

ЭВОЛЮЦИЯ ФРАКТАЛЬНОГО КОЛЛОИДНОГО АГРЕГАТА

© 2000 г. С. В. Булычева, А. О. Иванов

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 22.10.98 г.

Предложена распределенная математическая модель, описывающая эволюцию внутренней структуры и рост коллоидного агрегата. Модель включает нелинейное уравнение диффузии одиночных частиц, кинетическое уравнение, учитывающее присоединение одиночных частиц к агрегатному скелету и их отрыв, и условия непрерывности потоков на подвижной границе агрегата. Найден асимптотический автомодельный режим, соответствующий фракталоподобному кластеру, имеющему квазиплотное ядро и окружающую рыхлую зону. По мере укрупнения агрегата скорость его роста переходит с диффузионно-контролируемого режима на режим, лимитируемый кинетикой.

Проблемы агрегативной устойчивости коллоидов и кинетики укрупнения агрегатов представляют одну из основных тематик исследований в коллоидной науке. Традиционные подходы к теоретическому анализу процессов агрегирования восходят к классической модели Смолуховского [1] и основаны на решении системы кинетических уравнений коагуляции, в которой учитываются образование и распад агрегатов. Известно большое число работ, посвященных аналитическому и численному исследованию решений кинетического уравнения Смолуховского (некоторые примеры можно найти, например в [2–4]). Найден точный режим для постоянных значений констант коагуляции, проанализировано автомодельное поведение при различных зависимостях коэффициентов агрегации от размеров агрегатов, в том числе в условиях седиментации и в сдвиговых потоках, проведены многочисленные сравнения с экспериментальными данными.

Вместе с тем, при таком подходе к изучению проблемы мало внимания уделяется внутренней структуре коллоидных агрегатов. Развитые методы численного моделирования [5, 6] позволили показать, что коллоидные агрегаты обладают фрактальной структурой. Главная особенность таких структур заключается в том, что радиально-усредненная концентрация частиц в кластере ϕ изменяется в зависимости от расстояния r до формального центра кластера по степенному закону: $\phi(r) \sim r^{d_f-3}$ (для трехмерных кластеров). Показатель степени d_f называется фрактальной размерностью. Эта величина зависит от многих факторов, и ее определение представляет центральную задачу большого количества компьютерных и экспериментальных исследований эволюции фрактальных кластеров. Однако компью-

терный анализ обладает рядом существенных недостатков. Фактически невозможно промоделировать одновременно диффузионное движение большого числа частиц в объеме коллоидной системы. Кроме того, достаточно трудно проследить зависимость структуры кластеров от конкретных физико-химических условий, реализуемых в коллоидной системе. Поэтому представляется важной разработка аналитических моделей процесса агрегирования коллоидных дисперсий, сочетающих возможности получения информации о пространственной структуре отдельных кластеров и определение законов эволюции коллектива агрегатов. Данная статья посвящена развитию соответствующей модели роста отдельного агрегата, образующегося за счет присоединения одиночных частиц. Представлены аналитические решения уравнений модели, описывающих внутреннюю структуру агрегата и скорость его укрупнения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Построение модели, описывающей структуру кластера, будем проводить, принимая во внимание следующие предположения, представляющиеся естественными.

(а) Рассматриваем отдельный коллоидный агрегат, который растет за счет диффузионного подвода и присоединения одиночных частиц. Агрегат занимает область пространства, ограниченную сферой радиуса $\Sigma(t)$, которую ниже будем называть границей агрегата. За пределами этой сферической поверхности присутствуют только одиночные частицы, концентрация которых достаточно мала, чтобы можно было пренебречь их коагуляцией;

(б) Во внутриагрегатной области одновременно присутствуют как агрегированные (связанные), так и свободные одиночные частицы. Вероятность присоединения последних к агрегатному каркасу пропорциональна локальной плотности связанных частиц;

(в) Одновременное рассмотрение двух типов частиц может быть проведено на базе концепции взаимопроникающих континуумов [7]. Соответственно этому, агрегированные частицы представляются как континуум, описываемый объемной концентрацией $\phi(t, r)$. Сосуществующий континуум свободных частиц описывается концентрацией $\rho(t, r)$, определенной только по той доле внутри агрегатного объема, которая не занята частицами кластера;

(г) Прилипание свободных частиц к связанным и их отрыв от каркаса соответствуют переходам частиц между континуумами. Эти процессы удобно описывать с помощью массообменных слагаемых в уравнении диффузии одиночных частиц во внутриагрегатной области;

(д) Концентрация агрегированных частиц не может превосходить некоторого максимального значения ϕ_m , соответствующего квазиплотной упаковке. В этом случае каждая частица связана с большим числом соседей (8–10) и внутрь таких областей не проникают одиночные частицы. Предполагаем, что в центре кластера располагается флуктуационно образовавшееся плотноупакованное ядро, из которого развивается кластер.

Принимая во внимание сделанные предположения, рассмотрим интегральное уравнение баланса свободных частиц в представительном объеме внутри агрегата

$$\frac{d}{dt} \int_V \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right) \rho dv = - \int_S \mathbf{j} \cdot ds - \int_V q dv, \quad (1)$$

где ϕ_m – максимально достижимая концентрация плотноупакованного агрегатного каркаса ($\phi_m \approx 0.4-0.6$), q – плотность массообменных переходов частиц между континуумами, \mathbf{j} имеет смысл плотности диффузионного потока свободных частиц через поверхность представительного объема, не занятую агрегированными частицами. Предполагаем, что для него выполняется закон Фика: $\mathbf{j} = -D\nabla\rho$, D – коэффициент диффузии частиц в жидкости-носителе. В общем случае коэффициент D зависит от концентрации частиц. Для слабоконцентрированных дисперсий эта зависимость может быть представлена в виде [4]: $D(\rho) = D_0(1 + A\rho)$, где D_0 есть эйнштейновский коэффициент трансляционной диффузии, A – некоторый коэффициент. Большие значения эта величина принимает в двух случаях: при очень сильном межчастичном отталкивании на больших расстояниях ($A \gg 1$) и при существовании глубо-

кого вторичного энергетического минимума в потенциале межчастичного взаимодействия ($A < 0$, $|A| \gg 1$). В первом случае темпы коагуляции крайне низки. Во втором случае происходит фазовое расслоение коллоидной системы [4], т.е. фрактальные кластеры не образуются. В рассматриваемых физико-химических условиях множитель A имеет величину порядка единицы. Следовательно, относительная поправка к D_0 имеет порядок величины $\sim \rho \sim 10^{-2}$ и может не учитываться (см. предположение (а)).

Появление в левой части интегрального уравнения (1) сомножителя $(1 - \phi/\phi_m)$ связано с определением концентрации ρ не по полному представительному объему, а по его доле $V_{ж}$, свободной от агрегированных частиц: $1 - \phi/\phi_m = 1 - V_a/V = V_{ж}/V$, где V_a есть часть представительного объема V , приходящаяся на агрегатный каркас (см. предположения (в) и (д)).

Такого же типа сомножитель возникает при использовании теоремы Остроградского–Гаусса:

$$\int_S \mathbf{j} \cdot ds = -D \int_S \nabla\rho \cdot ds = -D \int_V \nabla \left[\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right) \nabla\rho \right] dv. \quad (2)$$

Его появление связано с тем, что диффузионный перенос одиночных частиц может осуществляться только по областям, свободным от агрегатного каркаса. Поэтому ненулевые вклады в интеграл по поверхности представительного объема S в (2) дает площадь $S_{ж}$, приходящаяся на чистую жидкость, не занятую агрегированными частицами. За счет этого полный поток ρ -частиц через поверхность представительного объема V уменьшается в $S_{ж}/S$ раз: $S_{ж}/S = 1 - S_a/S = (1 - \phi/\phi_m)^\gamma$. В дальнейшем будем использовать простейшую аппроксимацию с $\gamma = 1$.

Для агрегированных частиц в кинетическом уравнении можно пренебречь диффузионным слагаемым, поскольку межчастичные связи в агрегатном каркасе резко уменьшают гидродинамическую подвижность ϕ -частиц

$$\frac{d}{dt} \int_V \phi dv = \int_V q dv. \quad (3)$$

Переходя к дифференциальной форме, приходим к диффузионному уравнению, описывающему концентрационные профили ρ -частиц во внутриагрегатной области пространства

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right) \rho \right] = D \nabla \left[\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right) \nabla \rho \right] - \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (4)$$

Эволюция внутренней структуры агрегата описывается последним слагаемым, в котором необходимо учесть возможности присоединения

свободных ρ -частиц к связанным φ -частицам и их отрыва от агрегата

$$\frac{\nabla\varphi}{\partial t} = a\rho\varphi - b\varphi\varphi_m, \quad (5)$$

$$a, b \approx \text{const}, \quad \varphi(t, r=0) = \varphi_m.$$

Кинетические коэффициенты a и b очевидным образом зависят от гидродинамической подвижности частиц и особенностей межчастичного взаимодействия. Последнее, как правило, характеризуется потенциальным барьером и глубоким первичным энергетическим минимумом. Кинетические коэффициенты a и b определяются вероятностями преодоления этого барьера с разных сторон, поэтому должно выполняться сильное неравенство $a \gg b$. Величина φ_m введена в последнее слагаемое в правой части уравнения (5) для того, чтобы кинетические коэффициенты имели одинаковую размерность. Кроме того, представляется естественным предположить, что в центре агрегата ($r \approx 0$) располагается плотное ядро с максимально возможной концентрацией φ_m , из которого развивается кластер (см. предположение (д)).

Следует отметить, что кинетические коэффициенты определены локальным образом, т.е. описывают вероятности флуктуационного преодоления межчастичного потенциального барьера и объединения – распада конкретных двух частиц. Поэтому они нормированы на диаметр частиц, а не на размер всего кластера. В этом смысле они отличаются от коэффициентов коагуляции, вводимых в теории Смолуховского [1, 3, 4]. Из локальности определения a и b следует также, что их можно считать не зависящими от расстояния до центра кластера.

Во внеагрегатном пространстве присутствуют только свободные частицы, концентрация которых σ определяется из решения обычного уравнения диффузии с граничным условием вдали от кластера

$$\partial\sigma/\partial t = D\Delta\sigma, \quad \sigma(\infty) = \sigma_\infty, \quad (6)$$

где σ_∞ считается заданной и рост агрегата не влияет на это значение.

На поверхности агрегата ($r = \Sigma(t)$) выполняется условие сопряжения диффузионных потоков

$$D \frac{\partial\sigma(t, \Sigma)}{\partial \mathbf{n}} - D \left[1 - \frac{\varphi(r, \Sigma)}{\varphi_m} \right] \frac{\partial\rho(t, \Sigma)}{\partial \mathbf{n}} =$$

$$= v[a\sigma(t, \Sigma)\varphi(t, \Sigma) - b\varphi(t, \Sigma)\varphi_m],$$

где имеющий размерность длины коэффициент v можно считать приблизительно равным радиусу частиц. Стоящие в правой части выражения (7) массообменные слагаемые соответствуют присоединению свободных σ -частиц к поверхностным

φ -частицам и их отрыву. Здесь также учтена локальность кинетических коэффициентов присоединения – отрыва a и b , обсуждавшаяся выше. В случае классического подхода [1, 4] используются условия, содержащие среднюю концентрацию частиц во внеагрегатном пространстве. При этом константы коагуляции зависят от размеров кластера, чего нет в настоящем случае. Поскольку предполагается, что физико-химические условия межчастичного взаимодействия одинаковы на поверхности агрегата и внутри него, то также совпадают и вероятности преодоления межчастичного потенциального барьера для одиночных частиц (присоединение – отрыв). Значит, в граничное условие входят те же кинетические коэффициенты, что и в уравнение (5).

За счет различия диффузионных потоков происходит движение границы (рост агрегата)

$$\varphi(t, \Sigma) \frac{d\Sigma}{dt} = D \frac{\partial\sigma(t, \Sigma)}{\partial \mathbf{n}} - D \left[1 - \frac{\varphi(t, \Sigma)}{\varphi_m} \right] \frac{\partial\rho(t, \Sigma)}{\partial \mathbf{n}}. \quad (8)$$

Таким образом, концентрация частиц на поверхности агрегата и скорость роста $d\Sigma/dt$ связаны граничными условиями 3-го рода (7) и (8), учитывающими баланс между диффузионным подводом частиц и кинетикой их агрегирования. Следует заметить, что в такой постановке задачи отсутствует условие сопряжения концентраций ρ и σ на границе. Это связано с тем, что при пересечении поверхности скачком изменяется доля объема, не занятая агрегатным каркасом.

АВТОМОДЕЛЬНАЯ ЗАДАЧА

Модель диффузионно-контролируемого роста (4)–(8) описывает эволюцию агрегата и его внутренней структуры. Из-за существенной нелинейности модели и наличия движущейся границы получение прямого решения уравнений (4)–(8) представляется весьма сомнительным. Поэтому далее рассматриваем сферически симметричный случай, когда агрегат достаточно большой и растет медленно. Вводя новую автомодельную переменную $s = r/\Sigma(t)$ и предполагая, что такое пространственное масштабирование приведет к самоподобным квазистационарным концентрационным профилям, приходим к автомодельной задаче для функций $\rho(s)$, $\sigma(s)$, $y(s) = \varphi(s)/\varphi_m$

$$\frac{d}{ds} \left[s^2 (1-y) \frac{d\rho}{ds} \right] + fs^3 \frac{d}{ds} [\varphi_m y + \rho(1-y)] = 0, \quad (9)$$

$$0 < s < 1,$$

$$-Pfs \frac{dy}{ds} = y(\rho - K), \quad 0 < s < 1, \quad (10)$$

$$\frac{d}{ds} \left(s^2 \frac{d\sigma}{ds} \right) + fs^3 \frac{d\sigma}{ds} = 0, \quad 1 < s < \infty, \quad (11)$$

$$\frac{d\sigma(1)}{ds} - [1 - y(1)] \frac{d\rho(1)}{ds} = Sy(1)[\sigma(1) - K], \quad (12)$$

$$\varphi_m f = S[\sigma(1) - K], \quad (13)$$

$$y(0) = 1, \quad \frac{dy(0)}{ds} = 0, \quad \sigma(\infty) = \sigma_\infty, \quad (14)$$

$$f = \frac{\Sigma d\Sigma}{D dt}, \quad P = \frac{D}{a\Sigma^2}, \quad (15)$$

$$K = \frac{b}{a} \varphi_m \ll 1, \quad S = \frac{v\varphi_m a \Sigma}{D}.$$

Для большого и медленно растущего агрегата введенные параметры f , P , S могут рассматриваться как медленно меняющиеся функции времени. В таком случае, переход от исходной модели (4)–(8) к автомоделной постановке (9)–(15) представляет собой фактически использование асимптотического метода многих масштабов [8], основанного на соотношении между характерными периодами времени исследуемой задачи. К ним относятся диффузионное время релаксации $\tau_D = \Sigma^2/D$, характерное время изменения размера агрегата $\tau_\Sigma = \Sigma/(d\Sigma/dt)$ и эффективное время присоединения частиц $\tau_a = 1/a$ ($\tau_a \sim \tau_D \ll \tau_\Sigma$). Через них же определяются параметры $f = \tau_D/\tau_\Sigma \ll 1$ и $P = \tau_a/\tau_D \sim 1$. В случае очень медленной кинетики присоединения частиц к агрегату, когда последние оценки не выполняются и справедливы неравенства $\tau_a \gg \tau_D$, $P \gg 1$, решение задачи становится тривиальным

$$y(s) = 1, \quad \varphi(s) = \varphi_m, \quad \frac{d\Sigma}{dt} = \frac{va(\sigma_\infty - K)}{1 + (va\varphi_m/D)\Sigma},$$

$$f = \frac{va(\sigma_\infty - K)}{D} \frac{\Sigma}{1 + (va\varphi_m/D)\Sigma} \approx \frac{\sigma_\infty - K}{\varphi_m} = \text{const} \ll 1, \quad (16)$$

$$\Sigma \gg D/va\varphi_m.$$

Это означает, что внутри агрегата успевает установиться равновесие, все свободные места агрегата заняты связанными частицами и агрегат характеризуется постоянной плотностью и наличием поверхности раздела, на которой необходимо учитывать действие сил межфазного натяжения. Такого рода объекты образуются при фазовом расслоении коллоидных дисперсий [9, 10] и могут рассматриваться как термодинамические объекты. При укрупнении подобного агрегата скорость его роста стремится к известному закону (16) диффузионно-контролируемого роста жидкой капли в пересыщенном паре.

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Аналитическое решение задачи (9)–(15) может быть получено следующим образом. Уравнение (10) решается в явном виде

$$y(s) = \exp \left[-\frac{1}{Pf} \int_0^s \frac{\rho(x) - K}{x} dx \right]. \quad (17)$$

Из свойств функции $y(s)$ в окрестности центра $s \approx 0$ (14) следует, что $\rho(0) = K$. Далее, используем аналитическое представление для функции $\rho(s)$ в окрестности центра агрегата, т.е. ищем решение в виде

$$\rho(s) = K + As^\alpha + Bs^\beta, \quad 0 < \alpha < \beta, \quad (18)$$

где показатели степени α , β и параметры A , B должны определяться из условия гладкости решения уравнения диффузии (9) в окрестности точки $s = 0$. Использование пробной функции (18) и интеграла (17) и подстановка $y(s)$ и $\rho(s)$ в уравнение (9) дает следующее соотношение для наименьших членов в разложении Тэйлора в окрестности $s \approx 0$

$$A(2\alpha + 1)s^{2\alpha} - f\varphi_m s^{\alpha+2} + Kfs^{\alpha+2} + 2Afs^{2\alpha+2} + \dots = 0. \quad (19)$$

Единственное непротиворечивое решение уравнения диффузии в окрестности центра агрегата (19) возможно только при

$$\alpha = 2, \quad A = f(\varphi_m - K)/5. \quad (20)$$

Аналогичное рассмотрение следующих слагаемых высших степеней по s дает значения

$$\beta = 4, \quad B = \frac{3f(\varphi_m - K)^2 + 40Pf^2(\varphi_m - K)}{1250P}. \quad (21)$$

Легко заметить, что $B \ll A$, и это неравенство обеспечивает хорошую точность асимптотического решения без рассмотрения следующих слагаемых в пробной функции (18) при изменении переменной s в пределах $0 < s < 1$.

СТРУКТУРА ФРАКТАЛОПОДОБНОГО АГРЕГАТА

Таким образом, изложенный асимптотический метод приводит к следующему решению для концентрации связанных частиц

$$y(s) = \exp \left[-\frac{\varphi_m - K}{10P} s^2 + \frac{3(\varphi_m - K)^2 + 40Pf(\varphi_m - K)}{5000P^2} s^4 \right], \quad (22)$$

удовлетворяющему граничным условиям (14). Это решение оказывается незамкнутым до тех

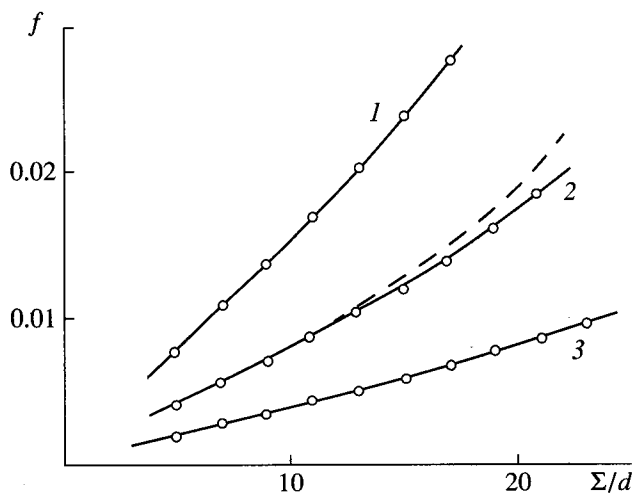


Рис. 1. Зависимость относительной скорости роста агрегата от его приведенного радиуса при $\phi_m = 0.5$ и $K = 0.0001$. 1 – $ad^2/D = 0.2$, $\sigma_\infty = 0.02$; 2 – $ad^2/D = 0.2$, $\sigma_\infty = 0.01$; 3 – $ad^2/D = 0.1$, $\sigma_\infty = 0.01$. Точки – численное решение задачи (9)–(15), сплошные кривые – расчет по формуле (25), пунктирная кривая – расчет по формуле (24) для случая 2.

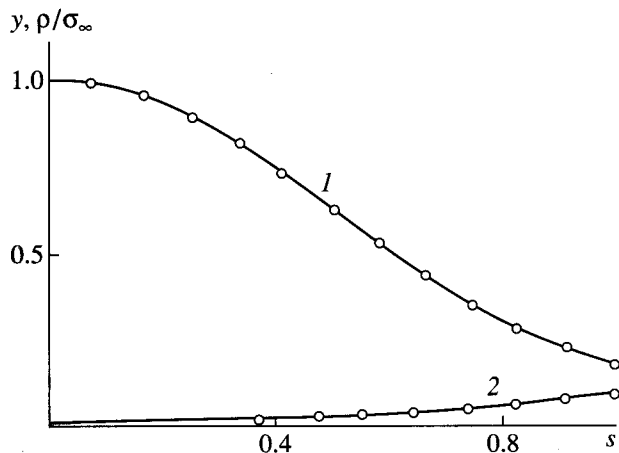


Рис. 2. Характерные профили концентраций агрегированных (1) и одиночных частиц (2) во внутриагрегатном пространстве. Точки – численное решение задачи (9)–(15), кривые – расчет по формулам (18) и (22).

пор, пока не определена зависимость безразмерной скорости роста f от радиуса кластера Σ и других параметров. Тем не менее, полученные асимптотики (18), (20)–(22) оказываются важными для построения численного решения задачи (9)–(14) и могут быть использованы как граничные условия в окрестности центра кластера ($s \approx 0$). Самосогласованный вычислительный алгоритм включал следующие процедуры: численное решение системы уравнений (9), (10) внутри агрегата при произвольном заданном значении f с гра-

ничными условиями (18), (22) при $s \ll 1$, сращивание с тривиальным решением внешней задачи (11), (14) для $\sigma(s)$ при использовании условия (12), определение нового значения параметра f через уравнение (13) и самосогласованный повтор алгоритма до достижения искомого значения f с необходимой точностью при заданном размере агрегата Σ . Результаты численных расчетов приведены на рис. 1 для различных концентраций частиц в коллоидной системе σ_∞ . Легко понять, что увеличение общего числа частиц в системе повышает вероятность агрегирования, поэтому относительная скорость роста агрегата f является возрастающей функцией от σ_∞ . Кроме того, на рис. 1 можно проследить характерное влияние величины кинетического коэффициента коагуляции a на темпы роста агрегата. В автомодельную задачу (9)–(15) этот параметр входит только в безразмерном блоке ad^2/D , где d – диаметр частицы. При использовании классического значения для коэффициента агрегации [1] имеем

$$a = \frac{8 kT}{3\eta d^3 W}, \quad \frac{ad^2}{D} = \frac{8\pi}{W}, \quad (23)$$

где kT – тепловая энергия, η – вязкость дисперсионной жидкости, W – коэффициент замедления, определяемый характеристиками межчастичного потенциального барьера и имеющий порядок величины $W \sim 10^2$ – 10^3 [3]. Таким образом, для безразмерного блока ad^2/D в расчетах использовались значения порядка 10^{-1} . В этом случае кластер приобретал фракталоподобную структуру при размерах Σ порядка десятка диаметров частиц, т.е. когда он содержал $\sim 10^4$ частиц. Естественно, что увеличение коэффициента коагуляции приводит к возрастанию скорости агрегации и к большим значениям относительной скорости роста f (рис. 1).

При известной скорости роста асимптотическое решение (22) для концентрации агрегированных частиц становится полностью определенным. Характерное поведение функций $y(s) = \phi(s)/\phi_m$ и $\rho(s)/\sigma_\infty$ приведено на рис. 2 в сравнении с численным решением задачи. Наблюдается хорошее согласие: ошибка асимптотического решения достигает максимального значения на границе кластера и не превышает 1%. Кластер, описываемый профилем концентраций на рис. 2, имеет следующую внутреннюю структуру. В окрестности центра агрегата расположено квазиплотное ядро с максимально возможной концентрацией связанных частиц, $\phi(s) \approx \phi_m$. Это ядро окружено зоной, в которой плотность частиц монотонно уменьшается, т.е. кластер становится все более рыхлым при приближении к границе. Зависимость поверхностной концентрации $y(s = 1)$ от размеров кластера приведена на рис. 3. Как и следовало ожидать, граничная концентрация монотонно

уменьшается с ростом кластера. Это соответствует представлению о рыхлой структуре коллоидного агрегата вблизи его границы. По мере увеличения размеров кластера в приграничном слое растет доля свободного от агрегированных частиц пространства. Соответственно этому, концентрация свободных частиц во внутриагрегат-

ной области монотонно увеличивается от центра кластера к его периферии.

Использование асимптотических решений (18), (20)–(22) позволяет получить аналитическую зависимость для параметра f как функции размера агрегата и физико-химических характеристик коллоидной системы

$$f = \frac{(av\Sigma/D)(\sigma_\infty - K)}{1 + \frac{av\Sigma\varphi_m}{D}R + \frac{2av\Sigma(\varphi_m - K)}{5D}(1 - R)\left[1 - \frac{3(\varphi_m - K)}{125P}\right]}, \quad (24)$$

$$R = \exp\left[-\frac{\varphi_m - K}{10P} + \frac{3(\varphi_m - K)^2}{5000P^2}\right].$$

Это выражение успешно описывает результаты численных расчетов (рис. 1, пунктирная кривая) для относительно небольших кластеров. Однако с ростом агрегата появляются заметные расхождения,

связанные, по-видимому, с тем, что в аппроксимации (18) не учитываются следующие слагаемые с высшими степенями s^γ , $\gamma = 6, 8, \dots$. Поэтому предлагается следующая модификация выражения (24)

$$f = \frac{(av\Sigma/D)(\sigma_\infty - K)}{1 + \frac{av\Sigma\varphi_m}{D}R + \frac{2av\Sigma(\varphi_m - K)}{5D}(1 - R)\exp\left[-\frac{3(\varphi_m - K)}{115P}\right]}, \quad (25)$$

$$\frac{d\Sigma}{dt} = \frac{av(\sigma_\infty - K)}{1 + \frac{av\Sigma\varphi_m}{D}R + \frac{2av\Sigma(\varphi_m - K)}{5D}(1 - R)\exp\left[-\frac{3a(\varphi_m - K)}{115D}\Sigma^2\right]}, \quad (26)$$

$$R = \exp\left[-\frac{a(\varphi_m - K)}{10D}\Sigma^2 + \frac{3a^2(\varphi_m - K)^2}{5000D^2}\Sigma^4\right].$$

Выражения (25) и (26) очень точно аппроксимируют численные расчеты параметра f (рис. 1) и скорости роста $d\Sigma/dt$ (рис. 4) как функций размера агрегата Σ в наиболее интересной области его значений, когда граничная концентрация $y(1)$ превосходит концентрацию частиц в дисперсии: $y(1) > \sigma_\infty$.

В рассматриваемой области размеров агрегата наблюдается интересное изменение поведения скорости роста. При относительно небольших радиусах кластера скорость роста $d\Sigma/dt$ убывает по мере его увеличения (рис. 4) аналогично классическому закону (16). Затем темпы падения скорости роста замедляются, а при дальнейшем укрупнении агрегата величина $d\Sigma/dt$ начинает медленно

возрастать, приближаясь к известному закону роста, контролируемого кинетикой

$$d\Sigma/dt = av(\sigma_\infty - K). \quad (27)$$

Причина такого поведения связана с монотонным уменьшением пограничной концентрации агрегированных частиц. Для развитого фракталоподобного кластера, имеющего рыхлую приграничную структуру, скорость движения границы определяется уже не темпами диффузионного подвода частиц из объема коллоида к границе кластера, а кинетикой их присоединения к агрегату в приграничной области. Подобная смена режима должна быть характерна именно для фракталоподобного кластера и тем отличает его от каплеподобного агрегата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

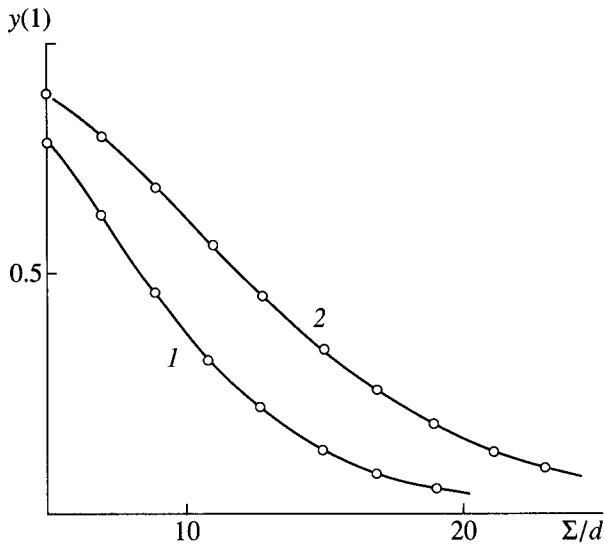


Рис. 3. Зависимость безразмерной граничной концентрации частиц в агрегате от его приведенного радиуса для случаев 1 и 2 (рис. 1) – кривая 1 и случая 3 (рис. 1) – кривая 2. Точки – численное решение задачи (9)–(15), кривые – расчет по формуле (22).

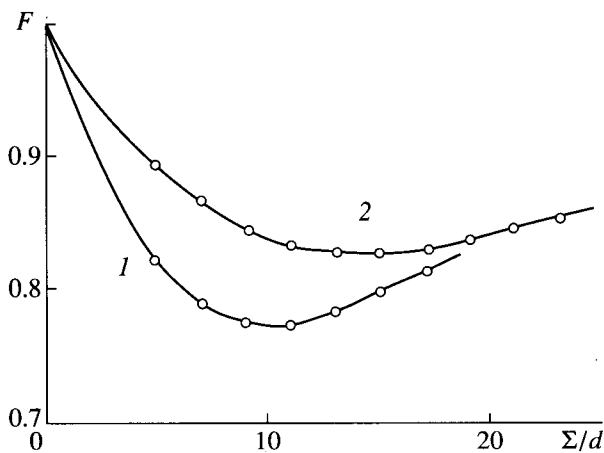


Рис. 4. Зависимость безразмерной скорости роста агрегата $F = [av(\sigma_\infty - K)]^{-1}(d\Sigma/dt)$ от приведенного радиуса агрегата для случаев 1 и 2 (рис. 1) – кривая 1 и случая 3 (рис. 1) – кривая 2. Точки – численное решение задачи (9)–(15), кривые – расчет по формуле (26).

Следует отметить, что подобный результат не является ожидаемым в рассматриваемой модели. Кинетика агрегирования, описываемая уравнением (5) с постоянными коэффициентами присоединения–отрыва, формально соответствует кинетическому режиму роста (27). Но, кроме того, эта кинетика определяется диффузионным подводом свободных частиц к агрегату. Результирующее влияние оказывает взаимный баланс этих факторов, в котором с ростом кластера все большую роль начинает играть кинетика присоединения.

Таким образом, предложенная модель приводит к решению, соответствующему фрактальному кластеру и характеризующемуся монотонным уменьшением концентрации агрегированных частиц от центра к периферии агрегата. В отличие от результатов компьютерного анализа это убывание концентрации описывается не степенной, а экспоненциальной зависимостью (22). Поэтому не представляется возможным вычисление фрактальной размерности кластера и проведение сравнения с компьютерными данными. По-видимому, полученный экспоненциальный характер зависимости концентрации частиц в кластере от расстояния до центра является следствием выбранного простейшего приближения для кинетики присоединения и отрыва одиночных частиц (5). Тем не менее, вывод о смене режима в законе роста с диффузионно-контролируемого на лимитируемый кинетикой остается верным и для фрактального кластера, поскольку связан с монотонным уменьшением граничной концентрации агрегированных частиц по мере укрупнения агрегата.

Вопрос о смене режима в законе роста тесно связан с проблемой устойчивости формы агрегата. Поскольку для фрактального кластера влияние сил поверхностного натяжения мало, сферическая форма, по-видимому, будет неустойчивой. Другим фактором, нарушающим устойчивость формы, является немонотонная зависимость скорости роста агрегата от его размера.

Полученные данные о закономерностях эволюции отдельного агрегата позволяют сформулировать задачу об исследовании кинетики агрегирования во всем объеме коллоидной системы. В этом случае необходимо учитывать, что рост агрегатов будет происходить в условиях “конкурентной борьбы” за свободные частицы. Последнее приведет к замедлению темпов роста кластеров при их укрупнении. Одним из возможных последствий будет S-образная временная зависимость числа агрегатов. Анализ подобной проблемы может рассматриваться как естественное развитие настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Von Smoluchowski M. // Z. Phys. Chem. 1917. V. 92. P. 120.
2. Family F., Landau D.P. (eds.). Kinetics of aggregation and gelation. Amsterdam: North-Holland, 1984.

3. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
4. *Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R.* Colloidal dispersions. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1989.
5. *Vicsek T.* Fractal growth phenomena. Singapore: World Scientific, 1992.
6. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука. 1991.
7. *Нигматуллин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
8. *Найфэ А.* Введение в методы возмущений. М.: Мир, 1984.
9. *Buyevich Yu.A., Ivanov A.O.* // Physica A., 1993. V. 192. № 3. P. 375.
10. *Buyevich Yu.A., Ivanov A.O.* // Physica A., 1993. V. 193. № 2. P. 221.