

УДК 531.351
DOI 10.17223/19988621/45/7

А.М. Бубенчиков, М.А. Бубенчиков, Е.А. Тарасов,
О.В. Усенко, А.С. Челнокова

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТАНО-ГЕЛИЕВОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ ПОРИСТОГО ГРАФЕНА¹

Выполнено математическое моделирование движения молекул гелия и метана через разряженные графеновые листы. Для определения проницаемости графеновой структуры использован метод эквивалентного однородного слоя. Энергия воздействия слоя определена на основе потенциала Пёшля – Теллера. Показано, что за счет поглощения потенциальными ямами максимумов энергии воздействия у двух последовательно расположенных графеновых листов происходит более чем двукратное увеличение проницаемости по гелию.

Ключевые слова: молекулярная динамика, потенциал Пёшля – Теллера, метод эквивалентного однородного слоя, проницаемость двойного слоя.

Сплошной графен является непроницаемым и не годится для разделения газовых смесей, поэтому для этой цели можно использовать листы пористого графена. Подходящими для сепарации газов порами являются выемки, содержащие два последовательных углеродных кольца. На рис. 1 показана структура пористого графенового листа с такими выемками. Пунктирной линией выделен элементарный фрагмент сепарирующей мембраны. В настоящей работе эту мембрану мы предлагаем использовать для разделения бинарной смеси He/CH₄.

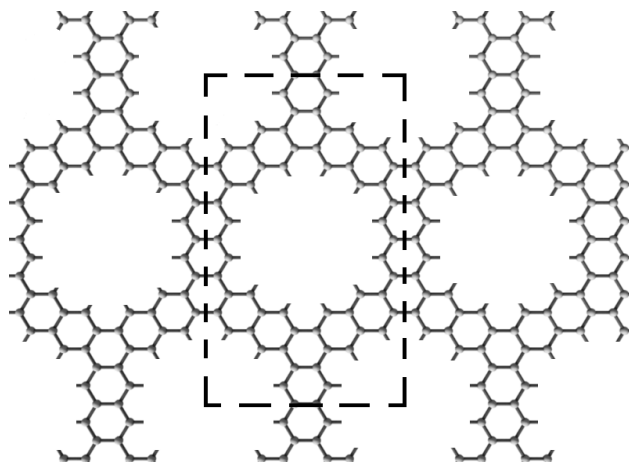


Рис. 1. Разреженная графеновая пластина. Выемка имеет 12 удаленных атомов углерода
Fig. 1. A sparse graphene sheet. The recess has 12 remote carbon atoms

¹ Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-38-50284.

О потенциале взаимодействия

Потенциал Морзе

Известен трехпараметрический потенциал межмолекулярного взаимодействия Морзе, который имеет следующий вид [1]:

$$U(r) = \varepsilon(\exp(-2\alpha(r - r_m)) - 2\exp(-\alpha(r - r_m))), \quad (1)$$

где ε – глубина потенциальной ямы, $r_m = \sqrt[6]{2}\sigma$ – расстояние от центра пробной молекулы до точки минимума энергии взаимодействия, $\alpha = 10 \text{ нм}^{-1}$. Потенциал хорошо описывает взаимодействие молекул в окрестности точки $r = r_m$, что подтверждается решением уравнения Шредингера с этим потенциалом, дающим правильный спектр колебаний в объемных кристаллах, и в частности в алмазных частицах. Имеются также работы, подтверждающие его успешное применение к графеновым структурам [2], т.е. к поверхностным кристаллам. Естественно, что надежные данные этот потенциал дает по уровням возбуждения энергии в кристаллических зернах металлов. Считается, что при $r \rightarrow 0$ потенциал взаимодействия $U(r) \rightarrow \infty$, в этом смысле потенциал Морзе определяет неверный характер близких отталкивающих взаимодействий, поскольку он конечен при $r = 0$. В то же время это свойство делает его интегрируемым, что позволяет найти интегральное воздействие от поверхности графеновой структуры.

Потенциал Пёшля – Теллера

Этот потенциал является усовершенствованием потенциала Морзе, поскольку наряду с тем, что он хорошо описывает окрестность положения равновесия, он лучше, чем (1) описывает дальние взаимодействия молекул, что является важным при исследованиях прохождения молекул через нанопористые структуры. Потенциал Пёшля – Теллера записывается следующим образом [1]:

$$U(r) = \varepsilon \left[\frac{\text{sh}^4\left(\frac{\alpha r_m}{2}\right) - \text{ch}^4\left(\frac{\alpha r_m}{2}\right)}{\text{sh}^2\left(\frac{\alpha r}{2}\right) - \text{ch}^2\left(\frac{\alpha r}{2}\right)} \right], \quad (2)$$

где ε , r_m и α имеют тот же смысл и те же значения, что и потенциале Морзе.

При $r \rightarrow 0$ этот потенциал имеет характер стремления к бесконечности, как r^{-2} . Такой характер считается верным и при этом потенциал является интегрируемым по объему, но дает рассеянные значения при интегрировании по поверхности, будучи примененным к поверхностным кристаллам.

Чтобы избежать этой неопределенности, мы модифицировали потенциал Пёшля – Теллера, ослабив особенность в нуле до бесконечности, пропорциональной r^{-1} . Модифицированный потенциал выглядит следующим образом:

$$U(r) = \frac{\varepsilon}{r} \text{th} \left\{ r \left[\frac{\text{sh}^4\left(\frac{\alpha r_m}{2}\right) - \text{ch}^4\left(\frac{\alpha r_m}{2}\right)}{\text{sh}^2\left(\frac{\alpha r}{2}\right) - \text{ch}^2\left(\frac{\alpha r}{2}\right)} \right] \right\}. \quad (3)$$

Поскольку в реальности расстояние между центрами взаимодействующих молекул (r) из-за конечности размеров молекул не может быть равным нулю, то гиперболический тангенс в записи (3) «исправляет» потенциал Пёшля – Теллера лишь в области несуществующих взаимодействий. При этом, однако, он позволя-

ет получать определенные значения интегрального воздействия способом сплошного интегрирования по поверхности кристалла.

Интегральное воздействие, определяемое потенциалом (3), находится следующим образом:

$$U_G(z) = q \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} U(r) dx' dy'. \quad (3')$$

Здесь $U_G(z)$ – воздействие от бесконечного листа графена на пробную молекулу, z – расстояние до поверхности по нормали, q – количество атомов углерода на одном квадратном нанометре, $r = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + z^2}$, x, y, z – координаты центра пробной молекулы, x', y' – переменные интегрирования.

О вероятности прохождения молекул через однородный слой

Пусть z будет декартовой координатой, направленной перпендикулярно плоскому однородному слою, а сам слой, являющийся разреженным графеновым листом, находится правее точки наблюдателя. Тогда молекулы, двигающиеся в отрицательном направлении оси Oz , никогда не достигнут слоя. В то же время молекулы, двигающиеся в положительном направлении, имеют ненулевую вероятность достичь энергетического барьера и пройти через него насквозь, если при этом их скорость будет выше предельной скорости прохождения слоя. Вероятность прохождения слоя будем определять на базе функции распределения Максвелла как долю молекул, прошедших энергетический барьер, из числа падающих на поверхность барьера частиц. Тогда для слоя с нулевой энергией, т.е. абсолютно проницаемого слоя, можем записать

$$a \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(u^2 + v^2 + w^2)\right] dudvdw = 1. \quad (4)$$

Здесь m – масса молекулы, k – постоянная Больцмана, T – температура в газовой среде, a – нормирующий множитель, который находится из условия, что все молекулы, падающие на абсолютно прозрачную пленку, в конце концов проходят через нее. Единица в правой части последнего выражения означает, что 100 % молекул прошли через слой.

Подынтегральная функция в (4) есть максвелловская функция распределения молекул по компонентом скоростей, а само это распределение учитывает все молекулы, падающие под различными углами к поверхности слоя.

Учтем также, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (5)$$

кроме того, в силу четности подынтегральной функции

$$\int_0^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (6)$$

После подстановки (5), (6) в (4) найдем, что

$$a = 2 \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \right)^3. \quad (7)$$

Если слой имеет ненулевую потенциальную энергию взаимодействия с пробной молекулой, то доля прошедших через него молекул будет определяться лишь предельной величиной нормальной скорости молекулы, и эту долю можно найти по следующей формуле:

$$D = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{w_{\text{нр}}}^{\infty} \exp(-\alpha w^2) dw, \quad (8)$$

где $\alpha = \frac{m}{2kT}$.

Это распределение учитывает и все наклонные падения молекул. Если при наклонном падении $w > w_{\text{нр}}$, то молекула все равно пройдет через слой, как и при нормальном по отношению к поверхности падении. В процессе нахождения $w_{\text{нр}}$ мы проводим около десятка баллистических испытаний по величине нормальной по отношению к поверхности скорости молекулы. Поэтому соотношение (8) с найденным значением $w_{\text{нр}}$ учитывает всю статистику ударяющихся о стенку молекул и по величинам их скоростей, и по углам наклона траекторий этих молекул к поверхности плоского слоя.

Траектории молекул при движении через однородный слой

Систему ортогональных декартовых координат выберем таким образом, что плоскость xOy будет определять один из фрагментов двойного слоя. Тогда ось Oz будет направлена перпендикулярно слою. Спроецировав векторное уравнение движения пробной молекулы на оси выбранной системы координат, получим

$$m \frac{du}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x}; \quad (9)$$

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial y}; \quad (10)$$

$$m \frac{dw}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial z}. \quad (11)$$

Однородность слоя означает неизменность U при продвижении по любому из направлений в плоскости xOy , что, в свою очередь, эквивалентно условиям $\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial y} = 0$. Поэтому уравнения (9) и (10) интегрируются точно:

$$u = u_0, \quad v = v_0, \quad (12)$$

где u_0, v_0 – постоянные значения скоростей, которые имела молекула при подходе к слою. В случае однородного слоя оставшееся уравнение (11) можно записать следующим образом:

$$m \frac{dw}{dt} = -\frac{dU}{dz} = -U'(z). \quad (13)$$

Для получения закона движения молекулы через однородный слой $z = z(t)$ это уравнение необходимо дополнить следующим кинематическим соотношением:

$$\frac{dz}{dt} = w. \quad (14)$$

Получившуюся систему двух дифференциальных уравнений первого порядка удобно интегрировать технологиями типа Рунге – Кутты. В плоскости xOy движение будет инерциальным, а координаты точки будут определяться линейными уравнениями:

$$x = x_0 + u_0 t, \quad y = y_0 + v_0 t. \quad (15)$$

Здесь x_0, y_0 определяют начальное положение по отношению к рассматриваемой плоскости.

Таким образом, при взаимодействии молекул с плоским однородным слоем все косые удары молекул заканчиваются либо регулярным отражением, либо прохождением, при котором угол входа молекулы в слой равен углу выхода. При этом предельная скорость прохождения может быть найдена из анализа лишь поперечного движения.

Обсуждение результатов

Для гелия расчеты проводились со следующими параметрами для одиночного барьера $q = 14 \text{ нм}^{-2}$, $\alpha = 10 \text{ с}^2\text{м}^{-2}$. Данные вычисления показывают, что величина предельной скорости равна 950 м/с. При этом доля прошедших атомов гелия составляет 22 % от числа падающих на слой атомов. Двойной графеновый барьер, рассчитанный также по Пёшлю – Теллеру при $q = 14 \text{ нм}^{-2}$, $\alpha = 10 \text{ с}^2\text{м}^{-2}$ показал предельную скорость 500 м/с. Это соответствует доли прошедших атомов гелия 52 %. Расчеты также демонстрируют, что для метана двойной барьер является непроницаемым.

На рис. 2 последовательно изображены барьеры каждого из графеновых слоев в отдельности. Причем второй графеновый лист находится на расстоянии 0,25 нм от начала координат. Эта позиция определяет равновесное положение листов друг относительно друга. Величины энергии, представленные на этом рисунке, отвечают степени разрежения, показанной на рис. 1. Видно, что в таком положении координаты максимумов энергии совпадают с точкой минимума потенциального взаимодействия от смежного листа.

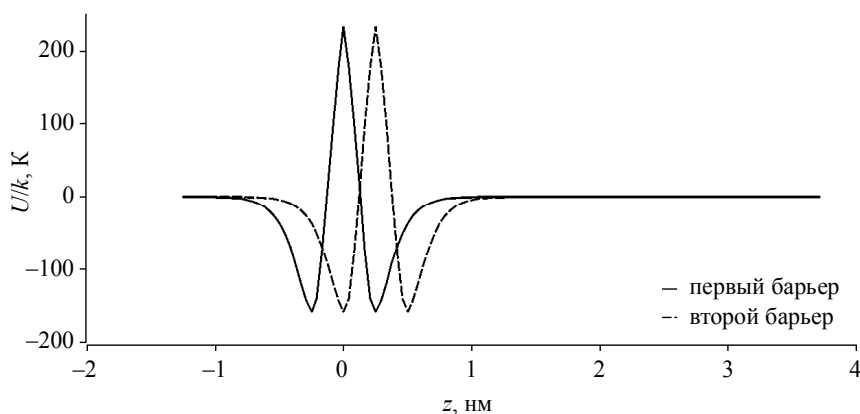


Рис. 2. Два барьера для гелия
Fig. 2. Two barriers for helium

На рис. 3 показано суммарное воздействие от двух последовательно расположенных разряженных листов. Видно, что произошло поглощение максимумов ямами и общий уровень положительной энергии барьера снизился немногим более чем в два раза от значений около 200 единиц до значений менее 100 единиц.

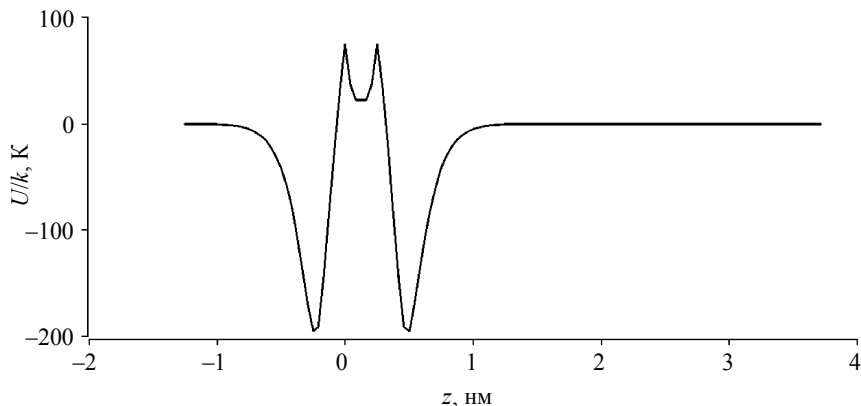


Рис. 3. Двойной графеновый барьер для гелия
Fig. 3. Double graphene barrier for helium

Принято считать, что потенциал Пёшля – Теллера лучше описывает дальние взаимодействия, по крайней мере если речь идет о сопоставлении с потенциалом Морзе. На дальние взаимодействия – это силы притяжения молекул, которые на энергетическом портрете слоя определяют потенциальные ямы (как суммарное притягивающее воздействие от графеновой структуры). Как видим из рис. 4, потенциал Пёшля – Теллера дает существенно более глубокие ямы в сравнении с потенциалом Морзе. Это, в свою очередь, делает эффект поглощения потенциальными ямами максимумов энергетического барьера в двойном графеновом слое

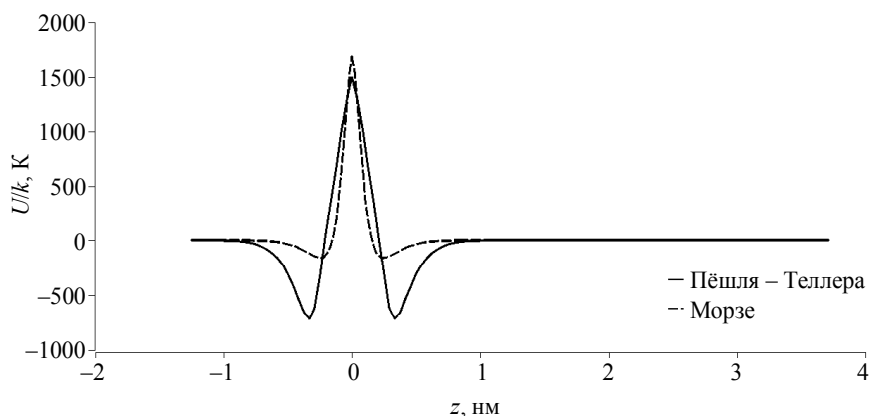


Рис. 4. Графеновый барьер для метана (сплошная линия – потенциал Пёшля – Теллера, пунктир – потенциал Морзе)
Fig. 4. Graphene barrier for methane (the solid line indicates the Pöschl–Teller potential; the dashed line, the Morse potential)

более выраженным и обеспечивает лучшее прохождение атомов гелия при полном запрете в отношении молекул метана. Проводя около десятка пусков атомов гелия с различными значениями поперечной скорости, мы находим $w_{пр}$ – значение нормальной по отношению к поверхности слоя скорости. Ниже этой скорости атомная частица не проходит однородный слой, а выше уже проходит. Далее по формуле (8) определяется проницаемость слоя.

Заключение

Несмотря на существенную неоднородность исходной нанопористой структуры проницаемость разряженных графеновых листов найдена разработанным авторами методом эквивалентного однородного слоя. Проведенные расчеты подтверждают полученный ранее на базе квантово-механических моделей результат повышения проницаемости в составных мембранах в сравнении со случаем монослоя для систем произвольного вида и, в частности, для графеновых структур, обрванных разреженными графеновыми листами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
2. Галашев А.Е., Полухин В.А. Компьютерное изучение физических свойств медной пленки на поверхности нагретого графена // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 8. С. 1620–1625.
3. Oluwajobi A., Chen X. The effect of interatomic potentials on the molecular dynamics simulation of nanometric machining // Int. J. Automation & Computing. 2011. V. 8. No 3. P. 326–332. Doi 10.1007/s11633-011-0588-y
4. Bubenchikov M. A., Bubenchikov A. M., Usenko O. V., Ukolov A. V. About a permeability of graphene pores // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 87. P. 012111-1–012111-4. DOI: 10.1088/1757-899X/87/1/012111.

Статья поступила 25.12.16 г.

Bubenchikov A.M, Bubenchikov M.A., Tarasov E.A., Usenko O.V., Chelnokova A.S. (2017) SEPARATION OF METHANE-HELIUM MIXTURE BY POROUS GRAPHITE. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 45. pp. 80–87

DOI 10.17223/19988621/45/7

In this paper, the permeability of a double layer formed by parallel-laid sheets of sparse graphene is studied theoretically. The performed analysis is based on the Pöschl–Teller intermolecular interaction potential which better describes both the vicinity of the equilibrium position and the distant interactions. The mathematical pores are created by the removal of two consecutive carbon cycles out of the hexagonal structure (twelve atoms of carbon are removed). The pores are uniformly distributed over the graphene sheet and separated from each other by rectilinear hexagonal tapes. The resulting sparse graphene has an average density equal to fourteen atoms per one square nanometer of the sheet area. Despite the essential heterogeneity of the obtained 2D graphene structure, the equivalent uniform layer method developed by the authors is proposed for calculating the permeability of the sparse graphene sheets. This method is based on the Maxwell velocity distribution of the molecules. It allows one to take into account all possible slant-directed blows of molecules on an ultrathin layer. Using this method, the permeability of both monocarbonic layer and, then, double graphene layer were investigated. It is revealed that the permeability of a two-layered membrane increases more than twice in comparison with a one-layer case when the sparse graphene sheets naturally approach each other.

Keywords: molecular dynamics, a Pöschl–Teller potential, the method of equivalent uniform layer, permeability of a double layer.

BUBENCHIKOV Aleksey Mikhailovich (Doctor of Physics and Mathematics, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: aleksy121@mail.ru

BUBENCHIKOV Mikhail Alexeevich (Candidate of Physics and Mathematics, GazpromTransgazTomsk, Tomsk, Russian Federation). E-mail: michael121@mail.ru

TARASOV Egor Alexandrovich (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: diomedTS@mail.ru

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

CHELNOKOVA Anna Sergeevna (Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation) E-mail: smolina-nyuta@mail.ru

REFERENCES

1. Kaplan I.G. (1982) *Vvedenie v teoriyu mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy* [Introduction to the theory of intermolecular interactions]. Moscow: Nauka. 312 p.
2. Galashev A.E., Polukhin V.A. (2013) Komp'yuternoe izuchenie fizicheskikh svoystv mednoy plenki na poverkhnosti nagretogo grafena [Computer study of the physical properties of a copper film on a heated graphene surface]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*. 55(8). pp. 1733–1738. DOI: 10.1134/S1063783413080118.
3. Oluwajobi A., Chen X. (2011) The effect of interatomic potentials on the molecular dynamics simulation of nanometric machining. *Int. J. Automation & Computing*. 8(3). pp. 326–332. DOI: 10.1007/s11633-011-0588-y.
4. Bubenchikov M.A., Bubenchikov A.M., Usenko O.V., Ukolov A.V. (2015) About a permeability of graphene pores. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 87. pp. 012111-1–012111-4. DOI: 10.1088/1757-899X/87/1/012111.