

УДК 532.74

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЗАРЯЖЕННОЙ КОЛЛОИДНОЙ ЧАСТИЦЫ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В. А. Лобаскин¹, О. И. Виноградова², Н. Г. Гусейн-заде³

Посредством компьютерного моделирования изучается электрофоретическая подвижность заряженной коллоидной частицы в постоянном однородном электрическом поле. Использованный метод моделирования сочетает моделирование жидкости с помощью кинетического уравнения Больцмана со стандартной ланжевеновской динамикой для коллоидной сферы, которая представлена множеством точек взаимодействия на ее поверхности. Взаимодействие между двумя подсистемами вводится посредством силы вязкого трения. Помимо этого, модель включает противоионы коллоидной частицы, которые также взаимодействуют с жидкостью. Получена немонотонная зависимость электрофоретической подвижности частицы от ее структурного заряда. При низкой поверхностной плотности заряда наблюдается линейный рост подвижности, тогда как при высокой плотности заряда, когда большинство ионов движется вместе с частицей, подвижность убывает с ростом структурного заряда. Показано, что влияние периодических граничных условий пренебрежимо мало, и полученные результаты описывают динамику отдельно взятой частицы в электролите.

¹ Челябинский государственный университет, Челябинск 454021 ул. Бр. Кашириных, 129.

² Институт физической химии РАН, Москва 119991, Ленинский проспект, 31.

³ Институт Общей Физики РАН, Москва 119991, ул. Вавилова, 38, e-mail: namik@fpl.gpi.ru.

Многие практически важные свойства коллоидных дисперсий прямо или косвенно зависят от электрического заряда частиц. Заряд и связанный с ним электростатический потенциал обычно приводят к отталкиванию между частицами, что во многих случаях обеспечивает устойчивость дисперсии. Более того, электрокинетический потенциал частиц, называемый дзета (ζ) потенциалом, по современным представлениям определяет их электрофоретическую подвижность, а также текучесть дисперсии, скорость седиментации частиц и кинетику флокуляции. Расчет электростатического и электрокинетического потенциалов и установление соотношения между ними является сложной задачей, которая привлекает внимание специалистов в течение десятилетий [1 – 4]. В отношении электрокинетического потенциала главную трудность представляет взаимосвязь электрических и гидродинамических степеней свободы. Частичное разделение степеней свободы и упрощение задачи возможно только в слабых внешних полях или при невозмущенных двойных слоях [5 – 7].

Электрофоретическая подвижность легко измерима экспериментально и является ценным источником информации при исследовании коллоидных дисперсий [3, 4]. Однако при отборе информации, например, о ζ потенциале или поверхностном потенциале приходится полагаться на допущения, которые трудно проверить экспериментально из-за недоступности микроскопической информации об электрическом двойном слое [5 – 7]. Компьютерное моделирование в рамках недавно предложенной нами модели [8] включает как электрические заряды, так и гидродинамические взаимодействия, что дает уникальную возможность исследовать одновременно структуру двойного слоя и динамические характеристики дисперсии, такие как подвижность частиц или электропроводность.

В настоящей работе мы применяем этот метод к анализу электрокинетических свойств модели заряженного коллоида, причем мы ограничиваемся рассмотрением одной сферической частицы и сопутствующих противоионов. Кроме того, описывается теоретическая модель, приводятся численные данные для структуры двойного слоя и подвижности частиц в постоянном электрическом поле.

Использованный нами гибридный метод моделирования включает две подсистемы: растворитель, который смоделирован решеточным уравнением Больцмана (РУБ) с флуктуирующим тензором напряжений (т.е. используется версия РУБ с постоянной температурой) и ланжевеновская МД для частиц, погруженных в растворитель. Моделирование РУБ выполнено в рамках трехмерной 18-скоростной модели 3DQ18 [9]. Связь частиц с растворителем имеет диссипативную природу: для каждой частицы определен

коэффициент трения, и сила вязкого трения между частицей и растворителем пропорциональна их относительной скорости [10]. Мы представляем сферическую коллоидную частицу центрами взаимодействия на ее поверхности. Такой структуры достаточно для правильного воспроизведения поступательной и вращательной динамики твердой сферы в жидкости [8]. Коэффициент трения при этом выбирается довольно большой, чтобы симитировать прилипающие граничные условия.

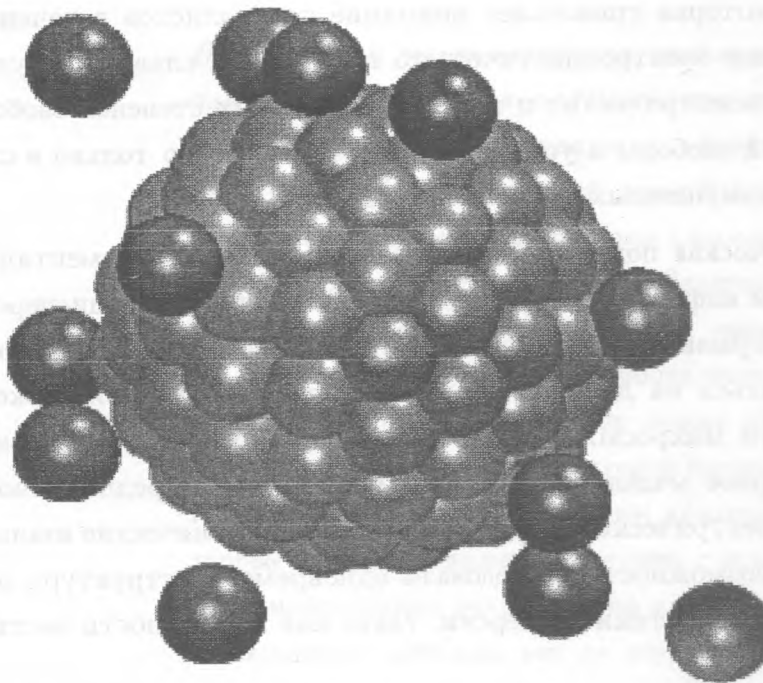


Рис. 1. Модель коллоидной сферы в виде «малины». Большая центральная сфера с радиусом $R = 3$ и зарядом $Z = -20$. Малые (серые) частицы соединены с ближайшими соседями на поверхности посредством конечно-растяжимых связей. Противоионы (черные) свободно перемещаются в пространстве и взаимодействуют с центральной сферой посредством кулоновского потенциала и отталкивательной части ЛД потенциала.

Коллоидные частицы представлены связной сеткой, состоящей из 100 частиц, обернутой вокруг сферы радиусом σ_{cs} (обозначения см. ниже), так что конструкция в целом напоминает ягоду малины (рис. 1). Структура сетки поддерживается посредством конечно-растяжимых нелинейных упругих связей, действующих между всеми ближайшими соседями. Кроме того, шарики взаимодействуют посредством отталкивательной части леннард-джонсовского (ЛД) потенциала. Дополнительная сфера введена в центр

конструкции для поддержания ее формы. Система единиц полностью определена характеристиками поверхностной частицы, которые приняты за единицу энергии, длины и массы. Другие ЛД частицы также имеют массу 1. Взаимодействие между центральной и поверхностными частицами описывается потенциалом ЛД с $\sigma_{cs} = 3$, что задает радиус коллоидной частицы, тогда как взаимодействие с ионами характеризуется величиной $\sigma_{ci} = 4$. Взаимодействия между ионами и поверхностными частицами отсутствуют. Заряд коллоида располагается в центре несущей сферы, и он скомпенсирован соответствующим количеством противоположно заряженных ионов снаружи сферы. Электростатическое взаимодействие учитывается посредством кулоновского потенциала между различными зарядами, и используется стандартный метод суммирования Эвальда. Бьеррумовская длина всюду принималась равной $l_B = 1.3$. Эта величина обусловлена попыткой имитировать водную дисперсию сферических мицелл додецилсульфата натрия, которые имеют радиус 2.0 нм и несут около 60 элементарных зарядов [13]. В моделировании температура была равна $k_B T = 1$, а динамическая вязкость $\eta = 2.55$. Дополнительные детали метода можно найти в работах [8, 10 – 12].

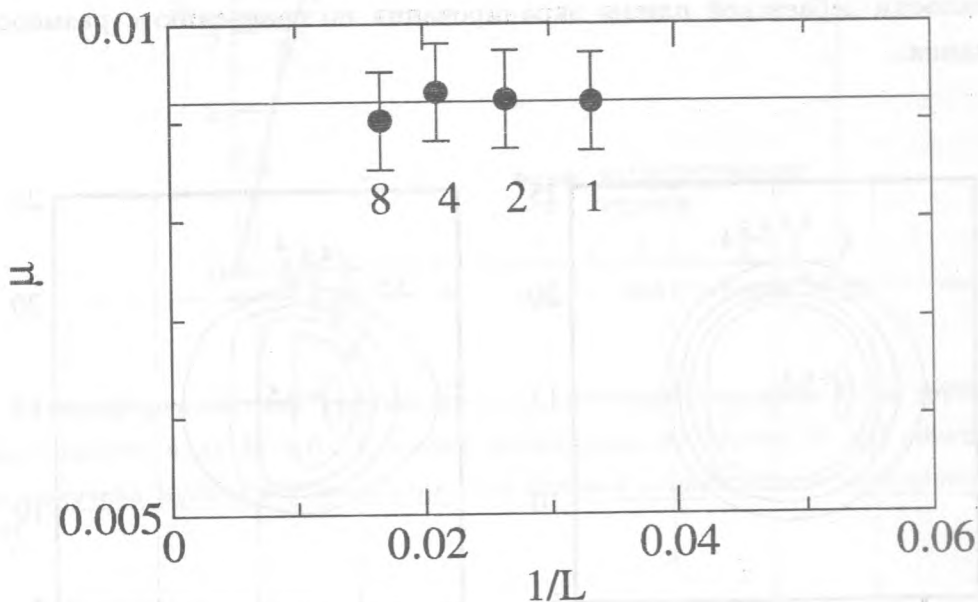


Рис. 2. Электрофоретическая подвижность частицы с зарядом $Z = 60$ и радиусом $R = 3$ как функция обратной длины ребра ячейки моделирования, содержащей обозначенное число коллоидов, при фиксированной численной концентрации частиц.

Следует отметить, что применение периодических граничных условий обуславливает некоторое отличие электрофореза в модельной системе по сравнению с экспери-

ментальной, где система многих частиц движется в большом объеме раствора. Каждая частица взаимодействует со своими изображениями в других ячейках. Поэтому, фактически, такой численный эксперимент определяет подвижность бесконечного массива частиц, расположенных в узлах простой кубической решетки. Для оценки величины вклада гидродинамических взаимодействий с соседними частицами в электрофоретическую подвижность для средних значений заряда частицы было проведено сравнение результатов моделирования для ячеек, содержащих различное число коллоидных частиц, но при фиксированной плотности системы. Повышение числа частиц в основной ячейке соответствует постепенному переходу от симметрии кубического кристалла (одна частица, периодические граничные условия) к слабо коррелированной жидкости. Результаты расчета (рис. 2) показывают, что подвижность μ не зависит от расположения ближайших соседей, и, следовательно, гидродинамические взаимодействия с ними полностью экранированы. Отсюда можно заключить, что подобное моделирование электрофоретической подвижности, даже проведенное с единственной частицей в периодических граничных условиях, дает подвижность изолированной частицы при условии малости дебаевской длины экранирования по сравнению с размером ячейки моделирования.

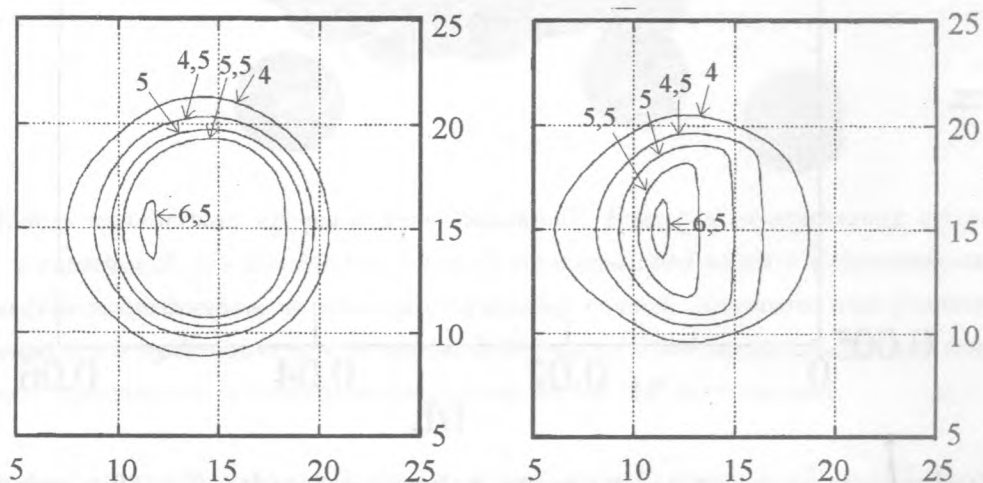


Рис. 3. Линии равных уровней концентрации ионов для коллоида с зарядом -60 во внешнем электрическом поле $E = 0.2$ (слева) и $E = 0.6$ (справа). Центр частицы расположен в точке $[15, 15]$, $\sigma_{ci} = 4$. Изолинии вытянуты влево, что указывает на скопление ионов позади частицы.

Далее был изучен характер движения частиц и распределения ионов в постоянном однородном электрическом поле в системе без добавления соли, т.е. с экранирующим слоем, представленным только противоионами частиц. Линии равной концентрации распределения ионов для коллоида с $Z = -60$, $E = 0.2$ и $E = 0.6$ показаны на рис. 3. В стационарном состоянии двойной слой вокруг коллоида асимметричен. Сечение ионного облака, взятое вдоль вектора напряженности поля, не совпадает со взятым поперек вектора напряженности поля. Можно отметить также скопление ионов позади частицы и разреженную область впереди нее. Однако отметим, что относительная разница между продольным и поперечным сечениями невелика. Это означает, что ионное облако поляризовано незначительно.

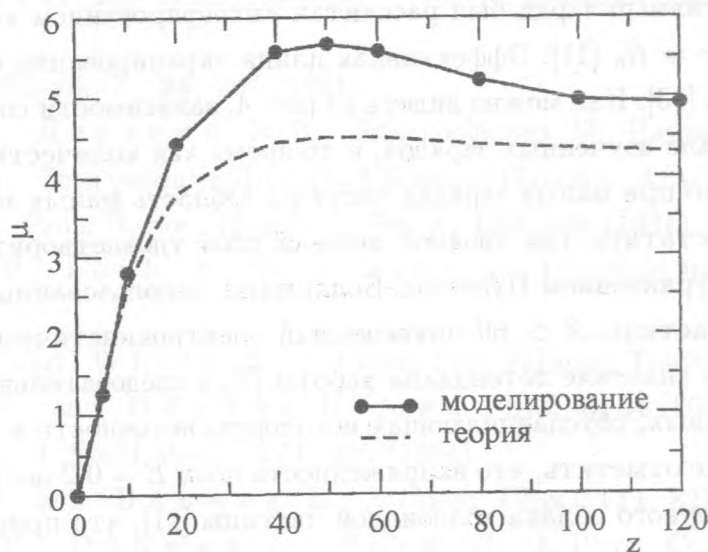


Рис. 4. Электрофоретическая подвижность μ частицы с зарядом Ze и радиусом $R = 3$ при напряженности поля $E = 0.2$ в ячейке моделирования длиной 30 ЛД единиц. Штриховая линия получена путем экстраполяции по данным стандартной электрокинетической теории [7].

Электрофоретическая подвижность частицы была определена при различных значениях заряда, который менялся в пределах от 0 до 120, в то время как напряженность электрического поля была взята равной 0.2. Результаты моделирования показаны на рис. 4. При низких зарядах $Z \leq 10$ подвижность растет почти линейно с зарядом. Такое поведение легко объясняется простым увеличением полной силы, действующей на частицу. При очень низком заряде взаимодействие между коллоидом и ионами не

превышает $k_B T$, что обуславливает слабую корреляцию движения ионов с коллоидом. При более высоких зарядах рост электрофоретической подвижности замедляется, указывая на начало конденсации ионов на поверхности коллоида. При $Z \approx 50$ наблюдается максимум подвижности. Наконец, при $Z > 60$ заметно небольшое уменьшение подвижности при дальнейшем росте заряда. Это замедление обусловлено совокупным эффектом насыщения заряда коллоида и растущего трения утолщающегося двойного слоя.

На рис. 4 результаты моделирования сравниваются с результатами стандартной электрокинетической теории согласно работе [7]. Для расчета приведенной подвижности использовалось соотношение $\mu_{red} = 6\pi\eta l_B \mu$. Приведенный электрокинетический потенциал определялся как $\zeta = l_B Z_{eff}/R_h$, где гидродинамический радиус полагался равным $R_h = 4.5$ и эффективный заряд был рассчитан интегрированием ионного радиального распределения до $r = R_h$ [11]. Эффективная длина экранирования определялась из эффективного заряда [13]. Как можно видеть из рис. 4, зависимости совпадают качественно на всем интервале изученных зарядов, в то время как количественное соответствие наблюдается только при малых зарядах частицы. Область малых зарядов соответствует слабой электростатике, где двойной ионный слой удовлетворительно описывается линейризованным уравнением Пуассона–Больцмана, использованным в работе [7]. Для значений заряда частицы $Z > 60$ приведенный электрокинетический потенциал превышал наибольшее значение потенциала работы [7], а следовательно, была необходима экстраполяция кривых, обуславливающая некоторую неточность в теоретических данных. Следует также отметить, что напряженность поля $E = 0.2$ достаточна для отрыва некоторой части ионного облака коллоидной частицы [11], что приводит к повышению эффективного электрокинетического потенциала и повышению подвижности. Так, например, приведенная подвижность при вдвое меньшей напряженности поля $E = 0.1$ оказывается на 10% ниже (5.0 вместо 5.5 для заряда $Z = 60$), что объясняет часть видимого различия между кривыми. Возможно, что предельное значение при $E \rightarrow 0$ окажется достаточно близким к результату линейризованной теории.

В настоящей работе для изучения электрофореза сферической коллоидной частицы был использован новый комбинированный метод моделирования МД/РУБ. Сочетание примитивной модели электролита с точным описанием гидродинамики позволяет определить как экспериментально измеряемые величины, такие как электрофоретическая подвижность, так и структуру двойного электрического слоя. Результаты моделирования свидетельствуют о нетривиальном взаимодействии между распределением заряда и потоком жидкости и о сопутствующих нелинейных эффектах. Наблюдалось немонотон-

ное изменение электрофоретической подвижности коллоидной частицы в зависимости от ее структурного заряда. Хотя в рамках данной работы возможно было дать только качественное объяснение наблюдаемым явлениям, мы надеемся, что дальнейшие исследования позволят сформулировать их ясное статистико-механическое толкование.

Авторы выражают благодарность Юргену Хорбаху, Кристиану Хольму, Буркхарду Дюнвегу за плодотворное обсуждение задачи. Работа частично финансировалась проектом SFB TR 6 (Deutsche Forschungsgemeinschaft, Германия).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Smoluchowski M. Bull. Akad. Sci. Cracovie, Classe Sci. Math. Natur., **1**, 182 von (1903).
- [2] Hückel E. Physik. Z., **25**, 204 (1924).
- [3] Духин С. С., Дерягин В. В. Электрофорез. М., Наука, 1974.
- [4] Hunter R. J. Zeta potential in colloid Science. (London, Academic Press), 1981.
- [5] Henry D. C. Proc. R. Soc. (London), Ser. A, **133**, 106 (1931).
- [6] Wiersema P., Loeb A., Overbeek J. J. Colloid Interface Sci., **22**, 78 (1966).
- [7] O'Brien R. and White L. J. Chem. Soc. Faraday Trans., **74**, 1607 (1978).
- [8] Lobaskin V. and Dünweg B. New J. Phys., **6**, 54 (2004).
- [9] Ladd A. J. C. J. Fluid Mech., **271**, 285 (1994).
- [10] Ahlrichs P. and Dünweg B. J. Chem. Phys., **111**, 8225 (1999).
- [11] Lobaskin V., Dünweg B., Holm C. J. Phys.: Condens. Matter, **16**, S4063 (2004).
- [12] Лобаскин В. А., Камхиех Х., Гусейн-заде Н. Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 2, 29 (2005).
- [13] Lobaskin V. and Linse P. J. Chem. Phys., **111**, 4300 (1999).

Поступила в редакцию 14 января 2005 г.