

Реологические свойства взвеси везикул

С. С. Вергелес

Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 27 марта 2008 г.

Исследованы реологические свойства взвеси везикул в пределе сильных потоков, разрушающих стационарную форму везикул. Для случая плоского течения получена зависимость эффективной вязкости суспензии от градиента скорости и свойств везикул. Установлено, в частности, что эффективная вязкость суспензии может сильно зависеть от ее начального состояния. Проанализировано влияние тепловых флуктуаций на реологические свойства суспензии.

PACS: 47.50.-d, 47.57.E-, 66.20.Cy

1. Изучение реологических свойств взвеси частиц микроскопического размера имеет большой интерес вследствие их широкого распространения в технике и в биологии, где главным примером суспензии является кровь. Суспензия твердых шариков, самого простого вида частиц, была рассмотрена в работе Эйнштейна [1]. Впоследствии результаты [1] были обобщены на случай, когда частицами являются капли другой жидкости с отличной вязкостью в пределе сильного поверхностного натяжения [2]. В этом письме рассматривается разбавленная взвесь везикул.

Везикула отличается от простой капли жидкости тем, что жидкости растворителя и капли разделяет мембрана. Мы рассматриваем везикулы, у которых мембрана представляет собой двойной слой липидов и находится в жидком состоянии. На протяжении последних лет свойства везикул подвергаются интенсивному исследованию. Одной из причин повышенного интереса является то, что везикула является упрощенной моделью красных кровяных телец. Поэтому изучение механических свойств везикулы может дать ключ к пониманию механических свойств красных кровяных телец. Другой причиной является возможное использование везикул в фармакологии в качестве доставщиков лекарств к больным органам.

В отличие от твердых шариков и рассмотренных в [2] капель, везикула подвержена деформациям. Это приводит к более сложным реологическим свойствам суспензии везикул. Как показано в настоящем письме, эффективная вязкость везикулярной суспензии η_s зависит от геометрии течения. Кроме того, для некоторых геометрий потока вязкость суспензии зависит от ее исходного состояния, поскольку в таких потоках везикулы могут находиться в разных локально устойчивых динамических режимах. В частности, если существует способ перевода везикул из одного

динамического режима в другой, то такое воздействие меняло бы эффективную вязкость суспензии.

Исследование поведения отдельной везикулы во внешнем потоке было предпринято в теоретической работе [3]. В экспериментальных работах [4, 5] исследовались везикулы с контрастом вязкости, отличным от единицы. Первые теоретические предсказания для такого эксперимента были представлены в работах [6, 7]. В этих работах не было учтено влияние изгибных сил мембраны, которые, несмотря на свою относительную малость, оказываются важными и сильно меняют фазовую диаграмму динамических режимов везикулы. Значение изгибных сил мембраны было сначала обнаружено численным моделированием [8], а затем последовательно учтено в работах [9, 10]. Реологическим свойствам везикулярной взвеси посвящена работа [11], однако она основывалась на неполных результатах работы [6].

Свободная энергия несжимаемой замкнутой мембраны записывается в виде поверхностного интеграла [12, 13]:

$$\mathcal{F} = \int dA \left(\frac{\kappa H^2}{2} + \sigma \right). \quad (1)$$

Первое слагаемое в (1) дает энергию, связанную с деформацией формы мембраны, в которой $H = 1/R_1 + 1/R_2$ есть средняя кривизна поверхности мембраны, а $R_{1,2}$ – локальные радиусы кривизны мембраны. В свободной энергии (1) отсутствуют линейные члены по H , поскольку стороны мембраны считаются симметричными. Поверхностное натяжение σ в (1) определяется из требования несжимаемости поверхностного течения мембраны.

Диффузия жидкости сквозь мембрану происходит достаточно медленно, поэтому в реологических экспериментах мембрану можно считать непроницаемой для жидкости. Таким образом, помимо полной пло-

щади поверхности везикулы \mathcal{A} сохраняется и объем везикулы \mathcal{V} . Свяжем размер везикулы R с ее объемом равенством $4\pi R^3/3 = \mathcal{V}$. Тогда площадь везикулы записывается в виде $\mathcal{A} = (4\pi + \Delta)R^2$. Неотрицательный параметр Δ показывает, насколько везикула по форме отличается от сферы, для которой этот параметр равен нулю. Мы рассматриваем квазисферические везикулы, которые определяются условием $\Delta \ll 1$.

Форму квазисферической везикулы удобно задавать в сферических координатах $\{r, \vartheta, \phi\}$ через безразмерную функцию сферических углов $u(\vartheta, \phi)$. Положение элемента поверхности везикулы задается равенством $r = R(1 + u)$. Амплитуда функции $u \sim \sqrt{\Delta}$. В главном приближении по несферичности формы везикулы в функции u , задающей форму везикулы, можно ограничиться вкладом сферической гармоники второго порядка, представив ее в виде

$$u = \frac{\sqrt{5\Delta}}{4\sqrt{2\pi}} \left[\frac{\sin \Theta \cos J}{\sqrt{3}} (1 - 3 \cos^2 \theta) + \right. \\ \left. + \cos \Theta \sin^2 \theta \cos(2\phi - 2\Phi) + 2 \sin \Theta \sin J \cos(\phi - \Psi) \right]. \quad (2)$$

Параметризация (2) автоматически учитывает закон сохранения полной площади поверхности везикулы.

Граничным условием на поверхности везикулы является непрерывность поля скорости во всем пространстве. Вследствие малости числа Рейнольдса мы пренебрегаем всеми инерционными эффектами. Поэтому сила, возникающая на мембране, должна компенсироваться разностью потоков импульса в жидкостях по разные стороны от мембраны.

В этом письме мы рассматриваем случай плоско-го течения, как один из наиболее интересных с точки зрения эксперимента. Выберем систему координат так, чтобы в матрице градиентов невозмущенного везикулой поля скорости $\mathbf{v}_{(0)}$ ненулевыми компонентами являлись только $\partial_y v_{(0)}^x = s + \omega$ и $\partial_x v_{(0)}^y = s - \omega$.

Согласно [9, 10], динамический режим, в котором находится везикула, определяется двумя параметрами, S и Λ , связанными с физическими параметрами следующим образом:

$$S = \frac{14\pi s\eta R^3}{3\sqrt{3} \kappa \Delta}, \quad \Lambda = \frac{2\sqrt{2} \sqrt{\Delta} \omega}{\sqrt{15\pi} s} \left(1 + \frac{23 \bar{\eta}}{32 \eta} + \frac{\zeta}{2\eta R} \right), \quad (3)$$

где η – вязкость растворителя, $\bar{\eta}$ – вязкость жидкости внутри везикулы, а ζ – поверхностная вязкость мембраны, которая может оказаться существенной,

если температура близка к температуре главного перехода мембраны [14]. Мы интересуемся пределом сильных внешних потоков, когда параметр $S \gg 1$. Выбор везикулой динамического режима для больших S зависит только от параметра Λ .

2. Эффективная мгновенная вязкость суспензии η_s определяется выражением

$$\eta_s = \eta W/W^{(0)}, \quad (4)$$

где затрачиваемые внешними силами мощности W и $W^{(0)}$ при течении суспензии и чистой жидкости соответственно измеряются при одинаковых граничных условиях на скорость (см., например, [15]). Течение происходит при малых числах Рейнольдса, поэтому оно описывается уравнением Стокса. Вследствие этого затрачиваемая мощность W приводится к виду

$$W = W^{(0)} + \sum_a W^a. \quad (5)$$

В (5) суммирование происходит по всем взвешенным везикулам, а W^a можно назвать мощностью, поглощаемой отдельной везикулой. Представим скорость растворителя в суспензии в виде $\mathbf{v} = \mathbf{v}_{(0)} + \delta\mathbf{v}$, где $\mathbf{v}_{(0)}$ – скорость течения чистой жидкости. (Мы предполагаем, что градиент невозмущенного поля скорости $\partial_j v_{(0)}^i$ постоянен в пространстве.) Рассмотрим отдельную везикулу и определим для нее введенную выше сферическую систему координат. Слагаемое W^a в (5), относящееся к рассматриваемой везикуле, можно записать в виде интеграла по сфере $r = R$,

$$W^a = -\frac{5\eta\mathcal{V}}{2} \int \frac{d\omega}{4\pi} 3h \left[\frac{4\delta v^r}{R} + \partial_r \delta v^r \right] \Big|_{r=R}, \quad (6)$$

где $d\omega$ есть элемент телесного угла. Равенство (6) написано в предположении постоянства объема везикулы. В (6) функция углов $h = \partial_j v_{(0)}^i n^i n^j$, а $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ – единичный вектор. Значение поля скорости $\delta\mathbf{v}$ на сфере $r = R$ получается его аналитическим продолжением из области, заполненной растворителем.

Мы рассматриваем предел разбавленной суспензии, когда объемная доля φ , занимаемая взвешенными частицами, мала, $\varphi \ll 1$. В разбавленном пределе можно считать, что каждая взвешенная частица находится в невозмущенном поле скорости $\mathbf{v}_{(0)}$, а возмущенная часть поля скорости $\delta\mathbf{v}$ вблизи везикулы создается только этой везикулой.

В [9, 10] была найдена динамика формы везикулы во внешнем потоке скорости. Для нахождения значений δv^r , $\partial_r \delta v^r$ в (6) нужно связать граничные условия на поверхности везикулы с граничными условиями на поверхности сферы радиуса R . Эта связь оказывается существенно нелинейной и в общем случае

записывается в интегральном виде (см., например, [16]). В случае квазисферической везикулы эти уравнения можно упростить, разложив их по малому параметру $\sqrt{\Delta}$ до первого порядка. Производя процедуру разложения, нужно учитывать, что функции u и \dot{u} в общем случае имеют первый и нулевой порядок по $\sqrt{\Delta}$, соответственно [10]. В результате получаем

$$\begin{aligned} \delta v^r / R &= -h + \dot{u} + u\dot{u} - \omega \partial_\phi u / \sin^2 \theta, \\ \partial_r \delta v^r &= -h + 5u\dot{u} - (15/2)hu. \end{aligned} \quad (7)$$

В (7) в обеих частях подразумевается взятие проекции на сферическую гармонику второго порядка, поскольку только она вносит ненулевой вклад в интеграл (6). В правых частях (7) мы выделили слагаемые $-h$, которые соответствуют твердой сфере радиуса R .

3. Для вычисления среднего по времени значения эффективной вязкости суспензии величины (7) надо усреднить по везикулам и времени. При этом полные производные по времени исчезают, и в (7) оказываются существенными только первые и последние слагаемые. Безразмерное отклонение эффективной вязкости (4) от ее значения для чистой жидкости оказывается равным

$$\frac{\eta_s - \eta}{\varphi\eta} = \frac{5}{2} + \langle \sqrt{\Delta} Q \rangle_{\text{vesicles}}. \quad (8)$$

В правой части (8) мы выделили слагаемое $5/2$, соответствующее вкладу в вязкость твердых сфер радиуса R . Угловые скобки означают усреднение по всем везикулам. В случае плоского течения величина Q для одной везикулы определяется равенством

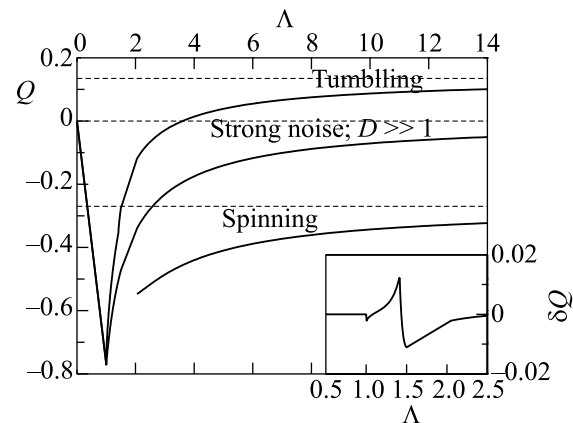
$$Q = \frac{5\sqrt{15}}{8\pi} \left\langle \frac{\sqrt{6}}{7} \sin \Theta \cos J - \frac{\omega}{s} \cos \Theta \cos(2\Phi) \right\rangle_{\text{time}} \quad (9)$$

и в общем случае принимает значения порядка единицы. В (9) угловые скобки означают усреднение по времени.

При $\Lambda < \sqrt{2}$ везикула находится в режиме параллельного переноса (tank-treading), в котором форма и ориентация везикулы, найденные в [10], остаются постоянными. Усреднение по времени в (9) сводится к исключению процесса релаксации формы везикулы к стационарному состоянию, в результате чего получаем

$$Q = \frac{5\sqrt{15}}{8\pi} \cdot \begin{cases} -(\omega/s)\Lambda, & 0 < \Lambda < 1 \\ \frac{\sqrt{6}}{7} \sqrt{1 - \frac{1}{\Lambda^2}} - \frac{\omega}{s\Lambda}, & 1 < \Lambda < \sqrt{2} \end{cases}. \quad (10)$$

При $\Lambda > \sqrt{2}$ везикула переходит в режим покачивания (trembling), который при дальнейшем увеличении Λ трансформируется в режим кувыркивания (tumbling). В этих режимах и форма и ориентация везикулы испытывают периодические колебания. Поэтому усреднение по времени (9) становится существенным. Чтобы провести это усреднение, надо воспользоваться уравнениями движения формы везикулы, полученными в [10]. Результат оказывается достаточно громоздким, и в формульном виде мы здесь его приводить не будем. Отметим только, что при $\Lambda \gg 1$ значение Q стремится к числу ≈ 0.13 . Полный график зависимости Q от Λ приведен на рисунке.



Зависимость величины Q от параметра Λ для различных динамических режимов, а также ее значение в пределе $D \gg 1$. Вставка: зависимость поправки δQ для режимов параллельного переноса – покачивания – кувыркивания при $D = 0.01$

При $\Lambda > \sqrt{3}$ везикула может находиться также и в режиме прецессирования (spinning). Выбор между режимом кувыркивания и прецессирования зависит от исходного состояния везикулы. В режиме прецессирования величина Q оказывается равной

$$Q = -\frac{5\sqrt{15}}{8\pi\Lambda} \left(\frac{\sqrt{3(2\Lambda^2 - 5)}}{7} + \frac{\omega}{s} \right). \quad (11)$$

При получении выражения (11) мы воспользовались найденными в [10] параметрами движения везикулы в режиме прецессирования.

4. Степень влияния тепловых флуктуаций на динамику везикулы сильно отличается для областей $\Lambda < 1$ и $\Lambda > 1$. При $\Lambda < 1$ везикула находится в состоянии параллельного переноса, причем время релаксации формы везикулы к стационарной форме определяется силой внешнего потока. Величина тепловых флуктуаций определяется отношением $T/\Delta^2\kappa S$, которое при $S \gg 1$ остается малым. Поэтому при $\Lambda < 1$

вкладом тепловых флуктуаций в вязкость суспензии везикул можно пренебречь.

Как было показано в [10], при $\Lambda > 1$ свойства динамики везикулы сильно изменяются. Внешний поток вызывает движение точки $\{\Theta, \Phi, J, \Psi\}$ (2) фазового пространства по замкнутым траекториям. При движении по этим замкнутым траекториям остаются постоянными две независимые медленные переменные. Изменение со временем этих медленных переменных происходит за счет действия изгибных сил, определяемых модулем κ (1). В связи с этим процесс релаксации медленных переменных к их стационарному состоянию происходит на значительно больших временах по сравнению с характерным временем колебаний везикулы, вызванных внешним потоком. Поэтому роль тепловых флуктуаций, приводящих к колебаниям значений медленных переменных, при $\Lambda > 1$ значительно возрастает и теперь определяется безразмерным параметром $\mathcal{D} = T/\kappa\Delta^{3/2}$.

Рассмотрим сначала предел $\mathcal{D} \gg 1$. В этом пределе тепловые флуктуации настолько сильны, что в отсутствие внешнего течения разрушают равновесную форму везикулы. В таком случае можно пренебречь влиянием изгибных сил на динамику везикулы. Для получения среднего значения величины Q (9) нужно произвести усреднение сначала по траекториям с постоянным значением медленных переменных, а затем по функции распределения в пространстве медленных переменных, обусловленной тепловыми флуктуациями. Результат этой процедуры, которая до конца может быть произведена только численно, приведен на рисунке.

В обратном пределе, $\mathcal{D} \ll 1$, происходит слабое возмущение кривых $Q(\Lambda)$, соответствующих режиму кувыркания и прецессирования. Интересна разность $\delta Q = Q(\Lambda, \mathcal{D}) - Q(\Lambda, 0)$ значений величины Q при ненулевом шуме и в его отсутствие.

Кривая $\delta Q(\Lambda)$ для режима кувыркания, изображенная на вставке к рисунку, имеет особенность вблизи перехода из режима параллельного переноса в режим покачивания, при $\Lambda = \sqrt{2}$, а также вблизи точки $\Lambda = 1$. После разложения вблизи точки $\Lambda = \sqrt{2}$ получаем, что функция распределения неотрицательной величины $q = Q(\Lambda, \mathcal{D}) - Q(\sqrt{2}, 0) - 0.52\delta\Lambda$ имеет вид

$$\mathcal{P} \propto \exp \left\{ -\frac{(q - (0.71\delta\Lambda - 2.5\mathcal{D}))^2}{0.089\mathcal{D}} \right\}, \quad (12)$$

где $\delta\Lambda = \Lambda - \sqrt{2}$. Функция распределения (12) дает особенность, изображенную на вставке к рисунку. При стремлении Λ к единице, когда $\Lambda - 1 = \delta\Lambda \ll 1$ основной вклад в тепловую поправку вязкости дают

тепловые флуктуации параметра J , которые определяются средним $\langle J^2 \rangle = \mathcal{D}\sqrt{2/\delta\Lambda}$ (это равенство остается верным при $\delta\Lambda \gg \mathcal{D}^2$). В связи с этой особенностью поправка к вязкости δQ стремится к постоянному отрицательному значению $\approx -0.27\mathcal{D}$ при $\delta\Lambda \rightarrow 0$. Наконец, в пределе больших $\Lambda \gg 1$ поправка δQ стремится к постоянному положительному значению $\approx 0.02\mathcal{D}$.

В режиме прецессирования при больших контрастах вязкости, когда $\Lambda \rightarrow \infty$, тепловая поправка δQ оказывается более чувствительной к тепловому шуму по сравнению с режимом кувыркания, $\delta Q \approx 0.2\sqrt{\mathcal{D}}$. При $\Lambda \rightarrow \sqrt{3}$ тепловая поправка стремится к постоянному значению $\delta Q \approx 1.3\mathcal{D}$. Распад режима прецессирования в режим кувыркания при $\Lambda = \sqrt{3}$ происходит через седловую точку. Тепловые флуктуации ускоряют этот распад, так что режим прецессирования становится неустойчивым при $\Lambda - \sqrt{3} \lesssim \mathcal{D}^{2/3}$.

5. Везикула представляет собой деформируемое тело. В настоящем письме показано, что следствием этого является зависимость эффективной вязкости суспензии (4) от геометрии потока. В пределе сильных плоских течений, где $S \gg 1$, эта зависимость наблюдается для области параметров $\Lambda \lesssim 1$. Согласно (8), относительная амплитуда колебаний эффективной вязкости η_s , связанных с зависимостью от отношения ω/s матричных элементов поля скорости, оказывается порядка $\sqrt{\Delta}$. Зависимость эффективной вязкости суспензии η_s от геометрии поля скорости исчезает при $\Lambda \gg 1$: усредненное по времени второе слагаемое в (9) (без множителя ω/s) пропорционально $1/\Lambda$ для всех трех кривых на рисунке, тогда как усредненное первое слагаемое в главном приближении не зависит от Λ .

В области параметров $\Lambda > \sqrt{3}$ возникает другой качественный эффект, состоящий в том, что вязкость суспензии зависит от исходного состояния суспензии и может быть изменена путем внешнего воздействия на везикулы. В режиме кувыркания везикулы обладают симметрией по отношению к перевороту по отношению к плоскости потока (в введенных координатах эта симметрия означает замену $z \rightarrow -z$), тогда как в режиме прецессирования эта симметрия отсутствует, а главная ось везикулы направлена под острым углом к оси z . Внешнее воздействие, переводящее везикулы из одного режима в другой, изменяло бы эффективную вязкость суспензии. Согласно сказанному, такое внешнее воздействие должно сводиться к установлению или, наоборот, нарушению, симметрии $z \rightarrow -z$.

При нестационарном течении суспензии везикул могут возникнуть новые качественные эффекты. Этот вопрос может стать темой дальнейших исследований. В связи с этим отметим, что выражения (7) могут быть использованы для расчета вязкости суспензии на конечных частотах.

6. Автор благодарит В.В. Лебедева за обсуждение и полезные советы, данные в ходе подготовки работы. Работа была частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 06-02-17408-а, РФФИ-МНТИ # 06-02-72028, стипендией Фонда содействия Отечественной науке и программой научной школы НШ-4930.2008.2.

1. A. Einstein, *Ann.Physik*, **34**, 592 (1911).
2. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. A* **138**, 41 (1932).
3. U. Seifert, *Eur. Phys. J. B* **8**, 405 (1999).
4. Kantsler and V. Steinberg, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 258101 (2005).
5. V. Kantsler and V. Steinberg, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 036001 (2006).
6. C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 028104 (2006).
7. P. M. Vlahovska and R. S. Gracia, *Phys. Rev. E* **75**, 016313 (2007).
8. H. Noguchi and G. Gompper, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 128103 (2007).
9. V. V. Lebedev, K. S. Turitsyn, and S. S. Vergeles, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 028103 (2008).
10. V. V. Lebedev, K. S. Turitsyn, and S. S. Vergeles, *New J. Phys.*, in press; arXiv:0705.3543.
11. G. Danker and C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 088104 (2007).
12. W. Helfrich, *Z. Naturforsch. Teil B* **103**, 67 (1975).
13. E. I. Kats, V. V. Lebedev, and A. R. Muratov, *JETP Lett.* **63**, 217 (1996).
14. R. Dimova, B. Pouligny, and C. Dietrich, *Biophys. J.* **79**, 340 (2000).
15. Дж. Хаппель, Г.Бреннер, *Гидродинамика при малых числах Рейнольдса*, М.: Мир, 1976 (J. Happel, H. Brenner, *Low reynolds number hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1965).
16. О.А. Ladyzhenskaya, *The mathematical theory of viscous incompressible flow*, Gordon and Breach, 1987.