

ЭВОЛЮЦИЯ АНСАМБЛЯ ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Е. А. Елфимова, А. Ю. Зубарев, А. О. Иванов*

*Уральский государственный университет им. А. М. Горького
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 19 апреля 2006 г.

Теоретически исследуется агрегирование коллоидных частиц в глубоких и узких первичных минимумах потенциала межчастичного взаимодействия. Возникающие при этом кластеры имеют, как правило, ветвистую фракталоподобную структуру. Основное внимание уделяется анализу кооперативных эффектов, возникающих вследствие конкуренции агрегатов за свободные частицы, находящиеся в основной части коллоидной взвеси. Анализ показывает, что вследствие этой конкуренции внутренняя структура агрегатов и кинетика их роста подчиняются более сложным законам, чем это было установлено ранее в компьютерных и аналитических исследованиях эволюции одиночных коллоидных кластеров.

PACS: 82.70.Dd

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема устойчивости и агрегирования является одной из центральных задач науки о коллоидных системах. Особенности эволюции и внутренней структуры коллоидных агрегатов определяются конкуренцией между молекулярным притяжением частиц, их стерическим и электростатическим отталкиванием, а также их тепловым броуновским движением.

Как известно из теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека взаимодействия коллоидных частиц, комбинация молекулярного притяжения и электростатического отталкивания может приводить к появлению системы энергетических ям и разделяющих их барьеров в потенциале межчастичного взаимодействия. Наиболее близкие к частицам первичные потенциальные минимумы, как правило, очень узкие и глубокие, остальные (вторичные) минимумы — относительно мелкие и широкие. Если барьер между первичной и вторичной энергетическими ямами настолько высок, что частицы не могут его преодолеть за разумное конечное время, то агрегирование происходит во вторичных ямах. В этом случае оно часто имеет характер фазовых переходов типа газ–жидкость,

газ–твердое тело и т. д. [1–3]. Если потенциальный барьер мал или вообще отсутствует, агрегирование происходит в глубоких первичных потенциальных минимумах. Возникающие при этом агрегаты имеют ветвистую фрактальную структуру. Объемная плотность φ частиц в таких агрегатах зависит от формального расстояния r до центров агрегатов. В работах [4–15] эта зависимость определена как степенная, $\varphi \propto r^{d-3}$, с универсальным показателем степени (фрактальной размерностью кластера) $d \approx 5/2$, не зависящим от физико-химических свойств системы. Большой объем информации о структуре фрактальных кластеров и их свойствах в различных физико-химических условиях можно найти в обзоре [16].

Известные компьютерные [5–8] и аналитические [9–15] исследования эволюции коллоидных агрегатов были выполнены для одиночных кластеров в предположении о том, что средняя концентрация частиц в межкластерном пространстве не меняется со временем. Это приближение может быть оправдано только на самых ранних этапах эволюции коллоидной системы. С течением времени, по мере образования и роста большого числа кластеров, концентрация свободных частиц уменьшается. Соответственно, уменьшение степени пересыщения коллоидной среды может существенным образом влиять на темпы роста агрегатов и их внутреннюю струк-

*E-mail: Andrey.Zubarev@usu.ru

туру. Целью настоящей работы является теоретическое исследование эволюции ансамбля коллоидных фрактальных кластеров при учете временного истощения пересыщенности коллоидной среды. Мы рассматриваем диффузионно-лимитируемое агрегирование, происходящее по принципу кластер–частица. Агрегирование по принципу кластер–кластер, которое вследствие низкой (по сравнению с отдельными частицами) гидродинамической подвижности кластеров должно наступать после агрегирования кластер–частица, здесь не рассматривается. Обзор работ как по агрегированию коллоидов кластер–частица и кластер–кластер, так и свойствам фрактальных агрегатов можно найти в работе [16].

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Поскольку предлагаемая модель является развитием и продолжением модели [15], представляется целесообразным привести основные приближения и уравнения этой работы.

1. Рассматриваем агрегирование частиц в узких и глубоких первичных минимумах потенциала межчастичного взаимодействия. Сразу отметим, что детали формы этого потенциала оказываются несущественными для результатов нашей работы. Мы предполагаем только, что характерное время установления термодинамического равновесия на масштабах всего кластера значительно больше, чем характерное время его роста.

2. Предполагаем также, что характерное время реакции взаимодействия (объединения) двух частиц гораздо меньше времени роста кластера. Следствием такого соотношения характерных времен является неоднородная, фракталоподобная структура растущего кластера. Хорошо известно, что в противоположность этому при агрегировании частиц в относительно широких и неглубоких вторичных минимумах время установления термодинамического равновесия внутри кластера оказывается меньше времени его роста. В результате образующиеся кластеры являются внутренне равновесными зародышами новой коллоидной фазы [1–3], подобно ядрам новой фазы при конденсации молекулярных систем.

3. Будем интересоваться только усредненными по угловым переменным характеристиками фрактального кластера. В таком приближении кластер может рассматриваться как сферически-симметричный агрегат, сферическая внешняя граница которого проводится по самой удаленной от его центра частице, а его внутренняя структура описывается с по-

мощью радиального распределения $\varphi(r)$ концентрации агрегированных частиц.

4. Все частицы коллоидной системы предполагаются разделенными на два класса. Первый включает частицы, соединенные в сферически-симметричные скелеты кластеров. Ко второму относятся свободные, неагрегированные частицы, диффундирующие в порах кластеров и в пространстве между ними. Объемные концентрации частиц, связанных в кластерный скелет, диффундирующих внутри его пор и между кластерами, обозначаются соответственно как φ , n и σ . Эффекты интеграции–деинтеграции во внутриагрегатном пространстве приводят к взаимному обмену частицами между классами φ и n . На внешней границе кластера происходит переход частиц из класса σ в класс n и обратно. Присоединение одиночной σ -частицы к крайним частицам кластера на его внешней границе приводит к его росту. Размеры агрегата, а также характерные линейные масштабы изменения концентраций φ , n и σ предполагаются намного большими размерами частиц. Поэтому эволюция классов φ и n описывается в приближении сосуществующих взаимопроникающих континуумов.

Математическая модель отдельного коллоидного агрегата, удовлетворяющая сделанным выше приближениям, состоит из следующих уравнений.

1. Уравнение кинетики изменения концентрации скелетных, агрегированных частиц:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = a n \varphi - b \varphi (\varphi_m - \varphi), \quad 0 < r < \Sigma, \quad (1)$$

где Σ — радиус внешней границы сферически-симметричного агрегата. Здесь параметры a и b играют роль кинетических коэффициентов, описывающих соответственно вероятности присоединения n -частицы к агрегатному каркасу и отсоединения от него φ -частицы. Первый член в правой части уравнения (1) соответствует допущению, что присоединение свободной частицы к скелету кластера является реакцией первого порядка по обеим концентрациям, n и φ , второй член — допущению, что десорбция частиц происходит как реакция первого порядка по концентрации φ . Множитель $\varphi_m - \varphi$, равный доле объема, доступного для свободной частицы, учитывает, что частица может десорбировать только в свободную, доступную для нее часть пространства.

2. Уравнение диффузии свободных n -частиц в порах агрегата. Это уравнение может быть записано в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 j)}{\partial r} - \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad 0 < r < \Sigma, \quad (2)$$

$$j = -Dn \frac{\partial}{\partial r} \ln \frac{n}{1 - \varphi/\varphi_m},$$

где j — диффузионный поток одиночных частиц класса n во внутриагрегатном пространстве, D — коэффициент диффузии одиночной частицы, логарифмическая функция имеет смысл безразмерного химического потенциала свободных частиц в порах агрегата, множитель $1 - \varphi/\varphi_m$ в приближении Ван дер Ваальса учитывает эффекты исключенного объема, недоступного для диффундирующей частицы. Величина $\varphi_m \approx 0.4-0.6$ есть объемная концентрация случайной плотной упаковки частиц. Принципиально важно, что доля φ/φ_m этого запрещенного объема одинаковым образом учитывается в уравнениях (1) и (2).

3. Уравнения диффузии σ -частиц вне агрегата. В приближении малой концентрации частиц в основной части коллоида это уравнение имеет стандартный вид:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right), \quad r > \Sigma, \quad (3)$$

$$\sigma(r \rightarrow \infty) \rightarrow \sigma_\infty.$$

Величина σ_∞ имеет смысл средней объемной концентрации одиночных частиц в коллоидной системе. Для случая роста отдельного кластера она может рассматриваться как постоянный параметр. Однако при одновременном росте большого числа кластеров необходимо учитывать ее уменьшение, вызванное включением одиночных частиц в агрегаты. Необходимо отметить, что постановка (3) задачи о диффузии частиц вне агрегата предполагает, что влияние остальных агрегатов на формирование диффузионного профиля вокруг одного кластера является пренебрежимо слабым. Это означает отказ от учета известных эффектов стесненности, особенно существенных, когда объемная концентрация кластеров не мала. К сожалению, строгие методы учета эффектов стесненности в гетерогенных средах отсутствуют. Кроме того, из общих соображений представляется, что геометрические эффекты стесненности, несколько изменяющие эффективную диффузию частиц в межкластерном пространстве, в эволюции фрактальных кластеров должны играть менее важную роль, чем кинетические эффекты конкуренции кластеров за свободные частицы. Мы используем здесь идеализированную постановку (3) с целью максимально строгого анализа эффектов межкластерной конкуренции за свободные частицы. В разд. 6 мы оцениваем эффекты стесненности при помощи известной ячеечной модели. Результаты показывают, что эффекты стесненности действительно

не оказывают принципиального влияния на ход эволюции коллоида. Поэтому обсуждаемая в разд. 1–5 модель, пренебрегающая этими эффектами, может быть использована в качестве первого приближения для описания эволюции системы фрактальных агрегатов.

Предположим, что кластеры растут медленно, характерное время их роста много больше, чем время диффузионной релаксации частиц на масштабах порядка радиуса агрегата. Оценки [15] показывают, что такое предположение оправдано в большинстве практически интересных ситуаций. В этом случае уравнение (3) можно решать в квазистационарном приближении, что дает

$$\sigma = \frac{A}{r} + \sigma_\infty,$$

где A — постоянная интегрирования, зависящая от радиуса Σ агрегата. В квазистационарном приближении концентрация σ зависит от времени только через радиус Σ кластера. Величина A должна определяться из краевых условий задачи, формулируемых на внешней сферической границе кластера. Они следующие.

4. Непрерывность химического потенциала диффундирующих частиц:

$$\ln \frac{n}{1 - \varphi/\varphi_m} = \ln \sigma, \quad r = \Sigma. \quad (4)$$

5. Условие массового баланса на движущейся поверхности:

$$D \frac{\partial \sigma}{\partial r} - j = (n + \varphi - \sigma) \frac{d\Sigma}{dt}, \quad r = \Sigma. \quad (5)$$

6. Условие кинетики поглощения частиц на границе кластера,

$$\varphi \frac{d\Sigma}{dt} = \nu [a\sigma\varphi - b\varphi(\varphi_m - \varphi)], \quad (6)$$

аналогично уравнению (1) и дополнительно содержит размерный коэффициент ν , по порядку величины равный размеру коллоидной частицы.

Поскольку концентрация σ частиц вне агрегата зависит от времени только через его радиус Σ , в силу граничных условий (4)–(6), а также известных свойств параболических уравнений с подвижными границами, концентрации n и φ частиц, диффундирующих в порах кластера и связанных в его скелет, также зависят от времени через радиус Σ .

Рассмотрим теперь задачу (1). В ней можно выделить два характерных времени: время роста границы кластера и время реакции кинетики взаимодействия частицы со скелетом агрегата. Мы рассматриваем ситуацию, когда темп агрегирования частиц

много выше темпа роста кластера. Следовательно, к задаче (1) можно применить метод различных масштабов времени, выделяя быстрый процесс агрегирования и медленный процесс изменения границы кластера. Как обычно, можно рассматривать быстрый процесс в квазистационарном приближении, полагая, что на масштабах времени, сопоставимых с заметным изменением размера агрегата (которые наиболее интересны с точки зрения эксперимента) в каждом малом объеме кластера успевает установиться локальное равновесие между частицами n и φ . В этом приближении в каждый момент времени имеем $n \approx b(\varphi_m - \varphi)/a$. При подстановке этого равенства в уравнение (2) слагаемое с диффузионным потоком j автоматически обращается в нуль. Комбинируя равенство $n \approx b(\varphi_m - \varphi)/a$ с уравнением $\partial n/\partial t = -\partial\varphi/\partial t$, следующим из (2) при $j \equiv 0$, немедленно получаем $\partial n/\partial t = \partial\varphi/\partial t = 0$. Следовательно, концентрации n и φ частиц в каждой точке внутри агрегата не зависят от времени, оставаясь такими же, какими они были, когда эта пространственная точка принадлежала поверхности кластера. Необходимо отметить, что вывод о стационарности распределения частиц внутри кластера является прямым следствием предположения о том, что кинетический процесс установления локального равновесия между частицами n и φ идет намного быстрее, чем рост агрегата.

Система (1)–(6) имеет два квазистационарных решения, удовлетворяющих условию $\partial n/\partial t = \partial\varphi/\partial t = 0$. Одно из них является однородным по концентрации φ с максимально плотной упаковкой частиц:

$$\varphi = \varphi_m, \quad n = 0, \quad \frac{d\Sigma}{dt} = \frac{avD\sigma_\infty}{D + av\varphi_m\Sigma}. \quad (7)$$

Второе решение соответствует ситуации установления локального динамического равновесия между процессами комбинации/рекомбинации в каждом представительном объеме внутриагрегатного пространства. При этом концентрация n свободных частиц в порах агрегата зависит от концентрации φ каркасных частиц по закону $n = b(\varphi_m - \varphi)/a$ и обращается в нуль только внутри квазиплотного ядра с концентрацией скелетных частиц $\varphi = \varphi_m$. Удаление от плотного агрегатного ядра сопровождается ростом концентрации одиночных частиц внутри него, что представляется полностью соответствующим физико-химической картине рыхлого кластера — чем дальше от центра, тем больше пор и больше одиночных частиц в этих порах.

Формирование этой структуры происходит на

границе Σ кластера и определяется граничными условиями (4)–(6). Решение $\varphi(\Sigma)$, сформировавшееся в момент времени t , при сдвиге границы переходит внутрь кластера и в дальнейшем не меняется во времени. Поэтому пространственное квазистационарное распределение агрегированных частиц внутри кластера, $\varphi(r)$, совпадает с граничной зависимостью $\varphi(\Sigma)$ при замене Σ на r . Этот случай дает степенное фракталоподобное уменьшение плотности агрегата от центра к его краю [15]:

$$\varphi = \sqrt{\frac{\varphi_m D (\sigma_\infty - K)}{aKvr}}, \quad n = K \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m} \right), \quad (8)$$

$$\frac{d\Sigma}{dt} = \sqrt{\frac{Dv}{\varphi_m} \frac{aK(\sigma_\infty - K)}{\Sigma}},$$

где введен безразмерный параметр $K = \varphi_m b/a$. В предположении $a, b = \text{const}$ из решения (8) получаем $\varphi \propto r^{-1/2}$. Таким образом, фрактальная размерность трехмерного кластера равна $d = 2.5$. Этот скейлинговый результат соответствует большому числу компьютерных и лабораторных экспериментов (см., например, работы [5–14]). Необходимо отметить, что результат $d = 2.5$ является прямым следствием квазистационарного решения уравнения диффузии (3) и допущения $\sigma_\infty = \text{const}$, которые непосредственно следуют из принятой здесь иерархии характерных времен роста кластера, диффузионной релаксации концентрации частиц вблизи него и кинетики взаимодействия диффундирующих частиц с каркасом агрегата. Поэтому для одиночного кластера, растущего в квазистационарном режиме медленного движения границы и в условиях локального внутреннего динамического равновесия, соотношение $d = 2.5$ является строгим.

Оценим теперь область применимости допущения о том, что кинетика присоединения частиц к каркасу агрегата происходит быстрее роста его радиуса Σ . По порядку величины характерное время роста кластера равно

$$\tau_\Sigma = \Sigma \left(\frac{d\Sigma}{dt} \right)^{-1}.$$

Используя выражение (7) для однородного ядра, получаем

$$\tau_\Sigma = \Sigma \frac{D + av\varphi_m\Sigma}{avD\sigma_\infty},$$

а для фрактальной «шубы» уравнение (8) дает

$$\tau_\Sigma = \Sigma^{3/2} \sqrt{\frac{1}{Dvb(\sigma_\infty - K)}}.$$

Характерное время τ_a кинетики присоединения частиц к агрегату по порядку величины равно $1/a$. Следовательно, в обоих случаях по мере роста агрегата характерное время τ_Σ растет и предположение об иерархии времен τ_Σ и τ_a выполняется все лучше.

Из уравнений (7), (8) следует, что скорость роста однородного плотного агрегата выше скорости роста фрактального агрегата, когда радиус Σ кластера меньше некоторого критического значения Σ_c , которое определяется из соотношения

$$\Sigma < \Sigma_c, \quad \Sigma_c = \frac{D}{\nu a K} \frac{\sigma_\infty - K}{\varphi_m}.$$

При $\Sigma > \Sigma_c$ скорость роста фрактального кластера выше. Физически это означает, что при $\Sigma < \Sigma_c$ заполнение пор на поверхности растущего агрегата происходит быстрее, чем движение его границы. Поэтому агрегат растет в однородном режиме. Если $\Sigma > \Sigma_c$, то движение границы происходит быстрее, чем «залечивание» пор в приповерхностном слое. Поэтому эволюция агрегата происходит во фрактальном режиме.

Следовательно, при росте агрегата вначале образуется плотное ядро радиуса Σ_c , вокруг которого затем нарастает рыхлая фрактальная шуба. Такая двухуровневая структура растущего агрегата отмечалась в ряде компьютерных и лабораторных экспериментов (см., обзор [16]).

Перейдем теперь к анализу эволюции агрегатов с учетом их конкуренции за свободные частицы в межагрегатном пространстве. Оценки показывают, что размер Σ_c центрального плотного агрегатного ядра является достаточно малым, поэтому ниже предполагается, что основная масса частиц кластера находится во фракталоподобной шубе.

3. УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА ЧАСТИЦ В МЕЖАГРЕГАТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Как и в классической теории фазовых переходов, исследование эволюции ансамбля растущих кластеров требует совместного анализа уравнений баланса свободных частиц в межкастерном пространстве и уравнений роста отдельного кластера. В этом разделе мы рассмотрим уравнения баланса свободных частиц.

Если число свободных частиц в системе не возобновляется извне, то средняя концентрация σ_∞ частиц в межкастерном пространстве в ходе роста большого количества агрегатов убывает с течением времени. Для ее определения нужно записать условие баланса полного числа частиц в коллоидной сис-

теме при учете всех частиц, находящихся внутри кластеров и вне их.

Пусть $f(\Sigma, t)$ есть плотность распределения фрактальных кластеров по их радиусам Σ в единице объема коллоида в момент времени t . Эта функция нормирована на полное число N кластеров в единице объема:

$$\int_0^\infty f(\Sigma, t) d\Sigma = N(t). \quad (9)$$

Здесь предполагается, что наименьший размер Σ_0 кластера, ассоциируемый с несколькими радиусами коллоидной частицы, много меньше размера развитого агрегата, поэтому нижний предел в интеграле (9) выбран равным нулю.

Пренебрегая небольшими изменениями концентраций свободных частиц вблизи кластеров, условие их баланса можем представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_\infty}{dt} &= -4\pi \int_0^\infty f(\Sigma, t) \times \\ &\times \Sigma^2 \frac{d\Sigma}{dt} [\varphi(\Sigma) + n(\Sigma) - \sigma(\Sigma)] d\Sigma, \\ \sigma_\infty(t=0) &= \sigma_0, \end{aligned} \quad (10)$$

где σ_0 — полная исходная концентрация коллоидных частиц в системе. Начальное условие предполагает, что в исходной коллоидной взвеси агрегаты либо отсутствуют, либо общее количество частиц, заключенных в агрегатных зародышах, является исчезающе малым. Смысл уравнения (10) очевиден: число свободных частиц в межкастерном пространстве изменяется за счет их присоединения к границам всех растущих агрегатов.

Для определения функции $f(\Sigma, t)$ необходимо записать соответствующее управляющее уравнение с начальными и краевыми условиями. Вид этого уравнения и краевых условий определяется конкретным механизмом зарождения и эволюции кластеров. Как и в теории конденсационных фазовых переходов в молекулярных системах, можно выделить два существенно разных механизма агрегирования частиц в коллоидах. Первый основан на гетерогенном агрегировании частиц на чужеродных примесных центрах, второй связан с их гомогенным агрегированием, происходящим в результате случайных встреч блуждающих частиц друг с другом и формированием первичных зародышей. Из теории конденсационных фазовых переходов известно, что в реальных молекулярных системах фазообразование практически всегда идет по первому, гетерогенному, меха-

низму. Здесь рассматривается эволюция фрактальных коллоидных кластеров в предположении, что они образуются на гетерогенных центрах агрегирования. Такими центрами могут быть, например, более крупные коллоидные частицы, дисперсионное взаимодействие с которыми относительно мелких частиц, составляющих основную часть коллоида, гораздо сильнее, чем взаимодействие мелких частиц друг с другом.

Пусть N есть число центров агрегирования радиуса $\Sigma_0 \sim \Sigma_c$ в единице объема коллоида. Предполагаем, что их концентрация мала. Кроме того, естественно предположить, что агрегирование коллоидных частиц на центрах кластеризации происходит гораздо быстрее, чем дальнейшая эволюция кластеров. Таким образом, в первом приближении можно считать, что в единице объема коллоида находится N примерно одинаковых агрегатов, плотность распределения f которых представляется дельта-функцией. В этом случае балансовое соотношение (10) принимает вид

$$\frac{d\sigma_\infty}{dt} = -4\pi N \Sigma^2 \frac{d\Sigma}{dt} [\varphi(\Sigma) + n(\Sigma) - \sigma(\Sigma)], \quad (11)$$

причем все функции в правой части определяются неоднородным фракталоподобным решением (8). С их использованием задача сводится к следующей системе уравнений:

$$\frac{d\sigma_\infty}{dt} = -4\pi N \left(1 - \frac{K}{\varphi_m}\right) D(\sigma_\infty - K) \Sigma, \quad (12)$$

$$\frac{d\Sigma}{dt} = \sqrt{\frac{D\nu aK(\sigma_\infty - K)}{\varphi_m \Sigma}}.$$

4. ТЕМП АГРЕГИРОВАНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ

Для дальнейшего удобно ввести безразмерные время τ , пересыщение s коллоида и радиус X агрегата по правилам

$$\tau = t \frac{D}{\nu^2 a^2 K^2} \frac{\sigma_0 - K}{\varphi_m}, \quad s = \frac{\sigma_\infty - K}{\sigma_0 - K}, \quad (13)$$

$$X = \Sigma \frac{\nu a K \varphi_m}{D(\sigma_0 - K)}.$$

Кроме того, естественным представляется введение величины

$$\Phi = \frac{4\pi}{3} N \left[\frac{D(\sigma_0 - K)}{\varphi_m \nu a K} \right]^3,$$

имеющей смысл начальной объемной концентрации центров агрегирования, окруженных однородным ядром радиуса Σ_c . Предполагаем, что эта величина мала в сравнении с начальной объемной концентрацией частиц в коллоиде, т. е. $\Phi \ll \sigma_0$. При малом содержании центров кластеризации в системе такое предположение выглядит вполне естественным.

Комбинируя соотношения (8), (12) и (13), после простых преобразований получаем систему нелинейных дифференциальных уравнений с соответствующими начальными условиями:

$$\frac{ds}{d\tau} = -5IsX, \quad \frac{dX}{d\tau} = \sqrt{\frac{s}{X}}, \quad (14)$$

$$s(\tau = 0) = 1, \quad X(\tau = 0) = X_0,$$

где $X_0 \sim 1$ — начальное безразмерное значение радиуса первичных агрегатов. Эта система описывает в безразмерных переменных как эволюцию размера кластеров, так и временное убывание пересыщения коллоида и содержит единственный физико-химический параметр I , определяемый как

$$I = \frac{3}{5} \varphi_m \left(1 - \frac{K}{\varphi_m}\right) \frac{\Phi}{\sigma_0 - K} \ll 1.$$

Исключая безразмерное время τ , систему уравнений (14) можно свести к одному нелинейному уравнению,

$$\frac{ds}{dX} = -5Is^{1/2}X^{3/2}, \quad s(X = X_0) = 1, \quad (15)$$

описывающему фазовую траекторию системы (14) в плоскости (X, s) . Решение имеет вид

$$s(X) = \left[1 - I \left(X^{5/2} - X_0^{5/2}\right)\right]^2 \quad (16)$$

и продемонстрировано на рис. 1. Очевидно, что процесс агрегирования заканчивается, когда безразмерное пересыщение s становится равным нулю. При этом кластеры достигают максимального значения X_* , для которого из соотношения (16) следует

$$X_* = \left[(X_0^{5/2} I + 1)/I\right]^{2/5} \approx I^{-2/5}.$$

Следовательно, в отличие от конденсационных переходов в молекулярных системах, процесс гетерогенного агрегирования в коллоидах, происходящий по принципу кластер-частица, может заканчиваться на стадии образования системы дискретных кластеров, а не формированием непрерывной новой фазы. При $I \sim 10^{-5}$ в процессе роста кластеры увеличивают свой размер в сто раз и $X_* \sim 10^2$. Очевидно, что

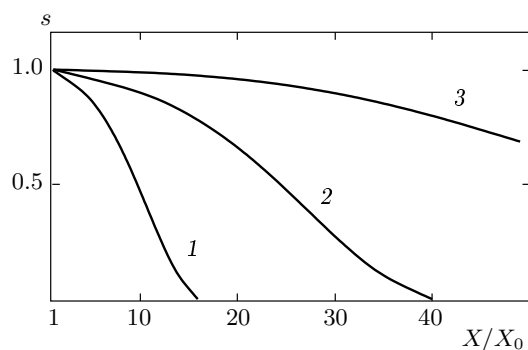


Рис. 1. Безразмерное пересыщение s как функция (16) безразмерного радиуса X/X_0 агрегата при значениях параметра $I = 10^{-3}$ (1), 10^{-4} (2), 10^{-5} (3)

объемная концентрация Φ_* кластеров на заключительном этапе агрегирования при $s \approx 0$ и $X \approx X_*$ не может превышать единицу:

$$\Phi_* = \Phi X_*^3 = \frac{5(\sigma_0 - K)}{3(\varphi_m - K)} I^{-1/5} < 1.$$

Оценки показывают, что для исходной концентрации коллоидной системы $\sigma_0 \sim 0.02-0.04$, отношения кинетических коэффициентов $a/b = K/\varphi_m \sim 0.01-0.1$ и объемной концентрации квазиплотного агрегатного ядра $\varphi_m \sim 0.5$ имеем $\Phi_* \sim 0.3-0.5$. Это означает, что на заключительном этапе эволюции системы кластеры расположены достаточно близко друг от друга и необходимо учитывать их контактное взаимодействие, эффекты стесненности при диффузии свободных σ -частиц в межкластерном пространстве, а также возможность перколяции кластеров и образования непрерывной пространственной сетки частиц. Другими словами, в этих условиях преобладающими становятся эффекты кластер-кластерного взаимодействия, не рассматриваемые в настоящей работе. Однако в силу относительно малой подвижности агрегатов темп кластер-кластерного агрегирования должен быть существенно меньше, чем темп исследуемого здесь агрегирования кластер-частица. Кроме того, из теории эффективных свойств гетерогенных систем известно, что эффекты стесненности приводят лишь к некоторому, не очень сильному изменению эффективной диффузии частиц сквозь гетерогенную среду и в межкластерном пространстве. Следовательно, можно разделить процесс агрегирования коллоида на две последовательные стадии: агрегирование по принципу кластер-частица и по типу кластер-кластер. Напомним, что в настоящей работе

рассматривается только первый тип агрегирования. Естественно ожидать, что такой тип агрегирования является доминирующим для левой части графиков на рис. 1. Правая же часть этих графиков соответствует достаточно высокой концентрации кластеров, при которой можно ожидать доминирования кластер-кластерного агрегирования.

5. ВНУТРЕННЯЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРА

Вернемся к зависимости концентрации φ скелетных частиц в кластере от расстояния r до его центра. Стационарное решение (8) задачи (1)–(6) соответствует тому, что профиль концентрации φ скелетных частиц формируется на границе кластера и далее, в ходе его роста, в каждой пространственной точке внутри кластера остается неизменным.

Принимая это во внимание и учитывая первое соотношение (8), зависимость концентрации скелетных частиц от расстояния до центра кластера можно представить в виде

$$\varphi(x) = \varphi_m \sqrt{\frac{s(x)}{x}}, \quad x = r \frac{\nu a K \varphi_m}{D(\sigma_0 - K)}, \quad (17)$$

где функция $s(x)$ определяется из уравнения (16) с переменной x вместо X . Решение (17) определено только в случае, когда безразмерное расстояние x до центра кластера превышает безразмерный радиус X_0 первичного агрегата и соответствует рыхлой фракталоподобной шубе, описываемой формулами (8) для случая одиночного кластера. Другими словами, переменная x принимает значения больше еди-

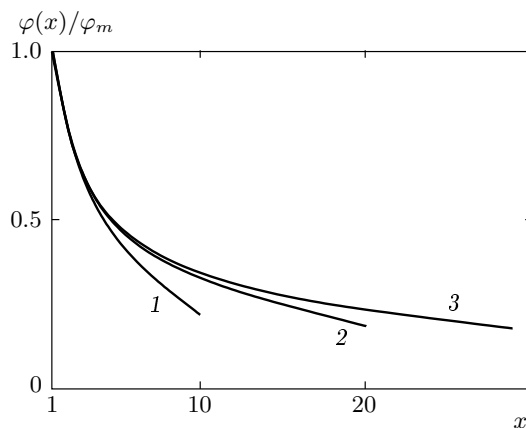


Рис. 2. Отношение $\varphi(x)/\varphi_m = \sqrt{s(x)/x}$ как функция (17) безразмерного расстояния x до центра кластеров при значениях параметра $I = 10^{-3}$ (1), 10^{-4} (2), 10^{-5} (3)

ницы ($x \geq 1$). Некоторые результаты расчетов для функции $\varphi(x)/\varphi_m$ показаны на рис. 2 для значений безразмерного пересыщения, соответствующих первой половине кривых рис. 1, где агрегирование по типу кластер–частица должно доминировать над агрегированием по механизму кластер–кластер. Видно, что внутри развитого кластера, где x имеет относительно небольшие значения, структура скелета очень близка к структуре одиночного кластера. Особенно явно это выражается для ситуаций, в которых пересыщение еще достаточно велико и кластеры находятся, в среднем, далеко друг от друга. Для этих расстояний от центра кластера распределение концентрации скелетных частиц весьма точно описывается приближенной зависимостью, легко следующей из соотношений (16), (17):

$$\varphi(x) \approx \varphi_m x^{-(1+5I)/2}. \quad (18)$$

В этом случае фрактальная размерность принимает значение $d = 2.5(1 - I)$, т. е. становится меньше универсального значения 2.5 (см. выражение (8)), реализуемого для одиночного кластера без учета убывания пересыщения в процессе агрегирования, причем показатель d зависит от физико-химических свойств коллоидной системы. В экспериментах (см. обзор [16]) неоднократно наблюдались неоднородные фракталоподобные агрегаты, показатель размерности d которых был существенно меньше, чем 2.5, и оказывался разным для различных систем. Как видно, это обстоятельство вполне объясняется эффектами конкуренции растущих кластеров за свободные диффундирующие частицы.

Ближе к периферии кластера (см. рис. 2) наблюдается заметное отклонение от универсального скейлингового закона $\varphi(x) \propto x^{d-3}$. Физически это понятно: близкие к центру части кластера формируются, когда пересыщение коллоида близко к начальному, эффекты истощения коллоида слабы, поэтому приближение одиночного кластера вполне точное. Однако с течением времени происходит изменение пересыщения коллоида, что отражается на концентрации $\varphi(x)$ в момент, когда точка x находится на поверхности кластера ($x = X$), и, следовательно, на последующем виде функции $\varphi(x)$. Второй важной особенностью найденного распределения $\varphi(x)$ является то, что оно, в отличие от случая с одиночным кластером в бесконечной среде, не имеет универсального степенного закона. Точнее, это распределение вообще не является степенным, причем ход функции $\varphi(x)$ определяется физико-химическими параметрами среды и концентрацией гетерогенных центров агрегирования.

6. ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ СТЕСНЕННОСТИ НА ДИФФУЗИЮ ЧАСТИЦ В МЕЖАГРЕГАТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Строго говоря, представленные в предыдущих разделах результаты справедливы только в случае, когда агрегаты находятся далеко друг от друга и эффекты стесненности не влияют на распределение одиночных частиц в окрестности каждого кластера. Другими словами, размеры каждого агрегата являются бесконечно малыми в сравнении со средним расстоянием между ними. Однако с ростом кластеров это предположение нарушается и эффекты стесненности начинают все сильнее влиять на кинетику роста каждого из кластеров. Аналогичная проблема давно известна (см., например, работу [17]) в задачах испарения капель в газообразную среду. Качественно данный эффект может быть учтен в рамках ячеечной модели, в которой предполагается, что каждый агрегат растет с такой же скоростью, как если бы он располагался в сферической ячейке, объем которой равен среднему объему, приходящемуся на один кластер в ансамбле. Диаметр $2l$ ячейки принимается равным среднему расстоянию между соседними первичными агрегатами [17]. Выраженный в безразмерных единицах (13) радиус l ячейки принимает значение

$$L = X_0 \Phi^{-1/3} \approx \Phi^{-1/3}.$$

Модель ячеек не является математически однозначно заданной, поскольку возникает принципиально важная проблема выбора граничного условия на поверхности ячейки. В задаче испарения капель граница сферической ячейки предполагается непроницаемой. Естественно, что в этом случае поток испаряющегося вещества с поверхности капли в ячейку с течением времени стремится к нулю [17], что соответствует физической картине процесса испарения. Действительно, газообразная среда накапливает испарившееся вещество и достигает состояния насыщенного пара, однородно распределенного в каждой ячейке вокруг капли, после чего процесс испарения прекращается. В ситуации роста агрегатов (или капель) отсутствие потока частиц (молекул) на границах ячейки не является обоснованным, поскольку в этом случае исчезает физическая причина роста агрегатов (капель), связанная с диффузионным подводом частиц к поверхности агрегатов. Поэтому ниже в рассматриваемой ячеечной модели мы предполагаем условие выполнения материального баланса внутри каждой ячейки.

В ограниченном пространстве внутри сферичес-

кой ячейки квазистационарное решение уравнения (3) для концентрационного профиля одиночных частиц имеет вид

$$\sigma = K + \frac{r - \Sigma}{r} \frac{\Delta}{1 - \Sigma/l}, \quad (19)$$

$$\sigma(r = \Sigma) = K, \quad \sigma(r = l) = \sigma_l, \quad \Delta = \sigma_l - K.$$

В случае бесконечной ячейки (предельно малой концентрации кластеров) введенная здесь граничная концентрация σ_l совпадает с ранее использованной концентрацией σ_∞ . В ходе решения задачи величина σ_l должна быть определена.

Использование решения (19) в граничных условиях (4)–(6) приводит к следующим зависимостям для граничного значения плотности $\varphi(\Sigma)$ агрегата и скорости $d\Sigma/dt$ роста его границы (аналогично соотношениям (8)),

$$\varphi(\Sigma) = \sqrt{\frac{\varphi_m D}{aK\nu} \frac{\Delta}{\Sigma(1 - \Sigma/l)}}, \quad (20)$$

$$\frac{d\Sigma}{dt} = \sqrt{\frac{D\nu aK}{\varphi_m} \frac{\Delta}{\Sigma(1 - \Sigma/l)}},$$

которые отличаются от результатов модели одиночного кластера (8) только появлением дополнительного множителя вида $1 - \Sigma/l$, а величина Δ имеет прежний смысл пересыщения коллоидной среды. Естественно, что в пределе бесконечно большой ячейки в сравнении с размером кластера ($\Sigma/l \rightarrow 0$) выражения (20) и (8) совпадают. Расходимость соотношений (20) в случае, когда кластер занимает всю ячейку ($\Sigma \rightarrow l$), является кажущейся, поскольку с ростом агрегатов пересыщение стремится к нулю.

Концентрация σ_l одиночных частиц на границе ячейки (а, значит, и пересыщение Δ) должна определяться из условия сохранения полного числа частиц в каждой ячейке:

$$4\pi \int_{\Sigma_0}^{\Sigma} [\varphi(r) + n(r)] r^2 dr + 4\pi \int_{\Sigma}^l \sigma(r) r^2 dr = \frac{4}{3} \pi l^3 \sigma_0. \quad (21)$$

Дифференцирование по времени уравнения (21) дает

$$\Sigma^2 \frac{d\Sigma}{dt} [\varphi(\Sigma) + n(\Sigma) - \sigma(\Sigma)] + \int_{\Sigma}^l \frac{\partial \sigma[r, \Delta(t)]}{\partial t} r^2 dr = 0. \quad (22)$$

Используя соотношение (19) в интеграле (22), получаем

$$\int_{\Sigma}^l \frac{\partial \sigma[r, \Sigma(t), \Delta(t)]}{\partial t} r^2 dr = \frac{l^3}{3} \left[\left(1 - \frac{\Sigma}{l}\right) \left(1 + \frac{\Sigma}{2l}\right) \frac{d\Delta}{dt} - \frac{\Delta}{l} \left(\frac{\Sigma}{l} + \frac{1}{2}\right) \frac{d\Sigma}{dt} \right].$$

Используя связь между радиусом ячейки и количеством агрегатов, $l^3/3 = 1/4\pi N$, приходим к уравнению материального баланса:

$$\left(1 - \frac{\Sigma}{l}\right) \left(1 + \frac{\Sigma}{2l}\right) \frac{d\Delta}{dt} = -4\pi N D \left(1 - \frac{K}{\varphi_m}\right) \frac{\Delta \Sigma}{1 - \Sigma/l} + \frac{\Delta^{3/2}}{l} \left(2\frac{\Sigma}{l} + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{D\nu aK}{\varphi_m} \frac{1}{\Sigma(1 - \Sigma/l)}}, \quad (23)$$

которое аналогично по структуре уравнениям (11) и (12), но содержит дополнительные множители, зависящие от отношения Σ/l . Именно в последних множителях заключается специфическое влияние эффектов стесненности, учитываемых в рамках ячейочной модели.

Переходя к описанным выше безразмерным переменным и функциям и исключая время, получаем дифференциальное уравнение, описывающее зависимость пересыщения от размера кластеров:

$$\frac{ds}{dX} = -5I \frac{s^{1/2} X^{3/2}}{(1 - X/L)^{3/2} (1 + X/2L)} + \frac{s}{L} \frac{X/L + 1/2}{(1 - X/L)(1 + X/2L)}, \quad (24)$$

$$s(X = X_0) = 1.$$

Сравнение уравнений (15) и (24) позволяет выделить основные закономерности влияния эффектов стесненности на рост кластеров. Во-первых, пока агрегаты малы по размерам ($X \ll L$), ограниченность диффузионного движения частиц в ячейках сказывается исчезающе слабо и результаты предыдущих разделов количественно верны. Во-вторых, с ростом кластеров правая часть уравнения (24) увеличивается по абсолютному значению быстрее, чем правая часть уравнения (15). Это означает, что темпы убывания пересыщения нарастают, что, в свою очередь, приводит к тому, что в ячейочной модели пересыщение обратится в нуль и процесс агрегирования завершится при меньших максимальных зна-

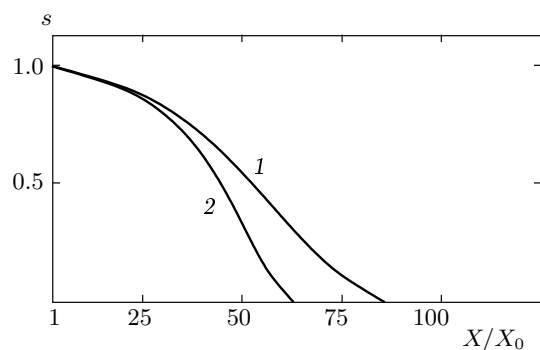


Рис. 3. Безразмерное пересыщение s как функция безразмерного радиуса X/X_0 агрегата при значениях параметров $\Phi = 10^{-6}$, $I = 1.5 \cdot 10^{-5}$, $L = 100$. Кривая 1 показывает поведение функции (16), кривая 2 демонстрирует аналогичную зависимость в ячеечной модели (уравнение (24))

чения радиусов X_* агрегатов, нежели предсказываемых соотношением (16). Рисунок 3 демонстрирует некоторое количественное расхождение между результатами, получаемыми из уравнений (16) и (24). Третий, принципиальный, вывод заключается в том, что качественная картина процесса агрегирования при учете эффектов стесненности сохраняется такой же, как в приближении, где эти эффекты не учитываются. Количественно учет эффектов стесненности не приводит к существенному изменению результатов анализа эволюции системы фрактальных кластеров.

В завершение еще раз необходимо заметить, что представленные в настоящей работе решения справедливы в приближении медленного движения границы кластеров, так что оказывается возможным использовать самое простое, квазистационарное, решение диффузионной задачи в окрестности каждого агрегата. Вообще говоря, математическая теория задач с подвижной границей (см., например, монографию [18]) позволяет находить решения в виде ряда по малому параметру, в качестве которого рассматривается скорость движения границы. Однако учет этих малых поправок не оказывает никакого принципиального влияния и приводит только к малым сдвигам кривых на рис. 1–3.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена диффузионно-лимитируемое агрегирование коллоидных частиц на гетеро-

генных примесных центрах, происходящее по принципу кластер–частица. Используемая модель основана на общих соображениях физико-химической кинетики и соотношениях баланса частиц. Анализ показал, что при взаимодействии частиц в узких и глубоких первичных ямах потенциала Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека образующиеся кластеры имеют неоднородную фракталоподобную структуру с универсальным показателем фрактальной размерности $d = 2.5$, не зависящим от физико-химических свойств агрегирующихся частиц. Этот результат, подтверждающий многочисленными компьютерными и лабораторными экспериментами, справедлив на ранней стадии агрегирования коллоида, когда концентрация свободных частиц, находящихся в межагрегатном пространстве, практически равна своему начальному значению.

В ходе эволюции ансамбля кластеров концентрация свободных частиц уменьшается. Наш анализ показал, что вначале уменьшение концентрации свободных частиц приводит к уменьшению показателя фрактальной размерности d по сравнению с универсальным значением 2.5, причем d начинает зависеть от свойств агрегирующихся частиц. В ходе дальнейшей эволюции коллоидной системы зависимость концентрации частиц в кластере от расстояния до его центра утрачивает степенной характер, типичный для фрактальных агрегатов, причем ход этой зависимости определяется свойствами частиц. В отличие от конденсационных фазовых переходов, заканчивающихся расслоением системы на две массивные фазы с различной плотностью, рассмотренный процесс агрегирования кластер–частица заканчивается образованием дискретных кластеров с конечными размерами. Стабильные агрегаты с фрактальной размерностью, меньшей 2.5, разной для различных коллоидных систем, неоднократно наблюдались в экспериментах.

Естественно ожидать, что после завершения агрегирования кластер–частица, процесс агрегирования должен продолжаться по механизму агрегирования кластер–кластер. Анализ этой стадии агрегирования требует развития специальных подходов и заслуживает отдельного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке АФГИР (CRDF) (проект REC-005 EK-005-X1), РФФИ (гранты №№ 04-01-96008p2004урал, 06-01-00125-a), INTAS (грант № 03-51-6064) и Федерального агентства по образованию (Программа 3, подраздел 3.3, код проекта 4138).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Мартынов, Журн. физич. химии **73**, 1744 (1999).
2. Г. А. Мартынов, УФН **169**, 595 (1999).
3. H. Lekkerkerker, in *Soft and Fragile Matter*, ed. by M. Cates and M. Evans, NATO Advanced Study Institute, Bristol (1999), p. 305.
4. T. A. Witten and L. M. Sander, Phys. Rev. B **27**, 5686 (1983).
5. P. Meakin, Phys. Rev. A **27**, 1495 (1983).
6. D. A. Weitz and J. S. Huang, in *Kinetics of Aggregation and Gelation*, ed. by F. Family and D. P. Landau, North-Holland, Amsterdam (1984), p. 104.
7. R. Ziff, in *Kinetics of Aggregation and Gelation*, ed. by F. Family and D. P. Landau, North-Holland, Amsterdam (1984), p. 112.
8. R. C. Ball and T. A. Witten, Phys. Rev. A **29**, 2966 (1984).
9. L. A. Turkevich and H. Scher, Phys. Rev. A **33**, 786 (1986).
10. T. C. Halsey, P. Meakin, and I. Procaccia, Phys. Rev. Lett. **56**, 854 (1986).
11. H. Levine and Y. Tu, Phys. Rev. A **45**, 1044 (1992).
12. T. C. Halsey, Phys. Rev. Lett. **72**, 1228 (1994).
13. V. A. Bogojavlenskiy and N. A. Chernova, Phys. Rev. E **61**, 5422 (2000).
14. J. Feder et al., Phys. Rev. Lett. **53**, 1403 (1984).
15. A. O. Ivanov and A. Yu. Zubarev, Phys. Rev. E **64**, 041403 (2001).
16. В. И. Ролдугин, Успехи химии **72**, 931 (2003).
17. Н. А. Фукс, *Испарение и рост капель в газообразной среде*, Итоги науки, Физико-математические науки, Изд-во АН СССР, Москва (1958).
18. Э. М. Карташов, *Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел*, Высшая школа, Москва (1985).