

ДИНАМИЧЕСКАЯ ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЭМУЛЬСИЙ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ДВИЖЕНИЕМ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЧАСТИЦ. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ

В. В. Зосимов, Д. Н. Тарасов

*Научно-исследовательский институт прикладной акустики
141980, Дубна, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 9 сентября 1996 г.

Методом численного моделирования исследована геометрическая структура микроэмульсий на плоскости. Установлено, что взаимодействие между частицами приводит к образованию динамической однородной фрактальной структуры микроэмульсии. В отсутствие взаимодействия между частицами структура эмульсии однородная. Энергия взаимодействия между частицами, при которой возникает фрактальная неоднородность в микроэмульсиях, близка по порядку величины к энергии взаимодействия частиц в реальных (например, водных) микроэмульсиях. Установлено также, что размер неоднородностей (радиус корреляции) зависит от концентрации частиц в системе и максимален при концентрации перколяционного перехода. Данные численного моделирования качественно совпадают с результатами измерений в реальных микроэмульсиях.

Фрактальные структуры — популярный объект исследования в последнее время [1, 2] — отнюдь не относятся к экзотическим объектам и могут встречаться во вполне привычных ситуациях. В работах [3, 4] при исследовании механических свойств водных микроэмульсий было выдвинуто предположение о том, что геометрическая структура микроэмульсии имеет неоднородности, характеризующиеся фрактальной структурой. В работе [5] с помощью метода быстрого замораживания была исследована структура микроэмульсии силикатного стекла в расплаве стеклофобной жидкости. При этом обнаружилось, что при некоторой доле диспергированной фазы в некотором диапазоне размеров геометрическая структура микроэмульсии имеет неоднородности, характеризующиеся фрактальной структурой. Анализ этих данных в работе [5] проведен на основе представления о соединяющем кластере, возникающем при перколяционном переходе. В общем случае фрактальной размерностью при перколяционном переходе обладает именно соединяющий кластер. Вблизи порога перколяции число частиц, которые входят в этот кластер, значительно меньше общего количества частиц в системе. В измерениях, проведенных в работе [5], учитывались все частицы в системе. При этом в случае, когда между частицами нет взаимодействия, система в целом должна быть однородной. Таким образом, фрактальную структуру микроэмульсии нельзя объяснить перколяционным переходом.

Другие модели образования фрактальной структуры в двухфазных дисперсных системах опираются на рассмотрение процессов агрегации частиц при различных законах их движения и взаимодействия. Для анализа этих процессов наибольшее распространение получили численные методы моделирования, которые наряду со своей простотой дают очень хорошие результаты, совпадающие с экспериментальными с точностью до 2% [6]. Отличие процессов агрегации твердых частиц от образования неоднородностей в микроэмульсии заключается в следующем: хотя и существуют условия, при которых при соударении твердые частицы образуют связь с малой вероятностью [7], в конечном

счете через некоторое время образуются кластеры, которые в дальнейшем не меняются, т. е. процесс необратим. Микроэмульсия находится в термодинамически равновесном состоянии, что исключает необратимые процессы. Таким образом, неоднородности в микроэмульсиях, как и указано в [5], имеют динамический характер, т. е. наблюдаются не только на определенных пространственных, но и на временных масштабах.

Цель настоящей работы — объяснить возникновение динамических фрактальных структур в эмульсиях и их связь с перколяционным переходом. Задача решается методом численного моделирования.

Двумерная модель, которая учитывает все перечисленные выше особенности, строится следующим образом: 200 частиц размещаются в ячейке с периодическими граничными условиями. При неизменном количестве частиц их объемная концентрация меняется за счет изменения размера ячейки. Частицы моделируются твердыми дисками радиусом r_0 и массой m_0 , взаимодействие между твердыми дисками — постоянной силой, действующей на расстоянии $0.1r_0$. Движение частиц моделируется, как в известном методе молекулярной динамики [8]. В начальный момент времени задается равновесное распределение скоростей частиц с температурой T . В каждый момент времени вычисляются скорости и силы, действующие между частицами и осуществляется одновременное перемещение всех частиц. В отличие от метода молекулярной динамики для моделирования броуновского характера движения частиц через время t_0 скорости всех частиц заменяются на новые с учетом распределения при данной температуре. Время t_0 по порядку величины равно времени, за которое частица сместится в среднем на расстояние $0.1r_0$.

Для определения типа распределения частиц в системе строится зависимость числа частиц в круге радиусом r от радиуса: $g(r)$. В начальный момент времени частицы случайным образом размещаются в ячейке в соответствии с процессом твердых оболочек [9]. С изменением времени контролируется функция $g(r)$. Вычисления проводятся до тех пор, пока значения функции $g(r)$ не станут неизменными в течение достаточно долгого времени, в этом случае считается, что система достигает равновесного состояния.

Рассмотрим поведение моделируемой системы при различных энергиях взаимодействия между частицами. Пусть $E = 0$, т. е. частицы моделируются твердыми дисками без каких-либо потенциалов взаимодействия. В этой серии экспериментов объемная концентрация частиц в системе C варьировалась от 0.01 до 0.5, и оказалось, что независимо от концентрации функция $g(r)$ не меняется со временем после начала движения частиц и значения $g(r)$ полностью совпадают со значениями, полученными теоретически в работе [9] для процесса твердых оболочек. В этом случае геометрическая структура однородна и не обладает фрактальными свойствами. Таким образом, просто броуновское движение твердых сфер не приводит к фрактальным неоднородностям в системе.

Введение короткодействующих модельных потенциалов существенным образом меняет ситуацию (рис. 1). В этой серии компьютерных экспериментов объемная концентрация частиц была постоянной и равнялась 0.09. Если энергия взаимодействия между частицами $E > 3kT$, то частицы образуют ассоциаты. Попадая в такой ассоциат, частица может покинуть его с очень маленькой вероятностью, поэтому со временем каждый ассоциат только увеличивается в размере за счет столкновения со свободными частицами и другими ассоциатами. В результате в некоторый момент в системе остается лишь один ассоциат, состоящий из частиц, упакованных так, как если бы они находились в кристаллической решетке. Получается, что со временем при достаточ-

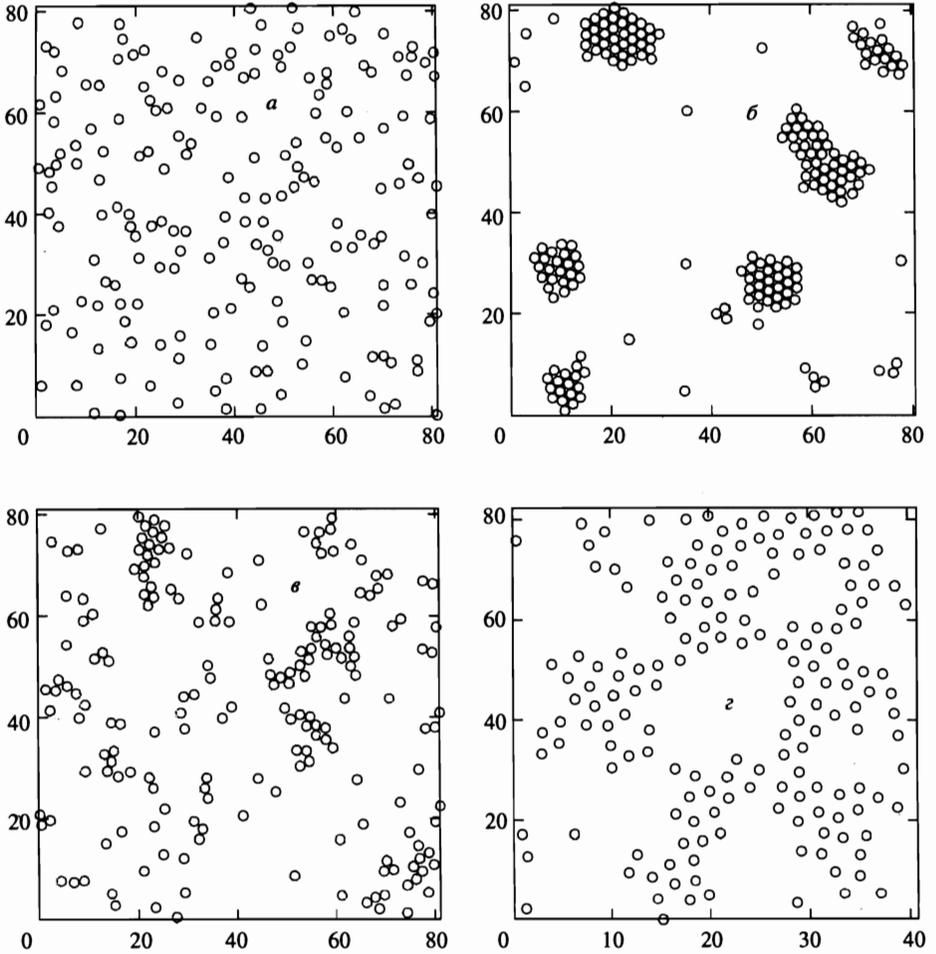


Рис. 1. Система частиц после окончания моделирования, $r_0 = 1$. а — $C = 0.09$, $E = 0$, б — $C = 0.09$, $E = 2.5kT$, в — $C = 0.09$, $E = 1.3kT$, г — $C = 0.25$, $E = 1.3kT$

но большом взаимодействии между частицами система разделяется на две фазы. Действительно, эмульсии лиофобных жидкостей очень часто являются нестабильными, со временем происходит разделение фаз [10].

При энергии взаимодействия между частицами $E < kT$ функция $g(r)$ почти совпадает с функцией $g(r)$ для $E = 0$, и система остается практически однородной.

Для энергий $kT < E < 3kT$ в системе образуются неоднородности — кластеры. Частица, попадая в кластер, через некоторое время покидает его. Кластеры через определенное время распадаются и образуются в другом месте. В этом случае для $3r_0 < r < 10r_0$ и $E = 1.3kT$ функция $g(r) \propto r^{1.42}$ (рис. 2). Следовательно, взаимодействие между частицами приводит к тому, что геометрическая структура системы становится фрактальной.

Энергия взаимодействия между частицами в эмульсии $\sim (1-2)kT$ является вполне реальной величиной. Так, например, считается, что между гидрофобными частицами в

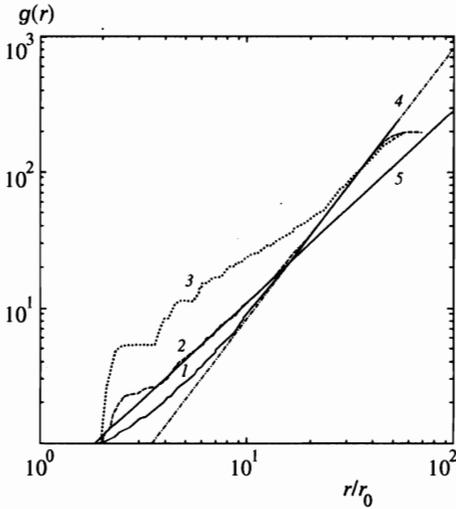


Рис. 2. Вид функции $g(r)$ при различных энергиях взаимодействия между частицами, $C = 0.09$: 1 — $E = 0$, 2 — $E = 1.3kT$, 3 — $E = 2.5kT$, 4 — $g(r) \propto r^2$ (однородное распределение), 5 — $g(r) \propto r^{1.42}$ (фрактальное распределение)

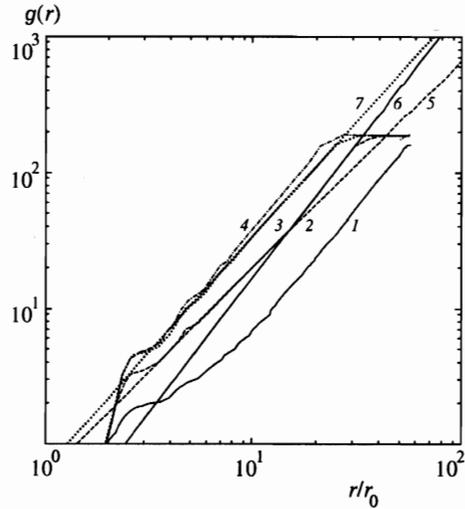


Рис. 3. Вид функции $g(r)$ в логарифмическом масштабе при энергии взаимодействия между частицами $E = 1.3kT$: 1 — $C = 0.05$, 2 — $C = 0.15$, 3 — $C = 0.26$, 4 — $C = 0.33$, 5 — $g(r) \propto r^{1.45}$ (фрактальное распределение), 6 — $g(r) \propto r^2$ (однородное распределение), 7 — $g(r) \propto r^{1.72}$ (фрактальное распределение)

воде существует взаимодействие, обусловленное нарушением гидрофобными частицами структуры водородных связей в воде и равное по порядку величины энергии водородной связи между молекулами воды [11]. Энергия водородной связи между молекулами воды есть $E_H \approx 5$ ккал/моль, что при комнатной температуре $T = 300$ К дает значение $E_H \approx 8kT$, совпадающее по порядку величины с энергиями, при которых в моделируемой системе образуются фрактальные неоднородности.

В следующей серии компьютерных экспериментов варьировалась концентрация частиц от $C = 0.06$ до $C = 0.4$, в то время как энергия взаимодействия между частицами оставалась постоянной и равной $1.3kT$. Функции $g(r)$ для различных концентраций представлены на рис. 3. Видно, что при низких концентрациях вплоть до $C = 0.08$ зависимость $g(r)$ соответствует однородному распределению, такому, которое получается и в модели идеального газа или идеального раствора. При концентрации выше 0.08 начинают формироваться области неоднородности, которые имеют фрактальную размерность D : $g \propto r^D$, причем корреляционная функция описывается степенным законом лишь для $4r_0 < r < \xi$, где ξ — радиус корреляции. Зависимости D и ξ от концентрации частиц в системе представлены на рис. 4.

Начиная с концентрации $C = 0.09$ средний размер неоднородности или радиус корреляции ξ увеличивается и достигает максимума при $C = 0.26$. При этой же концентрации происходит перколяционный переход.

Уменьшение радиуса корреляции ξ при дальнейшем увеличении концентрации частиц характерно для многих других случаев, когда в системе есть фрактальные неоднородности: например, в случае растворов полимеров [12] или в моделях кластер-клас-

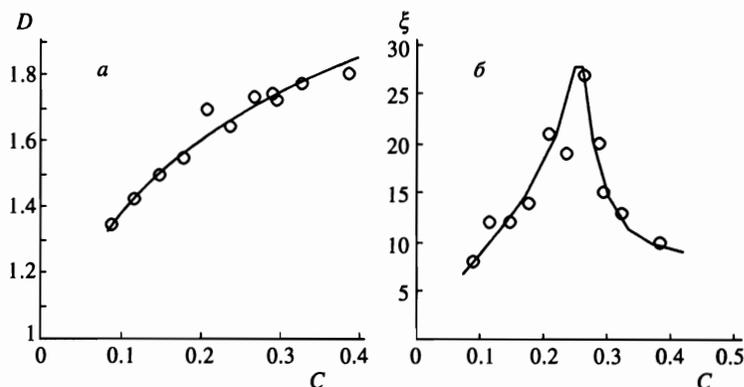


Рис. 4. Зависимости фрактальной размерности неоднородностей D (а) и радиуса корреляции ξ (б) от концентрации частиц при $E = 1.3kT$

терной агрегации [13]. Это явление объясняется тем, что при увеличении концентрации частиц в системе концентрация неоднородностей-кластеров — также увеличивается. Начиная с концентрации равной критической концентрации перколяционного перехода, кластеры перекрываются друг с другом. В результате радиус корреляции ξ уменьшается.

В случае полимерных растворов радиус корреляции ξ при концентрации ниже концентрации перколяционного перехода (критической концентрации) не меняется и равен размеру клубка макромолекулы [12]. В случае кластер-кластерной агрегации перколяция зависит от размеров области моделирования. При неограниченном увеличении размеров области моделирования критическая концентрация перколяционного перехода неограниченно уменьшается [13]. В нашем же случае ниже критической концентрации происходит резкое уменьшение радиуса корреляции. Это связано с тем, что действие сил притяжения и броуновского движения уравнивается при определенном размере кластеров и этот размер зависит от концентрации частиц.

При увеличении концентрации фрактальная размерность неоднородностей увеличивается и стремится к евклидовой размерности пространства (рис. 4а), что характерно для моделей кластер-кластерной агрегации [6, 13]. В растворах полимеров фрактальная размерность неоднородностей при изменении концентрации остается неизменной величиной [12]. В работе [5] отсутствуют данные об изменении фрактальной размерности неоднородностей, что связано с достаточно небольшим диапазоном концентраций, при которых проводились измерения.

Таким образом, путем численного моделирования установлено, что в эмульсиях действительно могут существовать динамические неоднородности с фрактальной структурой. Размер этих неоднородностей максимален вблизи критической концентрации перколяционного перехода и резко убывает как при увеличении, так и при уменьшении концентрации частиц в системе.

Фрактальная структура системы обусловлена не перколяционным переходом (при перколяционном переходе фрактальной размерностью обладает только соединяющий кластер), а притяжением между частицами. При уменьшении взаимодействия между частицами фрактальная структура системы исчезает. Энергия взаимодействия между частицами, при которой в системе существуют фрактальные неоднородности, по

порядку величины вполне соответствует энергии взаимодействия между частицами в реальных эмульсиях. Величина фрактальной размерности и ее рост с увеличением концентрации соответствуют тем результатам, которые получаются в моделях кластер-кластерной агрегации.

Хотя результаты проведенного моделирования сложно количественно сравнивать с реальными эмульсиями, из-за того что используется двумерная модель и неизвестны реальные силы взаимодействия между частицами эмульсии, но качественно они совпадают с результатами, полученными в работе [5] для микроэмульсии силикатного стекла в расплаве стеклофобной жидкости с помощью метода быстрого замораживания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-02-06084).

Литература

1. Б. М. Смирнов, УФН **163**, 51 (1993).
2. В. В. Зосимов, Л. М. Лямшев УФН **165**, 361 (1995).
3. P. Argurakis, G. Duportail, and P. Lianos, J. Chem. Phys. **95**, 3808 (1991).
4. G. Duportail, J.-C. Brochon, and P. Lianos, J. Phys. Chem. **96**, 1460 (1992).
5. М. И. Ожован, ЖЭТФ **104**, 4021 (1993).
6. Б. М. Смирнов, УФН **149**, 177 (1986).
7. P. Meakin, J. Chem. Phys. **83**, 3645 (1985).
8. Б. Я. Симкин, И. И. Шейхт, *Квантохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение*, Химия, Москва (1989).
9. Р. В. Амбрацумян, Й. Мекке, Д. Штоян, *Введение в стохастическую геометрию*, Наука, Москва (1989).
10. А. В. Думанский, *Учение о коллоидах*, Госхимиздат, Москва-Ленинград (1948).
11. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, *Водородная связь*, Мир, Москва (1964).
12. П. де Жен, *Идеи скейлинга в физике полимеров*, Мир, Москва (1982).
13. H. F. van Garderen, W. H. Dokter, T. P. Beelen et al., J. Chem. Phys. **102**, 480 (1995).