

УДК 536.75; 536-12.01; 533.6.011.8

## **К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА НАНОЧАСТИЦ В ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ (ОБЗОР)\***

**В.Я. РУДЯК, А.А. БЕЛКИН, С.Л. КРАСНОЛУЦКИЙ**

*Новосибирский государственный архитектурно-строительный  
университет*

Работа посвящена статистическому описанию процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях. Показано, что перенос наночастиц в разреженных газах можно описывать на основе кинетических уравнений Больцмана, но используя специальный потенциал взаимодействия молекул несущего газа с частицей. Приводятся данные о зависимости коэффициента диффузии наночастиц от их размера и температуры несущей среды. Описаны механизмы релаксации наночастиц в плотных газах и в жидкостях. Показано, что основным механизмом релаксации наночастиц в жидкостях является их взаимодействие с микрофлуктуациями полей скоростей и плотности несущей среды. Впервые приводятся данные о силах взаимодействия, действующих на наночастицы в газах и жидкостях.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Наночастицы — это частицы с характерными размерами от десяти до сотен ангстрем. Интерес к ним особенно усилился в последнее десятилетие в связи с бурным развитием нанотехнологий, в которых наночастицы используются в качестве основных структурных элементов. Различные свойства наночастиц изучались и ранее, поскольку наночастицами являются, например, кластеры, интенсивно изучавшиеся всю вторую половину прошлого столетия. Однако основное внимание сосредоточивалось на исследовании собственно строения наночастиц, их физических и химических свойств и методов получения (см., например, Лахно, 2001; Пул, 2004). Релаксация и процессы переноса наночастиц в газах и жидкостях фактически не изучались. Вместе с тем такие исследования, безусловно, необходимы как с точки зрения развития теории процессов переноса, так и из-за различных практических приложений. Почему же эти исследования не проводились? Дело в том, что долгое время у ряда исследователей существовала уверенность, что процессы переноса наночастиц можно описывать гидродинамически, то есть так же, как и обычных броуновских частиц. Одновременно существуют попытки описать, например, диффузию наночастиц с помощью кинетической теории разреженных или плотных газов, в которой наночастицы рассматриваются как молекулы. Строго говоря, нет никаких оснований описывать процессы переноса наночастиц ни тем, ни другим способом. Действительно, наночастицы имеют размеры порядка гидродинамического физически бесконечно малого для несущей среды масштаба. Поэтому применение гидродинамического подхода для описания ее сопротивления

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (грант № НШ-964.2003.1) и РФФИ (грант № 04-01-00106).

в несущей среде не правомерно. При использовании кинетической теории основной расчетов должен стать соответствующий потенциал взаимодействия молекул несущего газа с наночастицей. Использование в этом качестве обычного межмолекулярного потенциала также не обосновано, поскольку взаимодействие наночастицы с молекулами несущего газа всегда является коллективным. В плотной среде за время взаимодействия частицы с молекулой происходит много таких соударений. Но даже в том случае, когда взаимодействие молекула — частица является парным, т. е. несущий газ достаточно разреженный, молекула налетающего газа одновременно взаимодействует практически со всеми атомами (молекулами) частицы.

Указанные обстоятельства и следует учитывать при построении статистической теории релаксации и процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях. В настоящей статье описаны результаты, полученные на этом пути авторами. Основное внимание уделено изучению механизмов релаксации наночастиц и описанию отличительных особенностей их процессов переноса. Для определенности в дальнейшем рассматриваются лишь твердые наночастицы, хотя многие полученные выводы справедливы и для жидких частиц.

### 1. ЦЕПОЧКА КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ГАЗОВЗВЕСЕЙ

Изучение процессов релаксации строится обычно на основе решения соответствующего кинетического уравнения. Поскольку нас интересуют процессы переноса наночастиц в газах и жидкостях, то необходимо иметь кинетические уравнения для гетерогенной среды, наногазовзвесей (газ + твердая наночастица) и наносуспензий (жидкость + твердая наночастица). В литературе известны попытки вывода кинетических уравнений газовзвесей и суспензий. Можно выделить три подхода решения этого вопроса. В первом газовзвесь рассматривалась как смесь двух компонентов, и предполагалось, что их эволюция описывается системой уравнений Больцмана — Энского (Струминский, 1978). Однако если такая модель и применима, то лишь для описания ультрадисперсной разреженной газовзвеси.

Во втором подходе, наоборот, рассматривалась крупнодисперсная разреженная газовзвесь, причем взаимодействие несущего газа с частицами описывалось диффузной моделью отражения (Лунькин, 1979, 1981). При этом предполагалось, что функция распределения несущего газа удовлетворяет уравнению Больцмана, а для взвешенных частиц справедливо гидродинамическое приближение.

Наконец, в работах третьей группы считалось, что несущая среда описывается гидродинамически, а для дисперсных частиц записывается кинетическое уравнение (Culick, 1964; Левич, 1966; Мясников, 1967, 1977; Янков, 1980). В работах (Левич, 1966; Мясников, 1967, 1977; Янков, 1980) авторы исходили из уравнения движения дисперсных частиц Ланжевена и Смолуховского для их функции распределения. Считалось, что частицы взаимодействуют как твердые шары, а со стороны жидкости на них действует сила Стокса и некоторая случайная сила. Фактически такой подход является феноменологическим и при решении практических задач не использовался. Невыясненной остается и область применимости полученных кинетических уравнений и их полнота.

Наиболее последовательным представляется вывод кинетического уравнения из уравнения Лиувилля. В настоящем разделе будет показано, в каких случаях для газовзвесей удастся построить строгие кинетические уравнения, и какой вид они будут иметь для наногазовзвесей. Взвешенные частицы предполагаются твердыми и сферическими, а молекулы несущего газа бесструктурными. Исследуется монодисперсная газовзвесь без учета возможных процессов коагуляции и разрушения частиц.

Будем считать, что газозвесь является монодисперсной и состоит из  $n$  дисперсных частиц и  $(N-n)$  молекул газа. Ее динамика описывается функцией распределения  $F_N$ , которая удовлетворяет уравнению Лиувилля (Рудяк, 1992, 2004; Гладков, Рудяк, 1994, а, б)

$$(\partial F_N / \partial t + L_N F_N) = 0, \quad (1.1)$$

где оператор Лиувилля системы определен так:

$$L_N = L_{N-n,g} + L_{n,p} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=n+1}^N (\Pi_{ij} + \Pi'_{ij}), \quad L_{N-n,g} = \sum_{i=n+1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{j>i}^N \vartheta_{ij} \right)$$

$$L_{n,p} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\mathbf{P}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} + \sum_{j>i}^n \Theta_{ij} \right), \quad \Pi_{ij} = \frac{\partial \Psi_{ij}}{\partial \mathbf{R}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}, \quad \Pi'_{ij} = \frac{\partial \Psi_{ij}}{\partial \mathbf{R}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_i},$$

$$\vartheta_{ij} = \frac{\partial U_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right), \quad \Theta_{ij} = \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{R}_i} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_j} \right).$$

Здесь  $L_{N-n,g}$  — оператор Лиувилля молекул несущего газа,  $L_{n,p}$  — оператор Лиувилля дисперсных частиц,  $U_{ij}$ ,  $\Phi_{ij}$ ,  $\Psi_{ij}$  — соответственно потенциалы взаимодействия молекул, частиц и молекул с частицами<sup>1</sup>,  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{P}_i$  — импульсы молекул и частиц.

Чтобы выявить порядок величины различных членов, входящих в уравнение Лиувилля (2.1), перейдем к безразмерным переменным:  $\tilde{t} = t / \tau$ ,  $\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i / L_g$ ,  $\tilde{\mathbf{R}}_i = \mathbf{R}_i / L_p$ ,  $\tilde{\mathbf{p}}_i = \mathbf{p}_i / mc_{0g}$ ,  $\tilde{\mathbf{P}}_i = \mathbf{P}_i / Mc_{0p}$ ,  $\tilde{m} = \tilde{M} = 1$ ,  $\tilde{U}_{ij} = U_{ij} / U_0$ ,  $\tilde{\Phi}_{ij} = \Phi_{ij} / \Phi_0$ ,  $\tilde{\Psi}_{ij} = \Psi_{ij} / \Psi_0$ , где  $\tau$  — некоторое характерное для системы время,  $L_g$ ,  $L_p$  — характерные линейные масштабы изменения переменных газа и псевдогаза частиц,  $U_0$ ,  $\Phi_0$ ,  $\Psi_0$  — характерные значения потенциалов взаимодействия  $U_{ij}$ ,  $\Phi_{ij}$ ,  $\Psi_{ij}$ . Поскольку в системе нейтральных частиц межчастичные взаимодействия сильные, будем полагать  $U_0 \sim \Phi_0 \sim \Psi_0 \sim kT_0$  ( $T_0$  — характерная температура системы). В этих переменных уравнение (1.1) имеет вид (Гладков, Рудяк, 1994, б)

$$\frac{\partial \tilde{F}_N}{\partial \tilde{t}} + \frac{\tau c_{0g}}{L_g} \sum_{i=n+1}^N \tilde{\mathbf{p}}_i \frac{\partial \tilde{F}_N}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} - \frac{\tau c_{0g}}{r_0} \sum_{i=n+1}^N \sum_{j>i}^N \tilde{\vartheta}_{ij} \tilde{F}_N - \frac{\tau c_{0g}}{R_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j=n+1}^N \tilde{\Pi}_{ij} \tilde{F}_N +$$

$$\frac{\tau c_{0p}}{L_p} \sum_{i=1}^n \tilde{\mathbf{P}}_i \frac{\partial \tilde{F}_N}{\partial \tilde{\mathbf{R}}_i} - \frac{\tau c_{0p}}{R_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \tilde{\Theta}_{ij} \tilde{F}_N - \frac{\tau c_{0p}}{R_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j=n+1}^N \tilde{\Pi}_{ij}^* \tilde{F}_N = 0. \quad (1.2)$$

Обозначив каждый из входящих в уравнение членов символом  $i_m$ ,  $m = 1, \dots, 7$ , имеем:  $i_2 / i_1 \sim \tau c_{0g} / L_g$ ,  $i_3 / i_2 \sim L_g / r_0$ ,  $i_4 / i_2 \sim (L_g / r_0)(m / M)$ ,  $i_5 / i_2 \sim (L_g / r_0)(c_{0p} / c_{0g})$ ,  $i_6 / i_2 \sim (L_g / R_0)(c_{0p} / c_{0g})$ ,  $i_7 / i_2 \sim (L_g / R_0)(mc_{0p} / Mc_{0g})$ . Здесь  $r_0$ ,  $R_0$  — соответственно характерные радиусы молекул несущего газа и дисперсных

<sup>1</sup> Взаимодействия в общем случае могут быть и непотенциальными  $i$ ; полученные ниже оценки, естественно, будут справедливы и в этом случае.

частиц. Поскольку частицы предполагаются твердыми, а значит молекулы в них плотно упакованы, то  $M \sim \rho_p^* R_0^3$ ,  $m \sim \rho_g^* r_0^3$ , и  $m/M = \mu^2 \sim \rho_g^* r_0^3 / \rho_p^* R_0^3$ , где  $\rho_p^*$ ,  $\rho_g^*$  — плотности материала частиц и молекул газа соответственно. Часто  $\rho_p^* \sim \rho_g^*$  и  $\mu^2 \sim r_0^3 / R_0^3$ . Кроме того,  $c_{0p} / c_{0g} \sim \sqrt{m/M} = \mu$ . Размеры и массы молекул несущего газа и дисперсных частиц в газозвеси существенно различаются, причем

$$\mu^2 \ll 1, \quad r_0 / R_0 \ll 1 \quad \text{или} \quad r_0 / R_0 < 1. \quad (1.3)$$

Эти соотношения выполняются с высокой точностью даже для ультрадисперсной газозвеси. Отсюда следует, что уравнение Лиувилля (1.1) содержит малые параметры (1.3) и их комбинации. Именно это обстоятельство позволяет в определенных ситуациях вывести замкнутые кинетические уравнения дисперсных сред.

Введем обычным образом  $s$ -частичные функции распределения молекул газа  $F_{sg}$ , частиц  $F_{kp}$  и смешанные  $F_{sk}$  газозвеси в целом:

$$F_{sg} = V^s \int dX_1 \dots dX_n dx_{n+s+1} \dots dx_N F_N, \quad F_{kp} = V^k \int dX_1 \dots dX_{n-k} dx_{n+1} \dots dx_N F_N,$$

$$F_{sk} = V^{s+k} \int dX_1 \dots dX_{n-k} dx_{n+s+1} \dots dx_N F_N, \quad dX_i = d\mathbf{P}_i d\mathbf{R}_i, \quad dx_i = d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i.$$

Интегрируя уравнения (1.1) по фазовым переменным молекул и частиц, получим цепочку кинетических уравнений для газозвеси (Рудяк, 2004; Гладков, Рудяк, 1994, а, б):

$$\frac{\partial F_{sg}}{\partial t} + L_{sg} F_{sg} = \frac{N-n-s}{V} \sum_{i=n+1}^{n+s} \int dx_{n+s+1} \theta_{i,n+s+1} F_{s+1,g} + \frac{n}{V} \sum_{i=n+1}^{n+s} \int dX_n \Pi_{ni} F_{s1}, \quad (1.4a)$$

$$\frac{\partial F_{kp}}{\partial t} + L_{kp} F_{kp} = \frac{n-k}{V} V \sum_{i=n+1-k}^n \int dX_{n-k} \Theta_{n-k,i} F_{k+1,p} +$$

$$+ \frac{n-k}{V} \sum_{i=n-k+1}^n \int dX_{n+1} \Pi_{i,n+1}^* F_{1k}, \quad (1.4б)$$

$$\frac{\partial F_{sk}}{\partial t} + \left[ L_{sg} + L_{kp} - \sum_{i=n-k+1}^n \sum_{j=n+1}^{n+s} (\Pi_{ij} + \Pi_{ij}^*) \right] F_{sk} =$$

$$= \frac{N-n-s}{V} V \sum_{i=n+1}^{n+s} \int dx_{n+s+1} \theta_{i,n+s+1} F_{s+1,k} + \frac{n-k}{V} \sum_{i=n+1-k}^n \int dX_{n-k} \Theta_{n-k,i} F_{s,k+1} +$$

$$+ \frac{N-n-s}{V} \sum_{i=n+1}^{n+s} \int dx_{n+s+1} \Pi_{i,n+s+1}^* F_{s+1k} + \frac{n-k}{V} \sum_{i=n+1}^{n+s} \int dX_{n-k} \Pi_{n-k,i} F_{s,k+1}. \quad (1.4в)$$

Кинетические уравнения для одночастичных функций распределения молекул газа и частиц получаются, если в уравнениях (1.4) положить  $s = k = 1$ :

$$\frac{\partial F_{1g}}{\partial t} + L_{1g} F_{1g} = n_{vg} \int dx_{n+2} \vartheta_{n+1,n+2} F_{2g} + n_{vp} \int dX_n \Pi_{n,n+1} F_{11}, \quad (1.5a)$$

$$\frac{\partial F_{1p}}{\partial t} + L_{1p} F_{1p} = n_{vp} \int dX_{n-1} \Theta_{n-1,n} F_{2p} + n_{vg} \int dx_{n+1} \Pi_{n,n+1}^* F_{11}. \quad (1.5б)$$

Здесь  $n_{vp} = (n-1)/V$ ,  $n_{vg} = (N-n-1)/V$ .

Уравнения (1.5) не замкнуты относительно одночастичных функций распределения. Поэтому, чтобы вывести кинетические уравнения, необходимо построить решение всей цепочки (1.4). Проанализируем порядки величин различных членов в уравнениях (1.4) и (1.5). Используя для этого снова введенные безразмерные переменные, находим

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{F}_{sg}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\tau c_{0g}}{L_g} \sum_{i=n+1}^{n+s} \tilde{\mathbf{p}}_i \frac{\partial \tilde{F}_{sg}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\tau c_{0g}}{r_0} \sum_{i=n+1}^{n+s} \sum_{j>i}^{n+s} \tilde{\vartheta}_{ij} \tilde{F}_{sg} = \\
& = n_{vg} r_0^2 c_{0g} \tau \sum_{i=n+1}^{n+s} \int d\tilde{x}_{n+s+1} \tilde{\theta}_{i,n+s+1} \tilde{F}_{s+1,g} + n_{vp} R_0^2 c_{0g} \tau \sum_{i=n+1}^{n+s} \int d\tilde{x}_n \tilde{\Pi}_{ni} \tilde{F}_{s1}, \\
& \frac{\partial \tilde{F}_{kp}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\tau c_{0p}}{L_p} \sum_{i=n-k+1}^n \tilde{\mathbf{P}}_i \frac{\partial \tilde{F}_{kp}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\tau c_{0p}}{R_0} \sum_{i=n-k}^n \sum_{j>i}^n \tilde{\Theta}_{ij} \tilde{F}_{kp} = \\
& = n_{vp} R_0^2 c_{0p} \tau \sum_{i=n+1-k}^n \int d\tilde{x}_{n-k} \tilde{\Theta}_{n-k,i} \tilde{F}_{k+1,p} + n_{vg} R_0^2 c_{0p} \tau \sum_{i=n-k+1}^n \int d\tilde{x}_{n+1} \tilde{\Pi}_{i,n+1}^* \tilde{F}_{1k}, \\
& \frac{\partial \tilde{F}_{sk}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\tau c_{0g}}{L_g} \sum_{i=n+1}^{n+s} \tilde{\mathbf{p}}_i \frac{\partial \tilde{F}_{sk}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\tau c_{0g}}{r_0} \sum_{i=n+1}^{n+s} \sum_{j>i}^{n+s} \tilde{\vartheta}_{ij} \tilde{F}_{sk} + \frac{\tau c_{0p}}{L_p} = \sum_{i=n-k+1}^n \tilde{\mathbf{P}}_i \frac{\partial \tilde{F}_{sk}}{\partial \mathbf{R}_i} - \\
& - \frac{\tau c_{0p}}{R_0} \sum_{i=n-k}^n \sum_{j>i}^n \tilde{\Theta}_{ij} \tilde{F}_{sk} - \frac{\tau c_{0g}}{R_0} \sum_{i=n-k+1}^n \sum_{j=n+1}^{n+s} \tilde{\Pi}_{ij} \tilde{F}_{sk} - \frac{\tau c_{0p}}{R_0} \sum_{i=n-k+1}^n \sum_{j=n+1}^{n+s} \tilde{\Pi}_{ij} \tilde{F}_{sk} = \\
& = n_{vg} r_0^2 c_{0g} \tau \sum_{i=n+1}^{n+s} \int d\tilde{x}_{n+s+1} \tilde{\theta}_{i,n+s+1} \tilde{F}_{s+1,k} + n_{vp} R_0^2 c_{0p} \tau \sum_{i=n+1}^{n+s} \int d\tilde{x}_{n-k} \tilde{\Theta}_{n-k,i} \tilde{F}_{s,k+1} + \\
& + n_{vg} R_0^2 c_{0p} \tau \sum_{i=n-k+1}^n \int d\tilde{x}_{n+s+1} \tilde{\Pi}_{i,n+s+1}^* \tilde{F}_{s+1k} + n_{vp} R_0^2 c_{0g} \tau \sum_{i=n+1}^{n+s} \int d\tilde{x}_{n-k,i} \tilde{\Pi}_{n-k,i} \tilde{F}_{sk+1}. \quad (1.6)
\end{aligned}$$

Теперь не трудно разобраться в том, когда эта система уравнений замыкается. Для этого необходимо, чтобы правые части всех трех уравнений были в том или ином смысле меньше левых. Поскольку все рассматриваемые здесь потенциалы короткодействующие, подынтегральные выражения в уравнениях (1.5) отличны от нуля лишь на расстояниях порядка эффективного радиуса действия межчастичных сил. Поэтому функцию  $F_{2g}$ , определяющую первый интеграл столкновений уравнения (1.5а), необходимо вычислить для конфигурации  $|\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_{n+2}| \leq r_0$  и на соответствующих временах ( $\tau_{0g} \sim r_0 / c_{0g}$ ). Функцию  $F_{2p}$  из уравнения (1.5б) — для конфигурации  $|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}| \leq R_0$  и на временах порядка  $\tau_{0p} \sim R_0 / c_{0p}$ , а функцию  $F_{11}$ , определяющую перекрестные интегралы столкновений — для конфигурации  $|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_{n+1}| \leq R_0$  и на временах порядка  $\tau_{0gp} \sim R_0 / c_{0g}$ .

Из первого уравнения системы (1.6) следует, что на временах  $\tau_{0g}$  первый и второй интегральные члены оказываются, соответственно, порядка  $\varepsilon_g$  и  $\varepsilon_p r_0 / R_0$ . Следовательно, интегральными членами в этих уравнениях можно пренебречь, если вириальные параметры малы:

$$\varepsilon_g = n_{vg} r_0^3 \ll 1, \quad \varepsilon_p = n_{vp} R_0^3 \ll 1. \quad (1.7)$$

В нулевом приближении по этим параметрам  $s$ -частичные функции распределения газа удовлетворяют уравнению Лиувилля

$$\partial F_{sg} / \partial t + L_{sg} F_{sg} = 0. \quad (1.8)$$

На временах  $\tau_{0p}$  первый интеграл столкновений в уравнении для функции  $F_{kp}$  (второе уравнение системы (1.6)) порядка  $\varepsilon_p$  и в приближении (1.7) им можно пренебречь. Второй же интеграл столкновений имеет порядок  $n_{vg} R_0^3 = \varepsilon_p n_{vg} / n_{vp}$ . Его величина, таким образом, может быть пренебрежимо малой лишь в случае, когда вириальный параметр псевдогаза частиц мал, а  $n_{vp} \sim n_{vg}$ . Последнее, однако, фактически не реализуемо (а формально — лишь для ультрадисперсных газовзвесей). Уже для мелкодисперсной газовзвеси  $n_{vg} R_0^3 \sim 1\sqrt{\varepsilon_g} \gg 1$ . Поэтому для мелко- и крупнодисперсной газовзвеси вторым интегралом столкновений в уравнении (1.4б) нельзя пренебречь даже при выполнении условий (1.7). В этом случае это уравнение имеет вид

$$\frac{\partial F_{kp}}{\partial t} + L_{kp} F_{kp} = n_{vg} \sum_{i=n-k+1}^n \int dX_{n+1} \Pi_{i,n+1}^* F_{1k}. \quad (1.9)$$

В последнем уравнении системы (1.6) второй и четвертый члены в правой части на временах  $\tau_{0gp}$  порядка  $\varepsilon_p \mu$  и  $\varepsilon_p$  соответственно и ими можно пренебречь. Первый же и третий — порядка  $\varepsilon_g R_0 / r_0$  и  $n_{vg} R_0^3 \mu = \varepsilon_p \mu n_{vg} / n_{vg}$ , и их следует учитывать при решении данного уравнения. Таким образом, при выполнении условий разреженности (1.7) последнее уравнение (1.6) сводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{sk}}{\partial t} + \left[ L_{sg} + L_{kp} - \sum_{i=n-k+1}^n \sum_{j=n+1}^{n+s} (\Pi_{ij} + \Pi_{ij}^*) \right] F_{sk} = \\ n_{vg} \sum_{i=n+1}^{n+s} \int dx_{n+s+1} \theta_{i,n+s+1} F_{s+1,k} + n_{vg} \sum_{i=n-k+1}^n \int dx_{n+s+1} \Pi_{i,n+s+1}^* F_{s+1k}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Приведенные оценки показывают, что традиционное в классической кинетической теории замыкание цепочки уравнений (1.6), когда отбрасываются интегральные члены, возможно лишь в нескольких частных случаях. Для этого необходимо, чтобы выполнялись условия (1.7), а параметры  $n_{vg} R_0^3$  и  $\varepsilon_g R_0 / r_0$  были малы. Последнее возможно лишь для разреженных ультрадисперсных газовзвесей, когда  $R_0 \geq r_0$  и  $\varepsilon_g \ll r_0^3 / R_0^3$ , и для мелкодисперсных разреженных газовзвесей (Рудяк, 1992, 2004; Гладков, 1994, а, б).

Рассмотрим разреженную ультрадисперсную газовзвесь. Для определенности будем считать, что  $r_0 = \alpha R_0$ ,  $\alpha < 1$ . Чтобы замкнуть кинетические уравнения (1.5), необходимо вычислить функции  $F_{2g}$ ,  $F_{2p}$ ,  $F_{11}$ . Первая из них удовлетворяет уравнению (1.8) при  $s = 2$ , а уравнения для двух других получаются из (1.9), (1.10) и имеют вид (Рудяк, 1992; Гладков, Рудяк, 1994, а):  $\partial F_{2p} / \partial t + L_{2p} F_{kp} = 0$ ,  $\partial F_{11} / \partial t + L_{11} F_{11} = 0$ . Интегрируя эти уравнения с использованием условий полного ослабления начальных корреляций, и подставляя затем полученное в уравнения

(1.5), можно показать, что разреженная ультрадисперсная газовзвесь, несущий газ которой сильно разреженный, описывается системой уравнений Больцмана

$$\partial F_{1g} / \partial t + L_{1g} F_{1g} = J_B^{gs} + J_B^{gp}, \quad \partial F_{1p} / \partial t + L_{1p} F_{1p} = J_B^{pp} + J_B^{ps}, \quad (1.11)$$

где интегралы столкновений, отмеченные индексом “B” — это обычные интегралы столкновений Больцмана.

## 2. ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛА — ЧАСТИЦА

Основной кинетической теории являются законы взаимодействия частиц. Таким образом, чтобы использовать систему уравнений (1.11) для описания наногазовсесей, необходимо задать потенциал взаимодействия молекула — частица. Сложность определения такого потенциала состоит в том, что, как указывалось во введении, взаимодействие наночастицы с молекулой несущего газа оказывается коллективным, даже если такое взаимодействие парное, т. е. несущий газ является достаточно разреженным. В работах (Рудяк, Краснолуцкий, 1998; Rudyak, 1999; см. также Рудяк, 2004; Рудяк, Краснолуцкий, 2002) было предложено считать дисперсную частицу твердой и моделировать ее совокупностью атомов (или молекул) твердого тела, заключенных в сферу радиуса  $R$ . Потенциал взаимодействия налетающей молекулы газа с выделенным атомом  $i$  частицы описывается парным потенциалом  $\Psi_i(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_i|)$ , где  $\mathbf{r}_m$  и  $\mathbf{r}_i$  радиус-векторы налетающей молекулы и атома частицы соответственно. Тогда, если предположить, что взаимодействие молекулы с атомами частицы аддитивно, ее потенциал взаимодействия с твердой частицей  $\Psi(|\mathbf{r}|)$  имеет вид

$$\Psi(|\mathbf{r}|) = \sum_{i=1}^N \Psi_i(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_i|), \quad (2.1)$$

где  $N$  — число атомов (молекул) частицы. Просуммировать этот ряд аналитически не удастся. Поэтому суммирование в формуле (2.1) заменялось интегрированием. Физически это означает, что твердое тело аппроксимируется континуальной моделью. Если далее считать, что взаимодействие молекул несущего газа с атомом твердой поверхности описывается потенциалом Леннарда — Джонса,  $\Psi_i(|\mathbf{r}|) = 4\varepsilon_{ij} \left[ (\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6 \right]$ , то для потенциала взаимодействия молекула-частица получается формула (Рудяк, 2004; Рудяк, Краснолуцкий, 1998, 2002; Rudyak, 1999)

$$\Psi(r) = \tilde{\Psi}_9(r) - \tilde{\Psi}_3(r), \quad (2.2)$$

$$\tilde{\Psi}_i(r) = C_i \left\{ \left[ (r-R)^{-i} - (r+R)^{-i} \right] - a_i \left[ (r-R)^{-(i-1)} - (r+R)^{-(i-1)} \right] \right\}.$$

Здесь  $i = 9, 3$ ,  $C_9 = 4\pi\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}/(45v)$ ,  $C_3 = 2\pi\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6/(3v)$ ,  $a_9 = 9/(8r)$ ,  $a_3 = 3/(2r)$ ;  $r$  — расстояние от молекулы до центра дисперсной частицы,  $v = v/(\rho_p^* N_A)$  — эффективный объем, приходящийся на одну молекулу,  $N_A$  — число Авогадро,  $v$  — молекулярный вес молекул (атомов), составляющих дисперсную частицу.

Потенциал (2.2) зависит, таким образом, от параметров парного потенциала взаимодействия молекул несущего газа и атомов дисперсной частицы  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  и от размеров последней.

### 3. ДИФФУЗИЯ НАНОЧАСТИЦ В РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗАХ

При исследовании процессов переноса наночастиц в некотором смысле ключевым пунктом является изучение их диффузии. В литературе известны весьма разноречивые мнения относительно того, как следует описывать этот процесс. С одной стороны, встречаются утверждения, что диффузию наночастиц можно описывать так же, как и диффузию обычных броуновских частиц с помощью коэффициента  $D_E$  Эйнштейна (Эйнштейн, 1966)

$$D_E = kT / \gamma_S, \quad \gamma_S = 6\pi\eta R, \quad (3.1)$$

где  $R$  — характерный радиус частицы,  $\eta$  — коэффициент вязкости несущей среды,  $T$  — ее температура. Входящий в формулу (3.1) коэффициент сопротивления  $\gamma_S$  — это коэффициент сопротивления, соответствующий силе сопротивления Стокса, которая действует на сферическую частицу в несжимаемой жидкости.

Диффузию дисперсных частиц в разреженном газе описывают экспериментальной корреляцией Каннинггема — Милликена — Дэвиса (КМД) (Friedlander, 2000):

$$D_{KMD} = kT / \gamma_{KMD}, \quad (3.2)$$

$$\gamma_{KMD} = 6\pi\eta R \left[ 1 + 1,257 \text{Kn}_R + 0,4 \text{Kn}_R \exp(-1,1 / \text{Kn}_R) \right]^{-1} = \gamma_S / C,$$

где  $\text{Kn}_R = l_g / R$  — число Кнудсена молекул несущего газа, построенное по радиусу частицы. Корреляция (3.2) широко используется в самых разных приложениях. Фактически в ряде методик измерения размеров аэрозольных частиц и их коэффициентов диффузии она заложена инструментально (Куценогий, 1987; Knutson, 1999; Fernandez de la Mora J., 1998).

С другой стороны, существуют попытки описать диффузию наночастиц с помощью кинетической теории разреженных или плотных газов, когда наночастицы рассматриваются как молекулы. Первая такая попытка была предпринята Л. Эпштейном (Epstein, 1924), который построил решение уравнения Больцмана в предположении, что  $\text{Kn}_R \gg 1$  и получил для коэффициента диффузии формулу

$$D_{Ep} = 3\sqrt{mkT} \left[ \rho R^2 \sqrt{2\pi} (8 + \alpha\pi) \right]^{-1}. \quad (3.3)$$

Здесь  $m$  — масса молекулы несущего газа,  $\rho$  — его плотность,  $\alpha$  — коэффициент аккомодации. Позднее делались попытки использовать для описания взаимодействия молекула — частица и обычные межмолекулярные потенциалы, например, потенциал твердых сфер (Fernandez de la Mora J., 1998). В этом случае коэффициент диффузии описывается соотношением (Ферцигер, 1976)

$$D_k = 3\sqrt{(m+M)kT} \left[ 8n(R+r_0)^2 \sqrt{2\pi mM} \right]^{-1}, \quad (3.4)$$

где  $M$ ,  $r_0$  — соответственно масса частицы и радиус молекулы.

Неправомерность использования формул (3.1), (3.4) уже обсуждалась. Недостатки формулы (3.3) также очевидны. Фактически она полуэмпирическая. Входящий сюда коэффициент аккомодации — трудно определяемая и не универсальная величина. Она зависит от материала частицы и состава газа, температуры, энергии налетающих молекул и т. п. Сколько-нибудь полная информация о значении этих коэффициентов отсутствует.

В разделе 1 показано, что динамику разреженных наногазовзвесей вполне можно описывать системой кинетических уравнений Больцмана. Решая эти уравнения



обычным образом, приходим к следующему коэффициенту диффузии наночастиц в разреженном газе (Рудяк, Краснолуцкий, 2002):

$$D_{12} = \frac{3\sqrt{2kT(m+M)}}{16n\sqrt{\pi m M} R^2 \Omega_{12}^{(1,1)*} (T^*, \sigma_{12}/R)}, \quad (3.5)$$

где  $T^* = T/\epsilon_{12}$ , а  $\Omega_{12}^{(1,1)*}$  — так называемые приведенные  $\Omega$ -интегралы.

Коэффициент диффузии наночастиц в разреженном газе определяется формулой (3.5) и после вычисления  $\Omega$ -интегралов его легко определить. Важнейшей характеристикой коэффициента диффузии дисперсных частиц является его зависимость от их радиуса. Если частицы достаточно большие, так что  $R \gg l_g$ , где  $l_g$  — длина свободного пробега молекул несущего газа, то эта зависимость определяется формулой Эйнштейна (3.1) и  $D_E \sim R^{-1}$ . В обратном предельном случае, когда  $R \ll l_g$ , часто применяют формулу Эпштейна (3.3), согласно которой коэффициент диффузии наночастиц должен быть обратно пропорционален квадрату ее радиуса:  $D_{Ep} \sim R^{-2}$ .

В нашей формуле (3.5) эта зависимость оказывается значительно сложнее, поскольку от радиуса дисперсной частицы зависит и значение  $\Omega$ -интеграла, и может быть представлена в виде (Рудяк, Краснолуцкий, 2002)

$$D_{12} \sim \frac{1}{R^2} \left( 1 + \frac{a_1}{\sqrt{R}} + \frac{a_2}{R} \right). \quad (3.6)$$

Формулы (3.3) и (3.6) для достаточно крупных частиц имеют одну асимптотику, однако существенно различаются для частиц малых размеров. Это, в частности, означает, что коэффициент аккомодации, входящий в формулу (3.3), должен зависеть от радиуса частиц.

Зависимость коэффициента диффузии от радиуса дисперсной частицы при фиксированной температуре ( $T = 288$  К) иллюстрирует рис. 1. Здесь в качестве примера представлена зависимость коэффициента диффузии частиц цинка  $D$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) в неоне от их радиуса  $R$  (нм) при фиксированной температуре  $T = 300$  К и атмосферном давлении. Коэффициент диффузии, полученный с помощью кинетической теории (формула (3.5)), отмечен сплошной линией, штриховой линией показана зависимость, определяемая формулой Эйнштейна (3.1). Экспериментальной корреляции КМД (3.2) соответствует пунктирная линия. Последняя хорошо согласуется с нашими данными практически в большей части рассмотренной области. Однако в области малых размеров частиц расхождение корреляции КМД с кинетической теорией оказалось значительным.

Чтобы выяснить адекватность применения кинетической теории и корреляции КМД в области малых значений радиусов частиц в работе (Рудяк и др., 2002; см. также Рудяк, Краснолуцкий, 2003, б (см. также а)) были вы-

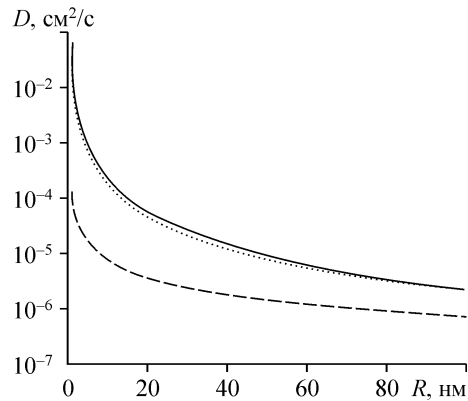
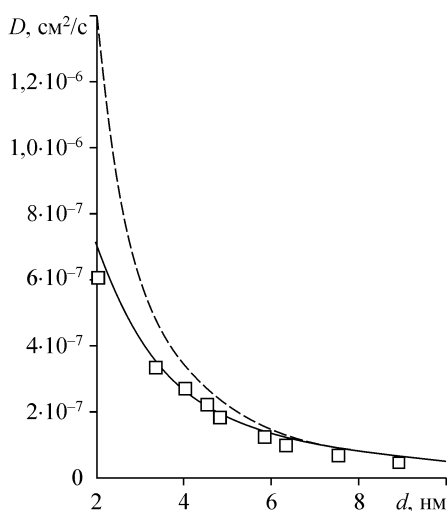


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии частиц ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) Zn в Ne от радиуса наночастиц (нм).

полнены измерения размеров частиц и их коэффициентов диффузии. Для получения объективных экспериментальных данных размеры частиц измерялись с помощью дифференциального анализатора электроподвижности (ДАЭ) и посредством электронной микроскопии (ЭМ). Затем по экспериментально измеренной электроподвижности частиц и их размерам определялись соответствующие коэффициенты диффузии. Если размеры определялись с помощью ДАЭ, получались значения  $D_K$ , а значениям, измеренным ЭМ соответствовали  $D_e$ . Полученные таким образом экспериментальные данные сравнивались с теоретическими. В эксперименте изучалась диффузия наночастиц оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Экспериментальные исследования выполнялись в вертикальном ламинарном проточном реакторе, детальное описание установки можно найти в работе (Рудяк и др., 2002; Nasibulin A.G., 2001). В качестве несущего газа использовался чистый азот. Оказалось, что полученные обоими методами (ДАЭ и ЭМ) распределения размеров частиц при малых значениях их диаметра различаются на 20÷30 %. ДМА метод дает завышенные размеры частиц. Как следствие, измеряемый этим методом коэффициент диффузии  $D_K$  наночастиц существенно отличается от реального  $D_e$ . Полученные значения коэффициента диффузии частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  представлены на рис. 2. Значениям  $D_K$  здесь соответствует штриховая линия, а  $D_e$  — квадратные точки. В области малых размеров частиц значения этих коэффициентов существенно разнятся. Зависимости коэффициента диффузии от диаметра наночастицы, полученной с помощью кинетической теории (то есть с помощью соотношений (3.5), (2.2)), на рис. 2 соответствует сплошная линия. Различие коэффициентов диффузии особенно заметно для малых дисперсных частиц. Теоретическая кривая вплоть до размеров частиц порядка одного нанометра хорошо согласуется с экспериментальными данными, в которых размеры частиц определялись непосредственно методом электронной микроскопии. С уменьшением диаметра частиц отличие коэффициента диффузии (3.2) как от расчета по формулам (3.5), (2.2), так и от экспериментальных данных значительно возрастает. В области малых радиусов корреляция КМД (3.2) дает сильно завышенные значения коэффициента диффузии. Так, для частиц с характерным размером порядка 2 нм коэффициент диффузии (3.2) более чем в два раза превосходит и экспериментальные (с использованием ЭМ для определения диаметра частиц) и расчетные данные.

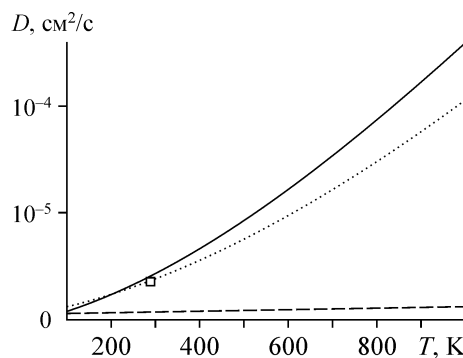
Наконец следует отметить, что коэффициент диффузии наночастиц, как и для



молекул, существенно зависит от температуры среды. Характер этой зависимости при атмосферном давлении для фиксированного значения радиуса дисперсной частицы  $R$  ( $R = 3 \cdot 10^{-8}$  м) представлен на рис. 3. В качестве примера рассмотрена диффузия ядер конденсации в воздухе при атмосферном давлении (Рудяк, Краснолуцкий, 2001). Зависимости, полученной с помощью кинетической теории, соответствует сплошная линия, штриховой линией показана зависимость, определяемая формулой Эйнштейна (3.1). Здесь же приведены экспериментальные данные (Nolan, 1936) (квадрат) и данные,

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии (см<sup>2</sup>/с) от диаметра наночастиц (нм).

Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) от температуры (К).



построенные по экспериментальной корреляции (3.2) (пунктирная линия). При увеличении температуры от 100 до 1000 К коэффициент диффузии частицы изменяется в десятки раз. С другой стороны, формула Эйнштейна дает коэффициент диффузии, очень слабо меняющийся с температурой. Формула

(3.2) также 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 корреляция КМД (3.2) приводит к сильно заниженным значениям коэффициента диффузии и не применима. Это и не удивительно, поскольку константы в КМД-корреляции определялись Р. Милликеном (и позднее другими авторами) в очень узком диапазоне температур (19–24 °С).

#### 4. ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ВЯЗКОСТИ НАНОГАЗОВЗВЕСИ

Эффективный коэффициент вязкости разреженных суспензий впервые был вычислен А. Эйнштейном (Einstein, 1906), который учитывал влияние частиц на гидродинамическое поле скорости несущей жидкости и, как следствие, на тензор напряжений и коэффициент вязкости. Было показано, что эффективный коэффициент вязкости суспензии

$$\eta = \eta_0 [1 + (5/2)\varphi] \quad (4.1)$$

всегда больше коэффициента вязкости несущей жидкости  $\eta_0$ , здесь  $\varphi$  — объемная концентрация дисперсных частиц. Позднее появилось большое число работ, в которых теория Эйнштейна обобщалась на случай достаточно плотных суспензий (см. обзор Рудяк, 2004), были получены соответствующие формулы вида (4.1) с точностью до членов порядка  $\varphi^2$ .

На практике несущая среда часто является разреженным газом. Разреженными здесь, как и выше, называются газы, молекулы которых взаимодействуют друг с другом посредством лишь парных соударений. Таким образом, газ (в том числе воздух) вплоть до давлений порядка  $10 \div 20$  атм ( $10^6 \div 2 \cdot 10^6$  Па) является разреженным. Какой будет эффективная вязкость разреженной газовой взвеси, как она будет зависеть от концентрации дисперсных частиц? В настоящее время отсутствуют ответы на оба вопроса. Еще более интересной является ситуация с разреженными наногазовзвесьями (газ + наночастицы), в которых дисперсным компонентом являются наночастицы.

Для расчета эффективного коэффициента вязкости наногазовзвеси, как и при изучении диффузии наночастиц, будем исходить из кинетических уравнений Больцмана для бинарной системы с потенциалом взаимодействия молекула–частица (2.2). Надежного потенциала взаимодействия (в том числе каких-либо моделей взаимодействия) между дисперсными частицами в настоящее время не существует. Поэтому взаимодействие частица–частица в данной работе моделируется потенциалом твердых сфер. В первом приближении разложения по полиномам Сонина коэффициент вязкости рассматриваемой разреженной наногазовзвеси описывается формулой (Гиршфельдер, 1961)

$$\eta = (1+Z)/(X+Y), \quad (4.2)$$

где

$$X = \frac{x_1^2}{\eta_1} + 2 \frac{x_1 x_2}{\eta_{12}} + \frac{x_2^2}{\eta_2}, \quad Y = 0,6A_{12}^* \left\{ \mu^2 \frac{x_1^2}{\eta_1} + 0,5x_1 x_2 \frac{(1+\mu^2)^2}{\mu^2} \frac{\eta_{12}}{\eta_1 \eta_2} + \frac{1}{\mu^2} \frac{x_2^2}{\eta_2} \right\},$$

$$Z = 0,6A_{12}^* \left\{ \mu^2 x_1^2 + 2x_1 x_2 \left[ \frac{(1+\mu^2)^2}{4\mu^2} \left( \frac{\eta_{12}}{\eta_1} + \frac{\eta_{12}}{\eta_2} \right) - 1 \right] + \frac{1}{\mu^2} x_2^2 \right\},$$

$$\eta_i = \frac{5 (\pi m_i kT)^{1/2}}{16 \pi \sigma_{ii}^2 \Omega_i^{(2,2)*}}, \quad \eta_{12} = \frac{5 (\pi m_{12} kT)^{1/2}}{16 \pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}}.$$

Здесь  $x_1, x_2$  — молярные доли компонентов 1 и 2,  $\mu^2 = m_1/m_2$ ,  $m_1, m_2$  — массы молекулы несущего газа и наночастицы соответственно (индекс 2 везде, если это не оговорено особо, относится к наночастицам),  $m_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ .

$A_{12}^* = \Omega_{12}^{(2,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*}$ ,  $\sigma_{22} = 2R$ ,  $R$  — радиус наночастиц.

Кинетическая теория Больцмана применима для описания наногазовзвесей лишь в случае, когда объемные концентрации дисперсных частиц достаточно малы, точнее, когда мал соответствующий параметр Ван-дер-Ваальса:  $n_2 R^3 \ll 1$ . В первом приближении по  $x_2$  коэффициент вязкости (4.2) принимает вид

$$\eta = \eta_1 \left\{ 1 + \frac{x_2}{(1+0,6A_{12}^* \mu^2)} \left[ \frac{1,2\sqrt{2}\alpha\Omega_{11}^{(2,2)*}}{s\Omega_{12}^{(1,1)*}} + 2 - 1,2A_{12}^* - 2 \frac{\sqrt{2}\Omega_{12}^{(2,2)*}}{4s^2\Omega_{11}^{(2,2)*}} \right] \right\}. \quad (4.3)$$

Здесь

$$s = \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = \frac{\sigma_{11}}{2R} \ll 1, \quad \alpha = \frac{s^3}{\mu^2} = \frac{m_2 \sigma_{11}^3}{m_1 \sigma_{22}^3} = \frac{\pi \rho_* \sigma_{11}^3}{6 m_1}, \quad (4.4)$$

где  $\rho_*$  — плотность материала наночастиц, так что параметр  $\alpha$  имеет физический смысл отношения плотности материала наночастиц к плотности молекул несущего газа. Параметр  $x_2$  можно связать с объемной концентрацией наночастиц  $\varphi = x_2 v_p p / kT$ , где  $v_p$  — объем наночастицы,  $p$  — давление наногазовзвеси.

Тогда формула (4.2) внешне принимает вид, подобный формуле Эйнштейна (4.1), однако существует важное отличие. Функция (4.2) существенно зависит от отношений масс  $\mu$ , эффективных диаметров молекул и наночастиц  $s$ , температуры, параметров потенциала (2.2). В частности, при определенных значениях этих величин слагаемое в квадратных скобках в (4.3), может менять знак. Это означает, что при добавлении в чистый газ малых объемных концентраций твердых дисперсных частиц эффективная вязкость среды может не только повышаться, но и понижаться.

Систематические исследования, выполненные в работах (Рудяк, Краснолуцкий, 2003, 2004, а, б), показали, что это действительно так. Понижение эффективного коэффициента вязкости по сравнению с коэффициентом вязкости чистого газа следует ожидать при сравнительно малых значениях параметра  $\alpha$ . В качестве примера на рис. 4, а показана зависимость эффективного коэффициента вязкости

Рис. 4. Зависимость эффективного коэффициента вязкости (пуаз) наногазовзвеси частиц U–H<sub>2</sub> (a) и Zn–Ne (b) от их объемной концентрации.

наногазовзвеси U–H<sub>2</sub> от объемной концентрации частиц радиуса  $R = 0,5$  нм при разных температурах. Кривая 1 здесь соответствует температуре  $T = 200$  К, 2 — 300, 3 — 500, 4 — 800, 5 — 1000 К. Газовзвесь U–H<sub>2</sub> имеет максимальное значение параметра  $\alpha$ . Поэтому при малых концентрациях частиц урана коэффициент эффективной вязкости данной наногазовзвеси выше, чем у несущего газа. Зависимость этого коэффициента от объемной концентрации дисперсных частиц имеет, как видно, один максимум. При повышении температуры растет величина этого максимума, и он сдвигается в сторону меньших концентраций частиц. При концентрациях порядка  $2 \cdot 10^{-4}$  и комнатных температурах вязкость наногазовзвеси превышает вязкость несущего газа примерно на 90 %. Этот эффект существенно зависит от температуры и при  $T = 1000$  К отношение  $\eta/\eta_1 \sim 2,3$  при тех же концентрациях.

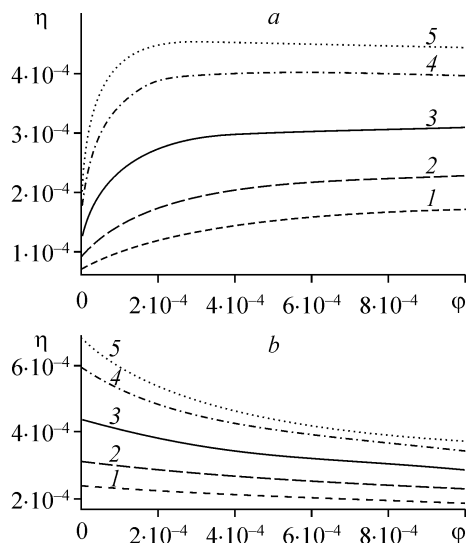
С другой стороны, эффективный коэффициент вязкости существенно зависит и от размеров частиц. Из формулы (4.3) следует, что добавление достаточно крупных частиц может приводить и к уменьшению коэффициента вязкости газозвеси по сравнению с коэффициентом вязкости чистого водорода. Для газозвеси U–H<sub>2</sub> это уменьшение действительно наблюдается, соответствующий пример можно найти в заметке (Рудяк, Краснолуцкий, 2003, а). Для частиц урана радиуса  $R = 70$  нм при  $T = 300$  К эффективный коэффициент вязкости наногазовзвеси оказывается ниже коэффициента вязкости водорода примерно на 1% при концентрации частиц урана  $2 \cdot 10^{-4}$ .

На рис. 4, b приведен расчет коэффициента вязкости газозвеси Zn–Ne. Вязкость наногазовзвеси при всех температурах ниже вязкости несущего газа. При комнатной температуре и объемной концентрации частиц  $2 \cdot 10^{-4}$  эффективная вязкость этой газозвеси примерно на 15 % ниже вязкости чистого неона, и этот эффект растет с увеличением температуры.

Главный вывод, который можно сделать, состоит в том, что вязкость наногазовзвесей, в отличие от вязкости крупнодисперсных суспензий, может быть не только больше, но и меньше вязкости несущего газа. Увеличение или уменьшение этого параметра по сравнению с чистым газом зависит, главным образом, от радиуса наночастиц и отношения плотностей материала наночастицы и молекул несущего газа. С уменьшением радиуса наночастиц эффект изменения (повышения или понижения) коэффициента вязкости наногазовзвеси во всех случаях существенно возрастает. Увеличение температуры наногазовзвеси приводит к усилению указанного эффекта.

## 5. РЕЛАКСАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ПЛОТНЫХ ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

Релаксация наночастицы в разреженном газе обусловлена в основном ее индивидуальными столкновениями с молекулами этого газа. Описывающая эту релаксацию автокорреляционная функция скорости (АКФ) наночастицы имеет



экспоненциальный вид, а ее время — пропорционально времени свободного пробега наночастиц относительно молекул несущего газа (Рудяк, 2005) и растет с увеличением  $M$ . Согласно теории Эйнштейна — Ланжевена, АКФ броуновской частицы также имеет экспоненциальный вид, но время релаксации теперь равно  $\tau_r = M / 6\pi\eta R$  (см., например, Рудяк, 2005). В работах (Рудяк и др., 2000, а, б, 2001), методом молекулярной динамики было показано, что в плотном газе и в жидкости АКФ наночастицы описывается суммой двух экспонент

$$\chi_{vv}(t) = \langle \mathbf{P}(0)\mathbf{P}(t) \rangle / \langle \mathbf{P}^2 \rangle = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (5.1)$$

скобками обозначены осредненные величины. Вклад каждой из экспонент меняется с изменением отношения масс, с ростом  $\mu$  вклад первого члена уменьшается, а второго растет.

Наличие двух членов в этом выражении свидетельствует о наличии по крайней мере двух механизмов релаксации скорости наночастицы. Первый обусловлен индивидуальными взаимодействиями молекул с наночастицей. Поскольку за время взаимодействия частицы с молекулами несущей среды (жидкости или плотного газа)  $\tau_{0pf} \sim R_0 / \sqrt{kT/m}$  происходит много таких столкновений, то именно это время и является соответствующим временем релаксации. Оно существенно зависит от отношения радиусов и масс молекул среды и наночастицы и в общем случае не совпадает со временем свободного пробега наночастиц относительно молекул несущего газа  $\tau_{pf}$ . При уменьшении массы наночастиц время релаксации  $\tau_1$  приближается к времени  $\tau_{pf}$ . Ниже показана зависимость соотношения этих времен от отношения масс  $M/m$ , причем время  $\tau_{pf}$  рассчитано по модифицированной теории Энскога и обозначено  $\tau_E$  (см. Рудяк, 2005). Данные, приведенные в этой таблице, получены при плотности несущей среды  $\alpha_V = V/V_0 = 4,8$ , где  $V_0 = 8N r^3/\sqrt{2}$  — объем плотной упаковки  $N$  твердых сфер. Свой вклад в первый этап релаксации вносят и последовательности парных соударений молекул с наночастицей. Простейшим соударением такого рода является тройное столкновение, когда молекула  $i$  столкнувшись с частицей, затем сталкивается с молекулой  $j$ , а потом — снова с частицей. Именно такие соударения и определяют многочастичные столкновения для системы твердых сфер.

Оценки, приведенные в работах (Рудяк и др., 2000, а, б, 2001), показали, что второй механизм релаксации, описывающий второе слагаемое в формуле (5.1), связан с взаимодействием наночастицы с микрофлуктуациями полей скорости и плотности несущей среды. Такие флуктуации не оказывают заметного влияния на движение макроскопических тел. Однако для наночастиц взаимодействие с данными флуктуациями является определяющей чертой их динамики. Термодинамическая теория гомогенных микрофлуктуаций, характерных для чистых газов и жидкостей, построена в работах (Рудяк, Харламов, 2003), (Kharlamov, 2004) и подтверждена методом молекулярной динамики. Было показано, что АКФ флуктуаций средней скорости молекул в малом объеме также описывается зависимостью вида (5.1). Это означает, что с точки зрения релаксации скорости микрофлуктуация ведет себя подобно наночастице переменного объема и массы. Было установлено,

Отношения времен  $\tau_1/\tau_E$  при  $R/r = 4$

|                 |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $M/m$           | 2    | 5    | 10   | 25   | 50   | 100  | 300  |
| $\tau_1/\tau_E$ | 0,93 | 0,84 | 0,79 | 0,59 | 0,43 | 0,26 | 0,11 |

что микрофлуктуации в объемах с числом молекул  $N \geq 10^2$  описываются обычной термодинамической теорией. Поэтому величина флуктуаций числа частиц может быть достаточно большой, около десяти процентов. Тем не менее, импульс такой флуктуации слишком мал, чтобы заметно изменить импульс частицы. Вероятность появления микрофлуктуации с большим импульсом в чистой жидкости пренебрежимо мала, поскольку распределение ее импульса описывается нормальным законом. Таким образом, роль гомогенных равновесных флуктуаций в релаксации наночастиц незначительна.

Однако в несущей среде наряду с такими гомогенными флуктуациями существуют и гетерогенные флуктуации, обусловленные движением наночастицы. Взаимодействие именно с этими микрофлуктуациями и определяет второй механизм релаксации скорости наночастицы. Для изучения свойств таких динамических флуктуаций методом молекулярной динамики было выполнено исследование полей скорости и плотности среды при торможении быстрой частицы. В работе (Рудяк, Белкин, 2004) было показано, что закономерности взаимодействия среды с частицей, находящейся в тепловом равновесии, и с неравновесной частицей качественно одинаковы. В первом случае эффекты, однако, выражены не столь сильно. Поэтому далее мы приводим результаты расчетов неравновесных систем. Подчеркнем, что АКФ скорости наночастиц в обоих случаях абсолютно одинакова. В расчетах наночастица и молекулы окружения моделировались гладкими сферами различного радиуса и массы. В некоторый момент времени система выводилась из состояния равновесия: частице сообщалась скорость  $\mathbf{V}_0$ , превышающая скорость теплового движения молекул.

Возникающие вокруг наночастицы гетерогенные микрофлуктуации характеризуются, прежде всего, локальными изменениями концентрации молекул среды. На рис. 5 показана безразмерная (нормированная на среднюю) концентрация молекул несущей среды  $g_2(r'/r, \theta, t)$  (иначе говоря, радиальная функция распределения) вблизи наночастицы для фиксированного момента времени  $t = 2\tau$  при  $M/m = 100$ ,  $R/r = 3$ ,  $\alpha_V = 2$ . Здесь  $r'$  — кратчайшее расстояние между поверхностями частицы и молекулы,  $\theta$  — угол между прямой, соединяющей их центры, и направлением скорости  $\mathbf{V}_0$ ,  $\tau$  — среднее время свободного пробега молекул. В начальный момент, когда наночастица выводится из равновесия, функция  $g_2(r'/r, \theta, t)$  изотропна, затем она становится неизотропной. 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  $g_2(r'/r, \theta, t)$ , которое равно единице (см. рис. 5). За частицей образуется область сильного разрежения. По мере уменьшения скорости частицы анизотропия понижается, однако имеет место даже в тепловом равновесии. Таким образом, процесс релаксации скорости наночастицы в конденсированной среде (в жидкости и в плотном газе) сопровождается увеличением плотности в области, в которой движется частица.

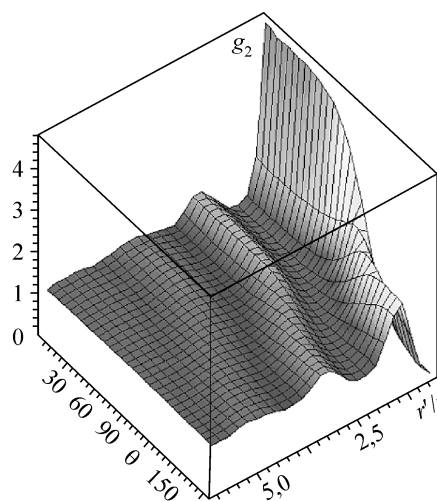


Рис. 5. Радиальная функция молекул несущей среды вблизи движущейся наночастицы.

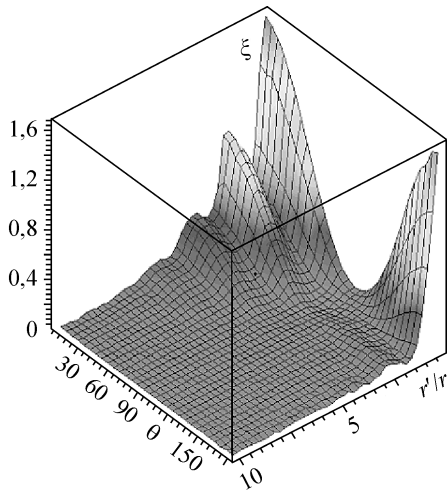


Рис. 6. Пространственная структура коррелирующей поля скоростей молекул несущей среды и наночастицы.

Наряду с флуктуациями плотности среды важнейшую роль играют локальные флуктуации импульса, поскольку эффективность релаксации скорости наночастицы связана именно с импульсом микрофлуктуации. На рис. 6 приведен график функции  $\xi(r'/r, \theta) = \mathbf{v}(r'/r, \theta) \mathbf{V}_0 / (V_0 \sqrt{3kT})$ , где  $\mathbf{v}(r'/r, \theta)$  — среднее значение скорости среды, параметры системы идентичны параметрам рис. 5. Эта функция описывает корреляции скорости наночастицы и среднего поля скорости среды в фиксированный момент времени. Видно, что частица сильно разгоняет молекулы во фронтальной области, однако и в последней имеются слои, в которых скорости молекул практически не увеличиваются. Причина этого следующая. Движущаяся частица генерирует в среде возмущение, распространяющееся со скоростью звука (см. Рудяк, Белкин, 2004), толкая ближайшие к ней молекулы в направлении своего движения. Эти молекулы отдают полученный импульс молекулам следующих слоев, но сами при этом замедляются или даже отражаются и движутся назад к частице. Сравнение рис. 5 и 6 показывает, что величины корреляций средней скорости среды и частицы во фронтальной зоне максимальны в области наибольших значений концентрации. Напротив, в область за частицей, в которой концентрация среды минимальна, проникают лишь очень быстрые молекулы, их скорость сопоставима со скоростью наночастицы. Таким образом, наночастица работает как своего рода “демон Максвелла”, генерируя и отбирая молекулы, скорость которых соизмерима с ее скоростью.

Итак, двигающаяся наночастица создает в среде микрофлуктуации распределений плотности и скорости. На создание такой флуктуации затрачивается энергия, что ускоряет релаксацию скорости частицы. Начальную стадию развития такой флуктуации характеризуют рис. 5

и 6. Затем поле скорости несущей среды вблизи наночастицы перестраивается. На рис. 7 приведен фрагмент поля скорости несущей среды при  $t = 10\tau$  ( $M/m = 25$ ,  $R/r = 2$ ,  $\alpha = 2$ ). Стрелки указывают направления скоростей среды и их величины. 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

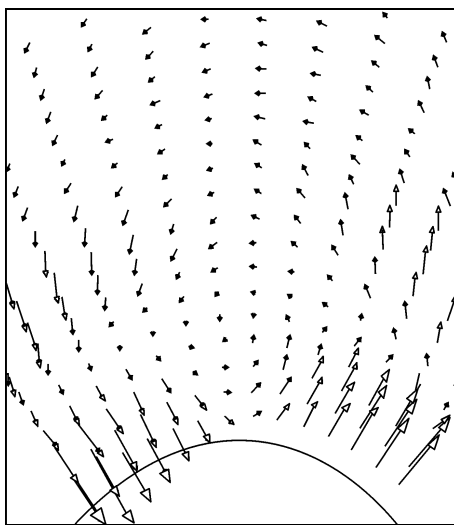


Рис. 7. Поле скорости несущей среды.



перпендикулярной направлению ее скорости. Время формирования структуры для указанных параметров системы — около пяти времен свободного пробега молекул. Диаметр сформированного вихря — порядка размера наночастицы. Следует заметить, что в отличие от рис. 5 и 6, рис. 7 построен для наночастицы, находящейся в тепловом равновесии со средой.

На рис. 7 видно, что средняя скорость молекул среды, находящихся ниже центра вихря, направлена в сторону движения частицы. Именно здесь скорость среды максимальна (средняя скорость среды вдали от частицы равна нулю). Образуемая микрофлуктуация, вихрь, подталкивает частицу, замедляя тем самым процесс релаксации. Этим и обусловлено появление  $\tau_2$  — второго времени релаксации.

## 6. СИЛА, ДЕЙСТВУЮЩАЯ НА НАНОЧАСТИЦУ В ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

С точки зрения различных приложений важно знать характер силы, действующей на наночастицу со стороны среды. Метод молекулярной динамики позволяет рассчитать средние значения силы, действующей на любой элемент поверхности наночастицы и суммарную силу сопротивления среды. Временная зависимость этой силы  $\Psi$ , нормированная на модуль силы Стокса  $|\mathbf{F}| = 6\pi\eta R |\mathbf{V}|$  ( $\mathbf{V}$  — скорость частицы), представлена на рис. 8 для случая, когда  $R/r_0 = 4$ ,  $\alpha = 4,8$ , а частица находится в тепловом равновесии со средой. Рассмотрены три значения отношения масс  $M/m = 25, 50, 100$ . Во всех случаях сила сопротивления, действующая на частицу, не стационарна и в начальный момент существенно превышает силу Стокса. Это превышение тем больше, чем меньше параметр  $\mu$ . Данное обстоятельство вполне естественно, т. к. чем выше масса частицы, тем большее возмущение она вносит в среду. Начиная с некоторого времени значение силы выходит на некоторое асимптотическое значение, которое у частиц большой массы оказывается равной силе Стокса. С другой стороны, сила, действующая на менее массивные частицы, оказывается существенно меньше силы Стокса.

На рис. 8 приведены данные о силе, действующей на сравнительно небольшую частицу. Однако по соотношению масс и радиусов частиц имеет место подобие. Действительно, поскольку  $R' = R/r_0 \sim (M/m)^{1/3} \sim \mu^{-2/3}$ , то если при  $R' = 4$  выход на силу Стокса наблюдается, где  $\mu^2 = 10^{-2}$ , то при  $R' = 2$  это будет иметь место, если  $\mu^2 \sim 10^{-1}$ , а при  $R' = 10$ , если  $\mu^2 \sim 10^{-3}$ .

В случае, когда несущей средой является разреженный газ, вычислить непосредственно силу, действующую на наночастицу, не удастся. Однако представление о ней можно получить, используя данные о коэффициенте диффузии и считая, что для коэффициента диффузии наночастицы справедливо соотношение вида (3.1)

$$D = kT / \gamma. \quad (6.1)$$

Зависимость входящего в формулу коэффициента сопротивления  $\gamma$  (г/с) от радиуса дисперсной частицы  $R$  (нм) для частиц цинка в неоне при  $T = 300$  К представлена на рис. 9. Здесь штриховая

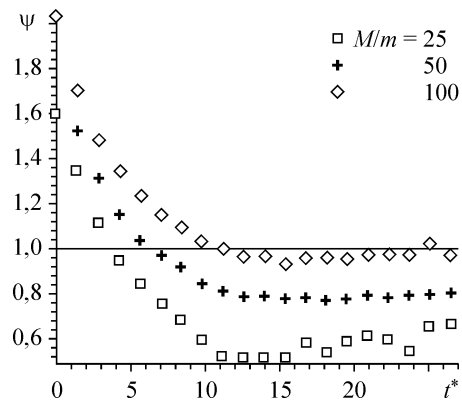


Рис 8. Эволюция нормированной на силу Стокса силы сопротивления среды, действующей на наночастицу.

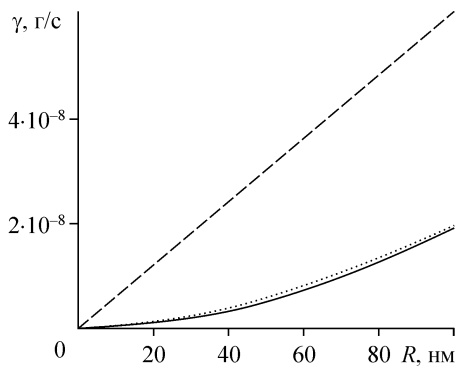


Рис. 9. Зависимость коэффициента сопротивления  $\gamma$  (г/см) частиц Zn в Ne от радиуса  $R$  (нм) дисперсных частиц Zn в Ne.

линия соответствует коэффициенту сопротивления Стокса (3.1), пунктирная — корреляции КМД (3.2), сплошная кривая получена с помощью кинетической теории для потенциала (2.2). В этом случае параметр  $\mu^2 \sim 10^{-2}$ . Экспериментальная КМД-корреляция хорошо согласуется с данными кинетической теории, и обе дают значения,

существенно меньшие силы Стокса. Это и не удивительно, поскольку даже для частиц с размерами порядка 100 нм число Кнудсена, построенное по ее радиусу,  $Kn_R \geq 10$ . В этой области сплошное описание вообще не применимо. Естественно формула (6.1) имеет смысл лишь вне зоны релаксации скорости наночастицы, поэтому коэффициенты сопротивления, приведенные на рис. 9, стационарны.

#### ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Наночастицы достаточно многообразны — это собственно наночастицы, фуллерены, кластеры, крупные биологические молекулы. Свойства наночастиц весьма специфичны, в общем случае их нельзя описывать ни как обычные молекулы, ни как крупные (макроскопические) дисперсные частицы. По существу, мы имеем дело с новым физическим объектом, и для изучения его уникальных характеристик необходимо отказаться от традиционных теоретических построений и использовать специфические методы получения информации на микроскопическом уровне.

Строгие кинетические уравнения можно вывести лишь для разреженных ультрадисперсных газозвесей. Кинетическая теория разреженных газозвесей, построенная с использованием потенциала (2.2), позволяет описать свойства переноса наночастиц в разреженных газах. В то же время следует отметить, что использование экспериментальной КМД-корреляции (3.2) для достаточно малых частиц приводит к серьезным ошибкам. Поскольку эта корреляция инструментально заложена в различные методы измерения размеров и коэффициентов диффузии наночастиц, такие как ДМА, диффузионные батареи и т. п., то использование этих методов приводит к достаточно большим систематическим ошибкам.

Добавление наночастиц в разреженный газ может весьма необычно изменять его вязкость: эффективная вязкость наногазовзвеси может быть как выше, что не удивительно, так и ниже вязкости несущего газа. Физически такое поведение обусловлено конкуренцией нескольких механизмов: переносом импульса наночастицами, уменьшением частоты столкновений молекула–молекула вследствие столкновений молекул с наночастицами, уменьшением молярной доли газовых молекул.

Релаксация наночастицы в газах высокой плотности и в жидкостях радикально отличается от релаксации и молекул, и броуновских частиц. Здесь, в отличие от броуновских частиц и подобно молекулам, имеет место кинетический этап релаксации. Однако на этом этапе наночастица теряет сравнительно малую часть своего импульса. Основным механизмом этого этапа релаксации являются последовательности парных столкновений, характерные для плотного газа.

Следующий этап релаксации обусловлен взаимодействием частицы с микрофлуктуациями полей скорости и плотности несущей среды. Аналогичный процесс характерен и для броуновских частиц, но время релаксации у достаточно малых

наночастиц существенно меньше, чем у броуновских. Структура образующихся в среде в результате движения наночастицы микрофлуктуаций оказывается достаточно сложной. С одной стороны, в среде генерируется волна возмущений плотности, а с другой, у среды вблизи движущейся частицы появляется нестационарное поле скорости с характерной вихревой структурой. Наличие такого поля делает дальнейшую эволюцию наночастицы почти гидродинамической. На наночастицу начинает действовать квазистационарная сила сопротивления, величина которой зависит от ее размера и массы. У достаточно массивных, хотя все еще малых наночастиц эта сила близка к силе сопротивления Стокса.

Образованием вихревой структуры релаксация скорости наночастицы, по видимому, не заканчивается. Следует ожидать, что такая вихревая структура затем диссипирует. Разумно считать, что механизмом такой диссипации является вязкая диффузия. Но тогда АКФ скорости наночастицы кроме двух экспонент (5.1) должна содержать, как и в жидкости, еще один член, пропорциональный  $t^{-3/2}$ . Этот степенной хвост должен проявляться на очень больших временах, которые тем больше, чем массивнее частица. На таких временах значения АКФ скорости наночастицы уже достаточно мало, и надежных расчетов методом молекулярной динамики здесь пока провести не удается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.М. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: ИЛ, 1961. — 933 с.
- Гладков М.Ю., Рудяк В.Я., а. Кинетические уравнения мелкодисперсной разреженной газовой смеси // Изв. РАН. МЖГ. — 1994. — № 2. — С. 165–171.
- Гладков М.Ю., Рудяк В.Я., б. Кинетические уравнения мелкодисперсной газовой смеси // ЖТФ. — 1994. — Т. 64, № 4. — С. 170–174.
- Куценогий К.П. Методы определения размера и концентрации аэрозолей // Аналитический обзор. № 4393. — М.: ЦНИИИиГЭИ, 1987. — 79 с.
- Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. — Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. — 252 с.
- Левич В.Г., Мясников В.П. Кинетическая модель кипящего слоя // ПММ. — 1966. — Т. 30, № 3. — С. 467–475.
- Луныкин Ю.П., Мыррин В.Ф. Применение кинетической теории для получения замкнутой системы уравнений динамики газовой смеси // Письма в ЖТФ. — 1979. — Т. 5, № 3. — С. 146–149.
- Луныкин Ю.П., Мыррин В.Ф. Кинетическая модель газовой смеси // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1981. — № 1. — С. 134–139.
- Мясников В.П. О динамических уравнениях движения двухкомпонентных систем // ПМТФ. — 1967. — № 2. — С. 58–67.
- Мясников В.П. Статистическая модель механического поведения дисперсных сред // Механика многокомпонентных сред в технологических процессах. — М.: Наука, 1977. — С. 70–101.
- Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2004. — 327 с.
- Рудяк В.Я. Кинетическое описание разреженной мелкодисперсной газовой смеси // Письма в ЖТФ. — 1992. — Т. 18, № 2. — С. 77–80.
- Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория. — Новосибирск: НГАСУ, 2004. — 320 с.
- Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 2. Гидромеханика. — Новосибирск: НГАСУ, 2005. — 468 с.
- Рудяк В.Я., Белкин А.А. О механизмах коллективного взаимодействия наночастиц с конденсированной несущей средой // Теплофизика и аэромеханика. — 2004. — Т. 11, № 2. — С. 247–256.
- Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Статистическая механика гетерогенных сред. IV. Потенциал взаимодействия молекул с дисперсными частицами. — Новосибирск: НГАСУ, 1998. — 46 с. (Препр. Новосибир. гос. архит.-строит. ун-та № 3(13)–98).
- Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Кинетическое описание диффузии наночастиц в разреженном газе // ДАН. — 2001. — Т. 381, № 5. — С. 623–625.
- Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Диффузия наночастиц в разреженном газе // ЖТФ. — 2002. — Т. 72, № 7. — С. 13–20.

- Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., а.** К кинетической теории описания диффузии наночастиц в разреженном газе // ОАиО. — 2003. — Т. 16, № 5-6. — С. 508–511.
- Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., б.** О вязкости разреженных газозвесей с наночастицами // ДАН. — 2003. — Т. 392, № 4. — С. 324–329.
- Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.** Эффективный коэффициент вязкости разреженных наногазовзвесей // ОАиО. — 2004. — Т. 17, № 5-6. — С. 467–471.
- Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Насибуллин А.Г. и др.** О методах измерения коэффициента диффузии и размеров частиц в разреженном газе // ДАН. — 2002. — Т. 386, № 5. — С. 624–628.
- Рудяк В.Я., Харламов Г.В.** К теории равновесных флуктуаций термодинамических величин в открытых системах малого числа частиц // ТВТ. — 2003. — Т. 41, № 2. — С. 237–246.
- Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А., а.** Автокорреляционная функция скорости наночастицы в молекулярной системе твердых сфер // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, № 13. — С. 29–36.
- Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А., б.** Прямое численное моделирование процессов переноса в гетерогенных средах. II. Диффузия наночастиц и макромолекул в плотных газах и жидкостях. — Новосибирск: НГАСУ. — 2000. — 35 с. (Препр. Новосиб. гос. арх.-строит. ун-та № 1(13)-2000).
- Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А.** Диффузия наночастиц и макромолекул в плотных газах и жидкостях // ТВТ. — 2001. — Т. 39, № 2. — С. 283–291.
- Струминский В.В.** Общая теория мелкодисперсных сред // Механика многокомпонентных сред в технологических процессах. — М.: Наука, 1978. — С. 102–107.
- Ферцигер Дж., Капер Г.** Математическая теория процессов переноса в газах. — М.: Мир, 1976. — 554 с.
- Эйнштейн А.** К теории броуновского движения // Собрание научных трудов. Т. III. — М.: Наука, 1966. — С. 118–127.
- Янков Я.Д.** Кинетическая теория дисперсных систем // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1980. — № 1. — С. 128–132.
- Culick F.E.C.** Boltzmann equation applied to problem of two-phase flow // Phys. Fluids. — 1964. — Vol. 7, No. 12. — P. 1899–1904.
- Einstein A.A.** A new determination of molecular sizes // Ann. Phys. — 1906. — Vol. 19. — P. 289–306.
- Epstein H.S.** In the resistance experienced by spheres in their motion through gases // Phys. Rev. — 1924. — Vol. 23, No. 6. — P. 710–733.
- Fernandez de la Mora J.** Differential mobility analysis of molecular ions and nanometer particles / J. Fernandez de la Mora, L. de Juan, T. Echler, J. Rosell // Trends in Analytical Chemistry. — 1998. — Vol. 17. — P. 328–339.
- Friedlander S.K.** Smoke, dust, haze. Fundamentals of aerosol dynamics. — N.Y., Oxford: Oxford University Press, 2000. — 407 p.
- Kharlamov G.V., Rudyak V.Ya.** The equilibrium fluctuations in small open systems // Physica. — 2004. — Vol. 340. A. — P. 257–264.
- Knutson E. O.** History of diffusion batteries in aerosol measurements // Aerosol Sci. & Technology. — 1999. — Vol. 31, No. 2-3. — P. 83–128.
- Nasibulin A.G., Kauppinen E.I., Brown D.P., Jokiniemi J.K.** Vapor Decomposition of Copper (II) Acetylacetonate In the Presence of Hydrogen and Water and Nanoparticle Formation // J. Phys. Chem. — 2001. — Vol. 105, B, No. 45. — P. 11067–11075.
- Nolan J.J., Guerrini V.H.** The determination of the mass and size of atmospheric condensation nuclei // London Faraday Soc. — 1936. — Vol. 32. — P. 1175–1181.
- Rudyak V.Ya., Krasnolutski S.L.** The interaction potential of carrier gas molecules with dispersed particles // Proc. 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics. Toulouse: Gepadué-Éditions. — 1999. — Vol. I. — P. 263–270.

*Статья поступила в редакцию 29 сентября 2005 г.*