{cha_f}{a_f} \right] dr_1,$$

$$a_s = \frac{p^2}{2\pi \epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 r_1^3 k T}, a_f = \frac{\mu_0 m^2}{2\pi \sigma_f^3 r_1^3 k T} + \frac{\mu_0 m H}{k T}, y'_s(\rho^*) = \\ = \frac{\rho_s^* (5 - 2\rho_s^*)}{(1 - \rho_s^*)(2 - \rho_s^*)}, \epsilon_f, \epsilon_s - \text{глубины потенциальных} \\ \text{ям соответствующих подсистем, } l - \text{характерный} \\ \text{размер системы.}$$

Выражения (13)–(16) подставим в (11) и (12) и приведем их к виду

$$\eta_s(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{n_i k T \tau_{0i}}{1 + (\omega \tau_{0i})^2} + \sum_{i=f,s} \frac{\tau_{0i}}{1 + (\omega \tau_{0i})^2} \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{5kT} I_{si}, \quad (19)$$

$$\eta_v(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{\tau_{0i}}{1 + (\omega \tau_{0i})^2} \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{kT} I_{vi}, \quad (20)$$

где

$$I_{ss} = \int_0^{\infty} y_s(\rho^*) \exp \left[-\frac{\Phi_s^{L-J}}{kT} \right] \left[\left(\frac{384\pi \epsilon_s^2}{\alpha_s} (4r^{-22} - 4r^{-16} + r^{-10}) - \frac{48\epsilon_s p^2}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 \alpha_s^2} (r^{-7} - 2r^{-13}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3p^4}{2\pi \epsilon^2 \epsilon_0^2 \sigma_s^6} \frac{2 + \alpha_s^2}{\alpha_s^3} r^{-4} \right) sha_s + \left(\frac{48\epsilon_s p^2}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 \alpha_s} (r^{-7} - 2r^{-13}) - \frac{3p^4}{\pi \epsilon^2 \epsilon_0^2 \sigma_s^6 \alpha_s^2} r^{-4} \right) cha_s \right] dr, \\ I_{sf} = \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\Phi_s^{L-J}}{kT} \right] \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{0f}}{3\beta_f l^2} \right) \left[\left(\frac{384\pi \epsilon_f^2}{\alpha_f} (4r^{-22} - 4r^{-16} + r^{-10}) - \frac{48\epsilon_f \mu_0 m^2}{\sigma_f^3 \alpha_f^2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times (r^{-7} - 2r^{-13}) + \frac{3\mu_0^2 m^4}{2\pi \sigma_f^6} \frac{2 + \alpha_f^2}{\alpha_f^3} r^{-4} \right) sha_f + \left(\frac{48\epsilon_f \mu_0 m^2}{\sigma_f^3 \alpha_f} (r^{-7} - 2r^{-13}) - \frac{3\mu_0^2 m^4}{\pi \sigma_f^6 \alpha_f^2} r^{-4} \right) cha_f \right] dr, \\ I_{vs} = \int_0^{\infty} y_s(\rho^*) \exp \left[-\frac{\Phi_s^{L-J}}{kT} \right] \left[\left(\frac{16\pi \epsilon_s k T}{\alpha_s} (2 - y'_s(\rho^*)) (2r^{-10} - r^{-4}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{p^2 k T}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 \alpha_s^2 r} (2 - y'_s(\rho^*)) + \frac{8\epsilon_s p^2}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 \alpha_s^2} (\gamma_s - 2) (r^{-7} - 2r^{-13}) + \frac{p^4}{2\pi \epsilon^2 \epsilon_0^2 \sigma_s^6} \frac{2 + \alpha_s^2}{\alpha_s^3} (\gamma_s - 1) r^{-4} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{128\pi \epsilon_s^2}{\alpha_s} (4r^{-22} - 4r^{-16} + r^{-10}) - \frac{6\pi \gamma_s \epsilon_s^2}{\alpha_s} (2r^{-22} - 3r^{-16} + r^{-10}) + \frac{4\gamma_s \epsilon_s p^2}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 \alpha_s^2} (r^{-7} - 2r^{-13}) \right) sha_s + \right. \\ \left. + \left(\frac{p^2 k T}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 \alpha_s r} (y'_s(\rho^*) - 2) + \frac{p^4}{\pi \epsilon^2 \epsilon_0^2 \sigma_s^6 \alpha_s^2} (\gamma_s - 1) r^{-4} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{8\epsilon_s p^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 \alpha_s} (\gamma_s - 2) (r^{-7} - 2r^{-13}) - \frac{4\gamma_s \epsilon_s p^2}{\epsilon \epsilon_0 \sigma_s^3 \alpha_s} (r^{-7} - r^{-13}) \right) cha_s \right] dr,$$

$$\begin{aligned}
 I_{vf} = \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\Phi_s^{L-J}}{kT} \right] & \left[\left(\frac{8\varepsilon_f(4\pi\sigma_f^3 kT\alpha_f - \gamma_f\mu_0 m(mr^{-3} + 2\pi H\sigma_f^3))}{\sigma_f^3\alpha_f^2} (2r^{-10} - r^{-4}) + \right. \right. \\
 & + \frac{\mu_0 m^2(4\pi\sigma_f^3 kT\alpha_f - \gamma_f\mu_0 m(mr^{-3} + 2\pi H\sigma_f^3))(2 + \alpha_f^2)}{2\pi\sigma_f^6\alpha_f^3 r} + \\
 & + \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{0f}}{3\beta_f l^2} \right) \left(\frac{128\pi\varepsilon_f^2}{\alpha_f} (4r^{-22} - 4r^{-16} + r^{-10}) + \right. \\
 & + \frac{16\varepsilon_f\mu_0 m^2}{\sigma_f^3\alpha_f^2} (r^{-7} - 2r^{-13}) + \frac{\mu_0^2 m^4}{2\pi\sigma_f^6 r^4} \frac{2 + \alpha_f^2}{\alpha_f^3} \left. \right) - \\
 & - \frac{64\pi\gamma\varepsilon_f^2}{\alpha_f} (2r^{-22} - 3r^{-16} + r^{-10}) + \frac{4\gamma\varepsilon_f\mu_0 m^2}{\sigma_f^3\alpha_f^2} (r^{-7} - r^{-13}) \left. \right) \text{sha}_f - \\
 & - \left(\frac{\mu_0 m^2(2\pi\sigma_f^3 kT\alpha_f - \gamma_f\mu_0 m(mr^{-3} + 2\pi H\sigma_f^3))}{\pi\sigma_f^6\alpha_f^2 r} + \right. \\
 & + \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{0f}}{3\beta_f l^2} \right) \left(\frac{\mu_0^2 m^4}{\pi\sigma_f^6\alpha_f^2} r^{-4} - \frac{16\varepsilon_f\mu_0 m^2}{\sigma_f^3\alpha_f} (r^{-7} - 2r^{-13}) \right) + \\
 & \left. + \frac{8\gamma_f\varepsilon_f\mu_0 m(mr^{-3} + 2\pi H\sigma_f^3)}{\sigma_f^3\alpha_f} (r^{-4} - 2r^{-10}) + \frac{4\gamma_f\varepsilon_f\mu_0 m^2}{\sigma_f^3\alpha_f} (r^{-7} - 2r^{-13}) \right) \text{cha}_f \left. \right] dr.
 \end{aligned}$$

Раскрывая суммы в выражениях (17), (18) и учитывая, что $n_f = \frac{N_f}{V} = \frac{\rho_f N_A}{\mu_f} \varphi$, $n_s = \frac{N_s \rho_s N_A}{V \mu_s} (1 - \varphi)$, после внесения новых обозначений получим:

$$\begin{aligned}
 \eta_s &= \frac{kT\tau_{1s}}{1 + (\omega\tau_{1s})^2} \frac{\rho_s N_A}{\mu_s} (1 - \varphi) + \frac{kT\tau_{1f}}{1 + (\omega\tau_{1f})^2} \times \\
 &\times \frac{\rho_f N_A}{\mu_f} \varphi + \frac{4\varepsilon_s \sigma_s^3 \rho_s^2 N_A^2}{kT \mu_s^2} J_{ss} (1 - \varphi)^2 + \\
 &+ \frac{4\varepsilon_f \sigma_f^3 \rho_f^2 N_A^2}{kT \mu_f^2} J_{sf} \varphi^2 = \eta_{ss}(1 + 2.5\varphi) + \\
 &+ (\eta_{ssp} + (\eta_{sfk} - \eta_{ssp} - 3.5\eta_{ss})/\varphi + \eta_{sfp})\varphi^2, \\
 \eta_v &= \frac{4\varepsilon_s \sigma_s^3 \rho_s^2 N_A^2}{kT \mu_s^2} J_{vs} (1 - \varphi)^2 + \frac{4\varepsilon_f \sigma_f^3 \rho_f^2 N_A^2}{kT \mu_f^2} J_{vf} \varphi^2 = \\
 &= \eta_{vs}(1 + 2.5\varphi) + (\eta_{vs} - 4.5\eta_{vs}/\varphi + \eta_{vf})\varphi^2.
 \end{aligned}$$

Видно, что, если не учитывать квадратичные зависимости по φ при малых значениях концентрации, выражения для коэффициентов сдвиговой и объемной вязкостей принимают вид известного выражения Эйнштейна. При таком предельном переходе аналогичный результат получается и для выражений (19), (20).

Далее на основе выражений (17)–(20) проведен численный расчет динамических коэффициентов вязкости магнитных жидкостей с частицами Fe_3O_4 при $m = 10^{-20}$ Дж/Тл, $\sigma_f = 5$ нм, $\rho_f = 5340$ кг/м³, $\varepsilon_f = 0.37kT$, приготовленных на

основе керосина ($\sigma_s = 0.43$ нм, $\rho_s = 819$ кг/м³, $\varepsilon_s = 0.6kT$, $\varepsilon = 2.1$, $p = 8.3 \times 10^{-30}$ Кл м) и воды ($\sigma_s = 0.27$ нм, $\rho_s = 1000$ кг/м³, $\varepsilon_s = 1.27kT$, $\varepsilon = 81$, $p = 6.2 \times 10^{-30}$ Кл м), в широком диапазоне изменения гидродинамической частоты и при различных значениях внешнего магнитного поля.

На рис. 2–5 представлены результаты численных расчетов частотной зависимости динамических коэффициентов вязкости для магнитных жидкостей, приготовленных на основе керосина или воды и частиц Fe_3O_4 , при $T = 298$ К и соответствующих значениях физических параметров, приведенных в табл. 1.

На всех рисунках сплошные кривые соответствуют выражениям (19), (20), а пунктирные – выражениям (21), (22). На рис. 2 и 3 приведены результаты расчетов коэффициента сдвиговой вязкости при отсутствии внешнего магнитного поля и когда значение напряженности поля равно 200 кА/м. На рис. 4 и 5 приведены результаты численных расчетов коэффициента объемной вязкости в отсутствие внешнего магнитного поля.

Видно, что во всех случаях область частотной дисперсии коэффициентов вязкости, вычисленных по выражениям (21) и (22), является узкой, как и наблюдается в экспериментах [22, 23], и не превышает двух деkad. Напротив, результаты вычислений, проведенных на основе выражений (19) и (20), указывают на широкую область частотной дисперсии коэффициентов вязкости, составляю-

шую пять декад и более. Однако для фиксированной частоты значения коэффициентов вязкости, полученные на основе выражений (19), (20), всегда больше, чем полученные на основе выражений (21) и (22). Видимо, это связано с более полным учетом вклада структурной релаксации, происходящей по диффузионным законам.

Как известно, при исследовании частотной зависимости коэффициентов переноса и акустических параметров наибольшее изменение этих величин всегда соответствует тем значениям частоты, которые близки к значению частоты релаксации $\omega_r = 1/\tau$. В выражениях (19)–(22) фигурируют два времени: время трансляционной релаксации частиц $\tau_{ti} = m_i/2\beta_i$ и феноменологическое время структурной релаксации $\tau_{0i} = \beta_i\sigma_i^2/2kT$. Оба времени релаксации определяются через коэффициент трения β , который тесно связан с параметрами состояния и межмолекулярными силами в системе. Отметим, что проблема определения коэффициента β на основе статистических методов до сих пор остается нерешенной, но для его нахождения исследователями предложены несколько моделей, рассмотренных в [34]. На основе анализа, проведенного в [34], было установлено, что значения, полученные для коэффициента трения магнитной жидкости на основе выражения

$$\beta_i^2 = \frac{1}{3} m_i n_i \int \nabla^2 \Phi_i(r) g_i(r) dr,$$

являются удовлетворительными. Последнее выражение с учетом потенциалов Леннард-Джонса и диполь-дипольных взаимодействий принимает следующий вид:

$$\beta_i^2 = 160\pi\rho_i\varepsilon_i\sigma_i \int_0^\infty g_{0i}(r)(4.4r^{-12} - r^{-6}) \frac{sha_i}{a_i} dr + \frac{16\pi\rho_i\sigma_i kT}{3} \int_0^\infty g_{0i}(r) \left(cha_i - \frac{sha_i}{a_i} \right) dr. \quad (21)$$

В табл. 1 приведены результаты численных расчетов времен релаксации магнитных жидкостей, проведенных на основе (21). Видно, что трансляционная релаксация в обеих подсистемах магнитных жидкостей протекает очень быстро. Время структурной релаксации для обеих магнитных жидкостей в молекулярной подсистеме меньше, чем в магнитной подсистеме.

Согласно [22], если система релаксирует по нескольким механизмам со значительно различающимися временами релаксации, то кривые, описывающие частотные зависимости коэффициентов переноса, имеют ступенчатую форму с явно выраженными областями дисперсии. Поскольку для магнитной жидкости на основе воды τ_{0f} почти на два порядка больше, чем τ_{0s} , то на

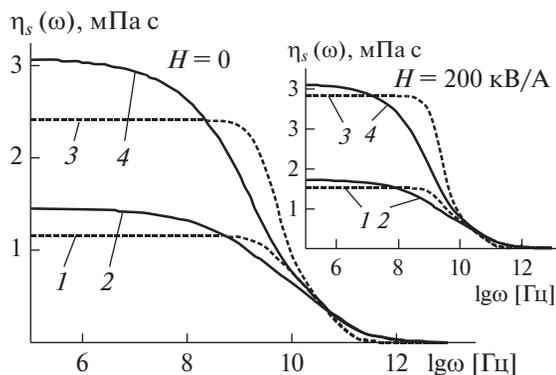


Рис. 2. Зависимости η_s от частоты для магнитной жидкости на основе керосина при $\phi = 0.05$ (1, 2) и $\phi = 0.1$ (3, 4).

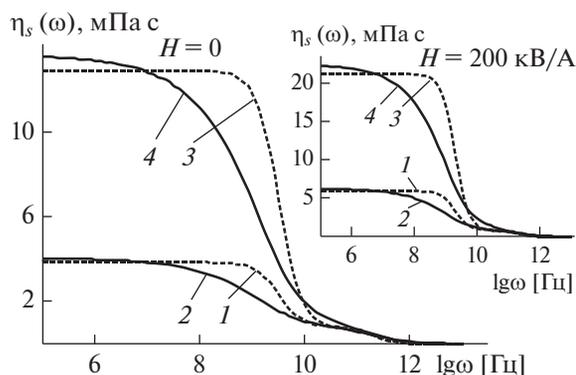


Рис. 3. Зависимости η_s от частоты для магнитной жидкости на основе воды при $\phi = 0.05$ (1, 2) и $\phi = 0.1$ (3, 4).

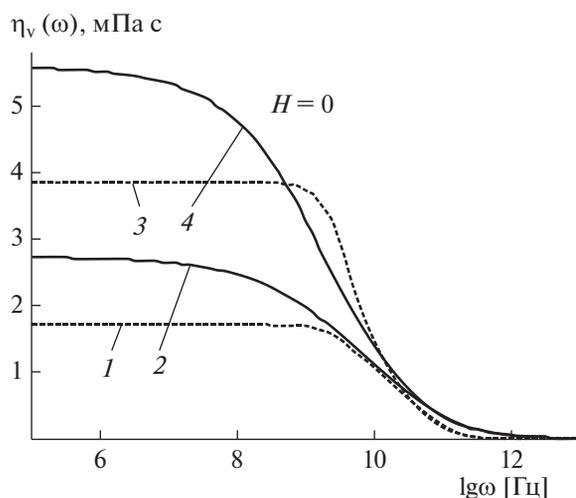


Рис. 4. Зависимости η_v от частоты для магнитной жидкости на основе керосина при $\phi = 0.05$ (1, 2) и $\phi = 0.1$ (3, 4).

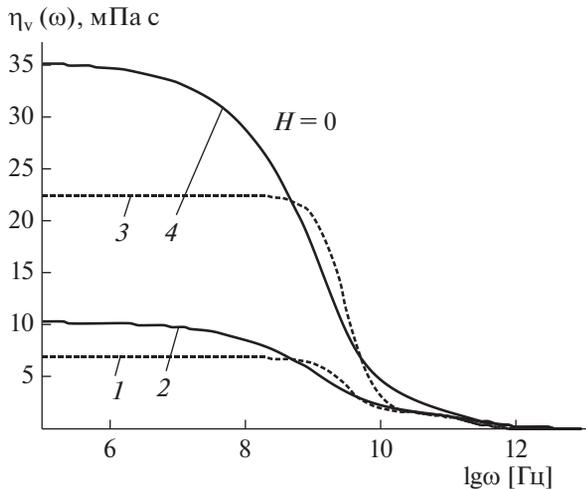


Рис. 5. Зависимости η_v от частоты для магнитной жидкости на основе воды при $\varphi = 0.05$ (1, 2) и $\varphi = 0.1$ (3, 4).

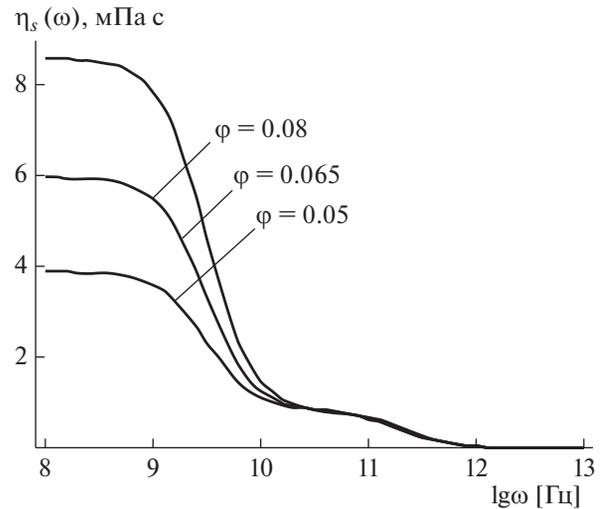


Рис. 6. Зависимости η_s от частоты для магнитной жидкости на основе воды. $H = 0$, $T = 298$ К.

кривых рис. 3 и 5, вычисленных на основе (21) и (22), можно наблюдать две отдельные области дисперсии. На рис. 6 в относительно большом масштабе приведены кривые частотной зависимости $\eta_s(\omega)$ для магнитной жидкости на основе воды, которые наглядно свидетельствуют о существовании отдельных областей дисперсии. Для кривых, вычисленных на основе (19) и (20), вследствие медленного изменения функции Грина области дисперсии перекрываются и такое разделение не наблюдается.

Для сравнения на рис. 7 приведен график из работы [35], где представлены результаты теоретических расчетов частотной зависимости реальной и мнимой частей комплексной динамической сдвиговой вязкости и их сравнение с экспериментальными результатами [36] для суспензий частиц кремнезема, диспергированных в циклогексане.

В теории авторов [35] динамическая вязкость определяется функцией памяти $\hat{M}_v(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega t} M_v(t) dt$, временной спектр $\tau_M = \int_0^\infty t M_v(t) dt$ которой характеризует скорость ее изменения,

имеет длинный хвост, пропорциональный $t^{-7/2}$. В согласии с этим, при низких частотах функция памяти, а соответственно и динамическая вязкость, имеет асимптотику, пропорциональную $\omega^{1/2}$. При высоких частотах динамическая вязкость изменяется по закону $\omega^{-1/2}$, и при $\omega \rightarrow \infty$ имеет место закон $1/\omega$.

Таким образом, можно заключить, что асимптотическое поведение динамических коэффициентов вязкости, полученных нами на основе диффузионного закона затухания релаксирующих потоков, полностью совпадает с теоретическими результатами [35], описывающими поведение коллоидных суспензий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована частотная зависимость динамических коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости, полученных двумя путями на основе: 1) вывода уравнения Смолуховского в конфигурационном пространстве, полностью описывающего пространственно-временное поведение функции бинарной плотности; 2) ап-

Таблица 1. Численные значения времен релаксации для магнитных жидкостей

Магнитная жидкость	$\tau_{1s} \times 10^{12}$, с	$\tau_{0s} \times 10^{10}$, с	$\tau_{1f} \times 10^{12}$, с	$\tau_{0f} \times 10^{10}$, с	H , кА/м
На основе керосина	1.05	0.2	5.49	2.06	0
	1.05	0.2	2.93	3.87	200
На основе воды	0.37	0.05	3.49	3.25	0
	0.37	0.05	2.11	5.37	200

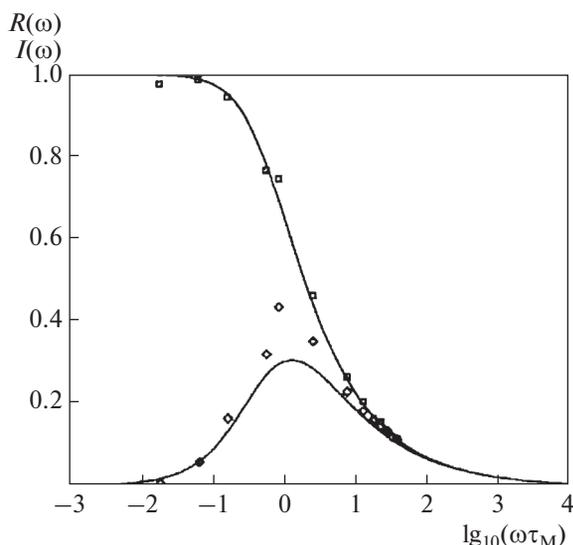


Рис. 7. Результаты работы [35] по зависимости реальной и мнимой частей комплексной динамической сдвиговой вязкости от приведенной частоты.

проксимации Бхатнагара–Гросса–Крука, приводящей к экспоненциальному затуханию релаксационных процессов. Показано, что в первом случае область частотной дисперсии коэффициентов вязкости является широкой и составляет пять декад, как для некоторых вязких масел [22]. Во втором случае область частотной дисперсии получается узкой, составляя две декады, что наблюдается в многочисленных экспериментах для разных жидкостей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает искреннюю благодарность академику С. Одинаеву за ценные советы и указания при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alder B.J., Wainwright T.E. // Phys. Rev. 1970. V. 1. P. 18.
2. Zwanzig R., Bixon M. // Phys. Rev. 1970. V. 2. P. 2005.
3. Ernst M.H., Hauge E.H., Van Leeuwen J.M.J. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 1254.
4. Ernst M.H., Hauge E.H., Van Leeuwen J.M.J. // Phys. Rev. A. 1971. V. 4. P. 2055.
5. Dorfman J.R., Cohen E.G.D. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 1257.
6. Фишер И.З. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1647.
7. Pomeau Y., Resibois P. // Phys. Rep. 1975. V. 19C. P. 63.
8. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М.: Мир, 1980.
9. Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // Physica A. 2000. V. 286. P. 474.
10. Bulavin A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. 2008. V. 137. P. 1.
11. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структ. химии. 2013. Т. 54. № S2. С. 239.
12. Лагарьков Л.Н., Сергеев В.М. // УФН. 1978. Т. 125. С. 409.
13. Levesque D., Ashurst W.T. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 277.
14. Dib R.F.A., Ould-Kaddour F., Levesque D. // Phys. Rev. E. 2006. V. 74. P. 011202-1.
15. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 13. С. 29.
16. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. // ТВТ. 2001. Т. 39. С. 283.
17. Одинаев С., Комилов К., Зарифов А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 864.
18. Одинаев С., Комилов К., Зарипов А. // ДАН РТ. 2008. Т. 51. С. 107.
19. Odinaev S., Komilov K., Zaripov A. // Ukr. J. Phys. 2008. V. 53. P. 234.
20. Одинаев С., Комилов К., Зарипов А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1120.
21. Комилов К., Зарипов А., Убайди А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 1279.
22. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
23. Полуниин В.М. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей. М.: Физматлит, 2012.
24. Kirkwood J.G., Buff F.P., Green M.S. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 988.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: Гостехтеоретиздат, 1953.
26. Evans D.J. // J. Stat. Phys. 1980. V. 22. P. 81.
27. Zwanzig R. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1981. V. 78. P. 3296.
28. Эванс Д.Дж., Хенли Г.Дж., Гесс З. // Физика за рубежом. Серия А. Исследования. М.: Мир, 1986. С. 7.
29. Lemberg H.L., Stillinger F.H. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1677.
30. Zwanzig R., Mountain R.D. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 4464.
31. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989.
32. Литинский Г.Б. // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. С. 86.
33. Менделев В.С. Магнитные свойства феррожидкостей с цепочечными агрегатами. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2009.
34. Комилов К., Зарипов А.К. // Вестник фил. МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе. 2018. № 1(2). С. 64.
35. Cichocki B., Felderhof B.U. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7850.
36. Van der Werff J.C., De Kruif C.G. // Phys. Rev. 1989. V. 39. P. 795.

УДК 544.77.023.5+544.774

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ИОННЫЙ СОСТАВ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО РАЗРЯДА В ВОДЕ

© 2021 г. О. В. Криставчук^{1,*}, А. С. Сохацкий¹, В. И. Козловский², В. В. Ской^{1,3},
А. И. Куклин^{1,3}, В. В. Трофимов¹, В. В. Слепцов⁴, А. Н. Нечаев^{1,5}, П. Ю. Апель^{1,5}

¹Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская область, 141980 Россия

²Филиал федерального исследовательского центра химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
проспект Академика Семенова, 1, корп. 10, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

³Московский физико-технический институт,
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

⁴Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

⁵Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская область, 141982 Россия
*e-mail: kristavchuk@jinr.ru

Поступила в редакцию 21.04.2020 г.

После доработки 10.09.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

Работа посвящена исследованию структурно-морфологических свойств коллоидного раствора серебра, полученного методом электроискрового разряда в дистиллированной воде. Наночастицы серебра образуются в результате распыления металла с поверхности серебряных электродов, между которыми создается импульсный высоковольтный электрический разряд. Стабилизация раствора обеспечивается образованием слоя анионов вокруг наночастиц. Структурные характеристики коллоидного раствора изучали методами малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Качественно ионный состав определяли с помощью электроспрейной масс-спектрометрии, концентрацию серебра оценивали, используя атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой.

DOI: 10.31857/S0023291221040042

1. ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) металлов получили широкое распространение во многих областях науки и техники благодаря специфическим свойствам, большому числу способов получения, возможности регулирования физических и химических свойств. К сферам применения НЧ металлов с заданными параметрами относятся многие области. В их числе медицина (адресная доставка лекарств, иммунодиагностика), производство косметики и бытовой химии, каталитическая химия, машиностроение, энергетика, электроника (полупроводники, сенсорные экраны), экология (очистка воды и воздуха) и др. Свойства НЧ металлов активно изучаются и для использования их в аналитической химии — в оптических и сенсорных устройствах. НЧ золота, серебра и меди (и некоторых других металлов) являются ключевым элементом в усиленной поверхностью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР)

света (спектроскопия гигантского КР, ГКР), основанной на явлении поверхностного плазмонного резонанса [1–3]. Главными факторами, определяющими коэффициент усиления КР света, являются размер и форма НЧ, а также расстояние между ними (максимальное усиление достигается в узких зазорах между НЧ [4, 5]). В качестве рабочего элемента, усиливающего сигнал, может использоваться как коллоидный раствор [6–8], так и поверхность с заданным нанорельефом [9–14].

Известные способы получения нанодисперсий металлов, в том числе серебра, можно разделить на химические и физические. Распространенные химические методы базируются на восстановлении металла из его солей; к ним относятся цитратный [8, 15], борогидридный [7], с помощью диметилформамида [16], этиленгликоля [17], а также взаимодействие плазмы [18] или искрового разряда с водным раствором нитрата серебра [19]. В [20] предложен метод восстановления серебра

из перхлората с помощью оксалат-ионов с их последующим разложением ультрафиолетовым светом до карбонат-ионов, стабилизирующих коллоид. Варьируя параметры синтеза и вещества-стабилизаторы, можно регулировать размеры, форму НЧ и концентрацию коллоидов, получать практически монодисперсные системы. Однако в некоторых случаях остатки прореагировавших веществ и стабилизаторов могут давать вклад, искажающий спектры, как, например, в спектроскопии ГКР. Экспресс-методом анализа размеров НЧ является метод абсорбционной спектроскопии. Коллоиды серебра обладают характерной полосой поглощения в области 390–500 нм с максимумом, положение которого зависит от формы, размера и степени полидисперсности НЧ, диэлектрической константы среды, природы введенного стабилизатора [21–23]. Для НЧ, размер которых намного меньше длины волны возбуждающего света, электромагнитное (ЭМ) поле однородно по всей частице, так что все электроны проводимости движутся в одной фазе, что выражается в одной узкой полосе резонансного поглощения [22]. По мере увеличения размера наночастиц ЭМ-поле становится неоднородным, возбуждая мультипольные резонансы, что приводит к появлению нескольких пиков в спектре [22].

Так, например, спектр коллоидного раствора серебра, окрашенного в желтый цвет, с узкой интенсивной полосой при 400 нм свидетельствует о наличии монодисперсных НЧ со средним диаметром около 20 нм [21, 24]. Сдвиг полосы в длинноволновую область, появление плеч и дополнительных пиков и другие изменения в спектре могут дать информацию о процессах агрегирования, происходящих в растворе. Влияние размера и агрегирования НЧ Ag и Au на их оптические свойства детально изучено, например, в [25, 26].

Одним из распространенных физических методов получения НЧ является распыление металла в жидкую среду с поверхности электродов при протекании между ними электрических разрядов разных типов [27–38]. В зависимости от химического состава реакционной среды и материала электродов получают НЧ разного состава – это могут быть металлические или биметаллические частицы, НЧ нитридов, карбидов, оксидов металлов [34]. Существенно то, что можно получать “чистые” НЧ, свободные от стабилизирующих веществ, проводя синтез в воде, что может быть существенно для некоторых их применений, например в спектроскопии ГКР.

Коллоидные растворы, содержащие НЧ, стабилизируются за счет образования двойных электрических слоев (ДЭС) вокруг НЧ; стабильность определяется суммой сил притяжения Ван-дер-Ваальса и электростатических сил отталкивания ионных атмосфер, окружающих НЧ [39]. Показа-

телем, характеризующим взаимодействие НЧ за счет электростатической силы отталкивания, является величина дзета-потенциала (ζ). Суспензии с ζ -потенциалом частиц в диапазоне 0 ± 10 мВ классифицируются как крайне нестабильные, при $\zeta = \pm(10-20)$ мВ – как относительно стабильные, при $\zeta = \pm(20-30)$ мВ – как умеренно стабильные, а при $\zeta > \pm 30$ мВ – как высокостабильные [39].

Метод электроискрового разряда довольно прост в реализации, однако требует тщательного контроля всех экспериментальных параметров для получения воспроизводимых результатов. Помимо технических параметров установки (расстояние между электродами, их форма, напряжение, ток, тип источника питания), на форму НЧ, их распределение по размерам, концентрацию и стабильность дисперсии влияют свойства реакционной среды (ее химический состав, растворенные газы, температура). Продолжительность и скважность импульсов электроискрового разряда в деионизованной (ДИ) воде влияют на концентрацию и ζ -потенциал НЧ серебра: диапазон получаемых значений ζ составляет от -30.7 до -42.3 мВ [27]. Однако, как показано в ряде работ, синтез в ДИ-воде приводит к довольно быстрому (в течение 2–3 недель) осаждению НЧ из суспензии [36–38], ввиду отсутствия достаточного количества ионов в реакционной среде. Поэтому требуется введение стабилизирующих веществ для продления “времени жизни” наносуспензии [37, 40]. Так, при введении цитрата натрия в ДИ-воду при электроискровом синтезе НЧ их ζ -потенциал увеличивался (по абсолютному значению) с -35.3 до -55.7 мВ по сравнению с синтезом в чистой ДИ-воде [40]. Спустя 1.5 года наносуспензия сохранила свои свойства, в ней не было обнаружено осадка, ζ -потенциал НЧ уменьшился лишь до -50 мВ.

Состав ДЭС в наносуспензии, полученной в ДИ-воде, чрезвычайно важен для понимания механизма стабилизации и управления этим явлением, что, однако, редко обсуждается в литературе. Нами были найдены две модели, описывающие НЧ серебра, синтезированные электроискровым методом. В одной из них [35] предполагается, что стабилизация дисперсии НЧ на срок до нескольких месяцев происходит благодаря растворенному углекислому газу, и представлена модель отрицательно заряженной мицеллы серебра, в которой потенциалопределяющим является слой карбонат-ионов. В следующей работе этой группы [29] это предположение было подтверждено обнаружением Ag_2CO_3 методом рентгеновской дифракции от осадка НЧ. Надо отметить, что согласно схеме синтеза, приведенной в статье, процесс проходил в открытой емкости, в отличие от вышеупомянутой работы [37]. Этим же коллективом авторов установлено, что в процессе синтеза

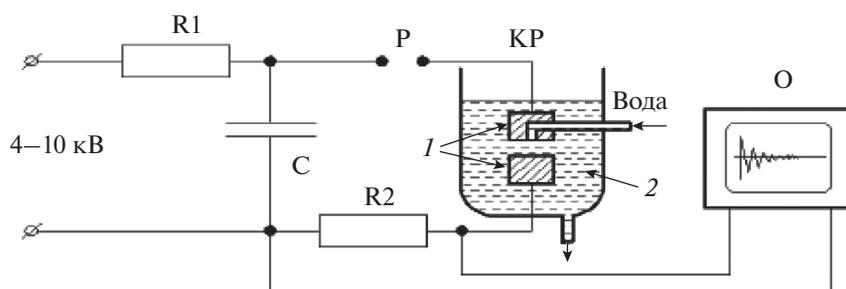


Рис. 1. Схема установки для получения коллоидного раствора серебра в воде: С – высоковольтный конденсатор 15 кВ (емкость 2–6 пФ), Р – разрядник воздушный (высоковольтный коммутатор), О – осциллограф, КР – камера разрядная, 1 – серебряные электроды, 2 – коллоидный раствор серебра.

наряду с НЧ образуется серебро в ионной форме Ag^+ [30]. Согласно другой модели, стабилизация дисперсии НЧ серебра осуществляется за счет оболочек из гидроксид-ионов [18]. В [18] наблюдали стабилизацию наносuspензии при росте рН (при рН 8 ζ -потенциал составлял -41 мВ, и она сохраняла свои свойства месяцы).

Учитывая все сказанное выше, можно заключить, что идея использовать в качестве реакционной среды дистиллированную воду была достаточно обоснованной [28]. Синтез в такой среде позволил получить наносuspензию, стабильную более 3-х месяцев, благодаря тому, что она содержит достаточное для формирования ДЭС количество ионов. Диаметр НЧ серебра составил 5 нм сразу после их синтеза, по мере старения suspензии это значение росло [28]. Электроискровой метод получения suspензии НЧ серебра в дистиллированной воде относительно прост, не требует использования дорогих реагентов и внесения посторонних компонентов (например, ПАВ) в систему. Несмотря на практическую востребованность этого метода, понимание процесса синтеза, стабилизации и свойств получаемой наносuspензии остается неполным.

Целью настоящей работы стало расширение и углубление имеющейся информации о структурно-морфологических параметрах и составе коллоидного раствора серебра, полученного методом электроискрового разряда в дистиллированной воде. Подчеркнем еще раз, что от этих характеристик зависит эффективность функционирования НЧ, например, в спектроскопии ГКР. Известно, что умеренная агрегация НЧ в коллоидном растворе является необходимым условием его использования для решения тех задач, где используется эффект коллективного плазмонного резонанса [41]. Как было обнаружено нами ранее, такую наносuspензию можно применять как источник ГКР-активных структур, осаждаемых на поверхность трековой мембраны из полиэтилентерефталата [9].

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Коллоидный раствор серебра

Коллоидный раствор серебра получали методом импульсного электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в дистиллированную воду (с удельной электропроводностью 13 мкСм/см, рН 6.9 при температуре 22°C). Принцип действия установки для генерации разрядов в жидкой среде поясняет рис. 1. Высоковольтный трансформатор (не показан на рисунке) обеспечивает требуемый для работы реактора диапазон напряжений 4–10 кВ. Высокое напряжение с трансформатора заряжает разрядный конденсатор С до установленного на высоковольтном коммутаторе Р амплитудного значения напряжения. При достижении заданного на высоковольтном коммутаторе пробивного напряжения через систему электродов, помещенных в рабочую жидкость, проходит искровой разряд, вызывая их эрозию. Электрические параметры разряда контролируются осциллографом (Agilent 54621A). Один из электродов вращается с постоянной скоростью около 10 об./с. Вода подается насосом в полость между электродами и выходит через зазор (60–100 мкм) между ними. Скорость подачи воды регулируется в пределах от 0.2 до 1 л/мин, обычно использовали скорость 0.5 л/мин. Подробнее с процессом синтеза можно ознакомиться в [28].

Получаемые коллоидные растворы хранили в закрытых полиэтилентерефталатных бутылках объемом 5 л в защищенном от света месте. При температуре 22°C их удельная электропроводность составляла 17 мкСм/см, рН 7.

2.2. Методы исследования

Спектры поглощения коллоидного раствора серебра в ультрафиолетовой и видимой областях регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 600 (Thermo Scientific).

Дзета-потенциал НЧ серебра измеряли на приборе Zetasizer Nano ZSP (Malvern), используя

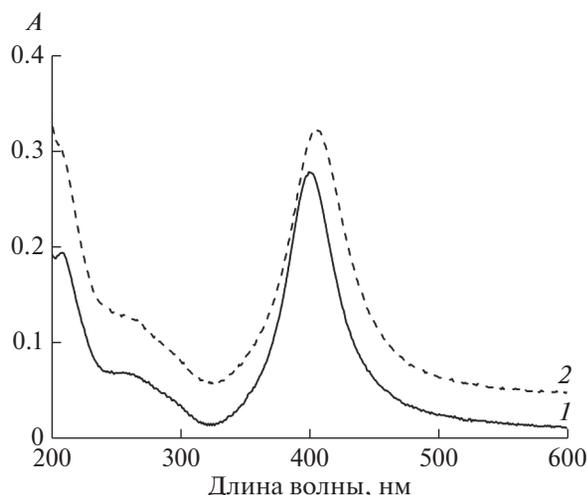


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидного раствора серебра: 1 – возраст раствора 1 мес. (ППР 400 нм), 2 – возраст раствора 11 мес. (ППР 405 нм).

U-образную кювету с встроенными золотыми электродами.

Геометрические параметры (размер, форму) и кристаллическую структуру НЧ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM2100 с катодом из LaB_6 . В качестве подложек использовали стандартные сеточки для ПЭМ, покрытые тонкой пленкой аморфного SiO_2 или аморфного углерода (SPI Supplies). Для осаждения НЧ на подложки применяли два способа. Согласно первому из них сеточку помещали в наносуспensionю на 3 дня, во втором на сеточку последовательно наносили и высушивали две капли наносуспensionии (по 8 мкл).

Общее количество серебра в ионной и кристаллической формах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) на приборе ICPE-9000 (Shimadzu). Качественный состав катионов и анионов коллоидного раствора анализировали с помощью масс-спектрометра Exactive (ThermoFisher Scientific) с самодельным ионным источником, в котором ионизация стимулируется распылением раствора потоком азота с околосвуковой скоростью [42]. Используемый масс-спектрометр характеризуется высокой точностью определения отношения массы иона к его заряду (m/z); масс-спектры регистрировались в режиме с разрешением 10000 FWHM, позволяющим получить хорошо разрешенную изотопную картину исследуемых катионов и анионов и определить значение m/z моноизотопных пиков с точностью 0.002 Да. Ионный источник [42] состоял из двух коаксиальных капилляров. По внутреннему кварцевому капилляру подавался исследуемый коллоидный раствор, а в тонкий зазор между

внутренним капилляром и внешним металлическим капилляром поступал азот под давлением 7–10 бар. НЧ при прохождении интерфейса масс-спектрометра с большой вероятностью задерживались и не достигали масс-анализатора. В случае прохождения единичных заряженных частиц их пики терялись в пиках химического шума случайных одиночных ионов.

Оценку структурных параметров НЧ серебра – их размеров, формы, агрегации – проводили методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на рентгеновской станции Rigaku X-Ray HighFlux HomeLab с вращающимся анодом [43]. Шкалу по переданному импульсу калибровали с использованием бегената серебра [44].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Стабильность коллоидного раствора

Цвет получаемого нами коллоидного раствора – бледно-желтый, полоса плазмонного резонанса (ППР) – узкая и симметричная (рис. 2 кривая 1). Он стабилен в течение длительного времени, как правило, около года, а при хранении в месте, защищенном от света, и дольше. Процесс старения коллоидного раствора выражается в изменении его цвета от бледно-желтого до желтого. В спектре поглощения при этом происходит небольшой сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует об увеличении размера НЧ (рис. 2 кривая 2). Также возрастает рассеяние во всем диапазоне длин волн спектра.

Согласно [24] по положению максимума ППР можно определить размер и концентрацию сферических НЧ серебра, стабилизированных цитрат-ионами. Для НЧ, стабилизированных иными ионами, необходима соответствующая калибровка. Однако ориентировочные расчеты по предложенной методике [24] могут быть выполнены и для нашей системы. Так, для коллоидного раствора возрастом 1 мес. максимум ППР находится при 400 нм, что соответствует диаметру НЧ 20 нм. Для раствора возрастом 11 месяцев максимум ППР сместился к 405 нм, что соответствует диаметру частиц 30 нм [24].

Значение ζ -потенциала НЧ серебра составляет -25 мВ. Это значение незначительно изменяется в зависимости от возраста наносуспensionии (на несколько милливольт). От величины этого параметра зависит стабильность коллоидного раствора, т.к. он определяет силу кулоновского отталкивания, предотвращающую слипание НЧ. Вероятно, такое невысокое по абсолютной величине значение ζ -потенциала объясняет постепенную агрегацию наносуспensionии, а также образование депечечных агрегатов, обнаруженное методом МУРР (см. ниже). В работе [35] ζ -потенциал НЧ серебра, полученных дуговым разрядом в деионизированной

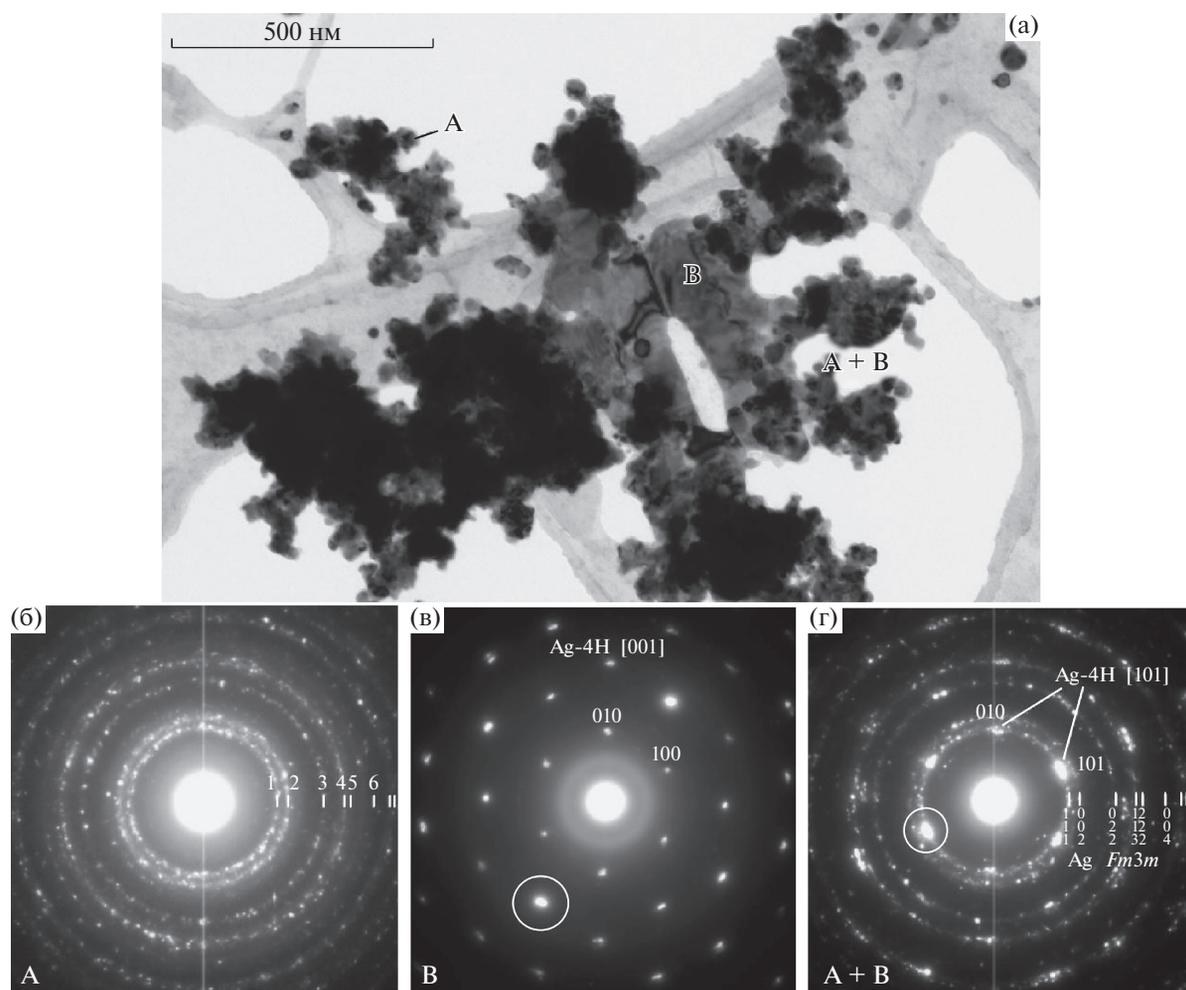


Рис. 3. (а) ПЭМ-изображение скопления НЧ серебра на углеродной подложке, образовавшегося в результате погружения сеточки в коллоидный раствор на 3 сут; (б–г) картины дифракции электронов: из конгломерата наночастиц А, пластинки в центре скопления В и участка пластинки, покрытого НЧ (А + В).

воде, составил -45 мВ, а при восстановлении серебра с помощью оксалат-ионов с последующим разложением их до карбонат-ионов достигнуто значение ζ -потенциала, равное -68.3 мВ [20]. При внесении карбоната серебра (в количестве, соответствующем его растворимости) в наш коллоидный раствор наблюдалось изменение ζ -потенциала НЧ серебра от -25 до -35 мВ, что способствовало его стабилизации, а также подтверждает дефицит стабилизирующих ионов в исходной системе.

3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Как уже было сказано выше, в качестве подложки для исследования высушенных золь в ПЭМ использовали нанесенные на стандартные сеточки тонкие пленки аморфного SiO_2 ($a\text{-SiO}_2$) или аморфного углерода. Осаждение НЧ серебра из коллоидного раствора на подложки производили

либо погружением сеток в раствор на длительное время с последующим их извлечением и высушиванием, либо нанесением на сетку и высушиванием маленьких (8 мкл) капель раствора.

Первый подход применяли для того, чтобы по возможности увеличить толщину осадка на подложке и, тем самым, попытаться получить для него более четкую дифракционную картину. Действительно, в этом случае на углеродной пленке обнаруживались крупные скопления НЧ, в которых было трудно визуализировать отдельные НЧ (рис. 3а). Однако значительная толщина таких скоплений и большое число НЧ в них оказались удобными для определения материала частиц с помощью дифракции электронов.

На рис. 3б показана дифракционная картина (электронограмма) от НЧ, полученная для наносuspension серебра возрастом 4.5 месяца. Данная электронограмма представляет собой совокупность многоточечных колец и является типичной

Таблица 1. Измерение дифракции от НЧ серебра

Средние обратные межплоскостные расстояния $\langle 1/d \rangle$ для НЧ по данным ПЭМ, 1/нм	Стандартное отклонение, 1/нм	hkl	Значения $1/d$ для обычного порошка серебра (простр. группа $Fm\bar{3}m$) по данным рентгеновской дифракции, 1/нм
4.33	0.07	1 1 1	4.239
5.04	0.02	0 0 2	4.895
7.06	0.05	0 2 2	6.922
8.31	0.02	1 1 3	8.117
8.73	0.12	2 2 2	8.478
10.02	0.06	0 0 4	9.790

для нанозернистого поликристалла или нанопорошка. Последовательность радиусов колец или обратных межплоскостных расстояний (табл. 1, левый столбец) соответствует гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре и почти совпадает с данными рентгеновской дифракции как для обычного порошка серебра (табл. 1, правый столбец), так и для нанопорошков, получаемых методом электроискрового разряда [31, 32]. Довольно большой разброс (до 0.5%) значений радиусов для отдельных точек в кольцах типичен для нанопорошка. Завышенные примерно на 2% по сравнению с рентгеновскими данными значения $1/d$, возможно, обусловлены наличием в НЧ больших напряжений, вызванных лапласовым давлением.

Погружение в коллоидный раствор сеточек, покрытых пленками из $\alpha\text{-SiO}_2$, на длительное время также приводило к осаждению на них больших скоплений НЧ. Однако в этом случае такие скопления представляли собой преимущественно многослойные образования, благодаря чему НЧ хорошо визуализировались в ПЭМ (рис. 4а). Еще меньшую плотность НЧ в скоплениях удавалось получить путем последовательного нанесения и высушивания на сеточках с пленками из $\alpha\text{-SiO}_2$ отдельных капелек коллоидного раствора (рис. 4б). Таким образом было определено, что в образцах коллоидных растворов преобладают сферические частицы серебра со средним размером около 17 нм (и среднеквадратичным разбросом по размерам ± 4 нм). Возраст коллоидного раствора и время нахождения подложки в контакте с ним не оказывали

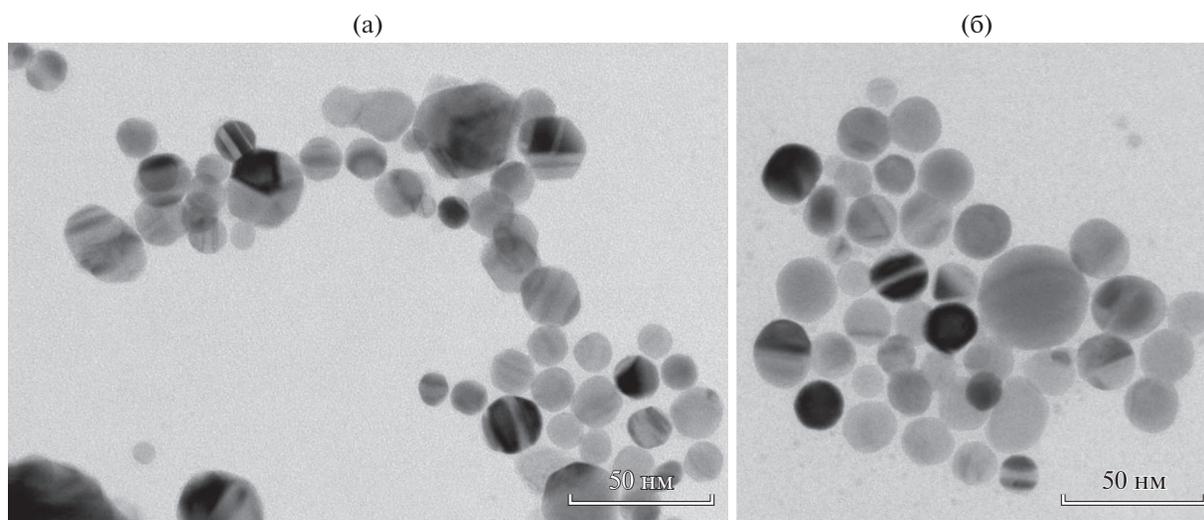


Рис. 4. ПЭМ-изображения отдельных скоплений НЧ серебра, осажденных на сеточки, покрытые слоем $\alpha\text{-SiO}_2$, в результате: (а) погружения сеточки в коллоидный раствор на неделю и (б) последовательного высушивания на сеточке 2-х капель (по 8 мкл) раствора. В обоих случаях коллоидный раствор был одним и тем же, возрастом около 4.5 месяца.

ли заметного влияния ни на морфологию, ни на размеры НЧ серебра в осадках. В частности, не было замечено каких-либо существенных различий между НЧ в растворах, приготовленных за 4 дня или за 4.5 мес. до анализа.

Необходимо отметить, однако, что при описанных способах осаждения золь для ПЭМ-исследований НЧ коллоидного серебра являлись не единственными образованиями, наблюдаемыми на подложках. Напротив, сферические НЧ Ag составляли только часть осадка наряду с другими, морфологически отличными от них образованиями. Так, на всех подложках, погружавшихся в коллоидный раствор, обнаруживалось присутствие большого числа крупных монокристаллических фрагментов пластинчатой формы размером от долей микрона до единиц микрон, ориентированных параллельно плоскости подложки. Одну такую пластинку можно видеть на рис. 3а (она обозначена буквой В) в окружении конгломератов из НЧ (А), в центре всего скопления. Электронограмма, полученная для любой части пластинки (рис. 3в), изображает единственную обратную решетку, т.е. вся пластинка является монокристаллом. Части пластинки, покрытые конгломератами из НЧ серебра (участок А + В на рис. 3а), дают электронограммы, которые включают как обратную решетку монокристаллической пластинки, так и наложенные на нее кольца, состоящие из рефлексов от нанопорошка серебра (рис. 3г).

На рис. 5 показаны различные морфологические типы пластинок Ag, образующиеся на ПЭМ-подложках в зависимости от условий приготовления наносуспензий и времени их контакта с подложкой. Из свежеприготовленной наносуспензии на подложках из $\alpha\text{-SiO}_2$ формируются тонкие островковые пленки с разветвленной (дендрито-подобной) структурой (рис. 5а, 5б), являющиеся, между тем, монокристаллами (рис. 5в). Однако из суспензии возрастом 4.5 мес. на подложках при тех же условиях осаждения возникают большие ограненные пластинчатые кристаллы (рис. 5г и 5д). Островковые монокристаллические пленки образуются также и при высыхании капли суспензии на сеточке при условии, что процесс сушки затягивается на несколько часов (например, при сушке в небольшом замкнутом объеме, рис. 5е–5з).

Во всех случаях дифракционные картины из пластинок (рис. 3в, 5в, вставки на рис. 5г и 5д, рис. 5з), независимо от их морфологии, представляют собой одну и ту же плоскость (001) обратной решетки серебра с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой типа Ag-4H (пространственная группа $P6_3/mmc$). Это означает, что серебряные пластинки первоначально в растворе не присутствовали, а выросли на плоских подложках из содержащего серебро раствора в процессе про-

боподготовки. На это указывает идентичный габитус всех лежащих на подложке пластинок, совпадающий с плоскостью (001) гексагональной структуры, нормаль к которой обычно является направлением роста для гексагональных кристаллов. Исследование механизма роста серебряных пластинок на сетке не являлось целью данной работы, тем не менее, можно предположить, что он обусловлен восстановлением ионов серебра присутствующих в дисперсионной среде наносуспензии. Так, схожее явление наблюдали авторы [45], когда на медной сетке очень быстро (в течение нескольких минут) выросли серебряные дендриты из 0.1 М раствора нитрата серебра (при комнатной температуре).

Как показал анализ дифракционных картин от осадков, полученных на подложках всеми способами, в них, помимо серебра, присутствует также вещество неизвестного состава (обозначенное нами n-X). Предположительно, ему соответствуют мелкие круглые НЧ с более светлым, чем у НЧ серебра контрастом, видимые на ПЭМ-снимках после высушивания маленьких капель суспензии (рис. 6). Согласно данным электронной дифракции эти НЧ с большой долей вероятности имеют состав AgCl. На это указывают первые наиболее интенсивные отражения для n-X, которые с хорошей точностью совпадают с отражениями 111, 002 и 022 от порошка AgCl.

3.3. Электроспейная масс-спектрометрия

Среди анионов было обнаружено преобладающее количество динитроаргентата $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$ (рис. 7), пики с m/z 198.8877 и 200.8873. Также наблюдается некоторое количество нитратных (NO_3^-) и гидросульфатных (HSO_4^-) анионов, пики с m/z 61.9861 и 96.9574 соответственно. Гидрокарбонатные анионы HCO_3^- (m/z 60.96) присутствуют в небольшом количестве, на основании чего можно предположить, что значительная их часть находится в составе ДЭС. Это предположение подтверждается масс-спектром исходной дистиллированной воды (рис. 8), где преобладающим анионом является HCO_3^- (m/z 60.9573). Упомянутые азотсодержащие анионы, по-видимому, образуются в плазмохимических реакциях с участием растворенных компонентов воздуха. Этот процесс сопровождается ростом удельной электропроводности дисперсионной среды. Отметим, что возраст исследуемого коллоидного раствора составлял в этом случае 5 месяцев.

Катионы, присутствующие в коллоидном растворе серебра, гораздо разнообразнее, чем анионы. В масс-спектрах регистрируются катионы серебра (изотопы с m/z 106.9057 и 108.906) и комплексные

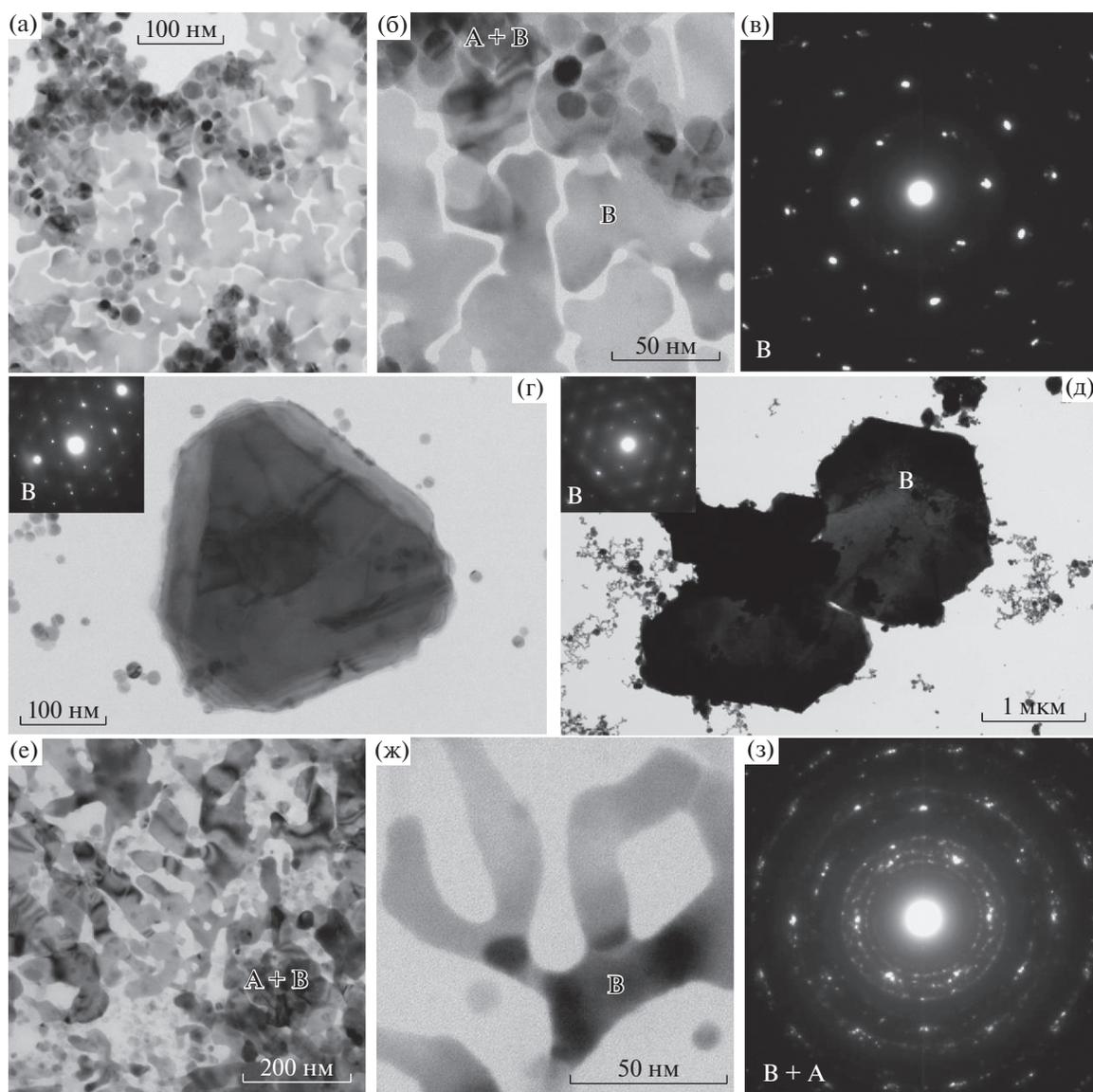


Рис. 5. ПЭМ-анализ пластинок серебра (B), образующихся в различных условиях. (а–д) Образцы получены погружением сеточки, покрытой α - SiO_2 , в наносuspensionю на неделю. (а–в) Свежая suspension, (г, д) состаренная suspension. (е–з) Образец получен высушиванием 3-х капель состаренной suspensionи на сеточке с углеродной пленкой в пластиковом контейнере в течение дня.

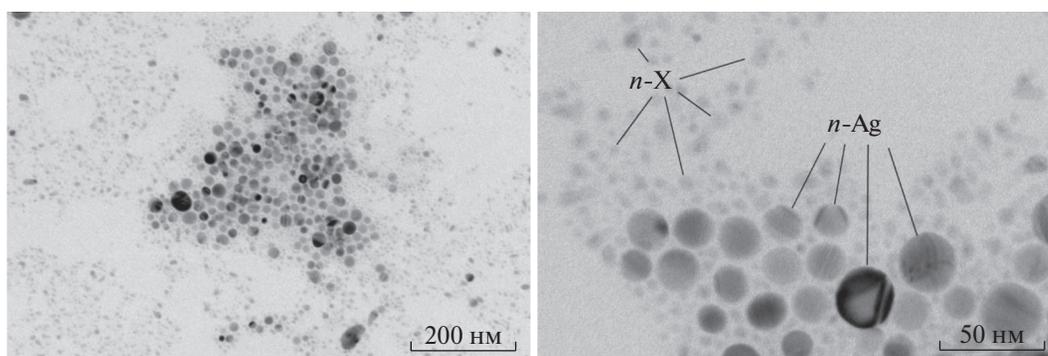


Рис. 6. ПЭМ-изображения НЧ серебра (n-Ag) на подложке из α - SiO_2 в окружении НЧ неизвестного вещества X (n-X) (предположительно AgCl , см. пояснения в тексте). Частицы высажены на подложку путем высушивания капель suspensionи.

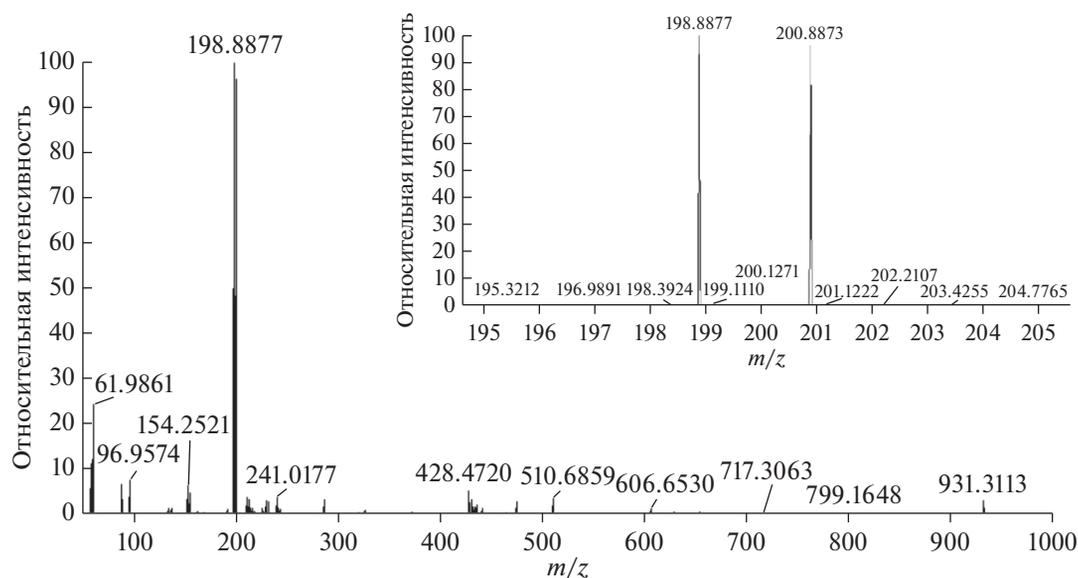


Рис. 7. Обзорный масс-спектр коллоидного раствора серебра в отрицательных ионах, в правом углу — изотопная картина динитроаргентат-аниона.

ионы состава $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ (124.87) и $\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})^+$ (141.9426) (рис. 9). Все серебросодержащие ионы дают двойные пики со схожей интенсивностью, так как серебро имеет два стабильных изотопа примерно равной распространенности. Кроме того, в масс-спектрах положительных ионов видны интенсивные линии с m/z 149.024, 279.160 и 301.143, а также сдвоенный пик около m/z 385, соответствующие протонированной молекуле дибutilфталата, ее фрагменту (протонированный фталевый ангидрид), кластеру дибutilфталата с катионом натрия и кластеру дибutilфталата с катионом серебра. Дибutilфталат является распространенным загрязнителем воды, поскольку служит пластификатором и вымывается из любых пластиковых сосудов (в том числе из ПЭТФ-бутыли, в которой хранилась суспензия) [46]. Азотсодержащие ионы, по всей видимости, являются продуктами плазмохимических реакций воды и растворенных в ней компонентов воздуха, иницированными электроискровым разрядом [47]. Реакции короткоживущих промежуточных продуктов в плазме определяют такой разнообразный ионный состав суспензии. Появление аммиаксодержащих ионных комплексов может быть обусловлено каталитическим синтезом аммиака на поверхности серебряных электродов при протекании электрического разряда [48]. Наблюдение аммиаксодержащих комплексов — частое явление в электроспрейной масс-спектрометрии [49].

3.4. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

В дополнение к проведенным исследованиям нами для изучения синтезированных наносуспензий Ag был применен метод МУРР [50]. Его преимуществом является возможность исследования НЧ в растворе без предварительной подготовки образца и, как следствие, получение структурной информации *in situ*. Этот метод позволяет оценить форму и степень агрегации НЧ, определить такие их параметры, как длина, толщина, радиус и т.п. [51].

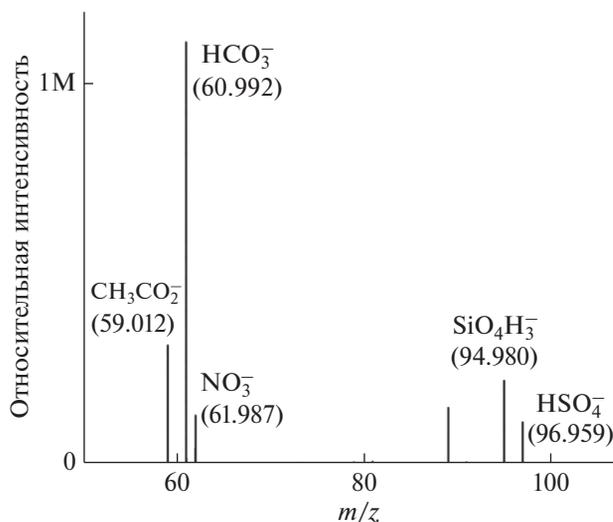


Рис. 8. Масс-спектр анионов исходной дистиллированной воды.

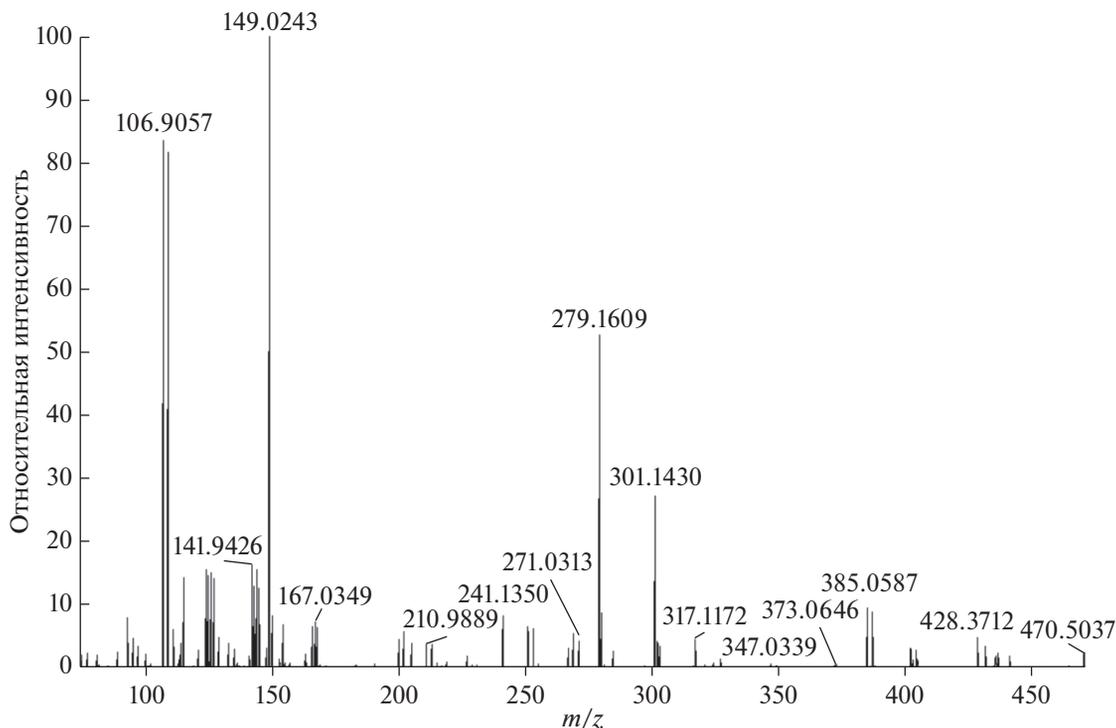


Рис. 9. Масс-спектр коллоидного раствора серебра в положительных ионах.

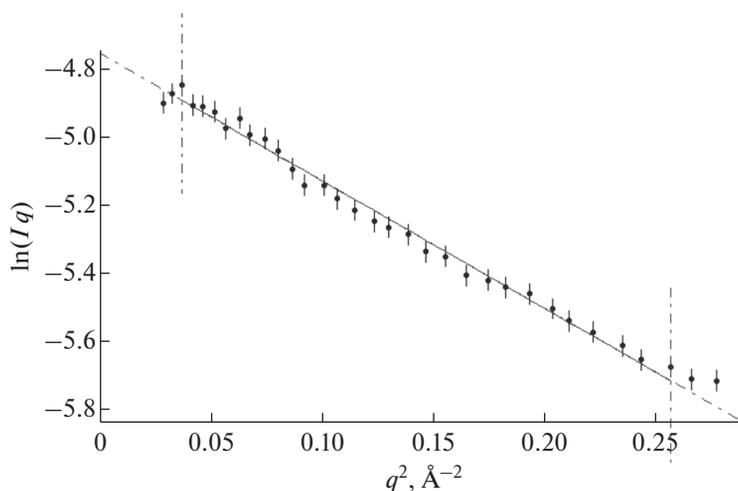


Рис. 10. Зависимость натурального логарифма произведения интенсивности рассеянного рентгеновского излучения I и переданного импульса q от квадрата переданного импульса q^2 .

Методом МУРР был проанализирован коллоидный раствор серебра возрастом 5 месяцев. С помощью программы Primus пакета ATSAS [52] определили значения радиусов гирации частиц — инвариантов, получаемых из кривых малоуглового рассеяния. В рамках приближения вытянутых частиц получены размеры исследуемых НЧ серебра. Из графика $\ln(Iq)$ от q^2 (рис. 10) был вычис-

лен радиус гирации $R_c = 8.7 \pm 0.1$ нм, что соответствует поперечному размеру частиц 17.4 нм. Используя приближение Гинье (зависимость $\ln I$ от q^2), получили радиус гирации $R_g = 19.6 \pm 0.3$ нм и, применяя формулу $L = [12(R_g - R_c)]^{1/2}$ [51], нашли длину вытянутых частиц $L = 60.9 \pm 1.2$ нм. Дальнейшая обработка кривых интенсивности рассеяния рентгеновского излучения на исследо-

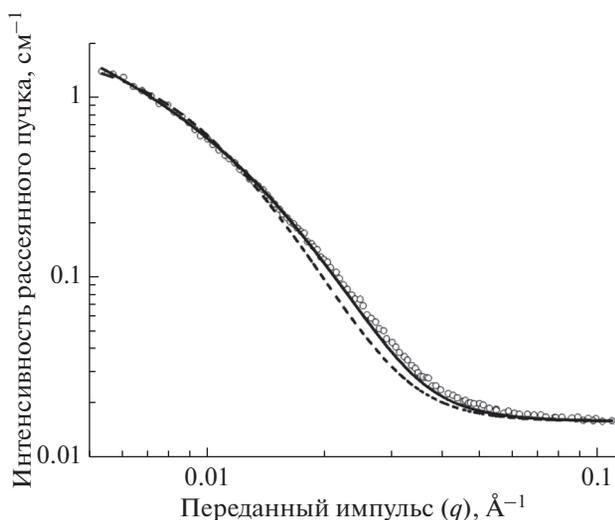


Рис. 11. Зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от переданного импульса для образца коллоидного раствора серебра. Светлыми кружками представлены данные эксперимента, сплошной линией — аппроксимация при помощи модели цепочки шариков, пунктирной линией — аппроксимация при помощи модели одиночных шариков.

ванных образцах путем аппроксимации экспериментальных кривых теоретическими функциями произведена с использованием программ Fitter [53] и SasView [54]. Результаты обработки показывают, что, судя по критерию χ^2 Пирсона и величине невязок, наиболее правдоподобной является модель цепочек из четырех шариков с учетом полидисперсности их диаметров 42% по логнормальному распределению (полидисперсность — отношение среднеквадратичного отклонения к среднему значению диаметра, выраженное в процентах).

Модель отдельных шарообразных НЧ оказалась неприменимой для аппроксимации экспериментальных кривых, что свидетельствует об агрегации НЧ в растворе (см. рис. 11). Этот вывод справедлив, по крайней мере, для исследованных наносuspензий возрастом 5 месяцев. Среднее значение диаметра шарика в цепочке составило 14.8 нм, что, с учетом разброса, находится в разумном согласии с приведенными выше параметрами для вытянутых частиц, вычисленными на основании инвариантов. Экспериментальная кривая малоуглового рассеяния и аппроксимирующая кривая модели цепочки шариков представлены на рис. 11.

На основании полученных с помощью МУРР данных нельзя сделать однозначный вывод о структурно-морфологических характеристиках исследованного раствора. Однако можно предположить, что, по всей вероятности, в нем наряду с

индивидуальными НЧ в небольшом количестве присутствуют агрегаты малой кратности. Это предположение согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии, полученными для НЧ, иммобилизованных на поверхности полимерной трековой мембраны [9], а также с наблюдениями, сделанными в [20]. Существенная доля НЧ на поверхности трековой мембраны находилась в виде агрегатов, в том числе и цепочечных. Также это предположение не противоречит данным спектроскопии поглощения, т.к. согласно наблюдениям, сделанным в [41], агрегаты малой кратности, присутствующие в небольшом количестве, не вносят заметного вклада в спектр.

Полученные сведения о характере агрегации НЧ Ag в коллоидном растворе необходимы для понимания возможности формирования из него ГКР-структур на поверхности, например, трековых мембран [9]. Невысокий потенциальный барьер позволяет НЧ объединяться в небольшие агрегаты, на которых коэффициент усиления электромагнитного поля будет больше на несколько порядков по сравнению с индивидуальными НЧ. Таким образом, небольшой (по абсолютной величине) дзета-потенциал НЧ серебра, полученный электроискровым разрядом, приводящий к их умеренной агрегации в цепочки, позволяет применять данный коллоидный раствор в спектроскопии ГКР.

3.5. Состав наносuspензии

Методом АЭС ИСП установлено, что общее содержание серебра в наносuspензии — в ионной форме и в виде металлических НЧ — составляет 7.4 мг/л (данные получены для суспензии возрастом 8 месяцев).

Важным вопросом остается количественная оценка распределения серебра между твердой фазой (наночастицы) и дисперсионной средой. Электроспрейная масс-спектрометрия продемонстрировала, что доля серебросодержащих ионов среди всех однозарядных ионов (положительных и отрицательных) весьма значительна. ПЭМ показала, что при упаривании (высушивании) суспензии образуется заметное количество вещества, не являющегося коллоидным серебром. Исходя из этого можно предполагать, что увеличение удельной электропроводности среды в процессе синтеза на $\Delta k = 5$ мкСм/см в значительной мере обусловлено серебросодержащими ионами.

Полагая, что половина прироста электропроводности приходится на серебросодержащие ионы, и беря для их средней эквивалентной электропроводности типичное значение $\lambda = 55 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^2$, рассчитаем концентрацию c_{Ag} серебра в растворе:

$$c_{\text{Ag}} = \Delta k / 2\lambda \approx 4.5 \times 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

что примерно соответствует массовому содержанию 5 мг/л. Далее, пользуясь приведенными в [24] значениями молярного коэффициента поглощения, получаем содержание серебра в частицах ≈ 1 и ≈ 2 мг/л для наносuspензий, спектры которых приведены на рис. 2. Таким образом, суммарное содержание серебра (6–7 мг/л) близко к величине, найденной методом АЭС ИСП. Авторы [24] подчеркивают, что для частиц, стабилизированных иными, чем цитратные, ионами, должна быть проведена соответствующая калибровка. Поэтому полученную нами оценку следует рассматривать как приближенную. Тем не менее, можно сделать вывод, что существенная доля серебра в исследуемой наносuspензии находится в виде ионов в дисперсионной среде. Эти ионы служат источником роста НЧ суспензии во времени, а также роста кристаллов (пластинок) серебра с ГПУ-структурой на подложках для ПЭМ. Количество же серебра в составе НЧ существенно меньше, чем сообщалось ранее для суспензий данной природы [28].

На все изученные в работе свойства коллоидного раствора (размер, форма и характер агрегации НЧ, ионный состав дисперсионной среды) оказывает влияние исходная реакционная среда — дистиллированная вода. Несмотря на длительную стабильность наносuspензий, синтезированных в дистиллированной воде, их параметры могут немного различаться ввиду того, что состав дистиллированной воды в определенной мере случаен. Кроме того, значение ζ -потенциала НЧ, равное -25 мВ, характерно для умеренно стабильной суспензии [39], а концентрации серебра в суспензии составляет 7.4 мг/л. Для строгой воспроизводимости результатов и получения высокостабильного коллоидного раствора с бóльшими значениями концентрации серебра и ζ -потенциала НЧ необходимо вести синтез в деионизованной воде с контролируемым введением добавок, формирующих ионный состав ДЭС наночастиц. В частности, в качестве источника карбонат-ионов и дополнительных ионов Ag можно использовать карбонат серебра. При этом необходимо учитывать, что сильное повышение устойчивости коллоидного раствора может негативно сказаться на применении его в спектроскопии ГКР, а значительное увеличение концентрации ионов серебра, напротив, может привести к сжатию ДЭС, понижению дзета-потенциала НЧ и дестабилизации суспензии.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы структурные характеристики и ионный состав коллоидного раствора (наносuspензии) серебра, полученного методом электро-

искрового разряда в дистиллированной воде. Раствор стабилен в течение длительного времени (до года) при хранении в темноте. Отметим, что нами не было обнаружено работ, в которых подобные долгоживущие коллоидные растворы получали бы электроискровым разрядом без введения стабилизирующих добавок. Впервые применен метод электроспрейной масс-спектрометрии для анализа таких растворов, позволивший обнаружить, что серебро находится в разнообразных катионных и анионных формах. Гидрокарбонатные анионы присутствуют в растворе в небольшом количестве по сравнению с исходной дистиллированной водой, на основании чего можно предположить, что значительная их часть входит в состав ДЭС. Определено общее содержание серебра в растворе, приведена оценка его распределения между твердой и ионной фазами. Благодаря варьированию методов подготовки образцов для ПЭМ получены электронные дифрактограммы порошка НЧ серебра с ГЦК-структурой, а также обнаружен эффект роста пластинок серебра с ГПУ-структурой на подложке в процессе пробоподготовки. Показаны различия в морфологии наносuspензий разного возраста, а также данных, получаемых методом ПЭМ, в зависимости от природы аморфной подложки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Е.С. Попову и С.В. Моржухину за определение общего содержания серебра в коллоидном растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта для молодых ученых и специалистов ОИЯИ № 20-502-03.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vo-Dinh T., Hiromoto M.Y.K., Begun G.M., Moody R.L.* // Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 1667.
2. *Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L., Itzkan I., Dasari R., Feld M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1667.
3. *Nie S., Emory S.R.* // Science. 1997. V. 275. P. 1102.
4. *Gunnarsson L., Rindzevicius T., Prikulis J., Kasemo B., Kall M., Zou S., Schatz G.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 1079.
5. *García-Vidal F.J., Pendry J.B.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 1163.
6. *Lee P.C., Meisel D.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3391.

7. *Schneider S., Halbig P., Grau H., Nickel U.* // Photochem. Photobiol. 1994. V. 60. P. 605.
8. *Munro C.H., Smith W.E., Garner M., Clarkson J., White P.C.* // Langmuir. 1995. V. 11. P. 3712.
9. *Криставчук О.В., Никуфоров И.В., Кукушкин В.И., Нечаев А.Н., Анель П.Ю.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 596.
10. *Taurozzi J.S., Tarabara V.V.* // Environ. Eng. Sci. 2007. V. 24. P. 122.
11. *Grabar K.C., Hommer M.B., Natan M.J., Freeman R.G.* // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 735.
12. *Wang H., Levin C.S., Halas N.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 14992.
13. *Копицын Д.С., Котелев М.С., Зиангирова М.Ю., Гуцин П.А., Новиков А.А.* // Башкирский хим. журн. 2014. Т. 21. № 4. С. 104.
14. *Aggarwal R.L., Farrar L.W., Greeneltch N.G., Van Duynе R.P., Polla D.L.* // Appl. Spectrosc. 2012. V. 66. P. 740.
15. *Деметьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. С. 607.
16. *Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán M.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 948.
17. *Скатова А.В., Сарин С.А., Щипунов Ю.А.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 377.
18. *Treshchalov A., Tsarenko S., Avarmaa T., Saar R., Lohmus A., Vanetsev A., Sildos I.* // Plasma Med. 2016. V. 6. P. 85.
19. *Ashkarran A.A.* // Curr. Appl. Phys. 2010. V. 10. P. 1442.
20. *Абхалимов Е.В., Ершов В.А., Ершов Б.Г.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 700.
21. *Kerker M.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 105. P. 297.
22. *Evanoff D.D., Chumanov G.* // ChemPhysChem. 2005. V. 6. P. 1221.
23. *Moore A., Goettmann F.* // New J. Chem. 2006. V. 30. P. 1121.
24. *Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hobbey J., Fernig D.G.* // Analyst. 2014. V. 139. P. 4855.
25. *Xu M., Dignam M.J.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 197.
26. *Kreibig U., Genzel L.* // Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 678.
27. *Tseng K.H., Lee H.L., Liao C.Y., Chen K.C., Lin H.S.* // J. Nanomater. 2013. V. 2013. Article ID 174939.
28. *Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Слепцов В.В., Церулев М.В.* // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 1. С. 77.
29. *Tseng K.H., Liao C.Y., Tien D.C.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 493. P. 438.
30. *Tien D.C., Tseng K.H., Liao C.Y., Huang J.C., Tsung T.T.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 463. P. 408.
31. *Lo C.H., Tsung T.T., Lin H.M.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 434–435. P. 659.
32. *Rashed H.H.* // J. Eng. Technol. 2016. V. 34. P. 295.
33. *Rebollo-Plata B., Sampedro M.P., Gallardo-Gómez G., Ortega-Miranda N., Bravo-Barrera C.F., Daniel-Pérez G., Zenteno-Mateo B., Hernández-Cruz D., Jiménez-Sandoval S.* // Rev. Mex. Fis. 2014. V. 60. P. 227.
34. *Sulaimankulova S., Omurzak E., Jasnakunov J., Abdylkerimova A., Gafforova H., Mametova A.* // J. Clust. Sci. 2009. V. 20. P. 37.
35. *Chen L.C., Tien D.C., Van Thai N., Ashraf S.* // J. Nanomater. 2010. V. 2010. Article ID 634757.
36. *El-Khatib A.M., Badawi M.S., Ghatass Z.F., Mohamed M.M., Elkhatib M.* // J. Clust. Sci. 2018. V. 29. P. 1169.
37. *Ashkarran A.A., Irajizad A., Ahadian M.M., Hormozi Nezhad M.R.* // EPJ Appl. Phys. 2009. V. 48. 10601.
38. *Tilaki R.M., Irajizad A., Mahdavi S.M.* // Appl. Phys. A. 2006. V. 84. P. 215.
39. *Bhattacharjee S.* // J. Control. Release. 2016. V. 235. P. 337.
40. *Tseng K.-H., Chen Y.-C., Shyue J.-J.* // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. P. 1865.
41. *Meyer M., Le Ru E.C., Etchegoin P.G.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 6040.
42. *Martyanov T., Klimenko L.S., Kozlovskiy V.I., Ushakov E.N.* // Tetrahedron. 2017. V. 73. P. 681.
43. *Murugova T.N., Vlasov A., Ivankov O., Rogachev A., Ryzhykau Y., Soloviov D., Zhigunov A., Zinovev E., Kovalev Y., Round A., Gordeliy V., Kuklin A.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2015. V. 17. P. 1397.
44. *Nyam-Osor M., Soloviov D., Kovalev Y., Zhigunov A., Rogachev A., Ivankov O., Erhan R., Kuklin A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 351. P. 1.
45. *Nadagouda M.N., Varma R.S.* // Aust. J. Chem. 2009. V. 62. P. 260.
46. *Miles D.C., Briston J.H.* Polymer Technology. 3rd Ed. N.Y.: Chem. Publ. Co., 1996.
47. *Malik A.M., Ghaffar A., Malik S.A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 82.
48. *Yin K.S., Venugopalan M.* // Plasma Chem. and Plasma Proc. 1983. V. 3. P. 343.
49. *Cech N.B., Enke C.G.* // Mass Spectrom. Rev. 2001. V. 20. P. 362.
50. *Фейгун Л.А. Свергун Д.И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
51. *Zabelskii D., Vlasov A., Ryzhykau Y., Murugova T., Brennich M., Soloviov D., Ivankov O., Borshchevskiy V., Mishin A., Rogachev A., Round A., Dencher N., Büldt G., Gordeliy V., Kuklin A.* // J. Phys.: Conf. Series. 2018. V. 994. 012017.
52. *Franke D., Petoukhov M., Konarev P., Panjkovich A., Tuukkanen A., Mertens H., Kikhney A., Hajizadeh N., Franklin J., Jeffries C., Svergun D.* // J. Appl. Cryst. 2017. V. 50. P. 1212.
53. *Soloviev A.G., Murugova T.N., Islamov A.H., Kuklin A.I.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 351. 012027.
54. *Doucet M., Cho J., Gervaise A., Bakker J., Bouwman W., Butler P., Washington A.* // SasView Version 4.1, Zenodo. 2017.

УДК 544.723

АДСОРБЦИЯ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И ЦЕРИЯ

© 2021 г. О. В. Маркитан¹, Н. Н. Власова¹, *

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164 Украина

*e-mail: natalie.vlasova@gmail.com

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 18.01.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2021 г.

Изучена адсорбция дезоксирибонуклеиновой кислоты из водных растворов на поверхности наноразмерных диоксидов титана и церия в зависимости от pH и концентрации адсорбата. Сопоставление данных по адсорбции ДНК, неорганического фосфата и нуклеотидов, которые являются составными звеньями молекул нуклеиновых кислот, и состояния поверхностных функциональных групп оксидов металлов показало, что адсорбция двухцепочечной ДНК осуществляется в основном с участием фосфатного остова молекулы. Гетероциклические основания нуклеотидов не участвуют в адсорбции. Приближение ДНК к поверхности оксидов за счет электростатического притяжения делает возможным и другие типы взаимодействий, например, дисперсионные и образование водородных связей.

DOI: 10.31857/S0023291221040054

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наноразмерные материалы благодаря их уникальным свойствам все чаще применяются в различных областях техники, науки и медицины. Они становятся основой для разработки новых каталитических систем и сенсоров, которые широко используются в биотехнологической сфере, медицине и химии окружающей среды [1–5].

Благодаря низкой токсичности и высокой биосовместимости одними из самых перспективных материалов для таких целей являются нанокристаллические диоксиды титана и церия. Известно, что частицы диоксида церия размером менее 10 нм проявляют специфические окислительно-восстановительные свойства, а именно: они могут действовать как рецепторы свободных радикалов и ингибиторы активных форм кислорода [6–9]. Для использования таких наночастиц в медико-биологических целях были разработаны специальные методы их синтеза [10]. В настоящее время в биомедицине широко используют наноразмерный диоксид титана. Следовательно, понимание природы взаимодействия поверхности оксидов металлов с биообъектами [11–13] является весьма важным вопросом. При использовании сорбентов на основе диоксида титана для хроматографического разделения белков, углеводов,

нуклеиновых и жирных кислот [14–18] было выявлено, что наибольшим сродством к диоксиду титана обладают молекулы, содержащие в своем составе фосфатные группы.

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) в последние годы стала доминирующей молекулой в нанобиотехнологии [19–22]. Наиболее интересными и востребованными для разработки биосенсоров, аналитического разделения и доставки генов являются материалы, способные сорбировать нуклеиновые кислоты. Нативная двухцепочечная молекула ДНК представляет собой отрицательно заряженный стержень, что обеспечивает возможность электростатического взаимодействия с поверхностью оксидов.

Ранее нами были установлены механизмы взаимодействия нуклеотидов, которые являются составными звеньями ДНК, с поверхностью нанокристаллических диоксидов титана и церия, а также рассчитаны количественные характеристики их адсорбции на поверхности оксидов [23–25]. Было показано, что адсорбция нуклеотидов на поверхности обоих оксидов определяется электростатическим взаимодействием анионных форм их молекул с протонированными группами сорбентов.

Целью данного исследования было изучение адсорбции ДНК на поверхности нанокристалли-

ческих диоксидов титана и церия из водных растворов в зависимости от pH и концентрации сорбата и установление механизма взаимодействия ДНК с поверхностью этих сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали нанокристаллический порошок диоксида титана (Aldrich) с удельной поверхностью 62 ± 5 м²/г который по данным рентгенофазового анализа представляет собой анатаз, и нанокристаллический порошок диоксида церия (Aldrich) с удельной поверхностью 60 ± 5 м²/г (Nova 1200, Quantachrome), имеющий кубическую кристаллическую решетку флюорита. Размеры частиц обоих оксидов, рассчитанные по уравнению Шеррера, составляют 30 нм, что соответствует размерам, указанным фирмой-производителем (25 нм).

Дезоксирибонуклеиновая кислота из спермы рыб (ДНК, “ч. д. а.”, Sigma-Aldrich), пуриновые и пиримидиновые нуклеотиды в виде натриевых солей: аденозин-5'-монофосфат (АМФ), гуанозин-5'-монофосфат (ГМФ), цитидин-5'-монофосфат (ЦМФ), уридин-5'-монофосфат (УМФ) (“ч.”, Reanal), а также фосфат натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, “ч.”, Миранда) были использованы без дополнительной очистки.

Для установления требуемых значений pH растворов и суспензий применяли стандарт-титры HCl и NaOH (Titrisol, Merck, Германия). Для поддержания требуемых значений ионной силы использовали хлорид натрия (“ч. д. а.”, Merck). Все растворы и суспензии готовили на бидистиллированной воде.

Адсорбцию изучали при комнатной температуре ($\approx 20^\circ\text{C}$) и постоянной ионной силе 0.01 M NaCl. Смешивали равные объемы суспензии одного из диоксидов TiO_2 или CeO_2 (2 г/л) и раствора ДНК (0.05 г/л). Таким образом, концентрация диоксида в суспензиях составляла 1 г/л, концентрация ДНК – 0.025 г/л. Значение pH растворов доводили до необходимых величин в интервале 2–8 добавлением растворов кислоты или щелочи. Суспензии выдерживали, периодически перемешивая при комнатной температуре, в течение 2 ч. Предварительно было установлено, что этого времени достаточно для установления адсорбционного равновесия. После проверки значений pH (ионометр ЭВ-74) отделяли твердую фазу центрифугированием (8000 об./мин, 20 мин). Для изучения концентрационной зависимости адсорбции ДНК были приготовлены серии суспензий с разной концентрацией ДНК, от 0.005 до 0.05 г/л, концентрацией диоксида 1 г/л и постоянным значением pH, равным 4.5 в случае диоксида титана и 5.3 для диоксида церия. Такие значения pH были выбраны потому, что они устанавливались в

суспензии при смешивании равных объемов суспензии оксида и раствора ДНК без добавления буферных растворов.

Концентрацию адсорбированной ДНК определяли по разнице интенсивностей поглощения в УФ-спектре исходного раствора и раствора после адсорбции (спектрофотометр Specord M-40). Для растворов ДНК характерна полоса поглощения с максимумом при 260 нм. Для пересчета концентрации ДНК, адсорбированной на поверхности сорбентов, в моль/г принимали, что для исходного раствора ДНК молярный коэффициент экстинкции $\epsilon = 6600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при pH 7 [26]. Предварительно были определены зависимости положения и интенсивности максимума поглощения от pH и концентрации раствора. Детали изучения адсорбции нуклеотидов и неорганического фосфата описаны в [24, 27, 28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нуклеиновые кислоты или полинуклеотиды представляют собой цепь последовательно связанных между собой нуклеотидов. Нуклеотид, в свою очередь, состоит из гетероциклического основания, связанного с пятичленным углеводом, одна из гидроксильных групп которого соединена с фосфорной кислотой сложноэфирной связью. В зависимости от того, какой из сахаров, 2-дезоксид-Д-рибоза или D-рибоза, входит в состав нуклеотида, соединения называются соответственно дезоксирибонуклеотидами или рибонуклеотидами. Ковалентно связанные между собой дезоксирибонуклеотиды образуют дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК), а рибонуклеотиды – рибонуклеиновые кислоты (РНК). В состав ДНК входят два пуриновых дезоксинуклеотида – аденозин- и гуанозинмонофосфат, и два пиримидиновых – цитидин- и тимидинмонофосфат. В молекуле РНК одним из пиримидиновых нуклеотидов является уридинмонофосфат вместо тимидинмонофосфата [29].

ДНК и РНК характеризуются многими общими химическими и физическими свойствами, поскольку представляют собой цепи мононуклеотидных единиц, связанных с помощью фосфодиэфирных мостиков, соединяющих 3'-положение одного мононуклеотида с 5'-положением его соседа. Молекула ДНК состоит из двух правозакрученных полинуклеотидных цепей с общей осью, которые образуют двойную спираль. Эти две полинуклеотидные цепи являются антипараллельными, т.е. их 3',5'-фосфодиэфирные межнуклеотидные мостики ориентированы в противоположных направлениях.

Плоскости пуриновых и пиримидиновых оснований направлены внутрь двойной спирали перпендикулярно ее оси и параллельно друг дру-

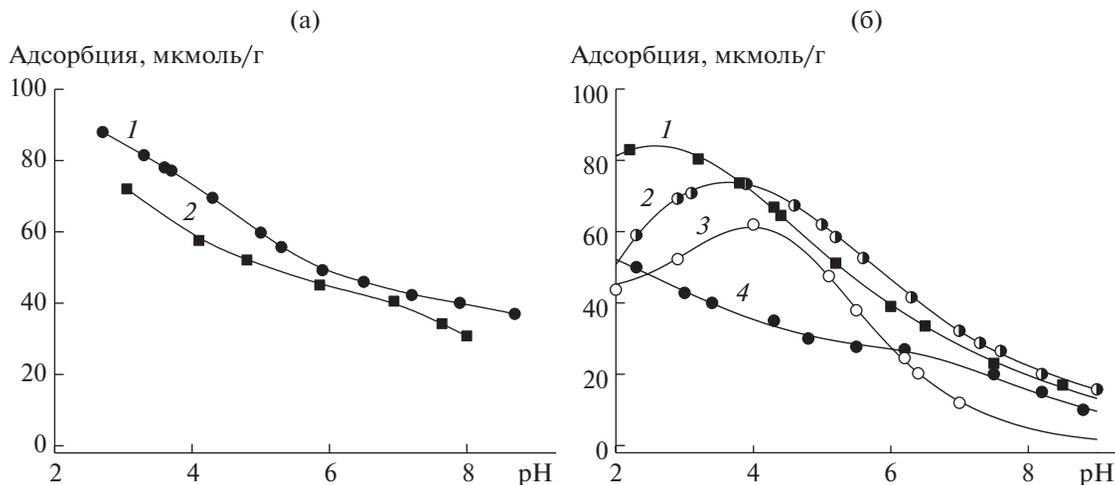


Рис. 1. Адсорбция на поверхности диоксида титана в зависимости от pH: (а) ортофосфата (1) и ДНК (2), (б) нуклеотидомонофосфатов – ГМФ (1), АМФ (2), ЦМФ (3), УМФ (4). $C_{TiO_2} = 1$ г/л, 0.01 М NaCl, $C_{ДНК} = 76$ мкМ, $C_{НМФ} = 100$ мкМ.

гу. Таким образом, каждое основание одной цепи является спаренным с основанием второй цепи, лежащей в одной с ней плоскости. При этом только определенные пары оснований встраиваются в структуру так, что между ними образуются водородные связи. Три водородные связи образуются в паре аденин–цитозин и две таких связи в паре гуанин–тимин (или урацил). Такая укладка делает систему максимально стабильной [27, 30]. Устойчивость комплементарных пар оснований в двухцепочечной ДНК является функцией pH. Пары оснований наиболее устойчивы при значениях pH от 4 до 11. За пределами этого интервала pH двухцепочечная спираль ДНК постепенно теряет устойчивость и раскручивается [29–31]. Дополнительно стабилизируют систему и гидрофобные взаимодействия между основаниями, расположенными вдоль оси молекулы. Гидрофобные, сравнительно плохо растворимые в воде основания плотно упакованы внутри спирали и недоступны для молекул воды, тогда как ионизированные вторичные фосфатные группы и гидрофильные остатки пентозы локализованы на поверхности молекулы ДНК и контактируют с молекулами воды. Вторичные фосфатные группы, соединяющие соседние мононуклеотиды, характеризуются низким значением pK . Поэтому ДНК является достаточно сильной многоосновной кислотой, которая полностью ионизирована при любом значении $pH > 4$ [31].

На поверхности диоксидов титана и церия в водных растворах электролитов образуется двойной электрический слой в результате взаимодействия функциональных групп $\equiv MOH$ с протонами и ионами электролита [32]. Методом потенциометрического титрования водных суспензий

оксидов были определены константы протолитических равновесий поверхностных функциональных групп (протонирования, ионизации и взаимодействия с ионами электролитов) и точки нулевого заряда [24, 27]. Точка нулевого заряда диоксида титана находится при pH 6.5, диоксида церия – при pH 6.3. В кислой среде гидроксильные группы в основном протонированы. При pH выше точки нулевого заряда преобладают ионизированные группы. В точке нулевого заряда концентрации протонированных и ионизированных групп одинаковы, а суммарный заряд поверхности при этом равен нулю.

Адсорбция ДНК, как показано на рис. 1 и 2, постепенно уменьшается при повышении pH и снижении концентрации протонированных поверхностных групп. Сопоставление состояния групп $\equiv MOH$ на поверхности оксидов и ДНК в растворе позволяет предположить, что движущей силой адсорбции является электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными частицами – протонированными поверхностными группами оксидов и анионами ДНК. Для выяснения вопроса о возможных центрах связывания молекул ДНК с поверхностью оксида было проведено сравнение адсорбционных кривых ДНК, нуклеотидов, которые составляют ДНК, и неорганического фосфата.

Ранее нами была изучена адсорбция пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов [24, 25] на поверхности диоксидов титана и церия (рис. 1, 2). В состав молекул исследуемых нами нуклеотидов входит рибоза, а не дезоксирибоза, как в ДНК. Однако, по нашему мнению, это не является препятствием для сравнения адсорбционных характеристик рибонуклеотидов и ДНК, поскольку уг-

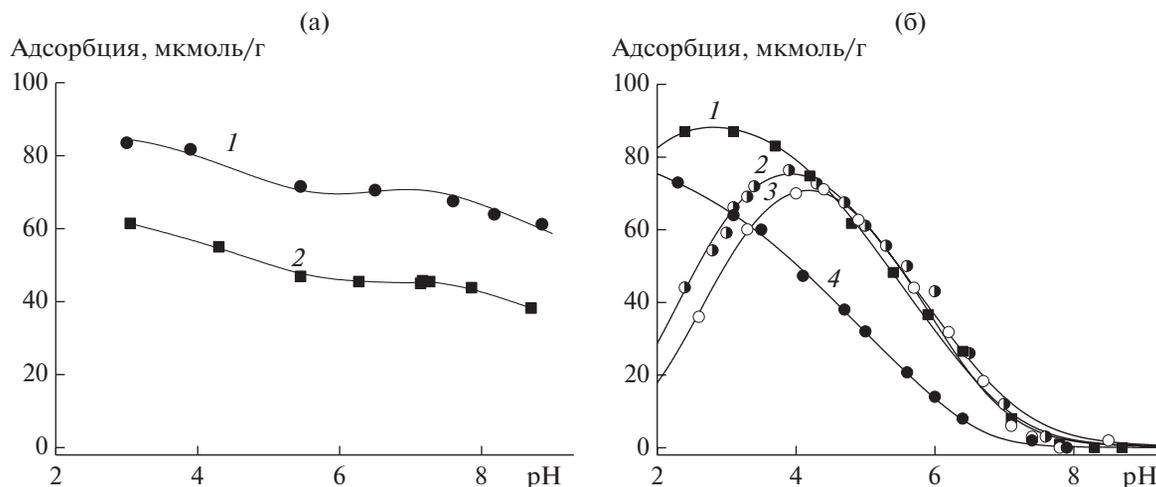


Рис. 2. Адсорбция на поверхности диоксида церия в зависимости от pH: (а) ортофосфата (1) и ДНК (2), (б) нуклеозид-монофосфатов – ГМФ (1), АМФ (2), ЦМФ (3), УМФ (4). $C_{CeO_2} = 1$ г/л, 0.01 М NaCl, $C_{ДНК} = 76$ мкМ, $C_{НМФ} = 100$ мкМ.

леводная часть молекулы не задействована в образовании фосфодиэфирных мостиков в процессе формирования цепи нуклеиновой кислоты.

Гетероциклические основания в составе нуклеотидов значительно различаются по основности атомов азота. Протонирование активных центров оснований в аденозин-5'-монофосфате и цитидин-5'-монофосфате наблюдается при $pH < 4$, в гуанозин-5'-монофосфате – при $pH < 2.3$. Гетероциклические основания тимидин- и уридин-5'-монофосфата в исследуемом интервале pH являются нейтральными [30, 33]. Первичная ионизация фосфатной группы в составе нуклеозидмонофосфатов (НМФ) происходит при $pH < 2$, а ионизация вторичных групп наблюдается при $pH > 6.1$ [30, 31]. Формулы и константы ионизации изученных НМФ приведены в табл. 1.

Рост адсорбции НМФ наблюдается при значениях pH выше того, которое примерно соответствует константе депротонирования атома азота нуклеинового основания. При $pH > 6$ за счет отталкивания одноименно заряженных анионов и ионизированных поверхностных групп оксидов адсорбция уменьшается. Таким образом, установлено, что на поверхности диоксидов титана и церия образуются устойчивые комплексы за счет электростатического взаимодействия между поверхностными группами $\equiv MOH_2^+$ и анионными формами нуклеотидов, образующимися в результате ионизации фосфатного остатка.

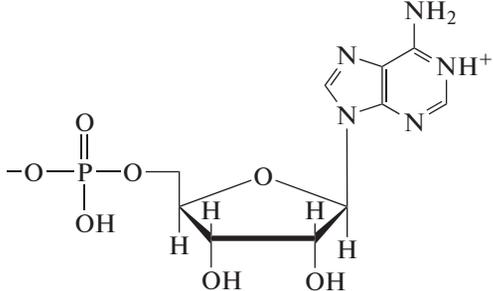
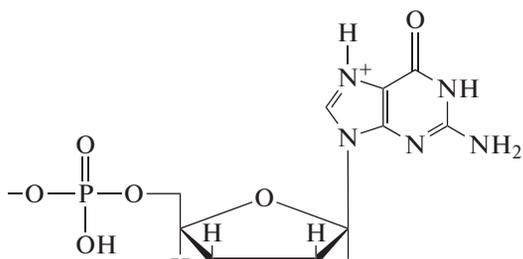
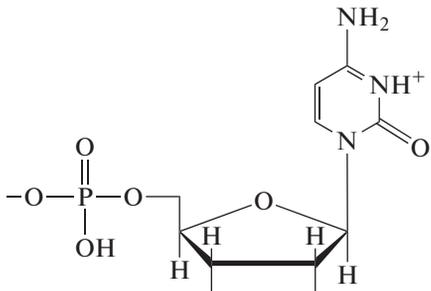
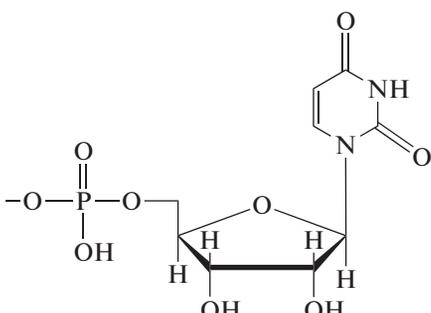
На кривых зависимости адсорбции ДНК от pH отсутствуют какие-либо максимумы, наблюдаемые при адсорбции нуклеотидов и отражающие влияние pH на основность атомов азота нуклеиновых оснований. Исследуемая нами ДНК явля-

ется двухцепочечной молекулой, следовательно, нуклеиновые основания плотно упакованы внутри спирали и связаны водородными связями между собой, поэтому их депротонирование не оказывает влияния на адсорбцию ДНК.

Адсорбционные кривые ДНК гораздо больше напоминают кривые адсорбции неорганического фосфата [27]. Величины адсорбции ортофосфата выше, поскольку исходные концентрации сорбатов несколько различаются по величине. Кроме того, при адсорбции ДНК возникают определенные стерические препятствия, так как ее молекулы достаточно объемные и, согласно литературным данным [19, 22, 34], принимают не вертикальное положение при адсорбции, а как бы оборачиваются вокруг частичек сорбентов. Сравнение ИК-спектров в работе [35] тоже подтверждает участие в адсорбции фосфатного остова молекул ДНК, тогда как нуклеиновые основания, которые являются составными частями нуклеотидных звеньев нуклеиновых кислот, не задействованы в этом процессе. При исследовании адсорбции нуклеиновых кислот различной природы и длины на поверхности глинистых минералов также было установлено, что связывание полиэлектролита минералами происходит в результате электростатического взаимодействия фосфатных групп остова [36–40].

Сближение ДНК с поверхностью оксидов за счет электростатического притяжения делает возможными и другие типы взаимодействий, например, образование водородных связей. На рис. 3 схематически изображено взаимодействие полинуклеотидного фрагмента одной из цепей ДНК с поверхностью оксида металла.

Таблица 1. Структурные формулы и константы ионизации нуклеотидов [33]

Формулы нуклеотидов	Константы ионизации, pK_n (0.01 M)
пуриновые нуклеотиды	
 <p data-bbox="289 685 592 717">Аденозин-5'-монофосфат</p>	<p data-bbox="997 506 1151 539">3.83 (N_1-H^+)</p> <p data-bbox="997 545 1167 577">6.46 ($-PO_3H^-$)</p>
 <p data-bbox="289 1073 592 1106">Гуанозин-5'-монофосфат</p>	<p data-bbox="997 883 1151 916">2.47 ($-N_7H^+$)</p> <p data-bbox="997 922 1167 955">6.48 ($-PO_3H^-$)</p>
пиримидиновые нуклеотиды	
 <p data-bbox="289 1526 592 1558">Цитидин-5'-монофосфат</p>	<p data-bbox="997 1336 1151 1369">4.31 (N_3-H^+)</p> <p data-bbox="997 1375 1167 1407">6.15 ($-PO_3H^-$)</p>
 <p data-bbox="289 1918 592 1951">Уридин-5'-монофосфат</p>	<p data-bbox="997 1735 1167 1767">6.04 ($-PO_3H^-$)</p> <p data-bbox="997 1774 1139 1806">9.39 (N_3-H)</p>

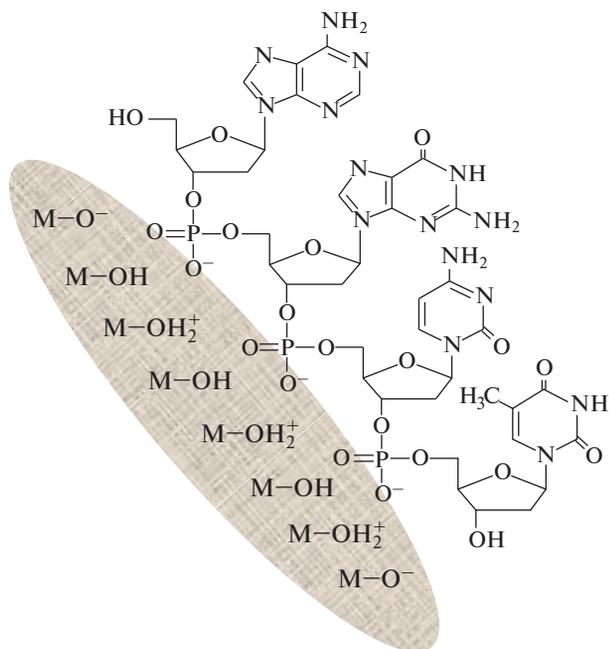


Рис. 3. Схема адсорбционного взаимодействия полинуклеотидного фрагмента цепи ДНК с поверхностью оксида металла.

Адсорбция ДНК на поверхности обоих оксидов была изучена в зависимости от ее концентрации в растворе. На рис. 4 представлены изотермы адсорбции, которые удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра ($R^2 = 0.998$). Таким образом, в системе существует равновесие адсорбция/десорбция, и процесс адсорбции останавливается на образовании мономолекулярного слоя. Величины максимальной адсорбции (A_{max}) ДНК составляют: на поверхности TiO_2 при адсорбции из водных растворов с pH 4.5–68 мкмоль/г, а на поверхности CeO_2 при адсорбции из растворов с pH 5.3–126 мкмоль/г.

Были рассчитаны константы образования (K) поверхностных комплексов ДНК– TiO_2 и ДНК– CeO_2 . Полученные значения $\lg K = 7.06$ и 7.67 соответственно, характеризуют связывание ДНК с поверхностью обоих оксидов как очень прочное многоцентровое взаимодействие. Константа адсорбционного равновесия и величина максимальной адсорбции ДНК на поверхности диоксида церия несколько больше, чем те же параметры адсорбции ДНК на поверхности диоксида титана. Это можно объяснить тем, что по данным потенциометрического титрования [24, 27] концентрация активных центров, а, следовательно, и протонированных функциональных групп, на поверхности диоксида церия больше, чем на поверхности диоксида титана.

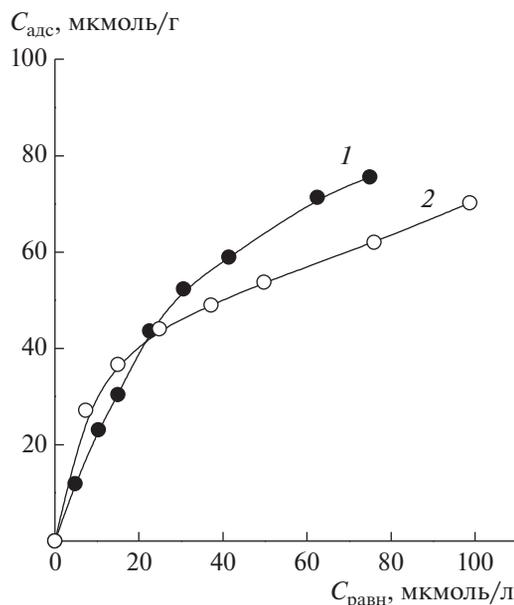


Рис. 4. Изотермы адсорбции ДНК на поверхности CeO_2 при pH 5.3 (1) и поверхности TiO_2 при pH 4.5 (2). $C_{оксид} = 1$ г/л, 0.01 M NaCl.

ВЫВОДЫ

В результате сопоставления данных о влиянии pH на адсорбцию ДНК, ортофосфата и нуклеотидов, которые являются составными звеньями молекул нуклеиновых кислот, и состояние поверхностных функциональных групп диоксидов титана и церия показано, что адсорбция двухцепочечной ДНК осуществляется в основном с участием фосфатного остова молекулы. Приближение молекул ДНК к поверхности оксидов за счет электростатического притяжения фосфат-анионов протонированными группами $\equiv MOH_2^+$ делает возможными и другие типы взаимодействий, например, дисперсионные и образование водородных связей. Гетероциклические основания нуклеотидов не участвуют в процессе адсорбции. Реализация электростатического взаимодействия между молекулами ДНК и поверхностью оксидов способствует возможности нуклеиновой кислоты взаимодействовать с ароматическими соединениями благодаря интеркаляции последних между цепями ДНК. Это, в свою очередь, открывает перспективы для использования таких гибридных систем как компонентов сенсоров и биосовместимых носителей для доставки генов и лекарственных средств.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moyano D.F., Rotello V.M.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 10376.
2. *Lee J., Mahendra S., Alvarez P.J.J.* // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 3580.
3. *Moghimi S.M., Hunter A.C., Murray J.C.* // *FASEB J*. 2005. V. 19. P. 311.
4. *Fisher J., Egerton T.A.* // *Inorganic Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. N.Y.: Wiley-Interscience, 2001.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.0914151805070518.a01.pub2>.
5. *Ai J., Biazar E., Jafarpour M., Montazeri M., Majdi A., Aminifard S., Zafari M., Akbari H.R., Rad H.G.* // *Int. J. Nanomed*. 2011. V. 6. P. 1117.
6. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В.* // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. С. 924.
7. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванова О.С.* // *Природа*. 2011. № 3. С. 47.
8. *Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д., Спивак Н.Я.* // *Биотехнология*. 2011. Т. 4. С. 9.
9. *Asati A., Santra S., Kaittanis C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 2308.
10. *Иванов В.К., Полежаева О.С., Шанорев А.С.* // *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. С. 368.
11. *Stark W.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 1242.
12. *Shemetov A.A., Nabiev I., Sukhanova A.* // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 5668.
13. *Gagner J.E., Shrivastava S., Qian X., Dordick J.S., Siegel R.W.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 3149.
14. *Engholm-Keller K., Larsen M.R.* // *J. Proteomics*. 2011. V. 75. P. 317.
15. *Matsuda H., Nakamura H., Nakajima T.* // *Anal. Sci.* 1990. V. 6. P. 911.
16. *Kawahara M., Nakamura H., Nakajima T.* // *Anal. Sci.* 1989. V. 5. P. 763.
17. *Ikeguchi Y., Nakamura H.* // *Anal. Sci.* 1997. V. 13. P. 479.
18. *Nawrocki J., Dunlap C., McCormick A., Carr P.W.* // *J. Chromatogr. A*. 2004. V. 1028. P. 1.
19. *Suzuki H., Amano T., Toyooka T.* // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 8076.
20. *Abu-Salah K., Ansari A.A., Alrokayan S.A.* // *J. Biomed. Biotechn.* 2010.
<https://doi.org/10.1155/2010/715295>
21. *Sun Y., Kiang C.-H.* // *Handbook of Nanostructured Biomaterials and Their Applications in Nanobiotechnology*. Vol. 2. Ed. by Nalwa H.S. Houston: American Scientific Publ., 2005. Ch. 5.
22. *Pautler R., Kelly E.Y., Huang P.-J.J., Cao J., Liu B., Liu J.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 6820.
23. *Власова Н.Н., Маркитан О.В.* // *Поверхность*. 2017. Вып. 9(24). С. 96.
24. *Власова Н.Н., Маркитан О.В.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 16.
25. *Власова Н.Н., Маркитан О.В.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 379.
26. *Aslanoglu M.* // *Anal. Sci.* 2006. V. 22. P. 439.
27. *Власова Н.Н.* // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 700.
28. *Власова Н.Н., Маркитан О.В.* // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 202.
29. *Ленинджер А.* Биохимия: молекулярные основы структуры и функций клетки. М.: Мир, 1976.
30. *Зенгер В.* Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987.
31. *Thaplyal P., Bevilacqua P.C.* // *Methods Enzymol.* 2014. V. 549. P. 189.
32. *Davis J.A., Kent D.B.* // *Rev. Mineral.* 1990. V. 23. P. 177.
33. *Smith R.M., Martell A.E., Chen Y.* // *Pure Appl. Chem.* 1991. V. 63. P. 1015.
34. *Zhu R.-R., Wang S.-L., Zhang R., Sun X.-Y., Yao S.-D.* // *Chin. J. Chem.* 2007. V. 25. P. 958.
35. *Zhang X., Wang F., Liu B.* // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 839.
36. *Ferris J.P., Ertem G., Agarwal V.K.* // *Orig. Life Evol. Biosph.* 1989. V. 19. P. 153.
37. *Khanna M., Stozky G.* // *Appl. Environ. Microbiol.* 1992. V. 58. P. 1930.
38. *Ogram A.V., Mathot M.L., Harsh J.B., Boyle J., Pettigrew C.A.* // *Appl. Environ. Microbiol.* 1994. V. 60. P. 393.
39. *Franchi M., Bramanti E., Bonti L.M., Bonzi L.M., Orioli P.L., Vettori C., Gallori E.* // *Orig. Life Evol. Biosph.* 1999. V. 29. P. 297.
40. *Cleaves H.J., Grapster-Pregont E., Jonsson C.J., Jonsson C.L., Sverjensky D.A., Hazen R.A.* // *Chemosphere*. 2011. V. 83. P. 1560.

ПРОТОМИЦЕЛЛЫ БРОМИДА ТЕТРАДЕЦИЛТРИФЕНИЛФОСФОНΙΑ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КРАУНЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА МАГНИЯ

© 2021 г. Т. Г. Мовчан^{1, *}, А. И. Русанов^{1, 2}, Е. В. Плотникова¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

²Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: movchan_tamara@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Протомицелла — новый термин коллоидной науки, относящийся к мицеллоподобным агрегатам ПАВ в растворах. В отличие от обычных мицелл протомицеллы не имеют критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и образуются постепенно путем адсорбции молекул или ионов ПАВ на сольбилизационном ядре при концентрациях значительно ниже ККМ. Полностью сформировавшаяся протомицелла выглядит как обычная мицелла с сольбилизатором. В настоящей работе методом спектрофотометрии исследован процесс мономеризации заданного количества краунзамещенного фталоцианината магния (I) в домичеселлярном водном растворе бромида тетрадецилтрифенилфосфония (II). Показано, что в чисто водном растворе мономеры I отсутствуют, а димеры увеличивают свою численность при добавлении ПАВ II к раствору. Этот феномен строго доказывает существование в водном растворе молекулярных агрегатов I высоких порядков. Определен новый физико-химический параметр мономеризации фталоцианинов — концентрация мономеризации, т.е. концентрация II, соответствующая началу этого процесса. Показано, что мономеризация фталоцианина, начавшаяся задолго до ККМ II, продолжается и выше ККМ, но в замедленном темпе. На этой стадии мономеризация I идет исключительно за счет димеров.

DOI: 10.31857/S0023291221040066

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины имеют широкое практическое применение. Однако вследствие гидрофобного эффекта фталоцианины в водном растворе находятся в агрегированном состоянии (преимущественно в виде кофациальных димеров), что резко снижает их хромофорную способность и функциональность в целом. Одним из способов предотвращения агрегации фталоцианинов является использование ПАВ, что приобщает мономеризацию фталоцианинов, наблюдаемую в растворах ПАВ, к коллоидной науке. В этом плане совсем недавно [1] (там же приведена литература по мономеризации фталоцианинов) была разработана термодинамическая теория этого явления, суть которого состоит в следующем. При поступлении в раствор молекулы или ионы ПАВ адсорбируются на поверхности димеров и других агрегатов фталоцианинов (роль адсорбционных сил выполняет гидрофобный эффект), причем адсорбция происходит не только на свободной поверхности. Дело в том, что в результате теплового движения

все молекулярные агрегаты носят динамический характер. Каждый из них имеет свое время жизни, а также время жизни отдельной молекулы или иона внутри агрегата (о величинах этих времен можно ориентироваться по мицеллам: для них время жизни составляет 1–3 с, а время жизни одной молекулы или иона ПАВ в мицелле — 10^{-7} – 10^{-6} с [2–4]). Время от времени агрегат самопроизвольно распадается, чтобы образоваться вновь. В этот момент и возникает дополнительная адсорбционная поверхность. Она также существует недолго, и сколько молекул или ионов ПАВ успевают на ней адсорбироваться, зависит от концентрации ПАВ в растворе. Ясно, что с увеличением содержания ПАВ степень мономеризации фталоцианинов возрастает.

Здесь возникают два новых явления. Первое состоит в том, что, подобно мицеллообразованию, начало мономеризации характеризуется своим физико-химическим параметром — *концентрацией мономеризации*. Она представляет собой концентрацию ПАВ, при которой процесс

мономеризации становится явным. Этот параметр фиксируется в эксперименте [5–7] и имеет теоретическое обоснование (в [1] для него выведено отдельное уравнение). В процессе мономеризации возрастает и растворимость фталоцианинов в воде. Иными словами, растворимость фталоцианинов в водном растворе ПАВ выше их растворимости в чистой воде. В термодинамике растворов это называется всаливанием, а в коллоидной науке – солюбилизацией. Таким образом, можно сказать, что в отношении фталоцианинов в водной среде ПАВ обладают солюбилизирующими свойствами.

Другое явление состоит в том, что покрытый молекулами или ионами ПАВ молекулярный агрегат фталоцианина ничем не отличается от обычной мицеллы ПАВ с солюбилизатором, роль которого играет этот агрегат. Поскольку все это происходит при концентрациях заметно ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), т.е. до появления обычных мицелл, по существу речь идет об открытии нового типа мицелл-предшественниц, которых можно назвать *протомицеллами*. Первоначально этот термин был использован в работах [5–7] применительно к димерам краунзамещенного фталоцианината магния, покрытым ионами ПАВ. Позднее, в работе [8], было дано расширительное толкование данного термина с использованием в качестве солюбилизата любого объекта. Этого толкования мы и будем придерживаться, считая, что протомицеллы характеризуются, во-первых, отсутствием ККМ, а во-вторых – наличием некоторого солюбилизационного ядра как основы формирования протомицеллы. Хотя в наших работах в качестве солюбилизата фигурировала “мягкая материя” (soft matter), возможен и случай, когда ядром протомицеллы служит истинное твердое тело.

В связи с работой [8] отметим один нюанс. Если в растворах ПАВ существует точка начала мономеризации фталоцианинов, то завершение этого процесса также должно быть как-то отмечено. Очевидно, процесс заканчивается, когда димеры фталоцианина истощаются и все количество фталоцианина уже находится в мономерной форме. К такому состоянию система может прийти при концентрации как ниже, так и выше ККМ. В первом случае между точкой (концентрацией) завершения мономеризации и ККМ остается зазор, но первая никак не может считаться характеристическим физико-химическим параметром, ибо просто зависит от количества взятого фталоцианина. Во втором случае, процесс мономеризации продолжается и выше ККМ, но лавина возникающих мицелл быстро его гасит, поглощая мономеры и ускоряя распад остающихся димеров. Таким образом, фактически ККМ становится реперной точкой для завершения мономеризации

фталоцианинов в форме протомицелл. Именно этот случай мы наблюдали в работе [8] при исследовании протомицелл додецилсульфата натрия с краунзамещенным фталоцианином магния. Но типично ли это для других систем – пока не ясно.

Ранее нам удалось обнаружить эффект мономеризации того же фталоцианина в растворах катионных ПАВ [7, 9, 10], в том числе в присутствии бромидов тетрадецилтрифенилфосфония [10]. Данная работа продолжает начатое в [8] исследование протомицелл в системе фталоцианин–ПАВ–вода, но теперь уже на примере бромидов тетрадецилтрифенилфосфония с более подробным изучением домицеллярной области ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методики

В качестве фталоцианина был взят оставшийся от предыдущего исследования [8] краунзамещенный фталоцианинат магния (для краткости будем, как и раньше, обозначать его символом **I**). В качестве ПАВ использовался бромид тетрадецилтрифенилфосфония (**II**) производства Acros Organics (содержание основного вещества 99.8%, дальнейшей очистке не подвергался). Структурные формулы веществ **I** и **II** показаны на рис. 1а и 1б соответственно. Вода готовилась в виде тридистиллята с удельной электропроводностью не выше 4×10^{-4} См/м при 27°C.

Следуя традициям коллоидной науки [2–4], при нумерации компонентов мы должны считать ПАВ первым (номер 1) как солюбилизатор, а фталоцианин – вторым (номер 2) компонентом как солюбилизат. Получается, что в данном случае символам римских цифр **I** и **II** соответствуют арабские числа 2 и 1. Так, концентрация вещества **I** обозначается c_2 . Это создает некоторое неудобство и побуждает читателя к внимательности при чтении формул, за что мы приносим ему извинение.

Главной методикой оставалась спектрофотометрия – измерение оптической плотности A раствора в зависимости от световой длины волны λ и наблюдение за характерными длинами волн для мономеров и димеров фталоцианина. Ранее было установлено, что в диапазоне значений $\lambda = 550–900$ нм димерам **I** соответствует максимум A при $\lambda = 634$ нм [8], а мономерам **I** в растворах **II** – максимум A в области 684 нм [10], часто сопровождающийся пиком небольшой интенсивности при $\lambda = 617$ нм.

Подобные исследования ставятся при постоянстве или химического потенциала фталоцианина (как мы поступали в работах [5–7]) или его массы (как в работе [8]). В данном случае мы выбрали второй вариант и проводили все экспери-

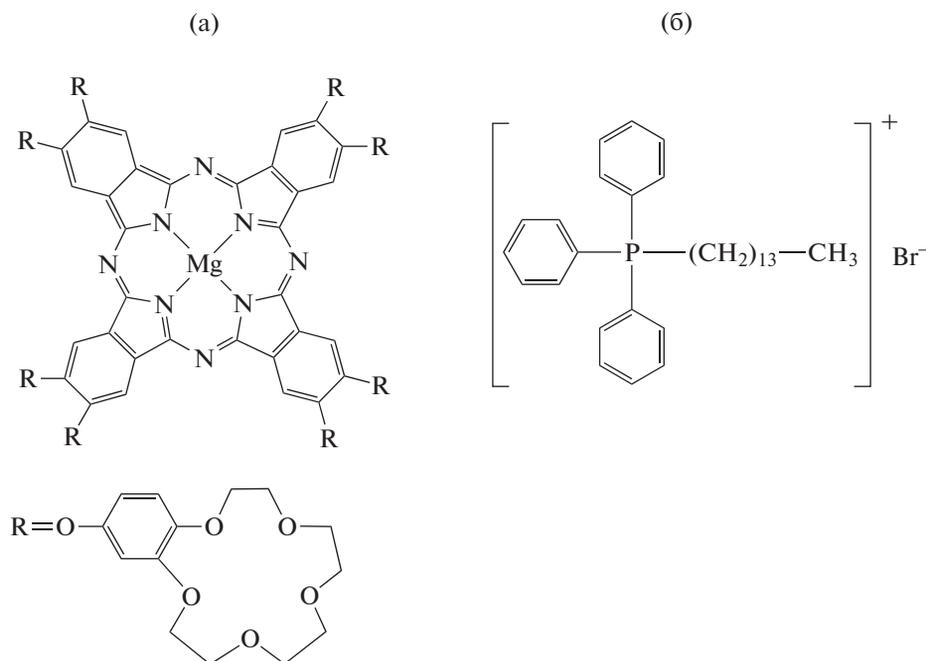


Рис. 1. Структурные формулы молекул I (а) и II (б).

менты с водным раствором I концентрации $c_2 = 1.17$ мкМ. Спектры регистрировались по мере прибавления к раствору II и изменения концентрации II c_1 в диапазоне 0.012–2 мМ. ККМ II составляет 0.7 мМ [11] и лежит внутри указанного интервала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения системы I–II–вода. Для удобства обсуждения рис. 2 разделен на четыре части.

Рисунок 2а соответствует самым малым концентрациям ПАВ. Нулем отмечена кривая, отвечающая отсутствию ПАВ. Это чисто водный раствор I, и здесь мы сразу констатируем наличие димеров (максимум экстинкции при $\lambda = 634$ нм) и практическое отсутствие мономеров I. Напомним, что такая форма нахождения фталоцианина в водном растворе является следствием гидрофобного эффекта. Переход от кривой 0 к кривой 1 знаменателен, ибо демонстрирует резкое (почти двойное) увеличение концентрации димеров I даже при столь малой добавке ПАВ к раствору по-прежнему в отсутствие осязаемого количества мономеров. При этом возникает вопрос: откуда берутся димеры, если все имеющееся количество I уже находится в растворенном состоянии, а ПАВ только разрушает димеры? Ответ однозначен: единственным источником возникновения новых димеров может быть только разрушение молекулярных агрегатов I более высоких порядков.

А, значит, они существуют! С этим мы уже сталкивались в предыдущей публикации [8], что побудило нас отказаться от пренебрежения агрегатами I более высоких порядков [5]. И вот теперь мы сталкиваемся с этим снова. Можно сказать, что возрастание концентрации димеров при переходе от кривой 0 к кривой 1 на рис. 2 дает строгое доказательство существования в растворе молекулярных агрегатов I с числом агрегации больше двух.

Соответствующие кривым 1 и 2 значения концентрации ПАВ еще так малы, что ситуация не меняется, а дальнейшее добавление II к раствору еще больше повышает содержание димеров. На спектре 3 все еще доминируют димеры I, но уже слабо просматриваются и мономеры. Переход от кривой 3 к кривой 4 – это переход от доминирования димеров к доминированию мономеров I. Появляется максимум при $\lambda = 669$ нм, близкий к максимуму мономеров I (при $\lambda = 684$ нм), и, начиная со спектра 4, все другие спектры соответствуют преобладанию мономеров I. Заметим, что, поскольку все это происходит в растворе ПАВ и как мономеры, так и другие частицы I покрыты молекулами ПАВ, речь идет не просто о мономерах или димерах I, а о соответствующих протомицеллах на их основе.

Рисунок 2б отвечает концентрационной области ПАВ, где спектрофотометрически идентифицируется переход к увеличивающемуся содержанию мономеров I с более выраженной полосой поглощения при $\lambda = 679$ нм. Иными словами, в

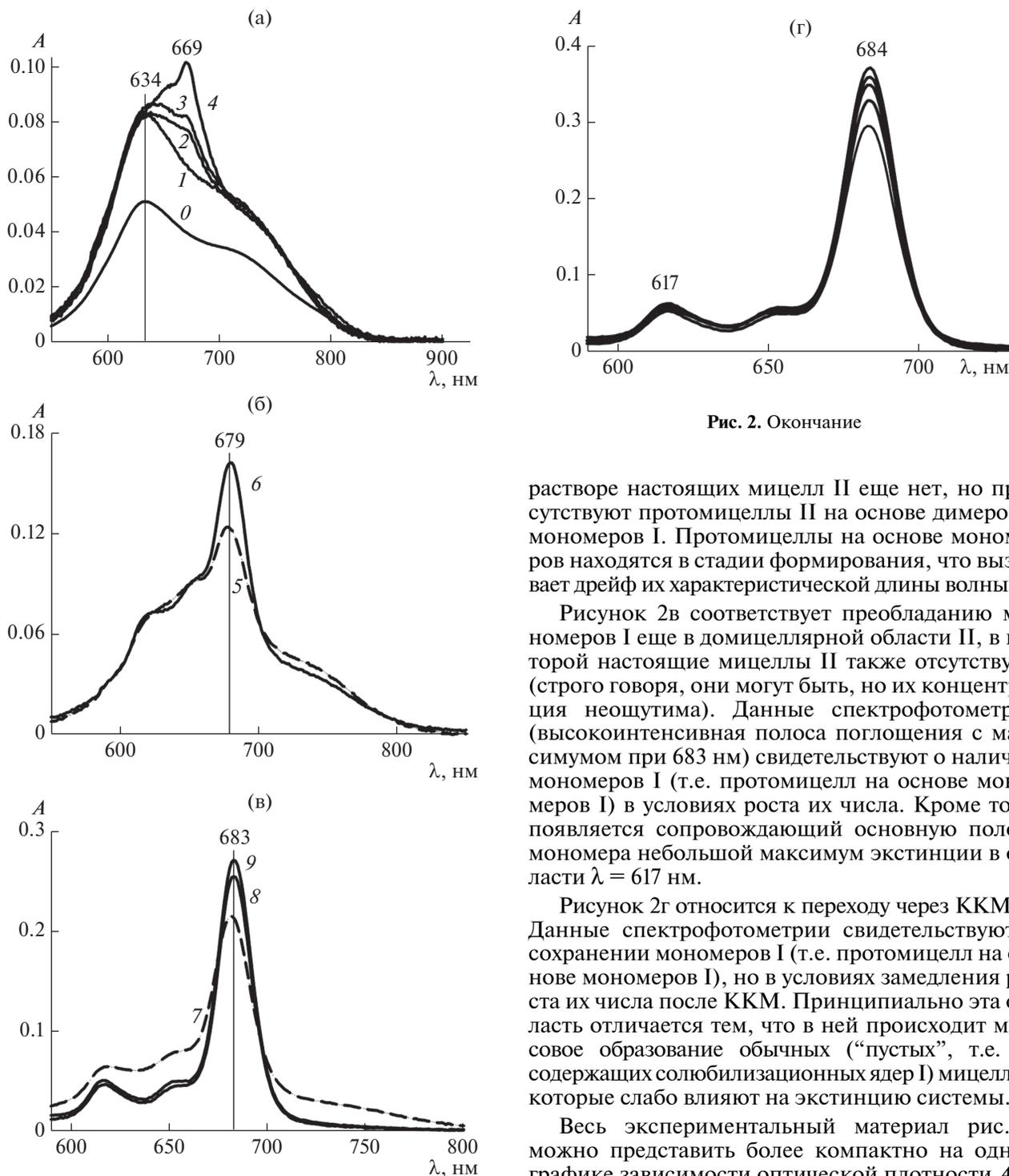


Рис. 2. Окончание

растворе настоящих мицелл II еще нет, но присутствуют протомицеллы II на основе димеров и мономеров I. Протомицеллы на основе мономеров находятся в стадии формирования, что вызывает дрейф их характеристической длины волны λ .

Рисунок 2в соответствует преобладанию мономеров I еще в домицеллярной области II, в которой настоящие мицеллы II также отсутствуют (строго говоря, они могут быть, но их концентрация неощутима). Данные спектрофотометрии (высокоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 683 нм) свидетельствуют о наличии мономеров I (т.е. протомицелл на основе мономеров I) в условиях роста их числа. Кроме того, появляется сопровождающий основную полосу мономера небольшой максимум экстинкции в области $\lambda = 617$ нм.

Рисунок 2г относится к переходу через ККМ II. Данные спектрофотометрии свидетельствуют о сохранении мономеров I (т.е. протомицелл на основе мономеров I), но в условиях замедления роста их числа после ККМ. Принципиально эта область отличается тем, что в ней происходит массовое образование обычных (“пустых”, т.е. не содержащих солюбилизационных ядер I) мицелл II, которые слабо влияют на экстинкцию системы.

Весь экспериментальный материал рис. 2 можно представить более компактно на одном графике зависимости оптической плотности A от концентрации II c_1 (при заданной концентрации I), если оставить только точки максимумов для димеров и мономеров I. Такой график приведен на рис. 3, где точки, соответствующие димерам, изображены черными кружками, а мономерам — белыми. Строго говоря, каждому виду точек должна соответствовать одна и та же длина волны λ . Но как для черных точек димеров, так и для белых точек, как мы видели на рис. 2, характеристическая длина волны λ испытывала смещение, возможно

Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы I–II–вода в диапазоне длин волн 550–900 нм при концентрации фталоцианина 1.17 мкМ. (а) Область доминирования димеров при концентрации ПАВ (мМ) 0 (кривая 0), 0.012 (1), 0.085 (2), 0.135 (3) и 0.154 (4). (б) Область формирования протомицелл на мономерах фталоцианина при концентрации ПАВ (мМ) 0.204 (5) и 0.241 (6). (в) Преобладание мономеров в домицеллярной области при концентрации ПАВ (мМ) 0.315 (7), 0.357 (8) и 0.437 (9). (г) Переход через ККМ при концентрации ПАВ (снизу вверх) 0.516, 0.651, 0.811, 1.37 и 1.89 мМ. Длина оптического пути $l = 1$ см.

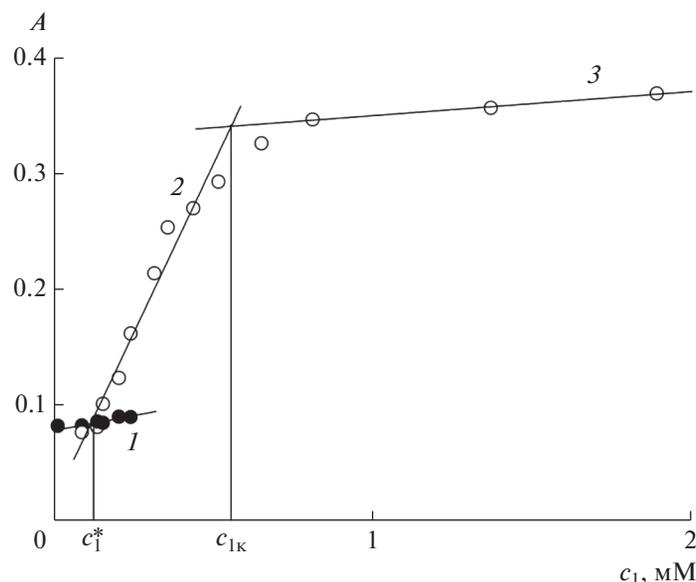


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (A) в максимумах поглощения для димеров (черные кружки) и мономеров (белые кружки) от концентрации II (c_1) по спектроскопическим данным рис. 2, т.е. при концентрации I $c_2 = 1.17$ мкМ.

связанное с формированием протомицелл на основе мономеров I. Поэтому представление материала на рис. 3 весьма условно, хотя наиболее удобно для обсуждения.

На рис. 3 видно, что при самых малых концентрациях II, когда момеры I практически отсутствуют и господствуют димеры, их число возрастает с прибавлением II. Разрушительная сила ионов ПАВ направлена на молекулярные агрегаты I более высоких порядков, а димерам пока ничего не угрожает. Однако скоро этому приходит конец. Появление белых точек на рис. 3 означает переход к мономеризации I при распаде его димеров. Еще в работах [5–7] мы писали о возможности введения специального физико-химического параметра “концентрация мономеризации” (с обозначением c_1^*), знаменующего “запуск” процесса мономеризации фталоцианинов в растворах ПАВ. Очевидно, этот параметр можно найти как координату точки пересечения линий, образуемых черными и белыми точками на рис. 3. Эту операцию можно провести алгебраическим путем, используя в качестве первого приближения прямые линии.

Прямая линия, наиболее точно проходящая через черные точки на рис. 3 (линия 1), характеризуется уравнением

$$A = 0.0389c_1 + 0.0808 \quad (R^2 = 0.8556), \quad (1)$$

где R^2 – квадрат смешанной корреляции, отражающий качество подбора (методом наименьших квадратов) линии для группы точек (в идеале $R^2 = 1$). Указанное значение 0.8556 – конечно, невелико.

Но ведь мы работаем в первом приближении. Что касается белых точек на рис. 3, то в целом они располагаются далеко не на прямой линии. Однако достаточно разбить их на две группы, чтобы уравнения отвечающих им прямых выглядели приемлемо. Для линий 2 и 3, отображающих интенсивную и замедленную мономеризацию I, соответственно получаем хорошие аппроксимации

$$A = 0.5862c_1 + 0.0148 \quad (R^2 = 0.9569), \quad (2)$$

$$A = 0.0208c_1 + 0.3298 \quad (R^2 = 0.9937). \quad (3)$$

Решая совместно уравнения (1) и (2), находим значение концентрации мономеризации $c_1^* = 0.12$ мМ. Совместное же решение уравнений (2) и (3) приводит к значению $c_{1к} = 0.56$ мМ, но мы его не будем и комментировать. Ведь мы сами сконструировали этот излом на линии, образуемой белыми точками, в действительности ход линии в этом месте весьма плавный, как это видно на рис. 3. Тем не менее, полученная величина c_1^* остается в нашем активе, так что с началом мономеризации все в порядке. Как же быть с концом мономеризации? А никакого конца и нет. На рис. 3 видно, что увеличение концентрации мономеров I продолжается весьма стабильно, хотя уже и малыми темпами даже при концентрации ПАВ выше ККМ (которая, как уже указывалось, составляет для II в отсутствие I около 0.7 мМ). Источником мономеров I теперь уже могут быть только димеры, которые, таким образом, существуют и в мицеллярном растворе.

Заметим, что график такого вида, как на рис. 3 с прямыми 2 и 3, уже исследовался в литературе, а точка излома интерпретировалась как ККМ [12]. В работе [8] было установлено, что точка излома и на графике оптической плотности, непосредственно связанной с состоянием фталоцианина, а не ПАВ, также близка к ККМ. Полученное значение $c_{1к}$ практически совпало со значением ККМ додецилсульфата натрия в присутствии I (7.83 мМ), измеренным методом кондуктометрии (оно было немного меньше значения ККМ = 8.34 мМ для чистого додецилсульфата натрия). Однако в работах [8, 12] излом кривой мономеров выглядел более реалистично, тогда как в нашем случае его просто нет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование подтверждает, что концентрация мономеризации фталоцианина I в растворе ПАВ II ($c_1^* = 0.12$ мМ при довольно грубой оценке) имеет значение, существенно меньшее ККМ (0.7 мМ). Это подтверждает, что протомицеллы образуются сами по себе и не обязательно связаны с обычными мицеллами, хотя выше ККМ протомицеллы в принципе могут формироваться и через обычные мицеллы путем солиubilизации. Несомненно, в этой нашей работе величина c_1^* упрочила свое положение важного физико-химического параметра мономеризации фталоцианинов, чего нельзя сказать о величине $c_{1к}$, которой мы уделили много внимания в предшествующей публикации [8]. Фактически здесь этой величины у нас не было, а мономеризация продолжалась и выше ККМ. Вообще нужно отметить, что экспериментального материала по протомицеллам слишком мало для широких обобщений. Мы находимся на этапе формирования базы данных и приглашаем коллег-коллоидников принять в этом участие.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.Е. Баулина, любезно предоставившего фталоцианинат магния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (Регистрационный номер темы АААА-А19-119031490082-6) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 205.
2. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
3. *Rusanov A.I.* Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews. Vol'pin, M.E., Ed. V. 22, Part 1. Reading: Harwood Academic Publ., 1996. ISBN 90-5702-297-4.
4. *Русанов А.И., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016.
5. *Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В.* // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 425. С. 60.
6. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 75.
7. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 187.
8. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 335.
9. *Мовчан Т.Г., Аверин А.А., Баулин Д.В., Плотникова Е.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 528.
10. *Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Аверин А.А., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 694.
11. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В., Соболева И.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 308.
12. *Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.* // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. С. 856.

УДК 544.032

О ЗАРЯДОВОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ И МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ ЗАРЯЖЕННОЙ ПРОВОДЯЩЕЙ КАПЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИИ ЖИДКОСТИ

© 2021 г. Ю. В. Самухина^{1, *}, Д. Д. Матюшин¹, П. А. Поляков², А. К. Буряк¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: juliesam2008@mail.ru

Поступила в редакцию 27.11.2020 г.

После доработки 13.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Известно, что сильно заряженные капли, образовавшиеся в процессе электрораспыления, распадаются на ряд более мелких капель. В данной статье рассмотрены критерии неустойчивости и распада жидких проводящих капель в процессе электрораспыления. Продемонстрированы некоторые формы искажения сферической жидкой капли для случая превышения критерия устойчивости Рэлея. В результате анализа развития зарядовой неустойчивости показана возможность существования квазиустойчивого состояния в процессе распада жидкой капли в области неустойчивости согласно критерию Рэлея.

DOI: 10.31857/S0023291221040108

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день анализ органических и биоорганических молекул актуален для различных направлений в химии, биологии, физики и современной технологии. Например, в целях подбора оптимальной концентрации лекарственных средств [1, 2], для поиска и выявления биомаркеров патологических состояний в медицине [3], в области протеомики, предметом изучения которой является белковый состав биологических объектов [4], для исследования катализа [5] и в других областях [6]. Решение данных задач обеспечивается методами масс-спектрометрии, обладающими высокой чувствительностью и возможностью получения информации о структуре молекул. Однако при анализе труднолетучих, полярных и термически нестабильных соединений, к которым относится большинство веществ биоорганического происхождения, возникают трудности, связанные с невозможностью испарить их без разложения при обычном нагревании образца. В таких случаях необходимым является применение неразрушающих методов испарения и ионизации веществ в масс-спектрометре. Для этого используются методы “мягкой” ионизации, одним из которых является электрораспыление [7, 8].

В методе получения электроспрея исследуемое вещество смешивается с растворителем, в качестве которого чаще всего используются смеси воды с летучими органическими соединениями (например, с метанолом). Далее растворенный образец с постоянной скоростью подается в металлический капилляр, к которому приложено напряжение порядка 2.6–6 кВ относительно противоиэлектрода. В результате, внутри раствора происходит перераспределение зарядов: положительные скапливаются у среза капилляра и при равенстве сил электростатического расталкивания и поверхностного натяжения образуют конус Тейлора [9]. При дальнейшем увеличении разности потенциалов, увеличивается сила расталкивания и, когда эта сила превышает силу поверхностного натяжения, маленькая заряженная капля отрывается от поверхности и через окружающий газ летит к противои электроду. В процессе соударений с частицами газа растворитель испаряется с поверхности капли в токе нагретого газа. В результате плотность заряда на поверхности увеличивается. Также на каплю действуют поперечные силы со стороны плотного газа, через который она пролетает. В результате капля подвергается деформации: на ее поверхности образуется выступ. Если кулоновская сила отталкивания превышает силу поверхностного натяжения, с по-

верхности капли происходит эмиссия вторичных капель меньшего размера. Состояние, соответствующее предельному заряду, при котором начинается такой процесс, называется рэлеевским пределом стабильности. Вторичные (дочерние) капли также испаряются. Когда размер дочерних капель становится столь малым, что их заряд превышает рэлеевский предел стабильности, они распадаются с образованием кластеров заряженных молекул. Процессы реализации и развития зарядовой неустойчивости при электрораспылении детально рассмотрены в ряде работ [10–12].

Впервые задача о зарядовой неустойчивости капли проводящей жидкости была рассмотрена лордом Рэлеем еще в 19 веке. Он ввел так называемый критерий Рэля для устойчивости заряженной сферической капли, равный отношению удвоенной энергии кулоновского взаимодействия к энергии поверхностного натяжения:

$$T = \frac{q^2}{4\pi\alpha r_0^3}, \quad (1)$$

где q – заряд, сообщенный капле, α – коэффициент поверхностного натяжения, r_0 – радиус капли. При значениях $T \geq 4$ возникает неустойчивость.

В связи с многочисленными академическими, техническими и технологическими приложениями данного явления [13] исследование неустойчивости заряженной поверхности жидкости представляет значительный интерес. Например, рассматриваемое явление широко используется при получении порошков тугоплавких металлов, в химической технологии при распылении жидкого топлива, лакокрасочных материалов и ядохимикатов, горючего в реактивных двигателях космической техники, в технологии электрокапельной печати.

Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ по изучению неустойчивости заряженной капли и условий ее распада на дочерние капли [14–16], многое в физике этого явления остается не выясненным до настоящего времени и поэтому привлекает внимание исследователей.

Отдельный интерес представляет расчет равновесных форм капель в левитаторах (бесконтактных подвесах) различного типа: акустического [17], аэродинамического, электромагнитного, электростатического [18] и их всевозможных комбинаций [19]. Широкое использование левитаторов связано с современными технологиями получения высокочистых веществ, а также с неоднократно попытками проверить справедливость критерия Рэля устойчивости капли по отношению к собственному заряду [20]. В последние годы этот критерий неоднократно экспериментально проверялся в различного вида левитаторах.

Согласно экспериментальным данным капля электропроводящей жидкости в непроводящей среде в однородном внешнем электростатическом поле будет вытягиваться вдоль поля E в фигуру, близкую к сфероиду. По мере усиления поля E удлинение капли будет увеличиваться и при достижении полей некоторого критического значения на вершинах капли начнут формироваться заостренные выступы, с вершин которых начнется сброс избыточного заряда (индуцированного полем E) в виде струек высокодисперсных сильно заряженных капелек [21].

В тех случаях, когда требуется оценить степень отклонения реальной равновесной формы капли от сфероидальной, используется представление профиля капли в виде разложения по полиномам Лежандра [22].

РАЗВИТИЕ ЗАРЯДОВОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ И МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ

Обычно при решении задачи о зарядовой неустойчивости капли используют метод возмущений, рассматривая равновесную конфигурацию заряженной капли простой формы (как правило, шара). Далее рассматривается малое отклонение от шарообразной формы и анализируется развитие этого возмущения. При определенных параметрах среды возможно развитие неустойчивости. Однако данный способ позволяет обнаружить лишь линейную стадию неустойчивости и не дает возможности предсказать, приведет ли неустойчивость к новому равновесному состоянию формы капли или к ее распаду на более мелкие дочерние капли.

Иной подход (энергетический) к анализу зарядовой неустойчивости основан на рассмотрении свободной энергии заряженной капли в начальном состоянии и в конечном состоянии, которое обусловлено развитием неустойчивости. Например, для заданного заряда капли вычисляется суммарная энергия капли в начальном состоянии и после ее деформации, возникшей в результате развития неустойчивости.

Рассмотрим каплю проводящей жидкости сферической формы радиуса r_0 . На сферическую поверхность капли будут действовать капиллярное давление и давление электростатического поля собственного заряда капли, распределенного равномерно по ее поверхности. Капиллярное давление стремится сжать каплю. Давление электростатического поля, которое связано с отталкиванием одноименных зарядов друг от друга, стремится растянуть каплю. Отклик на превышение давления электростатического поля капиллярного давления будет изменение формы капли.

Свободная энергия капли будет равна сумме кулоновской энергии и энергии поверхностного натяжения:

$$W = W_q + W_s, \quad W_q = \frac{\Psi_0 q}{2}, \quad W_s = 4\pi r_0^2 \alpha,$$

где $\Psi_0 = q/r_0$ – потенциал заряженной капли.

Как было отмечено выше, простой деформацией сферической капли будет вытягивание капли в сфероид, который получается при вращении эллипса вокруг большей оси. В работе [23] рассматривалась устойчивость вытянутой сфероидальной заряженной проводящей капли с точки зрения минимума ее энергии, равной сумме энергии поверхностного натяжения и энергии электростатического поля собственного заряда капли; было показано существование метастабильных состояний в некотором диапазоне значений параметра Рэлея.

В работах [24–27] проводились аналитические (на основе принципа минимума свободной энергии равновесного состояния) и численные расчеты (из условия баланса давлений на свободной поверхности капли) для определения равновесной формы сфероидальной капли и нахождения критических условий потери такой каплей устойчивости. В частности, в работе [27] для численного анализа равновесной формы и устойчивости зараженной капли электропроводящей жидкости использовался метод конечных элементов, однако он применим лишь в случае малых отклонений формы капли от сферической.

Равновесная форма капли может быть не конгретизирована и представляться в виде результата численного расчета графически, а также в виде ряда по полиномам Лежандра, коэффициенты которого находятся из принципа минимума свободной энергии капли [22, 28].

В результате развития зарядовой неустойчивости могут также образовываться капли сложной, нетривиальной формы. Например, разнообразные геометрические формы были получены в работах [29, 30] при электрораспылении.

Следует отметить, что успеху проведенных аналитических расчетов стабильных форм капель способствовало широкое применение компьютерных пакетов аналитических вычислений: ввиду громоздкости расчетов, уверенность в их справедливости позволила приобрести только проверка данных расчетов с помощью пакета компьютерных программ. В данной работе анализ был проведен при помощи численных методов в среде Wolfram Mathematica. Вычисления проводились в пакете Wolfram Mathematica с использованием методов численного интегрирования и метода итераций.

Рассмотрим проводящую каплю сложной формы и исследуем, как изменяется ее энергия в

зависимости от заряда, сообщенного капле, и формы капли.

Как известно, решением уравнения Лапласа является представление потенциала в виде разложения по шаровым функциям [31]:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{k=-n}^n \frac{a_{nk}}{r^{n+1}} Y_n^k(\theta, \phi), \quad (2)$$

где $Y_n^k(\theta, \phi)$ – сферические функции.

Такое представление было использовано Рэлеем для исследования неустойчивости заряженной капли [32], где потенциал произвольно деформированной поверхности сферической капли был записан в указанном разложении по сферическим гармоникам.

Каждый член бесконечного ряда $\sum_{k=-n}^n \frac{a_{nk}}{r^{n+1}} \times Y_n^k(\theta, \phi)$ является частным решением уравнения Лапласа [33]. Любая конечная сумма ряда (2) будет также являться решением уравнения Лапласа

$$\psi(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^N \sum_{k=-n}^n \frac{a_{nk}}{r^{n+1}} Y_n^k(\theta, \phi). \quad (3)$$

Мы подбираем такую форму заряженной проводящей оболочки, чтобы она совпадала с одной из эквипотенциальных поверхностей, задаваемых выражением (3) при фиксированном значении потенциала ψ .

$$\psi = \sum_{n=0}^N \sum_{k=-n}^n \frac{a_{nk}}{r^{n+1}} Y_n^k(\theta, \phi). \quad (4)$$

Выражение (4) является полиномом степени $N + 1$ относительно обратного радиуса $1/r$. Следовательно, чтобы найти форму возможной замкнутой эквипотенциальной поверхности, необходимо найти корни этого полинома, коэффициентами которого является линейная комбинация сферических функций $Y_n^k(\theta, \phi)$. Каждый корень является функцией сферических координат θ, ϕ и определяет некоторую эквипотенциальную поверхность $r = r(\theta, \phi)$.

Аналитический вид решения уравнения (4) возможен только для полинома не старше 4-ой степени, иначе корни будут трансцендентными. Таким образом, имеется четыре набора возможных аналитических решений для замкнутых фигур, определяемых равенством (4). Форма поверхности этих фигур $r = r(\theta, \phi)$ задается аналитическими выражениями, определяемыми корнями соответствующих полиномиальных уравнений.

Для случая, когда потенциал зависит только от азимутального угла θ и не зависит от полярного угла ϕ , получаемые поверхности должны быть

фигурами вращения относительно оси Z . Форма этих поверхностей задается следующим уравнением [34]:

$$\Psi = \sum_{n=0}^N a_n \frac{P_n(\cos \theta)}{r^{n+1}}, \quad (5)$$

где $N \leq 3$, $P_n(\cos \theta)$ – полиномы Лежандра степени n , $a_n = a_{n0}$ в ряду (3). В частности, при $N = 0$ имеем случай однородно заряженной сферы.

В данной работе мы рассмотрели частный случай, при котором $N = 2$, коэффициент $a_1 = 0$. Тогда уравнение поверхности принимает вид

$$\frac{a_0}{r} \pm \frac{a_2}{r^3} P_2(\cos \theta) = \Psi, \quad \phi \in [0; 2\pi), \quad (6)$$

где a_2 и a_0 – некоторые постоянные, Ψ – постоянный потенциал на рассматриваемой поверхности. Параметр a_0 имеет смысл суммарного электрического заряда q , распределенного по поверхности, задаваемой уравнением (5).

Введем следующие обозначения: $\Psi_0 = \frac{a_0}{r_0}$ – электростатический потенциал проводящей сферы с зарядом $q = a_0$ и радиусом r_0 , $x = r/r_0$ – безразмерный радиус-вектор, нормированный на радиус этой сферы, $\Psi = \frac{\Psi}{\Psi_0} = \frac{\Psi}{a_0/r_0}$ – безразмерный потенциал.

Разделим обе части равенства (6) на потенциал Ψ_0 . Тогда уравнение поверхности (6) примет следующий безразмерный вид:

$$\Psi x^3 - x^2 \mp k P_2(\cos \theta) = 0,$$

где $k = \frac{a_2}{a_0 r_0^2}$.

Рассмотрим случай со знаком “+”:

$$\Psi x^3 - x^2 + k P_2(\cos \theta) = 0.$$

Действительный корень определяется выражением

$$x = \frac{1}{3\Psi} \left(1 + \frac{2^{1/3}}{(A + \sqrt{A^2 - 4})^{1/3}} + \frac{(A + \sqrt{A^2 - 4})^{1/3}}{2^{1/3}} \right), \quad (7)$$

где введено обозначение: $A = 2 - \frac{27}{2} \Psi^2 k P_2(\cos \theta)$.

Из условия необходимости действительности и неотрицательности выражения (7) следует ограничение на значения параметра k [34]:

$k \in \left[-\frac{4}{27}; \frac{8}{27} \right]$. При значениях параметра k , выходящих за пределы критических, произойдет разрыв исходной капли и она расплывится на мелкие заряженные капельки.

Объем исходной сферической капли $V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$. Объем фигуры вращения определяется формулой

$$V = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{r(\theta)} r^2 dr = \frac{2}{3} \pi \int_{-1}^1 r^3 d \cos \theta.$$

Воспользовавшись условием сохранения объема для несжимаемой жидкости ($V_0 = V$), можно методом простой итерации найти зависимость $\Psi(k)$.

На рис. 1 показана форма капель, образующихся при различных значениях параметра k .

Площадь поверхности капли описывается формулой [33]:

$$S = 2\pi \int_0^{\pi} \frac{r^2 \sin \theta |\nabla F|}{\nabla F \vec{U}_r} d\theta, \quad (8)$$

где $F(r, \theta, \phi) = 0$ – уравнение поверхности, \vec{U}_r – орт радиус-вектора, $\nabla F \vec{U}_r / |\nabla F|$ – косинус угла между нормалью к поверхности и радиус-вектором в точке (r, θ, ϕ) .

Приведем уравнение (8) к безразмерному виду

$$S = 2\pi r_0^2 \int_{-1}^1 s_1 d \cos \theta,$$

где

$$s_1 = x^2 \frac{\left((3\Psi x^2 - 2x)^2 + \frac{9}{x^2} k^2 \cos^2 \theta (1 - \cos^2 \theta) \right)^{1/2}}{3\Psi x^2 - 2x}. \quad (9)$$

После процедуры разложения выражения для s_1 (9) в ряд по параметру k и подстановки в формулу для площади поверхности получим:

$$S = 2\pi r_0^2 \left(2 + \frac{4k^2}{5} + \frac{104k^3}{105} + \frac{1272k^4}{175} + \frac{45288k^5}{1925} + \frac{115560736k^6}{875875} \right).$$

Свободная энергия проводящей капли несферической формы определяется выражением

$$W = \frac{q\Psi}{2} + \alpha S,$$

где

$$\Psi = \Psi \frac{q}{r_0} = \frac{\left(1 - \frac{k^2}{5} - \frac{4k^3}{21} - \frac{6k^4}{5} - \frac{24k^5}{7} - \frac{53k^6}{3} \right)}{r_0} q$$

– потенциал заряженной капли изменившейся формы. Следовательно,

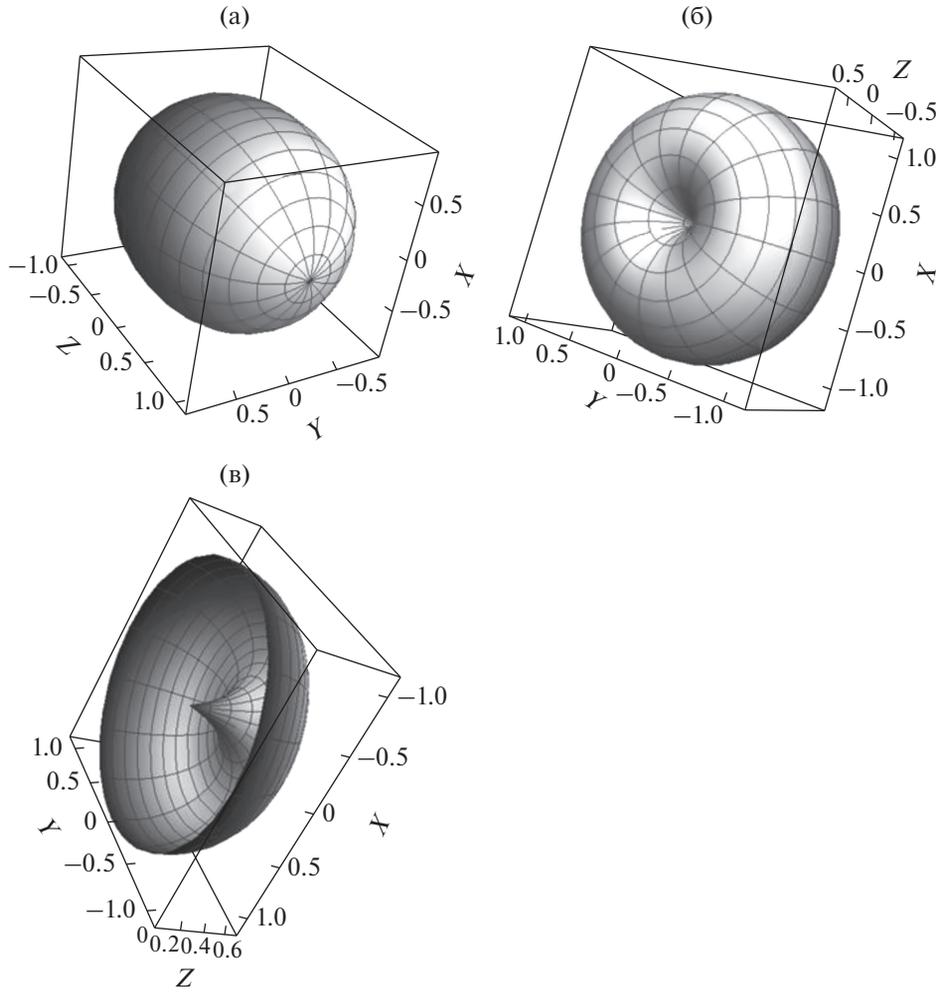


Рис. 1. Форма каплей, образующихся в результате развития зарядовой неустойчивости при значениях параметра $k = -0.12$ (а) и 0.25 (б); вид капли в разрезе при значении параметра $k = 0.27$ (в).

$$W = \frac{\left(1 - \frac{k^2}{5} - \frac{4k^3}{21} - \frac{6k^4}{5} - \frac{24k^5}{7} - \frac{53k^6}{3}\right)}{2r_0} q^2 + 2\alpha \left(2 + \frac{4k^2}{5} + \frac{104k^3}{105} + \frac{1272k^4}{175} + \frac{45288k^5}{1925} + \frac{115560736k^6}{875875}\right) \pi r_0^2.$$

Выразим энергию капли новой формы через параметры T (параметр Рэлея) и k :

$$W = 1 - \frac{k^2}{5} - \frac{4k^3}{21} - \frac{6k^4}{5} - \frac{24k^5}{7} - \frac{53k^6}{3} + \frac{2 \left(1 + \frac{2k^2}{5} + \frac{52k^3}{105} + \frac{636k^4}{175} + \frac{22644k^5}{1925} + \frac{57784868k^6}{875875}\right)}{T}. \tag{10}$$

На рис. 2 построены графики зависимости свободной энергии капли W от параметра k при значении параметра Рэлея $T = 4.6$. Сплошной линией обозначена кривая, соответствующая урав-

нению (10) при разложении по k до 6-го порядка. Пунктирной линией обозначена кривая, соответствующая разложению W до k^5 , а штрихпунктирной линией – кривая, соответствующая

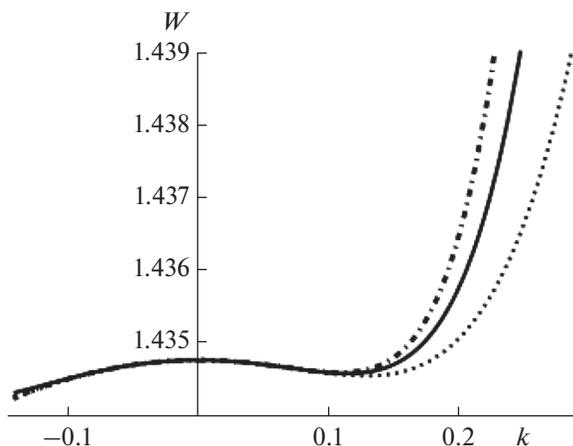


Рис. 2. Зависимости энергии капли W от параметра k , соответствующие разложению W до 5-го, 6-го и 7-го порядков по k .

разложению W до k^7 . Минимум энергии достигается в диапазоне значений параметра $k \approx [0.1; 0.13]$.

Как следует из рис. 2, на кривых зависимости свободной энергии W от параметра k имеется

участок, близкий к горизонтальному, за которым следует их резкий подъем. Видно, что возникает локальный минимум. Несомненным является факт существования такого участка, где энергия близка к локальному минимуму, а баланс ponderomotorных сил близок к нулю. Таким образом, при указанном выше диапазоне значений параметра k сферическая капля будет относительно длительное время находиться в новой, искаженной форме. Затем капля новой формы постепенно распадется в соответствии с критерием Рэлея (1) на отдельные заряженные капли.

На рис. 3 показана форма капли, находящейся в квазистабильном состоянии.

ВЫВОДЫ

Исследована зарядовая неустойчивость жидкой капли заряженной проводящей жидкости. В работе проведено исследование энергии каплей сложной формы. Рассмотрены некоторые формы искажения жидкой капли от сферической для случая превышения критерия устойчивости Рэлея. В результате исследования развития зарядовой неустойчивости получен новый результат: показана возможность существования квазиустойчивого состояния в процессе распада жидкой капли

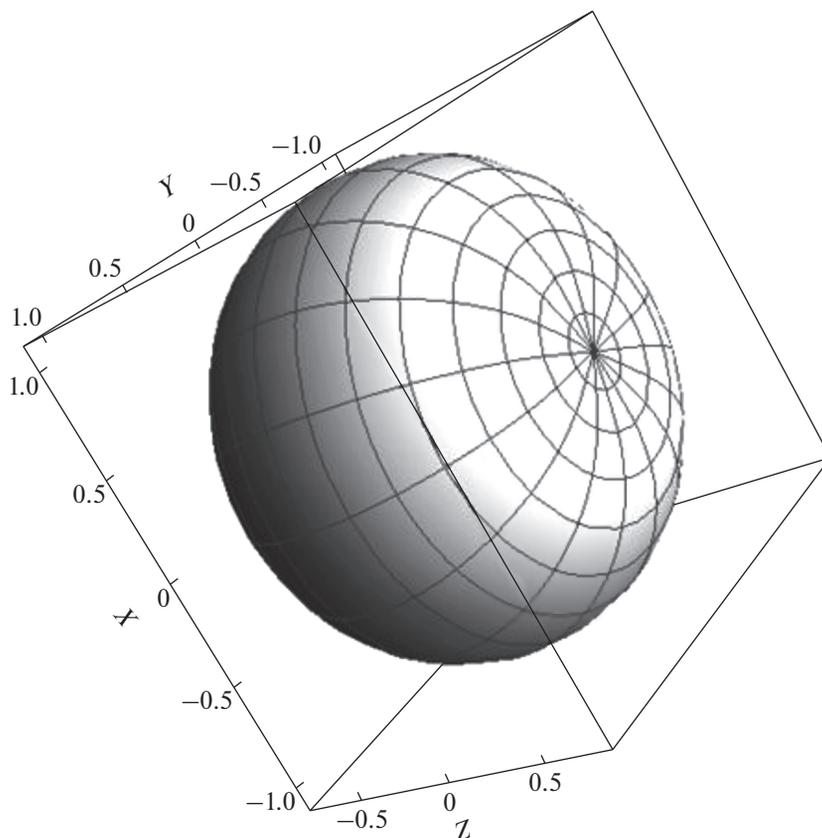


Рис. 3. Форма искаженной сферической капли, находящейся в квазистабильном состоянии.

для значения параметра Рэлея, превышающего критическое значение. Найдена новая несферическая форма капли, для которой процесс распада будет очень медленным, а величина изменения энергии будет практически равна нулю.

Следует отметить, что исследование неустойчивости заряженной поверхности жидкости представляет значительный интерес для понимания физических основ процесса электрораспыления. В свою очередь, глубокое понимание физики электрораспыления будет способствовать лучшей точности проведения измерений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McShane A.J., Bunch D.R., Wang S.* // Clin. Chim. Acta. 2016. V. 454. P. 1.
2. *Haouala A., Zanolari B., Rochat B., Montemurro M., Zaman K., Duchosal M.A., Ris H.B., Leyvraz S., Widmer N., Decosterd L.A.* // J. Chromatogr. B. 2009. V. 877. P. 1982.
3. *Dass C.* Principles and Practice of Biological Mass Spectrometry. N.Y.: Wiley, 2001.
4. *Conrotto P., Souchelnytskyi S.* // Exp. Oncol. 2008. V. 30. P. 171.
5. *Schröder D.* // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 1521.
6. *Lebedev A.T., Zaikin V.G.* // J. Anal. Chem. 2008. V. 63. P. 1128.
7. *Kebarle P., Peschke M.* // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 406. P. 11.
8. *Fenn J.B., Mann V.V., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M.* // Science. 1989. V. 246. P. 64.
9. *Taylor G.* // Proc. R. Soc., London A. 1964. V. 280. P. 383.
10. *Li K.-Y., Tu H., Asit K.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 3786.
11. *Tang K., Smith R.* // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 2001. V. 12. P. 343.
12. *Gomez A., Tang K.* // Phys. Fluids. 1994. V. 6. P. 404.
13. *Shiryayeva S.O., Kornienko D.O., Volkova M.V.* // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2009. V. 45. P. 272.
14. *Shiryayeva S.O.* // Technical Phys. The Russian J. Appl. Phys. 2006. V. 51. p. 1431.
15. *Belonozhko D.F., Grigor'ev A.I.* // Technical Phys. The Russian J. Appl. Phys. 2000. V. 45. P. 1001.
16. *Shchukin S.I., Grigor'ev A.I.* // Technical Phys. The Russian J. Appl. Phys. 2000. V. 45. P. 381.
17. *Yarin A.L., Brenn G., Kastner O.* // J. Fluid. Mech. 1999. V. 399. P. 151.
18. *Dupac M., Beale D.G., Overflat R.A.* // Nonlinear Dyn. 2005. V. 42. P. 25.
19. *Shiryayeva S.O.* // Technical Phys. The Russian J. Appl. Phys. 2014. V. 59. P. 813.
20. *Grigor'ev A.I., Zharov A.N., Shiryayeva S.O.* // Technical Phys. The Russian J. Appl. Phys. 2005. V. 50. P. 1006.
21. *Grigor'ev A.I.* // Technical Phys. The Russian J. Appl. Phys. 2009. V. 54. P. 482.
22. *Sample S.B., Raghupathy B., Hendricks C.D.* // Int. J. Eng. Sci. 1970. V. 8. P. 97.
23. *Шукин С.И., А.И. Григорьев А.И.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 7. С. 73.
24. *O'Konski C.T., Harris F.E.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1172.
25. *Winterhalter M., Helfrich W.* // J. Colloid Interface. Sci. 1988. V. 122. P. 583.
26. *Basaran O.A., Scriven L.E.* // Phys. Fluids A. 1989. V. 1. P. 799.
27. *Tsamopoulos J.A., Akylas T.R., Brown R.A.* // Proc. R. Soc., London A. 1985. V. 401. P. 67.
28. *Sample S.B., Raghupathy B.* // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 41. P. 185.
29. *Linh N.V.V., Phu H.D.* // STDJ. 2017. V. 20. P. 130.
30. *Xie J., Marijnissen J.C.M., Wang C.-H.* // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 3321.
31. *Abramowitz M., Stegun I.A.* Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables. N.Y.: Dover Publications, 1964.
32. *Lord Rayleigh* // Philos. Mag., Ser. 5. 1882. V. 14. P. 184.
33. *Hendricks C.D., Schneider J.M.* // Am. J. Phys. 1963. V. 1. P. 450.
34. *Polyakov P.A., Rusakova N.E., Samukhina Yu.V.* // J. Electrostat. 2015. V. 77. P. 147.

ВЯЗКОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. В. А. Севрюгин¹, *, В. Д. Скирда¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Кремлевская ул., 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: ssevriugin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 11.02.2021 г.

Исходя из общих представлений существующих структурных и диффузионных теорий вязкого течения предложено эмпирическое выражение для коэффициента вязкости молекулярных жидкостей, связывающее коэффициент вязкости, коэффициент самодиффузии, коэффициент поверхностного натяжения и стерический параметр молекул жидкости. Справедливость предложенного выражения иллюстрируется его применением для ряда жидкостей с различными физико-химическими свойствами.

DOI: 10.31857/S002329122104011X

ВВЕДЕНИЕ

Теория вязкого течения жидкостей является ключевой в рамках общей теории жидкого состояния. Однако и сейчас адекватное понимание молекулярного механизма явления внутреннего трения в жидкостях является проблемой. Следует отметить, что гидродинамические теории течения, имея безусловные успехи в описании механики течения, не опираются на модели, связанные с молекулярными и физико-химическими свойствами жидкости.

За долгую историю попыток разрешения этой проблемы предприняты различные подходы к созданию молекулярно-кинетической теории вязкости [1]. Однако предложенные теории, качественно объясняя некоторые наблюдаемые на практике особенности течения жидкостей, не обладают общностью применения и предсказательной силой. Различные модификации существующих теоретических подходов, базирующихся на рассмотрении функций радиального распределения и потенциала межмолекулярного взаимодействия, идеях свободного объема или дырочной структуры жидкости, рассмотрения флуктуаций параметров и структуры жидкости, не привели к заметному прогрессу, а, скорее, показали, что потенциал этих представлений уже исчерпан.

Значимым результатом, полученным в рамках структурных статистических теорий жидкофазного состояния, использующих довольно сложный математический аппарат теории корреляционных функций [2], является констатация прямой связи коэффициента динамической вязкости η

жидкостей и коэффициента поверхностного натяжения σ независимо от явного вида потенциала межмолекулярного взаимодействия и радиальной функции распределения [3]. Связь между коэффициентом вязкости и коэффициентом поверхностного натяжения интуитивно ожидаема, поскольку контролирующим фактором как в вязком течении, так и в явлениях капиллярности является межмолекулярное взаимодействие.

Более удобными для интерпретации особенностей вязкого течения оказываются результаты диффузионных теорий вязкости [4, 5]. Основным результатом этих теорий является установление связи коэффициента вязкости жидкости и коэффициента самодиффузии ее молекул D_S в виде $\eta \sim 1/D_S(T)$. В своей основе эти теории, как и структурные теории, содержат молчаливое предположение о деформации равновесной функции радиального распределения и, следовательно, равновесного потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Следует отметить, что если структурные теории пытаются объяснить молекулярную природу сил вязкого трения, противодействующих течению жидкости, то диффузионные теории, напротив, пытаются объяснить механизм ее течения.

В отсутствии адекватной теории вязкости жидкостей поиски подходов к описанию вязкого течения, альтернативных существующим, а также поиски феноменологических закономерностей, использующих результаты различных методов исследования жидкостей, могут быть полезны.

САМОДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Для жидкофазных систем, согласно модели Френкеля [4], диффузионное перемещение молекул жидкости осуществляется ν дискретными последовательными скачками между случайными временными положениями равновесного взаимодействия молекул. При этом коэффициент самодиффузии молекул жидкости можно записать как

$$D_s = \frac{\nu \langle \ell^2 \rangle}{6t} = \frac{\langle \ell^2 \rangle}{6 \langle \tau \rangle}, \quad (1)$$

где ℓ — длина элементарного трансляционного скачка молекулы, а τ — интервал времени между двумя последовательными временными равновесными положениями. Выражение (1) оказалось удобным для интерпретации экспериментально наблюдаемых зависимостей D_s от параметров молекулярной системы [6].

Для молекулярных жидкостей величину $\langle \ell^2 \rangle$ можно полагать зависящей только от плотности

жидкости и оценить как $\langle \ell^2 \rangle \sim \left(\frac{V_\mu}{N_A} \right)^{\frac{2}{3}} =$

$$= \left(\frac{\mu}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} = \delta^2, \text{ где } V_\mu \text{ — мольный объем, } \mu \text{ — масса}$$

моля, N_A — число Авогадро, ρ — плотность жидкости, а δ — величина, соизмеримая с эффективным диаметром молекул жидкости или средним межмолекулярным расстоянием. Таким образом, для коэффициента самодиффузии молекул жидкости в [4] записывается простое выражение

$$D_s = \frac{\delta^2}{6\tau}.$$

Очевидно, что оба параметра, δ и τ , зависят от температуры. Поскольку температурная зависимость величины $\delta^2 \sim (1/\rho)^{2/3}$ мала, зависимость D_s от температуры определяется в основном температурной зависимостью параметра τ и, следовательно, соотношением между энергией межмолекулярного взаимодействия $u(r)$ и тепловой кинетической энергией $\varepsilon(T) \sim kT$.

Коэффициенты самодиффузии D_s большинства молекулярных жидкостей имеют величину порядка 10^{-9} м²/с. При этом величина δ имеет порядок 10^{-10} м. Отсюда оценочные значения величины τ лежат в интервале 10^{-10} – 10^{-11} с. Из этого следует, что с частотой 10^{10} – 10^{11} с⁻¹ молекулы таких жидкостей преодолевают, за счет флуктуаций величины $\varepsilon(T) - u(r)$, барьер межмолекулярного взаимодействия, совершая трансляционный скачек в случайном направлении.

ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ

Течение жидкости, вне зависимости от причин (исключая поршневое течение) его вызывающих, предполагает наличие в объеме текущей жидкости градиента скорости ν перемещения ее элементарных объемов. При ламинарном течении в качестве элементарных объемов выбираются элементарные слои жидкости, перпендикулярные градиенту ν . В соответствии с ньютоновским определением силы вязкого трения $f_\eta = \eta \frac{d\nu}{dz} S$

сила трения f_η , возникающая между соприкасающимися элементарными слоями текущей жидкости и поверхностью соприкосновения S , определяется градиентом скорости $\frac{d\nu}{dz}$ перемещения

элементарных слоев. В реальных жидкостях элементы dS любых поверхностей, выделенных в объеме жидкости, не могут быть абстрактными, а имеют материальное наполнение числом $dN = n_s dS$ частиц жидкости, связанных в любой момент времени межмолекулярным взаимодействием. Поэтому перемещение соприкасающихся слоев жидкости относительно друг друга связано с преодолением суммарных сил взаимодействия молекул этих слоев. В отличие от твердотельного и квазитвердотельного состояний, в низкомолекулярной жидкости, как при наличии, так и в отсутствие течения, преодоление отдельными молекулами сил межмолекулярного взаимодействия происходит за счет трансляционной подвижности молекул с частотой $1/\tau$. Поэтому в жидкости отсутствует относительное “проскальзывание” слоев жидкости, что характерно для твердого тела. При этом одинаковую роль играют трансляционные перемещения молекул как между слоями, так и внутри выделенного слоя, что отличает жидкое состояние и от газообразного, в котором ключевую роль в вязкости играет трансляционное перемещение частиц газа между слоями.

В текущей жидкости выделенные элементарные слои обладают различной свободной энергией, которая определяется кинетической энергией слоев как целых. Часть этой энергии расходуется на производство работы против сил вязкого трения между соприкасающимися слоями, обуславливая градиент свободной энергии (градиент скорости слоев жидкости). В связи с этим для соприкасающихся слоев жидкости имеет смысл гиббсовская разделяющая поверхность [7], на которой формально могут быть локализованы избыточная свободная энергия и разница в скорости перемещения соприкасающихся слоев жидкости. Схематично построение такой разграничивающей поверхности для некоторого элементарного объема жидкости показано на рис. 1, на котором

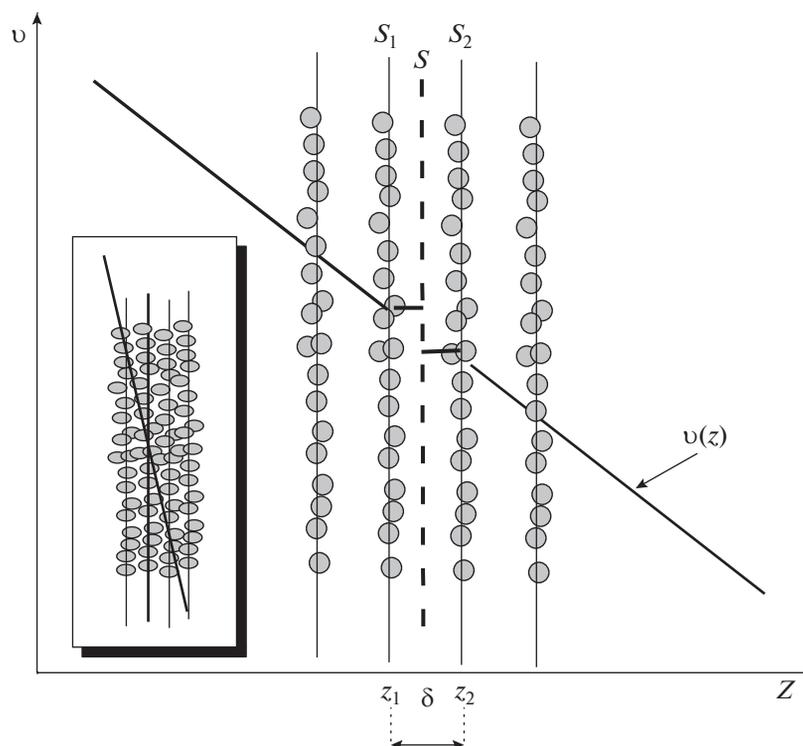


Рис. 1. Схема построения разграничивающей поверхности в текущей жидкости. Пояснения в тексте.

$\frac{dv(z)}{dz} = \text{const}$, а разделяющая поверхность S показана пунктирной линией.

В случае течения Куэтта [8], для которого градиент скорости $\frac{dv}{dz}$ не зависит от координат, выделенные слои жидкости, а, следовательно, и поверхности S_1 и S_2 плоскопараллельны и идентичны S при выполнении условия, что расстояние $z_2 - z_1$ равно длине δ трансляционного скачка молекул. Поэтому поверхности S_1 и S_2 , а также и любые другие, соответствующие выделенным слоям жидкости в ламинарном потоке, могут рассматриваться как разделяющие.

Пусть dF — это часть избыточной свободной энергии элемента dS некоторого элементарного слоя жидкости, которая расходуется на производство работы против сил вязкого трения со смежными с ним слоями. Если работу вязкого трения, отнесенную к элементу dS , рассматривать как работу деформации равновесного “поля межмолекулярного взаимодействия” $n_s dS$ молекул элемента слоя dS , то величину этой работы можно представить как $n_s \xi(r) dS$, где n_s — “слоевая плотность” молекул элемента слоя dS , а $\xi(r)$ — удельная, на одну частицу, работа (потенциальная энергия) деформации равновесного межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, можно

полагать что $dF = n_s \xi(r) dS$. Величина $\frac{dF}{dS} = n_s \xi(r)$ формально, как по размерности, так и по физической сути, соответствует определению коэффициента поверхностного натяжения [9, 10]. Отсюда величина $\frac{dF}{dS}$ формально может быть определена как коэффициент “внутреннего натяжения” жидкости. Вполне логично, из общности физических причин, предполагать, что величина $n_s \xi(r)$ связана с коэффициентом поверхностного натяжения σ свободной поверхности жидкости. В первом приближении можно полагать, что $n_s \xi(r) = \alpha \sigma$. Если такое предположение имеет смысл, то, очевидно, коэффициент α должен удовлетворять условию $\alpha < 1$.

Таким образом, вязкость жидкостей будет определяться не только трансляционной подвижностью молекул с коэффициентом самодиффузии D_s , но и коэффициентом “внутреннего натяжения” $\alpha \sigma$. Отсюда, используя отмеченные выше теоретические закономерности $\eta(T) \sim 1/D_s(T)$ и $\eta(T) \sim \sigma(T)$, логично предполагать, что коэффициент динамической вязкости может быть некоторой функцией коэффициента самодиффузии и коэффициента поверхностного натяжения вида $\eta(T) = \varphi \left(A \frac{\alpha \sigma(T)}{D_s(T)} \right)$. Исходя из размерностей вели-

чин, входящих в выражение для $\eta(T)$, параметр A должен иметь размерность длины. Для большинства молекулярных жидкостей порядок величин отношения $\sigma(T)/D_s(T) \sim 10^7$ (Н с)/м³, а величин вязкости $\eta(T) \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ (Н с)/м². Отсюда величина A , имеющая размерность длины, должна иметь порядок величины 10^{-10} м. Отсюда вполне логично предположить, что A пропорциональна некоторому эффективному молекулярно-кинетическому размеру, характерному для каждой жидкости. В качестве такового может быть выбрана длина трансляционного скачка δ , соизмеримая с размером молекул. Тогда величину δ можно определить из плотности $\rho(T)$ жидкости как $\delta = (\mu/\rho(T)N_A)^{1/3}$. В предположении, что $A \sim \delta$, величина A оказывается функцией температуры через температурную зависимость плотности жидкости.

Таким образом, в рамках сделанных допущений для коэффициента динамической вязкости молекулярных жидкостей, с неопределенностью до некоторого постоянного множителя C , можно предполагать выражение

$$\eta(T) = C \frac{\alpha \sigma(T) \delta(T)}{D_s(T)}, \quad (2)$$

где α – безразмерный параметр, определяющий “внутреннее натяжение” жидкости.

Выражение (2) может быть получено и из достаточно простых молекулярно-кинетических представлений. При этом основным остается предположение о деформации при ламинарном течении жидкости равновесного “поля” межмолекулярного взаимодействия, на что расходуется часть свободной энергии dF слоев жидкости. Диссипация свободной энергии слоев жидкости, очевидно, обусловлена наличием сил вязкого трения, и величину dF можно рассматривать и как величину работы сил f_η вязкого трения. Тогда величина dF может быть связана с напряжением p сил вязкого трения очевидным соотношением $\frac{dF}{dSdr} = p$, где dr – эффективный пространственный параметр деформации равновесного “поля” межмолекулярного взаимодействия. Отсюда, в соответствии с уравнением Ньютона, следует что $\frac{dF}{dSdr} = \eta \frac{dv}{dz}$. Для течения Куэтта градиент $\frac{dv}{dz}$ скорости перемещения слоев жидкости можно представить как $\frac{dv}{dz} = \frac{dx}{dt dz}$, где dt – интервал времени, за который относительное смещение соприкасающихся слоев жидкости равно dx . Отсюда коэффициент вязкости определится как

$$\eta = \left(\frac{dF}{dSdr} \right) \left(\frac{dt}{dx} \right) dz. \quad (3)$$

Поскольку жидкость, как и любая молекулярная система, является дискретной средой, то пространственные перемещения dx можно определять в величинах трансляционного скачка δ , а интервалы времени dt – в интервалах времени τ оседлой жизни молекул как $dt = v\tau$, где v – среднее число трансляционных скачков молекул жидкости за время dt .

Величина $\frac{dF}{dSdr}$ представляет собой напряжение сдвига, приложенное к молекулам единицы поверхности выделенного слоя со стороны молекул соприкасающихся слоев. Поскольку это напряжение в нашем предположении приводит только к “упругой” деформации равновесного поля межмолекулярных взаимодействий, без их “разрыва”, то очевидно, что $dr \leq \delta$. Отсюда для усредненного значения напряжения сдвига можно записать выражение $\left\langle \left(\frac{dF}{dSdr} \right) \right\rangle \sim \frac{n_s \xi(r)}{\delta}$, где n_s – как и прежде, число частиц единицы поверхности выделенного слоя, а $\xi(r)$ – средняя, удельная на одну частицу элемента слоя dS , свободная энергия деформации равновесного “поля” межмолекулярного взаимодействия. Очевидно, среднее значение величины $\left\langle \left(\frac{dt}{dx} \right) dz \right\rangle \sim \frac{\tau}{\delta} \delta_z$. Таким образом, для коэффициента вязкости в соответствии с (3) получаем выражение $\eta \sim (n_s \xi(r) \tau / \delta^2) \delta_z$. Поскольку величина δ^2/τ соответствует определению коэффициента самодиффузии, то, естественно, $\delta^2/\tau \sim D_s$. Таким образом, коэффициент вязкости определится как $\eta \sim n_s \xi(r) \delta / D_s$. Если полагать $n_s \xi(r) = \alpha \sigma$, то с точностью до постоянного множителя выражение $\eta \sim n_s \xi(r) \delta / D_s$ совпадает с выражением (2).

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В выражении (2) непосредственно измеренными могут быть величины коэффициента динамической вязкости η , коэффициента поверхностного натяжения σ , коэффициента самодиффузии молекул D_s и плотности ρ жидкости. Значения величин η , σ и ρ при различной температуре для большинства жидкостей хорошо известны и табулированы [11]. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии различных молекулярных жидкостей были измерены нами методами ЯМР с градиентом магнитного поля [12]. Величины коэффициентов самодиффузии D_s молекул ряда жидкостей, полученных при различных температурах, представлены в табл. 1.

Поскольку параметр $\delta = \delta(t)$ в выражении (2) имеет смысл некоторого эффективного межмо-

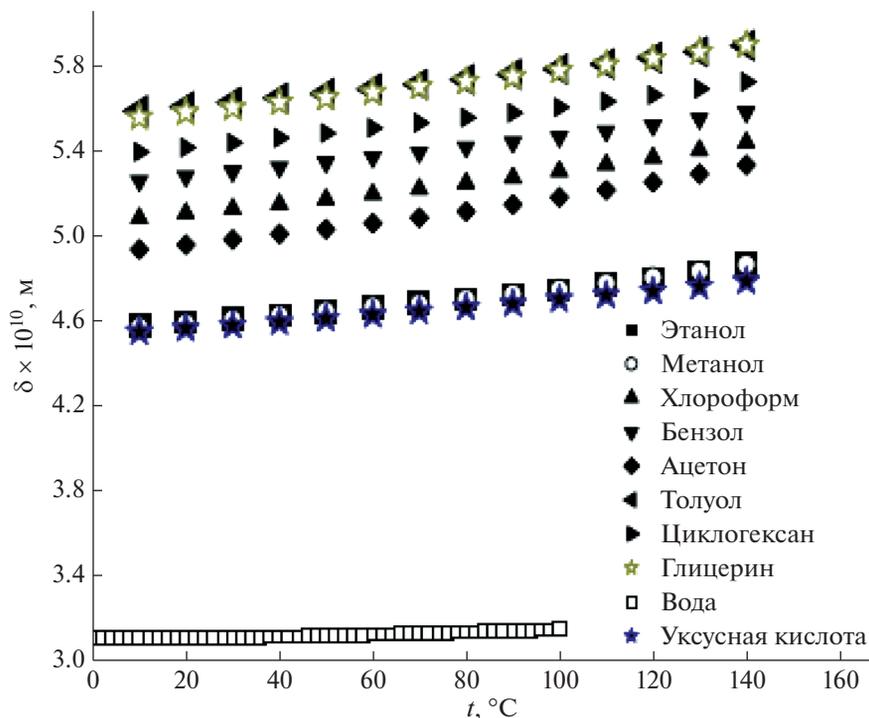


Рис. 2. Температурные зависимости параметра $\delta(t)$ ряда жидкостей.

лекулярного расстояния, пропорционального размеру молекул, определить температурную зависимость $\delta(t)$ можно, воспользовавшись соотношением $\delta(t) = \left(\frac{\mu}{\rho(t)N_A} \right)^{1/3}$, где μ – масса моля, а N_A – число Авогадро. На рис. 2 представлены температурные зависимости параметра $\delta(t)$ для жидкостей, указанных в табл. 1.

Представленные на рис. 2 зависимости $\delta(t)$ хорошо аппроксимируются полиномом $\delta_0(1 + \beta_\delta t + \lambda t^2)$, где β_δ имеет значения в пределах $(3-4) \times 10^{-4}$, а γ – в пределах $(0.1-1.5) \times 10^{-6}$. Значения δ_0 для рассматриваемых жидкостей, имеющие смысл эффективного размера молекул при $t = 0^\circ\text{C}$, представлены в табл. 2. Пренебрегая, ввиду малости, квадратичным членом в температурной зависимости $\delta(t)$, температурную зависимость коэффициента динамической вязкости $\eta(t)$, можно аппроксимировать выражением

$$\eta(t) = C \frac{\alpha \sigma(t) \delta_0 (1 + \beta t)}{D_S(t)}. \quad (4)$$

Подгоночными параметрами такой аппроксимации являются только два параметра, а именно β и $\chi = C\alpha$.

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента динамической вязкости $\eta(t)$ для ряда молекулярных жидкостей различной

физико-химической природы и рассчитанные по выражению (4) коэффициенты вязкости η_R . На этом же рисунке показаны температурные зависимости коэффициентов $\sigma(t)$ и $D_S(t)$.

Как следует из приведенных на рис. 3 зависимостей, рассчитанные значения коэффициента вязкости η_R вполне соответствуют реальным значениям $\eta(t)$ для всех рассмотренных жидкостей. Важным результатом проведенной аппроксимации нужно полагать то, что не потребовалось для наилучшего соответствия рассчитываемых значений η_R экспериментальным значениям $\eta(t)$ введения каких-то дополнительных величин или функций. Значения подгоночных параметров β и $\chi = C\alpha$, полученные при аппроксимации зависимостей $\eta(t)$, суммированы в табл. 2. Там же представлены значения стерического параметра δ_0 для рассмотренных жидкостей.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Очевидно, численные значения подгоночных параметров β и $\chi = C\alpha$ нуждаются в дополнительном обсуждении. В первую очередь отметим, что значения β , полученные из условия наилучшего приближения η_R к действительным значениям коэффициента динамической вязкости η в рассматриваемом диапазоне температуры, отличаются от значений β_δ в полиномиальной ап-

Таблица 1. D_S молекул ряда жидкостей при различной температуре

Вода					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
0	1.09	45	3.58	90	7.58
5	1.30	50	3.97	95	8.33
10	1.52	55	4.36	100	9.15
15	1.75	60	4.76	105	9.95
20	2.00	65	5.17	110	10.75
25	2.25	70	5.57	115	11.55
30	2.55	75	5.99	120	12.37
35	2.88	80	6.45	125	13.18
40	3.21	85	6.97	130	14.00
Ацетон					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
0	3.33	30	4.95	60	7.03
10	3.65	35	5.27	70	8.00
20	4.30	40	5.60	80	9.15
25	4.63	50	6.26	—	—
Бензол					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
0	1.34	25	2.23	60	3.84
4	1.49	30	2.44	70	4.38
5.5	1.52	35	2.66	80	4.96
10	1.68	40	2.89	90	5.84
15	1.86	45	3.13	100	6.74
20	2.02	50	3.35	—	—
Метанол					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
15	1.93	40	2.94	65	4.23
20	2.01	45	3.11	70	4.69
25	2.25	50	3.40	75	4.90
30	2.41	55	3.66	80	5.47
35	2.63	60	4.22	95	6.71
Этанол					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
0	0.57	30	1.23	70	2.28
5	0.66	35	1.37	80	3.48
10	0.76	40	1.51	90	4.23
20	0.98	50	1.85	—	—
25	1.10	60	2.27	—	—

Таблица 1. Окончание

Хлороформ					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
25	2.83	45	3.96	65	4.84
30	3.16	50	4.11	70	5.19
35	3.38	55	4.32	—	—
40	3.69	60	4.64	—	—
Толуол					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
25	2.42	50	3.38	80	4.71
30	2.59	60	3.96	90	5.28
40	2.94	70	4.31	—	—
Циклогексан					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
25.6	1.43	50	2.28	80	3.73
30	1.56	60.4	2.76	90	4.28
40	1.91	70	3.22	—	—
Глицерин					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
22	2.5516	42	11.37	62	38.046
27	3.74	47	15.68	67	48.76
32	5.5588	52	21.5	—	—
37	8.018	57	28.67	—	—

Таблица 2. Значения подгоночных параметров β и χ и параметра δ_0

Параметр	Ацетон	Бензол	Толуол	Циклогексан	Хлороформ	Уксусная кислота	Этанол	Метанол	Глицерин	Вода
$\delta_0 \times 10^{10} \text{ м}$	4.916	5.5245	5.57	5.383	5.07	4.54	4.567	4.56	5.54	3.104
β	0.011	0.012	0.012	0.017	0.016	0.011	0.013	0.009	0.0008	0.006
χ	0.1	0.067	0.067	0.067	0.085	0.067	0.09	0.1	0.10	0.09

проксимации температурных зависимостей $\delta(t)$. С другой стороны, значения δ_0 неплохо согласуются со значениями равновесных расстояний между молекулами для потенциала (6–12) Леннарда-Джонса. Следует отметить и некоторую закономерность в значениях подгоночного параметра β в зависимости от молекулярной массы μ молекул жидкости. Такая зависимость представлена на рис. 4а, где $[\mu] = \text{г/моль}$.

Более явная зависимость от молекулярной массы наблюдается для подгоночного параметра $\chi \sim \alpha$, где α — параметр “внутреннего натяжения” жидкости. Эта зависимость представлена на рис. 4б. Как видим, значения параметра χ распределяются в окрестности двух значений, различающихся в 1.4 раза. Причем большие значения χ , а, следовательно, и α , соответствуют жидкостям, молекулы которых могут образовывать ассоциаты (так

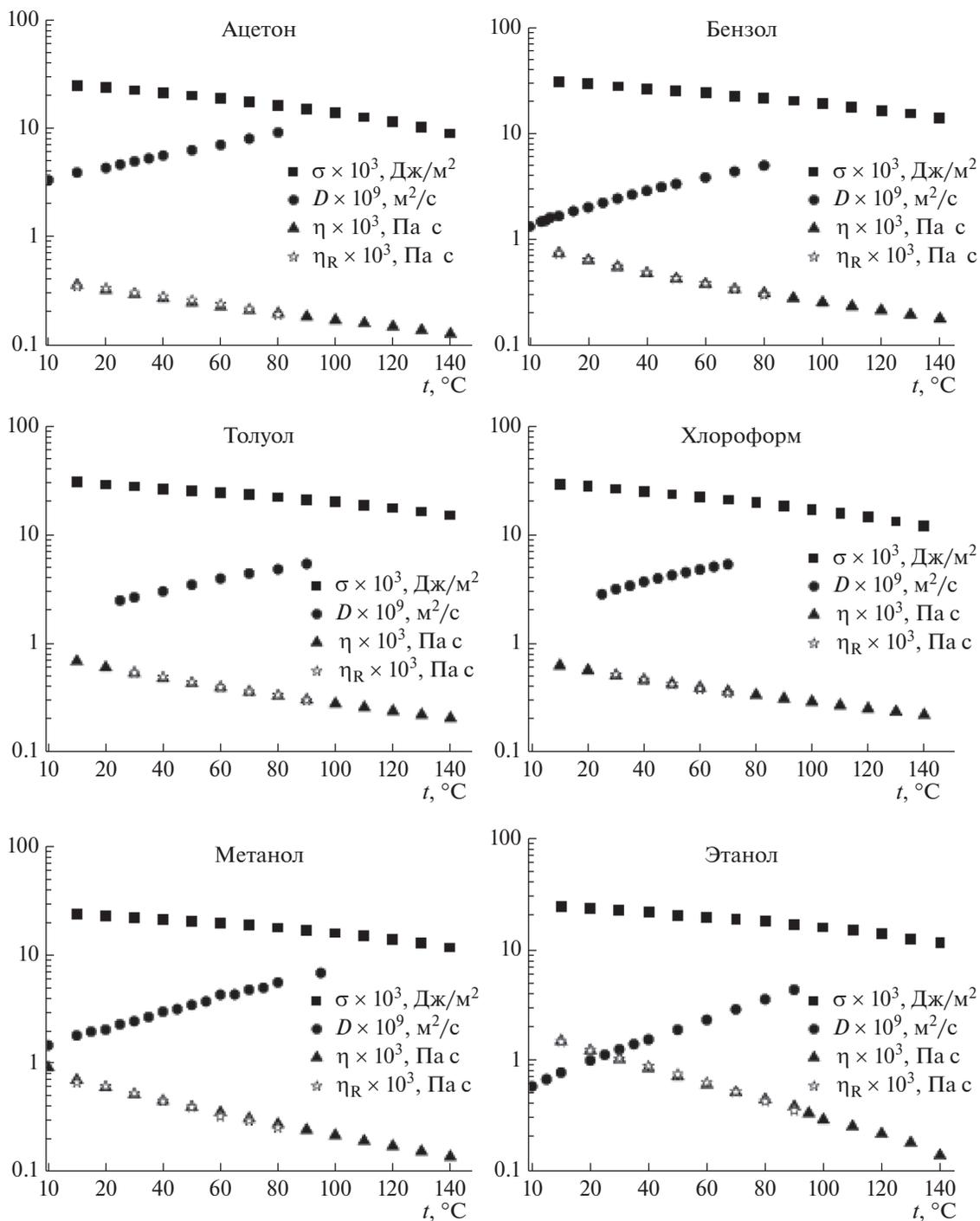


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента динамической вязкости $\eta(t)$, коэффициента поверхностного натяжения $\sigma(t)$ и коэффициента самодиффузии $D_s(t)$ и рассчитанные коэффициенты вязкости η_R для ряда молекулярных жидкостей. Значения η и σ при различной температуре взяты из [11]. Логарифмическая шкала по оси ординат использована для удобства представления данных.

называемые ассоциативные жидкости), а именно воде, спиртам, хлороформу и ацетону. Другой группе значений χ соответствуют так называемые “быстрые жидкости”, а именно: бензол, толуол, циклогексан, а также уксусная кислота, которая

может образовывать ассоциаты только из двух молекул. Такая особенность в значениях параметра χ может восприниматься как аргумент в поддержку представленного подхода к интерпретации вязкого течения жидкостей. Не определен-

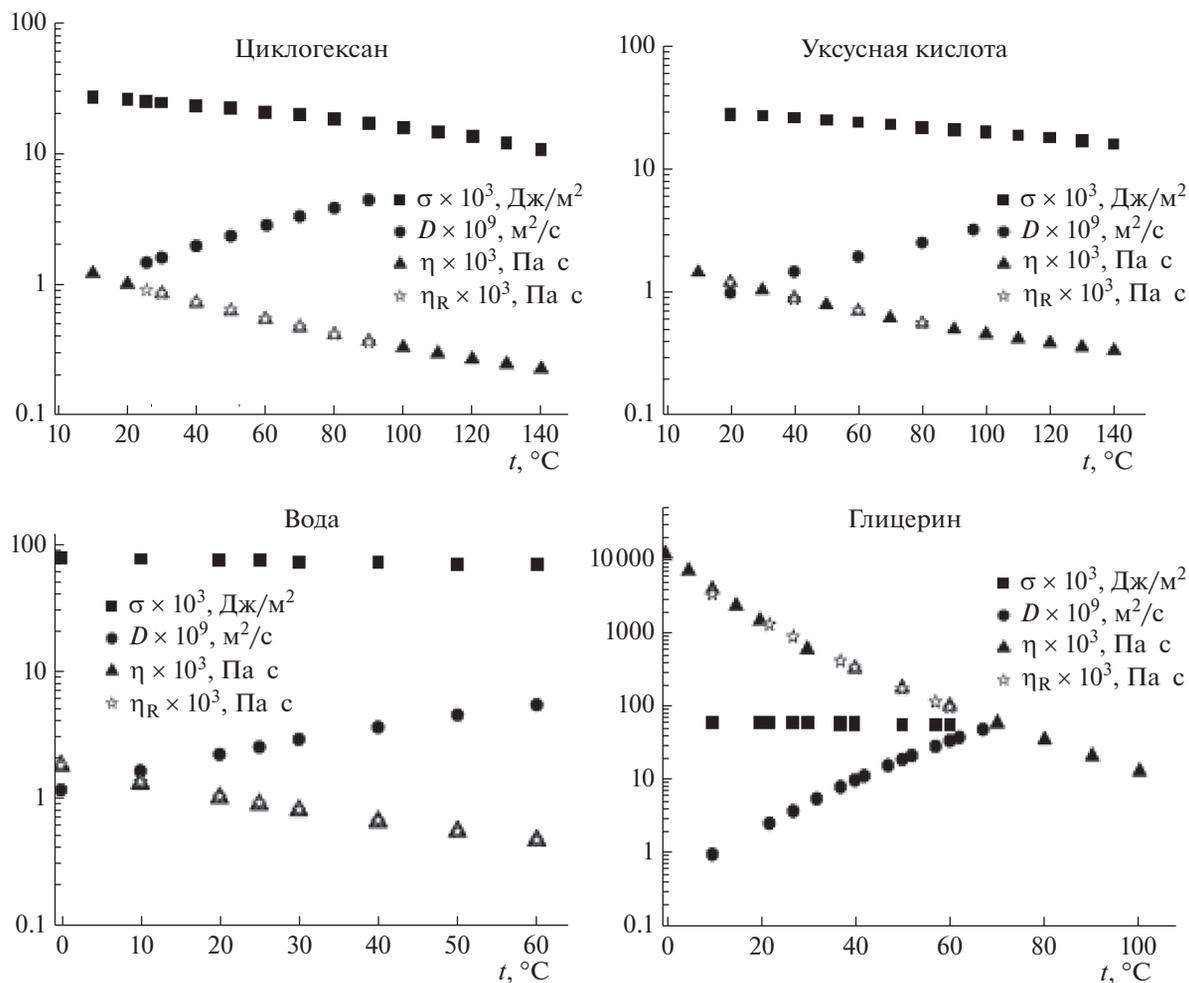


Рис. 3. Окончание

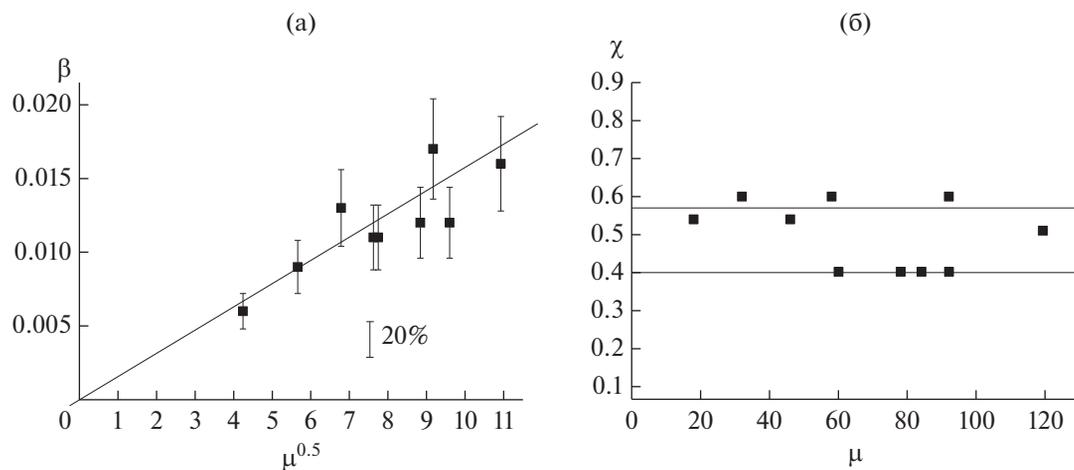


Рис. 4. Значения подгоночных параметров β (а) и χ (б) выражения (4) в зависимости от молекулярной массы μ жидкостей.

ным в рамках предложенного подхода остается постоянный множитель C в величине χ , а, следовательно, и параметр α . Единственное предположение, которое можно сделать, это то, что поскольку мы полагали пропорциональность величин $\delta^2/\tau \sim D_s$, а коэффициент самодиффузии

определяется параметрами δ и τ как $D_s = \frac{\delta^2}{6\tau}$ [4],

то множитель C можно полагать равным как $1/2$, так и $1/6$. В этом случае коэффициент α , определяющий относительную избыточную свободную энергию слоев ламинарного течения, определится как $\alpha = 2\chi$ или $\alpha = 6\chi$. Однако это не меняет ничего в принципе и не противоречит условию $\alpha < 1$.

Авторы работы надеются, что представленные результаты будут способствовать развитию теории вязкого течения жидкостей. Более того, поскольку коэффициенты самодиффузии и поверхностного натяжения растворов зависят концентрации, выражение (4) позволит адекватно интерпретировать концентрационные зависимости коэффициентов вязкости растворов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реология. Теория и приложения / Под ред. Эйриха Ф. М.: Изд. иностр. лит., 1962.
2. Фишер И.З. // Успехи физ. наук. 1962. Т. 76. С. 499.
3. Iyon J. La theorie statistique des fluides et l'equation d'etat. Paris, 1935.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
5. Simha R. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 202.
6. Sevriugin V.A., Loskutov V.V., Zhuravlyova N.E. // Appl. Magn. Reson. 2005. V. 29. P. 523.
7. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.: Госхимиздат, 1950.
8. Биргоф Г. Гидродинамика. М.: Изд. иностр. лит., 1963.
9. Green H.S. The Molecular Theory of Fluids. New York: Interscience, 1952.
10. Rowlinson J.S., Widom B. Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982.
11. Бобылёв В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004.
12. Tanner J.E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 2523.

ЗАВИСЯЩЕЕ ОТ ВРЕМЕНИ МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ВОДЫ И ЧАСТИЦ CuO , Al_2O_3 И TiO_2 ВДОЛЬ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПРОНИЦАЕМОЙ РАСТЯГИВАЮЩЕЙСЯ ПОВЕРХНОСТИ

© 2021 г. Sharad Sinha¹, А. Н. Филиппов², *

¹Department of Mathematics, University of Rajasthan,
Jaipur-302004, India

²Кафедра высшей математики, Губкинский университет,
Ленинский проспект, 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 17.03.2021 г.

Исследовано зависящее от времени магнитогидродинамическое течение вязких несжимаемых наножидкостей на основе воды и частиц CuO , Al_2O_3 и TiO_2 вдоль вертикальной проницаемой (за счет пористости) растягивающейся поверхности в присутствии внешнего магнитного поля, теплового излучения и вязкой диссипации. Математическая постановка задачи представляет собой сильно нелинейные связанные дифференциальные уравнения в частных производных. Для получения решения эти уравнения сначала преобразуются в обыкновенные дифференциальные уравнения с помощью подходящего преобразования Ли, а затем находится численное решение полученной системы уравнений. Численные результаты сопоставляются с результатами предыдущих исследований других авторов. Сравнительное исследование влияния различных параметров, таких как число Льюиса, отношение концентрационной и термической плавучестей, объемная доля твердой фазы в наножидкости, число Ричардсона, параметр излучения, параметр нестационарности, параметр проницаемости и других, на скорость, температуру и концентрацию наножидкостей проиллюстрировано с помощью графиков. Найдены и обсуждены коэффициенты поверхностного трения, числа Нуссельта и Шервуда на поверхности, а их численные значения представлены в виде таблиц.

DOI: 10.31857/S0023291221040121

1. ВВЕДЕНИЕ

Суспензия наноразмерных частиц металлов, оксидов, углеродных нанотрубок или карбидов в некоторой базовой жидкости, такой как этиленгликоль, масло или вода, называется наножидкостью. Наножидкости обладают свойством усиливать процесс теплопередачи, который имеет множество применений в машиностроении и промышленных технологиях. Идея повышения теплопроводности жидкостей путем диспергирования в них твердых наноразмерных частиц была впервые предложена в работе Чоя и др. [1]. Позже в работе [2] был проведен подробный теоретический анализ инерции, броуновской диффузии, диффузиофореза, термофореза и эффекта Магнуса для наножидкостей. Исследование естественной конвекции наножидкостей было продолжено в работах [3] и [4] для случаев горизонтальных концентрических колец и неглубокой полости

соответственно. Авторы объяснили влияние числа Рэлея в сочетании с теплопроводностью и объемной долей твердой фазы в наножидкости на характеристики теплопередачи. Впоследствии Хамад [5] учел влияние внешнего магнитного поля на течение и теплопередачу при естественной конвекции наножидкостей, а затем в работе [6] был исследован эффект нестационарности в случае смешанной конвекции. Термофорез и броуновское движение играют важную роль в изучении течения и температуры наножидкостей. Влияние этих явлений, связанных с выделением тепла, на течение наножидкости вблизи растягивающегося листа обсуждалось также в работе [7]. Позже многие авторы [8–10] расширили исследование течения наножидкостей, включив в него эффект излучения. В работе [11] был рассмотрен плоский канал с одной пористой стенкой и проанализировано магнитогидродинамическое (МГД)

течение наножидкости в нем. Решение было получено методом Галеркина, после чего авторы [11] пришли к выводу, что использование наножидкости на основе наночастиц меди и этиленгликоля дает максимальную скорость среди всех рассмотренных наножидкостей для различных моделей теплопроводности и динамической вязкости. После этого авторы [12] расширили свое исследование [10], рассмотрев течение с точкой торможения жидкости в пористой среде над растягивающимся/сжимающимся листом. В работе [13] было проведено сравнительное изучение зависящего от времени течения различных наножидкостей вдоль вертикальной проницаемой растягивающейся поверхности. Авторы с помощью численного счета показали, что среди всех рассмотренных наножидкостей поверхностное трение было максимальным для наножидкости CuO –вода и минимальным для наножидкости Al_2O_3 –вода. Гадам и Мореди [14] модифицировали упомянутую работу [12], учтя эффекты смешанной конвекции. Позже Хан и Азам [15] использовали наножидкость Карро и объяснили зависящий от времени механизм тепломассопереноса в потоке с помощью модели Буонджорно [2]. В дополнение к этому авторы работы [16] сделали попытку объяснить явление конвективного охлаждения наножидкостями на основе воды и частиц Al_2O_3 , TiO_2 и CuO . Недавно в статье [17] были применены дробные производные Капуто и Капуто–Фабрицио для анализа химической реакции и ньютоновских эффектов нагрева в МГД-потоке наножидкости. В нашей предыдущей работе [18] было исследовано влияние источника/поглотителя тепла на смешанное конвективное МГД-течение с точкой торможения вдоль вертикального растягивающегося листа.

Целью данной работы является анализ зависящего от времени МГД-течения наножидкостей CuO , Al_2O_3 , TiO_2 –вода по проницаемой вертикально растягивающейся поверхности с учетом процессов тепло- и массообмена. При сравнительном изучении этих наножидкостей кроме растяжения поверхности учитывается влияние вязкой диссипации, излучения, смешанной конвекции и других явлений.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим нестационарное двумерное смешанно-конвективное ламинарное МГД-течение вязкой несжимаемой наножидкости вдоль растягивающейся поверхности. Предполагается, что поверхность проницаема вследствие ее пористо-

сти. Поверхность берется вдоль оси x , ось y нормальна к ней, а внешнее зависящее от времени магнитное поле напряженности B прикладывается в направлении оси y . Компоненты скорости в направлениях x и y равны u и v соответственно. Потоки жидкости, тепла и массы считаются установившимися в течение времени $t < 0$. С использованием приведенных выше предположений уравнения неразрывности, импульса, энергии и конвективной диффузии задаются следующим образом (см. [7, 9, 15]):

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = & \frac{\mu_{nf}}{\rho_{nf}} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + g \frac{(\rho\beta_t)_{nf}}{\rho_{nf}} (T - T_\infty) + \\ & + g \frac{(\rho\beta_c)_{nf}}{\rho_{nf}} (C - C_\infty) - \frac{\sigma}{\rho_{nf}} B^2 u - \frac{\mu_{nf}}{\rho_{nf}} \frac{u}{K_p}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = & \frac{\kappa_{nf}}{(\rho C_p)_{nf}} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\mu_{nf}}{(\rho C_p)_{nf}} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 - \\ & - \frac{1}{(\rho C_p)_{nf}} \frac{\partial q_r}{\partial y} + \frac{\sigma B^2 u^2}{(\rho C_p)_{nf}} + \\ & + \tau \left(D_B \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{D_T}{T_\infty} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 \right), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = D_B \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{D_T}{T_\infty} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, \quad (4)$$

где $(\beta_t)_{nf}$ и $(\beta_c)_{nf}$ являются коэффициентами теплового и концентрационного расширения соответственно, μ_{nf} и ρ_{nf} – вязкость и плотность наножидкости, K_p – проницаемость пористой среды, $B = B_0/\sqrt{1-ct}$ – внешнее магнитное поле, g – ускорение свободного падения, σ – электропроводность, κ_{nf} – эффективная теплопроводность, $(\rho C_p)_{nf}$ – теплоемкость, T и C – температура и концентрация наножидкости соответственно, D_B и D_T – броуновский и термодиффузионный коэффициенты, $\tau = (\rho C_p)_s/(\rho C_p)_f$ – отношение эффективной теплоемкости материала наночастиц к эффективной теплоемкости жидкой среды, T_∞ и C_∞ представляют температуру и концентрацию наножидкости вдали от проницаемой поверхности соответственно.

Параметры наножидкости задаются следующими формулами (см. [19]):

$$\left. \begin{aligned} \mu_{nf} &= \frac{\mu_f}{(1-\zeta)^{2.5}}, \quad (\rho\beta)_{nf} = (1-\zeta)(\rho\beta)_f + \zeta(\rho\beta)_s, \quad \rho_{nf} = (1-\zeta)\rho_f + \zeta\rho_s \\ (\rho C_p)_{nf} &= (1-\zeta)(\rho C_p)_f + \zeta(\rho C_p)_s, \quad \frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = \frac{(\kappa_s + 2\kappa_f) - 2\zeta(\kappa_f - \kappa_s)}{(\kappa_s + 2\kappa_f) + \zeta(\kappa_f - \kappa_s)} \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

где объемная доля твердой фазы в наножидкости обозначена как ζ , и для обычных ньютоновских жидкостей ее значение лежит в диапазоне от 0 до 0.2. Характеристики жидкой и твердой фаз обозначаются нижними индексами “f” и “s” соответственно. В табл. 1 приведены теплофизические

свойства наножидкостей (см. [3, 4, 6]). В настоящем исследовании аппроксимация для κ_{nf} ограничена сферическими наночастицами.

Граничные условия для физической задачи имеют вид (см. [6, 13]):

$$\left. \begin{aligned} u &= U_w(x,t) = \frac{ax}{1-ct}, \quad v = v_w(t) = \frac{v_0}{\sqrt{1-ct}}, \quad T = T_w(x,t) = T_\infty + \frac{bx}{(1-ct)^2}, \\ C &= C_w(x,t) = C_\infty + \frac{dx}{(1-ct)^2}, \\ u &\rightarrow 0, \quad T \rightarrow T_\infty, \quad C \rightarrow C_\infty, \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{при } y = 0 \\ \text{при } y \rightarrow \infty \end{array}, \quad (6)$$

где $u = U_w(x,t)$ есть скорость растяжения поверхности а $v_w(t)$ – скорость массопереноса (фильтрации) через растягивающуюся поверхность, $C_w(x,t)$ и $T_w(x,t)$ – поверхностные концентрация и температура соответственно. Здесь a и c – положительные константы, имеющие размерность обратного времени и $1 - ct > 0$. Постоянные b и d имеют размерности температура/длина и концентрация/длина соответственно.

В диффузионном приближении Росселанда излучательный тепловой поток задается формулой $q_r = -\frac{4\sigma_s}{3k^*} \frac{\partial T^4}{\partial y}$, где k^* и σ_s являются средним коэффициентом поглощения Росселанда и постоянной Стефана–Больцмана соответственно. Здесь градиент температуры в потоке считается достаточно малым, так что T^4 выражается как линейная функция T , т.е. $T^4 \cong 4T_\infty^3 T - 3T_\infty^4$. Следова-

тельно, градиент излучательного теплового потока становится равным $\frac{\partial q_r}{\partial y} = -\frac{16\sigma_s T_\infty^3}{3k^*} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$. Поэтому уравнение энергии (3) сводится к следующему:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} &= \frac{\kappa_{nf}}{(\rho C_p)_{nf}} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\mu_{nf}}{(\rho C_p)_{nf}} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \\ &+ \frac{1}{(\rho C_p)_{nf}} \frac{16\sigma_s T_\infty^3}{3k^*} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\sigma B^2 u^2}{(\rho C_p)_{nf}} + \\ &+ \tau \left(D_B \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{D_T}{T_\infty} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 \right). \end{aligned} \quad (7)$$

3. МЕТОД РЕШЕНИЯ И ЕГО ВАЛИДАЦИЯ

Чтобы получить решение уравнений (1), (2), (4) и (7) с граничными условиями (6), будем использовать следующее преобразование Ли (см. [6, 13]):

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \left(\frac{a}{v_f(1-ct)} \right)^{1/2} y, \quad \psi = \left(\frac{v_f a}{1-ct} \right)^{1/2} x f(\eta), \quad \theta(\eta) = \frac{T - T_\infty}{T_w - T_\infty}, \quad \phi(\eta) = \frac{C - C_\infty}{C_w - C_\infty}, \\ u &= \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad M = \frac{\sigma B_0^2}{\rho_f a}, \quad K = \frac{K_p a}{v_f(1-ct)}, \quad Pr = \frac{v_f}{\kappa_f / (\rho C_p)_f}, \quad R = \frac{16 \sigma_s T_\infty^3}{3 k^* \kappa_{nf}}, \\ Ri &= g(\beta_t)_f \frac{b}{a^2}, \quad Ec = \frac{a^2 x}{b(C_p)_f}, \quad Nb = \frac{\tau D_B (C_w - C_\infty)}{v_f}, \quad Nt = \frac{\tau D_t (T_w - T_\infty)}{T_\infty v_f}, \quad A = c/a, \\ Le &= \frac{\alpha}{D_B} = \frac{\kappa_{nf}}{(\rho C_p)_{nf} D_B}, \quad \xi = \left(1 - \zeta + \zeta \frac{(\rho\beta_c)_s}{(\rho\beta_c)_f} \right) \beta_c d / \left(1 - \zeta + \zeta \frac{(\rho\beta_t)_s}{(\rho\beta_t)_f} \right) \beta_t b \end{aligned} \right\}. \quad (8)$$

Таблица 1. Теплофизические свойства базовой жидкости и различных наночастиц

Параметр	Вода	CuO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
C_p , Дж/(кг К)	4179	531.8	765	686.2
ρ , кг/м ³	997.1	6320	3970	4250
κ , Вт/(м К)	0.613	76.5	40	8.9538
$\beta \times 10^{-5}$, К ⁻¹	21	1.8	0.85	0.9

При этом уравнение неразрывности автоматически удовлетворяется, а уравнения импульса, энергии и конвективной диффузии приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(1-\zeta)^{2.5}} f''''(\eta) - \left(1 - \zeta + \zeta \frac{\rho_s}{\rho_f}\right) \times \\ & \times \left((f'(\eta))^2 - f(\eta) f''(\eta) + A \left(f'(\eta) + \frac{\eta}{2} f''(\eta) \right) \right) - \\ & - M f'(\eta) + \left(1 - \zeta + \zeta \frac{(\rho\beta_t)_s}{(\rho\beta_t)_f}\right) \text{Ri} (\theta(\eta) + \xi\phi(\eta)) - \\ & - \frac{1}{(1-\zeta)^{2.5}} \frac{f'(\eta)}{K} = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} f'(0) = 1, \quad f(0) = f_w = -\frac{V_0}{\sqrt{\nu_f a}}, \quad \theta(0) = 1, \quad \phi(0) = 1 \\ f'(\infty) = 0, \quad \theta(\infty) = 0, \quad \phi(\infty) = 0 \end{aligned} \right\}, \quad (12)$$

где f_w – безразмерный параметр, характеризующий скорость фильтрации.

Локальный поверхностный коэффициент трения, числа Нуссельта и Шервуда даются выражениями

$$\left. \begin{aligned} C_f &= \frac{2\tau_w}{\rho_f U_w^2} = \frac{2}{(1-\zeta)^{2.5}} \text{Re}_x^{-1/2} f''(0), \\ \text{Nu}_x &= \frac{q_w x}{\kappa_f (T_w - T_\infty)} = -\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} (1+R) \text{Re}_x^{1/2} \theta'(0), \\ \text{Sh}_x &= \frac{q_m x}{D_B (C_w - C_\infty)} = -\text{Re}_x^{1/2} \phi'(0) \end{aligned} \right\}, \quad (13)$$

где напряжение сдвига на стенке τ_w , тепловой поток q_w и поток массы q_m равны соответственно

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\text{Pr}} \left(\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} + R \right) \theta''(\eta) + \frac{1}{(1-\zeta)^{2.5}} \text{Ec} (f''(\eta))^2 + \\ & + M \text{Ec} (f'(\eta))^2 + \left(1 - \zeta + \zeta \frac{(\rho C_p)_s}{(\rho C_p)_f}\right) \times \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & \times \left(\begin{aligned} & N_b \theta'(\eta) \phi'(\eta) + N_t (\theta'(\eta))^2 + \\ & + f(\eta) \theta'(\eta) - f'(\eta) \theta(\eta) - \\ & - A \left(2\theta(\eta) + \frac{\eta}{2} \theta'(\eta) \right) \end{aligned} \right) = 0, \\ & \phi''(\eta) + \text{PrLe} \left(\frac{\kappa_f}{\kappa_{nf}} \right) \left(1 - \zeta + \zeta \frac{(\rho C_p)_s}{(\rho C_p)_f} \right) \times \\ & \times \left(\begin{aligned} & (f(\eta) \phi'(\eta) - f'(\eta) \phi(\eta)) - \\ & - \frac{A}{2} (\eta \phi'(\eta) + 4\phi(\eta)) \end{aligned} \right) + \frac{N_t}{N_b} \theta''(\eta) = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где производные по η обозначены штрихами, Pr – число Прандтля, R – параметр излучения, A – параметр нестационарности, K – параметр проницаемости, M – магнитный параметр, Ri – число Ричардсона (см. [10]), Ec – число Эккерта, Le – число Льюиса, N_t – термофоретический параметр, N_b – параметр броуновского движения, ξ – отношение концентрационной и термической плавучестей, ν_f – кинематическая вязкость. Для уточнения физической значимости числа Льюиса можно воспользоваться ссылками [7, 9, 15].

Соответствующие граничные условия сводятся к виду

$$\begin{aligned} \tau_w &= \mu_{nf} \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0}, \quad q_w = - \left(\kappa_{nf} + \frac{16\sigma_s T_\infty^3}{3k^*} \right) \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0}, \\ q_m &= -D_B \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} \end{aligned}$$

а $\text{Re}_x \left(= \frac{U_w x}{\nu_f} \right)$ представляет собой локальное число Рейнольдса.

Уравнения (9)–(11) являются сильно нелинейными связанными дифференциальными уравнениями с граничными условиями (12). Для численного решения этих уравнений используется метод Рунге–Кутты четвертого порядка в сочета-

Таблица 2. Сравнение численных значений $-\theta'(0)$ для различных значений параметра нестационарности, чисел Ричардсона и Прандтля при $Ec = Le = M = R = \xi = f_w = 0, K \gg 100, N_b = N_t \ll 0.001$ и $\zeta = 0.0$

A	Ri	Pr	Ishak et al. [21]	Madhy [6]	Grubka and Bobba [20]	Freidoonimehr et al. [13]	Данная работа
0.0	0.0	1.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.00000	1.00000
		3.0	1.9237	1.9237	1.9237	1.92368	1.92369
	2.0	1.0	1.1423	1.1423		1.14234	1.14233
		3.0	1.1853	1.1853		1.18529	1.18529
1.0	0.0		1.6820	1.6820		1.68199	1.68199
		1.0	1.7039	1.7039		1.70391	1.70391

нии с методом стрельбы. Для этого дифференциальные уравнения более высокого порядка с по-

мощью метода декомпозиции сводятся к системе дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\left. \begin{aligned}
 f_1' &= f_2, \\
 f_2' &= f_3, \\
 f_3' &= \frac{1}{X_1} \left(X_2 \left(f_2^2 - f_1 f_3 + A \left(f_2 + \frac{\eta}{2} f_3 \right) \right) + M f_2 - X_3 \text{Ri} (f_4 + \xi f_6) + \frac{X_1}{K} f_2 \right), \\
 f_4' &= f_5, \\
 f_5' &= \frac{-\text{Pr}}{(X_5 + R)} \left(X_1 \text{Ec} f_3^2 + M \text{Ec} f_2^2 + X_6 (N_b f_5 f_7 + N_t f_5^2 + f_1 f_5 - f_2 f_4) - A \left(2 f_4 + \frac{\eta}{2} f_5 \right) \right), \\
 f_6' &= f_7, \\
 f_7' &= -\text{PrLe} \frac{X_6}{X_5} \left(f_1 f_7 - f_2 f_6 - \frac{A}{2} (\eta f_7 + 4 f_6) \right) - \frac{N_t}{N_b} f_5'
 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

При этом соответствующие граничные условия приобретают вид

$$\left. \begin{aligned}
 f_1(0) &= f_w, \quad f_2(0) = 1, \quad f_4(0) = 1, \quad f_6(0) = 1, \\
 f_2(\infty) &= 0, \quad f_4(\infty) = 0, \quad f_6(\infty) = 0
 \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned}
 X_1 &= \frac{1}{(1 - \zeta)^{2.5}}, \quad X_2 = \left(1 - \zeta + \zeta \frac{\rho_s}{\rho_f} \right), \\
 X_3 &= \left(1 - \zeta + \zeta \frac{(\rho \beta_t)_s}{(\rho \beta_t)_f} \right), \quad X_4 = \left(1 - \zeta + \zeta \frac{(\rho \beta_c)_s}{(\rho \beta_c)_f} \right), \\
 X_5 &= \frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f}, \quad X_6 = \left(1 - \zeta + \zeta \frac{(\rho C_p)_s}{(\rho C_p)_f} \right).
 \end{aligned}$$

Для решения этих уравнений требуются значения $f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6$ и f_7 при $\eta = 0$. Так как в рассматриваемой задаче f_3, f_5 и f_7 не известны при $\eta = 0$, то, согласно методу стрельбы, первоначальные приближения для f_3, f_5 и f_7 принимаются равными s_1, s_2 и s_3 соответственно. Пошаговое интегрирование осуществляется с помощью программного обеспечения MATLAB. Для валида-

ции вычислительного метода локальные значения числа Нуссельта для наножидкостей (при значении $-\theta'(0)$ для чистой воды) сравнивались с данными Грубки и Боббы [20], Исхака и др. [21], Мадхи [6] и Фрейдонимехра и др. [13]. Из табл. 2 следует, что полученные нами результаты находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В этом разделе поведение скорости, температуры и концентрации наножидкостей на пористой растягивающейся поверхности в зависимости от различных физических параметров представлено на рис. 1–23. Полученные численные значения коэффициента поверхностного трения, числа Нуссельта и числа Шервуда для исследованных наножидкостей в зависимости от выбранных параметров представлены в табл. 3–5.

На рис. 1, 2 и 3 показано влияние параметра нестационарности на скорость, температуру и концентрацию наножидкости. Увеличение параметра нестационарности уменьшает скорость растяжения поверхности, что приводит к паде-

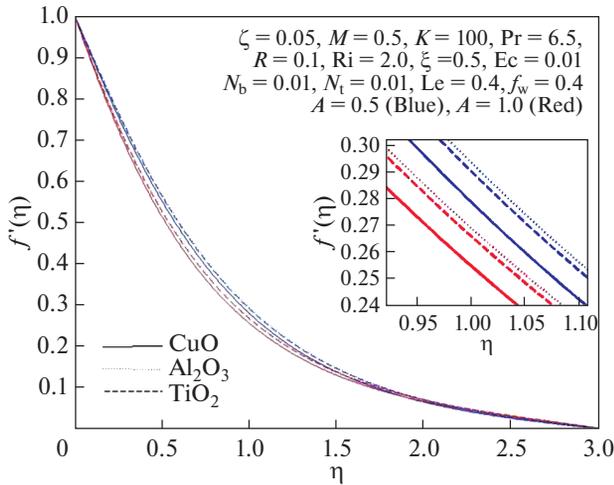


Рис. 1. Зависимости скорости от η для различных значений A .

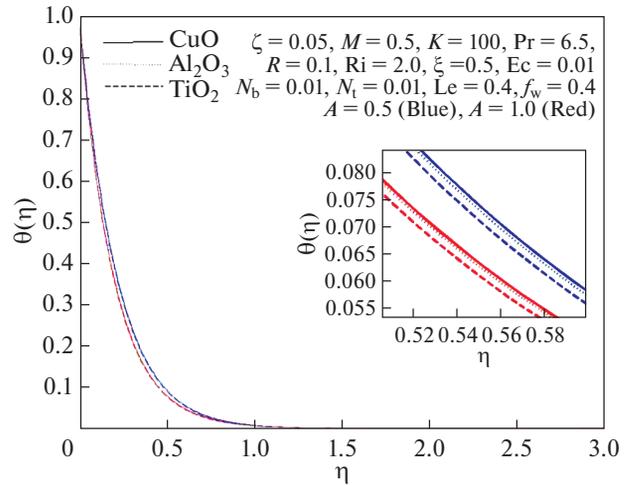


Рис. 2. Зависимости температуры от η для различных значений A .

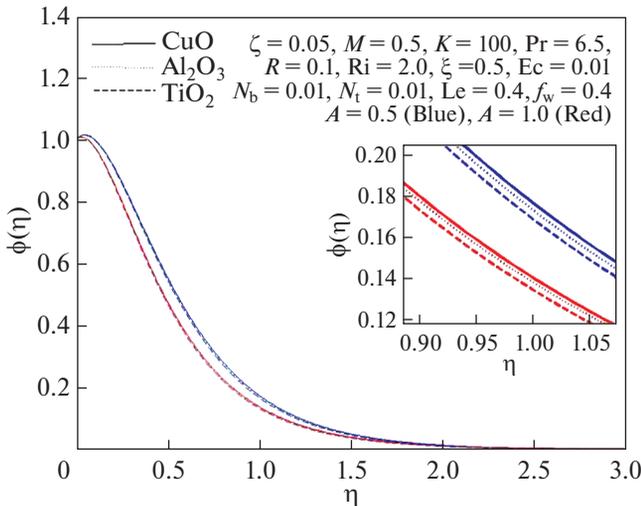


Рис. 3. Зависимости концентрации от η для различных значений A .

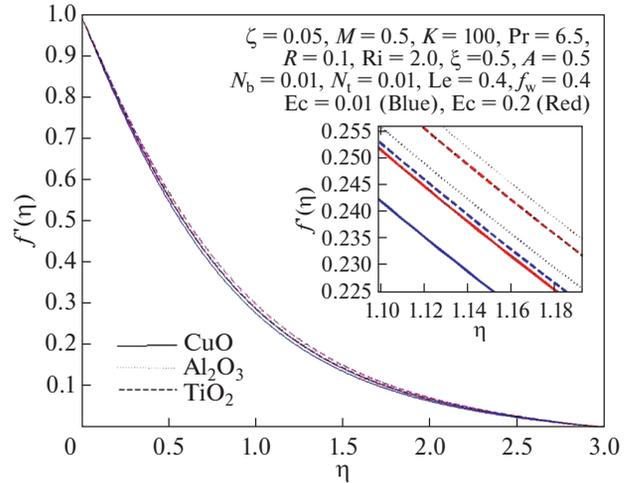


Рис. 4. Зависимости скорости от η для различных значений Ec .

нию скорости жидкости, температуры и концентрации. Эти эффекты вызывают уменьшение коэффициента поверхностного трения и увеличение чисел Нуссельта и Шервуда.

Рисунки 4 и 5 показывают, что скорость и температура наножидкости повышаются из-за тепла, генерируемого вязкой диссипацией. Рост числа Эккерта увеличивает скорость переноса энергии в наножидкость, что и приводит к росту ее скорости и температуры. Как следствие, растет коэффициент поверхностного трения, в то время как число Нуссельта уменьшается.

Повышение параметра проницаемости увеличивает скорость жидкости, поскольку имеет место обратное влияние этого параметра на темпе-

ратуру и концентрацию, как это видно на рис. 6, 7 и 8. Физическая причина, стоящая за этим явлением, заключается в том, что увеличение параметра проницаемости соответствует увеличению пористости, что приводит к возрастанию потока жидкости, в результате скорость увеличивается, а температура и концентрация наножидкости уменьшаются. Увеличение скорости вызывает большее поверхностное трение, уменьшение температуры и концентрации наножидкости, повышает разность температур и концентраций вблизи поверхности и ядре потока, поэтому скорость теплопереноса на поверхности увеличивается. Это приводит к увеличению коэффициента

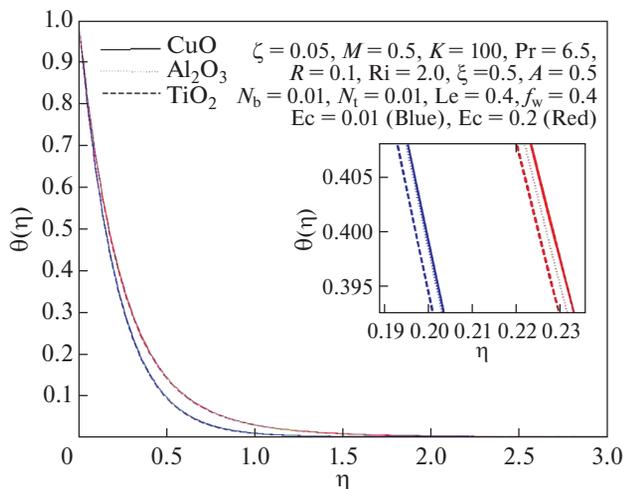


Рис. 5. Зависимости температуры от η для различных значений Ec .

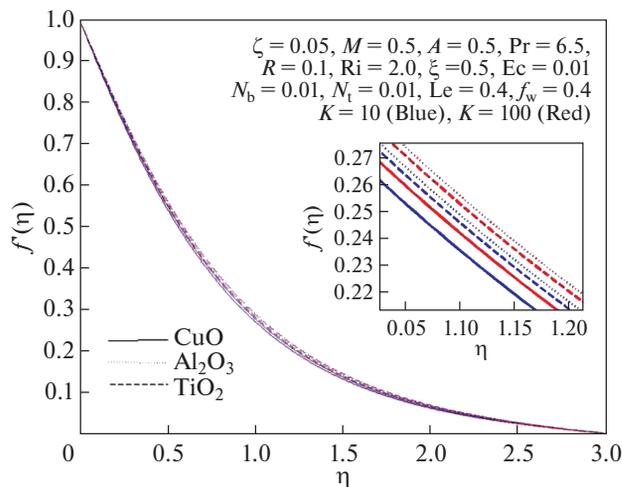


Рис. 6. Зависимости скорости от η для различных значений K .

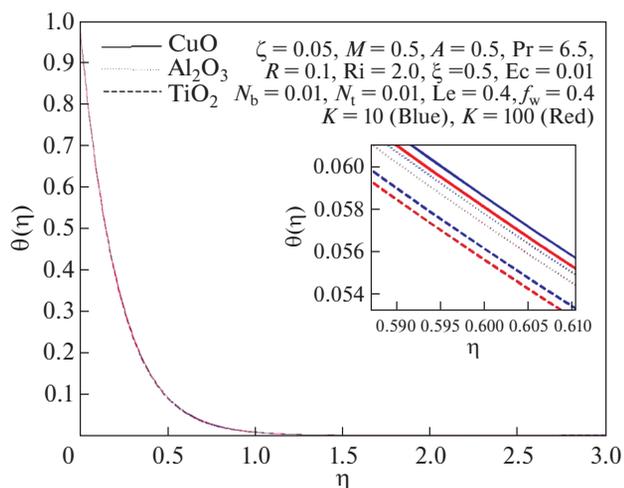


Рис. 7. Зависимости температуры от η для различных значений K .

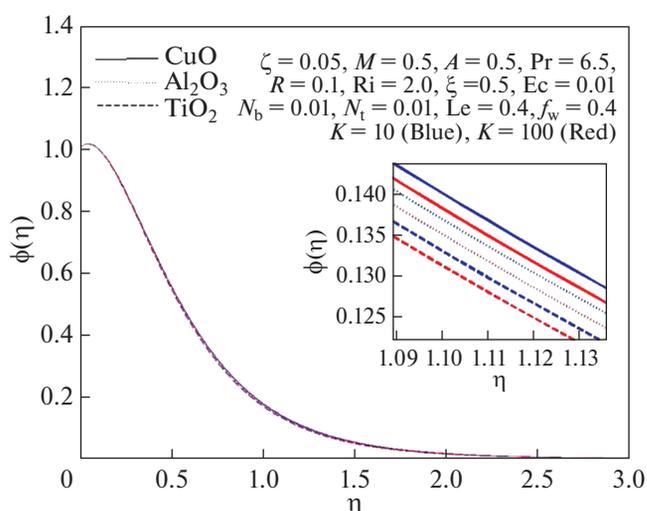


Рис. 8. Зависимости концентрации от η для различных значений K .

поверхностного трения, числа Нуссельта и числа Шервуда.

На рис. 9 и 10 показано, что увеличение числа Прандтля приводит к падению скорости и температуры жидкости, за счет чего уменьшается поверхностное трение, а число Нуссельта увеличивается, что согласуется с данными, приведенными в табл. 3 и 4 (см. ниже). При увеличении числа Прандтля проводимость жидкости падает, а вязкость увеличивается. Это приводит к падению скорости и температуры жидкости вблизи фильтрующей поверхности. Благодаря снижению скорости поверхностное трение уменьшается, а вследствие роста перепада температуры увеличивается число Нуссельта.

Рисунки 11, 12 и 13 показывают, что большее число Ричардсона приводит к большей скорости наножидкости и понижает ее температуру и концентрацию вблизи поверхности. Это происходит потому, что с увеличением числа Ричардсона уменьшается вязкость. В результате увеличивается скорость жидкости и из-за меньшего сопротивления потоку температура и концентрация снижаются. Увеличивающаяся скорость вызывает большее поверхностное трение, а рост разности температур и концентраций приводит к увеличению числа Нуссельта и числа Шервуда.

Увеличение числа Льюиса вызывает повышение температуры наножидкости и снижает ее концентрацию, что видно на рис. 14 и 15. Больше-

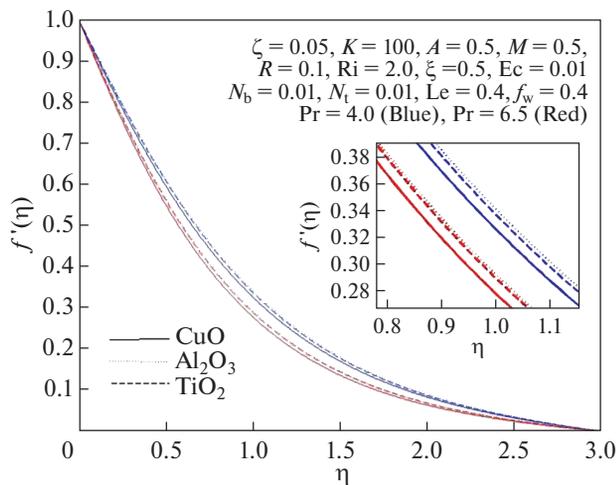


Рис. 9. Зависимости скорости от η для различных значений Pr .

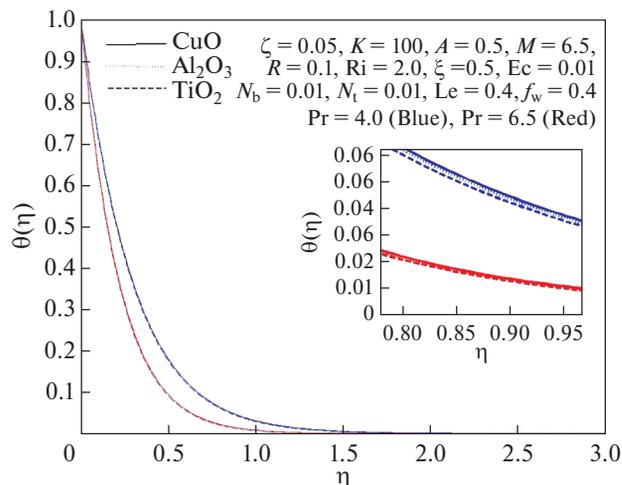


Рис. 10. Зависимости температуры от η для различных значений Pr .

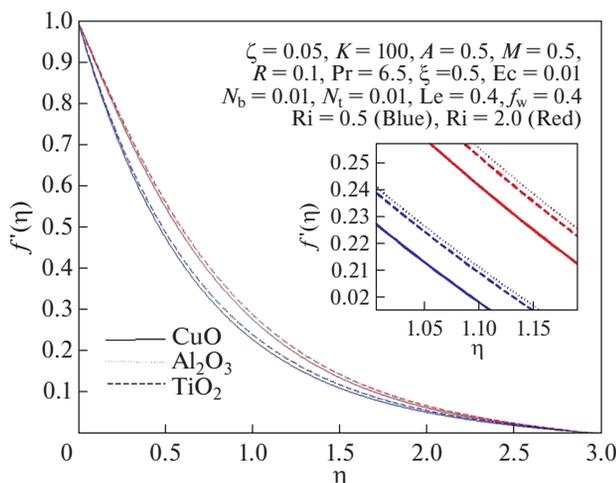


Рис. 11. Зависимости скорости от η для различных значений Ri .

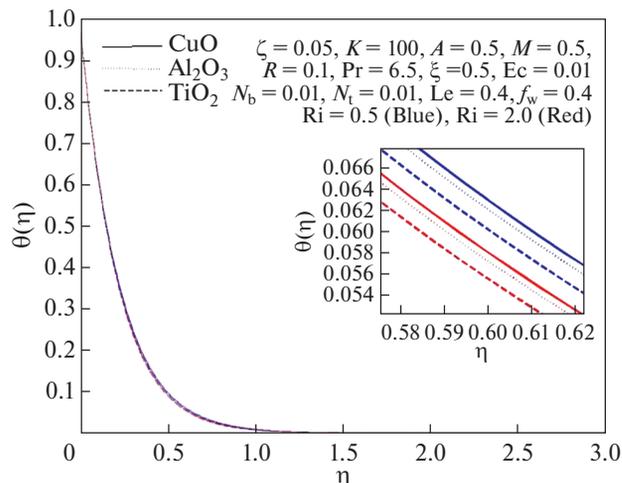


Рис. 12. Зависимости температуры от η для различных значений Ri .

му числу Льюиса соответствуют меньший коэффициент броуновской диффузии и больший коэффициент термодиффузии, что и приводит к указанным эффектам. Разница температур уменьшается из-за повышения температуры вблизи поверхности, и из-за этого уменьшается число Нуссельта. В то же время большая разность концентраций оказывает обратное влияние на число Шервуда — оно возрастает.

Из рис. 16 и 17 следует, что скорость и температура жидкости возрастают при увеличении параметра излучения, что соответствует большому количеству излучаемого тепла, потребляемого водной фазой наножидкости на нагреваемой поверхности. В результате увеличиваются скорость и температура текущей жидкости, что приводит к

увеличению коэффициента поверхностного трения и соответственно уменьшению числа Нуссельта.

На рис. 18, 19 и 20 показано, что скорость жидкости увеличивается, а ее температура и концентрация вблизи поверхности уменьшаются с ростом отношения концентрационной и термической плавающих. Эти эффекты дают более высокие значения коэффициента поверхностного трения, чисел Нуссельта и Шервуда.

На рис. 21, 22 и 23 показано, что при увеличении объемной доли твердой фазы в наножидкости вблизи фильтрующей поверхности температура и концентрация повышаются, а скорость уменьшается в случае наножидкости CuO—вода и увеличивается для наножидкостей Al₂O₃—вода и

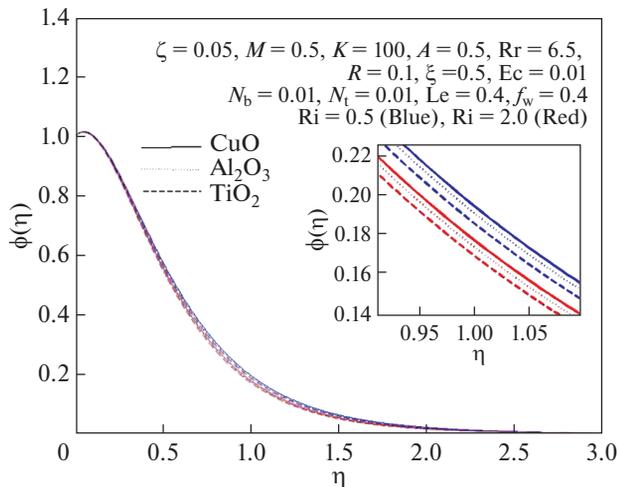


Рис. 13. Зависимости концентрации от η для различных значений Ri.

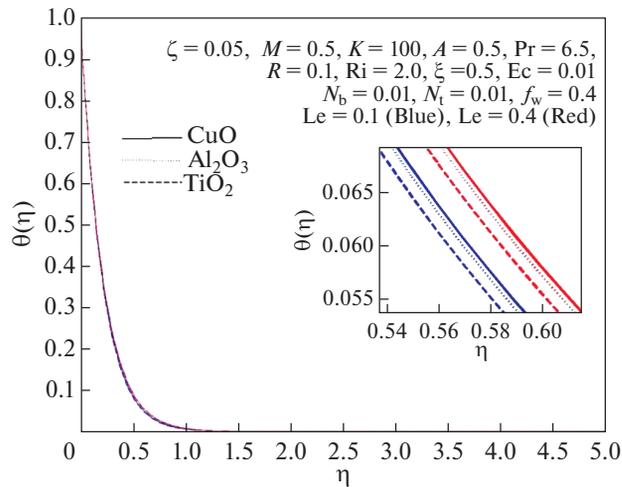


Рис. 14. Зависимости температуры от η для различных значений Le.

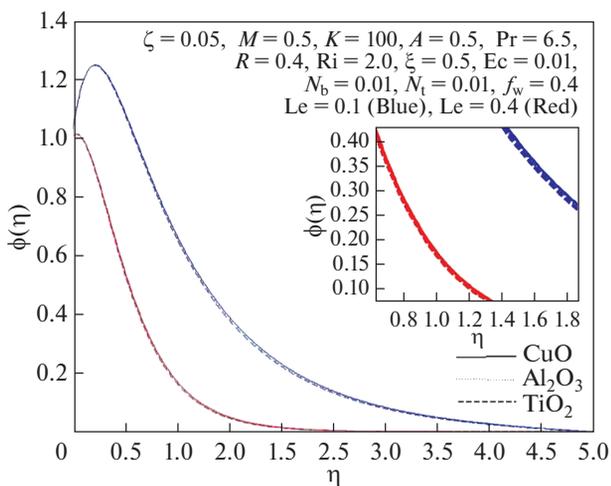


Рис. 15. Зависимости концентрации от η для различных значений Le.

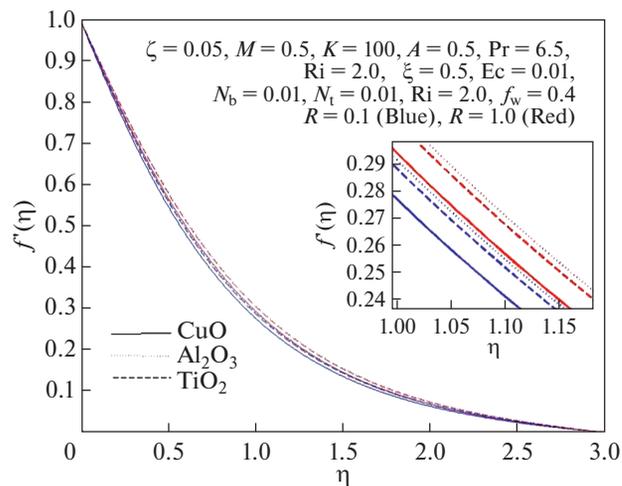


Рис. 16. Зависимости скорости от η для различных значений R.

TiO₂–вода. За счет увеличения объемной доли твердой фазы число Нуссельта уменьшается, а число Шервуда увеличивается. С физической точки зрения это объясняется тем, что теплопроводность наножидкости возрастает.

Таблица 1 показывает, что наночастицы Al₂O₃ имеет минимальную плотность, а CuO – максимальную. Вследствие этого различия в плотности наночастиц, как следует из приведенных выше рисунков, скорость максимальна для наножидкости Al₂O₃–вода и минимальна для наножидкости CuO–вода. Аналогично, CuO и TiO₂ имеют максимальную и минимальную теплопроводность соответственно. Поэтому температура наножид-

кости CuO–вода максимальна, а наножидкости TiO₂–вода – минимальна, как это видно на рис. 22.

Согласно данным табл. 3, коэффициент поверхностного трения $f''(0)$ растет за счет увеличения параметра проницаемости, параметра излучения, числа Ричардсона, отношения концентрационной и термической плавучеостей и числа Эккерта и уменьшается с увеличением числа Льюиса, числа Прандтля и параметра нестационарности. Также следует отметить, что выбор наночастиц Al₂O₃ приводит к максимальному значению коэффициента поверхностного трения, в то время как выбор наночастиц CuO дает минимальное его значение. Это объясняется тем, что, как отмечалось выше, CuO и Al₂O₃ имеют соот-

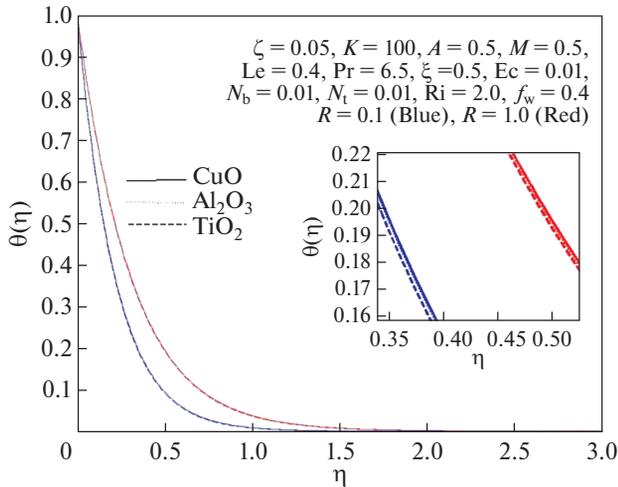


Рис. 17. Зависимости температуры от η для различных значений R .

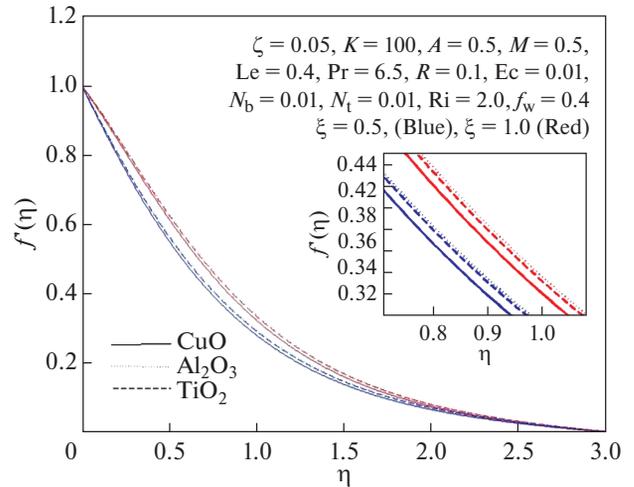


Рис. 18. Зависимости скорости от η для различных значений ξ .

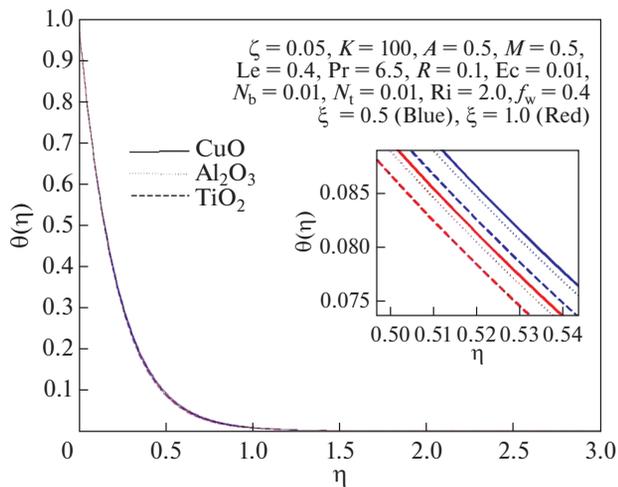


Рис. 19. Зависимости температуры от η для различных значений ζ .

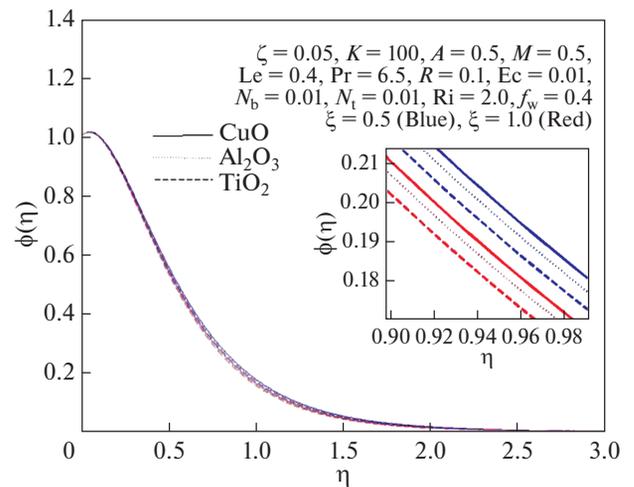


Рис. 20. Зависимости концентрации от η для различных значений ζ .

ответственно максимальное и минимальное значение плотности среди рассматриваемых типов наночастиц.

Из табл. 4 следует, что из-за увеличения параметра нестационарности, параметра проницаемости, числа Прандтля, числа Ричардсона и отношения концентрационной и термической плавучестей число Нуссельта $-\theta'(0)$ увеличивается, в то время как оно уменьшается с увеличением числа Эккерта, параметра излучения, объемной доли твердой фазы в наножидкости и числа Льюиса. Также видно, что число Нуссельта является максимальным для наножидкости TiO_2 -вода и минимальным для наножидкости CuO -вода. Это

происходит потому, что TiO_2 имеет наименьшую теплопроводность, а CuO – наибольшую из всех рассмотренных нами веществ.

Таблица 5 показывает, что увеличение параметра нестационарности, параметра проницаемости, параметра излучения, числа Ричардсона, отношения концентрационной и термической плавучестей, числа Эккерта или числа Льюиса приводит к увеличению числа Шервуда $-\phi'(0)$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование нестационарного магнитогиродинамического те-

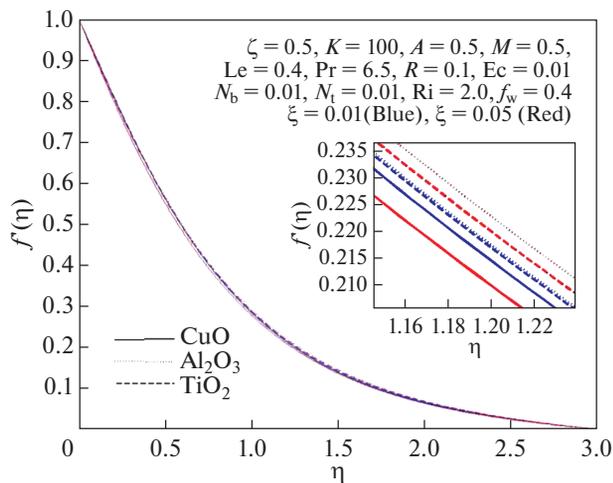


Рис. 21. Зависимости скорости от η для различных значений ζ .

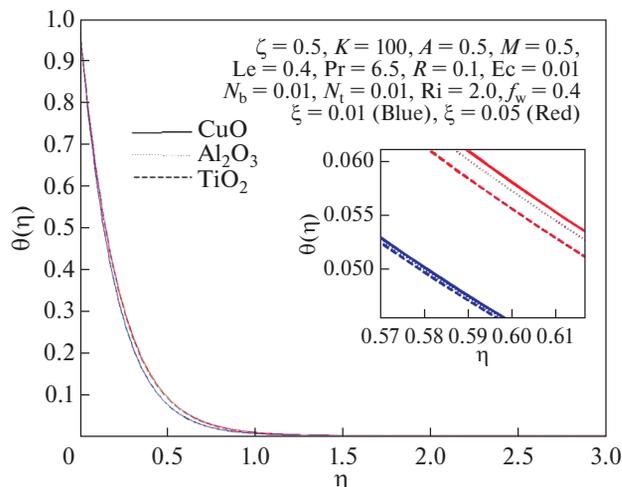


Рис. 22. Зависимости температуры от η для различных значений ζ .

чения наножидкостей на водной основе, содержащих частицы CuO, Al₂O₃ или TiO₂, около проницаемой вертикально растягивающейся поверхности. Исследовано влияние различных физических параметров на скорость наножидкости, температуру, концентрацию, коэффициент поверхностного трения, число Нуссельта и число Шервуда. На основании полученных результатов можно сделать следующие основные выводы, перечисленные ниже.

– Наножидкость CuO–вода имеет минимальные скорость и локальный коэффициент поверхностного трения, в то время как наножидкость Al₂O₃–вода имеет максимальные значения этих параметров.

– Скорость жидкости и локальный коэффициент поверхностного трения могут быть умень-

шены путем увеличения числа Льюиса, числа Прандтля или параметра нестационарности.

– Скорость теплопередачи может быть увеличена за счет использования наножидкости TiO₂–вода вместо наножидкостей CuO–вода или Al₂O₃–вода.

– Температура жидкости может быть понижена путем увеличения числа Ричардсона и параметра проницаемости или отношения концентрации и термической плавучестей.

– Число Шервуда является максимальным для наножидкости Al₂O₃–вода и минимальным для наножидкости CuO–вода.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

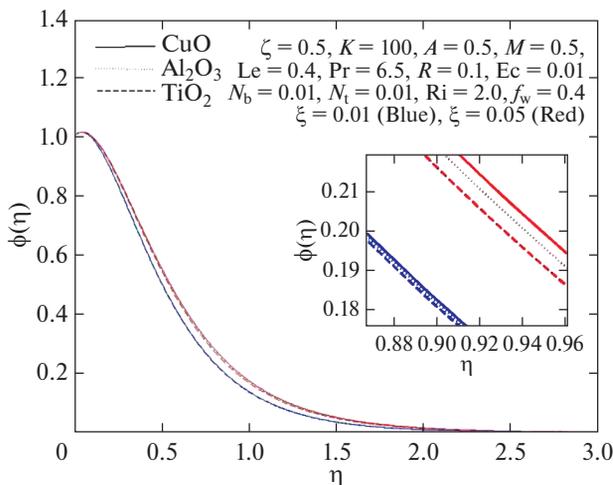


Рис. 23. Зависимости концентрации от η для различных значений ζ .

Таблица 3. Численные значения поверхностного коэффициента трения $f''(0)$ при различных значениях физических параметров и $M = 0.5$

ζ	A	K	Pr	R	Ri	ξ	Ec	Le	$f''(0)$		
									CuO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
0.01	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.9267	-0.9123	-0.9152
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0136	-0.9496	-0.9626
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0136	-0.9496	-0.9626
0.05	1.0	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.2100	-1.1362	-1.1500
0.05	0.5	10	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0473	-0.9844	-0.9972
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0136	-0.9496	-0.9626
0.05	0.5	100	4.0	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.8768	-0.8139	-0.8274
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0136	-0.9496	-0.9626
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0136	-0.9496	-0.9626
0.05	0.5	100	6.5	1.0	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.9477	-0.8839	-0.8964
0.05	0.5	100	6.5	0.1	0.5	0.5	0.01	0.4	-1.4776	-1.4069	-1.4169
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0136	-0.9496	-0.9626
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0136	-0.9496	-0.9626
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	1.0	0.01	0.4	-0.6949	-0.6347	-0.6497
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0136	-0.9496	-0.9626
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.2	0.4	-0.9830	-0.9193	-0.9322
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.1	-0.7590	-0.6951	-0.7086
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-1.0098	-0.9456	-0.9590

Таблица 4. Численные значения числа Нуссельта на поверхности при различных значениях физических параметров и $M = 0.5$

ζ	A	K	Pr	R	Ri	ξ	Ec	Le	$-\theta'(0)$		
									CuO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
0.01	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.804	4.806	4.816
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.460	4.465	4.511
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.460	4.465	4.511
0.05	1.0	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.995	4.999	5.049
0.05	0.5	10	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.455	4.460	4.506
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.460	4.465	4.511
0.05	0.5	100	4.0	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	3.295	3.300	3.333
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.460	4.465	4.511
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.460	4.465	4.511
0.05	0.5	100	6.5	1.0	2.0	0.5	0.01	0.4	3.160	3.163	3.179
0.05	0.5	100	6.5	0.1	0.5	0.5	0.01	0.4	4.406	4.413	4.459
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.460	4.465	4.511
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.460	4.465	4.511
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	1.0	0.01	0.4	4.498	4.503	4.548
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.460	4.465	4.511
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.2	0.4	4.032	4.056	4.091
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.1	4.553	4.558	4.605
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	4.459	4.464	4.510

Таблица 5. Численные значения числа Шервуда на поверхности при различных значениях физических параметров и $M = 0.5$

ζ	A	K	Pr	R	Ri	ξ	Ec	Le	$-\phi'(0)$		
									CuO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
0.01	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6508	-0.6490	-0.6505
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6120	-0.6045	-0.6115
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6120	-0.6045	-0.6115
0.05	1.0	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.4905	-0.4854	-0.4902
0.05	0.5	10	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6151	-0.6078	-0.6148
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6120	-0.6045	-0.6115
0.05	0.5	100	4.0	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.3878	-0.3821	-0.3863
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6120	-0.6045	-0.6115
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6120	-0.6045	-0.6115
0.05	0.5	100	6.5	1.0	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.5663	-0.5747	-0.5948
0.05	0.5	100	6.5	0.1	0.5	0.5	0.01	0.4	-0.6378	-0.6306	-0.6371
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6120	-0.6045	-0.6115
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6120	-0.6045	-0.6115
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	1.0	0.01	0.4	-0.5890	-0.5816	-0.5885
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6120	-0.6045	-0.6115
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.2	0.4	-0.2337	-0.2446	-0.2423
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.1	-2.6573	-2.6528	-2.6826
0.05	0.5	100	6.5	0.1	2.0	0.5	0.01	0.4	-0.6103	-0.60280	-0.6095

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choi S.U.S., Zhang Z.G., Yu W., Lockwood F.E., Grulke E.A. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 2252.
2. Buongiorno J. // ASME J. Heat Transfer. 2006. V. 128. P. 240.
3. Nada E.A., Masoud Z., Hijazi A. // Int. Commun. Heat Mass. 2008. V. 35. P. 657.
4. Alloui Z., Vasseur P., Reggio M. // Int. J. Therm. Sci. 2011. V. 50. P. 385.
5. Hamad M.A.A. // Int. Commun. Heat Mass. 2011. V. 38. P. 487.
6. Mahdy A. // Nucl. Eng. Des. 2012. V. 249. P. 248.
7. Uddin M.J., Khan W.A., Ismail A.I.M. // Math. Probl. Eng. 2012. Article ID 934964.
8. Akbar N.S., Nadeem S., Haq R.U., Khan Z.H. // Chin. J. Aeronaut. 2013. V. 26. P. 1389.
9. Khan M.S., Alam M.M., Ferdows M. // Procedia Eng. 2013. V. 56. P. 316.
10. Pal D., Mandal G., Vajravelu K. // Int. J. Heat Mass Tran. 2013. V. 65. P. 481.
11. Sheikholeslami M., Hatami M., Ganji D.D. // Powder Technol. 2013. V. 246. P. 327.
12. Pal D., Mandal G., Vajravelu K. // Appl. Math. Comp. 2014. V. 238. P. 208.
13. Freidoonimehr N., Rashidi M.M., Mahmud S. // Int. J. Therm. Sci. 2015. V. 87. P. 136.
14. Ghadam A.G.J., Moradi A. // J. Particle Sci. Technol. 2015. V. 1. P. 225.
15. Khan M., Azam M. // J. Mol. Liq. 2017. V. 225. P. 554.
16. Alkasmoul F.S., Al-Asadi M.T., Myers T.G., Thompson H.M., Wilson M.C.T. // Int. J. Heat Mass Tran. 2018. V. 126. P. 639.
17. Aleem M., Asjad M.I., Shaheen A., Khan I. // Chaos Solitons Fractals. 2020. V. 130. Article ID 109437.
18. Sharma P.R., Sinha Sharad, Yadav R.S., Filippov A.N. // Int. J. Heat Mass Transf. 2018. V. 117. P. 780.
19. Nanoparticle Heat Transfer and Fluid Flow / Ed. by Minkowycz W.J., Sparrow E.M., Abraham, J.P. Boca Raton: CRC Press, 2012.
20. Grubka L.J., Bobba K.M. // J. Heat Transf. 1985. V. 107. P. 248.
21. Ishak A., Nazar R., Pop I. // Meccanica. 2009. V. 44. P. 369.

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ НА ГАЗОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ

© 2021 г. В. В. Угрозов¹, *, А. Н. Филиппов²

¹Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, департамент математики,
ул. Щербаковская, 38, Москва, 123995 Россия

²Губкинский университет,
Ленинский проспект, 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2021 г.

В работе предложена модель газопереноса через композиционную полимерную мембрану с учетом влияния кинетики адсорбции на поверхностях селективного слоя. Получено аналитическое выражение, описывающее газоперенос с учетом конечной скорости адсорбции и согласующееся с соответствующими экспериментальными данными по газопроницаемости. Показано, что влияние конечной скорости адсорбции на газоперенос возрастает с уменьшением толщины селективного полимерного слоя и должно учитываться, наряду с диффузией, при описании и анализе процесса переноса через композиционные мембраны с активными слоями толщиной менее 1 мкм. Установлено, что при сопоставимых скоростях адсорбции и диффузии проницаемость композиционной мембраны определяется толщиной селективного слоя и поверхностной пористостью подложки, что согласуется с экспериментальными данными по газопереносу через композиционные мембраны.

DOI: 10.31857/S0023291221040145

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная разработка и исследование новых композиционных мембран с тонкими селективными слоями [1–6] вызвала необходимость уточнения теоретических представлений о газопереносе через такие мембраны. Как известно, газоразделительные полимерные композиционные мембраны состоят, как минимум, из двух слоев, одним из которых является пористая подложка, на которую наносится селективный полимерный слой.

Экспериментальные исследования газопереноса через композиционные мембраны с тонкими активными слоями (толщиной <1 мкм), выполненные в последние годы [7–10], обнаружили сложную нелинейную зависимость их проницаемости по ряду газов от толщины селективного слоя и пористости подложки, которая не может быть предсказана в рамках одномерной диффузионной модели. В работе [10] было предположено, что это обусловлено тем, что диффундирующим через селективный слой композиционной мембраны молекулам газа приходится преодолевать разные диффузионные расстояния, прежде чем попасть в поры подложки. Показано, что в рамках данного подхода необходимо использование

трехмерной диффузионной модели, которая может численно предсказать обнаруженную зависимость газопроницаемости композиционной мембраны от толщины селективного слоя и пористости подложки.

Однако следует отметить, что данная зависимость наблюдается при газопереносе через композиционные мембраны с тонкими селективными слоями, а при уменьшении толщины диффузионного (селективного) слоя, как известно, скорость диффузии газа убывает и может оказаться сравнимой со скоростью его адсорбции на поверхностях селективного слоя, влиянием которой на газоперенос обычно пренебрегают. В этой связи отметим работы [11, 12], в которых впервые теоретически изучено влияние конечной скорости адсорбции на газоперенос через однослойную полимерную мембрану. Экспериментальные исследования газопереноса через такую мембрану с учетом влияния кинетики адсорбции только недавно проведены в работах [13–16], подтвердивших возможность такого влияния. Газоперенос через двухслойную мембрану, состоящую из двух непористых слоев, теоретически исследован в работах [17, 18], в которых предсказана возможность заметного влияния кинетики адсорбции на этот процесс. Влияние кинетики адсорбции на

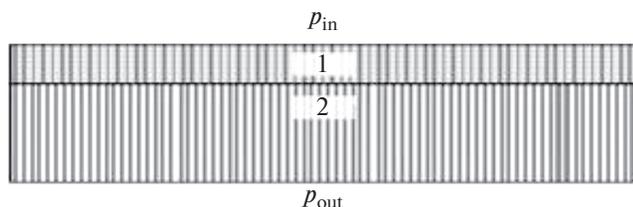


Рис. 1. Схематическое изображение композиционной мембраны: 1 – селективный слой, 2 – пористая подложка.

газоперенос через композиционные мембраны ранее не изучалось.

Поэтому цель данной работы состоит в исследовании переноса газа через композиционную мембрану с учетом его кинетики адсорбции.

2. МОДЕЛЬ ГАЗОПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ С УЧЕТОМ КОНЕЧНОЙ СКОРОСТИ АДсорбЦИИ

Рассмотрим случай, когда газ переносится в композиционной мембране от селективного слоя ($i = 1$), контактирующего с газом при давлении p_{in} , к пористой подложке ($i = 2$), внешняя поверхность которой контактирует с газом при давлении p_{out} , причем $p_{in} > p_{out}$ (рис. 1).

Будем полагать, что перенос газа через композиционную мембрану лимитируется кинетикой его адсорбции на внешней поверхности селективного слоя и диффузией. Тогда поток V_{s1} индивидуального газа, проникающего через внешнюю поверхность селективного слоя, описывается выражением вида

$$V_{s1} = (k_{a1}p_{in} - k_{d1}c_{s1}(0))S_m, \quad (1)$$

где k_{a1} , k_{d1} – коэффициенты адсорбции и десорбции на внешней поверхности селективного слоя, S_m – площадь поверхности селективного слоя, $c_{s1}(0)$ – концентрация газа на внешней поверхности этого слоя.

Диффузионный поток V_s индивидуального газа через селективный слой описывается следующим выражением:

$$V_s = Q_s((c_{s1}(0) - c_{s2}(l_s)))S_m, \quad (2)$$

где $Q_s = \frac{P_s}{l_s}$, $P_s = D_s K_s$ – проницаемость и коэффициент проницаемости селективного слоя, а D_s и K_s – коэффициенты диффузии и растворимости газа в этом слое соответственно, l_s – толщина селективного слоя.

Поток V_{s2} индивидуального газа, проникающий из селективного слоя композиционной мембраны в поры подложки (на границе этого слоя и подложки), будет описываться следующим уравнением:

$$V_{s2} = (k_{d2}c_{s2}(l_s) - k_{a2}\tilde{p}_2)S_p, \quad (3)$$

где k_{a2} , k_{d2} – коэффициенты адсорбции и десорбции на поверхности селективного слоя, контактирующей с подложкой, $c_{s2}(l_s)$ – концентрация газа в селективном слое, \tilde{p}_2 – давление газа в поверхностных порах на границе подложка/селективный слой, S_p – площадь открытых поверхностных пор подложки.

Диффузионный поток газа V_p через пористую подложку описывается выражением

$$V_p = Q_p(\tilde{p}_2 - p_{out})S_p, \quad (4)$$

где Q_p – проницаемость подложки, $\varepsilon = S_p/S_m$ – поверхностная пористость подложки.

Будем предполагать однородность селективного слоя. Тогда $k_{a1} = k_{a2} = k_a$, $k_{d1} = k_{d2} = k_d$ и $K_s = \frac{k_{a1}}{k_{d1}} = \frac{k_{a2}}{k_{d2}} = \frac{k_a}{k_d}$.

Выражение для потока газа, диффундирующего через композиционную мембрану, имеет вид

$$V_c = Q_c(p_{in} - p_{out})S_m, \quad (5)$$

где $Q_c = P_c/l_c$, P_c и l_c – проницаемость, коэффициент проницаемости и толщина мембраны соответственно.

Из системы уравнений (1)–(5), с учетом непрерывности потока газа через слои композиционной мембраны (т.е. при $V_{s1} = V_s = V_{s2} = V_c = V_p$), получим

$$\frac{1}{Q_c} = \left(\frac{1}{Q_{a1}} + \frac{1}{Q_{a2}} + \frac{1}{Q_s} + \frac{1}{Q_p} \right), \quad (6)$$

где $1/Q_{a1} = \frac{1}{k_a}$, $1/Q_{a2} = \frac{1}{k_a\varepsilon}$.

Заметим, что в случае, когда адсорбция на поверхности селективного слоя протекает значительно быстрее, чем диффузия (т.е. при больших значениях k_a) из соотношения (6) следует известное уравнение модели сопротивления газопереносу через композиционную мембрану [19, 20]:

$$\frac{1}{Q_c} = \left(\frac{1}{Q_s} + \frac{1}{Q_p} \right).$$

Таким образом, соотношение (6) является обобщением этого уравнения, поскольку дополнительно учитывает влияние на газоперенос скорости адсорбции газа на поверхностях селективного слоя.

3. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Перепишем уравнение (6) в виде

$$R_c = R_{a1} + R_{a2} + R_s + R_p, \quad (7)$$

где $R_c = \frac{1}{Q_c}$, $R_{a1} = \frac{1}{Q_{a1}}$, $R_{a2} = \frac{1}{Q_{a2}} = \frac{1}{Q_{a1}\epsilon} = R_{a1}/\epsilon$,

$$R_s = \frac{1}{Q_s}, R_p = \frac{1}{Q_p}.$$

Как следует из (7), сопротивление композиционной мембраны газопереносу представляет собой сумму сопротивлений R_{a1} , R_{a2} , обусловленных конечной скоростью адсорбции на поверхностях селективного слоя, а также сопротивлений диффузионному переносу газа в селективном слое R_s и в подложке R_p .

Интересно отметить, что из соотношения (7) следует, что вклад подложки в общее сопротивление композиционной мембраны газопереносу определяется не только величиной R_p , но и слагаемым $R_{a1} \frac{1}{\epsilon}$, представляющим собой произведение сопротивления, обусловленного конечной скоростью адсорбции на поверхности селективного слоя, и величины, обратной поверхностной пористости подложки.

Отметим ряд важных частных случаев, следующих из соотношения (7).

1. Кинетические сопротивления на внешних поверхностях малы: $R_{a1} \ll R_s$, $R_{a1} \ll R_p$ и $R_{a2} \ll R_s$, $R_{a2} \ll R_p$ (т.е. кинетика адсорбции на поверхностях селективного слоя протекает очень быстро по сравнению с диффузионным переносом). Тогда из (7) следует известное уравнение модели сопротивлений $R_c \approx R_s + R_p$.

2. Сопротивления на внешних поверхностях велики, т.е. лимитирующей стадией является кинетика адсорбции: $R_{a1} \gg R_s$, $R_{a1} \gg R_p$ и $R_{a2} \gg R_s$, $R_{a2} \gg R_p$. Тогда из (7) следует, что сопротивление композиционной мембраны газопереносу определяется скоростью адсорбции на поверхностях селективного слоя: $R_c \approx R_{a1} + R_{a2}$. В этом случае на величину газопроницаемости мембраны заметно влияет поверхностная пористость подложки, с уменьшением которой проницаемость возрастает, и при $\epsilon \rightarrow 0$, когда $R_c \approx R_{a2}$, она пропорциональна пористости подложки: $Q_c \approx \frac{1}{R_{a2}} \approx k_a \epsilon$.

Для оценки влияния пористой структуры подложки на проницаемость композиционной мембраны Q_c , воспользуемся предложенным в работе [9], параметром

$$\beta = \frac{Q_c}{Q_{sv}}, \quad (8)$$

где Q_{sv} — проницаемость “свободной” пленки из того же полимера и такой же толщины, что и селективный слой, нанесенный на подложку композиционной мембраны.

Полагаем [9], что $Q_{sv} = Q_s$. тогда, умножив соотношение (6) на Q_{sv} , с учетом (2), (8) получим

$$1/\beta = \left(\frac{\left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) D_s}{k_d l_s} + 1 + \frac{Q_{sv}}{Q_p} \right). \quad (9)$$

Поскольку газопроницаемость подложек обычно заметно больше, чем многих селективных слоев композиционных мембран, т.е. $\frac{Q_{sv}}{Q_p} < 1$, то, пренебрегая последним слагаемым в (9), получим

$$\frac{1}{\beta} \approx \left(\frac{\left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) D_s}{k_d l_s} + 1 \right). \quad (10)$$

Для анализа влияния кинетики адсорбции на газоперенос перепишем уравнение (10) в виде

$$\frac{1}{\beta} \approx \left(1 + \frac{\tau_k}{\tau_D} \left(1 + \frac{1}{\epsilon} \right) \right), \quad (11)$$

где $\tau_D = \frac{l_s^2}{D_s}$, $\tau_k = \frac{l_s}{k_d}$ — характерные времена диффузии и адсорбции.

Из выражения (11) следует, что при сравнимых характерных временах процессов адсорбции и диффузии ($\tau_D \sim \tau_k$) влияние кинетики адсорбции и пористой структуры подложки может быть особенно заметным при малых значениях поверхностной пористости. Если лимитирующей стадией является диффузия, когда $\tau_D \gg \tau_k$ (в случае толстых селективных слоев), подложка не оказывает влияния на газопроницаемость композиционной мембраны, т.к. $\beta \approx 1$, а при $\tau_k \gg \tau_D$ влияние кинетики адсорбции и поверхностной пористости подложки становится определяющим для проницаемости. Из соотношения (11) также следует, что с увеличением толщины селективного слоя влияние кинетики адсорбции и пористой подложки ослабевает.

Для анализа влияния толщины селективного слоя на газоперенос запишем выражение (11) в виде

$$\frac{1}{\beta} - 1 \approx \frac{l_d}{l_s}, \quad (12)$$

где $l_d = \frac{D_s \left(1 + \frac{1}{\epsilon} \right)}{k_d}$ — диффузионно-кинетическая толщина селективного слоя мембраны.

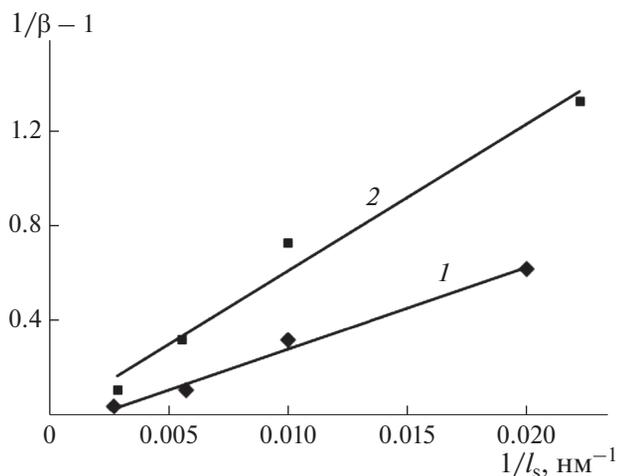


Рис. 2. Аппроксимация с помощью (12) (сплошные прямые) экспериментальных данных (точки) по газопроницаемости композиционных мембран с подложкой из PES и селективными слоями из Teflon[®] AF1600 (1) и Hyflon[®] AD-80 (2) [7].

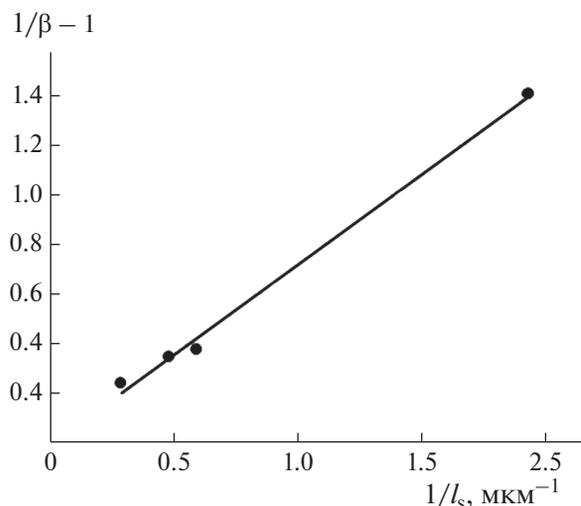


Рис. 3. Аппроксимация с помощью (12) (сплошная прямая) экспериментальных данных (точки) о газопроницаемости по CO₂ композиционной мембраны PEI/PEBAX[®] [21].

Полученное выражение (12) предсказывает зависимость проницаемости композиционной мембраны от толщины селективного слоя. Заметим, что в традиционной модели сопротивления композиционной мембраны газопереносу [19, 20] не учитывается влияние кинетики адсорбции (т.е. $k_d \rightarrow \infty$), поэтому из (12) следует, что $\frac{1}{\beta} = 1$. Таким образом, в рамках указанной модели величина $\frac{1}{\beta}$ не должна зависеть от l_s , что не согласуется с экспериментальными данными, приведенными ниже.

Как следует из рис. 2, экспериментальные данные по переносу индивидуальных газов (CO₂, H₂ и N₂) через мембраны с подложкой из полиэфирсульфона (PES) и селективными слоями из Teflon[®] AF1600 (1) и Hyflon[®] AD-80 (2) [7] согласуются с полученной зависимостью (12). Они хорошо аппроксимируются прямыми при следующих значениях параметров: $l_d = 34.5$ нм для Teflon[®] AF1600 и $l_d = 62.3$ нм для Hyflon[®] AD-80. Экспериментальные данные по переносу CO₂ через композиционную мембрану с селективным слоем из блоксополимера простого полиэфира и полиамида (марки PEBAX[®]) на подложке из полиэфиримида (PEI) (рис. 3), которые были получены в работе [21], также согласуются с (12) и хорошо аппроксимируются прямой при значении $l_d = 728.4$ нм.

Отметим, что заметное отличие длины l_d для данной композиционной мембраны PEI/PEBAX[®] от значений l_d , полученных для мембран на осно-

ве Teflon[®] AF1600 и Hyflon[®] AD-80, по-видимому, обусловлено почти на порядок меньшей пористостью подложки из PEI по сравнению с подложкой из PES [7, 21].

Из соотношения (12) также следует, что при малой поверхностной пористости, т.е. при $\frac{1}{\epsilon} \gg 1$, справедливо соотношение вида

$$\frac{1}{\beta} - 1 \approx a \frac{1}{\epsilon}, \quad (13)$$

где $a = \frac{D_s}{k_d l_s}$.

Анализ экспериментальных данных по газопереносу через композиционную мембрану с селективным слоем из PEBAX[®] на подложке из PES с различной поверхностной пористостью [9] показал (рис. 4), что они могут быть аппроксимированы прямой (13) при значениях $a(l_{s1} = 1.6 \text{ мкм}) = 0.0016$ и $a(l_{s2} = 3.5 \text{ мкм}) = 0.0033$, отношение которых равно $a(l_{s1})/a(l_{s2}) = 2.06$. Интересно отметить, что полученное на основе экспериментальных данных значение этого отношения согласуется с теоретической оценкой $\frac{a(l_{s1})}{a(l_{s2})} = \frac{l_{s1}}{l_{s2}} = 35/16 = 2.19$, сделанной по (13).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в работе одномерная модель газопереноса с учетом кинетики адсорбции на

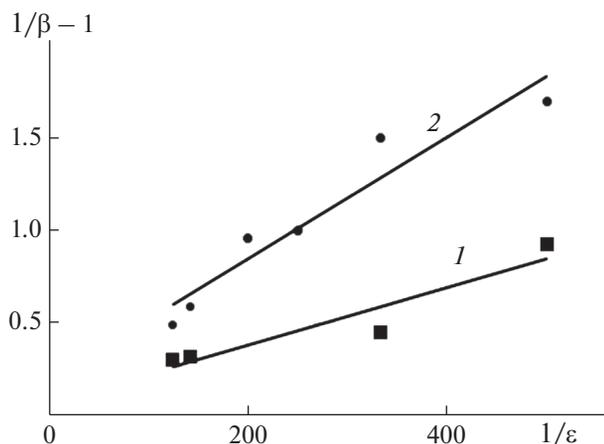


Рис. 4. Аппроксимация с помощью (13) (сплошная прямая) экспериментальных данных (точки) о газопроницаемости по CO_2 композиционной мембраны PEI/PEBAH[®] при $l_s = 1.6$ (1) и 3.5 мкм (2) [9].

поверхности композиционной мембраны и диффузии позволяет предсказывать и аппроксимировать с помощью простых аналитических выражений экспериментальные данные по газопроницаемости КМ с тонкими селективными слоями.

Показано, что влияние скорости адсорбции на газоперенос возрастает с уменьшением толщины селективного слоя.

Предсказана экспериментально наблюдаемая зависимость проницаемости композиционной мембраны от толщины селективного слоя и пористости подложки, которая не может быть описана в рамках традиционной одномерной диффузионной модели.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00661_a).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 59.
2. Xie K., Fu Q., Qiao G.G., Webley P.A. // J. Membr. Sci. 2019. V. 572. P. 38.
3. Liang C.Z., Liu J.T., Lai J.-Y., Chung T.-S. // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 93.
4. McVerry B., Anderson M., He N., Kweon H., Ji C., Xue S., Rao E., Lee C., Lin C.-W., Chen D., Jun D., Sant G., Kaner R.B. // Nano Lett. 2019. V. 19. P. 5036.
5. Liang C.Z., Chung T.-S., Lai J.-Y. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 97. Article 101141.
6. Selyanchyn R., Ariyoshi M., Fujikawa S. // Membranes. 2018. V. 8. P. 121.
7. Zhu L., Yavari M., Jia W., Furlani E.P., Lin H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 351.
8. Zhu L., Jia W., Kattula M., Ponnuru K., Furlani E.P., Lin H. // J. Membr. Sci. 2016. V. 514. P. 684.
9. Ghadimi A., Norouzbahari S., Lin H., Rabiee H., Sadatnia B. // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 643.
10. Ramon G. Z., Wong M.C.Y., Hoek E.M.V. // J. Membr. Sci. 2012. V. 415–416. P. 298.
11. Islam M. A., Buschatz H., Paul D. // J. Membr. Sci. 2002. V. 204. P. 379.
12. Islam M.A., Buschatz H. // Indian J. Chem. Technol. 2005. V. 12. P. 88.
13. Firpo G., Angeli E., Repetto L., Valbusa U. // J. Membr. Sci. 2015. V. 204. P. 379.
14. Firpo G., Angeli E., Repetto L., Guida P., Lo Savio R., Valbusa U. // J. Chromatogr. Sep. Tech. 2017. V. 8. P. 23.
15. Firpo G., Angeli E., Guida P., Lo Savio R., Repetto L., Valbusa U. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 6345.
16. Firpo G., Angeli E., Guida P., Pezzuoli D., Repetto D., Repetto L. Valbusa U. // Polymers. 2019. V. 11. P. 910.
17. Узрозов В.В., Филиппов А.Н. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 777.
18. Узрозов В.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 217.
19. Henis J.M.S., Tripodi M.K. // Sep. Sci. Technol. 1980. V. 15. P. 1059.
20. Henis J.M.S., Tripodi M.K. // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. P. 233.
21. Afshoun H.R., Chenar M.P., Ismail A.F., Matsuura T. // Korean J. Chem. Eng. 2017. V. 34. P. 3178.

МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ В ПРЯМЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛАХ НЕИОННЫХ ПАВ

© 2021 г. А. К. Щёкин^{1, *}, Н. А. Волков¹, И. Н. Кольцов²,
Н. Ю. Третьяков³, С. С. Волкова³, Е. А. Турнаева³

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²ООО «ГАЗПРОМНЕФТЬ – Технологические Партнерства»,
ул. 50 лет Октября, 14, Тюмень, 625048 Россия

³Тюменский государственный университет,
ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия

*e-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 20.02.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Построена термодинамическая модель работы образования молекулярного агрегата из молекул неионного ПАВ и солюбилизата в растворе углеводород–ПАВ–вода как функции температуры, концентраций ПАВ и углеводорода в растворе, чисел агрегации ПАВ и углеводорода в агрегате. Модель зависит от структурных параметров и физических характеристик молекул ПАВ и солюбилизата. Исследованы предсказания модели относительно минимума и седловой точки работы агрегации, построены распределения относительных концентраций агрегатов по числам агрегации ПАВ и солюбилизата при разных концентрациях мономеров ПАВ и углеводорода в растворе. Сделаны численные оценки долей ПАВ и солюбилизата в агрегатах по отношению к равновесным концентрациям мономеров ПАВ и солюбилизата, найдены средние числа агрегации ПАВ и солюбилизата в агрегатах. Показана возможность колоссального накопления молекул солюбилизата в молекулярных агрегатах. Рассмотрены агрегация и солюбилизация при равновесных концентрациях ПАВ существенно меньших, чем критическая концентрация мицеллообразования в чистом растворе ПАВ. Установлено, что предельные концентрации неионного ПАВ и солюбилизата, соответствующие формированию устойчивых наноэмульсий, лежат в достаточно узких интервалах, попасть в которые при их случайном поиске в лабораторных экспериментах маловероятно.

DOI: 10.31857/S0023291221040133

ВВЕДЕНИЕ

Накапливание малорастворимых в водных средах углеводородов при их добавлении в водные растворы поверхностно-активного вещества (ПАВ) в мицеллах из молекул ПАВ (явление солюбилизации в мицеллярном растворе) может приводить к формированию устойчивых или неустойчивых прямых микроэмульсий [1–6]. Установление связи между структурой и физико-химическими свойствами молекул ПАВ и углеводородов и их агрегационным поведением по-прежнему остается актуальной проблемой коллоидной науки и построенных на ней технологий создания микроэмульсий [2, 6]. Несмотря на активное развитие исследований в этом направлении за последние десятилетия, разработка аналитической прогностической молекулярно-термодинамической

модели для дисперсных систем из самоорганизующихся мицелл в присутствии захваченных молекул гидрофобного солюбилизата остается первоочередной задачей, без решения которой нельзя построить термодинамику и кинетику прямых нано- и микроэмульсий. Известные термодинамические модели мицеллярных систем исходят из модели Танфорда [7]. Главная задача такой модели [5–16] состоит в нахождении минимальной работы образования неионных мицелл в зависимости от чисел агрегации молекул ПАВ в мицелле и молекул солюбилизата в мицеллярном ядре. Эта минимальная работа определяет совокупное равновесное распределение агрегатов по числам агрегации ПАВ и солюбилизата.

Конкретной задачей нашей работы является расширение капельной модели для сферических мицелл [5, 15–17] таким образом, чтобы включить

в нее зависимость минимальной работы агрегации и других термодинамических характеристик агрегации ПАВ в присутствии солюбилизата от количества молекул солюбилизата в сферическом мицеллярном ядре. Эта зависимость должна присутствовать через размер мицеллярного ядра, гидрофобный вклад за счет включенных молекул солюбилизата, влияния концентраций ПАВ и углеводорода, через поверхностное натяжение на границе ядро мицеллы—раствор и вклад свободной энергии двойного электрического слоя мицеллярной короны. В зависимости от физических параметров ПАВ и солюбилизата, их концентраций в растворе модель должна описывать стабильные и квазистабильные состояния соответствующей наноэмульсии и кинетику установления ее равновесия или распада.

1. ВКЛАДЫ В РАБОТУ АГРЕГАЦИИ ПРИ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ В ПРЯМЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛАХ

Рассмотрим мицеллярный раствор неионного ПАВ в полярном растворителе (воде) при бруттоконцентрации ПАВ ниже и выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Нас будут интересовать равновесные состояния такой системы в присутствии некоторого количества молекул такого неполярного углеводорода как гептан или декан. Будем считать, что добавляемый неполярный углеводород плохо растворим в воде, но может солюбилизироваться в молекулярных агрегатах рассматриваемого ПАВ. В дальнейшем для краткости будем называть неполярный углеводород солюбилизатом.

Обозначим через n_C число атомов углерода в углеводородной цепи молекулы ПАВ. Концевая метильная группа CH_3 имеет характерный объем v_0 , а метиленовые группы CH_2 — характерный объем v . При абсолютной температуре $T = 293 \text{ K}$ раствора имеем: $v_0 = 54.3 \text{ \AA}^3$ и $v = 26.9 \text{ \AA}^3$ [8]. Будем ниже приближенно полагать $v_0/v \approx 2$.

В капельной модели сферического молекулярного агрегата считается, что полное число углеводородных сегментов всех молекул ПАВ и солюбилизата, вошедших в молекулярный агрегат, упаковывается компактно (без пустот) внутри сферического ядра агрегата (ядра мицеллы). Через n_1 обозначим число молекул ПАВ в агрегате, а через n_2 — число молекул солюбилизата в ядре агрегата. Эти числа будем в дальнейшем называть числами агрегации.

Объем ядра молекулярного агрегата радиуса r положим равным

$$\frac{4\pi r^3}{3} = v(n_C + 1)n_1 + v_2 n_2, \quad (1)$$

где учтено приближенное равенство

$$v_0 + v(n_C - 1) \approx v(n_C + 1) \quad (2)$$

(справедливое ввиду $v_0/v \approx 2$). При $n_1 \gg 1$ выражение (1) остается справедливым даже при $n_2 = 0$.

Вводя обозначения

$$\lambda \equiv \left[\frac{3v(n_C + 1)}{4\pi} \right]^{1/3}, \quad \alpha \equiv \frac{v_2}{v(n_C + 1)}, \quad (3)$$

из (1) получаем

$$r = \lambda(n_1 + \alpha n_2)^{1/3}, \quad (4)$$

где параметр λ , не зависящий от чисел агрегации n_1 и n_2 , представляет собой радиус воображаемой сферы, эквивалентной по объему одной углеводородной цепи молекулы ПАВ. Подчеркнем, что углеводородное ядро молекулярного агрегата не включает в себя выступающих из него гидрофильных частей молекул ПАВ.

Ключевой величиной, описывающей термодинамику и кинетику агрегации, а также различные квазиравновесные состояния дисперсных систем, служит минимальная работа образования молекулярного агрегата. Для краткости в дальнейшем будем называть ее работой агрегации. При фиксированной температуре в растворе, содержащем ПАВ и солюбилизат, работа агрегации будет функцией чисел агрегации n_1 и n_2 , а также химических потенциалов ПАВ и солюбилизата в растворе.

Обозначим безразмерную работу агрегации, выраженную в тепловых единицах $k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, как W . Рассмотрим различные термодинамические вклады в работу агрегации W . В общем случае можно представить $W(n_1, n_2)$ в виде

$$W = W_h + W_s + W_{el} + W_{\text{conc}}, \quad (5)$$

где W_h — гидрофобный вклад, учитывающий выигрыш свободной энергии при переносе углеводородного хвоста молекулы ПАВ и молекулы солюбилизата из водного раствора в ядро агрегата, W_s — поверхностный вклад, учитывающий наличие поверхностного натяжения агрегата, W_{el} — электрический вклад, который учитывает электрические взаимодействия полярных головных групп молекул ПАВ на поверхности агрегата, W_{conc} — концентрационный вклад, обусловленный различием концентраций ПАВ и солюбилизата в агрегате и в растворе.

Найдем явные термодинамические выражения для указанных вкладов. Начнем с гидрофобного вклада W_h в работу W , даваемого первым слагаемым в правой части (5). Для выраженной в единицах $k_B T$ работы w_1 переноса (через плоскую

поверхность) из раствора в объемную углеводородную фазу всей гидрофобной части отдельной молекулы ПАВ, содержащей n_C углеводородных групп, имеем эмпирическое выражение

$$w_1 = -B_1 n_C, \quad (6)$$

где B_1 – положительная и безразмерная величина. Аналогично, для выраженной в единицах $k_B T$ работы w_2 переноса (через плоскую поверхность) из раствора в объемную углеводородную фазу одной молекулы солилизата, запишем

$$w_2 = -B_2. \quad (7)$$

Положительность величин B_1 и B_2 (т.е. отрицательность правых частей (6) и (7)) означает гидрофобность углеводородных групп молекул ПАВ и солилизата. Для разбавленного раствора величины B_1 и B_2 не зависят от концентраций ПАВ и солилизата в растворе, но, строго говоря, могут зависеть от концентраций углеводородных частей молекул ПАВ и солилизата в ядре агрегата. Если молекула солилизата также состоит из метильных групп CH_3 и метиленовых групп CH_2 , то величины B_1 и B_2 можно считать постоянными. Известно [8], что константа B_1 равна примерно 1.4 при 20°C. Отличие работы переноса одного-двух ближайших к полярной группе сегментов углеводородной цепи и работы переноса концевой метильной группы от работы $-B_1$ практически не сказывается при $n_C \gg 1$ на применимости линейного по n_C выражения (6). То, что в принятой нами модели молекулярного агрегата углеводородное ядро не является в действительности бесконечной объемной фазой, а окружено поверхностью радиуса r , будет учтено несколько ниже.

Полный вклад W_h в безразмерную работу W определяется суммированием и интегрированием по n_1 и n_2 выражений (5) и (7). В итоге получаем

$$W_h = -B_1 n_C n_1 - B_2 n_2. \quad (8)$$

Отрицательность величины W_h способствует образованию молекулярных агрегатов в растворе.

При упаковке в сферическое углеводородное ядро молекулярного агрегата гидрофобная часть молекулы ПАВ и молекула солилизата претерпевают определенную деформацию, и их конформация в среднем будет отличаться от конформации в растворе. Отличие конформаций порождает положительный вклад в работу образования молекулярного агрегата. Назовем его деформационным и обозначим через W_{def} . Вклад W_{def} для молекулы ПАВ описан в литературе [6, 8, 11–13] и обычно выступает как небольшая поправка к гидрофобному вкладу W_h . В присутствии солилизата роль вклада W_{def} с ростом числа агрегации n_2

должна уменьшаться. На этом основании вклад W_{def} далее учитывать не будем.

Как уже отмечалось выше, углеводородное ядро не является в действительности бесконечной объемной фазой с плоской межфазной поверхностью. Сферическое искривление последней приводит к появлению лапласовой разности давлений и соответствующему поверхностному вкладу W_s , представленному вторым слагаемым в правой части (5). Этот вклад, выраженный в единицах $k_B T$, можно записать в виде

$$W_s = \frac{4\pi\gamma_0 r^2}{k_B T}, \quad (9)$$

где γ_0 – поверхностное натяжение на границе между углеводородным ядром и раствором, которое будем считать постоянным и равным своему значению для плоской поверхности. То, что поверхностное натяжение ядра агрегата в присутствии полярных групп молекул ПАВ отличается от γ_0 и зависит от чисел агрегации, в дальнейшем автоматически учитывается через электрический вклад W_{el} от взаимодействия полярных групп.

С учетом (4) перепишем (9) как

$$W_s = \frac{4\pi\gamma_0 \lambda^2}{k_B T} (n_1 + \alpha n_2)^{2/3}. \quad (10)$$

Это соотношение полностью определяет поверхностный вклад W_s как функцию чисел агрегации n_1 и n_2 и температуры T . Из (10) следует, что $W_s > 0$. Положительность поверхностного вклада W_s в работу $W(n_1, n_2)$ препятствует образованию молекулярных агрегатов в мицеллярном растворе.

Найдем теперь явное выражение для электрического вклада W_{el} от взаимодействия полярных групп молекул ПАВ. Насильственное сближение этих групп для малых агрегатов в процессе перехода углеводородных хвостов внутрь ядра молекулярного агрегата приводит к их взаимодействию, наиболее типичным видом которого является взаимное электростатическое отталкивание диполей. Рассмотрим случай, когда электростатическая компонента достаточно хорошо характеризует все взаимодействие полярных групп. Поскольку образование молекулярных агрегатов в растворе происходит при постоянстве температуры и внешнего давления, то W_{el} представляет собой электрическую энергию Гиббса конденсатора, образуемого гидрофильными частями молекул ПАВ в молекулярном агрегате. При предполагаемой в капельной модели молекулярного агрегата сферической симметрии конденсатора (обкладки этого конденсатора формируются зарядами в диполях молекул ПАВ, выступающими радиально из ядра агрегата) имеем (в единицах $k_B T$ измере-

ния энергии) следующее электростатическое выражение для W_{el} [5, 15, 16]:

$$W_{el} = \frac{(ze n_1)^2 \delta}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon (r + \Delta l)(r + \Delta l + \delta)}. \quad (11)$$

Здесь ze – электрический заряд в диполе отдельной гидрофильной части молекулы ПАВ (e – элементарный заряд), δ – длина диполя гидрофильной части, т.е. толщина конденсатора, ϵ – эффективная диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится конденсатор, ϵ_0 – электрическая постоянная, Δl – длина связи, соединяющей гидрофобную часть молекулы ПАВ с ее полярной гидрофильной частью.

Предполагая, что при $n_C \gg 1$, $n_1 \gg 1$ и $n_2 \gg 1$ справедливы неравенства $r \gg \delta$ и $r \gg \Delta l$, получим из (11):

$$W_{el} \approx \frac{(ze n_1)^2 \delta}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon r^2}. \quad (12)$$

Подставляя (4) в (12), приходим к соотношению

$$W_{el} = \frac{(ze)^2 \delta n_1^2}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon \lambda^2 (n_1 + \alpha n_2)^{2/3}}. \quad (13)$$

Из (13) следует, что $W_{el} > 0$. Положительность электрического вклада W_{el} в работу $W(n_1, n_2)$ препятствует образованию молекулярных агрегатов в растворе. Заметим, что мы рассчитали полный вклад полярных взаимодействий в работу W , происходящий как от химических потенциалов молекул ПАВ и солибилизата в агрегате, так и от поверхностного натяжения. Таким образом, мы оправдываем использование поверхностного натяжения γ_0 в (9) и (10).

При очень близком расположении гидрофильных частей молекул ПАВ возможны, помимо электрических сил, еще и более мощные силы непосредственного отталкивания полярных групп при их контакте. Такая картина типична для случая, когда упаковка молекул в мицеллах диктуется размером полярных групп [8, 11]. Мы же концентрируем внимание на случае, когда упаковка определяется углеводородными цепями, а полярные группы участвуют в образовании мицелл лишь дальнедействующими электрическими силами отталкивания.

Рассмотрим теперь концентрационный вклад W_{conc} , который происходит от различия концентраций молекул ПАВ и солибилизата в ядре агрегата и растворе. Поскольку искривление поверхности агрегата уже учтено во вкладе W_s , а взаимодействие полярных групп на поверхности ядра – во вкладе W_{el} , то для определения вклада W_{conc} рассмотрим только разности химических

потенциалов гидрофобных частей молекул ПАВ и молекул солибилизата в углеводородной фазе и растворе.

Для разности химических потенциалов $\mu_{1n} - \mu_1$ углеводородных частей молекул ПАВ в углеводородной фазе (соответствующей ядру агрегата, но без учета искривления его поверхности) с концентрацией c_{1n} и в растворе с концентрацией c_1 можем написать

$$\mu_{1n} - \mu_1 = k_B T w_1 + k_B T \ln(c_{1n}/c_1). \quad (14)$$

Аналогично для разности химического потенциала $\mu_{2n} - \mu_2$ молекул солибилизата в углеводородной фазе (соответствующей ядру агрегата, но без учета искривления его поверхности) с концентрацией c_{2n} и в растворе с концентрацией c_2 имеем

$$\mu_{2n} - \mu_2 = k_B T w_2 + k_B T \ln(c_{2n}/c_2). \quad (15)$$

Так как учет первых слагаемых в правых частях (14) и (15) уже был сделан в гидрофобном вкладе W_h , то концентрационный вклад W_{conc} в работу агрегации W равен

$$W_{conc} = -n_1 \ln \frac{c_{1n}}{c_1} - n_2 \ln \frac{c_{2n}}{c_2}. \quad (16)$$

При $n_C \gg 1$, $n_1 \gg 1$ и $n_2 \gg 1$ радиус r согласно (1) настолько велик, что намного превышает толщину гидрофильного слоя агрегата и расстояние до него от поверхности углеводородного ядра. Тогда среднее число гидрофобных частей молекул ПАВ и молекул солибилизата внутри ядра агрегата на единицу объема равны

$$c_{1n} \approx 3n_1/4\pi r^3, \quad c_{2n} \approx 3n_2/4\pi r^3. \quad (17)$$

Используя (4), представим концентрации c_{1n} и c_{2n} в (17) как функции чисел агрегации в виде

$$c_{1n} \approx \frac{3n_1}{4\pi\lambda^3} (n_1 + \alpha n_2)^{-1}, \quad c_{2n} \approx \frac{3}{4\pi\lambda^3} \frac{n_2}{n_1 + \alpha n_2}. \quad (18)$$

Подставляя (17) и (18) в (16), находим окончательное выражение для концентрационного вклада W_{conc} в работу агрегации W :

$$W_{conc} = -n_1 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \frac{n_1 + \alpha n_2}{n_1} \right) - n_2 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_2}{3} \frac{n_1 + \alpha n_2}{n_2} \right). \quad (19)$$

Из (19) следует, что при $\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \frac{n_1 + \alpha n_2}{n_1} > 1$ и $\frac{4\pi\lambda^3 c_2}{3} \frac{n_1 + \alpha n_2}{n_2} > 1$ имеем $W_{conc} > 0$, а в остальных случаях знак W_{conc} может быть как положительным, так и отрицательным. Таким образом, кон-

центрационный вклад W_{conc} может как способствовать, так и препятствовать образованию молекулярных агрегатов в растворе.

Подведем промежуточный итог. С учетом соотношений (5), (8), (10), (13) и (19) выражение для безразмерной работы агрегации W при сольubilизации растворенного углеводорода в молекулярных агрегатах ПАВ как функции числа агрегации n_1 ПАВ и числа агрегации n_2 солюбилизата, концентрации c_1 мономеров ПАВ и концентрации c_2 мономеров углеводорода в растворе может быть представлено в виде

$$W \equiv W(n_1, n_2, c_1, c_2) = -n_c B_1 n_1 - B_2 n_2 + \frac{4\pi\gamma_0\lambda^2}{k_B T} \times \\ \times (n_1 + \alpha n_2)^{2/3} - n_1 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1 n_1 + \alpha n_2}{3 n_1} \right) - \\ - n_2 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_2 n_1 + \alpha n_2}{3 n_2} \right) + \frac{\delta(ze)^2 n_1^2}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon \lambda^2 (n_1 + \alpha n_2)^{2/3}}. \quad (20)$$

При $n_2 = 0$ формула (20) переходит в известное выражение

$$W_M(n_1, c_1) = -n_c B_1 n_1 + \frac{4\pi\gamma_0\lambda^2}{k_B T} n_1^{2/3} - \\ - n_1 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) + \frac{\delta(ze)^2 n_1^{4/3}}{8\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2} \quad (21)$$

для работы агрегации $W_M(n_1, c_1)$ неионной сферической мицеллы [5, 15, 16]. При $n_1 = 0$ формула (20) с учетом вытекающего из определений (3) равенства $\lambda^3 \alpha = 3v_2/4\pi$ сводится к классическому выражению

$$W_D(n_2, c_2) = -[B_2 + \ln(v_2 c_2)] n_2 + \\ + \frac{4\pi\gamma_0}{k_B T} \left(\frac{3v_2}{4\pi} \right)^{2/3} n_2^{2/3} \quad (22)$$

для работы $W_D(n_2, c_2)$ образования капли углеводорода в растворе.

2. ПРОИЗВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА РАБОТЫ АГРЕГАЦИИ

Работа агрегации W молекулярного агрегата с солюбилизатом связана с химическими потенциалами ПАВ $\mu_{1\{n\}}$ и солюбилизата $\mu_{2\{n\}}$ в ядре агрегата соотношениями

$$k_B T \partial W / \partial n_1 = \mu_{1\{n\}} - \mu_1, \\ k_B T \partial W / \partial n_2 = \mu_{2\{n\}} - \mu_2. \quad (23)$$

Очевидно, что $\mu_{1\{n\}}$ совпадает с химическим потенциалом $\tilde{\mu}_1$ мономеров ПАВ, а $\mu_{2\{n\}}$ совпадает с

химическим потенциалом $\tilde{\mu}_2$ углеводорода в вообразимом водном растворе, который при тех же температуре и давлении, что и рассматриваемый раствор, находится в химическом равновесии с молекулярным агрегатом с числами агрегации $\{n\} = \{n_1, n_2\}$. Для агрегата, который находится в химическом равновесии с раствором при значениях $\mu_1 = \mu_{1\{n\}}$ и $\mu_2 = \mu_{2\{n\}}$, в правых частях в (23) должны стоять нули. Дифференцируя (20) по числам агрегации и подставляя в левые части (23), мы получаем систему из двух уравнений для нахождения равновесных чисел агрегации n_{1e} и n_{2e} (при $\mu_1 = \mu_{1\{n\}}$ и $\mu_2 = \mu_{2\{n\}}$):

$$-n_c B_1 + \frac{8\pi\gamma_0\lambda^2}{3k_B T (n_1 + \alpha n_2)^{1/3}} - \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1 n_1 + \alpha n_2}{3 n_1} \right) + \\ + \frac{(\alpha - 1) n_1 n_2}{n_1 (n_1 + \alpha n_2)} + \frac{\delta(ze)^2 n_1}{12\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2 (n_1 + \alpha n_2)^{5/3}} \Bigg|_{n_{1e}, n_{2e}} = 0, \quad (24)$$

$$-B_2 + \frac{8\pi\gamma_0\lambda^2 \alpha}{3k_B T (n_1 + \alpha n_2)^{1/3}} - \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_2 n_1 + \alpha n_2}{3 n_2} \right) - \\ - \frac{(\alpha - 1) n_1}{n_1 + \alpha n_2} - \frac{\delta(ze)^2 \alpha n_1^2}{12\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon \lambda^2 (n_1 + \alpha n_2)^{5/3}} \Bigg|_{n_{1e}, n_{2e}}. \quad (25)$$

Считая в этих уравнениях заданными концентрации c_1 , c_2 и температуру раствора T , можем из них определить равновесные числа агрегации n_{1e} и n_{2e} как функции концентраций c_1 и c_2 .

Для понимания полной картины агрегации в присутствии ПАВ и солюбилизата в растворе полезно сначала рассмотреть, что показывает предложенная модель работы агрегации W в предельных случаях. В частности, в пределе при $n_2 \rightarrow 0$ мы переходим к растворам ПАВ, в которых выше ККМ должно происходить образование мицелл. Соотношение (25) при $n_2 \rightarrow 0$ исчезает, а соотношение (24) становится квадратным уравнением на точки максимума $n_{1c}^{1/3}$ и минимума $n_{1s}^{1/3}$ работы агрегации $W_M(n_1, c_1)$:

$$\frac{\delta(ze)^2}{6\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2} n_1^{2/3} - \left[n_c B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) \right] n_1^{1/3} + \\ + \frac{8\pi\gamma_0\lambda^2}{3k_B T} \Bigg|_{n_{1c}, n_{1s}} = 0. \quad (26)$$

Решения этого уравнения имеют вид

$$n_{1s}^{1/3} = \frac{3\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2}{\delta(ze)^2} \left\{ n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) + \sqrt{\left(n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) \right)^2 - \frac{16\delta(ze)^2 \gamma_0}{9\epsilon_0\epsilon (k_B T)^2}} \right\}, \quad (27)$$

$$n_{1c}^{1/3} = \frac{3\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2}{\delta(ze)^2} \left\{ n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) - \sqrt{\left(n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) \right)^2 - \frac{16\delta(ze)^2 \gamma_0}{9\epsilon_0\epsilon (k_B T)^2}} \right\}, \quad (28)$$

и существуют при концентрации мономеров ПАВ $c_1 > c_{10}$, где

$$c_{10} = \frac{1}{\nu(n_C + 1)} e^{-n_C B_1 + \frac{4ze}{3k_B T} \sqrt{\frac{\delta\gamma_0}{\epsilon_0\epsilon}}} \quad (29)$$

– корень выражения, стоящего под знаком радикала в (27) и (28). Таким образом, рассматриваемая модель в отсутствие солюбилизатора в растворе неионного ПАВ предсказывает существование потенциального горба при $n_1 = n_{1c}$ и потенциальной ямы при $n_1 = n_{1s}$ у работы $W_M(n_1, c_1)$ при некоторой концентрации $c_1 > c_{10}$ мономеров в растворе ПАВ. При концентрации $c_1 = c_{10}$ точки максимума $n_{1c}^{1/3}$ и минимума $n_{1s}^{1/3}$ работы агрегации сливаются в точку перегиба

$$n_{10}^{1/3} = \frac{3\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2}{\delta(ze)^2} \left[n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_{10}}{3} \right) \right], \quad (30)$$

в которой $(\partial^2 W_M(n_1, c_1) / \partial n_1^2)_{n_1=n_{10}} = 0$. Видим из (30), что точка n_{10} перегиба работы агрегации $W_M(n_1, c_1)$ одинакова при всех концентрациях c_1 мономеров в растворе ПАВ.

Так как из (27) и (28) имеем $\partial n_{1s}^{1/3} / \partial c_1 > 0$, $\partial n_{1c}^{1/3} / \partial c_1 < 0$, то с ростом концентрации c_1 мономеров ПАВ максимум работы сдвигается влево, а минимум работы – вправо относительно точки n_0 на оси чисел агрегации. Благодаря вытекающему из (21) неравенству $\partial W_M(n_1, c_1) / \partial c_1 = -n_1 / c_1 < 0$, максимум и минимум работы становятся меньше с ростом концентрации c_1 , но минимум углубляется быстрее. Очевидно, что концентрация c_{10} играет роль предвестника ККМ. Так как при ККМ наблюдается заметная доля ПАВ в устойчивых агрегатах, числа агрегации которых должны соответствовать области достаточно глубокой потенциальной ямы работы $W_M(n_1, c_1)$, то c_{10} всегда несколько меньше концентрации мономеров при

ККМ. Описанная выше картина соответствует результатам [5, 15, 16].

Чтобы найти ККМ, учтем теперь, что работа агрегации $W_M(n_1, c_1)$ определяет вид кривой распределения агрегатов по числам агрегации при равновесии в мицеллярном растворе [5]. Обозначим равновесную концентрацию молекулярных агрегатов ПАВ в единице объема раствора как $c_{n_1}^{(e)}$. Эта концентрация связана с работой $W_M(n_1, c_1)$ соотношением [5]

$$c_{n_1}^{(e)} = c_1 e^{-W_M(n_1, c_1)} \quad (n_1 = 1, 2, \dots) \quad (31)$$

(мы учли в (31), что работа образования агрегата из одного мономера ПАВ равна нулю, так как он уже присутствует в растворе). Очевидно, что совокупность концентраций $c_{n_1}^{(e)}$ формирует функцию распределения $c^{(e)}(n_1)$ агрегатов по числам агрегации n_1 при агрегативном равновесии в мицеллярном растворе.

Доля ПАВ в молекулярных агрегатах (степень мицеллизации α_M) может быть определена как

$$\alpha_M(c_1) = \frac{\sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_1 c_{n_1}^{(e)}(c_1)}{\sum_{n_1=1}^{\infty} n_1 c_{n_1}^{(e)}(c_1)}, \quad (32)$$

соответственно концентрацию мономеров $c_{1ККМ}$ при ККМ найдем как концентрацию, при которой

$$\alpha_M(c_{1ККМ}) = 0.1. \quad (33)$$

В противоположном предельном случае, при $n_1 \rightarrow 0$, мы переходим к растворам, в которых отсутствует ПАВ и присутствует только солюбилизатор. Можно ожидать, что при смешивании солюбилизатора и растворителя будет наблюдаться расслоение раствора. В пределе $n_1 \rightarrow 0$ уравнение (24) исчезает, а уравнение (25) определяет точку максимума n_{2c} работы агрегации $W_D(n_2, c_2)$:

$$n_{2c}^{1/3} = \frac{8\pi\gamma_0}{3k_B T [B_2 + \ln(\nu_2 c_2)]} \left(\frac{3\nu_2}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (34)$$

Очевидно, что этот максимум существует (т.е. $0 < n_{2c}^{1/3} < \infty$), если выполнено условие $c_2 > c_{20}$, где

$$c_{20} = \frac{1}{\nu_2} e^{-B_2}. \quad (35)$$

Таким образом, рассматриваемая модель для работы агрегации солюбилизатора в полярном растворителе в отсутствие ПАВ предсказывает существование конечного активационного барьера у работы $W_D(n_2, c_2)$, необходимой для расслоения раствора при концентрации мономеров солюби-

лизата $c_2 > c_{20}$ в растворе ПАВ. Ниже концентрации $c_2 = c_{20}$ раствор устойчив.

Вернемся теперь к анализу полной картины агрегации при совместном присутствии ПАВ и солюбилизата в растворе. Проведенное рассмотрение предельных одномерных случаев показывает, что в присутствии ПАВ и солюбилизата в растворе равновесные корни уравнений (24) и (25) могут соответствовать минимуму (устойчивому агрегату) и седловой точке (агрегату в неустойчивом критическом равновесии) на поверхности работы агрегации $W(n_1, n_2, c_1, c_2)$. Условие минимума $W(n_1, n_2, c_1, c_2)$ записывается как

$$\begin{aligned} \partial^2 W / \partial n_1^2 \Big|_{n_{1s}, n_{2s}} &> 0, \\ \partial^2 W / \partial n_1^2 \partial^2 W / \partial n_2^2 - (\partial^2 W / \partial n_1 \partial n_2)^2 \Big|_{n_{1s}, n_{2s}} &> 0, \end{aligned} \quad (36)$$

а критерий седловой точки – как

$$\partial^2 W / \partial n_1^2 \partial^2 W / \partial n_2^2 - (\partial^2 W / \partial n_1 \partial n_2)^2 \Big|_{n_{1c}, n_{2c}} < 0, \quad (37)$$

где индексами s и c помечены величины, относящиеся к устойчивому и критическому агрегату и взятые соответственно в точке минимума и седловой точке. Изменяя концентрации c_1 и c_2 , с помощью соотношений (20) и (24), (25), (36) и (37) мы можем исследовать области существования устойчивых и неустойчивых дисперсий при солюбилизации аналогично тому, как это сделано в [18].

Если возможно состояние агрегативного (дисперсного) равновесия для раствора при заданных концентрациях c_1 и c_2 молекул ПАВ и углеводорода, то должно реализоваться термодинамически устойчивое распределение агрегатов по числам агрегации n_1 и n_2 . По аналогии с (31) обозначим равновесную концентрацию молекулярных агрегатов с числами агрегации n_1 и n_2 в единице объема раствора как $c_{n_1 n_2}^{(e)}$. Очевидно, что совокупность концентраций $c_{n_1 n_2}^{(e)}$ формирует функцию распределения агрегатов $c^{(e)}(n_1, n_2)$ по числам агрегации n_1 и n_2 при агрегативном равновесии в мицеллярном растворе.

Концентрация $c_{n_1 n_2}^{(e)}$ связана с работой $W(n_1, n_2, c_1, c_2)$ соотношением

$$c_{n_1 n_2}^{(e)} = A e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)} \quad (n_1 = 1, 2, \dots; n_2 = 1, 2, \dots), \quad (38)$$

где A – нормировочный множитель. Точного определения этого множителя на сегодняшний день нет [19–21]. В согласии с соотношением (31) при $c_1 \gg c_2$ будем считать, что агрегация начинается с формирования устойчивых агрегатов из

молекул ПАВ, к которым затем присоединяются молекулы солюбилизата. При этом работа образования агрегата из одного мономера ПАВ равна нулю, так как он уже присутствует в растворе, то есть $W(n_1 = 1, n_2 = 0, c_1, c_2) = 0$. Тогда, как и в [19], можем положить

$$A \approx c_1. \quad (39)$$

Заметим, что полное число N_{agg} устойчивых агрегатов в единице объема раствора равно

$$N_{\text{agg}} = \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} c_{n_1 n_2}^{(e)}. \quad (40)$$

Удобно определить относительную концентрацию агрегатов $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ как $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)} \equiv c_{n_1 n_2}^{(e)} / N_{\text{agg}}$. Из (38) и (40) тогда получаем

$$\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)} = \frac{e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)}}{\sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)}}. \quad (41)$$

Важными дополнительными характеристиками будут доля молекул ПАВ $\alpha_{\text{sur}} \equiv \frac{1}{c_1} \times \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_1 c_{n_1 n_2}^{(e)}(c_1, c_2)$ и доля молекул солюбилизата $\alpha_{\text{sol}} \equiv \frac{1}{c_2} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_2 c_{n_1 n_2}^{(e)}(c_1, c_2)$ в агрегатах по отношению к числу c_1 мономеров ПАВ и числу c_2 солюбилизата в единице объема раствора. С учетом (38) и (39) имеем

$$\alpha_{\text{sur}}(c_1, c_2) \approx \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_1 e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)}, \quad (42)$$

$$\alpha_{\text{sol}}(c_1, c_2) \approx \frac{c_1}{c_2} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_2 e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)}. \quad (43)$$

3. ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ

Для численных оценок возьмем следующие значения исходных параметров для раствора ПАВ и солюбилизата:

$$\begin{aligned} v &= 26.9 \times 10^{-30} \text{ м}^3, \quad B_1 = 1.4, \quad n_c = 12, \\ \lambda &= 5.0 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad \gamma_0 = 40 \text{ мН/м}, \quad \varepsilon = 40, \\ \delta &= 3 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad z = 1, \quad T = 293 \text{ К}, \\ v_2 &= 3.2 \times 10^{-28} \text{ м}^3, \quad B_2 = 14. \end{aligned} \quad (44)$$

Эти оценки соответствуют водному раствору додецилсульфата натрия в присутствии соли (когда вследствие адсорбции ионов соли на поверхности агрегатов свойства соответствующего агрегата ПАВ приближаются к свойствам агрегата неионного ПАВ) и выбору декана в качестве солюбилизата.

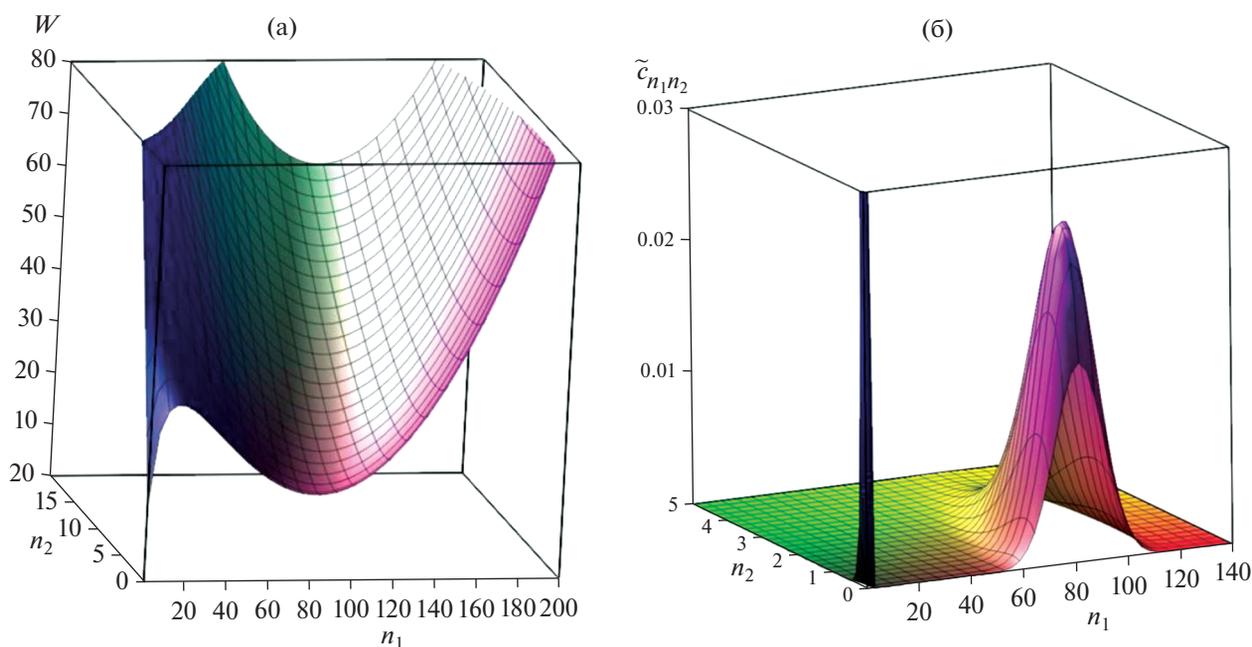


Рис. 1. (а) Работа агрегации W молекулярных агрегатов при $c_1 = 1.5c_{10} = 3.59 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_2 = 10^{-5}c_{10} = 2.39 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$ ($c_2/c_{20} = 0.008$); (б) распределение относительных концентраций $\tilde{c}_{n_1n_2}^{(e)}$ молекулярных агрегатов, соответствующее работе на рис. 1а.

С учетом (43) из (29), (30), (32)–(35) находим для чистых растворов ПАВ и солюбилизатора в воде:

$$\begin{aligned} c_{10} &= 3.393 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}, \quad n_{10} = 35.63, \\ c_{1\text{ККМ}} &= 1.28c_{10}, \quad c_{20} = 2.81 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}. \end{aligned} \quad (45)$$

Проведенные с помощью (20), (41) и (44), (45) результаты расчета работы агрегации $W(n_1, n_2, c_1, c_2)$ и $\tilde{c}_{n_1n_2}^{(e)}$ как функций чисел агрегации n_1 и n_2 при различных равновесных концентрациях мономеров ПАВ и мономеров солюбилизатора в водном растворе представлены ниже на рис. 1–4. К каждому рисунку по формулам (24), (25) и (42), (43) были найдены равновесные числа агрегации n_{1c} , n_{2c} (отвечающие особым точкам работы агрегации и распределения по числам агрегации) и относительные доли α_{sur} и α_{sol} молекул ПАВ и солюбилизатора в агрегатах. Прокомментируем рис. 1–4 последовательно.

Рисунки 1–3 относятся к фиксированной концентрации $c_1 = 1.5c_{10}$ мономеров ПАВ, которая немного ниже концентрации мономеров $c_{1\text{ККМ}} = 1.625c_{10}$ (найденной с помощью (33) и (32)) для чистого раствора ПАВ. При концентрации солюбилизатора $c_2 = 10^{-5}c_{10}$, взятой при построении рис. 1а и 1б, видим, что у работы агрегации W имеется седловая точка при $n_{1c} \approx 15$ и $n_{2c} = 0$ и минимум при $n_{1s} \approx 84$ и $n_{2s} \approx 1$ (находим из (24) и (25)).

На рис. 1б минимуму работы агрегации соответствует максимум распределения концентраций $\tilde{c}_{n_1n_2}^{(e)}$. Заметно выражен еще один пик распределения, который лежит в окрестности мономеров ПАВ. Соответствующие доля ПАВ и доля солюбилизатора в устойчивых молекулярных агрегатах равны $\alpha_{\text{sur}} = 9 \times 10^{-5}$ и $\alpha_{\text{sol}} = 0.35$. Из вида распределения на рис. 1б следует, что сначала образуется достаточно много устойчивых мицелл с числами агрегации n_1 от 40 до 140, которые захватывают молекулы солюбилизатора. Число агрегации n_2 в этих мицеллах лежит в интервале от 0 до 5.

При концентрации солюбилизатора $c_2 = 7 \times 10^{-5}c_{10}$, взятой при построении рис. 2а и 2б, видим, что у работы агрегации W имеется седловая точка при $n_{1c} \approx 15$ и $n_{2c} = 0$ и минимум при $n_{1s} \approx 95$ и $n_{2s} \approx 5$. То, что седловая точка практически не сместилась по сравнению с рис. 1а, означает с учетом вида рис. 2б, что сначала образуется мицеллы чистого ПАВ. Минимуму работы агрегации соответствует заметный максимум распределения концентраций $\tilde{c}_{n_1n_2}^{(e)}$, в то время как пик распределения в окрестности мономеров ПАВ становится менее выраженным. Соответствующие доли ПАВ и солюбилизатора в устойчивых молекулярных агрегатах равны $\alpha_{\text{sur}} = 0.05$ и $\alpha_{\text{sol}} = 68$ (т.е., число молекул солюбилизатора в агрегатах уже

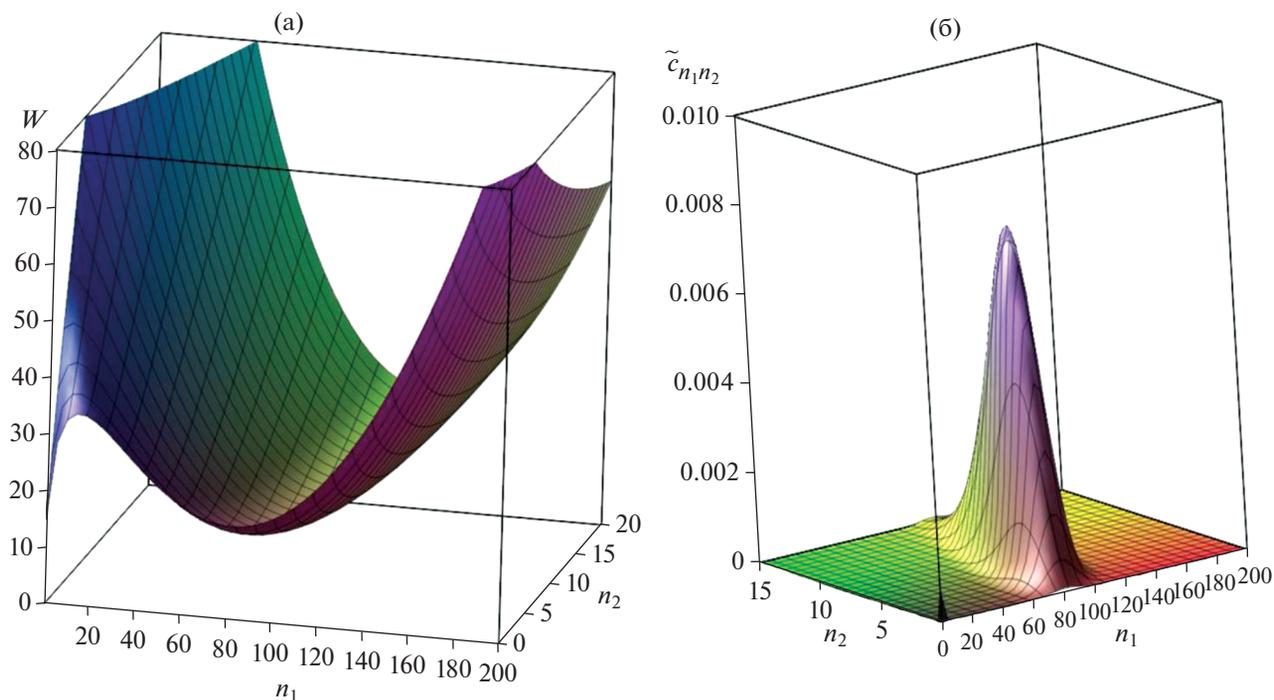


Рис. 2. (а) Работа агрегации W молекулярных агрегатов при $c_1 = 1.5c_{10} = 3.59 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_2 = 7 \times 10^{-5}c_{10} = 1.7 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ ($c_2/c_{20} = 0.06$); (б) относительная концентрация $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ молекулярных агрегатов, соответствующая работе на рис. 2а.

на 2 порядка превышает концентрацию этих молекул в растворе). В растворе присутствует много не очень крупных мицелл с числами агрегации n_1 от 50 до 140 и числами молекул солюбилизатора n_2 от 0 до 15.

При дальнейшем росте концентрации c_2 минимум работы агрегации становится глубже и смещается в область больших значений чисел агрегации n_1 и n_2 . Это хорошо видно на рис. 3а при $c_2 = 2 \times 10^{-4}c_{10}$. Корни системы уравнений (24) и (25) имеют следующие значения: для седловой точки $n_{1c} \approx 14$, $n_{2c} = 0$ и для минимума $n_{1s} \approx 136$, $n_{2s} \approx 29$. Происходит сильное накопление ПАВ и вещества солюбилизатора в мицеллах: $\alpha_{\text{sur}} = 1.1 \times 10^5$, $\alpha_{\text{sol}} = 1.8 \times 10^8$. Мицеллы будут заметно больше, с числами агрегации n_1 от 80 до 180 и числами агрегации n_2 от 5 до 55. При взятом масштабе на рис. 3б пик распределения видится изолированным при $n_2 > 10$, однако, согласно рис. 3а, сначала образуются мицеллы чистого ПАВ при $n_2 = 0$, которые затем “скатываются” к минимуму работы при $n_{1s} \approx 136$, $n_{2s} \approx 29$. При дальнейшем увеличении концентрации солюбилизатора c_2 минимум работы агрегации уходит в отрицательную область, хотя раствор остается равновесным.

Заметим, что при выбранном для расчетов, результаты которых были представлены на рис. 1–3 и в комментариях к этим рисункам, значения концентрации мономеров ПАВ $c_1 = 1.5c_{10}$ с ростом концентрации c_2 достаточно быстро возрастала и равновесная брутто-концентрация ПАВ. Можно ожидать, что при меньших равновесных концентрациях мономеров ПАВ указанная тенденция будет выражена слабее.

На рис. 4а и 4б представлено поведение работы агрегации W агрегатов из молекул ПАВ и солюбилизатора и распределения относительных концентраций агрегатов $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ как функций чисел агрегации n_1 и n_2 при концентрации мономеров ПАВ $c_1 = 0.8c_{10}$, что в 2 раза ниже концентрации $c_{1\text{ККМ}}$ в чистом водном растворе ПАВ. При концентрации $c_2 = 6.38 \times 10^{-4}c_{10}$ корни системы уравнений (24) и (25) имеют следующие значения: для седловой точки работы агрегации $n_{1c} \approx 36$, $n_{2c} \approx 3$ и для минимума работы $n_{1s} \approx 374$, $n_{2s} \approx 430$. Видим, что в среднем число молекул солюбилизатора уже превышает число молекул ПАВ в агрегате, и такие агрегаты становятся ближе к капле эмульсии. Агрегаты будут большими, с числами агрегации n_1 от 270 до 470 и числами агрегации n_2 от 200 до 700. Значения $\alpha_{\text{sur}} = 391$ и $\alpha_{\text{sol}} = 5.7 \times 10^5$ для рассмат-

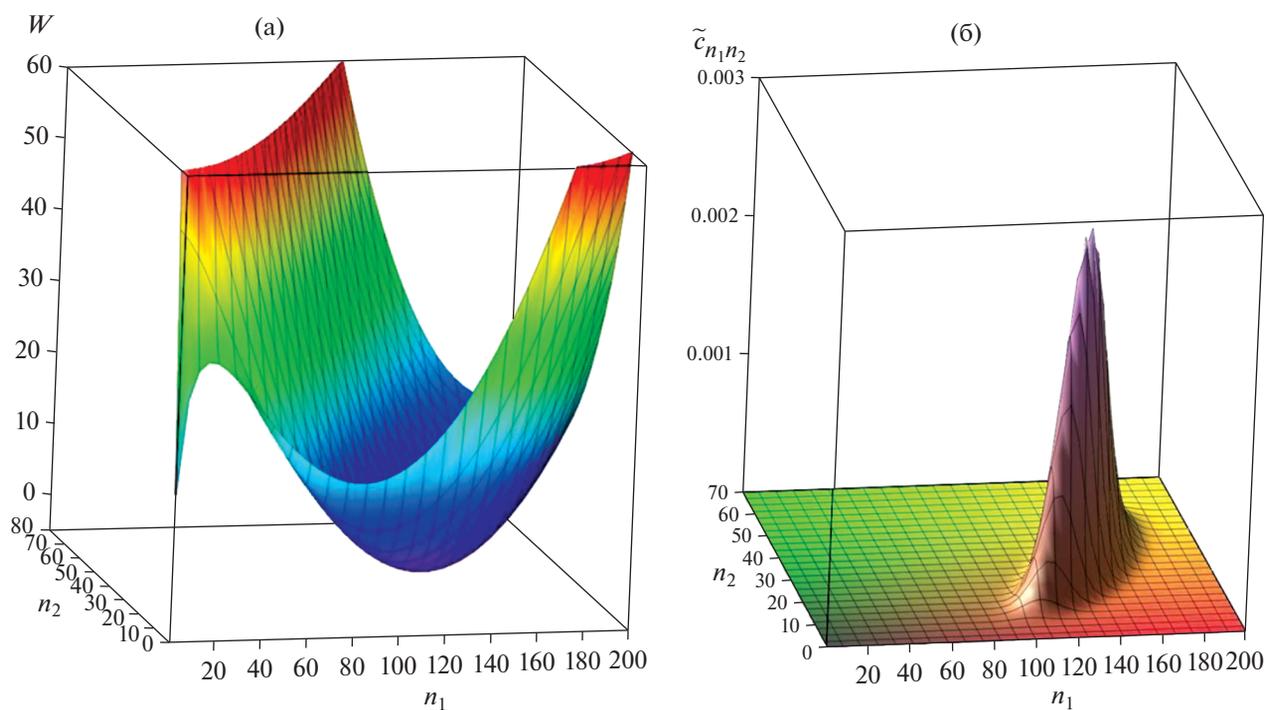


Рис. 3. (а) Работа агрегации W молекулярных агрегатов при $c_1 = 1.5c_{10} = 3.59 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_2 = 2 \times 10^{-4} c_{10} = 4.8 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ ($c_2/c_{20} = 0.17$); (б) относительная концентрация $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ молекулярных агрегатов, соответствующая работе на рис. 3а.

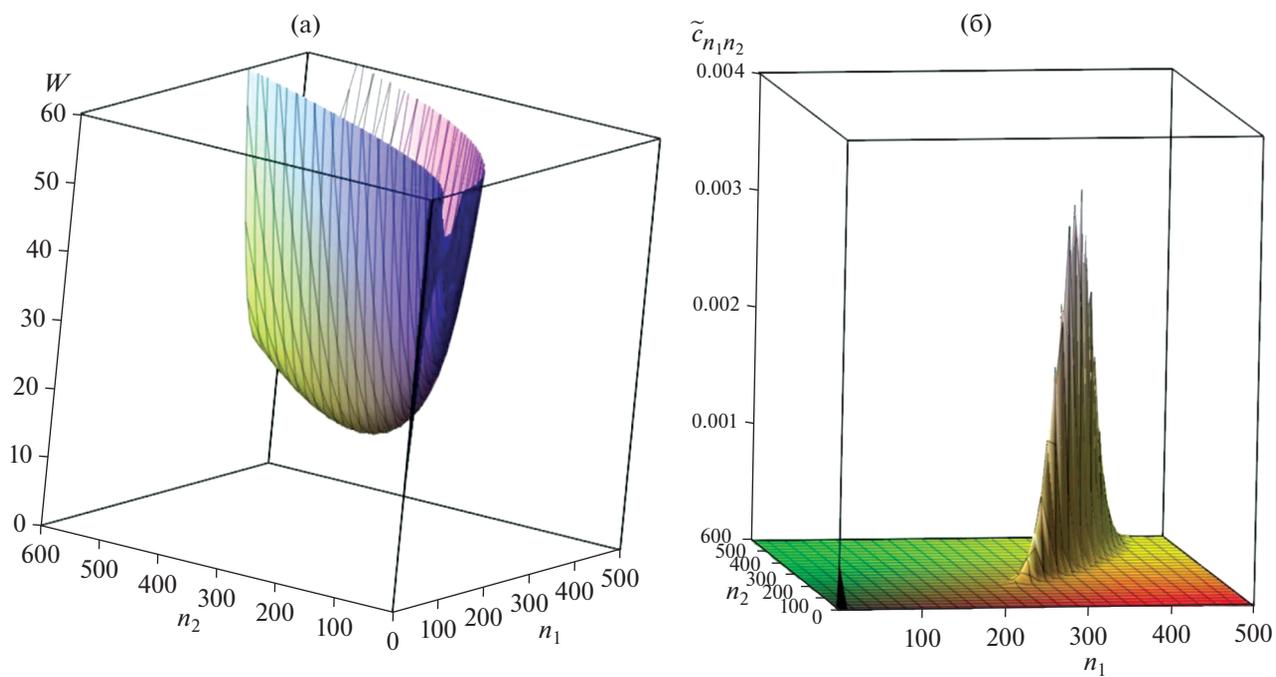


Рис. 4. (а) Работа агрегации W молекулярных агрегатов при $c_1 = 0.8c_{10} = 1.91 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_2 = 6.38 \times 10^{-4} c_{10} = 1.53 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ ($c_2/c_{20} = 0.54$); (б) относительная концентрация $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ молекулярных агрегатов, соответствующая работе на рис. 4а.

риваемых концентраций c_1 и c_2 означают, что происходит существенное накопление ПАВ и вещества солюбилизата в агрегатах, однако доля ПАВ в агрегатах становится меньше. Это подтверждает сделанное выше предположение, что при уменьшении равновесной концентрации мономеров ПАВ дальнейший рост равновесной брутто-концентрация ПАВ с ростом концентрации c_2 замедляется. Заметим, однако, что с уменьшением концентрации мономеров ПАВ возрастает активационный барьер для перехода от мономеров к устойчивым мицеллам. Этот барьер равен значению работы агрегации в седловой точке и определяет время установления мицеллярного равновесия и другие кинетические характеристики релаксации мицеллярных растворов [22–24]. Чем больше этот барьер, тем дольше устанавливается равновесие в дисперсных системах. При приближении равновесной концентрации молекул солюбилизата к значению c_{20} система теряет термодинамическую устойчивость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном сообщении обосновано новое термодинамическое соотношение (20) для работы образования молекулярного агрегата из молекул неионного ПАВ и молекул солюбилизата в тройном растворе углеводород–ПАВ–вода. Это соотношение учитывает гидрофобное взаимодействие углеводородных групп в ядре агрегата, сферическое искривление ядра и возникающую разницу давлений, электростатическое взаимодействие полярных групп молекул неионного ПАВ, разницу химических потенциалов молекул ПАВ и солюбилизата в водном растворе и в агрегате. Записанная для работы агрегации формула определяет ее как функцию температуры, концентраций ПАВ и углеводорода в растворе, чисел агрегации ПАВ и углеводорода в агрегате и параметрически зависит от строения и физических характеристик молекул ПАВ и углеводорода.

Найдены соотношения (24) и (25) для чисел агрегации в седловой точке и точке минимума работы агрегации, определяющих прямой и обратный активационный барьеры при образовании устойчивых агрегатов. Записано соотношение (41) для распределения относительных концентраций агрегатов по числам агрегации ПАВ и солюбилизата при разных концентрациях мономеров ПАВ и углеводорода в растворе.

На примере водного раствора неионного ПАВ с числом атомов С в углеводородном радикале равным 12 и декана как солюбилизата рассчитаны примеры двумерных поверхностей работы агрегации и распределения при разных равновесных концентрациях солюбилизата и равновесных концентрациях мономеров ПАВ существенно

меньших, чем концентрация, соответствующая ККМ в чистом растворе ПАВ (рис. 1–4). Сделанные с помощью формул (24) и (25) и формул (42) и (43) оценки чисел агрегации и долей ПАВ и солюбилизата в агрегатах по отношению к равновесным концентрациям мономеров ПАВ и солюбилизата показывают возможность колоссального накопления солюбилизата в молекулярных агрегатах и переход при относительно низких концентрациях ПАВ к прямым микроэмульсиям. При этом в рассмотренных примерах формирование микроэмульсии начинается с образования практически чистых мицелл ПАВ и последующего захвата мономеров солюбилизата.

Показано, что предельные концентрации неионного ПАВ и солюбилизата, соответствующие формированию устойчивых нано- и микроэмульсий, лежат в достаточно узких интервалах, попасть в которые при случайном поиске в лабораторных экспериментах маловероятно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке ПАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases. Surfactant Science Series. V. 125 / Ed. by Zana R. Boca Raton: CRC Press, 2005.
2. Schramm L.L. Emulsions, Foams, and Suspensions. Fundamentals and Applications. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
3. Surfactants and Interfacial Phenomena / Ed. by Rosen M.J., Kunjappu J.T. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2012.
4. Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage / Ed. by Bradburn D., Bittinger T. New York: Nova Science Publ., 2014.
5. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд. СПб.: Лань, 2016.
6. Self-Assembly: From Surfactants to Nanoparticles / Ed. by Nagarajan R. Hoboken: Wiley, 2019.
7. Tanford C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1980.
8. Nagarajan R., Ruckenstein E. // Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Ed. by Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J. Experimental Thermodynamics. V. 5. P. 589. Amsterdam: Elsevier, 2000.
9. Puvvada S., Blankschtein D. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3710.

10. *Kralchevsky P.A., Danov K.D., Anachkov S.E.* // Colloid J. 2014. V. 76. P. 255.
11. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P., Pelan E.G.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 256. P. 1.
12. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P.* // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 547. P. 245.
13. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P.* // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 551. P. 227.
14. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 581. Part A. P. 262.
15. *Русанов А.И., Гринин А.П., Куни Ф.М., Щекин А.К.* // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. С. 651.
16. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 670.
17. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.
18. *Щёкин А.К., Шаббаев И.В.* // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 424.
19. *Reiss H.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 840.
20. *Мелихов А.А., Курасов В.Б., Джикаев Ю.Ш., Куни Ф.М.* // Журн. техн. физики. 1991. Т. 61. № 1. С. 27.
21. *Wilemski G., Wyslouzil B.E.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 1127.
22. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Щекин А.К., Гринин А.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 967.
23. *Shchekin A.K., Kuni F.M., Grinin A.P., Rusanov A.I.* // Nucleation Theory and Application. Ed. by Schmelzer J.W.P. N.Y.: Wiley, 2005. Ch. 9. P. 312.
24. *Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 115.

**ПАМЯТИ ЕВГЕНИЯ ВАСИЛЬЕВИЧА ЮРТОВА
(15.07.1947–25.03.2021)**

DOI: 10.31857/S002329122104008X



25 марта скорпостижно скончался член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Евгений Васильевич Юртов – многолетний член редколлегии “Коллоидного журнала”.

Вся жизнь Евгения Васильевича в науке неразрывно связана с РХТУ им. Д.И. Менделеева, выпускником которого он являлся, и в котором последние годы возглавлял созданную им кафедру наноматериалов и нанотехнологии. Именно работая в РХТУ, Евгений Васильевич стал одним из самых известных российских ученых в области физической и коллоидной химии, мембранных и экстракционных технологий. При этом ему удалось внести большой вклад и в решение целого

ряда проблем высшего образования, связанных, в первую очередь, с подготовкой специалистов высокой квалификации по новым перспективным научным направлениям. Свидетельством тому служат премии Правительства РФ в области науки и техники (2007 г.) и в области образования (2011 г.).

Евгения Васильевича отличали доброжелательность, интеллигентность, готовность всячески содействовать успешной работе нашего журнала. Таким мы его и запоемним.

*Редколлегия,
Редакция*