

UDC 69.001.5

**KUDRYAVTSEV Pavel Gennadievich**, D.Sc., Professor of HIT (Israel), Academician of International Academy of Sciences for Ecology and Human Safety and Russian Academy of Natural Sciences, author of more than 150 publications including «Nanomaterials based on soluble silicates» (in cooperation with O.Figovsky) and 30 inventions; 52 Golomb Street, POB 305 Holon 5810201, Израиль, 23100, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

**FIGOVSKY Oleg Lvovich**, Full Member of European Academy of Sciences, Foreign Member of REA and RAASN, Editor-in-Chief of Journals SITA (Israel), OCJ and ICMS (USA), Director R&D of INRC Polymate (Israel) and Nanotech Industries, Inc. (USA); Chairman of the UNESCO chair «Green Chemistry»; President of Israel Association of Inventors; Laureate of the Golden Angel Prize, Polymate INRC; P.O.Box 73, Migdal Ha'Emeq, Израиль, 10550, e-mail: figovsky@gmail.com

---

## QUASI-HOMOGENOUS APPROXIMATION FOR DESCRIPTION OF THE PROPERTIES OF DISPERSED SYSTEMS. THE BASIC APPROACHES TO MODEL HARDENING PROCESSES IN NANODISPERSED SILICA SYSTEMS.

### PART III. PENETRATION OF ENERGY BARRIERS

---

The paper deals with possibilities to use quasi-homogenous approximation for discription of properties of dispersed systems. The authors applied statistical polymer method based on consideration of average structures of all possible macromolecules of the same weight. The equiations which allow evaluating many additive parameters of macromolecules and the systems with them were deduced. Statistical polymer method makes it possible to model branched, cross-linked macromolecules and the systems with them which are in equilibrium or non-equilibrium state. Fractal analysis of statistical polymer allows modeling different types of random fractal and other objects examined with the mehods of fractal theory. The method of fractal polymer can be also applied not only to polymers but also to composites, gels, associates in polar liquids and other packaged systems. There is also a description of the states of colloid solutions of silica oxide from the point of view of statistical physics. This approach is based on the idea that colloid solution of silica dioxide – sol of silica dioxide – consists of enormous number of interacting particles which are always in move. The paper is devoted to the research of ideal system of colliding but not interacting particles of sol. The analysis of behavior of silica sol was performed according to distribution Maxwell-Boltzmann and free path length was calculated. Using this data the number of the particles which can overcome the potential barrier in collision was calculated. To model kinetics of sol-gel transition different approaches were studied.

**Key words:** quasi-homogenous approximation, dispersed systems, statistic polymer method, formation of crosslinkings, fractal method, colloid solution, silica, sol-gel transition, free path length.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36)



**MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER**

```
<a rel=»license» href=»http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/»><img alt=»Лицензия Creative Commons»
style=»border-width:0» src=»https://i.creativecommons.org/1/by/4.0/88x31.png» /></a><br />Произведение
«<span xmlns:dct=»http://purl.org/dc/terms/» href=»http://purl.org/dc/dcmitype/Text» property=»dct:title»
rel=»dct:type»>Quasi-homogenous approximation for description of the properties of dispersed systems. The basic approaches
to model hardening processes in nanodispersed silica systems</span>> созданное автором по имени <a xmlns:cc=»http://
creativecommons.org/ns#» href=»http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-3-2015/» property=»cc:attributionName» rel
=»cc:attributionURL»>Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.</a>, публикуется на условиях <a rel=»license» href=»http://
creativecommons.org/licenses/by/4.0/»>лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</
a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct=»http://purl.org/dc/terms/» href=»DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-
8545-2015-7-3-15-36.» rel=»dct:source»>DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36.</a>.<br />Разрешения,
выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc=»http://creativecommons.org/ns#»
href=»figovsky@gmail.com» rel=»cc:morePermissions»>figovsky@gmail.com</a>.
```

**References:**

1. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Nanomaterials based on soluble silicates, ISBN 978-3-659-63556-4, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p.
2. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Nanomaterialy na osnove rastvorimyh silikatov [Nanomaterials based on soluble silicates], ISBN 978-3-659-58361-2, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 155 p. (In Russian).
3. *Lao L., Orsinger E.* Hyperbolic and fractional hyperbolic Brownian motion, *Stochastics: An International Journal of Probability and Stochastic Processes*, p. 505–522, 2007.
4. *Joulnet R.* Fraktal'nye agregaty [Fractal aggregates], *Uspekhi Fizicheskikh Nauk [Advances in Physical Sciences]*. 1989. Vol. 157, № 2, pp. 339 – 357. (In Russian).
5. *Smirnov B.M.* Svoystva fraktal'nogo agregata [Properties of a fractal aggregate]. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk [Advances in Physical Sciences]*. 1989. Vol. 157, № 2, pp. 357 – 360.
6. *Mikhailov A.S., Loskutov A.Yu.* Chaos and Noise. Springer, Berlin, 1996.
7. *Li T., Raizen M.G.* Brownian motion at short time scales, *Ann. Phys. (Berlin)*, Vol. 525, No. 4, pp. 281–295, (2013), DOI: 10.1002/andp.201200232
8. *Olivi-Tran N., Botet R., Cabane B.* Monte Carlo simulations of colloidal dispersions under shear *Phys. Rev. (1998)*, E 57, 2,1997, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.57.1997>
9. *Butler S., Harrowell P.* The shear induced disordering transition in a colloidal crystal: Nonequilibrium Brownian dynamic simulations *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, 10, p. 4653 (1995); <http://dx.doi.org/10.1063/1.470653>.
10. *Butler S., Harrowell P.* Shear induced ordering in simulations of colloidal suspensions: Oscillatory shear and computational artefacts, *J. Chem. Phys.* 105, 605 (1996); <http://dx.doi.org/10.1063/1.471894>.
11. *Lutsko, J.F.* Molecular Chaos, Pair Correlations, and Shear-Induced Ordering of Hard Spheres, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, 11, pp. 2225-2228, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.2225, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.2225>
12. *Rastogi S.R., Wagner N.J., Lustig S.R.* Rheology, self-diffusion, and microstructure of charged colloids under simple shear by massively parallel nonequilibrium Brownian dynamics, *J. Chem. Phys.*, Vol. 104, 22, p. 9234 (1996); <http://dx.doi.org/10.1063/1.47161>.
13. *Boek E. S., Coveney P.V., Lekkerkerker, H.N.W., Van der Schoot P.* Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics, *Phys. Rev. E*,



- Vol. 55, 3, pp. 3124–3133, 1997, doi: 10.1103/PhysRevE.55.3124, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.55.3124>
14. *Tang S., Evans G.T., Mason C.P., Allen M.P.J.* Chem Phys 102:3194, 1995.
  15. *Edwards D.A., Brenner H., Wasaa D.T.* Interfacial Transport Processes and Rheology, Butterworth-Heinemann, Newton, MA, 1991.
  16. *Rosner D.E.* Transport Processes in Chemically Reacting Flow Systems, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Newton, MA, USA, 1990.
  17. *Adachi Y., Kusaka Y., Kobayashi A.* Transient behavior of adsorbing/adsorbed polyelectrolytes on the surface of colloidal particles studied by means of trajectory analysis of Brownian motion, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 376, 1–3, 20, 2011, pp. 9–13, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.11.004.
  18. *Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A.* Particle Deposition and Aggregation. Measurement, Modelling and Simulation. ISBN 0-7506-7024-X, Butterworth-Heinemann, 1998, 441 p.
  19. *Morachevskij A.P.* Fizicheskaja himija – poverhnostnye javlenija i dispersnye sistemy [Physical chemistry – surface phenomena and dispersed systems], Saint-Petersburg, 2011. (In Russian).
  20. *Schmidt M.* Simulations of Systems with Colloidal Particles, in: Simulations of Systems with Colloidal Particles, ISBN: 0-8247-0323-5, edited by Borowko M., New York, Basel, Marcel Dekker, inc., 2000, pp. 745–773.
  21. *Gontar V.* New theoretical approach for physicochemical reactions dynamics with chaotic behaviour. In Chaos in Chemistry and Biochemistry, World Scientific, London, 1993, pp. 225–247.
  22. *Romm F., Karchevsky V., Figovsky O.* Combined monte carlo/thermodynamic model of formation of microporous aggregate structure like silica from quaternary ammonium silicate solutions. Journal of Surfactants and Detergents (IF 1.515), 2000. Vol. 3, 4, pp.475–481. Springer. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3919%2820020101%2911:1%3C93::AID-MATS93%3E3.0.CO;2-F/abstract>.

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Quasi-homogenous approximation for description of the properties of dispersed systems. The basic approaches to model hardening processes in nanodispersed silica systems. Part III. Penetration of energy barriers. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 3, pp. 15–36. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36).

**Contact information**

**Figovsky O.**  
**figovsky@gmail.com**



УДК 69.001.5

**КУДРЯВЦЕВ Павел Геннадьевич**, профессор, D.Sc. Холонский технологический институт (Израиль), академик МАНЭБ и РАЕН, автор 150 научных работ, в том числе «Наноматериалы на основе растворимых силикатов» (в соавторстве с О. Фиговским), имеет более 30 изобретений; 52 Golomb Street, POB 305 Holon 5810201, Израиль, 23100, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

**ФИГОВСКИЙ Олег Львович**, действительный член Европейской академии наук, иностранный член РИА и РААСН, главный редактор журналов SITA, ОСЖ и RPCS, директор компании «Nanotech Industries, Inc.», Калифорния, США, директор Международного нанотехнологического исследовательского центра «Polymate» (Израиль), зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зелёная химия», президент Израильской ассоциации изобретателей, лауреат Golden Angel Prize, Polymate INRC; P.O.Box 73, Migdal Ha'Emeq, Израиль, 10550, e-mail: figovsky@gmail.com

---

## КВАЗИГОМОГЕННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ.

### ЧАСТЬ III. ПРЕОДОЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

---

В этой статье мы рассматривали возможности применения квазигомогенного приближения для описания свойств дисперсных систем. Мы использовали статистический полимерный метод на основе рассмотрения усредненных структур всех возможных макромолекул одинакового веса. Выведены уравнения, позволяющие оценить многие аддитивные параметры макромолекул и содержащих их систем. Статистический полимерный метод позволяет моделировать разветвленные, сшитые макромолекулы и содержащие их системы, находящиеся в состоянии равновесия или в неравновесном состоянии. Фрактальное рассмотрение статистического полимера позволяет моделировать различные виды случайного фрактала и других объектов, изучаемых методами фрактальной теории. Способ статистического полимера применим не только к полимерам, но также и к композитам, гелям, ассоциатам в полярных жидкостях и другим агрегативным системам. В данной работе было описано состояние коллоидных растворов оксида кремния с точки зрения статистической физики. Такой подход основан на идее, состоящей в том, что коллоидный раствор диоксида кремния – золь диоксида кремния – состоит из очень большого числа взаимодействующих друг с другом частиц, находя-



щихся в непрерывном движении. Она посвящена изучению идеализированной системы сталкивающихся, но не взаимодействующих частиц золя. Был проведен анализ поведения золя кремнезема с точки зрения распределения Максвелла-Больцмана, и была рассчитана средняя длина свободного пробега коллоидных частиц. На основании этих данных было рассчитано количество частиц, способных преодолеть потенциальный барьер при столкновении. Для моделирования кинетики золь-гель перехода были рассмотрены различные подходы.

**Ключевые слова:** квазигомогенное приближение, дисперсные системы, статистический полимерный метод, образование сшивок, фрактальный метод, коллоидный раствор, кремнезоль, золь-гель переход, длина свободного пробега.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36)

## 8. Средняя длина свободного пробега коллоидной частицы

Хаотичное или броуновское движение частиц кремнезоля является прямым результатом столкновений между частицами золя и молекулами жидкости, окружающей их. Траектории частицы золя, осуществляющей броуновское движение, в обычных временных масштабах экспериментальных промежутков времени имеет автомодельный, фрактальный характер [1–3]. То есть если какая-либо часть данной броуновской траектории увеличивается (т.е. интервал времени уменьшается), увеличенная траектория будет выглядеть качественно похоже на траекторию, полученную за другой промежуток времени [4–6]. Таким образом, траектория движения броуновской частицы не является математически гладкой кривой, и кажущаяся скорость частицы золя, полученная из этой траектории, представляют истинную, физически хорошо определенную скорость частицы. По этой причине для описания движения броуновской частицы обычно используются статистические среднеквадратичные смещения [7, 20].

Проведенные ранее исследования показали, что при низких долях заполнения объема в системах, находящихся в процессе броуновского движения, имеет место ньютоновский режим (как в обычной жидкости) [8]. При высоких объемных долях заполнения наблюдается слой скольжения [8]. Были обнаружены переходы упорядочения [9] и раз-



упорядочения [10]. Исследован сдвиг, индуцирующий упорядочение твердых сфер [11]. Было исследовано движение заряженных коллоидных частиц при массовом параллельном неравновесном броуновском движении [12]. Было исследовано использование методов динамики диссипативных частиц для моделирования реологии системы, состоящей из частиц различной формы, например, сфер, стержней, дисков [13], а также вязкости при сдвиге твердых эллипсоидов [14].

Если частица переживает броуновское движение, заданное достаточно долго, это будет зигзаг взад и вперед, и, в конце концов, она посетит каждую точку в пространстве, удерживающую частицу. При этом соблюдается строгая эргодичность движения броуновских частиц, и она является основной причиной спонтанного выравнивания концентрации частиц, это явление известно как диффузия. Следует отметить то, что хоть и частица золь с равной вероятностью будет двигаться вперед и назад, этот факт, однако, не вступает в противоречие с тенденцией частицы отойти от своей первоначальной позиции в течение времени [15]. То есть в коллоидном растворе происходит его постоянное перемешивание.

Во многих случаях коллоидные частицы можно рассматривать как сферы. Поэтому движение сферы представляет фундаментальный интерес для коллоидных систем. Тем не менее, следует подчеркнуть, что, хотя коллоидные частицы можно рассматривать как сферы, движения сферической коллоидной частицы могут весьма отличаться от движения «обычной» сферы из-за влияния двойного электрического слоя, окружающего коллоидные частицы. Следовательно, необходимо различать твердые сферы и мягкие сферы. Твердые сферы представляют собой электрически нейтральные частицы, а мягкие сферы – это электрически заряженные частицы. Кроме того, наличие большой твердой стенки или других типов поверхностей также будет вносить значительный вклад в замедление частиц, движущихся рядом [7, 16, 22].

Коллоидные частицы в растворе находятся в непрерывном движении. Рассмотрим в первом приближении модель движения коллоидной частицы в приближении идеального газа. Считаем, что растворитель представляет собой некоторый континуум, не оказывающий воздействия на характер взаимодействия частиц между собой. Частицы представим в виде маленьких сплошных упругих шаров диаметра  $d$ , при соударении которых не происходит взаимодействия. Всю систему также представим в виде бесконечно большого сосуда, стенки которого не ока-



зывают влияния на поведение коллоидных частиц в системе. Все частицы системы имеют одинаковый размер [1, 2, 17].

Каждая частица движется прямолинейно и равномерно до тех пор, пока не столкнется с какой-нибудь другой частицей. В результате столкновения частица резко меняет направление своего движения, после чего опять движется прямолинейно с постоянной скоростью до следующего столкновения. Для оценки порядка величины такого движения оно может быть смоделировано серией независимых случайных блужданий, где каждый шаг описывается классической механикой (например, вторым закона Ньютона и законом Стокса) [18, 21].

При помощи этой модели вычислим среднее время между двумя последовательными соударениями одной произвольно выбранной частицы с другими частицами коллоидного раствора. Столкновение выделенной частицы с другой частицей произойдет только в том случае, если центр последней окажется в момент сближения этих частиц на расстоянии от линии движения первой частицы меньше, чем диаметр  $d$  частицы (см. рис. III.1). Поэтому центры всех частиц, встречающихся на линии траектории выделенной частицы за некоторое время  $\Delta t$  и вынуждающих ее изменить направление своего движения, оказываются в подходящий момент времени внутри цилиндра радиуса  $\lambda$ , осью которого служит траектория рассматриваемой частицы. Разумеется, эта модель имеет смысл только в том случае, когда средняя длина  $\lambda$  свободного пробега частицы много больше, чем ее диаметр:  $\lambda \gg d$ .

Так как частицы, с которыми сталкивается выделенная частица, не являются неподвижными, в качестве средней скорости частицы следует взять среднюю скорость ее движения относительно других частиц, а не относительно стенок сосуда. Относительная скорость есть разность скоростей двух частиц:

$$\vec{v}_{отн} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2. \quad (\text{III.1})$$

Возведем это равенство в квадрат:

$$v_{отн}^2 = v_1^2 - 2\vec{v}_1\vec{v}_2 + v_2^2. \quad (\text{III.2})$$

Поскольку среднее значение суммы равно сумме средних значений слагаемых величин, то будем иметь



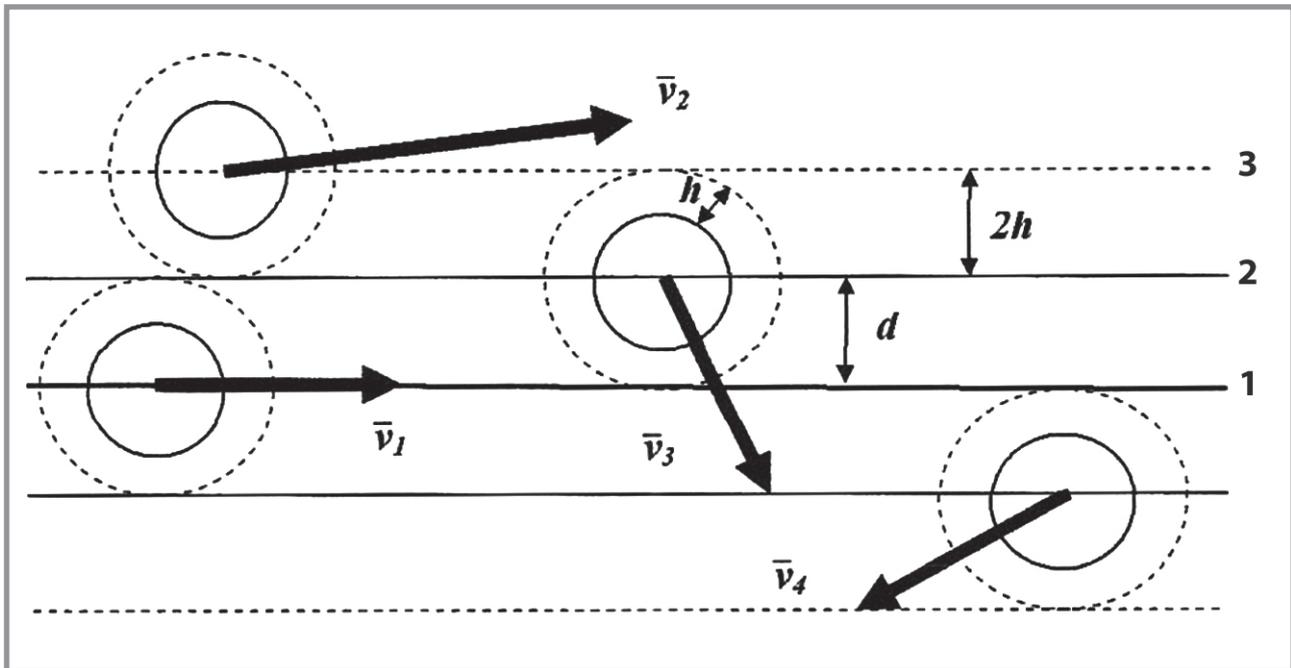


Рис. III.1. Столкновение частиц в золе:

1 – траектория движения выбранной частицы; 2 – граница объема пространства, в котором все находящиеся частицы должны столкнуться с выбранной частицей; 3 – граница объема пространства, в котором все находящиеся частицы столкнутся с выбранной частицей, если они окружены двойным электрическим слоем;  $d$  – диаметр частицы;  $h$  – положение максимума потенциального барьера, созданного двойным электрическим слоем вокруг частицы золя

$$\overrightarrow{v_{отн.ср}^2} = \overrightarrow{v_{1ср}^2} - 2\overrightarrow{v_{1ср}}\overrightarrow{v_{2ср}} + \overrightarrow{v_{2ср}^2}. \quad (\text{III.3})$$

Поскольку в этом приближении мы приняли, что распределение по размерам частиц носит унимодальный характер, и среднее значение скорости для всех частиц одинаково:

$$\overrightarrow{v_{1ср}^2} = \overrightarrow{v_{2ср}^2} = \overrightarrow{v_{ср}^2}. \quad (\text{III.4})$$

Скорости  $\overrightarrow{v_1}$  и  $\overrightarrow{v_2}$  двух частиц являются статистически независимыми случайными величинами, поэтому будем иметь:

$$v_{отн.ср.}^2 = 2v_{ср.}^2. \quad (\text{III.5})$$

Поэтому в качестве средней скорости относительного движения частиц можно взять среднеквадратичную скорость частиц:

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle. \quad (\text{III.6})$$

За время  $\Delta t$  рассматриваемая частица пройдет путь

$$l = \langle v_{\text{отн}} \rangle \Delta t. \quad (\text{III.7})$$

На этом пути она сталкивается со всеми частицами, оказавшимися внутри цилиндра. Число этих частиц равно произведению счетной концентрации частиц  $n$  на объем цилиндра, т.е.  $n\pi d^2 l$  или  $n\sigma l$ , где величина

$$\sigma = \pi d^2 \quad (\text{III.8})$$

называется эффективным сечением частицы. Среднее время между двумя последними столкновениями выделенной частицы с другими частицами найдем, разделив время  $\Delta t$  на число столкновений:

$$\tau = \frac{\Delta t}{n\sigma l}. \quad (\text{III.9})$$

После преобразований перейдем к формуле

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma \langle v \rangle n}. \quad (\text{III.10})$$

Величина  $\nu$ , обратная времени  $\tau$ , представляет собой среднее число столкновений одной из частиц коллоидного раствора с другими частицами за единицу времени:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\sigma \langle v \rangle n. \quad (\text{III.11})$$

Средняя длина  $\lambda$  свободного пробега частицы равна произведению средней скорости на среднее время между столкновениями:

$$\lambda = \langle v \rangle \tau, \quad (\text{III.12})$$

отсюда найдем, что



$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}. \quad (\text{III.13})$$

Учитывая выражение для эффективного сечения частицы, получим:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (\text{III.14})$$

Произведем оценку средней скорости теплового движения и длины свободного пробега частиц:  $n = m/m_{\text{ч}}$  – частичная концентрация коллоидных частиц [ $1/\text{м}^3$ ];  $m$  – массовая концентрация коллоидного раствора [ $\text{кг}/\text{м}^3$ ];  $m_{\text{ч}} = \rho V_{\text{ч}}$  – масса коллоидной частицы [ $\text{кг}$ ];  $\rho$  – плотность вещества коллоидной частицы [ $\text{кг}/\text{м}^3$ ];  $V_{\text{ч}} = \pi d^3/6$  – объем коллоидной частицы [ $\text{м}^3$ ]. Отсюда масса коллоидной частицы равна:

$$m_{\text{ч}} = \frac{\rho \pi d^3}{6}. \quad (\text{III.15})$$

Соответственно частичная концентрация составит:

$$n = \frac{6m}{\rho \pi d^3}. \quad (\text{III.16})$$

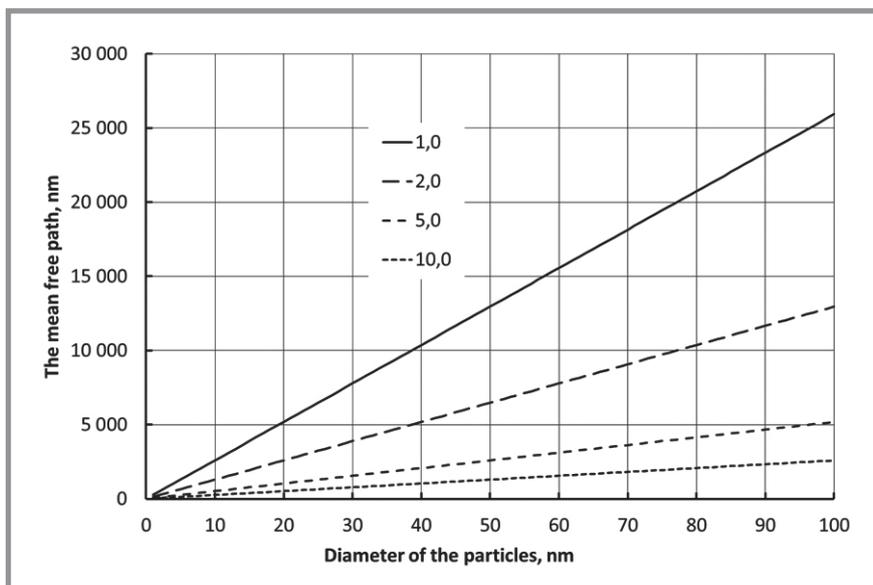
Отсюда итоговая формула для длины свободного пробега коллоидной частицы примет вид:

$$\lambda = \frac{\rho d}{6\sqrt{2}m}. \quad (\text{III.17})$$

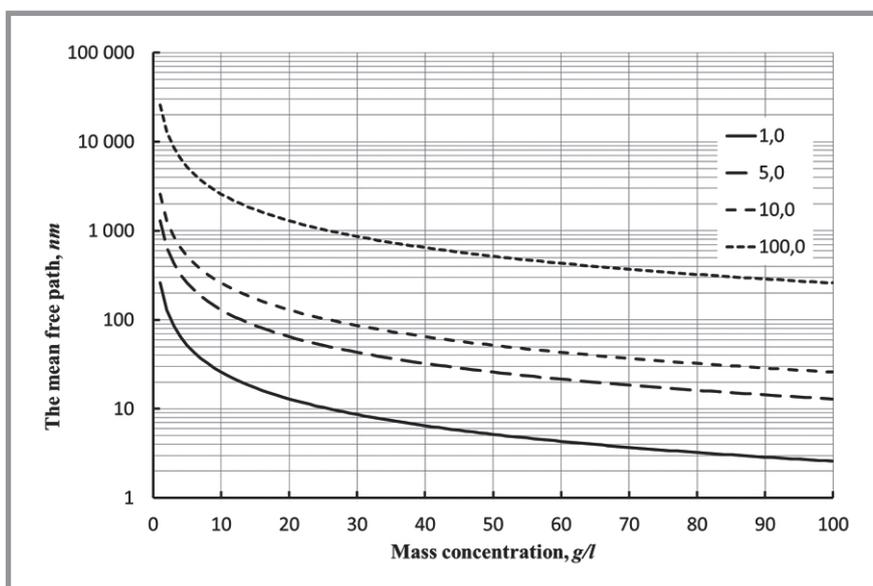
Из этой формулы видно, что при фиксированной массовой концентрации коллоидного раствора длина свободного пробега коллоидной частицы будет расти пропорционально ее диаметру, так как при этом уменьшается их частичная концентрация. При фиксированном размере частиц длина их свободного пробега будет уменьшаться обратно пропорционально массовой концентрации коллоидного раствора. Результаты проведенных расчетов представлены на рис. III.1 и III.2.

Полученные результаты показывают, что в области малых концентраций золей, до  $10 \text{ г}/\text{л}$ , происходит резкое снижение длины свободного пробега частиц золя. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к плавному снижению этой величины.





**Рис. III.1. Результаты расчета длины свободного пробега частиц кремнезоля в зависимости от их диаметра при различной массовой концентрации: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 (г/л)**



**Рис. III.2. Результаты расчета длины свободного пробега частиц кремнезоля в зависимости от его массовой концентрации для частиц различного диаметра: 1,0; 5,0; 10,0; 100,0 (нм)**

Учитывая, что средние скорости коллоидных частиц имеют распределение Максвелла, то среднеквадратичная скорость коллоидных частиц составит:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_c}}, \quad (\text{III.18})$$

где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура. Учитывая формулу для массы коллоидной частицы, получим:

$$\langle v \rangle = 3 \sqrt{\frac{2kT}{\rho \pi d^3}}. \quad (\text{III.19})$$

Результаты расчетов средней скорости движения частиц кремнезоля представлены на рис. III.3 и III.4.

Теперь можно легко найти среднюю частоту столкновений коллоидной частицы с другими частицами:

$$v = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} = \frac{36\pi}{\rho d} \sqrt{\frac{kT}{\rho \pi d^3}}. \quad (\text{III.20})$$

Результаты расчетов частоты столкновений частиц кремнезоля в зависимости от размеров частиц и массовой концентрации кремнезоля представлены на рис. III.5 и III.6.

Рассмотрим более сложную модель, где частицы представляют собой не упругие шары, а имеют вокруг себя двойной электрический слой и подчиняются действию теории ДЛФО. В этом случае толщина двойного электрического слоя будет составлять некую величину  $h$ . Эта величина соответствует положению максимума потенциального барьера в рамках теории ДЛФО [18,19]. Отсюда изменится величина эффективного сечения частицы (уравнение (III.8)), и, соответственно, составит величину:

$$\sigma = \pi(d + 2h)^2. \quad (\text{III.21})$$

Отсюда уравнение (III.14) для средней длины  $\lambda$  свободного пробега частицы преобразуется к виду:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(d + 2h)^2 n} = \frac{\rho d^3}{6\sqrt{2}(d + 2h)^2 m}. \quad (\text{III.22})$$



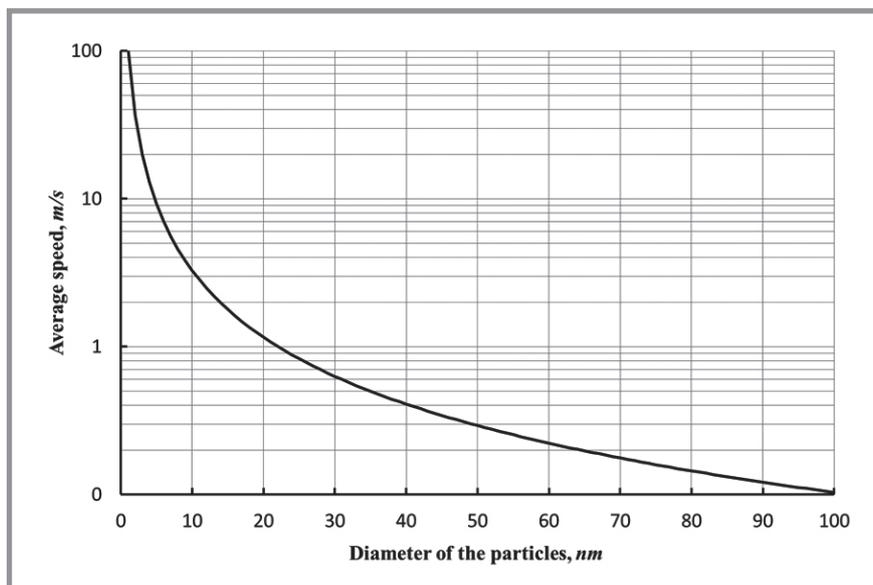


Рис. III.3. Результаты расчетов средней скорости движения частиц кремнезоля

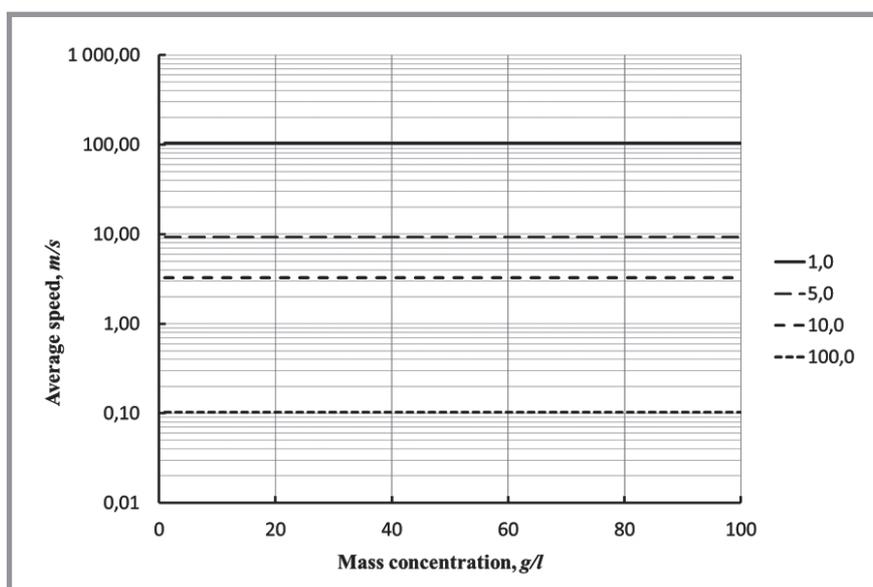
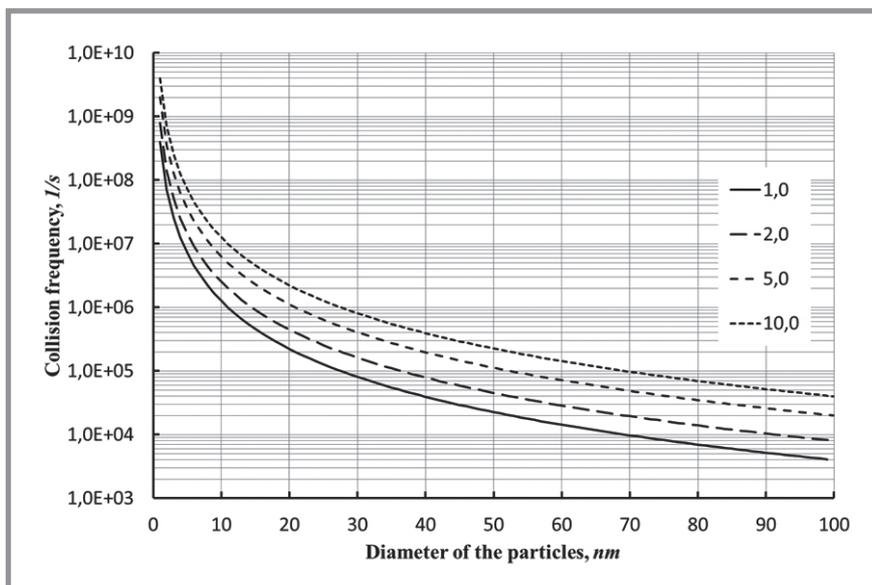
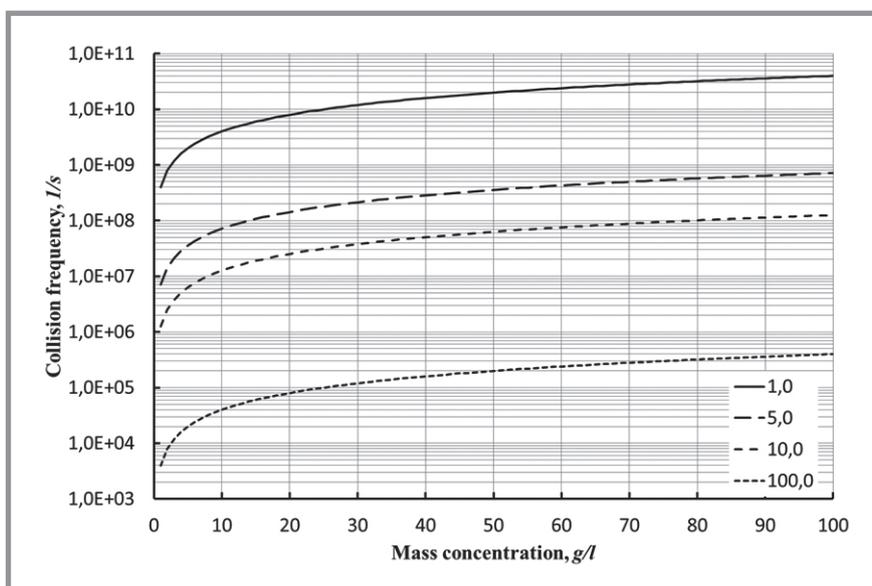


Рис. III.4. Результаты расчетов влияния массовой концентрации на величину средней скорости движения частиц кремнезоля для частиц различного диаметра: 1,0; 5,0; 10,0; 100,0 (нм)

Теперь, учитывая уравнение (III.22), можно легко найти среднюю частоту столкновений коллоидной частицы с другими частицами с учетом теории ДЛФО. Для упрощения вывода соответствующих уравнений



**Рис. III.5. Результаты расчета частоты столкновений частиц кремнезоля в зависимости от их диаметра при различной массовой концентрации: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 (г/л)**



**Рис. III.6. Результаты расчетов влияния массовой концентрации на величину частоты столкновений частиц кремнезоля для частиц различного диаметра: 1,0; 5,0; 10,0; 100,0 (нм)**

предположим, что двойной электрический слой не изменяет массу частицы как таковую:

$$v = \frac{36(d + 2h)^2 m \sqrt{kT}}{\rho d^3 \sqrt{\rho \pi d^3}} \quad (\text{III.23})$$

Отсюда, если выразить толщину двойного электрического слоя, через доли от диаметра частиц:

$$\alpha = \frac{h}{d}. \quad (\text{III.24})$$

Получим относительное изменение длины свободного пробега для частиц золя в зависимости от относительной толщины двойного электрического слоя:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{(1 - 2\alpha)^2}, \quad (\text{III.25})$$

где  $\lambda_0$  – длина свободного пробега для частиц без двойного электрического слоя, в соответствии с формулой (III.17).

Отсюда также следует уравнение для относительного изменения частоты соударений частиц золя, в зависимости от относительной толщины двойного электрического слоя:

$$\frac{v}{v_0} = (1 - 2\alpha)^2 = \beta, \quad (\text{III.26})$$

где  $\lambda_0$  – частота соударений для частиц без двойного электрического слоя, в соответствии с формулой (III.20). Соответственно, получается:

$$\beta = \frac{v}{v_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda}. \quad (\text{III.27})$$

Полученная зависимость представлена на рис. III.7.

## 9. Расчет количества частиц, способных преодолеть потенциальный барьер при столкновении

Для преодоления потенциального барьера кинетическая энергия частицы должна быть выше или равна величине потенциального барьера  $E \geq E_{akt}$ . Соответственно, получим:



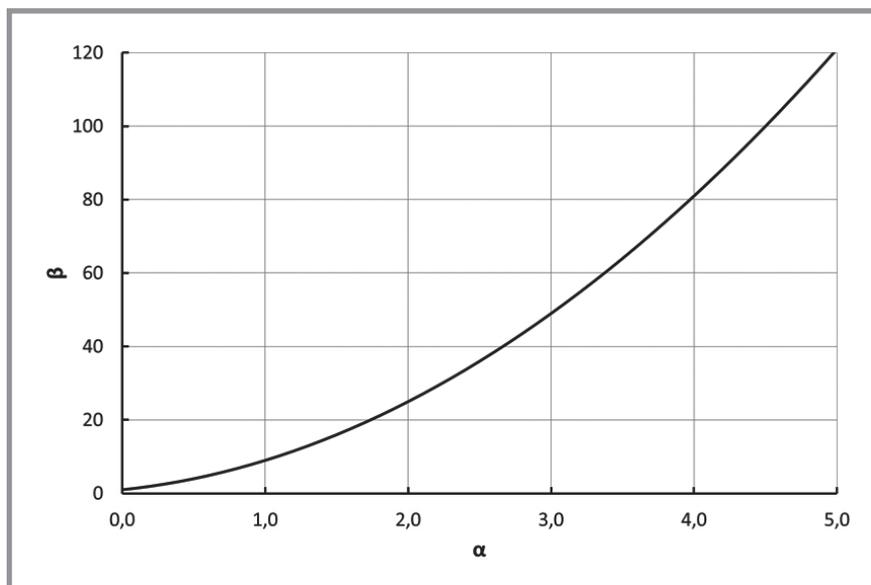


Рис. III.7. Зависимость параметра  $\beta$ , описывающего относительные изменения частоты соударений и длины свободного пробега для частиц кремнезоля, в зависимости от относительной толщины двойного электрического слоя ( $\alpha$ )

$$E_{akt} = \frac{m_p v_0^2}{2} = \frac{\rho \pi d^3 v_0^2}{12}, \quad (\text{III.28})$$

где  $v_0$  – минимальная скорость частицы, при которой она может преодолеть потенциальный барьер. Отсюда получаем:

$$v_0 = \sqrt{\frac{12E_{akt}}{\rho \pi d^3}}. \quad (\text{III.29})$$

Функция распределения Максвелла для скоростей частиц имеет вид:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp(-\alpha v^2), \quad (\text{III.30})$$

где  $\alpha = \frac{m_p}{2kT} = \frac{\rho \pi d^3}{12kT}$  – параметр функции распределения Максвелла.

Исходя из уравнения (III.30), в соответствии с (II.47), получим долю частиц из общего их количества, которые способны преодолеть потенциальный барьер:



$$\frac{C_n(v > v_0)}{C_{n0}} = \int_{v_0}^{\infty} F(v) dv. \quad (\text{III.31})$$

Подставляя в уравнение (III.31) функцию (III.30) и интегрируя, получим следующее выражение:

$$\frac{C_n(v > v_0)}{C_{n0}} = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{\frac{3}{2}}} + \frac{v_0}{2\alpha} \exp(-\alpha v_0^2) - \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{\frac{3}{2}}} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha} v_0) \right) = . \quad (\text{III.32})$$

Анализ полученного уравнения представлен на рис. III.8.

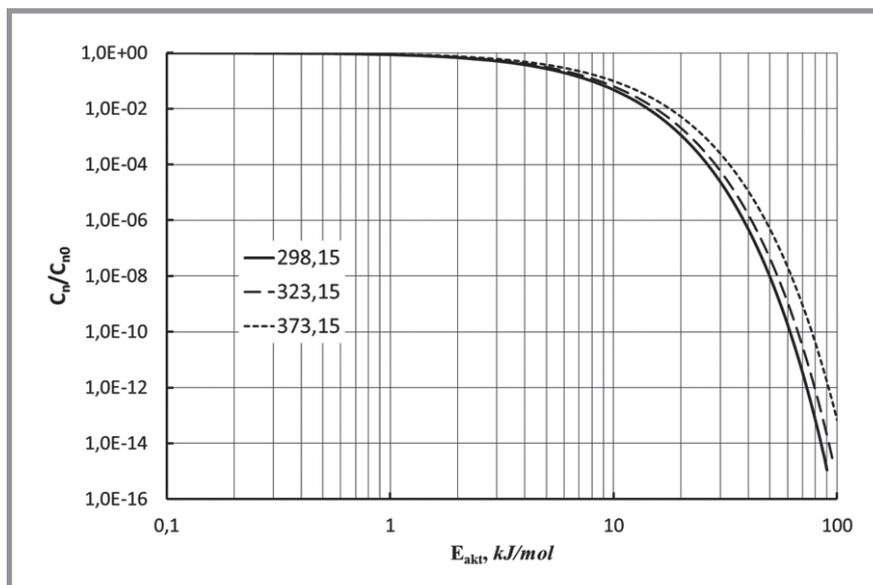
Из полученных данных видно, что количество частиц, способных преодолеть потенциальный барьер велико при малых величинах этого барьера. Однако при величине барьера примерно выше 10 кДж/моль, способность частиц преодолеть этот барьер резко снижается. Кроме того, этот эффект достаточно слабо зависит от температуры. Причем эта зависимость тем сильнее, чем выше величина этого потенциального барьера (рис. III.9).

Для понимания физического смысла и характера влияния на конечный результат всех трех членов уравнения (III.32) проведем отдельные расчеты величин этих трех членов и определим их вклад в итоговое значение относительного количества частиц в системе, которые способны преодолеть определенный потенциальный барьер. Полученные данные представлены на рис. III.10.

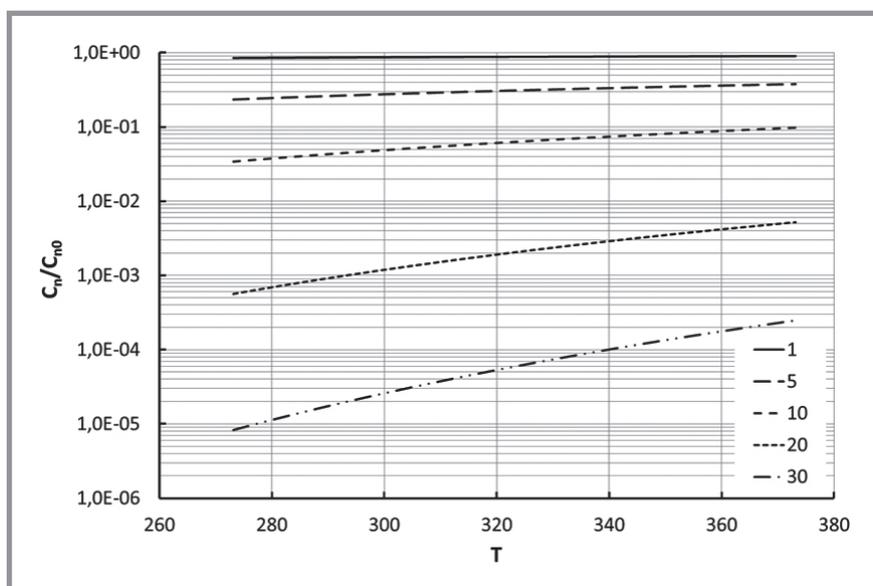
Второй член этого уравнения имеет обычный вид, как в уравнении Аррениуса. Однако физический смысл разности первого и третьего членов уравнения (III.32) не является очевидным, хотя вклад их в общую составляющую для рассчитываемой величины достаточно высок. Поскольку этот член содержит в своем виде явным образом заданную функцию ошибок, то можно предположить, что это дополнительная составляющая дисперсии частиц по скоростям. Дополнительным подтверждением этому предположению является то, что доля этой составляющей растет при уменьшении величины потенциального барьера.

Кроме того, данное уравнение указывает на возможность значительного искажения результатов при расчетах энергии активации по экспериментальным данным при изучении прохождения процессов агрегации частиц. Для подобных систем, в случае применения стандартных методов линеаризации экспериментальных данных, не исключена воз-





**Рис. III.8. Зависимость относительного количества частиц в системе, способных преодолеть потенциальный барьер, в зависимости от величины этого барьера. Расчёт произведен в соответствии с уравнением (III.32) для систем, находящихся при температуре: 25°C, 50°C, 100°C**



**Рис. III.9. Зависимость относительного количества частиц в системе, способных преодолеть потенциальный барьер, в зависимости от температуры. Расчёт произведен в соответствии с уравнением (III.32) для систем, обладающих различной величиной потенциального барьера (кДж/моль): 1; 5; 10; 20; 30**

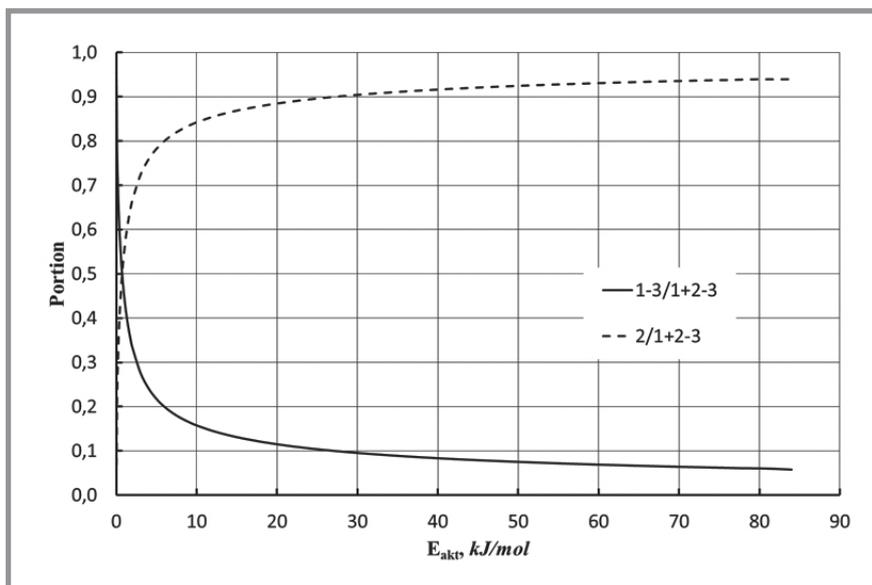


Рис. III.10. Относительные доли разности 1 и 3 членов уравнения (III.32) и относительная доля 2 члена уравнения (III.32)

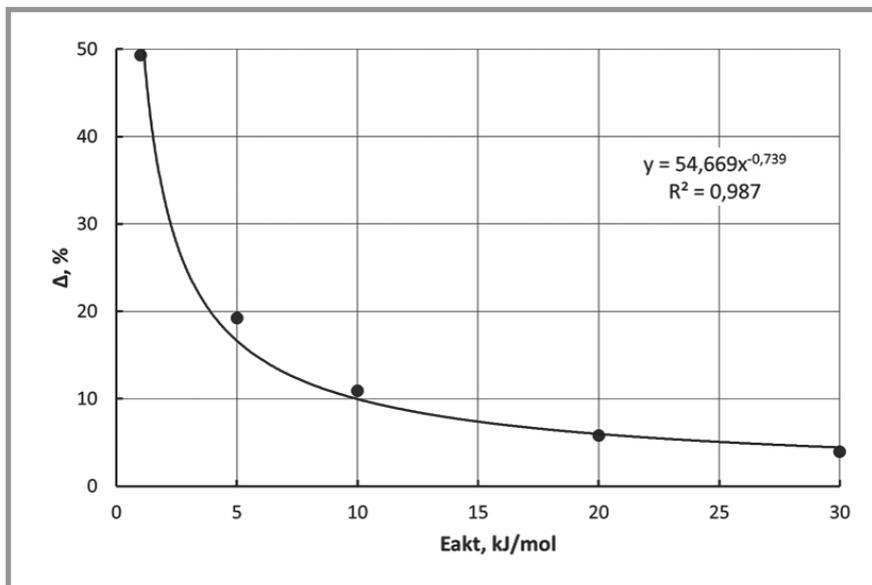


Рис. III.11. Расчет относительной погрешности при определении энергий активации для процессов агрегации частиц зелей в зависимости от ее величины, в соответствии с уравнением (III.32)

возможность возникновения достаточно высоких ошибок. Такая возможность связана, прежде всего, с наличием двух переменных функциональных членов в уравнении (III.32). Результаты расчетов возможных погрешностей при определении энергии активации методом линейной аппроксимации логарифма относительного количества частиц в системе, способных преодолеть потенциальный барьер в зависимости от обратной температуры, при использовании метода наименьших квадратов, представлены на рис. III.11.

Из данных, приведенных на рис. III.11, видно, что характер уравнения (III.32) приводит к значительным ошибкам в определении энергии активации при использовании стандартных методов линеаризации экспериментальных данных. Эти ошибки особенно велики при малых значениях энергии активации.

Однако данное уравнение позволяет с достаточно высокой точностью предсказать кинетические характеристики процесса агрегации частиц золей. Такое поведение особенно характерно для тех случаев, когда форма и амплитуда потенциала взаимодействия частиц золя между собой известны с достаточной точностью [18].

*Первую и вторую части статьи «Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах» Кудрявцева П.Г и Фиговского О.Л. читайте в №1/2015 и №2/2015 Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве», а часть IV – в № 4/2015 Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве».*

### Контакты

**Фиговский Олег Львович**  
figovsky@gmail.com

### МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАННЫХ СТАТЬИ (HTML-код):

```
<a rel=»license» href=»http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/»><img alt=»Лицензия Creative Commons» style=»border-width:0» src=»https://i.creativecommons.org/1/by/4.0/88x31.png» /></a><br />Произведение «<span xmlns:dct=»http://purl.org/dc/terms/» href=»http://purl.org/dc/dcmitype/Text» property=»dct:title» rel=»dct:type»>Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в дисперсных силикатных системах</span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc=»http://creativecommons.org/ns#» href=»http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-3-2015/» property=»cc:attributionName» rel=»cc:attributionURL»>Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.</a>, публикуется на условиях <a rel=»license» href=»http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/»>лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct=»http://purl.org/dc/terms/» href=»DOI:dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36.» rel=»dct:source»>DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36.</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc=»http://creativecommons.org/ns#» href=»figovsky@gmail.com» rel=»cc:morePermissions»>figovsky@gmail.com</a>.
```



**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ  
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

*Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в дисперсных силикатных системах. Часть 3. Преодоление энергетических барьеров // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 3. – С. 15–36. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36).

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Quasi-homogenous approximation for description of the properties of dispersed systems. The basic approaches to model hardening processes in nanodispersed silica systems. Part III. Penetration of energy barriers. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 3, pp. 15–36. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36).

**Библиографический список**

1. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Nanomaterials based on soluble silicates, ISBN 978-3-659-63556-4, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p.
2. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Наноматериалы на основе растворимых силикатов. – ISBN 978-3-659-58361-2. – LAP Lambert Academic Publishing. – 2014. – С. 155.
3. *Lao L., Orsinger E.* Hyperbolic and fractional hyperbolic Brownian motion, Stochastics: An International Journal of Probability and Stochastics Processes, p. 505–522, 2007.
4. *Жюльне Р.* Фрактальные агрегаты, УФН. – 1989. – Т. 157, № 2. – С. 339 – 357.
5. *Смирнов Б.М.* Свойства фрактального агрегата, УФН. – 1989. – Т. 157, № 2. – С. 357 – 360.
6. *Mikhailov A.S., Loskutov A.Yu.* Chaos and Noise. – Springer, Berlin, 1996.
7. *Li T., Raizen M.G.* Brownian motion at short time scales, Ann. Phys. (Berlin), Vol. 525, No. 4, pp. 281–295, (2013), DOI: [10.1002/andp.201200232](http://dx.doi.org/10.1002/andp.201200232).
8. *Olivi-Tran N., Botet R., Cabane B.* Monte Carlo simulations of colloidal dispersions under shear Phys. Rev. (1998), E 57, 2,1997, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.57.1997>.



9. *Butler S., Harrowell P.* The shear induced disordering transition in a colloidal crystal: Nonequilibrium Brownian dynamic simulations *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, 10, p. 4653 (1995); <http://dx.doi.org/10.1063/1.470653>.
10. *Butler S., Harrowell P.* Shear induced ordering in simulations of colloidal suspensions: Oscillatory shear and computational artefacts, *J. Chem. Phys.* 105, 605 (1996); <http://dx.doi.org/10.1063/1.471894>.
11. *Lutsko J.F.* Molecular Chaos, Pair Correlations, and Shear-Induced Ordering of Hard Spheres, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, 11, pp. 2225-2228, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.2225, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.2225>
12. *Rastogi S.R., Wagner N.J., Lustig S.R.* Rheology, self-diffusion, and microstructure of charged colloids under simple shear by massively parallel nonequilibrium Brownian dynamics, *J. Chem. Phys.*, Vol. 104, 22, p. 9234 (1996); <http://dx.doi.org/10.1063/1.47161>.
13. *Boek E.S., Coveney P.V., Lekkerkerker H.N.W., Van der Schoot P.* Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics, *Phys. Rev. E*, Vol. 55, 3, pp. 3124–3133, 1997, doi: 10.1103/PhysRevE.55.3124, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.55.3124>.
14. *Tang S., Evans G.T., Mason C.P., Allen M.P.* *J. Chem Phys* 102:3194, 1995.
15. *Edwards D.A., Brenner H., Wasaa D.T.* *Inrerfacial Transport Processes and Rheology*, Butterworth-Heinemann, Newton, MA, 1991.
16. *Rosner D.E.* *Transport Processes in Chemically Reacting Flow Systems*, 3<sup>rd</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Newton, MA, USA, 1990.
17. *Adachi Y., Kusaka Y., Kobayashi A.* Transient behavior of adsorbing/adsorbed polyelectrolytes on the surface of colloidal particles studied by means of trajectory analysis of Brownian motion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 376, 1–3, 20, 2011, pp. 9–13, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.11.004.
18. *Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A.* *Particle Deposition and Aggregation. Measurement, Modelling and Simulation*. ISBN 0-7506-7024-X, Butterworth-Heinemann, 1998, 441 p.
19. Морачевский А.П. *Физическая химия – поверхностные явления и дисперсные системы*. – СПб., 2011.
20. *Schmidt M.* *Simulations of Systems with Colloidal Particles*, in: *Simulations of Systems with Colloidal Particles*, ISBN: 0-8247-0323-5, edited by Borowko M., New York, Basel, Marcel Dekker, inc., 2000, pp. 745–773.
21. *Gontar V.* New theoretical approach for physicochemical reactions dynamics with chaotic behaviour. In *Chaos in Chemistry and Biochemistry*, World Scientific, London, 1993, pp. 225–247.
22. *Romm F., Karchevsky V., Figovsky O.* Combined monte carlo/thermodynamic model of formation of microporous aggregate structure like silica from quaternary ammonium silicate solutions. *Journal of Surfactants and Detergents (IF 1.515)*, 2000. Vol. 3, 4, pp. 475–481. Springer. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3919%2820020101%2911:1%3C93::AID-MATS93%3E3.0.CO;2-F/abstract>.

