

УДК 531.351

*М.А. БУБЕНЧИКОВ\*, А.И. ПОТЕКАЕВ\*\*, А.М. БУБЕНЧИКОВ\****ТРИ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАТИСТИКИ**

По форме наночастицы и по характеру искривления окружающего ее  $\lambda$ -слоя можно выделить три фундаментальные задачи молекулярной статистики, отвечающие полярной, осевой и плоской симметриям. В рамках моноскоростного приближения построены решения этих задач, записаны формулы для коэффициентов среднего сопротивления движению наночастиц различной формы.

**Ключевые слова:** молекулярная статистика, движение наночастиц в газе, число Кнудсена.

**Введение**

При решении задач о взаимодействии атомов, молекул и частиц газообразной среды исторически сформировались два подхода, так называемые прямой [1] (основывающийся на решении  $3N$  уравнений, описывающих движение  $N$  частиц) и статистический [2] (сводящийся к построению кинетического уравнения для ансамбля частиц и нахождению функции распределения) подходы. От первого сразу отказались в связи с астрономическим количеством частиц в системе. На сегодняшний день теоретическая физика предлагает методы физической кинетики и статистической механики, сложившиеся в ходе математической революции в молекулярной физике (Дж. Максвелла, Л. Больцмана, Р. Клаузиуса, А. Эйнштейна, С. Пуассона, Дж. фон Неймана, Л.Д. Ландау и др.). Развитие осуществлялось экстенсивно путем нагромождения на кинетические уравнения дополнительных, учитывающих те или иные аспекты физических процессов. Вводились все более абстрактные новые величины и понятия, зачастую не имеющие прямого физического смысла. Теория росла, и в настоящее время она представляет громоздкую конструкцию, создающую значительные трудности при осмыслении физических процессов. Эта теория все чаще сталкивается с виртуальными абстрактными проблемами, такими, например, как замыкания кинетических уравнений, согласование полей и т.д.

Создание современных суперкомпьютеров сделало возможным вернуться к прямым методам молекулярной динамики. Однако применение прямых методов сопряжено со значительными трудностями, поэтому требуются упрощения в постановках задач, в которых моделируется поведение систем частиц среды. Существенным упрощением является моноскоростная модель ансамбля частиц. Р. Клаузиус привел математическое обоснование термодинамическому описанию в рамках моноскоростного приближения модели идеального газа. Еще одним существенным упрощением является приближение прямых траекторий при моделировании процессов в газовой среде [3, 4], которое позволяет отказаться от интегрирования уравнений движения для каждой отдельной молекулы и использовать саму траекторию как объект статистической модели.

В [5] описана технология получения углерода, который является сажистой смесью фуллеренов, графенов и аморфного углерода. Для выделения из смеси компонентов (сферических наночастиц, нанотрубок и графеновых пластинок) могут быть использованы аэродинамические технологии, которые требуют изучения динамики наночастиц различной формы в газовой атмосфере. Движение наночастиц в воздухе при нормальных условиях реализуется при числах Кнудсена  $Kn \in [10, 100]$ . В этих условиях изучать диффузию и сопротивление движению наночастиц можно лишь используя прямые методы молекулярной динамики.

Целью данной работы является исследование динамики наночастиц различной формы (сферических фуллереновых наночастиц, нанотрубок и графеновых пластинок) в газовой среде.

**Методика расчета количества ударов молекул о наночастицу**

Понятие окружающего наночастицу  $\lambda$ -слоя [3, 4] оказалось очень полезным в молекулярной статистике, потому что позволяет определить число ударов молекул о частицу на средней длине свободного пробега молекулы  $\lambda$ . Задача, таким образом, была сведена к проведению простых статистических расчетов. В зависимости от формы наночастицы окружающий ее  $\lambda$ -слой искривлен по-разному. По форме частицы и по характеру искривления пространства  $\lambda$ -слоя можно выделить

три фундаментальные задачи молекулярной статистики, отвечающие сферической симметрии (полярной симметрии), цилиндрической или осевой и плоской симметрии (рис. 1). Во всех этих случаях фундаментальная задача состоит в том, чтобы найти долю столкнувшихся с частицей молекул из числа находящихся в  $\lambda$ -слое, при прохождении каждой из молекул средней длины свободного пробега. При этом предполагается, что все молекулы движутся с одинаковой скоростью, равной средней скорости теплового движения. Естественно, что в такой постановке нет необходимости учитывать столкновения молекул, поскольку величина  $\lambda$  представляет собой среднюю длину свободного пробега, на которой нет столкновений.

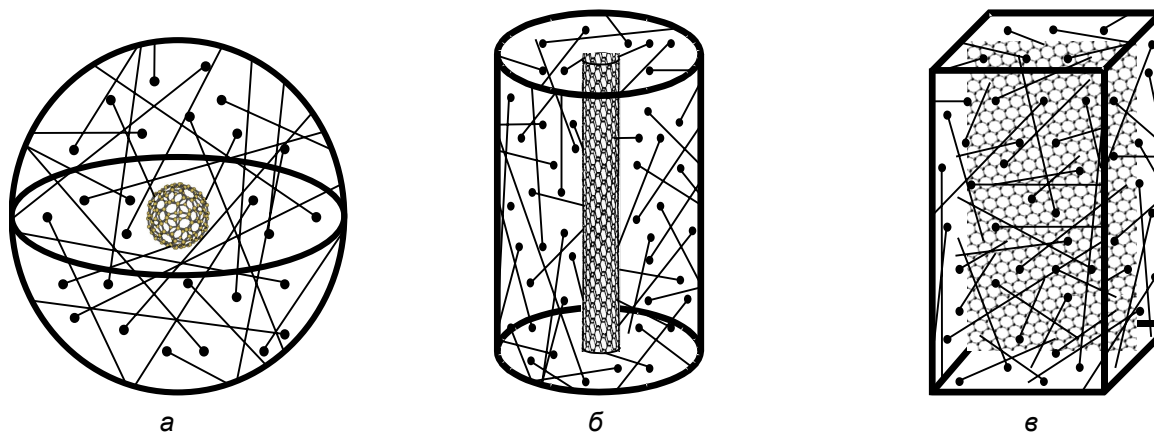


Рис. 1. Наночастицы, окруженные  $\lambda$ -слоем для фуллереновой частицы (а), нанотрубки (б), графеновой пластинки (в). Черные точки – молекулы окружающей среды, отрезки прямых – их траектории

В классической модели идеального газа все молекулы среды движутся без взаимодействия, это и означает, что траектории молекул должны быть прямыми линиями.

Изначально вокруг сферической наночастицы строим куб с ребром  $2(\lambda + r_p)$ , вокруг нанотрубки – параллелепипед квадратного сечения с такой же стороной, около графеновой пластинки – прямоугольный слой той же толщины (рис. 2). С помощью датчика случайных чисел, задав случайный характер распределения координат молекул по трем взаимно перпендикулярным направлениям в параллелепипедах, определяем начальные положения молекул. Чтобы определить направление движения каждой из находящихся в прямоугольной области молекул, поступаем следующим образом. Всякой отдельно взятой молекуле, находящейся в параллелепипеде в начальный момент времени, с помощью датчика случайных чисел ставим в соответствие другую точку, также находящуюся внутри параллелепипеда. Соединив эту точку с начальным положением молекулы, получаем прямую, для которой находим  $n_x, n_y, n_z$ .

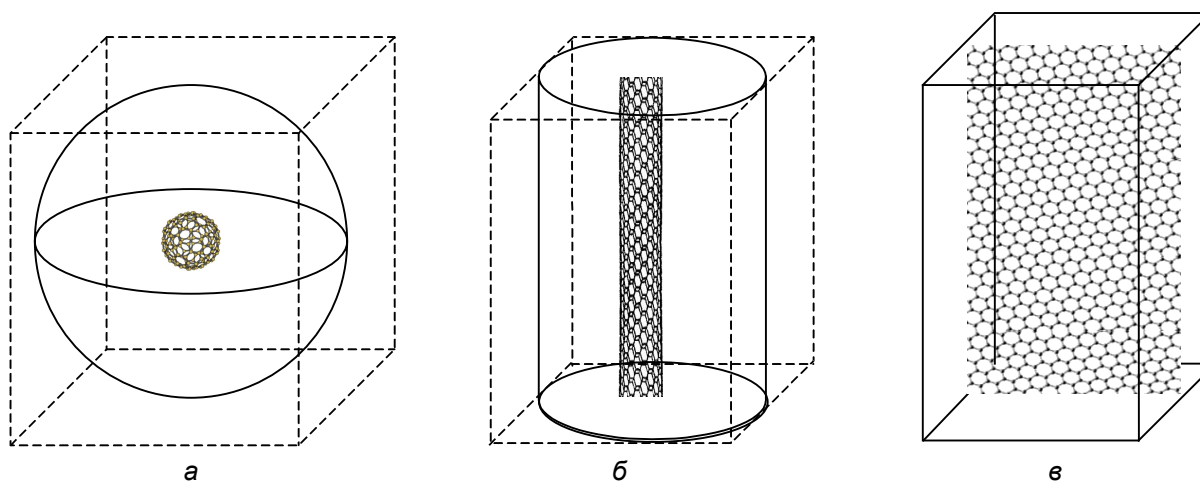


Рис. 2. Прямоугольные области для равномерного (в статистическом смысле) расселения молекулы окружающей среды: а – фуллереновая частица; б – нанотрубка; в – графеновая пластинка

В пространстве заселенного молекулами параллелепипеда выделяем  $\lambda$ -слой и работаем с молекулами, попавшими внутрь этого слоя. С момента времени  $t > 0$  начинаем перемещать молекулы по направлениям  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$  со средней скоростью теплового движения  $v_T$  и подсчитываем число соударений при прохождении молекулами дистанции равной  $\lambda$ . Естественно, что это эквивалентно подсчету числа пересечений траекторий молекул, заключенных в  $\lambda$ -слое, с эффективной поверхностью наночастицы. После этого подсчитываем долю столкнувшихся с частицей молекул ( $\delta$ ) как отношение числа соударений к общему числу молекул в  $\lambda$ -слое.

Всю процедуру повторяем такое число раз, чтобы при дальнейшем увеличении количества испытаний среднее значение  $\delta$  не изменялось. В приводимых численных экспериментах число испытаний равнялось 150, хотя практически те же результаты получаются при 15 испытаниях.

### Коэффициент среднего сопротивления движению наночастиц

Обратимся к задаче нахождения сопротивления движению наноразмерных частиц. Среднюю силу сопротивления движению любой малой частицы, сопоставимой с молекулой, можно определить как

$$F_{\text{сопр}} = \gamma v_p, \quad (1)$$

где  $v_p$  – скорость частицы относительно среды.

Использование моноскоростной модели идеального газа позволяет ввести в рассмотрение окружающую частицу  $\lambda$ -слой, что дает возможность на интервале времени  $\tau = \lambda/v_T$  ( $v_T$  – средняя скорость теплового движения молекул) рассматривать совокупность молекул  $\lambda$ -слоя и частицу как замкнутую систему и применять методы классической механики. Применение же понятия «контр-перемещающейся» пары молекул [4] обеспечивает простой подсчет обмена импульсом движущейся частицы с окружающими молекулами, что приводит к следующему виду коэффициента сопротивления:

$$\gamma = m N_L V_\lambda \delta / \tau. \quad (2)$$

Здесь  $m$  – масса молекулы;  $N_L$  – число Лошмидта, относящееся к нормальным условиям;  $V_\lambda$  – объем  $\lambda$ -слоя;  $\delta$  – доля столкнувшихся с частицей молекул;  $\tau = \lambda/v_T$  – «фундаментальное» время.

Если определена вероятность столкновения молекул с частицей, то, используя (2), можно получить коэффициент сопротивления для частиц любой формы.

**Сферическая частица ( $\lambda$ -сфера).** Рассмотрим первую фундаментальную задачу мономолекулярной статистики, для которой все молекулы, активно влияющие на сопротивление движению сферической частицы, и сама частица будут заключены внутри сферы радиуса  $\lambda + r_p$  ( $r_p$  – эффективный радиус частицы), которую в дальнейшем будем называть  $\lambda$ -сферой.

Задача состоит в определении числа ударов о частицу молекул, изначально находившихся внутри выделенной сферы и имеющих здесь постоянную скорость теплового движения. Тогда молекулы, находящиеся вне  $\lambda$ -сферы, не будут участвовать во взаимодействии с наночастицей, поскольку не способны достичь ее поверхности за указанный промежуток времени:  $\tau = \lambda/v_T$ .

Взятые в координатной форме уравнения движения молекулы, двигающейся на прямолинейном участке траектории, можно представить следующим образом:

$$x = x_0 + n_x \cdot s, \quad y = y_0 + n_y \cdot s, \quad z = z_0 + n_z \cdot s. \quad (3)$$

Здесь  $s = v_T t$  – длина пути, пройденного молекулой от начального ее положения до данной точки траектории;  $n_x, n_y, n_z$  – направляющие косинусы углов наклона прямой к координатным осям, которые можно интерпретировать следующим образом:

$$n_x = \sin \varphi \cdot \sin \theta, \quad n_y = \sin \varphi \cdot \cos \theta, \quad n_z = \cos \varphi.$$

При этом  $\varphi, \theta$  – широта и долгота точки, лежащей на единичной сфере с центром  $(x_0, y_0, z_0)$ , радиус-вектор положения которой определяет направление прямолинейного участка траектории.

Пусть наночастица находится в начале координат, а  $n'_x, n'_y, n'_z$  – направляющие косинусы перпендикуляра к траектории (3).

Тогда точка пересечения этого перпендикуляра с траекторией молекулы определится следующими равенствами:

$$x_0 + n_x s = n'_x s', \quad y_0 + n_y s = n'_y s', \quad z_0 + n_z s = n'_z s'. \quad (4)$$

Здесь  $s$  – расстояние от начального положения молекулы до точки пересечения с перпендикуляром к траектории, восстановленным из начала координат;  $s'$  – расстояние от начала координат до указанной точки пересечения прямых.

К этим соотношениям необходимо добавить условие ортогональности единичных векторов, определяющих направления траектории и упомянутого выше перпендикуляра:

$$n_x n'_x + n_y n'_y + n_z n'_z = 0. \quad (5)$$

Из (4) и (5) находим

$$\frac{n_x (x_0 + n_x s)}{s'} + \frac{n_y (y_0 + n_y s)}{s'} + \frac{n_z (z_0 + n_z s)}{s'} = 0, \quad s' \neq 0. \quad (6)$$

Отсюда значение параметра  $s$ , фиксирующего положение молекулы на траектории, найдется следующим образом:

$$s = -(x_0 n_x + y_0 n_y + z_0 n_z). \quad (7)$$

Зная  $s$ , определяем координаты пересечения траектории с перпендикуляром, проведенным к ней из начала координат:

$$x' = x_0 + n_x s, \quad y' = y_0 + n_y s, \quad z' = z_0 + n_z s. \quad (8)$$

Таким образом, если  $s > 0$  (молекула движется на частицу) и

$$\rho = \sqrt{(x')^2 + (y')^2 + (z')^2} < r_p, \quad (9)$$

то молекула обязательно столкнется с наночастицей.

Очевидно, что количество молекул, находящихся в слое объемом  $V_\lambda$ , есть  $N_\lambda = V_\lambda N_L$ . Из этого количества молекул выбираем  $N$  молекул, удовлетворяющих условию (9). Тогда доля столкнувшихся с частицей молекул будет определяться выражением

$$\delta = \frac{N}{N_\lambda}. \quad (10)$$

Так, для сферических частиц получено [4]

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{1}{(1 + \text{Kn})^2}. \quad (11)$$

В этом случае коэффициент сопротивления определяется выражением

$$\gamma = \pi v_T \left( \frac{4}{3} \lambda \right)^2 \left[ 1 + \frac{1}{1 + \text{Kn}} + \frac{1}{(1 + \text{Kn})^2} \right] \frac{m N_L}{\text{Kn}^2}, \quad \text{Kn} \in [10, 100]. \quad (12)$$

**Нанотрубка ( $\lambda$ -цилиндр).** Распределив равновероятно молекулы газа по объему параллелепипеда, выделяем  $\lambda$ -цилиндром частицы, влияющие на статистику соударений (см. рис. 3). Движение молекул внутри  $\lambda$ -цилиндра описываем с помощью прямолинейных траекторий, а соударения определяем как пересечение траекторий с эффективной поверхностью частицы.

Уравнение траектории молекулы записывается в форме (3):

$$x = 0, \quad y = 0, \quad z = z - \text{уравнение оси трубки};$$

$$x = n'_x s', \quad y = n'_y s', \quad z = i \text{dem} - \text{уравнение перпендикуляра к траектории и оси.}$$

При этом  $n'_z = 0$  и  $(n'_x)^2 + (n'_y)^2 = 0$ .

Условие пересечения перпендикуляра и траектории имеет следующий вид:

$$x_0 + n_x s = n'_x s', \quad y_0 + n_y s = n'_y s', \quad z_0 + n_z s = z.$$

Условие ортогональности траектории и перпендикуляра

$$n_x n'_x + n_y n'_y = 0.$$

Реализация условия ортогональности:

$$\frac{n_x(x_0 + n_x s)}{s'} + \frac{n_y(y_0 + n_y s)}{s'} = 0.$$

Тогда

$$s = -\frac{x_0 n_x + y_0 n_y}{n_x^2 + n_y^2}. \quad (13)$$

Следовательно, координаты пересечения траектории с перпендикуляром следующие:

$$x' = x_0 + n_x s, \quad y' = y_0 + n_y s, \quad z' = z_0 + n_z s.$$

Если

$$0 < s < \lambda, \quad 0 < z < L, \quad \rho = \sqrt{(x')^2 + (y')^2} < r_p, \quad (14)$$

то происходит соударение молекулы с нанотрубкой.

Как показали статистические расчеты, вероятность соударения молекул с поверхностью нанотрубок определяется соотношением

$$\delta = \frac{2}{3} \frac{1}{(5 + \text{Kn})}. \quad (15)$$

С учетом того, что в этом случае  $V_\lambda = \pi(\lambda^2 + 2\lambda r_p)L$ , величина коэффициента сопротивления трубок определяется выражением

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi L \lambda V_T m N_L \frac{(\text{Kn} + 2)}{\text{Kn}(\text{Kn} + 5)}, \quad \text{Kn} \in [10, 100], \quad (16)$$

где  $L$  – длина нанотрубки.

Графеновая пластинка ( $\lambda$ -параллелепипед). Задача заключается в нахождении пересечений прямолинейных траекторий молекул, заключенных в  $\lambda$ -параллелепипеде, с его центральным сечением (графеновой пластинкой).

Рассмотрим уравнение траектории молекулы в координатной форме (3).

Пусть пластина находится в плоскости  $z = 0$ , а начало координат расположено в ее центре масс. Рассмотрим  $\lambda$ -параллелепипед, расположенный в области  $z > 0$ , то есть будем исследовать лишь одностороннее воздействие молекул на пластинку. Тогда каждая из начальных  $z$ -координат молекул будет положительной ( $z_0 > 0$ ). Если молекула столкнется с пластинкой, то ее конечная  $z$ -координата обязательно должна быть отрицательной либо нулевой:

$$z_k = z_0 + n_z \lambda \leq 0, \quad (17)$$

где  $\lambda$  – длина свободного пробега молекулы. Это условие и используется для подсчета количества ударов молекул о частицу (графеновую пластинку).

Для графеновых пластинок расчетами получено

$$\delta = \delta_0 = \text{const}. \quad (18)$$

Причем эта величина оказалась не зависящей от макроразмеров графеновой пластинки. Тогда с учетом того, что  $V_\lambda = 2ab\lambda$ , найдем из (2) величину  $\gamma$ :

$$\gamma = 2abmV_T N_L \delta_0. \quad (19)$$

Здесь  $a, b$  – геометрические размеры графеновой пластинки.

### Результаты расчетов

Как показали вычисления, в случае сферической фуллереновой частицы (сферический  $\lambda$ -слой) доля столкнувшихся с ней молекул  $\delta$  оказалась пропорциональной отношению площади центрального сечения частицы к площади большого сечения  $\lambda$ -сферы, с коэффициентом пропорционально-

сти  $4/3$ . В результате для величины  $\delta$  имеем выражение (11). На рис. 3 эта зависимость показана сплошной кривой.

В случае нанотрубки  $\delta$  пропорционально отношению диаметра частицы к диаметру  $\lambda$ -цилиндра, не зависит от ее длины и определяется выражением (15). На рис. 4 данное распределение показано сплошной кривой.

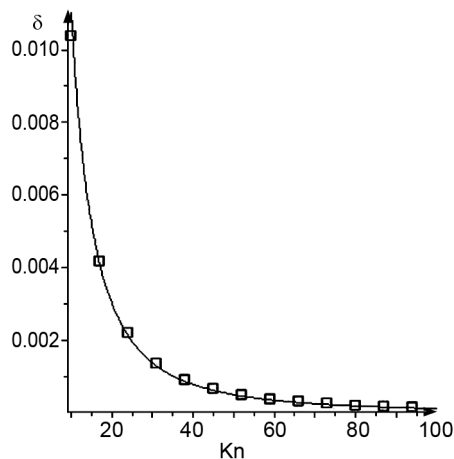


Рис. 3. Доля столкнувшихся с фуллереновой частицей молекул. Символы – расчет по описанной технологии, сплошная линия – распределение (11)

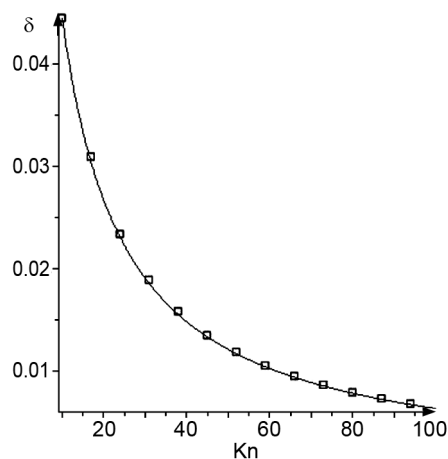


Рис. 4. Доля столкнувшихся с нанотрубкой молекул. Символы – статистический расчет, сплошная линия – аппроксимационная формула (15)

В случае графеновой пластинки величина  $\delta$  не зависит от геометрических параметров пластинки и определяется значением

$$\delta = \delta_0 = 0,257. \quad (20)$$

Таким образом, доля молекул, столкнувшихся с графеновой пластинкой, составляет величину, не многим большую одной четверти.

Заметим, что вместо  $\lambda$ -слоя можно рассматривать  $l$ -слой, для которого  $l = k\lambda$ ,  $k \in [1; 0,9; \dots; 0,2]$ . При этом необходимо рассматривать процессы на интервале времени  $\tau = l/v_T$ . На рис. 5 приведены результаты расчетов доли молекул, столкнувшихся со сферической наночастицей, для случаев  $k = 0,4; 0,3$  и  $0,2$ . Последний пример не дает характерного распределения, поскольку в этом случае находящееся в  $l$ -слое количество молекул не обеспечивает полноценной статистики.

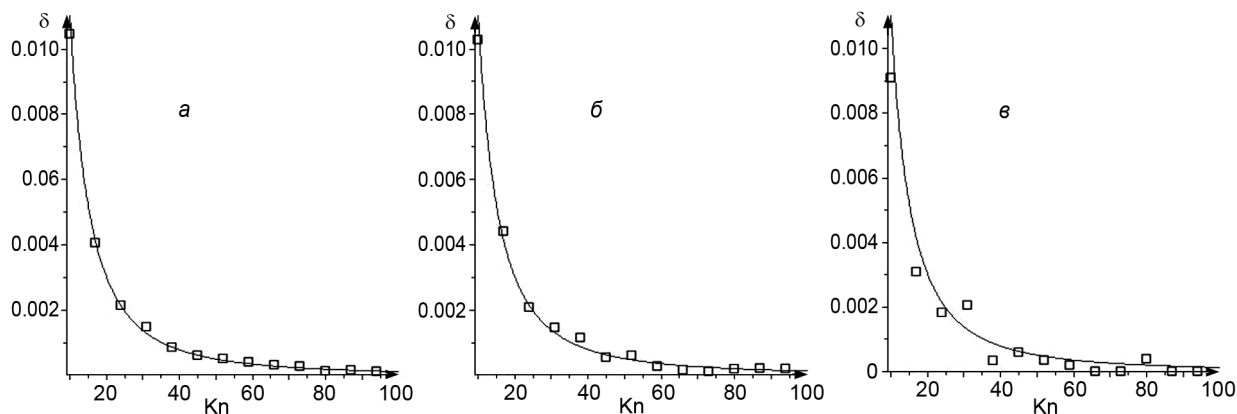


Рис. 5. Доля молекул, находящихся в  $l$ -слое и столкнувшихся со сферической частицей:  $a - k = 0,4; б - k = 0,3; в - k = 0,2$

### Заключение

Решены три фундаментальные задачи молекулярной статистики моноскоростной модели идеального газа, отличающиеся типом симметрии  $\lambda$ -слоя. В результате найдено сопротивление движению сферических фуллереновых частиц, нанотрубок и графеновых пластинок. Полученные данные для сферических частиц обеспечили надежное согласие с экспериментальными результатами по сопротивлению для ультрадисперсных частиц (данные Каннингема – Милликена – Дэвиса). Для нанотрубок и графеновых пластинок установлена независимость доли молекул, столкнувшихся с частицами, от размеров наночастиц (длины нанотрубки, длины и ширины графеновой пластинки и т.п.). Таким образом, с уменьшением ограничивающей  $\lambda$ -слоем полной гауссовой кривизны поверхности ослабевает зависимость  $\delta = \delta(\text{Kn})$ , а при равном нулю значении этого параметра она исчезает совсем (случай графеновых пластинок).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ньютон И. Математические начала натуральной философии : пер. с лат. – М.: Наука, 1989. – 688 с.
2. Максвелл Дж. К. Материя и движение. – М.; Ижевск: РХД, 2001. – 280 с.
3. Потеекаев А. И., Бубенчиков М. А. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 2. – С. 37–42.
4. Потеекаев А. И., Бубенчиков А. М., Бубенчиков М. А. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 12. – С. 42–50.
5. Антипов В. Б., Бубенчиков М. А., Медведев Ю. В. и др. // Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности: сб. трудов XII Междунар. науч.-практич. конф. – Кемерово, 2010. – С. 103–105.

\*\*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия Поступила в редакцию 10.09.12.

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