

УДК 541.18.182.024

## О КОАГУЛЯЦИИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ НАНОКОЛЛОИДОВ МЕТАЛЛОВ И УСЛОВИЯХ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ МЮЛЛЕРА–СМОЛУХОВСКОГО

© 2012 г. С. В. Карпов\*, \*\*, П. Н. Семина\*

\*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

660036 Красноярск, Академгородок

\*\*Сибирский федеральный университет

660028, Красноярск, ул. Киренского, 26

e-mail: karpov@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 24.06.2011 г.

Методом броуновской динамики исследованы закономерности коагуляции нанокolloидов металлов с различной степенью полидисперсности. Результаты численных расчетов кинетики коагуляции сопоставлены с выводами теории Мюллера–Смолуховского. Выявлены отклонения этих результатов от предсказаний теории при уменьшении вязкости дисперсионной среды и увеличении толщины адсорбционного слоя частиц, а также при сочетании этих факторов. Показано, что в данных условиях предсказываемого теорией ускорения коагуляции коллоидов с возрастающей степенью полидисперсности не наблюдается.

### 1. ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Получение устойчивых к коагуляции нанокolloидов с заданными свойствами частиц дисперсной фазы является одной из актуальных задач, имеющих важное прикладное значение. Это, в частности, относится и к технологиям производства фармакологических препаратов на основе гидрозолей металлов с длительным сроком хранения, и к разработке агрегативно-устойчивых химических катализаторов из ультрадисперсных материалов, нелинейно-оптических ограничителей интенсивности лазерного излучения на основе нанокolloидов для защиты оптоволоконных линий связи и т. д.

Практическую важность имеет и обратная задача снижения агрегативной устойчивости коллоидов, например, при разработке технологических процессов очистки жидкостей от взвесей или выделения из них дисперсной фазы нужного состава.

Быстрая коагуляция нестабилизированных коллоидных систем, при которой каждое столкновение частиц при тепловом движении приводит к их объединению, была описана Смолуховским применительно к исходно монодисперсной системе сферических частиц [1–5]. Одним из выводов этой теории является известное выражение для времени половинной коагуляции  $t_{1/2}$ , соответствующего моменту уменьшения суммарного числа частиц в системе (включая составные) вдвое:

$$t_{1/2} = 3\eta/8k_B T v_0, \quad (1)$$

где  $v_0$  – начальная концентрация частиц дисперсной системы,  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды,  $T$  – ее температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Это выражение получено в предположении, что коэффициент броуновской диффузии частиц  $D$  связан с их радиусом  $R$  соотношением  $D = k_B T / (6\pi\eta R)$ .

Время половинной коагуляции связано с константой скорости быстрой коагуляции  $K_{fast}$ :

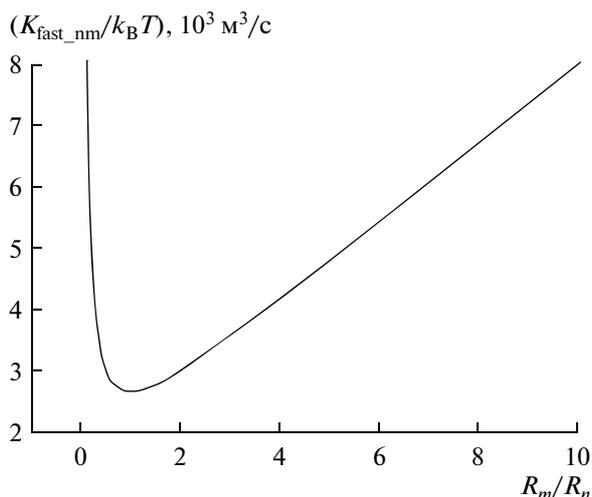
$$t_{1/2} = 1/K_{fast} v_0. \quad (2)$$

В теории Смолуховского, модифицированной Мюллером применительно к быстрой коагуляции полидисперсных золей, утверждается, что полидисперсные системы коагулируют быстрее по сравнению с монодисперсными [5].

Выражение для константы скорости быстрой коагуляции полидисперсного золя  $K_{fast\_nm}$  (отражающей факт объединения агрегатов или одиночных частиц размерами  $R_n$  и  $R_m$  и суммарным размером  $R_{nm}$ ) в теории Мюллера имеет вид

$$\begin{aligned} K_{fast\_nm} &= \frac{2k_B T}{3\eta} R_{nm} \left( \frac{1}{R_n} + \frac{1}{R_m} \right) = \\ &= \frac{2k_B T (R_m + R_n)^2}{3\eta R_m R_n}. \end{aligned} \quad (3)$$

При  $R_n = R_m$  выражение (3) дает константу, соответствующую монодисперсной системе. Зависи-



**Рис. 1.** Зависимость константы скорости быстрой коагуляции  $K_{\text{fast\_nm}}/k_B T$  полидисперсного ансамбля частиц от соотношения их размеров  $R_m/R_n$ . Вязкость и температура межчастичной среды  $\eta = 10^{-3}$  Па с и  $T = 300$  К соответственно.

мость параметра  $K_{\text{fast\_nm}}$  от соотношения размеров коагулирующих частиц  $R_m/R_n$  показано на рис. 1.

В случае так называемой медленной коагуляции частиц стабилизированных коллоидных систем [1, 2] константа скорости, согласно теории Фукса, может быть представлена следующим упрощенным выражением:

$$K_{\text{slow}} = 4\pi D_{nm} R_{nm} P \exp[-\Delta U/(k_B T)]. \quad (4)$$

Здесь  $R_{nm} = R_m + R_n$ ,  $D_{nm} = D_m + D_n$  – сумма коэффициентов диффузии сталкивающихся частиц,  $P \leq 1$  – стерический множитель, учитывающий, в частности, пространственное расположение частиц при столкновениях, и  $\Delta U$  – энергетический барьер. Энергетический барьер может быть обусловлен отталкивательным взаимодействием, например, полимерных адсорбционных слоев (АС) или двойных электрических слоев электростатически стабилизированных коллоидных частиц.

Поскольку константа скорости быстрой коагуляции равна  $K_{\text{fast}} = 4\pi D_{nm} R_{nm}$ , для фактора замедления коагуляции имеем следующее выражение:

$$W = \frac{K_{\text{fast}}}{K_{\text{slow}}} = \frac{1}{P} \exp[\Delta U/(k_B T)]. \quad (5)$$

Как уже говорилось, наличие АС у частиц дисперсной фазы является одной из причин замедления коагуляции коллоидной системы. АС, в частности, замедляет коагуляцию в дальнем потенциальном минимуме. Это замедление обусловлено уменьшением глубины дальнего потенциального минимума при возрастании толщины АС, что позволяет частицам с высокой кинетической энергией покидать потенциальную яму при опре-

деленной вязкости дисперсионной среды (см. рис. 2).

Важным фактором, влияющим на скорость коагуляции частиц дисперсной фазы, наряду с толщиной полимерного АС является его модуль упругости. Увеличение модуля упругости АС приводит к возрастанию энергетического барьера  $\Delta U$ , связанного с упругим отталкиванием частиц, и сильному замедлению коагуляции.

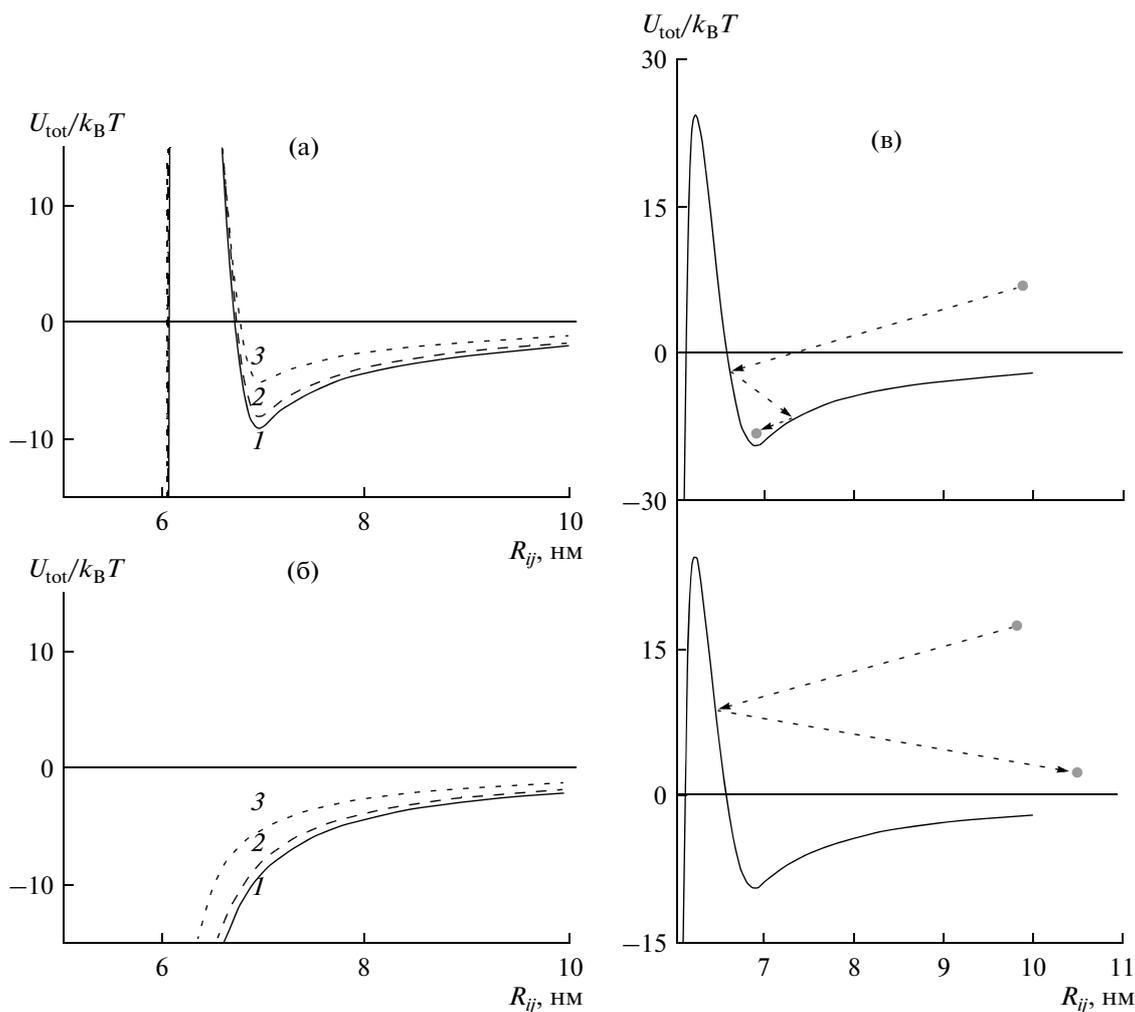
Замедление коагуляции, происходящей в дальнем потенциальном минимуме, возможно и в случае электростатически стабилизированных коллоидов. Оно также связано с распадом агрегатов, при этом, как правило, лишь малая часть частиц способна преодолеть энергетический барьер и коагулировать в первичном минимуме. Медленная коагуляция в дальнем минимуме в таких системах имеет место лишь в случае субмикронных частиц, а наноразмерные частицы могут коагулировать только в главном минимуме [6, 7].

Одной из причин замедления агрегации является низкая вязкость дисперсионной среды. При малой силе вязкого трения коагуляция частиц невозможна даже при большой ( $10k_B T$  и более) глубине дальнего потенциального минимума (рис. 2в). В этих условиях частицы с достаточно высокой энергией почти упруго отражаются от потенциального барьера (рис. 2в), и вязкая диссипация не успевает снизить их энергию до уровня, обеспечивающего захват в дальнем минимуме.

Подчеркнем, однако, что, с другой стороны, возрастание вязкости, как видно из (1), является само по себе фактором замедления коагуляции из-за снижения подвижности частиц. Но это замедление наблюдается лишь при росте вязкости до значения, при котором начинается эффективная диссипация энергии сталкивающихся частиц, обеспечивающая коагуляцию в дальнем минимуме.

Представления об ускоренной коагуляции полидисперсных коллоидных систем (по сравнению с монодисперсными) являются весьма распространенными [1–5] и считаются справедливыми применительно к объяснению закономерностей коагуляции произвольной дисперсной системы безотносительно к ее конкретным характеристикам. Эти представления, однако, могут оказаться ошибочными, поскольку не учитывают условий протекания коагуляции и свойств самой дисперсной системы. Для оценки справедливости этих представлений необходимы дополнительные сравнительные исследования.

Эффективным подходом к исследованию кинетики коагуляции является метод броуновской динамики. Этот метод позволяет максимально реалистично имитировать движение частиц в условиях действия диссипативных и стохастических сил, учитывать различные типы парных



**Рис. 2.** Потенциалы парного взаимодействия частиц радиусами  $R_i = 3$  нм и  $R_j = 3$  нм (1),  $R_i = 2$  нм и  $R_j = 4$  нм (2),  $R_i = 1$  нм и  $R_j = 5$  нм (3); толщина АС  $h_i = h_j = 0.5$  нм (а) и  $h_i = h_j = 0.1$  нм (б); в, г – имитация процесса попадания частицы в потенциальную яму (в) и вылета из нее (г) при отражении от барьера при высоком значении начальной кинетической энергии.

межчастичных взаимодействий, приводящих к образованию и частичному распаду формирующихся агрегатов. Развитие вычислительной техники позволило сделать метод броуновской динамики важным инструментом для исследования процессов структурообразования в коллоидных системах с вязкой дисперсионной средой и получить решение ранее недоступных задач.

Цель настоящей работы состояла в проверке утверждения теории Мюллера–Смолуховского об ускоренной коагуляции коллоидных систем с высокой степенью полидисперсности, определении границ применимости этой теории и установлении причин отклонения от нее. Для решения поставленной задачи мы использовали метод броуновской динамики.

## 2. МЕТОД

Моделирование процесса коагуляции частиц методом броуновской динамики является одним из его классических приложений [6–9]. Метод позволяет наблюдать за процессом и варьировать любые параметры системы – размеры частиц и их материала, толщины и упругих свойств адсорбционного слоя, вязкости дисперсионной среды, ее температуры и т.д. При использовании реалистичных моделей парного межчастичного взаимодействия можно реализовать условия как быстрой, так и медленной коагуляции с учетом распада образующихся агрегатов.

В используемой нами модели броуновской динамики (см. [7]) в качестве объекта исследования выбраны золи металлов с жидкой дисперсионной средой, дисперсная фаза которых состоит из на-

норазмерных частиц серебра. Моделирование проводилось в кубической ячейке, размер которой на 2–3 порядка превышал средний диаметр частиц. В начальный момент времени в кубической ячейке равномерно случайным образом распределялось  $N$  наночастиц. Столкновение частиц со стенками ячейки считалось упругим.

На каждом шаге итерации для всех частиц проводилось решение уравнений движения

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i, \quad (6)$$

где  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $m_i$ ,  $\mathbf{F}_i = (\mathbf{F}_p)_i + (\mathbf{F}_{np})_i$  – координата, скорость, масса и равнодействующая потенциальных  $(\mathbf{F}_p)_i = -\text{grad}(U_{\text{tot}})_i$  и непотенциальных  $(\mathbf{F}_{np})_i$  сил, действующих на  $i$ -тую частицу;  $(U_{\text{tot}})_i$  – полная энергия взаимодействия  $i$ -той частицы с другими частицами или с внешними полями. Непотенциальные силы включают в себя диссипативные (в частности, силу вязкого трения  $\mathbf{F}_f$ ) и стохастическую гидродинамическую силу  $\mathbf{F}_s$ . Для решения уравнений движения в данной работе использован метод “предиктор-корректор” Нордсика–Гири пятого порядка. Равнодействующая сил рассчитывалась в каждый момент времени  $t$ , исходя из полной энергии  $(U_{\text{tot}})_i$  парного взаимодействия  $i$ -той частицы со всеми другими частицами в ячейке. Полная энергия межчастичного взаимодействия включала в себя ван-дер-ваальсово и упругое взаимодействие.

Подробное описание парных взаимодействий частиц в модели броуновской динамики дано в работе [7]. Кратко остановимся на них.

Ван-дер-ваальсово притяжение описывается на основе приближения Гамакера и де-Бура (см., например, [10]), согласно которому энергия дисперсионного взаимодействия двух сферических частиц из одинакового материала радиусами  $R_i$  и  $R_j$  равна

$$U_v = -\frac{A_H}{6} \left( \frac{2R_i R_j}{h^2 + 2R_i h + 2R_j h} + \frac{2R_i R_j}{h^2 + 2R_i h + 2R_j h + 2R_i R_j} + \ln \frac{h^2 + 2R_i h + 2R_j h}{h^2 + 2R_i h + 2R_j h + 2R_i R_j} \right). \quad (7)$$

Здесь  $h = R_{ij} - (R_i + R_j)$  – межчастичный зазор,  $R_{ij}$  – расстояние между центрами частиц,  $A_H$  – эффективная постоянная Гамакера (ее значение для частиц гидрозоля серебра  $A_H \approx 50k_B T$  [11] при  $T = 300$  K). Зазор  $h$  в случае контактирующих частиц равен сумме толщин деформированных АС слоев частиц, исходную толщину АС считаем не зависящей от радиуса частиц.

Потенциальная энергия упругого взаимодействия двух сферических частиц с полимерными АС, обусловленная их деформацией в области контакта, может быть описана выражением [7, 12]:

$$U_e = \frac{4}{15} (h_i + h_j - h)^{5/2} \times \left[ \frac{(R_i + h_i)(R_j + h_j)}{(R_i + h_i) + (R_j + h_j)} \right]^{1/2} \left( \frac{E_e}{1 - \sigma_e^2} \right), \quad (8)$$

где  $h_i$ ,  $h_j$  – толщины недеформированных адсорбционных слоев  $i$ -той и  $j$ -той частиц,  $E_e$  – эффективный модуль упругости полимерных адсорбционных слоев (считается одинаковым для всех частиц),  $\sigma_e$  – коэффициент Пуассона. Поскольку  $\sigma_e \approx 0.15$  и  $\sigma_e^2 \ll 1$ , в дальнейшем этим параметром будем пренебрегать.

В данной работе мы ограничимся рассмотрением коагуляции коллоидных частиц, стабилизированных только полимерным АС.

Реализация броуновского движения предполагает флуктуационное взаимодействие частиц с окружающей средой, приводящее к случайному изменению траектории их движения, что должно компенсировать действие диссипативных сил и сохранить подвижность дисперсной фазы. В модели стохастическая гидродинамическая сила  $F_s(t)$  характеризовалась гауссовым распределением амплитуды и описывалась  $\delta$ -коррелированным случайным процессом. В течение каждого временного шага  $\Delta t$  сферическая частица подвергается действию стохастической гидродинамической силы. Перед каждым шагом интегрирования величина проекций случайной силы  $F_{s,i}$  ( $i = x, y, z$ ) на оси координат выбирается из гауссова распределения с нулевым средним значением и отклонением:

$$\langle F_{s,i} \rangle = \frac{12\pi\eta R_i k_B T}{\Delta t}. \quad (9)$$

Сила вязкого трения, являющаяся основным фактором диссипации кинетической энергии, для сферических частиц радиуса  $R_i$  определяется формулой Стокса:

$$\mathbf{F}_f = 6\pi\eta R_i \mathbf{v}, \quad (10)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость дисперсионной среды,  $\mathbf{v}$  – скорость движения частиц.

Наличие стохастических и диссипативных сил в модели броуновской динамики приводит к вероятностному характеру объединения наночастиц и распаду части образующихся субагрегатов, что воспроизводит условия, учитываемые в теории медленной коагуляции Фукса.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были выполнены сравнительные исследования кинетики коагуляции монодисперсного и бимодального ансамблей, состоящих из  $N = 100$  наночастиц с плотностью серебра. Радиусы частиц монодисперсного ансамбля составляли 3 нм, бимодального – 2 и 4 нм, а также 1 и 5 нм. Толщина полимерного АС частиц выбрана равной  $h = 0.1$  нм (для реализации режима быстрой безбарьерной коагуляции, рис. 2б) и  $h = 0.5$  нм (для исследования медленной коагуляции в дальнем потенциальном минимуме, рис. 2а). Значения вязкости дисперсионной среды принимались равными  $\eta = 10^{-3}$  Па с, что соответствует гидрозолю при  $T = 300$  К, и  $\eta = 10^{-4}$  Па с, что близко к вязкости дисперсионной среды органозолой некоторых типов.

При данных значениях параметров был выполнен расчет времени половинной коагуляции ансамблей наночастиц серебра  $t_{1/2}$  и определены его зависимости от начальной концентрации частиц, представленные на рис. 3–6.

Одна из задач исследования состояла в том, чтобы установить, при каких условиях теория Мюллера–Смолуховского и метод броуновской динамики дают согласующиеся результаты. Для этого надо было реализовать режим быстрой коагуляции коллоидной системы. Необходимыми условиями этой реализации являются минимальная толщина адсорбционного слоя частиц (0.1 нм) и относительно высокая вязкость дисперсионной среды ( $\eta = 10^{-3}$  Па с), обеспечивающая эффективную диссипацию кинетической энергии сталкивающихся частиц.

Для исследования кинетики коагуляции рассчитывалось отношение времен полуагрегации монодисперсного золя, полученных в соответствии с теорией Мюллера–Смолуховского  $t_{1/2,MS}(v_0)$  и методом броуновской динамики  $t_{1/2,BD}(v_0)$ ,  $t_{1/2,MS}(v_0)/t_{1/2,BD}(v_0)$ , в широком диапазоне начальных значений концентрации частиц – от  $1.08 \times 10^{22}$  до  $1.63 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$  (см. рис. 3а). Показано, что при концентрациях менее  $10^{24} \text{ м}^{-3}$  отношение  $t_{1/2,MS}(v_0)/t_{1/2,BD}(v_0)$  стремится к 1 и достигает при  $v_0 = 1.08 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$  значения 1.836. Уменьшение отношения  $t_{1/2,MS}(v_0)/t_{1/2,BD}(v_0)$  при падении концентрации вызвано уменьшением средней энергии ван-дер-ваальсова притяжения частиц вследствие возрастания межчастичных расстояний.

При очень низких концентрациях, однако, время компьютерных расчетов резко (на порядок и более) возрастает из-за больших межчастичных расстояний, которые должны преодолевать сближающиеся частицы в процессе их хаотического броуновского дрейфа. Поэтому мы ограничились в наших дальнейших расчетах диапазоном концентраций частиц дисперсной фазы от  $v_0 = 1.08 \times$

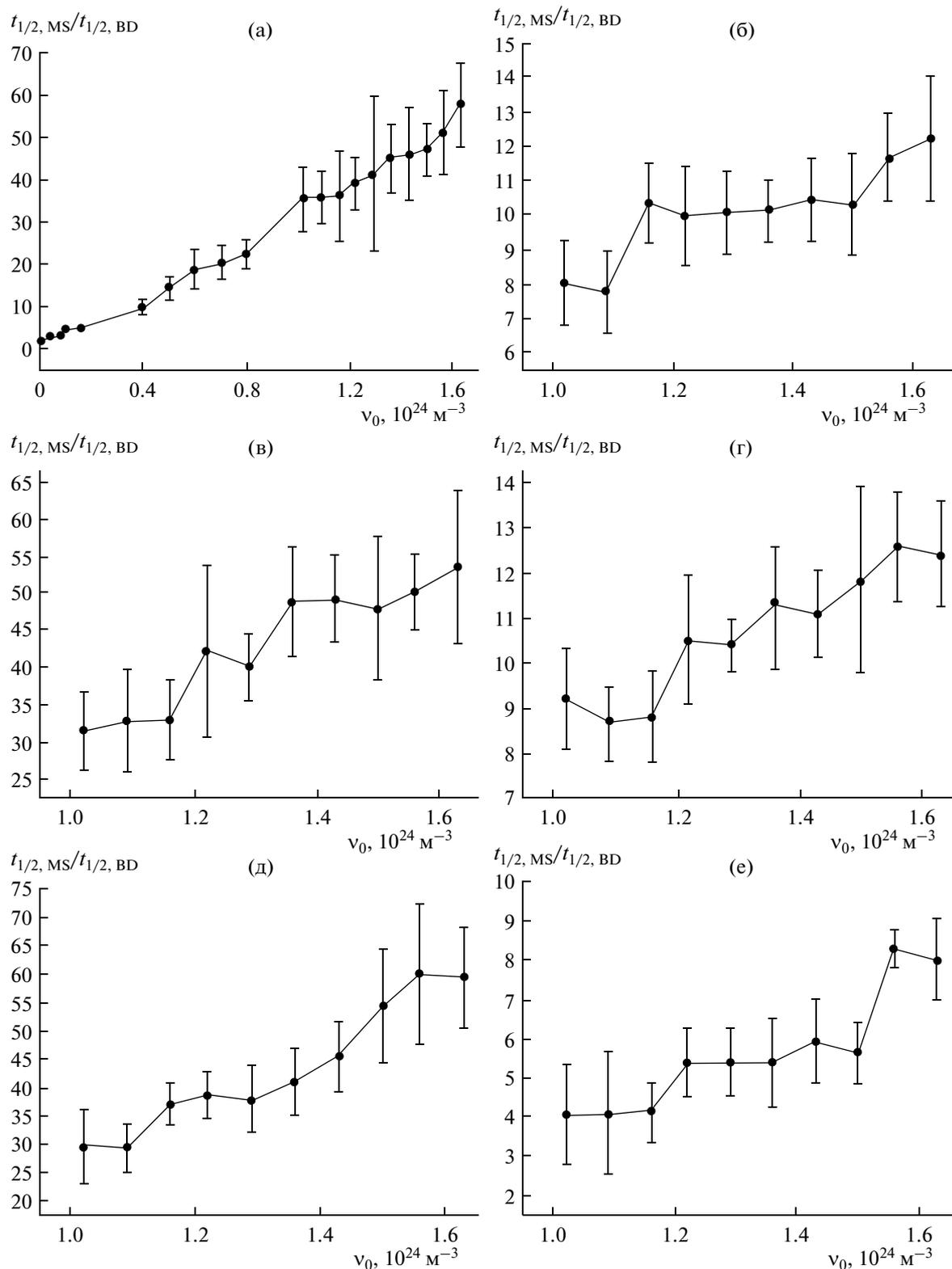
$10^{24}$  до  $1.63 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ . В этом диапазоне концентраций рассчитанное методом броуновской динамики время половинной коагуляции изменяется в 2 раза для монодисперсного золя и на порядок для бимодальных зольей. Увеличение концентрации частиц позволило значительно сократить время вычислений из-за уменьшения средних межчастичных расстояний и, как следствие, выполнять больший объем вычислений и выявить основные статистические закономерности в кинетике коагуляции.

Следует отметить, что в теории Мюллера–Смолуховского изменение эффективного взаимодействия между частицами с концентрацией не учитывается. Поэтому при увеличении выбранных концентраций наночастиц мы наблюдаем существенное расхождение времен  $t_{1/2,BD}(v_0)$  от предсказанных теорией  $t_{1/2,MS}(v_0)$ . Зависимости  $t_{1/2,MS}(v_0)/t_{1/2,BD}(v_0)$  являются сильно осциллирующими, что связано со стохастическим характером процесса броуновской динамики. Относительная погрешность для каждого значения зависимости  $t_{1/2,MS}(v_0)/t_{1/2,BD}(v_0)$  при усреднении по 10 значениям составляет 15–20%.

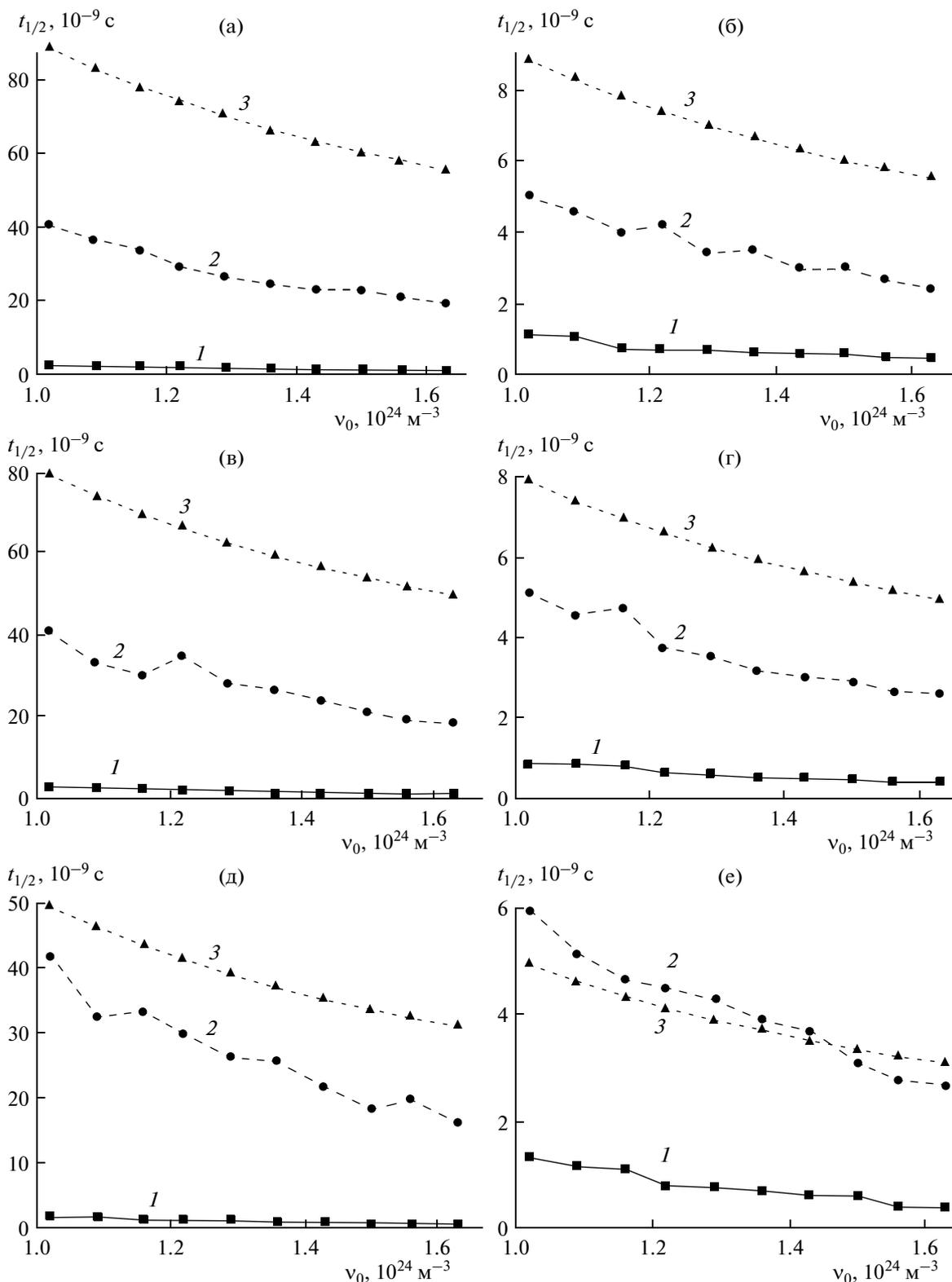
Таким образом, рис. 3а и рис. 3б иллюстрируют зависимость  $t_{1/2,MS}(v_0)/t_{1/2,BD}(v_0)$  для монодисперсного ансамбля из  $N = 100$  наночастиц серебра для значений вязкости дисперсионной среды  $\eta = 10^{-3}$  и  $10^{-4}$  Па с, соответственно. На рис. 3в–3е представлены аналогичные зависимости для бимодальных ансамблей. Рис. 3а, 3в, 3д демонстрируют общую тенденцию увеличения отношения  $t_{1/2,MS}(v_0)/t_{1/2,BD}(v_0)$  с увеличением концентрации в условиях высокой коагуляционной эффективности столкновений частиц.

Однако при низкой вязкости и, следовательно, меньшей диссипации кинетической энергии частиц, ( $\eta = 10^{-4}$  Па с – см. рис. 3б, 3г, 3е) отношение  $t_{1/2,MS}(v_0)/t_{1/2,BD}(v_0)$  уменьшается из-за проявления распадов образующихся субагрегатов по сравнению с аналогичными зависимостями с  $\eta = 10^{-3}$  Па с (см. рис. 3а, 3в, 3д). Кроме того, как видно из рис. 2а, потенциальная яма для пары частиц с радиусами  $R_i = R_j = 3$  нм имеет большую глубину, чем для пары  $R_i = 2$  нм и  $R_j = 4$  нм и  $R_i = 1$  нм и  $R_j = 5$  нм, чем обусловлено большее количество распадов субагрегатов в случае бимодальных ансамблей.

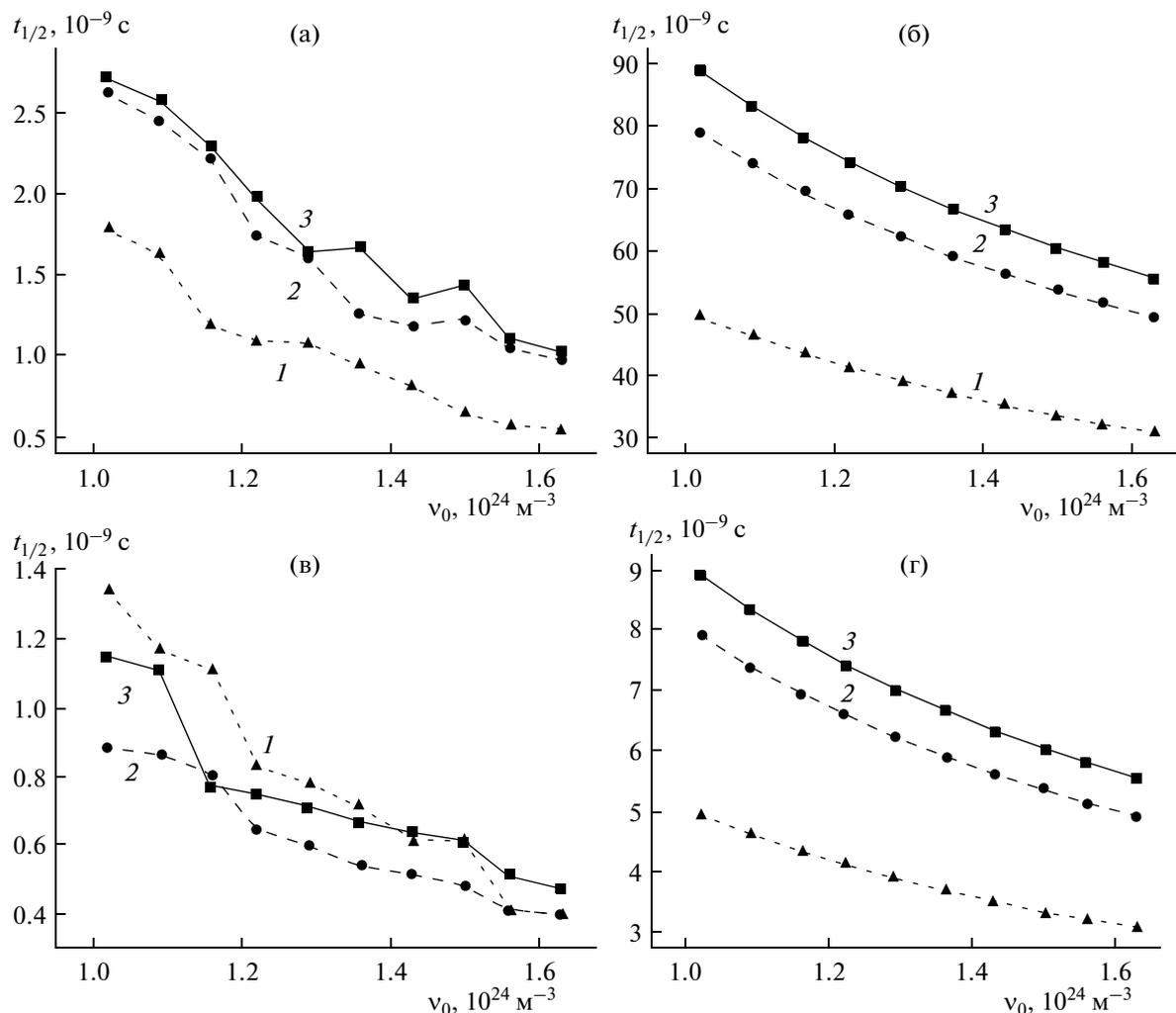
Рис. 4 демонстрирует сравнительную кинетику агрегации монодисперсного и бимодальных коллоидов в дисперсионных средах разной вязкости при различных толщинах АС наночастиц. Из рисунка легко установить отклонение данных аналитических расчетов (кривые 3) времени половинной агрегации полидисперсных коллоидов от полученных методом броуновской динамики при росте влияния факторов замедления коагуляции.



**Рис. 3.** Зависимости отношения времени половинной коагуляции ансамбля частиц  $t_{1/2, MS}$ , соответствующего теории Мюллера–Смолуховского, к рассчитанному в модели броуновской динамики  $t_{1/2, BD}$ , от концентрации частиц серебра  $v_0$  для мономодального ансамбля с  $R_i = 3$  нм (а, б) и бимодальных ансамблей частиц с  $R_i = 2$  нм,  $R_j = 4$  нм (в, г) и  $R_i = 1$  нм,  $R_j = 5$  нм (д, е). Толщина АС  $h_i = 0.1$  нм, вязкость дисперсионной среды  $\eta = 10^{-3}$  (а, в, д) и  $10^{-4}$  Па с (б, г, е), модуль упругости полимерного АС  $E_c = 3 \times 10^9$  Н/м.



**Рис. 4.** Зависимости времени половинной агрегации  $t_{1/2}$  от концентрации частиц дисперсной фазы  $\nu_0$ , рассчитанного методом броуновской динамики для монодисперсного ансамбля с  $R_i = 3$  нм (а, б) и бимодальных ансамблей с  $R_i = 2$  нм,  $R_j = 4$  нм (в, г) и  $R_i = 1$  нм,  $R_j = 5$  нм (д, е) для толщины АС  $h_i = 0.1$  нм (1) и  $h_i = 0.5$  нм (2). Кривые 3 – расчет по теории Мюллера–Смолуховского. Вязкость дисперсионной среды  $\eta = 10^{-3}$  Па с (а, в, д) и  $\eta = 10^{-4}$  Па с (б, г, е), модуль упругости полимерного АС  $E_c = 3 \times 10^9$  Н/м.



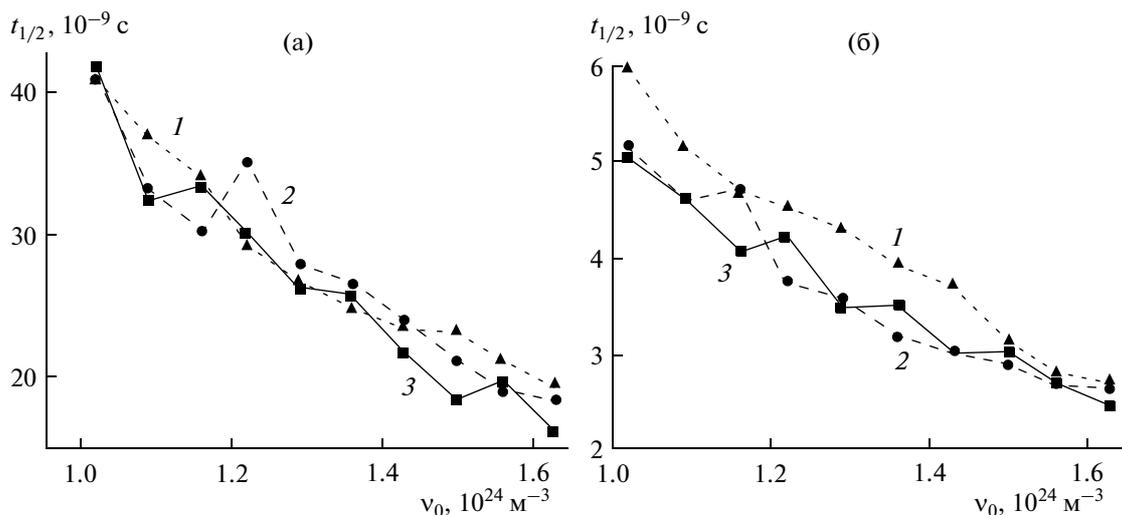
**Рис. 5.** Зависимости времени половинной агрегации  $t_{1/2}$  от концентрации частиц, полученные методом броуновской динамики (а, в) для малой толщины АС  $h_i = 0.1$  нм и рассчитанные по теории Мюллера–Смолуховского (б, г) для бимодальных с  $R_i = 1$  нм и  $R_j = 5$  нм (1) и  $R_i = 2$  нм и  $R_j = 4$  нм (2) и монодисперсного с  $R_i = 3$  нм (3) ансамблей. Вязкость дисперсионной среды  $\eta = 10^{-3}$  Па с (а, б),  $\eta = 10^{-4}$  Па с (в, г), модуль упругости полимерного АС  $E_c = 3 \times 10^9$  Н/м.

Последние определяются толщиной АС (кривые 1 и 2) и вязкостью дисперсионной среды.

В случае высокой вязкости дисперсионной среды и малой толщины АС, обеспечивающих высокую эффективность слипания частиц при столкновениях (кривые 1 на рис. 4а, 4в, 4д), имеет место корреляция с аналогичными зависимостями, полученными в теории Мюллера–Смолуховского (кривые 3). А именно, при увеличении концентрации частиц происходит уменьшение времени половинной агрегации. Однако уже при увеличении толщины АС в кинетических зависимостях, соответствующих кривым 2 и 3 на рис. 4а, 4в, 4д, при возрастании степени полидисперсности проявляются разнонаправленные тенденции. Наблюдается замедление коагуляции с ростом степени полидисперсности, что можно установить даже из взаимного расположения кривых (2

и 3), соответствующих коагуляции частиц при наличии потенциального барьера (2) и теории Мюллера–Смолуховского (3).

Еще более явное расхождение данных аналитической теории броуновской динамики имеет место при уменьшении на порядок вязкости дисперсионной среды (рис. 4б, 4г, 4е). Для толщины АС  $h_i = 0.1$  нм (кривая 1) и размеров частиц  $R_i = 1$  нм,  $R_j = 5$  нм времена половинной коагуляции, приведенные на рис. 4е, существенно больше времен, соответствующих монодисперсному и бимодальному зольям с размерами частиц  $R_i = 2$  нм,  $R_j = 4$  нм (рис. 4б и 4г). При толщине АС  $h_i = 0.5$  нм помимо замедления коагуляции с ростом полидисперсности золь имеет место даже превышение времени коагуляции, предсказанного аналитической теорией (см. взаимное расположение кривых 2 и 3 на рис. 4е).



**Рис. 6.** Зависимости времени полуагрегации  $t_{1/2}$  от концентрации частиц, полученные методом броуновской динамики для большой толщины АС  $h_i = 0.5$  нм для бимодальных с  $R_i = 1$  нм и  $R_j = 5$  нм (1) и  $R_i = 2$  нм и  $R_j = 4$  нм (2) и монодисперсного с  $R_i = 3$  нм (3) ансамблей. Вязкость дисперсионной среды  $\eta = 10^{-3}$  Па с (а),  $\eta = 10^{-4}$  Па с (б), модуль упругости полимерного АС  $E_e = 3 \times 10^9$  Н/м.

Такое поведение времени половинной коагуляции может быть объяснено меньшей глубиной потенциальной ямы для пары частиц с размерами  $R_i = 1$  нм и  $R_j = 5$  нм по сравнению с парой частиц с радиусами  $R_i = 2$  нм и  $R_j = 4$  нм и  $R_i = 3$  нм и  $R_j = 3$  нм (см. рис. 2а), что объясняет замедление коагуляции сильно полидисперсных частиц.

На рис. 5 представлены зависимости, полученные для монодисперсного и бимодальных коллоидов при малой толщине АС для двух значений вязкости дисперсионной среды методом броуновской динамики и в рамках теории Мюллера–Смолуховского.

Влияние ван-дер-ваальсова притяжения при заданных значениях концентрации частиц дисперсной фазы проявляется через ускорение коагуляции монодисперсного и бимодальных золей по сравнению с предсказаниями теории Мюллера–Смолуховского. Легко, однако, установить нарушение “классического” соотношения времен коагуляции для монодисперсного и бимодальных золей при вязкости межчастичной среды  $\eta = 10^{-3}$  Па с. Об этом свидетельствует взаимное расположение кривых 2 и 3 на рис. 5а, где средние времена половинной агрегации для монодисперсного ( $R_i = 3$  нм) и бимодального ( $R_i = 2$  нм и  $R_j = 4$  нм) золей для некоторых значений концентрации частиц практически совпадают и оказываются выше времени, соответствующего ансамблю с большей полидисперсностью.

Еще более заметное отклонение от теории Мюллера–Смолуховского имеет место при уменьшении вязкости среды на порядок (см. взаимное расположение кривых 1, 2, 3 на рис. 5в),

при этом бимодальный коллоид с большей степенью полидисперсности ( $R_i = 1$  нм и  $R_j = 5$  нм) коагулирует медленнее не только бимодального, у которого различие размеров мод меньше ( $R_i = 2$  нм и  $R_j = 4$  нм), но и даже монодисперсного ( $R_i = 3$  нм). Такое поведение времен половинной коагуляции можно объяснить меньшей глубиной потенциального минимума для частиц с существенно различающимися размерами (рис. 2б).

Наконец, в случае коагуляции при наличии потенциального барьера (при большой толщине АС) в кинетических зависимостях, рассчитанных методом броуновской динамики, наблюдается полное нарушение “классического” соотношения времен половинной агрегации для монодисперсного и бимодальных коллоидов.

Рис. 6а, 6б демонстрируют зависимости средних времен половинной коагуляции в условиях максимального влияния факторов ее замедления: при толщине АС, равной 0.5 нм и обеспечивающей появление вторичного потенциального минимума и энергетического барьера в парном взаимодействии, и различных значениях вязкости дисперсионной среды. В этих условиях увеличение толщины АС, снижающее глубину вторичного потенциального минимума (рис. 2а), способствует распаду образующихся агрегатов, что в сочетании с недостаточной диссипацией энергии, имеющей место при низкой вязкости дисперсионной среды, дополнительно нарушает закономерности коагуляции, соответствующие теории Мюллера–Смолуховского.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты и выявленные тенденции являются основанием для следующих утверждений.

Медленная коагуляция полидисперсных наноколлоидов, сопровождающаяся частичными распадами образующихся субагрегатов, не описывается теорией Мюллера—Смолуховского. Теория неприменима при наличии протяженного адсорбционного слоя на поверхности частиц, его высоком модуле упругости, большой высоте потенциального барьера, а также низкой вязкости дисперсионной среды.

Сочетание этих факторов или существенное влияние одного из них не позволяют обосновывать наблюдаемую в конкретном эксперименте ускоренную коагуляцию полидисперсных коллоидов ссылкой на теорию Мюллера—Смолуховского.

Поскольку имеются отдельные экспериментальные данные, указывающие на ускоренную коагуляцию полидисперсных золь металлов по сравнению с монодисперсными системами (см., например, [13, 14]), а также приведенные в [5] результаты исследований коагуляции полидисперсных золь металлов, можно сделать вывод о наличии некоторых механизмов, не учтенных в методе броуновской динамики, которые способствуют ускорению агрегации полидисперсных частиц.

Мы предполагаем, что один из этих механизмов может быть связан с электронным туннельным эффектом, вызывающий взаимное разнополярное зарядение частиц разного размера в момент их столкновения. В результате может иметь место динамическое увеличение энергии притяжения частиц за счет их дополнительного электростатического взаимодействия, рост глубины потенциального минимума и повышение коагуляционной эффективности столкновений частиц.

Детальный анализ туннельного механизма ускорения коагуляции представлен в работе [15].

Авторы выражают благодарность Г.А. Чигановой и А.П. Гаврилюку за обсуждение работы и полезные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: интеграционного проекта СО РАН № 43, Президиума РАН № 24.1 и ОФН РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воицкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
2. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.
3. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.
4. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1984.
5. *Мюллер Г.* Теория коагуляции полидисперсных систем. Коагуляция коллоидов. М.: Главная редакция хим. лит-ры, 1936.
6. *Ansell G.C., Dickinson E.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 122. P. 594.
7. *Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 314.
8. *Hutter M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 4429.
9. *Мишук Н.А.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 381.
10. *Зонтаг Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1979.
11. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987.
13. *Хачатурян А.А., Лунина М.А.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 562.
14. *Лунина М.А., Ромина Н.Н., Корнев А.Д.* // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. С. 774.
15. *Карпов С.В., Семина П.Н., Гаврилюк А.П.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 329.