

УДК: 546.654–3:541.18

САМООРГАНИЗАЦИЯ ГЕЛЯ В ПОТЕНЦИАЛЕ ЛЕННАРД–ДЖОНСА

Б.А. Марков, Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева
e-mail: such@susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 18 июля 2004 г.

Введение

Обнаружено и дано теоретическое объяснение самопроизвольного возникновения разности потенциалов и электрического тока в пространственно ограниченных гелевых системах оксигидратов иттрия и циркония [1].

Проанализированы изменения амплитуды и периода (частоты) выбросов тока в зависимости от времени для образцов оксигидрата иттрия и циркония. Полученные данные подтверждают универсальные законы перехода к хаотическому состоянию (открытые Фейгенбаумом [2, 3]) гелевых систем, при удвоении периода «выброса» ионов в гелевых системах, проявляющихся как периодический всплеск электротока.

1. Теоретические предпосылки

Рассмотрим движение гелевой среды в поле сил потенциала Леннард–Джонса. Для этого воспользуемся гидродинамическим приближением:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial r}, \\ \frac{\partial r}{\partial t} + v \frac{\partial r}{\partial r} = v, \\ \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nv)}{\partial r} = 0, \\ U = CV.p. \int_0^{+\infty} \frac{n(s, t)s^2 ds}{|r-s|^6} + BV.p. \int_0^{+\infty} \frac{n(s, t)s^2 ds}{|r-s|^{12}}, \end{array} \right. \quad (1)$$

где использованы следующие обозначения: m — масса отдельного гелевого фрагмента, v — гидродинамическая скорость, t — время, r — сферический радиус, сферическая координата, n — плотность фрагментов геля, U — потенциал взаимодействия фрагментов геля. Все интегралы в (1) понимаются в смысле главного значения, так как вряд ли гелевые фрагменты могут сблизиться чересчур «близко» в дисперсионной коллоидной среде, имея ввиду основное положение теории ДЛФО [4] о возникновении расклинивающего давления тонкого слоя дисперсионной среды между гелевыми частицами. Заметим, что соотношение для последнего интеграла системы (1) записано, исходя из следующих соображений: если потенциальная энергия массы m в поле точечного потенциала равна $U = -C/r^6 + B/r^{12}$, то для распределенной массы эта величина будет равна интегралу по объему, в котором распределена эта масса, то есть:

$$U = CV.p. \int_0^{+\infty} \frac{n(s, t)s^2 ds}{(r-s)^6} - BV.p. \int_0^{+\infty} \frac{n(s, t)s^2 ds}{(r-s)^{12}}.$$

В этом интеграле выражение s^2 появляется из элемента объема объемного интеграла; остальная — угловая — часть уже вычислена, то есть мы пренебрегли зависимостью интеграла от углов. Далее, заменим величину $r-s$ по формуле $r-s=p$, тогда $ds = -dp$, а пределы будут изменяться от $-\infty$ до r . Потенциал перепишем в виде:

$$U = -CV.p. \int_{-\infty}^r \frac{n(r-p, t)(r-p)^2 dp}{p^6} + BV.p. \int_{-\infty}^r \frac{n(r-p, t)(r-p)^2 dp}{p^{12}}. \quad (2)$$

Рассмотрим отдельно производную $-\partial U/\partial r$, то есть силу, действующую на массу в потенциале Леннард–Джонса. Запишем эту величину:

$$\frac{\partial}{\partial r} U = -C \frac{\partial}{\partial r} V.p. \int_{-\infty}^r \frac{n(r-p, t)(r-p)^2 dp}{p^6} + B \frac{\partial}{\partial r} V.p. \int_{-\infty}^r \frac{n(r-p, t)(r-p)^2 dp}{p^{12}}. \quad (3)$$

Внесем производную уравнения (3) внутрь интегралов

$$\frac{\partial}{\partial r} U = -CV.p. \int_{-\infty}^r \frac{\left[n(r-p, t)(r-p)^2 \right]'_r dp}{p^6} + BV.p. \int_{-\infty}^r \frac{\left[n(r-p, t)(r-p)^2 \right]'_r dp}{p^{12}}.$$

Затем поменяем дифференцирование с производной по r на производную по p , и проинтегрируем выражение по частям:

$$\frac{\partial}{\partial r} U = -CV.p. \int_{-\infty}^r \frac{n(r-p, t)(r-p)^2 dp}{7p^7} + BV.p. \int_{-\infty}^r \frac{n(r-p, t)(r-p)^2 dp}{13p^{13}}.$$

Теперь будем считать, что $n(x, t) = \partial l/\partial x$, избавимся от производной по координате в этом выражении. Получим

$$\frac{\partial}{\partial r} U = CV.p. \int_{-\infty}^r l(r-p, t) \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{(r-p)^2}{7p^7} \right) dp - BV.p. \int_{-\infty}^r l(r-p, t) \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{(r-p)^2}{13p^{13}} \right) dp.$$

После дифференцирования оставим только выражения, содержащие квадратичное выражение по $(r-p)$, получим:

$$\frac{\partial}{\partial r} U = -CV.p. \int_{-\infty}^r l(r-p, t) \left(\frac{(r-p)^2}{56p^8} \right) dp + BV.p. \int_{-\infty}^r l(r-p, t) \left(\frac{(r-p)^2}{182p^{14}} \right) dp.$$

После ряда преобразований получим, если в начальный момент времени плотность геля распределена одинаково, то с течением времени плотность геля имеет вид: $n = N_0 (\partial r'/\partial r)$.

2. Компьютерные вычисления

Приближенное компьютерное вычисление распределения плотности n приведено на рис. 1 и 2.

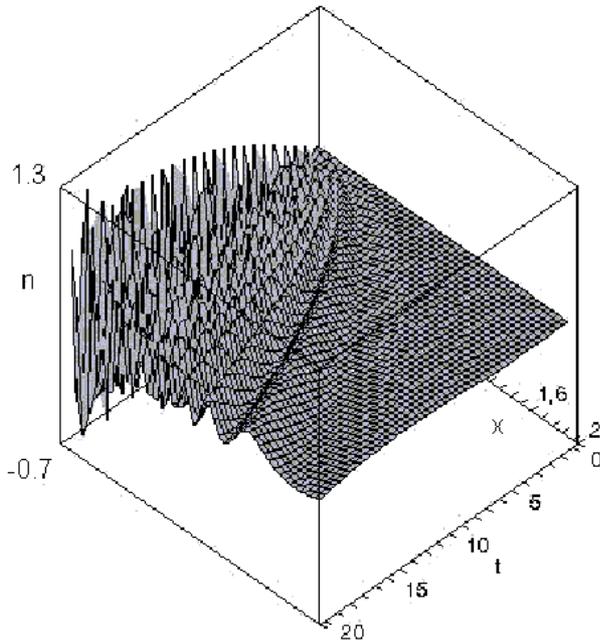


Рис. 1. График изменения плотности геля (n) в зависимости от координаты времени

Под плотностью понимается изменение плотности геля относительно фона равного единице; единица плотности — величина N_0 ; t — время; x — координата; t и x в безразмерных единицах

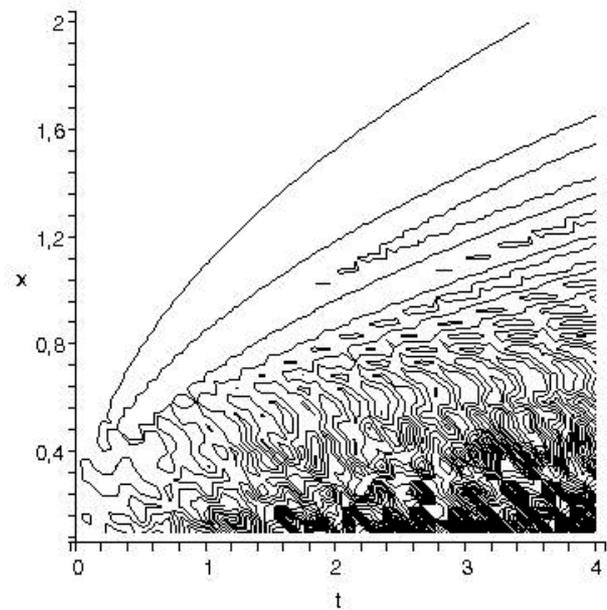


Рис. 2. Линии уровня для плотности, приведенной на рис.1:

t — время; x — координата; t и x в безразмерных единицах

Вид графиков, представленных на рис. 1 и 2, определяется пульсационным сближением и расхождением частиц, формирующих гель во времени. Именно это обстоятельство является основной причиной периодического «выплеска» ионов гелевой фазой в дисперсионную среду.

3. Кластерная модель «выплеска» ионов

Рассмотрим следующую очень простую кластерную модель некоего сорбционно активного центра геля: имеется потенциалопределяющий центр в геле, математически описываемый потенциалом Леннард–Джонса. В поле сил данного центра попадает гелевая частица, которая начинает совершать движения, описанные ранее, то есть она притягивается, уменьшая расстояния между частицей и силовым центром (до величин удвоенных гидратных прослоек, например), затем по мере течения времени, частица удаляется от центра на достаточно большие расстояния. Как известно, дисперсионные силы притяжения, силы дальнего действия и могут проявляться на расстояниях до сотен нм [4]. При этом частица в принципе может попасть во второй потенциальный минимум, в котором она может менять свое конформационное окружение, то есть структурироваться.

В этом движении частица подвергается адсорбционным атакам со стороны ионов дисперсионной среды, что стерически вполне объяснимо, так как размеры этих гидратированных ионов много меньше величины «убегания» частицы от потенциального центра длиной в сотни нм. При этом убегаящая частица с адсорбированными ионами приобретает некий электростатический потенциал.

Как определяется общий потенциал этой частицы с адсорбированными ионами и потенциалопределяющим центром? Общая формула для этого потенциала имеет вид:

$$U = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} + \frac{kq_1q_2}{r}. \quad (4)$$

При этом будем считать, что $q_1 = q_2 = 1 - \exp(-t/100)$. Обезразмерим все потенциальные величины. Разделим члены уравнения (4) на B и умножим на r_0^6 . Получаем следующую запись уравнения (4)

$$U' = \frac{A}{Br_0^6} \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} + \frac{kq_1q_2r_0^5}{B} \frac{1}{r}.$$

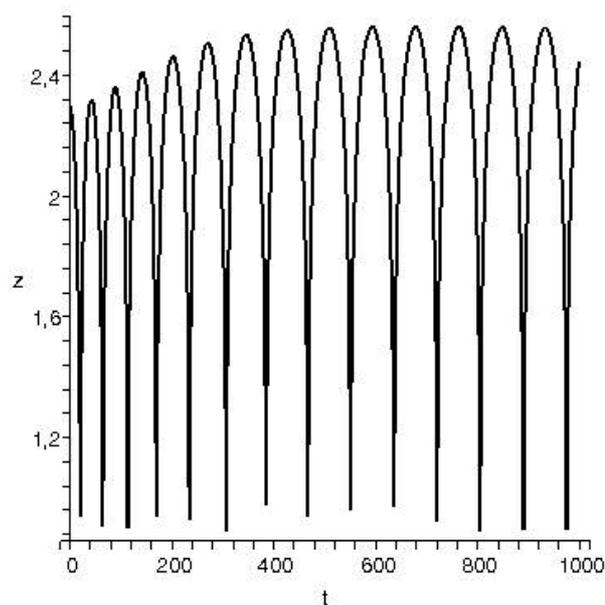


Рис. 3. Движение частицы, содержащей электростатический заряд, в том же потенциале Леннарда–Джонса

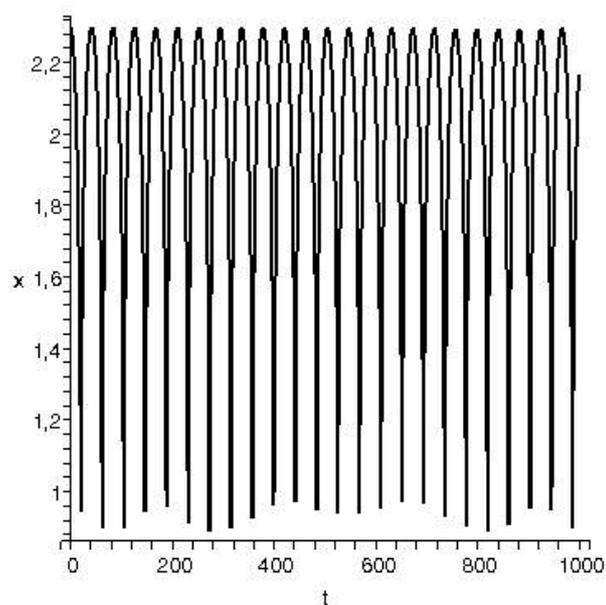


Рис. 4. Частица движется в потенциале Леннарда–Джонса, но изначально имеет другую потенциальную энергию, чем на рис. 3

Данное выражение позволяет рассчитать количество ионов электролита, адсорбированных гелевой частицей, то есть приобретенный заряд.

Нас больше волнует другая задача — проследить движение гелевой частицы, насыщенной ионами электролита. Частица движется в том же потенциале Леннарда–Джонса. Ее электростатический заряд возрастает со временем, но не достаточно, чтобы она оторвалась и ушла на бесконечность. Как показывает компьютерное моделирование характер движения частицы при этом приобретает следующий вид, рис. 3.

До момента адсорбции ионов электролита, то есть для системы с другими энергетическими характеристиками, частица движется в поле Леннарда–Джонса следующим образом, как это показано на рис. 4. Для нее была характерна постоянная частота колебаний.

Движение частицы в потенциале Леннарда–Джонса может резко измениться со временем, когда частица приобретает большой электростатический потенциал. Она может «убежать» в бесконечность, оторвавшись от тяготеющего центра, при этом частота пульсаций уменьшается многократно, в пределе до бесконечности, рис. 5.

Этот случай и соответствует явлению «выдавливания» ионов из спиралеобразных гелевых частиц (пейсмекеров) и последующей конформационной перестройке геля. Конечно, данная кластерная модель слишком упрощенно трактует это многообразное явление, но основные его черты прослеживаются.

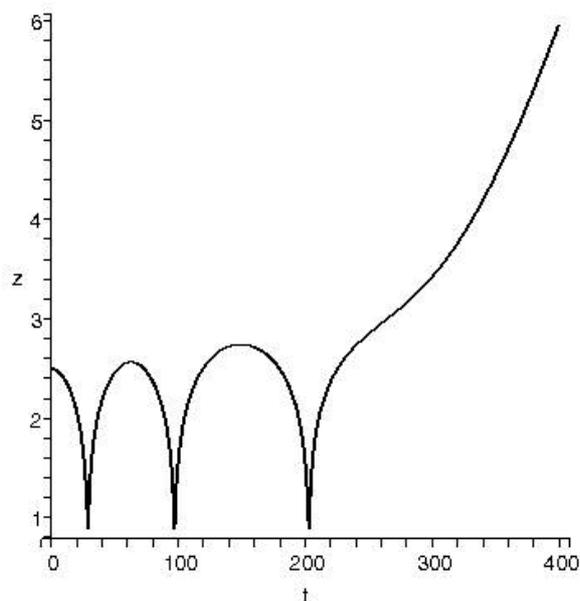


Рис. 5. Движение частицы, насыщенной электростатически, в потенциале Леннард–Джонса

Заряд частицы для упрощения демонстрации взят чрезвычайно большим (порядка 0,1 Кл)

Заключение

Показано пульсационное сближение и расхождение частиц, формирующих гель, во времени. Именно это обстоятельство является основной причиной периодического «выплеска» ионов гелевой фазой в дисперсионную среду.

Движение частицы в потенциале Леннард–Джонса может резко измениться со временем, когда частица приобретает большой электростатический потенциал. Она может «убежать» в бесконечность, оторвавшись от тяготеющего центра, при этом частота пульсаций многократно падает, в пределе до бесконечности. Этот случай и соответствует явлению «выдавливания» ионов из спиралеобразных гелевых образований (пейсмекеров), и определяет последующую конформационную перестройку геля.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М. Электропроводность самоорганизации оксигидратных гелей // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2004. (в печати; <http://csc.ac.ru/news/>).
2. Кроновер Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории. — М.: Постмаркет, 2000. 352 с.
3. Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике. — М.: Эдиториал УРСС, 2001. 320 с.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — СПб: Химия, 1995. 395 с.