

01.4;03.4;06.5

## Молекулярно-динамическое моделирование реологии наножидкостей

© В.Я. Рудяк, А.А. Белкин, Т.А. Рафальская

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, Новосибирск, Россия  
E-mail: valery.rudyak@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 13 июля 2023 г.

Принято к публикации 26 июля 2023 г.

Методом молекулярной динамики изучена реология бензола и наножидкостей на его основе со сферическими частицами. С ростом скорости сдвига все рассмотренные жидкости становятся псевдопластическими. Установлены критические значения скоростей сдвига изменения реологии, а также их зависимость от концентрации, размера и материала наночастиц. Изменение реологии сопровождается изменением структуры этих жидкостей, что иллюстрируется соответствующими радиальными функциями распределения.

**Ключевые слова:** вязкость, метод молекулярной динамики, наножидкость, реология.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.19.56263.19597

Изучение свойств наножидкостей мотивировано и их необычными свойствами, и различными приложениями. Эксперименты показали, что примерно четверть всех наножидкостей со сферическими частицами неньютоновские [1,2]. Реология дисперсных жидкостей изучается давно [3]. Характерной чертой реологических жидкостей является нелинейный характер зависимости тензора напряжений от скорости сдвига, установлены и многочисленные реологические соотношения. Вместе с тем эксперименты обычно не позволяют понять причину изменения реологии. С этой целью можно использовать различные варианты метода молекулярной динамики (МД), называемые методами неравновесной МД [4–6]. Метод МД с успехом использовался для моделирования коэффициентов переноса наножидкостей [5,7,8]. Публикаций, в которых изучается реология наножидкостей немного (см. обзоры [9–11]). Обычно изучались так называемые леннард-джонсовские жидкости, в которых размеры частиц не превышали 1–3 nm, при этом их концентрация была большой (от 7 до 50%). Было установлено, что неньютоновское поведение наблюдается с ростом концентрации частиц. В работе [10] отмечается, что реология не зависит от размера частиц. Установлено, что появление псевдопластического поведения зависит от скорости сдвига и концентрации частиц. В [12] отмечается, что относительный коэффициент вязкости  $\mu_r$  пропорционален скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ :  $\mu_r \propto \dot{\gamma}^\alpha$ , где  $\alpha = 0.8$ .

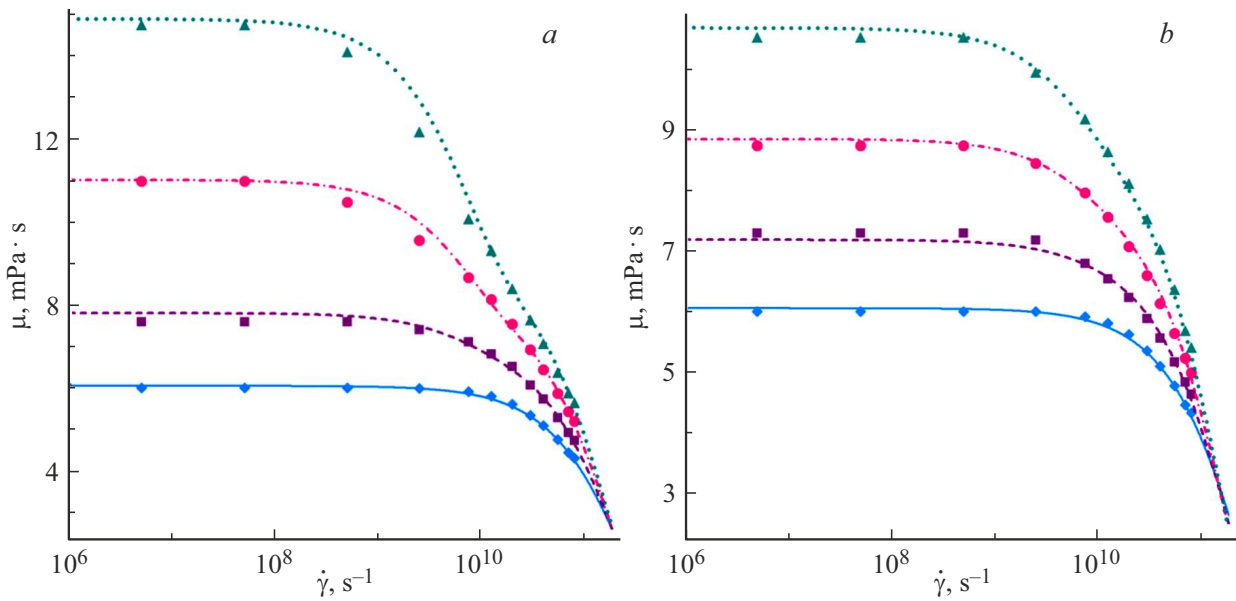
Фактически это почти все полученные выводы. Отметим, что изученные суспензии трудно назвать обычными наножидкостями, объемные концентрации частиц слишком большие. Все еще неясно, как изменяется реология наножидкостей с увеличением объемной концентрации частиц, их размера и материала. Ответу на эти вопросы и посвящена настоящая работа. Изучается реология наножидкостей на основе бензола с частицами

алюминия и меди размером 3 и 6 nm, их объемная концентрация  $\varphi$  изменялась от 1 до 6%. Использовался метод неравновесной МД в варианте с моделированием течения Куэтта между двумя пластинами [4,5]. Ячейка моделирования представляла собой прямоугольный параллелепипед. В направлениях, не ограниченных стенками, ставились периодические граничные условия. Стенки моделировались набором атомов меди, расположенных в узлах кубической кристаллической решетки. Им сообщались постоянные и направленные в разные стороны скорости, в канале устанавливался линейный профиль средней скорости молекул, после этого проводились требуемые вычисления. Число молекул базовой жидкости изменялось от 10 000 до 70 000, частиц — от 2 до 23.

Взаимодействие молекул жидкости между собой и с атомами стенки описывалось потенциалом Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta} [(\sigma_{\alpha\beta}/r)^{12} - (\sigma_{\alpha\beta}/r)^6],$$

наночастиц с молекулами базовой жидкости — потенциалом из работы [13], а наночастиц между собой — потенциалом из работы [14]. Два последних потенциала с успехом использовались ранее для изучения коэффициентов переноса наножидкостей [7]. Для бензола, меди и алюминия параметры потенциала Леннарда-Джонса определялись соответственно как  $\epsilon_{11}/k = 524.3, 1247.0$  и  $857.6$  К,  $\sigma_{11} = 0.517, 0.228$  и  $0.256$  nm. Перекрестные параметры задавались комбинационными соотношениями  $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}$ ,  $\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{22}}$ . Моделирование осуществлялось в пакете LAMMPS [15]. Все расчеты выполнены при атмосферном давлении и температуре  $25^\circ\text{C}$ . Коэффициент вязкости  $\mu$  определялся по сдвиговому напряжению  $\tau$  жидкости:  $\mu = \tau/\dot{\gamma}$ . Поскольку целью настоящей работы являлось изучение реологии наножидкостей в объеме, необходимо было исключить влияние на результаты стенок. Для этого предвари-



**Рис. 1.** Зависимости коэффициента вязкости от скорости сдвига наножидкостей на основе бензола с частицами меди диаметром 3 (*a*) и 6 нм (*b*).

тельно выполнялись расчеты в каналах высотой от 5.9 до 27.5 нм. В последнем случае влияние стенок на реологию практически отсутствовало. Дальнейшие расчеты выполнены именно при этой высоте канала.

Первая задача состояла в определении зависимости реологии наножидкости от концентрации частиц. В качестве примера на рис. 1, *a* представлена зависимость коэффициента вязкости от скорости сдвига наножидкости с частицами меди диаметром 3 нм. Здесь расчетные данные показаны метками, снизу вверх они соответствуют объемным концентрациям  $\varphi = 0, 0.02, 0.04$  и  $0.06$ . Линиями отмечены аппроксимации этих данных. Нижняя кривая соответствует бензолу, при минимальной скорости сдвига коэффициент вязкости хорошо согласуется с экспериментальным значением  $6.04 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  [16]. С ростом скорости сдвига все жидкости, включая бензол, становятся псевдопластическими. Изменение реологии является пороговым эффектом. Фактически, ранее это отмечалось при моделировании ионной жидкости [17]. Переход от ньютоновской реологии к неньютоновской наступает при тем больших скоростях сдвига, чем меньше концентрация частиц. Соответствующие данные для критических скоростей сдвига  $\dot{\gamma}_{cr}$  приведены в таблице. Эти значения хорошо аппроксимируются корреляцией  $\dot{\gamma}_{cr} = 2 \cdot 10^7 + 1.07 \cdot 10^9 \exp(-60\varphi)$ .

Неньютоновская ветвь реологических кривых, представленных на рис. 1, *a*, хорошо описывается моделью степенной жидкости:  $\mu = k\dot{\gamma}^{n-1}$ . Однако индекс жидкости  $n$  и параметр консистентности  $k$  являются функциями не только концентрации частиц, но и скорости сдвига. С ростом концентрации частиц индекс жидкости снижается, а параметр консистентности растет.

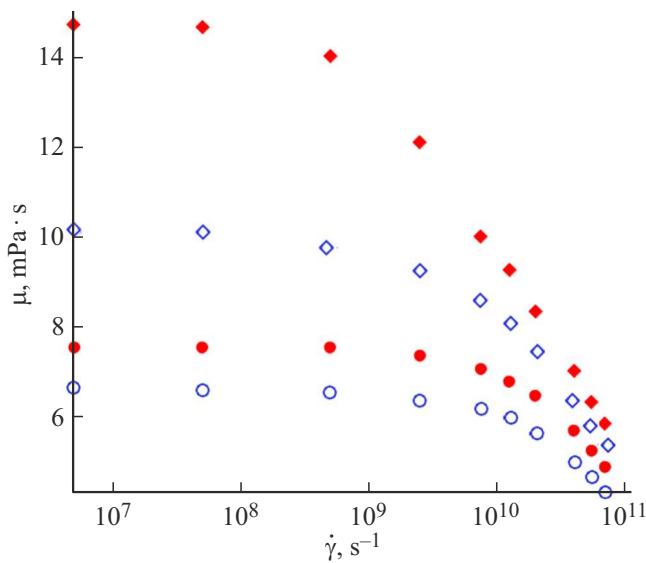
Значения критических скоростей сдвига при различных концентрациях наночастиц  $\varphi$  и их диаметре  $d$

$\varphi$	$\dot{\gamma}_{cr}, \text{s}^{-1}$	
	$d = 3 \text{ nm}$	$d = 6 \text{ nm}$
0	$1.09 \cdot 10^9$	$1.09 \cdot 10^9$
0.01	—	$1.17 \cdot 10^9$
0.02	$5.33 \cdot 10^8$	$5.03 \cdot 10^8$
0.04	$5.17 \cdot 10^7$	$5.03 \cdot 10^8$
0.06	$5.17 \cdot 10^7$	$5.03 \cdot 10^8$

В ньютоновском режиме коэффициент вязкости наножидкости описывается зависимостью [2]:

$$\mu = \mu_0(1 + a\varphi + b\varphi^2). \quad (1)$$

Для наножидкости на рис. 1, *a* коэффициенты  $a = 8.38$ ,  $b = 300$ . Это существенно выше значений, предсказываемых классическими теориями для крупнодисперсных жидкостей [18]. Характер зависимости (1) не меняется и с увеличением скорости сдвига. Например, при  $\dot{\gamma} = 8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  получаются следующие коэффициенты:  $a = 4.7$ ,  $b = 10$ . Второй важный вопрос — это зависимость реологии наножидкостей от размера частиц. Данные для наножидкости на основе бензола с частицами меди диаметром 6 нм приведены на рис. 1, *b*. Сопоставление данных, представленных на рис. 1, показывает, что вязкость ньютоновских наножидкостей зависит от размера частиц: она уменьшается с его увеличением. Это соответствует известным данным (см. [2,7]). Коэффициент вязкости описывается соотношением (1), где в ньютоновском режиме  $a = 7.13$ ,  $b = 107$ , а в



**Рис. 2.** Сопоставление коэффициентов вязкости наножидкостей с частицами меди и алюминия.

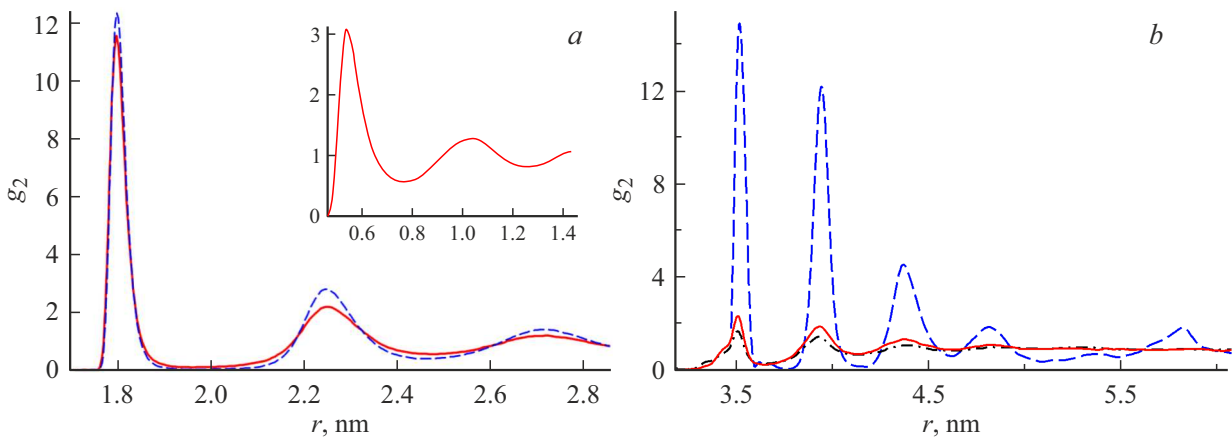
неньютоновском режиме при  $\dot{\gamma} = 8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$   $a = 2.87$ ,  $b = 25$ .

Зависимость коэффициента вязкости наножидкости от материала частиц была установлена сначала методом МД, а затем подтверждена экспериментально [2]. Сопоставление зависимости вязкости от скорости сдвига наножидкостей на основе бензола с частицами меди и алюминия диаметром 3 нм представлено на рис. 2. Здесь частицам меди соответствуют закрашенные метки, а частицам алюминия — метки без заливки. Приведены данные для двух концентраций:  $\varphi = 0.02$  и  $0.06$  (снизу вверх). Действительно и вязкость, и реология наножидкостей зависят от материала наночастиц, причем вязкость у наножидкости с частицами меди заметно выше, чем у наножидкости с частицами алюминия. У послед-

них позже происходит и смена реологии с ростом скорости сдвига. Физически это связано с тем, что частицы меди и алюминия имеют существенно различающиеся параметры межатомного взаимодействия. Силовой параметр потенциала Леннарда-Джонса  $\epsilon$ , определяющий структурирование молекул базовой жидкости вблизи наночастиц [7], у меди почти в 1.5 раза выше, чем у алюминия.

Важнейшим фактором, определяющим существенно более высокую вязкость наножидкостей по сравнению с крупнодисперсными жидкостями, является структурирование базовой жидкости [7]. Изменение реологии наножидкости связано с трансформацией ее структуры. Хорошим маркером структуры жидкости является радиальная функция распределения ее частиц. На рис. 3,а представлены радиальные функции распределения  $g_2$  наножидкостей на основе бензола с частицами меди диаметром 3 нм ( $\varphi = 0.06$ ). Здесь штриховая линия соответствует ньютоновской наножидкости, сплошная — неньютоновской при  $\dot{\gamma} = 1.7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , на вставке —  $g_2$  молекул бензола в объеме. По сравнению с бензолом в объеме первый и второй максимумы у наножидкости увеличиваются в разы, что свидетельствует о сильном структурировании несущей жидкости наночастицами. С увеличением скорости сдвига это структурирование ослабевает, что приводит к снижению вязкости наножидкости.

Наножидкость состоит из молекул базовой жидкости и наночастиц. С уменьшением размера частиц и ростом их концентрации они формируют собственный ближний порядок. На рис. 3,б приведены значения радиальной функции распределения наночастица-наночастица в бензоле, параметры системы совпадают с приведенными выше. Здесь штриховая линия соответствует скорости сдвига  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , сплошная —  $4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , штрихпунктирная —  $8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . В ньютоновском режиме значение первого максимума примерно в 15 раз больше среднего значения. Обращает на себя внимание небольшой мак-



**Рис. 3.** Радиальные функции распределения молекул бензола вокруг наночастиц (а) и наночастиц в бензоле (б) при разных скоростях сдвига.

симум вблизи  $r = 6$  нм. Это маркер формирующегося ближнего порядка ансамбля наночастиц. С увеличением скорости сдвига ближний порядок наночастиц, так же как и молекул, существенно ослабляется.

Данные, представленные на рис. 1 и 2 (см. аппроксимирующие кривые), свидетельствуют о том, что с ростом скорости сдвига различие между вязкостями наножидкостей с разными концентрациями и базовой жидкости монотонно снижается. Так, в ньютоновском режиме вязкость наножидкости при максимальной концентрации частиц превышала вязкость бензола в 2 раза, а при  $\dot{\gamma} = 7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  — в 1.3 раза. Это связано с изменением механизма выравнивания импульса в системе при увеличении скорости сдвига.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00043).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.K. Sharma, A.K. Tiwari, A.R. Dixit, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **53**, 779 (2016). DOI: 10.1016/j.rser.2015.09.033
- [2] V.Ya. Rudyak, *Interfac. Phenom. Heat Transfer*, **9** (2), 29 (2021). DOI: 10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2021035919
- [3] R.P. Chhabra, J.F. Richardson, *Non-Newtonian flow and applied rheology* (Butterworth–Heinemann, Oxford, 2008).
- [4] D.C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [5] F. Jabbari, A. Rajabpour, S. Saedodin, *Chem. Eng. Sci.*, **174**, 67 (2017). DOI: 10.1016/J.CES.2017.08.034
- [6] Н.Д. Кондратюк, В.В. Писарев, *УФН*, **193** (4), 437 (2023). DOI: 10.3367/UFNr.2021.11.039102 [N.D. Kondratyuk, V.V. Pisarev, *Phys. Usp.*, **66** (4), 410 (2023). DOI: 10.3367/UFNe.2021.11.039102]
- [7] V.Ya. Rudyak, A.A. Belkin, S.L. Krasnolutskiy, in *Advances in molecular dynamics simulations research*, ed. by S. Köhlerd (Nova Science Publ., N.Y., 2021), p. 1–86.
- [8] I. Topal, J. Servantie, *Chem. Phys.*, **516**, 147 (2019). DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.09.001
- [9] D.S. Devarajan, P. Nourian, G.B. McKenna, R. Khare, *J. Rheology*, **64**, 529 (2020). DOI: 10.1122/1.5125142
- [10] P.J. in't Veld, M.K. Petersen, G.S. Grest, *Phys. Rev. E*, **79** (2), 021401 (2009). DOI: 10.1103/physreve.79.021401
- [11] H. Li, H. Tian, Y. Chen, S. Xiao, X. Zhao, Y. Gao, L. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **127** (15), 3596 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c01697
- [12] W.P. Krekelberg, T.M. Truskett, V. Ganesan, *Chem. Eng. Commun.*, **197** (1), 63 (2009). DOI: 10.1080/00986440903070718
- [13] В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий, *ЖТФ*, **72** (7), 13 (2002). [V.Ya. Rudyak, S.L. Krasnolutskiy, *Tech. Phys.*, **47** (7), 807 (2002). DOI: 10.1134/1.1495039]
- [14] В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий, Д.А. Иванов, *ДАН*, **442** (1), 54 (2012). [V.Ya. Rudyak, S.L. Krasnolutskiy, D.A. Ivanov, *Dokl. Phys.*, **57** (1), 33 (2012). DOI: 10.1134/S1028335812010053]
- [15] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton, *Comput. Phys. Commun.*, **271**, 108171 (2022). DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171
- [16] А.И. Волков, И.М. Жарский, *Большой химический справочник* (Современная школа, Минск, 2005).
- [17] O. Borodin, G.D. Smith, H. Kim, *J. Phys. Chem. B*, **113** (14), 4771 (2009). DOI: 10.1021/jp810016e
- [18] G.K. Batchelor, *J. Fluid Mech.*, **83** (1), 97 (1977). DOI: 10.1017/S0022112077001062