

УДК 532.5

DOI 10.17223/19988621/41/6

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

РЕЖИМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ОТКРЫТОЙ НАНОТРУБКОЙ

Оценивается состояние низкоэнергетических молекул, находящихся вблизи кристаллической структуры открытой нанотрубки. Систематические расчеты проведены для трубок малых размеров, для которых установлено, что адсорбция молекул газа поверхностными кристаллами это не захват их частью поверхности нанообъекта, а вовлечение молекул в сложное орбитальное движение около частицы.

Ключевые слова: молекулярная динамика, нанотрубка, численные модели сорбционных механизмов, энергия наноразмерного объекта.

В современной литературе углеродные нанотрубки чаще всего упоминаются в связи с фильтрацией газов и жидкостей через пористые структуры, содержащие эти нанообъекты. Установлено [1], что проницаемость открытых трубок непосредственно связана с взаимодействиями молекул фильтруемой среды и стенок трубки. Молекулярные расчеты [2] показали, что присутствие трех и более кислотных групп на входе в трубку значительно уменьшают поток двуокиси углерода через наноканал. В [3] анализируются вопросы включения многослойных углеродных нанотрубок в миксатричные структуры. В [4] показывается, что данные структуры имеют наиболее многообещающие результаты в отношении выделения CO_2 из различных смесей газов. Авторами [5] проведено экспериментальное исследование разделения смесей H_2S и CH_4 с помощью фильтрационных слоев из вертикальных нанотрубок, расположенных на подложке из анодного оксида алюминия. В статье [6] описано применение миксатричных структур к выделению CO_2 из смесей, содержащих выделяемую компоненту и водород. В [7] сообщается о результатах сравнительного анализа сорбции метана тремя различными типами углеродных нанопористых сред: нанотрубок, углеродного волокна и карбида кремния.

Взаимодействие с дискретной структурой нанотрубки

Нанотрубку можно рассматривать как скрученную и замкнутую на себя графеновую пластинку (рис. 1). Гексагональная сеть графена составлена правильными шестиугольниками, таким, что если в центр каждого гексагонального элемента поставить точку и соединить ее с вершинами, то получим сеть из правильных треугольников со стороной 0.141 нм. Положения узлов в гексагональной сети контролируется С–С-связями, такими же, как в кристаллической структуре алмаза.

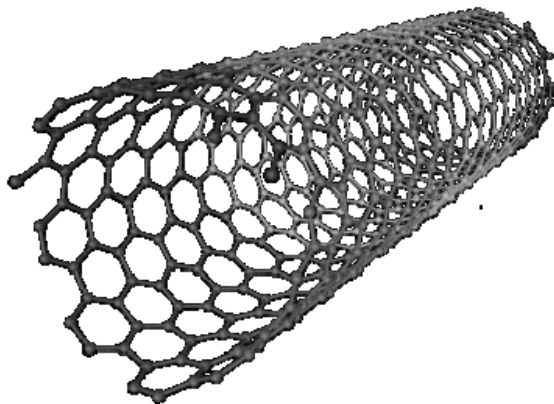


Рис. 1. Открытая нанотрубка

Fig. 1. Nanotube with open tips

Потенциал от дискретной совокупности молекул углерода, составляющих нанотрубку, определяется простым суммированием потенциалов парных взаимодействий:

$$U(x, y, z) = 4\epsilon \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{\sigma}{\rho_j} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\rho_j} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где $\rho_j = \sqrt{(x - x_j)^2 + (y - y_j)^2 + (z - z_j)^2}$ – расстояние между пробной молекулой с координатами x, y, z и j -й молекулой структуры с координатами x_j, y_j, z_j ; N – число молекул структуры; σ и ϵ – параметры потенциала Леннарда – Джонса (LJ -потенциала).

Для потенциала взаимодействия вида (1) уравнения движения пробной молекулы можно записать следующим образом:

$$\frac{du}{dt} = \sum_{j=1}^N a_j \frac{x - x_j}{\rho_j}, \quad \frac{dv}{dt} = \sum_{j=1}^N a_j \frac{y - y_j}{\rho_j}, \quad \frac{dw}{dt} = \sum_{j=1}^N a_j \frac{z - z_j}{\rho_j}. \quad (2)$$

Здесь $a_j = 24 \frac{\epsilon}{\rho_j m} \left(\frac{\sigma}{\rho_j} \right)^6 \left[2 \left(\frac{\sigma}{\rho_j} \right)^6 - 1 \right]$ – модуль ускорения, определяемого j -й молекулой графеновой структуры.

Для численного интегрирования уравнений (2) их необходимо дополнить кинематическими соотношениями, определяющими компоненты скорости точки:

$$\frac{dx}{dt} = u, \quad \frac{dy}{dt} = v, \quad \frac{dz}{dt} = w. \quad (3)$$

Систему уравнений (2), (3) с начальными условиями, определяющими положение и скорость пробной молекулы, можно интегрировать с использованием пошаговых схем высокого порядка точности.

Континуальная модель трубки

Нанотрубки, имеющие значительные линейные размеры, могут содержать миллионы атомов углерода. В этом случае суммирование в (1) целесообразно заменить интегрированием, однако, предварительно используемый здесь LJ -потенциал должен быть модифицирован таким образом, чтобы при сплошном интегрировании по поверхности 2D-материала мы получили бы сходящуюся величину интегрального воздействия. Упомянутая модификация может быть следующей [8]:

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

где 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 $q \approx 28 \text{ нм}^{-2}$. Естественным образом вводя цилиндрические координаты и интегрируя (4) по боковой поверхности открытой нанотрубки, получим

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

Причем $\rho = \sqrt{r^2 + a^2 - 2ar \cos \phi' + (z - z')^2}$, a – радиус нанотрубки, h – ее длина. Двукратное интегрирование в (5) можно выполнить численно, применяя для каждого из интегралов последовательно формулу трапеций.

Когда интегрирование в (5) выполнено, скорость движения пробной молекулы может быть найдена из интеграла энергии:

$$\frac{mv^2}{2} + U = \frac{mv_0^2}{2} + U_0. \quad (6)$$

Или же в результате численного решения основного уравнения динамики

$$m \frac{dv}{dt} = -\text{grad } U. \quad (7)$$

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

Результаты расчетов

Глобально во взаимодействии молекул с наноразмерными структурами и даже с макроскопическими телами можно выделить режим быстрого взаимодействия и сорбционный режим. Все представленные здесь результаты относятся к последнему случаю. Молекулы, обладающие высокой энергией, либо проходят через трубку, либо отражаются от нее. Низкоэнергетические молекулы захватываются наноразмерной структурой и существуют в связке с ней до тех пор пока не получают необходимую дополнительную энергию от других высокоэнергетичных молекул. Вопросы проницаемости трубок анализируются в режиме быстрого взаимодействия, и они не являются предметом настоящего исследования. Ниже мы рассматриваем примеры совместного пребывания молекулы и наночастицы в не-

котором, зависящем от поля частицы объеме, то есть примеры относятся к сорбционному режиму взаимодействия.

Расчеты взаимодействия нанотрубки с молекулами выполнены для случая трубки длиной 1.136 нм и радиуса 0.36 нм. Ось ox совпадает с осью трубки, а начало декартовой системы координат находится на ее левом конце. Низкоэнергетическая молекула метана, имеющая начальную скорость $v_0 = 50$ м/с, запускается с внешней стороны трубки перпендикулярно ее боковой поверхности в ее середину ($x = l/2$, $y = 5$ нм, $z = 0$). Приближаясь к трубке на расстояние порядка ее радиуса, молекула попадает в энергетическое поле трубки и начинает кружиться вокруг нее. При этом траектории молекулы обвивают трубку, как нитки катушку и даже проникают внутрь открытой трубки (рис. 2). По результатам проведенных вычислений можно выделить два локальных режима взаимодействия молекул: рассеянный (рис. 2) и компактный (рис. 3). Первый характеризуется проникновением молекул во все пределы наноструктуры. Второй режим отличается наличием

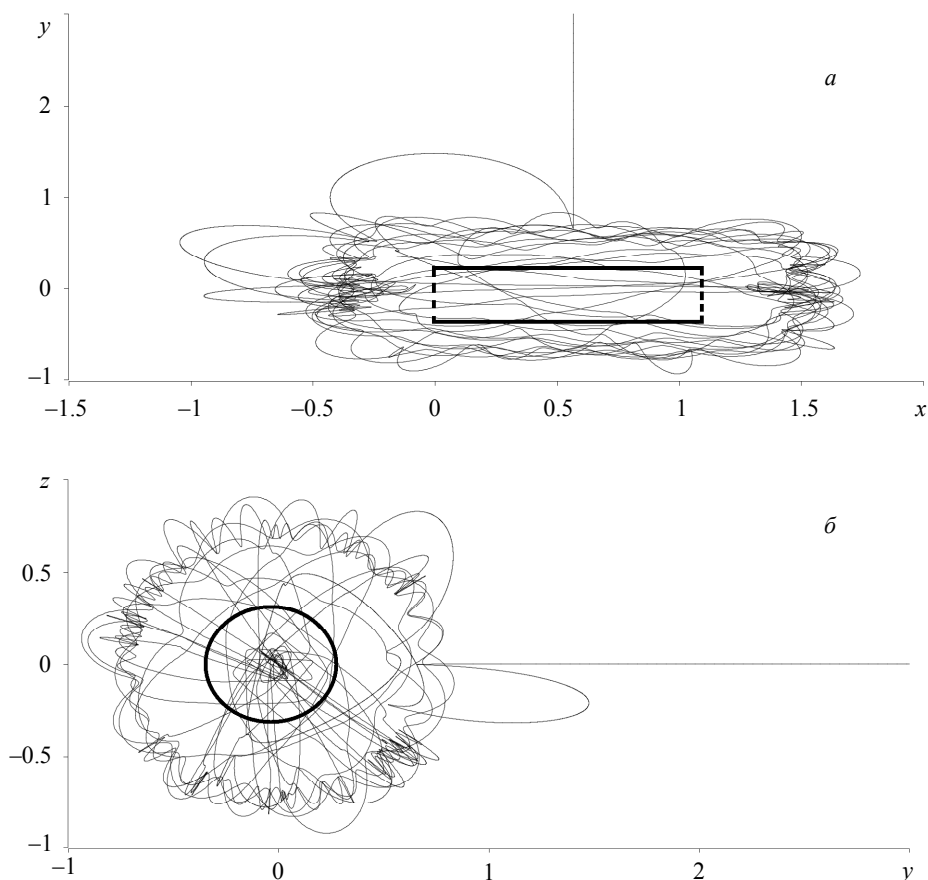


Рис. 2. Проекция траектории молекулы метана в режиме рассеянного взаимодействия с трубкой

Fig. 2. Projections of methane molecule trajectories in the mode of diffuse interaction with a nanotube

очевидных зон преимущественного пребывания молекул. Если первоначально в этом режиме движения в плоскости, перпендикулярной оси, траектория выписывала ромашку, то после двух оборотов молекула выходит на круговую орбиту. В пространстве (см. также другую проекцию) это означает, что траектория выходит на линию, похожую на винтовую, причем молекула не попадает внутрь трубки. Таким образом, несмотря на дискретный характер расположения энергетических центров (узлов кристаллической структуры графенового листа), взаимодействие молекулы с трубкой осуществляется так, как будто энергия по поверхности трубки распределена достаточно равномерно. Все это делает оправданным континуальный подход в определении энергии воздействия от графеновых структур, в частности от трубок, причем очень малых размеров, энергию которых мы задали дискретным способом.

Как видно из рис. 2, 3, низкоэнергетические молекулы, захваченные трубкой, имеют финитные траектории в виде сложных орбит, которые не являются кепле-

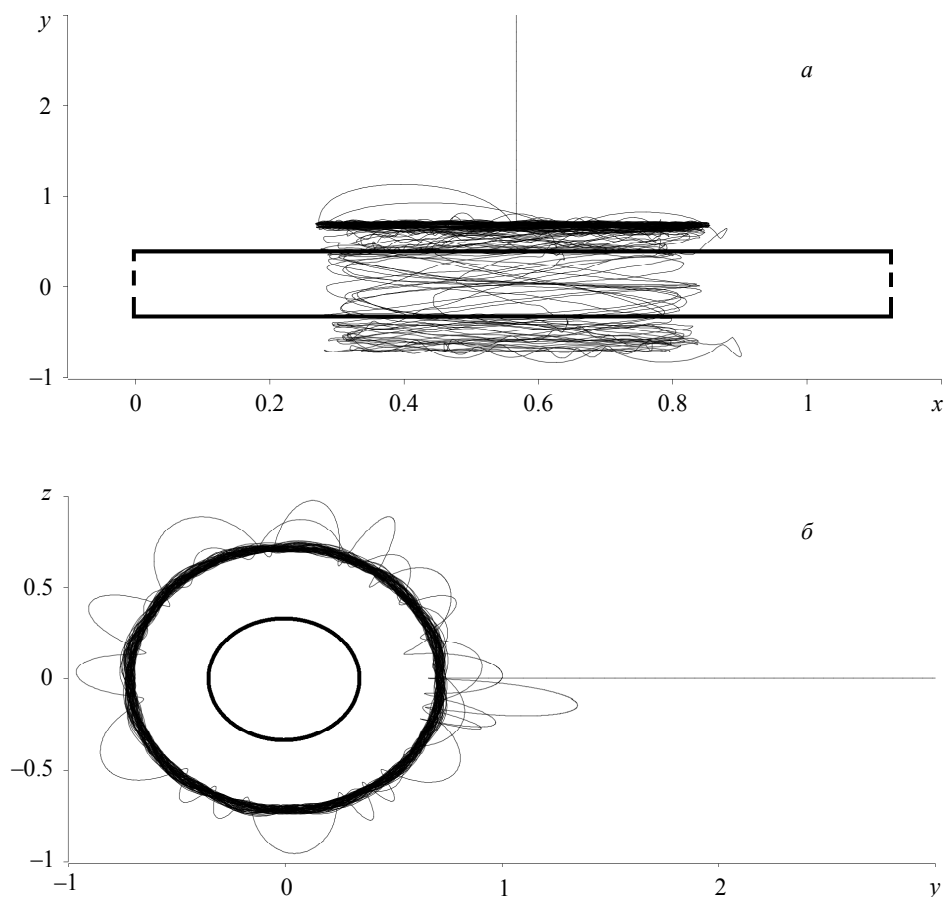


Рис. 3. Проекция траектории молекулы метана в режиме компактного взаимодействия с трубкой

Fig. 3. Projections of methane molecule trajectories in the mode of compact interaction with a nanotube

ровскими, то есть плоскими из-за того, что сила, действующая на молекулы, определяется влиянием ближайшего участка поверхности трубки и не является центральной. Анализируя результаты вычислений, мы не обнаружили периодичности движения в рассеянном режиме. Это объясняется тем, что даже при непрерывном описании энергии взаимодействия с однородным распределением плотности источников энергии система, состоящая из двух элементов нанотрубка – молекула, является сложной и проявляет стохастические свойства.

Проведенные расчеты позволяют оценить сорбционный объем, зная который, в свою очередь, можно найти присоединенную массу, составленную низкоэнергетическими молекулами. Представленная численная модель позволяет также найти предельную энергию, превышение которой обеспечивает молекуле выход из поля тяготения наночастицы. По значениям предельной энергии в осях энергии частицы – энергия молекулы нетрудно построить сорбционную кривую, разделяющую два глобальных режима взаимодействия молекул с частицами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mattia D., Leese H., Lee K.P.* Carbon nanotube membranes: From flow enhancement to permeability // *Journal of Membrane Science*. 2015. V. 475. P. 266–272.
2. *Surapathi A., Chen H., Marand E., Johnson J.K., Sedlakova Z.* Gas sorption properties of zwitterions-functionalized carbon nanotubes // *Journal of Membrane Science*. 2013. V. 429. P. 88–94.
3. *Zhao D., Ren J., Li H., Li X., Deng M.* Gas separation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)/amino modified multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 467. P. 41–47.
4. *Ahmad A.L., Jawad Z.A., Low S.C., Zein S.H.S.* A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO₂/N₂ separation // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 451. P. 55–66.
5. *Gilani N., Towfighi J., Rashidi A., Mohammadi T., Omidkhah M.R., Sadeghian A.* Investigation of H₂S separation from H₂S/CH₄ mixtures using functionalized and nonfunctionalized vertically aligned carbon nanotube membranes // *Applied Surface Science*. 2013. V. 270. P. 115–123.
6. *Zhao Y., Jung B.T., Ansaloni L., Winston Ho W.S.* Multiwalled carbon nanotube mixed matrix membranes containing amines for high pressure CO₂/H₂ separation // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 459. P. 233–243.
7. *Liu L., Nicholson D., Bhatia S.K.* Adsorption of CH₄ and CH₄/CO₂ mixtures in carbon nanotubes and disordered carbons: A molecular simulation study // *Chemical Engineering Science*. 2015. V. 121. P. 268–278.
8. *Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Потеев А.И., Либин Э.Е., Худобина Ю.П.* Потенциальное поле углеродных тел как основа сорбционных свойств барьерных газовых систем // *Изв. вузов. Физика*. 2015. Т. 58. № 7. С. 10–15.

Статья поступила 03.03.16 г.

Bubenchikov M.A., Bubenchikov A.M., Usenko O.V., Tarasov E.A. (2016) MODES OF INTERACTION BETWEEN LOW-ENERGY MOLECULES AND OPEN NANOTUBE. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 3(41). pp. 58–64

DOI 10.17223/19988621/41/6

In this paper, the state of low-energy molecules in the vicinity of an open nanotube's crystal structure is assessed. A considerable attention is paid to the correlation of the discrete and the continual approaches in the description of the interaction energy from carbon graphene structures. The small size tubes are conveniently modeled using the discrete approach. However, there exist

big tubes containing hundreds of thousands of nodes in their crystal lattice, as well as systems of nanotubes including about a million carbon atoms. In this case, it is reasonable to use the continuum approach. In order to get that done, the energy of large tubes is obtained in the work by means of integration. However, the systematic calculations are carried out for tubes of smaller dimension for which it is found that adsorption of gas molecules by surface crystals is not a case of capturing them by a part of the nanoobject's surface but that of involving the molecules in a complex orbital motion around the particle.

Keywords: molecular dynamics; nanotube; numerical models of sorption mechanisms; energy of nanoscale objects.

BUBENCHIKOV Aleksey Michailovich (Doctor of Physics and Mathematics, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)
E-mail: alexy121@mail.ru

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

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

TARASOV Egor Alexandrovich (Tomsk State University of Architecture and Building)
E-mail: diomedis@mail.ru

REFERENCES

1. Mattia D., Leese H., Lee K.P. (2015) Carbon nanotube membranes: From flow enhancement to permeability. *Journal of Membrane Science*. 475. pp. 266–272. DOI 10.1016/j.memsci.2014.10.035.
2. Surapathi A., Chen H., Marand E., Johnson J.K., Sedlakova Z. (2013) Gas sorption properties of zwitterions-functionalized carbon nanotubes. *Journal of Membrane Science*. 429. pp. 88–94. DOI 10.1016/j.memsci.2012.11.021.
3. Zhao D., Ren J., Li H., Li X., Deng M. (2014) Gas separation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)/amino modified multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*. 467. pp. 41–47. DOI 10.1016/j.memsci.2014.05.009.
4. Ahmad A.L., Jawad Z.A., Low S.C., Zein S.H.S. (2014) A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science*. 451. pp. 55–66. DOI 10.1016/j.memsci.2013.09.043.
5. Gilani N., Towfighi J., Rashidi A., Mohammadi T., Omidkhan M.R., Sadeghian A. (2013) Investigation of H₂S separation from H₂S/CH₄ mixtures using functionalized and nonfunctionalized vertically aligned carbon nanotube membranes. *Applied Surface Science*. 270. pp. 115–123. DOI 10.1016/j.apsusc.2012.12.131.
6. Zhao Y., Jung B.T., Ansaloni L., Winston W.S. (2014) Ho Multiwalled carbon nanotube mixed matrix membranes containing amines for high pressure CO₂/H₂ separation. *Journal of Membrane Science*. 459. pp. 233–243. DOI 10.1016/j.memsci.2014.02.022.
7. Liu L., Nicholson D., Bhatia S.K. (2015) Adsorption of CH₄ and CH₄/CO₂ mixtures in carbon nanotubes and disordered carbons: A molecular simulation study. *Chemical Engineering Science*. 121. pp. 268–278. DOI 10.1016/j.ces.2014.07.041.
8. Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Libin E.E., Khudobina Yu.P. (2015) The Potential Field of Carbon Bodies as a Basis for Sorption Properties of Barrier Gas Systems. *Izv. vuzov. Fizika. – Russian Physics Journal*. 58(7). pp. 882–888. DOI 10.1007/s11182-015-0586-6.