

ISSN 0002–354X (print)

УДК 536.423.4

Поступило в редакцию 15.08.2016

Received 15.08.2016

С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко¹⁰*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***БРОУНОВСКАЯ ДИФФУЗИЯ НАНОЧАСТИЦ ВНУТРИ СФЕРИЧЕСКОЙ КАПЛИ ПЕРЕМЕННОГО РАДИУСА***(Представлено членом-корреспондентом Н. В. Павлюкевичем)*

Исследовано влияние броуновской диффузии на распределение наночастиц внутри испаряющейся и растущей микронной капли. Показано, что возможно возникновение пространственно неоднородных распределений наночастиц в капле.

Ключевые слова: свободномолекулярный режим, средний радиус-вектор, скорость испарения.

S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***BROWNIAN DIFFUSION OF NANOPARTICLES IN A SPHERICAL DROPLET OF VARIABLE RADIUS***(Communicated by corresponding member N. V. Pavlyukevich)*

The influence of Brownian diffusion on the distribution of nanoparticles in an evaporating or growing micron droplet is considered. It is shown that there are possibilities for emerging a spatially non-uniform state of the nanoparticles in the droplet.

Keywords: free molecular regime, the mean radius-vector, evaporation rate.

Введение. Из всего многообразия методов по получению чистых наночастиц производительностью выделяются те, которые формируют наночастицы из пересыщенных растворов. Они являются не только более простыми в реализации, но и менее энергоемкими по сравнению с методами, в которых используется переход газ–твёрдое тело. В частности, большой популярностью пользуется такой метод получения наночастиц, как распылительный пиролиз [1; 2], в котором летящая в потоке газа испаряющаяся микронная капля является своего рода химическим реактором по производству наночастиц.

Положения наночастиц в такой капле определяются не только местом появления, но также влиянием броуновской диффузии и скоростью движения границы капли при испарении (конденсации) пара [3]. В данной работе мы рассмотрим изменение распределения наночастиц внутри испаряющейся и растущей капли под влиянием обоих факторов. В целом ряде случаев взаимодействие этих факторов приводит к формированию особой морфологии ансамбля наночастиц.

Математическая модель. Введем функцию $f(r, t)$ распределения наночастиц в капле радиуса R_d , где r – радиус-вектор положения наночастицы. Условие нормировки функции распределения имеет вид

$$4\pi \int_0^{R_d(t)} r^2 f(r, t) dr = N,$$

где N – число наночастиц в капле.

В свободномолекулярном режиме испарения радиус капли изменяется по закону

$$R_d(t) = R_d(0) - vt,$$

в случае конденсации пара на капле радиус изменяется как

$$R_d(t) = R_d(0) + vt,$$

где $R_d(0)$ – начальный радиус капли; v – скорость испарения или роста капли.

Для того чтобы пренебречь гидродинамическим взаимодействием наночастиц между собой внутри капли, будем считать, что выполняется условие:

$$R_n \ll \left(\frac{4\pi(R_d(t))^3}{3N} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где R_n – радиус наночастицы. Сделаем численную оценку. Из выражения (1) для капли с начальным радиусом $R_d(0) = 2$ мкм, и потерявшей в процессе испарения 87,5 % от первоначального объема следует, что при $R_n = 5$ нм для числа наночастиц в капле должно выполняться условие $N \ll 10^7$.

В сферической системе координат, центр которой совпадает с центром капли, уравнение броуновской диффузии наночастиц внутри капли имеет вид [4]

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_B r^2 \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \right], \quad (2)$$

где D_B – коэффициент броуновской диффузии одиночной наночастицы. Используя закон Стокса для гидродинамического сопротивления сферы и соотношение Эйнштейна для вязкости коллоидного раствора, коэффициент броуновской диффузии с хорошей точностью выражается формулой

$$D_B = \frac{kT_d}{6\pi R_n \mu_0 (1 + 2,5\varepsilon)},$$

где k – постоянная Больцмана; μ_0 – динамическая вязкость жидкости; $\varepsilon = N(R_n / R_d(t))^3$ – объемная доля наночастиц в капле.

Граничные условия для функции распределения наночастиц $f(r, t)$ в капле переменного радиуса имеют следующий вид. Первое условие – условие симметрии в центре капли

$$\frac{\partial f(0, t)}{\partial r} = 0. \quad (3)$$

Из условия непроницаемости поверхности капли для наночастиц (знак + или – в зависимости от конденсации или испарения) имеем второе условие на поверхности капли

$$D_B \frac{\partial f(R_d, t)}{\partial r} + \nu f(R_d, t) = 0. \quad (4)$$

В отличие от предыдущих работ [3; 5] в этой работе мы применяем известную замену переменных, позволяющую преобразовать уравнение и численно рассмотреть практически полное испарение капли при неизменных границах в новых переменных. Сделаем замену независимой переменной $z(t) = r / R(t)$, $z \in [0, 1]$. Тогда имеем из сохранения физического смысла функции распределения

$$f(r, t) = \frac{\varphi(z, t)}{R_d(t)^3}. \quad (5)$$

Подставляя выражение (5) в уравнения (2)–(4) получаем уравнение для переменной φ :

$$\frac{\partial \varphi(z, t)}{\partial t} = \frac{1}{R_d(t)^2} \frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(D z^2 \frac{\partial \varphi(z, t)}{\partial z} \right) + \frac{3\varphi(z, t)}{R_d(t)} \nu. \quad (6)$$

Граничные условия к уравнению (6) получаются из старых граничных условий после простых преобразований:

условие симметрии теперь имеет вид

$$\frac{\partial \varphi(0, t)}{\partial z} = 0,$$

условие непроницаемости через границу капли

$$D_B \frac{\partial \varphi(1, t)}{\partial z} + \nu R_d(t) \varphi(1, t) = 0. \quad (7)$$

Как следует из соотношения (7) существует безразмерный параметр $O = \nu R_d(t) / D$. В случае медленного испарения капли, когда $O \ll 1$, граничное условие (7) может быть заменено условием $\frac{\partial \varphi(1, t)}{\partial z} = 0$. Важно отметить, что равновесное решение (6) при $\nu = 0$ имеет вид $\varphi_e(z) = \text{const}$.

Для равновесной капли характеристики равновесного ансамбля наночастиц вычисляются прямым интегрированием. В результате имеем:

средняя длина радиус-вектора равна

$$\langle z_e \rangle = \frac{\int_0^1 z^3 \varphi_e dz}{\int_0^1 z^2 \varphi_e dz} = \frac{3}{4},$$

или $\langle r \rangle_e = 0,75R_d$:

средний квадрат длины радиус-вектора положения наночастиц в капле равен

$$\langle z_e^2 \rangle = \frac{\int_0^1 z^4 \varphi_e dz}{\int_0^1 z^2 \varphi_e dz} = \frac{3}{5},$$

или $\langle r_e^2 \rangle = 0,6R_d^2$.

Дисперсия распределения радиус-векторов наночастиц равна $\langle z_e^2 \rangle - \langle z_e \rangle^2 = 0,037$. Обратим внимание, что она не зависит от времени, в отличие от классических результатов по броуновской диффузии в неограниченной среде. Представляется, что таким же свойством обладают выражения для дисперсии равновесной функции распределения наночастиц в любых пространственно ограниченных объектах [6].

Результаты численного счета. Уравнение (6) с граничными условиями (7) решалось методом линий с помощью явной разностной схемы для правой части уравнения (6) [7].

Ниже представлены результаты расчетов для капли $R_d(0) = 2$ мкм, $T_d = 283$ К, содержащей 100 наночастиц радиусом $R_n = 5$ нм. Характерное время броуновской диффузии для начального радиуса капли составляет $\tau_D = R_d(0)^2 / \pi^2 D$ и для наших условий равно 0,01 с.

На рис. 1 представлены расчеты эволюции начальной колоколообразной функции распределения наночастиц внутри капли для двух режимов испарения. Причем за время испарения радиус капли в обоих случаях уменьшился на 40 %, что соответствует примерно 70 % испарившегося объема капли. Из рис. 1, а видно, что в случае быстрого испарения капли [8], когда $O > 1$ основная доля наночастиц сосредотачивается вблизи ее поверхности. В случае медленного испарения

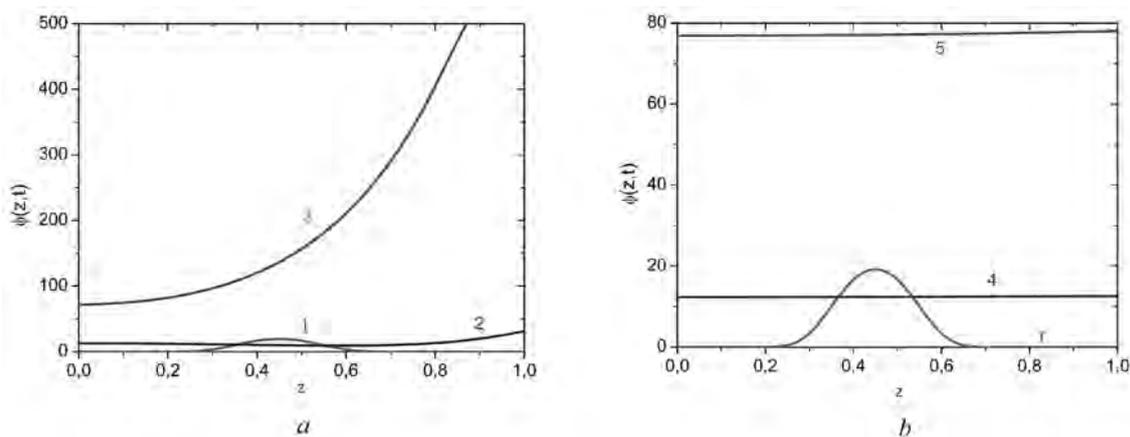


Рис. 1. Эволюция функции распределения наночастиц внутри быстро испаряющейся с $v = -10^{-4}$ м/с, $O \sim 4,8$ (а) и медленно испаряющейся с $v = -10^{-6}$ м/с, $O \sim 0,04$ (б) капли: 1 – начальная функция распределения; 2 – через $0,04\tau_D$ (испарилось 49 %); 3 – время $0,08\tau_D$ (испарилось 74,8 %); 4 – через $4\tau_D$ (испарилось 49 %); 5 – время $8,1\tau_D$ (испарилось 78 %)

Fig. 1. Evolution of the distribution function of nanoparticles inside a quickly evaporating droplet with $v = -10^{-4}$ m/s, $O \sim 4.8$ (a) and a slowly evaporating droplet $v = -10^{-6}$ m/s, $O \sim 0.04$ (b) curve: 1 – initial distribution function, 2 – in $0.04\tau_D$ (49 % evaporated); 3 – in $0.08\tau_D$ (74.8 % evaporated); 4 – in $4\tau_D$ (49 % evaporated); 5 – $8.1\tau_D$ (78 % evaporated)

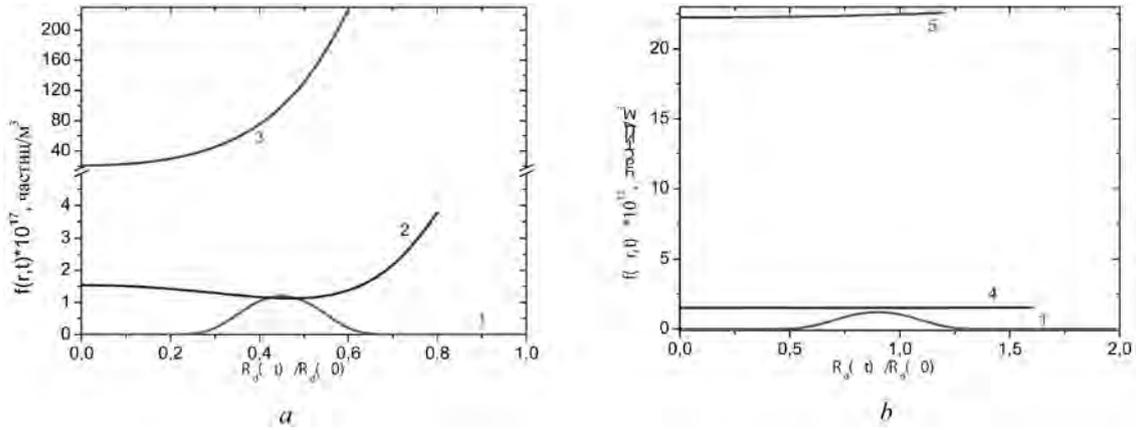


Рис. 2. Эволюция функции распределения наночастиц внутри испаряющейся капли
 Fig. 2. Evolution of an evaporating droplet

(рис. 1, *b*), когда $O < 1$, броуновская диффузия «успевает подстроиться» положение наночастиц под изменяющуюся границу капли. В результате функция распределения остается практически равновесной. При этом коэффициент броуновской диффузии в обоих случаях уменьшается всего на 0,006 % из-за увеличения эффективной вязкости.

Для тех же условий, что и на рис. 1 результаты численного моделирования, пересчитанные для функции $f(r, t)$, показаны на рис. 2.

Броуновская диффузия наночастиц в капле при конденсации пара. В этом разделе представлены результаты расчета эволюции начального колоколообразного распределения функции распределения наночастиц внутри растущей капли воды (рис. 3). При высоких скоростях роста капли, когда $v \sim 10^{-4}$ м/с, можно сказать, что наночастицы не «успевают» занять равновесное положение. В результате среднее значение радиус-вектора на момент $t = 0,08\tau_D < r_e > = 0,49R_d(t)$ (рис. 3, *a*). В случае медленно растущей капли (рис. 3, *b*) в начальный момент времени наблюдается тот же эффект (рис. 3, *b*, кривая 4), однако далее броуновская диффузия успевает «подстроиться» под изменяющийся объем капли и прийти к равновесному значению функции распределения (рис. 3, *b*, кривая 5).

На рис. 4 эти же результаты численного счета представлены для функции $f(r, t)$. Видно, что новые области капли практически свободны от наночастиц.

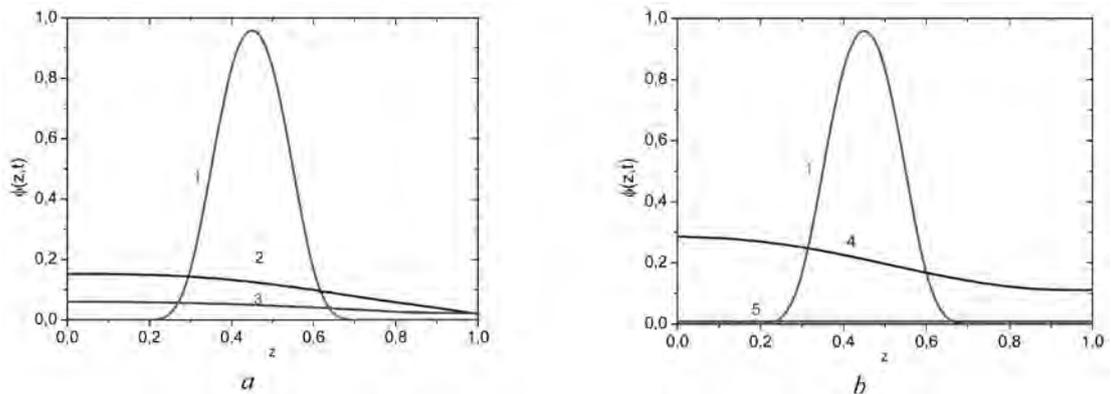


Рис. 3. Эволюция безразмерной функции распределения наночастиц внутри быстро растущей с $v = 10^{-4}$ м/с (*a*) и медленно растущей с $v = 10^{-6}$ м/с (*b*) капли. Объем капли увеличился в 3 раза: 1 – начальная функция распределения; 2 – через $0,06\tau_D$; 3 – $0,12\tau_D$; 4 – через $0,06\tau_D$; 5 – $12,4\tau_D$

Fig. 3. Evolution of the dimensionless distribution function inside a quickly growing droplet with $v = 10^{-4}$ m/s (*a*) and a slowly growing droplet with $v = 10^{-6}$ m/s (*b*). The droplet volume increased 3 times: curve 1 – initial distribution function; 2 – in $0,06\tau_D$; 3 – $0,12\tau_D$; 4 – in $0,06\tau_D$; 5 – in $12,4\tau_D$

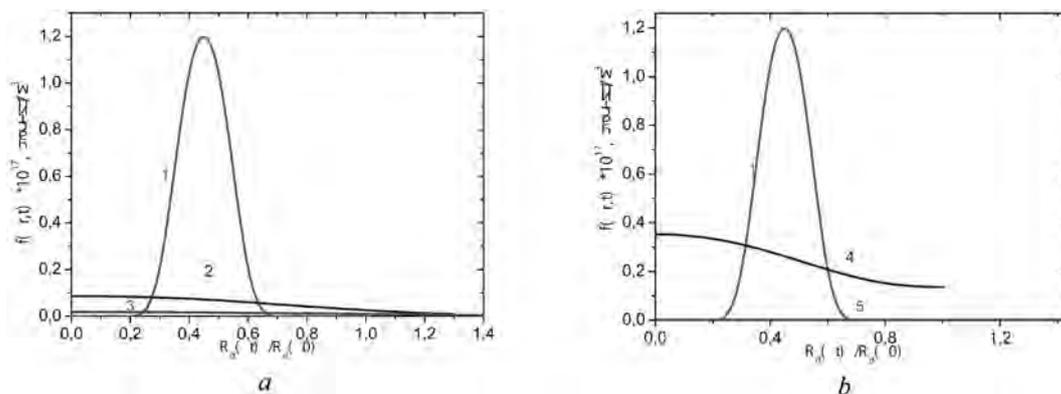


Рис. 4. Изменение функции распределения положения наночастиц внутри растущей капли
 Fig. 4. Change in the distribution function of the position of nanoparticles inside the growing droplet

Заключение. В работе рассмотрена броуновская диффузия наночастиц внутри как испаряющейся, так и впервые для растущей капли микронных размеров. При этом учтено, что коэффициент броуновской диффузии наночастицы зависит от эффективной вязкости раствора. Важно отметить, что для проведения расчетов нами использовалась известная замена переменных, позволившая рассчитать броуновскую диффузию для значительных изменений радиуса капли $(0,5-1,5)R_d(0)$. Результаты расчетов подтвердили ранее полученные закономерности [9]. Отметим, что для описания роста и испарения капель нами использовались аналитические результаты, полученные в кинетической теории в свободномолекулярном приближении. При исследовании мы использовали изотермическое приближение внутри капли. Из отношения характерных времен установления диффузионного равновесия наночастиц τ_D и установления температурного равновесия τ_T в испаряющейся капле имеем

$$\tau_D / \tau_T = R_d(t)^2 a / R_d(t)^2 D = a / D \gg 1.$$

Таким образом, для капли микронного размера поле температуры выравнивается практически мгновенно по сравнению с характерным временем броуновской диффузии, поэтому при проведении математического моделирования считаем, что внутри капли градиенты температуры достаточно малы и ими можно пренебречь при рассмотрении броуновского движения наночастиц. Более того, для простоты рассмотрения температуру капли будем принимать постоянной, так как она изменяется не более 20 K [4].

В частности, показано, что при испарении капли при значениях безразмерного параметра $O > 1$ возникает повышенная концентрация наночастиц вблизи границы капли. При достаточно большом числе наночастиц эта особенность распределения наночастиц ведет к образованию особой морфологии наночастиц при LPSP [5]. Среднее значение радиус-вектора наночастиц на момент времени $t = 0,08\tau_D$ достигает значения $0,98R_d(0,08\tau_D)$.

При конденсационном росте капли показано, что при значениях безразмерного параметра $O > 1$ также возникает пространственно неравновесное состояние наночастиц в капле. Практически все они сосредоточены в объеме первоначальной капли. Среднее значение радиус-вектора наночастиц $0,49R_d(0,12\tau_D)$.

При медленном испарении (росте) капли, если параметр $O < 1$, функция $f(r, t)$ является практически равновесной и постоянной по объему капли. При этом средняя длина радиус-вектора положения наночастицы равна $0,75R_d(t)$, а дисперсия распределения наночастиц не зависит от времени и равна 0,037.

При медленном испарении (конденсации) капли в диффузионном режиме или при промежуточных числах Кнудсена, на основании наших расчетов, можно ожидать равновесного распределения наночастиц внутри капли.

Благодарности. Авторы благодарны А. И. Шнипу и участникам его семинара за конструктивное обсуждение работы.

Acknowledgement. The authors are grateful to A. I. Shnip and the participants of his Seminar for constructive discussion of the work.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М., 2009. – 416 с.
2. Wang, W. N. Preparation of nanoparticles by spray routes / W. N. Wang, W. Lenggoro, K. Okuyama // *Encyclopedia nanoscience and nanotechnology*. – 2011. – P. 435–458.
3. Fisenko, S. P. Specific features of Brownian diffusion of nanoparticles in micro-nanodroplets / S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko // *Brownian Motion: Elements, Dynamics and Applications* / eds.: M. A. McKibben, M. Webster. – Nova science publishers, 2015. – Ch. 9.
4. Байков, В. И. Теплофизика / В. И. Байков, Н. В. Павлюкевич. – Минск, 2013. – Т. 1. – 400 с.
5. Fisenko, S. P. Brownian diffusion inside a micro-sized droplet and the morphology of ensembles of nanoparticles / S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko // *J. Eng. Phys. and Thermophys.* – 2013. – Vol. 86, N 2. – P. 349–355. doi.org/10.1007/s10891-013-0840-0.
6. Hindered Brownian diffusion in a square-shaped geometry / F. S. Gentile [et al.] // *J. of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 447. – P. 25–32. doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.055.
7. Вержбицкий, В. М. Основы численных методов / В. М. Вержбицкий. – М., 2002. – 840 с.
8. Fisenko, S. P. Low pressure evaporative cooling of micron-sized droplets of solutions and its novel applications / S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. – 2009. – Vol. 52, N 15–16. – P. 3842–3849. doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.02.017.
9. Fisenko, S. P. Some engineering applications of the Brownian diffusion of nanoparticles // S. P. Fisenko, D. A. Takopulo, Yu. A. Khodyko // *Physics Chemistry and Applications of Nanostructures* / eds.: V. E. Borisenko [et al.]. – World Scientific Singapore, 2015. – P. 155–157.

References

1. Gusev A. I. *Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 416 p. (in Russian)
2. Wang W. N., Lenggoro W., Okuyama K. Preparation of nanoparticles by spray routes. *Encyclopedia nanoscience and nanotechnology*, 2011, pp. 435–458.
3. Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Specific features of Brownian diffusion of nanoparticles in micro-nanodroplets. McKibben M. A., Webster M. (eds.). *Brownian Motion: Elements, Dynamics and Applications*. Nova science Publ., 2015, ch. 9.
4. Baikov V. I., Pavlyukevich N. V. *Thermophysics. Vol. 1*. Minsk, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2013. 400 p. (in Russian)
5. Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Brownian diffusion inside a micro-sized droplet and the morphology of ensembles of nanoparticles. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 349–355. doi.org/10.1007/s10891-013-0840-0.
6. Gentile F. S., De Santo I., D'Avino G., Rossi L., Romeo G., Greco F., Netti P. A., Maffettone P. L. Hindered Brownian diffusion in a square-shaped geometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 447, pp. 25–32. doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.055.
7. Verzhbitskii V. M. *Fundamentals of numerical methods*. Moscow, Vysshiaia shkola Publ., 2002. 840 p. (in Russian)
8. Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Low pressure evaporative cooling of micron-sized droplets of solutions and its novel applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009, vol. 52, no. 15–16, pp. 3842–3849. doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.02.017.
9. Fisenko S. P., Takopulo D. A., Khodyko Yu. A. Some engineering applications of the Brownian diffusion of nanoparticles. Borisenko V. E., Gaponenko S. V., Gurin V. S., Cam C. H. (eds.) *Physics Chemistry and Applications of Nanostructures*. World Scientific Singapore, 2015, pp. 155–157.

Информация об авторах

Фисенко Сергей Павлович – д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fsp@hmti.ac.by.

Ходыко Юлия Андреевна – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Julia@hmti.ac.by.

Information about the author

Fisenko Sergei Pavlovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Leading researcher, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fsp@hmti.ac.by.

Khodyko Yulia Andreevna – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Julia@hmti.ac.by.

Для цитирования

Фисенко, С. П. Броуновская диффузия наночастиц внутри сферической капли переменного радиуса / С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 123–128.

For citation

Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Brownian diffusion of nanoparticles in a spherical droplet of variable radius. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp.123–128. (in Russian)