

01;03

Диффузия наночастиц в разреженном газе

© В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
630008 Новосибирск, Россия
e-mail: rudyak@ngasu.nsk.su

(Поступило в Редакцию 1 августа 2001 г. В окончательной редакции 7 декабря 2001 г.)

Диффузию наночастиц в разреженных газах предлагается описывать на основе кинетической теории. Для этого разработан потенциал взаимодействия молекул несущего газа с дисперсной частицей. Потенциал строился суммированием взаимодействий рассматриваемой молекулы несущего газа со всеми атомами (молекулами) дисперсной частицы. На основе данного потенциала получена формула для расчета коэффициента диффузии дисперсной частицы. Изучен характер зависимости коэффициента диффузии наночастиц от их радиуса и от температуры. Проведено сопоставление расчетных данных с экспериментальными. Показано, что широко используемая экспериментальная корреляция Каннингэма–Милликаена применима лишь в области комнатных температур, при которых и определялись ее параметры.

Введение

Быстрое развитие нанотехнологий сделало необходимым изучение процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях. Наночастицы имеют размеры от десяти до сотен ангстрем. В качестве таких частиц выступают и обычные дисперсные частицы, и кластеры. При исследовании процессов переноса в некотором смысле ключевым пунктом является изучение диффузии наночастиц и вычисление соответствующего коэффициента. В литературе известны весьма разноречивые мнения относительно того, как следует описывать этот процесс. С одной стороны, встречаются утверждения, что диффузию наночастиц можно описывать так же, как и диффузию обычных броуновских частиц с помощью коэффициента (D_E) Эйнштейна

$$D_E = kT/\gamma_s, \quad \gamma_s = 6\pi\eta R, \quad (1)$$

где η — вязкость среды, R — характерный радиус броуновской частицы, T — температура среды.

С другой стороны, существуют попытки описать диффузию наночастиц с помощью кинетической теории разреженных или плотных газов, когда наночастицы рассматриваются как молекулы. Строго говоря, нет никаких оснований диффузию наночастиц описывать ни тем, ни другим способом. Действительно, наночастицы имеют размеры порядка гидродинамического физически бесконечно малого для несущей среды масштаба. Поэтому применение для описания ее сопротивления в несущей среде гидродинамического подхода не правомерно, но именно это предполагает формула (1), где в качестве силы сопротивления фигурирует сила сопротивления Стокса. При использовании кинетической теории основной расчетов должен быть соответствующий потенциал взаимодействия молекул несущего газа с наночастицей. Использование в этом качестве обычного межмолекулярного потенциала также не обосновано.

В работах [1,2] методом молекулярной динамики было показано, что механизм диффузии наночастиц в жидкостях и в плотных газах радикально отличается и от

эйнштейновского (броуновские частицы), и от молекулярного. Вместе с тем, если наночастицы достаточно малы, то их динамика в разреженных газах вполне может описываться (во всяком случае в первом приближении) системой кинетических уравнений Больцмана [3–5]. Необходимым элементом применения для этой цели кинетической теории разреженных газов является, как уже указывалось, знание соответствующего потенциала взаимодействия. Такой потенциал взаимодействия построен в наших работах [6,7]. Целью настоящей работы является использование этого потенциала взаимодействия молекул с дисперсными частицами для расчета коэффициента диффузии наночастиц в разреженном газе.

Потенциал взаимодействия молекула–дисперсная частица

Взаимодействие молекулы несущего газа с дисперсной частицей является процессом чрезвычайно сложным. В общем случае для описания такого взаимодействия необходимо решать соответствующую квантовомеханическую задачу. Однако в широком диапазоне изменения параметров дисперсной системы взаимодействие может описываться классически на языке модельных потенциальных функций. Именно так, как правило, описывается взаимодействие атомов с твердыми поверхностями [8–10]. Подобные модели неплохо себя зарекомендовали в различных аэрокосмических приложениях, в некоторых технологических областях, таких, например, как микроэлектроника, реакторное и термоядерное материаловедение. Суть модели чрезвычайно проста, что является одним из важнейших ее достоинств. Твердая поверхность рассматривается как совокупность атомов (или молекул), и потенциал взаимодействия молекулы несущего газа с поверхностью ищется в виде суммы потенциалов данной молекулы со всеми атомами поверхности. Такой же подход мы реализуем в этой статье для моделирования потенциала взаимодействия молекула–твердая частица.

Итак, пусть твердая дисперсная частица моделируется совокупностью атомов твердого тела, заключенных в сферу радиуса R . Потенциал взаимодействия налетающей молекулы газа с выделенным атомом i частицы описывается парным потенциалом $\Phi_i(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_i|)$, где \mathbf{r}_m и \mathbf{r}_i — радиус-векторы соответственно налетающей молекулы и атома частицы. Тогда, если предположить, что взаимодействие молекулы с атомами частицы аддитивно, ее потенциал взаимодействия с твердой частицей $\Phi(|\mathbf{r}|)$ имеет вид

$$\Phi(|\mathbf{r}|) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_i|), \quad (2)$$

где N — число атомов (молекул) частицы.

Существует много различных моделей парных потенциалов взаимодействия, среди которых наиболее распространены потенциалы Леннарда–Джонса, Кихары, Морзе, причем в численном моделировании и в расчетах чаще всего используется первый. Мы в этой работе в качестве потенциала взаимодействия молекул несущего газа с атомом твердой поверхности также будем использовать потенциал Леннарда–Джонса

$$\Phi_i(|\mathbf{r}|) = 4\varepsilon_{ii} \left[\left(\frac{\sigma_{ii}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ii}}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где ε_{ii} — глубина потенциальной ямы, $\sigma_{ii}/2$ — эффективный радиус отталкивания.

Просуммировать ряд (2) аналитически обычно не удается. Поэтому на практике суммирование в формуле (2) заменяют интегрированием [8]. Физически это означает, что твердое тело аппроксимируется континуальной моделью.

Будем считать далее, что частица является шарообразной однородной и имеет радиус R . В этом случае задача сводится к суммированию ряда (2), который содержит конечное число членов. При переходе к континуальной модели вычисление потенциала сводится к вычислению тройного интеграла. В этом случае происходит усреднение потенциала по текущим координатам интегрирования: радиусу a и двум углам — полярному Θ и азимутальному. Если, кроме того, потенциал взаимодействия молекула–атом не зависит от их ориентации, что строго справедливо лишь для одноатомных и неполярных молекул, то формула (2) сводится к следующему интегралу [6]

$$\Phi(x) = \int_0^R \int_0^\pi \frac{2\pi a^2 da \sin \Theta d\Theta}{V} \Phi_{LJ} \times \left(\sqrt{(x - a \cos \Theta)^2 + a^2 \sin^2 \Theta} \right), \quad (4)$$

где x — расстояние от молекулы до центра сферы, в котором помещено начало координат, Φ_{LJ} — потенциал Леннарда–Джонса взаимодействия молекулы несущего газа с атомом (молекулой) дисперсной частицы, V —

эффективный объем, приходящийся на одну молекулу, причем $1/V = \rho_* N_A / \mu$, где ρ_* — плотность материала дисперсной частицы, N_A — число Авогадро, μ — молекулярный вес молекул (атомов), составляющих дисперсную частицу, a, Θ — текущие координаты интегрирования, характеризующие положение и радиус окружности интегрирования, $dV = 2\pi a^2 da \sin \Theta d\Theta$ — элемент объема интегрирования.

Если в качестве потенциала молекула–атом взять потенциал Леннарда–Джонса 12–6 (3), то потенциал (4) вычисляется и имеет вид

$$\Phi(r) = \Phi_9(r) - \Phi_3(r), \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_9(r) &= C_9 \left\{ \left[\frac{1}{(r-R)^9} - \frac{1}{(r+R)^9} \right] - \frac{9}{8r} \left[\frac{1}{(r-R)^8} - \frac{1}{(r+R)^8} \right] \right\}, \\ \Phi_3(r) &= C_3 \left\{ \left[\frac{1}{(r-R)^3} - \frac{1}{(r+R)^3} \right] - \frac{3}{2r} \left[\frac{1}{(r-R)^2} - \frac{1}{(r+R)^2} \right] \right\}, \\ C_9 &= \frac{4\pi \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12}}{45V}, \quad C_3 = \frac{2\pi \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^2}{3V}. \end{aligned}$$

Полученный потенциал (5) зависит, таким образом, от параметров парного потенциала взаимодействия молекул несущего газа и дисперсной частицы ε_{ij} , σ_{ij} и от размеров последней. В случае если частицы достаточно крупные с характерными размерами больше 10^{-5} см, то вместо формулы (5) можно использовать значительно более простой потенциал взаимодействия молекул с твердой поверхностью [8,9]

$$\Phi(r) = C_9/z^9 - C_3/z^3, \quad (6)$$

где $z = r - R$. Он получается из (5) в пределе больших R .

Расчет коэффициентов диффузии разреженных газовзвесей

В работах [1–3] показано, что динамика даже разреженной газовзвеси в общем случае описывается системой кинетических уравнений, которые содержат многочастичные интегралы столкновений. Однако для описания разреженных ультрадисперсных, а в некоторых случаях и мелкодисперсных газовзвесей вполне можно использовать систему кинетических уравнений Больцмана. Именно к этому классу относятся газовзвеси и аэрозоли, дисперсным компонентом в которых являются наночастицы. В одножидкостном приближении состояние газовзвеси описывается едиными среднемазовыми макроскопическими переменными. В результате решения системы уравнений Больцмана получаются уравнения Навье–Стокса, коэффициенты переноса в которых

определяются известными формулами. В частности, для коэффициента диффузии имеем [11]

$$D = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\mu kT}}{\pi \mu \pi R^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}(T^*, \sigma_{ij}/R)}, \quad (7)$$

где $\mu = mM/(m + M)$, m и M — соответственно масса молекулы несущего газа и масса дисперсной частицы, $T^* = T/\varepsilon_{ij}$, $\Omega_{ij}^{(l,r)*}$ — так называемые Ω -интегралы [11].

1. Расчет Ω -интегралов

Итак, для расчета коэффициента диффузии рассматриваемой газозвеси (7) необходимо вычислить Ω -интегралы для потенциала (5). Для этого в свою очередь необходимо знание констант парного потенциала взаимодействия молекулы несущего газа с атомом (молекулой) частицы, в частности потенциала Леннарда-Джонса (3). Обычно силовые константы определяются из экспериментальных данных по измерению коэффициентов переноса: вязкости, теплопроводности, диффузии или вириальных коэффициентов. Достаточно хорошо, методически строго и с удовлетворительной точностью это удается сделать лишь для молекул одного и того же вещества. Чтобы с помощью таких констант рассчитать параметры потенциалов взаимодействия различных молекул, используют так называемые комбинационные соотношения, устанавливающие значения силовых констант потенциалов смесей молекул по константам взаимодействия чистых (однокомпонентных) веществ. Естественно, получить такие соотношения удастся лишь в том случае, когда для каждого компонента и для смеси в целом используется одна и та же модель потенциала. В работах [6,7] изучена применимость обычно используемых и оригинальных комбинационных соотношений. Для целей настоящей работы были выбраны наиболее простые из них

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (8)$$

и

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad \varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}\sigma_{ii}^3\sigma_{jj}^3. \quad (9)$$

Для расчета Ω -интегралов для потенциала (5) была разработана оригинальная программа, тестирование которой осуществлялось на данных для смесей разреженных газов, имеющих в литературе, и выявило достаточно высокую точность расчетов.

Зависимость значений Ω -интегралов (и как следствие коэффициентов переноса) от величины параметров межмолекулярного потенциала взаимодействия в разреженном газе является очень сильной (см., например, [11,12]). Поэтому необходимо прежде всего оценить влияние использования тех или иных комбинационных соотношений для расчета Ω -интегралов. Проведенные многочисленные расчеты показали, однако, что в отличие от разреженного газа Ω -интегралы для потенциала (5)

Таблица 1. Параметры потенциала взаимодействия, Ω -интегралы и коэффициенты диффузии ядер конденсации. Коэффициенты диффузии измеряются в единицах $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Формула	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$\varepsilon_{ij}/k, \text{ K}$	$\Omega^{(1,1)*}$	D	$\Delta D, \%$
(8)	3.13	222	1.040	1.997	10.9
(8)	3.02	274	1.040	1.997	10.9
(8)	3.10	279	1.043	1.992	10.7
(8)	3.18	159	1.038	2.001	11.2
(8)	3.10	192	1.040	1.996	10.9
(9)	3.16	208	1.041	1.995	10.8
(9)	3.07	249	1.040	1.997	11.0
(9)	3.13	259	1.042	1.993	10.7
(9)	3.21	151	1.038	2.001	11.2
(9)	3.13	179	1.039	1.999	11.1

Таблица 2. Параметры потенциала взаимодействия молекул воды [13]

$\sigma_{ii}, \text{ \AA}$	$\varepsilon_{ii}/k, \text{ K}$
2.71	506
2.52	755
2.65	800
2.80	260
2.65	380

слабо зависят от использования различных комбинационных соотношений и весьма различающихся данных о параметрах межмолекулярных потенциалов. В качестве примера в табл. 1 приведены данные расчета $\Omega^{(1,1)*}$ для ядер конденсации в воздухе. Параметры потенциала (5) определялись с помощью двух различных комбинационных соотношений (8), (9); в табл. 1 выбор того или иного комбинационного соотношения указан в столбце 2 и пяти пар данных ε_{ii} и σ_{ii} для воды [13] (табл. 2). Параметры потенциала взаимодействия молекул воздуха взяты из монографии [12]: $\sigma_{ij} = 3.617 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{jj} = 97 \text{ K}$. Разброс значений $\Omega^{(1,1)*}$ во всех случаях не превышал 0.5%.

Слабая зависимость Ω -интегралов от параметров межмолекулярных потенциалов молекул несущего газа и дисперсной частицы объясняется тем, что потенциал (5) получен усреднением по большому числу атомов дисперсной частицы. Такая слабая чувствительность коэффициентов переноса наночастиц к значениям параметров межмолекулярного потенциала молекул системы является очень важным фактором, поскольку экспериментальные значения этих параметров часто оказываются не очень надежными. Известны, например, случаи, когда для одного и того же вещества при одинаковых условиях получаются данные о параметрах межмолекулярных потенциалов существенно различающиеся.

2. Зависимость коэффициента диффузии от радиуса дисперсной частицы

Важнейшей характеристикой коэффициента диффузии дисперсных частиц является его зависимость от радиуса частиц. Если частицы достаточно большие, так что $R \gg l$, где l — длина свободного пробега молекул газа, то эта зависимость определяется формулой (1). Коэффициент диффузии частицы обратно пропорционален ее радиусу. В обратном предельном случае, когда $R \ll l$, для коэффициента диффузии Эйнштейном [14] получена формула

$$D_{fm} = \frac{3\sqrt{mkT/2\pi}}{8\rho R^2(1 + \alpha\pi/8)}, \quad (10)$$

по которой D_{fm} обратно пропорционален квадрату радиуса дисперсной частицы. Здесь m — масса молекулы несущего газа, а ρ — его плотность, α — коэффициент аккомодации.

В нашей формуле (7) эта зависимость оказывается значительно сложнее, так как от радиуса дисперсной частицы зависит и значение Ω -интеграла. Последняя зависимость при некотором фиксированном значении температуры показана на рис. 1. Она неплохо аппроксимируется зависимостью

$$\Omega_{ij}^{(1,1)*} \sim 1 + \frac{a_1}{\sqrt{R}} + \frac{a_2}{R}, \quad (11)$$

где a_1 — некоторые константы, зависящие от температуры. При значениях радиусов дисперсных частиц $R > 5 \cdot 10^2 \text{ \AA}$ Ω -интегралы практически перестают меняться с ростом радиуса частиц и их значение близко к единице.

Таким образом, для наночастиц ни формула Эйнштейна (1), ни формула (10) не позволяют получить правильных значений коэффициента диффузии. Зависимость коэффициента диффузии от радиуса при фиксированной температуре ($T = 288 \text{ K}$) иллюстрирует рис. 2. Здесь в качестве примера рассмотрена диффузия

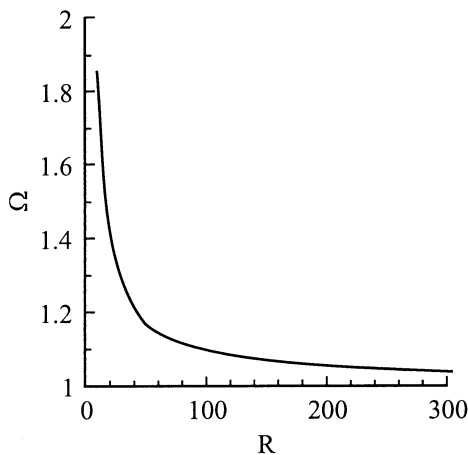


Рис. 1. Зависимость $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$ от радиуса частицы R (Å).

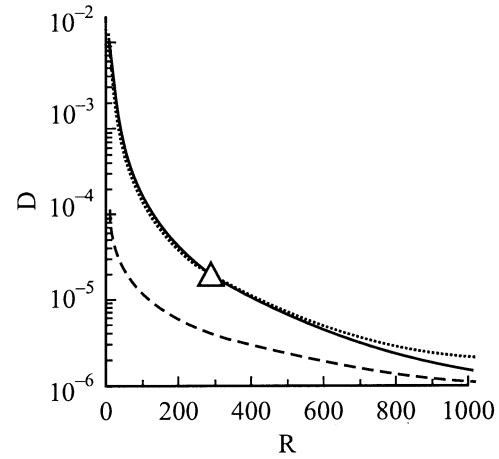


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии D (cm^2/s) от радиуса частицы R (Å). — — расчеты с потенциалом (5); — расчеты по формуле Каннингэма-Милликена; ---- — расчеты по формуле Эйнштейна; Δ — экспериментальные данные [17].

ядер конденсации в воздухе при атмосферном давлении. Зависимости, полученной по формуле (7), соответствует сплошная линия, штриховой линией показана зависимость, определяемая формулой Эйнштейна (1). Различие коэффициентов, как и ожидалось, особенно заметно для малых дисперсных частиц. Так, например, для кластеров с характерным размером порядка 10 \AA коэффициент диффузии (1) на два порядка ниже, нежели (7).

3. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

Наконец следует отметить, что коэффициент диффузии наночастиц, как и в случае диффузии молекул и броуновских частиц, существенно зависит от температуры среды. В свободно молекулярном режиме коэффициент диффузии просто пропорционален корню из температуры (10). Если в формуле Эйнштейна (1) коэффициент вязкости взять в виде, предсказываемом теорией Чепмена-Энскога [11], то

$$D_E = \frac{8\sigma^2}{15R} \sqrt{\frac{kT}{m\pi}} \Omega_i^{2,2*}(T^*), \quad (12)$$

где σ — эффективный диаметр молекулы. Чтобы оценить зависимость от температуры входящего сюда Ω -интеграла для потенциала Леннарда-Джонса 12-6, можно использовать степенную аппроксимацию¹

$$\Omega_i^{(2,2)*}(T^*, 12-6) = 1.16145/T^{*0.14874}.$$

¹ Эта аппроксимация достаточно удовлетворительно описывает истинную зависимость Ω -интеграла от температуры лишь при не слишком низких температурах ($T^* > 1$). Точная зависимость несколько сложнее [15].

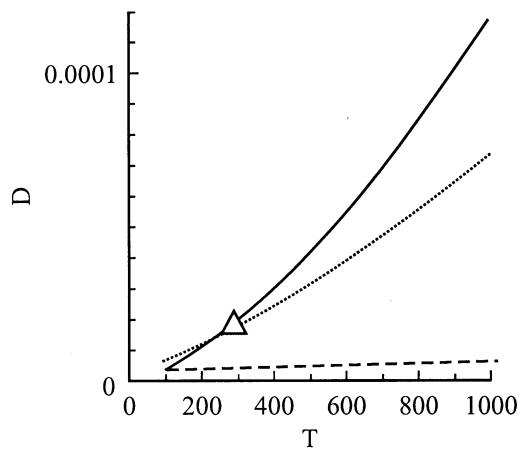


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии D (cm^2/s) от температуры T (К). Остальные обозначения те же, что и на рис. 2.

С учетом этого коэффициент Эйнштейна принимает вид

$$D_E = 0.61944 \frac{\sigma^2}{R} \sqrt{\frac{k}{m\pi}} T^{0.35}. \quad (13)$$

Легко установить, что отношение формул (7) и (13) при заданной плотности несущего газа пропорционально

$$\frac{D}{D_E} \sim \frac{1}{R\Omega_{ij}^{(1,1)*}(9-3)\Omega_{ii}^{(2,2)*}(12-6)} \quad (14)$$

и является нелинейной функцией температуры. Отличие это особенно существенно для малых частиц, когда Ω -интегралы заметно отличаются от единицы.

Характер зависимости коэффициента диффузии от температуры при атмосферном давлении для фиксированного значения R ($R = 300 \text{ \AA}$) представлен на рис. 3. Здесь в качестве примера снова рассмотрена диффузия ядер конденсации в воздухе при атмосферном давлении. Зависимости, полученной по формуле (7), соответствует сплошная линия, штриховой линией показана зависимость, определяемая формулой Эйнштейна (1). В последнем случае для определения зависимости коэффициента вязкости воздуха от температуры использовались данные таблиц.

Сопоставление с экспериментальными данными

Критерием применимости любых теоретических построений является сопоставление расчетных и экспериментальных данных. С этой целью в настоящей работе расчетные данные сравнивались с известными экспериментами по изучению диффузии ядер конденсации в воздухе [17]. Эксперимент проводился при температуре 288 К и атмосферном давлении ($p = 101\,325 \text{ Pa}$). Было установлено, что размер аэрозольной частицы равен

$R = 285 \text{ \AA}$, $D_e = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Здесь и далее D_e — экспериментальное значение коэффициента диффузии.

Для вычисления коэффициента диффузии (7) с потенциалом (5) были использованы 2 комбинационных соотношения (8), (9) и 5 пар данных σ_{ii} и ε_{ii} для воды из [13] (табл. 2). Параметры потенциала взаимодействия молекул воздуха из монографии [12]: $\sigma_{jj} = 3.617 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{jj} = 97 \text{ K}$, $m_a = 29 \text{ g/mol}$. Кроме того, плотность воды равнялась единице, ее молекулярный вес выбирался равным $\kappa_w = 18.0153 \text{ g/mol}$, а эффективный объем — $V_w = 29.916 \text{ \AA}^3$. Результаты расчета параметров потенциала с помощью комбинационных соотношений (8), (9), Ω -интегралов и коэффициентов диффузии ядер конденсации приведены в табл. 1. Здесь же в последнем столбце таблицы проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных [17] коэффициента диффузии, приведено значение относительной ошибки $\Delta D = (D - D_e)100\%/D_e$.

Коэффициент диффузии во всех случаях получается с ошибкой порядка 10%, что лежит в пределах ошибки измерения и последующей интерпретации экспериментальных данных. На рис. 2 и 3 экспериментальное значение коэффициента диффузии нанесено на расчетную кривую (треугольник) и показывает хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных.

Непосредственное применение для определения коэффициента диффузии формулы (1) достаточно обосновано лишь в жидкостях и не слишком разреженных газах. Чтобы расширить область применимости формулы (1), Каннингэм предложил ее модифицировать

$$D_k = kT/\gamma_k, \quad \gamma_k = 6\pi\eta R \left(1 + A \frac{l}{R} + Q \frac{l}{R} e^{-bR/l} \right)^{-1}. \quad (15)$$

Входящие сюда константы были найдены в экспериментах Милликена [16] и равны $A = 0.864$, $Q = 0.29$, $b = 1.25$. В дальнейшем формулу (15) мы будем называть формулой Каннингэма–Милликена и она является экспериментальной корреляцией. В этом смысле сравнение наших данных с результатами расчетов по этой формуле фактически также является сравнением с экспериментальными данными. При рассматриваемых в данном разделе условиях число Кнудсена достаточно велико, и можно было надеяться получить удовлетворительные результаты с помощью формулы (15). Полученные с ее помощью значения при условиях данного эксперимента также представлены на рис. 2 (пунктирная линия). Формула Каннингэма–Милликена действительно существенно исправляет формулу (1) и хорошо согласуется с нашими данными практически во всей рассмотренной области. Расхождение порядка 5–7% появляется лишь в области больших и очень малых радиусов.

Из физических соображений ясно, что коэффициент диффузии будет существенно зависеть от температуры

несущего газа. Из рис. 3 видно, что при изменении температуры от 100 до 1000 К коэффициент диффузии аэрозольной частицы изменяется в десятки раз. С другой стороны, формула Эйнштейна дает коэффициент диффузии очень слабо меняющийся с температурой (рис. 3, штриховая линия). При построении экспериментальных корреляций также следует учитывать это обстоятельство. В общем случае коэффициенты A , Q и b будут являться функциями температуры. Вместе с тем Милликен в своих классических экспериментах определял значения этих величин в очень узком диапазоне температур (19–24°C). По этой причине формула (15) имеет достаточно узкую область применимости по температуре. На рис. 3 зависимость, определяемая формулой (15), показана пунктирной линией. Мы видим, что она согласуется с нашими данными лишь в области температур от 100 до 300 К. При высоких температурах формула Каннингэма–Милликена дает сильно заниженные значения коэффициента диффузии.

Обсуждение результатов

Предложенная нами модель потенциала взаимодействия чрезвычайно проста, что является ее важным достоинством. Можно выделить следующие основные ограничения, лежащие в ее основе.

1. Предполагалось, что взаимодействие молекулы с поверхностью можно описать классически, и оно является потенциальным и адиабатическим.
2. Потенциал взаимодействия молекулы с атомом частицы предполагался парным и аддитивным.
3. Влиянием структуры поверхности пренебрегалось.
4. Не учитывались тепловые колебания поверхности дисперсной частицы.

Насколько серьезны эти ограничения?

В силу квантового характера движения электронов и ядер решение задачи о нахождении потенциалов межмолекулярного взаимодействия сводится, строго говоря, к решению уравнения Шредингера для взаимодействующих молекул. Такая задача для большинства систем может быть решена только приближенно. Существенное упрощение достигается при разделении электронного и ядерного движений и введении понятия адиабатических потенциалов. Этот подход, называемый адиабатическим приближением, основывается на большой разнице в массах электронов и ядер, что позволяет исследовать движение электронов при покоящихся ядрах. В уравнении Шредингера при этом пренебрегают оператором кинетической энергии ядер, а координаты ядер фиксируют как параметры. В результате удастся найти зависимость энергии системы от расстояния между ядрами. Эта энергия служит в качестве потенциальной для ядер, и ее принято называть адиабатическим потенциалом. Знания данного потенциала вполне достаточно для исследования поведения системы взаимодействующих молекул.

Условия разделения электронного и ядерного движений, лежащие в основе адиабатического приближения, становятся некорректными при сближении электронных термов и полностью нарушаются для вырожденных электронных состояний системы. Поэтому особенно осторожно следует применять адиабатическое приближение для возбужденных электронных состояний системы. Кроме того, адиабатическое приближение может нарушаться в высокоэнергетических столкновениях, когда оператором кинетической энергии ядер уже нельзя пренебречь: при больших скоростях атомов электроны могут не успевать адиабатически адаптироваться к мгновенной ядерной конфигурации.

Применимость адиабатического приближения определяется критерием

$$\xi_{ij} = \omega_{ij} \frac{a}{v} \gg 1. \quad (16)$$

Введенный здесь параметр ξ_{ij} — это так называемый параметр Мессии, где ω_{ij} — частота электрон-электронных переходов в системе, v — скорость движения атомов, a — расстояние, на котором существенно меняется адиабатическая волновая функция. При выполнении условия (16) время столкновения a/v значительно превышает время электрон-электронных переходов ω_{mn}^{-1} . В дисперсных жидкостях при не слишком высоких температурах это условие обычно выполняется. При больших энергиях столкновения адиабатическое приближение должно нарушаться. Тем не менее имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о том, что вплоть до энергий порядка нескольких keV взаимодействие молекул вполне описывается в рамках адиабатического приближения [18].

Полученный нами модельный потенциал можно применять как в квантово-механических, так и классических расчетах. Ограничения классического подхода относятся не к собственно потенциалу, а к применимости его в рамках классических теорий переноса. Критерием применимости классического подхода является малость длины волны де Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/p$ по сравнению с характерным пространственным масштабом задачи. Легко убедиться, что при не слишком низких температурах это условие оказывается выполненным.

Поскольку потенциал взаимодействия молекулы с атомами поверхности частицы считается парным и аддитивным, то, вообще говоря, несущий газ должен быть достаточно разреженным. Хотя в этой связи стоит отметить, что используемый нами в конкретных расчетах потенциал Леннарда–Джонса является эффективным и, по крайней мере, частично учитывается и эффекты неаддитивности взаимодействия.

Учет тепловых колебаний решетки и структуры поверхности может серьезно сказаться на количественных результатах расчетов. Однако это особенно важно при рассмотрении адсорбции, эффектов неупругости взаимодействия, возможного распыления, что также не учитывает данная модель. Предлагаемая модель потенциала

является таким образом лишь нулевым приближением к тому, что хотелось бы иметь. Тем не менее полученные с ее помощью результаты могут совсем неплохо описывать реальные экспериментальные данные. Это связано с тем, что в силу специфики определения констант потенциала взаимодействия он по существу является эффективным.

Проведенные расчеты коэффициента диффузии наночастиц и сопоставление полученных таким образом данных с экспериментальными свидетельствуют о том, что предложенный потенциал можно с успехом использовать для изучения процессов переноса наночастиц в разреженных газах. В данной работе фактически впервые изучена зависимость коэффициента диффузии ультрадисперсных частиц в разреженном газе от температуры. Ни формула Эйнштейна (1), ни корреляция Каннингэма–Милликена (15) не применимы для описания этой зависимости. Точнее, последняя применима в очень узком диапазоне температур, а именно: в области комнатных температур, где проводились эксперименты Милликена по определению констант в формуле (15). Неправильную зависимость от температуры дает и формула (10), использующая некоторые экспериментальные константы.

В этой связи стоит отметить, что почти во всех современных работах по изучению ультрадисперсных аэрозолей при определении размеров дисперсных частиц используются различные косвенные методы. Как правило, определяется коэффициент диффузии (или подвижность) дисперсных частиц, а затем с помощью формулы (15) определяется их радиус. Можно констатировать, что такой метод определения размеров частиц приводит к значительным ошибкам. Степень этих ошибок сильно нарастает с увеличением температуры несущего газа. Для определения размеров наночастиц следует поэтому использовать прямые методы измерения, например, с помощью электронного микроскопа.

Теперь об области применимости формулы (7) для потенциала (5). При изучении процессов переноса в газах следует учитывать два параметра подобия: число Кнудсена, построенное по радиусу дисперсной частицы, $Kn_R = l/R$ и число Кнудсена вдали от частицы Kn_∞ . В последнем случае число Кнудсена определяется как отношение длины свободного пробега молекулы к характерному линейному размеру системы (это может быть размер обтекаемого тела, толщина пограничного слоя, характерный масштаб градиента макроскопической величины и т.д.). Формула Эйнштейна (1) применима в пределе сплошной среды, когда $Kn_\infty \ll 1$ и $Kn_R \ll 1$.

Теория, развиваемая в данной работе, строго применима, если $Kn_\infty \ll 1$ (или $Kn_\infty < 1$). Именно в этом случае применимо решение системы уравнений Больцмана методом Чепмена–Энскога, следствием которого и является формула (7). Кроме того, дисперсная частица должна быть мелкодисперсной в смысле, что

выполняется условие

$$R \sim \sqrt{\epsilon} l \ll l. \quad (17)$$

Здесь ϵ — параметр Ван-дер-Ваальса разреженного газа. В противном случае, как показано в работах [1–3], динамику взаимодействия частицы с молекулой уже нельзя рассматривать в рамках парных соударений. Необходимо будет учитывать существование многочастичных корреляций. Возможной модификацией формулы (7) тогда может быть такая

$$D = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi\mu kT}}{\eta\mu\pi R^2 g \Omega_{ij}^{(1,1)*}(T^*, \sigma_{ij}/R)}, \quad (18)$$

где g — некоторая корреляционная функция.

С ростом разреженности несущего газа, когда $Kn_\infty \gtrsim 1$ или $Kn_\infty \gg 1$, формула (7) становится все менее применимой. Однако ее область применимости можно расширить, если ввести поправку вида

$$\mathcal{D} = D [1 + B(1 - \exp\{-\beta Kn_\infty\})Kn_\infty], \quad (19)$$

где B и β — некоторые функции температуры, а D — коэффициент диффузии, определяемый формулами (7) или (18). Представляется, что для описания диффузии наночастиц в разреженных газах в качестве базовой асимптотики следует брать не формулу Эйнштейна (1), а формулу (7) для потенциала (5). Обсуждению применимости формул (18) и (19) будет посвящена специальная работа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00–15–96164, 01–01–0045).

Список литературы

- [1] Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 13. С. 29–36.
- [2] Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. // ТВТ. 2001. Т. 31. № 2. С. 283–291.
- [3] Рудяк В.Я. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 20. С. 77–80.
- [4] Гладков М.Ю., Рудяк В.Я. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 4. С. 170–174.
- [5] Гладков М.Ю., Рудяк В.Я. // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 2. С. 165–171.
- [6] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Статическая механика гетерогенных сред. IV. Потенциалы межчастичного взаимодействия. Препринт ИГАСУ № 3(13)-98. Новосибирск, 1998. 35 с.
- [7] Rudyak V.Y., Krasnolutskiy S.L. The interaction potential of dispersed particles with carrier gas molecules // Rarefied Gas Dynamics XXI. Marseille. 1998. Vol. 1. P. 263–270.
- [8] Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980. 423 с.
- [9] Баранцев Р.Г. Взаимодействие разреженных газов с обтекаемыми поверхностями. М.: Наука, 1975. 343 с.
- [10] Эжитайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 319 с.

- [11] *Ферцигер Дж., Капер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
- [12] *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во ИЛ, 1961. 929 с.
- [13] *Monchick L., Mason A.J.* // Chem. Phys. 1961. Vol. 35. N 5. P. 1676–1697.
- [14] *Epstein L.S.* Phys. Rev. 1924. Vol. 23. P. 710–717.
- [15] *Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A.* // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. P. 1100–1109.
- [16] *Millikan R.A.* // Phys. Rev. 1923. Vol. 22. N 1. P. 1–23.
- [17] *Nolan J.J., Guerrini V.H.* Faraday Society. London. 1936. Vol. 32. P. 1175–1181.
- [18] *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 265 с.