

03;07;12

## Релаксация скорости неравновесных наночастиц в жидкости

© Ю.Н. Кульчин, О.Б. Витрик, В.П. Дзюба, Н.П. Краева

Институт автоматики и процессов управления ДО РАН, Владивосток  
E-mail: kulchin@iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2010 г.

В окончательной редакции 16 февраля 2011 г.

Разработан оптический спекл-корреляционный метод измерения скорости неравновесных наночастиц в жидкости. Установлено, что величина избыточной скорости наночастиц после облучения их жидкой взвеси мощными лазерными импульсами уменьшается с течением времени по закону, близкому к  $t^{-1}$ , причем время релаксации достигает нескольких десятков миллисекунд.

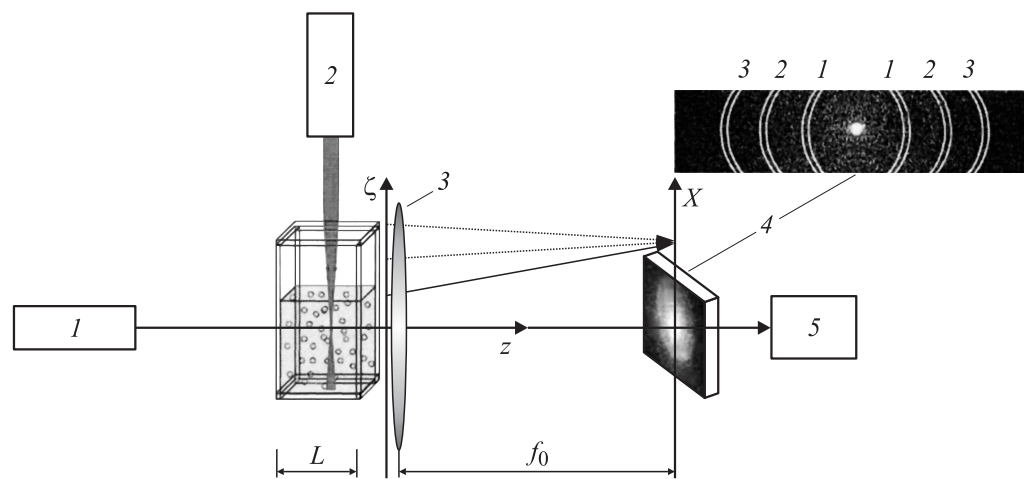
Разработка оптимальных технологий использования наночастиц и наноструктурированных систем требует ясного представления о законах гидродинамики и переноса, которым подчиняются наночастицы в жидких и газообразных средах. Созданные к настоящему времени модели хорошо описывают кинетические явления с участием молекул вещества и макроскопических тел. Однако для описания кинетических явлений с участием наночастиц, занимающих промежуточное по размерам ( $< 100$  nm) положение между данными объектами, адекватной физической модели еще не создано [1]. Ее создание требует дальнейшего накопления экспериментальных данных и их теоретического обобщения. Особый интерес представляет накопление и обобщение данных о параметрах неравновесных процессов с участием наночастиц, когда последние приобретают избыточную по сравнению с окружающей их средой кинетическую энергию. Способность таких частиц разрушать или катализировать разрушение нежелательных молекул и их конгломератов делает привлекательным их использование для тонкой обработки поверхностей, для терапии онкологических новообразований и других применений [2]. В настоящее время известно множество публикаций, посвященных механизмам ускорения наночастиц, например, под действием лазерных импульсов, и особенностям взаимодействия неравновесных наночастиц с различными объектами [3]. Вместе с тем процессы

релаксации таких частиц к состоянию термодинамического равновесия со средой исследовались лишь методами численного моделирования [1]. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование таких процессов.

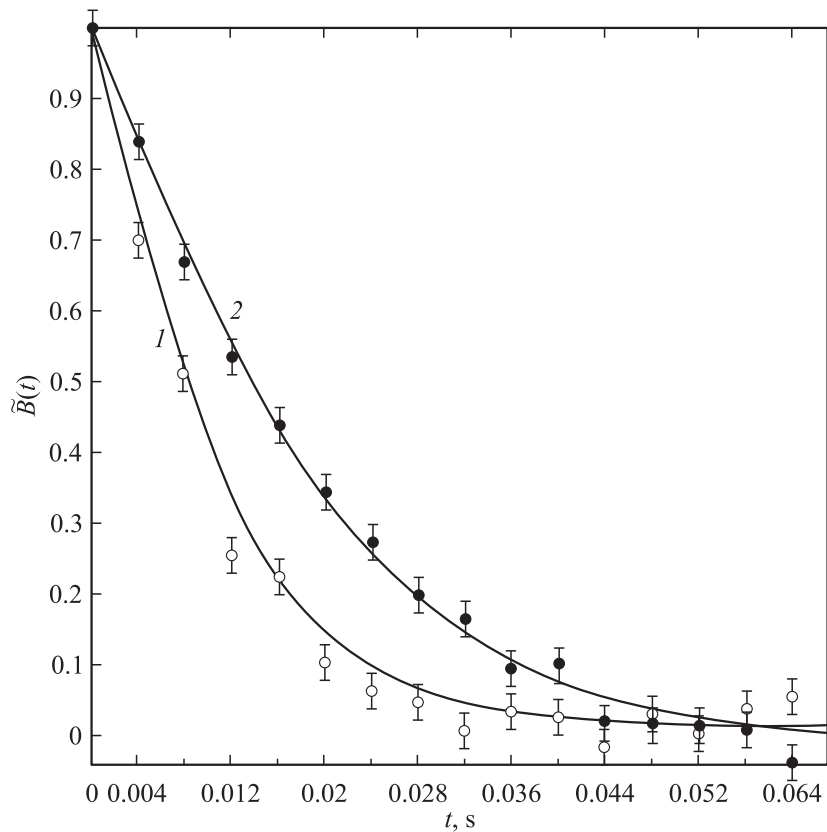
Измерение среднеквадратичной скорости движения наночастиц  $\langle v^2 \rangle$  в настоящей работе производится модифицированным методом динамического рассеяния света (ДРС). В методе ДРС регистрируется временная зависимость автокорреляционной функции (АКФ) для когерентного оптического излучения, рассеянного жидкой взвесью наночастиц. В случае сферической формы частиц эта зависимость задается выражением:  $B(t) = \exp(-2t/\tau_{cor})$  [3], где  $\tau_{cor} = Qa/(T\theta^2)$  — время корреляции,  $a$  — радиус частиц,  $\theta$  — угол рассеяния,  $Q = 6\pi\eta_v/(k_B k^2 n^2)$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ ;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $n$  и  $n_v$  — соответственно показатель преломления и коэффициент вязкости жидкости;  $T$  — температура, определяющая среднюю кинетическую энергию броуновского движения частиц. В стандартном случае результаты измерений АКФ используют для нахождения размеров частиц [4]. Такие измерения проводят в условиях термодинамического равновесия частиц со средой, в связи с чем величину  $T$  полагают равной температуре взвеси. В нашем случае энергию поступательного движения наночастиц будем полагать отличной от средней кинетической энергии молекул жидкости. Принимая во внимание, что частицы примеси создают в своем движении флуктуации локального показателя преломления взвеси, ответственные за рассеяние света, логично предположить, что рост среднеквадратичной скорости таких частиц приведет к ускоренному движению интерференционных пятен (спеклов) в картине рассеяния света и уменьшению характерного времени  $\tau_{cor}$ , за которое происходит преобразование картины рассеяния. Это дает основания связать величину  $\langle v^2 \rangle$  с экспериментальным параметром  $\tau_{cor}$  в соответствии с выражением

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{3k_B} = \frac{Qa}{\theta^2 \tau_{cor}}, \quad (1)$$

где масса частиц ( $m_0$ ) и их размеры полагаются заранее известными. Важной особенностью стандартного метода ДРС является то, что он требует достаточно продолжительного промежутка времени, в течение которого измерительная система накапливает и усредняет данные, необходимые для построения АКФ [5]. Обычно этот процесс занимает

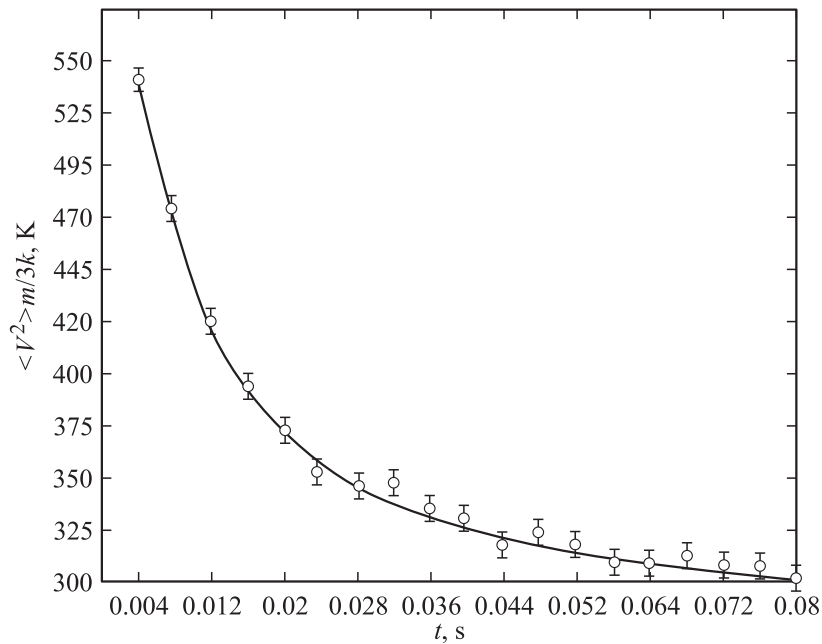


**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — He–Ne лазер, 2 — параметрический импульсный лазер, 3 — линза, 4 — ПЗС матрица, 5 — компьютеризованная система обработки изображений. На врезке представлена характерная спекл-картина, регистрируемая ПЗС, кольцами показаны области усреднения данных при расчете корреляционной функции  $B(t)$ .



**Рис. 2.** Временные зависимости нормированной корреляционной функции  $\tilde{B}(t)$ , полученные для взвеси малоразмерных частиц  $\text{SiO}_2$ . Кривая 1 — в условиях теплового равновесия, кривая 2 — после облучения водной взвеси мощным лазерным импульсом.

десятки секунд, вследствие чего при стандартном подходе не удается отслеживать быстрые изменения параметра  $\tau_{cor}$  и тем самым регистрировать влияние неравновесных процессов на движение наночастиц. Поэтому в используемой нами модификации метода ДРС применяется существенно более быстрый алгоритм вычисления АКФ, основанный на процедуре пространственного усреднения данных [6]. Рис. 1 поясняет



**Рис. 3.** Зависимость нормированной среднеквадратичной скорости неравновесных наночастиц частиц  $\text{SiO}_2$  от времени.

схему эксперимента. Рассеянное взвесью частиц излучение He–Ne лазера (1) собирается фурье-объективом (3) и направляется на установленную в его фокальной плоскости ПЗС матрицу высокоскоростной видеокамеры (4) (рис. 1). Из полученного ПЗС электронного изображения картины рассеяния выделяется область в виде узкого кольца (рис. 1, врезка), радиус которого задает величину угла рассеяния. Расчет экспериментальных значений корреляционной функции  $B(t)$  для этого угла выполняется согласно выражению

$$B(t) = N^{-1} \sum_i \sum_j I_{ij}(0) I_{ij}(t),$$

где  $I_{ij}(0)$  и  $I_{ij}(t)$  — соответственно значение интенсивности света, падающего на  $(i, j)$ -й пиксель ПЗС матрицы, расположенный в пределах

выделенного кольцевого фрагмента в начальный момент времени и в момент времени  $t$ ;  $N$  — число пикселей в пределах фрагмента. Этот подход дает такую же зависимость для функции  $B(t)$  как и способ временного усреднения данных, однако время выполнения вычислений значительно снижается [6]. Результаты измерения АКФ указанным способом для низко концентрированной (0.07 g/l) водной взвеси частиц  $\text{SiO}_2$  ( $a = 30$  nm) представлены на рис. 2. Для удобства представления полученных данных на этом рисунке приводятся нормированные значения корреляционных функций  $\tilde{B}(t)$ , рассчитываемых согласно выражению:  $\tilde{B}(t) = (B(t) - B(\infty)) / (B(0) - B(\infty))$ . Кривая 1 получена в случае теплового равновесия, кривая 2 — после воздействия на взвесь сфокусированного излучения импульсного лазера с длиной волны  $\lambda = 0.530 \mu\text{m}$ , протяженностью импульса 3.5 ns и плотностью мощности в области фокуса  $\sim 10^{12} \text{ W/m}^2$  (рис. 1). Видно значительное снижение времени корреляции для АКФ, получаемой после облучения взвеси (20 ms для кривой 2 по сравнению с 36 ms для кривой 1). Поскольку повышение средней температуры взвеси при ее облучении зарегистрировано не было, уменьшение параметра  $\tau_{cor}$  следует считать результатом возрастания кинетической энергии частиц  $\text{SiO}_2$  по сравнению с молекулами остальной среды. Так же оказалось, что спустя некоторое время после облучения взвеси параметр  $\tau_{cor}$  постепенно релаксирует к своему равновесному значению 36 ms, соответствующему случаю динамического рассеяния света частицами используемой примеси при температуре 302 K, т.е. при температуре взвеси. Этот процесс представляется следствием постепенного перехода частиц примеси к состоянию равновесия со средой. На рис. 3 представлены результаты пересчета полученных для  $\tau_{cor}$  данных в нормированную величину среднеквадратичной скорости частиц  $\text{SiO}_2$ , выполненного в соответствии с выражением (1) в предположении, что  $\eta_v$  — не изменяется. Видно, что величина избыточной скорости исследуемых частиц уменьшается с течением времени по закону, близкому к  $t^{-1}$ . При этом характерное время релаксации частиц к состоянию термодинамического равновесия со средой является весьма большим и составляет несколько десятков миллисекунд.

Анализ полученных результатов проводился исходя из уравнения Ланжевена для наночастицы:  $m_0 d\mathbf{V}(t)/dt = -\alpha\mathbf{V}(t) + \mathbf{f}(t)$ , где  $\mathbf{V}(t)$  — скорость частицы,  $\alpha\mathbf{V}(t)$  — сила сопротивления (аналог гидродинамического сопротивления для макроскопических тел),  $\mathbf{f}(t)$  — случайная

сила, действующая со стороны молекул жидкости. Предполагается, что эта сила имеет импульсный характер, вызывая в определенные моменты времени  $t_m$  дискретные приращения скорости наночастицы величиной  $\Delta V_m$ . Это позволяет представить уравнение Ланжевена в виде:

$$\frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\beta \cdot \mathbf{V}(t) + \left[ \sum_{m=1}^{M(t)} \Delta \mathbf{V}_m \delta(t-t_m) \right],$$

где  $\beta = \alpha/m$ ,  $M(t)$  — число актов взаимодействия частицы со средой за время  $t$ . Применяя к последнему выражению преобразование Фурье, находим следующее решение уравнения Ланжевена для проекции скорости частицы на любую декартовую ось (например,  $Ox$ ):

$$V_x(t) = \sum_{m=0}^{M(t)} \Delta V_{mx} e^{-\beta(t-t_m)}.$$

Предполагая, что

$$\sum_{n=0}^{M(t)} \sum_{m=0}^{M(t)} \langle \Delta V_{mx} \Delta V_{nx} \rangle \ll \sum_{m=1}^M \Delta V_{mx}^2$$

при  $m \neq n$ , отражающее факт, что проекция случайной силы  $f_x$  на ось  $Ox$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения, получаем, что

$$\langle V_x^2(t) \rangle = \left[ V_{Ox}^2 + \sum_{m=1}^{M(t)} \langle \Delta V_{mx}^2 \rangle e^{2\beta t_m} \right] e^{-2\beta t},$$

где  $\langle \rangle$  — усреднение по ансамблю  $\{\Delta V_m\}$ ,  $V_{Ox} = V_x(0)$ . Учитывая, что за время  $\Delta t$  изменение величины  $\Delta V_{mx}^2$  составит  $\left(\frac{f_x \tau}{m_0}\right)^2 \frac{\Delta M(t)}{\Delta t} \Delta t$ , где  $\tau$  — время взаимодействия наночастицы с конгломератом молекул или соседней молекулой, и переходя к пределу  $\Delta t \rightarrow 0$ , получим, что

$$\langle V_x^2(t) \rangle = \left[ V_{Ox}^2 + \int_0^t \frac{\tau^2}{m_0^2} \langle f_x^2(t') \rangle e^{2\beta \tau} \frac{dM(t')}{dt'} dt' \right] e^{-2\beta t}.$$

Используя теоремы о среднем значении определенного интеграла и учитывая, что для изотропной жидкости  $\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle$ , получаем выражение для квадрата скорости наночастиц

$$\langle V^2(t) \rangle = (V_0^2 - V_T^2(t))e^{-2\beta t} + V_T^2(t),$$

где

$$V_T^2(t) = \frac{\tau^2}{2\beta m_0^2} \langle f^2(t) \rangle \left. \frac{dM(t')}{dt'} \right|_{\tilde{t}}, \quad \tilde{t} \in [0, t].$$

Из полученного выражения видно, что величина среднеквадратичной скорости частиц достаточно быстро (за время  $t_1 \approx \beta^{-1}$ ) стремится к значению  $V_T^2(t)$ . Если для оценки времени  $t_1$  в первом приближении воспользоваться законом Стокса [7], то для используемых нами частиц оно окажется на несколько порядков меньшим, чем временное разрешение используемого экспериментального метода. Поэтому разумно предположить, что в эксперименте регистрируется „хвост“ релаксационной кривой, в основном обусловленный зависимостью величины  $V_T^2$  от  $t$ . Из проведенного выше анализа видно, что временные изменения величины  $V_T^2(t)$  (для которой в свою очередь следует предположить, что  $\lim_{t \rightarrow \infty} V_T^2(t) = 3kT/m$ ) могут быть обусловлены воздействием на частицу полей нестационарных сил со стороны несущей среды. Такие поля могут возникать при воздействии мощных лазерных импульсов на среду вследствие возбуждения в ней различных неравновесных физических процессов. К ним можно отнести затухающие звуковые волны, флуктуации температуры и плотности среды. Эти процессы влияют на зависимость  $V_T^2$  от  $t$  и на зависимость  $\langle V^2(t) \rangle$  в течение всего временного интервала, пока происходит их релаксация. Следует так же иметь в виду, что наночастицы имеют гораздо меньшие размеры, чем макроскопические тела, для которых сформулирован закон Стокса. Поэтому в результате взаимодействий таких частиц с молекулами среды, имеющими всевозможные распределения по скоростям, поле случайных сил помимо торможения может оказывать и ускоряющее действие на наночастицы. Все эти факторы способны кардинально изменить вид зависимости  $\langle V^2(t) \rangle$  (рис. 3) по сравнению с классической экспонентой и делают процесс уменьшения среднеквадратичной скорости частиц до тепловой значительно более длительным, по сравнению со временем торможения, определяемым из закона Стокса.



## Список литературы

- [1] Рудяк В.Я., Белкин А.А. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 13. С. 70–76.
- [2] Зимняков Д.А., Хмара М.Б., Виленский М.А., Козлов В.В., Садовой А.В., Горфинкель И.В., Здражевский Р.А., Исаева А.А. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. № 6. С. 941–947.
- [3] Беликов А.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 5. С. 137–139.
- [4] Хи R.L. Particle characterization light scattering methods. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 397 p.
- [5] Pike E.R., Abbiss J.B. Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy. Kluwer Academic Publishers, 1997. 325 p.
- [6] Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Ланцов А.Д., Краева Н.П. // Автометрия. 2010. Т. 46. № 3.
- [7] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Томилина Е.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 2. С. 69–74.