МЕХАНИКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 2 • 1985

УДК 532.5.013.2

О СПЕКТРЕ КОЛЕБАНИЙ ФОРМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЧАСТИЦЫ

ЛЕВАЧЕВА Г. А., МАНЫКИН Э. А., ПОЛУЭКТОВ П. П.

При диспергировании в водных растворах органических молекул, содержащих гидрофобные и гидрофильные части, образуются мицеллярные структуры (мицеллы) – сферические частицы, на поверхности которых находятся гидрофильные головки, а внутри – гидрофобные хвосты. Их размеры 20–1000 Å. В некотором приближении мицелла – жидкая капля с поверхностным натяжением, величина которого определяется взаимодействием между молекулами, образующими мицеллу. Это справедливо, когда изменение внешних воздействий во времени достаточно медленное. При высокочастотных внешних силах мицелла может рассматриваться как твердая сферическая частица с некоторой толщиной и упругостью, содержащая внутри жидкость.

В настоящей работе дано строгое теоретическое описание колебаний формы мицеллярной частицы в широком интервале размеров последних и показано, что упомянутые выше модели мицеллярной частицы равновозможны, так как спектры колебаний форм имеют в обоих случаях аналогичный вид. При этом доказана определяющая роль процессов релаксации вязкости и поверхностного натяжения на спектры колебаний формы мицелл малых размеров.

1. Колебания формы малой жидкой капли. Цель данного раздела – нахождение спектра колебаний формы капли вязкой несжимаемой жидкости с учетом релаксации вязкости и поверхностного натяжения – именно эта система моделирует динамику движений мицеллы. Классическое решение задачи колебаний капли в пренебрежении релаксационных процессов получено в [1–3]

$$\omega_l=\sqrt{\frac{\gamma_0}{\rho R_0^3}l(l-1)(l+2)}-i\frac{2\eta_0}{\rho R_0^2}\left(l+\frac{1}{2}\right)(l-1) \tag{1.1}$$

$$R=R_0+\sum_{l=2}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\alpha_{lm}\exp(-i\omega_l t)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{1.2}$$

где γ_0, ρ, η_0 – поверхностное натяжение, плотность и динамическая вязкость жидкости; R_0 – радиус капли; l – индекс сферической функции, описывающей данное колебание: форма поверхности колеблющейся капли разложена по сферическим гармоникам. При таком описании для $R_0\leqslant R_0^*\simeq 25\pi^2\eta_0^2/2\rho\gamma_0$ колебания формы отсутствуют, так как при уменьшении радиуса коэффициент затухания растет как $(l/R_0)^2$, в то время как частота колебаний растет лишь как $(l/R_0)^{3/2}$. На самом деле при уменьшении размера частиц определяющую роль в процессах колебаний начинают играть релаксационные явления – релаксация вязкости и релаксация поверхностного натяжения. Математическое описание релаксации достигается введением комплексных величин для динамической вязкости [4] и поверхностного натяжения, физическая природа релаксации которого аналогична релаксации вязкости [5]

$$\eta=\eta_0(1-i\omega\tau_b)^{-1} \tag{1.3}$$

$$\gamma=\gamma_\infty-\frac{\gamma_p}{1-i\omega\tau_p} \tag{1.4}$$

где ω — циклическая частота колебаний; τ_b, τ_p — время релаксации вязкости и поверхностного натяжения; γ_0, γ_∞ — поверхностное натяжение на малых ($\omega\tau_p \ll 1$) и больших ($\omega\tau_p \gg 1$) частотах.

Необходимо найти решения уравнений Навье — Стокса и непрерывности в сферических координатах. Ограничимся сферическими колебаниями с $m=0$ (см. (1.2)), поскольку имеет место вырождение частот по m. Используя уравнения Навье — Стокса в сферических координатах [4] для малых колебаний (когда можно пренебречь нелинейными по скорости членами), найдем, что компоненты скорости и давление для l-колебания можно выбрать в виде

$$v_r(r, \theta, t) = v_r(r) P_l(\theta) \exp(i\omega t)$$

$$v_\theta(r, \theta, t) = v_\theta(r) \frac{\partial P_l(\theta)}{\partial \theta} \exp(i\omega t) \tag{1.5}$$

$$p(r, \theta, t) = p(r) P_l(\theta) \exp(i\omega t)$$

где $P_l(\theta)$ — полином Лежандра индекса l.

В результате получается система уравнений

$$-i\omega v_r = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial r} + \nu\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2(rv_r)}{\partial r^2} - \frac{v_r}{r^2}(l-1)(l+2) + \frac{2}{r}\frac{\partial v_r}{\partial r}\right]$$

$$-i\omega v_\theta = -\frac{p}{\rho r} + \nu\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2(rv_\theta)}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r^2} l(l+1) + \frac{2}{r^2} v_r\right]$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{2v_r}{r} - \frac{l(l+1)}{r} v_\theta = 0 \tag{1.6}$$

где $\nu = \eta\rho^{-1}$. Из последнего уравнения можно выразить v_θ через v_r, а из предыдущего — p как функцию v_r. Таким образом, получим уравнение четвертого порядка для определения v_r [6]

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{4}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{(l-1)(l+2)}{r^2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{4\partial}{r\,\partial r} - \frac{(l-1)(l+2)}{r^2} + i\frac{\omega}{\nu}\right) v_r(r) = 0 \tag{1.7}$$

Решение последнего уравнения и системы (1.6), ограниченные в нуле, имеют вид

$$v_r(r) = Ar^{l-1} + Br^{-3/2} J_{l+1/2}\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}}\, r\right)$$

$$v_\theta(r) = \frac{A}{l} r^{l-1} + B\frac{r^{-3/2}}{l(l+1)}\left[(l+1) J_{l+1/2}\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}}\, r\right) - \sqrt{\frac{i\omega}{\nu}}\, r J_{l+3/2}\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}}\, r\right)\right] \tag{1.8}$$

$$p(r) = A\frac{i\omega}{l}\rho r^l$$

Компоненты скорости и давление на поверхности капли удовлетворяют условиям [4]

$$-p + 2\eta\frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{\gamma}{R_0^2}\left[2v_r + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial v_r}{\partial\theta}\right)\right] = 0$$

$$\frac{1}{R_0}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{R_0} = 0 \quad (r = R_0)$$

После подстановки в них (1.8) из условия разрешимости однородной системы имеем дисперсионное уравнение

$$J_{l+1/2}\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}}R_0\right)\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}}R_0\left[-\rho\frac{\omega^2}{l}+\gamma(l-1)(l+2)\frac{1}{R_0^3}-\right.$$

$$\left.-2i\omega\rho\frac{\nu}{R_0^2}\frac{(l-1)(2l+1)}{l}\right]-$$

$$-2J_{l+3/2}\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\nu}}R_0\right)\left[-\rho\frac{\omega^2}{l}+\gamma(l-1)(l+2)\frac{1}{R_0^2}-2i\omega\rho\frac{\nu}{R_0^2}(l-1)(l+2)\right]=0 \tag{1.9}$$

Величины γ и ν берутся с учетом релаксации по формулам (1.3) и (1.4). Как было показано в [7], времена релаксации не являются малыми и для поверхностного натяжения могут достигать значений 10^{-4} с и более.

В пределе больших размеров и малой вязкости

$$\omega\tau_b(\tau_p)\ll 1, \qquad \omega\gg\frac{\nu_0}{R_0^2}; \qquad \tau_b\frac{\nu_0 l^2}{R_0^2}\ll 1$$

получается спектр идеальной жидкости со слабым затуханием, в котором меняется только мнимая часть частоты

$$\operatorname{Im}\omega_l=-\left(\frac{2\nu_0}{R_0^2}(l-1)(l+2)+\frac{\gamma_p\tau_p}{2\rho R_0^3}l(l-1)(l+2)\right) \tag{1.10}$$

Соотношение (1.10) определяет знак $\gamma_p>0$ (в противном случае для определенного R_0 можно было бы получить усиление колебаний). Следовательно, $\gamma_\infty>\gamma_0$.

Наиболее интересны колебания формы малых жидких частиц, когда $\omega\tau_b(\tau_p)\gg 1$ и релаксация играет определяющую роль. В этом случае возможны колебания со спектром, подобным спектру (1.1) поверхностных волн. Так, если $\omega^2\gg\nu_0/(\tau_b R_0^2)$; $(\nu_0/\tau_b)\gg\gamma_\infty l/(\rho R_0)$, то

$$\omega_l=\sqrt{\frac{\gamma_\infty}{\rho R_0^3}l(l-1)(l+2)+\frac{2\nu_0}{\tau_b R_0^2}(l-1)(l+2)}-i\frac{\gamma_p}{\gamma_\infty\tau_p} \tag{1.11}$$

В случае малых частиц действительная часть частоты совпадает со случаем больших капель (1.1) с заменой $\gamma_0\to\gamma_\infty$; существенно отличается затухание, которое происходит для малых капель из-за релаксации поверхностного натяжения и не зависит от размера.

Однако самым существенным для колебаний формы малых жидких частиц является появление модуля сдвига у жидкости. Это приводит к тому, что для данного l кроме движений поверхности со спектром (1.11) имеется очень много упругих колебаний формы аналогично твердой частице с конечным модулем сдвига.

Действительно, если $\omega\tau_b\gg 1$, учитывая (1.3), видим, что легко возникает ситуация, когда последними членами в квадратных скобках уравнения (1.9) можно пренебречь по сравнению с первыми двумя; тогда, сокращая на член в квадратных скобках, имеем упрощенное уравнение

$$J_{l+1/2}\left(\frac{\omega R_0}{c_\perp}\right)\frac{\omega R_0}{c_\perp}-2J_{l+3/2}\left(\frac{\omega R_0}{c_\perp}\right)=0; \qquad c_\perp=\sqrt{\frac{\nu_0}{\tau_b}} \tag{1.12}$$

где $c_\perp$ — скорость распространения поперечного звука высокой частоты в жидкости. Решение этого уравнения представляется в виде

$$\omega_{l(k)}=x_{l(k)}\frac{c_\perp}{R_0} \quad (k=0,1,2\ldots) \tag{1.13}$$

$$J_{l+1/2}(x_{l(k)})x_{l(k)}-2J_{l+3/2}(x_{l(k)})=0 \tag{1.14}$$

Величины $x_{l(k)}$ могут быть найдены графически. Согласно (1.4), время затухания сдвиговых колебаний определяется временем релаксации вязкости. Существенно, что минимальная частота колебаний формы упругого сдвига обратно пропорциональна R_0, а частота поверхностной моды (1.11) изменяется с размером как $R_0^{-3/2}$. Для малых мицеллярных частиц это означает, что минимальная частота колебаний для данного l определяется сдвиговыми колебаниями формы. Например, для капли воды $R_0 = 1000$ Å, согласно (1.11) и (1.13), $\omega_2 \simeq 6\cdot 10^7$ Гц, $\omega_{2(0)} \simeq 5\cdot 10^6$ Гц соответственно.

2. Колебания жидкой частицы с твердой оболочкой. Пусть мицелла — твердая сферическая оболочка. Уравнение, описывающее движение оболочки, записывается в виде [8]

$$[b_*^2(\nabla^2+1)^2+1](\nabla^2+2)w = \frac{R_0}{Eh}(\nabla^2+1-\nu)\left(-\rho h\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}+p\right)$$

$$b_*^2 = \frac{h^2}{12(1-\nu^2)R_0^2}; \qquad \nabla^2 = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\psi^2} \tag{2.1}$$

где w — смещение элемента оболочки по направлению внешней нормали; R_0, h — радиус и толщина оболочки; ρ, E — плотность и модуль упругости вещества оболочки; ν — коэффициент Пуассона вещества оболочки.

Движение жидкости (внутренней и внешней) можно учесть через давление p. Предполагая жидкость несжимаемой, а движение безвихревым, можем ввести потенциалы скоростей внутренней и внешней жидкостей φ_i и φ_e, которые удовлетворяют уравнениям Лапласа и связаны с давлением p уравнением

$$\Delta\varphi_e = \Delta\varphi_i = 0 \tag{2.2}$$

$$p = -\rho_i\frac{\partial\varphi_i}{\partial t} + \rho_e\frac{\partial\varphi_e}{\partial t} \tag{2.3}$$

Таким образом, φ_e, φ_i, w можно представить в виде ряда сферических гармоник

$$\varphi_i = \sum_l\sum_m \varphi_{i(lm)}\exp(i\omega_l t)Y_{lm}(\theta,\psi)r^l$$

$$\varphi_e = \sum_l\sum_m \varphi_{e(lm)}\exp(i\omega_l t)Y_{lm}(\theta,\psi)r^{-(l+1)} \tag{2.4}$$

$$w = \sum_l\sum_m w_{lm}\exp(i\omega_l t)Y_{lm}(\theta,\psi)$$

учитывая, что $\nabla^2 Y_{lm} = -l(l+1)Y_{lm}$, уравнение (2.1) можно переписать в виде

$$\left[(b_*^2(l(l+1)-1)^2+1)(l-1)(l+2) - \frac{\rho R_0^2}{E}(l(l+1)-1+\nu)\omega^2\right]w_l -$$

$$-i\omega\frac{R_0^2}{Eh}(l(l+1)-1+\nu)\left[-\rho_i\varphi_i R_0^l + \rho_e\varphi_e R_0^{-(l+1)}\right] = 0 \tag{2.5}$$

Условия на границе $r = R_0$

$$\frac{\partial\varphi_e}{\partial r} = \frac{\partial\varphi_i}{\partial r} = \frac{\partial w}{\partial t} = i\omega w$$

откуда

$$\varphi_i = \frac{i\omega}{lR_0^{l-1}}w, \quad \varphi_e = -\frac{i\omega}{(l+1)}R_0^{l+2}w$$

Из (2.5) дисперсионное уравнение определяет спектр частот

$$\omega_l^2=\frac{Eh}{R_0^3\rho(l)}[1+b_*^2(l(l+1)-1)^2](l-1)(l+2)$$
$$\rho(l)=\frac{\rho_i}{l}+\frac{\rho_e}{l+1}+\rho\frac{h}{R_0}(l(l+1)-1+\nu) \tag{2.6}$$

Существенно, что $\omega_1=0$ ($l=1$); это является выражением закона сохранения импульса. При $l=0$ (объемные колебания) с учетом несжимаемости жидкостей должно быть также $\omega_0=0$. Однако формула (2.6) дает отличное от нуля значение, поскольку исходное уравнение (2.1) содержит также сжимаемость оболочки. Это означает, что члены $\sim h/R_0(\ll 1)$ представляют превышение точности. Полагая $b_*^2=0$, $h/R_0\to 0$, получим

$$\omega_l^2=\frac{Eh}{R_0^3\rho'(l)}l(l-1)(l+2),\qquad \rho'(l)=\frac{\rho_i(l+1)+\rho_e l}{l+1}.$$

где $\rho'(l)$ — эффективная плотность. Минимальная частота

$$\omega_2^2=24\frac{Eh}{R_0^3(3\rho_i+2\rho_e)} \tag{2.7}$$

В этом пределе вид решения совпадает с [9], где получена основная частота колебаний оболочки с учетом только ее упругой энергии. Используемый вариационный метод [9] слишком громоздок, включает ряд упрощающих предположений и не позволяет получить зависимость спектра от индекса l. Оценка для липидной липосомы сферической формы с $R_0=1000$ Å дает $\omega_2\simeq 10^9$ Гц.

Спектр (2.7) — типичный спектр жидкой капли с характерной зависимостью от индекса сферической функции вида $l(l-1)(l+2)$ и аналогичной зависимостью от радиуса частицы $R_0^{3/2}$.

Следовательно, оба рассматриваемых подхода к описанию мицеллярной частицы альтернативны и позволяют с помощью (1.11) и (2.7) сопоставить такие характеристики мицеллярной частицы, как ее жесткость и эффективное поверхностное натяжение: $\gamma_\infty={}^3/_5Eh$. Отметим здесь, что работам, посвященным надежному определению значений E для тонких оболочек (особенно липидных мембран), уделяется сейчас немало внимания [10, 11].

Единственное различие спектров (1.11) и (2.7) заключается в том, что (2.7) содержит эффективную плотность — свою для каждого индекса l. Это объясняется тем, что в первом случае (колебания жидкой капли) никак не учитывалась среда, в которой происходят колебания частицы. Такой вывод подтверждается совпадением эффективной плотности среды $\rho'(l)$, полученной в модели оболочек, с эффективной плотностью среды для капли, взвешенной в жидкости [3].

Таким образом, следует считать доказанным существование колебаний формы малых жидких частиц. Низкочастотные колебания обеспечиваются сдвиговой релаксацией вязкости жидкости, т. е. носят твердотельный характер. Более высокие частоты возникают благодаря наличию эффективного поверхностного натяжения $\gamma_\infty={}^3/_5Eh$.

Колебания формы мицеллярной частицы должны наблюдаться в комбинационном рассеянии света и могут быть использованы для нахождения функции распределения частиц по размерам [12—14] или определения величины поверхностного натяжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rayleigh.* Lord. On the capillary phenomena of yets. Proc. Royal Soc. Lond., 1879, v. 29, № 196, p. 71–97.
2. *Релей.* Теория звука. Т. 2. М.: Гостехиздат, 1955. 476 с.
3. *Lamb H.* Hydrodynamics. Cambridge: Univ. press, 1932. 738 p.
4. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1954. 795 с.
5. *Быковский Ю. А., Маныкин Э. А., Нахутин И. Е., Полуэктов П. П., Рубежный Ю. Г.* Спектр поверхностных колебаний жидкости с учетом релаксационных эффектов.– Журн. техн. физики, 1976, т. 46, № 10, с. 2211–2213.
6. *Полуэктов П. П.* Взаимодействие электромагнитного излучения с малыми количествами вещества: Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МИФИ, 1977.
7. *Кочурова Н. Н., Русанов А. И.* К неравновесной термодинамике динамического поверхностного натяжения.– Коллоидн. журн., 1984, т. 46, № 1, с. 9–14.
8. *Ильгамов М. А.* Колебания упругих оболочек, содержащих жидкость и газ. М.: Наука, 1969. с. 28.
9. *Suezaki Y.* Mechanical rigidities and geometrical fluctuations of lipid bilayers spheres.– Phys. Lett., 1976, v. 56A, № 3, p. 238–240.
10. *Servuss R. M., Harbich W., Helfrich W.* Measurement of the curvature elastic modulus of egg lecithin bilayers.– Biochim. Biophys. Acta, 1976, v. 436, № 4, p. 900–903.
11. *Гианик Тибор.* Изучение вязкоупругих свойств биологических мембран и их моделей. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1979.
12. *Быковский Ю. А., Маныкин Э. А., Нахутин И. Е., Рубежный Ю. Г.* Комбинационное рассеяние света на колебаниях формы жидкой сферической частицы.– Квантовая электроника, 1975, т. 2, № 8, с. 1803–1807.
13. *Быковский Ю. А., Маныкин Э. А., Нахутин И. Е., Полуэктов П. П., Рубежный Ю. Г.* Комбинационное рассеяние света на произвольных колебаниях формы (РИКФ) жидкой сферической частицы.– Журн. прикл. спектроскопии, 1975, т. 23, вып. 5, с. 866–871.
14. *Быковский Ю. А., Маныкин Э. А., Нахутин И. Е., Полуэктов П. П., Рубежный Ю. Г.* Комбинационное рассеяние света на произвольных тепловых колебаниях формы жидкой сферической частицы.– Оптика и спектроскопия, 1977, т. 42, вып. 5, с. 867–871.

Москва

Поступила в редакцию
3.V.1984