

01

Моделирование коэффициента вязкости наножидкости методом молекулярной динамики

© В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий

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

(Поступило в Редакцию 30 июня 2014 г.)

Методом молекулярной динамики выполнено моделирование коэффициента вязкости нескольких модельных наножидкостей. Рассмотрены наножидкости на основе аргона с частицами из алюминия и лития. Размер наночастиц варьировался от 1 до 4 nm. Объемная концентрация наночастиц менялась от 1 до 12%. Показано, что вязкость наножидкости существенно превосходит вязкость несущего флюида, причем при равной объемной концентрации наночастиц она тем больше, чем меньше их размер. Качественно объясняется причина такого поведения. Установлено также, что коэффициент вязкости наножидкости зависит и от материала наночастиц.

Введение

Наножидкости представляют собой двухфазную систему, состоящую из несущего флюида и наночастиц. Уже сегодня можно констатировать, что наножидкости являются чрезвычайно перспективными материалами. Они уже с успехом используются или планируется их использование в химических установках и реакторах, включая каталитические, для охлаждения различных устройств, при создании новых систем транспортировки и производства тепловой энергии, в био-, МЭМС- и нанотехнологиях различного назначения, при создании новых лекарственных и косметических препаратов, для доставки лекарственных препаратов, при создании систем распознавания загрязнений различного типа, очистки воздуха и воды, новых смазочных материалов, лаков и красок, строительных материалов. Поскольку практически все приложения наножидкостей связаны с течениями в каналах, вязкость является определяющим фактором их применения. Значительная практическая мотивация привела к тому, что в последние десять–пятнадцать лет экспериментальным изучением вязкости наножидкостей занималось несколько десятков групп в разных странах мира (см. обзоры [1–3]). В настоящее время надежно установлено, что вязкость наножидкостей существенно превосходит вязкость обычных дисперсных жидкостей при равных объемных концентрациях дисперсных частиц и не описывается ни одной классической теорией вязкости таких жидкостей (Эйнштейна, Бэтчелора, Кригера и т.д.). В работе [4] (см. также [5,6]) методом молекулярной динамики для потенциала твердых сфер было показано, что эффективный коэффициент вязкости наножидкости зависит не только от концентрации наночастиц, но и от их размера, причем с уменьшением размера наночастиц он растет. Позднее это было подтверждено экспериментально [3,7–9]. Тем не менее существуют и данные [10,11], где утверждается, что вязкость наножидкостей растет с увеличением размера

наночастиц. Таким образом, вопрос о том, как зависит вязкость наножидкостей от размера частиц, все еще актуален. Ответ на этот вопрос является первой задачей настоящей работы.

В работе [12] отмечается, что вязкость наножидкостей, по-видимому, зависит также от материала наночастиц. Это перекликается с данными кинетической теории наногазовзвесей, где такая зависимость достоверно установлена [13,14]. Получение систематических данных, которые позволили бы однозначно ответить на вопрос о зависимости вязкости наножидкостей от материала наночастиц, является второй задачей настоящей работы. Коэффициент сдвиговой вязкости наножидкостей моделируется методом молекулярной динамики. Однако в отличие от работ [4,5], здесь используются реальные потенциалы взаимодействия, а не потенциал твердых сфер. Изучалась вязкость модельных наножидкостей, несущим компонентом в которых являлся аргон с плотностью $\rho = 0.707$ и температурой $T = 300$ К. В качестве дисперсного компонента использовались наночастицы лития и алюминия диаметром от 1 до 4 nm, число молекул аргона в ячейке варьировалось от 7000 до 14 800, а число наночастиц от 1 до 64. Объемная концентрация наночастиц менялась от 1 до 12%. Полученные данные усреднялись по 2000 независимым фазовым траекториям. Типичное время расчета одной точки на одном ядре Intel Core 2 составляло около 500 h. Сложность и время расчетов, естественно, увеличиваются с ростом количества молекул и наночастиц в ячейке моделирования, размера наночастиц и их массы.

1. Методика моделирования

Для моделирования применялся стандартный метод молекулярной динамики (см., например, [15–17]). Использовалась кубическая ячейка с периодическими граничными условиями. Взаимодействие молекул несущей среды между собой определялось потенциалом

Леннард–Джонса

$$\Phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right], \quad (1)$$

где σ — эффективный диаметр молекулы среды, ϵ — глубина потенциальной ямы, $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — расстояние между центрами молекул i и j .

Взаимодействие молекул несущей среды с наночастицей описывалось потенциалом РК [18] (см. также [19–21])

$$\begin{aligned} \Psi(r) &= \Psi_9(r) - \Psi_3(r), \\ \Psi_i &= C_i \left\{ \left[\frac{1}{(r-R)^i} - \frac{1}{(r+R)^i} \right] - \frac{a_i}{r} \left[\frac{1}{(r-R)^{i-1}} - \frac{1}{(r+R)^{i-1}} \right] \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $i = 9, 3$, $a_9 = 9/8$, $a_3 = 3/2$, $C_9 = (4\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^{12})/45V_p$, $C_3 = (2\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^6)/3V_p$, $V_p^{-1} = \rho_p m_p$. Здесь ρ_p — плотность материала наночастицы, m_p — масса молекулы (атома) вещества, из которого состоит наночастица, R — радиус наночастицы, σ_{ij} , ϵ_{ij} — параметры потенциала (1) взаимодействия молекулы несущей жидкости с молекулой наночастицы.

В качестве потенциала взаимодействия наночастиц используется специально построенный потенциал [22], который для монодисперсных наночастиц имеет вид

$$U(r, R) = U_7(r, R) - U_1(r, R), \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} U_7(r, R) &= \frac{\pi^2}{315} \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\sigma}^{12}}{V_p^2} \left\{ \frac{R^2}{r} \left[\frac{1}{(r-2R)^7} + \frac{2}{r^7} + \frac{1}{(r+2R)^7} \right] - \frac{R}{3r} \left[\frac{1}{(r-2R)^6} - \frac{1}{(r+2R)^6} \right] - \frac{1}{30r} \left[\frac{1}{(r-2R)^5} - \frac{2}{r^5} + \frac{1}{(r+2R)^5} \right] \right\}, \\ U_1(r, R) &= \frac{2\pi^2}{3} \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\sigma}^6}{V_p^2} \left[\ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) + 2R^2 \left(\frac{1}{r^2 - 4R^2} + \frac{1}{r^2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Здесь R — радиус наночастиц, $\tilde{\epsilon}$ и $\tilde{\sigma}$ — параметры потенциала Леннард–Джонса (1) взаимодействия молекул (атомов) наночастицы.

Потенциалы (2) и (3) были построены в предположении, что взаимодействие молекул несущей среды с атомами наночастиц и атомов наночастиц между собой описываются потенциалом вида (1) соответственно с параметрами σ_{12} , ϵ_{12} и $\tilde{\sigma}$, $\tilde{\epsilon}$. Моделирование проводилось следующим образом. Молекулы среды и наночастицы равномерно размещались в ячейке моделирования в соответствии с заданными значениями плотности несущей среды и объемной концентрации наночастиц.

Плотность чистой жидкости определялась параметрами: $\rho = N\sigma^3/V$, $\alpha = V/V_0$, где V — объем системы (ячейки), $V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$ — объем плотной упаковки N молекул. Объем ячейки моделирования для наножидкости задавался соотношением $V = \alpha N_1\sigma^3/\sqrt{2} + 4\pi k_V N_2 R^3/3$, где N_1 и N_2 — число молекул флюида и наночастиц соответственно. При добавлении наночастиц коэффициент k_V подбирался так, чтобы давление наножидкости было равно давлению чистого аргона с заданной плотностью.

Начальные скорости молекул задавались в соответствии с распределением Максвелла при заданной температуре, наночастиц — равными нулю. Расчет начинался после начального периода релаксации, когда вся система приходила в равновесие. Для интегрирования уравнений Ньютона применялась схема Шофилда [23].

Поскольку используемые потенциалы имеют бесконечный радиус действия, то в процессе моделирования их необходимо обрезать. Для потенциала (1) радиус обрезания равнялся 2.5σ , а для потенциала (2) — $(R + b\sigma_{12})$. Значение параметра b подбиралось таким образом, чтобы на радиусе обрезания для потенциала (2) сила, действующая на молекулу со стороны наночастицы, была равна силе взаимодействия двух молекул на радиусе обрезания для потенциала (1). Параметр b зависит от материала наночастиц и свойств молекул несущей среды. В частности, для наночастиц из Li в Ar b равнялось 3.78, а для наночастиц из Al — 4.02. Потенциал частиц обрезался на расстоянии, при котором сила взаимодействия наночастиц равна нулю, т.е. фактически использовался так называемый потенциал мягких сфер. При этом радиус обрезания потенциала (3) равнялся $(2R + b_p\tilde{\sigma})$. Для наночастиц из Li b_p равнялось 0.594, а для наночастиц из Al — 0.585. Так как большая часть расчетов производилась с потенциалом мягких сфер взаимодействия наночастиц (3), то для верификации этих расчетов были проведены расчеты коэффициента вязкости наножидкости Ar–Al с гораздо большим радиусом обрезания b_p , равным 4.

Нужно отметить, что моделирование эволюции наножидкости накладывает более жесткие ограничения на размер ячейки моделирования по сравнению с однородной средой. Так как наночастица не должна взаимодействовать сама с собой, необходимо, чтобы длина стороны кубической ячейки L была много больше радиуса действия потенциала наночастиц $L \gg \tilde{R}$.

Параметры потенциала взаимодействия молекул аргона были такими: $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 119.8 \text{ K}$ [24]. Для расчета параметров потенциалов (2) и (3) использовались следующие параметры потенциала (1): для лития $\sigma = 3.95 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 500 \text{ K}$ [25]; для алюминия — $\sigma = 2.551 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 857.6 \text{ K}$. Последние параметры были получены на основе данных по модулю Юнга и строению кристаллической решетки (кубическая гранецентрированная) методом, аналогичным описанному в работе [26]. Параметры σ_{12} , ϵ_{12} определялись с помощью простейших комбинационных соотношений $\sigma_{12} = \sqrt{\sigma\tilde{\sigma}}$, $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon\tilde{\epsilon}}$.

Коэффициент сдвиговой вязкости рассчитывался по формуле Грина–Кубо [27]

$$\eta = \frac{V}{3k_B T_0} \int_0^\tau \langle J_{xy}(t)J_{xy}(t+t_1) + J_{yz}(t)J_{yz}(t+t_1) + J_{zx}(t)J_{zx}(t+t_1) \rangle dt_1, \quad (4)$$

где x, y — компонента тензора напряжений для бинарной смеси имеет вид

$$J_{xy} = \frac{1}{V} \left[\sum_{\alpha=1}^2 \sum_{i=1}^{N_\alpha} m_\alpha \dot{x}_i \dot{y}_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1, i \neq j}^{N_1} F_{x,ij} y_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=2, i \neq j}^{N_2} F_{x,ij} y_{ij} + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} F_{x,ij} y_{ij} \right]. \quad (5)$$

Здесь индекс $\alpha = 1$ относится к молекулам, 2 — к наночастицам, m_i — масса частицы (молекулы или наночастицы), V — объем системы, T — температура среды, τ — время выхода на плато значение [28], F — сила, действующая на молекулу или наночастицу, x, y — координаты молекулы или наночастицы, N_1 и N_2 — число молекул и наночастиц соответственно. Угловые скобки в (4) означают усреднение по ансамблю.

Соотношения (4), (5) были получены в [27] для молекулярной системы, однако в монографии одного из авторов [29] было показано, что такой же вид они будут иметь и для дисперсной системы, в частности для наножидкостей.

2. Результаты моделирования

Поскольку все исследуемые наножидкости имели сравнительно небольшую концентрацию наночастиц, то можно было ожидать, что полученный коэффициент вязкости будет описываться квадратичной зависимостью от объемной концентрации наночастиц ϕ

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r = 1 + a_1 \phi + a_2 \phi^2, \quad (6)$$

где η_0 — вязкость чистого аргона. Проведенные расчеты показали, что это действительно так. Зависимость безразмерного коэффициента вязкости η_r от объемной концентрации наночастиц представлена на рис. 1. Здесь плотность несущего флюида равнялась $\rho = 0.707$, а температура — $T = 300$ К, кружки соответствуют данным для наножидкости с частицами Li, треугольники — с частицами Al, диаметр наночастиц равнялся 2 nm. В результате для наножидкостей с наночастицами из лития в формуле (6) получены значения $a_1 = 3.10$, $a_2 = 25.38$ (кривая 1 на рис. 1), а из алюминия — $a_1 = 3.25$, $a_2 = 13.06$ (кривая 2 на рис. 1). Кривая 3 на рис. 1 показывает зависимость, выведе-

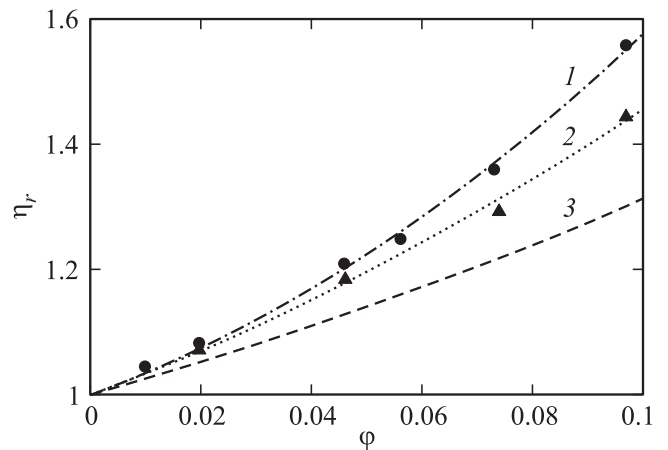


Рис. 1. Зависимости вязкости наножидкости от объемной доли наночастиц из разных материалов.

денную Бэтчелором [30] с учетом гидродинамического взаимодействия дисперсных частиц и их броуновского движения,

$$\eta_B = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2. \quad (7)$$

Формула Бэтчелора (7) неплохо описывает различные экспериментальные данные для обычных дисперсных жидкостей. Практически все известные классические теории и корреляции приводят при небольших концентрациях частиц к соотношениям, близким к (7).

Сопоставление данных, представленных на рис. 1, показывает, что во всех случаях коэффициент вязкости оказывается существенно больше, чем для обычных дисперсных жидкостей. Таким образом, эффективный коэффициент вязкости наножидкости даже при малых концентрациях частиц не описывается теорией Эйнштейна, которая дает $a_1 = 2.5$. Второе важное обстоятельство состоит в том, что коэффициенты вязкости жидкостей с наночастицами из алюминия и лития существенно различные. Таким образом, вязкость наножидкостей действительно зависит от материала наночастиц.

Чтобы ответить на вопрос о характере зависимости коэффициента вязкости от размера наночастиц, были проведены расчеты наножидкостей с наночастицами из лития диаметром 1, 2, 4 nm. Полученные данные аккумулированы на рис. 2 для двух различных концентраций, $\phi = 2\%$ (линии 1 и 2 слева) и $\phi = 4\%$ (линии 3 и 4 справа). На рис. 2 кружки и штрихпунктирные линии 1 и 3 соответствуют данным для наножидкости с частицами лития, а штриховыми линиями 2 и 4 показана зависимость (7). С уменьшением размера наночастиц коэффициент вязкости растет. Полученные молекулярно-динамическим моделированием данные можно аппроксимировать, например, следующей экспоненциальной зависи-

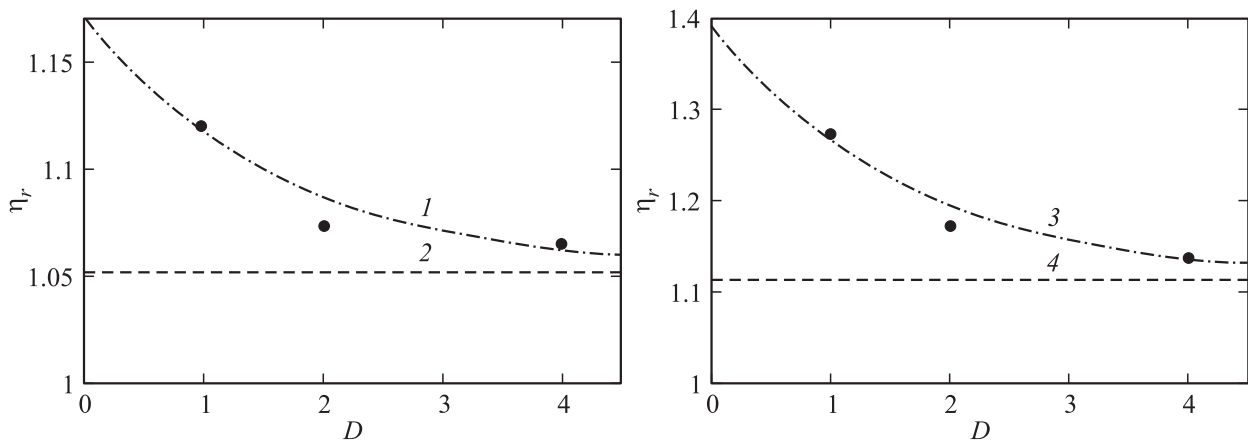


Рис. 2. Зависимости нормированного коэффициента эффективной вязкости от диаметра наночастиц (nm) Li в Ag. $\rho = 0.707$, $T = 300$ K, $\varphi = 2\%$ (слева), $\varphi = 4\%$ (справа).

мостью от диаметра наночастиц

$$\eta_r = \eta_B + (5.25\varphi + 40.94\varphi^2) \exp(-0.208D/d), \quad (8)$$

где D — диаметр наночастиц, d — диаметр молекул. Этой аппроксимации на рис. 2 соответствует штрих-пунктирная линия. В пределе $D/d \gg 1$ корреляция (8) переходит в формулу (7).

3. Обсуждение результатов

Представленные в разд. 2 данные свидетельствуют о том, что эффективный коэффициент вязкости наножидкости растет с увеличением концентрации наночастиц. При умеренных объемных концентрациях частиц зависимость коэффициента вязкости наножидкости от нее может быть описана квадратичной функцией (6), как и для обычных дисперсных жидкостей. Вместе с тем вязкость наножидкостей при заданной концентрации частиц существенно выше, чем у обычных дисперсных флюидов. Это согласуется практически со всеми существующими экспериментальными данными [1–3]. Кроме того, коэффициент вязкости наножидкости не может быть описан существующими классическими теориями, поскольку он зависит не только от концентрации наночастиц, но также от их размера. Коэффициент вязкости наножидкости с ростом размера частиц уменьшается. Эта зависимость для рассмотренных в настоящей работе модельных наножидкостей описывается соотношением (8), что качественно согласуется с данными работ [7,9]. Физически это вполне разумная корреляция, поскольку при стремлении размера частиц к размеру обычных макроскопических она сводится к классическим формулам для коэффициента вязкости обычной дисперсной жидкости, например к формуле (7), т.е. становится меньше.

Другим принципиальным отличием коэффициента вязкости наножидкостей от коэффициента вязкости обычных дисперсных жидкостей является его зависимость

от материала наночастиц. С ростом размера наночастиц эта зависимость должна пропадать. Можно ожидать, что уже для наножидкостей с характерным размером частиц больше 10 nm этой зависимостью можно будет пренебречь. На это косвенно указывают данные кинетической теории [13,14] и молекулярно-динамического моделирования диффузии наночастиц [31] (см. также работы [32,33]). Однако если частицы достаточно малые, то учет этой зависимости принципиален, и нельзя надеяться получить универсальную формулу для коэффициента вязкости.

Стоит также отметить, что появление зависимости от материала наночастиц обусловлено не выбором того или иного потенциала взаимодействия, она фиксировалась и для потенциала твердых сфер [4–6]. Появление такой зависимости связано с учетом индивидуальных характеристик наночастиц частиц при их взаимодействии с молекулами несущего флюида и между собой, как это имеет место в обычных молекулярных флюидах. В частности, их массами и параметрами потенциала взаимодействия. Чтобы убедиться в этом, необходимо проанализировать процесс моделирования наножидкости с молекулярно-кинетической точки зрения.

Согласно (4), (5), коэффициент вязкости наножидкости содержит несколько различных вкладов

$$\eta = \eta_k + \eta_p + \eta_{kp}, \quad (9)$$

где первый член определяет кинетический вклад

$$\eta_k = \frac{1}{k_B T V} \times \sum_{\alpha, \beta=1,2} \int_0^\tau \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} m_\alpha \dot{x}_i \dot{y}_i(t) \sum_{j=1}^{N_\beta} m_\beta \dot{x}_j \dot{y}_j(t + t_1) \right\rangle dt_1, \quad (10)$$

второй — потенциальный, который состоит из шести слагаемых

$$\begin{aligned} \eta_p &= \eta_{p1} + \eta_{p2} + \eta_{p12} + (\eta_{p1p2} + \eta_{p2p1}) + (\eta_{p1p12} + \eta_{p12p1}) \\ &+ (\eta_{p2p12} + \eta_{p12p2}) = \frac{1}{4k_B TV} \\ &\times \sum_{\alpha, \beta=1,2} \int_0^\tau \left\langle \sum_{i \neq j}^{N_\alpha} F_{x,ij} y_{ij}(t) \sum_{k \neq l}^{N_\beta} F_{x,kl} y_{kl}(t+t_1) \right\rangle dt_1 \\ &+ \frac{1}{k_B TV} \int_0^\tau \left\langle \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} F_{x,ij} y_{ij}(t) \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{l=1}^{N_2} F_{x,kl} y_{kl}(t+t_1) \right\rangle dt_1 \\ &+ \frac{1}{2k_B TV} \sum_{\alpha} \int_0^\tau \left\langle \sum_{i \neq j}^{N_\alpha} F_{x,ij} y_{ij}(t) \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{l=1}^{N_2} F_{x,kl} y_{kl}(t+t_1) \right\rangle dt_1 \\ &+ \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{l=1}^{N_2} F_{x,kl} y_{kl}(t) \sum_{i \neq j}^{N_\alpha} F_{x,ij} y_{ij}(t+t_1) \right\rangle dt_1. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь индекс 1 относится к молекулам, а 2 — к наночастицам. Третий член в (9) описывает перекрестные эффекты

$$\begin{aligned} \eta_{kp} &= \frac{1}{k_B TV} \\ &\times \left[\sum_{\alpha, \beta=1,2} \int_0^\tau \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} m_\alpha \dot{x}_i \dot{y}_i(t) \frac{1}{2} \sum_{k \neq l}^{N_\beta} F_{x,kl} y_{kl}(t+t_1) \right\rangle dt_1 \right. \\ &\left. + \sum_{\alpha=1,2} \int_0^\tau \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} m_\alpha \dot{x}_i \dot{y}_i(t) \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{l=1}^{N_2} F_{x,kl} y_{kl}(t+t_1) \right\rangle dt_1 \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

На рис. 3, 4 приведены примеры корреляционных функций $CFV(t)$ для коэффициента вязкости наножидкости Ag–Al с наночастицами диаметром 2 nm при их объемной концентрации 10%. Давление равнялось давлению чистого Ag при плотности $\rho = 0.707$ и температуре $T = 300$ K. Все остальные параметры наножидкости приведены выше. Корреляционные функции $CFV(t)$ нормированы на величину $(N_1 + N_2)k_B T/V$, время — на $\sigma/v_{T,1}$, где $v_{T,1}$ — тепловая скорость молекул несущей среды. На рис. 3 приведены нормированные кинетическая (кривая 4), потенциальная (кривая 2), потенциально-кинетическая (кривая 3) и суммарная (кривая 1) корреляционные функции для коэффициента вязкости наножидкости. Суммарная корреляционная функция в основном определяется потенциальной, которая значительно превосходит кинетическую и потенциально-кинетическую.

На рис. 4 потенциальный вклад, показанный на рис. 3 кривой 2, разбит на составляющие. Здесь приведены потенциальные компоненты корреляционной функции коэффициента вязкости наножидкости η_{p1} (кривая 3),

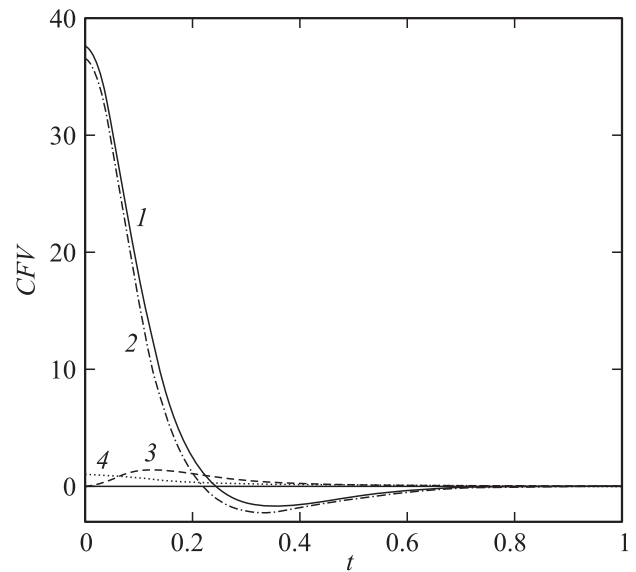


Рис. 3. Нормированные кинетическая, потенциальная, потенциально-кинетическая и суммарная корреляционные функции для коэффициента вязкости наножидкости.

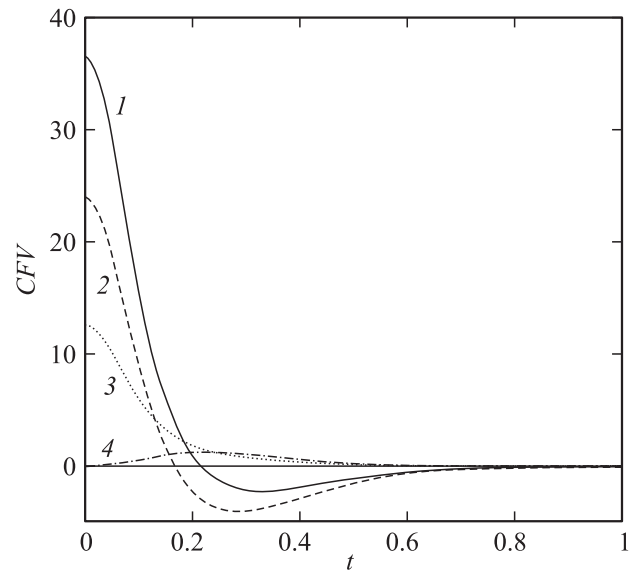


Рис. 4. Различные потенциальные компоненты корреляционной функции коэффициента вязкости наножидкости.

η_{p12} (кривая 2), $(\eta_{p1p2} + \eta_{p12p1})$ — кривая 4 и суммарный вклад — кривая 1. Наибольший вклад дают корреляционные функции 2 и 3.

Поскольку коэффициент вязкости является интегралом от описанных корреляционных функций, то ясно, что наибольший вклад в коэффициент вязкости наножидкости будет определяться преимущественно именно потенциальными вкладами. В таблице приведены данные сопоставления каждого из вкладов для аргона и двух рассмотренных наножидкостей. В обоих случаях концентрация наночастиц была равной $\phi = 0.097$, диаметр

Вклады различных составляющих в вязкость наножидкости ($\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$)

Вклады	Ar	Ar–Al	Ar–Al ($b_p = 4$)	Ar–Li
η	117.4	169.8	169.9	182.9
η_k	13.4	11.6	11.5	11.0
η_p	88.0	138.5	140.2	153.0
η_{kp}	16.1	19.7	18.2	18.9
η_{p1}	88.0	81.7	81.9	83.0
η_{p12}		34.7	39.1	44.0
$\eta_{p1,p12} + \eta_{p12,p1}$		22.1	22.5	25.9
η_{p2}		0	1.2	0
$\eta_{p1,p2} + \eta_{p2,p1}$		0	0.62	0
$\eta_{p2,p12} + \eta_{p12,p2}$		0	-5.1	0

наночастиц — 2 nm. Одинаковым было и давление всех трех флюидов, оно равнялось давлению чистого Ar при плотности $\rho = 0.707$ и температуре $T = 300$ K. В таблице в шестой строке приведен потенциальный вклад в коэффициент вязкости η_{p1} , обусловленный взаимодействием молекул аргона (11), в седьмой η_{p12} — вклад, связанный с корреляцией сил взаимодействия молекул с частицей, в восьмой ($\eta_{p1p12} + \eta_{p12p1}$) — вклад, связанный с корреляцией межмолекулярных сил и сил взаимодействия молекул с частицей, в девятой η_{p2} — вклад, обусловленный взаимодействием наночастиц, в десятой ($\eta_{p1p2} + \eta_{p2p1}$) — вклад, связанный с корреляцией межмолекулярных сил и сил взаимодействия наночастиц, в одиннадцатой строке ($\eta_{p2p12} + \eta_{p12p2}$) — вклад, связанный с корреляцией сил взаимодействия наночастиц и сил взаимодействия молекул с частицами.

Анализ данных показывает, что, во-первых, хотя полный коэффициент вязкости наножидкости существенно больше коэффициента вязкости несущего флюида, кинетические вклады η_k оказываются ниже. Это уменьшение связано со снижением числовой плотности молекул в наножидкости по сравнению с несущим флюидом. С другой стороны, кинетический вклад наночастиц мал, так как объем наночастицы значительно превышает объем молекулы, при сохранении средней кинетической энергии молекул и наночастиц. Следует также подчеркнуть, что, поскольку флюид плотный, то вклад кинетических процессов в перенос импульса (вязкость) вообще мал, у аргона он оказывается около 11%, а у наножидкостей — 6–7%.

Потенциальный вклад молекул η_{p1} (шестая строка в таблице) в наножидкости также несколько снижается. Роль перекрестного члена η_{kp} (пятая строка в таблице) невелика и составляет около 10%. Потенциальный вклад взаимодействия частиц во всех проведенных расчетах практически равнялся нулю. Таким образом, основное увеличение коэффициента вязкости связано с взаимодействиями наночастица–молекула и с корреляциями взаимодействий молекула–молекула и наночастица–молекула.

Кроме того, расчеты коэффициента вязкости наножидкости Ar–Al с радиусом обрезания b_p , равным 4, показали (сравни данные в третьем и четвертом столбцах таблицы), что величина коэффициента вязкости не зависит от радиуса обрезания и, таким образом, расчеты с потенциалом мягких сфер взаимодействия наночастиц (3) дают вполне надежные результаты.

Зависимость величины данных вкладов от размера дисперсных частиц качественно легко оценить. Пусть имеются частицы с радиусами R_1 и R_2 , для определенности будем считать, что $R_2 > R_1$. При заданной объемной концентрации число тех и других частиц в единице объема обратно пропорционально кубам их радиусов: $N_2/N_1 = R_1^3/R_2^3$. С другой стороны, полные сечения рассеяния молекул несущего флюида с теми и с другими частицами соответственно равны: $S_1 = N_1\pi R_1^2$ и $S_2 = N_2\pi R_2^2$. Поэтому отношение этих сечений, которые и определяют величину обсуждаемых потенциальных вкладов, оказывается обратно пропорциональным их радиусам: $S_2/S_1 = R_1/R_2$. Эти простые оценки показывают, что с ростом размеров частиц относительная величина этих вкладов будет уменьшаться.

Заключение

Полученные данные молекулярно-динамического моделирования, на наш взгляд, однозначно указывают на зависимость коэффициента вязкости наножидкости от размера наночастиц и в общем случае от их материала. Поэтому попытки моделирования течений различных наножидкостей с использованием тех или иных случайных корреляций (в настоящее время идет экспоненциальный рост подобных публикаций), не учитывающих указанных обстоятельств, не могут дать адекватных данных. Прежде чем проводить такое моделирование, необходимо получить точные экспериментальные данные о коэффициентах переноса именно этих наножидкостей. Здесь следует, конечно, понимать, что в отличие от молекулярно динамического моделирования, где используются монодисперсные наночастицы, в реальной наножидкости всегда имеет место некоторое распределение частиц по размерам. Однако, если это распределение достаточно узкое, то всегда можно ввести средний размер частиц и коэффициент вязкости будет определяться именно им [3,7,9]. С другой стороны, если имеются данные по коэффициенту вязкости нескольких наножидкостей с заданным размером наночастиц, то при малых и умеренных концентрациях наночастиц нетрудно получить и коэффициент вязкости данной наножидкости. Необходимо только иметь распределение частиц по размерам, но в аккуратных экспериментах с наножидкостями оно должно отслеживаться.

Важно ответить на вопрос, почему же вязкость наножидкости растет с уменьшением размера наночастиц. Качественно это нетрудно понять. В разд. 3 было показано, что основное увеличение коэффициента вязкости

связано с взаимодействиями наночастица–молекула и с корреляциями взаимодействий молекула–молекула и наночастица–молекула. Полные же сечения рассеяния молекул несущего флюида с наночастицами обратно пропорциональны их радиусам. Следовательно с ростом размеров частиц относительная величина этих вкладов будет уменьшаться. Есть, однако, еще одно важное обстоятельство, на которое обычно не обращают внимание.

В дисперсной среде с макроскопическими частицами при объемных концентрациях меньше или порядка $\varphi \sim 10^{-3}$ расстояния между частицами достаточно велики, и их взаимодействием можно пренебречь. Легко убедиться [3], что для частиц диаметром $D \sim 10^{-4}$ см их числовая плотность порядка $n_p \sim 2 \cdot 10^9$ см $^{-3}$ и среднее расстояние между частицами по крайней мере на порядок больше их размера. Это соответствует теории Эйнштейна, когда взаимовлиянием частиц на генерируемые ими возмущения поля скорости несущей жидкости можно пренебречь. В этом случае коэффициент вязкости дисперсной жидкости и описывается формулой Эйнштейна: $\eta_E = 1 + 2.5\varphi$. В наножидкости частицы имеют размер $\beta \cdot 10^{-7}$ см, где параметр β принимает значения от 1 до 10^2 . Числовая плотность наночастиц в этом случае порядка $n_{np} \sim 10^{19}\beta^{-3}$ см $^{-3}$ и изменяется в зависимости от размера частиц от $2 \cdot 10^{19}$ до $2 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$. Соответственно расстояние между ними порядка их размеров и их взаимодействие необходимо учитывать уже при таких низких концентрациях. В формуле (7) для обычных дисперсных жидкостей коэффициент при φ^2 как раз и учитывает в основном взаимовлияние наночастиц на вносимые ими возмущения в поле скорости дисперсной жидкости. Поэтому для наножидкостей при малых концентрациях (в линейном приближении по концентрации!) наночастиц коэффициент a_1 , вычисляемый в рамках предположений Эйнштейна–Бэтчелора, поправки Эйнштейна и Бэтчелора должен входить аддитивно, т. е. $a_1 = 8.7$ (6) и (7). Такое значение этого коэффициента соответствует многим известным экспериментальным данным.

Наконец следует отметить еще два обстоятельства. В настоящей работе фактически рассматривается наножидкость на основе очень плотного газа. Аргон становится жидкостью при существенно более низких температурах, и тогда относительный коэффициент вязкости оказывается значительно больше. В частности, в наножидкости Ag–Al при плотности несущей среды $\rho = 0.707$, объемной концентрации $\varphi = 9.91\%$ алюминиевых наночастиц диаметра 2 nm, при температуре $T = 140$ К имеем относительный коэффициент вязкости $\eta_r = 1.900$, в то время как при $T = 300$ К имели $\eta_r = 1.450$. Это, в частности, связано с тем, что в жидкости роль потенциальных вкладов еще больше возрастает.

И второе, подбор давления является необходимым условием правильного сопоставления коэффициентов переноса несущей жидкости и наножидкости. Это соответствует и экспериментальной практике.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-01-00052).

Список литературы

- [1] Mahbubul I.M., Saidur R., Amalina M.A. // International J. Heat and Mass Transfer. 2012. Vol. 55. P. 874–885.
- [2] Hosseini S.Sh., Shahrjerdi A., Vazifeshenas Y. // Australian J. Basic and Appl. Sci. Vol. 5. N 10. 2011. P. 417–435.
- [3] Rudyak V.Ya. // Advances in Nanoparticles. 2013. Vol. 2. P. 266–279.
- [4] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Егоров В.В. // Докл. Всеросс. семинара по теоретической и прикладной механике. Новосибирск: НГАСУ, 2007. С. 105–110.
- [5] Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Tomilina E.A., Egorov V.V. // Defect and Diffusion Forum. 2008. Vol. 273 276. P. 566–571.
- [6] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Егоров В.В. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 18–25.
- [7] Рудяк В.Я., Димов С.В., Кузнецов В.В., Бардаханов С.П. // ДАН. 2013. Т. 450. № 1. С. 1–4.
- [8] Рудяк В.Я., Димов С.В., Кузнецов В.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 17. С. 5360.
- [9] Timofeeva E.V., Smith D.S., Yu W., France D.M., Singh D., Routbo J.L. // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. N 21. P. 215 703.
- [10] He Y., Jin Y., Chen H., Ding Y., Cang D., Lu H. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2007. Vol. 50. N 11–12. P. 2272–2281.
- [11] Nguyen C.T., Desgranges F., Roy G., Galanis N., Marer T., Boucher S., Mintsa H. // Int. J. Heat and Fluid Flow. 2007. Vol. 28. P. 1492–1506.
- [12] Rudyak V., Dimov S., Krasnolutski S., Ivanov D. // Technical Proceedings of the 2013 NSTI Nanotechnology Conference and Expo. NSTI-Nanotech 2013. Vol. 2. P. 370–373.
- [13] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // ДАН. 2003. Т. 392. № 4. С. 624–627.
- [14] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // ОАиО. 2004. Т. 17. № 5–6. С. 468–475.
- [15] Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, 1995. 549 p.
- [16] Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. 2011. Т. 4. № 1. С. 31–59.
- [17] Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // Математическое моделирование. 2012. Т. 24. № 6. С. 3–44.
- [18] Rudyak V.Ya., Krasnolutski S.L. // Rarefied Gas Dynamics XXI. Proc. 21st Int. Symp. on RGD. Toulouse: Gepadués-Éditions, 1999. Vol. 1. P. 263–270.
- [19] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // ДАН. 2001. Т. 381. № 5. С. 364–367.
- [20] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 7. С. 13–20.
- [21] Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория. Новосибирск: НГАСУ, 2004. 320 с.
- [22] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иванов Д.А. // ДАН. 2012. Т. 442. № 1. С. 54–56.
- [23] Schofield P. // Comput. Phys. Comm. 1973. Vol. 5. N 1. P. 17–23.
- [24] Гирифельдер, Кертисс, Бёрд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.

- [25] *Арефьев К.М.* Явления переноса в газе и плазме. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 127 с.
- [26] *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. N 44. P. 17 281–17 290.
- [27] *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
- [28] *Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В.* // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 35–44.
- [29] *Рудяк В.Я.* Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 2. Гидромеханика. Новосибирск: ИГАСУ, 2005. 470 с.
- [30] *Batchelor G.K.* // J. Fluid Mech. 1977. Vol. 83. N 1. P. 97–117.
- [31] *Rudiyak V.Ya., Krasnolutskiy S.L., Ivanov D.A.* // Microfluidics and Nanofluidics. 2011. Vol. 11. N 4. P. 501–506.
- [32] *Бубенчиков М.А.* // Изв. вуз. Физика. 2011. Т. 54. № 1. С. 92–96.
- [33] *Потекаев А.И., Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А.* // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 12. С. 54–61.