

Потенциал взаимодействия активных янус-частиц и его влияние на устойчивость кластера

Р. В. Сеношенко, М. М. Васильев и О. Ф. Петров

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва, Россия

E-mail: senoshenko@mail.ru

Статья поступила в редакцию 3 июля 2026 г.

Аннотация. Предложено объяснение устойчивости квазидвумерного кластера активных янус-частиц меламина-формальдегид/медь (MF/Cu) в минеральном масле, стабилизированных Tween-80. Частицы радиуса $a = 1.025$ мкм образуют ансамбль с характерными межчастичными расстояниями порядка диаметра частицы. Представлены результаты оценки действующих на частицы сил и парного потенциала их взаимодействия, необходимого для поддержания стабильности структуры. Показано, что ван-дер-ваальсово притяжение и отталкивание поверхностных слоев ПАВ не способны обеспечивать удержание частиц на экспериментально наблюдаемых расстояниях. Значительный вклад вносит седиментация частиц, а высокая вязкость минерального масла существенно замедляет диффузию. Для электростатического взаимодействия приведены оценки эффективного поверхностного заряда. Показано, что в слабополярной среде даже величина поверхностного заряда, не превышающая нескольких десятков элементарных, соответствует энергии масштаба $k_B T$ на микронных расстояниях. Приведена упрощенная аддитивная оценка парного потенциала взаимодействия с учетом анизотропии янус-частиц.

1. ВВЕДЕНИЕ

Понимание механизмов самоорганизации открытых диссипативных систем вдали от равновесия является одной из фундаментальных задач современной физики мягкой материи [1]. Интерес к этим процессам обусловлен как возможностью создания новых функциональных материалов с иерархической структурой, так и необходимостью описания широкого круга биологических явлений — от внутриклеточного транспорта до коллективного движения микроорганизмов [2–4]. Структурообразование и динамика в коллоидных системах определяются комплексным балансом межчастичных сил, среди которых традиционно выделяют ван-дер-ваальсовы, электростатические, гидродинамические, капиллярные и стерические взаимодействия [1, 5]. В равновесных системах результирующий потенциал часто успешно описывается в рамках теории ДЛФО (Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека) [6, 7], однако в неравновесных условиях, характерных для активных коллоидных систем, стандартные подходы требуют существенного пересмотра [8–10]. Особое место среди коллоидных частиц занимают анизотропные по своим физико-химическим свойствам янус-частицы [11]. Наличие двух различных по составу частей наделяет такие частицы способностью к ориентационно-зависимому взаимодействию, что делает их интересным объектом для изучения неравновесного структурообразования [12, 13]. В частности, ранее было показано, что янус-частицы формируют цепочки, кольца и более сложные иерархические структуры в зависимости от распределения поверхностного заряда, концентрации электролита и размера частиц [14]. При этом нарушение симметрии заряда на поверхности может приводить как к усилению, так и к подавлению направленной самосборки.

В отличие от водных электролитов, где степень диссоциации поверхностных групп высока, в среде с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_r \approx 2.2$ для минерального масла) энергетические затраты на иониза-

цию сопоставимы с выигрышем от отделения противоионов, что приводит к формированию слабозаряженных поверхностей. Тем не менее, даже малый заряд способен влиять на устойчивость коллоидных систем [15]. В слабополярной среде кулоновская энергия двух зарядов достигает десятков элементарных зарядов. Более того, анизотропия поверхности янус-частиц может приводить к ориентационно-зависимому взаимодействию, что качественно отличает их от изотропно заряженных сфер.

В данной работе рассматривается экспериментально полученная коллоидная система — суспензия янус-частиц меламина-формальдегид/медь (MF/Cu) в минеральном масле с добавлением неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Tween-80 [16]. Частицы радиуса $a = 1.025$ мкм формируют квазидвумерный разреженный кластер с характерными межчастичными расстояниями $r \approx 3\text{--}6$ мкм. Стабильное существование такого ансамбля на временах эксперимента ставит вопрос о том, какие физические механизмы способны поддерживать подобную структуру. Проведен анализ возможных механизмов стабильности структуры. На основе оценок парного потенциала взаимодействия частиц показано, какие взаимодействия в структуре являются определяющими. Такой подход позволяет перейти от качественных предположений к постановке необходимых условий самосборки в слабополярных активных коллоидных системах.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СИСТЕМА И ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СРЕДЫ

Объектом исследования являются сферические янус-частицы, состоящие из меламина-формальдегидной (MF) полимерной микросферы и металлического (медного) покрытия на одной из полусфер. Радиус частиц составляет:

$$a = 1.025 \text{ мкм} = 1.025 \times 10^{-6} \text{ м.} \quad (1)$$

Частицы диспергированы в минеральном масле со следующими характеристиками:

$$\eta = 0.4 \text{ Па с}, \quad \varepsilon_r = 2.2, \quad T = 300 \text{ К}, \quad (2)$$

где η — динамическая вязкость, ε_r — относительная диэлектрическая проницаемость, T — температура. При таких условиях тепловая энергия и абсолютная диэлектрическая проницаемость среды равны:

$$k_B T = 4.14 \times 10^{-21} \text{ Дж}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = 1.95 \times 10^{-11} \text{ Ф/м}. \quad (4)$$

Для стабилизации суспензии и предотвращения необратимой агрегации частиц используется неионогенное ПАВ Tween-80, формирующее на поверхности частиц адсорбционный слой.

На рисунке 1 представлена схема взаимодействия двух янус-частиц. Асимметрия распределения заряда между металлической и полимерной полусферами, а также различие в адсорбции ПАВ приводят к появлению ориентационно-зависимых сил взаимодействия.

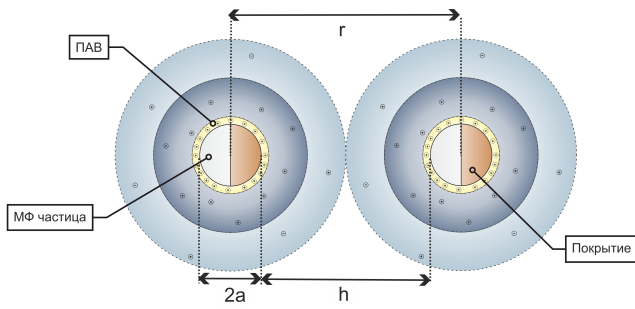


Рисунок 1. Схема взаимодействия двух янус-частиц в вязкой среде.

Экспериментальное изображение структуры, представленное на рисунке 2, демонстрирует, что частицы образуют разреженный квазидвумерный кластер в области наблюдения. По экспериментальным изображениям характерные межчастичные расстояния в системе принимают значения порядка $r \simeq 3\text{--}6$ мкм, что соответствует поверхностным зазорам $h = r - 2a \simeq 1\text{--}4$ мкм. Тем самым речь идет именно о разреженной структуре, а не о плотном агрегате с контактирующими частицами. Высокая вязкость среды ($\eta = 0.4$ Па с) и седиментация частиц обеспечивают их вертикальную локализацию и медленную диффузионную кинетику, что поддерживает систему в квазидвумерном состоянии.

Наблюдаемые в эксперименте микронные межчастичные расстояния и анизотропия частиц определяют постановку задачи для последующего анализа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный масштаб короткодействующих сил (ван-дер-ваальсовых и стерических) существенно меньше наблюдаемых межчастичных зазоров [17], однако их корректное описание необходимо для понимания того, что препятствует слипанию частиц при случайных сближениях. Для двух сферических частиц радиуса a энер-

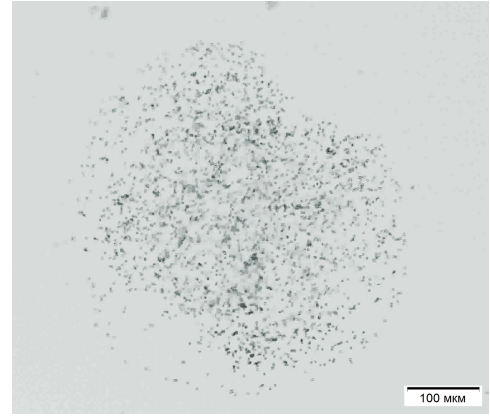


Рисунок 2. Изображение суспензии янус-частиц MF/Cu в минеральном масле. Частицы формируют квазидвумерную структуру с микронными межчастичными расстояниями.

гия ван-дер-ваальсового притяжения описывается классическим выражением [18]:

$$U_{\text{vdW}}(r) = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right], \quad (5)$$

где A_H — константа Гамакера. Для системы MF/Cu в жидком парафине оценка дает $A_H \sim 5 \times 10^{-20}$ Дж. Подстановка экспериментальных параметров ($a = 1.025$ мкм) показывает, что в контакте ($r = 2a$) энергия притяжения составляет $|U_{\text{vdW}}| \sim 0.15 k_B T$. При увеличении зазора до калибра частицы $h \sim 1$ мкм вклад ван-дер-ваальсовых сил уменьшается на несколько порядков.

Помимо ван-дер-ваальсова притяжения, существенную роль играет отталкивание, обусловленное перекрытием адсорбционных слоев ПАВ на поверхности частиц (так называемое стерическое отталкивание [10]). Tween-80 как неионогенное ПАВ формирует на поверхности частиц адсорбционный слой толщиной $h_{\text{surf}} \sim 3$ нм (длина половины молекулы ПАВ, находящейся на поверхности). При перекрытии таких слоев возникает стерическое отталкивание, которое может быть описано потенциалом вида:

$$U_{\text{steric}}(r) = \begin{cases} \varepsilon_s \left(1 - \frac{r-2a}{2h_{\text{surf}}} \right)^2, & 2a < r < 2a + 2h_{\text{surf}}, \\ 0, & r > 2a + 2h_{\text{surf}}. \end{cases} \quad (6)$$

где $\varepsilon_s \sim k_B T$ задает энергетический порог отталкивания. Высота стерического барьера в контакте достигает $10\text{--}50 k_B T$, что эффективно предотвращает необратимое слипание частиц при случайных столкновениях.

Важной особенностью рассматриваемой системы является анизотропия стерического отталкивания, обусловленная различной адсорбцией молекул ПАВ на металлической (Cu) и полимерной (MF) полусферах [19]. Для описания анизотропии используется ориентационный множитель S , который учитывает взаимную ориентацию частиц при контакте:

$$S(\hat{n}_1, \hat{n}_2, \hat{r}) = \frac{1}{2} [1 + (\hat{n}_1 \cdot \hat{r})(\hat{n}_2 \cdot \hat{r})], \quad (7)$$

где $\hat{n}_{1,2}$ — единичные векторы, направленные от центра частицы к ее металлизированной полусфере, $\hat{r}$ — единичный вектор вдоль линии центров. Тогда эффективный стерический потенциал принимает вид:

$$U_{\text{steric}}^{(\text{eff})}(r, \hat{n}_1, \hat{n}_2) = S(\hat{n}_1, \hat{n}_2, \hat{r}) \cdot U_{\text{steric}}(r). \quad (8)$$

При контакте разнородных полусфер (Cu–MF) выполняется условие $\hat{n}_1 = \hat{r}$, $\hat{n}_2 = -\hat{r}$, откуда $(\hat{n}_1 \cdot \hat{r})(\hat{n}_2 \cdot \hat{r}) = -1$ и $S = 0$. В этом случае стерическое отталкивание практически отсутствует, и сближение частиц характеризуется только описанным ранее ван-дер-ваальсовым притяжением ($|U_{\text{vdW}}| \sim 0.15 k_B T$), что энергетически выгодно. При контакте одноименных полусфер (Cu–Cu или MF–MF) имеем $\hat{n}_1 = \hat{r}$, $\hat{n}_2 = \hat{r}$, тогда $(\hat{n}_1 \cdot \hat{r})(\hat{n}_2 \cdot \hat{r}) = 1$ и $S = 1$. Стерический барьер достигает $10\text{--}50 k_B T$, что делает такую конфигурацию энергетически менее выгодной.

Наряду с межчастичными взаимодействиями, на устойчивость наблюдаемой структуры влияет тепловое (броуновское) движение частиц. Оценка коэффициента пассивной диффузии по формуле Стокса–Эйнштейна [20] дает:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \approx 5.36 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (9)$$

В двумерной плоскости наблюдения среднеквадратичное смещение за время t составляет $MSD = \sqrt{4Dt}$, тогда на характерных временах:

$$t = 1 \text{ с} : \quad MSD \approx 0.046 \text{ мкм}, \quad (10)$$

$$t = 1 \text{ ч} : \quad MSD \approx 2.78 \text{ мкм}. \quad (11)$$

Высокая вязкость среды ($\eta = 0.4$ Па·с) приводит к медленной диффузии ($MSD \approx 2.8$ мкм за час), что означает, что наблюдаемая долговечность кластера обусловлена не только наличием потенциального минимума, но и кинетическим замедлением релаксации.

Поскольку короткодействующие силы не способны удерживать частицы на наблюдаемых микронных расстояниях, необходимо проанализировать дальнотействующие взаимодействия, среди которых наиболее существенным представляется электростатический вклад. Для двух эффективных зарядов q , находящихся в среде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 2.2$, энергия кулоновского взаимодействия определяется выражением:

$$U_C(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q^2}{r}. \quad (12)$$

Эффективный заряд частицы q , при котором кулоновская энергия сравнивается с $k_B T$ на заданном расстоянии r , находится из условия $U_C(r) = k_B T$:

$$q(r) = \sqrt{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r k_B T}. \quad (13)$$

Для количественной оценки роли электростатики рассмотрены три характерных пространственных масштаба: калибр частицы $2a \approx 2$ мкм (диаметр частицы), расстояние между центрами $r = 3a \approx 3.075$ мкм и среднее межцентровое расстояние $r \approx 4.5$ мкм, наиболее вероятное из экспериментальных данных (3–6 мкм).

Подставляя соответствующие значения, получаем:

$$r = 2 \text{ мкм} : \quad q \approx 10.1 e, \quad (14)$$

$$r = 3.075 \text{ мкм} : \quad q \approx 10.9 e, \quad (15)$$

$$r = 4.5 \text{ мкм} : \quad q \approx 13.4 e. \quad (16)$$

В реальной системе всегда присутствует некоторое количество свободных ионов, что приводит к экранированию кулоновского взаимодействия. Модифицированный потенциал принимает вид Дебая–Хюккеля [21]:

$$U_C^{(\text{scr})}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q^2}{r} e^{-r/\lambda_D}, \quad (17)$$

где λ_D — длина экранирования. Условие $U_C^{(\text{scr})}(r) = k_B T$ для среднего расстояния $r = 4.5$ мкм дает следующие оценки для разных возможных длин экранирования:

$$\lambda_D \rightarrow \infty : \quad q \approx 13.4 e, \quad (18)$$

$$\lambda_D = 10 \text{ мкм} : \quad q \approx 16.0 e, \quad (19)$$

$$\lambda_D = 5 \text{ мкм} : \quad q \approx 20.0 e, \quad (20)$$

$$\lambda_D = 2 \text{ мкм} : \quad q \approx 38.7 e. \quad (21)$$

Асимметрия распределения заряда между металлической и полимерной полусферами приводит к появлению эффективного дипольного момента p . В пределе слабого экранирования ($\kappa r \ll 1$) для наиболее выгодной конфигурации контакта разноименных сторон ($\hat{n}_1 = \hat{r}$, $\hat{n}_2 = -\hat{r}$):

$$U_{\text{dd}}^{(\text{MF-Cu})}(r) = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{p^2}{r^3}. \quad (22)$$

Свяжем эффективный заряд q с дипольным моментом p . В простейшей модели янус-частицы с зарядами $\pm Q/2$ на полусферах дипольный момент оценивается как

$$p = Q a \xi, \quad (23)$$

где $\xi \sim 0.5\text{--}0.7$ — геометрический фактор. При $Q = 15 e$ получаем $p \approx 1.5 \times 10^{-24}$ Кл·м. Подстановка этого значения в выражение (22) при $r = 4.5$ мкм и Бьеррумовской длине $\lambda_B = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T) \approx 28$ нм дает энергию диполь-дипольного взаимодействия:

$$|U_{\text{dd}}| \approx \frac{2\lambda_B p^2}{r^3} \frac{1}{k_B T} \approx 0.8 k_B T. \quad (24)$$

Объединяя все рассмотренные вклады с учетом анизотропии поверхностных свойств янус-частиц, полный парный потенциал взаимодействия частиц имеет вид:

$$U_{\text{pair}}(r, \hat{n}_1, \hat{n}_2) = S(\hat{n}_1, \hat{n}_2, \hat{r}) U_{\text{steric}}(r) + U_{\text{vdW}}(r) + U_{\text{dd}}(r, \hat{n}_1, \hat{n}_2), \quad (25)$$

На рисунке 3 представлены две предельные конфигурации взаимодействия янус-частиц и соответствующие зависимости полного потенциала U_{pair} от безразмерного расстояния r/a . При $S = 0$ (контакт Cu–MF) стерическое отталкивание пренебрежимо мало, и частицы притягиваются друг к другу. При $S = 1$ (контакт

Cu–Cu или MF–MF) на малых зазорах действует высокий стерический барьер, при котором вероятность наблюдать такую конфигурацию снижается. Заштрихованная область соответствует экспериментальному диапазону расстояний, в котором $|U_{\text{pair}}| \sim k_B T$.

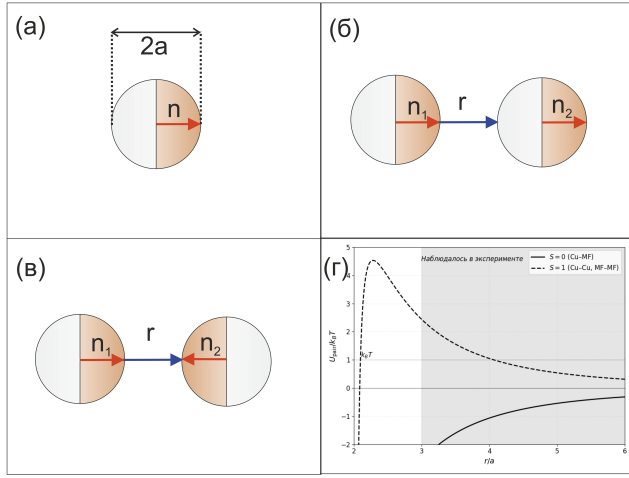


Рисунок 3. Полный парный потенциал взаимодействия янус-частиц MF/Cu для двух предельных конфигураций. (а) — Радиус-вектор для уединенной янус-частицы. (б) — Конфигурация $S = 0$: контакт разнородных полусфер (Cu–MF), стерическое отталкивание отсутствует. (в) — Конфигурация $S = 1$: контакт одноименных полусфер (Cu–Cu или MF–MF), максимальный стерический барьер. (г) — Зависимость полного потенциала U_{pair} от безразмерного расстояния r/a ; заштрихованная область соответствует экспериментально наблюдаемому диапазону $r/a \approx 3$ –6.

Таким образом, на расстояниях $r \gtrsim 3$ мкм выполняются неравенства:

$$\begin{aligned} |U_{\text{steric}}| &\ll k_B T, & |U_{\text{vdW}}| &\sim 10^{-4} k_B T, \\ |U_{\text{dd}}| &\sim 0.5\text{--}1 k_B T. \end{aligned} \quad (26)$$

что указывает на доминирующую роль анизотропной электростатической составляющей в формировании наблюдаемой структуры янус-частиц.

Следует отметить, что без независимых экспериментальных измерений параметров системы предложенный потенциал с эффективными зарядами носит оценочный характер и не может быть точно рассчитан. Для янус-частиц возможно как несимметричное распределение заряда по поверхности, так и неравномерное взаимодействие между частицами в структуре. Предложенный потенциал взаимодействия позволяет оценить механизм структурообразования в системе коллоидных янус-частиц, когда электростатическое взаимодействие определяет итоговый вид кластера.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ возможных механизмов, определяющих устойчивость квазидвумерной структуры янус-частиц MF/Cu в минеральном масле. На основе предложенных оценок парного потенциала показано, что короткодействующих сил недостаточно для длительной стабильности структуры. Ван-дер-ваальсово притяжение ($|U_{\text{vdW}}| \sim 0.15 k_B T$ в контакте) и стерическое отталкивание, действующее лишь в нанометровом диапазоне

$h_{\text{surf}} \sim 3$ нм, не могут эффективно удерживать частицы на наблюдаемых микронных расстояниях (3–6 мкм). Стерический барьер ПАВ (10 – $50 k_B T$) служит исключительно для предотвращения необратимого слипания частиц при столкновениях. Анизотропия стерического взаимодействия показывает, что контакт разнородных полусфер (Cu–MF) энергетически выгоден, тогда как контакт одноименных полусфер маловероятен из-за высокого стерического барьера. Это приводит к формированию чередующихся структур частиц во время эксперимента. Высокая вязкость среды приводит к медленной диффузии, т.е. наблюдаемая структура обусловлена не только наличием потенциального минимума, но и замедлением диффузии частиц.

Оценен эффективный заряд янус-частиц в минеральном масле. В слабополярной среде взаимодействия масштаба $k_B T$ на расстояниях 3–6 мкм соответствуют ситуации, когда эффективный заряд q составляет приблизительно от 10 до 20 элементарных зарядов (e), что согласуется с представлениями о слабозаряженных частицах в масле. Согласно проведенным расчетам, на микронных расстояниях единственным дальнедействующим вкладом, способным влиять на стабильность структуры, является анизотропная электростатическая составляющая U_{dd} . Энергия взаимодействия двух сферических янус-частиц достигает $|U_{\text{dd}}| \approx 0.8 k_B T$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-26-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang Y, Hilal N, Langston P and Starov V 2007 *Adv. Colloid Interface Sci.* **134**–**135** 151–166
2. Ramaswamy S 2010 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** 323–345
3. Marchetti M C *et al* 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1143–1189
4. Kononov E A, Senoshenko R V, Vasiliev M M and Petrov O F 2024 *Phys. Fluids* **36** 117145
5. Kichatov B, Korshunov A and Sudakov V 2024 *Phys. Fluids* **36** 121709
6. Derjaguin B and Landau L 1993 *Progress in Surface Science* **43** 30–59
7. Verwey E J W, Overbeek J T G and van Nes K 1948 *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Amsterdam: Elsevier)
8. Farrokhbin M *et al* 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 18866–18876
9. Saintillan D and Shelley M J 2015 *Theory of active suspensions Complex Fluids in Biological Systems* ed Spagnolie S E (New York: Springer) pp 319–355
10. Фролов Ю Г 1989 *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы* 2-е изд. (Москва: Химия)
11. Walther A and Müller A H E 2013 *Chem. Rev.* **113** 5194–5261
12. Bechinger C *et al* 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 045006
13. Huang M J, Schofield J, Gaspard P and Kapral R 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 124110
14. Moghani M M and Khomami B 2013 *Soft Matter* **9** 4815–4821
15. Waggett F, Shafiq M D and Bartlett P 2018 *Colloids Interfaces* **2** 51

16. Сеношенко Р В, Кононов Е А, Васильев М М и Петров О Ф 2025 *ЖЭТФ* **167** 594–600
17. Luckham P F 2004 *Adv. Colloid Interface Sci.* **1** 29–47
18. Israelachvili J N 2011 *Intermolecular and Surface Forces* 3rd ed (London: Academic Press)
19. Hieronimus R, Raschke S and Heuer A 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 064303
20. Einstein A 1905 *Annalen der Physik* **322** 549–560
21. Apostol M 2022 *Chem. Phys.* **558** 111514