

УДК 620.3
DOI 10.17223/19988621/48/5

А.М. Бубенчиков, М.А. Бубенчиков, О.Э. Колыхалова, Е.А. Тарасов

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ УКЛАДКИ ОТКРЫТЫХ НАНОТРУБОК

Рассмотрена однопараметрическая прямоугольная укладка открытых нанотрубок. Найдены кривые проницаемости для этого случая. Расчётами установлено, что проницаемость системы параллельных трубок не зависит от их длины и определяется входным профилем осредненной энергии взаимодействия укладки трубок. В адиабатическом случае, когда отсутствует обмен энергией с атомами кристаллической структуры, профиль энергии воздействия является инвариантным относительно продольных размеров трубки и симметричным по отношению к позициям вход – выход. В связи с этим, проницаемость оказалась зависящей лишь от поперечного размера трубок и степени их сближения друг с другом.

Ключевые слова: молекулярная динамика, нанотрубка, прямоугольная укладка трубок, энергия взаимодействия трубки с молекулой, энергия слоя, проницаемость.

Данные литературных источников [1] показывают, что средний продольный размер открытых углеродных нанотрубок диаметром порядка одного нанометра имеет величину порядка 10^3 нм. Такие трубки содержат около 10^5 атомов углерода. Поэтому изучать взаимодействие этих структур с молекулами и атомами газовых компонент лучше с использованием континуальных моделей распределения энергии по поверхности трубки [2–5].

Будем рассматривать движение молекул сквозь укладку открытых нанотрубок (рис. 1). Регулярное расположение трубок позволяет выявить фрагменты осреднения и правильно провести подсчет 2D-однородного распределения энергии в слое, которое в дальнейшем используется для решения 1D-задачи проникновения молекул через слой.

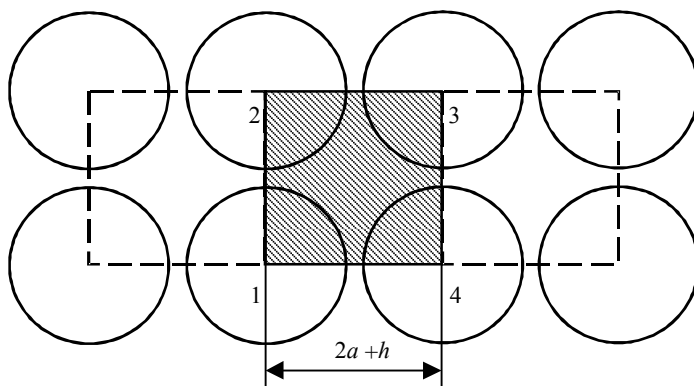


Рис. 1. Однопараметрическая прямоугольная укладка нанотрубок. Параметр укладки h
Fig. 1. Single-parameter rectangular stacking of nanotubes. h is the stacking parameter

Классический потенциал Леннарда – Джонса имеет слишком сильную особенность в нуле и не может быть проинтегрирован ни по поверхности, ни по объему. Не изменяя характера действия ван-дер-ваальсовских сил в определяющей области межмолекулярных расстояний, мы уменьшили величину особенности до значений $1/r$. Поэтому получившийся модифицированный слой можно проинтегрировать по двум направлениям, параллельным поверхности слоя, и получить 1D-распределение энергии слоя, которое затем используется как барьер в задаче о прохождении молекул (атомов) уже через однородный слой. Если взять классическую форму потенциала Леннарда – Джонса, то мы получим бесконечную энергию эквивалентного однородного слоя, а дальнейшие операции с этой энергией окажутся бессмысленными.

Однако, если взять короткий фрагмент трубки, например содержащий 12 атомов углерода по длине, для которого получается длина равной $l = 1.136$ нм, то вполне допустимым является изучение проницаемости на основе модели с дискретным расположением атомов углерода. При этом надо помнить, что задача о движении отдельной молекулы через структуру является шестипараметрической (три параметра положения и три компонента скорости) и требуется невероятное количество пусков молекул для определения коэффициента проницаемости нанопористой структуры. Поэтому в настоящей работе рассмотрен интегральный метод расчета проницаемости, и на его основе дается оценка степени разделения бинарной смеси C_4/He . Быстрые молекулы либо проходят через структуру, либо отражаются от нее, имея малоинформативную траекторию, низкоэнергетические же молекулы двигаются вокруг структуры по сложным траекториям. Такое орбитальное движение (рис. 2) хорошо показывает наличие зон проницаемости в структуре.

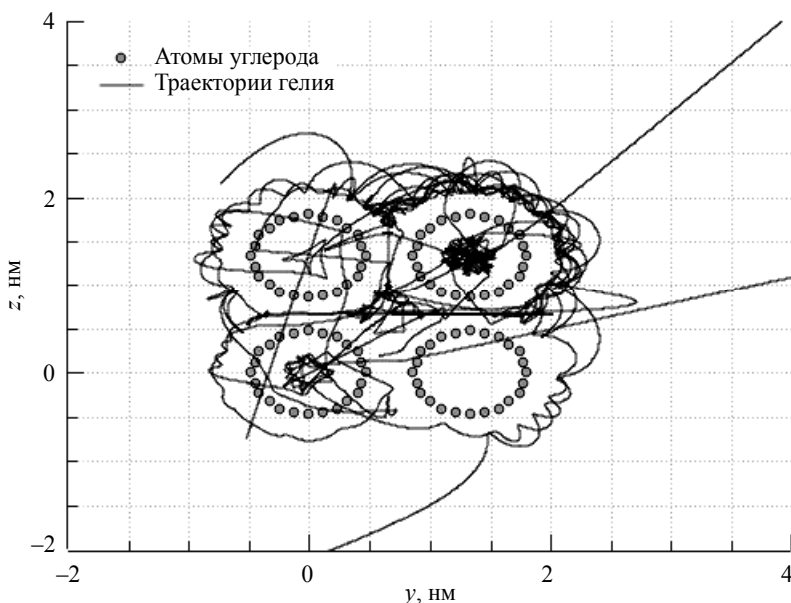


Рис. 2. Траектории движения низкоэнергетических молекул гелия
Fig. 2. Trajectories of the motion of low-energy helium molecules

На приведенном рисунке представлено несколько траекторий низкоэнергетических молекул, имеющих начальную скорость из диапазона [50, 100] м/с. Молекулы были пущены через укладку вдоль осей нанотрубок, однако они не вышли из слоя, составленного трубками, и были вовлечены в сорбционное движение. Однако медленные молекулы не играют определенной роли в вопросах проницаемости системы, и в дальнейшем будет учтен весь диапазон определяющих скоростей согласно распределению Максвелла.

Система углеродных атомов, составляющих структуру укладки нанотрубок, а также летящая пробная молекула являются гамильтоновой системой материальных тел, в которой полная энергия (кинетическая энергия молекулы и потенциальная энергия взаимодействия этой молекулы со всеми атомами углеродной структуры) остается постоянной во все время процесса. Это означает, что

$$E = T + V = E_0 = \text{const},$$

где E_0 – значение полной энергии системы на значительном удалении пробной молекулы от структуры, которое совпадает с начальным значением кинетической энергии молекулы. В связи с этим, если движение молекул, т.е. их скорости, определяющие потенциальную энергию будут рассчитаны «точно», то полная энергия системы должна оставаться постоянной величиной. Рисунок 3 демонстрирует изменение относительного значения полной энергии молекулы со временем в процессе ее движения в окрестности углеродной структуры. Как видим, имеются изменения, касающиеся лишь четвертого знака после запятой.

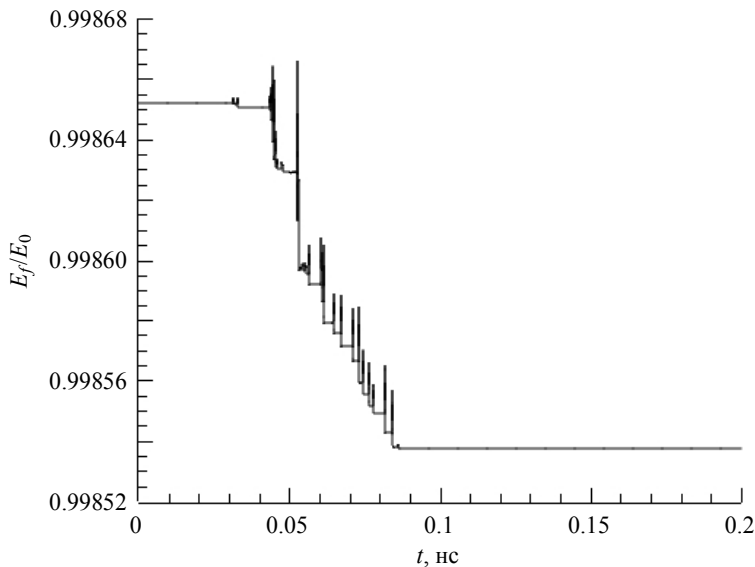


Рис. 3. Баланс энергии при расчетах движения молекулы гелия
Fig. 3. Energy balance in the calculations of the motion of a helium molecule

Анализ данных вычислений показывает, что каждый удар молекулы о структуру изменяет значение относительной величины полной энергии в пятом знаке после запятой. Причем это изменение является однонаправленным и всякий раз приводит к уменьшению рассчитанного значения кинетической энергии (численная диссипация энергии). Таким образом, если произойдет сто тысяч столкнове-

ний рассматриваемой пробной молекулы с углеродной структурой, то погрешность расчета энергии достигнет ста процентов. В то же время проведенные нами расчеты показывают, что при прохождении даже очень длинных нанотрубок происходит не более ста столкновений с их стенками.

Возьмем углеродную нанотрубку произвольной длины и найдем интегрированием её энергию взаимодействия с какой-либо молекулой. Таким образом, при сплошном интегрировании по поверхности 2D-материала мы должны иметь сходящуюся величину интегрального воздействия. Упомянутая выше модификация имеет следующий вид:

$$dU(\rho) = 4q\varepsilon \left(\frac{\sigma}{\rho}\right) \operatorname{th} \left[\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{11} - \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^5 \right] ds, \quad (1)$$

где dU – энергия выделенного фрагмента, ε , σ – параметры LJ – потенциала, ρ – расстояние между центром пробной молекулы и центром элементарной площади на поверхности 2D-материала, q – плотность распределения источников энергии на поверхности, ds – элементарная площадка на поверхности трубки. Для плоской или цилиндрической графеновой структуры легко найти, что $q \approx 28 \text{ нм}^{-2}$, а для сферической $q \approx 20 \text{ нм}^{-2}$. Естественным образом, вводя цилиндрические координаты и интегрируя (1) по боковой поверхности открытой нанотрубки, получим

$$U(r, z) = 4\varepsilon a q \int_0^{2\pi} \int_0^l \left(\frac{\sigma}{\rho}\right) \operatorname{th} \left[\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{11} - \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^5 \right] d\varphi' dz'. \quad (2)$$

Причем $\rho = \sqrt{r^2 + a^2 - 2ar \cos \varphi' + (z - z')^2}$, a – радиус нанотрубки, l – её длина, r , z – цилиндрические координаты, φ' , z' – переменные интегрирования. Двукратное интегрирование в (2) можно выполнить численно, применяя для каждого из интегралов последовательно формулу трапеций.

Когда интегрирование в (2) завершено, мы можем найти среднее по радиусу значение потенциала. В этом случае проинтегрированный потенциал будет зависеть только от координаты z . Обозначим его через $W_1(z)$. Для оценки проницаемости прямоугольной укладки нанотрубок применим метод эквивалентного однородного слоя. Для случая укладки, показанной на рис. 3, этот метод применяется следующим образом. Потенциал (2) усредняется по радиусу, отложенному от оси отдельной трубки и имеющему размер, равный диагонали заштрихованного на приведенном рисунке квадрата. Точно так же он усредняется по другим квадратам, с помощью которых паркетирована вся рассматриваемая область. Найденное среднее значение потенциала $W_1(z)$ определяется влиянием одной из трубок. Так как в рассматриваемом случае ближайшими соседями будут четыре трубки, то по соображениям симметрии среднее значение потенциала в заштрихованной области будет $W(z) = 4W_1(z)$. Влиянием других трубок пренебрегаем, поскольку их вклады оказываются реально малыми. После того как найден усредненный по поверхности слоя потенциал, мы можем пустить пробную молекулу перпендикулярно заштрихованной области, т.е. вдоль осей параллельной укладки трубок. Проходя через однородный слой, такая молекула не будет испытывать силовых воздействий, отклоняющих ее от прямолинейной траектории. Поэтому уравнение движения такой молекулы будет одномерным:

$$m \frac{dw}{dt} = -\operatorname{grad} W(z). \quad (3)$$

Здесь m – масса проникающей через слой молекулы, w – нормальная по отношению к нанопористому слою компонента скорости.

Проницаемость слоя определяется лишь поперечным движением, поэтому можно считать, что решение этого уравнения включает в себе всю статистику, связанную с местоположением пуска молекулы относительно трубок, составляющих элемент паркетирования. Статистику по величинам скоростей мы постараемся учесть с помощью распределения Максвелла, которое имеет следующий вид:

$$f(v) = \frac{dN}{Nd v} = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi}} \lambda^{3/2} e^{-\lambda v^2} . \quad (4)$$

Здесь $\lambda = \frac{m}{2kT}$, f – функция распределения, v – модуль скорости молекулы k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N – количество молекул в единице объема, dN – доля молекул, скорости которых находятся в интервале $[v, v+dv]$.

Практические расчеты показывают, что если при определенной скорости молекула проходит укладку нанотрубок, то она ее проходит и при большей величине скорости. Так что находя минимальную скорость прохождения и интегрируя далее распределение Максвелла от этой величины и до бесконечности, мы найдем долю молекул, проходящих через укладку. Значения минимальных скоростей для атомов гелия и молекул метана для рассматриваемой прямоугольной укладки трубок приведены на рис. 5. На следующем рисунке представлены распределения по коэффициентам проницаемости также для гелия и метана. Из рис. 6 видно, что при $0.3 \leq h \leq 1.0$ нм структура дает хорошее разделение по коэффициенту проницаемости, т.е. работает, как сепаратор.

Для интегрирования последнего уравнения вполне пригодным является стандартный вариант схемы Рунге-Кутты четвертого порядка точности.

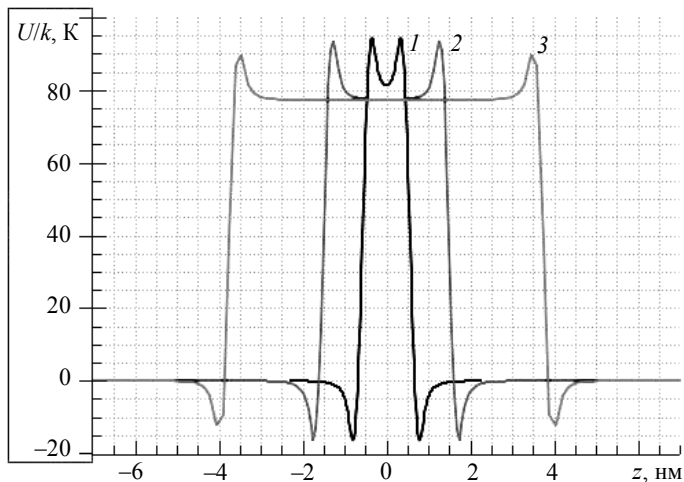


Рис. 4. Форма барьера при различной длине трубок, 1 – 1.136 нм, 2 – 3 нм, 3 – 7.5 нм. Здесь U/k – относительная энергия, измеренная в градусах Кельвина, k – постоянная Больцмана

Fig. 4. Barrier shape at different tube lengths, (1) 1.136; (2) 3; and (3) 7.5 nm. Here, U/k is a relative energy in degrees Kelvin and k is the Boltzmann constant

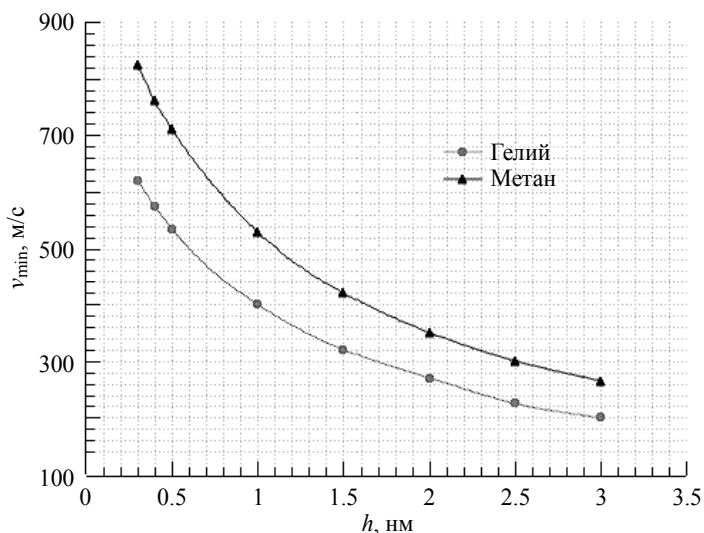


Рис. 5. Предельная скорость проницаемости прямоугольной укладки
Fig. 5. Limiting permeability rate of the rectangular stacking

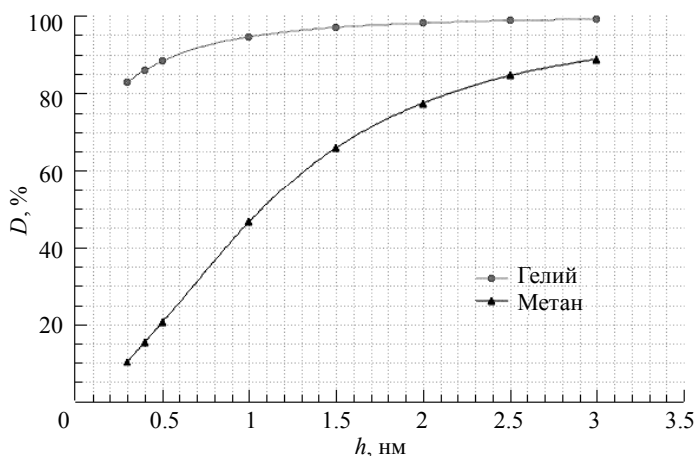


Рис. 6. Кривая проницаемости прямоугольной укладки нанотрубок
 в отношении атомов гелия и молекул метана
Fig. 6. Permeability curve of the rectangular stacking of nanotubes
 with respect to helium atoms and methane molecules

На рис. 1 показана прямоугольная регулярная укладка трубок. Прямоугольниками показаны области, по которым проводится осреднение энергии взаимодействия вдоль поверхности проницаемого слоя (перпендикулярно оси трубок). На рис. 4 представлены распределения средней энергии взаимодействия укладки с пробной молекулой по длине трубок, то есть поперек слоя. Видно, что входной и выходной профили инвариантны относительно длины трубок, а в центральной части протяженной части трубки энергия остается постоянной. Это означает, что молекулы в этой зоне в осевом направлении двигаются по инерции. Рис. 5 демон-

стрирует, что предельные скорости прохождения и гелия и метана немного отличаются. При этом наиболее вероятные скорости движения отличаются в два раза (650 м/с, 1300 м/с). Эти различия сказываются, в конечном счете, в пользу гелия. В связи с этим проницаемость слоя в отношении гелия существенно выше (рис. 6).

Заключение

Таким образом, расчеты, проведенные в рамках адиабатического приближения показывают, что проницаемость укладки трубок длиной 1.136 нм такая же как у трубок длиной 10^2 нм. Предложенная схема расчета проницаемости позволяет для заданного сорта молекул найти предельную минимальную скорость прохождения однородного слоя и по её величине оценить степень прохождения молекул через этот слой. Сопоставляя полученные для различных компонент исходной смеси величины проницаемостей, мы можем сделать заключения о селективных свойствах слоя нанотрубок и структур созданных на их основе. В настоящей работе также установлено, что, по крайней мере, для прямоугольной укладки трубок слой работает как сепаратор при величинах сближения трубок h от 0.32 до 1 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 45. С. 945–972.
2. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иванов Д.А. Моделирование диффузии наночастиц в газах и жидкостях методом молекулярной динамики // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 6. С. 529–533.
3. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Egorov V.V., Ivanov D.A. // Int. J. Multiphysics. 2011. V. 5. No. 2. P. 145–155.
4. Бубенчиков М.А., Потекаев А.И., Бубенчиков А.М. Термофорез ультрамелких и наноразмерных частиц // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 7. С. 57–61.
5. Потекаев А.И., Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А. Новые физические представления и метод описания и расчета сопротивления движению малых частиц в газообразной среде // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 12. С. 54–61.

Статья поступила 09.03.2017 г.

Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Kolykhalova O.E., Tarasov E.A. (2017) DIFFERENTIAL PERMEABILITY OF A RECTANGULAR STACKING OF NANOTUBES WITH OPEN TIPS. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 48. pp. 49–56

DOI 10.17223/19988621/48/5

The paper proposes an evaluation scheme of differential permeability of a layer composed of carbon nanotubes with open tips on the basis of Newtonian mechanics. This idea is based on the method of equivalent uniform layer. Averaging of interaction energy is performed along the flat elementary cell located perpendicularly to the axis of the tubes. The entire surface of the permeable layer is parqueted with such cells. Low-energy molecules do not pass the uniform layer. However, at a certain speed, the stacking of nanotubes becomes permeable. The determined minimum speed and the Maxwell distribution allow obtaining the percentage of molecules that have passed through the layer of the stacking tubes. In this work, a single-parameter rectangular stacking of nanotubes is considered. For this case, the permeability curves have been plotted. Based on the calculations, it has been stated that the permeability of the system of parallel nanotubes with open tips does not depend on their length and it is defined by the inlet profile of the averaged interaction energy of the tube's stacking. Therefore, the profile under adiabatic conditions lack of the energy exchange with the carbon atoms of tube crystal structure) is

invariant with respect to longitudinal dimensions of the tube and symmetrical with respect to the input – output positions. In this regard, the permeability has been found to be dependent only on the transverse dimension of the tubes and the ratio of their convergence.

Keywords: molecular dynamics, nanotube, rectangular stacking of the tubes, interaction energy of the tube and molecule, energy of the layer, permeability.

BUBENCHIKOV *Aleksey Mikhaylovich* (Doctor of Physics and Mathematics, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation).

E-mail: aleksy121@mail.ru

BUBENCHIKOV *Mikhail Alekseevich* (Candidate of Physics and Mathematics, Gazprom Transgaz Tomsk Ltd., Tomsk, Russian Federation).

E-mail: michael121@mail.ru

KOLYKHALOVA *Olga Eduardovna* (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation).

E-mail: ms.friol@mail.ru

TARASOV *Egor Aleksandrovich* (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation).

E-mail: dio-medTS@mail.ru

REFERENCES

1. Eletskiy A.V. (1997) Carbon nanotubes. *Advances in Physical Sciences*. 45(167). pp. 945–972.
2. Rudyak V.Ya., Krasnolutskiy S.L., Ivanov D.A. (2011) Modeling of diffusion of the nanoparticles in gases and liquids by the molecular dynamics method. *Atmospheric and Oceanic Optics*. 24(6). pp. 529–533.
3. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Egorov V.V., Ivanov D.A. (2011) About fluids structure in microchannels. *The International Journal of Multiphysics*. 5(2). pp. 145–155. DOI: 10.1260/1750-9548.5.2.145.
4. Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Bubenchikov A.M. (2013) Thermophoresis of ultrafine and nanosized particles. *Russian Physics Journal*. 56(7). pp. 785–790. DOI: 10.1007/s11182-013-0100-y.
5. Potekaev A.I., Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A. (2013) New physical ideas and method of description and calculation of resistance to motion of small particles in a gaseous medium. *Russian Physics Journal*. 55(12). pp. 1434–1443. DOI: 10.1007/s11182-013-9977-8.