

## Моделирование диффузии наночастиц в газах и жидкостях методом молекулярной динамики

В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий, Д.А. Иванов\*

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

Поступила в редакцию 24.01.2011 г.

Изучается диффузия наночастиц в плотных газах и жидкостях методом молекулярной динамики с использованием потенциала наночастица–молекула Рудяка–Краснолуцкого. Взаимодействие молекул несущей жидкости описывается потенциалом Леннарда-Джонса. Изучены особенности поведения автокорреляционной функции скорости наночастицы. Показано, что коэффициент диффузии наночастиц существенно зависит от их материала. Получена зависимость коэффициента диффузии наночастиц от их радиуса и температуры среды.

*Ключевые слова:* автокорреляционная функция скорости, коэффициент диффузии, зависимость от температуры, наночастица; *velocity autocorrelation function, diffusion coefficient, temperature dependence, nanoparticle.*

### Введение

Понимание свойств переноса наножидкостей необходимо с точки зрения развивающихся сегодня различных приложений. Здесь есть и важная фундаментальная составляющая, поскольку уже ясно, что процессы переноса достаточно малых наночастиц отличаются от процессов переноса обычных дисперсных частиц, броуновских в частности. Диффузия наночастиц с этой точки зрения играет ключевую роль. Долгое время считалось, что она может быть описана, как и диффузия броуновских частиц, посредством соотношения Эйнштейна:

$$D = kT/6\pi\mu R, \quad (1)$$

где  $T$  – температура несущей жидкости;  $\mu$  – ее коэффициент вязкости;  $R$  – радиус наночастицы. Таким образом, коэффициент диффузии  $D$  зависит только от радиуса частицы и вязкости несущей жидкости. Но с ростом интереса к наночастицам стали появляться экспериментальные свидетельства о том, что соотношение (1) не описывает диффузию наночастиц (см., например, [1, 2]). Формула (1) предполагает, что релаксация скорости броуновской частицы происходит под действием силы Стокса, соответственно ее автокорреляционная функция скорости (АКФС) имеет экспоненциальный вид с временем релаксации  $\tau = M/6\pi\mu R$ , где  $M$  – масса частицы. Однако в работе [3] методом молекулярной динамики показано, что АКФС наночастицы в плотной

жидкости является суперпозицией двух экспонент с существенно различными временами релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ :

$$\chi = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (2)$$

где  $a_i$  – некоторые константы. Эти результаты были подтверждены в работе [4]. Для описания взаимодействия молекул и молекул с частицей в [3] использовался потенциал твердых сфер, который хотя и дает в целом правильную качественную картину диффузии и позволяет получить правильное значение соответствующего коэффициента, но все-таки является весьма модельным. Так, с его помощью не удастся предсказать правильную зависимость коэффициентов переноса от температуры. Для этой цели необходимо использовать более реалистичный потенциал.

Для моделирования свойств переноса наночастиц использовались главным образом три потенциала: Леннарда-Джонса (Л.-Д.), Кихары и Вика-Чендлера–Андерсена (см., например, [4–7] и цитируемую там литературу). Основной проблемой при моделировании взаимодействия наночастица – молекула с помощью указанных потенциалов является выбор их констант. Эти потенциалы создавались для описания межмолекулярных взаимодействий, и известные константы применимы только для этой цели. Совершенно не ясно, какими они должны быть при описании взаимодействия молекула–наночастица. По этой причине данные потенциалы использовались лишь для исследования качественных характеристик наножидкостей. Вместе с тем двумя из авторов данной статьи (В.Я. Рудяком и С.Л. Краснолуцким) для описания взаимодействия наночастиц с молекулами несущей среды был разработан специальный

\* Валерий Яковлевич Рудяк (valery.rudyak@mail.ru); Сергей Леонидович Краснолуцкий (sergius-l@mail.ru); Денис Александрович Иванов (divanov@list.ru).

потенциал [8], параметры которого определяются по параметрам потенциала Л.-Д. взаимодействия молекул с атомами (молекулами) наночастицы. Позднее на его основе была развита кинетическая теория разреженных наногазовзвесей [9–11], следствия которой затем подтверждены экспериментально [12]. Целью данной работы является изучение диффузии наночастиц в плотных газах и жидкостях на основе потенциала Рудяка–Краснолуцкого (Р.–К.).

## Методика моделирования

В работе применяли стандартный метод молекулярной динамики. Для моделирования использовали кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Взаимодействие молекул несущей среды между собой определяли потенциалом Л.-Д. [6–12]:

$$\Phi_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right], & r \leq R_c \\ 0, & r > R_c \end{cases}, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – эффективный диаметр молекулы среды;  $\epsilon$  – глубина потенциальной ямы;  $R_c$  – эффективный радиус действия потенциала;  $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  – расстояние между молекулами  $i$  и  $j$ . Взаимодействие молекул несущей среды с наночастицей описывали потенциалом Р.–К. [9–11]:

$$\Phi_{P.-K.}(r) = \Phi_9(r) - \Phi_3(r), \quad (4)$$

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

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

В общем случае необходимо задать еще и потенциал взаимодействия частиц между собой. До сих пор, однако, не разработано достаточно адекватного потенциала их взаимодействия. В данной работе концентрации наночастиц рассматривались достаточно малые, так что их взаимодействием можно было пренебречь. Фактически всегда моделировалась диффузия одной частицы в ячейке, заполненной молекулами. Молекулы среды равномерно размещали в ячейке моделирования в соответствии с заданным значением плотности. Плотность несущей среды определяли параметром  $\alpha = V/V_0$ , где  $V$  – объем системы (ячейки),  $V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$  – объем плотной упаковки  $N$  молекул, а объем ячейки моделирования для дисперсной системы – соотношением  $V = \alpha N\sigma^3/\sqrt{2} + 4\pi N_p R^3/3$  ( $N_p$  – число наночастиц, в данной работе  $N_p = 1$ ). Начальные скорости молекул задавали в соответствии с распределением Максвелла при заданной температуре, начальная ско-

рость наночастицы равнялась нулю. Расчет начинали после начального периода релаксации, когда вся система приходила в равновесие. Эволюцию системы рассчитывали в результате интегрирования уравнений Ньютона, с помощью схемы Шофилда [13].

Поскольку используемые потенциалы имеют бесконечный радиус действия, то в процессе моделирования их необходимо обрезать. В потенциале Л.-Д. (3)  $R_c$  выбирался равным  $2,5\sigma$ , а потенциал Р.–К. (4) обрезался на расстояниях  $\tilde{R} = R + 4\sigma_{12}$ . На таком расстоянии значение потенциала составляло не более 1% от глубины потенциальной ямы.

Нужно отметить, что моделирование эволюции наножидкости накладывает более жесткие ограничения на размер ячейки моделирования по сравнению с моделированием изотропной среды. Так как наночастица не должна взаимодействовать сама с собой, необходимо, чтобы длина стороны кубической ячейки была много больше радиуса действия потенциала  $L \gg \tilde{R}$ . На практике, для того чтобы не возникали соответствующие корреляции, расстояние должно быть по крайней мере в несколько раз больше.

В качестве несущей жидкости использовался аргон, для которого параметры потенциала (3):  $\sigma = 3,542 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon/k_B = 93,3 \text{ К}$  [14]. Плотность аргона  $n\sigma^3$  варьировалась от 0,7 до 0,28 ( $n$  – числовая плотность молекул жидкости). Исследовалась диффузия наночастиц из лития и алюминия в аргоне. Диаметр наночастиц варьировался от 1 до 4 нм. Температура несущей жидкости изменялась от 248 до 420 К.

Для лития и алюминия использовались параметры потенциала Л.-Д.:  $\sigma = 3,95 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k_B = 500 \text{ К}$  – для лития,  $\sigma = 3,107 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k_B = 1267,8 \text{ К}$  – для алюминия. Параметры потенциала Р.–К. (4) определялись с помощью простейших комбинационных соотношений:  $\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{22}}$ ,  $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}$ . Так что  $\sigma_{12}(\text{Li} - \text{Ar}) = 3,74 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{12}(\text{Li} - \text{Ar})/k_B = 215,99 \text{ К}$  и  $\sigma_{12}(\text{Al} - \text{Ar}) = 3,32 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{12}(\text{Al} - \text{Ar})/k_B = 343,93 \text{ К}$ .

## Автокорреляционная функция скорости наночастицы

В ходе молекулярно-динамического моделирования рассчитываются динамические переменные молекул и наночастицы в последовательные моменты времени. По ним методами неравновесной статистической механики можно определить все термодинамические характеристики системы и вычислить коэффициенты переноса. В частности, коэффициент диффузии  $D$  определяется формулой Грина–Кубо:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^T \chi(t) dt, \quad (5)$$

где  $T$  – время выхода АКФС на плато (см. [15]);  $\chi(t) = \langle \mathbf{V}(0) \cdot \mathbf{V}(t) \rangle$  – АКФС. Здесь  $\mathbf{V}$  – скорость наночастицы, а угловые скобки означают усреднение по числу реализаций.

Изучение релаксации скорости наночастицы в несущей жидкости показало, что она, как и для системы твердых сфер, происходит в два этапа и описывается

зависимостью (2). Это иллюстрирует рис. 1, на котором в качестве примера приведена зависимость от времени нормированной АКФС  $\chi' = \chi / \langle V^2(0) \rangle$  наночастицы лития диаметром 2 нм в аргоне (сплошная линия). Время  $t'$  измеряется в единицах  $\tau = \sigma/c$ , где  $c$  — тепловая скорость молекул среды. Плотность аргона  $n\sigma^3 = 0,707$ . Здесь же для сравнения приведена АКФС системы твердых сфер (пунктирная кривая). В обоих случаях имеют место два экспоненциальных участка релаксации. Приведенные на рис. 1 АКФС для двух различных потенциалов количественно достаточно близки и в то же время имеют систематическое качественное различие. АКФС для потенциала Р.—К. (2) на начальном этапе релаксации имеет характерный немонотонный участок.

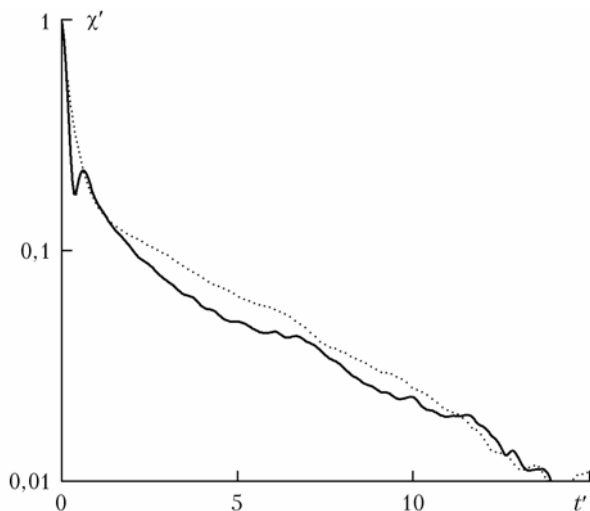


Рис. 1. Зависимость от времени нормированной АКФС наночастицы Li в Ag (сплошная кривая — с потенциалом Р.—К.) и для системы твердых сфер (пунктирная линия)

Эта немонотонность отсутствует при парном взаимодействии молекулы и наночастицы, когда несущая среда достаточно разреженная. Таким образом, она обусловлена некоторым коллективным эффектом. В достаточно плотной несущей среде вокруг наночастицы формируется среднее поле сил ее взаимодействия с молекулами несущей среды, в котором и оказывается «заключенной» наночастица. Подобное среднее самосогласованное поле характерно для систем с дальнедействующими силами, например для плазмы, и практически отсутствует в обычных молекулярных флюидах. Потенциал (4) также является дальнедействующим, характерная область его действия порядка размера наночастицы. Таким образом, здесь также появляется некоторый аналог самосогласованной силы. Чтобы показать это, ниже в модельной постановке рассчитан этот потенциал.

В равновесном состоянии вокруг наночастицы формируется некоторое среднее изотропное распределение плотности молекул несущей жидкости, описываемое с помощью радиальной функции распределения наночастица—молекула  $G(r)$ . Про моделирование появляющееся вокруг наночастицы самосогласованное поле можно следующим образом. «Заморозим»

заданное (произвольное) распределение плотности молекул несущей жидкости, поместив в центр ( $r = 0$ ) начало координат, а наночастицу будем помещать в различные точки, рассчитывая для каждого ее положения суммарный потенциал взаимодействия с этим распределением молекул несущей среды. Таким образом, мы получим некоторое самосогласованное потенциальное поле, в котором движется наночастица. Суммирование по всем молекулам удобно заменить интегрированием, тогда искомая потенциальная энергия в положении наночастицы в точке с полярными координатами ( $r = x, \theta = 0, \varphi = 0$ ) определяется выражением

$$\Phi(x) = \iiint_V \Phi_{\text{Р.—К.}}[(r, \theta, \varphi) - (x, 0, 0)] n_m G(r) dV = \\ = n_m \int_R^{\bar{R}+x} G(r) 4\pi r^2 dr \int_0^\pi \Phi_{\text{Р.—К.}}(\sqrt{x^2 + r^2 - 2xr \cos\theta}) \frac{\sin\theta d\theta}{2},$$

где  $n_m$  — среднее значение плотности. Поле  $\Phi(x)$  — сферически симметричное. В качестве примера получающегося потенциала на рис. 2 представлен потенциал  $\Phi(x)$ , действующий на наночастицу лития диаметром 1 нм в аргоне, координата  $x$  измеряется в нанометрах. Расчеты показали, что характерный период колебаний такой наночастицы на первом участке релаксации равен  $0,4\tau$ , что действительно совпадает с хорошей точностью с периодом малых колебаний наночастицы в построенной выше потенциальной яме. Последний период равен  $0,42\tau$ .

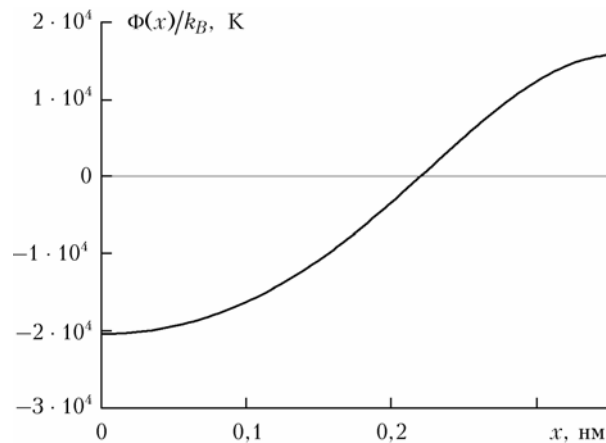


Рис. 2. Потенциал самосогласованной силы, действующей на наночастицу Li диаметром 1 нм в Ag

В заключение отметим, что подобный механизм наблюдался ранее и в смеси обычных молекулярных жидкостей [4].

## Коэффициент диффузии наночастиц

Коэффициент диффузии наночастицы определяется формулой (5). Фактически мы имеем здесь некоторую функцию от времени. Собственно коэффициент диффузии получается лишь по достижении некоторого платового значения [15]. Сопоставление

коэффициента диффузии, полученного для потенциала Р.–К. и для потенциала твердых сфер, показало качественное соответствие. Полученные значения коэффициентов диффузии различаются на 8% при точности расчета около 5%. Наличие притягивающей ветви потенциала Р.–К. и значительно более мягкая отталкивающая часть, естественно, снижают мобильность наночастицы, и как следствие ее коэффициент диффузии оказывается ниже, чем при использовании потенциала твердых сфер.

Согласно формуле Эйнштейна (1) коэффициент диффузии частицы обратно пропорционален ее радиусу. В случае с достаточно малыми наночастицами это не так. Нами были проведены расчеты коэффициента диффузии наночастиц из лития и алюминия диаметром 1–4 нм в аргоне при температуре 322,5 К и плотности аргона  $n\sigma^3 = 0,707$ . Полученные зависимости представлены на рис. 3.

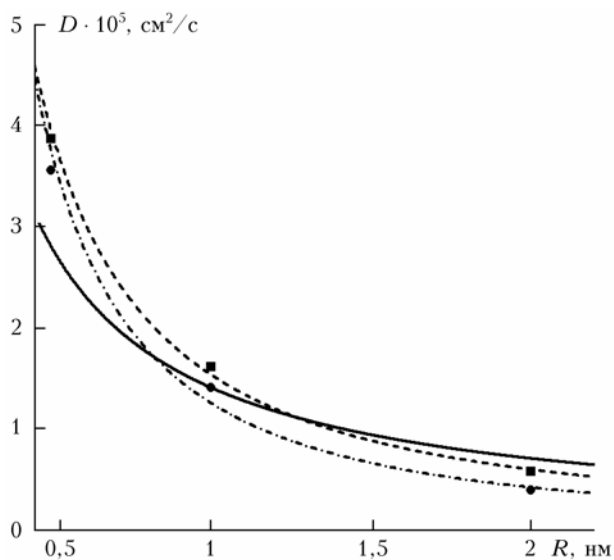


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от радиуса наночастиц. Штриховая линия и квадратики – наночастицы из лития, штрихпунктирная линия и кружочки – наночастицы из алюминия, сплошная – формула Эйнштейна

Во всех случаях формула (1) не описывает наблюдаемых значений коэффициента диффузии. Кроме того, значения коэффициентов диффузии зависят от материала частиц. В общем случае зависимость коэффициента диффузии от радиуса наночастицы описывается степенной функцией

$$D = aR^{-k} \quad (6)$$

Для наночастиц из лития  $k_{Li} = 1,37$ , а из алюминия –  $k_{Al} = 1,59$ .

Во введении уже отмечалось, что правильную зависимость коэффициента диффузии от температуры можно получить, используя реальный потенциал взаимодействия молекула–наночастица. Эта зависимость также описывается степенной функцией

$$D = aT^n \quad (7)$$

где показатель  $n$  не универсален и зависит от материала наночастицы и ее размера. В качестве при-

мера на рис. 4 показана зависимость от температуры коэффициента диффузии наночастиц из лития диаметром 2 нм в аргоне ( $n\sigma^3 = 0,707$ ). Здесь метки –

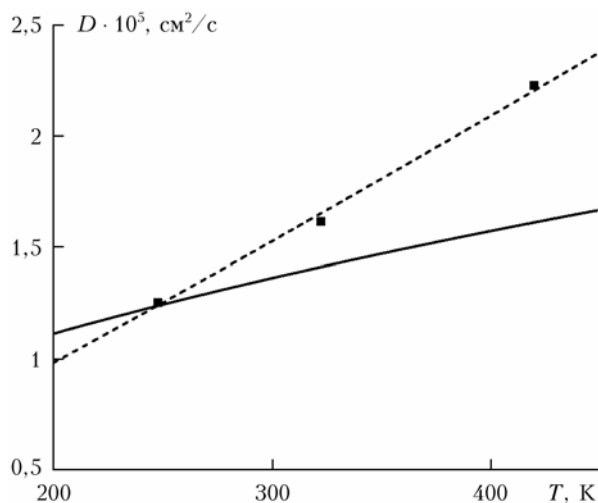


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии наночастиц от температуры среды

наш расчет, а штриховая линия – его аппроксимация зависимостью (7) с  $n = 1,1$ . Соответствующая зависимость, определяемая формулой Эйнштейна (непрерывная кривая), дает значительно меньший рост. С увеличением температуры это различие возрастает.

## Заключение

Итак, показано, что диффузия наночастиц в плотных жидкостях существенно отличается от диффузии броуновских частиц. Использование для молекулярно-динамического моделирования потенциала Р.–К. (4) качественно приводит практически к таким же результатам, что и при использовании потенциала твердых сфер. Вместе с тем применение потенциала Р.–К. впервые позволило получить ряд новых результатов. Прежде всего, следует отметить зависимость коэффициента диффузии от материала наночастиц, что совершенно не характерно для макроскопических теорий. С другой стороны, подобные результаты получаются и в кинетической теории диффузии наночастиц в разреженных газах [16].

Зависимость коэффициента диффузии наночастиц от их размера и температуры несущей жидкости также существенно отличается от зависимостей, получаемых для броуновских частиц (см. уравнение (1)). Конечно, с увеличением размера наночастиц их коэффициент диффузии будет все ближе к коэффициенту диффузии броуновских частиц. Кинетическая теория свидетельствует о том, что индивидуальные свойства наночастиц оказывают существенное влияние на их диффузию вплоть до размеров 20–30 нм. Для наночастиц  $R > 50$  нм такой зависимостью, по-видимому, практически всегда можно будет пренебречь.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-01-00074), ФЦП Министерства образования и науки Российской Федерации

«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (проекты П230, 14.740.11.0579).

1. *Kato T., Kikuchi K., Achiba Y.* Measurement of the self-diffusion coefficient of fullerene C60 in benzene-d6 using carbon-13 pulsed-gradient spin echo // *J. Chem Phys.* 1993. V. 97, N 40. P. 10251–10253.
2. *Tuteja A., Mackay M.E., Narayanan S., Asokan S., Wong M.S.* Breakdown of the Continuum Stokes–Einstein Relation for Nanoparticle Diffusion // *Nano Lett.* 2007. V. 7, N 5. P. 1276–1281.
3. *Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А.* Автокорреляционная функция скорости наночастицы в молекулярной системе твердых сфер // *Письма в ЖТФ.* 2000. Т. 26, № 13. С. 29–36.
4. *Ould-Kaddour F., Levesque D.* Diffusion of nanoparticles in dense fluids // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. P. 154514.
5. *Nuevo M.J., Morales J.J., Heyes D.M.* Mass dependence of isotope self-diffusion by molecular dynamics // *Phys. Rev. E.* 1995. V. 51, N 3. P. 2026–2032.
6. *Pozhar L.A.* Structure and dynamics of nanofluids: Theory and simulations to calculate viscosity // *Phys. Rev. E.* 2000. V. 61, N 2. P. 1432–1446.
7. *McPhie M.G., Davis P.J., Snook I.K.* Viscosity of a binary mixture: Approach to the hydrodynamic limit // *J. Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. P. 031201.
8. *Rudyak V.Ya., Krasnolutskii S.L.* The interaction potential of dispersed particles with carrier gas molecules // *Rarefied Gas Dynamics XXI: Proc. 21st Int. Sympos. on RGD. Toulouse, Gepadué-Éditions, 1999. V. 1. P. 263–270.*
9. *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.* Кинетическое описание диффузии наночастиц в разреженном газе // *Докл. РАН.* 2001. Т. 381, № 5. С. 623–626.
10. *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.* Диффузия наночастиц в разреженном газе // *Ж. техн. физ.* 2002. Т. 72, № 7. С. 13–20.
11. *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.* К кинетической теории описания диффузии наночастиц в разреженном газе // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. Т. 16, № 5–6. С. 508–511.
12. *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Насибуллин А.Г., Кауптинен Е.И.* О методах измерения коэффициента диффузии и размеров наночастиц в разреженном газе // *Докл. РАН.* 2002. Т. 386, № 5. С. 624–627.
13. *Schofield P.* Computer simulation studies of the liquid state // *Comput. Phys. Commun.* 1973. V. 5, N 1. P. 17–23.
14. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
15. *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.
16. *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иващенко Е.Н.* О влиянии физических свойств материала наночастиц на их диффузию в разреженных газах // *Инженерно-физ. ж.* 2008. Т. 81, № 3. С. 76–81.

*V.Ya. Rudyak, S.L. Krasnolutskii, D.A. Ivanov.* **Nanoparticles diffusion simulation in fluids by the molecular dynamics method.**

This paper deals with a molecular dynamics simulation of the diffusion of nanoparticles in dense gases and liquids using the Rudyak–Krasnolutskii nanoparticle–molecule potential. Interaction of molecules of the carrier fluid is described by the Lennard–Jones potential. The behavior of the nano-particle velocity autocorrelation function is studied. It is shown that the diffusion coefficient of nanoparticles depends greatly on the nanoparticle material. Relations are obtained between the diffusion coefficient of nanoparticles and the nanoparticle radius and the temperature of the medium.