

УДК 531.351

DOI 10.17223/19988621/34/9

**В.А. Потеряева, О.В. Усенко, А.А. Шерстобитов****ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ  
УЛЬТРАТОНКОГО ПОРИСТОГО СЛОЯ  
МОНОДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ<sup>1</sup>**

Выполнено математическое моделирование движения молекул гелия, метана, кислорода и азота через ультратонкий слой пористого материала, составленного сферическими наночастицами одинакового размера. Потенциал взаимодействия наночастица – молекула взят в форме, предложенной В.Я. Рудяком, С.Л. Краснолуцким. Методом классической молекулярной динамики изучена проницаемость слоя, имеющего размер порядка  $10^{-7}$  м.

**Ключевые слова:** поле потенциальных сил, наночастицы, движение молекул, численные методы, проницаемость слоя.

Углеродные фильтры могут быть получены как результат прессования древесного угля или порошка высокомолекулярного углерода. В любом случае основным наполнителем полученного пористого фильтрующего элемента будут весьма малые углеродные частицы. Естественно, что в полученном таким образом материале размер пор будет соизмерим с размером частиц. В настоящей работе при определении проницаемости слоя используется следующий подход. Берём параллелепипед с прозрачными основаниями и боковыми гранями, отражающими молекулы по законам геометрической оптики. Случайным образом заполняем его объём наночастицами, добываясь необходимой пористости. При этом всякий раз, когда получаются пересечения шаров, ликвидируем их индивидуально способом разнесения центров пересекающихся шаров.

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

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{v}$  – вектор скорости молекулы,  $M$  – масса летящей молекулы,  $\mathbf{F}$  – главный вектор внешних по отношению к рассматриваемой молекуле воздействий.

В проекциях на оси координат вместо (1) получим три скалярных уравнения:

$$M \frac{dU}{dt} = X', \quad M \frac{dV}{dt} = Y', \quad M \frac{dW}{dt} = Z'. \quad (2)$$

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

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-01-31365.

$$X' = \sum_{j=1}^{N_p} X'_j, \quad Y' = \sum_{j=1}^{N_p} Y'_j, \quad Z' = \sum_{j=1}^{N_p} Z'_j, \quad (3)$$

где  $X'_j$ ,  $Y'_j$ ,  $Z'_j$  – проекции на оси декартовых координат сил Ван-дер-Ваальса, действующих от  $j$ -й частицы системы,  $N_p$  – количество частиц 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 (2) можно переписать в виде

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} X_j, \quad \frac{dV}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Y_j, \quad \frac{dW}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Z_j. \quad (4)$$

При этом

$$X_j = a_j \frac{x - x_j^0}{\rho_j}, \quad Y_j = a_j \frac{y - y_j^0}{\rho_j}, \quad Z_j = a_j \frac{z - z_j^0}{\rho_j}, \quad (5)$$

где  $a_j$  – величина ускорения, которое приобретает пробная молекула под действием  $j$ -й частицы системы.

Пористое тело представляется совокупностью сферических наночастиц, для которых имеется потенциал взаимодействия наночастица – молекула [1]:

$$\Phi_9^3(\rho_j) = \Phi_9(\rho_j) - \Phi_3(\rho_j). \quad (6)$$

Здесь  $\rho_j$  – расстояние от  $j$ -й частицы пористой структуры до пробной молекулы,  $\rho_p$  – радиус наночастицы,

$$\Phi_9(\rho) = C_9 \left\{ \left[ \frac{1}{(\rho - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^9} \right] - \frac{9}{8\rho} \left[ \frac{1}{(\rho - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^8} \right] \right\}; \quad (7)$$

$$\Phi_3(\rho) = C_3 \left\{ \left[ \frac{1}{(\rho - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^3} \right] - \frac{3}{2\rho} \left[ \frac{1}{(\rho - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho + \rho_p)^2} \right] \right\}. \quad (8)$$

Величина ускорения  $a_j$ , входящая в правые части соотношений (5), будет являться производной от (6) по  $\rho_j$ :

$$a_j = \frac{d}{d\rho_j} \Phi_9^3(\rho_j) = \frac{d}{d\rho_j} \Phi_9(\rho_j) - \frac{d}{d\rho_j} \Phi_3(\rho_j), \quad (9)$$

при этом

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_9(\rho_j)}{d\rho_j} = & -9C_9 \left\{ \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^{10}} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^{10}} \right] - \frac{1}{\rho_j} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^9} \right] - \right. \\ & \left. - \frac{1}{8\rho_j^2} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^8} \right] \right\}; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_3(\rho_j)}{d\rho_j} = & -3C_3 \left\{ \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^4} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^4} \right] - \frac{1}{\rho_j} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^3} \right] - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2\rho_j^2} \left[ \frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

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 (6) получен интегрированием парного потенциала Леннарда – Джонса по объему наночастицы.

Значения констант взаимодействия  $\epsilon$  и  $\sigma$ , входящих в потенциал Леннарда – Джонса, для некоторых пар веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Взаимодействующие молекулы        | Относительная глубина потенциальной ямы, К | Радиус влияния потенциала взаимодействия, нм |
|-----------------------------------|--|--|
| C – C                             | $\epsilon/k = 51,2$                        | $\sigma = 0,335$                             |
| He – He                           | $\epsilon/k = 5,5$                         | $\sigma = 0,228$                             |
| CH <sub>4</sub> – CH <sub>4</sub> | $\epsilon/k = 146,7$                       | $\sigma = 0,386$                             |
| O <sub>2</sub> – O <sub>2</sub>   | $\epsilon/k = 116,8$                       | $\sigma = 0,354$                             |
| N <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>   | $\epsilon/k = 95,3$                        | $\sigma = 0,377$                             |

Примечание:  $k$  – постоянная Больцмана.

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

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}, \quad \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}. \tag{12}$$

В настоящей работе в качестве пористого элемента рассматривается система из 42 наночастиц радиуса 30 нм, случайным образом заполняющих объем 0,16 мкм<sup>3</sup>.

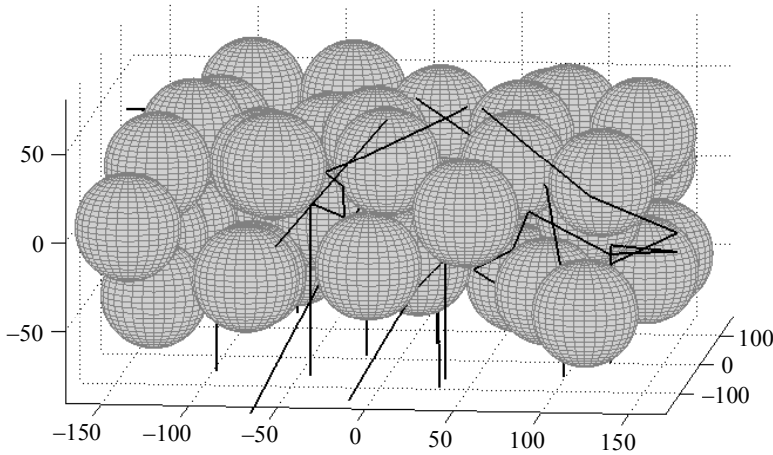


Рис. 1. Фрагмент ультратонкого слоя и траектории движения молекул геля

Начало координат помещаем в центр рассматриваемого объема, при этом пробные молекулы начинают движение в сторону положительного направления оси  $Oz$ . Проницаемые грани параллелепипеда расположены перпендикулярно оси

0z. Таким образом, после стохастического заселения рассматриваемого объёма наночастицами известны  $x_j^0, y_j^0, z_j^0$  ( $j = \overline{1, 42}$ ) – координаты центров наночастиц, входящие в правые части скалярных уравнений (4). Эти уравнения интегрируются численно с использованием схемы Рунге-Кутты четвертого порядка точности [2]. При этом на каждом шаге по времени ( $\Delta t = 10^{-5}$  нс) и даже в каждой точке пересчета внутри этого шага требуется знать расстояние от центра пробной молекулы до центра отдельной наночастицы, которое определяется обычным образом:

$$\rho_j = \sqrt{(x - x_j^0)^2 + (y - y_j^0)^2 + (z - z_j^0)^2}, \quad (13)$$

где  $x, y, z$  – координаты перемещающейся молекулы.

Статистические аспекты молекулярной баллистики разрешаются на основе работ [3–5].

На рис. 2–5 представлены результаты расчетов молекулярной баллистики для молекул гелия, метана, азота и кислорода, взаимодействующих с наночастицами пористого элемента.

Левые графики этих рисунков представляют абсолютное значение скорости, которую приобретает молекула при столкновениях с наночастицами. На удалённых расстояниях от системы наночастиц или в зонах высокой локальной пористости скорость молекул становится равной исходной среднеквадратичной величине теплового движения. В этих же зонах силовое воздействие от системы наночастиц становится незначительным. Поскольку движение молекул осуществляется в потенциальном поле сил, то выполняется закон сохранения энергии в следующей форме:

$$\frac{mv^2}{2} = \sum_{j=1}^n \Phi_3^9(\rho_j) + \frac{mv_0^2}{2}. \quad (14)$$

Здесь  $v$  – величина мгновенной скорости молекулы, показанная на рис. 2–5;  $v_0$  – начальное значение скорости, которое она имеет на удалении от системы наночастиц. Соотношения (14) являются первым интегралом уравнений движения (4) и могут использоваться для контроля точности проводимых вычислений.

Правые фигуры на рис. 2–5 демонстрируют путь, пройденный молекулами. Здесь пунктиром показаны границы слоя. Видно, что молекулы, обладающие кинетической энергией, отвечающей средней тепловой скорости движения молекул, отражаются от шаров данного размера как от упругих объектов. Причём эффективный радиус объекта близок к собственному радиусу частицы. Частицы, имеющие более мелкое зерно, относительно больше защищены силовым полем вандер-ваальсовского взаимодействия.

Проницаемость слоя наночастиц с пористостью  $\sigma^* = 0,706$  для рассматриваемых молекул представлена в табл. 2.

Таблица 2

| Пробная молекула | Проницаемость пористого элемента |
|------------------|----------------------------------|
| He               | 0,532                            |
| CH <sub>4</sub>  | 0,261                            |
| N <sub>2</sub>   | 0,236                            |
| O <sub>2</sub>   | 0,278                            |

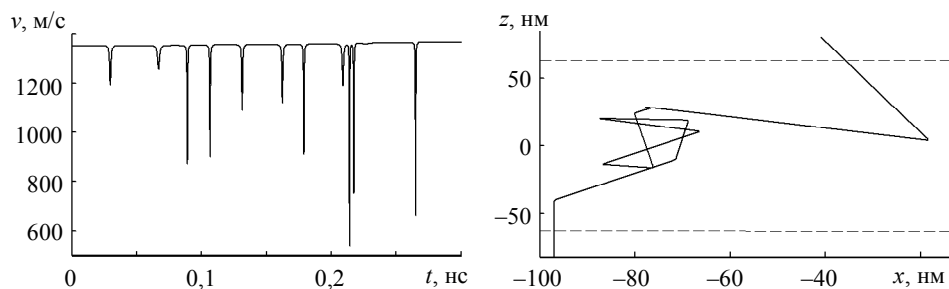


Рис. 2. Скорость и траектория молекулы гелия

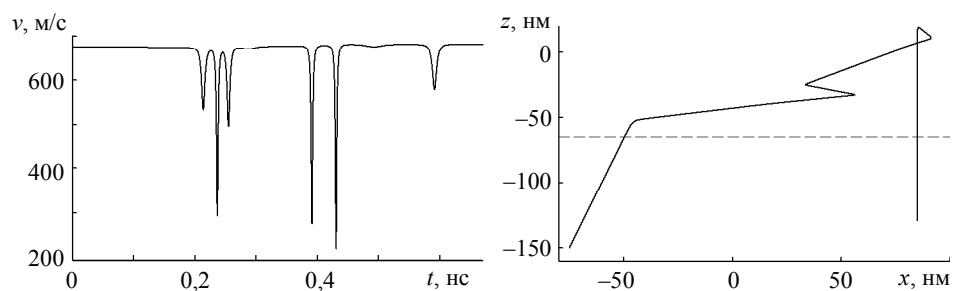


Рис. 3. Скорость и траектория молекулы метана

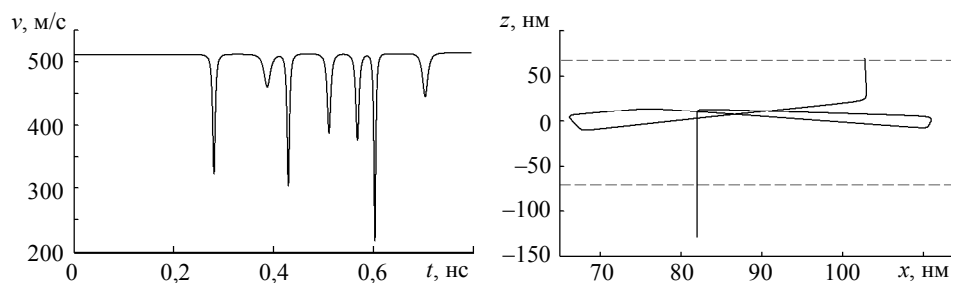


Рис. 4. Скорость и траектория молекулы азота

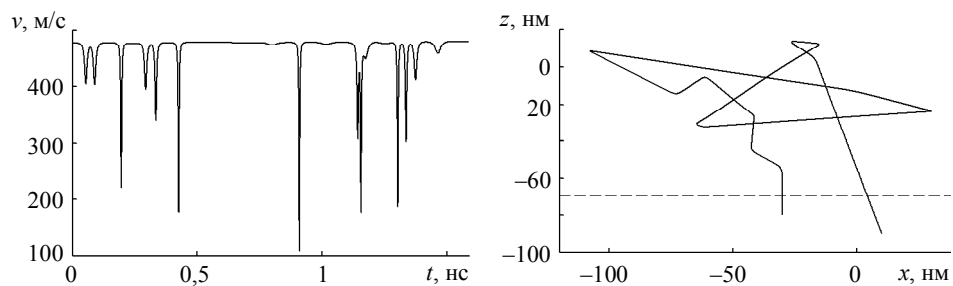


Рис. 5. Скорость и траектория молекулы кислорода

Пористость рассчитывается по следующей формуле:

$$\sigma^* = \frac{V_n - V_p}{V_n}, \quad (15)$$

где  $V_n$  — объём параллелепипеда,  $V_p$  — объём всех частиц, его населяющих.

Проницаемость  $D$  определяется как

$$D = \frac{N_{\text{пр}}}{N_{\text{пр}} + N_{\text{отр}}}, \quad (16)$$

где  $N_{\text{пр}}$  — количество прошедших через слой молекул,  $N_{\text{отр}}$  — количество отраженных молекул.

Таким образом, расчётами установлено, что гелий проходит примерно в два раза лучше всех других компонент. Этот результат подтверждается экспериментами В.И. Романдина (лаб. 35 НИИ ПММ), полученными для различных образцов керамики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rudyak V.Y., Krasnolutskiy S.L. The calculation and measurements of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases // J. Aerosol Science. 2003. V. 34. Suppl. 1. P. 579–580.
2. Ortega J. Scientific computing and computer science. New York: Academic Press, 1976. 340 p.
3. Potekaev A.I., Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A. New physical ideas and method of description and calculation of resistance to motion of small particles in a gaseous medium // Russian Physics Journal. 2013. V. 55. No. 12. P. 1434–1443.
4. Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Bubenchikov A.M. Three fundamental problems of molecular Statistics // Russian Physics Journal. 2013. V. 56. No. 3. P. 341–348.
5. Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Bubenchikov A.M. Thermophoresis of ultrafine and nanosized Particles // Russian Physics Journal. 2013. V. 56. No 7. P. 785–790.

Статья поступила 24.02.2015 г.

POTERYAEVA V.A., Usenko A.V., Sherstobitov A.A. DIFFERENTIAL PERMEABILITY OF AN ULTRA-THIN POROUS LAYER OF MONODISPERSE NANOPARTICLES

DOI 10.17223/19988621/34/9

In this paper, mathematical simulation of the motion of helium, methane, oxygen, and nitrogen molecules through an ultra-thin layer of a porous material composed by spherical nanoparticles of a similar size. The potential of the nanoparticle – molecule interaction is taken in the form proposed by V.Y. Rudyak and S.L. Krasnolutsky. The permeability layer with a size of about  $10^{-7}$  m was studied by the method of classical molecular dynamics.

Keywords: field of potential forces, nanoparticles, motion of molecules, numerical methods, permeability of a layer.

POTERYAEVA Valentina Alexandrovna (Undergraduate, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: valentina.poteryaeva@gmail.com

USENKO Olesya Vadimovna (Postgraduate, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: usenko.olesya@yandex.ru

SHERSTOBITOV Alexandr Anatolyevich (Postgraduate, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: sherstobitovalexandr@gmail.com

## REFERENCES

1. Rudyak V.Y., Krasnolutsii S.L. The calculation and measurements of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases. *J. Aerosol Science*, 2003, vol. 34. Suppl. 1, pp. 579–580.
2. Ortega J. *Scientific computing and computer science*. New York, Academic Press, 1976. 340 p.
3. Potekaev A.I., Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A. New physical ideas and method of description and calculation of resistance to motion of small particles in a gaseous medium. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 55, no. 12, pp. 1434–1443.
4. Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Bubenchikov A.M. Three fundamental problems of molecular Statistics. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 3, pp. 341–348.
5. Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Bubenchikov A.M. Thermophoresis of ultrafine and nano-sized Particles. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 7, pp. 785–790.