

Моделирование термодиффузии наночастиц в плотных газах и жидкостях методом молекулярной динамики

В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий*

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113

Поступила в редакцию 25.12.2015 г.

Настоящая статья посвящена изучению термодиффузии наночастиц в плотных газах и жидкостях методом молекулярной динамики. Взаимодействия наночастиц с молекулами и наночастиц между собой описывались специально построенными потенциалами Рудяка–Краснолуцкого и Рудяка–Краснолуцкого–Иванова соответственно. Коэффициенты термодиффузии и бинарной диффузии вычислялись по формулам Грина–Кубо. Моделируемые наножидкости состояли из аргона в качестве несущей среды и алюминиевых наночастиц. Изучена зависимость коэффициентов термодиффузии и Соре наночастиц от их диаметра и объемной концентрации. Показано, что для малых наночастиц диаметром 1–4 нм коэффициент термодиффузии существенно зависит от их размера и растет с его увеличением.

Ключевые слова: коэффициент термодиффузии, коэффициент Соре, наночастицы, наножидкость, диффузия, аэрозоль; thermal diffusion coefficient, Soret coefficient, nanoparticles, nanofluids, diffusion, aerosol.

Введение

Наночастицы по своим размерам занимают промежуточное место между обычными молекулами и макроскопическими частицами, включая броуновские. Самой маленькой наночастицей является фуллерен. Вирусы, размер которых составляет десятки нанометров, занимают промежуточное положение. Специфические малые размеры наночастиц определяют ряд их необычных свойств. Необычными оказываются и свойства переноса наночастиц в газах и жидкостях: они, как правило, не описываются классическими теориями. Так, дисперсные газы и жидкости, содержащие наночастицы, имеют нестандартные вязкость и теплопроводность [1–3], а диффузия наночастиц в жидкостях и газах не описывается теорией Эйнштейна и Каннингема–Милликена–Дэвиса соответственно [4, 5]. В работе [6] методом молекулярной динамики (МД) изучена термодиффузия наночастиц в разреженных газах и показано, что ее свойства также нестандартные: отсутствует температурная инверсия термодиффузионного фактора, значения термодиффузионного фактора у наногазовзвесей на несколько порядков выше, чем у смесей газов и т.п.

Экспериментальное изучение термодиффузии наночастиц в плотных газах и жидкостях только начинает активно развиваться. Такие эксперименты технически достаточно сложны, и в них трудно

получить адекватную информацию о зависимости коэффициента термодиффузии наночастиц от их размера, материала и концентрации. В обзоре [7] утверждается, что нормированный на массовую долю коллоидных частиц коэффициент термодиффузии не зависит от их размера, если размер частиц значительно превышает радиус взаимодействия молекул частицы с молекулами несущей среды, который составляет несколько молекулярных диаметров. Это условие не выполняется для наночастиц малого размера. Ранее было показано, что в наноаэрозолях коэффициент термодиффузии зависит от размера наночастиц [6]. Целью данной работы является получение зависимости коэффициента термодиффузии наночастиц от их размера методом молекулярной динамики.

Методика моделирования

Для моделирования применялся стандартный метод молекулярной динамики. Использовался оригинальный пакет SibMD, ранее применявшийся при решении различных задач теории переноса наножидкостей [8–10]. Использовалась кубическая ячейка с периодическими граничными условиями. Взаимодействие молекул несущей среды между собой определялось потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\Phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right], \quad (1)$$

где σ – эффективный диаметр молекулы среды; ϵ – глубина потенциальной ямы; $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между центрами молекул i и j .

* Валерий Яковлевич Рудяк (valery.rudyak@mail.ru);
Сергей Леонидович Краснолуцкий (sergius-l@mail.ru).

Взаимодействие молекул несущей среды с наночастицей описывалось потенциалом Рудяка–Краснолуцкого [11] (см. также [3, 4]):

$$\Psi(r) = \Psi_9(r) - \Psi_3(r), \quad (2)$$

$$\Psi_i = C_i \left\{ \left[\frac{1}{(r-R)^i} - \frac{1}{(r+R)^i} \right] - \frac{a_i}{r} \left[\frac{1}{(r-R)^{i-1}} - \frac{1}{(r+R)^{i-1}} \right] \right\},$$

где $i = 9, 3$; $a_9 = 9/8$; $a_3 = 3/2$; $C_9 = (4\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^{12})/45V_p$; $C_3 = (2\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^6)/3V_p$; $V_p^{-1} = \rho_p/m_p$. Здесь ρ_p – плотность материала наночастицы; m_p – масса молекулы (атома) вещества, из которого состоит наночастица; R – радиус наночастицы; σ_{ij} , ϵ_{ij} – параметры потенциала (1) взаимодействия молекулы несущей жидкости с молекулой наночастицы.

В качестве потенциала взаимодействия наночастиц используется специально построенный потенциал [12], который для монодисперсных наночастиц имеет вид

$$U(r, R) = U_7(r, R) - U_1(r, R), \quad (3)$$

где

$$U_7(r, R) = \frac{\pi^2}{315} \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\sigma}^{12}}{V_p^2} \left\{ \frac{R^2}{r} \left[\frac{1}{(r-2R)^7} + \frac{2}{r^7} + \frac{1}{(r+2R)^7} \right] - \frac{R}{3r} \left[\frac{1}{(r-2R)^6} - \frac{1}{(r+2R)^6} \right] - \frac{1}{30r} \left[\frac{1}{(r-2R)^5} - \frac{2}{r^5} + \frac{1}{(r+2R)^5} \right] \right\},$$

$$U_1(r, R) = \frac{2\pi^2}{3} \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\sigma}^6}{V_p^2} \left[\ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) + 2R^2 \left(\frac{1}{r^2 - 4R^2} + \frac{1}{r^2} \right) \right].$$

Здесь $\tilde{\epsilon}$ и $\tilde{\sigma}$ – параметры потенциала Леннарда-Джонса (1) взаимодействия молекул (атомов) наночастицы.

Потенциалы (2) и (3) были выведены в предположении, что взаимодействия молекул несущей среды с атомами наночастицы и атомов наночастицы между собой описываются потенциалом вида (1) с параметрами σ_{12} , ϵ_{12} и $\tilde{\sigma}$, $\tilde{\epsilon}$ соответственно. Параметры потенциала взаимодействия молекул аргона были $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 119,8 \text{ K}$ (k_B – постоянная Больцмана) [13]. Для расчета параметров потенциалов (2) и (3) использовались следующие параметры потенциала (1) для алюминия: $\sigma = 2,551 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 857,6 \text{ K}$. Последние параметры были получены на основе данных по модулю Юнга и строению кристаллической решетки (кубическая гранецентрированная) методом, аналогичным описанному в работе [14]. Параметры σ_{12} , ϵ_{12} определялись с помощью простейших комбинационных соотношений: $\sigma_{12} = \sqrt{\sigma\tilde{\sigma}}$, $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon\tilde{\epsilon}}$. Задание начальных условий, размера ячейки моделирования, выбор радиусов обрезания потенциалов выполнялись аналогично процедурам, описанным в работе [10].

Коэффициенты термодиффузии и диффузии наночастиц рассчитывались по формулам типа Грина–Кубо [15]:

$$D_T = \frac{m_2 T}{\rho} \left[-L_{22} m_2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right)_{C_2, p} + \frac{L_2}{T^2} \right],$$

$$D = \frac{L_{22} m_2^2}{\rho T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial C_2} \right)_{p, T}, \quad (4)$$

где

$$L_{22} = \frac{V}{3} \int_0^\tau \langle \mathbf{J}_{d2}(0) \cdot \mathbf{J}_{d2}(t) \rangle dt;$$

$$L_2 = \frac{V}{6} \int_0^\tau \langle \mathbf{J}_Q(0) \cdot \mathbf{J}_{d2}(t) \rangle dt + \frac{V}{6} \int_0^\tau \langle \mathbf{J}_{d2}(0) \cdot \mathbf{J}_Q(t) \rangle dt; \quad (5)$$

$$\mathbf{J}_{d2}(t) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=2, i=1}^{N_2} \mathbf{v}_{2,i}(t)$$

– диффузионный поток второго компонента (наночастиц); N – число наночастиц в ячейке моделирования; \mathbf{v} – скорость i -й наночастицы; $\mathbf{J}_Q(t)$ – поток тепла (t – время); $\mu = \frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_2}{m_2}$ – химический потенциал [16], а $C_2 = \frac{m_2 n_2}{\rho}$ – массовая доля второго компонента (наночастиц), n – числовая концентрация наночастиц. Индекс $\alpha = 1$ относится к молекулам, 2 – к наночастицам; m_i – масса частицы (молекулы или наночастицы); V – объем системы; ρ – плотность наножидкости; T – температура среды; τ – время выхода на плато значение [17]. Угловые скобки в (5) означают усреднение по ансамблю.

Результаты моделирования

Для получения зависимости коэффициента термодиффузии наночастиц от их диаметра нами были проведены расчеты для наночастиц из алюминия диаметром 1–4 нм в аргоне при температуре 300 К и неизменной массовой доле наночастиц $C_2 = 0,09$. Размер ячейки моделирования при этом подбирался таким образом, чтобы давление наножидкости равнялось давлению чистого аргона при плотности $n\sigma^3 = 0,707$. Помимо этого, адекватное получение данных требует усреднения по фазовым траекториям моделируемой системы [18, 19]. В данных расчетах ансамбль систем, по которым проводилось усреднение, составлял порядка тысячи независимых траекторий.

Зависимость коэффициента термодиффузии D_T наночастиц от их диаметра d представлена на рис. 1. Треугольники соответствуют данным МД моделирования и последующим расчетам по формуле (4). Как видно из выражения (4), коэффициент термодиффузии состоит из двух слагаемых. В результате проведенного моделирования выяснилось, что они имеют разную зависимость от диаметра наночастиц.

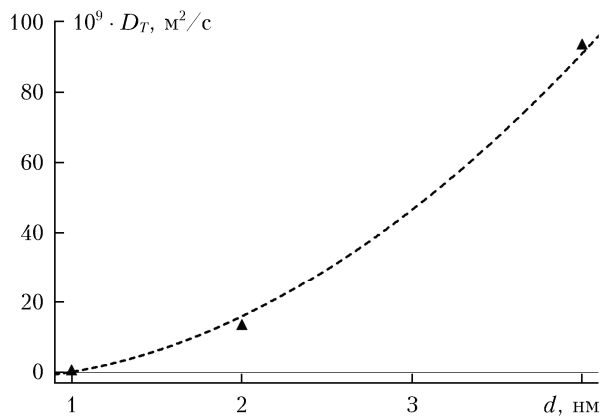


Рис. 1. Зависимость коэффициента термодиффузии наночастиц от их диаметра

С хорошей точностью их можно аппроксимировать степенными функциями от диаметра наночастиц d :

$$D_T = a_1 d^{k_1} - a_2 d^{k_2}. \quad (6)$$

При этом $a_1 = 1,342 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$; $k_1 = 1,794$; $a_2 = 1,334 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$; $k_2 = 1,201$. Здесь коэффициент термодиффузии измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$, диаметр наночастиц – в нанометрах. Аппроксимация (6) показана на рис. 1 штриховой линией.

Положительный знак коэффициента (4) означает, что вследствие термодиффузии наночастицы движутся в холодные области, в сторону, противоположную направлению градиента температуры. Первое слагаемое в скобках выражения (4) имеет положительный знак, так как отношение $(\mu/T)_{C_2,p}$ уменьшается с ростом температуры при постоянных давлении и массовой доле наночастиц, второе имеет отрицательный знак, так как направление флуктуаций диффузионного потока наночастиц отрицательно скоррелировано с направлением флуктуаций потока тепла.

Типичные значения нормированного на массовую долю наночастиц коэффициента термодиффузии для приведенных в обзоре [7] систем с наночастицами большого диаметра ($d = 106\text{--}506 \text{ нм}$), когда коэффициент термодиффузии не зависит от размера наночастиц, составляют $D_T/C_2(1 - C_2) = (43 \div 128) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Таким образом, полученные в данной работе расчетные значения коэффициента термодиффузии (см. рис. 1) вполне соответствуют приведенным в литературе экспериментальным данным. В то же время моделирование показало, что для малых наночастиц диаметром 1–4 нм оба слагаемых, составляющих коэффициент термодиффузии (4), показывают существенный рост с увеличением диаметра наночастиц.

Также из физических соображений ясно, что коэффициент диффузии наночастиц с ростом их размера должен уменьшаться. Действительно, полученные методом МД данные демонстрируют уменьшение коэффициента диффузии наночастиц D с ростом их диаметра. Эта зависимость показана на рис. 2.

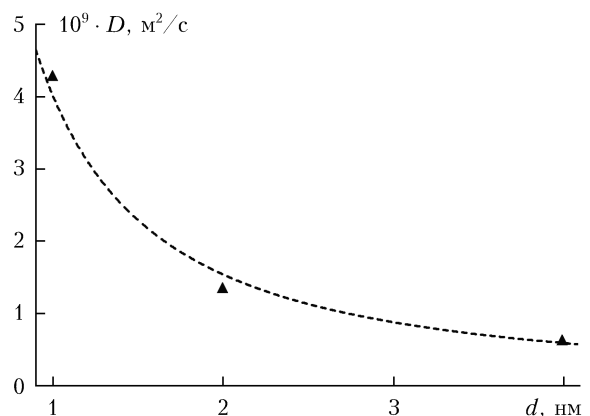


Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимной диффузии в наножидкости от диаметра наночастиц

Здесь треугольники соответствуют данным МД-моделирования и последующим расчетам по формуле (4). Полученную зависимость можно аппроксимировать степенной функцией от диаметра наночастиц

$$D = ad^{-k} \quad (7)$$

со значениями параметров $a = 4,02 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $k = 1,384$. Аппроксимация (7) показана штриховой линией на рис. 2. Полученная зависимость отличается от зависимости, соответствующей классической формуле Эйнштейна, согласно которой коэффициент диффузии частицы обратно пропорционален ее диаметру. Нужно отметить, что и для уединенных наночастиц зависимость их коэффициента диффузии отличается от зависимости, соответствующей формуле Эйнштейна [8].

Зависимость коэффициента Соре

$$S_T = D_T/D \quad (8)$$

представлена на рис. 3. Треугольники соответствуют данным МД-моделирования и последующим расчетам по формуле (8), штриховой линией показана аппроксимация по формулам (6)–(8).

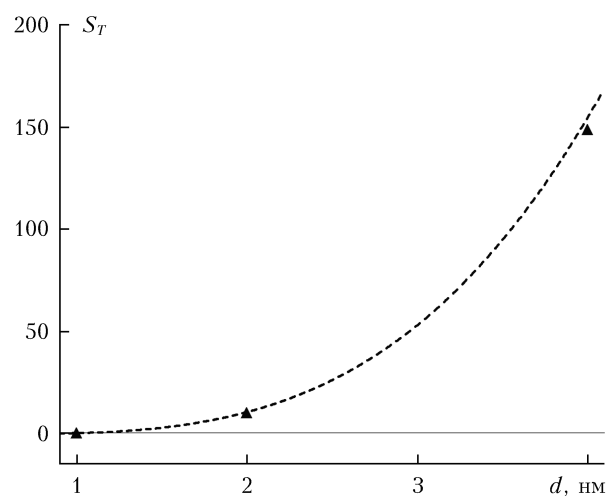


Рис. 3. Зависимость коэффициента Соре в наножидкости от диаметра наночастиц

Заключение

В результате проведенного моделирования показано, что термодиффузия малых наночастиц в плотных газах и жидкостях существенно зависит от их размера. В то же время при описании термодиффузии крупных частиц ($d = 106\text{--}506$ нм) обычно указывается, что такая зависимость не фиксируется. Вместе с тем в обзоре [7] указывается, что экспериментально измеренные характерные значения коэффициента термодиффузии $D_T/C_2(1-C_2) = (43\div 128) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ меняются в три раза, что о такой зависимости, по-видимому, и свидетельствует. В то же время коэффициент термодиффузии броуновских частиц уменьшается обратно пропорционально их диаметру и, кроме того, зависит от вязкости несущего флюида [20, 21].

Также важно отметить, что при исследовании движения макроскопических частиц в поле температуры имеют место два существенно разных эффекта: термодиффузия и термофорез, т.е. возникновение движения частицы из-за перепада температуры вдоль ее поверхности. Для крупных частиц эти два эффекта трудно разделить. Поэтому при интерпретации экспериментальных данных по термодиффузии следует быть чрезвычайно аккуратным. Напротив, при изучении движения наночастиц в поле температуры имеет место только термодиффузия. Из-за малых размеров наночастиц практически невозможно создать заметные перепады температуры на размерах порядка ее диаметра, которые могли бы привести к термофорезу.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-09-00312).

1. Рудяк В.Я. Современное состояние исследований вязкости наножидкостей // Вестн. НГУ. Физика. 2015. Т. 10, № 1. С. 5–22.
2. Kumar P.M., Kumar J., Tamilarasan R., Sendhilnathan S., Suresh S. Review on nanofluids theoretical thermal conductivity models // Engin. J. 2015. V. 19, iss. 1. P. 67–83.
3. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Эффективный коэффициент вязкости разреженных наногазовзвесей // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17, № 5–6. С. 468–475.
4. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Насибулин А.Г., Кауптинен Е.И. О методах измерения коэффициента диффузии и размеров наночастиц в разреженном газе // Докл. АН. 2002. Т. 386, № 5. С. 624–627.
5. Rudyak V.Ya., Dubtsov S.N., Baklanov A.M. Measurements of the temperature dependent diffusion coefficient of nanoparticles in the range of 295–600 K at atmospheric pressure // J. Aerosol Sci. 2009. V. 40, iss. 10. P. 833–843.

6. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. О термодиффузии наночастиц в газах // Ж. техн. физ. 2010. Т. 80, вып. 8. С. 49–52.
7. Piazza R., Parola A. Thermophoresis in colloidal suspensions // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. 153102 (18 p.).
8. Rudyak V.Ya., Krasnolutskiy S.L., Ivanov D.A. Molecular dynamics simulation of nanoparticle diffusion in dense fluids // Microfluid. Nanofluid. 2011. V. 11, N 4. P. 501–506.
9. Rudyak V.Ya., Krasnolutskiy S.L. Dependence of the viscosity of nanofluids on nanoparticle size and material // Phys. Lett. A. 2014. V. 378. P. 1845–1849.
10. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Моделирование коэффициента вязкости наножидкости методом молекулярной динамики // Ж. техн. физ. 2015. Т. 85, вып. 6. С. 9–17.
11. Rudyak V.Ya., Krasnolutskiy S.L. The interaction potential of dispersed particles with carrier gas molecules // Proc. 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics. Toulouse, Gepadués-Éditions, 1999. V. 1. P. 263–270.
12. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иванов Д.А. О потенциале взаимодействия наночастиц // Докл. АН. 2012. Т. 442, № 1. С. 54–56.
13. Гирифельдер Д., Кертисс Ч., Бёрд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
14. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12–6 and 9–6 Lennard-Jones potentials // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112, N 44. P. 17281–17290. DOI: 10.1021/jp801931d.
15. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 414 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики в 10 т. Т. 6. Гидродинамика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 736 с.
17. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. I. Коэффициент самодиффузии // Теплофиз. высок. температур. 2008. Т. 46, № 1. С. 35–45.
18. Норманн Г.Э., Стегайлов В.В. Метод классической молекулярной динамики: замысел и реальность // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. 2011. Т. 4, № 1. С. 31–59.
19. Норманн Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Мат. моделир. 2012. Т. 24, № 6. С. 3–44.
20. Башкиров А.Г. Неравновесная статистическая механика гетерогенных систем. III. Броуновское движение крупной частицы в неоднородной жидкости // Теор. и мат. физ. 1981. Т. 49, № 1. С. 140–144.
21. Nicolis G. On the evaluation of the thermal-diffusion coefficient of heavy particles using a theory of Brownian motion in a Nonuniform medium // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1110–13.

V.Ya. Rudyak, S.L. Krasnolutskiy. Nanoparticle thermal diffusion simulation in dense gases and fluids by the molecular dynamics method.

This paper is devoted to studying the thermal diffusion of nanoparticles in dense gases and liquids by the method of molecular dynamics with Rudyak–Krasnolutskiy nanoparticle–molecule potential and Rudyak–Krasnolutskiy–Ivanov nanoparticle–nanoparticle potential. Thermal diffusion and binary diffusion coefficients were calculated with the help of the fluctuation-dissipation theorem. Nanofluids simulated consisted of argon as a carrier medium and aluminum nanoparticles. Dependences of the thermal diffusion and Soret coefficients of nanoparticles on their diameter and volume concentration were obtained. For small diameter nanoparticles (1–4 nm) thermal diffusion coefficient showed a significant dependence on their size.