

МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В ЖИДКОЙ ДИСПЕРСНОЙ СРЕДЕ НА ОСНОВЕ ПАКЕТА LAMMPS

Н.Н. Бабарика, А.В. Белко, А.В. Никитин

В работе для моделирования процесса формирования кластеров из дисперсных частиц в дисперсной системе был использован пакет LAMMPS, позволяющий проводить моделирование методом молекулярной и броуновской динамики. В расчетах учитывалось притяжение и отталкивание частиц дисперсной фазы, влияние электростатического отталкивания двойных электрических слоев, вязкостное взаимодействие частиц дисперсной фазы и среды, тепловое движение частиц. Пакет LAMMPS позволяет проводить моделирование на многопроцессорных системах с использованием технологии MPI.

Введение

Одним из видов дисперсных систем являются лиофобные золи, которые образуются в результате восстановительных реакций солей металлов. Леофобные золи агрегативно неустойчивы и их частицы с течением времени склонны к агрегации. Количественной характеристикой таких объектов (кластеров) является фрактальная размерность. Этот параметр характеризует пространственное распределение частиц кластера. Зная пространственное распределение частиц во фрактальных кластерах для реальных систем можно определить их фрактальную размерность [1, 2].

Дисперсные частицы, находящиеся в полярной жидкости, такой, как вода, обычно несут заряды на своей поверхности. Ионы дисперсионной среды, имеющие заряд, противоположный заряду частицы (противоионы), притягиваются к поверхности частицы, а ионы одинакового заряда (коионы) отталкиваются от нее. Наложение этого эффекта на эффект перемешивания от теплового движения приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС), образованного заряженной поверхностью частицы и избытком противоионов относительно коионов, распределенных диффузно в дисперсионной среде. Таким образом, частица может рассматриваться как окруженная диффузной ионной атмосферой с общим зарядом, равным ее заряду, но противоположного знака [3–5]. Строение ДЭС количественно определяют два параметра: поверхностный потенциал (определяемый по измерению поверхностной плотности заряда) и эффективная толщина (определяемая измерением расстояния от поверхности, на котором существует влияние ДЭС).

Поскольку поверхность частицы находится в области с резко изменяющимся ионным составом, определение (не говоря уже об измерении) поверхностного потенциала чрезвычайно затруднено. Частный случай определения поверхностного потенциала, так называемого дзета-потенциала, часто используется в исследованиях устойчивости коллоидных систем. Дзета-потенциал рассчитывается из результатов электрокинетических измерений, которые проще всего получить при исследовании электрофореза – движения

заряженных частиц в электрическом поле. «Толщина» ДЭС зависит от концентрации электролита и валентности противоионов. Чем больше концентрация и валентность, тем меньше расстояние от поверхности частицы, на котором заряд частицы «экранируется» противоположным зарядом ДЭС со стороны дисперсионной среды. Если две коллоидные частицы сближаются, возникает энергия отталкивания вследствие взаимодействия одинаково заряженных частиц в диффузной части ДЭС вокруг них. Энергия отталкивания увеличивается с возрастанием дзета-потенциала (вначале быстро, а затем стремится к пределу при больших значениях дзета-потенциала) и уменьшается экспоненциально по мере возрастания отношения расстояния между частицами к толщине ДЭС [3–5].

Описание модели

Рассмотрим систему из N частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсной среде, которые взаимодействуют между собой. При отсутствии внешнего поля уравнение движения частицы имеет вид:

$$m \frac{dv}{dt} = F_s + F_c + F_{tot} \quad (1)$$

где m , v – соответственно масса и скорость частицы;

F_s – сила вязкого трения, действующая на частицы дисперсной фазы в дисперсной среде;

F_c – случайная сила, действующая на частицу со стороны дисперсной среды;

F_{tot} – сила взаимодействия частицы с частицами дисперсной фазы.

Силу, действующую на частицу со стороны частиц дисперсной фазы, находили как градиент суммарного потенциала взаимодействия частицы с остальными частицами дисперсной фазы:

$$F_{tot} = -\nabla U_{tot} \quad (2)$$

В общем случае суммарный потенциал взаимодействия коллоидных частиц $U_{tot}(r)$ определяется суммой потенциала дисперсионного взаимодействия $U_V(r)$, электростатическим отталкиванием двойных электрических слоев $U_{el}(r)$ и отталкивания частиц дисперсной фазы $U_b(r)$:

$$U_{tot}(r) = U_V(r) + U_{el}(r) + U_b(r) \quad (3)$$

Рассмотрим дисперсионное взаимодействие двух сферических частиц. Для двух сферических частиц одинакового радиуса R при расстоянии между центрами частиц r и минимальной ширине зазора между их поверхностями $h = r - 2R$ Гамакером с учетом молекулярных взаимодействий получено выражение для энергии притяжения частиц [5]:

$$U_V(r) = -\frac{A}{6} \left(\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(1 - 4 \frac{R^2}{r^2} \right) \right) \quad (4)$$

где A – константа Гамакера.

Значение констант Гамакера для определенных веществ может превышать значение в 10^{-19} Дж.

В качестве потенциала, описывающего электростатическое отталкивание двойных электрических слоев сферических частиц, можно воспользоваться выражением[6]:

$$U_{el}(r) = 2\pi\varepsilon_o\varepsilon R\phi_\delta^2 \exp(-\chi(r - 2R)) \quad (5)$$

где ε_o – диэлектрическая постоянная,

ε – относительная диэлектрическая постоянная среды,

ϕ_δ – дзета-потенциал,

χ – величина обратная толщине диффузного слоя.

Отталкивание частиц дисперсной фазы $U_b(r)$ опишем выражением[7, 8]:

$$U_b(r) = \frac{A\sigma^6}{37800r} \left(\frac{r^2 - 14rR + 54R^2}{(r - 2R)^7} + \frac{r^2 + 14rR + 54R^2}{(r + 2R)^7} - \frac{2(r^2 - 30R^2)}{r^7} \right) \quad (6)$$

где σ – параметр, который характеризует расстояние, на котором следует учитывать отталкивание частиц.

Сила вязкого трения, действующая на частицы дисперсной фазы радиуса R в дисперсной среде, определяется выражением[9]:

$$F_s = -6\pi\eta(1 + 2,16\phi)Rv \quad (7)$$

где η – коэффициент динамической вязкости среды;

ϕ – объемная концентрация частиц дисперсной фазы.

Помимо сил вязкого трения необходимо принимать во внимание диссипативные силы, возникающие в момент контакта деформируемых адсорбционных слоев среды на поверхности частиц. Эти силы приводят к неупругому отражению сталкивающихся частиц даже при отсутствии вязкого трения[10]. Случайная сила, действующая на частицу со стороны дисперсной среды, выбирается из гауссова распределения с нулевым средним значением и квадратичным отклонением[10]:

$$\langle F_c^2 \rangle = \frac{12\pi\eta RkT}{\Delta t} \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана;

T – температура дисперсной среды;

Δt – временной интервал, в течении которого сферическая частица подвергается действию случайной силы.

Полученные результаты

В работе для моделирования процесса формирования кластеров из дисперсных частиц в дисперсной системе был использован пакет LAMMPS, позволяющий проводить моделирование методом броуновской динамики. В расчетах учитывалось притяжение и отталкивание частиц дисперсной фазы (“colloid”); влияние электростатического отталкивания двойных электрических слоев (“yukawa/colloid”); вязкостное взаимодействие частиц дисперсной фазы и среды (“lubricate”); тепловое движение частиц (“brownian”). Моделируемая система частиц рассматривается в термостате. Пакет LAMMPS позволяет проводить моделирование с использованием параллельный вычислений, что значительно снизило время расчетов. Вычисления производились с использованием кластерной системы «СКИФ К-1000М-05».

В работе рассматривается система частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсной среде. При моделировании количество первичных частиц в системе принималось равным 500. В начальный момент времени частицы равномерно распределялись по объему. Размер рассматриваемой области задавался 750 нм. Радиус частиц равен 20 нм. Константа Гамакера задавалась равной $5 \cdot 10^{-19}$ Дж. Значение дзета-потенциала изменялось от 20 до 50 мВ. Толщину диффузного слоя изменялась в зависимости от концентрации электролита и валентности противоионов. Валентность противоионов принималась равной 1. Концентрация электролита варьировалась от 0,01 до 0,001 М. Это соответствует толщине диффузного слоя от 3,04 до 9,6 нм. Температура и динамическая вязкость среды задавалась соответственно 300 К и 0,001 Па·с.

Пакет LAMMPS позволяет определять конфигурацию частиц дисперсной фазы в системе во времени. Оценка фрактальной размерности кластеров выполнялась на всех этапах эволюции кластеров. Можно утверждать, что после завершения формирования кластеров (динамическое равновесие) в большинстве вычислительных экспериментов они имели фрактальную структуру. В общем случае система стремится к максимальной компактности, соответствующей целочисленной размерности пространства. Физические факторы, приводящие к агрегациям систем с дробной размерностью пространства требуют, более детального изучения. К ним, в частности, относятся физические факторы, учтенные в рассмотренных моделях. Визуализация процесса формирования кластеров представлена на рисунке 1. Средняя фрактальная размерность кластеров, представленных на рис. 1, равна 2,2.

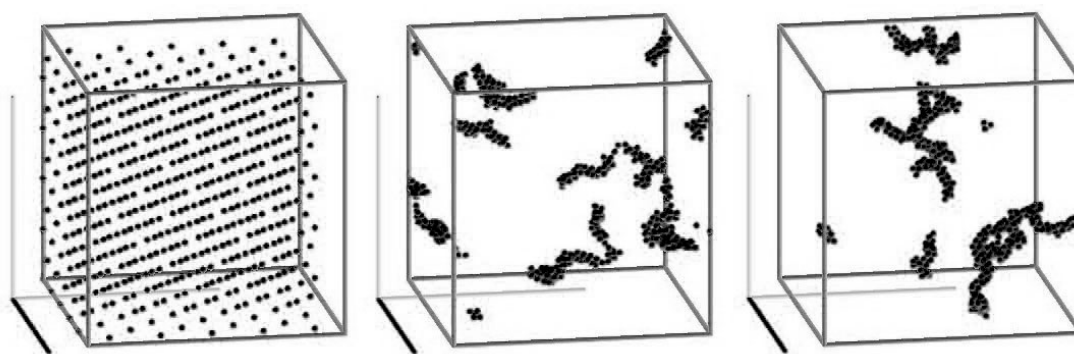


Рис. 1. Процесс формирования кластеров в системе с параметром дзета-потенциала(ϕ_δ) равным 20 мВ

В результате выполненных расчетов получены временные зависимости количества первичных частиц в системе, среднего числа частиц в кластерах системы и количества кластеров в системе(Рис. 2). Представленные зависимости соответствуют толщине диффузного слоя равном 6,08 нм.

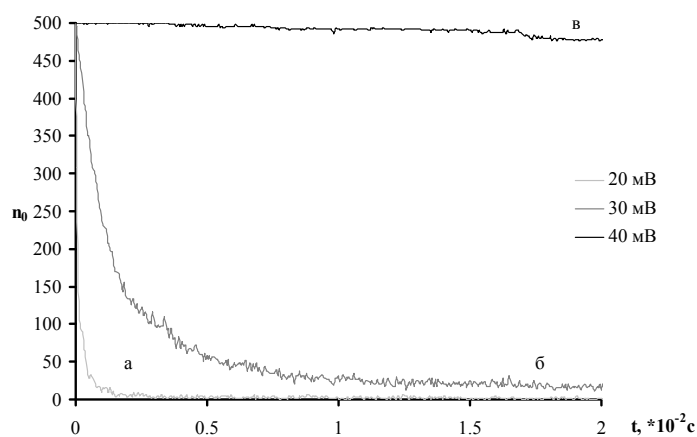


Рис. 2. Зависимость количества первичных частиц в системе от времени

Время, за которое концентрация первичных частиц уменьшается на половину(период быстрой коагуляции), для системы с параметром дзета-потенциала(ϕ_δ) равным 20 мВ и 30 мВ принимает значение соответственно $0,7 \cdot 10^{-5}$ с и $0,95 \cdot 10^{-3}$ с при прочих равных условиях. Для системы с параметром дзета-потенциала(ϕ_δ) равным 40 мВ в рассматриваемом промежутке времени 0,2 с процесс формирования кластеров значительно замедляется. Концентрация первичных частиц за время 0,2 с уменьшается на 25 %. Для системы с параметром дзета-потенциала(ϕ_δ) равным 50 мВ в рассматриваемом промежутке времени 0,2 с объединением первичных частиц в кластеры происходит крайне редко и эти кластеры склоны к распаду.

Согласно теории Смолуховского время, за которое концентрация первичных частиц уменьшается на половину, может быть определена по формуле[11]:

$$T_{1/2} = \frac{3\eta}{4kTN_0} \quad (9)$$

где N_0 – концентрация первичных частиц.

Время, за которое концентрация первичных частиц уменьшается на половину, рассчитанное по формуле (9) для рассматриваемой системы составляет около $0,15 \cdot 10^{-3}$ с. Сравнение с аналогичными результатами, полученными при учете взаимодействия частиц показывают, что это время может быть на порядок как больше, так и меньше, чем полученное в соответствии с теорией Смолуховского.

Выполненные расчеты временных зависимостей среднего числа частиц в кластерах системы с параметром дзета-потенциала (ϕ_δ) равным 20 мВ и 30 мВ показывают, что эта зависимость имеет нелинейный характер (Рис. 3). Аналогичные зависимости, полученные в рамках модели кластер-кластерной агрегации ограниченной диффузией и теории Смолуховского, хорошо описываются линейной зависимостью [12, 13].

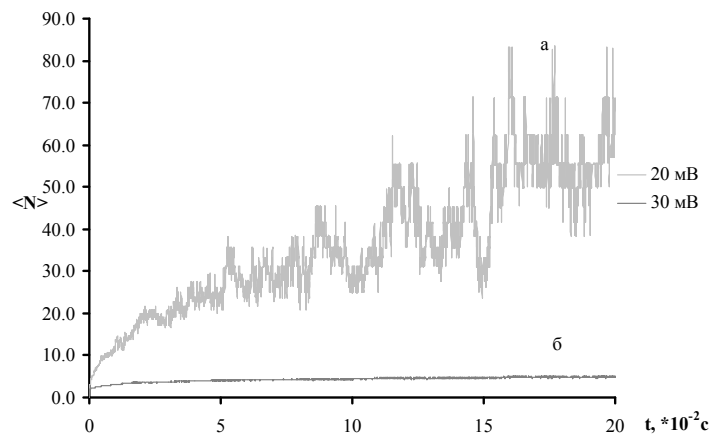


Рис. 3. Временная зависимость среднего числа частиц в кластерах системы

В начале процесса агрегации на временном интервале от $0,2 \cdot 10^{-3}$ и $0,6 \cdot 10^{-2}$ с в системе с параметром дзета-потенциала (ϕ_δ) соответственно равным 20 мВ и 30 мВ наблюдается резкое увеличение числа малых кластеров. Увеличение числа кластеров происходит за счет объединения первичных частиц друг с другом. В дальнейшем, для времени больше чем $0,2 \cdot 10^{-3}$ и $0,6 \cdot 10^{-2}$ с в системе с параметром дзета-потенциала (ϕ_δ) соответственно равным 20 мВ и 30 мВ наблюдается уменьшение числа кластеров. Это связано с тем, что на процесс агрегации оказывает влияние объединение кластеров друг с другом, что приводит к укрупнению размеров кластеров и уменьшению их числа (Рис. 4).

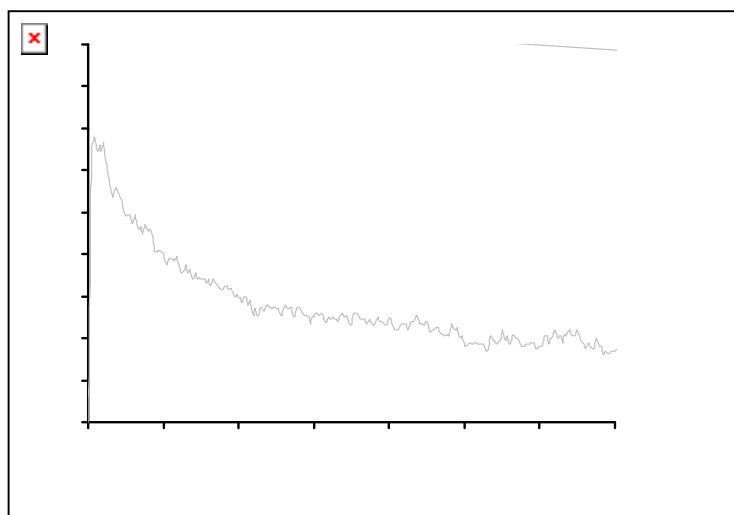


Рисунок 4 – Зависимость числа кластеров в системе от времени

Максимальное количество кластеров, соответствующее времени равному $0,2 \cdot 10^{-3}$ и $0,6 \cdot 10^{-2}$ с в системе с параметром дзета-потенциала (ϕ_δ) соответственно равным 20 мВ и 30 мВ, равно 135 и 165. Максимальное количество кластеров в системе является функцией от числа первичных частиц и параметров потенциалов взаимодействия [14].

Выводы

Разработана модель для расчета параметров формирования кластеров в дисперсных системах с жидкой дисперсной средой и твердой дисперсной фазой. Результаты расчета параметров формирования кластеров получены с использованием пакета молекулярной динамики LAMMPS. Получены временные зависимости числа кластеров в системе, среднего количества частиц в кластерах системы, количества первичных частиц при объемных концентрациях частиц дисперсной фазы от 4 до 13%. За счет варьирования параметрами потенциалов дисперсионного взаимодействия и взаимодействия двойных электрических слоев предложенная модель позволяет описать нелинейный характер зависимости среднего количества частиц в дисперсных системах с жидкой дисперсной средой от времени. Дополнительный учет в модели вязкостного взаимодействия частиц дисперсной фазы и среды, а также теплового движения частиц приводит к более близкому согласию расчетных и экспериментальных данных по времени образования фрактальных кластеров.

Список литературы

1. Федер, Е. Фракталы / Е.Федер. – М.: МИР, 1991. – 260 с.
2. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. – Москва: Институт компьютерных исследований, 2002. – 656 с.
3. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
4. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
5. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высш.шк., 2004. – 445 с.

6. Guozhong Cao Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications (2nd Edition) (World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology) / Cao Guozhong, Wang Ying. – World Scientific Publishing Company, 2004. – 596 p.
7. Everaers, R. Interaction potentials for soft and hard ellipsoids / R. Everaers, M.R. Ejtehadi // Physical Review E, 2003. – V. 67. – P. 041710–041718.
8. Ramachandran, V. Low Reynolds Number Interactions between Colloidal Particles near the Entrance to a Cylindrical Pore / V. Ramachandran, [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science – 2000. – V. 229. – P.311–322.
9. Kumar, A. Origins of the anomalous stress behavior in charged colloidal suspensions under shear / A. Kumar, J. J. L. Higdon // Physical Review E, 2010. – V. 82. – P. 051401–051409.
10. Карпов, С.В. Общие закономерности кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем / С.В. Карпов [и др.] // Коллоид. журн. – 2009. – Т. 71, № 3. – С. 314–329.
11. Голикова, Е.В. Исследование кинетики безбарьерной коагуляции золь в растворах электролитов / Е.В. Голикова [и др.] // Коллоид. журн. – 2008. – Т. 70, № 6. – С. 765–773.
12. Белко, А.В. Модели фрактальной структуры наполнителей в композитных системах / А.В. Белко, И.В. Могильников // Транспорт. “Наука – будущее Литвы”: доклады 10 – ой конференции молодых ученых Литвы, Вильнюс, 23 мая 2007 г. / Вильнюсский техн. университет им. Гедиминаса; редкол.: О. Прентковский [и др.]. – Вильнюс, – 2007. – С. 206–211.
13. Белко, А.В. Кинетика образования фрактальных кластеров в дисперсных системах при необратимой коагуляции / А.В. Белко, А.В. Никитин // Вестник Гродн. гос. ун-та. Сер. 2, Математика. Физика. Техника. Информатика. Биология. Химия. Экология. – 2006. – №2. – С. 56–61.
14. Белко, А.В. Моделирование кластерообразования в жидкой дисперсной среде / А.В. Белко, А.В. Никитин // Вестн. Гродн. гос. ун-та. Сер. 2, Математика. Физика. Информатика, Вычислительная техника и управление. – 2015. – № 2(192). – С.92–100.

Бабарика Николай Николаевич, начальник отдела "Ресурсный центр "СКИФ" Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, bnn@grsu.by

Белко Александр Витальевич, доцент кафедры информационных систем и технологий Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, доцент, belko_av@grsu.by

Никитин Александр Витальевич, заведующий кафедрой теоретической физики и теплотехники Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат технических наук, доцент, nik@grsu.by