

01;03

О релаксации скорости наночастицы в конденсированной несущей среде

© В.Я. Рудяк, А.А. Белкин

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
E-mail: rudyak@ngasu.nsk.su

Поступило в Редакцию 16 января 2003 г.

Изучается взаимодействие наночастицы и порожденной ее движением флуктуации импульса несущей среды. Методом молекулярной динамики рассчитаны пространственно-временные корреляционные функции скорости наночастицы и молекул окружения. Обнаружено, что эти функции в системах с различными параметрами могут иметь один или два максимума. Первый из них связан с распространением звуковой волны в среде. Второй вызван многократными столкновениями наночастицы и молекул ближнего окружения. Показано, что коллективные эффекты существенно влияют на автокорреляционную функцию скорости и коэффициент диффузии наночастицы.

Необходимость исследования механизмов релаксации наночастиц в жидкостях и газах вызвана растущим их применением в различных наукоемких производствах, коллоидной химии, биофизике и т. д. Наночастицы занимают промежуточное положение между молекулами и крупными дисперсными частицами, что определяет вполне специфическую физику и их релаксации, и их процессов переноса. Попытки описать, например, диффузию наночастиц на основе обычных представлений о броуновских частицах не приводят к успеху. Так, в [1] при изучении диффузии наночастиц в разреженных газах было установлено, что известная экспериментальная корреляция Каннигема–Милликена–Дэвиса, основанная на эйнштейновской модели диффузии, совершенно не применима для описания диффузии достаточно малых частиц. Модели гидродинамического обтекания сплошной средой, конечно, являются беспочвенными. В работах [2,3] экспериментально было обнаружено, что коэффициенты диффузии крупных молекул и фуллеренов в жидких растворителях существенно превышают значения, предсказываемые гидродинамическим законом Стокса–Эйнштейна. Ошибка при расчете по этому закону возрастает с уменьшением отношений

диаметров дисперсной частицы и молекул растворителя, и, например, при изучении диффузии фуллерена C_{60} в бензоле она составляет около 25%.

Процесс релаксации наночастицы связан с характером ее взаимодействия с несущей средой. Характер релаксации скорости молекулы (пробной) в молекулярной среде обусловлен двумя процессами [4]. На первом происходят индивидуальные взаимодействия пробной молекулы с молекулами среды. В результате вокруг пробной молекулы образуется локальное возмущение, которое затем диффузионно рассасывается. В соответствии с этим автокорреляционная функция скорости пробной молекулы $\psi_{vv} = \langle \mathbf{v}_p(0) \cdot \mathbf{v}_p(t) \rangle / \langle v_p^2(0) \rangle$ (здесь и дальше \mathbf{v}_p — скорость пробной молекулы или наночастицы, скобками обозначены осредненные величины) имеет два этапа релаксации, причем второй, как впервые было установлено в [5] (см. также [6]), имеет степенной характер $\psi_{vv} \sim t^{-3/2}$. При этом важно подчеркнуть, что степенной „хвост“ автокорреляционной функции составляет всего лишь несколько процентов от ее полного значения.

В работах [6,7] методом молекулярной динамики изучалась диффузия наночастицы в конденсированной молекулярной среде. Взаимодействие молекул между собой и молекул с частицей моделировалось потенциалом твердых сфер. Было установлено, что автокорреляционная функция описывается кривой, на которой также можно выделить по крайней мере два участка. Однако оба они оказываются экспоненциальными. Анализ времен релаксации показал, что на первом участке затухание скорости обусловлено индивидуальными взаимодействиями наночастицы с молекулами среды и этот этап можно назвать кинетическим. В отличие от диффузии молекулы наночастица на этом первом этапе теряет малую часть своего импульса, автокорреляционная функция скорости в зависимости от массы уменьшается лишь на несколько процентов от своего начального значения. В конденсированной среде второе время релаксации примерно на порядок больше кинетического. В работах [6,7] было высказано мнение о том, что этот второй этап релаксации автокорреляционной функции скорости наночастицы связан с ее взаимодействием с микрофлуктуациями полей макроскопических переменных несущей среды. Проведенные оценки поддерживали эту точку зрения. Вместе с тем сам по себе этот второй механизм — механизм коллективного взаимодействия среды с наночастицей не исследовался. Изучение этого механизма и является

целью данной работы. Как и в работах [6,7], для этого используется метод молекулярной динамики для системы твердых сфер в ячейке с периодическими граничными условиями. Ячейка кубической формы объема V содержала одну наночастицу диаметром σ_p и N молекул диаметром σ . Плотность среды $\alpha = (V - V_p)/V_0$ варьировалась от 2 до 10, где V_p — объем наночастицы. $V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$ — объем плотной упаковки молекул несущей жидкости.

В закрытой системе при отсутствии внешних сил коллективное взаимодействие наночастицы со средой может привести к ненулевому наблюдаемому эффекту лишь при наличии микрофлуктуаций макроскопических переменных несущей среды. Можно, однако, выделить два типа таких флуктуаций: равновесные гомогенные корреляции, которые присутствуют и в однородной равновесной молекулярной среде, и неравновесные гетерогенные корреляции, порождаемые в молекулярной среде движением наночастицы.

Первый вопрос, на который следовало получить ответ, был таким: какие из этих корреляций вносят основной вклад в релаксацию скорости наночастицы на больших временах. Чтобы ответить на него, была выполнена серия численных расчетов, где изучался характер эволюции автокорреляционной функции скорости наночастицы в двух существенно различных ситуациях. В первом случае исследовалась релаксация скорости наночастицы, которая находится в тепловом равновесии с молекулярным термостатом, а во втором в равновесную несущую молекулярную среду помещалась наночастица со скоростью, в десять раз превышающей тепловую, и измерялась ее релаксация. Оказалось, что процесс релаксации скорости наночастицы в обоих случаях, как видно из представленных на рис. 1 графиков, идентичен. Отсюда следует, что идентичными являются и механизмы взаимодействия частицы со средой и в равновесной, и в неравновесной ситуациях. Это позволяет утверждать, что равновесные стохастические флуктуации не оказывают существенного влияния на поведение функции ψ_{vv} в обеих ситуациях. В противном случае для того, чтобы затормозить быстро двигающуюся наночастицу, импульс флуктуации должен быть соизмерим с импульсом частицы. Однако в равновесной системе вероятность появления такого скоррелированного движения молекул крайне мала.

Таким образом, затухание скорости наночастицы на больших временах обусловлено неравновесными микрофлуктуациями, которые она

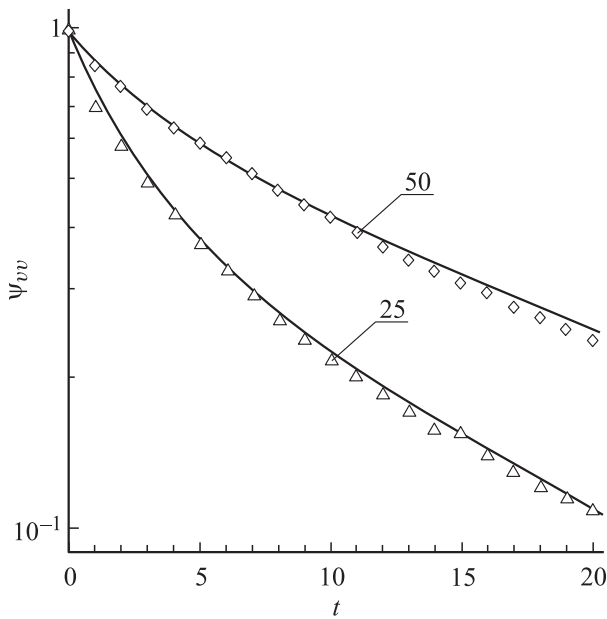


Рис. 1. Автокорреляционная функция скорости ψ_{vv} в равновесной (линии) и неравновесной (метки) системах. $\alpha = 4.8$, $R/r = 4$, $M/m = 25, 50$.

сама порождает при движении в молекулярной среде. Влияние этого движения на последующее распределение скоростей v_f молекул несущей среды удобно характеризовать пространственно-временной корреляционной функцией

$$\psi_{vr}^f(t, r) = \mathbf{v}_p(0) \cdot \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_{fi}(t, r)}{N \langle v_p \rangle \langle v_f \rangle}, \quad (1)$$

где r — расстояние от наночастицы до i -й молекулы.

Для расчета функции (1) пространство вокруг частицы разбивалось на сферические концентрические слои. Ширина каждого равнялась радиусу молекулы. Далее в каждом слое для дискретного набора времен считались корреляции, входящие в формулу (1). Типичное поведение

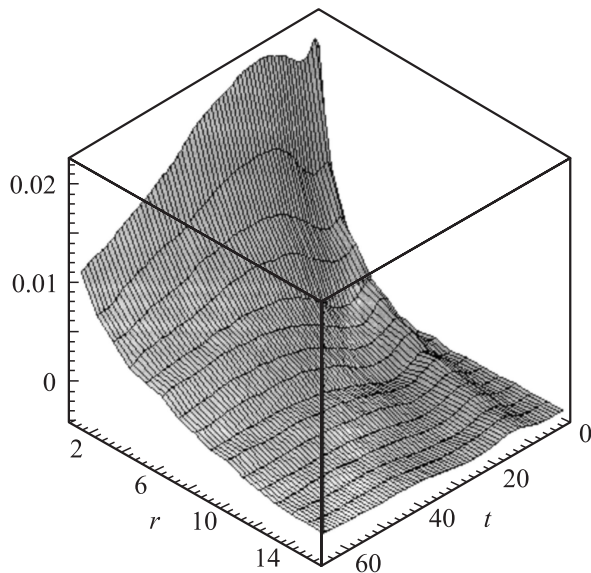


Рис. 2. Корреляционная функция $\psi_{vr}^f(r, t)$. $\alpha = 4.8$, $R/r = 4$, $M/m = 100$.

корреляционной функции (1) в равновесной системе показано на рис. 2. Время здесь измеряется во временах свободного пробега молекул несущей среды, расстояние – в молекулярных радиусах. Функция имеет два максимума, причем скорость распространения первого совпадает с рассчитанным значением скорости звука в среде. Существенно, что второй максимум для массивных наночастиц больше первого и по величине, и по временной протяженности. Характер функции ψ_{vr}^f существенно зависит от отношения масс. При его уменьшении второй максимум также уменьшается и постепенно исчезает, а при увеличении — практически поглощает первый максимум.

Таким образом, наночастица порождает в несущей среде звуковую волну, толкая ближайшие к ней молекулы в направлении, коллинеарном скорости частицы. Те, в свою очередь, отдают полученный импульс молекулам следующих слоев, сами при этом замедляются или даже начинают двигаться назад. Это соответствует участку между двумя максимумами. Дальнейшее поведение корреляционной функции зависит

от массы и размера наночастицы. Если она достаточно массивна, чтобы снова увлечь за собой молекулы ближайшего окружения, функция (1) будет иметь второй максимум. Естественно, в разреженной среде он не появится, поскольку там мала вероятность многократных столкновений молекулы с наночастицей и корреляции быстро затухают.

Следует отметить, что корреляции скоростей являются существенно запаздывающими, значения $\psi_{v,r}^f(t, r)$ при $t = 0$ практически равны нулю на любом расстоянии от наночастицы.

Диффузию броуновских частиц обычно описывают коэффициентом диффузии Эйнштейна

$$D = kT/M\gamma, \quad (2)$$

где γ — некоторый коэффициент сопротивления среды данной частице, а M — ее масса. Мы видим, однако, что релаксация наночастиц не описывается одним временем релаксации, т.е. формула (2) не применима. В расчетах было обнаружено, что коэффициент диффузии может существенно превышать значения, предсказываемые как законом Стокса–Эйнштейна, так и модифицированной кинетической теорией (на $30 \div 50\%$ при $\alpha = 4.8$, $R/r = 4$, $M/m = 5 \div 100$). С другой стороны, коэффициент диффузии можно связать с автокорреляционной функцией ψ_{vv} скорости наночастицы формулой Кубо

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \psi_{vv} dt. \quad (3)$$

При вычислении коэффициента самодиффузии молекул обычно можно пренебречь наличием степенных „хвостов“ [3] и автокорреляционная функция в формуле (3) имеет экспоненциальный вид с некоторым временем релаксации. В этом случае формулы (2) и (3) приводят практически к одинаковым результатам. В нашем случае, как мы видели, пренебречь при вычислении коэффициента диффузии (3) хвостами автокорреляционной функции уже нельзя. Тем не менее можно выделить систематическую составляющую силы сопротивления, связанную с кинетическими процессами взаимодействия наночастицы и молекул несущего газа. В этом случае эволюцию флуктуации скорости наночастицы можно пытаться описывать уравнением Ланжевена

$$M\dot{\mathbf{V}} = -\gamma^*\mathbf{V} + \mathbf{f}(t). \quad (4)$$

Здесь γ^* — коэффициент сопротивления, обусловленный индивидуальными соударениями наночастицы с молекулами несущей среды, причем $\gamma^* \sim \tau_k^{-1}$, а τ_k — обычное кинетическое время релаксации (в [6] это время определялось по модифицированной теории Энского). Входящая в уравнение Ланжевена (4) случайная сила $\mathbf{f}(t)$ теперь, в отличие от ланжевенского источника в уравнении для броуновского движения, уже не будет δ -коррелированной. Можно показать, что если автокорреляционная функция случайной силы описывается выражением

$$\psi_{ff}(t', t'') = \langle \mathbf{f}(t') \cdot \mathbf{f}(t'') \rangle = \Gamma \delta(t'' - t') + a \exp[-\alpha(t'' - t')],$$

то автокорреляционная функция скорости наночастицы будет иметь вид

$$\psi_{vv}(t', t'') = b_1 \exp[-\gamma^*(t'' - t')] + b_2 \exp[-\alpha(t'' - t')],$$

$$b_1 = \Gamma M / 6\gamma^* kT, \quad b_2 = \alpha M / 3kT(\gamma^{*2} - \alpha)^2,$$

но именно такая функция и наблюдалась в расчетах методом молекулярной динамики [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 01-01-00045, 02-01-06333).

Список литературы

- [1] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Насибулин А.Г., Кауптинен Е.И. // ДАН. 2002. Т. 386. № 5. С. 624–627.
- [2] Evans D.F., Tomimaga T., Davis H.T. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 2. P. 1299–1305.
- [3] Kato T., Kikuchi K., Achiba Y. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 40. P. 10251–10253.
- [4] Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория газов. М.: Мир, 1980. 423 с.
- [5] Alder B.J., Wainwright T.E. // Phys. Rev. 1970. V. 1A. N 1. P. 18–21.
- [6] Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. // ТВТ. 2001. Т. 31. № 2. С. 283–291.
- [7] Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 13. С. 29–36.