

01;03

Броуновское осаждение наночастиц из ламинарного газового потока в трубе

© А.А. Бринь, С.П. Фисенко, А.И. Шнип

Институт тепло-массообмена им. А.В. Лыкова НАН Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия
e-mail: fsp@hmti.ac.by

(Поступило в Редакцию 11 июля 2006 г. В окончательной редакции 13 ноября 2007 г.)

Методами математического моделирования проведено исследование осаждения наночастиц вследствие броуновской диффузии. Подвижность наночастиц рассчитана в свободно-молекулярном приближении. Изучено влияние радиуса наночастицы, параметров потока и длины трубы. Рассчитаны изменение функции распределения и уширение пучка наночастиц по мере движения по каналу.

PACS: 47.11.-j

Введение

Развитие нанотехнологий, и через сто лет после создания теории [1], ставит новые задачи по исследованию влияния броуновского движения наночастиц на эффективность работы различных прикладных устройств [2–5]. В частности, весьма актуален вопрос о влиянии броуновского движения на осаждение наночастиц (кластеров) на подложку для быстрого нанесения покрытий из материала наночастиц [4,6]. Для контроля этих процессов используется создание градиентов температуры между подложкой и газовым потоком либо внешнего электрического поля для заряженных наночастиц. Отметим еще один простой способ интенсификации осаждения наночастиц: в результате расположения проточного канала с наночастицами на ободке быстро вращающегося диска происходит осаждение наночастиц под действием центробежных сил [7]. Как правило, во всех способах осаждения наночастиц в поле массовых сил броуновская диффузия уменьшает интенсивность и точность осаждения наночастиц.

В настоящей работе рассматривается осаждение наночастицы на адсорбирующую стенку проточного цилиндрического канала в результате чисто броуновской диффузии. Эта задача важна для создания систем эффективной транспортировки систем наночастиц в газовой фазе, когда необходимо минимизировать потери наночастиц за счет осаждения.

Для описания движения наночастиц в канале, в отличие от работ [3,5], используется уравнение Фоккера–Планка [8], что позволяет применять эффективные математические методы, развитые в физической кинетике и гидродинамике [9–13]. При соответствующей нормировке плотность вероятности прямо пропорциональна числу наночастиц в единице объема, что позволяет упростить физическую интерпретацию теоретических результатов. Кроме того, отметим, что в дальнейшем пренебрегается столкновениями наночастиц между собой.

1. Математическая модель

Рассмотрим процесс осаждения сферической наночастицы из изотермического ламинарного газового потока на стенки цилиндрического канала под действием броуновской диффузии [8]. При этом считается, что радиус наночастицы R таков, что число Кнудсена Kn много больше единицы:

$$Kn = \lambda/R \gg 1,$$

где λ — средняя длина свободного пробега молекул газа-носителя, R — радиус сферической частицы. Напомним, что в воздухе при атмосферном давлении и температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, $\lambda \sim 2 \cdot 10^{-7}\text{ м}$.

Если для наночастиц число Кнудсена $Kn \gg 1$ и имеется свободно-молекулярный режим взаимодействия с газовой средой, то для описания течения самой газовой среды будет использоваться приближение сплошной среды. Другими словами, будем считать, что число Кнудсена, определенное для газового течения

$$Kn_c = \lambda/R_c \ll 1,$$

где R_c — радиус трубы.

В этом случае при стационарном ламинарном течении газа-носителя профиль скорости $u(r)$ задается формулой Пуазейля [9]:

$$u(r/R_c) = 2u_0 [1 - (r/R_c)^2].$$

Здесь u_0 — средняя скорость газового потока, при этом ось z совпадает с осью канала.

Изменение числа наночастиц в единице объема газового потока $n(r, z)$ определяется стационарным уравнением Фоккера–Планка [8]:

$$u(r)\partial_z n(r, z) = \frac{1}{r} \partial_r [D_b r \partial_r n(r, z)], \quad (1)$$

где D_b — коэффициент броуновской диффузии наночастицы, зависящий от радиуса наночастицы, давления,

состава и температуры газовой смеси [14]. Легко показать, что броуновской диффузией наночастиц вдоль оси канала можно пренебречь.

Начальные условия при $z = 0$ имеют вид:

$$n(r, 0) = f(r), \quad (2)$$

где $f(r)$ — произвольная функция.

Граничные условия для уравнения (1) обсуждаются ниже. Считается, что, как только наночастица достигла стенки канала, происходит ее мгновенное осаждение, поэтому на стенках канала условие следующее:

$$n(R, z) = 0. \quad (3)$$

Граничное условие (3) технически может быть реализовано при помощи тонкой пленки жидкости, стекающей по вертикальному каналу. Аналогичный прием для создания адсорбирующей стенки используется в ламинарных диффузионных камерах [15,16].

На оси канала используется стандартное граничное условие, учитывающее цилиндрическую симметрию канала

$$\frac{\partial}{\partial r} n(0, z) = 0. \quad (4)$$

2. Качественные оценки

Относительная доля $F_d(z_1, z_2)$ наночастиц, осевших на стенки канала на пути от координаты z_1 до координаты z_2 , определяется следующим отношением двух интегралов:

$$F_d(z_1, z_2) = \frac{\int_0^{R_c} [u(r)(n(r, z_1) - n(r, z_2))] r dr}{\int_0^{R_c} [u(r)n(r, z_1)] r dr}. \quad (5)$$

Как следует из (5), если $F_d(z_1, z_2) = 0$, то процесс осаждения наночастиц на этом участке не идет.

Распределение наночастиц на входе в канал обычно известно не точно, поэтому для проведения качественных оценок будет использоваться следующее начальное условие, которое точно удовлетворяет граничным условиям (3) и (4):

$$n(r, 0) = n_0 J_0(br/R_c), \quad (6)$$

где J_0 — функция Бесселя нулевого порядка, $b \approx 2.4$ — наименьший положительный корень уравнения $J_0(b) = 0$.

Ниже при проведении численных расчетов будут проанализированы и другие начальные условия.

Легко показать, что на пути L броуновская диффузия действует эффективно на распределение наночастиц, если выполняется условие

$$\frac{D_b L}{u_0 R_c^2} \sim 1. \quad (7)$$

Как следует из выражения (7), при уменьшении радиуса канала R_c эффективность влияния броуновской диффузии на осаждение наночастиц существенно возрастает. Прежде чем переходить к численному интегрированию математической модели, полезно привести качественные оценки решения уравнения (1) [10]. Для получения качественных оценок решения уравнения (1) воспользуемся методом Галеркина [11], который дает большие возможности для полуколичественного понимания особенностей решения уравнения (1), в том числе и для описания распространения наночастиц.

Для проведения качественных оценок будем искать числовую плотность наночастиц в виде рядов по функциям Бесселя, оставляя при этом только два первых члена разложения с учетом граничного условия (3). При таком выборе пробных функций точно удовлетворяются граничные условия, что обеспечивает высокую точность метода Галеркина. С учетом сделанных предположений имеем

$$n(r, z) = B(z) J_0(br/R_c), \quad (8)$$

где $B(z)$ — амплитуда основной моды, которая определяется из решения обыкновенного дифференциального уравнения.

Подставив выражения (8) в уравнение (1) и применив метод Галеркина, получим обыкновенное дифференциальное уравнение для амплитуды основной моды $B(z)$

$$\frac{dB(z)}{dz} = -\frac{b^2 B k_2}{2u_0 R_c^2 k_1}. \quad (9)$$

Начальное условие для этой функции имеет вид

$$B(0) = n_0. \quad (10)$$

Коэффициенты k_1 и k_2 в уравнении (9) выражаются следующими интегралами:

$$k_1 = \int_0^1 (1-t^2) J_0^2(bt) dt \approx 0.105 \quad (11)$$

и

$$k_2 = D_b \int_0^1 J_1^2(bt) dt \approx 0.135 D_b. \quad (12)$$

В учете выражений (11) и (12) решение уравнения (9), описывающего эволюцию амплитуды $B(z)$ вдоль оси канала, имеет вид

$$B(z) = n_0 \exp\{-z/l_d\}, \quad (13)$$

где введена характерная длина броуновского процесса l_d :

$$l_d = \frac{2u_0 R_c^2 k_1}{b^2 k_2} = \frac{0.27 u_0 R_c^2}{D_b}. \quad (14)$$

Отметим, что как было показано в [15], качественные оценки типа (13) и (14) эффективны и в случае переменных коэффициентов переноса, только тогда процедура вычисления интегралов (11) и (12) является более тонкой.

В свободно-молекулярном режиме взаимодействия наночастицы с газовой средой коэффициент броуновской диффузии D_b зависит от радиуса наночастицы и температуры газа-носителя следующим образом [14]:

$$D_b = \frac{3kT}{16\pi R^2 p} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}},$$

где k — постоянная Больцмана, m — масса молекулы газа-носителя, p — давление газа-носителя. Для вывода этого соотношения использовалось соотношение Эйнштейна между подвижностью броуновской частицы и коэффициентом броуновской диффузии. Для прикладных задач представляет интерес выражение для коэффициента броуновской диффузии в смеси газов. Использование соотношения Эйнштейна о связи коэффициента диффузии и подвижности приводит к следующему выражению для смеси газов с парциальными давлениями p_1 и p_2 компонент и соответственно массами молекул m_1 и m_2 :

$$D_b = \frac{3kT(2\pi kT)^{0.5}}{16\pi R^2} \left(\frac{1}{p_1 m_1^{0.5}} + \frac{1}{p_2 m_2^{0.5}} \right).$$

Приведем численные оценки. Для температуры $T = 295$ К и газа-носителя азота, для наночастицы с радиусом $3 \cdot 10^{-9}$ м имеется следующее значение коэффициента броуновской диффузии: $D_b \sim 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Тогда для таких же наночастиц в потоке со скоростью ~ 0.01 м/с и $R_c = 0.04$ м характерная длина $l_d \sim 21$ м. Для наночастиц с радиусом $2 \cdot 10^{-9}$ м характерная длина $l_d \sim 10$ м. Таким образом, для длинной изотермической трубы, когда $L/R_c \sim 100$ [17], осаждение наночастиц вследствие броуновской диффузии представляет собой существенный фактор.

Затухание более мелкомасштабных возмущений плотности наночастиц происходит на существенно более малых расстояниях [11]. В приближении постоянных коэффициентов переноса и для плоской геометрии канала применение метода Галеркина к описанию осаждения наночастиц под действием термофореза и броуновской диффузии было описано в работе [2].

Интересно отметить, что тепловая задача об охлаждении газового потока, входящего в холодную трубу, описывается уравнением конвективной теплопроводности, которое формально совпадает с уравнением (1). В приближении постоянных коэффициентов переноса аналитическое решение уравнения конвективной теплопроводности в трубе приведено в [13].

Совершенно аналогичные соображения, относящиеся к конденсации паров, дают характерную диффузионную длину перехода плотности паров к равновесной плотности l_v (ср. с формулой (14))

$$l_v = \frac{0.27 u_0 R_c^2}{D},$$

которая порядка 0.2 м для трубы, описанной в [17] (коэффициент диффузии паров имеет порядок $D \sim$

$\sim 10^{-5}$ м²/с). Таким образом, на расстоянии порядка $2-3 l_v$ в системе исчезает пересыщение пара (если оно было) и прекращается рост наночастиц.

3. Численные результаты

Уравнение (1) с граничными условиями (3) и (4) было проинтегрировано численно при помощи метода „прямых“ [12,13]. Некоторые результаты расчетов представлены ниже.

На рис. 1 для наночастиц радиусом $2 \cdot 10^{-9}$ м построены профили числовой плотности наночастиц вдоль оси камеры. Начальное значение числовой плотности нормировано и равно единице. Видно, что численные результаты хорошо согласуются с оценкой (13). При этом можно отметить, что профиль скорости потока оказывает существенное влияние на броуновское осаждение наночастиц.

Использование качественной оценки для числовой плотности наночастиц (13) дает следующее выражение для функции $F_d(0, z_2)$:

$$F_d(0, z) = 1 - \exp\{-z/l_d\}. \quad (15)$$

Для достаточно больших значений характерной длины l_d справедливо следующее приближенное выражение для $F_d(0, z_2)$:

$$F_d(0, z) = \frac{z}{l_d} \sim \frac{zT^{3/2}}{R_c^2 R^2 u_0 p}. \quad (16)$$

Как следует из выражений (15) и (16), увеличение скорости потока, радиуса канала и радиуса наночастиц ведет к уменьшению относительной доли наночастиц, осевших на стенках канала; зависимость от термодинамических параметров давления p и температуры T также очевидна.

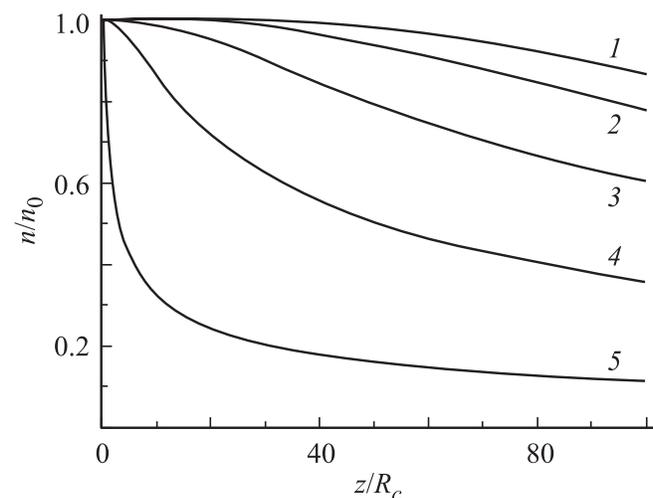


Рис. 1. Профили безразмерной числовой плотности наночастиц вдоль оси камеры: кривая 1 — $r/R_c = 0.1$; 2 — 0.3; 3 — 0.5; 4 — 0.7; 5 — 0.9.

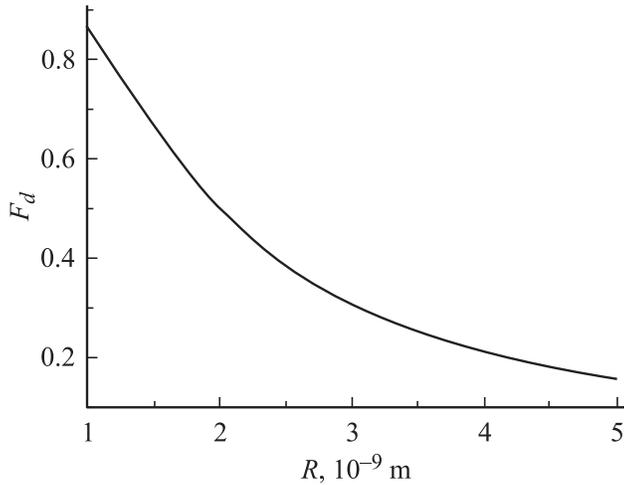


Рис. 2. Относительная доля наночастиц, осевших на стенке камеры в зависимости от радиуса R в нанометрах ($L/R_c = 100$; $u = 0.01$ м/с, $T = 300$ К, $p = 10^5$ Па).

На рис. 2 показана относительная доля осевших частиц, полученная в результате численного расчета уравнения (1) методом прямых [12], для различных начальных размеров частиц. Видно, что закономерность, выявленная в формулах (15) и (16), выполняется достаточно хорошо.

4. Сепарация наночастиц

Результаты, приведенные выше, позволяют рассмотреть также задачу о сепарации наночастиц в трубе вследствие броуновской диффузии. Действительно, вид функции распределения наночастиц по размерам в газовой фазе естественно изменяется под действием броуновской диффузии, так как существенная часть наночастиц с малыми радиусами выпадает из потока вследствие осаждения на стенках.

Для простоты будем считать, что функция распределения наночастиц по размерам состоит из двух групп радиусом R_1 и R_2 наночастиц в каждой группе, причем число частиц в первой группе равно n_1 и соответственно во второй n_2 . С учетом выражения (15) отношение числа частиц в каждой из этих групп зависит от положения в канале следующим образом:

$$\frac{n_1(z)}{n_2(z)} = \frac{n_1(0)}{n_2(0)} \frac{(1 - \exp(-z/l_d(R_1)))}{(1 - \exp(-z/l_d(R_2)))},$$

или, ограничиваясь двумя членами разложения экспоненты, имеем

$$\frac{n_1(z)}{n_2(z)} = \frac{n_1(0)}{n_2(0)} \left(1 - z \frac{3kT}{0.27R_c^2 u_0 16p} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} (R_1^2 - R_2^2) \right). \quad (17)$$

Как следует из (17), если $R_2 > R_1$, то доля частиц второй группы линейно растет при увеличении расстояния, преодолеваемого потоком, и наоборот.

Рассмотрим теперь случай, когда наночастицы входят в канал только в центральной части потока. Эта постановка задачи связана с проблемой аэродинамической фокусировки потока наночастиц [3]. В этом случае начальные условия для безразмерной числовой плотности наночастиц имеют вид

$$n(r) = \begin{cases} 1, & r \leq a, \\ 0, & a < r \leq R_c, \end{cases} \quad (18)$$

где a — радиальная ширина пучка. Естественная аналитическая оценка значения уширения пространственного радиуса пучка наночастиц Δa относительно радиуса R на пути l в результате броуновской диффузии дается формулой

$$\Delta a \sim \sqrt{D_b l / u_0} \sim 1/R. \quad (19)$$

На рис. 3 для наночастиц радиусом $2 \cdot 10^{-9}$ м показаны распределения плотности наночастиц по длине канала для $a = 0.5R_c$, полученные в результате решения уравнения (1) с граничными условиями (3) и (4). При этом Δa на пути 4 м и для скорости 0.01 м/с наночастиц радиусом $2 \cdot 10^{-9}$ м составляет 0.013 м. Интересно, что если бы исследовался случай с неадсорбирующими стенками канала, то в результате броуновской диффузии происходило бы более медленное выравнивание плотности наночастиц в поперечном сечении к постоянному среднему значению. Для условий канала, представленных на рис. 3, конечное значение безразмерной плотности наночастиц примерно равно 0.44.

5. Обсуждение результатов

Представлены результаты математического моделирования броуновской диффузии наночастиц в газовом потоке в изотермической ламинарной камере с адсорбирующими стенками. Результаты включают в себя как

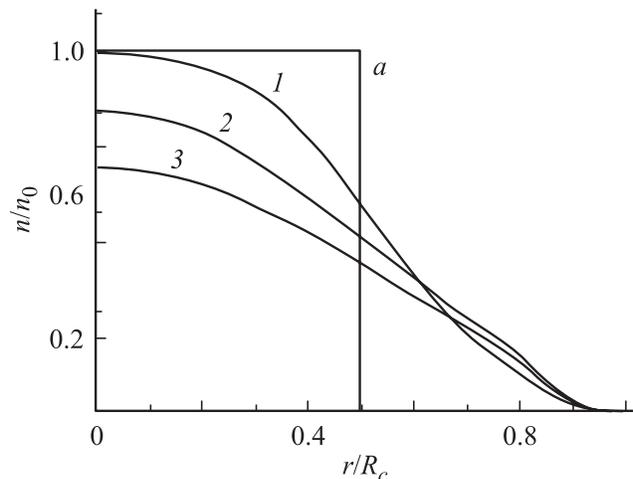


Рис. 3. Уширение пучка наночастиц с радиусом $2 \cdot 10^{-9}$ м: a — начальное распределение; кривая 1 — после пути $20 R_c$; 2 — после $60 R_c$; 3 — после $100 R_c$.

аналитические оценки, так и численные результаты. Специфика задачи состоит в том, что взаимодействие наночастицы и газового потока идет в свободно-молекулярном режиме, так как радиус наночастиц существенно меньше средней длины свободного пробега молекул при атмосферном давлении. В этом режиме коэффициент броуновской диффузии обратно пропорционален квадрату радиуса наночастицы. При этом само течение газа описывается в приближении сплошной среды.

Показано, что существует характерная длина l_d осаждения наночастиц на стенки канала, определяемая выражением (14), зависящая как от радиуса наночастицы, так и от параметров потока и радиуса канала. При атмосферном давлении для наночастиц радиусом больше 5 nm можно пренебречь осаждением под действием броуновской диффузии. Подчеркнем, что эффективность осаждения увеличивается при повышении температуры и уменьшении давления газа в системе.

Используемая математическая модель броуновского движения наночастиц в потоке газа применима, если среднее расстояние между наночастицами много больше средней длины свободного пробега молекул газа λ . В результате имеется ограничение на числовую плотностью наночастиц

$$n^{-1/3} \gg \lambda, \quad (20)$$

при этом считается, что радиус наночастиц много меньше средней длины свободного пробега, молекул газа — $R \ll \lambda$.

Как следует из неравенства (20), в воздухе при атмосферном давлении и температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, числовая плотность наночастиц должна быть существенно меньшей 10^{20} наночастиц на метр кубический.

Хорошо известно, что плотность материала наночастиц не влияет на значение коэффициента броуновской диффузии в свободно-молекулярном режиме. Поэтому результаты настоящей работы отличаются от расчетных результатов работы [3], в которой применялось приближение сплошной среды с поправками для описания взаимодействия наночастиц с газом.

В результате численных расчетов показано, что эффективность осаждения зависит от безразмерного комплекса, определяемого выражением (7). Значение этого комплекса прямо пропорционально коэффициенту броуновской диффузии и зависит от параметров трубы. Свойства газа-носителя (температура, давление и масса молекулы) также влияют на значение коэффициента броуновской диффузии.

При течении ансамбля наночастиц различного размера в результате неоднородного осаждения происходит изменение функции распределения наночастиц по размерам. Представлены приближенные формулы, описывающие изменение функции распределения наночастиц по размерам. Также рассчитано пространственное уширение пучка наночастиц вследствие совместного влияния адсорбции наночастиц на стенке и их броуновской диффузии.

Появление градиентов термодинамических параметров (температуры) или внешнего поля, как уже отмечалось, изменяет динамику осаждения наночастиц [2,4,6] и мешает их транспортировке по каналу.

Броуновская динамика наночастиц имеет свою специфику для узких каналов, когда радиус канала сравним или меньше средней длины свободного пробега молекул газа, т.е. $Kn_c \geq 1$. Очевидно, что в этом случае исчезают эффекты, связанные с профилем скорости газа. В то же время, как можно предположить, коэффициент броуновской диффузии должен зависеть от расстояния наночастицы от стенки. Осаждение наночастиц в этих условиях требует специального исследования.

Возможности применения полученных результатов к различным прикладным задачам нанотехнологии будут обсуждаться в наших следующих публикациях.

Список литературы

- [1] Эйнштейн А. О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты. М., 1965. Т. 3. С. 75.
- [2] Fisenko S.P., Shnip A.I. Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Singapore, 2003. P. 291–293.
- [3] Wang X., Gidwani A., Girshick S.L. et al. // Aerosol Sci. and Techn. 2005. Vol. 39. P. 624–636.
- [4] Yoshida T., Han P. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. P. 4772–2778.
- [5] Vahedi T.H., Piseri P., Barborini E. et al. // J. Nanoparticle Research. 2002. Vol. 4. P. 511–524.
- [6] Jensen P. // Rev. of Mod. Phys. 1999. Vol. 71. P. 1695–1735.
- [7] Giddings J.C. // Science. 1993. Vol. 260. P. 1456–1465.
- [8] Risken H. The Fokker–Planck Equation. N.Y., 1989.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М., 1980. 737 с.
- [10] Крайнов В.П. Качественные методы в физической кинетике и гидро-газодинамике. М., 1989.
- [11] Fletcher C.A.J. Computational Galerkin Method. N.Y., 1984.
- [12] Вержбицкий В.М. Основы численных методов. М., 2002. 848 с.
- [13] Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. М., 1967.
- [14] Kubo R. Statistical Mechanics. Amsterdam, 1965.
- [15] Fisenko S.P., Brin A.A. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2006. Vol. 49. P. 1004–1014.
- [16] Бринь А.А., Фисенко С.П. // ИФЖ. 2006. Т. 79. № 2. С. 10–13.
- [17] Berndt T., Boge O., Stratmann F. et al. // Science. 2005. Vol. 307. P. 698–700.