

ТЕОРИЯ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ В ЖИДКОСТИ ДЖЕФРИСА

*Ю. Л. Райхер, В. В. Русаков**

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013, Пермь, Россия*

Поступила в редакцию 30 марта 2010 г.

Построена кинетическая теория броуновского движения в реологически сложной среде — жидкости Джефриса, которая характеризуется сочетанием двух механизмов вязкости: обычной и запаздывающей. Показано, что эта модель гораздо лучше подходит для интерпретации экспериментов по микрореологии вязкоупругих сред, чем стандартная модель Максвелла. В частности, в жидкости Джефриса не возникают осцилляции среднеквадратичного смещения частиц, что является неустранимым артефактом теории броуновского движения в жидкости Максвелла. Развитый подход может быть использован для рассмотрения диффузии частиц и в других сложных жидкостях, реология которых описывается феноменологическими схемами.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возник большой интерес к изучению броуновского движения частиц в жидкостях со сложной реологией. Этот «вездесущий» флуктуационный процесс чрезвычайно важен не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения как способ изучения реологических свойств указанных сред на малых масштабах посредством микронзондов, роль которых исполняют малые частицы твердой примеси [1–6]. Такое микрореологическое исследование имеет существенные особенности по сравнению с традиционной макрореологией. Прежде всего, микрореологический эксперимент можно проводить даже в очень малом объеме изучаемой среды, например, измерять реологию внутреннего вещества живых клеток [5, 6]. Кроме того, малая инерционность частицы-зонда позволяет существенно расширить частотный диапазон измерений.

Для того чтобы описать диффузионное движение частицы в сложной жидкости (матрице), необходимо задать реологическое уравнение состояния последней. В классической реологии общепринятым является эвристическое построение таких уравнений с помощью небольшого числа простых элементов — пружин и демпферов, — соединенных по той или иной схеме [7–9]. В настоящей работе предложен

метод, позволяющий рассчитывать равновесные тепловые флуктуации в целом ряде реологических моделей, сконструированных по этому принципу. Насколько нам известно, пока в физической литературе имеется лишь один пример достаточно подробного описания броуновского движения, поступательного и вращательного, в реологически сложной системе: решена задача о поведении осесимметричной твердой частицы в жидкости Максвелла с одним временем релаксации [10–13].

Высокая степень упрощения, использованная в модели [10–13], облегчает расчет, но одновременно сильно ограничивает возможности ее применения к интерпретации эксперимента. Укажем, например, работы [6, 14], где показано, что для описания реологии цитозоля (внутренней среды живой клетки) необходима, как минимум, модель Джефриса¹⁾, т.е. комбинация трех, а не двух, как в жидкости Максвелла, структурных элементов, см. рис. 1. Поскольку теории броуновского движения в жидкости Джефриса в тот момент не существова-

¹⁾ Для макроскопической реологии типичны разночтения в названиях моделей. В настоящей работе мы используем стандартную номенклатуру реофизики [8, 9]. В этой системе обе схемы, изображенные на рис. 1, эквивалентны и соответствуют текучей вязкоупругой среде, называемой жидкостью Джефриса. Авторы работы [6] использовали схему, представленную на рис. 1а, именуя ее (без указания источника) жидкостью Фойгта–Максвелла. Этот термин перешел и в последующие работы [14, 16].

*E-mail: vvr@icmm.ru

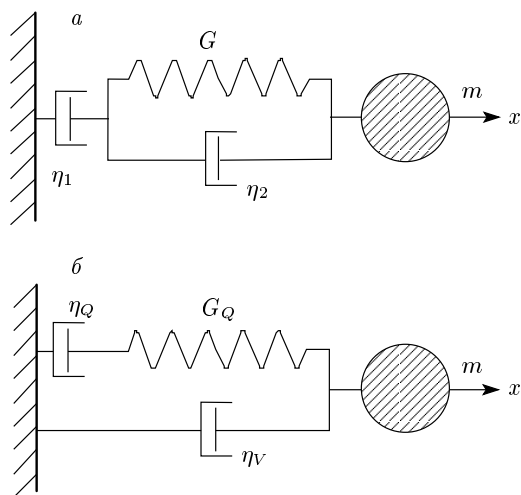


Рис. 1. Реологические схемы жидкости Джеффриса: исходная (а), стандартизованная (б)

ло, для интерпретации данных авторы [6] использовали атермическую (фактически макрореологическую) модель. Такая трактовка допустима, но лишь до тех пор, пока в качестве зондов берутся относительно крупные частицы (2–5 мкм), для которых броуновская диффузия мало существенна. Микрореология посредством зондов меньшего размера, таких как микросферы или магнитные капсулы диаметром 0.5–1 мкм [15, 17, 18], может быть основана только на уравнениях, описывающих движение частиц с учетом теплового шума.

Адекватное теоретическое описание комбинации регулярного и диффузионного движения малых частиц в среде со сложной реологией принципиально важно также и для разработки методов локальной и внутриклеточной гипертермии. В недавних экспериментах [19] установлено, что тепловыделение при низкочастотном магнитном облучении феррочастиц в жидкой среде достигает максимума именно в том случае, когда удастся возбудить связанные колебания внутренних (магнитных) и внешних (механических) степеней свободы вращательного движения. Для частиц магнетита и феррита кобальта [19] желательный диапазон размеров составляет 15–25 нм, что очевидным образом означает, что они имеют свойства броуновских частиц.

2. УРАВНЕНИЯ ЛАНЖЕВЕНА И ФОККЕРА – ПЛАНКА

Для простоты рассмотрим одномерное поступательное движение частицы массы m , которая нахо-

дится в вязкоупругой среде Джеффриса и испытывает действие регулярной силы $-\partial U/\partial x$. Уравнение Ньютона имеет вид

$$m\ddot{x} = f - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (1)$$

где сила f моделирует диссипативное взаимодействие (трение) между частицей и ее жидким окружением. Будем описывать среду Джеффриса реологической схемой, приведенной на рис. 1а. Как видно, перемещение x частицы складывается из перемещения x_1 первого демпфера (вязкость η_1) и перемещения x_2 цепи, состоящей из пружины (модуль упругости G) и второго демпфера (вязкость η_2), так что $x = x_1 + x_2$. Сила сопротивления среды постоянна вдоль цепи. Из определений реологических элементов рис. 1 следует, что

$$f_1 = -\zeta_1 \dot{x}_1, \quad f_2 = -Kx_2 - \zeta_2 \dot{x}_2,$$

где $\zeta_\alpha = 6\pi\eta_\alpha a$ ($\alpha = 1, 2$) — коэффициенты трения для сферической частицы радиуса a , взятые в приближении Стокса, а коэффициент жесткости пружины связан с модулем сдвига среды G как $K = 6\pi Ga$. (Здесь использовано обычное для микрореологии предположение о равенстве формфакторов вязкой и упругой сил [1, 6].) Исключая переменные x_1 и x_2 с помощью приведенных выше соотношений, находим связь между силой сопротивления среды и скоростью частицы:

$$\left(1 + \tau_M \frac{d}{dt}\right) f = -\zeta_1 \left(1 + \tau_2 \frac{d}{dt}\right) \dot{x}. \quad (2)$$

Здесь $\tau_M = \zeta_1/K + \tau_2$ и $\tau_2 = \zeta_2/K$ — характерные времена задачи. Динамические уравнения (1) и (2) являются базовыми для атермической теории (пренебрежение тепловым движением), использованной в работах [5, 6].

Для учета броуновского движения в системе частица–матрица удобно использовать систему стохастических уравнений стандартного вида [20, 21]:

$$\dot{x}_i = A_i(\mathbf{x}) + y_i(t), \quad \langle y_i(t)y_j(t') \rangle = 2D_{ij}\delta(t - t'), \quad (3)$$

где переменные x_i — компоненты вектора \mathbf{x} фазовых переменных системы, \mathbf{A} — вектор дрейфа, D_{ij} — матрица коэффициентов диффузии (интенсивностей шума). С этой целью мы сначала преобразуем исходную систему динамических (без шума) уравнений (1) и (2) к форме (3), а затем добавим в нее источники белого шума. Для этого введем вместо силы сопротивления f «естественную» переменную

$$Q = f + \zeta_V \dot{x}, \quad \zeta_V \equiv \frac{\tau_2}{\tau_M} \zeta_1. \quad (4)$$

В этом представлении уравнение (2) принимает вид

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{\tau_M} Q - \frac{\zeta_Q}{\tau_M} \dot{x}, \quad \zeta_Q \equiv \zeta_1 - \zeta_V, \quad (5)$$

а система уравнений Ланжевена изучаемой модели записывается в форме

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= v, & \frac{dv}{dt} &= -\frac{1}{\tau_m} v + \frac{1}{m} \left(Q - \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{1}{m} y_v(t), \\ \frac{dQ}{dt} &= -\frac{1}{\tau_M} Q - \frac{\zeta_Q}{\tau_M} v + \frac{1}{\tau_M} y_Q(t), & (6) \\ \langle y_v(t) y_v(t') \rangle &= 2D_v \delta(t - t'), \\ \langle y_Q(t) y_Q(t') \rangle &= 2D_Q \delta(t - t'). \end{aligned}$$

Здесь $\tau_m = m/\zeta_V$ — инерционное время, определяющее темп релаксации скорости, D_v и D_Q — интенсивности случайных сил. При переходе к пределу $\tau_2 = 0$ (т.е. $\eta_2 = 0$) система (6) дает описание хорошо изученного ранее случая жидкости Максвелла [10–13]. В этом пределе первое слагаемое в правой части второго из уравнений (6) обращается в нуль ($1/\tau_m \propto \tau_2 = 0$), так что $D_v = 0$ в полном соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой. Отметим, что приведение исходной системы уравнений к стандартному виду с помощью преобразования (4) имеет ясный физический смысл. Вместо «затравочной» реологической схемы, в которой упругий элемент Максвелла шунтируется дополнительным демпфером (см. рис. 1а), получена эквивалентная, но другая реологическая модель. В этой схеме (см. рис. 1б) сила трения представлена двумя работающими параллельно механизмами. Один из них отвечает за вязкое (ньютоновское) трение с нулевым временем релаксации, а второй — за запаздывающее (максвелловское) трение с характерным временем

$$\tau_M = \frac{\zeta_1 + \zeta_2}{K} = \frac{\zeta_Q}{K_Q} \quad \text{при} \quad K_Q \equiv K \frac{\zeta_1^2}{(\zeta_1 + \zeta_2)^2}, \quad (7)$$

определяемым через перенормированную динамическую упругость. Таким образом, представленная реологическая схема является феноменологической моделью сложной среды, состоящей из двух взаимопроникающих континуумов — простой вязкой и вязкоупругой жидкостей. Указанного поведения можно ожидать от умеренно концентрированных растворов полимеров в низкомолекулярных растворителях и (с поправкой на увеличенный масштаб структурных единиц) от некоторых мицеллярных систем.

Найдем интенсивности случайных сил в уравнениях (6). Как известно (см., например, [20, 22]), каждой системе уравнений Ланжевена можно поставить

в соответствие кинетическое уравнение для функции распределения $W(\mathbf{x}, t)$, называемое уравнением Фоккера–Планка. Для нашей задачи стационарным решением последнего должно быть распределение Максвелла–Больцмана

$$W_{MB} \propto \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[\frac{mv^2}{2} + U(x) \right] \right\}.$$

Здесь T — температура в энергетических единицах. Действительно, равновесное состояние частицы в резервуаре определяется только ее энергией и не зависит от конкретных механизмов релаксации. Предположим, что зависимость равновесного распределения от дополнительной переменной Q имеет гауссов вид. Поэтому стационарное решение искомого кинетического уравнения будем искать в виде

$$\begin{aligned} W_0(x, v, Q) &\propto \\ &\propto \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[\frac{mv^2}{2} + U(x) + \frac{\alpha Q^2}{2} \right] \right\}, \quad (8) \end{aligned}$$

где параметр псевдопотенциала α пока не определен.

Опуская полный вывод уравнения Фоккера–Планка, напомним лишь, что оно имеет вид уравнения непрерывности для функции $W(\mathbf{x}, t)$, в котором учитываются и дрейфовые, и диффузионные потоки. Применяя к системе (6) известную процедуру (см., например, [20]), получаем уравнение Фоккера–Планка в форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W(x, v, Q, t) &+ \left(v \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial W}{\partial v} \right) + \\ &+ \left(\frac{Q}{m} \frac{\partial W}{\partial v} - \frac{\zeta_Q}{\tau_M} v \frac{\partial W}{\partial Q} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{v}{\tau_m} + \frac{D_v}{m^2} \frac{\partial}{\partial v} \right) W + \\ &+ \frac{1}{\tau_M} \frac{\partial}{\partial Q} \left(Q + \frac{D_Q}{\tau_M} \frac{\partial}{\partial Q} \right) W. \quad (9) \end{aligned}$$

При подстановке равновесного решения (8) выражение в первых скобках в левой части (9) обращается в нуль тождественно. Равенство нулю выражения во вторых скобках в левой части (9) определяет параметр псевдопотенциала

$$\alpha = \frac{\tau_M}{\zeta_Q} = \frac{1}{K_Q}. \quad (10)$$

Интенсивности шумов находятся из условия потенциальности потока вероятности [22]; в нашем случае это приводит к уравнениям

$$\left(\frac{v}{\tau_m} + \frac{D_v}{m^2} \frac{\partial}{\partial v} \right) W_0 = 0, \quad \left(Q + \frac{D_Q}{\tau_M} \frac{\partial}{\partial Q} \right) W_0 = 0,$$

откуда находим

$$D_v = \frac{\zeta_1 \tau_2 T}{\tau_M} = \zeta_V T, \quad D_Q = \frac{\zeta_1 \tau_1 T}{\tau_M} = \zeta_Q T. \quad (11)$$

Формулы (11) замыкают систему соотношений, описывающих броуновское движение частицы в среде Джеффриса. Редукция к известным уравнениям Фоккера–Планка и к системе уравнений Ланжевена [10–15] для частицы в жидкости Максвелла с одним временем релаксации выполняется элементарно. Для этого достаточно в формуле (11) положить $\tau_2 = 0$, что сразу дает $D_v = 0$.

3. БЕЗЫНЕРЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Задача о броуновском движении существенно упрощается в так называемом безынерционном приближении, т.е. в пределе $m \rightarrow 0$. Иными словами, рассматриваемые процессы предполагаются достаточно медленными: $\omega \tau_m \ll 1$, где $\tau_m = m/\zeta_V$ — время установления равновесия по скоростям. Для частиц коллоидного размера это ограничение частотного диапазона является достаточно слабым.

Получим в безынерционном пределе кинетическое уравнение для броуновской частицы в среде Джеффриса. Система стохастических уравнений (6) в указанном приближении принимает вид

$$\begin{aligned} \zeta_V \frac{dx}{dt} &= Q - \frac{\partial U}{\partial x} + y_v(t), \\ \left(1 + \tau_M \frac{d}{dt}\right) Q &= -\zeta_Q \frac{dx}{dt} + y_Q(t), \end{aligned} \quad (12)$$

где интенсивности случайных источников даются соотношениями (11). Эта система с помощью линейного преобразования

$$R = Q + K_Q x \quad (13)$$

приводится к уравнениям Ланжевена в стандартной форме (3):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{\zeta_V} \left[R - K_Q x - \frac{\partial U}{\partial x} + y_v(t) \right], \\ \frac{d}{dt} R &= \frac{1}{\tau_M} [-R + K_Q x + y_Q(t)]. \end{aligned} \quad (14)$$

Используя известную методику [20, 21] получения уравнения Фоккера–Планка, отвечающего системе уравнений Ланжевена (14), находим кинетическое

уравнение для функции распределения, зависящей от сокращенного набора переменных (x, R, t) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W &= \frac{1}{\zeta_V} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial x} + K_Q x - R + T \frac{\partial}{\partial x} \right) W + \\ &+ \frac{1}{\tau_M} \frac{\partial}{\partial R} \left(R - K_Q x + T K_Q \frac{\partial}{\partial R} \right) W. \end{aligned} \quad (15)$$

Прямой подстановкой нетрудно убедиться, что стационарным, равновесным решением этого уравнения является обобщенное распределение Больцмана

$$W_0(x, R) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[U(x) + \frac{(R - K_Q x)^2}{2K_Q} \right] \right\}. \quad (16)$$

Как и следовало ожидать, функция (16) является аналитическим продолжением (для $m \rightarrow 0$) общего решения (8) с учетом переопределения (13) запаздывающей компоненты силы трения. Этот факт доказывает корректность кинетического уравнения (15). Отметим, что, как и должно быть, равновесные средние

$$\langle x^n \rangle_0 = \frac{\int dx \exp[-U(x)/T] x^n}{\int dx \exp[-U(x)/T]} \quad (17)$$

от любой наблюдаемой переменной x определяются распределением Больцмана $\exp(-U/T)$ и не зависят от диссипативной части псевдопотенциала (16). Таким образом, получено полное описание броуновского движения частицы в реологически сложной среде — жидкости Джеффриса. Обобщение теории на случай трехмерного движения, а также переход от поступательного движения к вращательному (ориентационному) не встречают принципиальных трудностей и при необходимости (см. ниже) могут быть легко выполнены.

4. СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЕ СМЕЩЕНИЕ ЧАСТИЦЫ

В качестве простого примера использования построенной теории найдем среднеквадратичное смещение $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$ при поступательном броуновском движении свободной ($U = 0$) частицы в среде Джеффриса. Для расчета искомой величины систему уравнений Ланжевена (12) удобно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{\zeta_V} [Q + y_v(t)], \\ \frac{dQ}{dt} &= -\frac{1}{\tau_M} [(1 + q)Q - y_Q(t) + qy_v(t)], \end{aligned} \quad (18)$$

где введен параметр

$$q = \zeta_Q / \zeta_V = \zeta_1 / \zeta_2. \quad (19)$$

Из первого уравнения системы (18) после интегрирования, возведения в квадрат и усреднения по ансамблю имеем

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{\zeta_V^2} \times \times \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle [Q(t') + y_v(t')][Q(t'') + y_v(t'')] \rangle. \quad (20)$$

Учтем в этом интеграле два фундаментальных условия, которым подчиняются корреляционные функции. Во-первых, изучаемая система, находится в состоянии равновесия, так что подынтегральное выражение в формуле (20) должно зависеть только от разности временных аргументов t' и t'' . Во-вторых, кросс-корреляторы переменных должны удовлетворять принципу причинности. В нашем случае он выражается соотношением

$$\langle Q(t)y_v(t') \rangle = 0 \quad \text{при} \quad t < t'.$$

Указанные свойства подынтегральной функции позволяют представить интеграл (21) в t -упорядоченном виде:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \equiv \frac{2}{\zeta_V^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \times \times [\langle Q(t')Q(t'') \rangle + \langle y_v(t')y_v(t'') \rangle + \langle Q(t')y_v(t'') \rangle]. \quad (21)$$

Автокоррелятор запаздывающей компоненты силы трения находим, умножая второе уравнение системы (18) на $Q(0)$ и выполняя затем усреднение по ансамблю. С учетом принципа причинности и вида равновесного распределения (8) получаем

$$\langle Q(0)Q(t) \rangle = \langle Q^2 \rangle e^{-\lambda t} = TK_Q e^{-\lambda t}, \quad (22)$$

$$\lambda = (1 + q) / \tau_M.$$

Для расчета кросс-коррелятора общее решение второго из уравнений (18) умножим на соответствующую случайную функцию. Усреднение результата по ансамблю с учетом (11) и (14) дает

$$\langle Q(t')y_v(t'') \rangle = -\frac{q}{\tau_M} \int_0^{t'} dt_1 \times \times e^{-\lambda(t'-t_1)} \langle y_v(t_1)y_v(t'') \rangle = -2TK_Q e^{-\lambda(t'-t'')}. \quad (23)$$

Подставляя в (21) корреляционные функции (22), (23) и выполняя интегрирование, приходим к формуле

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = \frac{6T}{\zeta_V(1+q)} \times \times \left[t + \frac{q}{1+q} \tau_M \left(1 - \exp \left\{ -\frac{(1+q)t}{\tau_M} \right\} \right) \right], \quad (24)$$

записанной для трехмерного движения частицы.

Полученное выражение имеет ясный физический смысл. В самом деле, в изучаемой модели трение создают два вязких элемента. Один из них имеет нулевое время отклика, тогда как для другого оно составляет τ_M . В результате оказывается, что характер наблюдаемого теплового движения частиц зависит от времени измерения. Если временное разрешение эксперимента достаточно велико, то можно выделить вклады обоих типов вязкой релаксации в выражении для $\langle (\Delta r)^2 \rangle$. Если же один из вязких механизмов заведомо доминирует, то модель описывает либо диффузию в жидкости Максвелла ($q \rightarrow \infty$) [10–13], либо диффузию в обычной ньютоновской жидкости ($q \rightarrow 0$).

Рассмотрим предложенную модель для случая $q \gg 1$, который, как будет видно ниже, реализуется в экспериментах по броуновскому движению в мицеллярных системах и полимерных коллоидах. Упрощая в этом приближении формулу (24), найдем, что на коротких временах ($\lambda t \ll 1$) смещение описывается соотношением

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \approx \frac{6T}{\zeta_V} t \left(1 - \frac{t}{2\tau_V} \right), \quad \tau_V \equiv \frac{\zeta_V}{K_Q}. \quad (25)$$

Таким образом, на интервалах длительностью, меньшей τ_V , должен наблюдаться режим «быстрой» диффузии. На больших временах становится заметным влияние запаздывающей вязкости, в результате чего скорость перемещения частиц снижается — происходит переход к «медленной» диффузии, отвечающий совместному действию обоих вязких элементов схемы рис. 1б. На временах $\lambda t \gg 1$ формула (24) дает

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \approx \frac{6T}{\zeta_V(1+q)} \left[t + \frac{q}{1+q} \tau_M \right], \quad (26)$$

$$t > \frac{\tau_M}{1+q}.$$

Сравнение формул (25) и (26) показывает, что диффузия, наблюдаемая на больших временах, протекает в $1 + q$ раз медленнее, чем на коротких. Как видно, переход от «быстрой» диффузии к «медленной» занимает интервал $\tau_V < t < q\tau_V$. При $q \gg 1$

длительность такого переходного процесса многократно превышает τ_V , и в этих условиях запаздывание вязкости (вязкоупругость) становится существенным фактором. Действительно, среднеквадратичное смещение, набранное в результате «быстрого» роста на интервале $0 < t < \tau_V$, затем в течение времени порядка $q\tau_V$ остается практически постоянным, формируя плато вблизи уровня

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \approx 6T/K_Q, \quad (27)$$

где $K_Q = 6\pi G_Q a$ — коэффициент жесткости материала, отвечающего реологической схеме рис. 1б.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все указанные особенности временной зависимости среднеквадратичного смещения частиц наблюдались в работе [15], где выполнено микрореологическое зондирование водных растворов ПАВ: смеси бромистого цетилтриметила аммония и бромида калия (БЦТА–КВr). При подходящих концентрациях ингредиентов в этих системах образуются червеобразные мицеллы (длина приблизительно 1 мкм, диаметр приблизительно 5 нм), обладающие большой гибкостью (персистентная длина приблизительно 20 нм); при этом часть молекул ПАВ не связывается в мицеллы и находится в свободном состоянии. Между обеими компонентами растворенного вещества устанавливается термодинамическое равновесие, так что контурная длина каждой мицеллы является переменной величиной. По этой причине такие фазы называют «живыми полимерами» (living polymers).

На рис. 2 точками обозначены взятые из работы [15] данные измерений среднего квадрата смещения сферических частиц-зондов радиуса $a = 0.48$ мкм в растворе состава [БЦТА] = 1 г/см³ и [КВr] = 2 М при 36 °С. Из эксперимента следует линейный рост среднеквадратичного смещения на малых временах («быстрая» диффузия), выход на плато и возобновление линейного роста, но уже в режиме «медленной» диффузии.

Изученный мицеллярный раствор достаточно однороден на масштабе размера частицы-зонда, так что для описания диффузии допустимо использовать предложенную выше континуальную модель. На рис. 2 сплошной линией изображена зависимость (24), в которую подставлены следующие числовые значения параметров. Максвелловское время $\tau_M = 1.05$ с приведено в работе [15]. Безразмерный коэффициент q нашей модели определяет момент выхода кривой (24) на плато из области малых вре-

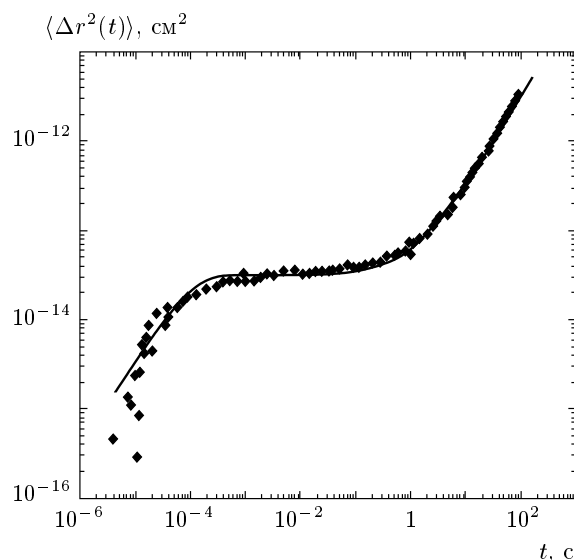


Рис. 2. Сопоставление результатов измерений диффузии частиц диаметром приблизительно 1 мкм в коллоидном растворе [БЦТА] = 1 г/см³ и [КВr] = 2 М при 36 °С из работы [15] (точки) и расчета зависимости среднеквадратичного смещения частиц от времени по формуле (24) при $\tau_M = 1.05$, $q = 1.1 \cdot 10^4$, $\zeta_V = 1.2 \cdot 10^4$ г/с (сплошная линия)

мен. Эксперимент (см. рис. 2) фиксирует этот перегиб достаточно точно. Выполненное сопоставление с моделью дало значение $q = 1.1 \cdot 10^4$, тем самым подтвердив справедливость использованного приближения $q \gg 1$. Заметим, что согласно определению (19) величина q имеет смысл отношения вязкостей η_Q/η_V . Таким образом, в рассматриваемом коллоиде ньютоновская вязкость меньше максвелловской на четыре порядка и составляет $\eta_V = 0.8$ Пз. Последний из искомых параметров формулы (24) может быть записан в виде

$$\zeta_V = \frac{1 + q}{6\pi a \eta_Q}.$$

Подставляя сюда найденный коэффициент q и указанные в работе [15] значения $\eta_Q = 8.8 \cdot 10^3$ Пз и $a = 4.8 \cdot 10^{-5}$ см, находим $\zeta_V = 1.2 \cdot 10^4$ г/с.

Как видно, полученная формула позволяет хорошо описать результаты измерений в широком (более шести декад) временном интервале, охватывающем оба режима диффузии и переход между ними. Теория и эксперимент расходятся только на очень малых временах ($t < 10^{-5}$ с), при которых используемая в работе [15] методика дает значительную погрешность, о чем говорит разброс экспериментальных точек в этой области.

Авторы работы [15] для объяснения своего эксперимента предположили, что среда, где происходит броуновское движение, подчиняется модели Максвелла. Для времени $t \gg 2\tau_M$ они получили простую формулу, которая в наших обозначениях имеет вид

$$\langle(\Delta x)^2\rangle \approx \frac{6T}{\zeta_Q} [t + \tau_M]. \quad (28)$$

По их утверждению соотношение (28) не только хорошо согласуется с измерениями в пределе больших времен, но и правильно описывает наблюдения $\langle(\Delta r)^2\rangle$ в области плато, т. е. при временах, меньших на три–четыре порядка. Справедливость этого вывода сомнительна, поскольку теоретическая функция $\langle(\Delta r)^2\rangle(t)$, описывающая броуновское движение в среде Максвелла, всюду кроме области длинных времен, качественно отличается от кривой, приведенной на рис. 2. Покажем это, используя результаты работы [12]. Из оценки материальных параметров, приведенной авторами [15], находим для инерционного времени частицы $\tau_m = m/\zeta_Q \approx 10^{-13}$ с. Таким образом, для системы, изученной в работе [15], отношение характерных времен модели Максвелла составляет $M = \tau_M/\tau_m \approx 10^{13}$. Записывая формулу для среднеквадратичного смещения частицы в жидкости Максвелла, полученную в работе [12], в пределе $M \gg 1$ имеем

$$\begin{aligned} \langle(\Delta r)^2\rangle &\approx \frac{6T}{\zeta_Q} \times \\ &\times \left[t + \tau_M \left(1 - e^{-t/2\tau_M} \frac{\cos(\Omega t - \psi)}{\cos \psi} \right) \right], \quad (29) \\ \Omega &\approx \frac{\sqrt{M}}{\tau_M}, \quad \text{tg } \psi \approx \frac{3}{2\sqrt{M}}. \end{aligned}$$

На больших временах ($t \gg 2\tau_M$) отсюда сразу получается соотношение (28). Однако в области меньших времен ($t < \tau_M$) формула (29) предсказывает отнюдь не постоянное значение (плато), а колебания вокруг уровня $\langle(\Delta r)^2\rangle \approx 6\tau_M T/\zeta_Q$ с амплитудой того же порядка и чрезвычайно высокой добротностью $\Omega\tau_M \approx \sqrt{M} \gg 1$. Возникновение интенсивных колебаний среднеквадратичного смещения является формально правильным результатом теории. Но, на наш взгляд, этот эффект недопустим с физической точки зрения и является артефактом модели Максвелла, принципиально неустранимым внутри нее. Авторы [15], находясь в рамках этой модели, заменили точное осцилляторное решение его средним по времени на всем интервале $t < \tau_M$; этот шаг сделан без пояснений (возможно, интуитивно). Между тем, при последовательном использовании модели Максвелла указанную операцию обосновать невозможно.

Отметим, что максвелловская модель имеет еще один «фатальный дефект», лишаящий ее возможности адекватно описать эксперимент. Дело в том, что в модели Максвелла характерное время выхода функции $\langle(\Delta r)^2\rangle(t)$ на участок плато (существующий, напомним, лишь в смысле среднего) совпадает с периодом $\sqrt{\tau_M\tau_m} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ с описанных выше нефизических колебаний. Из экспериментальных данных рис. 2 легко видеть, что в реальности левый край плато находится правее этого значения на полтора–два порядка.

6. ВЫВОДЫ

Рассмотрение, выполненное в настоящей работе, показало, что добавление к схеме Максвелла элемента с ньютоновской вязкостью, пусть даже очень малой (для рассмотренного эксперимента $\eta_V \approx 10^{-4}\eta_Q$), снимает теоретический парадокс и «регуляризует» модель. Вместо гигантских осцилляций (29) расчет дает гладкую монотонную зависимость, уплощенный участок (плато) которой целиком находится в правильном временном диапазоне. Тем самым, мы продемонстрировали, что модель жидкости Джеффриса намного лучше подходит для феноменологического описания броуновского движения частиц в вязкоупругих средах. Это могут быть как мицеллярные системы типа «живых полимеров» [15, 23], так и различные биологические среды, для которых успешность модели Джеффриса в атермическом случае (крупные частицы-зонды) уже неоднократно доказана экспериментально [6, 14, 16].

Авторы благодарят П. В. Меленёва за техническую помощь.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-02-00802, 09-02-91070) и в рамках программ 09-П-1-1010 РАН, 02.740.11.0442 и АВЦП РНП 2.1.1/4463 МОН РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Mason, K. Ganesan, J. H. van Zanten, D. Wirtz, and S. C. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3282 (1997).
2. Z. Cheng and T. G. Mason, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 018304 (2003).
3. Z. Cheng, T. G. Mason, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. E* **68**, 051404 (2003).

4. A. R. Bausch, F. Ziemann, A. A. Boulbitch, K. Jacobson, and E. Sackmann, *Biophys. J.* **75**, 2038 (1998).
5. C. Wilhelm, J. Browaeys, A. Ponton, and J.-C. Bacri, *Phys. Rev. E* **67**, 011504 (2003).
6. C. Wilhelm, F. Gazeau, and J.-C. Bacri, *Phys. Rev. E* **67**, 061908 (2003).
7. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Москва (1976).
8. М. Рейнер, в кн. *Реология*, под ред Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., Москва (1962), с. 22.
9. P. Oswald, *Rheophysics: The Deformation and Flow of Matter*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2009).
10. В. С. Волков, *ЖЭТФ* **98**, 168 (1990).
11. V. S. Volkov and A. I. Leonov, *J. Chem. Phys.* **104**, 5922 (1996).
12. Ю. Л. Райхер, В. В. Русаков, *ЖЭТФ* **110**, 1797 (1996).
13. J. L. Déjardin, *Phys. Rev. E* **58**, 2808 (1998).
14. C. Wilhelm and F. Gazeau, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 671 (2009).
15. J. H. van Zanten and K. P. Rufener, *Phys. Rev. E* **62**, 5389 (2000).
16. K. Erglis, V. Ose, A. Zeltins, and A. Cebers, *Magneto-hydrodynamics* **46**, 23 (2010).
17. J. N. Anker and R. Kopelman, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1102 (2003).
18. A. Schlachter, M. E. Gruner, M. Spasova, M. Farle, and P. Entel, *Phase Transitions* **78**, 741 (2005).
19. J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Ménager, J.-C. Bacri, and F. Gazeau, *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 2628 (2007).
20. Ю. Л. Климонтович, *Статистическая теория открытых систем*, Янус, Москва (1995).
21. Yu. P. Kalmykov, W. T. Coffey, and J. T. Waldron, *The Langevin Equation*, World Sci., Singapore (2004).
22. К. В. Гардинер, *Стохастические методы в естественных науках*, Мир, Москва (1986).
23. F. Cardinaux, L. Cipelletti, F. Scheffold, and P. Schurtenberger, *Europhys. Lett.* **57**, 738 (2002).