

01

„Феномен капли кофе“ и его временные флуктуации. Автономные колебательные процессы в коллоидных жидкостях

© Т.А. Яхно, В.Г. Яхно

Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: yakhta13@gmail.com

(Поступило в Редакцию 25 февраля 2016 г.)

Проведено исследование автономных колебательных процессов в жидких дисперсных средах на модели растворимого кофе с использованием динамических процессов самоорганизации высыхающих капель, сидящих на твердой смачиваемой подложке. Измеряли ширину образующегося краевого валика и динамику механических свойств высыхающего осадка, флуктуирующих на протяжении эксперимента (11 h). Анализ показал высокую степень корреляции динамики этих показателей. Эта динамика отражает процессы, происходящие в исследуемой жидкой среде. Обсужден возможный механизм автономных колебаний, связанный с квазипериодическими процессами агрегации–деагрегации коллоидной фазы и флуктуациями величины межфазного натяжения. Практическая значимость работы состоит в том, что автономные флуктуационные процессы в жидких дисперсных средах необходимо учитывать как естественный источник системной „ошибки измерений“.

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44233.1778

Введение

Начало исследованиям колебательных процессов в жидких средах, по данным обзора [1], положили сообщения сотрудников Амстердамского университета в 1915–1918 гг. о периодических изменениях активности ферментов. Наблюдаемые авторами периоды колебаний составляли часы и сутки. К середине прошлого века с развитием техники появилась возможность регистрировать более быстрые колебания активности биохимических препаратов (с периодом порядка минуты) и колебания с длительным периодом стали считать артефактом — следствием развития в растворах микрофлоры. Подавляющее большинство исследователей связывало колебательные процессы исключительно с химическими и биохимическими реакциями [2], полагая, что причину их следует искать на молекулярном уровне. С.Э. Шноль разделил колебания на две группы: кинетические (регуляционные) и конформационные [3]. Кинетические „характеризуются определенным соотношением констант скоростей отдельных стадий многоэтапных превращений, определенным рисунком положительных или отрицательных обратных связей, образованием на некоторых стадиях промежуточных продуктов, активирующих или тормозящих предшествующие стадии превращений“ ([3], с. 22). Синхронные конформационные колебания молекул в растворе было предложено рассматривать как отражение флуктуаций пространства–времени, возникающих при движении в неоднородном гравитационном поле [4]. Для объяснения синхронности конформационных колебаний макромолекул в растворе была высказана гипотеза о волнах структурной перестройки воды, передающей изменения от одной макромолекулы к другой.

Ф.Р. Черников методом динамического светорассеяния показал, что спонтанные „сверхмедленные“ (15–45 min) колебательные процессы свойственны воде и водным растворам белков и солей [5]. Автор связал наблюдаемые колебания с возможной структурной (кластерной) перестройкой воды, а также предположил, что колебания в жидкостях можно отнести к фликкершумам. Впоследствии тот же автор установил, что „сверхмедленные“ колебания свойственны также глицерину, ксилолу, четыреххлористому углероду, метанолу, хлороформу, полиненасыщенным липидам, подсолнечному маслу [6]. Это привело к заключению, что основной колебательный процесс в водородсодержащих жидкостях является характер межмолекулярных взаимодействий, обусловленный системой водородных связей. Установление факта спиновой конверсии атомов водорода в молекуле воды [7] способствовало развитию этой идеи. В работе [8] представлены результаты вейвлет-анализа динамики интегральных интенсивностей сигналов, полученных от образцов бидистиллированной воды методами ИК спектроскопии комбинационного рассеяния, СВЧ радиометрии и ЯМР. Анализ проведенных экспериментов показал, что в частотных спектрах присутствуют гармоники, соответствующие периодам, совпадающим с ритмами космической погоды [9], что, по мнению авторов, является свидетельством важной роли воды в передаче физических сигналов биологическим объектам. Авторы полагают, что наблюдаемые квазипериодические процессы отражают динамику межмолекулярных взаимодействий в воде, т.е. динамику взаимных переходов между локальными структурными неоднородностями воды. При этом вероятность спиновой конверсии между изомерами H_2O может изменяться под влиянием внешних электрических и магнитных полей.

Многочисленные эксперименты с экранированием растворов от внешних электромагнитных полей, перечисленные в [4], показали, что отсутствие внешних стимулов не влияет на наблюдаемый динамический процесс. Колебания зарегистрированы также в средах, не содержащих водород. Авторы работы [9] полагают, что некоторые свойства колебаний воды и водных растворов указывают на их автоколебательную природу, но „происхождение их остается загадочным“ (с. 97).

Первая „коллоидная“ гипотеза колебательных процессов в воде была изложена в [10]. С помощью математического моделирования процесса диффузии воздуха через поверхность воды с учетом обратного потока растущих пузырьков получены автоколебания концентрации растворенного воздуха. Спектральная плотность этих колебаний имеет вид, характерный для $1/f$ шума, что, по мнению авторов, объясняет флуктуационную природу тех наблюдаемых свойств воды и биоэффектов, которые зависят от растворенного в ней воздуха. Остается открытым вопрос о том, существуют ли подобные флуктуации в жидкостях при ограничении доступа воздуха к ним?

Квазипериодические колебания оптической плотности плазмы крови были описаны в [11], где показано, что период и фаза колебаний зависят от концентрации компонентов (степени разбавления плазмы физиологическим раствором NaCl). Была также выявлена зависимость величины и направленности ответа данной системы на внешние световые воздействия от момента воздействия (фазы колебаний). Зависимость параметров колебаний от концентрации компонентов позволила усомниться в ведущей роли внешнего „водителя ритма“.

Целью настоящей работы было исследование характера флуктуационных процессов в сложной коллоидной системе на примере водного раствора сублимированного кофе. По сложности состава растворимый кофе приближается к сыворотке крови. В него входят разнообразные белки, алкалоиды, липиды, углеводы, витамины, минеральные соли, зола [12]. Какова динамика этой жидкой полидисперсной системы? Существует ли общий ритм, и чем он может быть обусловлен? Определенный ответ на эти вопросы, на наш взгляд, можно было бы получить, используя простые динамические методы исследования — измеряя ширину краевого валика в высохших каплях („эффект капли кофе“), периодически отбираемых из одного и того же раствора, и динамику их механических свойств в процессе высыхания. Информативность такого подхода была показана нами ранее [13].

Замечательное физическое явление, получившее название „феномен капли кофе“, заинтересовал исследователей в конце прошлого—начале нынешнего века [14–16]. Капля кофе, попавшая на гладкую поверхность стола, при высыхании образует окрашенный ободок по периферии, в то время как ее внутренняя часть теряет окраску. К настоящему времени можно сказать, что физика этого явления полностью выяснена, и вынос частиц дисперсной фазы на периферию капли в процессе испарения растворителя происходит за счет возникающих

течений термокапиллярной природы, если соотношение теплоемкостей жидкости и подложки не превышает значение 1.57 [17,18]. При большем значении данного соотношения направление тока жидкости меняется на противоположное, и дисперсная фаза „сметается“ к центру капли. Испарение растворителя закономерно сопровождается сгущением раствора и повышением его вязкости. Вынос частиц на периферию капли в процессе высыхания замедляется и по достижении критического значения прекращается. Понятно, что частицы меньшей массы при одних и тех же условиях будут быстрее выноситься течением, чем крупные (или агрегаты мелких). То есть при одном и том же объеме дисперсной фазы на массу краевого валика будут влиять размер частиц и вязкость раствора.

В соответствии с технологией высыхающей капли (ТВК) капля исследуемой жидкости высыхает на поверхности кварцевого резонатора, совершающего колебания сжатия—растяжения по длине с постоянной частотой 60 kHz и амплитудой $5 \mu\text{m}$ [19]. Для стекла и кристаллического кварца, с одной стороны, и водных растворов — с другой, соотношение теплоемкостей (при 20°C) близко (0.16 и 0.18 соответственно) и не превышает критического значения (1.57), что обеспечивает одинаковые процессы в каплях, высыхающих как на поверхности стекла, так и на поверхности кварца. Процесс изменения интегральных механических свойств высыхающей капли отображается в виде кривой акустомеханического импеданса (АМИ). Ранее мы интерпретировали АМИ как сумму физических характеристик объекта: вязкости, эластичности, трения и соколеблющейся массы с разной степенью адгезии к подложке [20]. Каждое слагаемое имеет свой весовой коэффициент. Эти коэффициенты исходно имеют различные значения у разных жидкостей и изменяются по-разному в процессе высыхания капли в зависимости от свойств жидкости (состава, структуры). Это вносит индивидуальность в динамику АМИ, что отражается на форме кривой, выводимой на экран. Поскольку обозначенные „весовые коэффициенты“ нечислимы, данная интерпретация носит лишь иллюстративный характер. С другой стороны, высыхающую каплю можно представить как сумму упругого (стеклообразный краевой валик) и вязкопластического (центральная гелеобразная зона) элементов [21]. Известно, что высыхание сопровождается развитием механических напряжений и изгибной деформацией отвердевающего осадка [22,23]. Показано [24], что величина изгибной деформации и последующей релаксации напряжений в высыхающих пленках коллоидных растворов пропорциональны объему дисперсной фазы и размерам частиц. То есть кривая АМИ (рис. 1) соответствует росту напряжения (участок *a*) и релаксации напряжения (участок *b*) в высыхающей капле.

В задачи работы входило:

1. Исследование динамики акустомеханического импеданса высыхающих капель, отбираемых из данного раствора через каждые 30 min в течение 11 h.

- Исследование динамики ширины краевого валика высохших на стекле капель кофе, отбираемых синхронно с п. 1, и определение степени корреляции морфологических и динамических показателей.
- Исследование влияния изменения концентрации кофе на параметры временных флуктуаций раствора.
- Исследование влияния экранирования раствора от воздействия внешних электромагнитных полей на его временные флуктуации.
- Исследование влияния перемешивания раствора и ограничения доступа воздуха к нему на параметры его временных флуктуаций.

1. Материалы и методы

Исследования проводили на водных растворах сублимированного кофе „Nescafe Gold“ при концентрации 2.50 g/100 или 1.25 g/100 ml, в дни спокойной геомагнитной обстановки (<http://forecast.izmiran.ru/>), при $T = 22-23^{\circ}\text{C}$ и $H = 64-65\%$. Навеску кофе помещали в химический стакан (параметры посуды указаны в подписочных подписях) и заливали водопроводной водой, нагретой до кипения. Перемешивали стеклянной палочкой до полного растворения. Отбор проб начинали после остывания раствора до комнатной температуры, в 9 h по московскому времени. Пробы объемом $3\ \mu\text{l}$ отбирали каждые 30 min с помощью микродозатора „Sartorius“ (Biohit) со сменными наконечниками (интервалы между измерениями определялись временем высыхания капли и последующей очистке сенсора). При решении задач 1–3 стаканы с пробами оставляли неподвижными и открытыми на протяжении всего эксперимента (11 h). В задаче 4 стакан был экранирован пермаллоевой лентой, включая дно и крышку. Качество экранирования было проверено с помощью стрелки компаса и магнита. Стакан, экранированный размагниченным пермаллоем, был помещен в предварительно размагниченный стальной контейнер. Крышку открывали только в момент взятия пробы. В задаче 5 раствор кофе находился в пробирке, налитой доверху, под плотно закрытой крышкой для

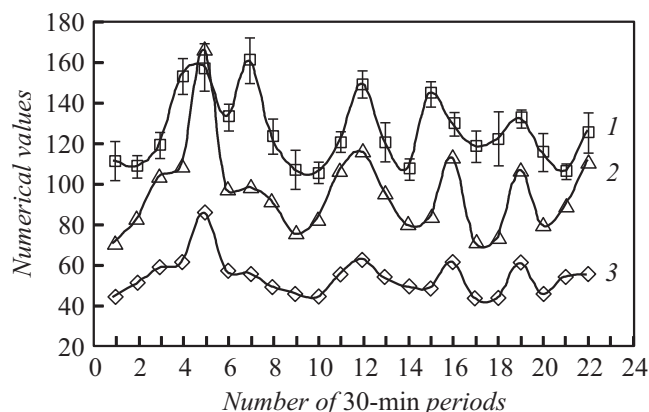


Рис. 2. Флуктуации ширины краевого валика в высохших каплях кофе (1) и ИФ кривых АМИ высыхающих капель — BS_2 (2) и BS_3 (3). Концентрация кофе — 2.50 g/100 ml. Размер стакана: диаметр — 5.5 cm, высота — 8 cm. Исходный объем раствора — 100 ml.

ограничения доступа воздуха к жидкости. Перед взятием каждой пробы раствор перемешивали переворачиванием пробирки 7 раз.

При решении задач 1 и 2 использовали один и тот же раствор, из которого с глубины 1–2 cm от поверхности из кольцевой зоны, равноудаленной от краев и центра стакана, каждые 30 min отбирали по 4 пробы: одну каплю для исследования с помощью ТВК, и три других — для высушивания естественным путем в условиях лаборатории на предметном стекле. В результате на каждый 30 min отсчет времени был получен набор данных: 1) кривая АМИ и 2) три высохших на стекле капли для морфологического исследования (микроскоп с цифровой видеокамерой Levenhuk ToupView) (рис. 1). В каждой высохшей капле на следующий день после эксперимента трижды измеряли ширину краевого валика в разных зонах. Таким образом, на каждый 30 min отсчет приходилось по 9 морфометрических измерений. Для параметризации формы кривых АМИ использовали Индексы Формы¹ (ИФ): BS_2 (пропорциональный суммарной производной участка a на рис. 1) и BS_3 (пропорциональный суммарной производной участка b на рис. 1). Расчет ИФ проводился автоматически с помощью специального программного обеспечения. Статистическую обработку данных и графические построения выполняли с помощью программы Excel.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Исследование временных флуктуаций динамики акустомеханического импеданса и ширины краевого валика высыхающих капель кофе

В настоящей работе показано, что ширина краевого валика у капель, отбираемых из раствора через равные

¹ Подробное описание Индексов Формы можно найти в [11].

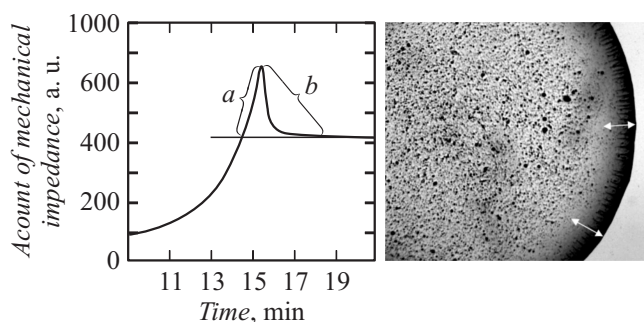


Рис. 1. Слева — кривая АМИ высыхающей капли кофе, a и b — участки, на которых измерялись суммарные производные. Справа — фрагмент высохшей на стекле капли кофе; стрелками показан краевой валик, ширина которого измерялась (px).

промежутки времени, испытывает квазипериодические колебания, совпадающие с колебаниями их механических свойств (рис. 2). Ранее подобный эффект был описан нами в сообщении [13] при работе с экстрактом чая. Между шириной валика и механическими свойствами высыхающих капель (численными значениями BS_2 и BS_3) существует сильная прямая линейная корреляционная связь ($r = 0.7$; $p = 0.01$), что говорит о причинной зависимости между ними. Иными словами, масса коллоида, выносимая на периферию капли при высыхании, испытывает колебания во времени, и это отражается на механических свойствах осадка. Большей ширине краевого валика соответствует более сильное механическое напряжение (величина BS_2), и наоборот.

2.2. Исследование влияния изменения концентрации кофе на параметры временных флуктуаций раствора

Уменьшение вдвое концентрации кофе сопровождалось снижением амплитуды колебаний BS_2 и BS_3 по сравнению с исходными значениями (рис. 3) и увеличением их периода (примерно вдвое). Эти данные соответ-

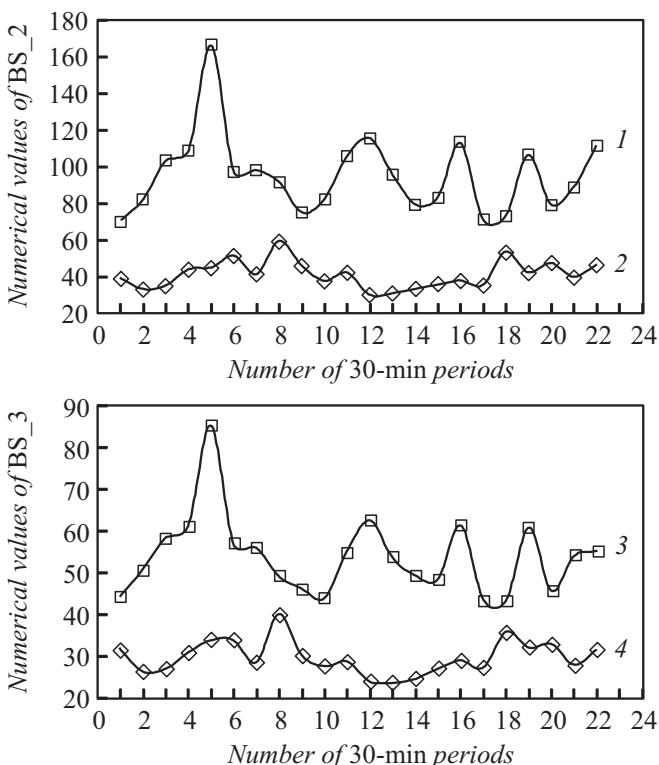


Рис. 3. Сверху — флуктуации BS_2 при высыхании капель кофе с концентрацией 2.50 g/100 ml (1) и при вдвое меньшей концентрации (BS_2_a) (2); снизу — флуктуации BS_3 при высыхании капель кофе с концентрацией 2.50 g/100 ml (3) и при вдвое меньшей концентрации (BS_3_a, увеличено втрое (4)). Размер стакана: диаметр — 5.5 см, высота — 8 см. Исходный объем раствора — 100 ml. Стакан без крышки.

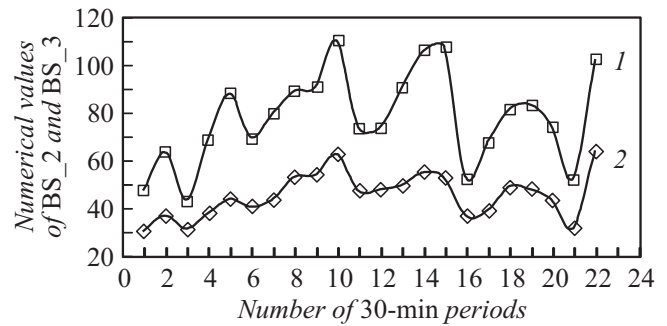


Рис. 4. Флуктуации параметров BS_2 (1) и BS_3 (2) в высыхающих каплях раствора кофе при концентрации 2.50 g/100 ml в экранированном стакане с крышкой. Размер стакана: диаметр — 4.5 см, высота — 8 см. Исходный объем раствора — 100 ml.

ствуют полученным ранее результатам работы с плазмой крови (по изменению оптической плотности [11]) и позволяют предположить, что наблюдаемые флуктуации могут быть связаны с процессами агрегации–деагрегации коллоидных частиц в растворе. При снижении концентрации вдвое значения BS_3 убывают более сильно, чем значения BS_2 (рис. 3). Предположительно это можно объяснить более высоким уровнем диссипации энергии на вязкоэластичном элементе при уменьшении вклада упругого элемента (ширина краевого валика при уменьшении концентрации кофе пропорционально снижается). В разбавленном растворе увеличивается длина пробега каждой коллоидной частицы до момента коагуляции, что удлиняет период колебаний, а число агрегатов (и их масса), снижаясь пропорционально концентрации, уменьшает амплитуду колебаний.

2.3. Исследование влияния экранирования раствора от воздействия внешних электромагнитных полей на его временные флуктуации

Отличия условий данного эксперимента от предыдущих состоит в том, что стакан с исследуемой жидкостью был меньшего диаметра, покрыт крышкой и экранирован. Пермаллой и стальной контейнер ухудшали теплообмен со средой и создавали эффект термоса. Раствор находился в темноте. Тем не менее характер флуктуаций механических свойств высыхающих капель (рис. 4) с учетом стохастичности процесса, был подобен наблюдавшимся в предыдущем эксперименте с той же концентрацией раствора (рис. 4). То есть можно заключить, что спонтанные колебания в исследуемой нами среде не возникают под действием внешних электромагнитных полей.

2.4. Исследование влияния перемешивания раствора и ограничения доступа воздуха к нему на параметры его временных флуктуаций

При значительном снижении объема исследуемой жидкости, ограничении доступа воздуха к ней и тщательном перемешивании раствора перед каждым измерением временные флуктуации измеряемых параметров сохранялись (рис. 5). При сопоставлении их с флуктуациями того же раствора, хранившегося в открытом стакане без перемешивания (рис. 6), заметна количественная разница. Попытки нарушить ход колебательных процессов тщательным перемешиванием не были успешными, что говорит о том, что такое воздействие носит неразрушающий характер и что система обладает тиксотропными свойствами. Ограничение доступа воздуха как источника дополнительной гетерогенной коллоидной фазы, вероятно, способно оказывать влияние на параметры колебаний, но, как показали эксперименты с изменением

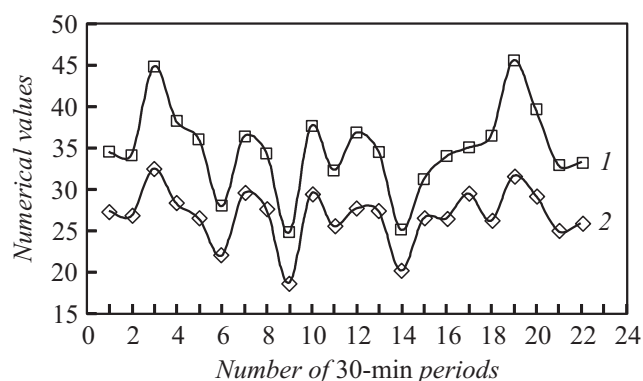


Рис. 5. Флуктуации параметров BS_2 (1) и BS_3 (2) (увеличено втрое) в высыхающих каплях раствора кофе при концентрации 1.25 г/100 мл в цилиндрической пробирке с крышкой. Размер пробирки: диаметр — 1.5 см, высота — 9 см. Исходный объем раствора — 16 мл.

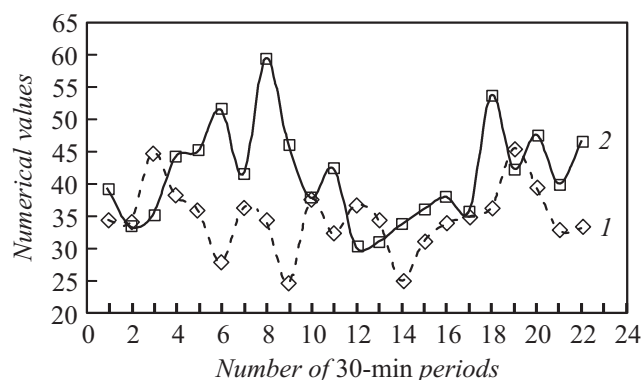


Рис. 6. Флуктуации параметра BS_2 в высыхающих каплях раствора кофе при концентрации 1.25 г/100 мл в цилиндрической пробирке с крышкой и перемешиванием (BS_2a, 1) и в открытом стакане без перемешивания (BS_2b 2).

концентрации кофе, наблюдаемые здесь флуктуации не могут иметь чисто пузырьковую природу [10].

Свежеприготовленный раствор кофе представляет собой полидисперсную систему с размером коллоидных частиц 10^{-7} – 10^{-6} м. Коллоидная фаза находится в среде истинного раствора минеральных солей и углеводов ($\approx 7\%$ от сухой массы), взаимодействующих с частицами коллоида в соответствии с их поверхностными свойствами. Помутнение раствора со временем говорит о коагуляции — образовании агрегатов. Это в соответствии с законом Гиббса связано с уменьшением свободной энергии системы и потерей ей агрегативной устойчивости:

$$\sigma S \rightarrow \min, \quad (1)$$

где σ — удельное значение свободной энергии поверхности (поверхностное натяжение), S — суммарная площадь поверхности дисперсной фазы.

Если σ постоянно, то самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения суммарной поверхности, приводящие к уменьшению дисперсности, т.е. к агрегации частиц. Процесс (коагуляция) происходит диффузно и одновременно в каждой „элементарной ячейке“ раствора. Коагуляция частиц сопровождается снижением поверхностного натяжения и выделением энергии (уравнение Гиббса–Гельмгольца) [25]:

$$U_s = \sigma + q_s = \sigma - T(d\sigma/dT)_p, \quad (2)$$

где U_s — полная поверхностная энергия (внутренняя энергия единицы поверхностного слоя), σ — поверхностное натяжение, q_s — теплота образования единицы площади поверхности.

В лиофильных системах энергия коагуляционной связи сопоставима с энергией броуновского движения kT . Распад коагуляционных структур в соответствии с уравнением Ребиндера–Шукина [25] происходит самопроизвольно при снижении межфазного натяжения ниже некоторой критической величины:

$$\sigma_{cr} = bkT/d^2, \quad (3)$$

где d — размер частиц дисперсной фазы, b — безразмерный коэффициент, принимающий значения от 10 до 30, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Между коагуляцией и пептизацией (распадом агрегатов) может устанавливаться динамическое равновесие, которое для систем с броуновским движением частиц отвечает условию [26]:

$$1/2zE = kT \ln(v_3/v_k), \quad (4)$$

где E — энергия связи частиц в контакте, z — координационное число частицы в пространственной структуре коагулята, v_3 — объем, приходящийся на одну частицу в золе (при концентрации частиц $nv_3 = 1/n$), v_k — эффективный объем, в котором происходят смещения

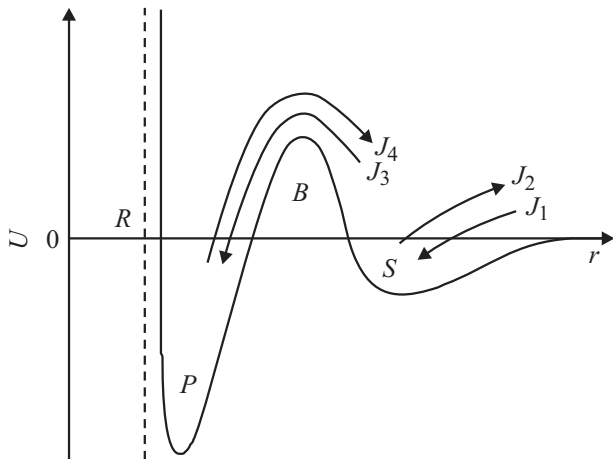


Рис. 7. Энергия взаимодействия двух частиц U как функция расстояния между их центрами r и схема потоков в системе. $R = 2a_0$ — наименьшее возможное расстояние между частицами радиуса a_0 . Барьер, первичный и вторичный минимумы отмечены буквами B , P , S ; J_1 — поток частиц из бесконечности во вторичный минимум, J_2 — поток из вторичного минимума в бесконечность, J_3 — поток из вторичного минимума в первичный минимум, J_4 — поток из первичного минимума во вторичный [27].

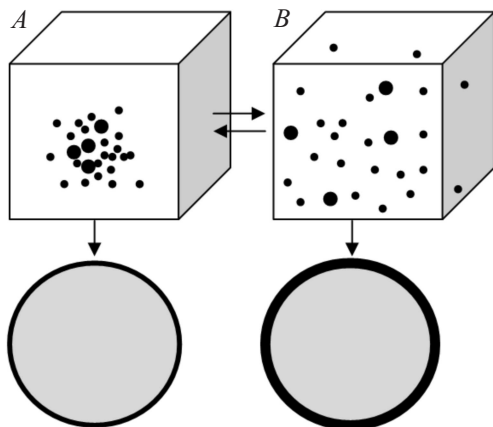


Рис. 8. Схема, поясняющая гипотезу о квазипериодических процессах агрегации–деагрегации дисперсной фазы в коллоидных жидкостях. Сверху — элементарная ячейка раствора: A — в состоянии агрегации, B — в состоянии деагрегации. Снизу — высохшие капли с разной шириной краевого валика („эффект капли кофе“) в зависимости от динамического состояния жидкой системы.

частицы относительно положения равновесия в пространственной коагуляционной структуре, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Корректный анализ взаимодействия частиц, стабильности дисперсных систем и кинетики броуновской коагуляции возможен только при тщательном учете многочисленных факторов, влияющих на межчастичное взаимодействие [27]. Рассматривая феномен в самом общем виде, можно предположить, что колебательные

процессы отражают обратимую агрегацию коллоидных частиц благодаря вторичному минимуму на кривой в соответствии с теорией ДЛФО (рис. 7). При этом, если барьер не слишком высок, возможен переход частиц из первичного минимума (необратимая агрегация) во вторичный, и обратно [27]. Процессы агрегации — деагрегации частиц происходят кооперативно во всем объеме раствора.

При агрегации дисперсной фазы в растворе должно оставаться меньшее количество свободных подвижных частиц, которые могут быть вынесены термокапиллярным течением на периферию высыхающей капли, а при деагрегации — большее (рис. 8). То есть существование ритмического синхронного процесса агрегации–деагрегации коллоидных частиц в растворе не противоречит данным эксперимента и термодинамически вероятно. В исследовании [28] выполнена численная оценка эффектов динамической неоднородности в коллоидных дисперсиях и показано, что вблизи зольгель перехода происходит условное разделение частиц системы на быстрые, дающие вклад в трансляционную диффузию, и медленные, участвующие преимущественно в колебательных процессах. Колебательные процессы в коллоидных системах зафиксированы и в других исследованиях. Авторы работы [29] исследовали стеклование суспензий полиметилметакрилатовых частиц в циклокалине с добавлением полистирола с помощью динамического светорассеяния. Были выявлены спонтанные флуктуации плотности жидкости на разных длинах волн, что авторы связывают с периодическими процессами образования и распада кластеров. С помощью математического моделирования динамики броуновского движения [30] исследовано взаимодействие двух параллельных твердых пластин, погруженных в двумерную суспензию активных (самодвижущихся) твердых броуновских частиц. Показано, что сила, действующая между пластинами, может быть перенастроена с дальнедействующего притяжения на дальнедействующее отталкивание при изменении плотности частиц в суспензии. При перенастройке возникают затухающие осцилляции силы взаимодействия и плотности частиц, связанные с образованием и распадом кластеров. Процесс седиментации высокодисперсных систем сопровождается возникновением слоистых осадков [31]. Эти осадки отличаются чередованием зон повышенной и пониженной плотности и соответственно прочности и вязкости формирующихся в их объеме структур.

Параметры колебаний дисперсной системы при одинаковых внешних условиях будут зависеть от физико-химических свойств растворителя и дисперсной фазы, от ее объема (концентрации) и распределения частиц по размерам, лиофильности/лиофобности, наличия и свойств примесей. Это может определять разные параметры колебаний в жидкостях разной природы [3,4]. Такие медленные процессы агрегации–деагрегации могут быть зарегистрированы многими физическими методами (светорассеяние, электропроводность, оптическая

плотность, рефрактометрия, рН, ОВП и др.). Нельзя исключить и седиментацию сформированных агрегатов и миграцию их из зоны отбора проб. Обнаружено также влияние геометрии сосуда на функцию стесненного осаждения, что было объяснено формированием микроструктуры [32]. Недавно показано экспериментально [33], что вода — тоже суть коллоидная система, где роль дисперсной фазы могут выполнять надмолекулярные структуры — кластеры. Существование такого регулярного автономного процесса агрегации—деагрегации дисперсной фазы делает коллоиды чрезвычайно чувствительными к воздействию слабых внешних физических факторов. Их воздействие может быть связано с неспецифическим поглощением энергии на границах раздела фаз, напрямую влияющим на процесс. Сила сцепления коагуляционных контактов имеет порядок 10^{-10} – 10^{-8} N, а энергия сцепления — 10^{-19} – 10^{-18} J [34,35], что гарантирует высокую чувствительность коллоидов к внешним воздействиям. Эти воздействия часто принимают за причину наблюдаемых колебаний, в то время как, по нашему мнению, они лишь модулируют существующие автономные колебания надмолекулярных коллоидных структур. Таким образом, причина колебательных процессов, по нашему мнению, лежит не на молекулярном, а на коллоидном уровне. Безусловно, выдвинутая здесь гипотеза требует проверки другими методами исследования.

Заключение

В настоящей работе для исследования колебательных процессов в жидких дисперсных системах мы воспользовались процессами самоорганизации высыхающих капель, используя в качестве критерия ширину образующегося краевого валика и динамику механических свойств высыхающего осадка (ТВК), флуктуирующих во времени. Анализ показал высокую степень корреляции динамики этих показателей. Выявленная динамика отражает процессы, происходящие в исследуемой жидкой среде. Примененный здесь методологический подход удобен при исследовании динамических процессов в мутных средах. Высказана гипотеза, что механизм сверхмедленных колебательных процессов в коллоидных жидкостях может быть связан с ритмами агрегации—деагрегации дисперсной фазы. Гипотеза термодинамически вероятна, и на ее основании могут быть объяснены некоторые особенности колебаний, не имевшие до этого корректного объяснения:

- 1) разные параметры колебаний у разных жидкостей,
- 2) зависимость параметров колебаний от объема дисперсной фазы и распределения частиц по размерам (включая пузырьки воздуха),
- 3) зависимость параметров колебаний от формы сосуда,
- 4) наличие колебаний при экранировании сосуда от внешних электромагнитных полей,

5) высокая чувствительность к внешним воздействиям физической природы;

6) явление тиксотропии.

7) существование колебаний в „чистых“ жидкостях, где роль дисперсной фазы могут выполнять надмолекулярные кластерные структуры.

Практическая значимость работы состоит также и в том, что автономные флуктуационные процессы в жидких дисперсных средах необходимо учитывать как естественный источник системной „ошибки измерений“.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН (проект № 0035-2014-0008).

Список литературы

- [1] Сельков Е.Е. Колебания в биохимических системах. Экспериментальные данные, гипотезы, модели. В кн. [2]. С. 7–22.
- [2] Труды Всесоюзного симпозиума по колебательным процессам в биологических и химических системах. Пушчинона-Оке, 21–26 марта 1966 / Под ред. Г.М. Франка. М.: Наука, 1967. 425 с.
- [3] Шноль С.Э. Конформационные колебания макромолекул. В кн. [2]. С. 22–41.
- [4] Шноль С.Э. Космофизические факторы в случайных процессах. Стокгольм, 2009. 388 р.
- [5] Черников Ф.Р. // Биофизика. 1986. Т. 316. № 4. С. 695–699.
- [6] Черников Ф.Р. // Биофизика. 1990. Т. 35. № 5. С. 711–715.
- [7] Pershin S. // Phys. Wave Phenomen. 2005. Vol. 13. N 4. P. 192–208.
- [8] Дроздов А.В., Назгорская Т.П. // Биофизика. 2014. Т. 59. № 6. С. 1195–1208.
- [9] Владимирский Б.М., Конрадов А.А. // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. 2007. Т. 20 (59). № 1. С. 92–100.
- [10] Шаталов В.М., Филиппов А.Э., Нога И.В. // Биофизика. 2012. Т. 57. № 4. С. 565–572.
- [11] Яхно Т. Кровь как полидисперсная система. Lambert Academic Publishing GmbH & Co. Germany. 2011. 313 с.
- [12] Кофе растворимый. Анализ калорийности продукта. Электронный ресурс. Режим доступа: http://health-diet.ru/base_of_food/sostav/152.php?page=3
- [13] Яхно Т.А., Санин А.Г. // Сборник науч. тр. VII Международного конгресса „Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине“, 7–11 сентября 2015. СПб. 2015. Т. 7. С. 114–115.
- [14] Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. N 1. P. 756–765.
- [15] Deegan R.D. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 61. N 1. P. 457–485.
- [16] Popov Y.O. // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 1. P. 036 313.
- [17] Bhardwaj R., Fang X., Attinger D. // New J. Phys. 2009. Vol. 11. P. 075 020.
- [18] Ristenpart W.D., Kim P.G., Domingues C., Wan J., Stone H.A. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 234 502.
- [19] Yakhno T., Sanin A., Pelyushenko A., Kazakov V., Shaposhnikova O., Chernov A., Yakhno V., Vacca C., Falcone F., Johnson B. // Biosensors and Bioelectronics. 2007. Vol. 22. N 9–10. P. 2127–2131.

- [20] Яхно Т.А., Санин А.Г., Vacca C.V., Falcione F., Санина О.А., Казаков В.В., Яхно В.Г. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 10. С. 22–29.
- [21] Yakhno T. // J. Colloid Interf. Sci. 2008. Vol. 318. N 2. P. 225–230.
- [22] Pauchard L. // Europhys. Lett. 2006. Vol. 74. N 1. P. 188–194.
- [23] Neda Z., Leung K.-t., Jozsa L., Ravasz M. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 88. N 9. P. 095 502.
- [24] Giorgiutti-Dauphiné F., Pauchard L. // Colloid. Surf. A. 2015. Vol. 466. P. 203–209.
- [25] Основные понятия и уравнения коллоидной химии / Под ред. К.И. Гродского, Н.Н. Киенской, В.В. Гавриловой, В.В. Назарова. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 40 с.
- [26] Электронный ресурс. Режим доступа: www.xumuk.ru/encyklopedia/2024.html
- [27] Мишук Н.А. // Химия и технология воды. 2011. Т. 33. № 4. С. 353–366.
- [28] Мокин А.В., Забегаев С.О., Хуснутдинов Р.М. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 3. С. 532–537.
- [29] Poon W.C.K., Pham K.N., Egelhaaf S.U., Pusey P.N. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. 269–275.
- [30] Ran Ni, Martien A. Cohen Stuart, P.G. Bolhuis. // Phys. Rev. Lett. 2015. Vol. 114. P. 018 302.
- [31] Бардышев И.И., Урьев Н.Б. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 315–318.
- [32] Морозов Е.В. Применение ЯМР-томографии для исследования межфазных границ в коллоидных и микрогетерогенных системах. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Красноярск, 2012. 23 с.
- [33] Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Бальшев А.В., Лебедев И.М., Сыроешкин А.В. // Электронный журнал „Исследовано в России“. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/038.pdf>
- [34] Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
- [35] Урьев Н.Б. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39–62.