

На правах рукописи

Краснолуцкий Сергей Леонидович

**Кинетическое описание процессов переноса  
наночастиц в разреженных газах**

01.02.05 — механика жидкости, газа и плазмы

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Новосибирск — 2006

Работа выполнена в Новосибирском государственном архитектурно-строительном университете

**Научный руководитель**

Рудяк Валерий Яковлевич доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные оппоненты**

Сухинин Геннадий Иванович доктор физико-математических наук, профессор

Матвиенко Олег Викторович доктор физико-математических наук, профессор

Ведущая организация Институт теоретической и прикладной механики СО РАН

Защита состоится "24" ноября 2006 г. в 14<sup>30</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.267.13 по присуждению ученой степени кандидата наук в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, ул. Ленина 36, ауд. 503 главного корпуса ТГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан " " 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор технических наук, с.н.с.  Ю.Ф. Христенко

**Общая характеристика работы**

**Актуальность темы.** Сегодня наночастицы и технологии на их основе привлекают внимание широкого круга исследователей и практиков в связи с перспективами использования в электронной, химической, авиационно-космической, медицинской промышленности, биотехнологиях, для изготовления катализаторов и других материалов с уникальными свойствами, в качестве научно-исследовательского инструментария. Все это сделало изучение процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях чрезвычайно актуальным.

Несмотря на то, что наночастицами научное сообщество заинтересовалось достаточно давно, методов описания процессов переноса наночастиц в разреженных газах все еще нет. В литературе известны весьма разноречивые мнения относительно того, как следует описывать процессы переноса наночастиц в газах и жидкостях.

По своему размеру наночастицы занимают промежуточное положение между молекулами и броуновскими частицами. Однако разреженные наногазовзвеси (разреженный газ + наночастицы) – это специфический объект, существенно отличающийся по своим физическим свойствам как от смесей разреженных газов, так и газозвесей с броуновскими частицами.

Взаимодействия молекула-наночастица, наночастица-наночастица качественно отличаются от взаимодействия молекула-молекула тем, что они носят коллективный характер. Взаимодействуя с наночастицей, молекула несущего газа взаимодействует с каждой из составляющих наночастицу молекул.

Основное отличие наночастиц от броуновских частиц состоит в неприменимости к их описанию гидродинамического подхода, так как размеры наночастиц существенно меньше или порядка гидродинамического бесконечно малого размера. Наночастицы не воспринимают разреженный несущий газ как сплошную среду.

В настоящее время для описания диффузии дисперсных частиц в разреженном газе наиболее распространен подход, разработанный Милликеном еще в начале XX века. На основе формулы Стокса с учетом поправок Каннингема, Милликен предложил эмпирическую зависимость подвижности и коэффициента диффузии дисперсных частиц от их радиуса, впоследствии уточненную Дэвисом, обобщившим все имеющиеся в наличии экспериментальные данные. Эта экспериментальная корреляция (далее корреляция Каннингема-Милликена-Дэвиса, КМД) до сих пор является основой измерительного инструментария в физике аэрозолей и служит для расчета размеров

дисперсных частиц на основании данных по их подвижности или коэффициенту диффузии.

Однако важной проблемой, ставящей под вопрос применимость КМД для описания диффузии наночастиц в разреженном газе, является то, что для дисперсных частиц с радиусами менее 240 нм корреляция КМД является экстраполяцией и требует как минимум дальнейших экспериментальных исследований. Кроме того, параметры КМД получены в очень узком температурном диапазоне 19–24 °С. Существенным недостатком КМД является необходимость знать в широком температурном диапазоне значения констант этой корреляции для различного типа сочетаний частиц из разного материала и различных несущих газов.

С теоретическим описанием эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей дела обстоят еще хуже. Выведенная Эйнштейном формула для вязкости суспензий не применима в силу выше объясненной неадекватности гидродинамического описания как такового по отношению к разреженным наногазовзвесям.

Существует ли адекватный научно обоснованный подход к описанию процессов переноса в разреженных наногазовзвесах? Да, при определенных ограничениях на концентрацию несущего газа и размер и концентрацию наночастиц, динамика разреженных наногазовзвесей вполне может описываться системой кинетических уравнений Больцмана (В.Я. Рудяк. ПЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 2. С. 77). Однако препятствием к использованию кинетической теории для описания процессов переноса в разреженных наногазовзвесах являлось отсутствие потенциалов взаимодействия молекула-наночастица, наночастица-наночастица.

**Цель работы** состояла в построении адекватного кинетического описания диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей, в создании методов расчета этих коэффициентов переноса, в исследовании их зависимости от размера, свойств материала, концентрации наночастиц и температуры среды.

Основным методом **исследования** являлась кинетическая теория газов. Для проведения расчетов коэффициентов переноса и  $\Omega$ -интегралов использовались различные численные методы, на основе которых был создан специальный пакет программ. С помощью дифференциального электростатического анализатора (ДЭА) и просвечивающего электронного микроскопа измерялись размер наночастиц и их подвижность.

#### На защиту выносятся:

1. Кинетическая теория диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей.
2. Потенциал взаимодействия наночастица-молекула.
3. Результаты исследований зависимости коэффициентов диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей от размера, плотности, свойств материала, концентрации дисперсных частиц и температуры среды.
4. Результаты работы по разработке, тестированию и выбору комбинационных соотношений для получения параметров межмолекулярного потенциала Леннард-Джонса 6-12.
5. Алгоритм и пакет программ для расчета  $\Omega$ -интегралов для потенциала наночастица-молекула.
6. Результаты сравнения полученных расчетных зависимостей с различными экспериментальными данными, в том числе и полученными при нашем участии.

#### Научная новизна.

1. Впервые построена кинетическая теория диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей.
2. Впервые построен потенциал взаимодействия наночастица-молекула.
3. Впервые созданы методы расчета коэффициентов диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей.
4. Впервые исследованы зависимости коэффициентов диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей от размера, плотности, свойств материала, концентрации дисперсных частиц и температуры среды.
5. Впервые теоретически и экспериментально показана неприменимость корреляции КМД в области малых диаметров наночастиц.

#### Практическая ценность.

1. Созданы методы расчета коэффициентов диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей.
2. Показано, что существующие методы измерения размеров наночастиц по их подвижности или коэффициенту диффузии, в частности, дифференциальные электростатические анализаторы (ДЭА) и диффузионные батареи, содержат систематическую ошибку, величина которой в области малых диаметров наночастиц (менее 5 нм)

может превышать 100 %.

3. Разработанные методы расчета коэффициентов диффузии наночастиц в разреженном газе и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей могут использоваться при создании различных нанотехнологий и методов измерения характеристик наночастиц.

**Достоверность результатов работы** основывается на: (1) определении четких критериев применимости кинетической теории для описания диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей, (2) тестировании разработанных численных алгоритмов и пакета программ на классических расчетах для смесей разреженных газов, (3) сопоставлении теоретических результатов с экспериментальными данными.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих семинарах и конференциях: 21st and 24th international symposia on Rarefied Gas Dynamics (Marseille, 1998, Bari, 2004), European Aerosol Conference (Madrid, 2003), Conference on Computational Physics 2004 (Genova, 2004), V International congress of mathematical modelling (Dubna, 2002), 6th International Aerosol Conference (Taiwan, 2002), международная конференция RDA MM-2001 (Новосибирск, 2001), VIII, IX и X рабочие группы "Аэрозоли Сибири" (Томск, 2001, 2002, 2003), международная конференция "Сопряженные задачи механики, информатики и экологии" (Томск, 2002), Международная конференция по математике и механике, посвященная 125-летию Томского государственного университета и 55-летию механико-математического факультета (Томск, 2003), VII всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики" (Новосибирск, 2002).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 26 печатных работ, список которых приводится в конце автореферата.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР НГАСУ (СибСтрин) при частичной финансовой поддержке РФФИ МАС (гранты 02-01-06333, 03-01-06145), РФФИ (гранты 98-01-00719, 04-01-00106), ФЦП "Интеграция" (А0050, Б0097), Грантов Президента РФ (96-15-96310, НШ-964.2003.1).

#### Структура и объем диссертации.

Работа состоит из четырех глав, введения, заключения, списка цитированной литературы и приложения. Полный объем — 161 страница, основная часть — 153 с. Диссертация включает 22 рисунка и 43 таблицы. Библиография — 154 наименования.

#### Содержание работы

Во **введении** обсуждается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи, описывается структура работы.

**Глава 1** посвящена построению модельного потенциала взаимодействия молекула – дисперсная частица.

В разделе 1.1 обсуждаются кинетические уравнения разреженных наногазовзвесей и условия их применимости.

В разделе 1.2 строится модельный потенциал взаимодействия молекулы несущего газа с твердой шарообразной частицей радиуса  $R$ . Перед этим в методических целях строятся модельные потенциалы взаимодействия молекулы несущего газа с бесконечно тонким плоским слоем, твердой плоской поверхностью конечной толщины и занимающей бесконечное полупространство, бесконечно тонким твердым сферическим слоем радиуса  $R$ . Во всех случаях считалось, что молекула несущего газа взаимодействует с каждой молекулой (атомом) частицы, и это взаимодействие описывается потенциалом Леннарда-Джонса 6-12

$$\Phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6], \quad (1)$$

где  $\epsilon_{ij}$  — глубина потенциальной ямы,  $\sigma_{ij}/2$  — эффективный радиус отталкивания,  $r$  — расстояние между центрами молекул. Потенциал молекула-частица получается в результате суммирования потенциалов взаимодействия молекулы несущего газа со всеми молекулами (атомами) частицы. Далее осуществляется переход от дискретной модели к более удобной для вычислений континуальной, суммирование по отдельным молекулам заменяется интегрированием, "заряд" молекул считается равномерно распределенным по частице. В результате показано, что потенциал взаимодействия молекулы несущего газа с твердой сферической дисперсной частицей радиуса  $R$  имеет вид

$$\Phi_b(r) = \Phi_9(r) - \Phi_3(r), \quad (2)$$

где

$$\Phi_n(r) = \frac{8\pi\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{n+3}}{n(n+1)V} \left\{ \left[ \frac{1}{(r-R)^n} - \frac{1}{(r+R)^n} \right] - \frac{n}{(n-1)r} \left[ \frac{1}{(r-R)^{n-1}} - \frac{1}{(r+R)^{n-1}} \right] \right\}.$$

Здесь  $r$  — расстояние от центра молекулы несущего газа до центра

сферической частицы,  $V$  — объем, приходящийся на одну молекулу твердого тела (частицы).

В разделе 1.3 с помощью комбинационных соотношений на основе параметров потенциала (1) для молекул одного и того вещества вычисляются параметры парного потенциала двух различных молекул, одна из которых является молекулой несущего газа, а другая — молекулой дисперсной частицы.

Были протестированы следующие комбинационные соотношения

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}, \quad \varepsilon_{ij} = 2 \frac{\sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}U_iU_j}}{U_i + U_j}, \quad (3)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad \varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = 2\sigma_{ii}^3\sigma_{jj}^3 \frac{\sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}U_iU_j}}{U_i + U_j}, \quad (4)$$

где  $U_i$  и  $U_j$  — характеристические энергии дисперсионного взаимодействия (притяжения) молекул  $i$  и  $j$ ,

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}, \quad (5)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad \varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}\sigma_{ii}^3\sigma_{jj}^3, \quad (6)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}, \quad 4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = \frac{3}{2} \frac{\alpha_i\alpha_j}{\sqrt{\alpha_i/N_i} + \sqrt{\alpha_j/N_j}}, \quad (7)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad 4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = \frac{3}{2} \frac{\alpha_i\alpha_j}{\sqrt{\alpha_i/N_i} + \sqrt{\alpha_j/N_j}}, \quad (8)$$

где  $N_i$  — число электронов на внешнем уровне,  $\alpha_i$  — поляризуемость,

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}, \quad \varepsilon_{ij} = 2 \left( \frac{\alpha_i\sigma_{jj}^3}{\alpha_j\varepsilon_{ii}\sigma_{ii}^3} + \frac{\alpha_j\sigma_{ii}^3}{\alpha_i\varepsilon_{jj}\sigma_{jj}^3} \right)^{-1}, \quad (9)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad \varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = 2 \left( \frac{\alpha_i}{\alpha_j\varepsilon_{ii}\sigma_{ii}^6} + \frac{\alpha_j}{\alpha_i\varepsilon_{jj}\sigma_{jj}^6} \right)^{-1}, \quad (10)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}, \quad 4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = C_D(ij), \quad (11)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad 4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = C_D(ij), \quad (12)$$

где вычисляемая по спектроскопическим данным  $C_D(ij)$  бралась из литературы.

Было показано, что наилучшие результаты или, по крайней мере, удовлетворительные получаются с использованием соотношения (11). Однако поскольку вычисление констант  $C_D(ij)$  требует значительной и разнообразной экспериментальной информации, в практических расчетах часто можно ограничиться комбинационными соотношениями (5), (6). В следующих главах диссертации использовались именно эти соотношения.

В разделе 1.5 обсуждаются границы применимости предлагаемого потенциала взаимодействия наночастица-молекула.

В соответствии с кинетической теорией расчет коэффициентов переноса требует в свою очередь вычисления так называемых приведенных  $\Omega$ -интегралов. В Главе 2 описываются алгоритмы и результаты расчетов приведенных  $\Omega$ -интегралов и коэффициентов переноса в разреженных наногазовзвесьях. В разделе 2.1 описываются алгоритм вычисления приведенных  $\Omega$ -интегралов и коэффициентов переноса для смесей разреженных газов с использованием потенциала (1) и результаты тестирования в сравнении с известными вычислительными и экспериментальными литературными данными.

В разделе 2.2 описывается пакет программ для расчета  $\Omega$ -интегралов и коэффициентов переноса в разреженных наногазовзвесьях, диффузии и вязкости.  $\Omega$ -интегралы для потенциала наночастица-молекула (2) имеют вид

$$\Omega_{12}^{(l,r)*}(T_{12}^*, \sigma_{12}^*) = \frac{2}{(r+1)!} \int_0^\infty Q_{12}^{(l)*}(g^2 \cdot T_{12}^*, \sigma_{12}^*) g^{2r+3} \exp(-g^2) dg, \quad (13)$$

где  $T_{12}^* \equiv kT/\varepsilon_l$  — приведенная температура,  $g^2 = g^{*2}/T_{12}^* = m_{12}g^2/(2kT)$  — кинетическая энергия относительного движения, нормированная на температуру,

$$Q_{12}^{(l)*}(g^{*2}, \sigma_{12}^*) = 2 \left[ 1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right]^{-1} \int_0^\infty b^* db^* (1 - \cos^l \chi_{12}(b^{*2})) \quad (14)$$

— приведенные транспортные сечения рассеяния,

$$\chi_{12}(b^{*2}, g^{*2}, \sigma_{12}^*) = \pi - 2b^* \int_0^{y_m} dy \Psi_{ij}^{(-0.5)}(y, b^{*2}, g^{*2}, \sigma_{12}^*) \quad (15)$$

— угол рассеяния,

$$\Psi_{ij}(y, b^{*2}, g^{*2}, \sigma_{12}^*) \equiv 1 - \Phi_{eff}^*(y, b^{*2}, g^{*2}, \sigma_{12}^*) / g^{*2}, \quad (16)$$

$$\Phi_{eff}^*(y, b^{*2}, g^{*2}, \sigma_{12}^*) = \Phi^*(y, \sigma_{12}^*) + g^{*2} b^{*2} y^2 \quad (17)$$

— приведенный эффективный потенциал взаимодействия.

Основное отличие  $\Omega$ -интегралов для потенциала (2) от  $\Omega$ -интегралов для потенциала (1) состоит в том, что для потенциала (2) приведенные  $\Omega$ -интегралы зависят уже не от одного, а от двух параметров, а именно, как и ранее, приведенной температуры и, кроме того, пространственного параметра  $\sigma_{12}^* \equiv \sigma_{12}/R$ , пропорционального отношению размера области отталкивания к радиусу наночастицы.

При вычислении угла рассеяния  $\chi_{12}$  (15) сначала вычисляется  $y_m(b^{*2}, g^{*2}, \sigma_{12}^*)$  — минимальное положительное значение  $y$ , соответствующее обращению в нуль подинтегрального выражения  $\Psi_{ij}$  (16). Эта функция реализует алгоритм поиска наименьшего нуля  $\Psi_{ij}$  следующим образом. Сначала методом последовательного перебора находим промежутки, на которых  $\Psi_{ij}$  имеет положительные и отрицательные значения. Затем методом Ньютона находим наименьший корень с точностью  $10^{-17}$ .

Далее вычисляется интеграл (15). При этом интервал интегрирования разбивается на 2 части. Особенность в точке  $y_m$  аддитивно выделяется и моделируется суммой аналитически интегрируемой функции и ограниченной

$$\chi_{12}(b^{*2}, g^{*2}, \sigma_{12}^*) = \pi - 2b^* \left( \int_0^{y_m - \delta y_m} \frac{dy}{\sqrt{\Psi_{ij}(y)}} + \right. \quad (18)$$

$$\left. + 2 \sqrt{\frac{\delta y_m}{-\Psi'_{ij}(y_m)}} + \int_{y_m - \delta y_m}^{y_m} dy \frac{\sqrt{\Psi'_{ij}(y_m) \cdot (y - y_m)} - \sqrt{\Psi_{ij}(y)}}{\sqrt{\Psi_{ij}(y) \cdot \Psi'_{ij}(y_m) \cdot (y - y_m)}} \right).$$

При интегрировании используются формулы Симпсона и Ньютона-Котеса 4-го порядка. На каждом участке интегрирования на последовательности 3-х сгущающихся сеток вычисляются значения исходных интегралов (интегральные суммы F1, F2, F3 соответственно). На основании этих интегральных сумм с помощью процесса Эйткена вычисляется эмпирический порядок точности (скорость сходимости) схемы и предельное значение F на каждом участке интегрирования при стремящемся к нулю шаге интегрирования.

При вычислении интеграла  $Q_{12}^{(l)*}(g^{*2}, \sigma_{12}^*)$  (14) на интервале интегрирования  $[0, \infty]$  возникает проблема взятия несобственного интеграла вследствие инфинитности правой границы. Эта проблема решена с помощью замены переменной

$$b^{*2}(\tau) = b_m^{*2}(1 - \tau)\tau^{-n}, \quad (19)$$

где  $n = 0.2 + 0.001$ ,  $\tau \in [0, 1]$  — переменная интегрирования.

При вычислении интеграла  $\Omega_{12}^{(l,r)*}$  (13) на интервале интегрирования  $[0, \infty]$  произведена замена переменной

$$g^2(\tau) = g_m^2 \tau^{(1/m)} (1 - \tau)^{-n}, \quad (20)$$

где  $m = r + 2 - 0.1$ ,  $n = 3$ ,  $\tau \in [0, 1]$  — переменная интегрирования.

Пакет программ для вычисления  $\Omega$ -интегралов и коэффициентов переноса реализован на C++.

Далее приведены данные расчетов  $\Omega$ -интегралов, зависимость их величины от радиуса наночастиц и температуры среды.

В **Главе 3** описывается расчет и исследование коэффициента диффузии наночастиц в разреженных газах. Раздел 3.1 посвящен подходу Эйнштейна-Ланжевена к моделированию диффузии дисперсных частиц в газах и жидкостях, и экспериментальной корреляции Каннингема Милликена-Лэвиса (КМД), связывающей коэффициенты сопротивления и диффузии дисперсных частиц с их радиусом с учетом разреженности несущего газа.

В разделе 3.2 приведены данные расчетов на основе кинетической теории коэффициентов диффузии наночастиц в разреженных газах, зависимость их от радиуса наночастиц и температуры среды, сравнение результатов численного моделирования на основе кинетической теории с известными экспериментальными данными.

Зависимость коэффициента диффузии наночастиц цинка в неоне от радиуса дисперсных частиц при фиксированной температуре  $T = 300$  К и атмосферном давлении 101300 Па иллюстрирует рис. 1. Коэффициент диффузии, полученный с помощью кинетической теории с потенциалом (2), отмечен сплошной линией. Штриховой линией показана зависимость, определяемая формулой Эйнштейна. Экспериментальной корреляции КМД соответствует пунктирная линия. Она неплохо согласуется с нашими данными в большей части рассмотренной области. Однако в области очень малых размеров частиц ( $R < 2$  нм) расхождение корреляции КМД с кинетической теорией оказалось значительным. Расчеты диффузии ядер конденсации в воздухе дают качественно ту же картину. Кроме того, КМД для частиц с радиусами менее 240 нм является экстраполяцией.

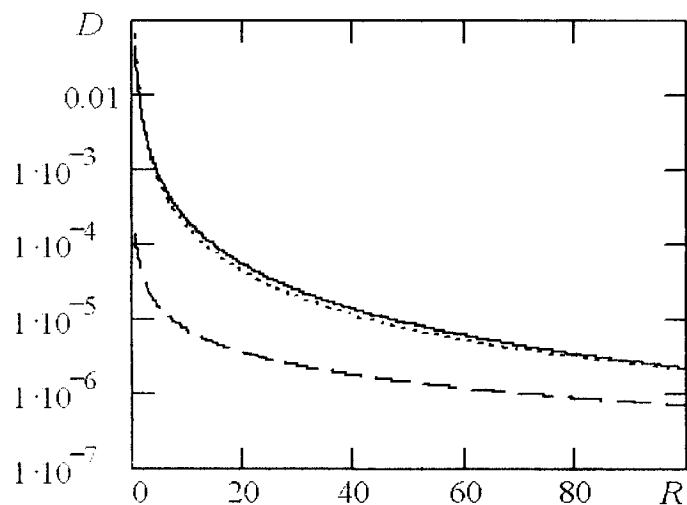


Рис. 1: Зависимость коэффициента диффузии  $D$  ( $\text{см}^2/\text{сек}$ ) от радиуса дисперсной частицы  $R$  (нм)

Чтобы выяснить адекватность применения кинетической теории и корреляции КМД в области очень малых значений радиусов наночастиц, совместно с коллегами из группы по изучению аэрозолей (Aerosol Technology Group) Государственного Технического Научно-Исследовательского Института Финляндии (VTT Processes) были выполнены независимые измерения размеров частиц и их коэффициентов диффузии. Эта работа и ее результаты описаны в разделе 3.3.

В эксперименте использовались наночастицы оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  в азоте  $\text{N}_2$  при атмосферном давлении и температуре  $T = 21^\circ\text{C}$ . Коэффициенты диффузии измерялись с помощью дифференциального электростатического анализатора (ДЭА), размеры дисперсных частиц — независимо с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). В результате была получена экспериментальная зависимость коэффициента диффузии  $D_e$  от диаметра наночастицы  $d$  (см. рис. 2.). Корреляция КМД на этом рисунке соответствует штриховая линия, а  $D_e(d)$  — темные точки. Зависимости коэффициента диффузии от диаметра наночастицы, полученной с помощью кинетической теории с потенциалом (2), соответствует сплошная линия. Различие коэффициентов диффузии особенно заметно для ма-

лых дисперсных частиц. Теоретическая кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными во всей области проведенных измерений. С уменьшением диаметра частиц отличие коэффициента диффузии КМД как от расчета по кинетической теории с потенциалом (2), так и от экспериментальных данных значительно возрастает.

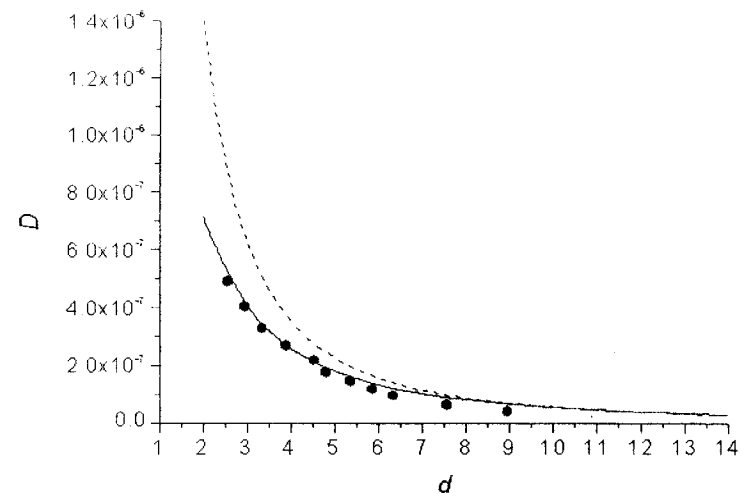


Рис. 2: Зависимость коэффициента диффузии  $D$  ( $\text{м}^2/\text{сек}$ ) от диаметра наночастицы  $d$  (нм)

Подводя итог, можно сделать три основных вывода. Во-первых, любая методика определения диаметра частиц по подвижности с использованием корреляции КМД, в частности, ДЭА и диффузионные батареи, содержит систематическую погрешность при определении размеров ультрадисперсных (менее 10 нм) частиц, поскольку полученному значению подвижности сопоставляет неправильное значение диаметра частицы. Полученные погрешности могут, как мы видели, превышать 100%. КМД хорошо работает для достаточно крупных частиц, но не применима для наночастиц.

Второе обстоятельство, которое хотелось бы отметить, состоит в том, что предложенная нами кинетическая теория достаточно хорошо описывает диффузию наночастиц, в том числе и в области малых радиусов, где корреляция КМД не работает.

Кроме того, следует подчеркнуть, что коэффициент диффузии и подвижность наночастиц в общем случае будут зависеть не только

от диаметра частиц, но также от типа несущего газа и материала дисперсных частиц. Развита нами кинетическая теория это учитывает через параметры потенциала взаимодействия молекул несущего газа с дисперсной частицей (2).

Коэффициент диффузии наночастиц, как и в случае диффузии молекул и броуновских частиц, существенно зависит от температуры среды. Для иллюстрации на рис. 3 представлена зависимость коэффициента диффузии наночастиц цинка в неоне от температуры несущего газа при атмосферном давлении для фиксированного значения радиуса наночастиц  $R = 5$  нм. Обозначения на рис. 3 полностью соответствуют обозначениям на рис. 1. Анализ рис. 3 показывает, что при изменении температуры от 100 до 1000 Кельвин коэффициент диффузии аэрозольной частицы изменяется в десятки раз. Однако формула Эйнштейна дает коэффициент диффузии, очень слабо меняющийся с температурой. Экспериментальная корреляция КМД, как и ожидалось, имеет достаточно узкую область применимости по температуре. Она согласуется с нашими данными с точностью не хуже 15 % лишь в области температур от 100 до 300 Кельвин. При высоких температурах формула КМД приводит к сильно заниженным значениям коэффициента диффузии и не применима.

В Главе 4 описывается расчет эффективного коэффициента вязкости разреженных наногазовзвесей (газовзвесей с наночастицами). В разделе 4.1 описана постановка задачи и выведены основные соотношения. В частности, рассмотрен случай малых объемных концентраций наночастиц  $\varphi = v_p n_2 \ll 1$ . Здесь  $v_p$  — объем наночастицы,  $n_2$  — концентрация наночастиц. Показано, что производная эффективной вязкости наногазовзвеси по объемной концентрации дисперсных частиц имеет вид

$$\frac{d\eta}{d\varphi} = \frac{6kTs}{\pi(1 + 0.6A_{12}^* \mu) p \sigma_{11}^3} \times \left[ 1.2\sqrt{2}\alpha s \frac{\Omega_{11}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} + 2s^2 - 1.2A_{12}^* s^2 - \frac{\sqrt{2}\Omega_{12}^{(2,2)*}}{4\Omega_{11}^{(2,2)*}} \right]. \quad (21)$$

Здесь

$$s \equiv \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = \frac{\sigma_{11}}{2R} \ll 1, \quad \alpha \equiv \frac{s^3}{\mu} = \frac{m_2 \sigma_{11}^3}{m_1 \sigma_{22}^3} = \frac{\pi \rho_2 \sigma_{11}^3}{6 m_1}, \quad (22)$$

где  $\rho_2$  — плотность материала наночастиц, так что параметр  $\alpha$  имеет физический смысл отношения плотности материала наночастиц к плотности молекул несущего газа.

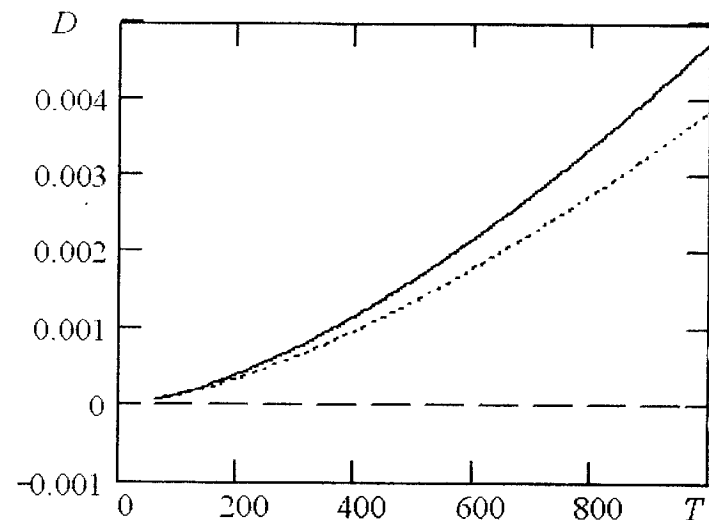


Рис. 3: Зависимость коэффициента диффузии дисперсных частиц  $D$  (см<sup>2</sup>/сек) от температуры несущего газа  $T$  (К)

Значения  $\Omega$ -интегралов зависят от температуры, параметров потенциала взаимодействия и для крупных частиц порядка единицы и растут с уменьшением радиуса наночастиц.

При увеличении радиуса дисперсных частиц и, соответственно, уменьшении параметра  $s$  все слагаемые в квадратных скобках по модулю уменьшаются. Уменьшается, следовательно, и добавка к эффективному коэффициенту наногазовзвеси, связанная с наличием наночастиц. Если параметр  $s$  мал, то существенное значение приобретает отношение плотностей  $\alpha$  (22) материала наночастицы и молекул несущего газа. Таким образом, уменьшения эффективного коэффициента вязкости по сравнению с коэффициентом вязкости чистого газа следует ожидать при большом различии размеров молекул несущего газа и наночастиц, когда доминирующим оказывается последний член в формуле (21).

Если же размеры наночастиц достаточно малы, то уменьшение эффективного коэффициента вязкости можно ожидать в наногазовзвесах, в которых параметр  $\alpha$  сравнительно мал.

В разделе 4.2 приведены данные расчетов эффективного коэффициента вязкости для смесей разреженных газов. Важно отметить,



что для бинарной смеси газов с сильно различающимися молекулярными массами, когда, как правило,  $\sigma_{11} \sim \sigma_{22}$  и  $\mu \ll 1$ , из выражения (21) следует, что малое добавление в легкий газ значительно более тяжелого всегда будет приводить к увеличению эффективной вязкости смеси по сравнению с вязкостью легкого компонента, что согласуется с формулой Эйнштейна для вязкости суспензий.

В разделе 4.3 приведены данные расчетов эффективных коэффициентов вязкости разреженных наногазовзвесей, зависимость их от радиуса частиц, свойств материала частиц и температуры среды.

Свойства эффективных коэффициентов вязкости разреженных наногазовзвесей кардинально отличаются, как от свойств коэффициентов вязкости суспензий, так и смесей разреженных газов. А именно, при добавлении в газ малых объемных концентраций наночастиц эффективная вязкость среды в зависимости от свойств материала и радиуса наночастиц и несущего газа принципиально может как повышаться, так и понижаться.

Особенно сильно влияют на эффективную вязкость разреженных наногазовзвесей ультрадисперсные частицы ( $R < 2$  нм). При добавлении в легкий газ тяжелых наночастиц эффективная вязкость увеличивается. При добавлении в тяжелый газ легких наночастиц эффективная вязкость уменьшается.

В качестве примера на рис. 4 показана зависимость эффективного коэффициента вязкости наногазовзвеси U-H<sub>2</sub> (тяжелые наночастицы в легком газе) от объемной концентрации частиц радиуса  $R = 0.5$  нм при разных температурах. Кривая 1 здесь соответствует температуре  $T = 200$  К, 2 —  $T = 300$  К, 3 —  $T = 500$  К, 4 —  $T = 800$  К, 5 —  $T = 1000$  К. Зависимость коэффициента эффективной вязкости данной наногазовзвеси от объемной концентрации дисперсных частиц имеет один максимум. При повышении температуры увеличивается величина этого максимума, и он сдвигается в сторону меньших концентраций частиц. При всех температурах сравнительно малая добавка частиц урана вызывает повышение коэффициента вязкости наногазовзвеси по сравнению с чистым газом. При концентрациях порядка  $2 \cdot 10^{-4}$  и комнатных температурах вязкость наногазовзвеси превышает вязкость несущего газа примерно на 90 %. Этот эффект существенно зависит от температуры и при  $T = 1000$  К отношение  $\eta/\eta_1 \sim 2.3$  при тех же концентрациях.

Однако, согласно формуле (21), добавление крупных частиц урана должно приводить к уменьшению коэффициента вязкости газозвеси по сравнению с коэффициентом вязкости чистого водорода.

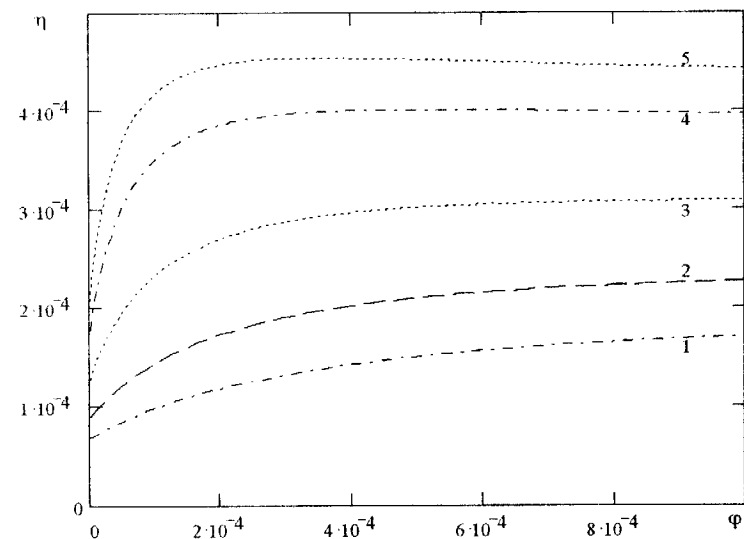


Рис. 4: Зависимость эффективного коэффициента вязкости (пуаз) наногазовзвеси частиц U-H<sub>2</sub> ( $R = 0.5$  нм) от объемной концентрации дисперсных частиц

Это действительно наблюдается. Для частиц урана радиуса  $R = 70$  нм при  $T = 300$  К эффективный коэффициент вязкости наногазовзвеси оказывается ниже коэффициента вязкости водорода примерно на 1 % при концентрации частиц урана  $2 \cdot 10^{-3}$ .

Коэффициент вязкости газозвеси Zn-Ne (легкие наночастицы в тяжелом газе) оказывается ниже, чем коэффициент вязкости чистого неона. На рис. 5 представлены данные расчетов эффективной вязкости наногазовзвеси Zn-Ne от объемной концентрации частиц радиуса  $R = 0.5$  нм при разных температурах. Кривые 1-5 соответствуют тем же температурам, что и на рис. 4. Снижение эффективной вязкости по сравнению с вязкостью несущего газа при комнатной температуре и  $\varphi = 2 \cdot 10^{-4}$  составляет примерно 15 %, и этот эффект также растет с увеличением температуры.

Моделирование эффективной вязкости разреженных газозвесей и смесей газов с помощью элементарной кинетической теории (раздел 4.1) показывает физический смысл двух основных членов разложения в квадратных скобках в формуле (21). Первый, положительный,

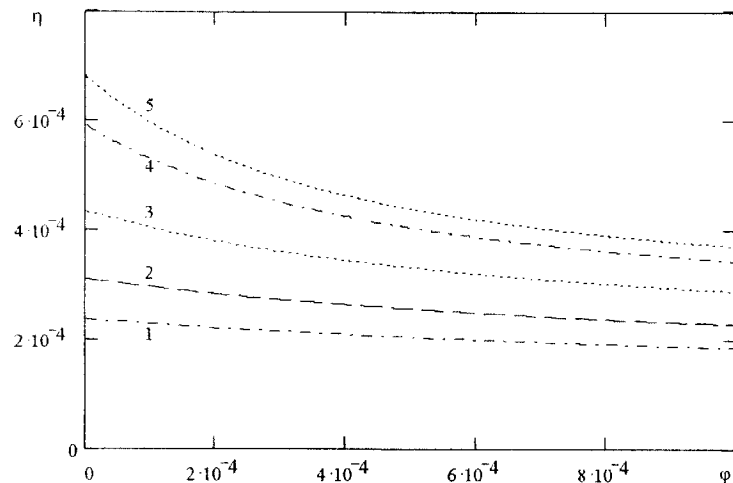


Рис. 5: Зависимость эффективного коэффициента вязкости (пуаз) наногазовзвеси частиц Zn-Ne ( $R = 0.5$  нм) от объемной концентрации дисперсных частиц

связан с возрастанием вязкости за счет переноса импульса наночастицами. Отрицательный же член обусловлен уменьшением частоты столкновений молекула-молекула вследствие столкновений молекул с наночастицами, а также из-за уменьшения молярной доли газовых молекул. Для газов с сильно различающимися массами молекул  $\sigma_{11} \sim \sigma_{12}$ , и вторым эффектом можно пренебречь по сравнению с первым положительным.

Физически понятно влияние на вязкость газовзвеси параметра  $\alpha$  (22). Частицы большей плотности для обеспечения передачи того же самого значения импульса будут иметь меньший радиус, и, следовательно, большую длину свободного пробега. Поэтому эффективный коэффициент вязкости наногазовзвеси возрастает с ростом  $\alpha$ .

Главный вывод, который можно сделать по результатам данной главы состоит в том, что поведение эффективного коэффициента вязкости наногазовзвесей существенно отличается как от поведения эффективного коэффициента вязкости суспензий, так и смесей легкого и тяжелого разреженных газов, так как при добавлении в разреженный газ наночастиц эффективная вязкость может как увеличиваться, так и уменьшаться. Увеличение или уменьшение вязкости нанога-

зовзвеси по сравнению с чистым газом зависит, главным образом, от радиуса наночастиц и значения параметра  $\alpha$  (22), который является отношением плотностей материала наночастицы и молекул несущего газа. С уменьшением радиуса наночастиц эффект изменения (повышения или понижения) коэффициента вязкости наногазовзвеси во всех случаях существенно увеличивается. Увеличение температуры наногазовзвеси также приводит к значительному усилению указанного эффекта.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы:

1. Построена и протестирована кинетическая теория диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей. Она позволяет с достаточной точностью рассчитывать все коэффициенты переноса, а именно, коэффициенты диффузии наночастиц в разреженных газах и коэффициенты вязкости и теплопроводности разреженных наногазовзвесей.

2. Построен потенциал взаимодействия наночастица-молекула.

3. Проведено исследование зависимости коэффициентов диффузии наночастиц в разреженных газах и эффективной вязкости разреженных наногазовзвесей от размера наночастиц, их концентрации и температуры среды.

4. Теоретически и экспериментально показана неприменимость корреляции КМЛ в области малых диаметров наночастиц.

5. Физические свойства эффективного коэффициента вязкости разреженных наногазовзвесей существенно отличаются как от поведения эффективного коэффициента вязкости суспензий, так и смесей легкого и тяжелого разреженных газов, так как при добавлении в разреженный газ наночастиц в зависимости от свойств несущего газа и материала наночастиц эффективная вязкость наногазовзвеси может как увеличиваться, так и уменьшаться.

#### Публикации по теме диссертации

1. Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л. Статическая механика гетерогенных сред. IV. Потенциалы межчастичного взаимодействия: Препринт № 3(13)-98. — Новосибирск: НГАСУ, 1998. — 35 с.
2. Rudyak V. Ya., Krasnolutskiy S. L. The interaction potential of dispersed particles with carrier gas molecules: Proceedings of the 21st international symposium on Rarefied Gas Dynamics. Vol. 1. — Toulouse: Cepadues-Editions, 1999. P. 263–270.

3. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L.* The interaction potential of carrier rarefied gas molecules with dispersed particle. 21st international symposium on Rarefied Gas Dynamics. Book of abstracts. Vol. 2. — Marseille: University of Provence, 1998. P. 26–27.
4. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* Моделирование процессов переноса наночастиц в разреженных газах // Вычислительные технологии. — 2001. — Т. 6. Ч. 2. — С. 524–529.
5. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* Кинетическое описание диффузии наночастиц в разреженном газе // Доклады Академии Наук. — 2001. — Т. 381. № 5. — С. 623–625.
6. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* Диффузия аэрозольных частиц в разреженном газе. Расчет коэффициента диффузии и интерпретация экспериментальных данных: Тез. докл. Аэрозоли Сибири. VIII рабочая группа. — Томск: ИОА СО РАН, 2001. — С. 43.
7. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* Диффузия наночастиц в разреженном газе // Журнал технической физики. — 2002. — Т. 72. Вып. 7. — С. 13–20.
8. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л., Насибуллин А.Г., Кауппинен Е.И.* О методах измерения коэффициента диффузии и размеров наночастиц в разреженном газе // Доклады Академии Наук. — 2002. — Т. 386. № 5. — С. 595–597.
9. *Rudyak V., Kharlamov G., Belkin A., Krasnolutskii S., Dubrovin A.* Diffusion of nanoparticles in fluids. International conference Physics of Liquid Matter: Modern problems. Abstracts. — Kiev, 2001. — P. 2-18.
10. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L.* Diffusion of ultrafine aerosol particles in rarefied gases. 6th International Aerosol Conference. Book of abstracts. Vol. 1. — Taipei, Taiwan: Chinese Aerosol Association, 2002. — P. 453–454.
11. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L.* Simulation of nanoparticles diffusion in rarefied gas. V international congress of mathematical modelling. Book of abstracts. Vol. 1. — Dubna: JINR, 2002. — P. 211.
12. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* Диффузия ультрадисперсных частиц в разреженном газе и экспериментальные методики определения размеров частиц и их коэффициентов диффузии: Тез. докл. Аэрозоли Сибири. IX рабочая группа. — Томск: ИОА СО РАН, 2002. — С. 63.
13. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* О коэффициенте вязкости разреженных газовзвесей с наночастицами: Тез. докл. Сопряженные задачи механики, информатики и экологии. Материалы Международной конференции. — Томск: ТГУ, 2002. — С. 137.
14. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* Диффузия наночастиц в разреженных газах: Тез. докл. Кинетическая теория и динамика разреженных газов. Материалы Всероссийского семинара. — Новосибирск: ИГАСУ, 2002. — С. 105–106.
15. *Краснолуцкий С.Л.* К статистической теории процессов переноса наночастиц в разреженных газах: Тез. докл. Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики. VII всероссийская конференция молодых ученых. — Новосибирск: ИТ СО РАН, 2002. — С. 88–89.
16. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* К кинетической теории описания диффузии наночастиц в разреженном газе // Оптика атмосферы и океана. — 2003. — Т. 16. № 5–6. — С. 508–511.
17. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* О вязкости разреженных газовзвесей с наночастицами // Доклады Академии Наук. — 2003. — Т. 392. № 4. — С. 435–440.
18. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L.* The calculation and measurements of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases // J. Aerosol Science. — 2003. — Vol. 34. Suppl. 1. — P. 579–580.
19. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* Эффективная вязкость разреженных наногазовзвесей: Тез. докл. Аэрозоли Сибири. Юбилейная X рабочая группа. — Томск: ИОА СО РАН, 2003. — С. 48.
20. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С.Л.* Эффективный коэффициент вязкости разреженных наногазовзвесей // Оптика атмосферы и океана. — 2004. — Т. 17. № 5–6. — С. 498–503.

21. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L.* Kinetic theory of nanoparticles diffusion in rarefied gases. 24th international symposium on Rarefied Gas Dynamics. Symposium program and abstracts. — Bari. — 2004. — P. 26.
22. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L.* Effective coefficient of rarefied gas suspensions containing nanoparticles. 24th international symposium on Rarefied Gas Dynamics. Symposium program and abstracts. — Bari. — 2004. — P. 41.
23. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L.* Simulation of nanoparticles transport in rarefied gases. Conference on Computational Physics 2004. Europhysics Conference Abstracts. Vol. 28D. — Genova: INFN - Istituto Nazionale per la Fisica della Materia, 2004. — P. 99-101.
24. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L.* Diffusion of nanoparticles in gases and liquids: Proceedings of the 1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids. Vol. II. — Portugal, Aveiro, 2005. — P. 623-628.
25. *Рудяк В. Я., Белкин А. А., Краснолуцкий С. Л.* К статистической теории процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях // Теплофизика и аэромеханика. — 2005. — Т. 12. № 4. — С. 1-19.
26. *Belkin A. A., Krasnolutskii S. L., Rudyak V. Ya.* About nanoparticle friction force in gases and liquids. 25th international symposium on Rarefied Gas Dynamics. Technical program and abstracts. — St. Petersburg. — 2006. — P. 48.

Новосибирский государственный архитектурно-строительный  
университет (Сибстрин)

630008, г.Новосибирск, ул. Ленинградская, 113

---

Отпечатано мастерской оперативной полиграфии  
НГАСУ (Сибстрин)

Тираж 100. Заказ 361