

## МЕХАНИКА

УДК 532.72 + 538.931

**В.А. Андрющенко, В.Я. Рудяк**

### САМОДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ФЛЮИДА В НАНОКАНАЛАХ<sup>1</sup>

Методом молекулярной динамики изучена самодиффузия молекул флюида в наноканалах. Показано, что диффузия молекул оказывается неизотропной.

**Ключевые слова:** *самодиффузия, наноканал, молекулярная динамика.*

В последние десятилетия наблюдается бурный рост исследований микро- и нанотечений. Это продиктовано, в первую очередь, быстро развивающимися МЭМС- и нанотехнологиями различного назначения. Однако развитая сеть микро- и наноканалов имеет место и в системах давно исследующихся: системах доставки крови, кислорода, лекарственных препаратов в человека и животных, системах доставки питательных веществ в растениях, в различных фильтрационных системах и пористых материалах и т.д. Характер микро- и в особенности нанотечений в общем случае определяется процессами переноса в микро- и наноканалах. Вместе с тем исследование этих процессов до настоящего времени практически не ведется. Связано это с несколькими обстоятельствами. Во-первых, экспериментальное исследование этих процессов чрезвычайно затруднено, а в ряде случаев практически невозможно. Во-вторых, в процессе измерения могут вноситься (и вносятся!) возмущения, сопоставимые с измеряемой характеристикой. Подобная ситуация имеет место в квантовой механике, где разработана специальная теория измерений. Естественно, развитие методов интерпретации экспериментальных данных необходимо и при изучении процессов переноса в микро- и нанотечениях.

Альтернативой экспериментальному изучению процессов переноса в таких течениях является молекулярное моделирование. Причем единственным последовательным методом такого моделирования является метод молекулярной динамики. Целью данной работы и является моделирование самодиффузии молекул флюида в наноканалах методом молекулярной динамики. Моделирование выполнялось с помощью алгоритма для системы твердых сфер, разработанного под руководством одного из авторов (В.Я. Рудяка) [1–3]. Рассматривался случай прямоугольного канала. Его стенки моделировались твердыми поверхностями, а взаимодействие молекул флюида со стенками описывалось зеркальным, диффузным или зеркально-диффузным законами. В процессе моделирования варьировалась высота  $h$  (вдоль оси  $z$ ), ширина  $w$  (вдоль оси  $y$ ) канала и плотность флюида. Высота изменялась от 2 до 30 нм, отношение  $h/w$  – от единицы до бесконечности. В последнем случае течение в прямоугольном канале сводится к плоскому. Плот-

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 10-01-00074) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.» (госконтракты № П230, № 14.740.11.0579, № 14.740.11.0103 и № 16.740.11.0642).

ность флюида  $nd^3$  от 0,5657 до 0,047, так что нижнем пределе имеет место жидкость, а на верхнем – плотный газ. Здесь  $n$  – числовая плотность молекул в системе, а  $d$  – их диаметр.

Канал располагался вдоль оси  $x$ , чтобы смоделировать протяженный канал, вдоль этой оси использовались обычные периодические граничные условия. Расчет начинался после установления в системе равновесия, в частности максвелловского распределения по скоростям молекул. Число частиц в системе определялось отношением характерных размеров системы к размерам частиц флюида, а также плотностью флюида. В проведенных расчетах количество частиц изменялось в диапазоне от 1000 до 50000.

В ходе моделирования рассчитываются динамические переменные системы: координаты  $r_i$  и скорости  $v_i$  каждой  $i$ -й молекулы флюида в последовательные моменты времени. По этим данным методами неравновесной статистической механики можно вычислить все термодинамические характеристики системы и коэффициенты переноса (см., например, [4]). Чтобы полученные данные были представительны, необходимо их усреднить по ансамблю реализаций. Статистическая ошибка обратно пропорциональна корню квадратному из числа реализаций  $l$ . Поэтому обычно необходим ансамбль, содержащий не менее тысячи фазовых траекторий. В результате характерное время типичного расчета составляло несколько суток на одном процессоре современного персонального компьютера.

Коэффициент самодиффузии  $D$  определяется по формуле Грина – Кубо

$$D = \frac{1}{3} \int_0^T f(t) dt,$$

где  $f$  – автокорреляционная функция (АКФС) молекул, которая определяется соотношением ( $d = x, y, z$ )

$$f_d(t) = \frac{1}{Nl} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{l-1} [v_{id}(j\Delta t) \cdot v_{id}(j\Delta t + t)].$$

Здесь  $T$  – время, за которое АКФС достигает планового значения [1], а  $N$  – число частиц в ячейке,  $\Delta t$  – шаг интегрирования.

Одновременно коэффициент самодиффузии определялся и с помощью соотношения Эйнштейна для среднего квадратичного смещения молекул

$$\langle R_d^2(t) \rangle = \frac{1}{Nl} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{l-1} [r_{id}(j\Delta t) - r_{id}(j\Delta t + t)]^2 = 2D_d t. \quad (1)$$

Поскольку поведение коэффициента самодиффузии определяется характером релаксации АКФС, то, в первую очередь, было необходимо изменение АКФС в наноканале по сравнению с АКФС в объеме. Релаксация АКФС плотных флюидов имеет двухстадийный характер. На первой стадии затухание является экспоненциальным, а на второй – степенным [1, 4]. И только в плотной жидкости имеет место отрицательный хвост АКФС, обусловленный формированием ближнего порядка [4]. В наноканале АКФС становится неизотропной. Типичная картина эволюции АКФС для прямоугольного канала представлена на рис. 1. Здесь  $h = 5d$ ,  $w = 10d$ , а плотность флюида  $nd^3 = 0,047$ . АКФС, построенная на компонентах скоростей молекул вдоль канала, ведет себя так же, как в объеме, тогда как две другие имеют яму, глубина которой растет с уменьшением соответствующего геометрического размера канала (высоты или ширины).

Появление отрицательной ветви АКФС обусловлено взаимодействием молекул со стенками канала. Наличие отрицательного хвоста АКФС свидетельствует о том, что, во-первых, диффузия молекул в наноканале не изотропна, а во-вторых, коэффициенты диффузии в направлениях, перпендикулярных стенкам, должны быть существенно меньше, нежели коэффициент диффузии вдоль канала. Чтобы выяснить значения этих коэффициентов, удобно воспользоваться данными о поведении среднего квадратичного смещения молекул вдоль и поперек канала. Для системы, представленной на рис. 1, соответствующие данные приведены на рис. 2. Два нижних графика показывают, что значения среднего квадратичного смещения перпендикулярно стенкам канала выходят на некоторое постоянное значение, что означает равенство нулю соответствующих коэффициентов диффузии. В то же время верхняя кривая на рис. 2, начиная с некоторого момента времени, становится прямолинейной, как и предсказывается теорией Эйнштейна (см. по этому поводу замечание в [1]), и наклон этой прямой определяет коэффициент диффузии вдоль канала. Он оказывается равным  $D_b/3$ , где  $D_b$  – значение коэффициента самодиффузии в объеме.

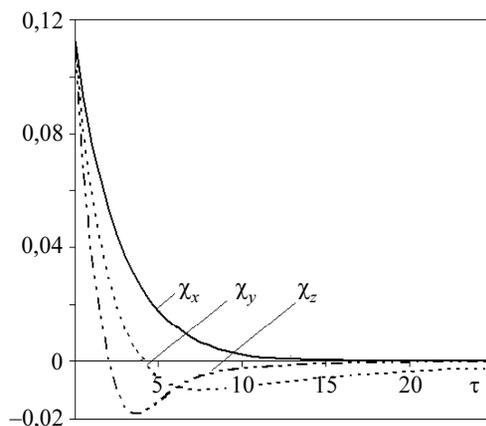


Рис. 1. Зависимости компонент АКФС от времени, время  $\tau$  измерено во временах свободного пробега молекул)

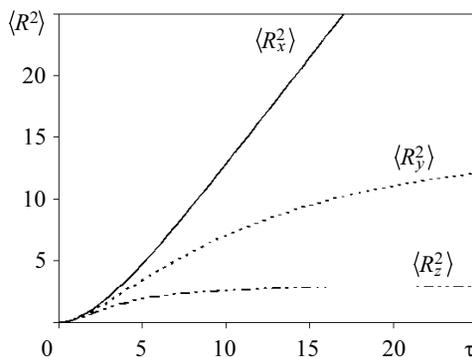


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичных смещений молекул по  $x$  (периодические граничные условия),  $y$  и  $z$  от времени

Установленный характер диффузии молекул флюида совершенно естественен с физической точки зрения и имеет место в наноканалах фактически любого размера. Это иллюстрирует рис. 3, где приведены значения среднего квадратичного смещения поперек канала в зависимости от его высоты.

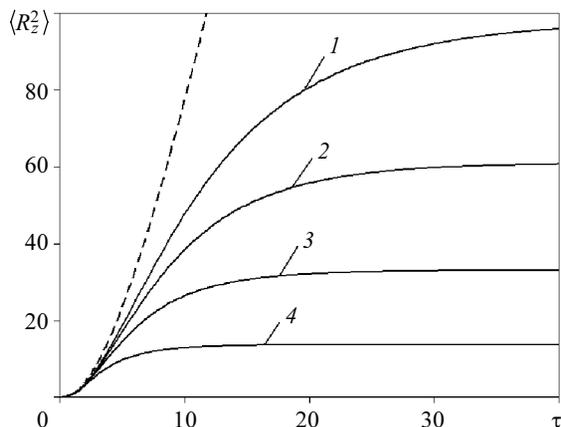


Рис. 3. Зависимости среднеквадратичных смещений молекул от времени: пунктирная линия – диффузия вдоль  $x$ . Сплошные линии – диффузия поперек канала: 1 – высота канала  $30d$ , 2 – высота канала  $20d$ , 3 – высота канала  $15d$ , 4 – высота канала  $10d$ . Плотность  $nd^3 = 0,0707$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 35–44.
2. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Egorov V.V., Ivanov D.A. Modeling of plane flow with a pressure gradient in a nanochannel // Proc. of 1<sup>st</sup> European Conference on Microfluidics. Bologna. Università di Bologna. 2008.  $\mu$ FLU-08-38.
3. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Ivanov D.A., Andrushenko V.A. Self-Diffusion and viscosity coefficients of fluids in nanochannels // Proc. of 3rd Micro and Nano Flows Conference, Thessaloniki, Greece, 22–24 August 2011. P. 1–74.
4. Рудяк В.Я. Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1987. 271 с.

Статья поступила 21.12.2011 г.

*Andryushchenko V.A., Rudyak V.Ya.* SELF-DIFFUSION OF FLUID MOLECULES IN NANOCHANNELS. Self-diffusion of fluid molecules in nanochannels was studied using the method of molecular dynamics. Diffusion of molecules is shown to be non-isotropic.

Keywords: self-diffusion, nanochannel, molecular dynamics.

*ANDRYUSHCHENKO Vladimir Andreevich* (The Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering)

E-mail: vladimir.andryushchenko@gmail.com

*RUDYAK Valery Yakovlevich* (The Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering)

E-mail: valery.rudyak@mail.ru