

LATVIJAS UNIVERSITĀTES
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**MAKROREOLOĢISKIE MĒRĪJUMI Pfl VĪRUSA
UN
MAGNĒTISKO DAĻIŅU SISTĒMAI ĀRĒJĀ
LAUKĀ**

BAKALaura DARBS

Autore: **Danuta Rudakovska**

Studenta apliecības Nr.: dr12022

Darba vadītāji: Dr. Phys. Kaspars Ērglis

Mag. Phys. Artis Brasovs

RĪGA 2015

Anotācija

Darbā tiek aplūkotas dažādas sistēmas, ko veido bakteriofāga vīruss un ferošķidruma maghemīta nanodaļiņas $\gamma - Fe_2O_3$, mainoties ferošķidruma tilpuma daļai. Galvenā uzmanība tiek pievērsta sistēmas izotropa gēla stāvoklim, kam piemīt viskoelastiskās īpašības, kā arī šķidrā kristāla kūļu fāzei. Izmantojot reometrijas un dinamiskās gaismas izkliedes metodes, šie stāvokļi arī tika izmantoti primārā darba mērķa sasniegšanai: sistēmas reoloģisko parametru noteikšanai ārējā magnētiskajā laukā. Zinot sistēmas un to reoloģisko parametru uzvedību dotajos apstākļos, ir iespējams secināt par to iekšējiem procesiem, kā arī par materiāla, ko veido dotā sistēma, īpašībām.

Rezultāti tika salīdzināti ar pieejamiem zinātniskajiem rakstiem par šo tēmu, tika novērtēta šādu zinātnisko pētījumu nozīme un tālākās attīstības perspektīvas.

Atslēgas vārdi: Pfl vīruss, ferošķidrumi, maghemīta nanodaļiņas, ārējais magnētiskais lauks, viskoelastiskais gēls, kūļu struktūras, Neņūtona šķidrumi.

Abstract

Bacteriophage virus and ferrofluid maghemite particles form the different systems, depending on maghemite particles volume fraction. Viscoelastic isotropic gel phase and liquid crystalline bundling phase are observed. Rheometry and dynamic light scattering methods are used to achieve the main aim of this research: defining rheological parameters of the system in external field. Systems rheological parameters behaviour data ensures the knowledge about its internal processes, and material properties based on it.

The results are compared with available scientific articles, the importance of researches in this scientific area and further development outlook are discussed.

Key words: Pf1 virus, ferrofluids, maghemite particles, external magnetic field, viscoelastic gel, bundling structures, Non-Newtonian fluids.

Saturs

1	Ievads	4
2	Neņūtona šķidrumi	6
1.1	Viskoelastiskās sistēmas	6
1.2	Reoloģiskie modeļi	11
1.2.1	Maksvela modelis	12
1.2.2	Kelvina-Voigta modelis	13
1.2.3	Nelineārais UCM modelis	15
3	Sistēmas dinamisko parametru noteikšana ar DLS metodi	16
3.1	Daļiņu izmēri un Zeta-potenciāls	16
3.2	Maghemīta daļiņas	21
3.3	Sistēmas iespējamie stāvokļi	22
3.4	Sistēmas stāvokļu eksperimentālā noteikšana	24
3.5	Rezultātu analīze un diskusijas	27
4	Reometrija	31
4.1	Reometrijas metodes un testi	31
4.2	Sistēmas reoloģisko parametru eksperimentālā noteikšana	33
4.3	Rezultātu analīze un diskusijas	39
5	Secinājumi un kopsavilkums	44
	Pateicības	46
	Izmantotā literatūra	47

1 Ievads

Bioloģiskām sistēmām piemīt sarežģītas īpašības, un to ietekmi daudzos gadījumos ir ļoti grūti analizēt un izskaidrot. Tomēr šādām sistēmām ir ļoti liels potenciāls daudzās zinātnes nozarēs, tāpēc ir nepieciešams pētīt to uzvedību dažādos apstākļos un meģināt izskaidrot īpašību izmaiņu mehānismus, lai rastu tām atbilstošu pielietojumu. Šajā darbā tiek apskatītas sistēmas, kas līdz šim netika pētītas - Pfl vīrusa un maghemīta daļiņu sistēmas.

Pfl vīrusa un ferošķidruma maghemīta daļiņu sistēmas atkarībā no pievienoto magnētisko daļiņu tilpuma daļas var veidot dažādas struktūras, galvenās no kurām ir tīklveidīgas un kūļu struktūras. Šīs struktūras, savukārt, arī ir pamats dažāda veida Neņūtona šķīdumiem: šķērsoti saistītajām sistēmām, piemēram, šī darba gadījumā, viskoelastiskajam izotropam gēlam, vai arī šķidrā kristāla kūļu fāzei (*bundling*).

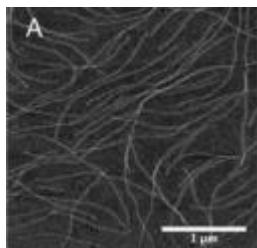
Katras sistēmas fāzes pastāvēšana tiek nodrošināta ar attiecīgo magnētisko daļiņu tilpuma daļu sistēmā. Viskoelastiskā izotropa gēla fāze ir novērojama pie mazākām magnētisko daļiņu tilpuma daļām nekā kūļu fāzes gadījumā. Viens no darba uzdevumiem ir noteikt gēla fāzes pastāvēšanai nepieciešamo magnētisko daļiņu tilpuma daļas intervālu, un secināt, kā pie dažādām šī intervāla tilpuma daļām mainās sistēmas reoloģisko parametru uzvedība atkarībā no pieliktās deformācijas. Cits šī darba uzdevumu punkts ir saprast, kā šie reoloģiskie parametri pie dažādām koncentrācijām tiek ietekmēti ar ārējo magnētisko lauku, un vai vispār šim laukam ir kaut kāda ietekme.

Nosakot sistēmas reakciju uz augstāk minētajām manipulācijām, ir iespējams spriest par to kā par materiālu, kuram piemīt noteiktas mehāniskās īpašības, un kurš var tikt izmantots, piemēram, fizikas, biofizikas vai medicīnas mērķiem. Kā arī, zināšanas par sistēmas reakciju uz ārējo ietekmi palīdz spriest par tās iekšējiem procesiem.

Visi šī darba mērījumi tika veikti ar mūsdienīgu reometra iekārtu un dinamiskās gaismas izkliedes iekārtu. Ar reometra palīdzību (izmantojot makroreoloģisko metodi) tika mērīta reoloģisko parametru: kompleksās viskozitātes, uzkrāšanas un zudumu moduļu izmaiņa. Ar reometra iekārtas spoļu sistēmu tika nodrošināts ārējais magnētiskais lauks. Savukārt, dinamiskās gaismas izkliedes metode palīdzēja iegūt sistēmas difūzijas koeficienta izmaiņas ainu, lai definētu viskoelastiskā izotropa gēla pastāvēšanas intervālu.

Visos eksperimentos tika izmantoti: 5% Pfl vīruss; ferošķidruma ar maghemīta nanodaļiņām 0,8% šķīdums, pH=4,08; ferošķidruma ar maghemīta nanodaļiņām 0,2% šķīdums, pH=5,1; 0,03M HEPES buferšķīdums, pH=5,8; kā arī 1 M $MgCl_2$ šķīdums.

Bakteriofāgs (Pf1) ir stienveida vienpavediena DNS filamentu vīruss (att.1.1.) ar molekulāro masu ap $1,6 \cdot 10^7$ Da. Tas ir elastīgs, ar garumu 2 μm un diametru 6 nm [1].



Att.1.1: Ar atomspēku mikroskopu iegūtā Pf1 bilde [1]

Šī pētījumu nozare varētu būt ļoti aktuālā ne tikai fizikā, proti, mīksto materiālu izveides, izpētes un uzlabošanas jomā, bet arī tur, kur dažādas dabaszinātnes krustojas un notiek to veiksmīga mijiedarbība, piemēram, biofizikā vai bioinženierijā. Ņemot vērā to, ka gandrīz visi bioloģiskie šķidrumi, kas ir sastopami dzīvajos organismos, ir Neņūtona šķidrumi, starp kuriem ir arī polielektrolīti (DNS, F-aktīns) tāpat kā šajā darbā pētītais Pf1 vīruss, var saprast, ka tiem tā vai citā mērā izpildīsies sakarības, kuras tika konstatētas šajā darbā. Manipulējot ar šo šķidrumu īpašībām un reakcijām, var novērst dažas patoloģijas [14], kā arī veidot jaunus biomateriālus.

Šī darba otrajā nodaļā tiek apskatīti Neņūtona šķidrumi kā tādi, to īpašības, un konkrēti viskoelastisko sistēmu iekšējas mijiedarbības un struktūras, to reoloģisko parametru izmaiņas. Kā arī viskoelastību aprakstošie lineāri un nelineāri reoloģiskie modeļi.

Trešajā nodaļā tiek aplūkotas dinamiskās gaismas izkliedes metodes teorija, aprakstītas ferošķidruma magnētisko daļiņu īpašības, kā arī tiek prezentēta DLS eksperimentālā daļa un tās skaidrojumi.

Ceturtnā nodaļa ir veltīta reometrijai un reoloģijas teorijai. Tiek apskatīta reoloģisko parametru izmaiņa atkarībā no magnētisko daļiņu tilpuma daļas un ārēja magnētiskā lauka, pielikti grafiki. Ir veikta rezultātu analīze un salīdzinājums ar citu autoru darbiem šajā nozarē.

Piektajā nodaļā ir norādīti darba secinājumi, kā arī izvērtētas tālāko pētījumu perspektīvas un iespējas.

2 Neņūtona šķidrums

2.1 Viskoelastiskās sistēmas

Atšķirībā no Ņūtona šķidrumiem, kuriem viskozitāte ir konstanta, un nav atkarīga no deformācijas ātruma $\dot{\gamma}$, Neņūtona šķidrumiem viskozitātes vērtība mainās atkarībā no pieliktās deformācijas, kā arī spriedzes τ atkarība no deformācijas ātruma nav lineārā funkcija, kā tas ir Ņūtona šķidrumu gadījumā. Reoloģija pēta tieši Neņūtona šķidrumu uzvedību. Tos attiecīgi var sadalīt trijās grupās:

- ❖ sistēmas, kuras ir neatkarīgas no laika, t.i. deformācijas ātrums $\dot{\gamma}$ dotajā punktā ir atkarīgs tikai no momentānās spriedzes τ tajā pašā punktā, un noņemot deformāciju, materiāls uzreiz un pilnīgi reformējas. Atkarībā no viskozitātes izmaiņas, palielinoties deformācijas ātrumam, izšķir pseidoplastiskus, kuriem viskozitāte eksponenciāli samazinās (shear-thinning), un dilatantus, kuriem viskozitāte eksponenciāli palielinās (shear-thickening). Šāda veida materiāli, piemēram, ir krāsas un tinte.
- ❖ sistēmas, kuras ir atkarīgas no laika, t.i. deformācijas ātrums ir funkcija ne tikai no spriedzes lieluma, bet arī no spriedzes ilguma. Tāpat kā pirmajā gadījumā pēc viskozitātes reakcijas, bet tagad jau palielinoties spriedzes ilgumam, izšķir divus veidus: tiksotropiskus, ja viskozitāte samazinās, un reopektiskus, ja tā palielinās. Piemēri: lodēšanas pastas, plastizoli.
- ❖ viskoelastiskās sistēmas, kurām piemīt gan viskoza šķidruma, gan elastiskās cietvielas īpašības. Jāatzīmē, ka viskoelastiskās sistēmas arī var būt gan neatkarīgas no laika, gan atkarīgas, un atkarībā no viskozitātes izmaiņas izrādīt pseidoplastisku vai dilatantu uzvedību, vai arī tiksotropisku vai reopektisku, bet atšķirībā no pirmajā un otrajā punktā minētajiem materiāliem, tie pavisam savādāk reaģē uz slodzes noņemšanu savu viskoelastisko īpašību dēļ. Piemēri: dažādi gēli, amorfie polimēri, biopolimēri.

Šajā darbā tiek apskatītas viskoelastiskās no laika neatkarīgas sistēmas. Viskoelastiskās sistēmas savukārt var sadalīt nesaistītajās (unlinked) un šķērsoti saistītajās (cross-linked) sistēmās. Lai noteiktu sistēmas tipu, var izmantot Deboras skaitļa kritēriju (1),

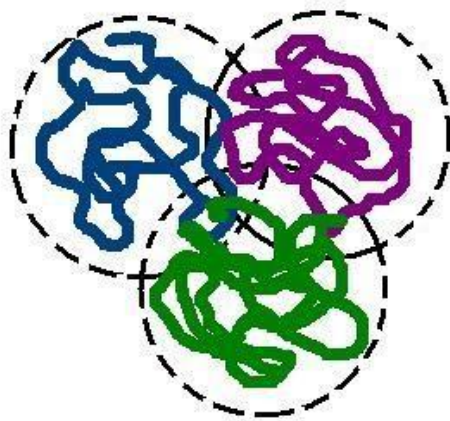
$$D_e = \frac{\sigma}{t_e} \quad (1)$$

kur σ ir materiāla raksturīgais relaksācijas laiks, un t_e ir raksturīgais novērošanas laiks. Viskoelastiskajiem šķidrumiem (nesaistītiem polimēriem) šis skaitlis ir mazāks nekā viskoelastiskajām cietvielām.

Nesaistīto sistēmu struktūru, ja polimēra koncentrācija ir pietiekoši liela, atšķirībā no saistītajām, veido vairāki samezģlojumi: katra individuāla makromolekula atrodas zemākajā enerģijas patēriņa stāvoklī, un tāpēc, ja uz to neiedarbojas nekāda ārēja slodze, tā veido 3D vijuma formu. Katram vijumam ir gandrīz sfēriska forma un katrs ir vairākas reizes sapīts ar blakus esošo makromolekulu. (sk. att. 2.1.1)

Tādējādi šajā gadījumā izņemot tīri mehānisko mijiedarbību, tādu kā berze un elastību, kas veidojas pateicoties samezģlojumu struktūrai, ir pieņemts, ka nedz primārās valences saites (ķīmiskās saites) vai ķīmiskais tīkls, nedz sekundārās ķīmiski- fizikālās saites spēku tīkla veidā nepastāv starp makromolekulām. Tā kā absolūti nekādi pievilkšanas spēki starp makromolekulām nedarbojas, tās ir spējīgas lēni kustēties, vienai slīdot attiecībā pret otru.

Nesaistītās sistēmas uzvedas kā viskoelastiskie šķidrumi (pēc nosaukuma var saprast, ka šajā gadījumā materiāls kā jau visas viskoelastiskās sistēmas uzrāda gan šķidruma viskozās īpašības, gan cietvielas elastiskās, bet tomēr dominējošajā lomā ir šķidrums). Ja apskata viskoelastiskā šķidruma reakciju uz deformāciju, tad var izdalīt trīs posmus (att.2.1.2):



Att.2.1.1: Samezģlojumu modeļa reprezentācija

1.posms: zudumu moduļa vērtība G'' (loss modulus) ir lielāka par uzkrāšanas moduļa vērtību G' (storage modulus). Šis posms ilgst līdz laika vērtībai t_{CR} un šajā intervālā materiāls izteiktāk izrāda tieši šķidruma īpašības. Šo stāvokli sauc par "sol" stāvokli.

2.posms: laikā no t_{CR} līdz t_{SG} notiek gelācijas process (gelation). Šajā posmā starpmolekulārie mijiedarbības spēki veido spēku fizikālo 3D tīklu. Bet atšķirībā no viskoelastiskajām cietvielām (šķērsoti saistītajām sistēmām) šis tīkls nav pastāvīgs. Tas veidojas uz kaut kādu noteiktu laiku, un pastāv vienlaicīgi ar samezģlojumu struktūrām. Uzkrāšanas modulis joprojām ir mazāks par zudumu moduli, un tas nozīmē, ka samezģlojumu struktūras joprojām dominē. Punktā t_{SG} notiek t.s. sol/gel pāreja, un šis punkts attiecīgi saucas gēla punkts. Var redzēt, ka G' un G'' līknes šajā vietā krustojas ($G'=G''$).

3.posms: "pagaidu" (temporary) fizikālais 3D tīkls pilnībā noformēties, un kļūva par dominējošo struktūru, tāpēc var redzēt, ka zudumu un uzkrāšanas moduļu līknes ir samainījušās vietām, un tātad G' ir lielāks par G'' . Iestājas gēla vai cietvielas stāvoklis (cietvielas īpašības dominē par šķidrums īpašībām) [3].

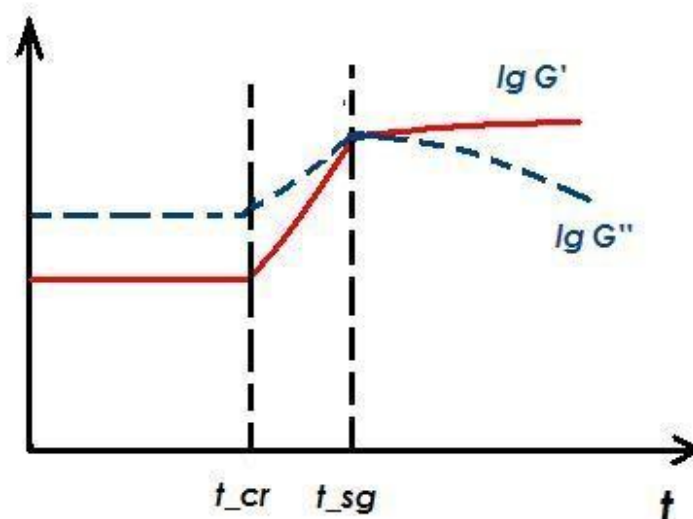
Savukārt reoloģiskos modifikatorus, vairākums no kuriem ir dažāda veida gēli un biezinātāji, respektīvi, šķērsoti saistītas viskoelastiskās sistēmas, var sadalīt šādās kategorijās [4]:

- ❖ gēli, kuri tika izveidoti atgrūšanas spēku darbības rezultātā, respektīvi, izvērsti divkāršie slāņi;
- ❖ pašstrukturētās sistēmas, kur tiek inducētas vājas flokulācijas, lai formētu gēlu. Šis tips pieprasa stingru daļiņu izmēru un formas kontroli, jo koloidālai sistēmai, kas kalpo par izejas materiālu šajā gadījumā, šie parametri ietekmē daudzas īpašības;
- ❖ biezinātāji, kuri sastāv no augstsvara molekulārajiem polimēriem vai sīki atdalītiem daļiņu sistēmām, kuras mijiedarbojas nepārtrauktajā fāzē, veidojot 3D struktūru;
- ❖ šķērsoti saistītie polimēri (ķīmiskie gēli);
- ❖ pašorganizētās struktūras tādas kā asociatīvie biezinātāji;
- ❖ kubisko, heksagonālo vai lamelāro fāžu šķidro kristālu struktūras.

No šī saraksta detalizētāk ir vērts apskatīties ķīmiskos gēlus un fizikālos (vai "parastos", kā ir norādīts daudzos literatūras avotos) gēlus. Pēdējie veido 3D spēku tīklu, un tie arī tika eksperimentāli pētīti šajā darbā.

Gēls - ir "puscietviela" vai viskoelastiskā cietviela, kur vienas daļiņas ir "slazdotas" citu daļiņu tīklā. Gēlu var klasificēt kā "šķidrums cietvielā" disperso sistēmu. Atšķirībā no parējām dispersām sistēmām (koloīdi, suspensijas u.t.t.) gēla dispersās fāzes daļiņas ir saistītas telpiskajā struktūrā un nepiedalās Brauna kustībā. Tātad gēls ir saistīti dispersā sistēma. Atšķirībā no nesaistītiem polimēriem, gēli ir koherentās dispersās sistēmas, respektīvi, starpmicelārie spēki ir krasi izteikti un veido pastāvīgu tīklu.

Ja apskatām ķīmiskos un fizikālos gēlus, tad arī tiem, tāpat kā nesaistītiem polimēriem, pastāv kaut kāds veidošanas posms, kurā var definēt gelācijas procesu, gēla punktu u.t.t. Tikai atšķirībā no nesaistītiem polimēriem šis process ir laika, nevis pieliktās slodzes jautājums.



Att.2.1.2: Viskoelastiskā šķidrums uzvedība

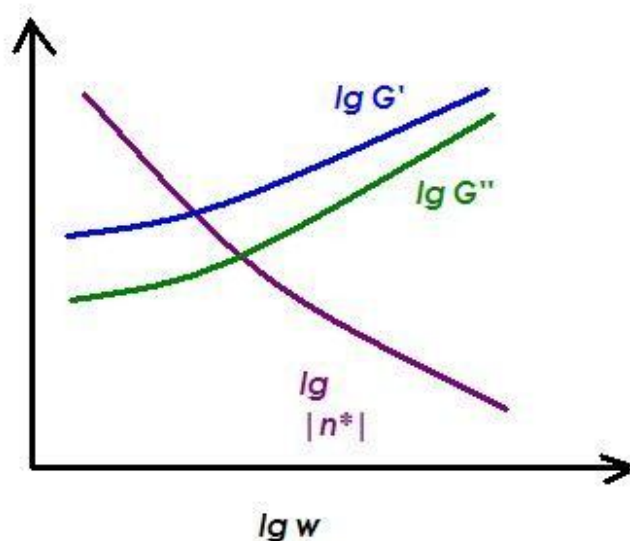
Kaut kādā laika periodā sistēma tiek līdzsvarota un pārvēršas par gēlu, kas, savukārt, jau "piedaloties" reoloģiskajos mērījumos, un reaģējot uz pielikto spriedzi, nekad vairs neuzrādīs uzkrāšanas un zudumu moduļu līkņu krustošanos (ja netiek pārsniegta spriedzes sliekšņa vērtība, protams, un gēla struktūra netiek izjaukta) (sk.att.2.1.3).

Pilnīga izveidošanās ir notikusi tad, kad lielākais molekulu klasteris divergē uz bezgalīgu izmēru ķīmiskajiem gēliem un, kad molekulu kustības korelācijas garumi divergē uz bezgalību fizikāliem gēliem. Ķīmiskiem gēliem eksistē t.s. ķīmiskās reakcijas transformācijas (conversion) parametrs p , kurš nosaka gelācijas procesa attīstību. Parametru, kurš atbilst gēla punktam, sauc par sliekšņa parametru p_c . Attiecīgi, kad materiāls nav to sasniedzis un $p < p_c$, tad tas atrodas sol stāvoklī, un var tikt izšķīdināts kaut kādā šķīdinātājā. Kad gēla punkts jau ir sasniegts, un materiāls kļūva par gēlu, rādot $p > p_c$, tad tas jau nevar tikt izšķīdināts tiešajā vārda nozīmē [9].

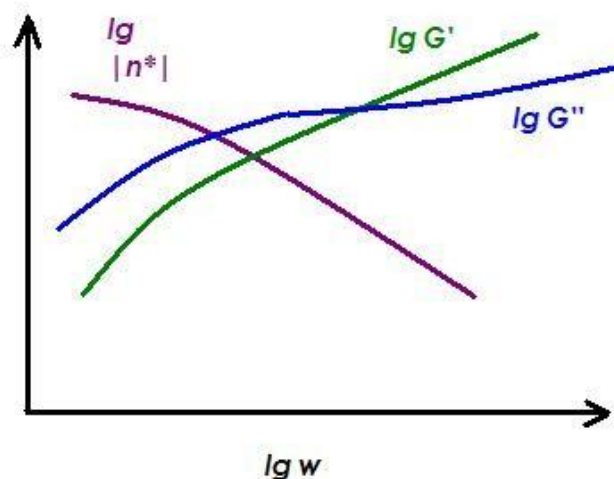
Savukārt, nesaistīti polimēri veido pagaidu spēku tīklu tieši deformācijas iedarbības rezultāta (pie lielām cikliskajām frekvencēm reoloģiskajos mērījumos), proti, rāda uzkrāšanas un zudumu moduļu līkņu maiņu vietām (sk.att 2.1.4). Attēlā var redzēt uzkrāšanas un zudumu moduļu (G' un G''), kā arī kompleksās viskozitātes η izmaiņu atkarībā no cikliskās frekvences, proti, pieliktās deformācijas ātruma.

Tagad apskatīsim sīkāk ķīmisko un fizikālo gēlu struktūru. Ķīmiskās šķērsošanas (cross-linking) reakcijā makromolekulas, kas ir saistītas savā starpā ar (primārām) ķīmiskajām saitēm, veido ķīmisko "tiltiņu" tīklu Atšķirībā no nesaistītiem polimēriem šķērsoti saistīto polimēru (ķīmisko gēlu) molekulas nevar brīvi slīdēt viena gar otru, nesabojājot tīklu, ķīmisko saišu dēļ.

Fizikālo gēlu gadījumā jāapskata vispirms virsmaktīvo (surfactant) molekulu koncepciju. Virsmaktīvo vielu molekulas veido ķēdi, kura sastāv no "galvas" (head) grupas un "astes" (tail) grupas. Galvas grupa ir hidrofila un lipofoba, proti, piesaista ūdens molekulas un izvairās no lipīdu molekulām, un gandrīz visos gadījumos tā ir lādēta (izņemot speciālu neitrālo tipu). Savukārt, aste ir hidrofoba un lipofila, kā arī elektriski neitrāla. Pēc galvas grupas lādiņa izšķir anjonu, katjonu un amfifilu tipus. Virsmaktīvās molekulas veido superstruktūras - micellas (izšķir stieņveida (rod-like), sfēriskās, cilindriskās, tārpeveida u c.) - tādas pašorganizētās sistēmas, kuru kopas arī formē apskatīto vielu, proti, fizikālo gēlu. Šīs kopas veidojas, jo starp micellām pastāv iekšējie mijiedarbības spēki - starpmolekulārie van der Vālsa spēki, kuri, savukārt, ir balstīti uz fizikāli-ķīmiskajām saitēm (sekundārās saites) starp molekulām (kā piemērs: iekšmolekulāro ūdeņraža tiltiņu saites), un tām ir daudz mazāka saites enerģija nekā primārajām saitēm. Mijiedarbības spēki veido 3D spēku tīklu, kas arī nodrošina gēla pastāvēšanu. Van der Vālsa spēki paredz dipola-dipola mijiedarbību starp pašām daļiņām, kā arī starp daļiņām un apkārt esošās dispersās vielas molekulām. Starpmolekulārās mijiedarbības veidi var būt dažādi: Kīzoma spēki, ja tā ir elektrostatiskā mijiedarbība starp pastāvīgiem dipoliem; Debaja spēki, ja indukcijas dēļ mijiedarbojas pastāvīgie un inducētie dipoli; un Londona spēki (dispersijas spēki), ja mijiedarbība notiek starp savstarpēji inducētiem dipoliem [3]. Tādējādi veidojas fizikālais gēls, turklāt, tas var būt gan pilnīgi šķērsoti saistīts, gan arī nepilnīgi. Ja šādi struktūrai klāt (nepilnīgi saistītajam gēlam) pievienot, piemēram, metāla jonus, tad starp tiem arī pastāvēs noteikta mijiedarbība, un joni mēdz izkārtoties krustošanas vietās, veidojot jau pilnīgi šķērsotu sistēmu.



Att.2.1.3: Saistīto polimēru reoloģisko parametru izmaiņa



Att.2.1.4: Nesaistīto polimēru reoloģisko parametru izmaiņa

2.2 Reoloģiskie modeļi

Materiāla viskoelastību var aprakstīt ar dažādu teorētisko modeļu palīdzību. Pastāv lineāri un nelineāri modeļi. Lineāri modeļi ir derīgi tad, kad reoloģiskajos pētījumos tiek pielietotas ļoti mazas deformācijas. Kā jau tika pieminēts pirmajā apakšnodaļā, viskoelastiskajām sistēmām spriedzes τ atkarība no deformācijas ātruma nav lineārā funkcija, kā tas ir Ņūtona šķidrumu gadījumā. Bet pie ļoti mazām deformācijām var pieņemt, ka atkarība ir lineāra (nobīdes gradients ir mazs, un plūsma var tikt aprakstīta lineāri), un, attiecīgi, aprakstīt materiāla viskoelastību ar lineāro modeļu palīdzību. Savukārt, nelineāri modeļi tiek izmantoti gadījumos, kad materiālam pieliktās deformācijas ir ļoti lielas. Šādā gadījumā nelineāru atkarību vairs nevar pieņemt par lineāru un aprakstīt viskoelastību ar lineāru modeli, jo pie lielām deformācijām lineāriem modeļiem neizpildās koordinātu sistēmas invariances princips [8]. Tātad jāizmanto nelineāri modeļi. Neeksistē nekādi diferenciālie vai integrālie vienādojumi, lai aprakstītu viskoelastiskā materiāla uzvedību, kurš "jūt" ļoti stipras deformācijas, tāpēc jāuzsver, ka pašlaik vēl nav ideālā nelineāra modeļa, kurš bez trūkumiem ievērotu pilnīgi visus nepieciešamus kritērijus. Tomēr tie pastāv, un konkrētos gadījumos diezgan precīzi var aprakstīt materiāla uzvedību. Atšķirībā no nelineāriem modeļiem, lineāri ir diezgan sen un smalki izstrādāti, un galvenie no tiem ir Maksvela modelis, kurš apraksta viskoelastiskos šķidrumus, un Kelvina-Voigta modelis, kurš apraksta viskoelastiskās cietvielas.

2.2.1 Maksvela modelis

Šajā modelī galvenie sistēmas struktūrelementi ir elastīgs elements (atspere), kurš pakļaujas Huka likumam:

$$\tau = G\gamma \quad (2)$$

un viskozs elements, kurš pakļaujas Ņūtona likumam:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (3)$$

Gan Maksvela, gan Kelvina-Voigta modeļa koncepcija paredz materiāla īpašību un uzvedības aprakstīšanu, izmantojot šo elementu paralēlo vai virknes slēgumu. Maksvela modeļa gadījumā viskoelastiskais šķidrums tiek aprakstīts, izmantojot elementu virknes slēgumu (sk.att.2.2.1.1). Virknes slēgumā katram elementam ir viens un tas pats spriegums τ , savukārt, kopēja deformācija γ ir vienāda ar abu elementu deformāciju summu:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (4)$$



Att.2.2.1.1: Maksvela modeļa slēgums

Katru šīs izteiksmes locekli var atvasināt pēc laika. Izmantojot (2), lai noteiktu γ_1 un (3), lai noteiktu $\dot{\gamma}_2$, un ievietojot to (4), dabū:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt} \quad (5)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (6)$$

Tātad ir iegūta sakarība starp materiāla bīdes spriegumu un un deformāciju.

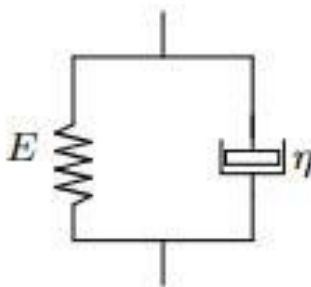
2.2.2 Kelvina-Voigta modelis

Ar šo modeli tiek aprakstīta viskoelastisko cietvielu uzvedība. Slēguma tiek izmantoti tie paši elementi, kas bija Maksvela modelī, proti, elastīgs un viskozs elements, tikai šoreiz tie ir saslēgti paralēli, nevis virknē (sk. att.2.2.2.1).

Materiāla uzvedību pie pieliktās slodzes, kad abi elementi ir savienoti paralēli ar nekustīgo rāmi, piemēram, t.s. slīdes deformācijas testos (creep tests) var sadalīt trijos posmos:

1. posms: Pirms slodzes pielikšanas abi elementi neizrāda nekādas deformācijas;

2. posms: Kad ir pielikta slodze, deformācija palielinās nepārtraukti tik ilgi kamēr darbojas slodzes spēks. Abi elementi var tikt deformēti tikai kopā, pie tam vienlaicīgi un ar vienādu pagarinājumu, jo tie ir savienoti ar nekustīgā rāmja palīdzību. Deformācijas process ir aprakstāms ar eksponenciālu funkciju: deformācija mēreni palielinās, kamēr nesasniedz maksimālo vērtību.

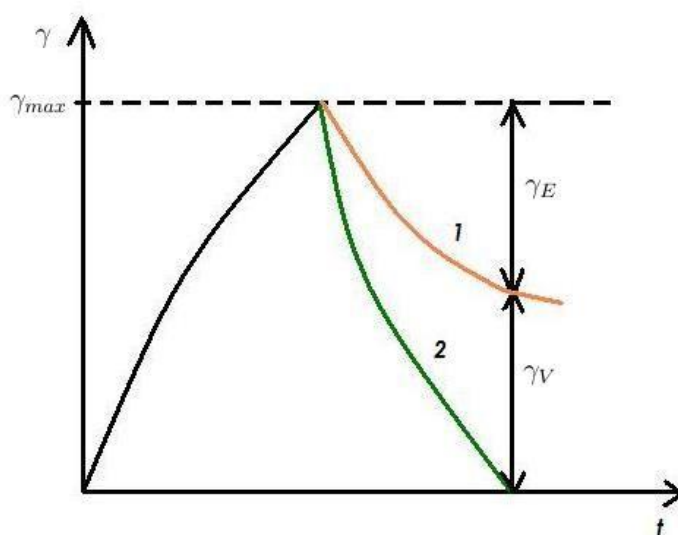


Att.2.2.2.1: Kelvina-Voigta modeļa slēgums

3.posms: Šajā posmā - kad slodze ir noņemta, atspere uzreiz tiecas elastīgi atgriezties sākuma pozīcijā un pie sākuma formas, un šis dzinējspēks liek abiem elementiem beigās sasniegt viņu sākuma pozīcijas. Bet tā kā viens no elementiem ir viskozs, šis process notiek ar zināmu aizturi. Pēc slodzes noņemšanas deformācijas process atkal ir eksponenciāls un no laika atkarīgs, kur beigās tiek sasniegta deformācijas nulles vērtība tāpat kā testa sākumā, ja testēšanas laiks ir pietiekoši ilgs (sk att. 2.2.2.2).

Attēlā 2.2.2.2 var redzēt, ka šis tests ir pielietojams arī pie viskoelastiskiem šķidrumiem. Otrā līkne apraksta viskoelastisko cietvielu uzvedību saskaņā ar Kelvina-Voigta modeli: var redzēt, ka procesa beigās tiešām tiek sasniegta deformācijas nulles vērtība. Savukārt, viskoelastisko šķidrumu gadījumā (pirmā līkne) var novērot, ka pēc slodzes noņemšanas pat pēc diezgan ilgas miera fāzes, materiāls kaut kādā noteiktā mērā saglabā deformāciju, un šī deformācija porcija ir pastāvīga. Šeit slodzes cikls ir neatgriezenisks, un materiāla forma pēc

testēšanas paliek izmainīta. γ_E reprezentē viskoelastiskā šķidruma uzvedības elastisko porciju, un šī arī ir reformācijas beigu vērtība, proti, tā parāda kāda daļa no deformācijas tika "pārvarēta" reformācijas procesā - cik daudz no sākuma formas materiāls bija spējīgs sev atgriezt. Savukārt, γ_V reprezentē viskoelastiskā šķidruma uzvedības viskozu porciju, un tās vērtība ir pastāvīgi



Att.2.2.2.2: VE šķidruma un VE cietvielas deformācijas maiņa slīdes testā

paliekoša deformācija.

Šādas viskoelastiskā šķidruma un viskoelastiskās cietvielas reakcijas uz slodzi var izskaidrot sekojoši: VE šķidrums pieliktās slodzes dēļ ir spiests plūst. Tā rezultātā starp iekšējiem materiāla komponentiem (atomiem, molekulām) rodas kustība. Tā, savukārt, noved pie iekšējās berzes un viskozās uzsildīšanas. Daļa no deformācijas enerģijas, kura rodas berzes dēļ, tiek iztērēta vai nu materiāla sildīšanai, vai nu tiek izkliedēta apkārtējā vidē, respektīvi, tā netiek uzkrāta, un nevar tikt izmantota reformācijas procesā. Tieši tāpēc reformācija nevar notikt pilnā mērā, proti, paliek kaut kāda daļa no deformācijas. Savukārt, viskoelastisko cietvielu gadījumā enerģija, kas rodas deformācijas procesā, lielākā vai mazākā mērā, tiek uzņemta deformējamā materiālā. Kad slodze tiek noņemta, šī uzkrāta enerģija arī kļūst par pilnās reformācijas dzinējspēku - tieši tā tiek izmantota šajā procesā [3].

Matemātiski Kelvina-Voigta modeli ir iespējams aprakstīt ar diferenciālo vienādojumu, kurš saista spriedzi ar deformāciju un deformācijas ātrumu. Pilnā sistēmas (slēguma) spriedze veidojas kā abu elementu spriedžu summa. Savukārt, pilnā deformācija ir vienāda ar katra elementa deformācijas vērtību atsevišķi:

$$\tau = \tau_v + \tau_e \quad (7)$$

$$\gamma = \gamma_v = \gamma_e \quad (8)$$

Ievietojot (2) un (3) vienādojumā (7), un izmantojot (8) nosacījumu, (7) var uzrakstīt:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} + G\gamma \quad (9)$$

Pašlaik galvenokārt izmanto modeļus, kuros ir apvienotas dažādas slēgumu kombinācijas, atkarībā no pētāmās problēmas. Tāds, piemēram, ir Džefrī modelis.

2.2.3 Nelineārais UCM modelis

Šajā modificētajā Maksvela modelī (*Upper Convected Maxwell Model*) tiek izmantoti augšējie konvektīvie atvasinājumi pēc laika jeb Oldroida atvasinājumi. Tātad ja parastajā Maksvela modelī vienādojumā, kas apraksta materiālu, figurē bīdes spriedzes (vispārīgā gadījumā spriedzes tenzora) atvasinājums pēc laika, tad nelineārā modeļa vienādojumā tā vietā parādās spriedzes tenzora augšējais konvektīvais atvasinājums $\overset{\nabla}{\tau}$. Šis atvasinājums izsaka viena maza materiāla elementa izmaiņas pakāpi kustības un deformācijas procesā. Tā kā atvasinājums ir pierakstīts koordinātu sistēmā, kas rotē un izstiepjas kopā ar materiālu, tad tas arī nodrošina invariances principa saglabāšanos, respektīvi, to, ka attiecība starp spriedzes tenzoru un deformāciju nav atkarīga no konkrētās koordinātu sistēmas, kura tiek izmantota aprakstīšanai.

3 Sistēmas dinamisko parametru noteikšana ar DLS metodi

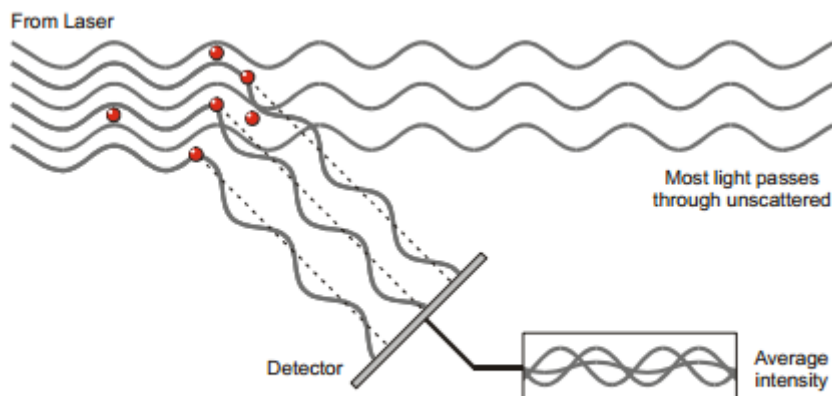
Kā jau bija teikts ievaddaļā, stāvoklis, kurā atrodas apskatāma sistēma, ir saistīts ar lādiņa blīvumu un pievienoto daļiņu valenci [1]. Piemēram, pastāv noteikta koncentrācija, pie kuras notiek stāvokļa maiņa vai ir novērojams konkrēts stāvoklis, atkarība no pievienoto daļiņu valences. Savukārt, lādiņa blīvums ir atkarīgs no daļiņu tilpuma daļas, daļiņu izmēra un daļiņu virsmas lādiņa. Mainoties lādiņa blīvumam sistēmā, tā struktūra pārveidojas, kas tiek konstatēts kā vidējā difūzijas koeficienta vērtības izmaiņa. Savukārt, lādiņa blīvumam sasniedzot kaut kādu noteiktu „sliekšni”, pie atbilstošās difūzijas koeficienta vērtības, sistēma pāriet citā stāvoklī. Tā kā dažādām sistēmām visi šie parametri, proti, daļiņu valence, izmērs un Zeta-potenciāls (no tā ir atkarīgs virsmas lādiņš) atšķiras, tad atšķiras attiecīgi arī dažādu stāvokļu koncentrāciju intervāli un lādiņa blīvumi, pie kuriem ir novērojamas pārejas vai kaut kāda konkrēta stāvokļa pastāvēšana. Ja ir iespējams noteikt difūzijas koeficienta atkarības no lādiņa blīvuma līkni, tad var novērot, pie kādām vērtībām pastāv nepieciešamais sistēmas stāvoklis un kurā brīdī tas izzūd. Tā kā lādiņa blīvums ir atkarīgs no daļiņu izmēra, daļiņu virsmas lādiņa (Zeta-potenciāla) un to tilpuma daļas, tad, vispirms ir jānosaka šie visi parametri. Pirmos divus ir iespējams noteikt un novērtēt ar dinamiskās gaismas izkliedes metodes palīdzību (DLS – *dynamic light scattering*).

3.1 Daļiņu izmēri un Zeta-potenciāls

Daļiņu izmēru noteikšana šajā metodē ir balstīta uz to, ka daļiņas tiek apgaismotas ar lāzera staru, un to izkliedētās gaismas intensitātes sadalījuma fluktuācijas tiek analizētas, pielietojot Brauna kustības koncepciju, kas ir saistīta ar daļiņu izmēriem. Attēlā 3.1.1 var redzēt, kādā veidā daļiņas izkliedē lāzera gaismu, un tā nonāk detektorā.

Aina, ko rezultātā iegūst ar detektora palīdzību, sastāv no gaišajiem un tumšajiem apgabaliem. Kā var saprast, gaišie apgabali rodas tur, kur izkliedētā uz daļiņām gaisma nonāk vienā fāzē, un notiek konstruktīva interference. Savukārt, tumšo apgabalu gadījumā, gaisma detektorā nonāk pretējās fāzēs, un notiek destruktīvā interference [5]. Sistēmas daļiņas nav stacionāras – tās pastāvīgi kustas Brauna kustības dēļ – kustības, kura notiek tāpēc kā daļiņas nejauši saduras ar to apkārt esošā šķidrums molekulām. Ir viegli izspriest, ka mazas daļiņas kustas ātri, bet lielas, attiecīgi, lēni. Sakarību starp daļiņu izmēriem un to ātrumiem Brauna

kustības dēļ apraksts Einšteina-Stoksa vienādojums (10). Šajā formulā daļiņu ātrums tiek iesaistīts difūzijas koeficienta veidā.



The scattered light falling on the detector.

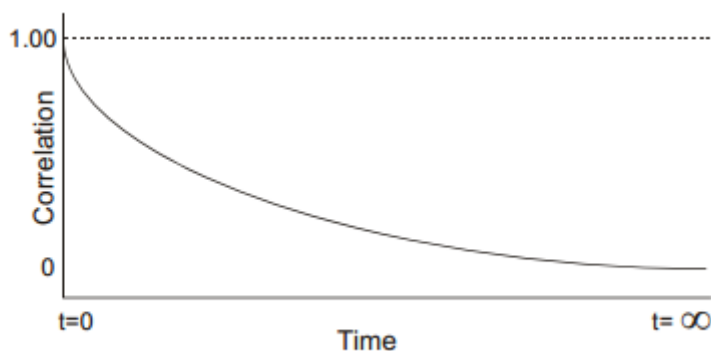
Att.3.1.1: Gaismas izkliede uz daļiņām [5]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (10)$$

Šeit η ir viskozitāte, r – daļiņas rādiuss, T – absolūtā temperatūra un k_B - Bolcmaņa konstante.

Ja daļiņas kustas, tad iegūtā interferences aina būs mainīga, tātad intensitāte jebkurā noteiktā punktā fluktuēs, proti, gaišie apgabali mīsies ar tumšajiem. Tādējādi iekārtas sistēma mērīs intensitātes fluktuāciju pakāpi un izejot no tās noteiks daļiņu izmērus.

Šajā posmā tiek izmantota korelācijas funkcija (sk. att.3.1.2), kura parāda, kādā mērā iekārtas piefiksētie intensitātes signāli sakrīt laikā savā starpā.



Att.3.1.2: Korelācijas funkcijas grafiks [5]

Piemēram, ja viens signāls nonāca laikā $t=0$, bet cits pēc kaut kāda ļoti neliela laika sprīža δt , proti, laikā $t+ \delta t$, tad skaidrs, ka šie signāli ļoti labi sakrīt, un šai sakrītībai atbilstošā korelācijas funkcijas vērtība ir liela (tuvu maksimumam). Savukārt, ja otrais signāls tiks piefiksēts laikā $t+6\delta t$, tad korelācijas vērtība jau nebūs tik laba, un, attiecīgi, signālu sakrītība samazināsies. Pēc grafika mēs varam redzēt, ka laikam tiecoties uz bezgalību, korelācijas vērtība tiecas uz nulli, un attiecīgi, intensitātes signālu sakrītība arvien samazinās. Piemēram, ja intensitāte laikā t ir $I(t)$, bet intensitāte pēc sprīža δt ir $I(t+\delta t)$, tad normalizēta autokorelācijas funkcija būs:

$$g^2(\delta t) = \frac{\langle I(t)I(t + \delta t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (11)$$

No šīs funkcijas var izrēķināt pirmās kārtas korelācijas funkciju, kas atbilst Gausa sadalījumam:

$$g^1(\delta t) = [g^2(\delta t) - 1]^{0.5} \quad (12)$$

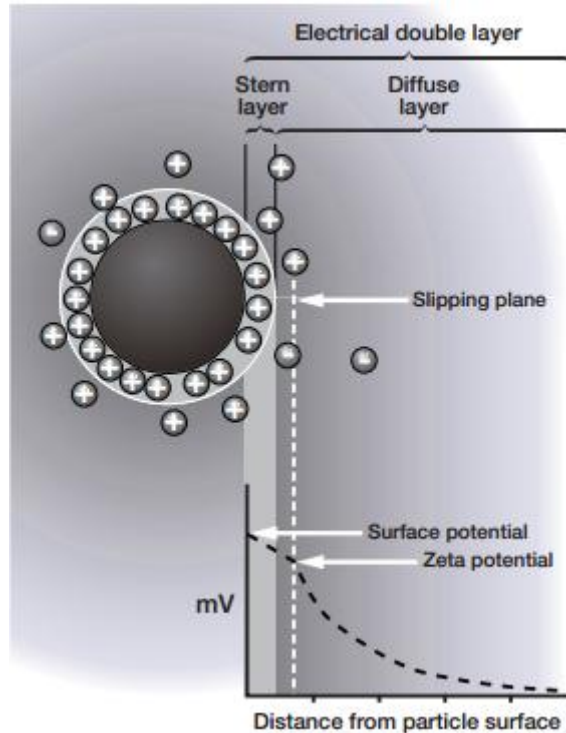
Šī pirmās kārtas korelācijas funkcija var būt izteikta arī, izmantojot difūzijas koeficientu (jeb ātrumu):

$$g^1(\delta t) = A \exp(-Dq^2 \delta t) + B \quad (13)$$

Šeit A ir korelācijas funkcijas amplitūda, D – difūzijas koeficients, q – izkliedes vektora modulis un B – sākumpunkts [12]. Tātad, zinot korelācijas funkciju, no šīs izteiksmes var iegūt difūzijas koeficienta vērtību. Savukārt, zinot difūzijas koeficientu, no (10) var izrēķināt daļiņas rādiusu, proti, tās izmēru, kas arī ir DLS galamērķis.

Zeta-potenciāla gadījumā vispirms tiek noteikts elektroforētiskais kustīgums, un pēc tam, izmantojot Henrija vienādojumu, tiek izrēķināts arī pats zeta-potenciāls. Kas ir zeta-potenciāls? Ja apskatām šķidrums slāni, kas ir apkārt daļiņai (sk.att. 3.1.3.), tad to var sadalīt divās daļās: iekšējā (Šterna) slānī, kur joni ir stipri saistīti savā starpā, un ārējā, difūzijas slānī, kur viņi nav tik stingri saistīti. Tādējādi, katrai daļiņai apkārt pastāv divkāršais elektriskais slānis.

Attēlā 3.1.3 var redzēt, ka apgabals, kas ietver visu Šterna slāni (no daļiņas virsmas līdz difūzijas slāņa sākumam) un nelielu difūzijas slāņa daļu, ir definēts kā slīdes plakne (*slipping plane*). Kad daļiņa kustas, joni, kas atrodas šīs plaknes robežās, kustas tai līdzīgi, savukārt, tie joni, kuri atrodas ārpus slīdes plaknes nekustas kopā ar daļiņu. Zeta-potenciāls – ir slīdes plaknes robežas potenciāls. Zeta-potenciāla vērtība nosaka koloidālās (vai dispersās) sistēmas potenciālo stabilitāti. Ja sistēmas daļiņām ir liels negatīvs vai pozitīvs zeta-potenciāls, tad sistēma ir stabila, jo daļiņas centīsies atgrūsties savā starpā, un nekādas tieksmes uz flokulāciju neparādīsies. Ja, turpretī, daļiņām ir mazs zeta-potenciāls, tad nekādi spēki nevarēs novērst to satuvināšanos un tālāko flokulāciju. Tātad šajā gadījumā dispersā sistēma nebūs stabila.



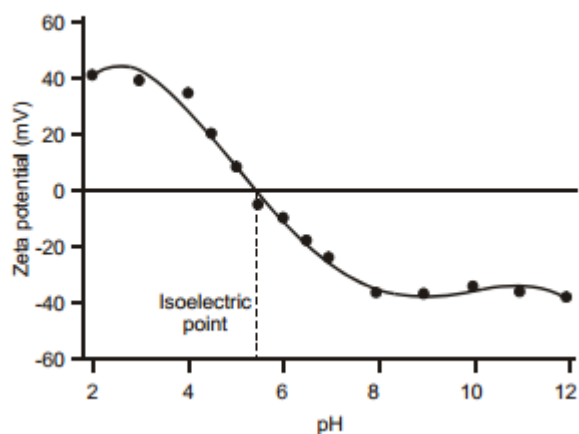
Att.3.1.3: Divkārtšais slānis apkārt daļiņai [5]

Viens no vissvarīgākajiem faktoriem, kuri ietekmē zeta-potenciāla vērtību, ir pH, t.i. ūdeņraža rādītājs. Ir novērojama noteikta atkarība: ja pH ir mazs (skāba vide), tad zeta-potenciāla vērtība būs pozitīva (un tas ir skaidrs, jo skābā vidē dominē pozitīvie ūdeņraža joni); savukārt, ja pH ir liels (sārmaina vide), tad zeta-potenciāls būs negatīvs (dominē negatīvie hidroksīda joni). Šo likumsakarību reprezentācija ir attēlota attēlā 3.1.4.: piemēram, ja mums ir sārmaina vide ar lielu pH, un mēs pievienojam sistēmai klāt vēl sārmu, tad tā kļūst vēl sārmaināka, un, attiecīgi, zeta-potenciāls paliek negatīvāks. Savukārt, ja šai sistēmai tiek pievienota skābe, tad negatīvie joni tiek neutralizēti, un zeta-potenciāls pakāpeniski palielinās, līdz tas sasniedz nulles vērtību. Ja sistēmai turpina pievienot skābi, tad potenciāls kļūst arvien pozitīvāks. Punktu, kur zeta-potenciāla vērtība ir vienāda ar nulli, sauc par izoelektrisko punktu. Šajā punktā sistēma atrodas visnestabilākā stāvoklī.

Tas, ka katrai daļiņai piemīt elektriskais slānis uz tās virsmas, padara iespējamus noteiktas daļiņu īpašību izpausmes ārējā elektriskajā laukā. Visus šos efektus, kuri parādās elektriskā lauka ietekmē, sauc par elektrokinētiskajiem efektiem. Šos efektus var sadalīt četrās galvenās kategorijās:

- ❖ elektroforēze: ja lādēta daļiņa kustas attiecībā pret šķidrumu ārējā elektriskā lauka iedarbībā.
- ❖ elektroosmoze: ja ārēja elektriskā lauka iedarbībā kustas šķidrums attiecībā pret stacionāru lādēto daļiņas virsmu.

- ❖ plūstošs potenciāls: elektriskais lauks tiek ģenerēts šķidruma piespiedu plūšanas attiecībā pret stacionāru lādēto daļiņas virsmu dēļ.
- ❖ nogulsšanās potenciāls: elektriskais lauks tiek ģenerēts lādēto daļiņu kustības attiecībā pret stacionāru šķidrumu dēļ.



Att.3.1.4: Zeta-potenciāla atkarība no pH [5]

Zeta-potenciāla noteikšanai tiek izmantots elektroforētiskais efekts. Daļiņas tiek pievilktas pie pretējo zīmju lādētu elektrodiem elektriskajā laukā, bet viskozie spēki darbojas pretī šai tieksmei. Kad tiek sasniegts līdzsvars starp šiem diviem spēkiem, daļiņa sāk kustēties ar konstantu ātrumu. Tās ātrums ir atkarīgs no sekojošiem lielumiem:

- ❖ elektriskā lauka intensitāte
- ❖ vides dielektriskā konstante
- ❖ vides viskozitāte
- ❖ Zeta-potenciāls

Daļiņu ātrumu parasti mēra ar LDV (*Laser Doppler Velocimetry*) metodes palīdzību. Šīs metodes būtība atgādina to, kura tiek izmantota daļiņu izmēru noteikšanai. Arī šeit tiek izmantota lāzera gaisma, kas tiek izkliedēta uz daļiņām, un tiek mērītas signāla piefiksētās intensitātes fluktuācijas, kur fluktuāciju ātrums ir proporcionāls daļiņu ātrumam. Nomērītie daļiņu ātrumi parasti tiek attiecināti uz to elektroforētisko kustīgumu, proti, ātrumi tiek izteikti lauka intensitātes vienībās, kas arī nozīmēs kustīgumu. Zinot elektroforētisko kustīgumu, varam izmantot Henrija vienādojumu (18), kurš saista to ar Zeta-potenciālu:

$$U_E = \frac{2\varepsilon \cdot Z \cdot f(K_a)}{3\eta} \quad (14)$$

Kur Z – ir zeta-potenciāls, ε – dielektriskā konstante, U_E - elektroforētiskais kustīgums, η – viskozitāte, $f(K_a)$ – Henrija funkcija.

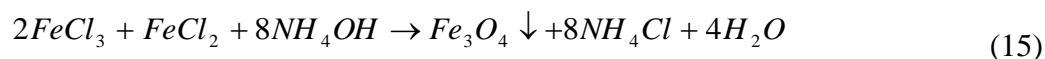
Ja mērījumiem tiek izmantotas sistēmas, kas ir saistītas ar ūdeni, tad pielieto Smoluhovska tuvinājumu, un šajā gadījumā Henrija funkcijas vērtība ir 1,5. Savukārt, ja sistēmā ir iesaistīta kaut kāda cita viela (tas nav ūdens), tad izmanto Hakela tuvinājumu, un Henrija funkcija ir vienāda ar 1. Pirmajā gadījumā, kā likums, piedalās daļiņas, kuru izmērs ir lielāks par 0,2 μm . Hakela tuvinājuma gadījumā daļiņas ir ļoti mazas, mazākas par minēto vērtību.

3.2 Maghemita daļiņas

Kā jau bija pieminēts ievaddaļā, eksperimentos tika izmantoti ferošķidrumi ar maghemīta nanodaļiņām $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Maghemīts (jeb mehemīts) ir koloidālas dzelzs oksīda daļiņas. Lai iegūtu magnētiskos ferošķidrumus, no fero- vai ferimagnētiskajiem materiāliem¹ tiek veidoti ultradispersie koloidālie šķīdumi, kuros koloidālo daļiņu veidā arī ir sastopamas maghemīta nanodaļiņas. Iegūto koloidālo šķīdumu, savukārt, „integrē” kaut kādā nesējvidē, piemēram, ūdenī. Tādējādi, ir iegūts magnētiskais šķidrums.

Magnētiskos šķidrumus raksturo to plūstamība (viskozitāte), kā arī spēja mijiedarboties ar ārējo magnētisko lauku. Magnētiskajā šķīdumā ir ļoti liels daudzums maghemīta nanodaļiņu, kur katra no tām darbojas kā ļoti mazs patstāvīgs magnēts. Ārējais magnētiskais lauks orientē katras daļiņas magnētisko momentu, un tas noved pie šķidruma magnētisko un reoloģisko īpašību izmaiņām. Piemēram, magnētiskais šķidrums var mainīt savu viskozitāti ārējā magnētiskā lauka iedarbībā [7].

Maghemītu ir iespējams sintezēt sekojošā veidā: vispirms tiek sintezēts magnetīts (vēl viens dzelzs oksīda nanodaļiņu veids) līdzizgulsnēšanas reakcijā:



Dzelzs sāļiem pievienojot amonija hidroksīda šķīdumu (divvērtīgo un trīsvērtīgo dzelzs jonu un sārma maisījums), tiek izraisīta kondensācijas reakcija, kuras rezultātā veidojas magnetīts (nogulsnes). Šīs nogulsnes tiek oksidētas ar 0,34 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ šķīdumu, un sildītas

¹ ferimagnētiķis – materiāls, kura atomu magnētiskie momenti dažādos apakšsrežģos ir vērsti antiparalēli tāpet kā antiferomagnētiķiem, bet atšķirība no tiem, ferimagnētiķiem dažādu apakšsrežģu momenti nav vienādi pēc savas vērtības, un tāpēc rezultējošais moments nav vienāds ar nulli

90°C temperatūrā līdz maghemīta iegūšanai. Magnētisko šķidrumu iegūst, atdalītas nogulsnes peptizējot ar ūdeni. Tātad ir iegūti skābie ferošķidrumi ar maghemīta nanodaļiņām [11], kurām piemīt pozitīvais virsmas lādiņš, kurš parasti ir ap $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ jeb $0,63 e^- / \text{nm}^2$ [13]. Šīs daļiņas ir superparamagnētiķi - to magnetizācijas nelielas vērtības magnētiskajā laukā pieaug, un, palielinot magnētiskā lauka vērtības, iziet uz piesātinājumu. Ja maghemīta nanodaļiņas tiek pārklātas ar citrātjoniem, tad to virsmas lādiņi būs negatīvi.

3.3 Sistēmas iespējamie stāvokļi

Kā zināms, puselastīgie polimēri, starp kuriem ir ļoti daudz tieši biopolimēru pārstāvju – dzīvo organismu vai biomateriālu, ir spējīgi veidot dažādas sistēmas, piemēram, izotropus gēlus, dažādu fāžu šķidros kristālus, kā arī citas sakārtotās vienības. Bakteriofāgs Pfl ir viens no šāda veida puselastīgiem polimēriem, kuri ūdens šķīdumos kļūst par stiprajiem polielektrolītiem, visbiežāk ar negatīviem lādiņiem, attālums starp kuriem ir daudz mazāks nekā Bjeruma garums². Tātad arī bakteriofāgs ir spējīgs veidot dažādas sistēmas. Izņemot šī darba galveno objektu – izotropu gēlu, kuru bakteriofāgs veido tam pievienojot magnētiskās ferošķidruma daļiņas, ir jāuzsver, ka tas veido arī citas struktūras, piemēram, t.s. kūļu struktūru (*bundling, bundled structures*). Lai saprastu atšķirību starp minētajiem sistēmas stāvokļiem, ir jāapskata katrs no tiem.

Visi augstāk minētie polimēri sastāv no filamentiem – tieši tie arī ir tās vismazākas vienības, kuras mijiedarbojoties un veidojot kaut kādus tīklus, formē veselas struktūras. Filamenti var būt dažādi orientēti, kā arī tiem var būt dažādi mijiedarbības veidi. Tieši šie faktori arī nosaka dažādu struktūru pastāvēšanu (sk. att. 3.3.1).

Ja apskatām pirmo stāvokli – izotropu fāzi, kurā arī atradās pētāmais gēls, tad var redzēt, ka filamentu šajā gadījumā ir patvaļīgi orientēti, un tieši tas arī padara orientācijas entropiju maksimālu. Orientācijas entropija ir tā, kuru nosaka filamentu iespējamo izkārtojumu skaits. Visi sekojošie stāvokļi jau ir pieskaitāmi pie šķidro kristālu fāzēm. Nematiskajā fāzē visi filamentu ir orientēti vienā virzienā, tie ir gandrīz paralēli viens otram. Šāda izkārtošanās palielina translācijas entropiju uz orientācijas entropijas samazināšanas rēķina. Šāds apraksts šķiet pilnīgi loģisks, jo translācijas entropiju nosaka filamentu „kustīgums”, proti, tiem visiem ir noteikta orientācija, kas, attiecīgi, samazina orientācijas entropiju, bet šajā stāvoklī tie var kustēties jebkādos veidos, respektīvi, tie var veikt translācijas kustību visdažādākos veidos, nemainot savu

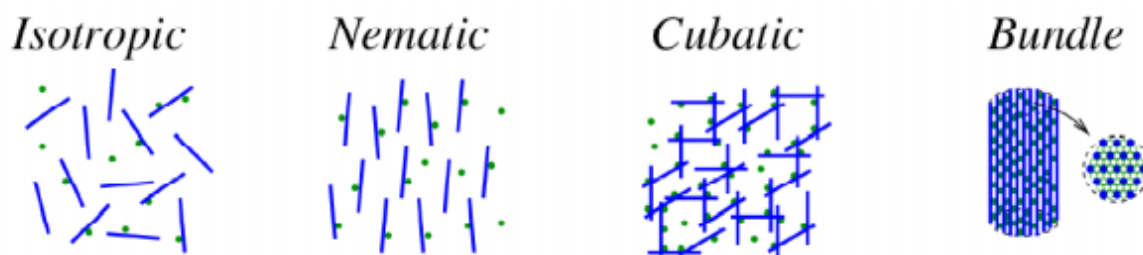
² Bjeruma garums – raksturīgais attālums, kurā elektrostatiskās mijiedarbības enerģija ir lielāka par termisko enerģiju $k_B T$.

orientāciju. Savukārt, izotropā fāzē viss ir otrādi: haotiskās izkārtošanās dēļ filamentu nav tik brīvi savā translācijas kustībā, jo tie vienkārši traucē viens otram. Gan pirmajai, gan otrajai fāzei ir viena kopīga īpatnība: tās abas tiek nodrošinātas ar iekšējo mijiedarbību starp pašiem filamentiem.

Savukārt, nākošie divi gadījumi: kubiskā un kūļu fāzē pastāv pateicoties „ārējai” mijiedarbībai starp filamentiem un saistošiem elementiem (*linkers*, attēloti ar punktiņiem). Kubiskajā fāzē filamentu tiek izkārtoti trijos savstarpēji perpendikulāros virzienos. Šajā gadījumā pastāv tālā orientācijas kārtība, bet ne translācijas, jo saistošo elementu un filamentu mezgli neveido periodisko režģi. Kūļu fāzē, pēdējā no apskatāmajām, ir šķidrā kristāla fāze, kurā filamentu ir paralēli viens otram un veido heksagonālu pakojumu ar saistošiem elementiem savienojot tos kopā.

Var redzēt, ka nematiskā un kūļu fāzē ir diezgan līdzīgas pēc sava izskata, tomēr tās atšķiras, jo nematiskajā fāzē starpfilamentu mijiedarbībai ir atgrūšanas daba, neskatoties uz saistošo elementu klātbūtni, savukārt, kūļu fāzē mijiedarbībai ir pievilkšanas raksturs.

Visas minētās fāzes, izņemot kūļu fāzi, ir balstītas uz tīklveidīgām struktūrām, kas veidojas filamentu kopu mijiedarbības dēļ (sk. 2.nodaļu) Šādas struktūras nodrošina šķērsoti saistīto sistēmu veidošanos, kas arī ir pētāmais izotropais gēls. Savukārt, kūļu fāzi (*bundling*) nodrošina kūļu struktūras (*bundled structures*). Tās vairs nav šķērsoti saistītās sistēmas, bet pavisam citi objekti. Kā vēl vienu interesantu dažādu fāžu veidošanas īpatnību varētu minēt to, ka gari saistošie elementi tiecas veidot tīklveidīgas struktūras, kamēr īsajiem ir tendence formēt kūļus [6].



Att.2.3.1: Dažādu fāžu filamentu izkārtošanās [6]

Kā jau iepriekš bija minēts, novērojot difūzijas procesu, kas notiek sistēmā, proti, sekojot līdzī difūzijas koeficienta izmaiņai atkarībā no lādiņa blīvuma (jeb magnētisko daļiņu koncentrācijas), ir iespējams noteikt dažādu stāvokļu pastāvēšanas intervālu, stāvokļu pārejas momentu, un, attiecīgi, secināt kādā koncentrācijas intervālā veidojas darbam nepieciešamais sistēmas stāvoklis, proti, gēls.

3.4 Sistēmas stāvokļu eksperimentālā noteikšana

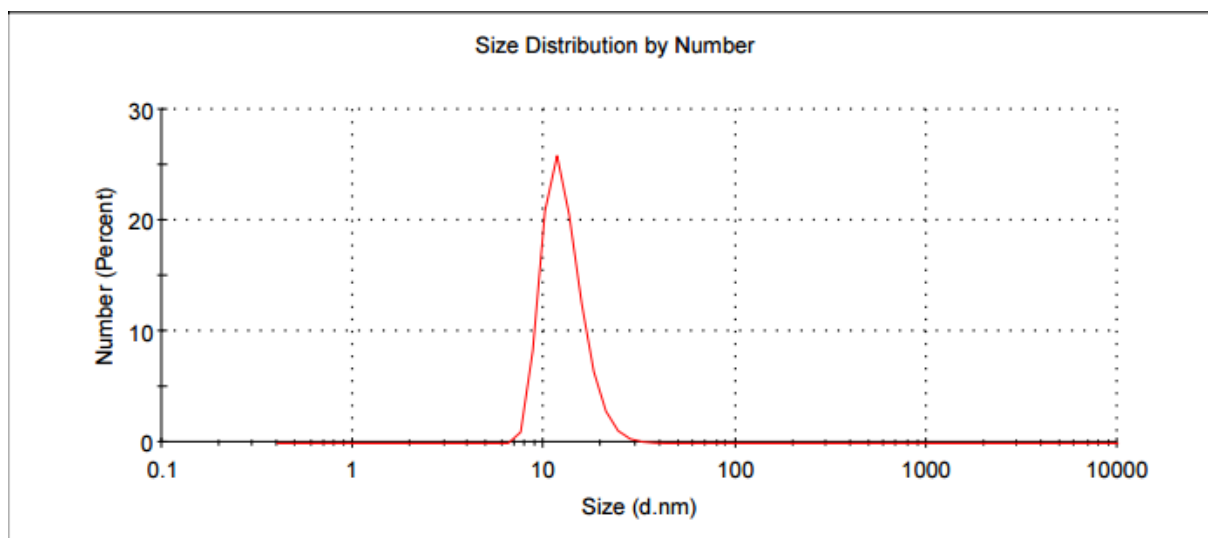
Lai veiktu eksperimentus ar sistēmu, kas sastāv no Pfl vīrusa un ferošķidruma, vispirms ir jāizpēta ferošķidruma magnētisko daļiņu īpašības, un tikai tad ir iespējams spriest par to atbilstību konkrētai pētāmajai problēmai. Magnētisko daļiņu īpašības, ko var noteikt ar DLS palīdzību, proti, Zeta-potenciāls un daļiņu izmērs parāda, magnētisko daļiņu dispersās sistēmas stabilitāti un dispersitātes atbilstību normālam sadalījumam.

Izmēru noteikšanas gadījumā tiek iegūts sadalījums, kas ir redzams attēlā 3.4.1.

Var redzēt, ka sadalījums tuvināti atbilst Gausa normālam sadalījumam, ir tikai viens pīķis, un tas, savukārt, liecina par mazu izmēru dispersiju. Tāpēc eksperimentā iesaistītās daļiņas var tuvināti uzskatīt par monodispersu sistēmu ar vienu noteiktu izmēru. Ar DLS aprēķinātais daļiņu izmērs atbilst daļiņu hidrodinamiskajam izmēram, kas ietver arī nelielu apkārt esoša šķidruma slāni, tāpēc precīzāk raksturīgo izmēru var noteikt ar magnetizācijas līknes palīdzību (sk. tabulu 3.4.1). Tabulā var redzēt arī citus maghemīta īpašības, kuras tika noteiktas ar magnetizācijas līknes metodes palīdzību (M. Majorovs, FI), tajā skaitā arī daļiņu rādiusu, kas ir vienāds ar 15,4 nm, un tika izmantots arī šī darba aprēķinos.

Savukārt, daļiņu Zeta-potenciāls tika noteikts ar DLS palīdzību. 0,8% ferošķidrums tika atšķaidīts ar ūdeni,

mērījumu programmas iestatījumos tika izvēlēta Hakela aproksimācija Henrija funkcijai, jo daļiņu izmēri ir mazāki par mikroniem.



Att.3.4.1: Daļiņu izmēru sadalījuma līkne

Iegūtā vērtība ir 37 mV, kas nozīmē, ka šādu daļiņu dispersā sistēma ir stabila un tās var pielietot eksperimentos ar Pfl.

Par atskaites punktu eksperimentā ar Pfl tika pieņemti dati, kas bija iegūti mērījumos bakteriofāga un magnija hlorīda $MgCl_2$ sistēmai. Sistēmas, kuras sastāv no 0,1% Pfl vīrusa, HEPES biferšķidruma (pH 5,8) un 1M magnija hlorīda dažādās koncentrācijās, $MgCl_2$ disociē jonos, un tad metāla pozitīvie Mg^{2+} joni piesaistās vīrusam, un veido šķērsoti saistītu sistēmu jeb gēlu [1]. Gēla stāvoklis pastāv tikai noteiktā magnija hlorīda koncentrācijas intervālā, respektīvi, tās ir salīdzinoši mazas koncentrācijas, pie kurām topošās sistēmas komponentēm vēl ir iespēja veidot tīklveidīgas struktūras, nevis kūļus, kuri parādās tikai pie lielākām sāls koncentrācijām (sk.att. 3.4.2).

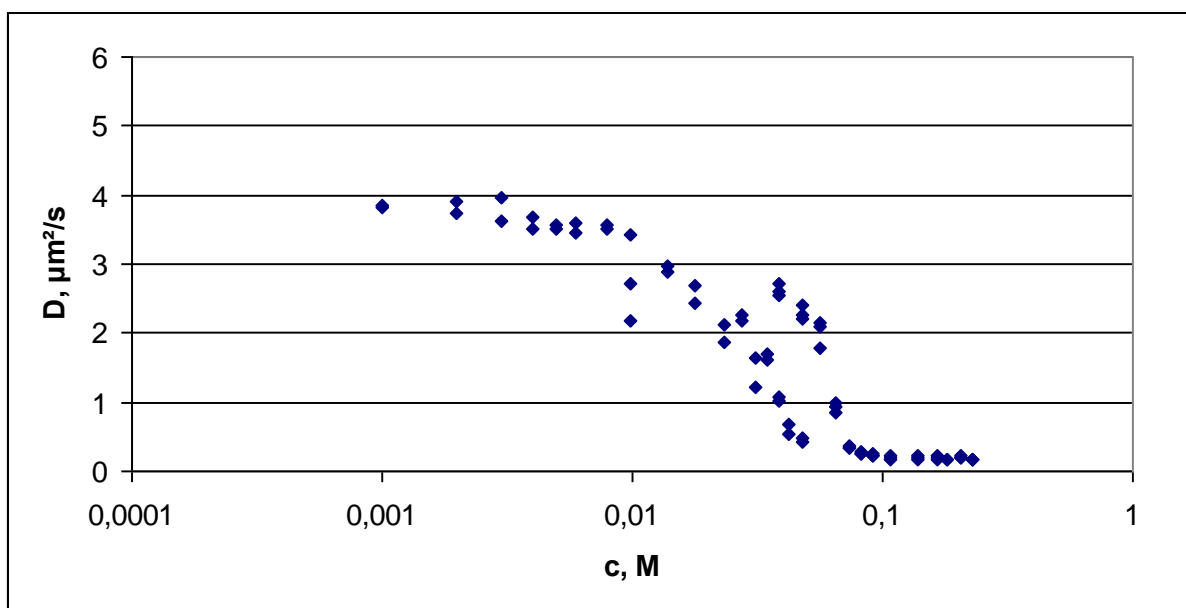
Paraugi tika pagatavoti, izmantojot 490 μ l HEPES biferšķidruma, 10 μ l Pfl, tad katru reizi pieliekot klāt jauno sāls porciju, tika palielināta tās koncentrācija sistēmā. Sākumā ar soli 0,5 μ l, tad 1 μ l, pēc tam ar soli 5 μ l, un beigās jau ar soļiem 10 μ l un pat dažos gadījumos 20 μ l, līdz sistēmā jau bija 150 μ l magnija hlorīda, kas atbilst 231 mM. Mērījumu programmas iestatījumos tiek ievadīta atbilstošā viskozitāte. Sistēmas parametri tiek mērīti 25°C temperatūrā. Pie katrai sāls koncentrācijai tiek veikti 2-3 mērījumi, tādējādi ir iespējams salīdzināt noteikto difūzijas koeficientu sakritību.

Sāls koncentrāciju sistēmā var aprēķināt pēc formulas, izdalot magnija hlorīda tilpumu ar kopējo sistēmas tilpumu un sareizinot ar sākuma koncentrāciju c , zinot, ka tā ir 1M:

$$c' = c \frac{V_{piev}}{V_{kop}} \quad (17)$$

Tabula 3.4.1: Maghemīta daļiņu īpašības

Paraugšs:	FF14-1
Temperatūra, K:	293,5
Magnetizācija pie 10 kOe, emu/g:	8,64
Superparamagnētiskais piesātinājums, emu/g:	8,52
Paramagnētiskā uzņemšana, cub.cm/g:	2,98E-05
Maghemīta koncentrācija *:	10,7%
Visticamākais magnētiskais moments, emu:	9,4E-16
Visticamākais daļiņas diametrs **, nm:	15,4
Maksimālais diametrs ***, nm:	21,6
Minimālais diametrs ***, nm:	8,3
Superparamagnētiskā uzņemšana, cub.cm/g:	0,0735



Att.2.4.2: Sistēmas difūzijas koeficienta D atkarība no magnija hlorīda koncentrācijas

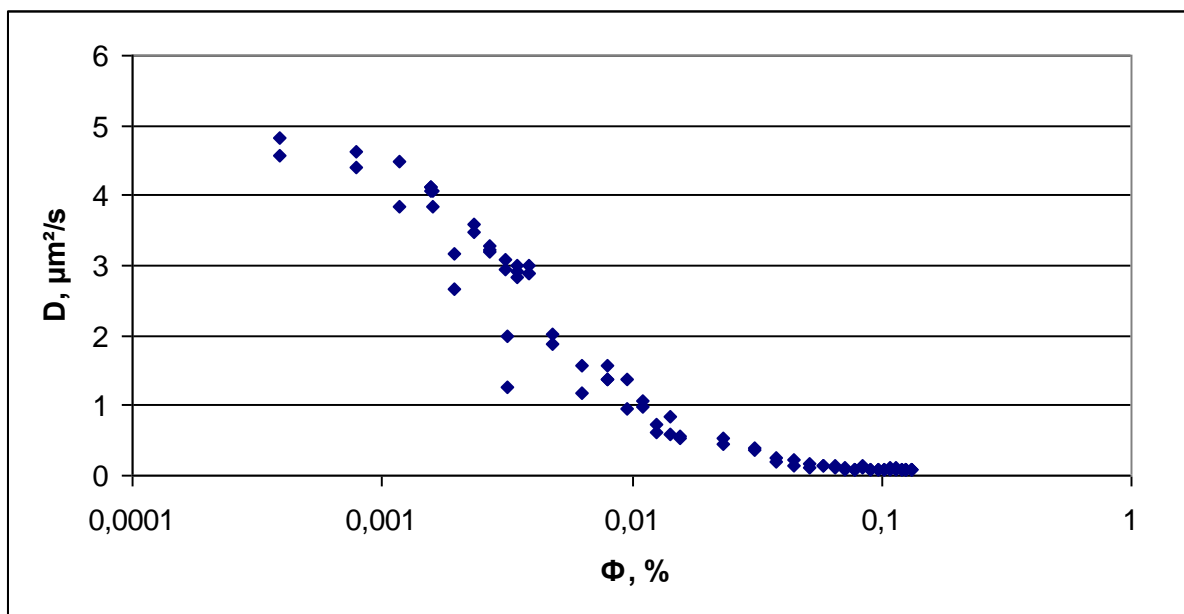
Tādā pašā veidā tika pagatavoti arī paraugi ar ferošķidruma magnētiskajām daļiņām. 490 μl HEPES un 10 μl Pfl vīrusam pakāpeniski tika pievienotas ferošķidruma porcijas, galvenokārt ar soli 1 μl . Tiks izmantoti ferošķidrums ar sākuma tilpuma daļu $\Phi_0=0,8\%$, kā arī $\Phi_0=0,2\%$, lai iegūtu nepieciešamas vērtības pavisam mazo tilpuma daļu intervālā. Magnētisko daļiņu tilpuma daļu sistēmā, tāpat kā magnija hlorīda gadījumā, ir iespējams aprēķināt pēc formulas:

$$\Phi' = \Phi_0 \frac{V_{piev}}{V_{kop}} \quad (18)$$

Pēc magnija hlorīda līknes var redzēt, ka, metāla jonu koncentrācijai palielinoties, sistēmas difūzijas koeficients pakāpeniski samazinās līdz sasniedz noteiktu minimālu vērtību, un paliek gandrīz konstants. Šī minimālā difūzijas koeficienta vērtība pie atbilstošās metālu jonu koncentrācijas ir sistēmas stāvokļu pārejas punkts, respektīvi, tieši šajā punktā, visticamāk, notiek pāreja no izotropa gēla kūļu struktūru sistēmā. Šī pāreja notiek pie 50 mM magnija hlorīda koncentrācijas (0,08%), un šai koncentrācijai atbilstošais difūzijas koeficients ir $0,467 \mu\text{m}^2 / \text{s}$. Ir novērojama punktu izkliede, tāpēc ka mērījumi tika veikti divās dažādās dienās.

Ja apskatām otru līkni (att. 3.4.3), kas apraksta sistēmas difūzijas koeficienta izmaiņu atkarībā no pievienoto ferošķidruma magnētisko daļiņu tilpuma daļas, tad uzreiz varam redzēt, ka šī attīstība pilnībā atkārto to, ko mēs novērojam magnija hlorīda gadījumā, proti, mazo koncentrāciju intervālā difūzijas koeficients pakāpeniski samazinās, un pie kaut kādas noteiktās koncentrācijas tas sasniedz vērtību, pēc kuras tālāk, koncentrācijai turpinot palielināties,

samazinās ļoti neievērojami, kļūst gandrīz konstants, tomēr var redzēt, ka atšķirība ir dažādos slīpumos. Notika sistēmas stāvokļu maiņa. Sistēmām ar ferošķidruma magnētiskajām daļiņām šis pārejas punkts tiek sasniegts aptuveni pie 0,016% magnētisko daļiņu tilpuma daļas, kur difūzijas koeficients ir ap $0,46 \mu\text{m}^2 / \text{s}$.



Att.3.4.3: Sistēmas difūzijas koeficienta D atkarība no magnētisko daļiņu tilpuma daļas

3.5 Rezultātu analīze un diskusija

Lai kvantitatīvi salīdzinātu difūzijas koeficienta izmaiņu, to iespējams attēlot kā atkarību no jonu lādiņa blīvuma q_{kop} . Zinot magnētiskās daļiņas rādiusu (15,4 nm) un virsmas lādiņa blīvumu $0,63 e^- / \text{nm}^2$ [13], kā arī pieņemot daļiņu par sfēru, mēs varam izrēķināt vienas daļiņas lādiņu elementārlādiņa vienībās:

$$q_1 = 4\pi \cdot r^2 [\text{nm}^2] \cdot \sigma \left[\frac{e^-}{\text{nm}^2} \right] \quad (19)$$

Zinot magnētisko daļiņu tilpuma daļu sistēmā (18) un vienas sfēras tilpumu, var aprēķināt koncentrāciju ($1/\text{m}^3$), proti, cik daļiņu ir vienā m^3 :

$$N = \frac{\Phi'}{V_{sf}} = \frac{3}{4} \frac{\Phi'}{\pi R^3} \quad (20)$$

Tad kopējais lādiņa blīvums tiek noteikts kā koncentrācijas (20) un vienas daļiņas lādiņa (19) reizinājums:

$$q_{kop} = N[1/m^3] \cdot q_1[e^-] = Nq_1[e^- / m^3] \quad (21)$$

Magnija hlorīda gadījumā koncentrācija N tiek aprēķināta, pierēzinot (17) ar Avogadro skaitli N_A . Šeit vienas daļiņas lādiņš q_1 ir vienāds ar $2e^-$. Tādējādi:

$$q_{kop} = q_1 N = 2c' N_A \quad (22)$$

Gan magnija hlorīda, gan ferošķidruma magnētisko daļiņu gadījumā grafikos var novērot tādu pašu dinamiku, kurai bija izpausme arī difūzijas koeficienta izmaiņā atkarībā no koncentrācijas (tilpuma daļas). Un tas šķiet ir likumsakarīgi, jo, kā varēja redzēt pēc aprēķiniem, kopējais lādiņa blīvums ir proporcionāls tilpuma daļai.

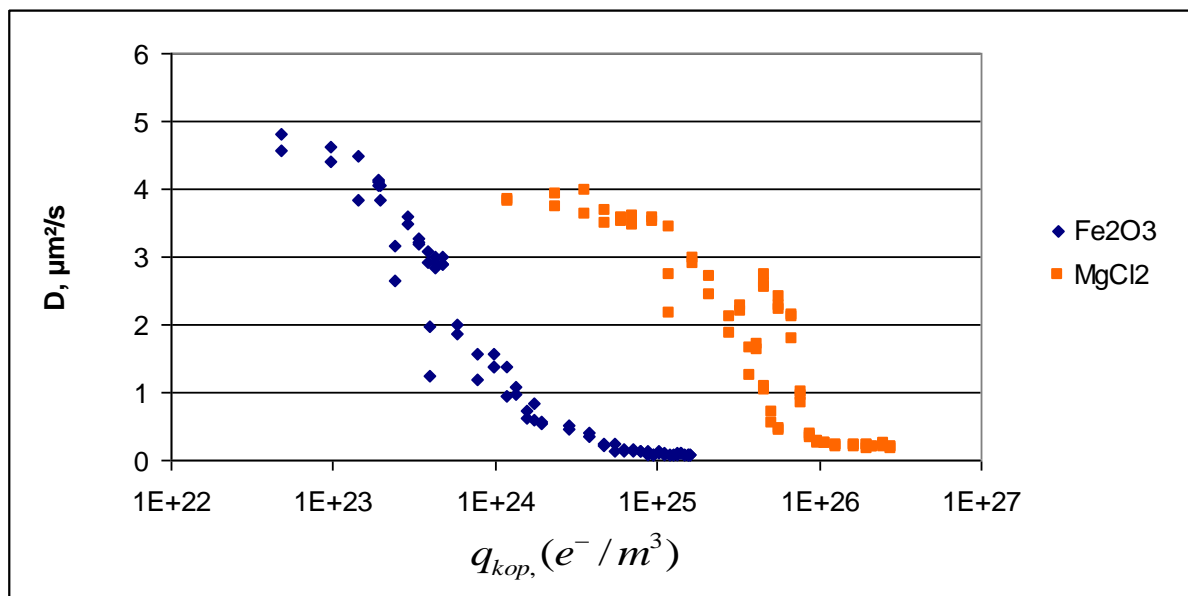
Attēlā 3.4.4 var redzēt, ka „šķēršļa” lādiņa blīvums, pie kura notiek sistēmas stāvokļa maiņa, magnija hlorīdam ir aptuveni par divām kārtām lielāks nekā magnētiskajam daļiņām. Attēlā 3.4.5 varam redzēt, kā difūzijas koeficients mainās atkarībā no daļiņu koncentrācijas uz tilpuma vienību abos gadījumos. Varam secināt, ka šajā gadījumā atšķirība starp magnija hlorīda „sliksni” un ferodaļiņu „sliksni” ir aptuveni 4,5 kārtas.

Ir vērts atzīmēt, kā difūzijas koeficienta izmaiņa, mūsu gadījumā, samazināšanās, ir saistīta ar stāvokļa maiņu. Difūzijas koeficients ir saistīts ar sistēmas entropiju. Nepārtraukti palielinot visu laiku metāla jonu koncentrāciju sistēmas izotropā fāzē, difūzijas koeficients samazinās, jo, kā zināms, šis koeficients ir apgriezti proporcionāls daļiņu skaitam. Tajā pašā laikā kopā ar difūzijas koeficientu samazinās arī sistēmas entropija (orientācijas), jo daļiņu skaits visu laiku palielinās. Sasniedzot kaut kādu entropijas vērtības minimumu, daļiņas sāk formēt sarežģītākas heksagonāla pakojuma struktūras, veidojot šķidrā kristāla kūļu fāzi, respektīvi, sistēma kļūva sakārtotāka. Tālāka jonu pievienošana vairs nevar ievērojami ietekmēt sistēmas entropiju, jo visas daļiņas tiek iesaistītas vienotās sakārtotās šķidrā kristāla struktūras veidošanā. Tādējādi arī difūzijas koeficientam ir gandrīz nemainīga vērtība, ko ir iespējams novērot visos grafikos.

Magnija hlorīda rezultāti ir salīdzināmi ar [1]. Atšķirībā no [1], kur Pfl vīrusa koncentrācija bija 0,5%, šajā eksperimentā vīrusa koncentrācijai izveidotajā sistēmā bija 0,1% vērtība.

Ja apskata šīs pārejas procesu detalizētāk, tad analizē var iesaistīt optiskā blīvuma rādītājus (OD), kas arī ir atrodami [1]. Šeit situācija izskatās otrādi, salīdzinot ar difūzijas koeficienta izmaiņu. Optiskais blīvums paliek gandrīz nemainīgs pie mazām magnija hlorīda koncentrācijām, un tikai intervālā no 40 mM līdz 50 mM tā vērtība sāk ievērojami palielināties.

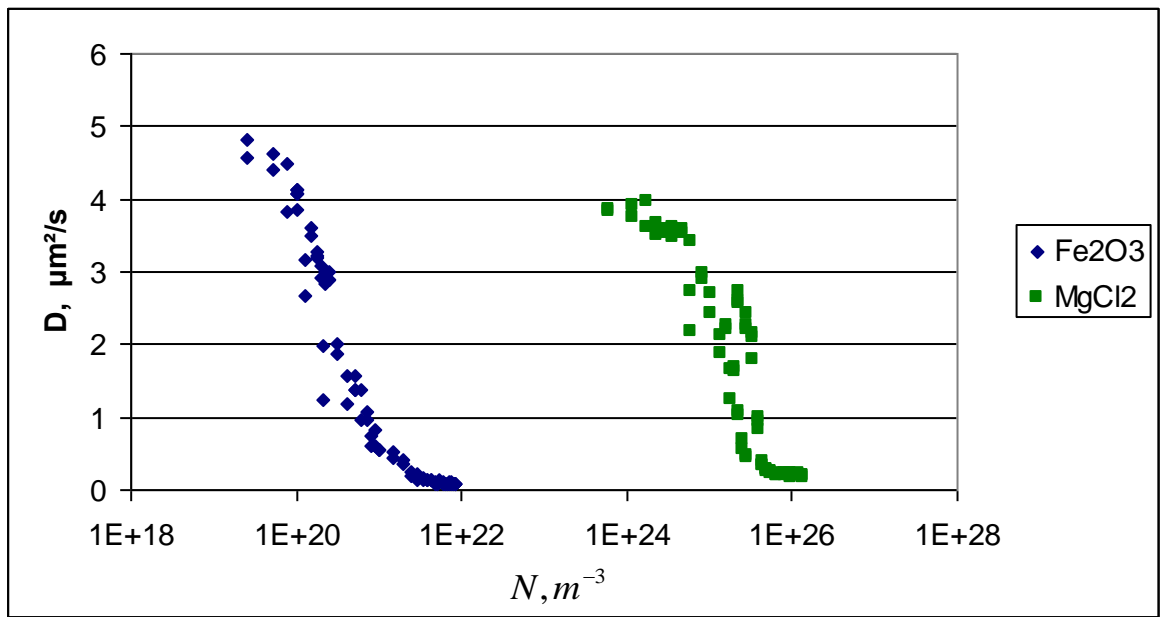
Šīs sakarības ir izskaidrojamas sekojošā veidā: pārejas punkts no izotropās fāzes šķidrā kristāla fāzē (piemēram, pāreja izotropā-nematiskā fāze, vai izotropā – kūļu fāze) ir tas punkts, kurā gaismas izkliede uz sistēmas daļiņām paliek lielāka, proti, sistēmas daļiņas atņem cauri ejošai gaismai vairāk enerģijas, un tā samazina savu intensitāti.



Att.3.4.4: Difūzijas koeficienta atkarība no magnija hlorīda un magnētisko daļiņu lādiņa blīvuma

Bet, kā ir zināms no optiskā blīvuma definīcijas, optiskais blīvums parāda, kādā mērā ir pavājināta gaisma, kas krīt uz pētamo vielu. Tātad, kļūst skaidrs, ka, ja optiskais blīvums pieaug, tad gaisma tiek vairāk pavājināta, tātad tai tiek atņemta lielāka enerģija (notiek lielāka izkliede), un tas nozīmē, ka pie kaut kādas noteiktās pievienoto metāla jonu koncentrācijas notika pāreja no izotropās fāzes šķidrā kristāla fāzē. Šādas fāzu pārejas, kuras ir atkarīgas no koncentrācijas izmaiņas, ir liotropās uzvedības (*lyotropic behavior*) būtība. Atšķirībā no termotropiskās uzvedības, kur fāzu pārejas notiek temperatūras izmaiņas rezultātā.

Pastāv biopolimēri, kuri pāriet no izotropās fāzes šķidrā kristāla nematiskajā fāzē, piemēram, tā tas notiek filamentu bakteriofāga fd gadījumā [10], kurš ir daudz īsāks nekā bakteriofāgs Pf1. Tieši tāpēc tas ir spējīgs veidot nematiskās fāzes struktūras, atšķirībā no Pf1, kurš savu lineāru parametru dēļ, no izotropās fāzes pāriet kūļu fāzē. Pāreju nematiskajā fāzē ir iespējams aprakstīt ar Landau vai līdzības teorijas palīdzību [2], bet ar šo darbu tas nav saistīts, tāpēc nav vērts pie tā kāvēties.



Att.2.4.5: Difūzijas koeficienta atkarība no magnija hlorīda un magnētisko daļiņu koncentrācijas uz tilpuma vienību

4 Reometrija

4.1 Reometrijas metodes un testi

Reometrijas metodes dalās divās svarīgākās daļās: mikroreoloģijā un makroreoloģijā. Mikroreoloģijā paraugs tiek pētīts, izmantojot makroskopiskās lodītes, ar kurām tas tiek apšaudīts. Paraugā lodītes tiek kustinātas ar lāzerpinceti. Analizējot šo lodīšu Brauna kustību, tajā skaitā pielietojot Einšteina-Stoksa likumu (10), var noteikt parauga reoloģiskās īpašības.

Savukārt, makroreoloģijā, metodē, kas arī tika izmantota šī darba pētījumiem, paraugs tiek analizēts ar dažādu mērīšanas sistēmu palīdzību, kuru pamatā ir divu plašu modelis. Divu plašu modelis paredz, ka augšējā plate (objekts) ar laukumu A kustas pieliktā spēka F dēļ, un rezultējošais ātrums tiek nomērīts. Apakšējā plate ir nekustīga. Starp platēm, kuras atrodas attālumā h viena no otras, ir ievietots paraugs, kurš, augšējai platei kustoties, tiek bīdīts, t.i. deformēts. Lai šis modelis strādātu, ir jāizpildās diviem nosacījumiem:

- ❖ paraugam ir jāizrāda pilna adhēzija attiecībā pret abām platēm bez jebkādiem pielipšanas pie sienām efektiem
- ❖ izpildās laminārās plūsmas nosacījumi, t.i. plūsma var tikt reprezentēta plakānu slāņu formā, nav turbulences. Tādējādi slāņi var kustēties (slīdēt) viens attiecībā pret otru

Tātad, zinot visus pieliktās deformācijas parametrus un izmantojot attiecīgas formulas, var noteikt parauga reoloģiskos parametrus.

Šajā darbā tika izmantotas divas dažādas mērīšanas sistēmas: konusa-plates mērīšanas sistēma (CP MS) un paralēlo plašu mērīšanas sistēma (PP MS).

Paralēlo plašu mērīšanas sistēmā, kas arī seko no nosaukuma, augšējā un apakšējā plates ir savstarpēji paralēlas. Galvenie mērīšanas sistēmu aprakstošie lielumi ir atstarpes lielums h (attālums starp platēm) un augšējās plates rādiuss R . Augšējā plate darbojas kā rotors, savukārt, apakšēja plate ir nekustīga un iemontēta reometra pamatnē.

Konusa-plates mērīšanas sistēmā sastāv no relatīvi plakana riņķveidīgā konusa un plates. Konuss ir sistēmas augšējā daļa un darbojas kā rotors šajā gadījumā, bet plate ir nekustīga apakšējā daļa. Galvenie sistēmas parametri ir konusa rādiuss R un konusa leņķis α , kas veidojas starp apakšējo plati un konusa veiduli [3].

Ar katru no šīm mērīšanas sistēmām ir iespējams veikt dažādus testus (rotācijas, relaksācijas u.t.t.). Šajā darbā tika veikti oscilācijas testi, un konkrēti, frekvences līknes (*frequency sweep*) testi. Šajos testos šī darba gadījumā tiek kontrolēta deformācijas izmaiņa (var būt arī spriedzes), kura harmoniski mainās saskaņā ar šādu vienādojumu:

$$\gamma(t) = \gamma_A \sin \omega t \quad (23)$$

γ_A - ir deformācijas amplitūda, tā ir konstanta un tiek uzdots mērīšanas programmas iestatījumos. Mērīšanas laikā tiek mainīta cikliskā frekvence ω , līdz ar to mainās arī deformācija. Uzdots reometram (23), tas, izmantojot reoloģiskos modeļus, var noteikt bīdes spriedzes izmaiņu laikā $\tau(t)$ un nobīdes leņķi δ :

$$\tau(t) = \tau_A \sin(\omega t + \delta) \quad (24)$$

Pie deformācijas ātruma izmaiņas:

$$\dot{\gamma} = \gamma_A \omega \quad (25)$$

Tātad, izejot no visiem šiem parametriem, var aprēķināt parauga reoloģiskos parametrus, tādus kā kompleksā viskozitāte η^* , uzkrāšanas modulis G' , zudumu modulis G'' un rimšanas faktors $\tan\delta$.

Kompleksā viskozitāte tiek aprēķināta lietojot (26):

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad (26)$$

To var sadalīt divās daļās: reālajā η' , kura nosaka materiāla viskozu uzvedību, un imaginārajā η'' , kura nosaka materiāla elastīgu uzvedību.

$$\eta^* = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (27)$$

Uzkrāšanas un zudumu modulūsus var aprēķināt kā:

$$G' = (\tau_A / \gamma_A) \cos \delta \quad (28)$$

$$G'' = (\tau_A / \gamma_A) \sin \delta \quad (29)$$

Moduļi ir saistīti ar viskozitātes reālo un imagināro daļu šādi:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (30)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (31)$$

Atšķirību starp zudumu un uzkrāšanas moduļiem var definēt ka rimšanas faktoru $\tan\delta$:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (32)$$

4.2 Sistēmas reoloģisko parametru eksperimentālā noteikšana

Tika veikta dažādu reometrijas eksperimentu sērija ar reometru Anton Paar MCR502. Tad, kad mērījumu mērķis bija noteikt reoloģisko parametru izmaiņu tikai atkarībā no pievienotā ferošķidruma tilpuma daļas, neiesaistot ārējo magnētisko lauku, tika izmantota iekārtas lielā diametra plate (5 cm), un konusa-plates mērīšanas sistēmu (CP MS). Savukārt, otrajā gadījumā – kad bija nepieciešams noteikt sistēmas parametru izmaiņu arī atkarībā no ārējā lauka, - tika izmantota mazā diametra plate (2,5 cm), un, attiecīgi, paralēlo plašu mērīšanas sistēma (PP MS).

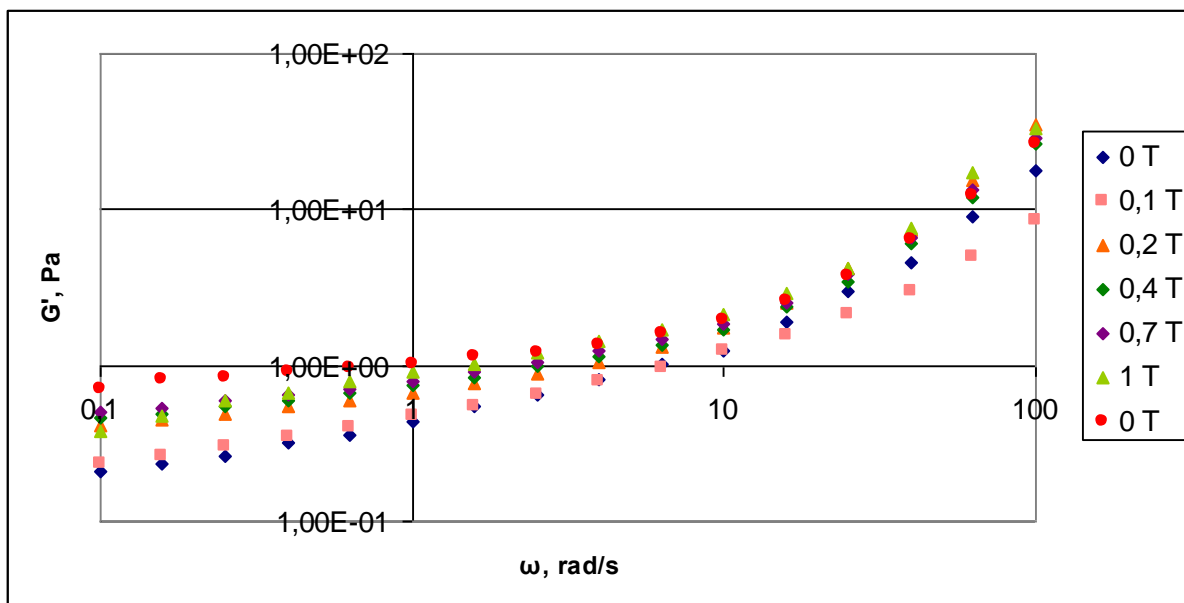
Vispirms iekārta tika kalibrēta izmantojot kontroles eļļu - Newtonian standard specimen 2000 AW, kuras dinamiskā viskozitāte 20°C temperatūrā ir 1498 mPa*s. Zinot, kādai ir jābūt tās viskozitātei, eksperimentāli bija jānosaka, cik lielai ir jābūt atstarpei starp reometra platēm, kā arī to, cik liels pētāmas vielas tilpums ir jāņem. Tātad, vislabāka sakritība ar teorētisko viskozitātes vērtību tika iegūta mērījumos, kur atstarpe bija 0,1 mm, savukārt, optimalākais tilpums ir 150 µl. Mērījumos ar lielo plati atstarpei ir jābūt 0,208 mm, un analizējamam vielas tilpumam – 1140 µl.

Kā jau iepriekš teorētiski bija apskatīts, mērījumi tika veikti, izmantojot iekārtas oscilācijas tipa testus, un konkrēti, frekvences liknes testa iespēju (*frequency sweeps tests*). Tika uzstādīta deformācijas amplitūdas vērtība, kura ir konstanta visu mērījumu laikā: $\gamma_A = 2\%$, lai nenoslogotu sistēmu ar lielām deformācijām, kas varētu neatgriezeniski mainīt vai izjaukt tās struktūru. Mērījumi tika veikti pie 20°C temperatūras.

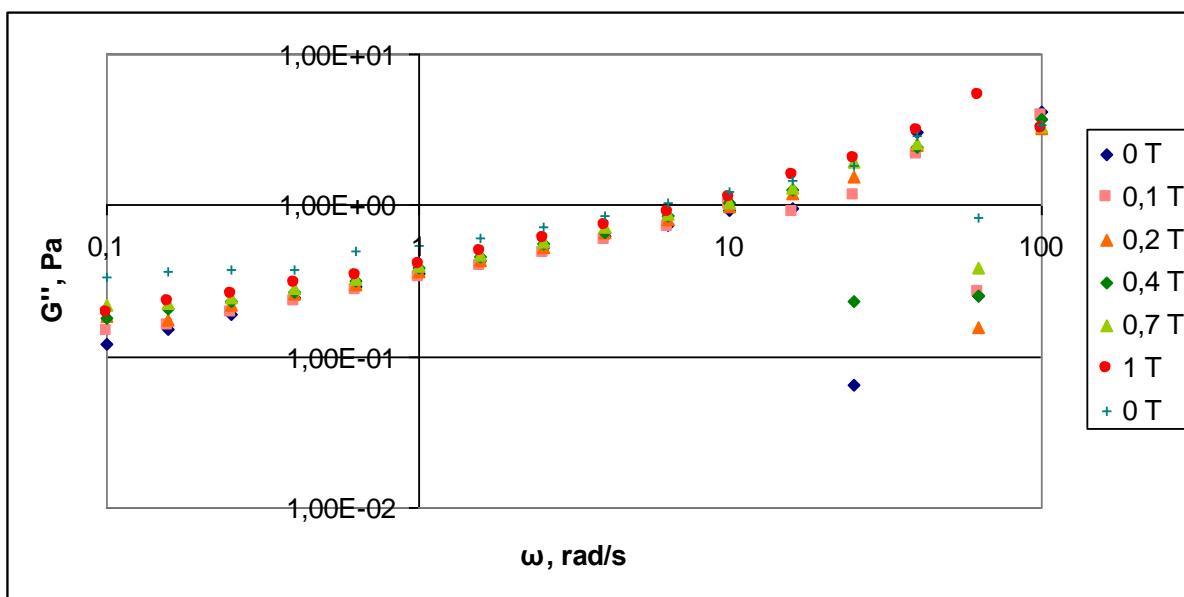
Sākumā eksperimentā tika pētīta sistēma, kas sastāvēja no 1% Pfl, 0,64% magnētisko daļiņu. Magnētisko daļiņu koncentrācija tika pieskaņota tā, lai vīrusa un ferošķidruma tilpuma daļās būtu vienāds daļiņu skaits. Mērījumi tika veikti pie dažādām strāvas vērtībām (ārēja lauka intensitātes): 0 A, 0,5 A, 1 A, 2 A, 3,5 A un 5 A (0,2T/A), lai novērtētu situāciju maksimāli plašā magnētiskā lauka diapazonā. Pēc 1 T (5A) sasniegšanas tika veikta demagnetizācija, un vēl viens mērījums pie 0 T. Reometram ir iespēja nomērīt gan sistēmas komplekso viskozitāti, gan uzkrāšanas un zudumu modulūsus. Šajā darbā tiek attēlota uzkrāšanas un zudumu moduļu izmaiņa. Attēlos 4.2.1 un 4.2.2 var redzēt uzkrāšanas un zudumu moduļu izmaiņu atkarībā no pieliktās deformācijas katras lauka vērtības gadījumā.

Nākamajos eksperimentos ferošķidruma tilpuma daļa sistēmā tika samazināta līdz 0,32%, t.i. divreiz, salīdzinot ar pirmo mērījumu sēriju (att. 4.2.3). Savukārt, vīrusa koncentrācija palika tāda pati – 1%. Mērījumi tāpat kā iepriekš tika veikti pie tādām pašām lauka vērtībām, tikai bez demagnetizācijas un atkārtota 0 T mērījuma.

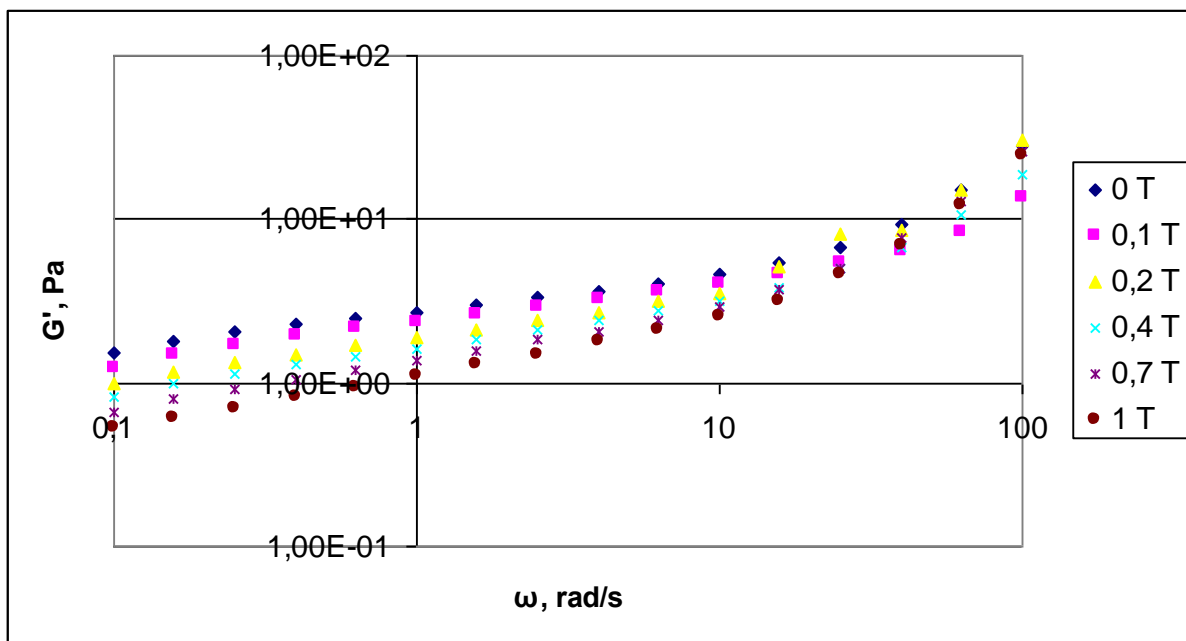
Tālākie eksperimenti bija saistīti ar tādu pašu vīrusa koncentrāciju (1%), bet pie laukiem: 0T, 0,2 T, 0,5 T, 1 T, 0 T un ar mazāko ferošķidruma koncentrāciju: 0,031% (att. 4.2.4).



Att.4.2.1: Uzkrāšanas moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādu lauku gadījumā pie 0,64% ferošķidruma tilpuma daļas

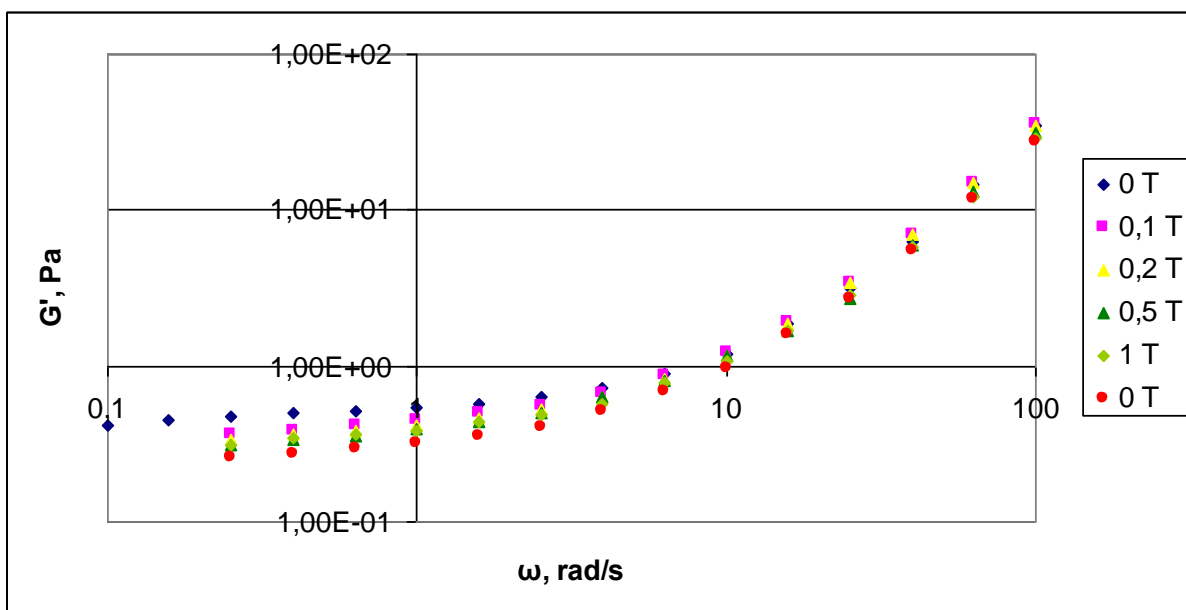


Att.4.2.2: Zudumu moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādu lauku gadījumā pie 0,64% ferošķidruma tilpuma daļas



Att.4.2.3: Uzkrāšanas moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādu lauku gadījumā pie 0,32% ferošķidruma tilpuma daļas

Vēl vienā eksperimentu sērijā sistēma sastāvēja no 1% Pfl un ferošķidruma koncentrācijām intervālā no 0,016% līdz 0,095%, proti, sistēma atradās kūļu fāzē. Attēlā 4.2.5 var redzēt uzkrāšanas moduļa atkarību no deformācijas dažādu ferošķidruma tilpuma daļu gadījumā pie 1 T.

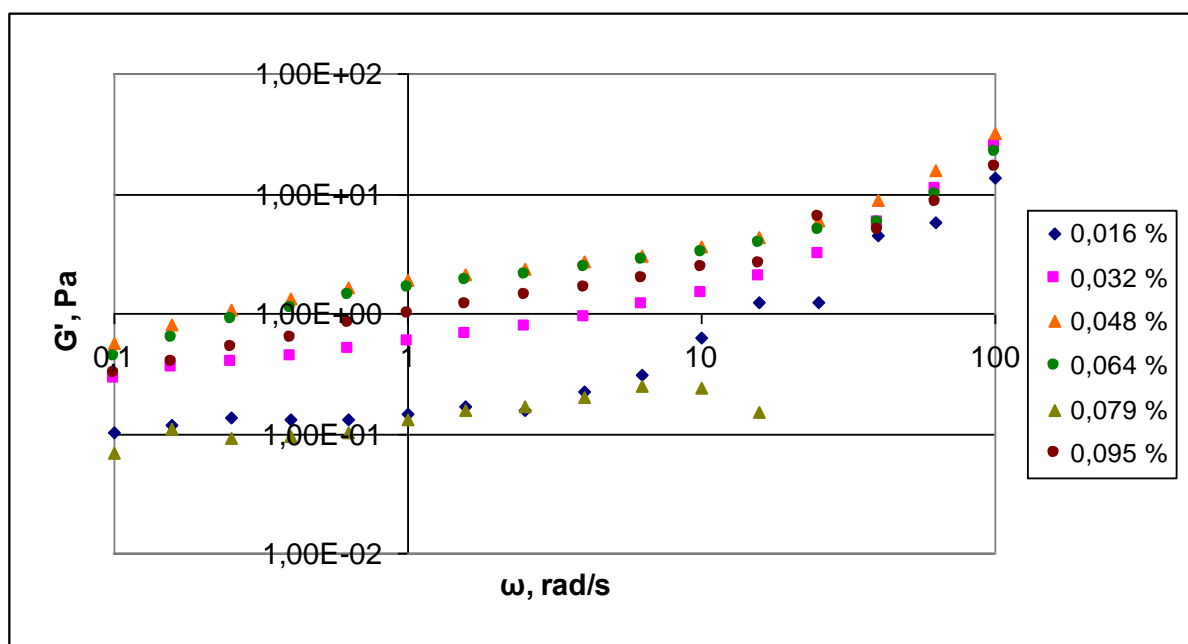


Att.4.2.4: Uzkrāšanas moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādu lauku gadījumā pie 0,031% ferošķidruma tilpuma daļas

Taču ar dinamisko gaismas izkliedes metodi (DLS) iegūtie rezultāti ferošķidruma magnētiskajām daļiņām (sk. 3. nodaļu) palīdzēja noskaidrot, ka augstāk minētas ferošķidruma tilpuma daļas: intervālā no 0,016% līdz 0,095%; 0,32% un 0,64%, ne tikai vairs neiekļaujas gēla pastāvēšanas fāzē, bet arī 20 un 40 reizes (0,32% un 0,64% gadījumā), pārsniedz kūļu fāzes pārejas punkta tilpuma daļu.

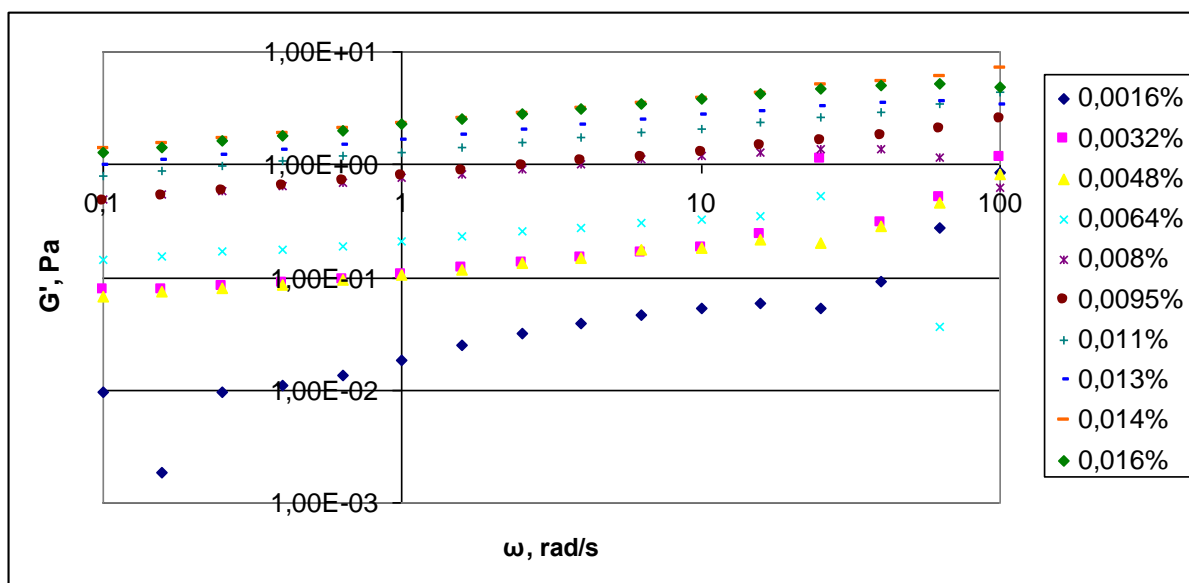
Tādējādi, ja intervālā no 0,016% līdz 0,095% tilpuma daļas sistēma visticamāk vēl atrodas kūļu fāzē, tad 0,32% un 0,64% gadījumā vispār nav skaidrs, kādas struktūras tur ir izveidojušās – vai tas vēl joprojām ir kūļu struktūras, vai arī sistēmai notika pāreja kaut kādā citā fāzē.

Tieši tāpēc, zinot DLS rezultātus, tika veikta cita mērījumu sērija, kur ferošķidruma magnētisko daļiņu tilpuma daļa sistēmā pilnība atbilda izotropa gēla pastāvēšanas intervālam, proti, no 0,0016% līdz 0,016%. Sākumā mērījumi tika veikti, izmantojot CP mērīšanas sistēmu un lielā diametra plati, attiecīgi. 1500 μl paraugs tika pagatavots no 30 μl Pf1, 1467 μl HEPES



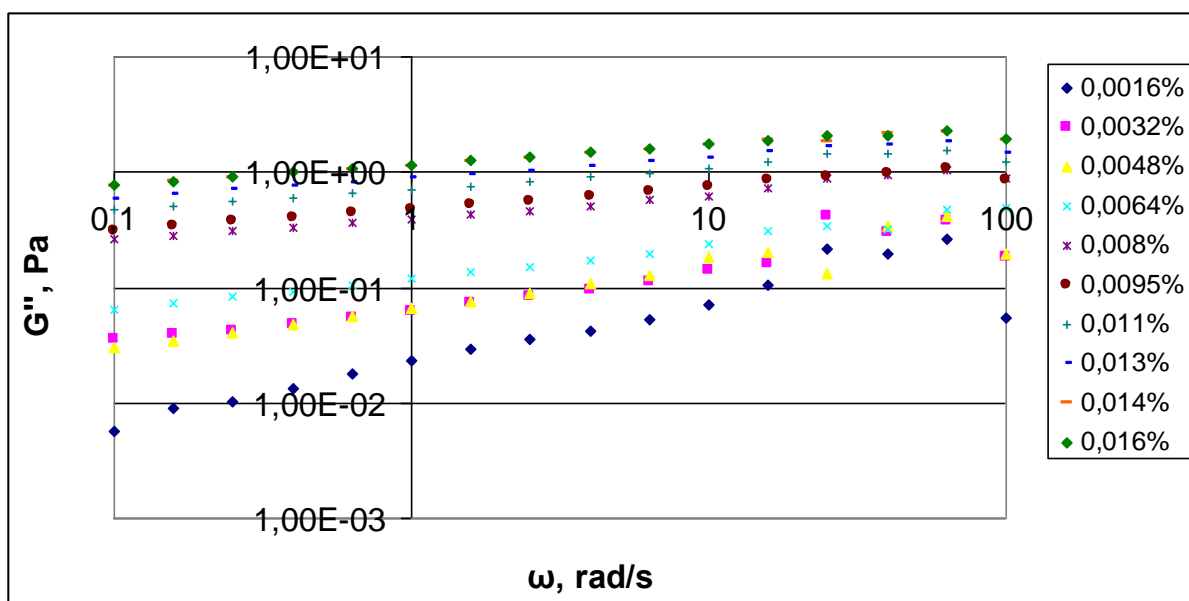
Att.4.2.5: Uzkrāšanas moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādu ferošķidruma tilpuma daļu gadījumā pie 1 T

un 3 μl 0,8% ferošķidruma. No šī tilpuma reometra analīzei tika paņemti 1140 μl . Pēc tam katru mērīšanas reizi paraugam tika pievienota jauna magnētisko daļiņu porcija, tādējādi pakāpeniski palielinot to tilpuma daļu sistēmā (sk. att. 4.2.6 un 4.2.7).



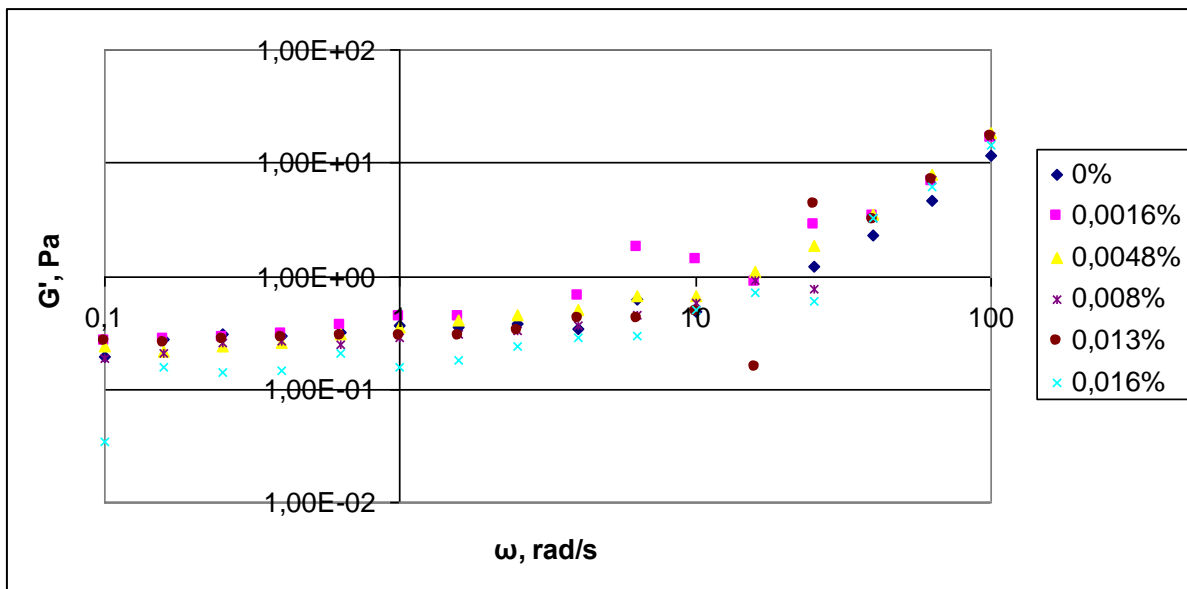
Att.4.2.6: Uzkrāšanas moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādiem ferošķidruma tilpumiem sistēmā ar 0,1% Pf1

Nākama mērījumu sērija bija saistīta ar tādu pašu vīrusa koncentrāciju sistēmā (0,1%) un absolūti tāda pašu ferošķidruma tilpuma daļu intervālu, proti, izotropā gēla fāzes intervālu. Bet šoreiz mērījumos tika izmantota mazā diametra plate (PP sistēma), lai, attiecīgi, iesaistītu ārējo magnētisko lauku (sk. att. 4.2.8). Mērījumi tika veikti pie 0 T, 0,04 T, 0,1 T, 0,2 T, 0,4 T un 1 T. Tātad iegūtos rezultātus pie 0 T bija iespējams salīdzināt ar mērījumiem, kuri tika uztaisīti, izmantojot lielā diametra plati.

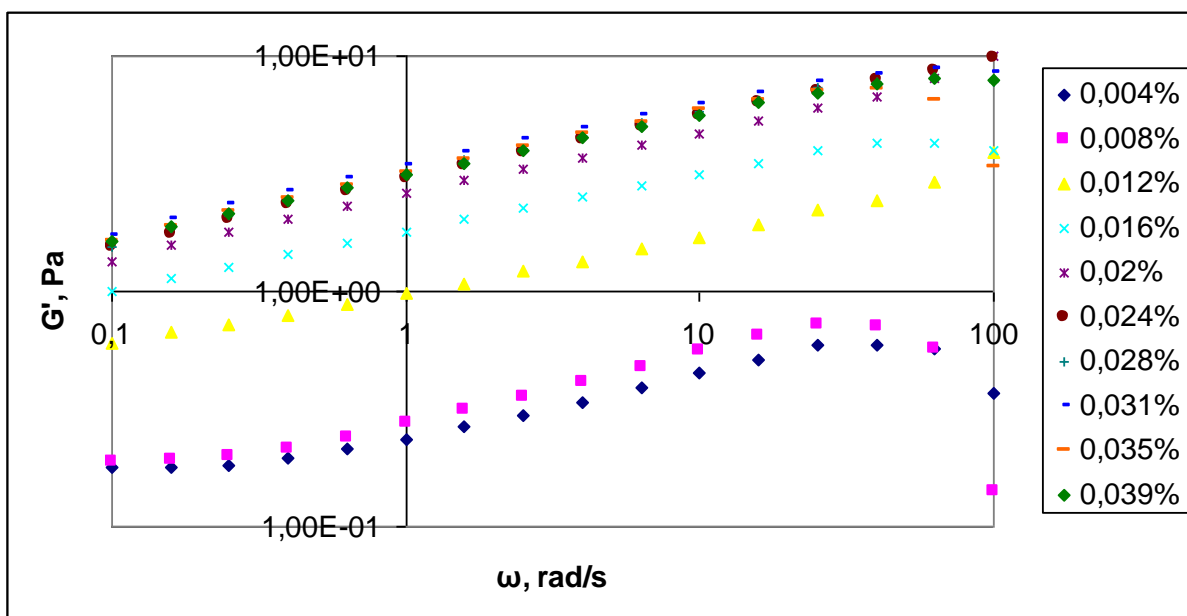


Att.4.2.7: Zudumu moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādiem ferošķidruma tilpumiem sistēmā ar 0,1% Pf1

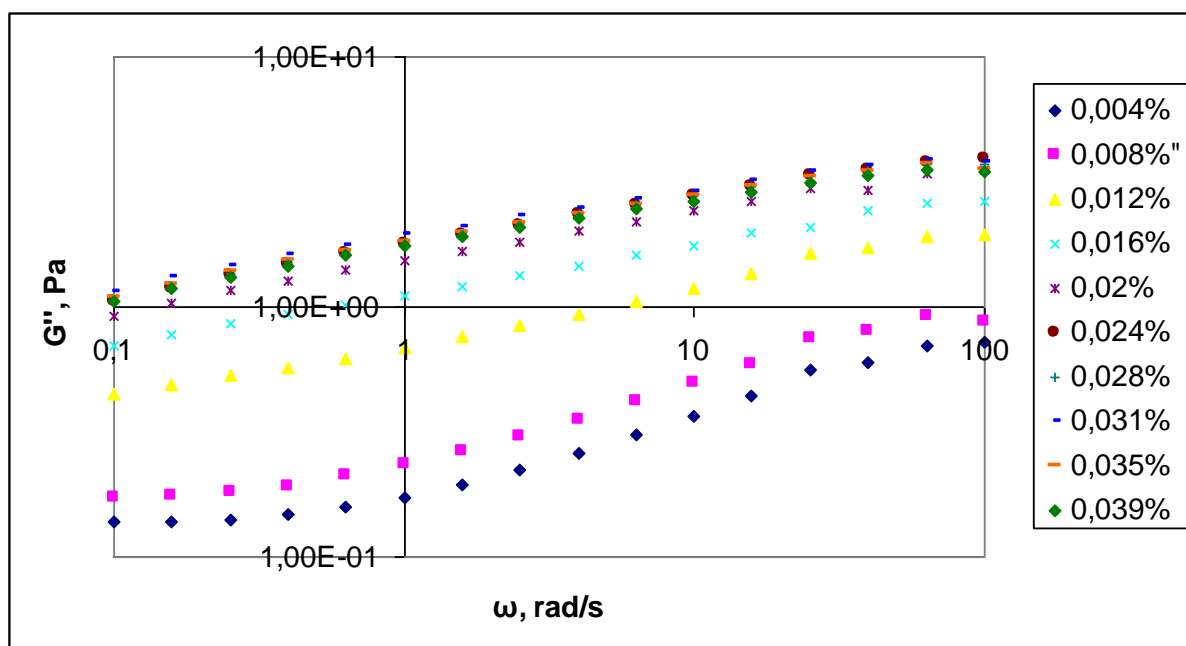
Tālākie eksperimenti bija saistīti ar lielā diametra plati, bet šajā gadījumā tika izmantota sistēma, kas sastāvēja no 0,25% Pfl un ferošķidruma tilpuma daļu porcijām intervālā no 0,004% līdz 0,04%, proti, mērījumos tika analizēta ne tikai izotropā gēla fāze, bet arī izveidojusies kūļu fāze. Attēlos 4.2.9 un 4.2.10 var redzēt, kā pie šādiem sistēmas parametriem mainās uzkrāšanas un zudumu moduļi.



Att.4.2.8: Uzkrāšanas moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādiem ferošķidruma tilpumiem sistēmā ar 0,1% Pfl (mazā diametra plate)



Att.4.2.9: Uzkrāšanas moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādiem ferošķidruma tilpumiem sistēmā ar 0,25% Pfl



Att.4.2.10: Zudumu moduļa atkarība no pieliktās deformācijas dažādiem ferošķidruma tilpumiem sistēmā ar 0,25% Pfl

3.3 Rezultātu analīze un diskusija

Attēlos 4.2.1 un 4.2.2 var redzēt, ka pie šādas vīrusa un magnētisko daļiņu koncentrācijas, sistēmas reoloģiskiem parametriem ir tendence palielināties, ārējā lauka vērtībai palielinoties. Tomēr var redzēt, ka pēc demagnetizācijas pie atkārtota nulles mērījuma sistēma neatgriežas sākuma stāvoklī – tās moduļu vērtības turpina palielināties. Pēc iegūtiem grafikiem var konstatēt, ka, deformācijas leņķiskai frekvencei palielinoties, kompleksās viskozitātes vērtība samazinās, savukārt, uzkrāšanas un zudumu moduļi palielinās. Ir novērojams arī tas, ka uzkrāšanas moduļa vērtība pārsniedz zudumu moduļa vērtību. Tas nozīmē, ka arī pie šādām lielām ferošķidruma tilpuma daļām, sistēma ir klasificējama kā viskoelastiskā cietviela. Bet kas par struktūrām tur ir izveidojušās – absolūti nav skaidrs, un pēc reometra mērījumu rezultātiem var redzēt, ka tās pagaidām nav iespējams analizēt, jo sistēmas reakcija uz lauka noņemšanu nevar tikt aprakstīta. Šajā gadījumā magnētiskā lauka ietekme ir daudz mazāka nekā ārējo (piemēram, parauga žūšana, temperatūra u.t.t) un bioloģisko faktoru ietekme, kuri nav līdz galam skaidri.

Attēlā 4.2.3 var redzēt uzkrāšanas moduļa maiņas tendenci: tas, pakāpeniski samazinās, lauka vērtībai palielinoties. Tomēr attēlā 4.2.4, kur ferošķidruma tilpuma daļa ir vēl mazāka un atbilst sistēmas kūļu fāzei, var novērot to pašu tendenci, bet tāpat kā gadījumā ar 0,64% ferošķidruma pie atkārtota nulles mērījuma sistēma neatgriežas sākuma stāvoklī. Visticamāk, ka

ja šāds „kontroles” mērījums tiktu uztaisīts arī 0,32% ferošķidruma gadījumā, tad tur varētu novērot to pašu. No tā izriet, ka sistēmai atrodies kūļu fāzē, vai 20 reizes pārsniedzot tās pārejas punktu (0,32% ferošķidruma daļas gadījums), tā, atšķirībā no gadījumiem ar ļoti lielo ferošķidruma tilpuma daļu (0,64%), sāk mainīt reakcijas tendences ārējā lauka ietekmē, proti, samazināt parametru vērtības, nevis palielināt, tomēr tā tāpat kā 0,64% ferošķidruma gadījumā nevar tikt analizēta tikai ar šo reometra mērījumu rezultātu palīdzību, jo pēc lauka noņemšanas neatgriežas sākuma punktā.

Attēlā 4.2.5 var redzēt, kā mainās uzkrāšanas modulis dažādu ferošķidruma tilpuma daļu gadījumā, sistēmai atrodies kūļu fāzē. Visos gadījumos varēja novērot vienu un to pašu no ferošķidruma tilpuma daļas atkarības attīstību pastāvīgajā laukā, proti, sākumā reoloģiskie parametri (abi moduļi) palielinās, ferošķidruma tilpuma daļai palielinoties, tad vienā brīdī, sasniedzot noteiktu maksimumu, sāk lēnām samazināties, tad strauji kritās lejā, sasniedzot sākuma vērtību, un tad atkal palielinās (pie maksimālās tilpuma daļas), bet nerasniedzot maksimumu. Šāda uzvedība visticamāk liecina par to, ka izmaiņas ir radušās mazā diametra plates lielās kļūdas dēļ, nevis tilpuma daļas palielināšanas ietekmē. Šo lielo kļūdu palielina vēl tas, ka, lai nomainītu paraugu, katru reizi ir jācilā plate, tas, savukārt, var izmainīt sistēmas stāvokli.

Attēlos 4.2.6, 4.2.7 var redzēt, ka gan uzkrāšanas, gan zudumu modulis, palielinās, palielinoties ferošķidruma tilpumam sistēmā, kad sistēma atrodas izotropā fāzē. Šo efektu varētu izskaidrot, izejot no tā, ka ferošķidruma tilpuma daļas palielināšanas gadījumā bez ārējā lauka iedarbības magnētiskās daļiņas tiek iesaistītas tikai deformācijas un berzes procesos, kas attiecīgi arī atbild par uzkrāšanas un zudumu enerģijām, un daļiņu augošais skaits tikai nostiprina šo efektu intensitātes pozīcijas, kas rezultātā arī palielina reoloģisko parametru vērtības.

Kas attiecas uz rimšanas faktoru (zudumu un uzkrāšanas moduļu attiecību), tad šeit ir novērojama sekojošā situācija. Ferošķidruma tilpuma daļai sasniedzot maksimālo vērtību, rimšanas faktora vērtība vidēji samazinājās 1,3 reizes salīdzinājumā ar to, kas bija pirmās, vismazākas tilpuma daļas gadījumā (sk.tabulu 4.3.1). Tā kā rimšanas faktors parāda, kādā mērā atšķiras zudumu un uzkrāšanas moduļi, un jo tuvāk ir rimšanas faktora vērtība vieniniekam, jo mazāk tie atšķiras savā starpā, un jo sistēma tuvāk atrodas „ideālai” viskoelastībai, kur rimšanas faktors ir 1, un sistēmas viskozitātes un elastības īpašību attiecība ir 1:1. Šeit ferošķidruma tilpuma daļas palielināšanas rezultātā rimšanas faktors kļuva mazāk tuvs vieninieka vērtībai. Tas nozīmē, ka materiāls šajā gadījumā palielināja savu viskoelastīgu „cietvielnieciskumu”, proti, „attālinājās” no ideālās viskoelastības.

Mazā diametra plates gadījumā uzkrāšanas modulim (attēls 4.2.8), (arī zudumu modulim tas pats) ir novērojama haotiska dinamika, kurā nevar konstatēt kaut kādu atkarību no

ferošķidruma tilpuma daļas palielināšanas, un tā nekādā veidā neatkārtoto to konsekventu ainu, ko bija iespējams novērot lielā diametra plates gadījumā (attēli 4.2.6, 4.2.7). Tātad, var secināt, ka tik mazas vīrusa un magnētisko daļiņu koncentrācijas gadījumā reometra iekārta strādā zem jutības sliekšņa, un tāpēc nevar korekti piefiksēt reoloģisko parametru izmaiņu. Tas nozīmē, ka arī mērījumu rezultāti ārējā laukā šajā gadījumā nav korekti, un tos nav vērts analizēt.

Tabula 4.3.1: Rimšanas faktoru salīdzinājums minimālai un maksimālai ferošķidruma tilpuma daļai sistēmā ar 0,1% Pfl

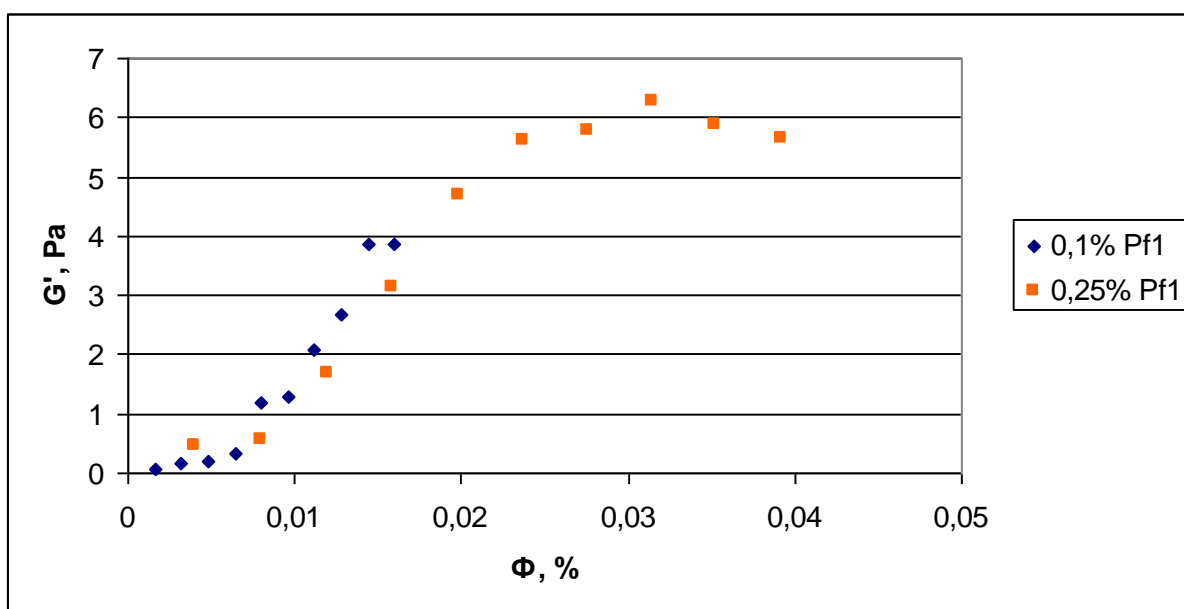
ω , rad/s	$\tan\delta_{\min}$	$\tan\delta_{\max}$	$\tan\delta_{\max}/\tan\delta_{\min}$
100	0,0645	0,404	6,2636
63,1	0,931	0,442	0,4748
39,8	2,16	0,414	0,1917
25,1	4,06	0,447	0,1101
15,8	1,8	0,445	0,2472
10	1,31	0,449	0,3427
6,31	1,12	0,458	0,4089
3,98	1,08	0,469	0,4343
2,51	1,09	0,483	0,4431
1,58	1,17	0,498	0,4256
1	1,28	0,514	0,4016
0,631	1,32	0,531	0,4023
0,398	1,21	0,548	0,4529
0,251	1,08	0,566	0,5241
0,158	4,79	0,58	0,1211
0,1	0,6	0,594	0,9900
		Vidēji	0,7646

Attēlos 4.2.9 un 4.2.10 var redzēt, ka pie šādiem sistēmas koncentrācijas parametriem ir novērojama ļoti interesanta reoloģisko parametru izmaiņas attīstība. Līdz 23 μl ferošķidruma tilpumam, kas atbilst aptuveni 0,02% tilpuma daļai sistēmā, un kas savukārt ir nedaudz vairāk par tilpuma daļas „sliksni”, punktu, kur notiek pāreja no gēla fāzes kūļu fāzē, var novērot tādu pašu attīstību, kas bija novērojama iepriekš lielā diametra plates gadījumā (att. 4.2.6, 4.2.7), proti, konsekventu reoloģisko parametru palielināšanos, palielinoties ferošķidruma tilpuma daļai sistēmā. Un, sākot jau ar 0,024%, sistēmas parametri turpina palielināties, bet ļoti neievērojami,

salīdzinot ar izotropa gēla fāzes izmaiņu dinamiku. Tad parametrs sasniedz maksimālo vērtību un sāk tikpat lēni samazināties. Tātad parametru izmaiņas dinamika kūļu fāzē diezgan būtiski atšķiras no absolūti izotropa gēla izmaiņu dinamikas, un tai piemīt raksturīgas, nestandarta iezīmes.

Runājot par rimšanas parametra izmaiņām, ir vērts atzīmēt, ka arī šajā gadījumā tas vidēji samazinās 1,6 reizes, salīdzinot vismazāko un vislielāko magnētisko daļiņu tilpuma daļu sistēmā. Tātad arī šeit ir novērojama sistēmas viskoelastīgā cietvielnieciskuma palielināšanās.

Attēlā 4.3.1 var redzēt 0,25% vīrusa un 0,1% lielās plātes mērījumu savstarpējo salīdzinājumu uzkrāšanas moduļa izmaiņā atkarībā no magnētisko daļiņu tilpuma daļas sistēmā (pie $\omega=10$ rad/s).



Att.4.3.1: Uzkrāšanas moduļa izmaiņas salīdzinājums 0,1% un 0,25% Pfl gadījumos

Salīdzinājumā ar citiem mērījumu rezultātiem, kas ir saistīti ar Pfl vīrusa veidotajām struktūrām, piemēram, [1], kur tika apskatīta reoloģisko parametru izmaiņa atkarībā no magnija hlorīda koncentrācijas sistēmā ar 0,5% Pfl izotropa gēla fāzē, var konstatēt, ka rezultāti, kas tika iegūti šajā darbā un bija saistīti ar gēla fāzi bez ārējā lauka iedarbības atkārtoti izmaiņas attīstības dinamiku. Magnija hlorīda sistēmas gadījumā sāls koncentrācijas tika palielinātas no 0 mM līdz 10mM, un gan uzkrāšanas, gan zudumu modulis pakāpeniski palielinājās līdz ar sāls koncentrāciju. Turklāt, pašā sākumā, proti, mazo sāls koncentrāciju apgabalā, bija novērojami diezgan strauji parametru izmaiņas lēcieni, sasniedzot jau lielākas koncentrācijas (ap 1 mM) vērtības turpināja augt, bet diezgan mērēni. Tādu pašu attīstības dinamiku varējām novērot maghemīta daļiņu sistēmai ar 0,1% Pfl izotropa gēla fāzē bez ārējā lauka iedarbības (attēli 4.2.6, 4.2.7): diezgan strauja palielināšanās sākumā un tad mērēna augšana, feroškidruma tilpuma daļai

turpinot palielināties. Bet salīdzinot ar sāls sistēmām, šeit reoloģisko parametru vērtību maksimumi bija mazāki.

Interesants moments ir tas, ka reoloģiskie parametri šāda veida sistēmām var mainīties arī atkarībā no temperatūras. Piemēram, tā tas notiek fēd vīrusa gadījumā [10]. Tomēr šajā darbā šis aspekts netika skarts un sistēma tika uzturēta nemainīgā temperatūrā visu mērījumu laikā.

Runājot par kļūdām, kas varēja ietekmēt mērījumu procesu un iegūtos rezultātus, attiecīgi, ir vērts atzīmēt to, ka, pirmkārt, ietekme varēja būt saistīta ar starpplašu atstarpes un analizējamā tilpuma noteikšanu. Jo tie tika noteikti, balstoties uz eļļas viskozitātes vērtības sakrišanu ar teorētisko, kā tika aprakstīts 4.2. nodaļā, un tajos mērījumos (pie atstarpes un tilpuma, kas tika izmantoti visos darba mērījumos) iegūtā viskozitāte nesakrita pilnībā ar teorētisko, tā bija tuva, bet neatbilda pilnībā, kas arī varēja radīt kļūdu.

Un, otrkārt, materiāla žūšana mērījumu procesā. Tad, kad materiāls tiek ilgi analizēts reometrā, tas maina gan savu tilpumu, gan struktūru, gan īpašības, un tāpēc paraugam, kas tika analizēts vienos un tajos pašos apstākļos, bet dažādos laika brīžos, rezultāti var atšķirties. Šīs izmaiņas varbūt nav īpaši dramatiskās, bet tomēr kaut kādā mērā tās ietekmē gala rezultātu.

4 Secinājumi un kopsavilkums

Kā būtisks sasniegums ir izceļams šajā darbā noskaidrotais, ka sistēma, kas sastāv no bakteriofāga Pfl vīrusa un ferošķidruma maghemīta daļiņām var veidot dažāda veida fāzu struktūras, respektīvi, izotropa gēla fāzes šķērsoti saistītās struktūras un sakārtotas šķidrā kristāla kūļu struktūras, gluži tāpat kā sistēmas, kuras veido šis vīruss ar multivalentiem metāla joniem. Novērojumi ar dinamiskās gaismas izkliedes metodiku rāda, ka atšķirībā no Pfl vīrusa un sāļu sistēmām, bakteriofāga un maghemīta daļiņu sistēmas izotropa gēla fāze tiek piesātināta un pāriet kūļu fāzē aptuveni $1E+24 e^- / m^3$ kopējā magnētisko daļiņu lādiņa blīvuma, kas, attiecīgi, ir par divām kārtām mazāk nekā Pfl un magnija hlorīda sistēmas gadījumā.

Tika noteikts, ka izotropa gēla fāzē sistēmas reoloģiskie parametri – uzkrāšanas un zudumu moduļi nevienmērīgi palielinās, ferošķidruma maghemīta daļiņu tilpuma daļai palielinoties, neatkarīgi no vīrusa koncentrācijas sistēmā, un tātad, padarot materiālu viskozāku un elastīgāku, kā arī palielinot tā viskoelastisko „cietvielnieciskumu”.

Eksperimenti ar ārējo lauku, liek secināt, ka, sistēmai neatrodoties izotropa gēla fāzē, tās reoloģiskie parametri rāda gan samazināšanas (mazāko ferošķidruma tilpuma daļu gadījumā), gan palielināšanas (lielo ferošķidruma tilpuma daļu gadījumā) tendenci, lauka vērtībai palielinoties. Bet, ņemot vērā to, ka visos šāda veida gadījumos sistēma neatgriezās sākumpunktā pēc lauka noņemšanas, kļūst skaidrs, ka pašlaik, izmantojot tikai šī darba iegūtos datus, nav iespējams analizēt un izskaidrot šādu sistēmu uzvedības mehānismu. Tādējādi, manuprāt, vissvarīgākais un visinteresantākais, ko pašlaik varētu pētīt šajā virzienā, ir ārējā lauka ietekme tieši izotropās sistēmas gadījumā. Šī darba ietvaros šāda veida mēģinājums diemžēl bija neveiksmīgs, jo vīrusa koncentrācija bija pārāk maza un reometrs bija spiests strādāt zem jutības sliekšņa. Tātad ir nepieciešams veikt eksperimentus ar lielāku vīrusa koncentrāciju (0,5% vai 1%) izotropa gēla fāzes intervālā, lai novērotu pilnu ārējā lauka ietekmes ainu. Vai arī būtu noderīgi kaut kādā veidā uzlabot iekārtas darbības mehānismu, vai nu samazinot reometra jutības sliekšni tā lai varētu strādāt ar mazā diametra plati un izmantot ārējo lauku pie mazām koncentrācijām, vai arī izdomāt kā varētu izmantot lauku, strādājot ar lielā diametra plates mērīšanas sistēmu.

Ir vērts atzīmēt arī to, ka bioloģiskās sistēmas pēc savas būtības ir ļoti sarežģītas, un, lai vāktu kaut kādu mērījumu rezultātu statistiku, proti, analizējot un meklējot kopīgas tendences vairākiem paraugiem vairāku mērījumu gadījumos, ir jāņem vērā ne tikai fizikālie efekti, bet arī tie, kuri rodas biofunkcionēšanas dēļ. Tos pēdējos, savukārt, ir diezgan grūti paredzēt.

Vēl viens interesants jautājums, kas pagaidām paliek atklāts un ko vajadzētu pamēģināt atrisināt tālākajos pētījumos, ir kāpēc izveidotās sistēmas, kas ir vai nu gēli, vai šķidrā kristāla fāzes, un būtībā gan pirmie, gan otrie ir saistītas sistēmas, kur visas daļiņas ir saistītas savā starpā vienā veselā telpiskajā struktūrā un tātad nepiedalās Brauna kustībā, var tikt analizētas ar DLS metodes palīdzību, jo, kā zināms, DLS metodes pamatā ir kustīgas daļiņas, kuras izklidē lāzera gaismu. Neskatoties uz to, DLS mērījumos šīs sistēmas tiek analizētas, un, kā mēs varējām redzēt, rezultāti ir diezgan veiksmīgi. Tātad šeit ir iesaistīts kaut kāds neizpētītais mehānisms, kurš arī varētu kļūt par tālāko pētījumu objektu.

Bez pielietojuma mīksto materiālu fizikas nozarē, pastāv vēl viens svarīgs un interesants „izaicinājums” šāda tipa sistēmām un materiāliem, kuri var tikt veidoti uz to bāzes. Biofizikas un bioinženierijas svarīgs uzdevums ir atdalīt biopolielektrolītu un citoskeleta vai šūnas kodola filamentu veidotu šķērsoti saistītu tīklveidīgu struktūru vai kūļu struktūru efektus no tiem, kuri rodas proteīnu un filamentu saišu dēļ [14]. Tātad, izmantojot sistēmas ar vīrusa polielektrolītu un maghemīta daļiņām var pētīt šo problēmu un rast tai atrisinājumus, izmantojot daudz mazākas koncentrācijas, nekā tas būtu sāls sistēmu gadījumā.

Pateicības

Izsaku pateicību darba vadītājiem Dr. Phys. K. Ērglim un Mag. Phys. A. Brasovam par teorētiskajām diskusijām, noderīgiem norādījumiem un sniegto palīdzību darba ar laboratorijas iekārtām apgūšanā.

Kā arī pateicos:

- ❖ Mag. Phys. G. Kitenbergam (LU FMF) par ievērojamu palīdzību DLS eksperimentu īstenošanā un noderīgiem norādījumiem DLS rezultātu analīzē.
- ❖ Dr. habil. Phys. A. Cēberam par ļoti interesantu bakalaura darba ideju un iespēju izstrādāt to LU MMML.
- ❖ M. Majorovam (LU FI) par sniegto magnētisko daļiņu īpašību informāciju.

Izmantotā literatūra

- [1] **Huisman, E. M., Wen, Q., Wang, Yu-Hsiu, Cruz, K., Kitenbergs, G., Erglis, K., Zeltins A., Cebers, A., Janmey, P. A.** Gelation of semiflexible polyelectrolytes by multivalent counterions, *Soft Matter*, 2011, 7, p.7257-7261
- [2] **Сонин, А.С.** Введение в физику жидких кристаллов, Москва: Издательство «Наука», 1983.
- [3] **Mezger, T. G.** *The Rheology Handbook, 3rd Revised Edition*, Hanover: Vincentz Network, 2011.
- [4] **Tadros T. F.** *Colloids in Paints: Colloids and Interface Science, Volume 6*, Wiley-VCH, 2010.
- [5] *Zetasizer Nano User Manual*, MANO485 Issue 1.1, Malvern Instruments Ltd, 2013.
- [6] **Borukhov, I., Bruinsma, R.F., Gelbart, W.M., Liu, A.J.** Structural Polymorphism of the Cytoskeleton: A Model of Linker-Assisted Filament Aggregation, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, vol. 102, issue 10
- [7] **Petričenko, O.** *Feromagnētiskās nanodaļiņas un to pielietojums mīkstu materiālu (dihidropiridīna tipa lipīdu organiski savienojumi, polimēri) funkcionalizācijai*, Rīga: LU, 2014.
- [8] **Sochi, T.** *Single-Phase Flow of Non-Newtonian fluids in Porous Media*, University College London, 2009.
- [9] **Winter, H.H.** Soft polymeric materials near the transition from liquid to solid state, *Korea-Australia Rheology Journal*, 1999, vol. 11, № 4, p. 275-278
- [10] **Zhang, Z., Krishna, N., Lettinga, M.P., Vermant, J., Grelet, E.** Reversible Gelation of Rod-Like Viruses Grafted with Thermoresponsive Polymers, *Langmuir*, 2009, 25, p.2437-2442
- [11] **Massart, R.** Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1981, vol. mag-17, № 2
- [12] **Hassan, P.A., Rana, S., Verma, G.** Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering, *Langmuir*, 2015, 31, p.3-12
- [13] **Scherer, C., Figuiredo Neto, A.M.** Ferrofluids: Properties and Applications, *Brazilian Journal of Physics*, 2005, vol. 35, № 3A
- [14] **Janmey, P.A., Slochower, D.R., Wang, Yu-Hsiu, Wen, Q., Cebers, A.** Polyelectrolyte properties of filamentous biopolymers and their consequences in biological fluids, *Soft Matter*, 2014, 10, p.1439-1449

Bakalaura darbs „Makroreoloģiskie mērījumi Pfl vīrusam un magnētisko daļiņu sistēmai ārējā laukā” izstrādāts LU Fizikas un Matemātikas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autore: Danuta Rudakovska

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītāji: Dr. Phys. Kaspars Erglis

Mag. Phys. Artis Brasovs

Recenzents: asociētais profesors, Dr. Phys. Sandris Lācis

Darbs iesniegts fizikas nodaļā 2015.gada „.....”. jūnijā

Metodiķe:

Darba aizstāvēts bakalauru gala pārbaudījuma komisijas sēdē

2015. gada „.....”. jūnijā ar atzīmi

Protokola Nr.