

В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий

К кинетической теории описания диффузии наночастиц в разреженном газе

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 17.01.2003 г.

Диффузию наночастиц в разреженных газах предлагается описывать на основе кинетической теории. Для этого используется разработанный авторами ранее потенциал взаимодействия молекул несущего газа с дисперсной частицей. Изучен характер зависимости коэффициента диффузии наночастиц от их радиуса и температуры среды. Проведено детальное сопоставление полученных результатов с экспериментальными. Установлено, что широко используемая экспериментальная корреляция Каннингема – Милликена – Дэвиса (КМД) не применима в области малых диаметров дисперсных частиц (менее 10 нм). В связи с этим любая методика определения диаметра частиц по их подвижности или коэффициенту диффузии при помощи этой корреляции в области малых размеров частиц приводит к большой систематической погрешности, которая может превышать 100%. Кроме того, показано, что корреляция КМД применима лишь в области комнатных температур, при которых и определялись ее параметры.

Диффузия аэрозольных частиц, являясь важным фактором их эволюции, интенсивно изучалась на протяжении второй половины XX в. К настоящему времени разработан ряд экспериментальных методов (диффузионные батареи, дифференциальные анализаторы электроподвижности и т.п.), которые неплохо себя зарекомендовали при измерении, по крайней мере, достаточно крупных аэрозольных частиц. Фактически теоретической основой большинства измерительных методик является формула Эйнштейна для коэффициента диффузии броуновских частиц

$$D_E = kT/\gamma_S, \quad \gamma_S = 6\pi\eta R, \quad (1)$$

где η и T – коэффициент вязкости несущей среды и ее температура; R – характерный радиус частицы.

Входящий в формулу (1) коэффициент сопротивления соответствует силе сопротивления Стокса, действующей на сферическую частицу в несжимаемой жидкости. Чтобы расширить область применимости формулы (1) и сделать ее пригодной для описания диффузии дисперсных частиц в разреженном газе, обычно пользуются экспериментальной корреляцией Каннингема – Милликена – Дэвиса (КМД) [1, 2]:

$$D_k = kT/\gamma_k, \\ \gamma_k = 6\pi\eta R [1 + 1,257 \text{Kn} + 0,4 \text{Kn} \exp(-1,1/\text{Kn})]^{-1} = \\ = 6\pi\eta R/C, \quad (2)$$

где $\text{Kn} = l/R$ – число Кнудсена, построенное по радиусу частицы; l – длина свободного пробега молекул несущего газа.

Корреляция (2) широко используется в самых разных приложениях. Фактически в ряде методик измерения размеров аэрозольных частиц и их коэффициентов диффузии корреляция (2) заложена

инструментально [3, 4]. Понятно, что она должна иметь достаточно жесткие границы применимости. Связано это с тем, что, во-первых, входящие в нее параметры определялись в очень узком температурном диапазоне, а во-вторых, в ее основе лежит гидродинамическая сила сопротивления Стокса. Однако для наночастиц, характерный размер которых порядка 10^{-9} – $5 \cdot 10^{-8}$ м, гидродинамическое рассмотрение их взаимодействия с несущей средой не правомерно. Необходим альтернативный подход. Разработка такого подхода на основе кинетической теории Больцмана и его апробация и являются целью настоящей работы.

В работах [5, 6] показано, что динамика даже разреженной газовой смеси в общем случае описывается системой кинетических уравнений, которые содержат многочастичные интегралы столкновений. Однако для описания ультрадисперсных газозвесей вполне можно использовать систему кинетических уравнений Больцмана. Параметром подобия здесь является число Кнудсена, и условие применимости кинетической теории Больцмана имеет вид $\text{Kn} \gg 1$. В частности, при атмосферном давлении в этот диапазон попадают наночастицы, так что динамику наноаэрозолей (т.е. аэрозолей, дисперсным компонентом в которых являются наночастицы) можно описывать с помощью системы кинетических уравнений Больцмана. Чтобы сделать такое описание замкнутым, необходимо задать закон взаимодействия наночастицы с молекулами несущего газа. В нашей работе [7] (см. также [8]) для этой цели предлагается использовать потенциал

$$\Phi(r) = \Phi_9(r) - \Phi_3(r), \quad (3)$$

$$\Phi_i(r) = C_i \{ [(r - R)^{-i} - (r + R)^{-i}] - \\ - a_i [(r - R)^{-(i-1)} - (r + R)^{-(i-1)}] \},$$

где $C_9 = 4\pi\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}/45V$, $C_3 = 2\pi\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6/3V$; $a_9 = 9/8r$, $a_3 = 3/2r$; V — эффективный объем, приходящийся на одну молекулу дисперсной частицы; ε_{ij} , σ_{ij} — параметры потенциала Леннарда—Джонса взаимодействия молекул несущего газа с атомами (молекулами) дисперсной частицы; r — расстояние от молекулы до центра дисперсной частицы.

В результате можно показать, что коэффициент диффузии наночастицы описывается формулой (см., например, [9]):

$$D = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi\mu kT}}{m\pi R^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*} (T^*, \sigma_{ij}/R)}, \quad (4)$$

где $\mu = mM/(m+M)$, m , M — масса молекулы несущего газа и масса дисперсной частицы; $T^* = T/\varepsilon_{ij}$; $\Omega_{ij}^{(l,m)*}$ — так называемые приведенные омега-интегралы [9].

Цель настоящей работы состоит в расчете диффузии наночастиц в разреженных газах при помощи потенциала (3) и получении экспериментальной зависимости подвижности от диаметра наночастиц для выяснения адекватности использования корреляции (2) и кинетической теории для интерпретации экспериментальных данных.

Для расчета омега-интегралов с потенциалом (3) была разработана оригинальная программа, тестирование которой осуществлялось на данных для смесей разреженных газов, имеющих в литературе, и выявило достаточно высокую точность расчетов.

Зависимость коэффициента диффузии от радиуса дисперсной частицы при фиксированной температуре ($T = 288$ К) иллюстрирует рис. 1. Здесь в качестве примера рассмотрена диффузия ядер конденсации в воздухе при атмосферном давлении.

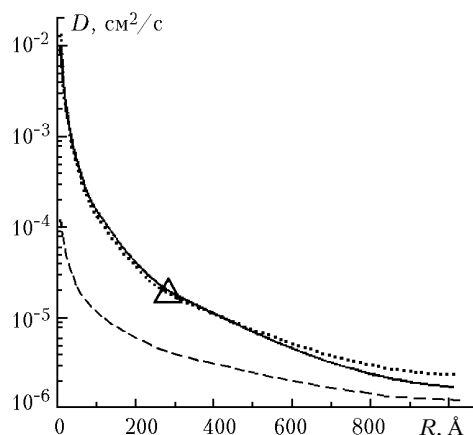


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии D от радиуса частицы R : — расчеты с потенциалом (3); расчеты по формуле КМД (2); --- расчеты по формуле Эйнштейна (1); Δ — экспериментальные данные [10]

Коэффициент диффузии получен с помощью кинетической теории [формулы (3), (4)]. Экспериментальная корреляция КМД (2) неплохо согласуется с нашими данными практически в большей час-

ти рассмотренной области. При больших диаметрах частиц ($R > 8 \cdot 10^{-8}$ м) согласие расчетных и экспериментальных данных ухудшается (хотя и здесь расхождение оказывается порядка 5–10%). Это и не удивительно, поскольку для достаточно крупных частиц характер их взаимодействия с молекулами становится все более сложным и потенциал (3) может быть лишь первым приближением. С другой стороны, в области малых размеров частиц, где применимость кинетической теории как будто не вызывает сомнений, расхождение корреляции КМД с кинетической теорией оказалось значительным.

Чтобы выяснить адекватность применения кинетической теории (или корреляции КМД) в области малых значений радиусов частиц, были выполнены измерения размеров частиц и их коэффициентов диффузии [11]. Для получения объективных экспериментальных данных подвижность частиц измерялась с помощью дифференциального анализатора электроподвижности (ДАЭ), а их диаметр — посредством электронной микроскопии (ЭМ). Затем коэффициенты диффузии частиц, использованных в эксперименте, рассчитывались с помощью кинетической теории и полученные экспериментальные и теоретические данные сравнивались.

В эксперименте использовались наночастицы оксида меди Cu_2O . Частицы были синтезированы посредством термического разложения металлоорганического прекурсора ацетилацетоната меди [12]. Экспериментальные исследования выполнялись в вертикальном ламинарном проточном реакторе, детальное описание установки дано в работе [12]. В качестве несущего газа использовался азот, его объемная концентрация составляла 99,999%.

Распределение дисперсных частиц по подвижности в диапазоне размеров 2–200 нм измерялось с помощью ДАЭ, состоящего из радиоактивного ионизатора, классификатора [12] и конденсационного счетчика частиц (СРС, TSI 3027). Электрофильтр (ESP, InTox) использовался, чтобы собрать частицы на покрытой углеродом медной сетке (SPI). Размер частиц и их кристаллические свойства исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Philips CM200 FEG).

Принцип работы ДАЭ основан на разделении заряженных частиц в соответствии с их подвижностью. Заряженные частицы (в нашем случае Cu_2O), двигаясь в поле разности потенциалов, приложенной к обкладкам ДАЭ, отклоняются и попадают в узкую щель на внутренней обкладке. В эксперименте измеряется электрическая подвижность частиц Z , по которой затем определяется коэффициент диффузии частиц

$$D_e = ZkT/Ne, \quad (5)$$

где N — число элементарных зарядов на частице; e — элементарный заряд.

Измеренное значение подвижности затем сопоставляется значению диаметра частицы, полученному с помощью электронного микроскопа. Таким образом, можно получить экспериментальную зависимость коэффициента диффузии D_e от диаметра

наночастицы. Полученные результаты представлены на рис. 2. В области малых размеров частиц значения коэффициентов диффузии существенно разнятся.

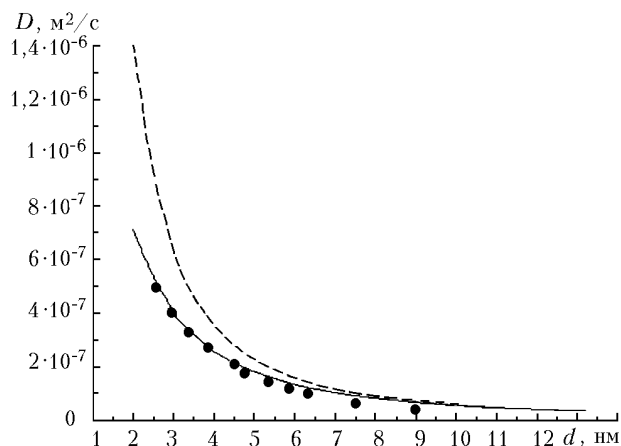


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии D от диаметра частицы d : — расчеты с потенциалом (3); - - - расчеты по формуле КМД (2); ● — экспериментальные данные

Чтобы получить теоретическую зависимость, использовалась кинетическая теория разреженных газов. Для расчета коэффициента диффузии частиц оксида меди Cu_2O в азоте N_2 при атмосферном давлении и температуре $T = 21^\circ\text{C}$ требуется знание констант парного потенциала Леннарда–Джонса 6–12 взаимодействия молекулы несущего газа с атомом (молекулой) наночастицы. С этой целью в настоящей работе использовались комбинационные соотношения: $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}$, $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$. При этом для молекул азота $\varepsilon_{jj} = 71,4\text{ K}$, $\sigma_{jj} = 3,798\text{ \AA}$ [13].

Параметры потенциала оксида меди определялись с использованием закона соответственных состояний. Принималось, что при описании взаимодействия молекул Cu_2O потенциалом Леннарда–Джонса 6–12 $\varepsilon_{ii} = 1,92kT_m$ (T_m — температура плавления) и $\sigma_{ii} = \sqrt[3]{1,8v_m}$ (v_m — объем на одну молекулу твердой фазы при температуре плавления [14]). Для расчета использовались следующие справочные данные для оксида меди Cu_2O : $T_m = 1242^\circ\text{C}$, $\rho = 6,1\text{ г/см}^3$. В результате получаем $\varepsilon_{ii} = 2909\text{ K}$, $\sigma_{ii} = 4,124\text{ \AA}$. Отсюда с помощью приведенных выше комбинационных соотношений находим константы парного потенциала взаимодействия молекулы азота с молекулой оксида меди $\varepsilon_{ij} = 455,8\text{ K}$, $\sigma_{ij} = 3,957\text{ \AA}$.

Зависимость коэффициента диффузии от диаметра наночастицы, полученная с помощью кинетической теории (т.е. с помощью соотношений (3), (4)), также приведена на рис. 2. Ей соответствует сплошная линия.

Различие коэффициентов диффузии особенно заметно для малых дисперсных частиц. Теоретическая кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными вплоть до размеров частиц порядка

1 нм. С уменьшением диаметра частиц отличие коэффициента диффузии (2) как от расчета по формулам (3), (4), так и от экспериментальных данных значительно возрастает. Подробные данные расчета коэффициента диффузии суммированы в таблице.

Зависимость коэффициента диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$) от диаметра частицы d (нм)

d	D_k	D_e	D
8,94	$6,701 \cdot 10^{-8}$	$4,373 \cdot 10^{-8}$	$6,694 \cdot 10^{-8}$
7,54	$9,385 \cdot 10^{-8}$	$6,543 \cdot 10^{-8}$	$9,044 \cdot 10^{-8}$
6,32	$1,331 \cdot 10^{-7}$	$9,810 \cdot 10^{-8}$	$1,215 \cdot 10^{-7}$
5,84	$1,557 \cdot 10^{-7}$	$1,202 \cdot 10^{-7}$	$1,397 \cdot 10^{-7}$
5,35	$1,853 \cdot 10^{-7}$	$1,470 \cdot 10^{-7}$	$1,601 \cdot 10^{-7}$
4,79	$2,308 \cdot 10^{-7}$	$1,798 \cdot 10^{-7}$	$1,932 \cdot 10^{-7}$
4,51	$2,602 \cdot 10^{-7}$	$2,198 \cdot 10^{-7}$	$2,118 \cdot 10^{-7}$
3,87	$3,528 \cdot 10^{-7}$	$2,689 \cdot 10^{-7}$	$2,678 \cdot 10^{-7}$
3,33	$4,758 \cdot 10^{-7}$	$3,299 \cdot 10^{-7}$	$3,418 \cdot 10^{-7}$
2,94	$6,097 \cdot 10^{-7}$	$4,034 \cdot 10^{-7}$	$4,102 \cdot 10^{-7}$
2,55	$8,097 \cdot 10^{-7}$	$4,925 \cdot 10^{-7}$	$5,063 \cdot 10^{-7}$

Здесь значения коэффициента диффузии D_k получены с помощью корреляции (2), D — посредством предлагаемой кинетической теории, D_e — экспериментальные данные. В области малых радиусов корреляция КМД (2) дает сильно завышенные значения коэффициента диффузии. Так, например, для частиц с характерным размером порядка 2 нм коэффициент диффузии (2) более чем в два раза превосходит и экспериментальные (с использованием ЭМ для определения диаметра частиц), и расчетные данные.

Наконец, следует отметить, что коэффициент диффузии наночастиц, как и в случае диффузии молекул и броуновских частиц, существенно зависит от температуры среды. Характер зависимости коэффициента диффузии от температуры при атмосферном давлении для фиксированного значения радиуса дисперсной частицы R ($R = 3 \cdot 10^{-8}\text{ м}$) представлен на рис. 3.

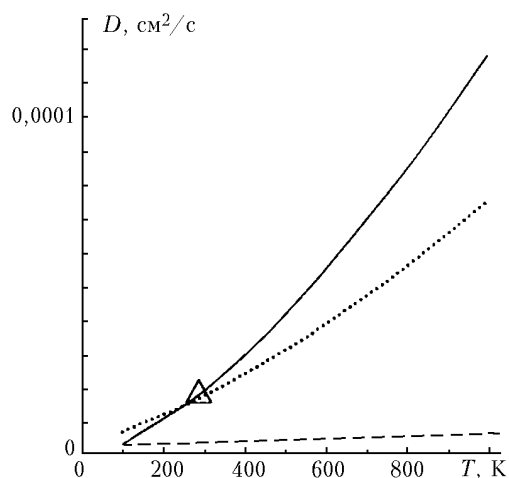


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии D от температуры T : — расчеты с потенциалом (3); расчеты по формуле КМД (2); - - - расчеты по формуле Эйнштейна (1); Δ — экспериментальные данные [10]

В качестве примера снова рассмотрена диффузия ядер конденсации в воздухе при атмосферном давлении. Для определения зависимости коэффициента вязкости воздуха от температуры использовались табличные данные.

Анализ рис. 3 показывает, что при изменении температуры от 100 до 1000 К коэффициент диффузии аэрозольной частицы изменяется в десятки раз. С другой стороны, формула Эйнштейна дает коэффициент диффузии, очень слабо меняющийся с температурой. Формула (2) имеет достаточно узкую область применимости по температуре. Она согласуется с нашими данными с точностью не хуже 15% лишь в области температур от 100 до 300 К. При высоких температурах формула КМД (2) приводит к сильно заниженным значениям коэффициента диффузии и не применима.

Подводя итог, можно сделать три основных вывода.

Во-первых, любая методика определения диаметра частиц d по подвижности с использованием корреляции КМД (2):

$$d = NeC/3\pi\eta Z, \quad (6)$$

в частности ДАЭ, и диффузионных батарей, содержит систематическую погрешность при определении размеров ультрадисперсных (менее 10 нм) частиц, поскольку полученному значению подвижности сопоставляет неправильное значение диаметра частицы. Эти погрешности могут, как мы видели, превышать 100%. Формулы (2), (6) хорошо работают для достаточно крупных частиц, но не применимы для наночастиц.

Второе обстоятельство, которое хотелось бы отметить, состоит в том, что предложенная нами кинетическая теория достаточно хорошо описывает диффузию наночастиц, в том числе и в области малых радиусов, где корреляция (2) не работает. Кроме того, следует подчеркнуть, что коэффициент диффузии и подвижность наночастиц в общем случае будут зависеть не только от диаметра частиц, но также от типа несущего газа и материала дисперсных частиц. Развита нами кинетическая теория это учитывает через параметры потенциала взаимодействия молекул несущего газа с дисперсной частицей.

Наконец, в отличие от корреляции (2) предложенная нами кинетическая теория применима

для описания диффузии в широком диапазоне температур. Экспериментальная же корреляция КМД (2) применима лишь в области комнатных температур, при которых и определялись ее параметры.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 01-01-00045 и 02-01-06333).

1. *Davies C.N.* Definitive equations for the fluid resistance of spheres // *Proc. Phys. Soc. London.* 1945. V. 57. Part 4. N 322. P. 259–270.
2. *Friedlander S.K.* Smoke, dust, and haze. Fundamentals of aerosol dynamics. Oxford: Oxford University Press, 2000. 407 p.
3. *Knudson E.O.* History of diffusion batteries in aerosol measurements // *Aerosol Sci. & Technol.* 1999. V. 31. N 2–3. P. 83–128.
4. *Куценогий К.П.* Методы определения размера и концентрации аэрозолей. Аналитический обзор. № 4393. М.: ЦНИИиТЭИ, 1987. 79 с.
5. *Рудяк В.Я.* Кинетическое описание разреженной мелкодисперсной газовой смеси // *Письма в ЖТФ.* 1992. Т. 18. Вып. 20. С. 77–80.
6. *Гладков М.Ю., Рудяк В.Я.* Кинетические уравнения мелкодисперсной газовой смеси. // *Ж. техн. физ.* 1994. Т. 64. Вып. 4. С. 170–174.
7. *Rudiyak V.Y., Krasnolutskiy S.L.* The interaction potential of dispersed particles with carrier gas molecules // *Proc. of 21st Int. Symposium on Rarefied Gas Dynamics.* Marseille, 1999. V. 1. P. 263–270.
8. *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.* Кинетическое описание диффузии наночастиц в разреженном газе // *Докл. РАН.* 2001. Т. 381. № 5. С. 623–625.
9. *Ферцигер Дж., Канер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
10. *Nolan J.J., Guerrini V.H.* The determination of the mass and size of atmospheric condensation nuclei // *Transactions of the Faraday Society.* London, 1936. V. 32. P. 1175–1181.
11. *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Насибулин А.Г., Кауппинен Е.И.* Кинетическое описание диффузии наночастиц в разреженном газе // *Докл. РАН.* 2002. Т. 386. № 5. С. 624–627.
12. *Nasibulin A.G., Kauppinen E.I., Brown D.P., Jokiniemi J.K.* Vapour decomposition of copper (II) acetylacetonate in the presence of hydrogen and water and nanoparticle formation // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. № 45. P. 11067–11075.
13. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
14. *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.

V. Ya. Rudyak, S. L. Krasnolutskiy. On kinetic theory of nanoparticles diffusion in rarefied gas.

It is suggested to describe diffusion of nanoparticles in rarefied gas with the help of kinetic theory. For this purpose, the interaction potential between a dispersed particle and a carrier gas molecule constructed earlier is used. The dependence of the diffusion coefficient on the radius of the dispersed particle and temperature of the carrier gas was studied. The theoretical results were compared with experimental data in detail. It is established that the worldwide used Cunningham–Millikan–Davies (CMD) correlation is inapplicable in the region of small particle diameters (less than 10 nm). Hence any measurement method measuring particle's mobility or diffusion coefficient to determine its size with the help of the CMD correlation leads to large systematic error (it can be up to 100% and more) in the this region. Furthermore the CMD correlation is shown to apply adequately only in the narrow range of near-room temperatures for which the parameters of this correlation were determined.