

## МЕХАНИКА

УДК 531.351

А.М. Бубенчиков, М.А. Бубенчиков, А.И. Потехаев,  
О.В. Усенко, А.А. Шерстобитов

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ТУННЕЛЯ ИЗ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ<sup>1</sup>

Изучается способность пробных молекул преодолевать энергетический барьер, имеющийся в зазоре между двумя рядами сферических наночастиц. Туннель из частиц является простейшим структурным элементом составного пористого материала. От способности молекул сближаться с наночастицами, а затем двигаться в более мощном поле сил отталкивания зависят фильтрационные свойства пористых материалов. Рассмотрены углеродные наночастицы и бомбардирующие их молекулы гелия и метана.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, подход Ньютона, наночастицы, туннель частиц, потенциал Леннарда – Джонса, потенциал наночастица – молекула, проницаемость.

Углеродные фильтры могут быть получены как результат прессования древесного угля или порошка высокомолекулярного углерода, полученного в СВЧ-плазмотроне [1]. В любом случае основным наполнителем полученного фильтрующего элемента будут наночастицы аморфного углерода. Естественно, что поры углеродных фильтров будут иметь наноразмер. Поэтому мы сближаем сферические наночастицы на расстояние порядка одного или нескольких нанометров и исследуем способность пробных молекул проникать через полученный зазор. Если вектор скорости молекулы лежит в плоскости центров наночастиц и молекулы, то задача о сближении молекулы с частицами будет двумерной. Примеры, представленные в данной статье, относятся к плоской задаче и позволяют лучше изучить особенности сближения молекул с частицами. Однако математическая модель, приведенная в работе, описывает пространственный случай. При этом она справедлива для произвольного, достаточно большого количества частиц  $N_p$ . Более того, частицы могут быть полидисперсными и распределены в пространстве случайным образом, как это и бывает в реальных ситуациях.

Основное уравнение динамики перемещающейся молекулы запишем в стандартной форме в виде второго закона Ньютона:

$$M \frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{F}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{Y}$  – вектор скорости молекулы,  $M$  – масса летящей молекулы,  $\mathbf{F}$  – главный вектор внешних по отношению к рассматриваемой молекуле воздействий.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-01-31365.

В проекциях на оси координат вместо (1) получим три скалярных уравнения:

$$M \frac{dU}{dt} = X', \quad M \frac{dV}{dt} = Y', \quad M \frac{dW}{dt} = Z'. \quad (2)$$

Здесь  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$  – проекции равнодействующей ван-дер-ваальсовских сил от элементов углеродной структуры, которые определяются как простые суммы силовых вкладов от отдельных частиц системы:

$$X' = \sum_{j=1}^{N_p} X'_j, \quad Y' = \sum_{j=1}^{N_p} Y'_j, \quad Z' = \sum_{j=1}^{N_p} Z'_j, \quad (3)$$

где  $X'_j$ ,  $Y'_j$ ,  $Z'_j$  – проекции на оси декартовых координат сил Ван-дер-Ваальса, действующих от  $j$ -й частицы системы,  $N_p$  – количество частиц в системе.

Далее введем в рассмотрение величины  $X_j$ ,  $Y_j$ ,  $Z_j$ :  $X'_j = MX_j$ ,  $Y'_j = MY_j$ ,  $Z'_j = MZ_j$ . Тогда в новых переменных уравнения (2) можно переписать в виде

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} X_j, \quad \frac{dV}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Y_j, \quad \frac{dW}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Z_j. \quad (4)$$

При этом

$$X_j = a_j \frac{x - x_j^0}{\rho_j}, \quad Y_j = a_j \frac{y - y_j^0}{\rho_j}, \quad Z_j = a_j \frac{z - z_j^0}{\rho_j}, \quad (5)$$

где  $a_j$  – величина ускорения, которое приобретает пробная молекула под действием  $j$ -й частицы системы.

Пористое тело представляется совокупностью сферических наночастиц, для которых имеется потенциал взаимодействия наночастица – молекула [2]:

$$\Phi_9^3(\rho_j) = \Phi_9(\rho_j) - \Phi_3(\rho_j). \quad (6)$$

Здесь  $\rho_j$  – расстояние от  $j$ -й частицы пористой структуры до пробной молекулы.

$$\Phi_9(\rho) = C_9 \left\{ \left[ \frac{1}{(\rho - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^9} \right] - \frac{9}{8\rho} \left[ \frac{1}{(\rho - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^8} \right] \right\}; \quad (7)$$

$$\Phi_3(\rho) = C_3 \left\{ \left[ \frac{1}{(\rho - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^3} \right] - \frac{3}{2\rho} \left[ \frac{1}{(\rho - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^2} \right] \right\}, \quad (8)$$

где  $\rho_p$  – радиус наночастицы.

Величина ускорения  $a_j$ , входящая в правые части соотношений (5), будет являться производной от (6) по  $\rho_j$ :

$$a_j = \frac{d}{d\rho_j} \Phi_9^3(\rho_j) = \frac{d}{d\rho_j} \Phi_9(\rho_j) - \frac{d}{d\rho_j} \Phi_3(\rho_j), \quad (9)$$

при этом

$$\frac{d\Phi_9(\rho_j)}{d\rho_j} = -9C_9 \left\{ \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^{10}} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^{10}} \right] - \frac{1}{\rho_j} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^9} \right] - \frac{1}{8\rho_j^2} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^8} \right] \right\}; \quad (10)$$

$$\frac{d\Phi_3(\rho_j)}{d\rho_j} = -3c_3 \left\{ \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^4} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^4} \right] - \frac{1}{\rho_j} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^3} \right] - \frac{1}{2\rho_j^2} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^2} \right] \right\}. \quad (11)$$

Здесь  $c_9 = \frac{4\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^2}{45V}$ ,  $c_3 = \frac{2\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^6}{3V}$ ,  $V$  – объем твердого углеродного тела, приходящийся на одну молекулу. Потенциал (6) получен интегрированием парного потенциала Леннарда – Джона по объему наночастицы.

Значения констант взаимодействия  $\epsilon$  и  $\sigma$ , входящих в потенциал Леннарда – Джона, для некоторых пар веществ приведены в следующей таблице:

Взаимодействующие молекулы	Относительная глубина потенциальной ямы	Радиус влияния потенциала взаимодействия
C – C (1)	$\epsilon/k = 51,2$ К	$\sigma = 0,335$ нм
He – He (2)	$\epsilon/k = 10,2$ К	$\sigma = 0,228$ нм
H <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> (3)	$\epsilon/k = 34$ К	$\sigma = 0,29$ нм
O <sub>2</sub> – O <sub>2</sub> (4)	$\epsilon/k = 117$ К	$\sigma = 0,35$ нм
CH <sub>4</sub> – CH <sub>4</sub> (5)	$\epsilon/k = 148$ К	$\sigma = 0,38$ нм

Примечание:  $k$  – постоянная Больцмана.

Если исследуемая система состоит из разнородных молекул (атомов), то для параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$  справедливы следующие правила усреднения Лорентца – Бертело (Lorentz-Berthelot mixing rule):

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}, \quad \epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22})^{1/2}. \quad (12)$$

В настоящей работе в качестве пористого элемента рассматривается система из десяти наночастиц, образующих туннель для движущейся молекулы (рис. 1).

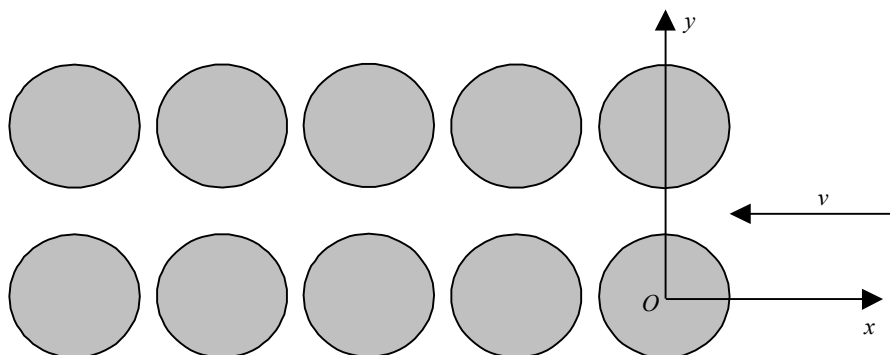


Рис. 1. Простейший фильтрующий элемент, составленный двумя рядами наночастиц

При изучении термофореза нанотрубок [3], а также графеновых пластинок [4] мы уже рассматривали задачу о совокупном влиянии молекул структуры на движение молекул окружения. Теперь это влияние определяется совокупностью наночастиц радиуса  $r_p = 4$  нм, в каждой из которых находится  $6,4 \cdot 10^4$  молекул углерода.

Начало координат помещаем в одной из частиц правого столбца (см. рис. 1). При этом ось  $Ox$  направим противоположно движению пробной молекулы. После этого нетрудно определить  $x_j^0, y_j^0, z_j^0$  ( $j = \overline{1,10}$ ) – координаты центров наночастиц, входящие в правые части скалярных уравнений (4). Эти уравнения интегрируются численно с использованием схемы Рунге-Кутты четвертого порядка точности [5]. При этом на каждом шаге по времени ( $\Delta t = 10^{-5}$  нс) и даже в каждой точке пересчета внутри этого шага требуется знать расстояние от центра пробной молекулы до центра отдельной наночастицы, которое определяется обычным образом:

$$\rho_j = \sqrt{(x - x_j^0)^2 + (y - y_j^0)^2 + (z - z_j^0)^2},$$

где  $x, y, z$  – координаты перемещающейся молекулы.

На рис. 2 – 4 представлены результаты расчетов молекулярной баллистики для молекул метана и гелия, взаимодействующих с наночастицами выстроенного туннеля. Между частицами имеется постоянный зазор в направлении оси  $Ox$  равный 1 нм и переменный (варьируемый от расчета к расчету) в направлении оси  $Oy$ . Расчетами было установлено, что для молекул метана и углеродных наночастиц предельный максимальный по величине зазор между рядами частиц, при котором молекулы еще не проходят в туннель, равен 3,5 нм. Для молекул гелия эта величина есть 1,02 нм. Эти зазоры остаются постоянными при увеличении размеров

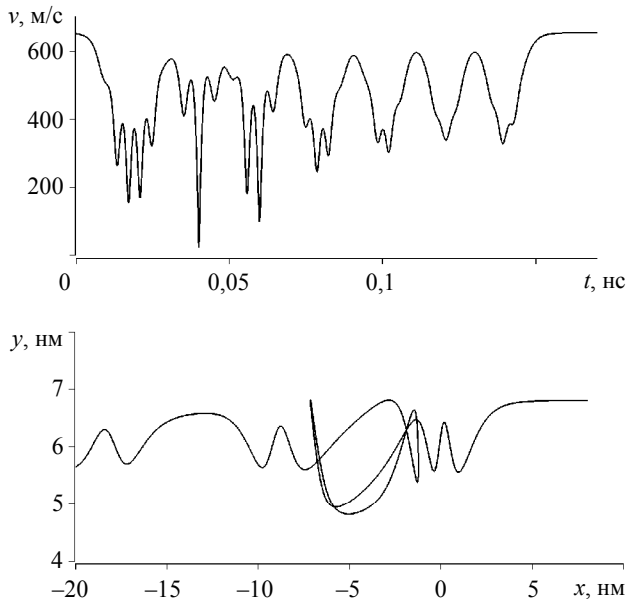


Рис. 2. Скорость и траектория молекулы метана, пущенной параллельно оси системы наночастиц с позиции  $y = 6,8$  нм. Зазор между рядами наночастиц 4 нм

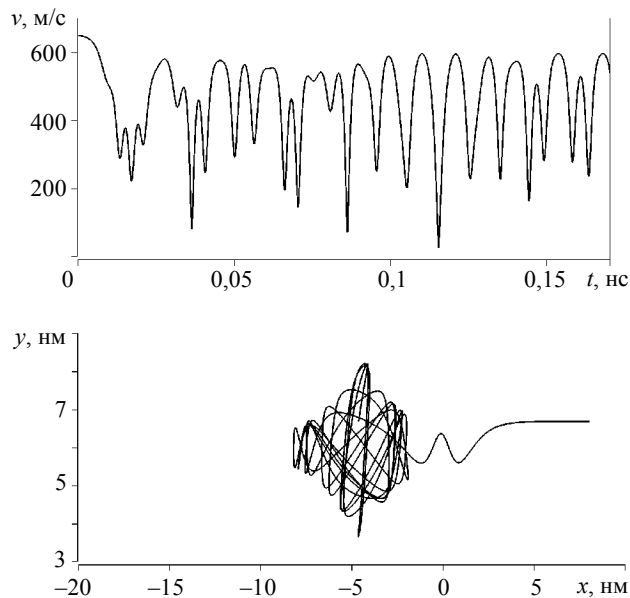


Рис. 3. Скорость и траектория молекулы метана, пущенной параллельно оси системы наночастиц с позиции  $y = 6,7$  нм. Зазор между рядами наночастиц 4 нм

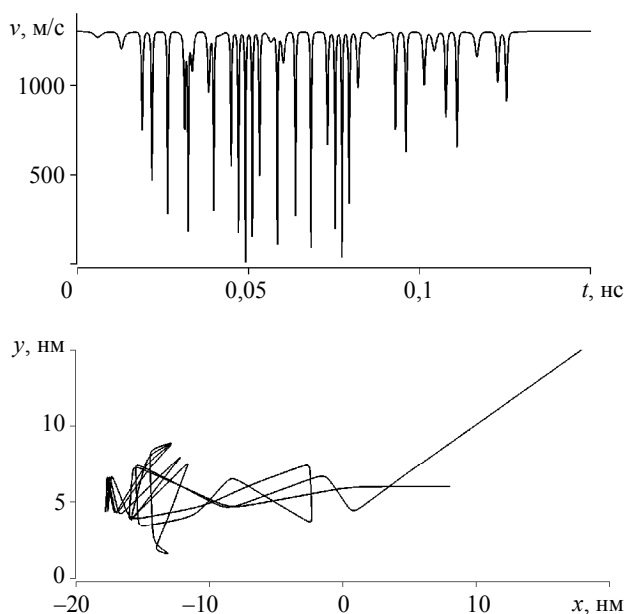


Рис. 4. Скорость и траектория молекулы гелия, пущенной параллельно оси системы наночастиц с позиции  $y = 6$  нм. Зазор между рядами наночастиц 3 нм

наночастиц. Поэтому фильтры для гелия, выделяемого из природного газа, должны содержать нанопоры из диапазона от 1,02 до 3,5 нм.

Все представленные на рис. 2 – 4 случаи относятся к проницаемым туннелям. Однако, как это видно из рис. 4, не все молекулы проходят через проницаемую пору. В нашей теории симметричная пора является проницаемой, если через нее проходят молекулы, пущенные по оси симметрии.

Таким образом, расчетами найден размер пор нанопористого материала, обеспечивающий прохождение молекул гелия и непрохождение более крупных молекул метана, азота и других газов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов В.Б., Бубенчиков М.А., Медведев Ю.В. и др. Утилизация шахтного метана: способ и устройства для получения мелкодисперсного углерода и водорода из метана с использованием СВЧ энергии // Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности: сб. трудов XII Международной научно-практической конференции. – Кемерово, 2010. – С. 103–105.
2. Rudyak V.Y., Krasnolutskii S.L. The calculation and measurements of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases // J. Aerosol Science. 2003. V. 34, suppl. 1. P. 579–580.
3. Bubenchikov A.M., Potekaev A.I., Bubenchikov M.A., et al. Thermoforesis of Carboxylic Nanotubes in Gaseous Atmosphere // Advances in Nanoparticles. 2014. V. 3. P. 1–5.
4. Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Маслов А.С., Овчаренко В.В., Потекаев А.И., Усенко О.В. Термофорез графеновых пластинок // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 7. С. 87–92.
5. Ортега Дж., Пул У. Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1986. 288 с.

Статья поступила 29.05.2014 г.

*Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Usenko O.V., Sherstobitov A.A.* PERMEABILITY OF THE TUNNEL OF SPHERICAL NANOPARTICLES. In this paper, we investigate the ability of test molecules to overcome the energy barrier existing in the gap between two rows of spherical nanoparticles. A tunnel of particles is the simplest structural element of a composite porous material. The ability of molecules to associate with nanoparticles and then move to a more powerful field of repulsive forces determines filtration properties of porous materials. We consider carbon nanoparticles and bombarding molecules of helium, hydrogen, and methane.

Keywords: molecular dynamics, Newton's approach, nanoparticles, particle tunnel, Lennard-Jones potential, nanoparticle–molecule potential, permeability

*BUBENCHIKOV Alexey Mikhailovich* (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)  
E-mail: alexy121@mail.ru

*BUBENCHIKOV Mikhail Alekseevich* (Candidate of Physics and Mathematics, «Gazprom Transgaz Tomsk», Tomsk, Russian Federation)  
E-mail: michael121@mail.ru

*POTEKAEV Alexandr Ivanovich* (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Siberian Physical-Technical Institute, Tomsk, Russian Federation)  
E-mail: kanc@spti.tsu.ru

*USENKO Olesya Vadimovna* (M.Sc., Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)  
E-mail: usenko.olesya@yandex.ru

*SHERSTOBITOV Alexandr Anatolyevich* (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)  
E-mail: sherstobitovalexandr@gmail.com

## REFERENCES

1. Antipov V.B., Bubenchikov M.A., Medvedev Yu.V., et al. Utilizatsiya shakhtnogo metana: sposob i ustroystva dlya polucheniya melkdispersnogo ugleroda i vodoroda iz metana s ispol'zovaniem SVCh energii. *Sbornik trudov XII Mezhdunarodnoy nauchno-prakti-cheskoy konferentsii "Energeticheskaya bezopasnost' Rossii. Novye podkhody k razvitiyu ugol'noy promyshlennosti"*. Kemerovo, 2010, pp. 103–105. (in Russian)
2. Rudyak V.Y., Krasnolutskii S.L. The calculation and measurements of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases. *J. Aerosol Science*, 2003, vol. 34, suppl. 1, pp. 579–580.
3. Bubenchikov A.M., Potekaev A.I., Bubenchikov M.A., et al. Thermoforesis of Carboxylic Nanotubes in Gaseous Atmosphere. *Advances in Nanoparticles*, 2014, vol. 3, pp. 1–5.
4. Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Maslov A.S., Ovcharenko V.V., Potekaev A.I., Usenko O.V. Termoforez grafenovykh plastinok. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*, 2014, vol. 57, no. 7, pp. 87–92. (in Russian)
5. Ortega Dzh., Pul U. *Vvedenie v chislennyye metody resheniya differentsial'nykh uravneniy*. Moscow, Nauka Publ., 1986, 288 p. (in Russian)