

## ЭФФЕКТ "СТАРЕНИЯ" КОЛЛОИДНОГО ГЕЛЯ

© О.С.Забегаев, А.И.Веряскина, А.В.Мокшин

В работе выполнено моделирование молекулярной динамики коллоидного раствора, частицы которого взаимодействуют через потенциал ДЛВО (Дерягин-Ландау-Вервей-Овербек). Вычисляются и анализируются радиальная функция распределения частиц и некогерентная функция рассеяния. Исследуется эффект старения в структурных и динамических свойствах коллоидного раствора. Обнаружено, что в различных термодинамических состояниях эффект старения имеет характерные особенности.

**Ключевые слова:** перколяционная теория, коллоидные растворы, эффект "старения", нанокolloиды.

### 1. Введение

Динамические процессы в коллоидных системах относятся к одной из наиболее актуальных проблем в современной физике конденсированных сред [1]. Известно, что коллоидные растворы состоят из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причем линейные размеры частиц последней лежат в пределах от 1 до 100 нм. На данный момент в ходе многочисленных экспериментов установлено, что такие системы кроме температуры плавления  $T_m$  характеризуются температурой  $T_g$ , в которой происходит калориметрический переход в гелеобразное состояние.

Гели (от лат. *gelo* – "застываю") – дисперсные системы, структура которых механически стабильна и имеет низкую объемную плотность. Гель – это когерентная система, состоящая как минимум из двух компонентов, один из которых непрерывно простирается в растворителе [2]. Занимая промежуточное положение между растворами и твердыми полимерами, гели обладают своеобразными свойствами и имеют большое практическое значение. Они используются для производства широчайшего набора продуктов домашнего потребления и бытовой химии, для лабораторных исследований методом электрофореза и т.д.

Одним из наиболее характерных свойств гелей является наличие пространственно-разветвленных структур, образованных коллоидными частицами. Вследствие этого гели ведут себя как твердые материалы, растворенные в жидкости. В разнообразных материалах гели зачастую имеют различную химическую природу, но в своей основе обладают общими чертами в физических свойствах. Предполагается, что гелям присущи "универсальные" динамические и структурные особенности. Например, экспериментально, а также с помощью компьютерного моделирования молекулярной динамики в коллоидных ге-

лях, обнаружено двухступенчатое релаксационное поведение временных корреляционных функций. Следует упомянуть тот факт, что гель, является неравновесной системой и, следовательно, подвергается так называемому старению. В отличие от структурных свойств гелей и релаксационных особенностей в их динамике, которые были широко изучены, гораздо менее изучен эффект "старения" в коллоидных гелях, влияющего на свойства (механические, реологические, магнитные) материалов, изучение которого требует больших вычислительных ресурсов.

Целью данной работы является изучение динамики старения коллоидного геля при низких температурах и плотностях, выявление изменения структуры и динамических свойств системы при старении, на основе анализа радиальной функции распределения и некогерентной функции рассеяния.

### 2. Расчетная часть

Компьютерное моделирование молекулярной динамики выполнено для бинарной микстуры коллоидного геля (50% частиц  $i$ -типа и 50% частиц  $j$ -типа). Исследуемая система состояла из  $N=10976$  частиц, распложенных в кубической ячейке с периодически граничными условиями. Выбранный нами ДЛВО (Дерягин-Ландау-Вервей-Овербек) потенциал взаимодействия является одним из распространенных для описания гелей на микроскопическом уровне. Данный потенциал основан на ДЛВО теории, в которой наряду с силами Ван-дер-Ваальса взаимодействия, частицы испытывают дальнедействующее электростатическое отталкивание [3; 4]:

$$V(r) = \varepsilon \left[ A \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{36} - B \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 + C \frac{e^{-r/\xi}}{r/\xi} \right],$$

где  $A=3.56$ ,  $B=7.67$ ,  $C=36.79$ ,  $\xi=0.49$  и  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  [4-6].

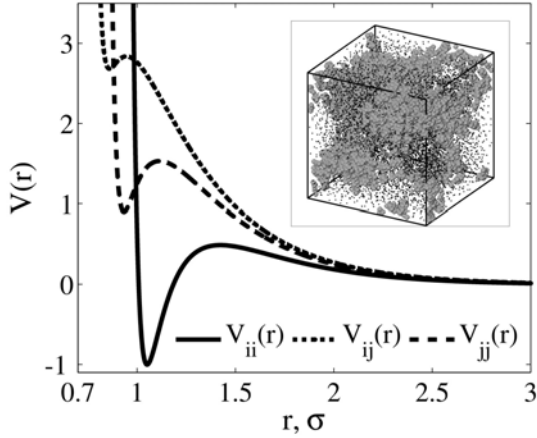


Рис.1. ДЛВО (Дерягин, Ландау, Вервей, Овербек) потенциал межчастичного взаимодействия коллоидного геля между частицами  $i$ -типа (сплошная линия),  $j$ -типа (точечная линия) и между  $i$ -типом и  $j$ -типом частиц (пунктирная линия). На вставке приведена мгновенная конфигурация системы при  $T = 0.05 \varepsilon/k_B$  для  $\phi = 0.13$ . Серыми цветом изображены частицы  $i$ -типа, черными  $j$ -типа

Предыдущие исследования ДЛВО потенциала [5] показали, что при низких плотностях и низких температурах в системе не наблюдается пространственно-разветвленных структур, характерных для гелей. Чтобы избежать этого, мы вводим небольшую степень полидисперсности, в результате которого образуется перколяционный кластер. Таким образом, мы можем полностью исследовать коллоидный гель при различных температурах и объемных плотностях.

При выполнении расчетов мы пренебрегаем взаимодействиями частиц на расстояниях, превышающих  $r_c = 3.5\sigma_i$ . Для интегрирования уравнения движения частиц был использован алгоритм Верле в скоростной форме [6] с временным шагом  $\Delta\tau = 0.01\tau_0$  ( $\tau_0 = \sqrt{m\sigma_i^2/\varepsilon}$ , где  $m$  – масса частицы) в каноническом ансамбле (с термостатом Нозе-Гувера) [7]. Система рассматривалась при различных температурах от  $T = 0.4\varepsilon/k_B$  до  $T = 0.05\varepsilon/k_B$  и с объемной плотностью  $\phi = \pi\sigma^3 N/6L^3 = 0.13$ .

Расчеты выполнялись для временного интервала  $1.1 \cdot 10^7$  временных шагов. При этом  $10^5$  шагов было выполнено для приведения системы в состояние термодинамического равновесия и  $10^6$  временных шагов было использовано для вычисления временных корреляционных функций.

### 3. Структурные свойства

Наиболее простой и удобный способ анализа статических свойств системы состоит в вычислении радиальной функции распределения частиц (РФР)  $g(r)$  (см. Рис.2) [7; 8]

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} \left\langle \sum_{j=1}^N \frac{\Delta n_j(r)}{\Delta r} \right\rangle.$$

Здесь  $\Delta n_j(r)$  – число частиц в сферическом слое толщиной  $\Delta r$  на расстоянии  $r$  от  $j$ -ой частицы.

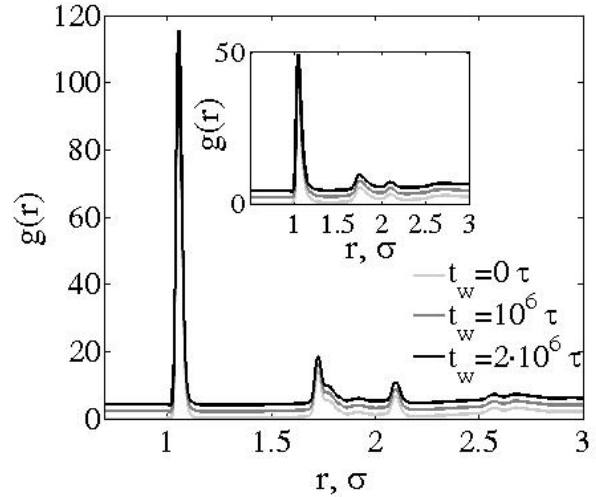


Рис.2. Парциальные радиальные функции распределения частиц коллоидного при  $\phi = 0.13$ ,  $T = 0.05 \varepsilon/k_B$  (основной рисунок) и при  $\phi = 0.13$ ,  $T = 0.3 \varepsilon/k_B$  (вставка к рисунку)

На рис.2 представлены радиальные функции распределения  $g(r)$  для коллоидного раствора при различных температурах  $T = 0.05 \varepsilon/k_B$ ,  $T = 0.3 \varepsilon/k_B$  и постоянной объемной плотности  $\phi = 0.13$  с различными временами сдвижки  $t_w$ . Как видно из рисунка, радиальные функции распределения не изменяются с течением времени. Следовательно, эффект старения в коллоидных гелях не затрагивает структурных свойств системы.

Также из рисунка хорошо видно, что первый максимум в радиальной функции распределения ( $R \approx 1.054\sigma$ ) является очень высоким и узким. Как известно, такая особенность характерна для гелей [9], и может быть объяснено наличием потенциального барьера в зависимости  $V(r)$  (см. рис.1). Также этот факт объясняет близость к нулю  $g(r)$  в окрестности  $R_{\max}$ . Все это свидетельствует о том, что локальное расположение частиц в системе коллоидного геля значительно отличается от простых жидкостей.

Наконец следует отметить, что положение главного пика в РФР ( $R \approx 1.054\sigma$ ), является больше, чем положение минимума в  $V(r)$  ( $R_{\min} \approx 1.05\sigma$ ), это говорит о том, что в системе наблюдается отрицательное давление.

Из анализа структурных характеристик системы был обнаружен перколяционный переход при  $T = 0.15 \pm 0.02 \varepsilon/k_B$  для  $\phi = 0.13$ .

#### 4. Динамические свойства

Для исследования эффекта "старения" в микроскопической динамике коллоидного раствора мы вычислили некогерентную функцию рассеяния, с временем ожидания  $t_w$  [10]:

$$F_s(k, t_w, t_w + t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left\langle \exp \left[ i\vec{k} \left( \vec{r}_j(t_w + t) - \vec{r}_j(t_w) \right) \right] \right\rangle.$$

Данная характеристика содержит информацию о пространственных и временных свойствах исследуемой системы и наиболее полно отражает динамические особенности процесса геляции [5].

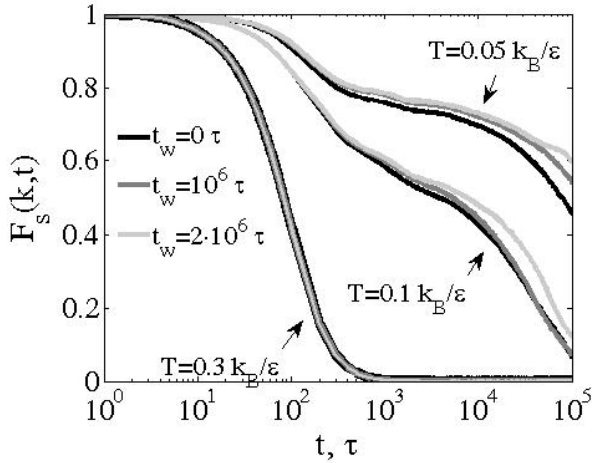


Рис.3. Некогерентной функции рассеяния при  $\phi = 0.13$  и различных температурах  $T = 0.05, 0.1, 0.3 \varepsilon/k_B$ , вычисленная для различных  $t_w$ , со значением волнового вектора  $k = 7.2 \sigma^{-1}$

На рис.3 представлена температурная зависимость некогерентной функции рассеяния для различных температур  $T = 0.05, 0.1, 0.3 \varepsilon/k_B$  и постоянной объемной плотности  $\phi = 0.13$  с различными  $t_w$ . Хорошо видно, что с уменьшением температуры функция  $F_s(k, t)$  становится более растянутой на временном диапазоне, появляется так называемая "двух-шаговая релаксация" с об-

разованием "плато", которое является наиболее важной характеристикой процесса геляции [5].

Также стоит сказать, что в низкотемпературном режиме динамика частиц замедляется с увеличением  $t_w$ , в отличие от высокотемпературного режима, где не наблюдается эффект "старения" системы.

#### 5. Заключение

В настоящей работе, при помощи ДВЛО потенциала взаимодействия частиц, была изучена модель коллоидного геля. В процессе исследования было обнаружено, что при низких плотностях и низких температурах ( $T < 0.2 \varepsilon/k_B$ ), в системе не наблюдается пространственно-разветвленной структуры, характерной для геля. Напротив, при высоких плотностях и высоких температурах ( $T > 0.2 \varepsilon/k_B$ ), в системе наблюдаются перколяционный кластер.

В работе также установлено, что для различных температурных режимов динамика "старения" различна, в отличие от структурных характеристик системы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 92-02-91053-НЦНИ и № 08-02-00123а.

\*\*\*\*\*

1. *Lattuada M., Wu H., Morbidelli M.* // Phys. Rev. E – 2001. – Vol.64. – P.061404-7.
2. *Ferry N., John D.* Viscoelastic Properties of Polymers. – New York, Wiley, 1980.
3. *Crocker J.C., Grier D.G.* // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol.73. – P.352-4.
4. *Campbell A.I. et al* // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol.94. – P.208301-3.
5. *Candia A. et al* // Phys. Rev. E – 2006. – Vol.74. – P.010403-2.
6. *Söderström O., Dahlborg U., Davidovič M.* // Phys. Rev. A – 1983. – Vol.27. – P.470.
7. *Allen M.P. and Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. – Clarendon, Oxford, 1987.
8. *Smit B., Frenkel D.* Understanding Molecular Simulations, Academic Press, New York (1996).
9. *Cipelletti L., Manley S., Ball R.C., Weitz D.A.* // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol.84. – P.2275.
10. *Hansen J.P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids. – Elsevier, 1996.

## "AGING" EFFECT OF COLLOIDAL GELS

S.O.Zabegaev, A.I.Veraskina, A.V.Mokshin

Using molecular dynamics computer simulations of a DLVO interaction potential, we present the study of the "aging" dynamics in a colloidal suspension undergoing gelation. The radial distribution functions of particles and of the self-intermediate scattering function are calculated and analyzed here. We investigate the static and dynamic properties of colloidal suspension during the "aging" dynamics. Depending on the temperature T we find the different scenarios for the "aging" behavior.

**Key words:** percolation problems (theory), colloidal suspension, "aging", nanocolloids.

\* \* \* \* \*

**Забегаяев Станислав Олегович** – аспирант кафедры теоретической физики Татарского государственного гуманитарно-педагогического университета.

E-mail: szabegaev@ya.ru

**Веряскина Анастасия Ивановна** – студентка физического факультета Татарского государственного гуманитарно-педагогического университета.

E-mail: nastik-v@yandex.ru

**Мокшин Анатолий Васильевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой теоретической физики Татарского государственного гуманитарно-педагогического университета.

E-mail: anatolii.mokshin@mail.ru