

УДК 531.351

## Дифференциальная проницаемость фрагмента плотной упаковки сферических наночастиц

А.М. Бубенчиков, М.А. Бубенчиков<sup>1</sup>, А.И. Потеев,  
Н.Р. Щербатов, Е.М. Горбатенко, О.В. Усенко

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия

<sup>1</sup> ООО «Газпром Трансгаз Томск», Томск, 634029, Россия

Теоретически изучена возможность проникновения молекул в поры фрагмента плотной упаковки наночастиц. На примере природной смеси газов показана способность молекул определенного сорта преодолевать потенциальный энергетический барьер, имеющийся в пространственном зазоре между четырьмя сферическими наночастицами, уложенными в тетраэдр. Установлено, что от способности молекул двигаться в стесненном объеме в поле ван-дер-ваальсовых сил зависят фильтрационные свойства компактированных пористых наноматериалов. Показано, что слой плотно упакованных шаровых наночастиц может выполнять функцию пористой фильтрующей системы для определенного сорта газа.

*Ключевые слова:* сферические наночастицы, фрагмент плотной упаковки, элементарный поровый объем, динамика молекул, проницаемость минимального элемента

## Differential permeability of an array of close-packed spherical nanoparticles

A.M. Bubenchikov, M.A. Bubenchikov<sup>1</sup>, A.I. Potekaev, N.R. Shcherbakov,  
E.M. Gorbatenko, and O.V. Usenko

National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia

<sup>1</sup> Gazprom Transgaz Tomsk LLC, Tomsk, 634029, Russia

The possibility of molecule penetration into pores of an array of close-packed nanospheres is studied theoretically. A natural gas mixture is used to demonstrate the ability of certain molecules to overcome the potential energy barrier in the space between four spherical nanoparticles in a tetrahedral arrangement. The ability of molecules to move in a confined volume in the Van der Waals force field determines the filtration properties of compacted porous nanomaterials. A layer of close-packed spherical nanoparticles can serve as a porous filtration system for certain gases.

*Keywords:* spherical nanoparticles, close packing array, elementary pore volume, molecule dynamics, permeability of a minimal element

### 1. Введение

На примере идеальной системы плотно упакованных наночастиц теоретически изучена проницаемость компактированного материала. Такие материалы широко используются в качестве катализаторов в различных технологических процессах [1]. Активные элементы многих фильтров для очистки воды и воздуха представляют собой пористые, компактированные материалы [2]. Подобные материалы могут быть применены для выделения легких компонентов природной смеси газов.

Простейшим примером пористой фильтрующей системы является фрагмент плотно упакованных шаров.

Если шары имеют одинаковый размер, то среди возможных комбинаций упаковки существует плоская полойная упаковка (рис. 1), при которой четыре шара, не лежащие в одной плоскости, укладываются в тетраэдр. Проводя всевозможные плоскости через центры уложенных таким образом шаров, получаем тетраэдр, который назовем центральным (рис. 2). Он имеет ребро  $D$ , где  $D$  — диаметр шара. Четыре смежных шара, центры которых не лежат в одной плоскости, назовем минимальным элементом плотной упаковки, а пространство внутри центрального тетраэдра, ограниченное поверхностями шаров и находящееся вне этих шаров,

назовем элементарным поровым объемом. Тогда весь поровый объем плотной упаковки является суммой имеющих элементарных поровых объемов.

В действительности плотно упаковать, т.е. добиться касания (подобно описанному ниже) мелких сферических наночастиц, не получится (если не приложить колоссальных сжимающих усилий). Это объясняется тем, что существует [3–8] потенциал взаимодействия «наночастица – наночастица», который на малых расстояниях работает как потенциал отталкивания. Этот потенциал и будет препятствовать непосредственному контакту частиц. Однако для сферических частиц определенного сорта минимальный в отношении их сближения зазор вполне определенный, его легко найти теоретически. Поэтому этот зазор можно включить в эффективный размер частицы.

Отвлекаясь от проблем получения реального компактированного наноматериала, рассмотрим свойства идеального фрагмента упакованных сферических частиц, в частности проницаемость по отношению к отдельным компонентам природной смеси газов.

## 2. Постановка задачи

Простейший способ плотной укладки шаров — это размещение их в лунках между приставленными друг к другу исходными шарами. Математически это выглядит следующим образом. Если координаты центров трех шаров известны, то координаты центра четвертого находятся из решения следующей системы уравнений:

$$(x_4^0 - x_1^0)^2 + (y_4^0 - y_1^0)^2 + (z_4^0 - z_1^0)^2 = D^2, \quad (1)$$

$$(x_4^0 - x_2^0)^2 + (y_4^0 - y_2^0)^2 + (z_4^0 - z_2^0)^2 = D^2, \quad (2)$$

$$(x_4^0 - x_3^0)^2 + (y_4^0 - y_3^0)^2 + (z_4^0 - z_3^0)^2 = D^2. \quad (3)$$

Здесь  $D$  — диаметр шаров.

Пусть центры трех исходных шаров лежат в плоскости  $Oxy$  и, кроме этого,  $x_1^0 = 0, y_1^0 = 0, z_1^0 = 0; x_2^0 = D, x_2^0 = D, y_2^0 = 0, x_3^0 = D/2, y_3^0 = \sqrt{3}/2 D, z_3^0 = 0$ . Тогда, разрешая систему (1)–(3), найдем координаты центра четвертого шара:

$$x_4^0 = D/2, \quad y_4^0 = \sqrt{3}/6 D, \quad z_4^0 = \pm\sqrt{2/3}D. \quad (4)$$

Таким образом, в лунку, образованную тройкой шаров, центры которых лежат в вершинах правильного треугольника со стороной  $D$ , можно поставить два шара:

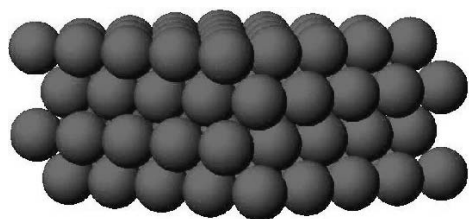


Рис. 1. Плоская послойная укладка шаров

один снизу, другой сверху (ось  $Oz$  направлена по вертикали).

При этом предлагаемая процедура справедлива для произвольного, достаточно большого количества частиц  $N_p$ , более того, частицы (шары) могут быть полидисперсными и распределены в пространстве случайным образом, как это и бывает в реальных ситуациях.

Если речь идет о наночастицах, в частности нанопорах, и о газе, находящемся при нормальных условиях, то числа Кнудсена  $Kn = \lambda/r_p$  ( $\lambda$  — средняя длина свободного пробега молекул;  $r_p$  — радиус частицы) будут иметь порядок  $10^2$ , что отвечает свободномолекулярному режиму взаимодействия молекул с частицами. Поэтому в настоящей работе методом одиночной молекулы, воздействующей на систему нанопор, изучена проницаемость фрагмента плотно упакованных сферических частиц. Решение строится с применением подходов классической механики. Интегрирование основного уравнения динамики одиночной молекулы проводится с использованием пошаговых методов решения эволюционных задач. При этом силовое воздействие на пробную молекулу со стороны наночастиц учитывается как совокупное влияние каждого атома каждой частицы. Рассматриваемые ниже алмазные наночастицы, составляющие нижний барьер для дифференциальной проницаемости, содержат 1.5 млн атомов углерода, а частицы верхнего барьера — 96 млн атомов. Поэтому проведенные расчеты можно считать достаточно точными.

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

$$M \frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{F}, \quad (5)$$

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

В проекциях на оси координат вместо (5) получим три скалярных уравнения:

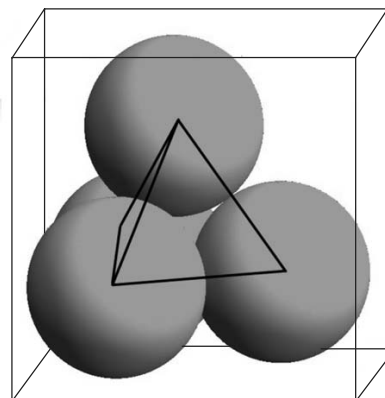


Рис. 2. Минимальный элемент плоской послойной упаковки и центральный тетраэдр

$$M \frac{dU}{dt} = X', M \frac{dV}{dt} = Y', M \frac{dW}{dt} = Z'. \quad (6)$$

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

$$X' = \sum_{j=1}^{N_p} X'_j, Y' = \sum_{j=1}^{N_p} Y'_j, Z' = \sum_{j=1}^{N_p} Z'_j, \quad (7)$$

где  $X'_j, Y'_j, Z'_j$  — проекции на оси декартовых координат сил Ван-дер-Ваальса, действующих от  $j$ -го шара системы;  $N_p$  — количество шаров 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 (6) можно переписать в виде:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} X_j, \frac{dV}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Y_j, \frac{dW}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Z_j. \quad (8)$$

При этом

$$X_j = a_j \frac{x - x_j^0}{\rho_j}, Y_j = a_j \frac{y - y_j^0}{\rho_j}, Z_j = a_j \frac{z - z_j^0}{\rho_j}, \quad (9)$$

где  $a_j$  — величина ускорения, которое приобретает пробная молекула под действием  $j$ -го шара системы;  $x_j^0, y_j^0, z_j^0$  — координаты центров шаров.

Пористое тело представляется совокупностью сферических наночастиц, для которых имеется потенциал взаимодействия «наночастица – молекула» [3]:

$${}^9\Phi(\rho_j) = {}^9\Phi(\rho_j) - {}_3\Phi(\rho_j). \quad (10)$$

Здесь  $\rho_j$  — расстояние от центра  $j$ -й частицы пористой структуры до пробной молекулы;  $\rho_p = D/2$  — радиус сферической наночастицы,

$${}^9\Phi(\rho) = C_9 \left\{ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^9} - \frac{9}{8\rho_j} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^8} \right] \right\}, \quad (11)$$

$${}_3\Phi(\rho) = C_3 \left\{ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^3} - \frac{3}{2\rho_j} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^2} \right] \right\}. \quad (12)$$

Таблица 1

Взаимодействующие молекулы	Относительная глубина потенциальной ямы $\epsilon/k, K^*$	Радиус влияния потенциала взаимодействия $\sigma, nm$
C–C (1)	51.2	0.335
He–He (2)	10.2	0.228
H <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> (3)	34.0	0.290
CH <sub>4</sub> –CH <sub>4</sub> (4)	148.0	0.380

\* $k$  — постоянная Больцмана.

Величина ускорения  $a_j$ , входящая в правые части соотношений (9), будет являться производной от (10) по  $\rho_j$ :

$$a_j = \frac{d}{d\rho_j} ({}^9\Phi) = \frac{d}{d\rho_j} ({}^9\Phi) - \frac{d}{d\rho_j} ({}_3\Phi), \quad (13)$$

при этом

$$\frac{d({}^9\Phi)}{d\rho_j} = -9c_9 \left\{ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^{10}} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^{10}} - \frac{1}{\rho_j} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^9} \right] - \frac{1}{8\rho_j^2} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^8} \right] \right\}, \quad (14)$$

$$\frac{d({}_3\Phi)}{d\rho_j} = -3c_3 \left\{ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^4} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^4} - \frac{1}{\rho_j} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^3} \right] - \frac{1}{2\rho_j^2} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^2} \right] \right\}. \quad (15)$$

Здесь  $c_9 = \frac{4\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^{12}}{45V}$ ,  $c_3 = \frac{2\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^6}{3V}$ ,  $V$  — объем твердого углеродного тела, приходящийся на одну молекулу. Потенциал (10) получен интегрированием парного потенциала Леннарда-Джонса по объему наночастицы [3–8]. Значения констант взаимодействия  $\epsilon$  и  $\sigma$ , входящих в потенциал Леннарда-Джонса, для некоторых пар веществ приведены в табл. 1.

Если исследуемая система состоит из разнородных молекул (атомов), то для параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$  справедливы следующие правила усреднения Лоренца–Бертло:

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}, \epsilon_{12} = (\epsilon_{11}\epsilon_{22})^{1/2}. \quad (16)$$

В настоящей работе в качестве пористого фрагмента рассматривается плоская послойная укладка шаров, в которой каждый шар очередного слоя укладывается в лунку предыдущего слоя.

Представленную укладку шаров можно считать составленной из тетраэдральных элементов, т.е. минимальных элементов.

Минимальный элемент симметричен, поэтому плоскость  $Oxy$  может проходить через центр любой тройки шаров. Ось  $Oz$  направим перпендикулярно выбранной плоскости в сторону четвертого шара. Любая из центральных плоскостей (проходящих через центры трех шаров) высекает криволинейный треугольник, ограничивающий минимальную площадь между сечениями этих шаров. Эту площадь назовем зазором между шарами. Таким образом, решение задачи о движении проб-

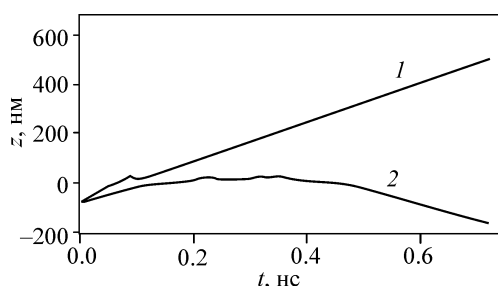


Рис. 3. Координата  $z$  молекулы, стартовавшей с позиции  $z_0 = -D$  в сторону зазора: молекула гелия (1), метана (2)

ной молекулы через элементарный поровый объем проводится в рамках механики Ньютона, в которой гравитационные воздействия заменены ван-дер-ваальсовыми. Положение перемещающейся молекулы определяется решением основного уравнения динамики. При этом в правую часть этого уравнения входит сумма силовых воздействий каждого из наночастиц (рис. 2). Потенциал взаимодействия «наночастица – молекула» взят из работ [3–8]. По свойству стационарного поля консервативных сил, величина силового воздействия есть производная потенциала сил, взятая с обратным знаком. Значения констант взаимодействия для различных пар веществ приведены в табл. 1 [9].

### 3. Обсуждение результатов

Для исследования проницаемости минимального элемента будем «выстреливать» пробными молекулами со стороны отрицательного направления оси  $Oz$  в сторону зазора.

Очевидно, что если пробная молекула проходит через элементарный поровый объем, то плотная упаковка является проницаемой для данного класса молекул. В связи с этим достаточно рассмотреть проницаемость минимального элемента плотной упаковки (рис. 2) для определенного сорта молекул, после чего можно делать заключение о проницаемости для данного сорта молекул всего пористого материала, составленного плотно упакованными шарами.

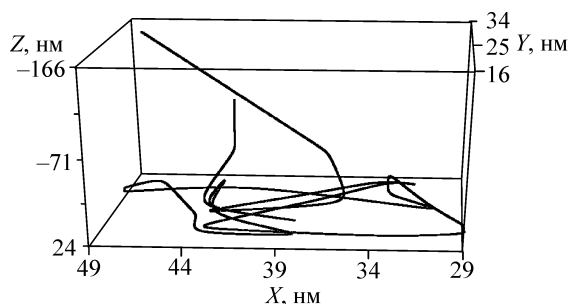


Рис. 4. Траектория молекулы метана, не прошедшей через элементарный поровый объем

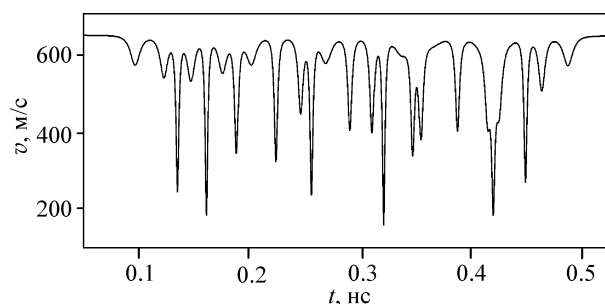


Рис. 5. Скорость молекулы метана, не прошедшей через элементарный поровый объем

Численное интегрирование эволюционных уравнений движения молекул проводилось с использованием схемы Рунге-Кутты четвертого порядка точности [10]. Все представленные расчеты выполнены с шагом  $\Delta t = 10^{-5}$  нс. Некоторые результаты испытаний приведены на рис. 3–5.

### 4. Выводы

Проведенная серия расчетов, в которых изменялись начальные координаты пробной молекулы, направление ее скорости и радиусы шаров, привела к следующему заключению. Простейший модельный компактированный материал, полученный прессованием шаровых наночастиц, может выполнять функцию пористой фильтрующей системы для газов. Например, плотная упаковка алмазных наночастиц является непроницаемой для молекул метана при  $D < 80$  нм, для молекул гелия — при  $D < 20$  нм. Поэтому плотная упаковка алмазных шаров может быть использована как фильтр для выделения гелия из природного газа, если  $D = 20–80$  нм.

Разработанная математическая модель пригодна для изучения свойств реального компактированного наноматериала.

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

### Литература

1. Ткачев А.Г., Вилищук Э.А., Меметов Н.Р. Новая конструкция реактора синтеза многослойных углеродных нанотрубок // Вопросы современной науки и практики. – 2012. – Т. 43. – С. 62–65.  
Tkachev A.G., Vilishchuk E.A., Memetov N.R. New design of synthesis reactor of multi-walled carbon nanotubes // Problems of Contemporary Science and Practice. – 2012. – V. 43. – P. 62–65.
2. Гусев А.С. Перспективные нанотехнологии в реальном применении // Нанотехнологии. Экология. Производство. – 2010. – Т. 1. – № 3. – С. 68–69.  
Gusev A.S. Advanced nanotechnologies: practical application // Nanotechnologii. Ekologia. Proizvodstvo. – 2010. – V. 1. – No. 3. – P. 68–69.
3. Rudyak V.Y., Krasnolutskiy S.L. The calculation and measurements of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases // J. Aerosol Sci. – 2003. – V. 34. – No. 1. – P. 579–580.
4. Rudyak V.Ya., Gladkov M. Kinetic equation of gas suspension // J. Aerosol Sci. – 1993. – V. 24. – No. 1. – P. 517–518.

5. Rudyak V.Ya., Ershov I. Kinetic equations of interacting Brownian particles // *Physica. A.* – 1995. – V. 219. – No. 3–4. – P. 351–360.
6. Rudyak V., Ershov I. Kinetic equations of gas suspensions // *J. Aerosol Sci.* – 1996. – V. 27. – No. 1. – P. 269–270.
7. Rudyak V., Krasnolutskiy S. Dependence of nanoparticles diffusion on their material // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2007. – V. 80. – No. 6. – P. 984–989.
8. Rudyak V.Ya., Dubtsov S.N., Baklanov A.M. Measurements of the temperature dependent diffusion coefficient of nanoparticles in the range of 295–600 K at atmospheric pressure // *J. Aerosol Sci.* – 2009. – V. 40. – No. 10. – P. 833–843.
9. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. – М.: Мир, 1976. – 554 с.  
*Ferziger J.H., Kaper H.G. Mathematical Theory of Transport Processes in Gases.* – Amsterdam: North-Holland Pub. Co., 1972. – 579 p.
10. Ортега Дж., Пул У. Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений. – М.: Наука, 1986. – 288 с.  
*Ortega J.M., Poole W.G. An Introduction to Numerical Methods for Differential Equations.* – San Francisco: Pitman Publishing Inc., 1981. – 329 p.

Поступила в редакцию 09.07.2014 г.,  
после переработки 17.10.2014 г.

---

*Сведения об авторах*

Бубенчиков Алексей Михайлович, д.ф.-м.н., проф., зав. каф. ТГУ, alexy121@mail.ru  
 Бубенчиков Михаил Алексеевич, к.ф.-м.н., спец. ООО «Газпром Трансгаз Томск», michael121@mail.ru  
 Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., проф., дир. СФТИ, kanc@spti.tsu.ru  
 Щербатов Николай Романович, д.ф.-м.н., зав. каф. ТГУ, nrs@math.tsu.ru  
 Горбатенко Евгений Матвеевич, к.ф.-м.н., доц., eugenmg@mail.ru  
 Усенко Олеся Вадимовна, асп. ТГУ, usenko.olesya@yandex.ru