

На правах рукописи

СУДАКОВ Владимир Сергеевич

**ЯВЛЕНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ В СЛОЖНЫХ АКТИВНЫХ
КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ**

1.3.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединённом институте высоких температур Российской академии наук (ФГБУН ОИВТ РАН).

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор, академик РАН, главный научный сотрудник лаборатории диагностики пылевой плазмы (ОИВТ РАН)

Петров Олег Федорович

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., профессор РАН, декан механико-математического факультета Новосибирского государственного университета (НГУ)

Марчук Игорь Владимирович

д.ф.-м.н., профессор научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Томского политехнического университета (ТПУ)

Кузнецов Гений Владимирович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН)

Защита состоится “_____” _____ 2022 г. в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.02 при ФГБУН ОИВТ РАН по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, экспо-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ОИВТ РАН www.jiht.ru

Автореферат разослан “_____” _____ 20___ г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.110.02 (24.1.193.01)
к.ф.-м.н.

А.В. Тимофеев

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединённый институт высоких температур Российской академии наук, 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Существенный прогресс в области микро и нанотехнологии способствовал созданию и развитию микро и наномоторов, которые способны выполнять различные комплексные задачи. Мир микро/наномоторов чрезвычайно разнообразен, а широкий исследовательский интерес к этим системам обусловлен большим многообразием прикладных задач, которые можно решать с их помощью, в таких областях, как медицина, экология, при создании сенсоров, для деградации антибиотиков и борьбы с бактериями. В настоящее время разработаны или находятся в состоянии исследований большое многообразие микро/наномоторов: Янус микро/наномоторы, спиралевидные микромоторы, трубчатые микромоторы, активные капли, биогибридные роботы, микромоторы на основе оксидов металлов. Движение микро и наномоторов может быть обусловлено различными факторами: воздействием света, протеканием химических реакций, воздействием акустических, электрических и магнитных полей. Микромоторы представляют собой один из видов активной материи. Благодаря тому, что активные системы находятся вдали от состояния равновесия, они демонстрируют большое многообразие нетривиальных режимов коллективной динамики. Исследование таких систем представляет значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и прикладной.

Цель работы

Целью диссертационной работы является исследование механизмов движения и коллективных явлений в активной эмульсии. Активные эмульсии представляют собой многофазные системы, где активные капли движутся в сплошной фазе эмульсии.

Поставлены и решены следующие задачи

- Исследование механизма движения активных капель в эмульсии при возникновении на их поверхности течения Марангони. Анализ движения смеси активных и пассивных капель в эмульсии.
- Анализ коллективных явлений, возникающих при движении капель в эмульсии. Вихревые структуры в активной эмульсии. Исследование влияния основных параметров активной эмульсии на условия зарождения вихревых структур и их устойчивость.
- Исследование процесса кристаллизации активных капель. Анализ кинетики кристаллизации и условий кристаллизации в активной эмульсии.
- Исследование проблемы перемещения капель в эмульсии с помощью магнитных наночастиц.
- Анализ механизма движения капель в плотной эмульсии, при протекании в ней химической реакции между медью и аммиаком.

Научная новизна работы

- Предложен новый тип сверхбыстрой активной эмульсии, где движение капель связано с возникновением течения Марангони на межфазной поверхности капли. Такой тип активных капель может использоваться для перемещения пассивных капель и интенсификации химических процессов на микроуровне.
- Впервые показано, что ахиральные активные капли могут самоорганизоваться в хиральные вихревые структуры.
- На основе активной эмульсии впервые получен коллоидный кристалл. Установлено, что скорость роста кристалла в зависимости от скорости движения капель имеет максимум, что во многом подобно кинетике кристаллизации молекулярной жидкости, подчиняющейся закону Вильсона-Френкеля.

- Впервые продемонстрировано, что для перемещения капель в эмульсии могут использоваться магнитные наночастицы, которые диспергированы в сплошной фазе эмульсии.
- Проанализирована природа возникновения возвратно-поступательного движения капель вблизи межфазной поверхности эмульсии при протекании в ней химических реакций. Установлено, что такой тип активного движения в эмульсии возможен лишь в том случае, когда плотность капель в эмульсии превышает некоторое критическое значение.

Научная и практическая значимость

Магнитные наночастицы, диспергированные в сплошной фазе эмульсии, могут быть использованы в системах связанных с доставкой лекарств. После завершения процедуры доставки лекарств магнитные наночастицы могут быть легко удалены из организма. Полученные в работе результаты по кристаллизации в активной материи могут быть использованы при создании новых материалов, когда процесс их формирования протекает в существенно неравновесных условиях.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты экспериментального исследования движения активных капель в эмульсии, когда основную роль в возникновении активности капель играет течение Марангони на межфазной поверхности капли. Движение смеси активных и пассивных капель.
- Условия формирования вихревых структур в активной эмульсии.
- Зависимость скорости роста кристалла в активной эмульсии от скорости движения капель.
- Метод перемещения эмульсионных капель с помощью магнитных наночастиц, которые диспергированы в сплошной фазе эмульсии.
- Критерий возникновения возвратно-поступательного движения в химически реагирующей эмульсии.

Степень достоверности научных результатов

Представленные в диссертации результаты экспериментальных исследований с высокой точностью повторяются в многочисленных экспериментах. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены экспериментальными данными и теоретическими выкладками.

Личный вклад автора

Диссертация обобщает результаты, представленные в научных публикациях автора. Вклад автора в совместно написанные работы заключается в следующем. Все экспериментальные установки, используемые в работах, были разработаны и созданы лично автором. Во всех экспериментах автор лично проводил экспериментальные исследования, включая отладку экспериментальных и диагностических комплексов, проведение экспериментов, обработку и анализ полученных результатов. Автор участвовал в постановке научных задач, совместных обсуждениях при получении теоретических результатов, а также при подготовке рукописей к публикации.

Апробация работы

Результаты исследований докладывались на российских научных конференциях: 61-ая Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2018); 62-я Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2019); 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2020); 64-я научная Всероссийская конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2021).

Исследования в рамках диссертации поддержаны грантом РФФИ № 20-32-90037.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 6 научных работ в ведущих зарубежных рецензируемых научных журналах из перечня ВАК.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Текст диссертации составляет 106 страниц, включая 32 рисунка и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 244 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается общая характеристика диссертации: обоснована актуальность темы; сформулированы цели работы; научная новизна и практическая ценность полученных результатов; перечислены основные положения, выносимые на защиту; приведены сведения об апробации результатов, основных публикациях, объеме и структуре работы.

В **первой главе** диссертации представлен новый тип сверхбыстрых активных капель в эмульсии масло-в-воде, которые могут использоваться для перемещения пассивных капель. Монодисперсные капли изготавливались с помощью системы микрофлюидики. Для активации капель использовался аммиак. Движение капель в области эмульсии занятой аммиаком обусловлено ассиметричным распределением аммиака на межфазной поверхности движущейся капли [2]. В передней области движущейся капли концентрация аммиака оказывается выше, чем в тыльной. В силу того, что с ростом концентрации аммиака уменьшается поверхностное натяжение, на поверхности капли возникает течение Марангони, которое направлено из передней области капли в заднюю (Рис. 1). В процессе активного движения аммиак диффундирует из водного раствора в капли октана. Активное движение капель в эмульсии реализуется только в течение интервала времени, пока не будет достигнуто состояние химического равновесия между фазами. В эмульсии, состоящей из смеси активных капель октана (100 мкм) и пассивных капель тридекана (62 мкм), в результате флокуляции, формируются устойчивые агломераты (Рис. 1а). Капли в эмульсии образуют кластеры [6] если сила притяжения (сила Ван-дер-Ваальса), превосходит силу отталкивания между ними за

счет действия двойных электрических слоев на поверхности капель (Рис. 1г). Так как для стабилизации эмульсии использовался анионный стабилизатор, то на больших расстояниях между каплями, в основном, преобладают электростатические силы отталкивания, однако, при уменьшении расстояния, начинает уже доминировать сила притяжения Ван-дер-Ваальса. Агломераты из капель в эмульсии формируются спонтанно, поэтому их структура и состав оказываются весьма разнообразными (Рис. 1д). Средняя скорость движения таких агломератов достигает

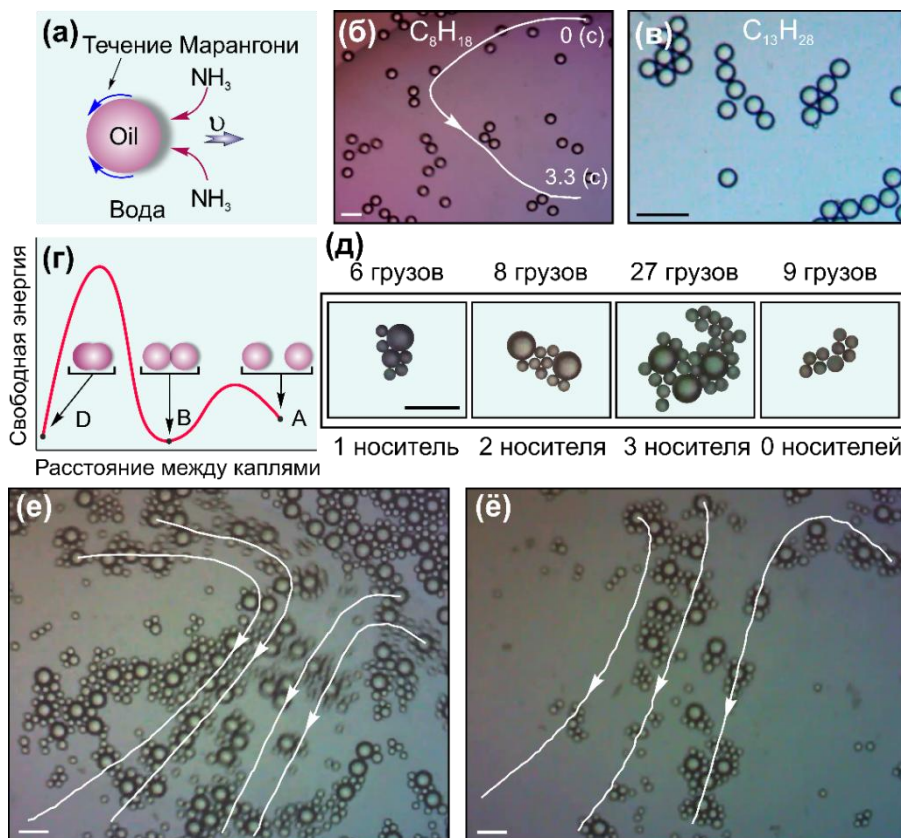


Рис. 1 – Движение агломератов в эмульсии, состоящей из крупных активных капель и мелких пассивных капель (октан 100 мкм, тридекан 62 мкм): (а) Активное движение капли обусловлено возникновением течения Марангони на межфазной поверхности из-за неоднородного распределения аммиака; (б) Фотография активной эмульсии октан-в-воде; (в) Фотография пассивной эмульсии тридекан-в-воде; (г) Зависимость свободной энергии системы из двух капель от расстояния между ними: (А) капли расположены на некотором

расстоянии друг от друга; (В) флокуляция капель; (С) коалесценция капель; (д) Фотография агломератов; (е) Фотография движущихся агломератов октан-тридекан (~ 35 % площади поверхности эмульсии занята каплями); (ё) Фотография движущихся агломератов октан-тридекан (~ 22 % площади поверхности эмульсии занята каплями). На линиях тока стрелками указано направление движения агломератов. Масштабные элементы: 200 мкм.

беспрецедентно высоких значений порядка ~1500 мкм/с. Принципиально иной режим движения капель в эмульсии наблюдался, когда диаметр активных капель (62 мкм) был меньше диаметра пассивных капель (131 мкм) (Рис. 2). В такой эмульсии преимущественно формируются агломераты, которые состоят из

пассивной капли, с расположенными вокруг нее активными каплями (Рис. 2). В отличие от выше рассмотренных случаев, такие агломераты интенсивно вращаются и, в основном, участвуют в возвратно-поступательном движении (Рис. 2а). Из-за интенсивного вращения (Рис. 2г) такие агломераты не могут использоваться для перемещения пассивных капель в эмульсии на заданное расстояние.

В главе 1 показано, что для перемещения пассивных капель в эмульсии можно использовать в качестве микромоторов активные капли. В эмульсии состоящей из

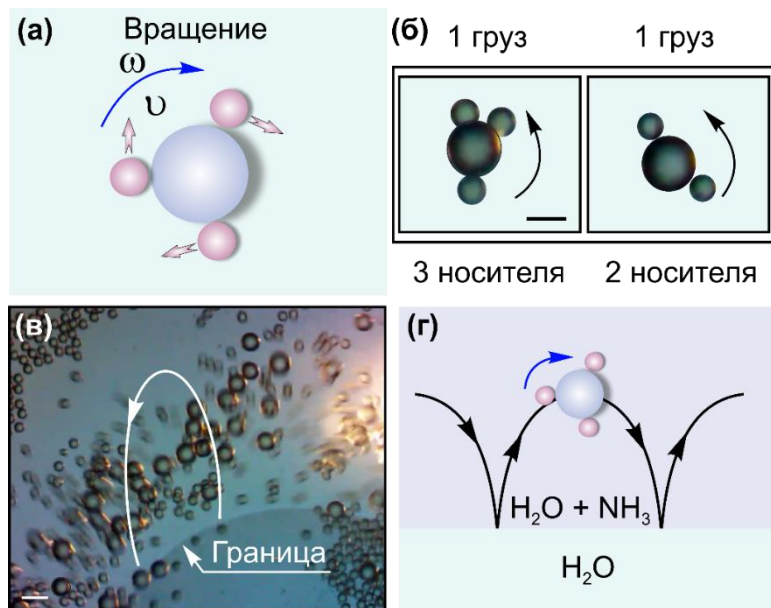


Рис. 2 – Движение агломератов в эмульсии, состоящих из крупных пассивных капель вокруг которых расположены более мелкие активные капли (октан 62 мкм, тридекан 131 мкм): (а) Вращение агломерата; (б) Фотографии агломератов; (в) Фотография, демонстрирующая возвратно-поступательное движение агломератов у границы эмульсии занятой аммиаком; (г) Схематическое изображение траектории движения вращающихся агломератов. Масштабные элементы: 200 мкм.

смеси активных и пассивных капель возможно спонтанное образование агломератов из капель. Если диаметр активных капель оказывается больше или сопоставимым с диаметром пассивных капель, то в эмульсии наблюдается прямолинейное движение композита носитель-груз. При обратном соотношении диаметров капель агломераты демонстрируют вращательное движение в эмульсии, что делает невозможным их использование для перемещения пассивных капель.

В главе 2 диссертации исследуются вопросы, связанные с коллективными явлениями в активной эмульсии. Активная материя представляет собой систему, состоящую из объектов, которые способны самостоятельно двигаться либо за счёт энергии запасенной в них самих, либо за счет энергии окружающей среды. Благодаря тому, что активные системы находятся вдали от состояния равновесия,

они демонстрируют большое многообразие нетривиальных режимов коллективной динамики, одним из вариантов которого является режим коллективной динамической хиральности (КДХ). При реализации режима КДХ активные объекты самоорганизуются в вихревые структуры, в которых они движутся по часовой или против часовой стрелки [3]. Эти режимы коллективной динамики встречаются в биологических системах, их исследование актуально для развития механических систем, в которых осуществляется преобразование энергии активных частиц в полезную работу, а также важны для создания материалов с хиральной структурой. Для исследования проблемы возникновения вихревых структур в активной материи использовалась эмульсия масло-в-воде, где капли октана были диспергированы в водном растворе анионного стабилизатора. Активное движение капель в эмульсии инициировалось с помощью водного раствора аммиака. Движение капель в эмульсии ограничивается только областью, занятой аммиаком. Результаты исследований показывают, что в активной эмульсии могут формироваться вихревые структуры (Рис. 3). Капли в вихрях движутся когерентно, по часовой или против часовой стрелки, а вихрь может не изменять направления своего вращения в течение всего времени активности капель в эмульсии. Наблюдалось формирование одинарных, парных и тройных вихрей. Движение капель в соседних вихрях ограничивалось границей зоны занятой аммиаком в эмульсии, а также соседним вихрем.

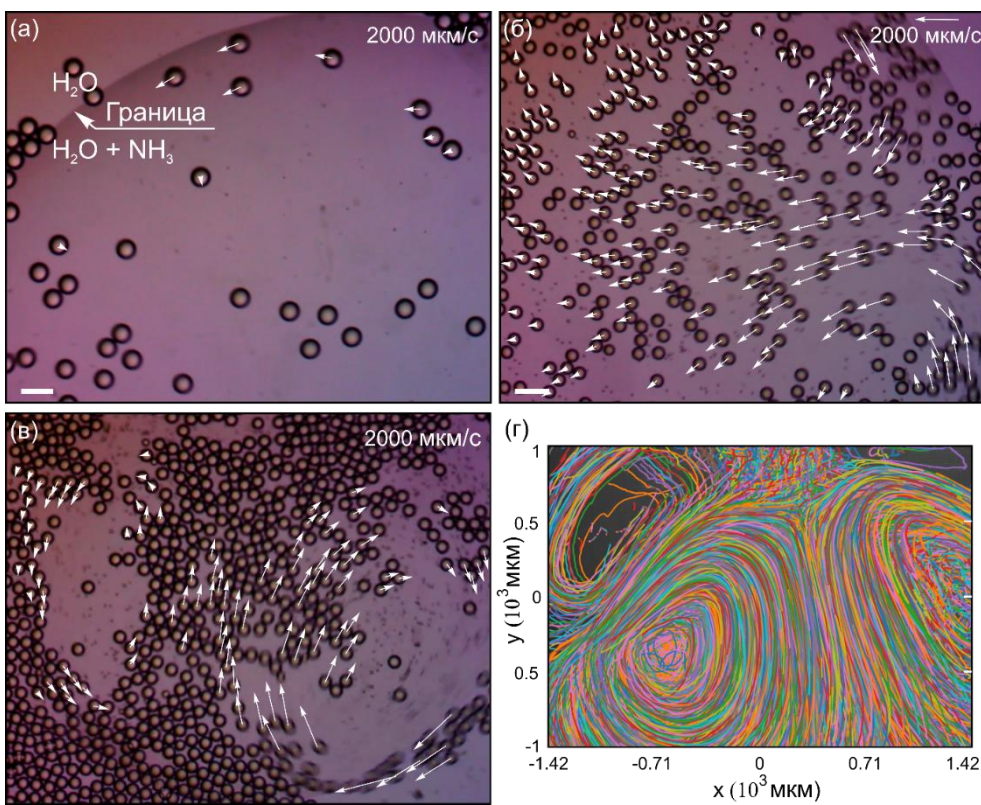


Рис. 3 – Вихревое движение капель в активной эмульсии. (а) Режим “вращающегося пузыря”. Диаметр капель 120 μm . Доля поверхности в эмульсии, занятой каплями - 9 %. Средняя скорость движения капель в эмульсии 1414 $\mu m/s$. (б)

Режим “*вращающейся капли*”. Диаметр капель 70 мкм. Доля поверхности в эмульсии, занятой каплями - 14 %. Средняя скорость движения капель в эмульсии 1303 мкм/с. (в) Режим “*вращающегося пузыря*”. Диаметр капель 70 мкм. Средняя скорость движения капель в эмульсии 2071 мкм/с. Стрелками на рисунках указано направление движения капель. Масштаб стрелок соответствует скорости 2000 мкм/с. Масштабный элемент - 200 мкм. (г) Траектории движения капель в вихревой дорожке.

Формирование упорядоченных структур обусловлено гидродинамическим взаимодействием капель между собой через сплошную фазу эмульсии. Несмотря на то, что капли в вихре демонстрируют упорядоченное, когерентное движение, скорость самих капель не является постоянной величиной, она изменяется во времени (Рис. 4). Амплитуда пульсаций скорости зависит от скорости движения капли. При малых скоростях движения капель дисперсия квадратично зависит от средней скорости $\sigma_v \sim v^2$, а в случае $v \geq 2000$ мкм/с - линейно $\sigma_v \sim v$. Результаты экспериментов показывают, что “крупные” вихри > 1300 мкм являются устойчивыми, они не изменяют направление своего вращения в течение всего времени существования активности в эмульсии. Однако, при уменьшении размера вихря, возникают осцилляции в направлении вращения вихрей. Изменение направления вращения вихря со временем связано со столкновением капель между собой и, как следствие, с изменением направления их движения. Так как капли при своем движении увлекают окружающую их жидкость, то смена направления движения определенной доли капель в вихре может привести к изменению направления вращения вихря как целого.

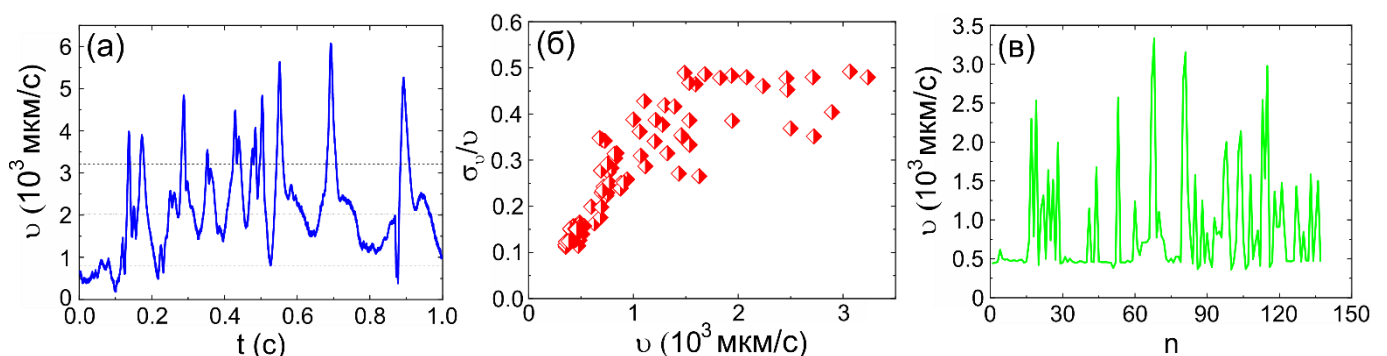


Рис. 4 – Скорость капель в эмульсии не является постоянной величиной. (а) Изменение амплитуды скорости движения отдельной капли во времени; (б) Зависимость дисперсии скорости капли от средней скорости ее движения; (в) Скорость движения капель в вихре (n - номер капли).

Во второй главе диссертации продемонстрировано, что ахиральные активные капли могут самоорганизовываться в вихревые структуры. Ключевую роль в возникновении режима коллективной динамической хиральности (КДХ) играет линейный размер области, ограничивающий движение капель и скорость их движения. Устойчивый режим КДХ, соответствующий неизменному направлению вращения капель в вихре, возникает лишь в том случае, если размер области, ограничивающий движение капель, больше некоторого нижнего предела. При уменьшении линейного размера области, режим КДХ становится неустойчивым, направление движения капель в вихрях периодически изменяется.

В главе 3 диссертации исследовалась проблема роста кристалла в активной эмульсии. Для исследования кинетики роста кристалла в активной эмульсии использовалась эмульсия октан-в-воде, которая активировалась с помощью аммиака.

Исследовался процесс гетерогенной кристаллизации в активной эмульсии, когда в роли зародыша выступал ранее сформированный 2D кристалл с гексагональной решеткой [4] (Рис. 5а). Объем кристалла изменяется линейным образом со временем (Рис. 5б). Кроме того, скорость роста кристалла зависит от средней скорости

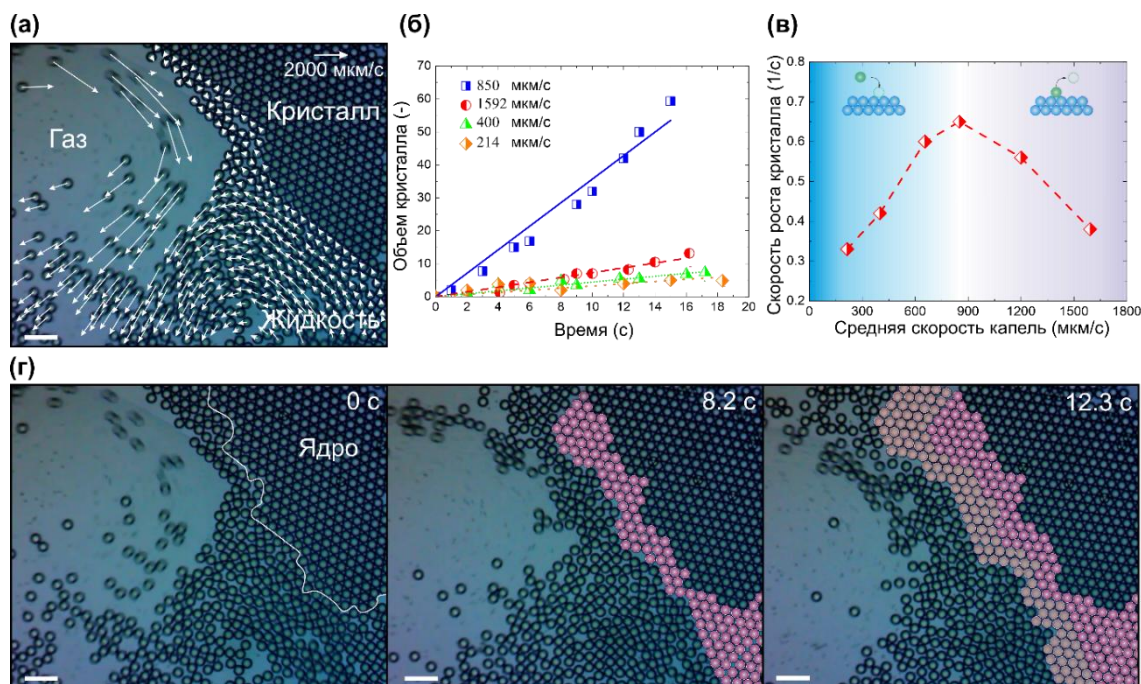


Рис. 5 – Рост кристалла в активной эмульсии. (а) Фотография процесса кристаллизации в активной эмульсии. Средняя скорость движения капель в эмульсии равна 1592 мкм/с. Стрелки указывают направление и величину скорости движения капель. Масштаб стрелки соответствует скорости движения капель 2000 мкм/с.; (б) Зависимость объема кристалла от времени, при вариации средней скорости движения капель в эмульсии. Объем кристалла изменяется линейным образом от времени, с наименьшим значением коэффициента регрессии равным $R^2 = 0.867$; (в) Зависимость скорости роста кристалла от средней скорости движения капель в эмульсии; (г) Последовательные стадии роста кристалла во времени. Масштабные элементы, 250 мкм.

движения капель в эмульсии и имеет максимум при вариации скорости движения капель в эмульсии (Рис. 5в). Скорость роста кристалла определяется конкуренцией между процессами присоединения и отрыва капель от поверхности кристалла. С ростом скорости движения капель в эмульсии возрастает частота соударения капель с поверхностью кристалла, что способствует увеличению частоты присоединения капель к поверхности кристалла. Вместе с тем, от скорости движения капель в эмульсии зависит величина сдвиговых напряжений, под действием которых капли могут отрываться от поверхности кристалла. При малых скоростях движения капель в эмульсии, основную роль в кинетике кристаллизации играет процесс присоединения капель к поверхности кристалла, но с ростом скорости движения капель возрастает частота отрыва капель от поверхности кристалла.

В 3 главе диссертации продемонстрировано, что активные капли при определенных условиях, могут формировать двумерный коллоидный кристалл. Скорость роста кристалла зависит от средней скорости движения капель в эмульсии и имеет максимум при вариации скорости движения капель в эмульсии.

В главе 4 диссертации рассматриваются вопросы перемещения капель в эмульсии с помощью магнитных наночастиц. Мир микро/наномоторов чрезвычайно разнообразен, а широкий исследовательский интерес к этим системам обусловлен большим многообразием прикладных задач, которые можно решать с их помощью, в таких областях, как медицина, экология, при создании сенсоров, для деградации антибиотиков и борьбы с бактериями. Для решения многих прикладных задач, связанных с биохимией, доставкой лекарств, возникает необходимость перемещения

капель в магнитном поле. Для того, чтобы капля обладала способностью двигаться в магнитном поле она должна включать в себя магнитный материал - магнитные наночастицы и/или парамагнитные молекулы. В зависимости от пространственного распределения магнитного материала в каплях: капли феррожидкости, магнитный жидкий “мрамор” и капли, в состав которых входят магнитные наночастицы. Однако не всегда возможно или целесообразно внедрять магнитный материал внутрь капли. В данной диссертации для перемещения капель в эмульсии в неоднородном магнитном поле была выбрана другая стратегия, когда магнитные частицы внедряются не в каплю, а распределяются в сплошной фазе эмульсии [1]. Для анализа этого способа перемещения эмульсионных капель использовалась эмульсия масло-в-воде, где в сплошной фазе эмульсии были диспергированы ферромагнитные наночастицы. Данный метод перемещения капель может быть использован в медицине для доставки лекарств, при котором внутрь организма независимо вводится эмульсия и суспензия МНЧ, а за счет воздействия магнитного поля эмульсионные капли можно перемещать в заданном направлении. Для экспериментального моделирования этой процедуры использовалась силиконовая трубка с внутренним диаметром 0.8 мм. Трубка заполнялась эмульсией, при этом в сплошной фазе эмульсии были диспергированы МНЧ. Результаты исследований показывают, что режим движения капель в капилляре во многом зависит от того, являются ли МНЧ гидрофобными или гидрофильными. В случае использования гидрофобных МНЧ, капли в центральной части капилляра движутся с большими скоростями, чем вблизи стенки капилляра. Так скорости движения капель по сечению капилляра отличались более чем в пять раз (Рис. 6). Однако, в случае использования гидрофильных МНЧ, капли по всему сечению капилляра движутся с близкими скоростями. При этом реализуется так называемый “пробковый” режим течения. Такое различие в режимах движения обусловлено тем обстоятельством, что при использовании гидрофобных МНЧ, формируются активные агломераты МНЧ-капля, которые движутся в центральной области капилляра с существенно большими скоростями, чем пассивные капли вблизи стенки. В случае использования

гидрофильных МНЧ, сплошная фаза эмульсии приводится в движение, скорость которой однородна почти по всему сечению капилляра, за исключением узкого пограничного слоя вблизи стенки. После завершения процедуры, связанной с перемещением капель, может возникнуть задача удаления МНЧ из организма. Для моделирования этого процесса, внутрь капилляра помещалась стальная игла, которая была соединена с постоянным магнитом. Используя подобный метод можно удалит МНЧ из потока эмульсионных капель.

В четвёртой главе диссертации рассматривается метод перемещения капель в эмульсии масло-в-воде в неоднородном магнитном поле с помощью магнитных наночастиц (МНЧ). Особенность рассматриваемого здесь метода состоит в том, что МНЧ не внедрялись в капли, а были диспергированы в сплошной фазе эмульсии. Результаты данных исследований показывают, что механизм перемещения капель в эмульсии во многом зависит от того, являются ли МНЧ гидрофобными или гидрофильными. Гидрофобные МНЧ адсорбируются на поверхности капель, что приводит к образованию агломератов МНЧ-капля. Такие подвижные агломераты МНЧ-капля движутся в эмульсии с существенно большими скоростями, чем пассивные капли. Гидрофильные МНЧ в магнитном поле также образуют кластеры, однако они не адсорбируются на поверхности капель. В этом случае механизм перемещения капель в эмульсии сводится к тому, что подвижные магнитные кластеры увлекают окружающую их жидкость, а вместе с ней и капли. В этом случае капли в эмульсии движутся с малым разбросом скоростей по сравнению со случаем использования гидрофобных МНЧ. Рассматриваемый здесь метод перемещения эмульсионных капель может быть использован в медицине для доставки лекарств.

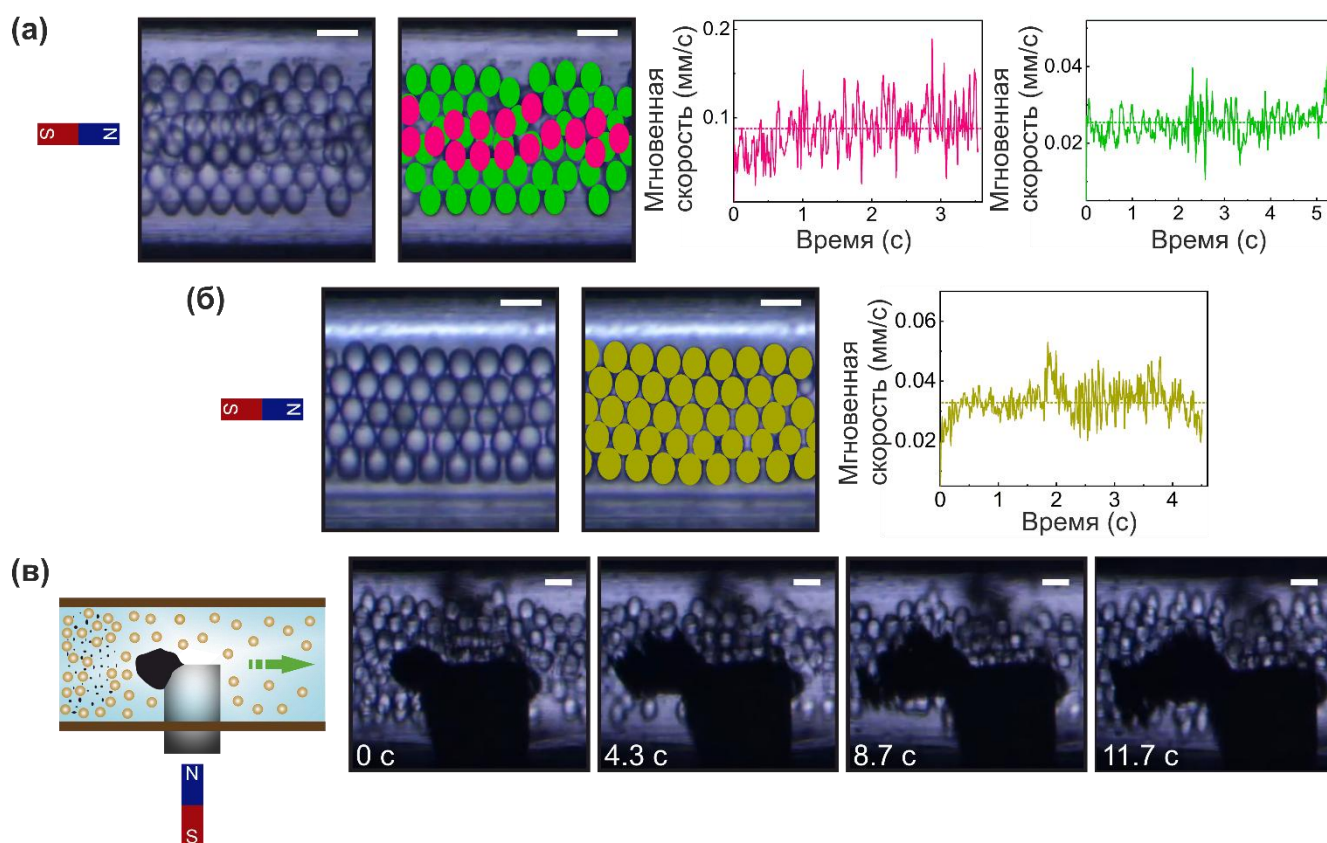


Рис. 6 – Движение капель в капилляре (градиент магнитного поля 4.3 ± 0.6 Т/м, диаметр капель 70 мкм). (а) Движение капель в эмульсии при использовании гидрофобных МНЧ. (Слева) Фотографии движущихся капель в капилляре, масштабные элементы: 100 мкм. (Справа) Зависимость мгновенной скорости капли от времени (цвет на графиках соответствует цвету капель на фотографии); (б) Движение капель в эмульсии при использовании гидрофильных МНЧ, масштабные элементы: 100 мкм.; (в) (Слева) Схема, поясняющая процесс удаления МНЧ из потока с помощью намагниченной иглы. (Справа) Последовательность снимков, демонстрирующая процесс удаления МНЧ из потока с помощью намагниченной иглы, масштабные элементы: 100 мкм.

В главе 5 диссертации рассматриваются вопросы возникновения осциллирующего движения капель в эмульсии при протекании в ней химических реакций. Системы, которые находятся вдали от состояния равновесия, демонстрируют большое многообразие диссипативных структур. Одним из ярких примеров таких систем является активная материя, где объекты, входящие в состав таких систем, способны двигаться за счет потребления свободной энергии, запасенной внутри самих объектов или за счет внешних источников энергии. Существует большое многообразие механизмов движения, которые ответственны за движение активных объектов. Одним из видов динамических структур является

осциллирующее движение активных объектов, которое возникает в результате взаимодействия между физико-химическими процессами, диффузией и конвекцией [5]. В данной главе диссертации демонстрируется пример системы, в которой наблюдалось возвратно-поступательного движения капель масла в эмульсии масло-в-воде вблизи межфазной поверхности воздух-вода при условии, что источник вещества, влияющего на межфазное натяжение, не движется вместе с активным объектом, а неподвижен в пространстве. Результаты исследований показывают, что при выполнении ряда условий в такой системе возможно возникновение возвратно-поступательное движения капель масла вблизи межфазной поверхности воздух-вода, которое возникает в результате периодического обращения течения Марангони на межфазной поверхности воздух-вода (Рис. 7). Сам факт существования возвратно-поступательного движения капель в эмульсии неразрывно связан с протеканием химических реакций. В присутствии кислорода медь реагирует с аммиачным раствором:

$$\text{Cu} + 4\text{NH}_3(\text{aq}) + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++} + 2\text{OH}^-$$

Ионы аммиаката меди, которые образуются на поверхности частиц меди, в результате диффузии достигают межфазной поверхности воздух-вода и способствуют уменьшению поверхностного натяжения (Рис. 8). Стадию диффузии ионов аммиаката меди к межфазной поверхности можно рассматривать как *первую фазу* процесса. В силу неоднородности распределения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ на поверхности воздух-вода возникает течение Марангони. Течение Марангони направлено из области пониженного поверхностного натяжения в направлении его увеличения, то есть в радиальном направлении от места расположения частицы меди. Этот поток увлекает

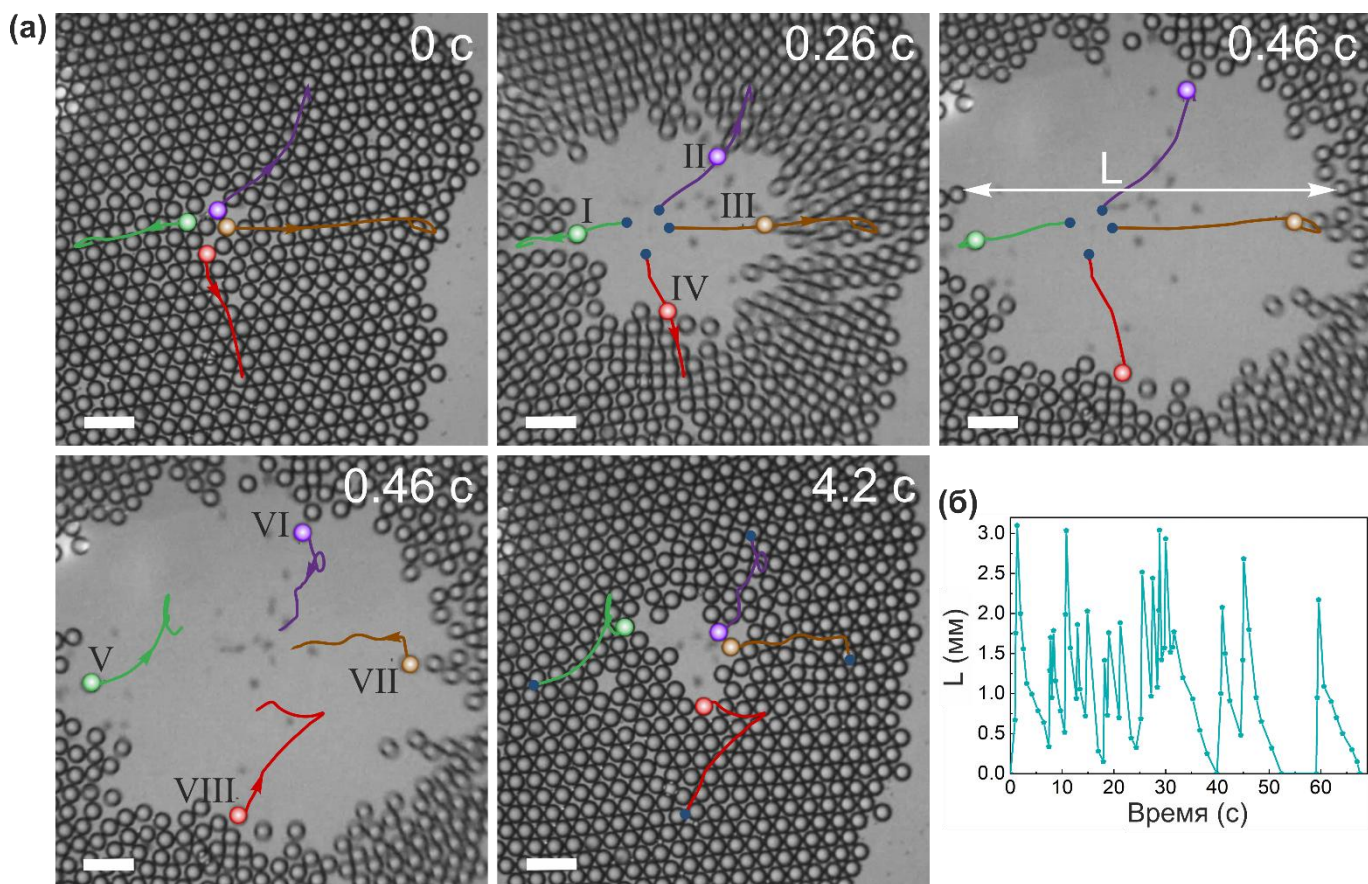


Рис. 7 – (а) Последовательность фотографий, демонстрирующая процесс расширения и схлопывания “трещины” в кристалле. Время отсчитывается с момента начала расширения “трещины” в кристалле. Номера I - IV на линиях тока соответствуют стадии расширения “трещины”. Номера V - VIII на линиях тока соответствуют стадии схлопывания “трещины”. Масштабные элементы 200 мкм.; (б) Зависимость ширины “трещины” в кристалле от времени.

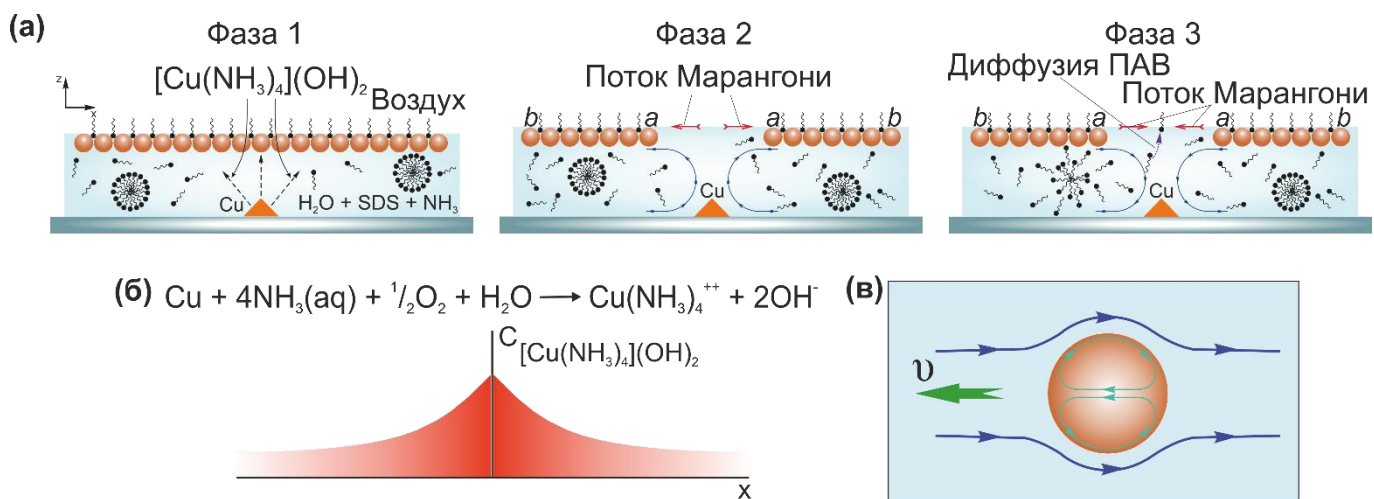


Рис. 8 – (а) Схема, изображающая различные фазы осциллирующего движения каплей в эмульсии; (б) Качественный график, изображающий распределение концентрации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ на межфазной

поверхности воздух-вода. Начало координат соответствует области, где располагается частица меди; (в) Движение капли под действием течения Марангони на межфазной поверхности масло-вода.

капли октана, в результате чего в коллоидном кристалле формируется “трещина”. При движении капель в пленке жидкости возникает конвективный поток, который способствует перемешиванию и, как следствие, уменьшению концентрации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ в области, где располагаются частицы меди. Данный процесс составляет *вторую фазу* колебательного движения капель в эмульсии. В процессе образования “трещины” в кристалле межфазная поверхность воздух-вода в области *aa* эмульсии растягивается, что приводит к уменьшению концентрации стабилизатора на межфазной поверхности (адсорбция) по сравнению с равновесным значением. В области *aa* концентрация стабилизатора будет отличаться от равновесного значения. В силу того, что на периферии “трещины” поверхностное натяжение оказывается ниже, чем в ее центральной области, на межфазной поверхности воздух-вода возникает течение Марангони, которое теперь уже направлено к центру “трещины”. Течение Марангони на межфазной поверхности воздух-вода увлекает капли октана, что приводит к схлопыванию “трещины”. Это заключительная *фаза 3* в процессе колебательного движения капель. По окончании этой стадии восстанавливается равновесное значение концентрации стабилизатора на межфазной поверхности воздух-вода в той области, где ранее была трещина. Далее процесс снова повторяется. В пятой главе диссертации анализируется осциллирующее движение капель в эмульсии при протекании в ней химических реакций между неподвижными частицами меди и аммиаком. Движение капель октана в эмульсии октан-в-воде связано с возникновением течения Марангони на межфазной поверхности.

В **заключении** приведены основные результаты диссертационной работы и сделаны общие выводы, а именно:

1. Движение капель в эмульсии обусловлено асимметричным распределением активирующего агента на межфазной поверхности, движущейся капли, что приводит к возникновению течения Марангони. В эмульсии состоящей

из смеси активных и пассивных капель возможно спонтанное образование кластеров из капель. Если диаметр активных капель оказывается меньше или сопоставимым с диаметром пассивных капель, то в эмульсии наблюдается прямолинейное движение таких кластеров. При обратном соотношении диаметров капель агломераты демонстрируют вращательное движение в эмульсии.

2. Если скорость движения капель превышает некоторый критический уровень, то в активной эмульсии возможно формирование вихревых структур. При уменьшении размера вихрей они теряют свою устойчивость, что выражается в периодической смене направления их вращения.

3. В активной эмульсии, состоящей из монодисперсных капель возможен рост кристалла. Скорость роста кристалла в зависимости от скорости движения капель имеет максимум. Скорость роста кристалла определяется конкуренцией между процессами присоединения и отрыва капель от поверхности кристалла.

4. Для перемещения капель в эмульсии масло-в-воде могут использоваться магнитные наночастицы, которые диспергированы в сплошной фазе эмульсии. Гидрофильные частицы не адсорбируются на поверхности капель, а приводят в движение сплошную фазу эмульсии в неоднородном магнитном поле. При этом все капли в эмульсии движутся с близкими скоростями. Гидрофобные наночастицы, напротив, адсорбируются на поверхности капель, что приводит к большому разбросу скоростей движущихся капель.

5. В химически реагирующей эмульсии, возможно возникновение возвратно-поступательного движения капель. Природа возникновения возвратно-поступательного движения обусловлена сменой направления течения Марангони на межфазной поверхности эмульсии воздух-вода. Установлено, что если плотность капель в эмульсии окажется ниже некоторого критического значения, то осциллирующее движение капель вырождается.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Kichatov B., Korshunov A., Sudakov V., Petrov O., Gubernov V., Korshunova E., Kolobov A., and Kiverin A. Magnetic Nanomotors in Emulsions for Locomotion of Microdroplets // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2022. – V. 14. – P. 10976–10986.
2. Kichatov B., Korshunov A., Sudakov V., Gubernov V., Golubkov A., Kiverin A. Superfast Active Droplets as Micromotors for Locomotion of Passive Droplets and Intensification of Mixing // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021. – V. 13. – P. 38877-38885.
3. Kichatov B., Korshunov A., Sudakov V., Gubernov V., Golubkov A., and Kiverin A. Self-Organization of Active Droplets into Vortex-like Structures // Langmuir – 2021. – V. 37. – P. 9892–9900.
4. Kichatov B., Korshunov A., Sudakov V., Yakovenko I., Kiverin A. Crystallization of active emulsion // Langmuir – 2021. – V. 37(18). – P. 5691-5698.
5. Kichatov B., Korshunov A., Sudakov V., Gubernov V., Kolobov A., Korshunova E., and Kiverin A. Oscillating Motion of Oil Droplets in the Emulsion Near the Air–Water Interface // J. Phys. Chem. B. – 2021. – V. 125(36). – P. 10373–10382.
6. Kichatov B., Korshunov A., Sudakov V., Kolobov A., Gubernov V., Golubkov A., and Kiverin A. Kinetics of cluster formation in active suspension: Coarsening regime // J. Chem. Phys. – 2020. – V. 153. – P. 084902.

Судаков Владимир Сергеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДВИЖЕНИЯ КАПЕЛЬ И КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В АКТИВНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Автореферат

Подписано в печать _____

Печать офсетная

Тираж 100 экз.

Уч.-изд.л.

Заказ № _____

Формат 60x84/16

Усл.-печ. л.

Бесплатно

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13, стр. 2.