

气体分子与纳米粒子碰撞的分子动力学仿真分析

李志刚^{1,†} 王海²

(1 约翰霍普金斯大学化学与分子工程系 巴尔蒂摩 马里兰州 21218 美国)
(2 南加利福尼亚州大学航空与机械工程系 洛杉矶 加利福尼亚州 90089 美国)

摘要 当气体分子与纳米粒子碰撞的时候,纳米粒子传输理论预测到当纳米粒子的直径由小变大时,碰撞会由镜面反射转化为漫反射.文章利用分子动力学仿真研究了气体分子与纳米粒子碰撞的过程.在验证了这种转化存在同时,又探讨了碰撞转化的机理,即漫反射的起因.仿真结果揭示了漫反射的起因是由于纳米粒子对气体分子的吸附作用.这种吸附作用是由于纳米粒子对能量的容纳特性而产生的.

关键词 纳米粒子,稀薄气体,传输特性,碰撞

Molecular dynamics simulation of gas-nanoparticle collisions

LI Zhi-Gang^{1,†} WANG Hai²

(1 Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218, USA)
(2 Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089, USA)

Abstract The gas kinetic theory of nanoparticle transport predicts that the collisions between gas molecules and a nanoparticle undergo a transition from specular to diffuse scattering when the particle diameter increases from molecular to micro-scale. We investigate the origin of diffuse scattering and verify the existence of the transition through molecular dynamics simulations. It is shown that diffuse scattering is the consequence of gas molecule absorption on the particle surface. Absorption results from the particle high ability of energy accommodation when the particle size is larger than a critical value.

Keywords nanoparticle, dilute gases, transport property, collision

当一个粒子在气体中运动时,会受到来自于气体的阻力.阻力的大小与这种粒子在气体中的扩散系数以及电移动性有着密切的关系.粒子所受到的阻力及其扩散系数和电移动性通常被称为粒子的传输特性.

纳米粒子在稀薄气体中的传输理论在许多研究领域,如纳米粒子的合成,测量及其动力学分析,占有非常重要的地位.近年来,随着纳米技术和工业的发展,纳米粒子的传输特性在环境科学、机械工程以及化工工业中的重要性日益增加.

粒子的传输特性与其大小有着直接的关系.当粒子的直径在微米以上量级时,传统的流体力学和气体动力学方法可以精确地计算出粒子在流体中所受到的阻力^[1-3].当粒子的直径与分子的大小相当时,虽然传统的力学不适用,但是我们可以利用车伯曼-恩斯科(Chapman-Enskog)的分子扩散理论来计算粒子的传输特性^[4].

纳米粒子直径介于分子量级和微米量级之间.对于纳米粒子,在计算其传输特性时需要考虑一些特殊的因素.一个很重要的因素就是气体分子与纳米粒子之间的作用力,如范德瓦耳斯力或其他因势

函数而引起的作用力.范德瓦耳斯力是一个在分子量级上普遍存在的力.在微米以上的量级,范德瓦耳斯力可以忽略不计,但是在纳米尺度,范德瓦耳斯力仍然很重要,因为纳米非常接近分子量级.另一个同样重要的因素与气体分子和纳米粒子的碰撞有关.一般情况下有两种假设:一种是镜面反射,也就是说在气体分子与粒子碰撞时,分子的入射角等于反射角,且入射速度等于反射速度;另一种是漫反射,即反射角和反射速度都是随机的.这两种不同的碰撞机理导致不同的阻力和扩散系数.漫反射的阻力一般会比镜面反射的阻力大40%左右^[5-7].

本文的作者最近提出了一套纳米粒子在稀薄气体中的传输理论^[5,6].在提出这套理论的时候,他们发现当粒子的大小与分子尺寸相当时,碰撞大都是镜面反射,然而当粒子的直径在微米以上的量级上时,分子和粒子的碰撞主要是以漫反射为主^[7,8].也就是说,当粒子的尺寸从分子量级增加到微米以上

2005-07-26 收到

† 通讯联系人. Email: zli@jhu.edu

量级的过程中,气体分子与粒子的碰撞经历着从镜面反射到漫反射的一个转化^[5,6]。比较这套传输理论与相关的实验数据,可以预测出碰撞的转化发生在半径大约为 2.5nm 的粒子上^[6,9-13]。而恰恰就是这种碰撞机制的变化,使得纳米粒子在稀薄气体中的传输特性显得更加复杂而有意义^[5,6,14]。

在以往的文献中,这种碰撞机理的转化还尚未被研究过。同时也没有人探讨过漫反射是究竟如何产生的。本文着眼于气体分子与纳米粒子的碰撞机理。目的在于验证这种转化的存在,并同时阐述漫反射的起因。

我们应用分子动力学仿真分析来研究这个问题。在数值试验系统中,我们考虑氮气分子和银纳米粒子的碰撞过程。根据银粒子的大小,每个纳米粒子中含有上百到上千个银原子。银原子之间通过很强的作用力相互结合。这种相互作用力可以用一种叫紧束缚(tight-binding)势函数来描述^[15]。氮气分子与银粒子中的原子的相互作用可以用莱昂纳多-琼斯(Lennard-Jones)12-6势函数 $U = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ 来表示。在这个势函数中, r 是气体分子与银原子之间的距离, σ 是碰撞直径, ϵ 是势阱深度。氮气分子与整个银粒子的作用力可以看作是氮气分子与所有银原子的作用总和。因此氮气分子与银纳米粒子的相互作用与莱昂纳多-琼斯势函数中的参数有着密切关系。一般来讲,碰撞直径 σ 不会有太大的变化,但是势阱深度 ϵ 却可以有很大的波动范围。增加 ϵ 的值就会加强氮气分子与银纳米粒子的结合力,反之则会削弱。由于缺乏氮气与银的精确的 ϵ 的值,我们把 ϵ 作为一个可以调节的参数量。

由于氮气分子含有两个氮气原子,所以莱昂纳多-琼斯12-6势函数可能不会很精确地描述氮气分子与银粒子的相互作用。这主要是因为莱昂纳多-琼斯势函数不能考虑到氮气分子的自身旋转。这可能会在量上带来一些误差,但是在质上并不会太多影响氮气分子与银粒子的碰撞。而本文的目的正是从质上探讨碰撞机理,因此使用莱昂纳多-琼斯势函数并不会影响本文的分析结果。

在仿真中,我们研究了两种情况:一种是一个银纳米粒子在大量的氮气分子中,每个氮气分子都可能会与银粒子碰撞;另一种是一个氮气分子与一个银纳米粒子发生碰撞。我们发现后一种情况已经可以足够阐述碰撞机理。加之单个碰撞能够提供一个非常清楚的物理模型,所以本文只报道单个碰撞过程。

银纳米粒子中的原子的初始位置关系由银的晶体结构(fcc)来确定。银原子的初始速度符合高斯速

度分布函数。平均速度与 300K 一致。银粒子的半径为 $R = 1\text{nm}$ 。在每次计算时,氮气分子和每个银原子的位置是用比曼(Beeman)的蛙跃(leapfrog)算法来求解的^[16]。每一步的时间步长为 1fs。银纳米粒子的动态弛豫时间为 50ps。在弛豫 50ps 以后,一个氮气分子从距离银粒子大约一个分子自由程(70nm)的地方以与 300K 相对应的速度向银粒子运动。

在调节 ϵ 的值的时候,我们观察到三种不同的碰撞情形。当 $\epsilon/k = 211\text{K}$ 时(这里 k 为玻尔兹曼常数),如图 1 所示,氮气分子与银纳米粒子的碰撞很接近镜面反射。氮气分子在与银纳米粒子接触后便被反弹回去。两者之间只有一次碰撞。虽然氮气分子的入射角与反射角并不完全相等,但是我们仍然认为这是镜面反射,因为完全意义上的镜面反射是不可能的。银粒子是由大量的原子组成,粒子的表面是不可能绝对光滑的。对于氮气分子而言,银粒子的表面仍然是很粗糙的。当 ϵ/k 的值略微增加时,氮气分子的运动轨迹就会发生根本性的变化。如图 1 所示,当 $\epsilon/k = 220\text{K}$ 时,氮气分子在第一次与银粒子碰撞后并没有马上离开,而是在银粒子的表面上作无规则的运动。漫游了大约 20ps 之后才以随机的方向和速度离开银粒子。与前一种情形相比,氮气分子离开银粒子的位置以及速度的大小和方向都是不确定的。这与漫反射的本质并无二异。因此,我们可以认为漫反射是由于气体分子在粒子表面上的无规则运动引起的。这实际上就是纳米粒子对气体分子的吸附作用造成的。如果继续增加 ϵ/k 的值,当 $\epsilon/k = 440\text{K}$ 时,如图 1 所示,在仿真时间内,氮气分子始终被吸附在银粒子的表面上,并作无规则的漫游。

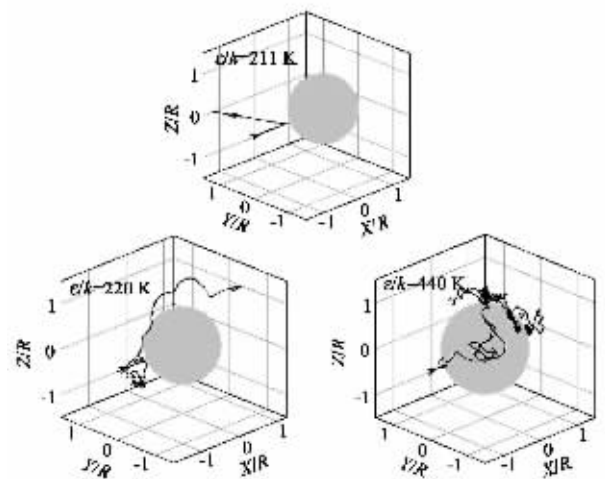


图1 氮气分子与银粒子碰撞时的运动轨迹($R = 1\text{nm}$)。氮气分子初始速度对应于 300K。X, Y 和 Z 为迪卡尔坐标参数

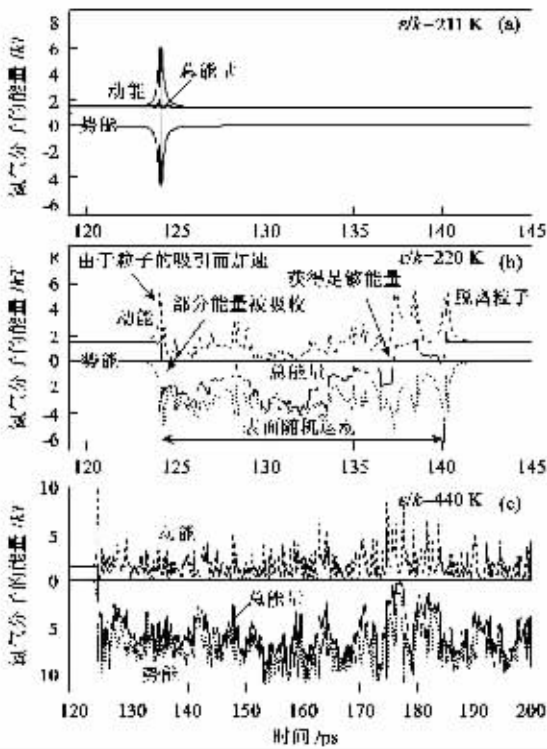


图2 氮气分子与银粒子碰撞时的动能、势能和总能量(仿真条件和图1一致)(a)镜面反射(b)漫反射(c)永久吸附

为了探明所观察到的现象,我们对氮气分子的动能、势能以及总能量作了追踪.如图2所示,在第一种情形中(镜面反射),氮气分子的总能量在整个碰撞过程中波动很小.而在第二种情形中(漫反射),氮气分子的总能量在与银粒子发生第一次碰撞之后突然减少.由于系统的总能量是守恒的,氮气分子的总能量的减少是因为银粒子吸收了氮气分子的部分能量.失去部分能量的氮气分子就没有足够的能量去逃离银粒子的吸引,因而会在银粒子的表面上“漫步”.偶然的,当它与某个银原子碰撞并获得足够的能量时,便可以离开银粒子.在第三种情形中(永久吸附),由于 ϵ/k 的值很大,银粒子对氮气分子的吸附作用非常强.一旦氮气分子接近银粒子,它便牢牢地被银粒子拴住而无法离开.这主要是因为这时候的银粒子具有很强的能量容纳能力,它可以从氮气分子那里吸收更多的能量.

当同时改变 ϵ/k 的值和银粒子的半径时,我们得到两条边界曲线,如图3所示.右边的边界是镜面反射和漫反射的分界线,左边的边界是漫反射和永久吸附的分界线.在图3中,我们可以看出如果给定一个分子与粒子的相互作用关系,如 $kT/\epsilon = 3$ (这里的 T 为温度),当粒子的尺寸由小变大时,碰撞就会

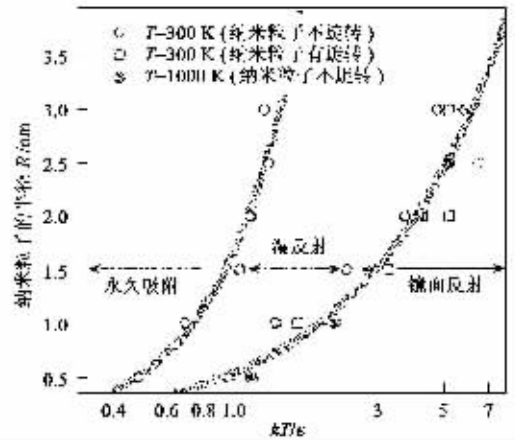


图3 氮气分子与银粒子碰撞时的边界曲线(符号为数值仿真的结果,实线为对数值结果的拟合, T 为温度)

从镜面反射转变为漫反射.因此分子动力学仿真的数值结果与前文所述的纳米粒子传输理论的预测是一致的.在图3中,我们还可以看出,纳米粒子的自身旋转对边界没有太大的影响.温度可以用来标定 k/ϵ .也就是说如果我们将这两条边界曲线显示在粒子半径 R 与 k/ϵ 的坐标系中,同样是镜面反射和漫反射的分界线,在不同的温度下将会有很大的差别.相对于 300 K 的情况,1000 K 的边界会往左移动.这说明在给定的 k/ϵ 值,碰撞转化发生时所对应的纳米粒子的尺寸会因温度的不同而变化.相对于低温,在高温情况下碰撞转化发生时所对应的纳米粒子的尺寸会大一些.这在物理上也是合理的.当温度高的时候,气体分子的能量也就高,因而就有足够的能量离开纳米粒子.为了能够吸附住气体分子,纳米粒子必须能够从气体分子身上吸收更多能量.一个有效的办法就是提高自身的能量容纳能力,也就是说要增加体积,让自身含有更多的原子.所以说在高温下,只有大的纳米粒子才有可能吸附住气体分子,因而碰撞转化发生时所对应的纳米粒子的尺寸会大些.

气体分子与纳米粒子之间的这种碰撞机制的转化对纳米粒子的传输特性有着重要意义.本文在这个问题上不做更多的解释.感兴趣的读者可以参阅文献[5,6,17].

综上所述,本文利用分子动力学仿真对气体分子与纳米粒子的碰撞进行了定性的研究.数值实验表明,当粒子的尺寸在纳米量级变化时,气体分子在与之碰撞过程中经历着从镜面反射到漫反射的转化.这与纳米粒子的传输理论相一致.同时,仿真分析还揭示出漫反射是由于粒子对气体分子的吸附作用引起的.

参 考 文 献

- [1] Cunningham E. Proc. R. Soc. London ,1910 ,83 :357
- [2] Knudsen M ,Weber S. Ann. Phys. ,1911 ,36 :981
- [3] Allen M D ,Raabe O G. J. Aerosol Sci. ,1982 ,13 :537
- [4] Chapman S ,Cowling T G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge , Cambridge University Press ,1970
- [5] Li Z ,Wang H. Phys. Rev. E 2003 ,68 :061206
- [6] Li Z ,Wang H. Phys. Rev. E 2003 ,68 :061207
- [7] Epstein P S. Phys. Rev. ,1924 23 :710
- [8] Millikan R A. Phys. Rev. ,1923 ,22 :1
- [9] de la Mora J F ,de Juan L ,Liedtke K ,Schmidt - Ott A. J. Aerosol Sci. ,2003 ,34 :79
- [10] Kaufman S L *et al.* Anal. Chem. ,1996 ,68 :1895 ; Anal. Chem. ,1996 ,68 :3703
- [11] Scheibel H G ,Porstendörfer J. J. Aerosol Sci. ,1983 ,14 :113
- [12] Kuga Y *et al.* J. Nanoparticle Res. 2001 ,3 :175
- [13] Rudyak V Ya ,Krasnolutski S L ,Nasibulin A G ,Kauppinen E I. Dokl. Phys. 2002 ,47 :758
- [14] Li Z ,Wang H. Phys. Rev. E ,2004 70 :021205
- [15] Cleri F ,Rosato V. Phys. Rev. B ,1993 48 :22
- [16] Beeman D. J. Comp. Phys. ,1976 ,20 :130
- [17] Li Z ,Wang H. Phys. Rev. Lett. ,2005 ,95 :014502

.....