

УДК 531.351

А.И. ПОТЕКАЕВ, М.А. БУБЕНЧИКОВ*****СЕДИМЕНТАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ**

Теоретически определены коэффициенты механического сопротивления движению углеродных наночастиц различной формы (графенов, нанотрубок и фуллеренов), и найдена средняя скорость перемещения этих частиц в газовом кольцевом слое, вращающемся с постоянной угловой скоростью. Все построения, представленные в работе, выполнены в рамках модели идеального газа.

Ключевые слова: *идеальный газ, молекулярная динамика, механическое сопротивление, поле центробежных сил, фуллерены, графены, нанотрубки.*

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется нанообъектам, наноструктурам и наночастицам, при этом возникает естественная проблема экспериментального их разделения. В этой связи важна проблема поиска путей и научных основ технологий классификации и дифференциации наночастиц по размерам. Естественным современным приемом решения подобных задач является широко и успешно применяемое физическое и математическое моделирование [1–14]. Попробуем применить подобный прием моделирования к задаче дифференциации наночастиц по размерам и форме.

Один из возможных и перспективных, с нашей точки зрения, путей решения данной проблемы – использование седиментации наночастиц в поле центробежных сил. Вспомним, что введенная Эйнштейном подвижность молекул и малых частиц определяется как $\mu_p = u_p / F$, где u_p – стационарная скорость перемещения частицы; F – действующая на частицу сила, полагая которую равной силе сопротивления, можно записать $F = k_f \cdot u_p$, где k_f – коэффициент сопротивления частицы.

Изучая броуновское движение, Эйнштейн и Смолуховский установили, что $\mu_p = D / (k_B T)$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура в Кельвинах, D – коэффициент диффузии.

Из приведенных выражений несложно получить

$$k_f = 1 / \mu_p = k_B T / D \quad \text{или} \quad F = k_B T \cdot u_p / D.$$

Отметим, что в [15] именно так определялась сила сопротивления, действующая на крупные молекулы, а в [16, 17] – на фуллерены, являющиеся типичными наночастицами малых размеров.

Подчеркнем, что полученная таким образом сила сопротивления существенно отличается от силы Стокса.

Следуя Эйнштейну, если знать коэффициент сопротивления k_f либо подвижность, то можно определить коэффициент диффузии. Однако известно, что соотношение Эйнштейна дает лишь оценочные, верные по порядку величины значения коэффициента диффузии. Таким образом, вопрос о теоретическом определении коэффициента сопротивления наночастиц остается открытым. В [18] для изучения сопротивления наночастиц, двигающихся в жидкости, предлагается использовать метод прямого численного моделирования динамики ансамбля молекул. В настоящей работе делается попытка рассчитать коэффициент сопротивления наночастиц, опираясь на модель идеального газа и исходя из законов классической механики Ньютона.

Действенный объем частицы

В дальнейшем будем использовать приближение идеального газа, подразумевая следующее: одинаковые молекулы (суть материальные точки) не взаимодействуют на расстоянии и имеют одинаковые скорости поступательного движения (равные средней скорости теплового движения молекул).

Геометрическое место концов перпендикуляров (длиной $R = v_\tau \Delta t$, где v_τ – скорость теплового движения, Δt – выбранный промежуток времени), отложенных от поверхности частицы, составит эквидистантную поверхность. Объем, заключенный между поверхностью частицы и построенной эквидистантной поверхностью, назовем действенным объемом или объемом влияния.

Рассмотрим три группы наночастиц: фуллерены, нанотрубки и графеновые пластинки. Согласно вышесказанному, действенный объем фуллерена есть сферический слой: $\rho \in (r, R)$. Здесь r – радиус фуллерена, $R = v_\tau \Delta t$ – путь, пройденный молекулой за выбранный промежуток времени. Так как $r \sim 10^{-9}$ м, $R \sim \lambda \sim 10^{-7}$ м (λ – длина свободного пробега молекулы в воздухе, находящемся при нормальных условиях), то с достаточно высокой точностью действенным объемом в этом случае можно считать шар радиуса R . В случае нанотрубки при подобных вышеуказанных упрощениях (опуская также сферические скругления действенного объема на торцах нанотрубки) действенный объем будет ограничен поверхностью кругового цилиндра радиуса R и длиной трубки l . При рассмотрении графена его действенный объем в упрощенном смысле представляется в виде параллелепипеда со сторонами a , b и $2R$, где a и b – геометрические размеры графеновой пластинки.

Для определения сопротивления наночастиц в газообразной среде используем метод контрпар или метод встречно двигающихся пар молекул. Для простоты рассуждений положим, что все молекулы имеют одинаковую по величине скорость, равную скорости теплового движения. Согласно этому методу, совокупность молекул, находящуюся в действенном объеме, представим в виде совокупности контрпар. Это можно сделать, взяв случайную выборку из 50 % молекул действенного объема и дополнив каждую из них встречно двигающейся молекулой. Далее будем предполагать, что среднее механическое сопротивление, вызванное воздействием таких пар молекул, будет таким же (даже при постоянной по величине скорости их движения v_τ), как и в реальности. Наличие в модели контрперемещающейся молекулы определяет суть дела. Сразу из рассмотрения исключается броуновское движение и акцентируется внимание на среднем перемещении наночастицы и элементарно определяется дефект количества движения молекул, который и уравновешивается импульсом силы трения.

Удар контрпары

Рассмотрим контрпару, то есть две движущиеся навстречу молекулы, которые одновременно столкнутся с перемещающейся частицей (рис. 1). На рисунке u_p – средняя скорость частицы (средняя на интервале Δt , не учитывающая броуновских флуктуаций); v_τ – величина скорости теплового движения молекул; γ – угол между линией пары и направлением движения частицы.

Интерес будет представлять импульс, который передадут молекулы пары перемещающейся частице. Поместим декартову систему координат в центр масс частицы и направим одну из осей координат по направлению движения частицы. Спроецируем скорости движения молекул на выбранную ось, тогда для скоростей фронтальной и тыльной молекул получим следующие значения:

$$v^+ = \cos \gamma v_\tau + u_p, \quad v^- = \cos \gamma v_\tau - u_p.$$

Разность этих скоростей назовем дефектом скорости:

$$v_{\text{деф}} = v^+ - v^- = 2u_p.$$

Поскольку все молекулы сгруппированы в контрперемещающиеся пары, постольку для всех происходящих под различными углами атаки и в различные моменты интервала Δt столкновений будем иметь ту же величину дефекта продольной (по отношению к направлению движения частицы) скорости. Тогда изменение количества движения всех пар молекул, взятое в направлении движения частицы, будет

$$\Delta Q = 2u_p m \frac{n}{2} = u_p m n.$$

Здесь n – общее число столкнувшихся с частицей молекул; $n/2$ – количество контрпар; m – масса отдельной молекулы газа.

По закону сохранения импульса на малом промежутке времени Δt можно записать

$$\Delta Q = F_{\text{сопр}} \Delta t, \quad (1)$$

где $F_{\text{сопр}}$ – сила сопротивления данной частицы.

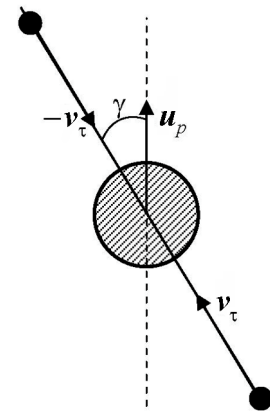


Рис. 1. Столкновение частицы с контрпарой

Несложно получить, что число столкнувшихся с частицей молекул равно

$$n = N \cdot \delta = V \cdot N_L^{\text{норм}} \cdot \delta,$$

где N – общее число молекул в действенном объеме; δ – доля столкнувшихся с частицей молекул (вероятность столкновения); V – величина действенного объема; $N_L^{\text{норм}}$ – число Лошмидта, определяющее число молекул в единице объема газа при нормальных условиях.

Отсюда следует

$$\Delta Q = u_p m \delta V N_L^{\text{норм}}. \quad (2)$$

Фуллерены

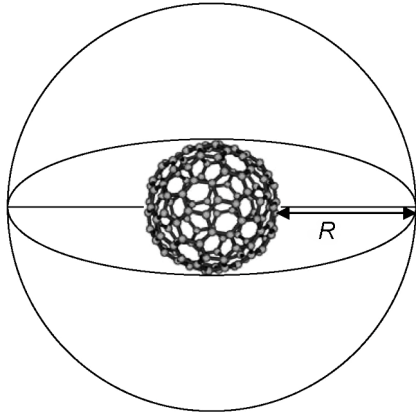


Рис. 2. Сфера влияния, в центре которой – фуллереновая частица

Для фуллереновой частицы имеем $V = \frac{4}{3} \pi R^3$, а вероятность столкновения молекул, находящихся в действенном объеме (в сфере влияния) наночастицы (рис. 2), будет определяться отношением миделевых сечений вложенных сфер:

$$\delta = \frac{S_3}{\pi R^2},$$

где $S_3 = \pi r^2$ (r – радиус фуллереновой частицы); $R = v_t \Delta t$ – радиус сферы влияния. Из

$$F_{\text{сопр}} = k_f \cdot u_p, \quad (3)$$

подставляя (2) и (3) в (1), найдем коэффициент сопротивления:

$$k_f = \frac{4}{3} m S_3 v_t N_L^{\text{норм}}.$$

Пластинка графена

Пусть пластинка имеет размер $a \times b$, тогда ее действенный объем будет параллелепипедом влияния (без учета закругленных участков на торцах пластины) размером

$$V = 2R \cdot a \cdot b.$$

Доля молекул, ударяющихся о пластину, определяется следующим образом:

$$\delta = \delta' \cdot \delta''.$$

Здесь δ' – доля молекул, изначально имеющих направление движения на пластину; δ'' – доля ударившихся о пластину молекул из числа тех, которые изначально на нее направлены. Таким образом, δ есть вероятность сложного события, равная произведению вероятностей последовательных простых событий.

Плоскость, в которой лежит графеновая пластинка, разбивает все пространство на две части. Возьмем, например, верхнее полупространство. Из всего количества молекул, находящихся в этом полупространстве, 50 % имеют направление от пластины и при любом Δt не пересекут плоскости, в которой лежит пластина. Аналогичные рассуждения справедливы и для нижнего полупространства. Поэтому для графеновой пластинки $\delta' = \frac{1}{2}$. Из оставшихся молекул, имеющих направление

на пластину, попадут на нее только те молекулы, для которых расстояние до пластины по наклонной прямой траектории будет меньше $R = v_t \Delta t$. Отметим, что существует некоторый предельный угол. Все молекулы, имеющие угол направления на пластину меньше этого предельного угла, обязательно достигнут ее поверхности (рис. 3). Этот предельный угол будет определяться величиной $\alpha = \arccos(y/R)$.

Доля молекул, ударившихся о пластину, из числа падающих на ее поверхность будет

$$\delta'' = \frac{2}{\pi} \frac{1}{R} \int_0^R \arccos\left(\frac{y}{R}\right) dy = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \arccos(\eta) d\eta = \frac{2}{\pi}, \quad \text{где } \eta = \frac{y}{R}.$$

С учетом предыдущего окончательно получим $\delta = \delta' \cdot \delta'' = (\pi)^{-1}$.

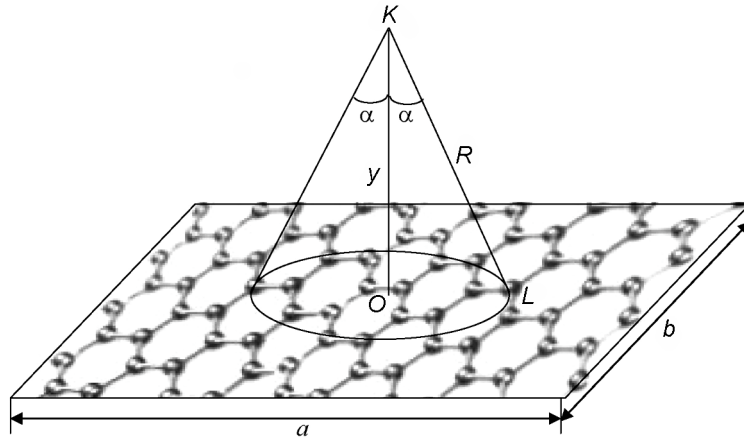


Рис. 3. Графеновая пластина с конусом влияния. Боковая поверхность конуса составлена предельными траекториями ($y = OK$ – расстояние по перпендикуляру от поверхности графена до молекулы, KL – одна из предельных траекторий)

Таким образом, для графеновой пластинки будем иметь

$$N = V \cdot N_L^{\text{норм}} = 2abR \cdot N_L^{\text{норм}},$$

$$\Delta Q = u_p m \frac{2}{\pi} ab v_\tau \Delta t \cdot N_L^{\text{норм}}.$$

Тогда с учетом (1) и (3) для коэффициента сопротивления пластинки получим

$$k_f = \frac{2ab}{\pi} m v_\tau \cdot N_L^{\text{норм}}.$$

Нанотрубка

Пусть нанотрубка имеет длину l (рис. 4), тогда величина действенного объема (цилиндра влияния) определится формулой

$$V = \pi R^2 l.$$

Если бы векторы скоростей молекул находились в плоскостях, перпендикулярных оси нанотрубки, то доля ударившихся в боковую поверхность нанотрубки молекул была бы равна

$$\delta' = \frac{d}{2R}.$$

Через вектор скорости, находящийся в действенном объеме отдельной молекулы, проведем плоскость, которую будем поворачивать вокруг взятого вектора скорости до тех пор, пока площадь пересечения этой плоскости с поверхностью цилиндра не окажется минимальной. В этом положении OO' (перпендикуляр к \vec{v}_τ) будет горизонтально направленным отрезком.

Так как в общем случае плоскость, в которой находится вектор скорости молекулы и построенный перпендикуляр OO' , находится под некоторым углом к оси трубки, то не все молекулы достигнут диаметра OO' . Доля молекул, достигнувших условно выделенного перпендикуляра, составит величину

$$\delta'' = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \arccos(\eta) d\eta = \frac{2}{\pi}.$$

Вероятность столкновения находящихся в действенном объеме молекул с поверхностью трубки будет равна вероятности результирующего события и определится как произведение вероятностей:

$$\delta = \delta' \cdot \delta'' = \frac{d}{\pi R}.$$

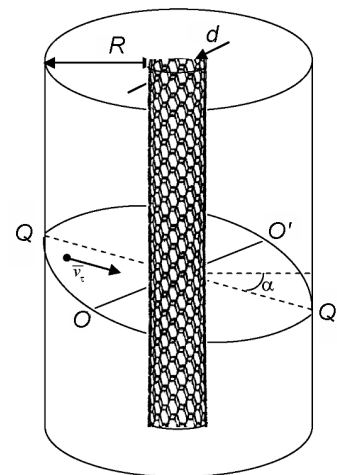


Рис. 4. Действенный объем нанотрубки. Предельное сечение $OQO'Q'$ определяется предельным углом α

Тогда

$$\Delta Q = u_p m \pi R^2 l \cdot N_L^{\text{норм}} \frac{d}{\pi R} = k_f u_p \Delta t,$$

и, учитывая, что $R = v_\tau \Delta t$, для нанотрубки получим

$$k_f = m v_\tau l d N_L^{\text{норм}}.$$

Обобщение и сравнение с известными данными

Все полученные выражения для коэффициентов сопротивлений различных наночастиц можно свести в одну следующим образом:

$$k_f = k_0 m v_\tau N_L^{\text{норм}}$$

или

$$k_f = k_0 m v_\tau N_A \frac{P}{RT}.$$

Здесь p – давление; \tilde{R} – универсальная газовая постоянная; T – температура в Кельвинах; N_A – число Авогадро. Величину k_0 можно назвать коэффициентом поверхности наночастицы, для кото-

Частица	Коэффициент k_0
Графен	$2ab/\pi$
Нанотрубка	ld
Фуллерен	$\pi d^2/3$

рого будем иметь значения, приведенные в таблице, где a, b – линейные размеры графеновой пластинки; l – длина нанотрубки; d – диаметр нанотрубки либо линейный размер фуллереновой частицы.

С целью сравнения с имеющимися данными приведем еще одно выражение для коэффициента сопротивления, учитывающее собственный объем частицы [19]:

$$k_f = k_0 m v_\tau N_A \frac{p}{RT} \left(1 - \frac{r^3}{(\lambda + r)^3} \right). \quad (4)$$

Здесь r – радиус частицы; λ – длина свободного пробега молекулы.

На рис. 5 символами \square показаны результаты расчета сопротивления частиц, выполненного по формуле Стокса с поправочным множителем Каннингема k_m , найденным Хаппелем [20] путем согласования данных вычислений с экспериментальными результатами Лэппла [21]. Идея поправочного множителя использована при расчете коэффициента сопротивления наночастицы авторами [22]. В дальнейшем для упрощения изложения приводимые символы будут рассматриваться как данные измерения Лэппла.

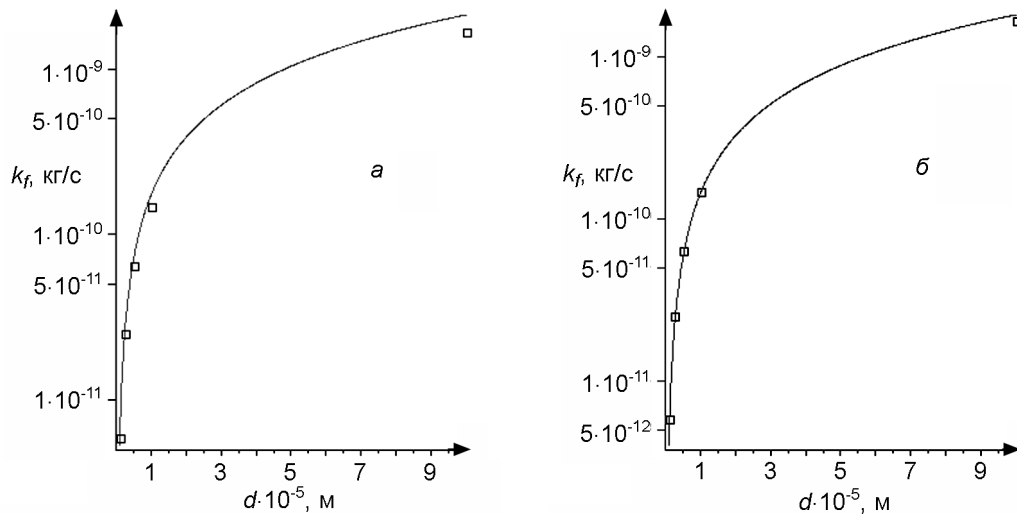


Рис. 5. Коэффициенты сопротивления, найденные по формуле (4) в сравнении с экспериментальными данными Лэппла [21], полученные при температурах 21 °С (а) и 260 °С (б). По вертикальной оси на приведенных графиках – логарифмическая шкала

Как несложно видеть из рис. 5, б, согласование результатов с увеличением температуры улучшается.

Седиментация частиц

Изначально принимаем, что частицы имеют нулевую поперечную скорость, а затем под действием гравитационной или центробежной силы разгоняются до локальной равновесной величины скорости поперечного движения.

Если пренебречь участком разгона, размер которого будет, несомненно, мал по сравнению с выбранной толщиной газового слоя, то величина скорости частицы найдется из условия

$$MG = F_{\text{сопр}},$$

где MG – гравитационная или центробежная сила, M – масса частицы.

Вводя в рассмотрение поперечную координату r для перемещающейся частицы

$$\frac{dr}{dt} = u_p$$

и используя для силы сопротивления соотношение (3), можем записать

$$\frac{dr}{dt} = \frac{MG}{k_f}. \quad (5)$$

Оценим время перемещения наночастицы через слой заданного размера в поле сил тяжести, положив $G = g$ (ускорение силы тяжести). Оно оказывается весьма значительным. Например, фуллереновая частица преодолевает под действием гравитации слой воздуха (находящийся при нормальных условиях) толщиной 0,3 м за время более чем 80 сут. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать центробежную седиментацию, для которой $G = \omega^2 r$ (ω – скорость углового перемещения частиц газового слоя). Подставляя выражение для G в (5) и разделяя переменные, несложно

получить $\frac{dr}{r} = \frac{M\omega^2}{k_f} dt$.

Интегрируя последнее уравнение от r_0 до r (левую часть) и от 0 до t (правую часть), для времени перемещения частицы найдем

$$t = \frac{k_f}{M\omega^2} (\ln r - \ln r_0).$$

На рис. 6 представлены кривые, демонстрирующие поперечное смещение $r(t)$, реализуемое фуллеренами (кривая 1), нанотрубками (кривая 2) и графенами (кривая 3). Несложно видеть, что поведение фуллеренов и нанотрубок различается незначительно, в то же время существенно отличается от поведения графенов, что является вполне естественным.

Построенная модель процесса предсказывает, что однослойные нанотрубки различных диаметров и длин (за исключением предельных случаев $l \sim d$) в поле гравитационных или центробежных сил перемещаются с одинаковой средней скоростью. То же относится и к графеновым пластинкам различных размеров.

Заключение

Все рассматриваемые углеродные наноструктуры относятся к сетчатым кристаллическим структурам, решетка которых выстраивается на двумерном многообразии, то есть является поверхностной, а не объемной. Поэтому масса таких частиц будет пропорциональна площади их поверхности, следовательно, сила сопротивления, определяемая ударами молекул окружающей среды, также пропорциональна площади поверхности частицы. Однако фуллерены и рас-

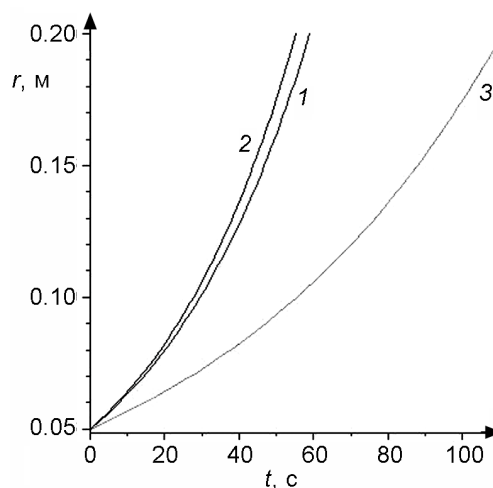


Рис. 6. Кривые разделения для фуллеренов (кр. 1), нанотрубок (кр. 2) и графенов (кр. 3) при их седиментации из закрученного газового слоя. Расчеты выполнены при $\omega = 800\pi \text{ с}^{-1}$

смотренные здесь однослойные нанотрубки являются структурами с односторонним взаимодействием со средой, в то время как графены испытывают двухстороннее воздействие с окружающими их молекулами. Следовательно, удельная сила сопротивления (приходящаяся на единицу массы частицы) фуллеренов и однослойных нанотрубок («односторонних» частиц) является практически одинаковой. В случае графена из-за «двухсторонности» воздействия частицы центрифугируются в два раза медленнее по сравнению с другими рассмотренными частицами. Отметим, что из-за большей массы при той же величине взаимодействующей с окружающей средой поверхности двухслойные нанотрубки будут центрифугироваться примерно в два раза быстрее фуллеренов и в четыре – графенов.

Из анализа роста скорости центрифугирования, обусловленной увеличением массы частиц (приходящейся на единицу взаимодействующей с окружающей средой поверхности), следует, что нанодиамазы (масса которых пропорциональна их объему) будут хорошо разделяться по размерам в поле центробежных сил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потекаев А.И., Кулагина В.В., Еремеев С.В. // Изв. вузов. Физика. – 2005. – № 2. – С. 16–23.
2. Потекаев А.И., Еремеев С.В. // Изв. вузов. Физика. – 2005. – № 6. – С. 82–90.
3. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Кулагина В.В., Гюнтер В.Э. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 10. – С. 61–67.
4. Потекаев А.И., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 3. – С. 3–13.
5. Дмитриев С.В., Потекаев А.И., Баймова Ю.А. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 3. – С. 20–25.
6. Потекаев А.И., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 5. – С. 33–46.
7. Дмитриев С.В., Потекаев А.И., Назаров А.А., Пшеничнюк А.И. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 2. – С. 21–26.
8. Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 11/3. – С. 148–150.
9. Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 11/3. – С. 148–150.
10. Дмитриев С.В., Потекаев А.И., Самсонов А.В. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 6. – С. 68–82.
11. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Маркидонов А.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 9/2. – С. 139–144.
12. Потекаев А.И., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 10. – С. 53–62.
13. Дмитриев С.В., Потекаев А.И., Медведев Н.Н. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 8. – С. 73–79.
14. Бубенчиков М.А. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – № 1. – С. 92–96.
15. Evans D.F., Tominaga T., and Davis H.T. // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 74. – No. 2. – P. 1299–1305.
16. Haselmeyer R., Holz M., Kappes M.M., and Michel R.H. // Ber. Bunsenger Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – No. 6. – P. 878–881.
17. Kato T., Kikuchi K., and Achiba Y. // Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – No. 40. – P. 10251–10253.
18. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Томилина Е.А. // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – Вып. 2. – С. 69–74.
19. Бубенчиков М.А. // Вестник ТГУ. Математика и механика. – 2010. – № 4 (12). – С. 68–77.
20. Хаппель Дж., Бренер Л. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – М.: Мир, 1976. – 464 с.
21. Larple C.E. Chemical Engineers Handbook / ed. J.H. Perry. – New York : McGraw-Hill, 1950.
22. Смирнов Н.Н. и др. // Междунар. форум по нанотехнологиям Rusnanotech'09. – Томск, 2009. – С. 169–172.

*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия
**Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: kanc@spti.tsu.ru; michael121@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.10.