

01;03

Об эффективной вязкости наносuspензий

© В.Я. Рудяк,^{1,2} А.А. Белкин,² В.В. Егоров²¹ Baker Atlas Russian Scientific Center,
630090 Новосибирск, Россия² Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин),
630008 Новосибирск, Россия
e-mail: rudyak@mail.ru, a_belkin@ngs.ru

(Поступило в Редакцию 8 февраля 2008 г. В окончательной редакции 23 апреля 2008 г.)

Методом молекулярной динамики проведено моделирование эффективного коэффициента вязкости наносuspензий. Установлено, что вязкость зависит не только от объемной концентрации наночастиц, но и от их массы и диаметра. Коэффициент вязкости даже сильно разреженных наносuspензий (низкая концентрация наночастицы) не описывается соотношением Эйнштейна. Это свидетельствует о том, что механизм, ответственный за повышение вязкости среды, имеет не гидродинамическую природу. Показано, что формирование вязкости наносuspензий в значительной степени связано с неравновесными микрофлуктуациями плотности и скорости несущей среды, вызванными движением наночастиц.

PACS: 47.61.-k, 66.20.+d

Введение

Изучение эффективной вязкости наносuspензий в последние два десятилетия оказалось весьма актуальным. Прежде всего это было связано с созданием разнообразных микроэлектромеханических систем (МЭМС) и нанотехнологий различного назначения. Вместе с тем несмотря на значительные усилия за эти десятилетия фактически не удалось сколько-нибудь заметно продвинуться ни в получении систематических экспериментальных данных, ни в построении теории эффективной вязкости наносuspензий. Связано это с несколькими обстоятельствами. Получение экспериментальных данных по вязкости наножидкостей осложнено рядом факторов: трудностью создания монодисперсных suspензий, различными методическими проблемами точного измерения размера частиц, их концентрации, степени однородности распределения и т.п. Еще одна принципиальная сложность состоит в том, что с увеличением концентрации наночастиц наножидкость может изменить реологию и из ньютоновской жидкости стать неньютоновской. По этой причине все еще отсутствуют систематические экспериментальные данные и их число невелико.

Известно всего несколько экспериментальных работ по измерению вязкости наносuspензий; полученные там результаты достаточно противоречивы. Так, в работе [1] измерялась вязкость монодисперсных suspензий циклогексан-SiO₂ с диаметром частиц 28, 46 и 76 nm. Вязкость suspензии этиленгликоля с частицами CuO, характерные размеры которых изменялись от 10 до 30 nm, изучалась в [2]. Здесь при объемных концентрациях наночастиц порядка 0.002 наблюдается резкое изменение характера зависимости вязкости от концентрации частиц, эффективная вязкость очень быстро возрастает. Однако в экспериментальных данных отсутствует дифференциация по размерам.

Наконец, в работе [3] получены зависимости от объемной концентрации коэффициента вязкости двух наножидкостей: этиленгликоль-Al₂O₃ и вода-Al₂O₃. Указывается, что средний размер частиц около 28 nm. Полученные результаты, однако, столь различны, что не описываются никакой корреляцией, и авторы отмечают, что измеренные значения существенно зависят, по-видимому, не только от концентрации, но и от дисперсности suspензии. Последнее перекликается с теоретическими результатами, полученными для разреженных наногазовзвесей с помощью кинетической теории, когда коэффициент эффективной вязкости наногазовзвеси существенно зависел от соотношения размеров и масс молекул несущего газа и наночастиц [4,5].

Теория эффективной вязкости разреженных крупнодисперсных suspензий была построена А. Эйнштейном. Он установил, что эффективный коэффициент вязкости η растет пропорционально объемной концентрации ϕ дисперсных частиц

$$\eta(\phi) = \eta_0(1 + 2.5\phi), \quad (1)$$

где η_0 — коэффициент вязкости несущей жидкости. При выводе этого соотношения учитывались возмущения, вносимые в поле скоростей несущей жидкости изолированной твердой частицей, и вычислялись связанные с этим дополнительные напряжения. Последующие эксперименты показали, что формула (1) справедлива лишь при $\phi \leq 10^{-3}$.

Позднее предпринимались попытки обобщить теорию Эйнштейна на случай более высоких объемных концентраций (см., например, [6] и цитируемую там литературу). В результате для эффективного коэффициента вязкости получались соотношения вида

$$\eta(\phi) = \eta_0(1 + 2.5\phi + k\phi^2). \quad (2)$$

Входящий сюда постоянный коэффициент k несколько различается у разных авторов, изменяясь от 6.0 до 6.25.

Попытки применить формулу (2) для описания коэффициента вязкости наносuspензий к успеху не привели. Этого и можно было ожидать, поскольку практически во всех теоретических подходах так или иначе используются гидродинамические методы или асимптотики. Однако наночастицы имеют характерные размеры порядка гидродинамического физически бесконечно малого для несущей жидкости масштаба, т.е. в гидродинамической метрике они являются материальными точками. Естественно, поэтому, что гидродинамическое описание для них неприменимо.

В условиях отсутствия систематических экспериментальных данных для изучения эффективного коэффициента вязкости наносuspензий в качестве альтернативы можно использовать метод молекулярной динамики (МД).

Цель настоящей работы и состоит в моделировании коэффициента вязкости наносuspензий методом МД и его изучении. Необходимо было ответить на два основных вопроса:

- 1) применимы ли существующие теории для описания эффективной вязкости наносuspензий;
- 2) какими параметрами помимо объемной концентрации наночастиц определяется эффективный коэффициент вязкости.

Для моделирования использовался стандартный метод МД с периодическими граничными условиями. Взаимодействие молекул друг с другом и наночастицами описывалось законом упругих твердых сфер.

1. Моделирование коэффициента вязкости

В процессе МД-моделирования определяются динамические переменные всех молекул и частиц в каждый момент времени. Коэффициент вязкости молекулярной среды при МД-моделировании можно вычислять двумя различными методами. Флуктуационно-диссипационные теоремы показывают, что коэффициент сдвиговой вязкости η можно вычислить с помощью так называемых формул Грина–Кубо

$$\begin{aligned} \eta &= (VkT)^{-1} \int_0^{\infty} \langle J_{xy}(s) J_{xy}(s+t) \rangle dt \\ &= (VkT)^{-1} \int_0^{\infty} \chi_{\eta}(s, s+t) dt, \end{aligned}$$

где V, T — объем и температура системы, k — постоянная Больцмана, J_{xy} — xy -компонента микроскопического тензора напряжения системы, угловые скобки означают осреднение по ансамблю (см., например, [6,7]). Однако прямой расчет корреляционной функции χ_{η} для системы твердых сфер невозможен, поскольку сила взаимодействия молекул (или частиц) сингулярна. Поэтому для расчета коэффициента вязкости использовалась

методика, аналогичная методике Эйнштейна расчета коэффициента диффузии по среднему квадрату пути, проходимому частицей. Можно показать, что коэффициент вязкости определяется соотношением [8]

$$\eta = \frac{m^2}{2VkT} \left\langle \left[\sum_{i=1}^N \dot{x}_i(s+t)y_i(s+t) - \dot{x}_i(s)y_i(s) \right]^2 \right\rangle, \quad (3)$$

где x, y — координаты молекулы, s — время начала расчета.

Формула (3) показывает, что полученный таким образом коэффициент вязкости является функцией времени. Строго говоря, он приобретает смысл лишь в пределе $t \rightarrow \infty$. Однако измеримость коэффициентов переноса указывает на то, что эти функции при $t \gg \tau_r$ выходят на некоторое стационарное значение, называемое в статистической механике платовым (здесь τ_r — время релаксации соответствующей корреляционной функции, в данном случае — функции χ_{η}).

В работах [9,10] показано, что при расчете коэффициента самодиффузии жидкостей и плотных газов платовые значения достигаются лишь на значениях времени порядка нескольких сотен времен свободного пробега молекул τ . Адекватный расчет коэффициента вязкости требует определения времени выхода на платовые значения, это являлось еще одной промежуточной задачей данной работы.

Моделирование вязкости проводилось для чистых жидкостей, смесей и для наносuspензий, в последнем случае суммирование в формуле (3) выполняется по молекулам и частицам. Расчеты однородных жидкостей и смесей проводились, прежде всего, для тестирования разработанного пакета программ и сравнения с результатами других авторов. Вместе с этим, однако, была изучена зависимость результатов моделирования от времени расчета, от числа частиц, исследована точность расчетов.

Для тестирования алгоритма и изучения точности было проведено сопоставление результатов расчетов коэффициента вязкости с данными работы [8], в которой были рассчитаны коэффициенты самодиффузии, вязкости и теплопроводности чистой жидкости. Результаты этого сопоставления приведены в табл. 1, где во второй строке приведены данные работы [8], в третьей — полученные нами результаты.

Здесь плотность системы измерялась параметром $\alpha = V/V_0$, где $V_0 = Nd^3/\sqrt{2}$ — объем плотной упаковки, d — диаметр молекулы, η_E — коэффициент вязкости,

Таблица 1. Нормированные значения коэффициента вязкости однокомпонентной жидкости

α	5	3	2	2*	1.8	1.6	1.5*
η/η_E [8]	0.99 ± 0.05	1.02 ± 0.01	1.11 ± 0.06	1.10 ± 0.04	1.10 ± 0.03	1.44 ± 0.07	2.16 ± 0.09
η/η_E	0.98	1.00	1.05	1.06	1.16	1.50	1.95

Таблица 2. Нормированные значения коэффициента вязкости бинарной смеси

α	10	20
η/η_E [8]	1.0205 ± 0.0089	0.9886 ± 0.0066
η/η_E	1.01734	0.98869

полученный по модифицированной теории Энскога [11], т.е. теории, в которой парная корреляционная функция рассчитывается с помощью эмпирической формулы, предложенной в работе [12] и хорошо описывающей результаты моделирования методом молекулярной динамики. Наши данные хорошо согласуются с данными [8]. То, что они в нескольких случаях не попадают в заявленный в [8] интервал погрешности, объясняется тем, что были получены осреднением по значительно большему ансамблю реализаций и поэтому несколько более точные.

Вторым тестовым примером был расчет коэффициента вязкости бинарной смеси. В этом случае объем плотной упаковки определялся соотношением

$$V_0 = (N/\sqrt{2}) \sum_a x_a d_a^3,$$

где x_a — доля молекул диаметра d_a , $a = 1, 2$. Моделировалась эквимолярная смесь газов с отношением диаметров молекул $d_1/d_2 = 0.4$ и масс $m_1/m_2 = 0.03$, что соответствует смеси He–Xe. Результаты сравнивались с данными работы [13] для 500 частиц (в наших расчетах 512) и приведены в табл. 2. Наши данные хорошо согласуются (в пределах точности расчета) с полученными в [13].

Основные источники ошибок при расчете коэффициента вязкости методом МД:

- 1) недостаточное число осреднений (статистическая ошибка);
- 2) малый размер ячейки моделирования или, что одно и то же, число молекул в ней;
- 3) малое время расчета одной реализации.

Размер системы определяет время достоверности расчета, в пределах которого на результатах моделирования не сказывается использование периодических граничных условий.

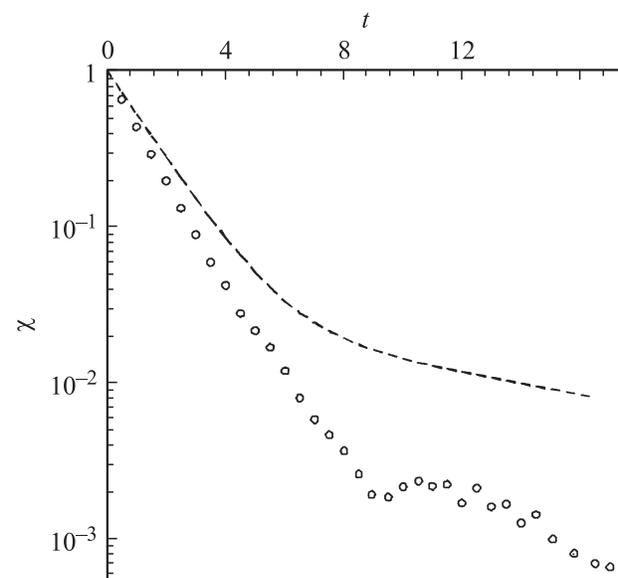
Статистическая погрешность вычисления коэффициента вязкости, как и коэффициента самодиффузии [10], обратно пропорциональна \sqrt{l} , где l — число реализаций, по которым проводится осреднение результатов.

Для оценки погрешности, вызванной малым размером ячейки, были выполнены систематические расчеты коэффициента вязкости в системах с одинаковой концентрацией и разным числом молекул. Было установлено, что при плотности $\alpha = 2$ для обеспечения точности расчета в 1% достаточно 5000 молекул (при приемлемой статистике), с уменьшением плотности это число также уменьшается.

Таким образом, ситуация существенно отличается от моделирования коэффициента самодиффузии [10], где для расчета систем такой же плотности необходимы десятки тысяч молекул. Связано это со значительно более быстрым затуханием корреляционной функции χ_η по сравнению с автокорреляционной функцией скорости χ_{VV} , определяющей коэффициент самодиффузии.

В качестве примера на рис. 1 представлена эволюция нормированных функций χ_η и χ_{VV} для молекулярной системы. Функция χ_η на временах порядка 10τ примерно на порядок меньше соответствующей автокорреляционной функции скорости. Таким образом, гидродинамические „хвосты“ функции χ_η мало влияют на значения коэффициента вязкости. По этой же причине для расчета коэффициента вязкости необходимо существенно меньшее время. Платовые значения здесь достигаются в несколько раз быстрее, чем для коэффициента самодиффузии. Так, в системе с очень высокой плотностью $\alpha = 1.5$ (вблизи фазового перехода жидкость–твердое тело) время расчета оказывается порядка 100τ , что требует использования системы с большим числом молекул (10^4 и более). Однако с уменьшением концентрации требуемое время расчета резко снижается. Уже при $\alpha = 1.6$ это время порядка 50τ .

Подводя итог, можно отметить, что при моделировании коэффициента вязкости удается достичь достаточно высокой точности (погрешность порядка 1%) уже при использовании нескольких тысяч молекул, если только плотность системы не слишком высокая ($\alpha \geq 2$). Время расчета одной реализации при этом оказывается порядка нескольких десятков времен свободного пробега. Для сравнения полезно иметь в виду, что моделирование коэффициента самодиффузии с той же точностью требует примерно на один-два порядка больше молекул,

**Рис. 1.** Зависимости корреляционных функций χ_{VV} (пунктир) и χ_η (точки) молекул чистой жидкости плотностью $\alpha = 2$ от времени.

время расчета одной реализации (до выхода на платовые значения) также будет примерно на порядок больше. Вместе с тем при моделировании коэффициента вязкости необходимо существенно большее число реализаций, по которым проводится усреднение. Таким образом, фактическое время расчета, необходимое для моделирования коэффициентов вязкости и самодиффузии, оказывается примерно одинаковым. Так, например, для моделирования коэффициента вязкости при $\alpha = 2$ с погрешностью порядка 1% на компьютере с процессором Pentium-IV 3.2 Hz необходимо около 500 часов (5000 молекул, время расчета одной реализации равно 50τ , число реализаций — $5 \cdot 10^5$). Для расчета коэффициента самодиффузии с той же точностью необходимо примерно столько же времени, теперь, однако, требуется 50 000 молекул, время расчета одной реализации равно 500τ , число реализаций — $5 \cdot 10^3$.

2. Эффективный коэффициент вязкости наносuspензий

Наносuspензия моделировалась набором молекул и наночастиц, помещенных в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Объем ячейки моделирования дисперсной системы определялся соотношением: $V = \pi n d^3 / \sqrt{2} + \pi N D^3 / 6$, где n и N — соответственно число молекул и частиц в ячейке. Отношение диаметров частицы D и молекулы d изменялось от 2 до 10, отношение массы частицы M к массе молекулы несущей жидкости m — от 0.5 до 500.

В дисперсной системе релаксационные процессы существенно усложняются, появляется несколько значений времени релаксации, в том числе время взаимодействия наночастицы с микрофлуктуациями полей плотности и скорости несущей жидкости τ_m [6,14], причем $\tau_m > \tau$ или даже $\tau_m \gg \tau$. Это увеличивает время достижения платовых значений, а потому требует существенного увеличения числа молекул в ячейке.

На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость от времени безразмерного коэффициента эффективной вязкости наносuspензий η/η_{0E} , где η_{0E} — коэффициент вязкости, вычисленный по теории Энскогога. Во всех случаях эффективная вязкость наносuspензии выше вязкости гомогенной системы той же плотности. Важно также подчеркнуть, что выход на платовые значения происходит тем дольше, чем выше концентрация дисперсных частиц. Факт этот вполне естественный и связан с увеличением максимального времени релаксации в системе.

Важной технологической особенностью моделирования коэффициента вязкости наносuspензий является немонотонная зависимость коэффициента вязкости от времени расчета одной реализации t . На рис. 3 показана эта зависимость при различных объемных концентрациях наночастиц. Начиная с некоторых концентраций

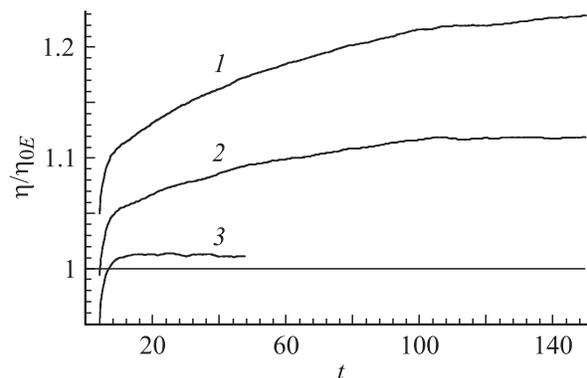


Рис. 2. Зависимость расчета нормированного коэффициента эффективной вязкости от времени, $M/m = 300$, $D/d = 3$, $\alpha = 5$. Кривая 1 соответствует $\phi = 0.0328$, 2 — 0.0164, 3 — 0 (несущая жидкость).

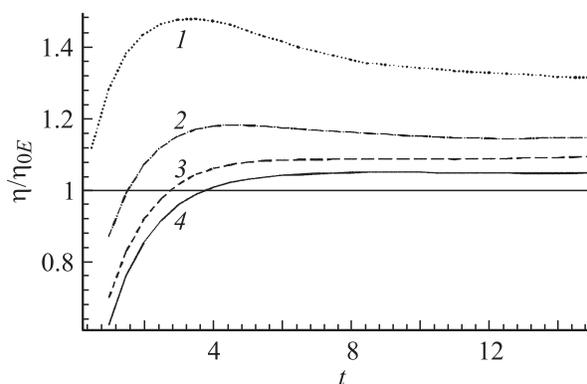


Рис. 3. Зависимость нормированного коэффициента эффективной вязкости от времени, $M/m = 300$, $D/d = 10$, $\alpha = 5$. Кривая 1 соответствует $\phi = 0.129$, 2 — 0.069, 3 — 0.036, 4 — 0.018.

частиц ($\phi \geq 0.05$) появляется хорошо выраженный максимум, значение которого растет с увеличением ϕ . Появление максимума носит пороговый характер не только по концентрации, но и по размеру и массе частиц.

Наличие указанных максимумов связано с сильным изменением скорости молекулы при взаимодействии с крупными частицами. При ударе о такую частицу проекция скорости молекулы на нормаль к поверхности частицы практически не изменяется по модулю, но меняет знак на противоположный.

На рис. 4 показана нормированная корреляционная функция потока импульса системы χ_l . Наличие отрицательной области этой функции свидетельствует именно о том, что в системе проходят процессы с быстрым изменением направления скорости молекул. С другой стороны, отрицательные значения функции потока импульса соответствуют уменьшению коэффициента вязкости. Уменьшение максимума коэффициента вязкости при снижении ϕ связано с меньшим числом ударов молекул о частицы.

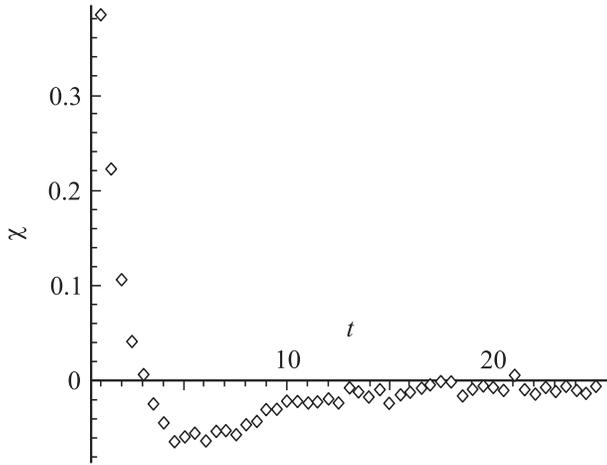


Рис. 4. Автокорреляционная функция потока импульса; $M/m = 300$, $D/d = 10$, $\alpha = 5$, $\phi = 0.129$.

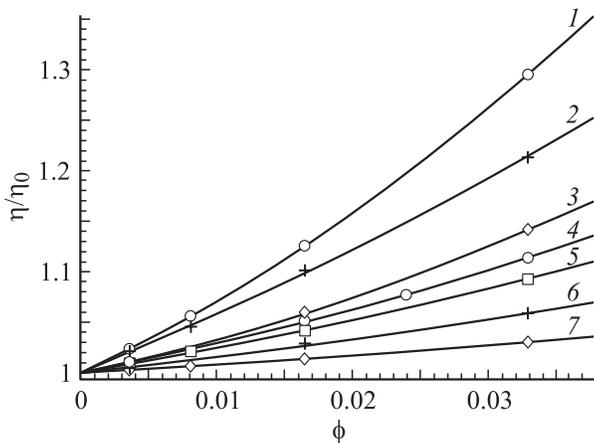


Рис. 5. Зависимость нормированного коэффициента вязкости наносuspензии от объемной концентрации частиц при различных отношениях M/m , $D/d = 3$, $\alpha = 5$. Сплошные кривые соответствуют аппроксимации (4) с коэффициентами, приведенными в табл. 3. Кривые 1–7 получены для отношения масс $M/m = 500, 300, 150, 100, 50, 10, 0.5$ соответственно.

Как уже отмечалось, эффективная вязкость наносuspензий всегда выше вязкости гомогенной системы той же плотности, и при достаточно низких концентрациях частиц коэффициент эффективной вязкости наночастиц хорошо описывается квадратичной функцией

$$\eta = \eta_0(1 + k_1\phi + k_2\phi^2). \quad (4)$$

Эта корреляция, однако, не универсальна, коэффициенты k_1 , k_2 являются не только функциями плотности несущей среды, но и зависят от отношения масс и характерных размеров наночастиц и молекул.

На рис. 5 представлены данные, иллюстрирующие влияние изменения массы наночастиц на эффективную вязкость системы (см. также табл. 3).

Зависимость эффективного коэффициента вязкости от отношения масс наночастицы и молекулы несущей

Таблица 3. Коэффициенты k_1 , k_2 аппроксимации (4), $D = 3d$, $\alpha = 5$

M/m	0.5	10	50	100	150	300	500
k_1	0.61	1.4	2.25	2.56	2.74	4.8	6.09
k_2	7.1	10.5	15.0	25.8	44.3	52.2	83.4

среды оказывается достаточно сильной. И это различие тем больше, чем выше концентрация частиц. Принципиальным фактом является то, что теория Эйнштейна не описывает поведения эффективной вязкости наносuspензий даже при малых концентрациях наночастиц.

Данные, приведенные на рис. 6, позволяют понять характер зависимости коэффициента эффективной вязкости от диаметра наночастиц. Здесь приведены коэффициенты вязкости трех наносuspензий при разных отношениях диаметров D/d . При низких концентрациях наночастиц эффект увеличения коэффициента вязкости практически не связан с размером частиц. Однако с ростом объемной концентрации наночастиц коэффициент вязкости наносuspензий с более мелкими частицами оказывается существенно выше, чем у наносuspензий с крупными частицами. Так, например, коэффициенты вязкости наносuspензий с $D/d = 2$ и 4 при двухпроцентной объемной концентрации частиц различаются почти на сорок процентов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что важным критерием, определяющим рост эффективного коэффициента вязкости наносuspензии, является массовая плотность материала наночастиц ρ_p (по крайней мере, при не слишком малых концентрациях). В качестве иллюстрации на рис. 7 приведена зависимость безразмерного коэффициента вязкости наносuspензии от отношения плотности материала наночастиц и несущей

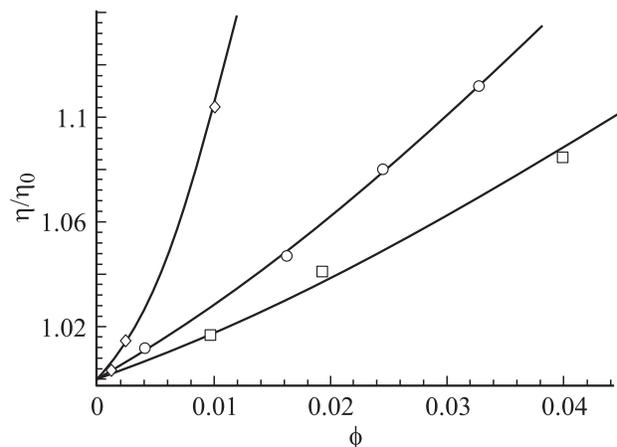


Рис. 6. Зависимость нормированного коэффициента вязкости наносuspензии от объемной концентрации наночастиц при различных отношениях D/d , $M/m = 100$, $\alpha = 5$. Расчетным данным соответствуют точки: \square — $D/d = 4$, \circ — 3, \diamond — 2. Кривые построены по аппроксимации (4).

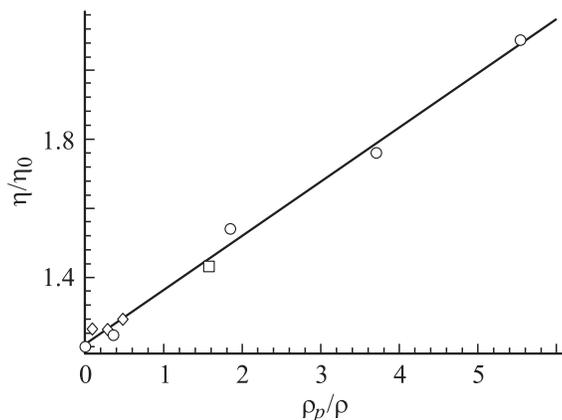


Рис. 7. Зависимость эффективного коэффициента вязкости от плотности наночастиц ρ_p , $\alpha = 5$, $\phi = 0.129$. Расчетным данным соответствуют точки: \diamond — $D/d = 10$, \square — 4, \circ — 3.

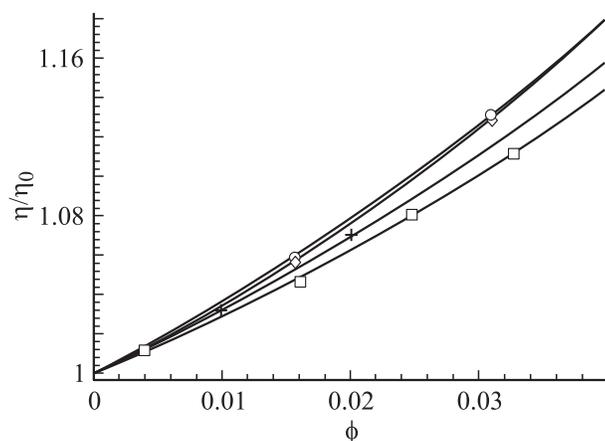


Рис. 8. Зависимость коэффициента эффективной вязкости от объемной концентрации наночастиц при разных значениях плотности несущей среды. Расчетным данным соответствуют точки: \circ — $\alpha = 2$, $+$ — 3, \square — 5, \diamond — 10. Кривые построены по аппроксимации (4).

жидкости ρ . Коэффициент вязкости наносuspензии линейно возрастает с ростом плотности и в данном случае хорошо описывается формулой

$$\eta/\eta_0 = 0.16\rho_p/\rho + 1.21. \quad (5)$$

В формуле (4) коэффициенты k_1 являются функциями плотности несущей среды. Эту зависимость иллюстрирует рис. 8, где для четырех значений плотности представлена зависимость безразмерного коэффициента вязкости наносuspензии от объемной концентрации наночастиц. При низких объемных концентрациях частиц коэффициент k_1 практически одинаков (с точностью моделирования) для всех значений плотности и определяется лишь плотностью материала частиц. С ростом объемной концентрации наночастиц коэффициент вязкости начинает заметно меняться. Это связано с ростом молярной доли наночастиц, существенный вклад в эффективный

коэффициент вязкости начинают давать не только их взаимодействия с несущей средой, но и друг с другом.

3. Обсуждение результатов

Сложность построения той или иной модели эффективной вязкости наножидкостей связана, в том числе, и с отсутствием достаточно последовательной теории вязкости простых жидкостей. Вязкость характеризует процесс переноса импульса в системе и последующего его выравнивания. В разреженных газах теория вязкости хорошо разработана и качественно легко интерпретируется. Перенос импульса здесь осуществляется главным образом в процессе свободного пробега молекул. В соответствии с этим коэффициент вязкости оказывается пропорционален длине свободного пробега молекул.

В жидкостях, где имеет место ближний порядок и молекулы ближнего окружения находятся в квазисвязанных состояниях, механизм переноса импульса принципиально иной. Точнее, кинетический механизм переноса импульса имеет место, но его вклад относительно невелик. Здесь основной механизм, формирующий вязкость, связан с разрушением ближнего порядка и имеет характерные масштабы порядка нанометров.

Как влияет на вязкость наличие ближнего порядка наночастицы? На рис. 9 представлены результаты расчетов радиальных функций распределения $g_2(r)$ для наносuspензии. Наножидкости при той же плотности оказываются более упорядоченными, нежели гомогенная молекулярная среда. Это приводит к увеличению эффективного коэффициента вязкости. Значения радиальной функции распределения практически не зависят от массы наночастицы. Отметим, что упорядочивание складывается не только из увеличения первого максимума радиальной функции, соответствующего молекулам ближайшего окружения наночастицы. Второй и третий

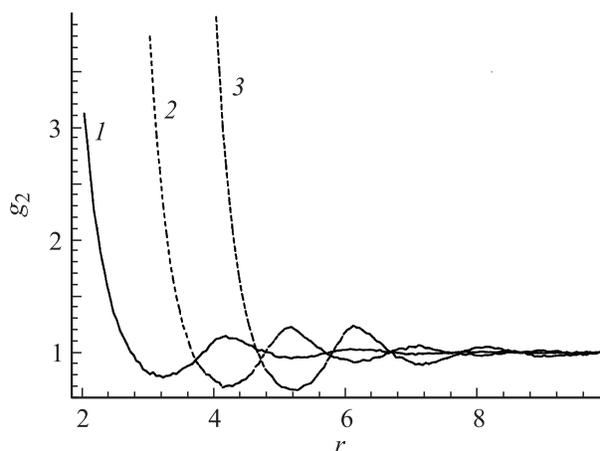


Рис. 9. Парные конфигурационные функции распределения однородной жидкости и наносuspензий, $\alpha = 2$. Кривая 1 соответствует гомогенной жидкости, 2 — suspension с $D/d = 2$, 3 — suspension с $D/d = 3$; расстояния измеряются в молекулярных радиусах.

максимумы в суспензии также увеличиваются, а это значит, что влияние наночастицы на структуру плотности молекул и вязкость среды проявляется в достаточно большой области.

Помимо разрушения ближнего порядка в наножиждкостях существует еще один механизм выравнивания импульса в системе. При движении в молекулярной среде наночастица генерирует в ней микрофлуктуации средних полей скорости и плотности, динамика которых и определяет релаксацию импульса собственно наночастиц [14,15]. Движение молекул несущей среды оказывается достаточно сильно скоррелированным с тепловым движением частицы. Вокруг наночастицы формируется область, в которой молекулы жидкости двигаются в том же направлении, что и наночастица. Средняя скорость молекул несущей среды вблизи наночастицы отлична от нуля в течение достаточно длительного времени (десятки τ). Это является причиной замедления релаксации корреляционной функции χ_n , определяющей вязкость, а замедление ее релаксации означает увеличение вязкости наносуспензии. Размер области влияния наночастицы сопоставим с диаметром наночастицы и оказывается значительно больше масштаба, определяющего ближний порядок в наножиждкости. Соответственно объем этой области в десятки раз больше объема частицы, взаимодействие частицы со средой оказывается поэтому нелокальным и коллективным.

Характерное время релаксации микрофлуктуаций средней скорости молекул среды сильно зависит от массы наночастицы и увеличивается с ее ростом при фиксированном диаметре частиц. Это означает, что эффективный коэффициент вязкости должен зависеть не только от объемной доли частиц, но и от их массы, или, иначе говоря, от плотности материала частиц, что и подтверждается непосредственно МД-моделированием.

Таким образом, основные механизмы увеличения вязкости наножиждкостей по сравнению с вязкостью несущей жидкости связаны с

- 1) усилением в среде ближнего порядка;
- 2) появлением неравновесных микрофлуктуаций полей плотности и скорости несущей среды, где движение молекул скоррелировано со скоростью наночастицы.

Оба эффекта приводят к увеличению эффективного коэффициента вязкости. При фиксированном диаметре более массивные частицы сильнее возмущают несущую жидкость, и следовательно, должны больше увеличивать вязкость наносуспензии. В настоящей работе это подтверждено результатами МД-моделирования. В этой связи важно подчеркнуть, что все существующие до сих пор теории предсказывают зависимость коэффициента вязкости лишь от объемной концентрации частиц, и такая закономерность для крупнодисперсных суспензий хорошо подтверждена экспериментально. Следовательно, рост вязкости при увеличении массы частиц является особенностью именно наножиждкостей.

Заключение

Итак, в настоящей работе установлено влияние на рост коэффициента вязкости наножиждкости не только объемной концентрации наночастиц, но и их массы и размеров. Подобный факт уже был отмечен в разреженных наногазовзвесах [4,5], однако коэффициент вязкости газозвесей мог не только увеличиваться по сравнению с коэффициентом вязкости несущего газа, но и уменьшаться, что связано с принципиально разными механизмами переноса импульса в системе. В наногазовзвесах он обусловлен исключительно столкновениями молекул и частиц и соответствующими сечениями рассеяния. Поэтому подбором параметров потенциала взаимодействия частица—молекула и соотношением их масс и размеров всегда можно добиться более интенсивного или менее интенсивного рассеяния импульса. Тем самым можно увеличить или уменьшить коэффициент эффективной вязкости наногазовзвеси.

В наносуспензиях кинетический столкновительный механизм переноса импульса вносит небольшой вклад в диссипативные процессы. Основными оказываются механизмы, связанные с формированием неравновесных микрофлуктуаций и усилением ближнего порядка. И оба эти механизма приводят к увеличению вязкости.

То, что эффективный коэффициент вязкости можно представить в виде (4), является достаточно естественным, поскольку функцию, зависящую от объемной доли ϕ , всегда можно представить в виде степенного ряда при достаточно малых ϕ . Однако в данном случае следует обратить внимание на то, что коэффициент k_2 оказывается достаточно большим (см. табл. 1). То, что этот коэффициент с ростом массы частицы быстро увеличивается, говорит о том, что ньютоновское представление тензора напряжений становится все менее адекватным. Чем более массивные частицы присутствуют в наножиждкости, тем при меньших объемных концентрациях такая жидкость станет неньютоновской. Стоит иметь в виду поэтому, что наножиждкости с достаточно большими и массивными частицами следует моделировать с помощью неравновесной молекулярной динамики.

Выше отмечалось, что плотность наночастиц является важнейшим параметром, определяющим вязкость наножиждкости. Столь большое значение она имеет и вследствие того, что при моделировании используется модель твердых сфер. В реальных жидкостях влияние плотности будет проявляться несколько слабее. Определяющими коэффициент вязкости параметрами в первую очередь являются отношения M/m и D/d . О первом уже неоднократно говорилось. Вторым оказывает на процессы переноса существенное влияние, когда соответствующий параметр Ван-дер-Ваальса ND^3/V перестает быть пренебрежимо малым ($\phi > 0.001$). Связано это с тем, что наличие наночастиц изменяет характер ближнего порядка в жидкости, которая становится „более упорядоченной“. Однако при малых концентрациях частиц это

усиление порядка имеет локальный характер, заметно лишь вблизи частиц и изменение размеров наночастиц даже на порядок (при фиксированной концентрации) существенно не меняет характера релаксации импульса. С ростом концентрации наночастиц изменяется структура жидкости, ближний порядок приобретает совсем другой характерный масштаб, — существенно больший, чем в чистой жидкости.

Кроме того, при достаточно больших концентрациях существенными становятся взаимодействия наночастиц, более того, их многочастичные взаимодействия. Псевдогаз частиц становится неидеальным. Подобные многочастичные столкновения в реальных средах будут приводить к кластеризации наночастиц и проявлению неньютоновского поведения жидкости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-08-00164) и программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проект № 2.1.1.471).

Список литературы

- [1] *Van der Werff J.C., De Kruij C.B., Blom C., Mellema J.* // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 39. P. 795.
- [2] *Kwak K., Kim C.* // Korea–Australia Rheology J. 2005. Vol. 17. N 2. P. 35.
- [3] *Wang X., Xu X., Choi S.U.S.* // J. Thermophys. Heat Trans. 1999. Vol. 13. N 4. P. 474.
- [4] *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.* // ДАН. 2003. Т. 392. № 4. С. 435.
- [5] *Рудяк В.Я.* Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных. Т. 1. Кинетическая теория. Новосибирск: НГАСУ, 2004. 316 с.
- [6] *Рудяк В.Я.* Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных. Т. 2. Гидромеханика. Новосибирск: Наука, 2005. 468 с.
- [7] *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.
- [8] *Alder B.J., Wainwright T.E.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. N 10. P. 3813.
- [9] *Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В.* // ДАН. 2007. Т. 412. № 4. С. 490.
- [10] *Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В.* // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46. № 1. С. 35.
- [11] *Ферцигер Дж., Капер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с. (Ferziger J.H., Karer H.G. Mathematica theory of transport processes in gases. Amsterdam: North–Holland Pub. Co, 1972.)
- [12] *Carnahan H.F., Starling K.E.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. P. 635.
- [13] *Erpenbeck J.J.* // Phys. Rev. E. 1993. Vol. 48. N 1. P. 223.
- [14] *Рудяк В.Я., Белкин А.А., Краснолуцкий С.Л.* // Теплофизика и аэромеханика. 2005. Т. 10. № 6. С. 64.
- [15] *Рудяк В.Я., Белкин А.А.* // Теплофизика и аэромеханика. 2004. Т. 11. № 2. С. 247.