

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 532.5

А.М. БУБЕНЧИКОВ\*,\*\*\*\*, М.А. БУБЕНЧИКОВ\*,\*\*, А.И. ПОТЕКАЕВ\*,\*\*\*, Э.Е. ЛИБИН\*, Ю.П. ХУДОБИНА\*

ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПОЛЕ УГЛЕРОДНЫХ ТЕЛ КАК ОСНОВА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БАРЬЕРНЫХ ГАЗОВЫХ СИСТЕМ<sup>1</sup>

Видоизменение потенциала Леннарда-Джонса позволило путем интегрирования по объему тел различной формы определить интегральное воздействие (потенциальный барьер), создаваемое распределенными силовыми центрами. В качестве тела, создающего потенциальный барьер, выбрана углеродная пластинка, а в качестве преодолевающих этот барьер пробных частиц – атомы или молекулы некоторых газов (водород, гелий и метан). При рассмотрении прохождения частиц (атомов или молекул газов) через этот барьер применена волновая теория энергетического барьера, а в качестве барьера использован потенциал «сплошного» тела. При этом уравнение Шредингера для плотности молекул окружения интегрировалось численно. Результат интегрирования дал ожидаемую волновую картинку процесса прохождения и отражения молекул, поэтому пришлось применить технологию фазового осреднения. Варьирование параметров слоя, содержащего силовые центры-источники поля, позволило определить размеры и плотность углеродной пленки, обладающей высокой селективностью в отношении разделения смесей газов, содержащих гелий, водород и метан. Полученные результаты объясняют сорбционные свойства барьерных углеродных систем, позволяющих проводить фильтрацию или сепарацию газов.

*Ключевые слова:* сорбция, сепарация газов, фильтрация.

## Введение

Проблемы создания материалов и устройств, способных обеспечивать фильтрацию и сепарацию газов, очень актуальны и имеют большое значение, поэтому интерес к ним постоянно возрастает. Их решение важно не только в интересах экологии, транспорта и т.п., но и, прежде всего, добычи углеводородов. Важность проблемы фильтрации и сепарации газов заставляет искать новые принципы и подходы к ее решению. В рамках одного из них – подходе волновой наночистоты на примере тонкой углеродной пленки (в пределе структура типа графена) – исследовались свойства тонкой пленки по отношению к ее проницаемости, т.е. сепарации микрочастиц (например, атомов или молекул легких газов, содержащихся в природной газовой смеси). Предложенный подход позволил определить интегральное количество частиц, прошедших через энергетический барьер пленки, а также исследовать резонансные эффекты в объеме, ограниченном несколькими энергетическими барьерами. В результате было показано, что при низких энергиях частиц тонкая углеродная пленка (в пределе структура типа графена) может отделять легкие газы от тяжелых, т.е. фактически разделять газы в зависимости от их массы. Следовательно, углеродная пленка или система таких пленок может исполнять роль газового фильтра, позволяющего разделять отдельные газовые фракции.

Предлагалось тонкую углеродную пленку использовать в качестве фильтра или сепаратора легких и тяжелых газов. Было показано, что тонкая углеродная пленка с дефектом определенного рода (в пределе структура типа графена) может отделять легкие газы от тяжелых, т.е. сепарировать газы в зависимости от их массы. В основу был положен принцип волновой наночистоты, а именно мембранная технология с выраженной дифференциальной проницаемостью. Таким образом, было высказано предположение, что такая углеродная пленка или система углеродных пленок может исполнять роль газового фильтра или сепаратора, позволяющего разделить отдельные газовые фракции.

Цель данной работы – исследовать потенциальное поле сплошных углеродных тел как физическую природу сорбционных свойств барьерных систем газовых фильтров и сепараторов.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

### Силовые центры-источники поля и потенциальные барьеры

Как известно, для описания стационарного поля консервативных сил нормализованный потенциал Леннарда-Джонса имеет вид

$$\Phi(\rho) = \frac{1}{\rho^{12}} - \frac{1}{\rho^6}. \quad (1)$$

Здесь в декартовой системе координат расстояние  $\rho = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$ , где  $a, b, c$  – координаты центра. Выражение (1) можно видоизменить:

$$\Phi_1(\rho) = \frac{1}{\rho} \operatorname{th} \left( \frac{1 - \rho^6}{\rho^{11}} \right). \quad (2)$$

Вид зависимостей (рис. 1) функций  $\Phi = \Phi(\rho)$  и  $\Phi_1 = \Phi_1(\rho)$  близок при  $\rho > 0.9$ , но существенно отличается при  $\rho \leq 0$ , что особенно важно при сближении частиц. Преимущество выражения (2) состоит в том, что оно позволяет интегрировать распределение силовых центров-источников поля по объему тела различной формы.

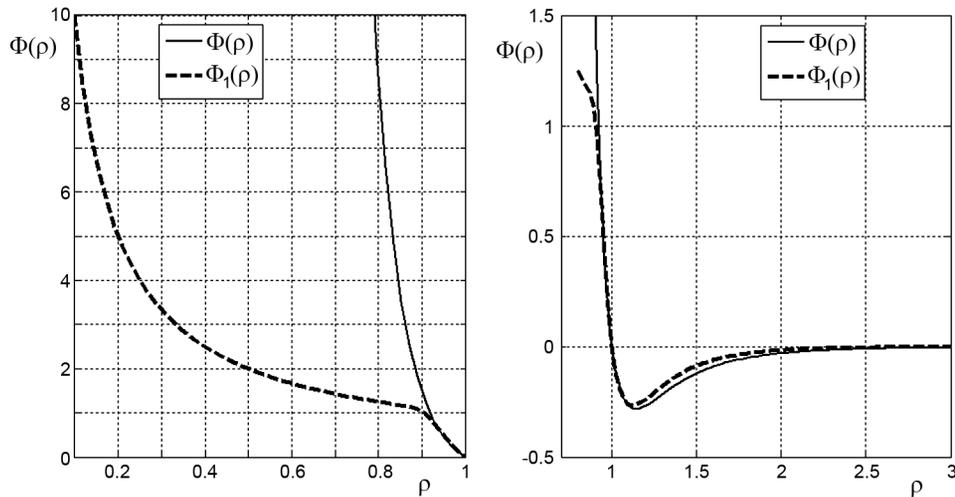


Рис. 1. Сравнение графиков функций  $\Phi(\rho)$  и  $\Phi_1(\rho)$

Пусть, например, силовые центры-источники поля распределены равномерно в бесконечном слое толщины  $2h$ , тогда энергия поля

$$U(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} da \int_{-\infty}^{\infty} db \int_{-h}^h \Phi_1 \left( \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2} \right) dc. \quad (3)$$

Очевидно, в этом случае энергия не зависит от переменных  $x$  и  $y$ , поэтому может быть записана в виде

$$U(z) = \int_{-\infty}^{\infty} da \int_{-\infty}^{\infty} db \int_{-h}^h \Phi_1 \left( \sqrt{a^2 + b^2 + (z-c)^2} \right) dc = 2\pi \int_0^{\infty} r dr \int_{-h}^h \Phi_1 \left( \sqrt{r^2 + (z-c)^2} \right) dc. \quad (4)$$

В сферической системе координат ( $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \theta$ ) квадрат расстояния между двумя точками выражается как

$$\rho^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \alpha, \quad \cos \alpha = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta \cos(\varphi - \varphi'). \quad (5)$$

Если силовые центры-источники поля распределены внутри сферического слоя равномерно, то поле будет центрально-симметричным, а выражение для энергии поля  $U(r)$  представляется интегралом

$$U(r) = 2\pi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{R_1}^{R_2} r'^2 \Phi_1 \left( \sqrt{r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \theta} \right) dr'. \quad (6)$$

Результат вычисления потенциального барьера по (4) для бесконечного слоя, в котором равномерно распределены источники поля вида (2), приведен на рис. 2.

Из представленных результатов следует, что высота потенциального барьера практически не зависит от толщины слоя, содержащего силовые центры-источники поля. Несложно видеть, что с внешней стороны у каждой из поверхностей этого слоя имеются потенциальные ямы, в которых могут накапливаться молекулы и атомы окружающих слой газовой или жидкой фаз. Эти зоны естественно называть зонами адсорбции. Следует отметить, что, начиная с некоторой толщины слоя, в его центральной части имеется провал потенциала, который естественно называть зоной внутренней сорбции или абсорбции.

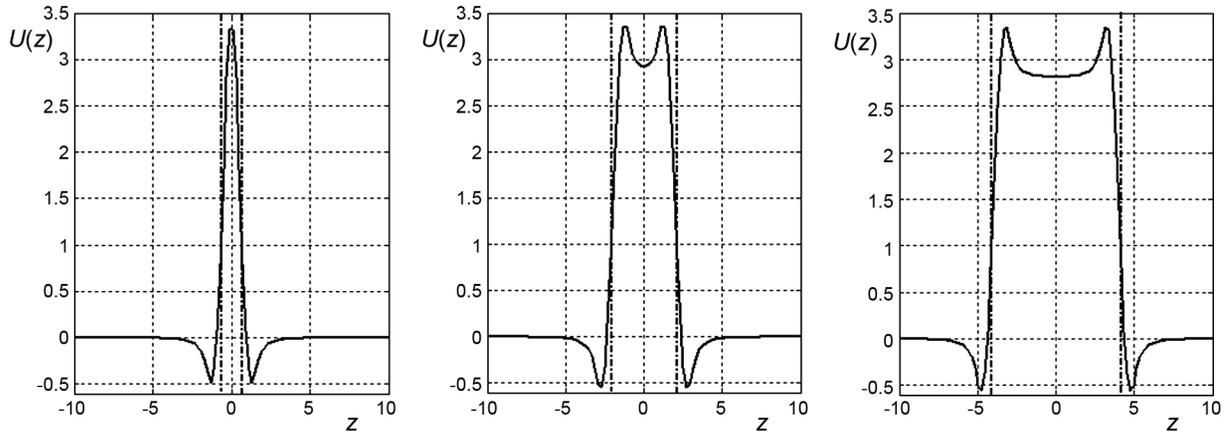


Рис. 2. Зависимость вида потенциального барьера от толщины плоского слоя, содержащего силовые центры-источники поля

На рис. 3 показан вид потенциального барьера для случая распределения силовых центров-источников поля в сферическом слое. У сферического слоя (или шара) потенциальная яма несимметрична: она оказывается более глубокой с внутренней его стороны, что свидетельствует о способности сферического слоя (или шара) накапливать и удерживать внутри шарового слоя проникшие туда молекулы невысоких энергий.

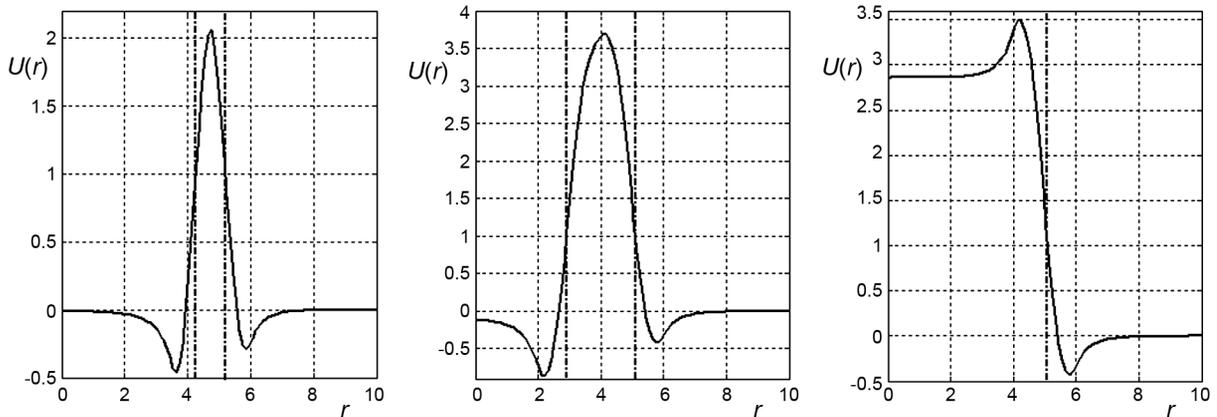


Рис. 3. Потенциальный барьер в случае шарового слоя

### Прохождение частиц через потенциальный барьер

Для решения задачи о прохождении частиц с массой  $m$  и с энергией  $E$  через потенциальный барьер плоского слоя [1–3], содержащего силовые центры-источники поля, т.е. через слой вещества толщиной  $2h$ , непрерывно заполненного силовыми центрами-источниками поля вида (2), можно применить одномерное уравнение Шредингера [4]

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + 2m(E - U(z))\psi = 0, \quad (7)$$

в котором используются безразмерные величины для массы и энергии. За единицу массы можно взять массу атомарного водорода, а за единицу энергии – глубину потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса (1), т.е. величину, равную  $4\epsilon$ , где  $\epsilon = k \cdot 51.2$  К. Интегрирование уравнения (7) численным методом показывает, что его решение имеет колебательный характер с переменной

амплитудой, а плотность распределения частиц равна  $|\psi|^2(z)$ . На рис. 4 представлена зависимость этой функции, полученная при следующих значениях параметров:  $m = 2$ ;  $E = 3$ ;  $2h = 1$ .

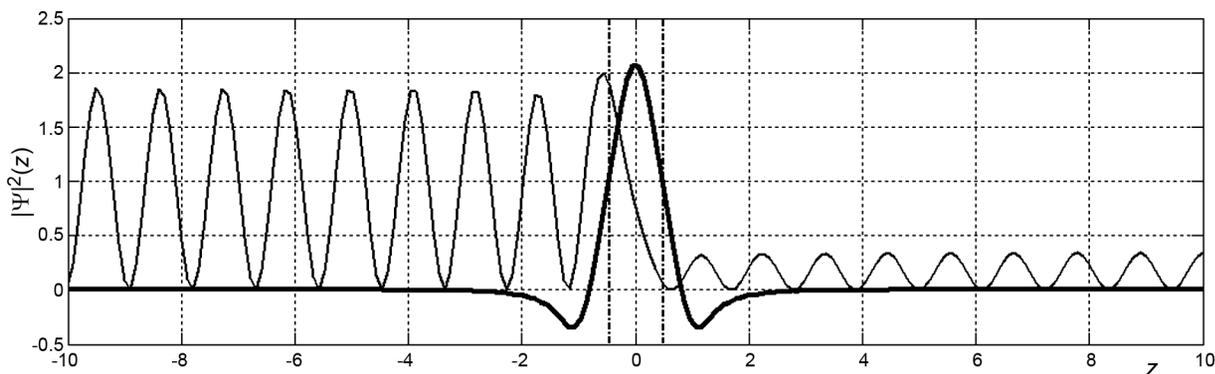


Рис. 4. Колебательный характер решения уравнения (7)

Отношение амплитуд колебаний после барьера и до него определяет коэффициент прохождения частицы (коэффициент проницаемости барьера). Применение приближенного метода фазового осреднения [5] к уравнению (7) позволяет устранить из его решения колебательную часть. В этом случае решение уравнения (7) имеет следующий вид:

$$\psi = \exp\left(i \int_{-\infty}^z \sqrt{2m(E-U)} dz\right) = \exp\left(-\int_{-\infty}^z \sqrt{2m(U-E)} dz\right). \quad (8)$$

Устранение колебаний из решения (8) достигается тем, что в подынтегральном выражении оставляется только вещественная часть. На рис. 5, а показан результат расчета  $|\psi|^2(E, z)$  в соответствии с выражением (8) для различных значений энергии частиц  $E$ , а на рис. 5, б – зависимость коэффициента прохождения частиц от энергии.

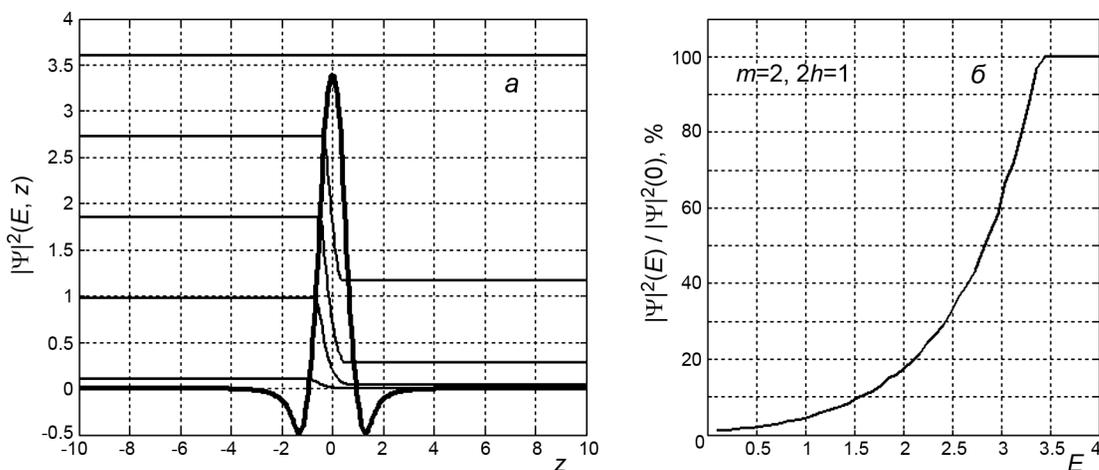


Рис. 5. Зависимость коэффициента проницаемости барьера от энергии частицы  $E$

Так как температура газа отражает, по сути, энергию частиц-молекул, то, основываясь на выражении (8), для коэффициента проницаемости  $D(T, h)$  можно записать выражение в виде

$$D(T, h) = \exp\left(-\text{real} \int \sqrt{2m\left(U(h, z) - \frac{T}{8\varepsilon}\right)} dz\right). \quad (9)$$

Однако приходится учитывать то, что потенциал межчастичного взаимодействия ( $\varepsilon$ ) имеет различные значения для взаимодействия атомов или молекул различных газов с углеродным телом [6]. Так, например, для углерода, водорода, гелия и метана имеем

$$\varepsilon_{\text{C-C}} = 51.2 \text{ K}; \quad \varepsilon_{\text{H}_2\text{-H}_2} = 34.0 \text{ K}; \quad \varepsilon_{\text{He-He}} = 10.2 \text{ K}; \quad \varepsilon_{\text{CH}_4\text{-CH}_4} = 148.0 \text{ K}. \quad (10)$$

Обычно правило нахождения величин  $\varepsilon$  для разночастичных пар формулируют так [7], что величины  $\varepsilon$  получаются как средние геометрические значения соответствующих характеристик, поэтому

$$\varepsilon_{\text{C-H}_2} = 41.72 \text{ K}; \quad \varepsilon_{\text{C-He}} = 22.85 \text{ K}; \quad \varepsilon_{\text{C-CH}_4} = 87.04 \text{ K}. \quad (11)$$

Полученные в соответствии с (9) зависимости коэффициента прохождения  $D(T, h)$  частиц – атомов или молекул гелия, водорода и метана через слой углерода, атомы которого составляют силовые центры-источники поля, при различной его толщине, – представлены на рис. 6.

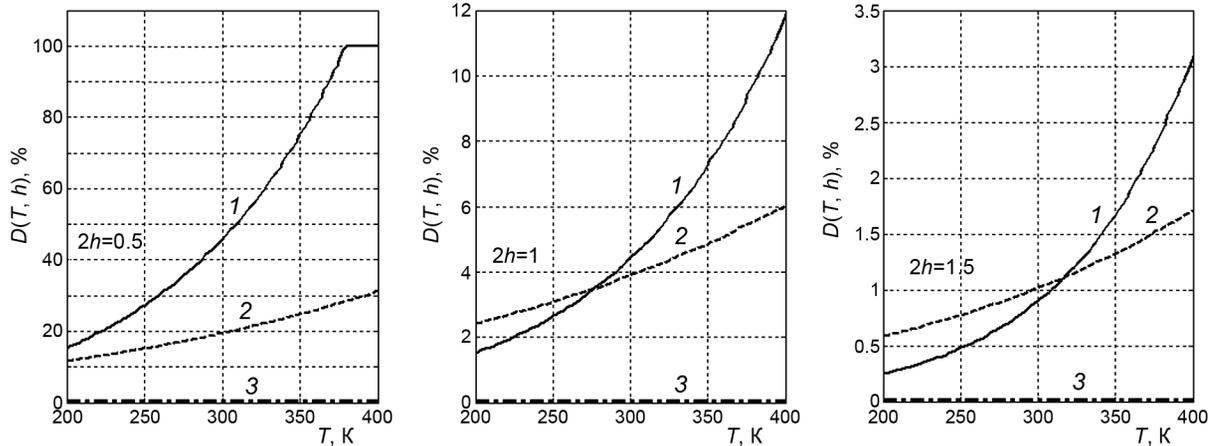


Рис. 6. Зависимость коэффициента проницаемости от температуры  $T$  при различной толщине  $2h$  слоя, заполненного силовыми центрами-источниками поля: а –  $2h = 0.5$ ; б –  $2h = 1.0$ ; в –  $2h = 1.5$ ; кр. 1 – He; кр. 2 – H; кр. 3 –  $\text{CH}_4$

Несложно видеть, что атомы легких газов (водород и гелий) имеют достаточно большие значения коэффициента прохождения по сравнению даже с молекулами метана. При росте толщины слоя углерода, атомы которого составляют силовые центры-источники поля, значения коэффициента прохождения быстро падают. Кроме того, видно, что для легких газов температура существенно влияет на величину коэффициента: рост температуры способствует повышению коэффициента прохождения. Получается, что повышению коэффициента прохождения способствуют рост температуры и уменьшение толщины углеродной пластины.

### Заключение

Предложенная модификация потенциала Леннарда-Джонса позволяет находить интегральное воздействие силовых центров-источников поля, распределенных по объему тел различной формы. Роль указанных источников в рассматриваемом случае играют атомы однородной структуры конденсированных систем (углерода). Попытка построить аналитическую форму для интегрального воздействия не удалась, поэтому все представленные решения получены в результате применения численного интегрирования. Следует отметить, что применение численной процедуры позволяет без труда обобщить полученные результаты на случай неоднородных тел.

После определения интегрального воздействия (потенциального барьера), создаваемого распределенными силовыми центрами-источниками поля, рассмотрено прохождение частиц – атомов или молекул газов – через этот барьер. В качестве тела, создающего потенциальный барьер, выбрана углеродная пластинка, а в качестве пробных частиц – атомы или молекулы некоторых газов (водород, гелий и метан). При рассмотрении прохождения частиц (атомов или молекул газов) через этот барьер применена волновая теория энергетического барьера [4, 6], а в качестве барьера использован потенциал «сплошного» тела. При этом уравнение Шредингера для плотности молекул окружения также интегрировалось численно. Результат интегрирования дал ожидаемую волновую картинку процесса прохождения и отражения атомов и молекул, поэтому пришлось применить технологию фазового осреднения. Варьирование параметров слоя, содержащего силовые центры-источники поля, позволило определить размеры и плотность углеродной пленки, обладающей высокой селективностью в отношении разделения смесей газов, содержащих гелий, водород и метан.

Полученные результаты объясняют сорбционные свойства барьерных углеродных систем, позволяющих проводить сепарацию газов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазер В. Основы электронной оптики: пер. с нем. – М.: Гостехиздат, 1957. – 764 с.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. – М.: Наука, 1969. – Т. III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – 767 с.
3. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Гипергеометрическая функция. Функции Лежандра: пер. с англ. – М.: Наука, 1965. – 295 с.
4. Бубенчиков А. М., Бубенчиков М. А., Потеекаев А. И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 8. – С. 109–113.
5. Хединг Дж. Введение в метод фазовых интегралов (метод ВКБ). – М.: Мир, 1965. – 238 с.
6. Бубенчиков А. М., Бубенчиков М. А., Потеекаев А. И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 8/2. – С. 37–39.
7. Reid P., Prausnitz J., and Sherwood T. The Properties of Gases and Liquids. – New York; San Francisco, 1982. – 592 p.

\*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

E-mail: alexy121@mail.ru

\*\*ООО «Газпром Трансгаз Томск», г. Томск, Россия

E-mail: michael121@mail.ru

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

Томского государственного университета, г. Томск, Россия

E-mail: kanc@spti.tsu.ru

\*\*\*\*Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики

Томского государственного университета, г. Томск, Россия

E-mail: hudobina@mail2000.ru

Поступила в редакцию 22.10.14.

Бубенчиков Алексей Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой ТГУ, зав. лаб. 35 НИИПММ ТГУ;

Бубенчиков Михаил Алексеевич, к.ф.-м.н., доцент ТГУ, ведущ. специалист отдела инновационного развития и интеллектуальной собственности ООО «Газпром Трансгаз Томск»;

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

Либин Эдуард Ефимович, к.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр.;

Худобина Юлия Петровна, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.