

Nanomatemàtiques: modelització matemàtica a la nanoescala

TIM G. MYERS, FRANCESC FONT, VINCENT CREGAN I MICHELLE M. MACDEVETTE

Resum: En aquest article exposem tres problemes estudiats recentment al grup de Matemàtica Industrial del Centre de Recerca Matemàtica, en els quals l'aproximació del continu resulta vàlida per a descriure fenòmens a la nanoescala:

1. Transferència de calor en nanofluids: els resultats experimentals que confirmen l'increment de la capacitat de transferir calor dels nanofluids respecte dels fluids estàndard són sovint contradictoris. Mitjançant una anàlisi de capa límit mostrarem com el model matemàtic utilitzat en nombroses ocasions per justificar l'increment en la transferència de calor dels nanofluids preveu, de fet, una disminució d'aquesta propietat.
2. Fusió de nanopartícules: les nanopartícules mostren un increment abrupte de la velocitat de transició de fase a mesura que el seu radi decreix. Presentarem un model matemàtic que descriu aquest fenomen. El model preveu temps totals de transició sòlid-líquid que concorden amb les observacions experimentals.
3. Increment del flux d'un fluid en nanotubs de carboni (CNT): mostrarem que els resultats experimentals sobre l'increment de flux en nanotubs de carboni es poden explicar mitjançant les equacions estàndard de la dinàmica de fluids amb la incorporació d'una capa d'extinció (*depletion layer*) a la interfície entre el fluid i el sòlid.

Paraules clau: nanotubs, nanofluids, nanopartícules, transferència de calor, conductivitat tèrmica, canvi de fase.

Classificació MSC2010: 80A20, 76T99, 80A22.

1 Introducció

La nanotecnologia tracta amb materials en què, com a mínim, la longitud d'una de les tres dimensions espacials és inferior a 100 nm. En els últims anys la nanotecnologia ha tingut un impacte extraordinari en diversos camps com la medicina, la biotecnologia, la informàtica, la producció d'energia, la construcció,

els cosmètics o l'enginyeria de materials. La recerca nanotecnològica ha estat conduïda principalment per la química, la física, la biologia i l'enginyeria i, en canvi, la matemàtica aplicada hi ha tingut un rol menys important. Tot i així, com en molts altres camps de la ciència, la modelització matemàtica podria exercir-hi un paper significatiu. En aquest article descriurem tres casos relacionats amb la nanotecnologia on la modelització matemàtica i la utilització de tècniques estàndard de la matemàtica aplicada han estat clau i han permès obtenir resultats molt rellevants.

Els problemes estudiats en les seccions que vénen a continuació són la transferència de calor en nanofluids, la transició de fase en nanopartícules i l'increment del flux d'un fluid a través de nanotubs de carboni. En cadascun dels problemes tractats els models matemàtics desenvolupats fan servir la teoria del continu, fet que ens condueix a la pregunta següent: fins a quina longitud d'escala és aplicable la teoria del continu? La resposta senzilla és que la teoria del continu es pot aplicar sempre que les variacions estadístiques de les propietats materials, com ara la densitat, siguin petites. Per als fluids aquesta variació sovint s'estima en l'1 % [1]. Basant-se en aquest valor Nguyen *et al.* [35] estimen una mida crítica de 10 i 90 nm per a líquids i gasos, respectivament. Però, comparant simulacions de dinàmica molecular amb càlculs basats en les equacions de Navier-Stokes, Travis *et al.* [44] mostren que la teoria del continu es pot aplicar a la dinàmica de l'aigua fins a 3 nm. Thomas *et al.* [43] suggereixen un valor inferior d'1.66 nm. Si es tracta de transferència de calor, la mida mínima suggerida és de 2 nm [20], encara que aquest límit pot dependre del tipus de material, i altres autors estableixen valors entre 2 i 5 nm [26, 27].

Un nanofluid és un fluid que conté nanopartícules. Observacions experimentals han mostrat que afegir nanopartícules a un fluid base pot produir una millora en la seva conductivitat tèrmica i capacitat de transferir calor. Un dels reptes importants de la societat moderna consisteix a mantenir els aparells electrònics a una temperatura òptima per al seu funcionament. En els últims anys, la grandària dels aparells s'ha anat reduint de manera progressiva fins al punt que els mecanismes actuals de refredament resulten insuficients. Els nanofluids han estat proposats com a candidats principals per a proporcionar mecanismes de refredament eficients per a les noves tecnologies. A la secció 2 investiguem un model estàndard que descriu la dinàmica d'un nanofluid i que mostra que, contràriament a l'opinió estesa, la seva capacitat de transferir calor és inferior a la del corresponent fluid base.

A més de servir com a additius per a millorar les propietats de fluids refrigerants, les nanopartícules tenen una gran varietat d'aplicacions a la medicina, el medi ambient, la fabricació de nous materials i l'emmagatzematge d'energia [3]. En medicina, es poden fer servir per a millorar la diagnòstic i teràpia d'enfermetats, com a agents portadors de fàrmacs o com a principis actius. A causa de l'estabilitat química i propietats òptiques de l'or, les nanopartícules d'aquest material són les més utilitzades. El seu ús més estès és en la teràpia d'hipertèrmia de tumors o com a agents de contrast per a l'obtenció d'imatges mèdiques [10]. En certes circumstàncies, és important que les nanopartícules,

després de completar la seva funció principal, es desintegren en petits clústers o molècules que puguin ser fàcilment expulsats del cos. A la secció 3 modelitzarem el canvi de fase sòlid-líquid en nanopartícules. Ho farem introduint modificacions pertinents al problema clàssic de Stefan, que modelitza processos de canvi de fase mitjançant la teoria del continu.

Els nanotubs de carboni (CNT) són nanoestructures cilíndriques formades a partir de grafè i que tenen propietats insòlites: són molt bons conductors tant tèrmics com elèctrics, i mostren una duresa i força mecànica inusuals. Com a conseqüència, la recerca dels possibles usos i aplicacions dels CNT s'ha intensificat de manera notable en els últims anys. Una de les aplicacions és a la indústria tèxtil i es basa en les observacions que indiquen que els CNT transporten l'aigua molt més de pressa del que prediu la teoria estàndard de la dinàmica de fluids. Articles a les revistes *Science* i *Nature* [22, 30] varen indicar inicialment un increment de la velocitat de tres ordres de magnitud. Estudis més actuals [47] estimen un factor multiplicatiu de 45 com a increment màxim. En la secció 4, fem servir un concepte de la dinàmica de fluids no newtonians per a explicar per què l'increment de la velocitat de l'aigua a través dels CNT és molt més elevat que el que prediu la teoria clàssica. El model que presentem també suggereix una interpretació física de la condició de lliscament de Navier (*Navier slip condition*).

2 Transferència de calor en nanofluids

Hi ha una gran quantitat d'articles experimentals que posen de manifest l'eficiència i l'augment de la capacitat de transferència de calor dels nanofluids: vegeu, per exemple, el recull fet a [25]. No obstant això, hi ha una quantitat creixent d'estudis que evidencien el contrari, en particular l'article de referència de Buongiorno *et al.* [9], el qual conclou que no hi ha cap augment anòmal en la conductivitat tèrmica dels nanofluids estudiats. De fet, Buongiorno [8] prèviament va desenvolupar un dels models més populars en el camp de la dinàmica de nanofluids, el qual va utilitzar per concloure que el coeficient de transferència de calor (HTC) augmenta quan la concentració de nanopartícules del fluid augmenta. Recentment MacDevette *et al.* [29] varen presentar un model quasi idèntic i, mitjançant la teoria estàndard de la capa límit, varen arribar a la conclusió contrària. També expliquen per què el resultat obtingut per Buongiorno *et al.* és diferent i per què alguns dels articles més citats que van fer servir el mateix model també arriben a conclusions errònies.

En l'estat estacionari la dinàmica d'un nanofluid es descriu mitjançant les equacions següents:

$$\nabla \cdot (\rho_{nf} \mathbf{u}) = 0, \tag{1}$$

$$\rho_{nf} \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\boldsymbol{\tau}}), \tag{2}$$

$$\nabla \cdot (\chi_{nf} \mathbf{u} T) = \nabla \cdot (k_{nf} \nabla T), \tag{3}$$

$$\nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left[C_B T \nabla \phi + C_T \phi \frac{\nabla T}{T} \right], \tag{4}$$

on $\mathbf{u} = (u, v)$ és la velocitat, p la pressió, $\tilde{\tau}$ el tensor de tensions, T la temperatura i ϕ la fracció volumètrica de nanopartícules. Els paràmetres que depenen de ϕ són ρ_{nf} , χ_{nf} , k_{nf} i representen la densitat, el producte de la calor específica i la conductivitat tèrmica del nanofluid. Els subíndexs bf , np i nf indicaran fluid base, nanopartícules i nanofluid, respectivament. Els termes difusius amb els paràmetres C_B i C_T representen el moviment brownià i la termoforesi, respectivament. El moviment brownià s'inclou perquè les nanopartícules són cossos tan petits que la vibració de les molècules del fluid n'afecta el moviment. La termoforesi indica que les partícules es mouen mitjançant els gradients de temperatura, un fet que succeeix perquè les molècules calentes vibren més ràpidament que les molècules fredes. Per tant, en presència d'un gradient de temperatura les nanopartícules són empeses cap a la banda més freda. Les condicions de contorn del sistema són, per a $y = 0$,

$$k_{nf} \frac{\partial T}{\partial y} = -Q, \quad u = v = 0, \quad (5)$$

que representa un flux constant i sense lliscament. A l'entrada, $x = 0$, és

$$\phi = \phi_{in}, \quad T = T_\infty, \quad \mathbf{u} = (U, 0), \quad (6)$$

condicions que indiquen que inicialment el fluid està ben mesclat.

Per estudiar la capacitat del fluid d'extreure calor del sistema fem ús de les variables escalades de la capa límit

$$\hat{x} = \frac{x}{L}, \quad \hat{y} = \frac{y}{L} \sqrt{Re}, \quad \hat{T} = \frac{T - T_\infty}{A}, \quad (7)$$

$$\hat{u} = \frac{u}{U}, \quad \hat{v} = \frac{v}{U} \sqrt{Re}, \quad \hat{p} = \frac{p - p_\infty}{\rho_{bf} U^2}, \quad (8)$$

on A correspon a una escala de temperatura encara per determinar, U és la velocitat del fluid a l'infinít (*far field velocity*), $Re = \rho_{bf} U L / \mu_{bf}$ és el número de Reynolds i μ_{bf} és la viscositat dinàmica del fluid base. Els paràmetres físics que varien els escalem amb els valors del fluid base

$$\hat{\mu}_{nf} = \frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}}, \quad \hat{\rho}_{nf} = \frac{\rho_{nf}}{\rho_{bf}}, \quad \hat{k}_{nf} = \frac{k_{nf}}{k_{bf}}, \quad \hat{\phi} = \frac{\phi}{\phi_{in}}, \quad \hat{\chi}_{nf} = \frac{\chi_{nf}}{\chi_{bf}}. \quad (9)$$

Eliminant els barrets de la notació, l'equació reescalada per a ϕ esdevé

$$\nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = y \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(T + \frac{T_\infty}{A} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\lambda \phi}{T + T_\infty / A} \frac{\partial T}{\partial y} \right], \quad (10)$$

on $y = C_B A \rho_{bf} / \mu_{nf}$ i $\lambda = C_T / (C_B A)$. L'escala de temperatura queda determinada a partir de la calor proporcionada al sistema. Per tant, la condició de contorn (5) la redimensionalitzem de manera que $k_{bf} A \sqrt{Re} L^{-1} T_y = Q$, i escollim $A = QL / (k_{bf} \sqrt{Re})$. Típicament, per a nanofluids $y \sim \mathcal{O}(10^{-5})$, de manera que el terme dominant de (10) és

$$\nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = \phi \nabla \cdot (\mathbf{u}) + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi \approx 0. \quad (11)$$

Fent servir l'expressió de la densitat del nanofluid, $\rho_{nf} = \phi\rho_{np} + (1 - \phi)\rho_{bf}$, l'equació de continuïtat en estat estacionari (1) esdevé

$$(\phi\rho_{np} + (1 - \phi)\rho_{bf})\nabla \cdot \mathbf{u} + (\rho_{np} - \rho_{bf})\mathbf{u} \cdot \nabla\phi = 0. \quad (12)$$

Partint de l'expressió (11) i substituint $\mathbf{u} \cdot \nabla\phi = -\phi\nabla \cdot \mathbf{u}$ a l'equació (12) s'obté la condició d'incompressibilitat del fluid $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$. Llavors, l'expressió (11) es pot escriure com

$$\mathbf{u} \cdot \nabla\phi = 0, \quad (13)$$

que indica que ϕ és constant al llarg de les línies de corrent. Físicament això significa que l'efecte del moviment brownià i de la termoforesi a la difusió és tan petit que les partícules simplement es mouen amb el fluid i no els arriba l'input de calor del contorn. El fet que y tingui un valor tan petit indica que el transport per difusió causat pel moviment brownià i per la termoforesi mai no té un rol important en el flux en la capa límit. Així mateix, que ϕ sigui constant implica que paràmetres com ρ_{nf} , μ_{nf} i k_{nf} són també constants. Com a conseqüència, el model es pot simplificar de manera considerable, i es pot aplicar una anàlisi estàndard de la capa límit a u i T . En aquest cas, les equacions en l'estat estacionari són

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (14)$$

$$\rho_i \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu_i \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \mathcal{O}(1/Re), \quad (15)$$

$$0 = \frac{\partial p}{\partial y} + \mathcal{O}(1/Re), \quad (16)$$

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{k_i}{\chi_i Pr} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \mathcal{O}(1/Re), \quad (17)$$

on el subíndex i denota el valor a l'entrada i $Pr = \mu_{bf}\chi_{bf}/(\rho_{bf}k_{bf})$ és el número de Prandtl. L'equació (16) implica que $p = p(x)$ i com que, en acostar-nos a l'infinit, $y \rightarrow \infty$, $u \rightarrow 1$, $v \rightarrow 0$, l'equació (15) ens indica que $p_x = 0$. Llavors, el problema es redueix a

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu_i \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{k_i}{\chi_i Pr} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, \quad (18)$$

on $\nu_i = \mu_i/\rho_i$. Per a completar el model imposem les condicions de contorn redimensionalitzades següents:

$$u = v = 0, \quad k_i T_y = -1 \quad \text{quan } y = 0, \quad (19)$$

$$u = 1, \quad v = 0, \quad T = 0 \quad \text{quan } y \rightarrow 0. \quad (20)$$

El mètode de la integral de balanç de la calor (HBIM), descrit a [33], es pot utilitzar per trobar solucions aproximades per a la velocitat del fluid i la temperatura de la capa límit. L'HBIM consisteix a triar un polinomi per a aproximar tant la velocitat com la temperatura dins d'una capa límit finita, δ per a la velocitat i δ_T per a la temperatura. L'aproximació per a la velocitat a prop del contorn concorda satisfactòriament amb la solució exacta corresponent obtinguda mitjançant l'anomenat *mètode de Blasius* [2]. Malauradament, el problema tèrmic no té solució exacta i ens força a utilitzar un mètode aproximat.

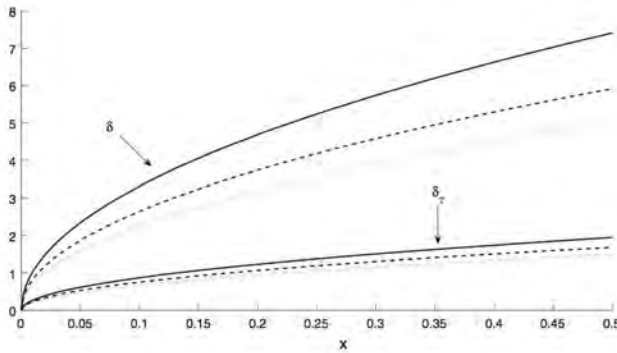


FIGURA 1: Perfils de les capes límit per a la temperatura i la velocitat per a valors de la fracció volumètrica $\phi_{in} = 1, 5, 10\%$, representades per les línies de punts, discontinües i contínues, respectivament, per al nanofluid Al_2O_3 -aigua.

La figura 1 mostra la capa límit per a la velocitat i la temperatura en funció de la posició per a diferents valors de la fracció volumètrica $\phi_{in} = 1, 5, 10\%$, utilitzant valors dels paràmetres corresponents a aigua amb nanopartícules d'alúmina (Al_2O_3). L'amplada de la capa límit augmenta amb la fracció volumètrica, i això indica que el nanofluid pot extreure més calor amb un nombre més elevat de nanopartícules. D'altra banda, la velocitat decreix quan la fracció volumètrica creix, com es mostra en la figura 2 per als mateixos valors de ϕ , és a dir, la transferència de massa és més lenta, fet que implica un efecte advers per a la transferència de calor. Així doncs, els gràfics mostren que, per tal que el nanofluid tingui propietats físiques òptimes, s'ha de trobar una concentració òptima de nanopartícules que augmenti suficientment el flux de calor (incrementant k) sense disminuir el flux de massa de manera significativa (incrementant μ).

El paràmetre clau d'aquest estudi és el coeficient de transferència de calor (HTC). Diversos autors reivindiquen que aquest paràmetre augmenta significativament amb la concentració de nanopartícules. Una definició de l'HTC que reflecteix correctament l'input d'energia del sistema és

$$\mathcal{H} = \frac{Q \int_0^{\delta_T} \rho c u dy}{\int_0^{\delta_T} \rho c u (T - T_\infty) dy}. \quad (21)$$

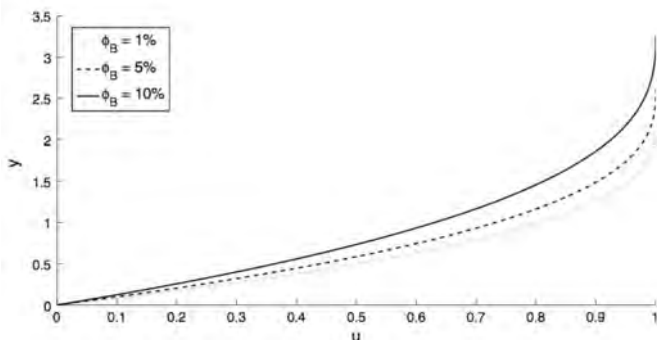


FIGURA 2: Predicció de la velocitat mitjançant l'HBIM per a les fraccions volumètriques $\phi_{in} = 1, 5, 10\%$, que corresponen a la línia de punts, discontinua i contínua, respectivament, per al nanofluid Al_2O_3 -aigua.

La figura 3 mostra l'HTC en funció de la distància, fent servir paràmetres corresponents a nanofluids d'aigua o etilenglicol com a fluid base i nanopartícules d'alúmina. Clarament, l'HTC decreix quan augmenta la fracció volumètrica. És a dir, el model mostra que l'HTC dels nanofluids no augmenta sinó que decreix, a pesar de la multitud d'estudis existents, basats en el mateix model, que afirmen totalment el contrari (per a una valoració més detallada d'alguns d'aquests estudis vegeu [29]). Per exemple, l'anàlisi de capa límit feta a Buongiorno *et al.* [9] és només vàlida en una regió tres ordres de magnitud més petita que l'amplada de la subcapa laminar i, per tant, associada incorrectament a la regió exterior del flux del fluid. Altres possibles fonts de discrepància entre l'estudi present i treballs anteriors són: interpretacions diferents de l'HTC, hipòtesis errònies per tal de reduir el grau de dificultat del model i valors incorrectes dels paràmetres utilitzats.

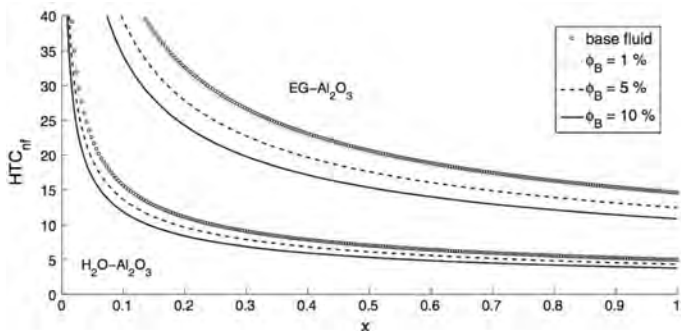


FIGURA 3: Variació de l'HTC en funció de la distància per al fluid base (cercles), etilenglicol o aigua, i $\phi_{in} = 1, 5, 10\%$, corresponents a les línies de punts, discontinua i contínua, respectivament.

El nostre treball no prova de manera concloent que els nanofluids no puguin millorar la capacitat d'extreure calor d'un sistema; és possible que l'observació d'aquest increment en alguns dels experiments sigui deguda a mecanismes físics no inclosos en el model present. A més a més, ens hem limitat a investigar nanofluids d'aigua i etilenglicol amb nanopartícules de Al_2O_3 ; altres combinacions fluid-sòlid podrien comportar un augment de la transferència de calor.

La recerca en nanofluids és un camp extremament actiu. Una àrea on els nanofluids han demostrat ser prometedors és en l'avenç de la tecnologia solar. En particular, en els captadors solars d'absorció directa (DASC). Els DASC són fluids que absorbeixen i transfereixen energia solar. No obstant això, a causa de la seva baixa capacitat d'absorció, els fluids estàndard són ineficients per a absorbir radiació solar. Per exemple, l'aigua només absorbeix un 13% de l'energia solar disponible [36]. S'ha mostrat, però, que nanopartícules disperses en el fluid del captador solar en milloren les propietats òptiques i termofísiques [15]. DASC basats en nanofluids (o NDASC) fan servir les propietats òptiques i termofísiques dels nanofluids per a absorbir i dispersar la radiació solar. Estudis experimentals recents demostren que els NDASC tenen molt potencial per a aprofitar de manera més eficient l'energia solar que els captadors solars convencionals. Per exemple, s'han trobat increments en l'eficiència del 10–30% [37, 41, 45, 50].

Actualment, els NDASC no són econòmicament viables [41]. Un dels reptes tecnològics més importants del segle XXI és el de desenvolupar un sistema, globalment i econòmicament viable, capaç de convertir energia solar en energia tèrmica de manera eficient i que pugui competir amb els sistemes actuals de generació d'energia per mitjà de combustibles fòssils. Per tal d'aconseguir-ho és imprescindible fomentar la recerca, tant teòrica com experimental, en nanofluids. Actualment, una de les línies de treball del nostre grup és, precisament, la recerca de mètodes més eficients per a convertir energia solar en energia tèrmica mitjançant els nanofluids.

3 Fusió de nanopartícules

Actualment, les nanopartícules són un tema molt actiu d'investigació gràcies a les seves propietats úniques i la gran quantitat de noves aplicacions que ofereixen en camps com l'òptica, l'electrònica, la biomedicina, la nanolitografia, etc. [3, 24, 40]. Una de les raons del seu comportament inusual és l'alt valor del quocient entre la proporció d'àtoms al volum i a la superfície de la nanopartícula, que n'afecta de manera molt significativa les propietats materials [20]. Un exemple concret és, com bé se sap, la davallada de la temperatura de fusió a mesura que la grandària de la nanopartícula es redueix [40]. Els experiments de Buffat i Borel [7] mostren una disminució de la temperatura de fusió d'uns 500 K en partícules d'or de radi lleugerament superiors a 1 nm. Les simulacions de dinàmica molecular de Shim *et al.* [40] mostren disminucions de més de 800 K per sota de la temperatura de fusió estàndard (disminució d'un 40%)

per a nanopartícules d'or de radi d'uns 0.8 nm. Els medicaments amb baixa solubilitat en aigua poden ser administrats en forma de nanopartícules per millorar-ne l'absorció. Bergese *et al.* [6] i Liu *et al.* [28] estudien antibiòtics i medicaments antianginosos, que mostren una disminució de la temperatura de fusió d'uns 30 K (disminució d'un 10%). A causa de la baixa toxicitat de l'or, les nanopartícules d'aquest material també poden ser bones portadores de medicaments o de gens per a teràpies gèniques [39]. Moltes aplicacions requereixen que les nanopartícules es dissolguin després de complir la seva funció principal i passin a través del sistema com a molècules o clústers dispersos. Per tant, és important entendre la seva resposta a estímuls tèrmics, així com el seu comportament en canviar de fase.

Si la densitat i la calor específica romanen aproximadament constants, la temperatura de fusió es pot estimar mitjançant l'expressió següent de Gibbs-Thomson generalitzada

$$L_m \left(\frac{T_m}{T_m^*} - 1 \right) + \Delta c \left[T_m \ln \left(\frac{T_m}{T_m^*} \right) + T_m^* - T_m \right] = - \frac{2\sigma_{sl}\kappa}{\rho_s}, \quad (22)$$

on L_m és la calor latent, T_m la temperatura de fusió, T_m^* la temperatura de fusió estàndard, $\Delta c = c_l - c_s$ la variació de la calor específica entre el sòlid i el líquid, σ la tensió superficial i κ la curvatura mitjana. Fem notar que considerem els canvis de pressió menyspreables. Per tant, en l'obtenció de (22), s'ha prescindit d'un terme addicional que té en compte els canvis de pressió del sistema [4]. En la figura 4 es compara l'expressió de Gibbs-Thomson generalitzada amb dades experimentals de nanopartícules d'or d'entre 2 i 12 nm [18]. La figura interior mostra que l'expressió (22) és multievaluada i resulta inadequada per a determinar la temperatura de fusió per a radis propers a la unitat. La línia contínua correspon a l'expressió de Gibbs-Thomson generalitzada i la línia discontinua representa la temperatura de fusió mitjançant l'expressió clàssica de Gibbs-Thomson (*i. e.*, substituint $\Delta c = 0$ a (22)). Finalment, la línia de ratlles i punts correspon a la coneguda fórmula de Pawlow [18].

El model matemàtic que presentem a continuació es pot situar dins del grup conegut com a *problemes de frontera mòbil* o *problemes de Stefan* [13, 21]. Aquest model es diferencia dels models clàssics en el fet que el valor de la temperatura a la frontera mòbil no és constant sinó que depèn del temps, com succeeix en el procés de solidificació de líquids subrefredats [14, 17]. La condició de Stefan, que descriu de manera apropiada la fusió d'una nanopartícula esfèrica, és la següent:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad R < r < 1, \quad (23)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{k}{c} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R, \quad (24)$$

on $T(r, t)$ representa la temperatura de la fase líquida, $\theta(r, t)$ la temperatura de la fase sòlida i $R = R(t)$ la posició de la frontera entre les dues fases.

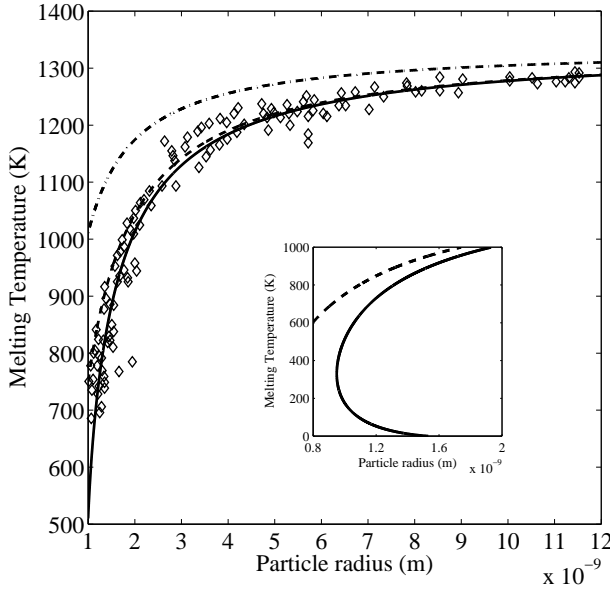


FIGURA 4: Variació de la temperatura de fusió de l'or en funció del radi de la nanopartícula. La línia contínua representa l'expressió de Gibbs-Thomson generalitzada, la discontinua la forma reduïda ($c_l = c_s$), la de punts i ratlles és la fórmula de Pawlow i els diamants representen les dades experimentals. El gràfic interior mostra que la fórmula generalitzada de Gibbs-Thomson deixa de ser vàlida per a valors propers a 1 nm.

Les condicions de contorn són $T(1, t) = 1$, $T(R, t) = \theta(R, t) = T_m$ i $\theta_r(0, t) = 0$. Finalment, la condició de Stefan proporciona una equació per a la posició de la frontera entre el sòlid i el líquid

$$[\beta + (1 - c)T_m] \frac{dR}{dt} = k \left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=R} - \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R}. \quad (25)$$

La temperatura de fusió redimensionalitzada, T_m , es determina via

$$0 = \beta \left(T_m + \frac{\Gamma}{R} \right) + \frac{(1 - c)}{\delta T} \left[\left(T_m + \frac{1}{\delta T} \right) \ln(T_m \delta T + 1) - T_m \right]. \quad (26)$$

Els paràmetres resultants de la redimensionalització són

$$\alpha_l = \frac{k_l}{\rho_l c_l}, \quad c = \frac{c_s}{c_l}, \quad k = \frac{k_s}{k_l},$$

$$\beta = \frac{L_m}{c_l \Delta T}, \quad \delta T = \frac{\Delta T}{T_m^*}, \quad \Gamma = \frac{2\sigma_{sl} T_m^*}{R_0 \rho_l L_m \Delta T},$$

amb $\Delta T = T_H - T_m^*$, on T_H és la temperatura aplicada a la superfície de la nanopartícula.

Amb un increment de la temperatura de $\Delta T = 10\text{K}$ s'obté $\beta \approx 8, 40, 12$ per a l'aigua, l'or i el plom, respectivament. Òbviament, com més petit és l'increment ΔT , més gran és el valor de β . A causa del volum reduït de les nanopartícules, l'energia requerida per fondre-les és molt petita: un increment lleuger de la temperatura, ΔT , a la superfície de la nanopartícula és suficient per a fondre-la de manera pràcticament instantània. Per tant, treballar amb valors alts del número de Stefan, on $\beta \gg 1$, és una suposició raonable en aquest context. Cal destacar que un valor petit de β indica un procés de fusió ràpid, ja que la temperatura T_H és molt més gran que la temperatura de fusió, T_m^* , mentre que un valor de β elevat implica un procés lent, ja que T_H és propera a T_m^* (tot i això, els termes *ràpid* i *lent* són relatius ja que les escales de temps són de l'ordre del pico segon). Això indica una relació entre l'escala de temps i β ; per tant, fent ús d'aquesta relació reescalem el temps mitjançant $t = \beta\tau$ i busquem solucions del tipus $T = T_0 + T_1/\beta + \dots$. Per a la fase líquida tindrem

$$\mathcal{O}(1): \quad 0 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_0}{\partial r} \right), \quad T_0(1, \tau) = 1, \quad T_0(R, \tau) = T_m, \quad (27)$$

$$\mathcal{O}(1/\beta): \quad \frac{\partial T_0}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right), \quad T_1(1, \tau) = 0, \quad T_1(R, \tau) = 0, \quad (28)$$

amb les solucions respectives

$$T_0 = 1 + (T_m - 1) \frac{R}{r} \left(\frac{1-r}{1-R} \right), \quad (29)$$

$$T_1 = \frac{(3R\mu_1 + T_m - 1)}{6(1-R)^2} \left\{ \left[(3-r)r - \frac{2}{r} \right] - \frac{R}{r} \left(\frac{1-r}{1-R} \right) \left[(3-R)R - \frac{2}{R} \right] \right\} \frac{dR}{d\tau}, \quad (30)$$

on

$$\mu_1 = \frac{c}{3R} \frac{\Gamma}{\left[1 + \frac{(1-c)}{\beta\delta T} \ln(T_m\delta T + 1) \right]}. \quad (31)$$

Seguint el mateix procediment per a la temperatura de la fase sòlida, θ , obtenim

$$\theta_0 = T_m, \quad \theta_1 = -\frac{\mu_2}{2kR} (R^2 - r^2) \frac{dR}{d\tau}, \quad (32)$$

on

$$\mu_2 = \frac{c}{6k} \frac{\beta\Gamma}{R^2 \left[\beta + \frac{(1-c)}{\delta T} \ln(T_m\delta T + 1) \right]}. \quad (33)$$

Substituint $T \approx T_0 + T_1/\beta$ i $\theta \approx \theta_0 + \theta_1/\beta$ a la condició de Stefan (25) resulta

$$\frac{dR}{d\tau} = \frac{(T_m - 1)}{R(1-R)} \left[1 + \frac{1}{\beta} \left\{ \left(1 - c - \frac{2}{R} \right) T_m + \frac{2}{R} - \mu_1 - \mu_2 \right\} \right]^{-1}, \quad (34)$$

que es pot acoblar a la forma diferencial de l'equació de Gibbs-Thomson

$$\frac{dT_m}{d\tau} = \frac{3\mu_1}{1-R} \frac{dR}{d\tau}. \quad (35)$$

Aquestes equacions estan subjectes a les condicions inicials $R(0) = 1$ i $T_m(0)$, on $T_m(0)$ es determina resolent l'equació (26) amb $R = 1$. Per tant, el sistema original, consistent en dues equacions en derivades parcials subjectes a un domini especificat per la condició de Stefan i acoblat a una equació que descriu la temperatura de fusió, s'ha pogut reduir a dues equacions diferencials ordinàries de primer ordre.

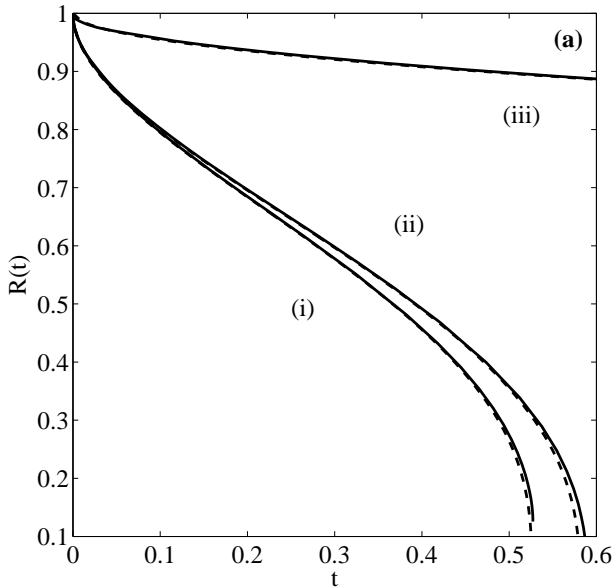


FIGURA 5: Evolució del front de canvi de fase $R(t)$ en variables redimensionalitzades (multiplicant R pel radi original, $R_0 = 10$ nm, i t per a l'escala temporal, 2.7 ps, es poden obtenir els valors a escala real).

A la figura 5 es mostra la posició de la frontera entre el sòlid i el líquid, $R(t)$, en funció del temps. Les línies discontinües corresponen a la solució aproximada i les línies contínues a la solució numèrica per diferències finites del sistema complet, (23)-(26). Els tres grups de corbes diferents corresponen a: (i) solució del model utilitzant la forma generalitzada de l'equació de Gibbs-Thomson, (ii) solució suposant $c_s = c_l$ a l'equació de Gibbs-Thomson però no a la condició de Stefan (aquesta és l'aproximació adoptada a [32]) i (iii) la solució del model més estàndard on $c_s = c_l$ i $T_m = T_m^*$ (problema clàssic de Stefan). És evident que la solució del model estàndard sobreestima de manera significativa el temps

total de transició de fase (en un ordre de magnitud). Els grups (i) i (ii) mostren que, a mesura que el radi de la fase sòlida decreix, la derivada de la corba augmenta i tendeix a infinit. En l'últim estadi de la transició es preveu que la partícula desapareixi sobtadament. Aquest fenomen de «fusió abrupta» va ser observat en els experiments descrits a [26]. A la figura 6 es mostra el perfil de la temperatura de les fases sòlida i líquida a mesura que la partícula va canviant de fase. La línia de punts indica que la temperatura de fusió decreix amb el temps; la línia discontinua és la temperatura de la fase sòlida, i la contínua, la de la fase líquida.

Una observació interessant en la figura 6 és el fet que la temperatura del sòlid és superior a la temperatura de fusió. Aquest fenomen no succeeix en els problemes estàndard de canvis de fase i, suposadament, és degut al fet que la temperatura de fusió decreix més ràpidament que la temperatura en el sòlid. Llavors, en contra del que passa a la macroescala, a la nanoescala el sòlid ajuda que el procés de fusió sigui més ràpid.

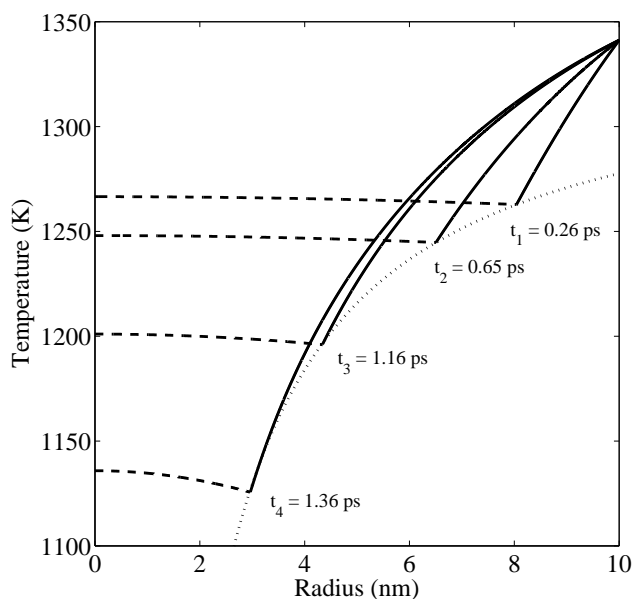


FIGURA 6: Perfils de la temperatura a l'interior d'una nanopartícula en diferents instants del procés de canvi de fase. Les línies contínues representen la temperatura de la fase líquida, les discontinues la temperatura de la fase sòlida i la línia de punts representa la temperatura de canvi de fase.

A [19] es pot trobar una extensió d'aquest model on s'inclou el canvi de densitat entre les dues fases. Actualment, el nostre grup treballa per a incor-

porar a aquests models altres tipus de mecanismes de transferència de calor importants a la nanoescala, com, per exemple, el transport balístic causat per la interacció entre fonons.

4 Increment del flux d'un fluid en nanotubs de carboni (CNT)

El model clàssic que descriu el flux d'un fluid a través d'un conducte cilíndric es descriu mitjançant l'equació de Hagen-Poiseuille, que dona l'expressió següent per al flux:

$$Q_{HP} = -\pi R^4 p_z / (8\mu), \quad (36)$$

on p_z és el gradient de pressió a través del conducte, R és el radi i μ la viscositat del fluid. És un fet ben conegut que el flux d'un fluid en un CNT és significativament superior al valor que preveu (36).

Una manera freqüent d'explicar aquest augment és introduint una longitud de lliscament (*slip-length*) en el model. Això significa que la condició de no lliscament $u(R) = 0$ es reemplaça per

$$u(R) = -L_s \frac{\partial u(R)}{\partial r}, \quad (37)$$

on L_s és la longitud de lliscament i u la velocitat i així s'obté la modificació següent de l'expressió del flux:

$$Q_{slip} = Q_{HP} \left(1 + \frac{4L_s}{R} \right). \quad (38)$$

Típicament, a la bibliografia, l'increment del flux es defineix com la proporció entre el flux observat i el flux predit, $\epsilon_{slip} = Q_{slip}/Q_{HP}$. Clarament, qualsevol magnitud d'aquest increment pot ser ajustada mitjançant un valor apropiat de L_s . Si es compara la teoria amb els experiments a la microescala, s'arriba a valors raonables de la longitud de lliscament, els quals són molt inferiors a les dimensions del conducte. Quan es tracta de nanoconductes, però, les longituds de lliscament són de l'ordre de micres. Actualment, no hi ha cap teoria per a poder predir la longitud de lliscament d'un fluid que flueix en contacte amb un sòlid, però sí que n'hi ha una per als gasos. En aquest cas, la longitud de lliscament és de l'ordre de la trajectòria lliure mitjana (*mean free path*) de les molècules del gas [48] (per a l'aigua la trajectòria lliure mitjana és de 0.3 nm). Per tal de ser coherents amb les seves observacions experimentals, Holt *et al.* [22] i Majumder *et al.* [30] estimen longituds de lliscament de l'ordre de micres. Com és esperable, valors tan elevats de la longitud de lliscament en estudis sobre CNT han portat molts autors a qüestionar la validesa del model modificat de Hagen-Poiseuille [42, 46]. Cottin-Bizonne *et al.* [12] afirmen que la longitud de lliscament hauria de tenir un únic valor independent del radi del conducte i molt inferior als que es donen en estudis previs. Aquests valors experimentals tan elevats s'atribueixen a la presència de partícules hidrofòbiques contaminants.

Una explicació alternativa al comportament de la longitud de lliscament es basa en el fet que els CNT són hidrofòbics. La força d'atracció entre les molècules d'aigua és més gran que l'atracció entre el sòlid hidrofòbic i l'aigua [16]. Ha estat postulat que la hidrofobicitat es pot presentar en llacunes de gas, en una capa d'extinció o en la formació de vapor: totes les descripcions coincideixen en l'existència d'una regió de baixa viscositat propera a la paret, que experimentalment es pot interpretar com un lliscament «aparent» [16, 34]. Poyner *et al.* [38] indiquen que les seves dades de radiació de sincrotró demostren sense ambigüitats que la capa d'extinció es forma quan l'aigua es troba amb la superfície hidrofòbica. A més a més, les capes d'extinció han estat pronosticades mitjançant simulacions de dinàmica molecular [31] i observades experimentalment. Joseph *et al.* [23] varen observar una capa d'extinció de lligams d'hidrogen. Barrat *et al.* [5] varen mostrar que la primera capa de molècules d'aigua es redueix en presència d'una paret hidrofòbica.

Suposant que hi ha una capa d'extinció, les equacions estàndard de la dinàmica de fluids es poden fer servir utilitzant un model de biviscositat, amb un flux del fluid principal que ocupa el centre del conducte i una regió d'extinció propera a la paret amb una viscositat inferior. Aplicant la condició de continuïtat a la velocitat i a la tensió tallant (*shear stress*) en la interfície entre les dues regions, definida per $r = \alpha$, el flux es pot expressar com

$$Q_{\mu} = Q_{HP} \frac{\alpha^4}{R^4} \left[1 + \frac{\mu_1}{\mu_2} \left(\frac{R^4}{\alpha^4} - 1 \right) \right], \quad (39)$$

on μ_1, μ_2 representen la viscositat estàndard i la viscositat de la capa d'extinció, respectivament, essent $\mu_1 \gg \mu_2$, i α és el radi de la regió principal (els experiments amb CNT indiquen un gruix de la capa d'extinció de $\delta = 0.7$ nm, i per tant $\alpha = R - 0.7$ nm). L'increment del flux es defineix com el quocient $\epsilon_{\mu} = Q_{\mu}/Q_{HP}$. Utilitzant dades de [47] s'obté que $\mu_2 \approx 0.018\mu_1$, que concorda amb el fet que la viscositat de l'aire i de l'oxigen són aproximadament 0.02 vegades la de l'aigua. Cal destacar que aquests són gasos immediatament disponibles en experiments fets amb aigua: l'aire pot ser arrossegat o estar dissolt en l'aigua, mentre que l'oxigen n'és un dels components.

Per al flux d'un gas hi ha una teoria que explica el seu lliscament sobre una superfície sòlida; tanmateix, no hi ha cap teoria que expliqui el mateix fenomen per a un fluid. En comparar les expressions anteriors per al flux d'un fluid amb lliscament i capa d'extinció s'arriba a l'expressió següent de la longitud de lliscament d'un fluid:

$$L_s = \delta \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} - 1 \right) \left[1 - \frac{3}{2} \frac{\delta}{R} + \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{\delta}{R} \right)^3 \right]. \quad (40)$$

Aquesta expressió és una funció monòtonament decreixent de R (Thomas *et al.* [42] ja havien pronosticat aquest tipus de comportament). A més, tenint en compte que $\mu_1/\mu_2 \gg 1$, es poden identificar tres règims diferents:

1. Per a conductes suficientment amples, tals que $\delta/R \ll \mu_2/\mu_1$, llavors $\epsilon_\mu \approx 1$. No hi ha cap augment del flux apreciable i la condició de contorn de no lliscament és suficient, $L_s \approx 0$. Aquest règim és vàlid aproximadament per a $R > 3 \mu\text{m}$. És a dir, en conductes amples amb superfícies llises no s'observa cap lliscament.
2. Per a conductes d'amplada moderada, tals que $(\delta/R)(\mu_1/\mu_2)$ és d'ordre 1 però $\delta/R \ll 1$; llavors només el terme principal de L_s té un efecte rellevant i

$$\epsilon_\mu \approx 1 + \frac{4\delta}{R} \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} - 1 \right). \quad (41)$$

Aquest règim és vàlid per a $R \in [21 \text{ nm}, 3 \mu\text{m}]$ i correspon a una longitud de lliscament constant, $L_s = \delta\mu_1/\mu_2$. Nombrosos articles constaten longituds de lliscament de 20 a 40 nm per a radis des d'uns quants nanòmetres fins a uns centenars de nanòmetres [11, 12].

3. Per a conductes molt estrets, on δ/R és de l'ordre de la unitat, s'ha de fer servir l'expressió completa de ϵ_μ i la longitud de lliscament varia amb el radi del conducte. Thomas *et al.* [43] apunten que L_s varia amb R per a $R \in [1.6, 5] \text{ nm}$ i mostren que $\epsilon \approx 32$ quan $R = 3.5 \text{ nm}$. El nostre model prediu $\epsilon \approx 33.2$ per a aquest valor de R . També prediu un increment màxim (obtingut substituint $R = \delta$) d'aproximadament 50, que concorda amb 45 de les observacions de Whitby *et al.* [47].

Si definim una viscositat mitjana, igualant els fluxos dels models amb biviscositat i viscositat única, llavors clarament la viscositat mitjana decreix amb el radi del conducte (ja que la regió d'extinció ocuparà una porció més gran del conducte quan R decreixi). Aquest resultat concorda amb simulacions fetes recentment [43, 49].

5 Conclusió

En aquest article hem descrit de manera breu tres problemes d'interès general per a la nanociència. Tot i treballar al límit de la teoria del continu, els models presentats mostren concordància amb les observacions experimentals, a més de proporcionar informació valuosa sobre diversos fenòmens característics de la nanoescala. De fet, el model de capa límit per als nanofluids contradiu la gran majoria d'estudis experimentals, però està en la línia de nous corrents de recerca i, en particular, dels resultats d'un estudi de referència que implica que molts dels experiments anteriors han arribat a conclusions errònies.

La modelització matemàtica a la nanoescala també pot proporcionar informació valuosa sobre problemes macroscòpics. Per exemple, l'absència d'una teoria per a calcular la longitud de lliscament quan un fluid es mou en contacte amb una superfície sòlida. L'estudi del flux d'un fluid en nanotubs de carboni ha portat a una expressió per a la longitud de lliscament en funció de l'amplada de la capa d'extinció i la viscositat del gas disponible. El nostre estudi més

recent sobre canvis de fase en nanopartícules [19] inclou el canvi de densitat entre les fases sòlida i líquida. Els resultats mostren que, a mesura que el radi tendeix a infinit, la diferència entre els dos models (tant si s'hi inclou com si no el canvi de densitat) es manté fixa al 15 %. El canvi en la densitat és generalment omès en el problema de Stefan, mentre que el nostre estudi mostra que aquest canvi té un paper molt important.

Agraïments

La recerca de Tim G. Myers ha estat finançada per la beca Marie Curie International Reintegration Grant Industrial Applications of Moving Boundary Problems, Grant no. FP7-256417, i la beca del Ministeri de Ciència i Innovació MTM2011-23789. Francesc Font i Michelle M. MacDevette agraeixen el suport d'una beca doctoral del Centre de Recerca Matemàtica. Vincent Cregan ha estat finançat mitjançant la beca Marie Curie International Reintegration.

Referències

- [1] ABRAGALL, P.; NGUYEN, N.-T. *Nanofluidics*. Norwood: Artech House, 2009.
- [2] ACHESON, D. J. *Elementary fluid dynamics*. Nova York: The Clarendon Press: Oxford University Press, 1990. (Oxford Applied Mathematics and Computing Science Series)
- [3] AHMAD, F.; PANDEY, A. K.; HERZOG, A. B.; ROSE, J. B.; GERBA, C. P.; HASHSHAM, S. A. «Environmental applications and potential health implications of quantum dots». *J. Nanopart. Res.*, 14 (8) (2012), 1038.
- [4] ALEXIADES, V.; SOLOMON, A. D. *Mathematical modeling of melting and freezing processes*. 1a ed. Washington, D. C.: Hemisphere Publishing Corporation, 1993.
- [5] BARRAT, J.-L.; BOCQUET, L. «Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid-solid interface». *Faraday Discuss.*, 112 (1999), 119–128.
- [6] BERGESE, P.; COLOMBO, I.; GERVASONI, D.; DEPERO, L. E. «Melting of nanostructured drugs embedded into a polymeric matrix». *J. Phys. Chem. B*, 108 (40) (2004), 15488–15493.
- [7] BUFFAT, PH.; BOREL, J.-P. «Size effect on the melting temperature of gold particles». *Phys. Rev. A*, 13 (6) (1976), 2287–2298.
- [8] BUONGIORNO, J. «Convective transport in nanofluids». *J. Heat Transfer.*, 128 (3) (2005), 240–250.
- [9] BUONGIORNO, J. [et al.]. «A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids». *J. Appl. Phys.*, 106 (2009), 094312.
- [10] CHERUKURI, P.; GLAZER, E. S.; CURLEY, S. A. «Targeted hyperthermia using metal nanoparticles». *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 62 (3) (2010), 339–345.
- [11] CHOI, C.-H.; WESTIN, J. A.; BREUER, K. S. «Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels». *Phys. Fluids*, 15 (10) (2003), 2897–2902.

- [12] COTTIN-BIZONNE, C.; CROSS, B.; STEINBERGER, A; CHARLAIX, E. «Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts». *Phys. Rev. Lett.*, 94 (5) (2005), 056102.
- [13] CRANK, J. *Free and moving boundary problems*. Oxford: Clarendon Press: Oxford University Press, 1984. (Oxford Science Publications)
- [14] DAVIS, S. H. *Theory of solidification*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. (Cambridge Monographs on Mechanics)
- [15] EASTMAN, J. A.; CHOI, S. U. S.; LI, S.; YU, W.; THOMPSON, L. J. «Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles». *Appl. Phys. Lett.*, 78 (6) (2001), 718-720.
- [16] EIJKEL, J. C. T.; VAN DEN BERG, A. «Nanofluidics: What is it and what can we expect from it?». *Microfluid. Nanofluid.*, 1 (3) (2005), 249-267.
- [17] FONT, F.; MITCHELL, S.; MYERS, T. G. «One-dimensional solidification of supercooled melts». *Int. J. Heat Mass Trans.*, 62 (2013), 411-421.
- [18] FONT, F.; MYERS, T. G. «Spherically symmetric nanoparticle melting with a variable phase change temperature». *J. Nanopart. Res.*, 15 (2013), 2086.
- [19] FONT, F.; MYERS, T. G.; MITCHELL, S. L. «A mathematical model for nanoparticle melting with density change». *Microfluid. Nanofluid.* (2014). DOI: 10.1007/s10404-014-1423-x.
- [20] GUISBIERS, G.; KAZAN, M.; VAN OVERSCHELDE, O.; WAUTELET, M.; PEREIRA, S. «Mechanical and thermal properties of metallic and semiconductive nanostructures». *J. Phys. Chem. C*, 112 (11) (2008), 4097-4103.
- [21] HILL, J. M. *One-dimensional Stefan problems: an introduction*. Harlow: Longman Scientific & Technical; Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1987. (Pitman Monographs and Surveys in Pure and Applied Mathematics; 31)
- [22] HOLT, J. K.; PARK, H. G.; WANG, Y.; STADERMANN, M.; ARTYUKHIN, A. B.; GRIGOROPOULOS, C. P.; NOY, A.; BAKAJIN, O. «Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes». *Science*, 312 (5776) (2006), 1034-1037.
- [23] JOSEPH, S.; ALURU, N. R. «Why are carbon nanotubes fast transporters of water?». *Nano Lett.*, 8 (2) (2008), 452-458.
- [24] KARMAKAR, S.; KUMAR, S.; RINALDI, R.; MARUCCIO, G. «Nano-electronics and spintronics with nanoparticles». *J. Phys.: Conf. Ser.*, 292 (2011), 012002.
- [25] KLEINSTREUER, C.; FENG, Y. «Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: A review». *Nanoscale Res. Lett.*, 6:229 (2011).
- [26] KOFMAN, R.; CHEYSSAC, P.; LEREAH, Y.; STELLA, A. «Melting of clusters approaching 0D». *Eur. Phys. J. D*, 9 (1) (1999), 441-444.
- [27] KUO, C.-L.; CLANCY, P. «Melting and freezing characteristics and structural properties of supported and unsupported gold nanoclusters». *J. Phys. Chem. B*, 109 (28) (2005), 13743-13754.

- [28] LIU, X.; YANG, P.; JIANG, Q. «Size effect on melting temperature of nanostructured drugs». *Mater. Chem. Phys.*, 103 (1) (2007), 1-4.
- [29] MACDEVETTE, M. M.; MYERS, T. G.; WETTON, B. «Boundary layer analysis and heat transfer of a nanofluid». *Microfluid. Nanofluid.*, 17 (2) (2014), 401-412.
- [30] MAJUMDER, M.; CHOPRA, N.; ANDREWS, R.; HINDS B. J. «Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes». *Nature*, 438 (44) (2005), p. 44.
- [31] MATTHEWS, M. T.; HILL, J. M. «Nanofluidics and the Navier boundary condition». *Int. J. Nanotechnol.*, 5 (2/3) (2008), 218-242.
- [32] MCCUE, S. W.; WU, B.; HILL, J. M. «Classical two-phase Stefan problem for spheres». *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 464 (2096) (2008), 2055-2076.
- [33] MYERS, T. G. «Optimal exponent heat balance and refined integral methods applied to Stefan problems». *Int. J. Heat Mass Trans.*, 53 (5-6) (2010), 1119-1127.
- [34] NETO, C.; EVANS, D. R.; BONACCURSO, E.; BUTT, H.-J.; CRAIG, V. S. J. «Boundary slip in Newtonian liquids: a review of experimental studies». *Rep. Prog. Phys.*, 68 (12) (2005), 2859-2897.
- [35] NGUYEN, N.-T.; WERELY, S. T. *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. 2a ed. Norwood: Artech House, 2006.
- [36] OTANICAR, T. P.; PHELAN, P. E.; GOLDEN, J. S. «Optical properties of liquids for direct absorption solar thermal energy systems». *Sol. Energy*, 83 (7) (2009), 969-977.
- [37] OTANICAR, T. P.; PHELAN, P. E.; PRASHER, R. S.; ROSENGARTEN, G.; TAYLOR, R. A. «Nanofluid-based direct absorption solar collector». *J. Renewable Sustainable Energy*, 2 (2010), 033102.
- [38] POYNOR, A.; HONG, L.; ROBINSON, I. K.; GRANICK, S.; ZHANG, Z.; FENTER, P. A. «How water meets a hydrophobic surface». *Phys. Rev. Lett.*, 97 (26) (2006), 266101.
- [39] RANA, S.; BAJAJ, A.; MOUT, R.; ROTELLO, V. M. «Monolayer coated gold nanoparticles for delivery applications». *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 64 (2) (2012), 200-216.
- [40] SHIM, J.-H.; LEE, B.-J.; CHO, Y. W. «Thermal stability of unsupported gold nanoparticle: A molecular dynamics study». *Surf. Sci.*, 512 (3) (2002), 262-268.
- [41] TAYLOR, R. A.; PHELAN, P. E.; OTANICAR, T. P.; WALKER, C. A.; NGUYEN, M.; TRIMBLE, S.; PRASHER, R. «Applicability of nanofluids in high flux solar collectors». *J. Renewable Sustainable Energy*, 3 (2011), 023104.
- [42] THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H. «Reassessing fast water transport through carbon nanotubes». *Nano Lett.*, 8 (9) (2008), 2788-2793.

- [43] THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H.; KUTER-ARNEBECK, O. «Pressure-driven water flow through carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulation». *Int. J. Therm. Sci.*, 49 (2) (2010), 281–289.
- [44] TRAVIS, K. P.; TODD, B. D.; EVANS, D. J. «Departure from Navier-Stokes hydrodynamics in confined liquids». *Phys. Rev. E*, 55 (4) (1997), 4288–4295.
- [45] TYAGI, H.; PHELAN, P.; PRASHER, R. «Predicted efficiency of a nanofluid-based direct absorption solar receiver». *ASME*, 131 (4) (2007), 729–736.
- [46] VERWEIJ, H.; SCHILLO, M. C.; LI, J. «Fast mass transport through carbon nanotube membranes». *Small*, 3 (12) (2007), 1996–2004.
- [47] WHITBY, M.; CAGNON, L.; THANOU, M.; QUIRKE, N. «Enhanced fluid flow through nanoscale carbon pipes». *Nano Lett.*, 8 (9) (2008), 2632–2637.
- [48] WHITE, F. M. *Viscous Fluid Flow*. 2a ed. Nova York: McGraw-Hill, 1991.
- [49] YE, H.; ZHANG, H.; ZHANG, Z.; ZHENG, Y. «Size and temperature effects on the viscosity of water inside carbon nanotubes». *Nanoscale Res. Lett.*, 6 (2011), 87.
- [50] YOUSEFI, T.; VEYSIA, F.; SHOJAEIZADEH, E.; ZINADINI, S. «An experimental investigation on the effect of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ nanofluid on the efficiency of flat-plate solar collectors». *Renew. Energy*, 39 (1) (2012), 293–298.

TIM G. MYERS, VINCENT CREGAN
CENTRE DE RECERCA MATEMÀTICA
CAMPUS DE BELLATERRA, EDIFICI C
08193 BELLATERRA, BARCELONA, SPAIN

I

DEPARTAMENT DE MATEMÀTICA APLICADA I
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONA, SPAIN

{tmyers,vcregan}@crm.cat

FRANCESC FONT
MACSI
DEPARTMENT OF MATHEMATICS AND STATISTICS
UNIVERSITY OF LIMERICK
LIMERICK, IRELAND

francesc.font@ul.ie

MICHELLE M. MACDEVETTE
CENTRE FOR RESEARCH IN COMPUTATIONAL AND APPLIED MECHANICS
UNIVERSITY OF CAPE TOWN
CAPE TOWN, SOUTH AFRICA
michelle.macdevette@uct.ac.za