

01;03

## О термодиффузии наночастиц в газах

© В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин),  
630008 Новосибирск, Россия  
e-mail: valery.rudyak@mail.ru

(Поступило в Редакцию 12 января 2010 г.)

Изучена термодиффузия наночастиц в газах с помощью кинетической теории с использованием потенциала взаимодействия наночастица–молекула, разработанного ранее авторами. Изучена зависимость коэффициента термодиффузии наночастиц от их радиуса, объемной концентрации и температуры несущего газа. Полученные результаты сопоставлены с данными для смесей газов.

### Введение

Процессы переноса в наножидкостях сегодня активно изучаются. Конечно, это связано с первой очередь с широким их применением в МЭМС и в нанотехнологиях различного назначения. Кинетическая теория, развитая авторами [1–3], позволила регулярным образом исследовать такие процессы в наногазовзвесах. Была изучена диффузия наночастиц [1–3] и эффективная вязкость наногазовзвесей [4]. Позднее часть полученных на основе кинетической теории результатов была подтверждена экспериментально [5,6]. Оказалось, что процессы переноса в наногазовзвесах в общем случае имеют свои специфические черты и их не удастся описывать традиционными методами, как процессы переноса в обычных дисперсных жидкостях. В частности, коэффициенты переноса наногазовзвесей зависят не только от объемной концентрации наночастиц, но также от их размеров, массы, материала.

Одним из самых интересных и тонких процессов переноса является термодиффузия. Термодиффузию наночастиц нередко путают с термофорезом, типичным для аэрозольных частиц (см., например, [7]). Здесь, однако, имеет место некоторое смешение понятий. Строго говоря, термофорез — это движение, возникающее из-за неоднородно нагретой поверхности частицы. Однако размер наночастицы для не слишком разреженного газа порядка гидродинамического физически бесконечно малого масштаба, т. е. в метрике несущего газа она — материальная точка, и нельзя говорить об ее неоднородном нагреве (даже если она неоднородно нагрета!). По той же причине эта неоднородность не может возникнуть и при физически разумных градиентах температуры. Таким образом, движение наночастиц в неоднородном поле температур есть не что иное, как термодиффузия.

Цель настоящей работы состоит в изучении термодиффузии наночастиц в газах. Для этого использовалась кинетическая теория [1–3]. В работе исследована зависимость коэффициента термодиффузии наночастиц и термодиффузионного фактора от концентрации наночастиц, их размеров, массы и материала. Полученные результаты сопоставлены с данными для смесей газов.

### Коэффициент термодиффузии наночастиц

Рассмотрим термодиффузию наночастиц в умеренно разреженном газе. В этом случае кинетика наногазовзвеси может быть описана системой кинетических уравнений Больцмана. При этом взаимодействие наночастица–молекула описывается потенциалом взаимодействия авторов [1–3]

$$\Phi(r) = \Phi_9(r) - \Phi_3(r), \quad (1)$$

$$\Phi_i(r) = C_i \left\{ [(r - R)^{-i} - (r + R)^{-i}] - a_i [(r - R)^{-(i-1)} - (r + R)^{-(i-1)}] \right\}, \quad i = 9, 3,$$

где  $C_9 = 4\pi\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}/45V$ ,  $C_3 = 2\pi\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6/3V$ ,  $a_9 = 9/8r$ ,  $a_3 = 3/2r$ ,  $V = v/\rho N_A$  — эффективный объем, приходящийся на одну молекулу дисперсной частицы;  $\epsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  — параметры потенциала Леннард–Джонса взаимодействия молекулы несущего газа с атомом (молекулой) наночастицы. Взаимодействие молекула–молекула описывается потенциалом Леннард–Джонса.

Коэффициент термодиффузии  $D_T$  для разреженной наногазовзвеси, как и для бинарной смеси разреженных газов, связан с коэффициентом диффузии  $D$  термодиффузионным отношением  $k_T$ :  $D_T = k_T D$  [8], где  $k_T$  определяется молярными долями  $x_i$  компонентов 1 и 2 (здесь индекс „1“ относится к наночастицам, индекс „2“ — к молекулам несущего газа) и так называемым термодиффузионным фактором  $\alpha_T$

$$k_T = \alpha_T x_1 x_2, \quad (2)$$

$$\alpha_T = (6C_{12}^* - 5) \frac{S_1 x_1 - S_2 x_2}{Q_1 x_1^2 + Q_2 x_2^2 + Q_{12} x_1 x_2},$$

$$S_1 = \frac{m_1 + m_2}{2m_2} \frac{\lambda_{12}}{\lambda_1} - \frac{15}{4A_{12}^*} \frac{m_2 - m_1}{2m_1} - 1,$$

$$S_2 = \frac{m_1 + m_2}{2m_1} \frac{\lambda_{12}}{\lambda_2} - \frac{15}{4A_{12}^*} \frac{m_1 - m_2}{2m_2} - 1,$$

$$Q_1 = \frac{\lambda_{12}}{\lambda_1} \left[ 3 \frac{m_2}{m_1} + \left( \frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) \frac{m_1}{m_2} + \frac{8}{5} A_{12}^* \right],$$

$$Q_2 = \frac{\lambda_{12}}{\lambda_2} \left[ 3 \frac{m_1}{m_2} + \left( \frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) \frac{m_2}{m_1} + \frac{8}{5} A_{12}^* \right],$$

$$Q_{12} = \frac{16}{5} \frac{(m_1 + m_2)^2}{4m_1 m_2} A_{12}^* \frac{\lambda_{12}^2}{\lambda_1 \lambda_2} + \left( 11 - \frac{12}{5} B_{12}^* \right) + \frac{15}{8 A_{12}^*} \frac{(m_1 - m_2)^2}{m_1 m_2} \left( 5 - \frac{12}{5} B_{12}^* \right),$$

$$A_{ij}^* = \frac{\Omega_{ij}^{(2,2)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}}, \quad B_{ij}^* = \frac{5\Omega_{ij}^{(1,2)*} - 4\Omega_{ij}^{(1,3)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}},$$

$$C_{ij}^* = \frac{\Omega_{ij}^{(1,2)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}}, \quad \lambda_{ij} = \frac{25}{32} \frac{\sqrt{2\pi m_{ij} kT}}{\pi \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}} \frac{3k}{4m_{ij}},$$

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{1}{n} \frac{1}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_{ij}}}.$$

Здесь  $m_1$  — масса наночастицы,  $m_2$  — масса молекулы несущего газа,  $m_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$  — приведенная масса,  $\Omega_{ij}^{(k,l)*}$  — так называемые  $\Omega$ -интегралы [8].

Потенциал (1) зависит от радиуса наночастицы  $R$ . Таким образом, существенным отличием термодиффузии наночастиц в умеренно разреженном газе от термодиффузии в смеси разреженных газов является зависимость коэффициента термодиффузии, равно как и других характеристик переноса, от размера наночастиц. Поскольку наночастицы обычно больше по размеру и тяжелее молекул несущего газа, то знак коэффициента термодиффузии наночастиц в разреженном газе практически всегда положителен. Это означает, что термодиффузия проходит в соответствии с общими правилами: более тяжелые и большие по размеру по сравнению с молекулами несущего газа наночастицы стремятся перейти в холодные области.

Обычно объемная концентрация наночастиц в несущем газе невелика (только в этом случае справедливо описание наногазовзвесей посредством системы уравнений Больцмана). Поэтому чтобы изучить качественную зависимость коэффициента термодиффузии от радиуса наночастиц, имеет смысл провести разложение термодиффузионного отношения (2) по малым параметрам: объемной концентрации наночастиц  $\varphi_1$  (прямо пропорциональной мольной доле первого компонента  $x_1$ ) и по отношению массы молекулы несущего газа  $m_2$  к массе наночастицы  $m_1$ .

Из определения термодиффузионного отношения имеем

$$k_T(x_1) \approx \alpha_T(x_1 = 0)x_1 = -(6C_{12}^* - 5) \frac{S_2}{Q_2} x_1.$$

Раскладывая далее входящую сюда функцию  $\alpha_T(x_1 = 0)$  по отношению масс  $m_2/m_1 \ll 1$ , находим

$$k_T(x_1) \approx \frac{5\sqrt{2}}{8} \frac{1}{\Omega_{22}^{(2,2)*}} \left( 6\Omega_{12}^{(1,2)*}(R) - 5\Omega_{12}^{(1,1)*}(R) \right) \frac{R^2}{\sigma_{22}^2} x_1, \quad (3)$$

где  $R$  — радиус наночастицы. Полученную формулу можно записать и в терминах объемной доли наночастиц

в газозвеси  $\varphi_1$ , которая связана с их молярной долей  $x_1$  соотношением:  $\varphi_1 = x_1 n (4/3) \pi R^3$ , поэтому

$$k_T(x_1) \approx \frac{15\sqrt{2}}{32} \frac{1}{n \pi R \sigma_{22}^2 \Omega_{22}^{(2,2)*}} \left( 6\Omega_{12}^{(1,2)*} - 5\Omega_{12}^{(1,1)*} \right) \varphi_1. \quad (3a)$$

Член, заключенный в круглые скобки, приближенно выражается через радиус наночастицы так:  $(1 + A_\alpha/R)$ , где  $A_\alpha$  — функция, зависящая от параметров потенциала взаимодействия наночастица–молекула [3] и температуры несущего газа. Таким образом, зависимость термодиффузионного отношения от радиуса наночастиц и их объемной концентрации определяется соотношением

$$k_T(x_1) \approx \frac{15\sqrt{2}}{32\pi n \sigma_{22}^2 \Omega_{22}^{(2,2)*}} (R + A_\alpha) \varphi_1. \quad (4)$$

Аналогично нетрудно получить соответствующее выражение для коэффициента термодиффузии

$$D_T \approx \frac{45}{256\pi n^2 \sigma_{22}^2 \Omega_{22}^{(2,2)*}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m_{12}}} \frac{1}{(R + A_c)R^2} \varphi_1. \quad (5)$$

Согласно (4) и (5), термодиффузионное отношение линейно зависит от радиуса наночастицы, а коэффициент термодиффузии обратно пропорционален кубу радиуса. Строго говоря,  $\Omega$ -интегралы, входящие в эти формулы, также зависят от радиуса наночастиц. Это, однако, практически не изменяет сделанного вывода, если только наночастицы не слишком малы. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведена зависимость термодиффузионного отношения наночастиц из Zn в Ne от радиуса  $R$  (nm) при фиксированной объемной доле наночастиц  $\varphi_1 = 10^{-4}$  и температуре несущего газа  $T = 300$  К. Здесь кривой 1 соответствует расчет по точной формуле (2), а 2 — расчет по формуле (4). Формулы (4) и (5) менее применимы для малых наночастиц. Так, для наночастиц из Zn диаметром 1 nm в неоне точность определения термодиффузионного отношения составляет 13%, и погрешность возрастает с увеличением объемной концентрации наночастиц.

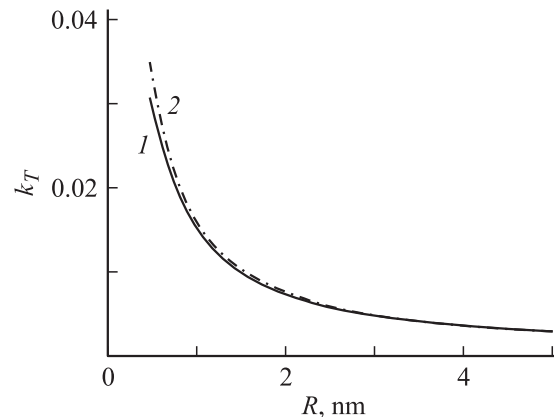


Рис. 1. Зависимость термодиффузионного отношения  $k_T$  наночастиц из Zn в Ne от радиуса.

## Характеристики термодиффузии наночастиц

Как уже отмечалось, характер зависимости коэффициента термодиффузии и термодиффузионного отношения от радиуса наночастиц в основном определяется формулами (4) и (5). Однако термодиффузия наночастиц, как и обычная диффузия [9], зависит и от материала наночастиц.

В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость коэффициента термодиффузии наночастиц из Zn, Li и U в Ne. Здесь кривая 1 соответствует частицам цинка, 2 — лития, 3 — урана, объемная концентрация наночастиц  $\varphi_1 = 10^{-3}$ , а температура несущего газа  $T = 300$  К. Значения коэффициентов термодиффузии существенно различаются для достаточно малых наночастиц. Вместе с тем уже для частиц размером больше 3 nm они практически не зависят от материала наночастиц.

Еще одной отличительной особенностью термодиффузии наночастиц от термодиффузии молекул является отсутствие температурной инверсии термодиффузионного фактора. При низкой температуре он во всех случаях ведет себя монотонно и положителен. С другой стороны начиная с комнатных значений температур, зависимость термодиффузионного фактора от температуры становится достаточно сложной и для малых наночастиц весьма индивидуализирована. Такая зависимость представлена на рис. 3 для частиц U (1), Zi (2) и Li (3) для наночастиц радиуса 1 nm при одинаковой объемной доле наночастиц  $\varphi_1 = 10^{-3}$ . С ростом размера наночастиц эти различия сглаживаются и начиная с размеров порядка 10 nm практически не фиксируются.

Кроме того, абсолютные значения термодиффузионного фактора наночастиц больше чем на порядок выше соответствующих значений для молекулярных систем. Термодиффузионное отношение для наногазовзвесей при фиксированных объемной доле наночастиц и давлении растет с увеличением температуры практически линейно. Это означает, что  $D_T \sim DT$ .

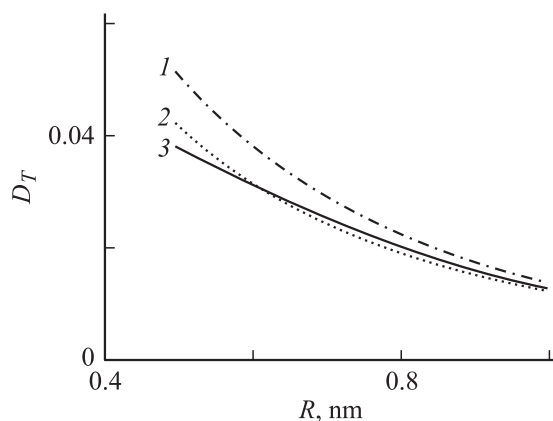


Рис. 2. Зависимость коэффициента термодиффузии  $D_T$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) наночастиц из Li, U, Zn в Ne от радиуса  $R$ .

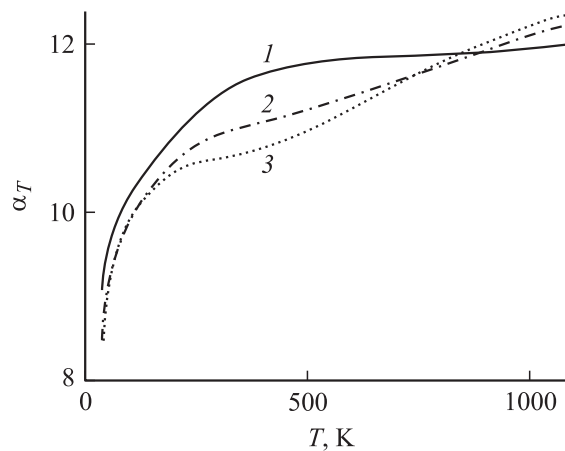


Рис. 3. Зависимость термодиффузионного фактора наночастиц U, Zn и Li в Ne от температуры  $T$ .

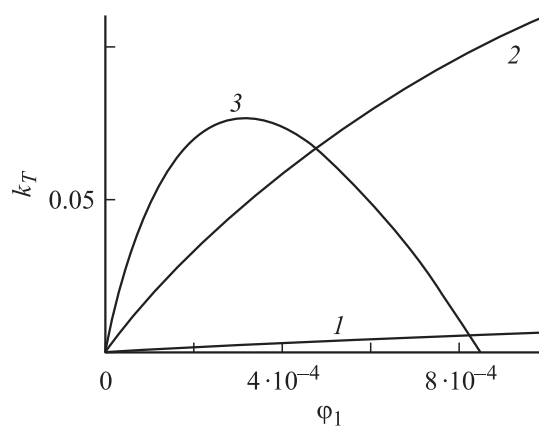


Рис. 4. Зависимость термодиффузионного отношения от объемной доли тяжелого компонента.

Наконец, обсудим зависимость характеристик термодиффузии от объемной концентрации наночастиц. Термодиффузионное отношение характеризует количественное отношение потока, вызванного термодиффузией, к потоку, обусловленному диффузией при одинаковых относительных градиентах концентрации и температуры. Поэтому изменение этого отношения с ростом концентрации наночастиц является важнейшей характеристикой их диффузии и термодиффузии. В частности, на рис. 4 представлена типичная зависимость термодиффузионного отношения от концентрации наночастиц (или молекул тяжелого компонента)  $\varphi_1$  при фиксированной температуре  $T = 300$  К для наногазовзвесей U—Ne,  $R = 20$  nm (кривая 1) и  $R = 1$  nm (2), и для смеси газов Xe—Ne (3). В указанном диапазоне значений концентрации термодиффузионное отношение монотонно растет, для крупных наночастиц практически линейно. При увеличении размера и массы дисперсных частиц относительное влияние процесса термодиффузии снижается.

В заключение суммируем основные полученные результаты.

- Направление термодиффузии наночастиц практически всегда связано с движением наночастиц против направления градиента температуры.

- В наногазовзвесах отсутствует температурная инверсия термодиффузионного фактора.

- Значения термодиффузионного фактора у наногазовзвесей на несколько порядков выше, чем у смесей газов.

- Характеристики термодиффузии наногазовзвесей в общем случае зависят от материала наночастиц. Однако эта зависимость исчезает для крупнодисперсных наногазовзвесей.

- При увеличении размера и массы дисперсных частиц величина термодиффузионного отношения снижается. Это означает, что при увеличении размера и массы дисперсных частиц относительное влияние процесса термодиффузии уменьшается.

Работа выполнена при поддержке программы Минобрнауки РФ „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“ (контракт П230), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-08-99164) и гранта № НШ-454.2008.1 поддержки ведущих научных школ.

## Список литературы

- [1] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 5. С. 623–626.
- [2] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 7. С. 13–20.
- [3] Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория. Новосибирск: НГАСУ, 2004. 320 с.
- [4] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 4. С. 624–627.
- [5] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Насибулин А.Г., Кауппинен Е.И. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 5. С. 624–631.
- [6] Рудяк В.Я., Дубцов С.Н., Бакланов А.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 12. С. 48–54.
- [7] Mädler L., Friedlander S.K. // Aerosol and Quality Research. 2007. Vol. 7. P. 304–342.
- [8] Ферцигер Дж., Капер Г.М. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с. (Ferziger J.H., Kapur H.G. Mathematical theory of transport processes in gases. Amsterdam–London: North Holland publishing company, 1972. P. 579.)
- [9] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иващенко Е.Н. // Инженерно-физический журнал. 2008. Т. 81. № 3. С. 76–81.