

УДК 531.351

*А.М. БУБЕНЧИКОВ**, *М.А. БУБЕНЧИКОВ***, *А.И. ПОТЕКАЕВ* ,****, *А.С. МАСЛОВ***,
*В.В. ОБЧАРЕНКО***, *О.В. УСЕНКО**

ТЕРМОФОРЕЗ ГРАФЕНОВЫХ ПЛАСТИНОК¹

В рамках нового молекулярно-кинетического подхода рассмотрен термофорез графеновых пластинок в воздушной среде. Найдено, что скорость термофореза не зависит ни от площади пластинки, ни от отношения сторон прямоугольного графена. Она зависит от ориентации пластинки в пространстве, которая определяется принципом наименьшего сопротивления. Зависимость реализуется через геометрический параметр σ , предельные значения интервала изменения которого составляют 0.46 и 0.65. Решение задачи Эйлера о броуновских поворотах пластины около центра масс под воздействием ударов молекул, находящихся в поле градиента температуры, позволило найти для графеновых пластинок статистически осредненное значение $\sigma = 0.5$. Оказалось, что оно такое же, как и для сферических наночастиц, для которых повороты не имеют никакого значения.

Ключевые слова: молекулярная динамика, взаимодействие молекула – наночастица, потенциал Леннарда-Джонса, графеновая пластина, термофорез.

Введение

Обычно при получении нанougлерода имеют, как правило, смесь фуллеренов, графенов, нанотрубок и аморфного углерода с примесями. Для выделения из такой смеси чистых структурных компонентов перспективно использовать аэродинамические технологии, для разработки основ которых, в свою очередь, необходимо изучить динамику чистых структурных компонентов (наночастиц различной формы) в газовой атмосфере. Движение таких наночастиц (фуллеренов, нанотрубок, графенов и аморфного углерода) при нормальных условиях в атмосферном воздухе реализуется при числах Кнудсена $Kn \in [10, 100]$. В этих условиях изучать диффузию и сопротивление наночастиц можно лишь используя прямые методы молекулярной динамики. В [1–6] разработаны основы нового физического подхода. Понятие окружающего наночастицу газового λ -слоя оказалось очень плодотворным в отношении решения задач молекулярной статистики, позволяющих определить число ударов молекул о частицу на средней длине свободного пробега молекулы равном λ . Этот подход позволяет, не обращаясь к методу Монте-Карло и технике интегрирования уравнений Больцмана, детально исследовать механизмы молекулярных взаимодействий в газовой среде. Подход опирается на две существенно упрощающие ситуацию идеализации: монокинетическую модель идеального газа и метод скомпенсированных воздействий. Первая идеализация позволяет ограничить представительный объем размерами λ -слоя (λ – средняя длина свободного пробега молекул), окружающего частицу или крупную молекулу. В результате достаточно просто решается вопрос о подсчете числа ударов молекул о частицу. Вторая идеализация связана с заменой реальных парных столкновений модельными тройными столкновениями, что, в свою очередь, упрощает подсчет обмена импульсом. Учет воздействий при столкновениях молекула – молекула осуществляется с использованием классических потенциалов межмолекулярного взаимодействия (потенциалов Леннарда-Джонса). Для столкновений молекула – наночастица или наночастица – наночастица вводятся в рассмотрение модельные потенциалы взаимодействий [7], которые, в сущности, являются результатом интегрирования взаимодействий молекула – молекула по объему наночастицы. При исследовании феномена термофореза наряду с λ -слоем частицы вводятся в рассмотрение температурные λ -слои. Таким образом, реальная температурная стратификация в газе заменяется ступенчатым распределением с размером ступеньки равным λ .

В [2, 4, 5] приведены данные по сопротивлению и средней скорости термофореза ультрамелких частиц (с линейными размерами ~ 0.1 мкм), причем полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и теоретическими выводами Д.Р. Виллиса о выходе скорости термофореза на константу при стремлении числа Кнудсена к бесконечности [8].

¹ Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Модельные представления и модельные приближения

Разработанные представления и созданная детерминированно-статистическая модель [1–6] удобны при решении прикладных задач. Детерминированная часть базируется на законах классической механики (механики Ньютона), в частности на законе сохранения импульса системы материальных точек и теореме о движении центра масс системы. Стохастическая часть определяется процессом случайного заселения молекул смеси в выделенное окружающее частицу пространство λ -слоя, а также случайным выбором направления скорости каждой из молекул. При этом в λ -слое компактной наночастицы (частица, у которой любой из трех линейных размеров меньше 0.1λ) при нормальных условиях содержится порядка 32000 молекул.

Принцип определяющего действия молекул ближайшего окружения и эффективность монокинетической модели идеального газа позволили при изучении динамики наночастиц выделить λ -слой, окружающий частицу и ограничиться статистикой соударений молекул в указанном слое. Наряду с этим было показано, что влияние сил Ван-дер-Ваальса локализовано вблизи частицы, это позволяет говорить об эффективном размере частицы, отличающемся от реального размера на 40 %. При этом указанная величина остается инвариантной при значительном изменении масс и форм частиц типа объемного кристалла (т.е. масса которых распределена по объему равномерно). Последнее обстоятельство позволило отказаться от интегрирования уравнений движения отдельных молекул и использовать модель прямолинейных траекторий. Применение понятия траектории как элемента детерминированно-статистической модели сделало чрезвычайно простым подсчет числа соударений молекул λ -слоя с исследуемой частицей. В конечном счете это дает возможность применить закон сохранения импульса для системы элементов, заключенных в пространстве, ограниченном внешней поверхностью λ -слоя. Однако в предложенном подходе заложено еще одно важное допущение, упрощающее подсчет обмена импульсом, а именно замена действительных столкновений (молекула – частица) тройными модельными столкновениями (контрперемещающаяся пара молекул – частица), что позволило эффективно применить метод скомпенсированных воздействий в задачах бародиффузии наночастиц и решить для этого случая прямую задачу динамики частицы. Несмотря на то, что была проведена существенная идеализация представлений о характере взаимодействия молекул с наноразмерной частицей, удалось добиться хорошего согласия полученных результатов с экспериментальными данными по сопротивлению ультрамелких частиц, а также термофорезу для компактных наночастиц [2, 4].

Будем полагать, что взаимодействие молекул газа с частицей имеет парный характер. Естественно считать, что взаимодействие наночастицы сферической формы с молекулами окружения осуществляется в поле сил Ван-дер-Ваальса, которое задает энергию (потенциал) взаимодействия наночастица – молекула [7]:

$$\Phi_9^3(\rho) = \Phi_9(\rho) - \Phi_3(\rho), \quad (1)$$

где

$$\Phi_9(\rho) = C_9 \left\{ \left[\frac{1}{(\rho - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^9} \right] - \frac{9}{8\rho} \left[\frac{1}{(\rho - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^8} \right] \right\};$$

$$\Phi_3(\rho) = C_3 \left\{ \left[\frac{1}{(\rho - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^3} \right] - \frac{3}{2\rho} \left[\frac{1}{(\rho - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^2} \right] \right\};$$

$$C_9 = \frac{4\pi\varepsilon_{12}\sigma_{12}^{12}}{45V}; \quad C_3 = \frac{4\pi\varepsilon_{12}\sigma_{12}^6}{3V};$$

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22}); \quad \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}};$$

ρ – расстояние от центра отдельной молекулы газового окружения до центра сферической частицы; ρ_p – радиус наночастицы; V – объем, приходящийся на одну молекулу твердого тела (частицы); σ_{12} , ε_{12} – параметры взаимодействия молекул газовой и твердой фаз; σ_{11} , σ_{22} – радиусы отталкивания для молекулярных пар соответственно газовой среды и среды частиц; ε_{11} , ε_{22} – глубины потенциальных ям для соответствующих пар одинаковых молекул.

В приближении аддитивной природы энергии (потенциала) этого парного взаимодействия естественно принять, что вклады включают взаимодействия налетающей молекулы газа с выделенным i -м атомом частицы. В этом случае потенциал взаимодействия налетающей молекулы газа с выделенным i -м атомом частицы описывается парным потенциалом $\Phi_{ij}(\rho_{ij})$, где ρ_{ij} – расстояние от выделенного i -го атома до налетающей молекулы. Тогда в приближении аддитивного характера взаимодействия молекулы газа с частицей как сумма энергий взаимодействия молекулы с атомами частицы потенциал взаимодействия молекулы с частицей графена $\Phi_{ip}(\rho_i, \theta)$ будет иметь вид

$$\Phi_{ip}(\rho_i, \theta) = \sum_{i=1}^{N_p} \Phi_{ij}(\rho_{ij}), \quad (2)$$

где суммирование ведется по всем атомам наночастицы, ρ_i – расстояние от i -й молекулы до центра масс частицы; θ – угол наклона перпендикуляра, проходящего через центр масс графена к градиенту температуры; N_p – число атомов, составляющих наночастицу. Величина θ в левой части выражения (2) играет роль угла нутации для графенового прямоугольника,двигающегося против направления градиента температуры. Для сферических частиц, обладающих центральной симметрией, зависимость потенциала взаимодействия частицы от угла ее ориентации по отношению к направлению движения будет отсутствовать, т.е. в левой части (2) угла θ не будет. В общем же случае сближения отдельной молекулы с частицей сложной формы имеем три угла Эйлера φ , ψ и θ , определяющие ориентацию частицы в пространстве.

В качестве потенциала взаимодействия молекул газа с атомом поверхности графена будем использовать потенциал Леннарда-Джонса

$$\Phi_{ij}(\rho_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{\rho_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{\rho_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где ε_{ij} , σ_{ij} – параметры взаимодействия пар веществ, причем подробная информация о значениях ε_{ij} и σ_{ij} содержится в [9].

Рассмотрим графеновую пластинку. На рис. 1 показана схема расположения атомов углерода в плоском кристалле графена. Расстояние между атомами 0.142 нм. Нетрудно рассчитать количество атомов углерода на площади в 1 нм², которое равно 28. Потенциал взаимодействия такого графена легко моделируется суммой потенциалов (2). Рассчитываемые в настоящей работе графены содержат от $1.75 \cdot 10^4$ до $7 \cdot 10^6$ атомов углерода. Проведенными предварительными вычислениями было установлено, что при сближении молекулы с поверхностью графена по принципу действия ближайшего окружения в сумме (2) достаточно взять порядка тысячи слагаемых, что соответствует радиусу взаимодействия 3.3 нм.



Рис. 1. Гексагональная структура графеновой пластинки

Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных расчетов показали, что при близких к скоростям теплового движения скоростях учет потенциала $\Phi_9^3(\rho)$ изменяет их инерционное движение лишь на расстояниях, соизмеримых с радиусом частицы (см. рис. 2). Однако следует принимать во внимание эффективные размеры частиц, которые обусловлены именно силами Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, учет влияния сил Ван-дер-Ваальса во взаимодействии молекула – наночастица может быть осуществлен посредством увеличения эффективного размера частицы.

Движение наночастиц в смесях газов, находящихся при нормальных условиях, эквивалентно движению более крупных частиц в разреженных газах, так как оно в обоих случаях осуществляется при числах Кнудсена от 10 до 100. Примем во внимание, что скорости центробежной и температурной седиментации являются величинами порядка нескольких миллиметров в секунду, а скорости молекул газового окружения сотни метров в секунду (разница в пять порядков). Это приводит к естественному заключению, что в таких условиях отсутствует эффект «парусности» для частицы как объекта обтекания ее потоком молекул. Следовательно, неважно, какой стороной ориентирован этот объект по отношению к направлению действия массовой силы, вызывающей его движение. Компактные частицы могут даже непрерывно вращаться (как это и происходит в действительности из-за броуновского вращения). Однако нанотрубки и графены не являются компактными наночастицами. Один из их линейных размеров совпадает с размером атома углерода, однако другие могут быть сравнимы с величиной λ и даже превосходить ее, поэтому подобные частицы обладают свойством «парусности» по отношению к градиенту температуры.

На рис. 2 и 3 номера кривых определяются взаимным расположением молекулы и наночастицы при сближении.

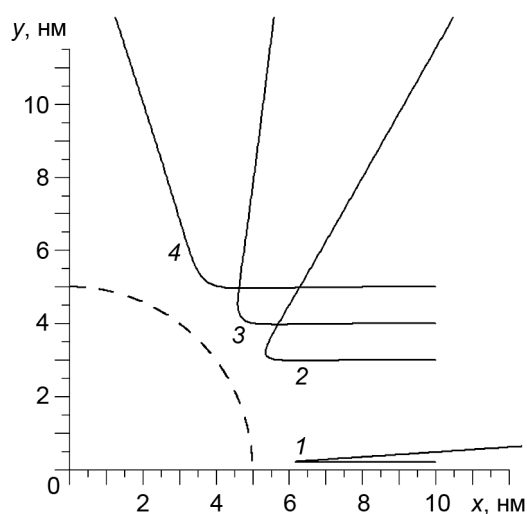


Рис. 2. Траектории движения молекул. Пунктир – контур сферической наночастицы

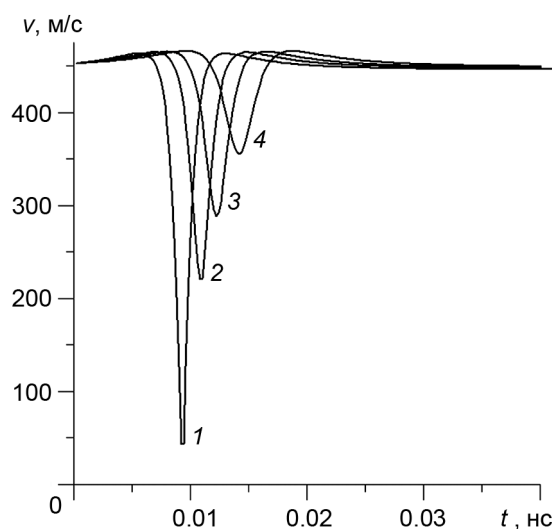


Рис. 3. Зависимость скоростей сближающихся с наночастицей молекул от времени

В [4] получено выражение для скорости термофореза наночастицы произвольной формы

$$v_p = \frac{\lambda \sigma}{2} \sqrt{\frac{3k}{mT}} \text{grad} T. \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана; m – масса молекулы газового окружения; T – абсолютная температура; σ – среднеарифметическое значение модулей косинусов углов наклона контрпар (геометрический параметр).

Линейная скорость термофореза связана с безразмерной скоростью:

$$v_p = f \frac{v}{T} \text{grad} T, \quad (5)$$

где f – безразмерная скорость термофореза; v – коэффициент кинематической вязкости газа.

На рис. 4 приведены распределения геометрического параметра σ , который полностью определяет термофорез (см. выражение (4)). Поскольку скорость термофореза находится из условия равенства силы термофоретического давления на частицу силе сопротивления ее движению, то большему значению σ соответствует большая величина сопротивления частицы. Представленные на рисунках результаты получены при следующих значениях линейных размеров графеновых прямоугольников: $a_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ м; кр. 1 – $b = a$, кр. 2 – $b = a/2$; кр. 3 – $b = a/3$; кр. 4 – $b = a/4$. Здесь a и b – стороны прямоугольного графена. При любой ориентации пластинки в пространстве имеем $0.455 < \sigma < 0.648$. Несложно видеть, что с уменьшением линейных размеров пластинок графена увеличивается статистический разброс (дисперсия) значений σ . Естественно, с увеличением пло-

щади графена увеличивается число ударов молекул о частицу и дисперсия снижается. Однако следует отметить, что дисперсия составляет величину порядка долей процента.

В целом же можно заключить, что скорость термофореза графена не зависит ни от площади пластинки, ни от величины отношения сторон прямоугольного графена. Она зависит от ориентации пластинки графена в пространстве, которая определяется принципом наименьшего сопротивления. Это означает, что в процессе движения пластинка поворачивается так, чтобы ее плоскость была параллельна градиенту температуры, следовательно, при этом она испытывала бы наименьшее сопротивление.

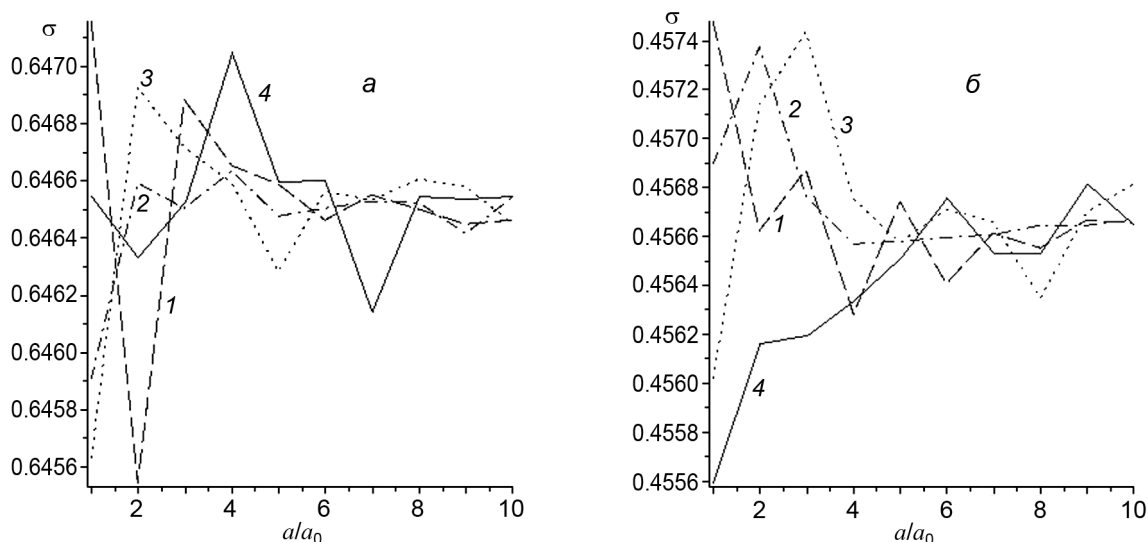


Рис. 4. Зависимость геометрического параметра σ от безразмерной ширины графеновой пластинки: *a* – пластинка, ориентированная перпендикулярно градиенту температуры, *б* – по градиенту температуры. Результаты получены при следующих значениях линейных размеров графеновых прямоугольников: $a_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ м; кр. 1 – $b = a$, кр. 2 – $b = a/2$; кр. 3 – $b = a/3$; кр. 4 – $b = a/4$. Здесь *a* и *b* – стороны прямоугольного графена

Нельзя не отметить, что пластинки участвуют в броуновских поворотах. Если знать характер этих поворотов, то можно рассчитать статистически осредненную величину σ , отвечающую случаю пребывания пластинки в поле градиента температуры. Была проведена оценка броуновских поворотов пластинки, генерируемых ударами отдельных молекул газового окружения. Для этого центр масс пластинки помещался на границу раздела двух температурных λ -слоев.

Таким образом, в результате применения разработанного нового молекулярно-кинетического подхода найдено, что скорость термофореза плоских прямоугольных пластинок определяется довольно простым соотношением (4). При этом установлено, что величина этой скорости зависит от ориентации пластинки по отношению к направлению перемещения ее центра масс. Эта зависимость реализуется через геометрический параметр σ . Предельные значения этого параметра составляют 0.46 и 0.65. Графеновые пластинки, как и нанотрубки, наряду с поступательным перемещением, имеют еще и броуновские повороты, но при этом обладают преимущественной ориентацией в пространстве, определенной минимумом сопротивления (минимальным значением $\sigma = 0.46$). Решение задачи Эйлера о поворотах пластины около центра масс под воздействием ударов молекул, находящихся в поле градиента температуры, позволило найти для графеновых пластинок статистически осредненное значение $\sigma = 0.5$. Оказалось, что оно такое же, как и для сферических наночастиц, для которых повороты не имеют никакого значения.

Заключение

На основе проведенных исследований можно заключить, что скорость термофореза графена не зависит ни от площади пластинки, ни от величины отношения сторон прямоугольного графена. Она зависит от ориентации пластинки графена в пространстве, которая определяется принципом наименьшего сопротивления. Это означает, что в процессе движения пластинка поворачивается так, чтобы ее плоскость была параллельна градиенту температуры, следовательно, при этом она

испытывала бы наименьшее сопротивление. В процессе движения пластинка поворачивается так, чтобы ее плоскость была параллельна градиенту температуры и при этом она испытывала бы наименьшее сопротивление.

Таким образом, в результате применения разработанного нового молекулярно-кинетического подхода найдено, что скорость термофореза плоских прямоугольных пластинок определяется довольно простым соотношением. При этом установлено, что величина этой скорости зависит от ориентации пластинки по отношению к направлению перемещения ее центра масс. Эта зависимость реализуется через геометрический параметр σ . Предельные значения этого параметра составляют 0.46 и 0.65. Графеновые пластинки, как и нанотрубки, наряду с поступательным перемещением, имеют еще и броуновские повороты, но при этом обладают преимущественной ориентацией в пространстве, определенной минимумом сопротивления (минимальным значением $\sigma = 0.46$). Решение задачи Эйлера о поворотах пластины около центра масс под воздействием ударов молекул, находящихся в поле градиента температуры, позволило найти для графеновых пластинок статистически осредненное значение $\sigma = 0.5$. Оказалось, что оно такое же, как и для сферических наночастиц, для которых повороты не имеют никакого значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потекаев А.И., Бубенчиков М.А. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 2. – С. 84–91.
2. Потекаев А.И., Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 12. – С. 54–61.
3. Бубенчиков М.А., Бубенчиков А.М., Потекаев А.И. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 3. – С. 94–100.
4. Bubenchikov A.M., Potekaev A.I., Bubenchikov M.A., et al. // Adv. Nanopart. – 2014. – V. 3. – P. 1–5.
5. Бубенчиков М.А., Бубенчиков А.М., Потекаев А.И. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7. – С. 57–61.
6. Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 6. – С. 40–44.
7. Rudyak V.Y. and Krasnolutskii S.L. // J. Aeros. Sci. – 2003. – V. 34. – Suppl. 1. – P. 579–580.
8. Talbot L., Cheng R.K., Schefer R.W., and Willis D.R. // J. Fluid Mech. – 1980. – V. 12. – No. 101. – P. 737–758.
9. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Ф. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 1126 с.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия Поступила в редакцию 12.04.14.

**ООО «Газпром трансгаз Томск», г. Томск, Россия

***Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

Томского государственного университета, г. Томск, Россия

E-mail: alexy121@mail.ru; kanc@spti.tsu.ru

Бубенчиков Алексей Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой;

Бубенчиков Михаил Алексеевич, к.ф.-м.н., специалист первой категории отдела инновационного развития и интеллектуальной собственности производственно-технического управления;

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, директор СФТИ, профессор ТГУ;

Маслов Алексей Станиславович, к.т.н., начальник производственно-технического управления;

Овчаренко Владимир Владимирович, к.ф.-м.н., начальник отдела интегрированной системы менеджмента производственно-технического управления;

Усенко Олеся Вадимовна, аспирантка.