

**ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 531.351

*М.А. БУБЕНЧИКОВ\**, *А.И. ПОТЕКАЕВ\*\**, *А.М. БУБЕНЧИКОВ\****ТЕРМОФОРЕЗ УЛЬТРАМЕЛКИХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ**

Показано, что для расчета термофореза ультрамелких и наноразмерных частиц может быть использована модель идеального газа в моноскоростном приближении Р. Клаузиуса. Использование классического подхода позволяет определить скорость частиц и силу воздействия со стороны газовой фазы в случае наличия в ней градиента температуры. Получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** наночастица, идеальный газ, моноскоростное приближение, схема скомпенсированных воздействий, баланс количества движения, скорость и сила термофореза.

**Введение**

Процессы переноса ультрамелких и наночастиц в газовых потоках в градиентном поле температур, например в каналах (реакторах), рассматриваются на протяжении последнего столетия, но особенно активно в последнее время [1–6]. В то же время публикаций о движении частиц в неизотермических газовых потоках существенно меньше, хотя интерес к этой задаче велик. Несомненно, это связано со сложностью теоретического исследования движения частиц в температурно-неоднородной среде. Практический интерес связан с возможностью управления движением и осаждением частиц [4, 5] за счет изменения температуры стенки реактора.

Термофорезу ультрамелких и наноразмерных частиц посвящено значительное количество работ, например [6–11]. В настоящем исследовании используется подход, изложенный в [12, 13], с помощью которого определяется скорость термофоретического перемещения частицы в градиентном поле температур, а также сила термофоретического давления на перемещающуюся пробную частицу, которая в равновесном режиме сбалансирована силой сопротивления частицы. По своей сути подход строится аналогично методам молекулярной динамики. Создание современных суперкомпьютеров сделало возможным возвращение к прямым методам молекулярной динамики [14], основывающимся на решении  $3N$  уравнений, описывающих движение  $N$  частиц. Эти методы принципиально отличаются от методов статистического подхода [15], сводящегося к построению кинетического уравнения для ансамбля частиц и нахождению функции распределения. 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. Еще одним существенным упрощением является приближение прямых траекторий при моделировании процессов в газовой среде [12, 13], которое позволяет отказаться от интегрирования уравнений движения для каждой отдельной молекулы и использовать саму траекторию как объект статистической модели.

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

**Скорость термофореза частиц**

В настоящем исследовании используем новые представления [12–14], с помощью которых предложен новый подход к изучению движения малых (в том числе наноразмерных) частиц. Подход опирается на базовые основы молекулярно-кинетической теории газов, статистической физики и классической механики. Как и в случае определения силы сопротивления движению наночастиц [13, 14], при расчете скорости термофореза достаточно рассмотреть процессы обмена импульсом между частицей и окружающими наночастицу молекулами, находящимися в слое толщиной  $\lambda$  (равной длине свободного пробега молекул, определенной по локальной температуре среды и давлению газа). В дальнейшем будем его называть  $\lambda$ -слоем.

Пусть в одном из выделенных направлений в идеальном газе реализуется изменение температуры. На длине свободного пробега молекул  $\lambda$  эти изменения невелики, однако они полностью определяют процессы термофоретического движения частиц. Поместим наночастицу на границу двух температурных слоев (рис. 1) и определим скорость перемещения частицы под действием силы термофореза. При модельном рассмотрении заселяем  $\lambda$ -слой молекулами газа, добиваясь при этом их статистически однородного распределения. Обозначим среднюю скорость теплового движения молекул идеального газа как  $v$ . Примем, что чем дальше от центра частицы находится молекула, тем больше ее скорость будет отличаться от скорости центра частицы, причем функциональная зависимость  $v = v(T)$  будет описываться линейным законом изменения температуры в  $\lambda$ -окрестности наночастицы.

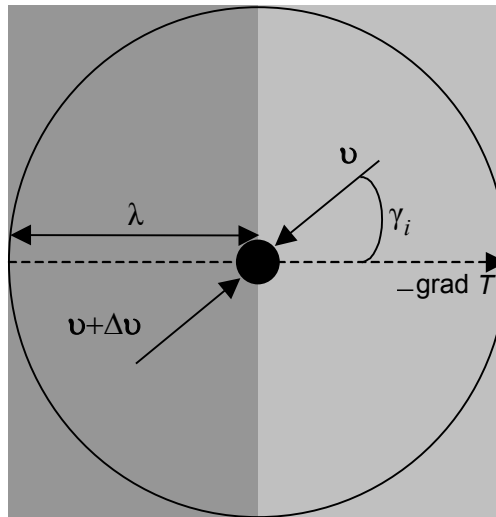


Рис. 1.  $\lambda$ -сфера с контрпарой и наночастицей на границе раздела двух элементарных изотермических слоев

Для двухатомного идеального газа, например, имеем

$$\frac{5}{2}kT = \frac{mv^2(T)}{2}, \quad (1)$$

где  $T$  – локальная температура;  $k$  – постоянная Больцмана;  $m$  – масса молекулы.

Отсюда

$$v(T) = \sqrt{\frac{5kT}{m}}. \quad (2)$$

Пусть вектор  $\text{grad } T$  направлен по оси  $0z$ . Возьмем производную по  $z$ -координате от обеих частей (2):

$$\frac{dv}{dz} = \frac{dv}{dT} \frac{dT}{dz} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5k}{mT}} \frac{dT}{dz}. \quad (3)$$

Естественно принять, что в окрестности ультрадисперсной или наночастицы характер изменения температуры является линейным:

$$\frac{dT}{dz} = q = \text{const}. \quad (4)$$

Заменим левую часть (3) конечными разностями, отвечающими изменению скорости при переходе от одного изотермического слоя к другому. Таким образом, при  $\Delta z \approx \lambda$  вместо (3) приближенно можем записать

$$\Delta v \approx \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{5k}{mT}} q. \quad (5)$$

При определении воздействия молекул на частицу применим схему скомпенсированных воздействий [10]. Для этого всю совокупность находящихся в  $\lambda$ -слое молекул разбиваем на контрперемещающиеся пары. Это позволит существенно упростить расчеты обмена импульсами между

частицей и молекулами, при этом среднестатистический результат сохраняется. Заметим, что в модели распределение по скоростям в максвелловском понимании отсутствует, по своей сути используемая модель является моноскоростной. Так как на пути, меньшем  $\lambda$ , столкновения молекул отсутствуют, то естественно полагать, что в каждом из двух выделенных температурных слоев (рис. 1) температура постоянна (изотермические слои). Следовательно, и одинакова скорость теплового движения, например  $v(T) + \Delta v$  и  $v(T)$  соответственно.

Рассмотрим элементарный акт взаимодействия, в котором участвуют частица и контрперемещающаяся пара молекул (см. рис. 1). Пусть частица находится на границе раздела двух смежных  $\lambda$ -слоев, как показано на рис. 1. Если предположить, что реализуется регулярный характер отражения молекул, то окончательный результат будет простой суммой актов взаимодействия контрпар с частицей.

Поскольку состояние среды, в которой рассматривается термофорез, не является равновесным, то после актов взаимодействия молекул  $\lambda$ -слоев с частицей мы должны возобновить исходную статистическую ситуацию, обеспечив тем самым сохранение слоистого распределения температуры, а следовательно, и существование ее градиента в пространстве.

Рассмотрим элементарный акт фронтального взаимодействия наночастицы с контрперемещающейся парой молекул (рис. 2). Пусть происходит идеально упругий удар контрпары о движущуюся частицу в поле градиента температуры. В верхней части рисунка показаны проекции на ось  $Oz$  скоростей молекул контрпары до момента встречи с частицей, перемещающейся со средней скоростью теплового движения  $v$ , а в нижней части рисунка – проекции скоростей после упругого и регулярного отражения от частицы. На рисунке также показано, что частица движется слева направо, причем движение осуществляется в поле градиента температуры, поэтому проекции скоростей молекул слева от частицы должны быть больше проекции скоростей молекул справа от частицы на величину  $\Delta v_z$ .

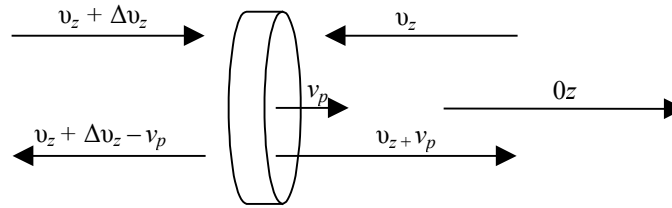


Рис. 2. Контактное упругое взаимодействие контрпары с перемещающейся частицей

Баланс количества движения (импульса) в лабораторной системе отсчета для случая регулярного отражения имеет вид

$$mv_z + m\Delta v_z - mv_z + Mv_p = Mv'_p + m(v_z + v_p) - m(v_z + \Delta v_z - v_p). \quad (6)$$

Откуда

$$M\Delta v_p = M(v'_p - v_p) = 2m\Delta v_z - 2mv_p. \quad (7)$$

Здесь  $m$ ,  $M$  – масса молекулы и частицы;  $v_p$ ,  $v'_p$  – скорость частицы до и после удара контрпары,

$$\Delta v_z = \Delta v \cos \gamma_i. \quad (8)$$

Так как естественно полагать, что движение частицы близко к равномерному (в режиме равенства сил термофореза и сопротивления)  $v_p = \text{const}$ , то левая часть выражения (7) должна равняться нулю. Проводя суммирование выражений (7) по всем контрпарам, получим

$$nm \frac{dv}{dT} \sigma - nmv_p = 0, \quad (9)$$

где  $n$  – число ударившихся о наночастицу молекул, а величина  $\sigma$  есть среднеарифметическое значение модулей косинусов углов наклона векторов направления движения контрпар и определяется выражением

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} \cos \gamma_i}{n/2} = \frac{\sum_{i=1}^n |\cos \gamma_i|}{n}. \quad (10)$$

Из соотношения (9) находим скорость перемещения частиц, т.е. скорость термофореза

$$v_p = \sigma \frac{d\nu}{dT}. \quad (11)$$

Подставляя величину  $\frac{d\nu}{dT}$  из (3) в (11), получаем

$$v_p = \frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{5k}{mT}} \frac{dT}{dz}. \quad (12)$$

Несложно видеть, что скорость частицы, т.е. скорость термофореза, не зависит от размеров частицы, числа ударов молекул (при условии, что их достаточно, чтобы обеспечить статистику в отношении определения  $\sigma$ ). Скорость слабо зависит от массы молекул, однако существенно зависимость от величины градиента температуры, что соответствует пределу Л. Валдмана [17], и значения геометрического параметра  $\sigma$ .

Напомним, что рассматривался двухатомный газ, у которого 5 степеней свободы (цифра 5 в подкоренном выражении как раз и свидетельствует об этом). В случае одноатомных или более сложных молекул число степеней свободы будет, естественно, другим.

Отметим, что рассмотрены частицы с диапазоном по числам Кнудсена  $Kn = \frac{\lambda}{r_p} \in [10, 100]$ , ко-

торые соответствуют именно наночастицам.

Таким образом, скорость термофореза не зависит ни от размеров частицы, ни от числа ударов молекул, а определяется лишь количеством атомов в молекуле газа, величиной градиента температуры и значением геометрического параметра  $\sigma$ .

В [8] приведено выражение для скорости частиц, обусловленной термофорезом:

$$v_p = f \frac{\nu}{T} q, \quad (13)$$

где  $f$  – безразмерный коэффициент, зависящий от числа Кнудсена и изменяющийся в диапазоне 0,05–1,56;  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости газа.

Сопоставляя (12) и (13), находим

$$f = \frac{\sigma}{2\nu} \sqrt{\frac{5kT}{m}}. \quad (14)$$

Полагая  $\sigma = 0,5$  (среднее арифметическое предельных значений модуля косинуса), получаем  $f = 0,68$ , что очень хорошо соответствует данным измерений (рис. 3).

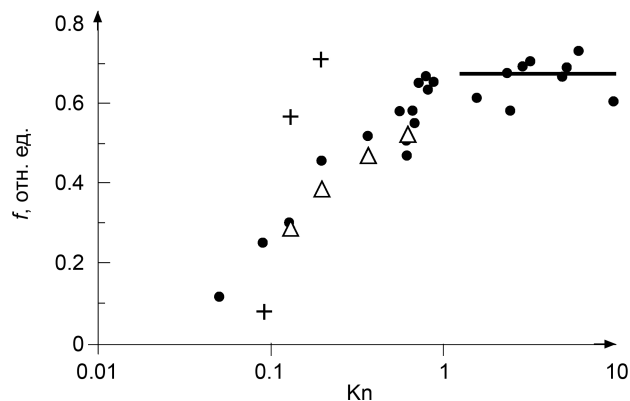


Рис. 3. Зависимость безразмерной скорости термофореза от числа Кнудсена: экспериментальные результаты: ● – [13], ▲ – [14], + – [15]; результаты расчетов: — – по предложенным представлениям

### Сила термофореза

Сила термофореза может быть найдена из условия равномерности движения частицы (в режиме равенства сил термофореза и сопротивления)

$$F_{\text{тф}} = \gamma v_p, \quad (15)$$

где  $v_p$  определена из (12), а коэффициент сопротивления  $\gamma$  – в [13]:

$$\gamma = \pi \nu \left( \frac{4}{3} \lambda \right)^2 \left[ 1 + \frac{1}{1 + \text{Kn}} + \frac{1}{(1 + \text{Kn})^2} \right] \frac{m N_L}{\text{Kn}^2}, \quad \text{Kn} \in [10, 100]. \quad (16)$$

Здесь  $\nu$  – средняя скорость теплового движения молекул;  $\lambda$  – длина свободного пробега молекул;  $\text{Kn}$  – число Кнудсена;  $N_L$  – число Лошмидта, отвечающее нормальным условиям;  $m$  – масса молекулы.

### Заключение

Получено, что скорость движения частицы (ультразмерной или наночастицы), т.е. скорость термофореза, не зависит от размеров частицы, числа ударов молекул (при условии, что их достаточно, чтобы обеспечить статистику в отношении определения  $\sigma$ ) и слабо зависит от массы молекул, однако существенно зависит от величины градиента температуры и значения геометрического параметра  $\sigma$ .

Таким образом, скорость термофореза не зависит ни от размеров частицы, ни от числа ударов молекул, а определяется лишь количеством атомов в молекуле газа, величиной градиента температуры и значением геометрического параметра  $\sigma$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бринь А.А., Фисенко С.П., Шнип А.И. // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – Вып. 9. – С. 41–45.
2. Fisenko S.P. and Shnip A.I. Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures / eds. by V.E. Gaponenko, V.S. Gurin. – Singapore: World Scientific, 2003. – P. 291–293.
3. Фисенко С.П. // ИФЖ. – 2010. – Т. 83. – № 1. – С. 11–14.
4. Башкиров А.Г. // ТМФ. – 1981. – Т. 49. – № 1. – С. 149–144.
5. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. // ЖТФ. – 2010. – Т. 80. – Вып. 8. – С. 49–52.
6. Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. // ЖТФ. – 2012. – Т. 82. – Вып. 3. – С. 23–29.
7. Горбис З.Р., Спокойный Ф.Е. // Теплофизика высоких температур. – 1977. – Т. 15. – № 2. – С. 399–408.
8. Вальциферов Ю.В., Мурадян С.М. // Теплофизика высоких температур. – 1984. – Т. 22. – № 6. – С. 1152–1157.
9. Баканов С.П. // УФН. – 1992. – Т. 162. – № 9. – С. 133–152.
10. Редчиц В.П., Яламов Ю.И. // Вестник Московского государственного областного университета. Сер. Физика – математика. – 2008. – № 1. – С. 3–8.
11. Баканов С.П. // Прикладная математика и механика. – 2005. – Т. 69. – № 5. – С. 855–860.
12. Talbot L., Cheng R.K., Schefer R.W., and Willis D.R. // J. Fluid Mech. – 1980. – V. 101. – No. 4.
13. Потекаев А.И., Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 12. – С. 54–61.
14. Чернова Е.А., Турецкий А.Е., Липатов Г.Н., Копыт Н.Х. // Физика аэродисперсных систем: межведомст. сб. – Одесса: Одесский национальный ун-т им. И.И. Мечникова, 2009. – С. 149–157.
15. Prodi F. and Santacihara G. // J. Aerosol Sci. – 1979. – V. 10. – № 4. – P. 421–425.
16. Сторожилова А.И., Щербина Г.И. // ДАН СССР. – 1974. – Т. 217. – № 2. – С. 386–389.
17. Waldmann L. // Rarefied Gas Dynamics / ed. L. Talbot. – N.Y.: Academic Press, 1961. – 323 p.

\*\*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия Поступила в редакцию 11.05.13.

\*\*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