

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА НАНОЖИДКОСТЕЙ

В. Я. Рудяк<sup>1,2</sup>, А. А. Белкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Baker Atlas Russian Scientific Center

<sup>2</sup>Новосибирский Государственный Архитектурно-Строительный Университет (Сибстрин)

valery.rudyak@mail.ru, a\_belkin@ngs.ru

PACS 05.60.Cd, 44.35.+c, 47.11.Mn, 47.61.-k, 66.20.Cy

В статье обсуждаются механизмы процессов переноса в наножидкостях и результаты исследований свойств этих процессов и коэффициентов переноса. Характерные особенности наножидкостей анализируются с точки зрения влияния наночастиц на релаксационные процессы в дисперсной системе и взаимодействия наночастиц с несущей средой. Особое внимание уделено результатам моделирования диффузии, вязкости и теплопроводности методом молекулярной динамики.

**Ключевые слова:** наножидкости, теплопроводность, диффузия, вязкость, молекулярная динамика.

### 1. Введение

Наножидкости представляют собой двухфазную систему, состоящую из несущей среды (жидкости или газа) и наночастиц. Наночастицы — это частицы с характерными размерами от 1 до 100 нм, они в общем случае могут быть твердыми, жидкими или газообразными. Типичными несущими жидкостями является вода, органические жидкости (этиленгликоль, масло, биологические жидкости), полимерные растворы. В качестве твердых наночастиц обычно выступают частицы химически устойчивых металлов и их оксидов. Самой маленькой наночастицей можно считать фуллерен, диаметр которого около 1 нм. Промежуточное положение занимают вирусы, их размеры порядка десятков нанометров. С другой стороны, широко исследуются и наножидкости, построенные на основе углеродных нанотрубок. Особенность последних состоит в том, что их диаметр колеблется от одного до нескольких нанометров, зато длина может достигать десятков, сотен и даже тысяч микрон. Подобные жидкости существенно отличаются от обычных наножидкостей и напоминают полимерные жидкости, по крайней мере структурно.

Классифицировать наножидкости, как и дисперсные жидкости вообще, следует по нескольким признакам [1]. Первым является агрегатное состояние, здесь можно выделить газогазовзвеси (газ + твердые наночастицы), нанозоли (газ + жидкие наночастицы), наносуспензии (жидкость + твердые наночастицы), наноэмульсии (жидкость + жидкие наночастицы) и жидкости с нанопузырьками. Вторым — объемная концентрация наночастиц  $\phi$ , наножидкости дифференцируются на разреженные, в которых  $\phi \leq 10^{-3}$ , умеренно разреженные, где  $10^{-3} \leq \phi \leq 10^{-1}$ , и плотные, где  $10^{-1} < \phi \leq 6 \cdot 10^{-1}$ . В случае, если объемные концентрации оказываются еще выше, мы имеем дело с нанопорошками. Наконец, поскольку размеры наночастиц могут различаться более чем на порядок, наножидкости следует классифицировать также по соотношению внутренних структурных элементов среды: размерам наночастиц, молекул, длине свободного пробега молекул. Это особенно важно для газогазовзвесей, где разреженность несущей среды может заметно меняться. В результате длина свободного пробега молекул несущего газа  $l$  может быть как больше

радиуса частицы  $R$ , так и меньше. Иногда в качестве характерного структурного элемента среды может выступать и характерный масштаб системы, в которой изучается наножидкость. Например, при ее течении в канале с характерным размером  $h$  следует учитывать соотношение  $R/h$ . При  $R/h \ll 1$  такая наножидкость может описываться как сплошная среда, если только  $h$  не слишком мало, в ином случае необходимо использовать смешанное кинетико-гидродинамическое описание [2].

Термин наножидкость появился сравнительно недавно, хотя коллоидная химия уже несколько последних десятилетий интенсивно изучает коллоидные растворы, к которым могут быть отнесены и наножидкости. В коллоидной химии, однако, основной интерес был связан с изучением различных поверхностных явлений. Кроме того, здесь практически не изучались собственно наножидкости, т. е. жидкости, дисперсным компонентом в которых являются только наночастицы. Исследование физики наножидкостей и их свойств переноса началось сравнительно недавно. Оно было инициировано использованием нанодисперсных систем в различных приложениях. Специфические малые размеры наночастиц определяют их весьма особые свойства. Наножидкости характеризуются и особыми свойствами переноса, в отличие от крупных дисперсных частиц наночастицы практически не седиментируют, они не подвергают эрозии каналы, по которым движутся. По этим и некоторым другим причинам наножидкости уже с успехом используются

- в химических процессах, включая катализ;
- 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, наносенсоров и наноактюаторов;
- при создании систем распознавания загрязнений различного типа;
- при создании систем очистки воздуха и воды;
- при создании новых смазочных материалов;
- при создании новых лаков и красок.

Этот перечень можно продолжить, однако во всех случаях ключевую роль играют процессы переноса в наножидкостях и характер их течений. Наряду с прикладным аспектом изучение процессов переноса в наножидкостях имеет и важную фундаментальную составляющую, поскольку до сих пор часто отсутствует даже качественное их понимание, не говоря уже о построении последовательной физической теории. Вместе с тем систематическое использование наножидкостей станет возможным лишь в том случае, если можно будет заранее предсказывать их свойства. Это в свою очередь требует понимания механизмов переноса в наножидкостях. Несмотря на немалый накопленный фактический материал, как экспериментальный, так и теоретический, здесь все еще отсутствуют систематические данные, а результаты экспериментов часто противоречивы. Связано это в том числе и с объективными причинами, осложняющими проведение соответствующих экспериментов. В частности, пока не удастся точно контролировать размеры и однородность распределения наночастиц, создавать монодисперсные наножидкости, добавление наночастиц может приводить к изменению реологии жидкости. Становится невозможным определить, как будут меняться свойства переноса наножидкостей при варьировании того или иного параметра системы: материала наночастиц, их формы, размеров, объемной концентрации и т.п. Отсутствует и физическое понимание наблюдаемых эффектов. В таких условиях необходимо, с одной стороны, пытаться строить теорию процессов переноса из первых принципов, используя

в частности кинетическую теорию, а с другой, использовать метод молекулярной динамики (МД), имеющий предсказательную силу эксперимента и позволяющий реализовать «идеальный» эксперимент.

Кинетическую теорию, однако, можно строго построить лишь для так называемых разреженных наногазовзвесей, несущей средой в которых является не слишком плотный газ. Такая теория была развита в последнее десятилетие одним из авторов и его учениками и подтверждена экспериментально (см. [3] и цитированную там литературу). Для наножидкостей, несущим компонентом в которых является плотный газ или жидкость, строгую кинетическую теорию, описывающую перенос в рамках одночастичной функции распределения, построить вообще нельзя [3]. Здесь необходимо использовать общие методы неравновесной статистической механики. В [1], в частности, показано, что, как и для молекулярных систем, процессы переноса в наножидкостях описываются набором флуктуационно-диссипационных теорем. Однако явное вычисление коэффициентов переноса требует решения многочастичной задачи рассеяния, что возможно только методом МД. Обзор полученных в этом направлении результатов и является целью данной статьи. Здесь обсуждаются особенности диффузии наночастиц в жидкостях, вязкости и теплопроводности наножидкостей. Во всех случаях особое внимание уделено анализу механизмов процессов переноса, а их отличию от процессов переноса в обычных молекулярных системах и в крупнодисперсных жидкостях.

## 2. Механизмы процессов переноса в наножидкостях

Чтобы понять, как взаимодействия молекул и дисперсных частиц (или наночастиц) связаны с теми или иными процессами переноса, необходимо вспомнить, как определяются сами эти процессы. Процессы переноса — это процессы выравнивания тех или иных макроскопических характеристик системы (плотности, импульса, энергии). Поскольку любая система состоит из молекул, то локальные микрофлуктуации плотности, импульса и энергии в системе всегда имеют место. В равновесии величина этих флуктуаций обратно пропорциональна корню квадратному из числа частиц в системе ( $\sim N^{-1/2}$ ). Поэтому в равновесных макроскопических системах наблюдаемые флуктуации отсутствуют. В неравновесной системе существуют флуктуации наблюдаемых величин и на масштабах много больших молекулярных. Поэтому установление равновесия — это уничтожение таких крупномасштабных флуктуаций. Таким образом, процессы переноса суть процессы, приводящие к рассасыванию крупномасштабных флуктуаций тех или иных динамических характеристик системы. Само определение процессов переноса указывает на их связь с флуктуационными процессами, имеющими место в системе. Математически эта связь устанавливается так называемыми флуктуационно-диссипационными теоремами, определяющими соотношение между коэффициентом переноса  $\mu_i$  и соответствующей корреляционной функцией  $\chi_i$

$$\mu_i = \int_0^T \chi_i(t) dt, \quad (2.1)$$

где  $T$  — так называемое платовое значение времени — это время формирования коэффициента переноса, начиная с которого он не изменяется [4]. Именно это платовое значение коэффициента переноса и измеряется в реальном эксперименте. Как уже указывалось, эти соотношения могут быть получены из первых принципов методами неравновесной статистической механики (см., например, [1], где получен наиболее полный перечень этих теорем).

Таким образом, ключевую роль в изучении процессов переноса играют, входящие в соотношение (2.1) корреляционные функции. Именно их эволюция во времени и определяет коэффициенты переноса среды. Это указывает на связь теории переноса с теорией стохастических процессов. Само экспериментально наблюдаемое существование коэффициентов переноса указывает, во-первых, на конечность значения времени  $T$ , а во-вторых, на релаксационный характер корреляционных функций. Характер этой релаксации и определяет механизмы процессов переноса, анализу которых посвящен данный раздел.

### 2.1. Разреженный и умеренно плотные газы

Процессы переноса в разреженных газах, как известно [3, 5], описываются системой уравнений Больцмана. Здесь и везде в дальнейшем, если только иное не оговорено особо, разреженным называется газ, в котором имеют место лишь парные соударения молекул. Процессы релаксации в таком газе связаны именно с парными соударениями молекул. Кинетический (т. е. связанный с индивидуальными соударениями молекул) механизм релаксации газа описывается экспоненциальным переходом исходного неравновесного состояния системы в локальное квазиравновесное. Экспоненциальный вид будут иметь и все корреляционные функции. В частности, такой вид имеет автокорреляционная функция скорости (АКФС) молекул,  $\chi_{vv}(t) = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$ , где угловые скобки означают усреднение по статистическому ансамблю:

$$\chi_{vv}(t) = \frac{3kT}{m} \exp\left(-\frac{kT}{D}t\right) = \frac{3kT}{m} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \quad (2.2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура среды,  $m$  — масса молекулы,  $\tau_r$  — время релаксации скорости молекул, которое порядка времени свободного пробега молекул, а  $D$  — коэффициент диффузии, определяемый по этой функции соотношением типа (2.1)

$$D = \frac{1}{3} \int_0^T dt \chi_{vv}. \quad (2.3)$$

В умеренно плотных газах характер релаксации практически не меняется. Все отличие состоит в том, что наряду с парными соударениями имеют место тройные столкновения молекул и особые последовательности коррелированных парных соударений [6]. АКФС скорости молекул, однако, снова будет иметь экспоненциальный вид (2.2) с соответствующим временем релаксации.

### 2.2. Плотные газы и жидкости

Процессы переноса в жидкостях оказываются более сложными, чем в разреженных газах. В разреженных газах основная энергия системы связана с кинетической энергией теплового движения молекул. В жидкостях же, где молекулы достаточно плотно упакованы, кинетическая энергия молекул оказывается порядка потенциальной энергии их взаимодействия. Поэтому кинетический механизм релаксации оказывается не единственным.

В разреженном газе имеют место лишь микрофлуктуации полей плотности, скорости и энергии системы, связанные с парными столкновениями молекул. Они образуются и одновременно разрушаются в процессе соударения молекул. Столкнувшиеся молекулы разлетаются и больше не взаимодействуют. В жидкости и в плотном газе это не так. Из-за высокой плотности среды наряду с короткоживущими корреляциями имеют место и долгоживущие. Следствием этого является степенная асимптотика автокорреляционной функции

скорости молекул жидкости  $\chi_{VV} \sim t^{-3/2}$  [1], впервые установленная методом МД [7]. Достаточно точные МД-расчеты для системы твердых сфер показали, что, начиная с некоторых времен  $t > \tau$ , этот степенной «хвост» хорошо описывается функцией [8]

$$\chi_{VV}(t) = \frac{3kT}{m} \left[ \exp(-t/\tau) + B (t - t_*)^{-\frac{3}{2}} \right], \quad (2.4)$$

параметры которой  $B$  и  $t_*$  зависят от плотности среды. Степенному убыванию корреляций соответствует не кинетический механизм релаксации, связанный с диффузионным рассасыванием корреляций.

Наличие второго члена в формуле (2.4) означает, в частности, что диффузия молекул жидкости не описывается классическим эйнштейновским законом, установленным для броуновских частиц,  $\langle R^2(t) \rangle = 6Dt$ , где  $\langle R^2(t) \rangle$  – среднеквадратичное расстояние, проходимое броуновской частицей. В жидкости  $\langle R^2(t) \rangle > \tau \rangle = 6Dt (1 - 4Bt^{-1/2})$ , т. е. имеет место суперпозиция обычной классической диффузии и субдиффузии [8, 9].

### 2.3. Броуновские частицы

Динамика броуновской частицы в жидкости описывается уравнением Ланжевена

$$M\dot{\mathbf{V}} = -\gamma_s \mathbf{V} + \mathbf{f}, \quad (2.5)$$

где  $M$  – масса броуновской частицы,  $\mathbf{f}$  – некоторая случайная сила, действующая на частицу и обусловленная ее индивидуальными соударениями с молекулами несущей среды,  $\mathbf{V}$  – скорость центра масс броуновской частицы,  $\gamma_s = 6\pi\eta R$  – коэффициент сопротивления Стокса, соответствующий силе сопротивления, действующей на сферическую частицу в несжимаемой жидкости с коэффициентом вязкости  $\eta$ . Нетрудно убедиться, что АКФС броуновской частицы равна [1]

$$\chi_{VV}(t) = \langle \mathbf{V}^2(t) \rangle e^{-t/\tau_B} = (3kT/M) e^{-t/\tau_B}, \quad (2.6)$$

где время релаксации скорости частицы определяется силой сопротивления Стокса

$$\tau_B = M/\gamma_s = M/6\pi\eta R. \quad (2.7)$$

Подставляя функцию (2.6) в формулу (2.3) и интегрируя полученное выражение, приходим к формуле Эйнштейна–Стокса для коэффициента диффузии броуновской частицы

$$D = kT/(6\pi\eta R). \quad (2.8)$$

Соотношение (2.9) исторически является первым примером флуктуационно-диссипационной теоремы.

Несмотря на то, что формулы (2.2) и (2.6) выглядят практически одинаково, они описывают разные механизмы релаксации. Для молекул газа имеет место кинетический механизм, обусловленный индивидуальными соударениями молекул. Релаксация броуновской частицы связана с коллективными эффектами. Из-за того, что масса такой частицы много больше массы молекулы частица практически не чувствует индивидуального соударения с молекулой. С другой стороны, за время взаимодействия одной молекулы с броуновской частицей, которое порядка  $\tau_{0B} \sim 10^{-10}$  с, происходит много таких соударений ( $10^8 \div 10^{10}$ ), и большое число молекул одновременно воздействует на частицу. Таким образом, наряду с кинетическим механизмом релаксации существует и коллективный, связанный с коррелированным поведением большого числа молекул. Именно коррелированное состояние молекул системы означает появление в ней крупномасштабных флуктуаций. Следовательно, релаксация скорости броуновской частицы обусловлена ее взаимодействием с флуктуациями, образующимися в несущей среде, и их последующей эволюцией.

#### 2.4. Разреженные и умеренно плотные наногазовзвеси

Динамика разреженных наногазовзвесей описывается системой уравнений Больцмана. Можно показать [2, 3, 5], что такое описание возможно, лишь при выполнении следующих условий

$$\varepsilon_f = n_f r^3 \ll \ll 1, \quad \varepsilon_p = n_p R^3 \ll 1, \quad n_f R^3 = \varepsilon_f (R/r)^3 \ll 1, \quad (2.9)$$

где  $n_f$ ,  $n_p$  — числовые концентрации молекул и наночастиц газозвеси соответственно,  $r$  и  $R$  — радиусы молекул и наночастиц. В этом случае имеет место единственный механизм процессов переноса наночастиц — кинетический. Релаксация наночастиц связана с их парными соударениями с молекулами несущего газа и между собой. Причем вклад в коэффициенты переноса соударений наночастиц друг с другом не велик. Действительно, в этом случае вириальный параметр псевдогаза наночастиц должен быть таким, что  $\varepsilon_p \ll n_p/n_g$ , а это означает, что реальные концентрации частиц достаточно малы и их столкновения маловероятны. АКФС поэтому, как и для молекул разреженного газа имеет экспоненциальный вид

$$\chi_{VV}(t) = \frac{3kT}{M} \exp\left(-\frac{kT}{D}t\right) = \frac{3kT}{M} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \quad (2.10)$$

где  $M$  — масса молекулы, а коэффициент диффузии наночастицы снова определяется соотношением (2.3).

Соотношения (2.9) выполняются, когда размеры дисперсных частиц достаточно малы, если только несущий газ не слишком разреженный. Таким образом, описание наногазовзвесей посредством уравнений Больцмана применимо только для ультрадисперсных систем. С увеличением размеров наночастиц (или, когда несущий газ становится умеренно разреженным) необходимо использовать более общие кинетические уравнения, содержащие интегралы трехчастичных соударений [2, 3, 10]. Последние зависят от коррелированных с наночастицей последовательностей парных соударений молекул. В случае, когда концентрация частиц возрастает (но все еще остается достаточно малой), на процессы переноса начинают оказывать влияние и взаимодействия наночастиц между собой. Однако их прямыми взаимодействиями все еще можно пренебречь. Основной вклад дают взаимодействия частиц через среду. Это специфический «обменный» механизм взаимодействия наночастиц посредством обмена молекулой [3]. Таким образом, в разреженных (в смысле выполнения первых двух условий (2.9)) наногазовзвесах все процессы переноса имеют кинетическую природу и обусловлены индивидуальными соударениями наночастиц с молекулами несущего газа.

#### 2.5. Наносуспензии

Наночастицы по размерам занимают промежуточное место между молекулами и броуновскими частицам. Самые мелкие наночастицы всего в два-три раза больше молекул. Поэтому они чувствуют индивидуальные соударения с молекулами несущей среды, и кинетический механизм релаксации для таких частиц должен быть типичен. С другой стороны, крупные наночастицы по своим размерам близки к броуновским частицам, и их взаимодействие с микрофлуктуациями несущей среды также будет оказывать влияние на процессы переноса. В достаточно плотной несущей среде вокруг наночастицы образуется облако молекул, скорости которых скоррелированы с ее скоростью. Именно на этой микрофлуктуации и происходит основная релаксация скорости наночастицы. Таким образом, имеется, по крайней мере, два различных механизма релаксации наночастицы, характеризующиеся собственными временами релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . АКФС наночастицы поэтому может

быть представлена в виде

$$\chi_{\text{VV}}(t) = \frac{3kT}{m} [a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)], \quad (2.11)$$

где параметры  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  зависят от соотношения размеров и масс наночастицы и молекулы несущей среды,  $a_1^+ a_2^- = 1$ . Именно такая структура автокорреляционная функция скорости наночастицы была установлена методом МД в работах [11, 12]. Позднее она была подтверждена в работе [13].

Вклад каждого механизма релаксации меняется с изменением отношения указанных размеров и масс, с увеличением размера наночастиц удельный вес первого слагаемого в (2.11) уменьшается, а второго растет. При уменьшении массы наночастиц время релаксации  $\tau_1$  приближается к времени свободного пробега наночастиц относительно молекул несущего газа. Напротив, с увеличением размера наночастиц и ее массы время  $\tau_2$  будет все ближе к времени релаксации броуновской частицы (2.7). Структура (2.11) характерна для АКФС даже достаточно малых наночастиц, так что образование вокруг наночастицы микрофлуктуаций и ее взаимодействие с ними является характерной чертой ее динамики.

Структура образующихся микрофлуктуаций плотности и импульса молекул несущей среды систематически изучена методом МД в наших работах [14, 15]. Возникающие вокруг наночастицы микрофлуктуации характеризуются, прежде всего, локальными изменениями концентрации молекул среды. На рис 2.1 в качестве примера показана нормированная на среднюю концентрацию радиальная функция распределения молекул несущей среды  $g_2(r'/r, \theta, t)$  вблизи наночастицы для фиксированного момента времени  $t = 2\tau$  после начала движения наночастицы. Здесь и далее молекулы и наночастицы моделировались системой твердых упругих сфер различного радиуса и массы. Используются следующие обозначения:  $r'$  — кратчайшее расстояние между поверхностями частицы и молекулы,  $\theta$  — угол между прямой, соединяющей их центры, и направлением скорости наночастицы,  $\tau$  — среднее время свободного пробега молекул. В начальный момент, когда наночастица выводится из равновесия, функция  $g_2(r'/r, \theta, t)$  изотропна, затем она становится анизотропной. Первый максимум во фронтальной области (при  $\theta \leq 40^\circ$ ) возрастает на 30–50 % по сравнению с равновесным значением и в 3 ÷ 5 раз превышает среднее значение концентрации. За частицей образуется область сильного разрежения. Таким образом, процесс релаксации скорости наночастицы в жидкости и плотном газе сопровождается увеличением плотности в области, куда частица движется.

Наряду с флуктуациями плотности среды важнейшую роль играют локальные флуктуации ее импульса, поскольку эффективность релаксации скорости наночастицы связана именно с импульсом микрофлуктуации. Значения корреляций средней скорости среды и частицы во фронтальной зоне максимальны в области наибольших значений концентрации. Поле скорости несущей среды вблизи наночастицы перестраивается. На рис. 2.2 приведен его фрагмент. Стрелки указывают направления средних скоростей молекул среды и их величину. Скорость наночастицы направлена вправо, дугой изображена часть ее границы. Вблизи поверхности частицы видна вихревая структура. Она имеет тороидальную форму и расположена в плоскости, проходящей через центр частицы и перпендикулярной направлению ее скорости. Время формирования структуры для указанных параметров системы — около десяти времен свободного пробега молекул. Диаметр сформированного вихря порядка размера наночастицы. Средняя скорость молекул среды, находящихся ниже центра вихря, направлена в сторону движения частицы. Именно здесь скорость среды максимальна. Образовавшаяся микрофлуктуация «подталкивает» частицу, замедляя тем самым процесс релаксации. Именно этим обусловлено появление второго участка релаксации с характерным временем  $\tau_2$ .

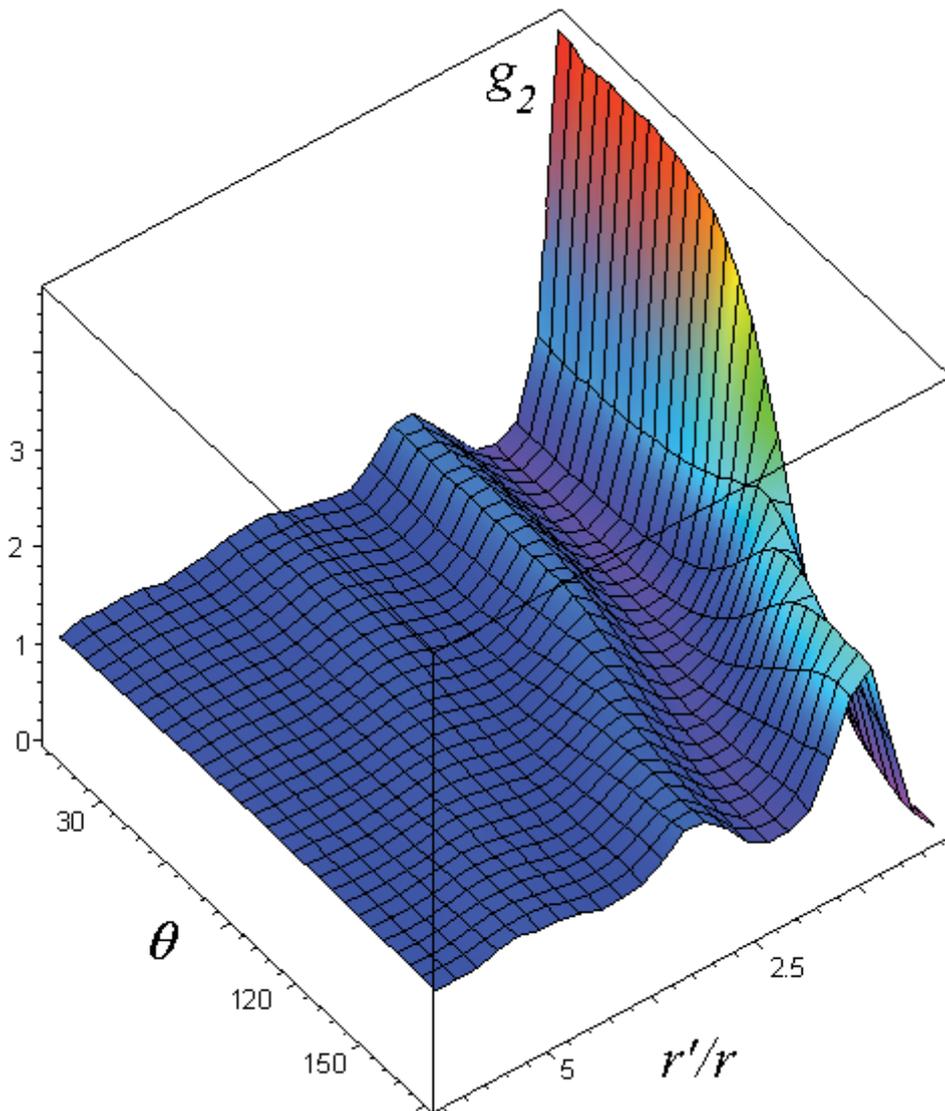


Рис. 2.1. Радиальная функция молекул несущей среды вблизи двигающейся наночастицы,  $M/m = 100$ ,  $R/r = 3$ ,  $\varepsilon_f = 0.088$

### 2.6. Сила, действующая на наночастицу

Сложный характер релаксации скорости наночастицы приводит к тому, что сила, действующая на нее со стороны несущей среды, оказывается нестационарной [16]. В качестве примера на рис. 2.3 приведены данные расчетов коэффициента сопротивления  $\mu(t) = \gamma(t)/6\pi\eta R$ , нормированного на коэффициент сопротивления Стокса, для наночастицы с радиусом  $R = 4r$  и массами  $M/m = 200$  (кривая 1), 100 (кривая 2), 50 (кривая 3) в жидкости. Метки соответствуют результатам моделирования, время измеряется в средних временах свободного пробега молекул. Релаксационная зона является достаточно протяженной и составляет около 30 времен свободного пробега молекул несущего газа. В начале этой зоны действующая на наночастицу сила сопротивления в 2 – 3 раза больше силы Стокса. С течением времени коэффициент сопротивления уменьшается и выходит на стационарное значение  $\mu_\infty$ , которое меньше  $\gamma_S$ . Значение  $\mu_\infty$  возрастает с увеличением массы наночастицы и для массивных частиц приближается к коэффициенту Стокса.

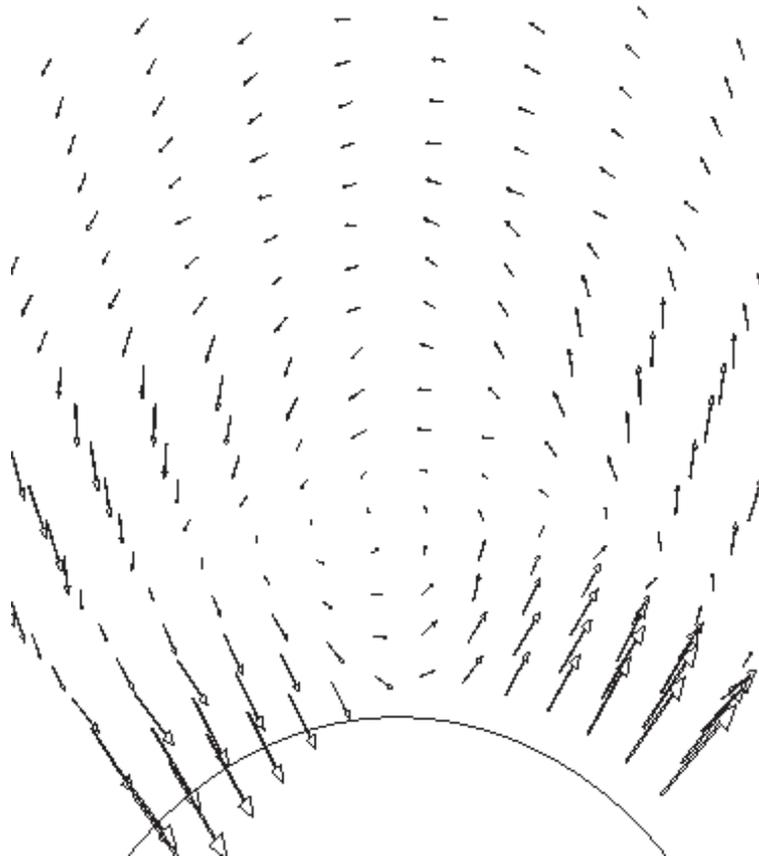


Рис. 2.2. Поле скорости несущей среды около движущейся наночастицы.  
 $M/m = 25$ ,  $R/r = 2$ ,  $\varepsilon_f = 0.088$

Релаксацию силы сопротивления удастся описать корреляцией, которая выглядит следующим образом

$$\tilde{\mu}(t) = \frac{M [a_1 \exp(-t/\tau_1)/\tau_1 + a_2 \exp(-t/\tau_2)/\tau_2]}{a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)},$$

ее параметры аналогичны параметрам функции (2.11). Этой корреляции соответствуют кривые на рис. 2.3.

### 3. Диффузия наночастиц

Диффузия наночастиц в газах изучается достаточно давно и здесь сегодня достигнуто понимание. Развитая в работах [3, 17–20] кинетическая теория позволила систематически исследовать диффузию наночастиц, следствия этой теории были затем подтверждены экспериментально [21–23]. Основной вывод, полученный в данных работах, состоит в том, что свойства переноса достаточно малых наночастиц индивидуализированы, как и у молекул. В то же время законы переноса крупных наночастиц близки к соответствующим законам для броуновских частиц.

Диффузия наночастиц в жидкостях плохо изучена экспериментально. Это отчасти связано с распространенным мнением, что диффузии наночастиц в жидкостях описывается законом Эйнштейна–Стокса (2.8), которое нередко утверждается и сегодня. Тем не менее, немногие существующие экспериментальные данные указывают на то, что этот закон здесь

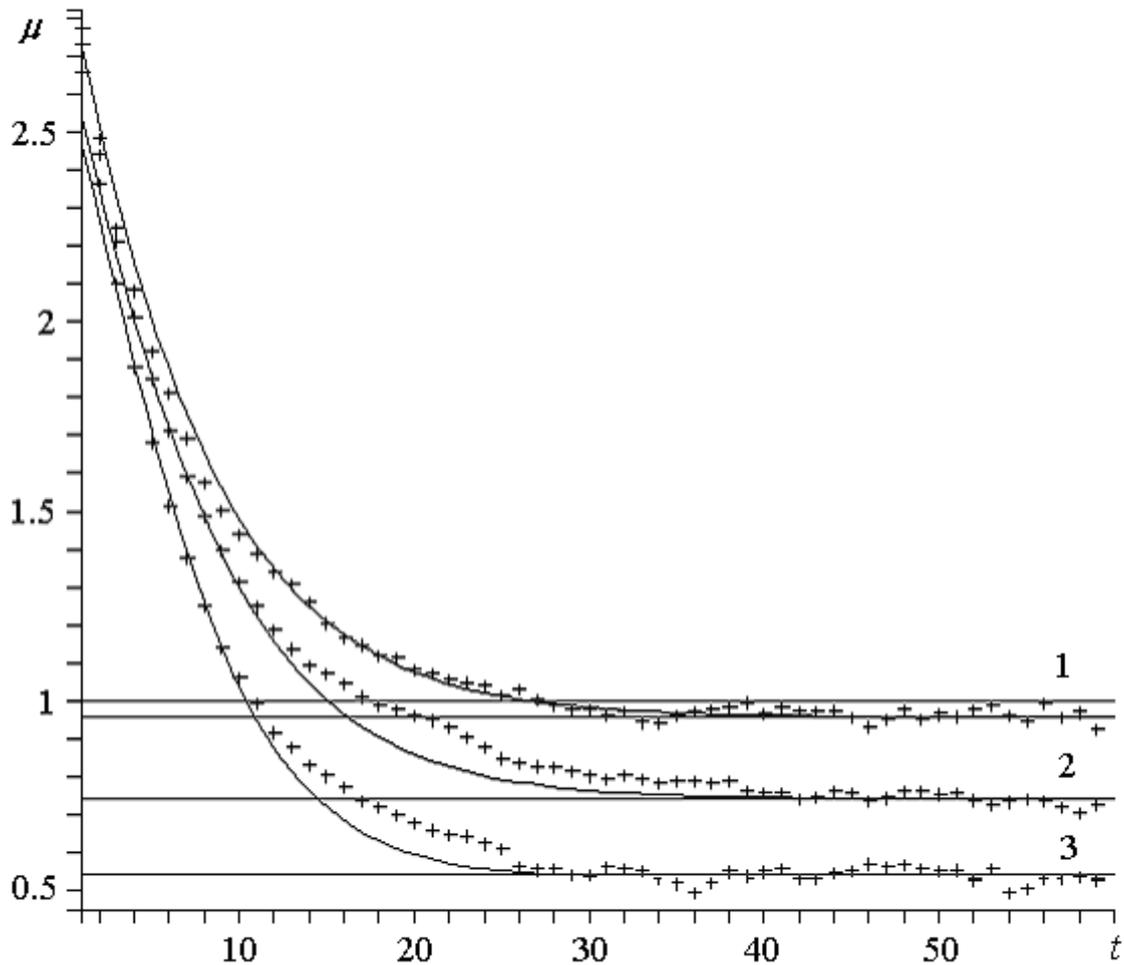


Рис. 2.3. Временная зависимость коэффициента силы сопротивления, действующей на наночастицу в жидкости

не выполняется [24–28]. Причину такого несоответствия пытаются объяснить необходимостью использования при описании действующей на наночастицу силы граничных условий скольжения [24, 25]. Это, конечно, недоразумение. Движение наночастиц в жидкости нельзя описывать гидродинамически вообще, поскольку в метрике несущей жидкости (сплошной среды) она является материальной точкой. Можно ли к точке поставить условие скольжения? На этом пути и не удалось получить внятного ответа относительно силы, действующей на наночастицу. Поэтому в работах [25, 28] экспериментальные данные предлагалось описывать корреляцией  $D = A/\eta^p$ , где параметры  $A$  и  $p$  необходимо подбирать для заданного радиуса частицы и температуры среды.

Предпринимались попытки установить адекватность закона Эйнштейна–Стокса (2.8) и методом МД [29–31], главный вывод который в результате можно сделать такой: этот закон в общем случае не описывает диффузию наночастиц.

Нами было проведено систематическое моделирование диффузии малых наночастиц с диаметром  $1 \div 2$  нанометра. Наночастицы и молекулы моделировались системой

твердых сфер различного диаметра. Отношение радиусов наночастицы и молекулы изменялось от 2 до 4, а масс — от 25 до 200. Плотность несущей среды описывалась параметром  $\alpha = (V - V_p)/V_0$  ( $V$  — объем ячейки,  $V_0 = Nr^3/8\sqrt{2}$  — объем плотной упаковки молекул,  $V_p = 4\pi R^3/3$  — объем броуновской частицы),  $\alpha$  варьировалась от 2 до 75. Коэффициент диффузии наночастицы определялся по формуле (2.3). Для верификации результатов было проведено моделирование диффузии фуллерена  $C_{60}$  в бензоле  $C_6H_6$  и молекул тетрахлорида углерода  $CCl_4$  в бензоле. Результаты сопоставлялись соответственно с экспериментальными данными [27] и [25].

Фуллерен имел радиус равный  $5 \cdot 10^{-8}$  см, а молекула бензола —  $3 \cdot 10^{-8}$  см, отношение масс фуллерена и молекулы бензола составляло 9.28. Коэффициент диффузии фуллерена рассчитывался по формуле (2.3). Объемная концентрация бензола задавалась таким образом, чтобы коэффициент самодиффузии молекул бензола совпадал с экспериментальным значением. Значение параметра плотности  $\alpha$  для бензола получилось равным 1.49.

Для коэффициента диффузии фуллерена было получено значение, равное  $0.94 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. Экспериментально измеренное значение составляло  $0.91 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек при точности экспериментальных данных около 10%. В то же время закон Эйнштейна–Стокса (с граничными условиями прилипания) дает значение коэффициента диффузии фуллерена, равное  $0.67 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек, погрешность превышает 40%.

Отношение радиусов молекул  $CCl_4$  и  $C_6H_6$  равно 1.045, в то время как масса первой в 1.97 раза выше массы молекулы бензола. МД моделирование дало значение коэффициента диффузии равное  $2.03 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек, что также в пределах погрешности согласуется с экспериментальным значением, равным  $1.95 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек.

Результаты МД моделирования коэффициента диффузии наночастиц представлены на рис. 3.1, где приведена зависимость безразмерного коэффициента диффузии  $k_S = D/D_S$  ( $D_S$  определен с помощью закона Эйнштейна–Стокса (2.8)) от плотности несущей среды для наночастиц с разным радиусом. Полученные значения коэффициента диффузии  $D$  наночастицы значительно отличаются от значений  $D_S$ . С уменьшением отношения радиусов  $k_S$  увеличивается, что фиксировалось ранее и экспериментально [25]. Наконец стоит отметить, что масса частиц слабо влияла на их диффузию, в исследованном диапазоне параметров изменения  $k_S$  не превышают 8 %.

Таким образом, приведенные данные МД моделирования коэффициента диффузии наночастиц в жидкостях и плотных газах свидетельствуют о том, что закон Эйнштейна–Стокса не описывает диффузию наночастиц, использование при его выводе условий скольжения ситуацию не улучшает. Может ли обычная кинетическая теория описать данные МД моделирования? На рис. 3.2 приведены типичные зависимости от концентрации молекул несущей среды величины  $k_E = D/D_E$ , где  $D_E$  определялось по модифицированной теории Энскога [6]. Анализ приведенных данных показывает, что при высоких плотностях теория Энскога не дает удовлетворительного описания диффузии наночастиц. Однако с уменьшением плотности несущей среды точность предсказания коэффициента диффузии с использованием теории Энскога растет. Так, при  $\alpha = 75$ ,  $R/r = 4$ ,  $M/m = 100$  отношение  $k_E$  равно 1.05. В то же время формула Эйнштейна–Стокса дает для такой системы результат, примерно в 9 раз меньше реально наблюдаемого.

Итак, соотношение (2.8) в общем случае не описывает диффузию наночастиц в жидкости. Чтобы получить формулу, описывающую коэффициент диффузии, подставим соотношение (2.11) в (2.3). Выполняя интегрирование, получаем

$$D = \frac{kT}{M} \left( \frac{a_1}{\gamma_1} + \frac{a_2}{\gamma_2} \right), \quad \gamma_i = 1/\tau_i. \quad (3.1)$$

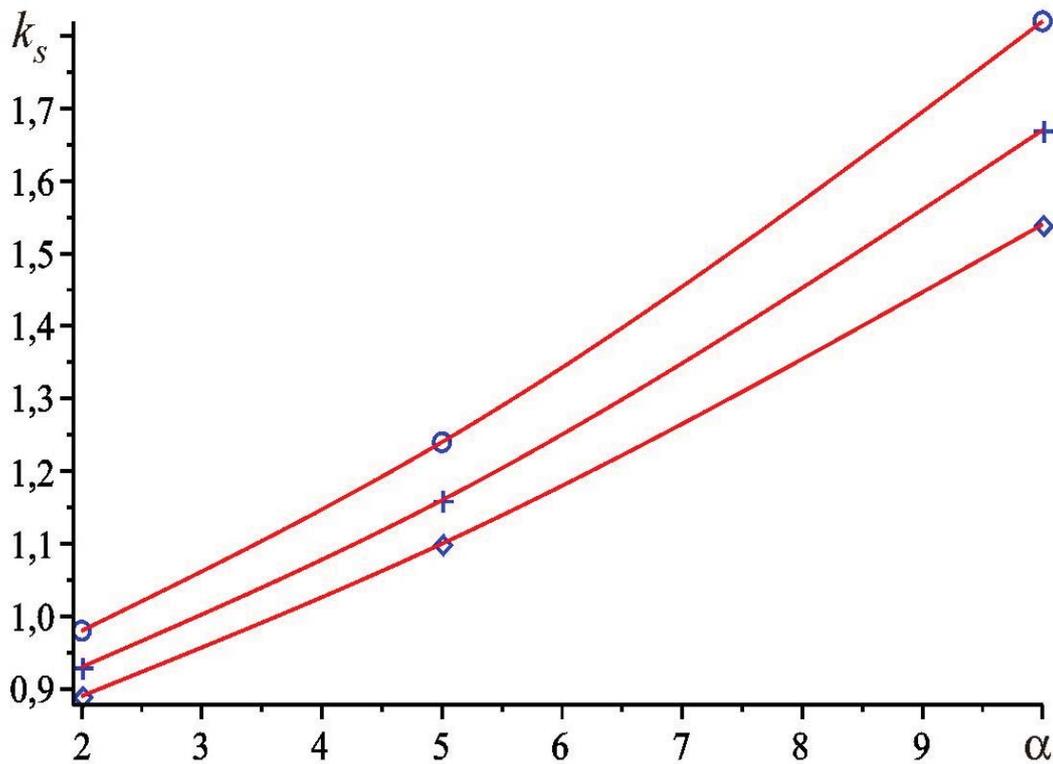


РИС. 3.1. Зависимость  $k_s$  от плотности среды для наночастиц различного радиуса,  $M/m = 100$ . Метки  $\circ$  соответствуют отношению радиусов  $R/r = 2$ , метки  $+$  —  $R/r = 3$ , метки  $\diamond$  —  $R/r = 4$ , линии — сплайн-аппроксимации результатов

#### 4. Вязкость наножидкостей

Эффективный коэффициент вязкости разреженных суспензий впервые был вычислен Эйнштейном [32], который учитывал влияние частиц на гидродинамическое поле скорости несущей жидкости и, как следствие, на тензор напряжений и коэффициент вязкости. Им было показано, что эффективный коэффициент вязкости суспензии

$$\eta = \eta_0 [1 + (5/2)\phi] \tag{4.1}$$

всегда больше коэффициента вязкости несущей жидкости  $\eta_0$ , здесь  $\phi$  — объемная концентрация дисперсных частиц. Последующие эксперименты показали, что формула (4.1) справедлива лишь при  $\phi \leq 10^{-3}$ .

Позднее предпринимались многочисленные попытки обобщить теорию Эйнштейна на случай более высоких объемных концентраций. Условно эти работы можно подразделить на три группы. Во-первых, существует цикл работ, в которых гидродинамическими методами определялись поправки к полям скоростей и давлений несущей жидкости, обусловленные взаимодействием дисперсных частиц [33]. С другой стороны, эффективный коэффициент вязкости суспензий выводится методами неравновесной статистической механики [34]. Наконец к третьей группе относятся работы, в которых поля скоростей и

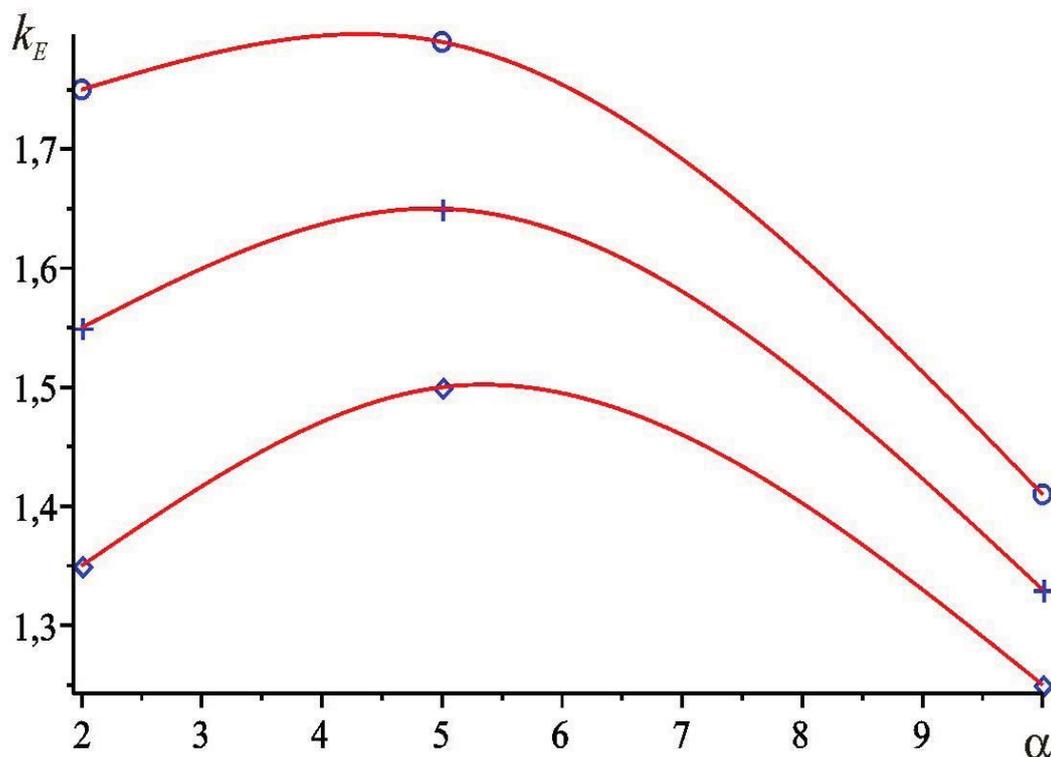


Рис. 3.2. Зависимость  $k_E$  от плотности среды для наночастиц различного радиуса,  $M/m = 100$ . Метки  $\diamond$  соответствуют отношению радиусов  $R/r = 2$ , метки  $+$  —  $R/r = 3$ , метки  $\circ$  —  $R/r = 4$ , линии — сплайн-аппроксимации результатов

давлений моделируются некоторыми стохастическими законами [35, 36]. Во всех перечисленных теориях получаются соотношения вида

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi + k\phi^2). \quad (4.2)$$

Коэффициент  $k$ , полученный в этих работах, лежит в диапазоне от  $k = 5.9$  до  $k = 7.6$ . Сравнение с экспериментальными данными говорит о том, что для крупнодисперсных суспензий область применимости формулы (4.2) достигает  $\phi \sim 0.3$ . Предпринимались попытки построить и более общие соотношения. Так, в работе [37] получена корреляция

$$\eta(\phi) = \eta_0 g_2 \left( \frac{1 + 1.44\phi^2 g_2^2}{1 - 0.1241\phi + 10.46\phi^2} \right), \quad (4.3)$$

которая, по утверждению авторов, применима и для описания наносуспензий и справедлива до концентраций  $\phi \sim 0.5$ , ( $g_2$  — парная функция распределения). Несмотря на то, что вязкость наножидкостей является чрезвычайно важным фактором происходящих в них процессов переноса, соответствующих экспериментальных данных получено немного и они достаточно противоречивы. Так, в работе [38] измерялась вязкость монодисперсных суспензий циклогексан- $SiO_2$  с диаметром частиц 28, 46 и 76 нм. В то же время данные работы [39], полученные для суспензии этиленгликоль —  $CuO$  со средним диаметром частиц 12 нм, с этими аппроксимациями не согласуются. Зависимости эффективного коэффициента вязкости двух наножидкостей: этиленгликоль —  $Al_2O_3$  и вода —  $Al_2O_3$  от объемной концентрации получены в [40] для частиц с размером около 28 нм. Полученные результаты, однако, столь

различны, что не описываются никакой корреляцией, и авторы отмечают, что измеренные значения существенно зависят, по-видимому, не только от концентрации, но и от дисперсности суспензии. Последнее перекликается с результатами, полученными для разреженных наногазовзвесей с помощью кинетической теории, в которых коэффициент вязкости наногазовзвеси существенно зависел от соотношения размеров и масс молекул несущей жидкости и наночастиц [19]. Эти выводы перекликаются с данными [41], где изучалась зависимость коэффициента вязкости наножидкости от объемной концентрации наночастиц разного радиуса. Было установлено, что влияние частиц увеличивается с уменьшением их размера. Так, увеличение вязкости для объемной доли  $\phi = 2\%$  составляет примерно  $12\%$  при  $R = 18$  нм и примерно  $100\%$  при  $R = 7.5$  нм.

Противоречивость экспериментальных данных обусловлена естественными трудностями проведения опытов: не удается создать монодисперсную наножидкость, практически не контролируется распределение частиц по размерам. Кроме того, с ростом концентрации частиц наножидкость может менять реологию (см., например, [39]). В работе [42] было выполнено МД моделирование коэффициента вязкости наносуспензии. Было установлено, что при фиксированной объемной концентрации наночастиц и их размере вязкость наножидкости тем больше, чем больше масса наночастиц (рис. 4.1). Штриховой линией на рисунке показана аппроксимация (4.3). Согласование данных МД моделирования с этой формулой для одного из отношений масс носит случайный характер. Принципиальным фактом является то, что теория Эйнштейна не описывает поведение эффективной вязкости наносуспензий даже при малых концентрациях наночастиц.

Данные, приведенные на рис. 4.2, позволяют понять характер зависимости коэффициента эффективной вязкости от размера наночастиц. При низких концентрациях наночастиц коэффициент вязкости слабо зависит от размера частиц. Однако с ростом объемной концентрации коэффициент вязкости наносуспензий с более мелкими частицами оказывается существенно выше, чем у наносуспензий с крупными частицами. Так, например, коэффициенты вязкости наносуспензий с  $R/r = 2$  и  $4$  при двухпроцентной объемной концентрации частиц различаются почти на сорок процентов

Зависимость коэффициента вязкости от объемной концентрации наночастиц описывается квадратичной функцией вида

$$\eta = \eta_0 [1 + k_1(R, M)\phi + k_2(R, M)\phi^2] \quad (4.4)$$

если только эти концентрации не слишком велики. Коэффициенты этой корреляции являются функциями и размеров наночастиц, и их масс. Таким образом, важным критерием, определяющим рост эффективного коэффициента вязкости наносуспензии, является массовая плотность материала наночастиц  $\rho_p$ . По крайней мере, для не слишком больших частиц эта зависимость линейная и описывается корреляцией [42]

$$\eta(\phi) = \eta_0 [a(\phi) + b(\phi)\tilde{\rho}], \quad (4.5)$$

$$a(\phi) = 1 + 1.25\phi + 2.1\phi^2, b(\phi) = 0.32\phi + 7.2\phi^2,$$

где  $\tilde{\rho} = \rho_p/\rho$ ,  $\rho$  — плотность молекулы. В отличие от (4.4), корреляция (4.5) является зависимостью только от объемной доли наночастиц и массовой плотности их материала. Поэтому она может быть использована для предсказания вязкости наножидкостей с частицами разного размера (конечно, не следует забывать, что она получена лишь для малых наночастиц). В качестве примера на рис. 4.3 приведено сопоставление экспериментальных данных [38] (здесь  $\tilde{\rho} = 1.85$ ) и [43] ( $\tilde{\rho} = 0.77$ ) с корреляцией (4.5). Согласование данных экспериментов и МД-моделирования вполне удовлетворительное.

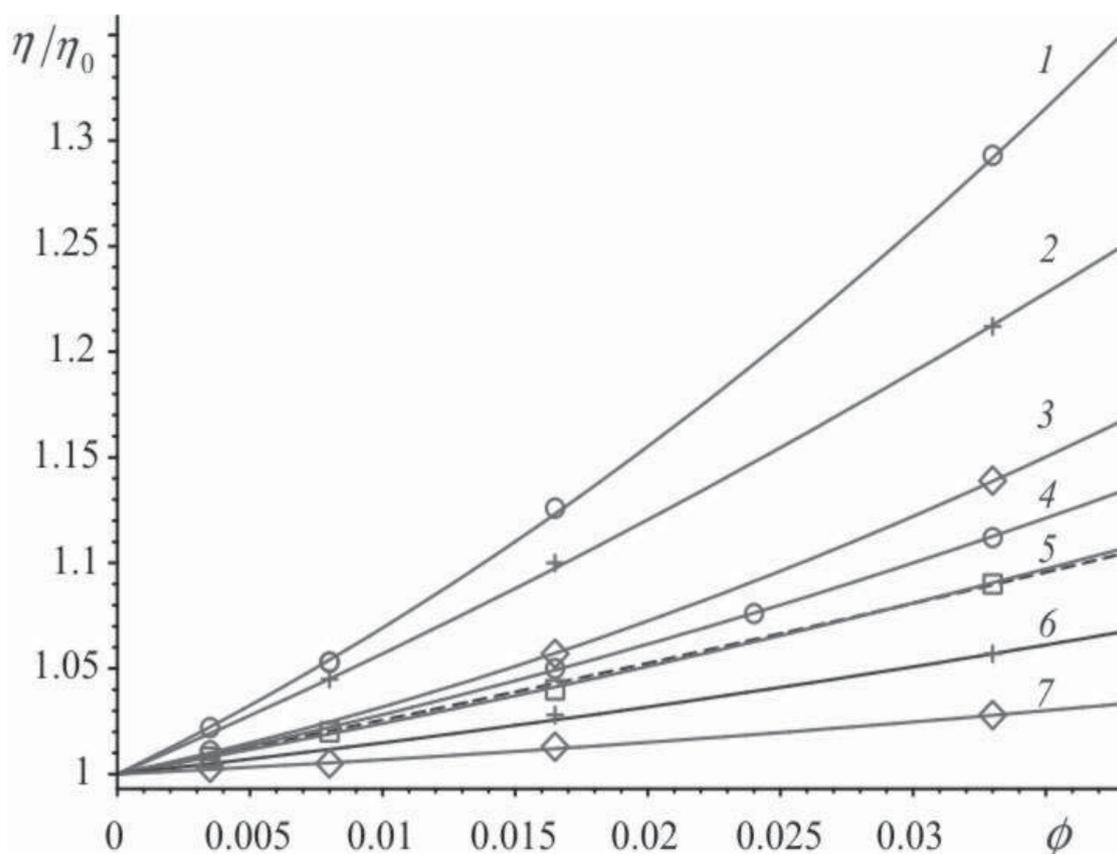


Рис. 4.1. Зависимость нормированного коэффициента вязкости наносуспензии от объёмной концентрации частиц при различных отношениях масс частицы и молекулы,  $R/r = 3$ . Кривые 1÷7 соответствуют  $M/m = 500, 300, 150, 100, 50, 10, 0.5$

## 5. Теплопроводность наножидкостей

Интерес к изучению теплопроводности наножидкостей проявился около двух десятков лет назад и был вызван необходимостью существенно повысить теплопроводность жидкостей в микроканалах, использовавшихся для охлаждения рабочих элементов плат компьютеров, различных тепловых микроэлементов, других МЭМС (микроэлектромеханических систем). Ожидалось, что присадка имеющих высокую теплопроводность металлических частиц должна увеличивать теплопроводность охладителя. В то же время было ясно, что добавление сравнительно крупных, с характерными размерами порядка микрон, металлических частиц невозможно из-за их седиментации и эррозионности. С другой стороны, миниатюризация и использование наножидкостей облегчает задачи теплоотвода и передачи тепла. В микросистемах растёт отношение площади поверхности охладителя к объёму системы, наночастицы не создают пробок в течениях, использование наножидкостей позволяет отводить тепло при комнатных температурах охладителя, в отличие от традиционных низкотемпературных охладителей.

Первые попытки экспериментального изучения переноса тепла в наножидкостях, предпринятые в работах [40, 44, 45], продемонстрировали, что теплопроводность суспензий ультрадисперсных оксидов алюминия, кремния и титана в воде при объёмной концентрации порядка нескольких процентов превышает теплопроводность чистой жидкости на десятки процентов. Эти и последующие экспериментальные данные пытались сопоставлять прежде

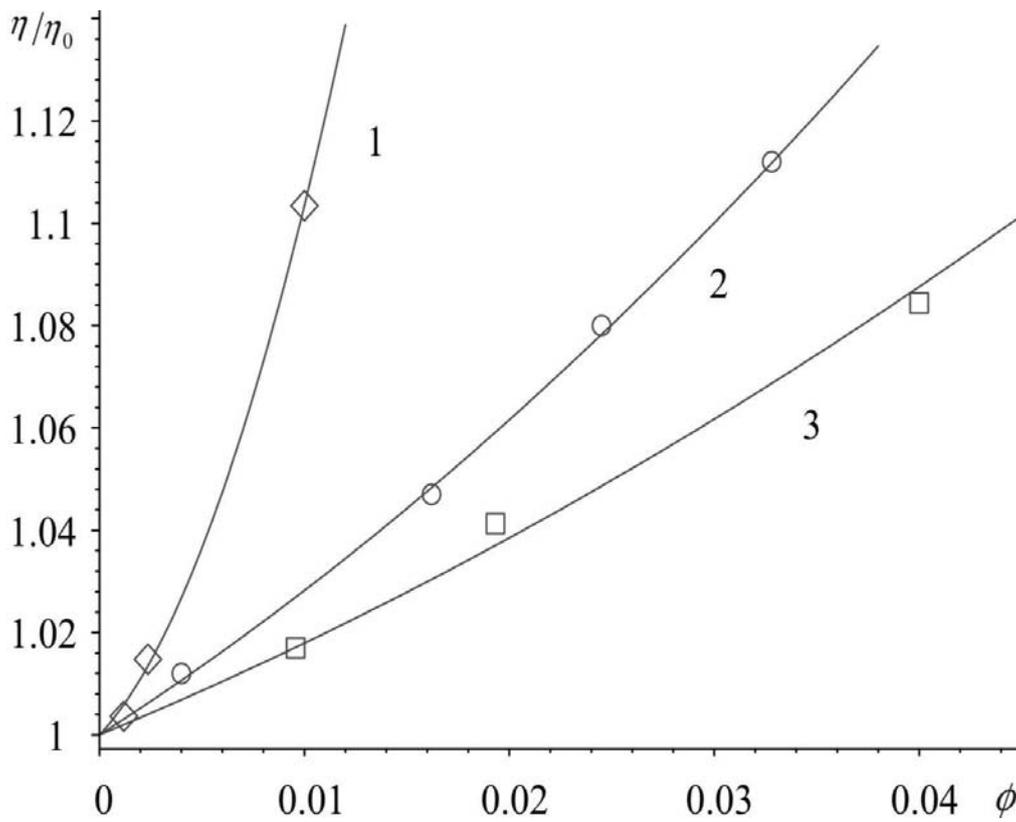


Рис. 4.2. Зависимость нормированного коэффициента вязкости наносuspензии от объёмной концентрации частиц при различных отношениях радиусов частицы и молекулы. Кривые 1 ÷ 3 соответствуют  $R/r = 2, 3, 4$

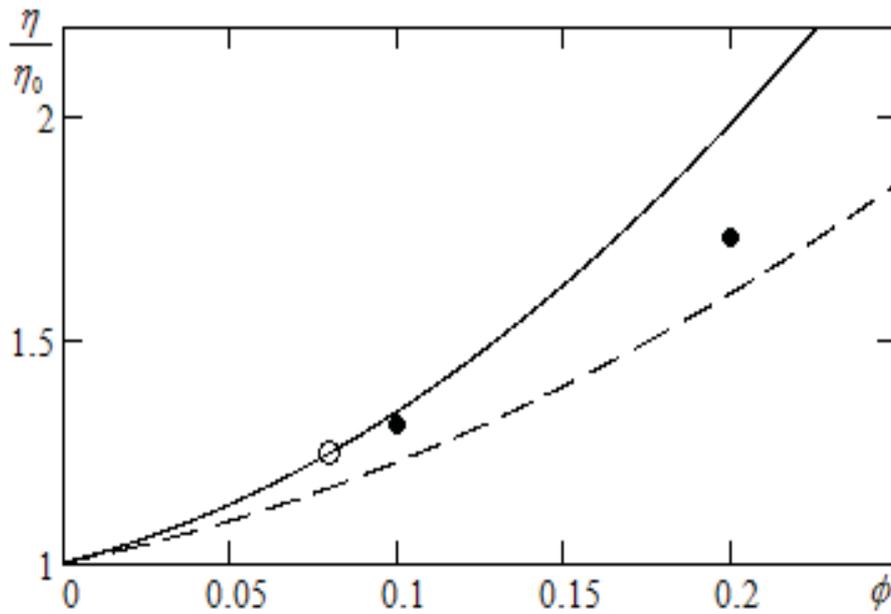


Рис. 4.3. Сопоставление экспериментальных данных [38] (●) и [44] (○) с корреляцией (4.5). Сплошная и штриховая линии соответствуют (4.5) с  $\tilde{r} = 1.85$  и  $\tilde{r} = 0.77$

всего с теоретическими моделями, построенными для описания теплопроводности крупнодисперсных суспензий. Первая такая модель была создана Максвеллом [46], который получил соотношение между коэффициентами теплопроводности суспензии  $\lambda$  и несущей жидкости  $\lambda_0$

$$\lambda = \lambda_0 \left[ 1 + \frac{3(1 - \varpi)\phi}{1 + 2\varpi - \phi(1 - \varpi)} \right], \quad (5.1)$$

где  $\varpi = \lambda_0/\lambda_p$ ,  $\lambda_p$  – коэффициент теплопроводности материала частиц. Формула (5.1) получена для невзаимодействующих друг с другом сферических частиц. Позднее она была обобщена Гамильтоном и Кроссером [47] на случай несферических частиц. Образование цепочек из частиц учитывает теория Хашина–Штрикмана [48], результатом которой является следующее неравенство для эффективного коэффициента теплопроводности

$$\lambda_0 \left( 1 + \frac{3(1 - \varpi)\phi}{1 + 2\varpi - \phi(1 - \varpi)} \right) \leq \lambda \leq \lambda_p \left( 1 - \frac{3(1 - \phi)(\lambda_p - \lambda_0)}{3\lambda_p - \phi(\lambda_p - \lambda_0)} \right), \quad (5.2)$$

нижняя граница здесь соответствует формуле Максвелла (5.1). Применимы ли полученные соотношения для описания теплопроводности наножидкости? Авторы недавнего обзора [49] полагают, что большинство полученных данных укладываются в диапазон (5.2). Экспериментальные данные, однако, чрезвычайно противоречивы. Некоторые из них вполне удовлетворительно описываются неравенством (5.2) [50–52]. Результаты измерения теплопроводности наножидкостей с частицами золота не описываются даже этой достаточно грубой корреляцией. Рост теплопроводности в этом случае составляет несколько процентов даже при очень малой (около 0.1%) объемной концентрации частиц [49]. Экспериментальные данные показывают, что в отличие от (5.1), (5.2), эффективная теплопроводность зависит от размера и материала наночастиц [39, 44, 53, 54].

Первым достоверным МД моделированием коэффициента теплопроводности наножидкости явилась заметка [55]. Было установлено, что, как и в случае вязкости, теплопроводность наножидкости при фиксированном размере частиц и концентрации  $\phi$  увеличивается с ростом их массы. Типичная зависимость безразмерного коэффициента теплопроводности  $\lambda/\lambda_0$ , где  $\lambda_0$  – теплопроводность несущей жидкости, представлена на рис. 5.1. Здесь каждая кривая и соответствующие метки на рисунке построены при постоянном радиусе, поэтому зависимость от массы может быть сведена к зависимости от плотности материала наночастиц  $\rho_p$ . В отличие от коэффициента вязкости, который линейно зависит от отношения  $\rho_p/\rho$ , теплопроводность определяется соотношением  $(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0 \sim (\rho_p/\rho)^2$ . Таким образом, высокие значения  $\lambda$ , которые наблюдались экспериментально при  $\phi \leq 1\%$ , могут быть связаны именно с высокой массовой плотностью, в частности у золотых наночастиц [54].

От объемной доли наночастиц  $\phi$  коэффициент теплопроводности зависит более сложным образом. При  $\phi \leq 1\%$  он растет практически пропорционально увеличению объемной доли [55], однако, далее темп роста замедляется (рис. 5.2). Такое поведение наблюдалось и в экспериментах, правда для существенно более крупнодисперсных наногазовзвесей (диаметр частиц в экспериментах составлял несколько десятков нанометров).

## 6. Заключение

Широкое применение наножидкостей в различных приложениях требует построения теории процессов переноса таких сред. Обзор состояния исследований в данном предметном поле, сделанный в статье, указывает на возможные пути оптимизации этого процесса.

Характерной особенностью диффузии наночастиц в плотных газах и жидкостях является наличие двух стадий релаксации их скорости. Существует несколько возможностей,

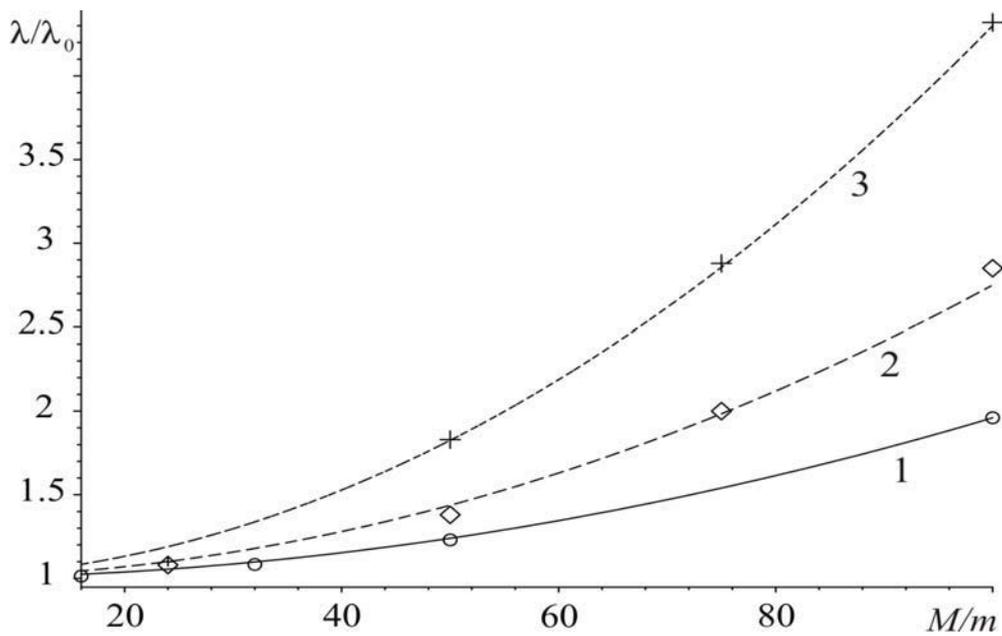


Рис. 5.1. Зависимость относительного коэффициента теплопроводности от массы наночастиц при разных объемных концентрациях:  $\phi = 0.12\%$  (метки  $\circ$ ),  $\phi = 0.24\%$  (метки  $\diamond$ ),  $\phi = 0.48\%$  (метки  $+$ ). Кривые 1÷3 соответствуют параболическим аппроксимациям результатов.  $\varepsilon_f = 0.088$ ,  $R/r = 3$

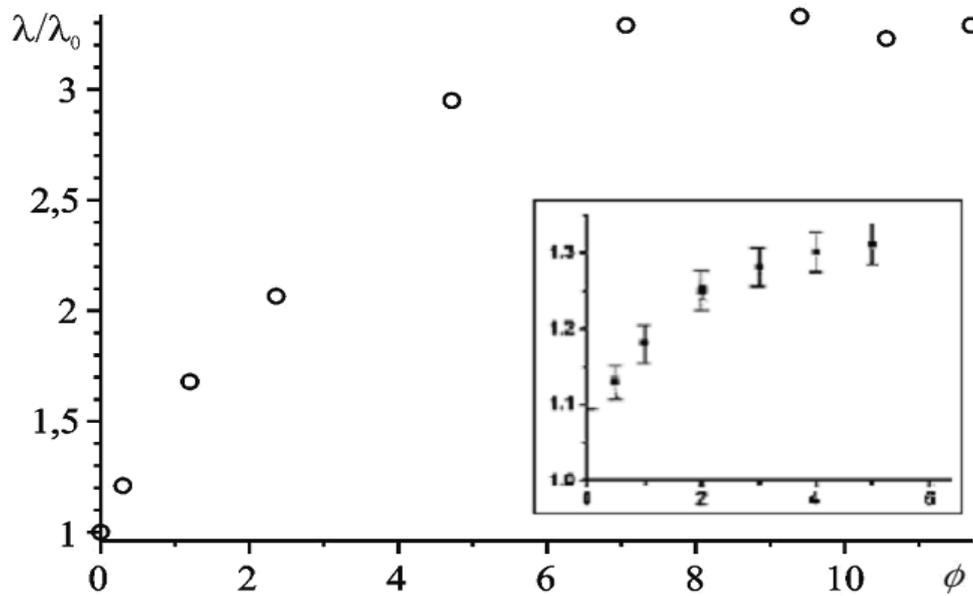


Рис. 5.2. Зависимости относительного коэффициента теплопроводности от объемной доли наночастиц. На врезке показаны результаты экспериментальной работы [50]

используя методы неравновесной статистической механики, построить теорию, которая приводит к автокорреляционной функции скорости (2.7) наночастиц. Однако при интерпретации экспериментальных данных следует с большой осторожностью относиться к использованию формулы Эйнштейна–Стокса (2.8) или ее аналогов с учетом эффектов скольжения, несферичности и т.д. В общем случае эта формула не описывает диффузию наночастиц. Времена релаксации  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , определяющие поведение автокорреляционной функции скорости (2.7), могут различаться достаточно сильно. Это может быть причиной ситуации, когда механизм диффузии наночастиц в нанопористых средах и наноканалах будет существенно отличаться от описанного в статье механизма диффузии в открытых системах. Если характерный размер поры или канала будет соответствовать времени  $\tau_1$ , второй участок релаксации не будет проявляться. Это связано с разрушением на ограничивающих течение жидкости поверхностях микрофлуктуаций, создаваемых наночастицей. Следовательно, релаксация частицы будет обусловлена ее индивидуальными взаимодействиями с молекулами жидкости или газа.

Процессы переноса импульса и тепла в наножидкостях, подобно диффузии наночастиц, не описываются классическими формулами Эйнштейна и Максвелла даже при малых объемных концентрациях наночастиц. Массовая концентрация наночастиц становится важным фактором, влияющим на коэффициенты вязкости и теплопроводности. Добавка наночастиц в жидкость будет приводить к увеличению этих коэффициентов. С одной стороны это вызвано большим упорядочиванием молекул вблизи поверхности наночастицы, с другой — замедлением релаксации корреляционных функций потоков импульса и тепла при движении массивных наночастиц. Отметим, что кинетическая теория разреженных наногазовзвесей [19] предсказывает, что их вязкость при добавлении наночастиц может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Анализируя экспериментальные данные по измерению коэффициентов переноса наножидкостей, следует уделять повышенное внимание определению размеров наночастиц и их характеристик. Конечно, на практике не удастся создать монодисперсную наножидкость. Само по себе это не очень большая проблема. Однако для правильной интерпретации данных необходима информация о распределении наночастиц по размерам. Следует также иметь в виду, что использование различного рода поверхностно активных веществ, препятствующих коагуляции наночастиц, существенно меняет их характеристики.

Метод молекулярной динамики становится сегодня одним из важнейших инструментов для изучения свойств переноса наножидкостей. Его основным достоинством является возможность контролировать параметры наножидкости и изменять их независимо и в достаточно широких пределах. Вместе с тем принципиальным вопросом применения этого метода является выбор используемого для моделирования потенциала взаимодействия молекул несущей среды с наночастицами. Для моделирования свойств переноса наночастиц в литературе использовались главным образом три потенциала: Леннард-Джонса (Л-Д), Кихары и Вика–Чендлера–Андерсена [31]. Основной проблемой при моделировании взаимодействия наночастица-молекула с помощью указанных потенциалов является выбор их констант. Эти потенциалы создавались для описания межмолекулярных взаимодействий и известные константы применимы именно и только для этой цели. Совершенно не ясно, какими они должны быть при описании взаимодействия молекула-частица. По этой причине данные потенциалы позволяют получить лишь некоторые качественные характеристики наножидкостей.

В серии статей группы, которую представляют авторы (см. литературу) использовался потенциал твердых сфер. Он дает в целом правильную качественную картину взаимодействия и позволяет получить значения коэффициентов переноса, однако все-таки

является весьма модельным. Так, с его помощью не удастся предсказать правильную зависимость коэффициентов переноса от температуры. Для этой цели необходимо использовать более реалистичный потенциал.

Вместе с тем Рудяком В.Я. и Краснолуцким С.Л. для описания взаимодействия наночастиц с молекулами несущей среды был разработан специальный потенциал [3], параметры которого определяются по параметрам потенциала Л-Д взаимодействия молекул с атомами (молекулами) наночастицы. Позднее на его основе была разработана кинетическая теория разреженных газозвесей, упоминавшаяся в данной статье. Кажется вполне естественным использовать этот потенциал и в МД моделировании.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-01-00074) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Минобрнауки РФ (контракт П230).

## Литература

- [1] Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 2. Гидромеханика // Изд. НГАСУ, Новосибирск, 2005, 468 с.
- [2] Rudyak V.Ya. The kinetic equations of rarefied gas suspensions // Proc. of 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, 271–278, Toulouse, 1999.
- [3] Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория // Изд. НГАСУ, Новосибирск, 2004, 320 с.
- [4] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии // ТВТ. – 2008. Т. 46, № 1. С. 35–44.
- [5] Чепмен С., Каулинг Е. Математическая теория неоднородных газов // Изд-во иностр. лит., М., 1960. 511 с.
- [6] Рудяк В.Я. Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях // Изд. Наука, Новосибирск, 1987, 272 с.
- [7] Alder B.J., Wainwright T.E. Decay of the velocity autocorrelation function // Phys. Rev. A, 1970, 1, 18–21.
- [8] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. О неклассической диффузии молекул жидкостей и плотных газов // ДАН, 2007, 412(4), 490–493.
- [9] Rudyak V.Ya., Belkin A.A. Nonclassical Properties of Molecular Diffusion in Liquids and Dense Gases // Defect and Diffusion Forum, 2008, 273–276, 560–565.
- [10] Rudyak V.Ya. Kinetic theory of nanoparticles transport and relaxation processes in gases and liquids // Proc. of 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, 39–46, S.–Peterburg, 2007.
- [11] Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Автокорреляционная функция скорости наночастицы в молекулярной системе твердых сфер // Письма в ЖТФ, 2000, 26(13), 29–36.
- [12] Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Диффузия наночастиц и макромолекул в плотных газах и жидкостях // Теплофизика высоких температур, 2001, 31(2), 283–291.
- [13] Ould-Kaddour F., Levesque D. Diffusion of nanoparticles in dense fluids. J. Chem. Phys., 2007, 127, 154514.
- [14] Рудяк В.Я., Белкин А.А. Диффузия наночастицы и коллективные взаимодействия с конденсированной несущей средой // Письма в ЖТФ, 2003, 29(13), 71–77.
- [15] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Краснолуцкий С.Л. К статистической теории процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях // Теплофизика и Аэромеханика, 2005, 4, 525–543.
- [16] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Томилина Е.А. Сила, действующая на наночастицу в жидкости // Письма в ЖТФ, 2008, 34(2), 69–74.
- [17] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Кинетическое описание диффузии наночастиц в разреженном газе // ДАН, 2001, 381(5), 623–626.
- [18] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Диффузия наночастиц в разреженном газе // ЖТФ, 2002, 72(7), 13–20.
- [19] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. О вязкости разреженных газозвесей с наночастицами // ДАН, 2003, 392(4), 624–627.
- [20] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иващенко Е.Н. О влиянии физических свойств материала наночастиц на их диффузию в разреженных газах // Инженерно-физический журнал, 2008, 81(3), 76–81.
- [21] Рудяк В.Я. и др. О методах измерения коэффициента диффузии и размеров наночастиц в разреженном газе // ДАН, 2002, 386(5), 624–627.

- [22] Рудяк В.Я., Дубцов С.Н., Бакланов А.М. О зависимости коэффициента диффузии наночастиц от температуры // Письма в ЖТФ, 2008, 34(12), 48–54.
- [23] Rudyak V.Ya., Dubtsov S.N., Baklanov A.M. Measurements of the temperature dependent diffusion coefficient of nanoparticles in the range of 295–600 K at atmospheric pressure // *J. Aerosol Science*, 2009, 40(10), 833–843.
- [24] Wuelfing W.P., Templeton A.C., Hicks J.F., Murray R.W. Taylor Dispersion Measurements of Monolayer Protected Clusters: A Physicochemical Determination of Nanoparticle Size // *Anal. Chem.*, 1999, 71, 4069–4074.
- [25] Evans D.F., Tominaga T., Davis H.T. Tracer diffusion in polyatomic liquids // *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 1298–1306.
- [26] Kowert R.W., Jones J.B., Zahm J.A., Turner R.M. Size-dependent diffusion in cycloalkanes // *Mol. Phys.*, 2004, 102, 1489–1497.
- [27] Haselmeyer R., Holz M., Kappes M.M., Michel R.H. Translational Diffusion in C60 and C70 Fullerene Solutions // *Ber. Bunsenger Phys. Chem.*, 1994, 98, 878–881.
- [28] Kato T., Kikuchi K., Achiba Y. J. Measurement of the Self-Diffusion Coefficient of C60 in Benzene-D6 Using <sup>13</sup>C Pulsed-Gradient Spin Echo // *Phys.Chem.*, 1993, 97, 10251–10253.
- [29] Ould-Caddour F., Levesque D. Molecular-dynamics investigation of tracer diffusion in a simple liquid: Test of the Stokes-Einstein law // *Phys. Rev. E*, 2000, 63, 011205.
- [30] Nuevo M. J., Morales J.J., Heyes D.M. Hydrodynamic behaviour of a solute particle by molecular dynamics // *Mol. Phys.*, 1997, 91, 769–774.
- [31] Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, 5237–5247.
- [32] Einstein A. A new determination of molecular dimensions // *Ann. Phys.*, 1906, 19, 289.
- [33] Batchelor G.K. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction // *J. Fluid Mech.*, 1976, 74, 1–29.
- [34] Bedeaux D., Kapral R., Mazur P. The effective shear viscosity of a uniform suspension of spheres // *Physica A*, 1977, 88(1), 88–121.
- [35] Nagatani T. Statistical theory of effective viscosity in a random suspension // *J. Phys. Soc. Japan*, 1979, 47(1), 320–326.
- [36] Felderhof B.U. The effect of Brownian motion on the transport properties of a suspension of spherical particles // *Physica A*, 1983, 118, 69–78.
- [37] Verberg R., De Schepper I.M., Cohen E.G.D. Viscosity of colloidal suspensions // *Phys. Rev. E*, 1997, 55, 3143–3158.
- [38] Van der Werff J.C., De Kruif C.B., Blom C., Mellema J. Linear viscoelastic behaviour of dense hard-sphere dispersions // *Phys. Rev. A*, 1989, 39, 795–807.
- [39] Kwak K., Kim C. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluids dispersed in ethylene glycol // *Korea-Australia Rheology J.*, 2005, 17(2), 35–40.
- [40] Wang X., Xu X., Choi S.U.S. Thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture // *J. Thermophys. Heat Trans.*, 1999, 13(4), 474–480.
- [41] Christianson R., Townsend J. INPBE result and analyses // *Proc. of Int. Nanofluid Properties Benchmark Exercise Workshop*, 2009, LA.
- [42] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Егоров В.В. Об эффективной вязкости наносuspensions // *ЖТФ*, 2009, 79(8), 18–25.
- [43] Papir Y.S., Krieger I.M. Rheological studies of dispersions of uniform colloidal spheres // *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, 34, 126–130.
- [44] Masuda H., Ebata A., Teramae K., Hishinuma N. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersions of-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> ultra-fine particles) // *Netsu Bussei*, 1993, 4, 227–239.
- [45] Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Thompson L.J., Lee S. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids // *Materials Research Society. Fall Meeting, Boston*, 1998, 3–11.
- [46] Maxwell J.C. A treatise on electricity and magnetism. 2nd ed. // *Clarendon Press, Oxford*, 1881, 1, 435.
- [47] Hamilton R.L., Crosser O.K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component // *I&EC Fund.*, 1962, 1, 187–191.
- [48] Hashin Z., Shtrikman S.J. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials // *Appl. Phys.*, 1962, 33, 3125–3130.
- [49] Keblinski P., Prasher R., Eapen J. Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over? // *J. Nanopart. Res.*, 2008, 10, 1089–1097.

- [50] Zhu H.T, Zhang C.Y., Tang Y.M., Wang J.X. Novel synthesis and thermal conductivity of CuO nanofluid // J. Phys. Chem. C, 2007, 111. 1646–1650.
- [51] Zhang X., Gu H., Fujii M. Experimental study on the effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids // Int. J. Thermophysics, 2006, 27, 569–580.
- [52] Murshed S.M.S., Leong K.C., Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO<sub>2</sub>-water based nanofluids // Int. J. Therm. Sci., 2005, 44, 367–373.
- [53] Xuan Y., Li Q., Hu W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids // AIChE J. 2003, 49, 1038–1043.