

03

Условия коалесценции объемных нанопузырьков

© С.И. Кошоридзе

Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия
E-mail: koshoridze-semen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 марта 2020 г.

В окончательной редакции 25 марта 2020 г.

Принято к публикации 13 апреля 2020 г.

Рассматривается коалесценция двух объемных нанопузырьков с существенно различными радиусами. Изучение данного вопроса имеет практическое значение, так как коалесценция — процесс нежелательный (нанопузыри, укрупняясь, теряют свои уникальные свойства). В упрощенной модели заряженных нанопузырьков на основе энергетического подхода показано, что в отличие от случая поверхностных нанопузырей для объемных нанопузырей при определенных значениях плотности поверхностного заряда, концентрации и отношения радиусов коалесценция может иметь место.

Ключевые слова: объемный нанопузырь, коалесценция, электростатическое давление, созревание Оствальда.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49662.18307

Нанопузырьки (НП) находят широкое применение в различных химических, физических и биологических процессах; следовательно, важно увеличить время жизни НП, предотвращая их растворение и коалесценцию [1–3].

Как известно [1], поверхностные НП стабильны относительно диффузионного растворения при выполнении двух обязательных условий: 1) вода должна быть перенасыщена газом, находящимся внутри НП; 2) граница раздела твердой, газообразной и жидкой фаз должна быть закреплена (так называемый пиннинг). Если на подложке рядом находятся НП с различными радиусами кривизны, то при выполнении отмеченных выше условий не будет наблюдаться „оствальдовское созревание“ — диффузионное растворение малых НП и рост больших НП [2]. Математическое моделирование показывает [3], что при этих условиях подавляется также коалесценция, в частности поглощение малых поверхностных НП большими.

Для объемных НП ситуация неопределенная. Нет ясности в том, какой физический механизм защищает их от быстрого диффузионного растворения. В [4] было высказано предположение, что устойчивость объемных НП связана с их поверхностным зарядом. Действительно, в средах с $\text{pH} > 4.5$ нанопузыри обладают отрицательным зарядом, создаваемым предположительно ионами OH^- , и соответственно отрицательным электрокинетическим потенциалом от 25 до 40 мВ [5,6]. Заряд, создавая „отрицательное“ растягивающее давление, частично или полностью компенсирует сжимающее НП лапласовское давление и в результате уменьшает скорость растворения НП в воде. Что касается „оствальдовского созревания“, а также коалесценции мелких и крупных НП, то в литературе этот вопрос ни теоретически, ни экспериментально пока не рассматривался.

В настоящей работе на основе простой модели заряженных НП [7–10] исследована коалесценция, а конкрет-

но поглощение объемных НП более крупными НП в зависимости от их концентрации c и плотности поверхностного заряда σ , а также относительных размеров НП.

Рассмотрим объемные НП в воде. Меньшие НП с радиусом R обозначим как S , а более крупные с радиусом nR ($n > 1$) — как B . Давление газа внутри НП в состоянии динамического равновесия равняется

$$p_S = \frac{2\alpha}{R} + p_a - \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad p_B = \frac{2\alpha}{nR} + p_a - \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (1)$$

для S и B соответственно. Здесь α — поверхностное натяжение воды, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — диэлектрическая проницаемость воды, σ — плотность поверхностного заряда НП, p_a — атмосферное давление над поверхностью воды. Третье слагаемое в правой части каждого из уравнений (1) — так называемое электростатическое давление [4,7–10].

$$\sigma_S^{eq} = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0(p_a - p_p) + \frac{4\alpha\epsilon\epsilon_0}{R}} \approx \sqrt{\frac{4\alpha\epsilon\epsilon_0}{R}},$$

$$\sigma_B^{eq} = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0(p_a - p_p) + \frac{4\alpha\epsilon\epsilon_0}{nR}} \approx \sqrt{\frac{4\alpha\epsilon\epsilon_0}{nR}} \quad (2)$$

— равновесные значения поверхностного заряда для S и B (видно, что $\sigma_B^{eq} < \sigma_S^{eq}$), при которых давление в НП равно парциальному давлению этого газа в атмосфере p_p [4] и газ внутри НП находится в диффузионном равновесии с тем же газом, растворенным в воде. При переходе на приближительные равенства в (2) учтено очевидное, справедливое для НП условие

$$p_a - p_p \ll \frac{2\alpha}{nR}. \quad (3)$$

Если поверхностные заряды меньше равновесных ($\sigma < \sigma_B^{eq} < \sigma_S^{eq}$), НП растворяются в воде. Максимально

возможное значение поверхностного заряда НП, согласно (1), равно

$$\sigma_{\max} = \sqrt{2p_a \varepsilon \varepsilon_0 + \frac{4\alpha \varepsilon \varepsilon_0}{nR}} \approx \sqrt{\frac{4\alpha \varepsilon \varepsilon_0}{nR}}. \quad (4)$$

Из (2), (4) следует, что равновесное σ_B^{eq} и максимально возможное σ_{\max} значения плотности заряда для B фактически совпадают друг с другом. С другой стороны, равновесное значение заряда для S удовлетворяет неравенству $\sigma_{\max} < \sigma_S^{eq}$. Это означает, что S всегда будет растворяться в воде.

Суммарная тепловая энергия S и B в приближении идеального газа вычисляется по формуле

$$E_{th} = \frac{p_S 4\pi R^3}{3(\gamma - 1)} + \frac{p_B 4\pi (nR)^3}{3(\gamma - 1)}, \quad (5)$$

где γ — показатель адиабаты газа, находящегося внутри НП.

$$E_s = 4\pi\alpha R^2 + 4\pi\alpha (nR)^2 \quad (6)$$

— суммарная поверхностная энергия,

$$E_e = \frac{2\pi R^3 \sigma^2}{\varepsilon \varepsilon_0} + \frac{2\pi (nR)^3 \sigma^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (7)$$

— суммарная собственная электростатическая энергия.

Пусть c — общая концентрация всех НП. Для простоты будем считать, что S и B имеют одинаковые концентрации, равные $c/2$, и учтем взаимодействие только ближайших соседей. Координационное число (количество ближайших соседей) для простоты примем равным 6 (как в простой кубической решетке). Тогда

$$E_C = 3 \frac{\sqrt[3]{c} (4\pi R^2 \sigma)^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} + 5 \frac{\sqrt[3]{c} (4\pi R^2 \sigma)^2 n^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} + 3 \frac{\sqrt[3]{c} (4\pi n^2 R^2 \sigma)^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \quad (8)$$

— сумма кулоновской энергии взаимодействия между S и S (первое слагаемое), S и B (второе слагаемое), B и B (третье слагаемое). В (8) учтено, что у S есть три ближайших S -соседа, у B тоже три ближайших B -соседа. У B есть три ближайших S -соседа, а у S — три ближайших B -соседа. Поскольку одна связь B – S учтена дважды, во втором слагаемом стоит коэффициент 5, а не 6.

Рассмотрим процесс слияния B и S . Для простоты будем считать коалесценцию изотермическим процессом, что для идеального газа равносильно условию

$$E_{th} = \text{const}. \quad (9)$$

Для определения радиуса R_c образовавшегося НП исходя из (1), (5), (9) можно написать

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2\alpha}{R} + p_a - \frac{\sigma^2}{2\varepsilon \varepsilon_0} \right) R^3 + \left(\frac{2\alpha}{nR} + p_a - \frac{\sigma^2}{2\varepsilon \varepsilon_0} \right) n^3 R^3 \\ & = \left(\frac{2\alpha}{R_c} + p_a - \frac{\sigma_c^2}{2\varepsilon \varepsilon_0} \right) R_c^3. \end{aligned} \quad (10)$$

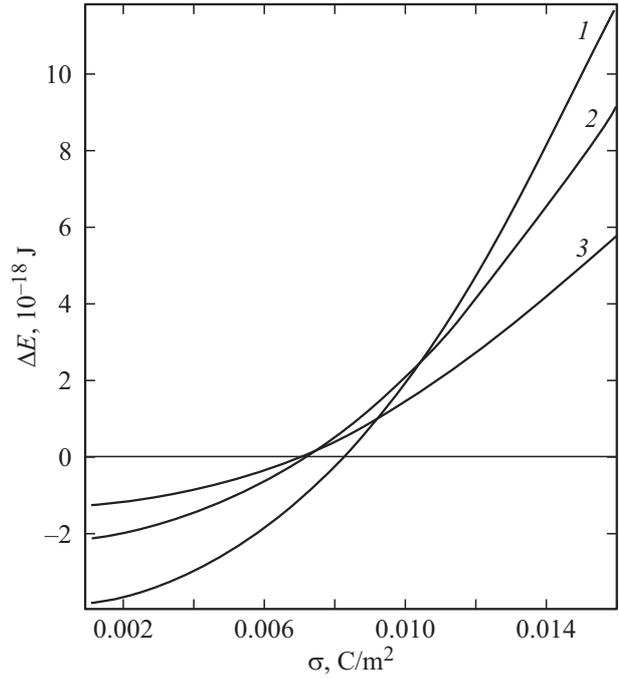


Рис. 1. Зависимость изменения полной энергии при коалесценции S и B (ΔE) от плотности поверхностного заряда (σ) при различных значениях отношения радиусов B и S (n). $n = 5$ (1), 3 (2) и 2 (3). Расчетные данные: $R = 10$ нм, $c = 10^{15} \text{ м}^{-3}$, $p_a = 10^5 \text{ Па}$, $\alpha = 0.072 \text{ Дж/м}^2$, $\varepsilon = 81$.

Здесь

$$\sigma_c = \sigma (1 + n^2) \left(\frac{R}{R_c} \right)^2 \quad (11)$$

— плотность поверхностного заряда образовавшегося НП. Эта величина должна быть меньше максимально возможного значения (ср. с (4)):

$$\sigma_c < \sqrt{2p_a \varepsilon \varepsilon_0 + \frac{4\alpha \varepsilon \varepsilon_0}{nR_c}}. \quad (12)$$

При сохранении общего объема газа в процессе коалесценции S и B радиус образовавшегося НП был бы равен $R_{c0} = R \sqrt[3]{1 + n^3}$. Расчеты показывают, что $R_c > R_{c0}$, т.е. объем образовавшегося НП больше суммы объемов S и B .

Для изменения поверхностной ΔE_s , электростатической ΔE_e и кулоновской ΔE_C энергий в процессе коалесценции S и B получаем (изменение тепловой энергии в нашей модели, согласно (9), $\Delta E_{th} = 0$) соответственно

$$\Delta E_s = 4\pi\alpha (R_c^2 - R^2 - n^2 R^2) = 4\pi\alpha R^2 \left[\left(\frac{R_c}{R} \right)^2 - 1 - n^2 \right], \quad (13)$$

$$\Delta E_e = \frac{2\pi\sigma^2}{\varepsilon \varepsilon_0} (R_c^3 - R^3 - n^3 R^3) = \frac{2\pi\sigma^2 R^3}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[\left(\frac{R_c}{R} \right)^3 - 1 - n^3 \right], \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_C &= \frac{\sqrt[3]{c/2}(4\pi R_c^2 \sigma)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} - 3 \frac{\sqrt[3]{c}(4\pi R^2 \sigma)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \\ &- 5 \frac{\sqrt[3]{c}(4\pi R^2 \sigma)^2 n^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} - 3 \frac{\sqrt[3]{c}(4\pi n^2 R^2 \sigma)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \\ &= \frac{\sqrt[3]{c}(4\pi R^2 \sigma)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{1}{\sqrt[3]{2}} \left(\frac{R_c}{R} \right)^4 - 3 - 5n^2 - 3n^4 \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Коалесценция будет энергетически выгодна при отрицательном значении изменения полной энергии S и B после их слияния

$$\Delta E = \Delta E_s + \Delta E_e + \Delta E_C < 0. \quad (16)$$

Результаты расчета величины ΔE по формулам (13)–(16) представлены на рис. 1, 2. Параметры подбирались так, чтобы плотность поверхностного заряда НП, образованного после коалесценции σ_c , удовлетворяла неравенству (12), так как иначе статическое равновесие между сжимающими и „отрицательными“ (растягивающими) давлениями нарушится. Таким образом, обязательным (но недостаточным) условием коалесценции НП является то, что величина σ , согласно (11), (12), должна быть меньше некоторого критического

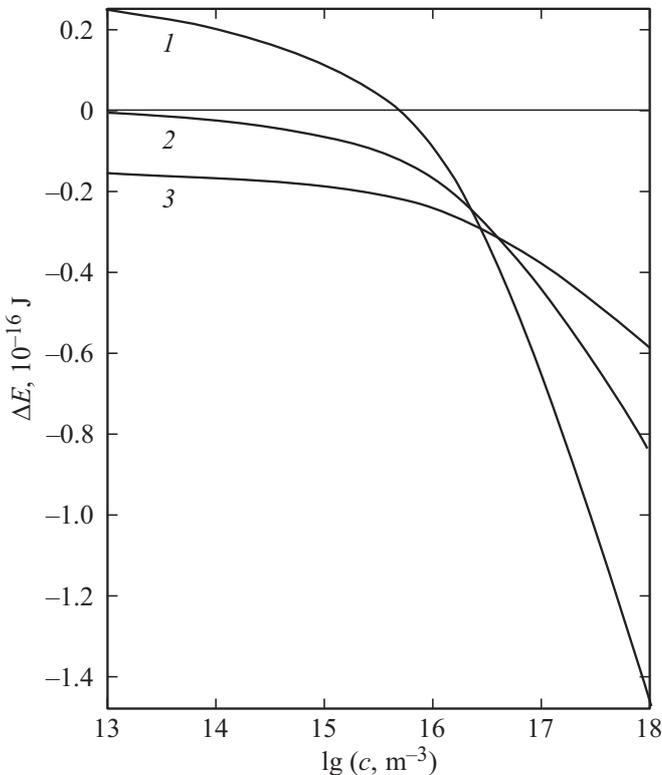


Рис. 2. Зависимость изменения полной энергии при коалесценции S и B (ΔE) от концентрации НП (c) при различных значениях плотности заряда (σ). σ , C/m^2 : 1 — 0.010, 2 — 0.007, 3 — 0.005. Расчетные данные: $n = 4$, $R = 20$ nm, остальные параметры те же, что на рис. 1.

значения σ_{cr} :

$$\sigma < \sigma_{cr} \equiv \frac{\left(\frac{R_c}{R}\right)^2 \sqrt{2p_a \epsilon \epsilon_0 + \frac{4\alpha \epsilon \epsilon_0}{n R_c}}}{1 + n^2}. \quad (17)$$

Итак, согласно нашим расчетам, коалесценции способствуют 1) уменьшение плотности поверхностного заряда σ ; 2) рост отношения радиусов B и S ; 3) увеличение концентрации c НП. Следовательно, при больших σ подавляется не только диффузионное растворение НП, но и коалесценция — слияние B и S и в конечном счете укрупнение НП.

Анализ простой модели объемных заряженных НП показал следующее.

1. Коалесценция малых (S) и более крупных (B) объемных НП стимулируется большими значениями отношения их радиусов n и концентраций c и малыми значениями плотности поверхностного заряда σ .

2. Коалесценция может происходить только в том случае, когда величина σ меньше так называемого критического значения σ_{cr} (см. (17)). Это обязательное, но недостаточное условие протекания коалесценции. При $\sigma_{cr} < \sigma < \sigma_{max}$ коалесценция принципиально невозможна.

3. Равновесное значение плотности поверхностного заряда для S всегда больше максимально возможного значения заряда: $\sigma_S^{eq} > \sigma_{max}$, т.е. S всегда нестабильна относительно растворения в воде.

4. Тогда как для поверхностных НП коалесценция и „остальдовское созревание“ маловероятны, в нашей простой модели заряженных объемных НП коалесценция малых и более крупных НП при определенных параметрах возможна.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Dollet B., Lohse D. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 11335–11339. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02136>
- [2] Lohse D., Zhang X. // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 031003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.031003>
- [3] Li C., Zhang A-M., Wang S., Cui P. // AIP Adv. 2018. V. 8. P. 015104. <https://doi.org/10.1063/1.5013244>
- [4] Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. // УФН. 2016. Т. 186. № 9. С. 933–952. DOI: 10.3367/UFN.2016.05.037796
- [5] Calgaroto S., Willberg K.Q., Rubio J. // Miner. Eng. 2014. V. 60. P. 33–40. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.02.002>
- [6] Chaplin M. Water structure and science. [Электронный ресурс]. Режим доступа: lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html (2020).
- [7] Бошнятов Б.В., Кошоридзе С.И., Левин Ю.К. // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 10. С. 149–155.

- [8] *Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* // 8-я Всерос. науч. конф. „Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред“. Сб. трудов. М., 2019. С. 141–144.
- [9] *Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* // 8-я Всерос. науч. конф. „Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред“. Сб. трудов. М., 2019. С. 145–149.
- [10] *Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* // 7-я Всерос. науч. конф. „Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред“. Сб. трудов. М., 2017. С. 237–239.