

## МЕХАНИКА

УДК 531.351

DOI 10.17223/19988621/53/5

М.А. Бубенчиков, О.Э. Колыхалова, О.В. Усенко

РАСЧЕТ ПРОНИЦАЕМОСТИ УКЛАДОК  
МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК

В рамках ньютоновской механики строится квазидетерминированное описание процесса проникновения молекул через нанопористые структуры, в частности через систему параллельно уложенных открытых углеродных нанотрубок (УНТ). Дается строгое обоснование подхода в случае, когда сечение пор не меняется по толщине слоя. Метод расчета опирается на определение средней энергии воздействия от рассматриваемой системы трубок на пробную молекулу. Установлено, что укладки открытых трубок дают высокую степень разделения смесей  $\text{CH}_4/\text{He}$  при производительности, отвечающей режиму сверхпроницаемости системы.

**Ключевые слова:** потенциал взаимодействия молекула – нанотрубка, укладка трубок, проницаемость укладки, селективность разделения метан-гелиевой смеси.

Интерес к поверхностным углеродным структурам обусловлен широким спектром возможных приложений. Традиционно большой интерес вызывают вопросы электронной проводимости самого графена и структур на его основе [1, 2]. В настоящее время множество работ также посвящено изучению углеродных нанотрубок (УНТ). Так, например, в [3] рассмотрены структурные параметры, электронные свойства и квантовая емкость УНТ. Работа [4] освещает работы по фотопроводимости многостенных УНТ. Обеспечивающие очевидный практический результат каталитические свойства УНТ рассмотрены в [5 и 6]. Результаты по разделению газовых смесей представлены в работах [7 и 8]. Энергетические взаимодействия между атомами внутри структуры приводят к задачам механики углеродных структур, решение которых дает данные по упругим свойствам одностенных УНТ [9], по механическим свойствам при растяжении графена [10], по изгибу и вибрации УНТ [11], по неустойчивости УНТ, обернутой молекулой полиэтилена [12]. Перенос энергии колебаний атомов как в чисто углеродных, так и в смешанных структурах, называемый теплопроводностью нанообъектов, рассмотрен в работах [13,14]. В них рассматривается один из аспектов коллективного взаимодействия атомов углеродной структуры, а именно трансляция энергии в одном из направлений. В задачах прохождения свободных молекул через нанопористые структуры определяющим является аспект взаимодействия отдельных молекул с фрагментами структуры, в качестве которых часто выступают УНТ. Это привело к созданию высокопроизводительных микс-матричных мембран для эффективного разделения газовых смесей [15–17]. Важными также являются работы по кана-

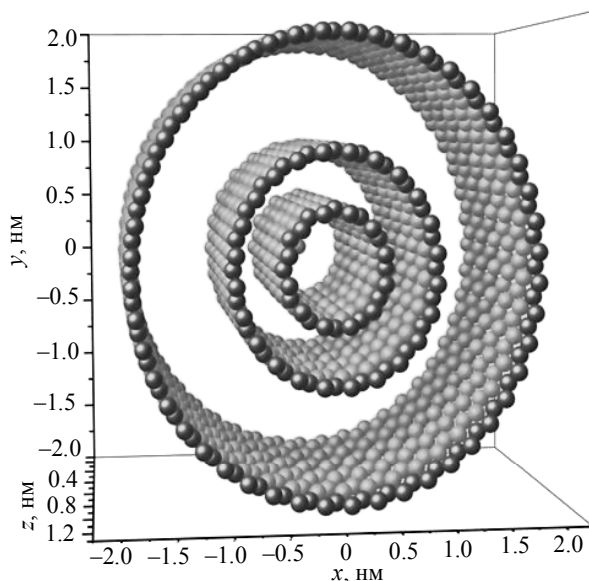
лированию протонов через углеродную трубку [18] и по использованию УНТ для хроматографического разделения [19].

Очень интересными для теоретического изучения и перспективными для практического применения являются чистые УНТ-материалы [20]. Именно такой материал рассматривается в настоящей работе, который в конце концов используется для анализа разделения  $\text{CH}_4/\text{He}$ -смеси.

Личный опыт авторов связан с вопросами математического моделирования проницаемости на базе молекулярно-кинетических моделей [21–25].

Трубки, не содержащие пор на боковой поверхности, являются непроницаемыми в отношении поперечных переходов любых молекул и атомов. В связи с этим газовые компоненты могут двигаться лишь по межтрубному пространству по треугольным туннелям или через саму трубку, являющуюся цилиндрическим туннелем. Трубки, уложенные параллельно друг другу, образуют некий слой, в котором объем свободного пространства будет пропорционален свободной площади, находящейся в нормальном по отношению к осям трубок сечении. В методе эквивалентного однородного слоя свободное пространство начинается непосредственно от стенки 2D-материала, и это очень удобно, поскольку можно проводить интегрирование по всей рассматриваемой области.

Рассмотрим проницаемость системы параллельно уложенных многостенных УНТ. На первый взгляд кажется, что внешние слои трубки не оказывают влияния на движение молекул в приосевой зоне трубки. Однако это не так. Хвосты потенциальных ям, порожденных каждым отдельным внутренним слоем (рис. 1), складываются и обеспечивают большую скорость прохождения молекул в продольном направлении в сравнении со случаем одностенной трубки. Идеальная укладка трубок позволяет применить достаточно строгий подход при описании процесса взаимодействия молекул с углеродной структурой.



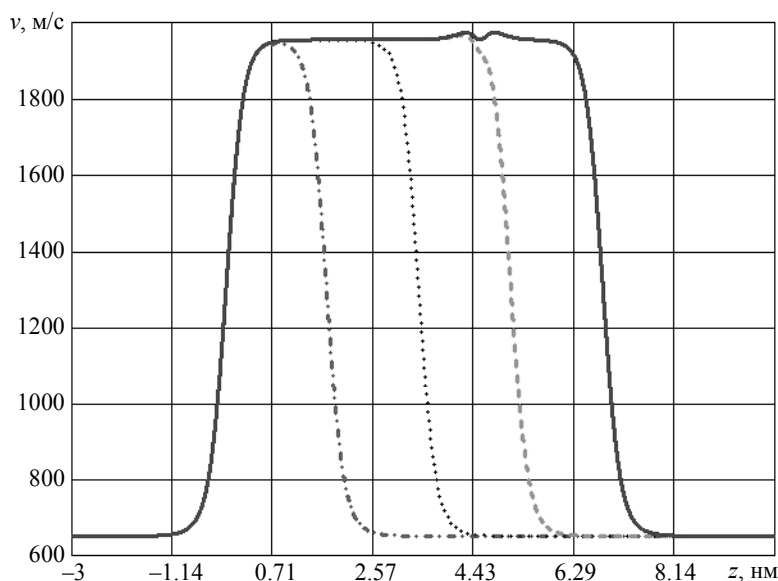
**Рис. 1.** Фрагмент трехстенной УНТ, не содержащий торцевых крышек  
**Fig. 1.** Fragment of a three-walled carbon nanotube (CNT) without end caps

### Туннельные структуры

Под туннельными структурами будем понимать систему параллельно уложенных нанотрубок, а также фуллерит, сэндвич-структуру и другие идеальные системы, в которых просматривается туннель. УНТ – совершенный туннель со стенками, запрещающими боковые переходы молекул (туннель закрытого типа).

Если решить задачу о прохождении молекулы сквозь открытую одностенную УНТ, то мы увидим, что четверть сечения стандартной трубки свободно для прохождения молекул. Перемещающаяся частица, направленная внутрь трубки, затягивается в туннель, где продолжает движение в приосевой зоне трубки. При этом в первой половине по длине трубки ее скорость увеличивается в несколько раз, во второй половине и при выходе из УНТ – снижается до начального уровня скоростей. Это отличает молекулярный туннель от движения капсулы в трубе пневматической системы или движения света в оптическом волокне, где скорости движения не зависят от длины туннеля.

В результате из-за ускорения движения средняя скорость молекулы внутри УНТ увеличивается более чем в два раза по сравнению со скоростью входа. Таким образом, молекулы, попавшие в трубку, долго там не задерживаются. Другими словами, сам туннель стремится освободиться от находящихся в нем частиц. Поэтому сорбционных (физическая сорбция) молекул внутри трубки нет. Могут быть только встречные молекулы, число которых можно свести к минимуму за счет уменьшения противодавления. Таким образом, скорость частицы в молекулярном туннеле направлена по оси туннеля и всегда выше средней скорости теплового движения молекул. Причем если молекула попала в туннель, то ее движение остается однонаправленным. Все это создает основы для сверхпроницаемости мембран, выполненных из параллельно уложенных открытых нанотрубок.



**Рис. 2.** Скорость атомов гелия при прохождении нанотрубок различной длины (длины трубок равны 1.69, 3.38, 5.07 и 6.76 нм соответственно)

**Fig. 2.** Velocity of the helium atoms when passing nanotubes of various lengths (the lengths are of 1.69, 3.38, 5.07, and 6.76 nm, respectively)

На рис. 2 показано распределение скоростей при движении атомов гелия по осевой линии нанотрубок различной длины. Как видно из рисунков, средняя скорость частиц более чем в два раза выше скорости входа в трубку.

Таким образом, молекула проходит рассматриваемый идеальный туннель очень быстро.

Это никак не вяжется с диффузионными скоростями, которые на несколько порядков ниже тепловой скорости движения молекул. Поэтому применение схемы определения диффузионной проницаемости к туннельным структурам нецелесообразно. Нужна другая процедура, которая будет опираться на определение массы прошедшего через мембрану вещества в условиях неглубокого вакуума справа от мембраны.

Если настроить туннельную структуру (регулируя перепад давления  $p_1/p_2$ ) на разделение газов таким образом, что молекулы будут двигаться по туннелю цепочкой в нужном направлении, то встречные не попадут в мембрану, а столкновения будут уже за фильтрующим слоем. Не будет и роста температуры за счет того, что внутри туннеля практически нет столкновений молекул со стенкой.

### Математическая модель проницаемости слоя

В дальнейшем нам понадобится среднее значение энергии взаимодействия на свободных участках движения молекул и атомов в межтрубном пространстве. Для того чтобы избежать особенности в распределении энергии, т.е. иметь конечное ее значение вплоть до самой стенки, воспользуемся модифицированным  $LJ$ -потенциалом [24]. С его помощью осесимметричное распределение энергии внутри и вокруг трубки конечной длины можно получить, численно проводя двукратное интегрирование [43]:

$$U_k(r, z) = 4\epsilon a_k q \int_0^{2\pi} \int_0^l \left( \frac{\sigma}{\rho} \right) \text{th} \left[ \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^{11} - \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^5 \right] d\varphi' dz', \quad (1)$$

$$\rho^2 = r^2 + a^2 - 2ar \cos \varphi' + (z - z')^2, \quad (2)$$

где  $r, z$  – цилиндрические координаты;  $\varphi', z'$  – переменные интегрирования;  $\sigma, \epsilon$  – параметры  $LJ$ -потенциала;  $a_k$  ( $k = 1, \dots, n$ ) – радиусы слоев многослойной трубки (нумерация слоев от внутреннего к внешнему); длина трубок  $l$  – одинаковая для всех трубок укладки;  $q$  – количество атомов углерода на единицу площади поверхностной кристаллической структуры.

Подынтегральное выражение в (1), взятое в нуле, имеет бесконечность, такую как  $\frac{1}{\rho}$ . Такую же особенность в нуле имеют гравитационный потенциал Ньютона

и потенциал Кулона. В то же время интеграл (1) для точек на поверхности любой наночастицы обеспечивает конечные значения потенциала взаимодействия. Это дает возможность еще раз проинтегрировать энергию взаимодействия, но уже поперек порового пространства. Причем атомы структуры могут попадать на одну из границ интегрирования. Выполнив эту операцию, нетрудно получить 1D-распределение энергии взаимодействия, являющееся барьером для представленных молекул, проходящих сквозь мембрану. Другими словами, представленная модификация  $LJ$ -потенциала позволяет для расчета проницаемости нанопористых структур использовать метод эквивалентного однородного слоя [25].

Для последующего изложения лучше иметь аналитическое распределение энергии, которое можно получить лишь аппроксимацией численных значений, полученных на основе (1) и (2). Однако можно пользоваться и данными в виде таблицы таких значений. В любом случае будем считать, что распределение (1) уже вычислено и тем самым задано.

Если энергетическое воздействие оказывается только одной многослойной трубкой, то среднее значение энергии в кольце, захватывающем свободную зону (рис. 3), можно определить по формуле

$$U^{(1)}(z) = \frac{2\pi}{s_e} \sum_{k=1}^n \int_0^{a_e} U_k(r, z) r dr. \quad (3)$$

Здесь  $n$  – число внутренних слоев многостенной трубки,  $a_e$  – радиус осреднения;  $s_e = \pi a_e^2$ , где  $a_e^2 = (2a + h)\sqrt{2}$ ;  $a$  – собственный радиус трубки;  $h$  – шаг укладки.

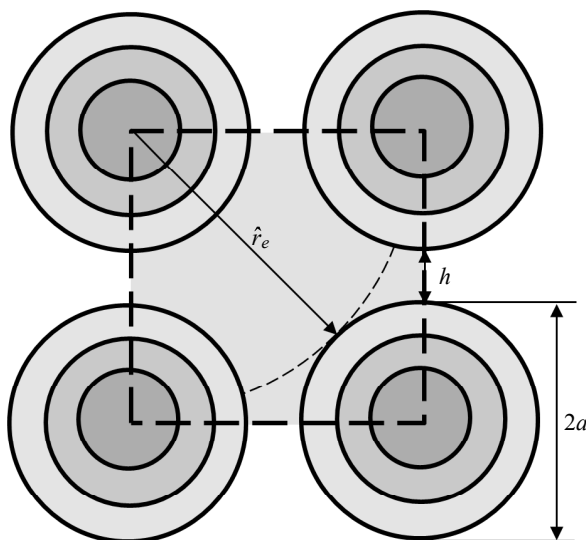


Рис. 3. Фрагмент регулярной укладки трёхстенных нанотрубок  
Fig. 3. Fragment of the regular stacking of three-walled nanotubes

Поскольку среднее воздействие от каждой из четырех симметрично расположенных трубок одинаково, то полное воздействие определится простым суммированием:

$$U(z) = 4U^{(1)}(z). \quad (4)$$

Проницаемость однородного слоя определяется лишь поперечной по отношению к слою составляющей движения некоторой молекулы-представителя всех проходящих частиц:

$$m \frac{dw}{dt} = - \frac{dU(z)}{dz}. \quad (5)$$

Здесь  $m$  – масса проходящей через слой молекулы,  $w$  – нормальная по отношению к слою компонента скорости,  $U(z)$  определяется формулами (1) – (4).

Поскольку движение внутри однородного слоя является инерционным, то решение уравнения (5), определяющее поперечную к слою компоненту скорости, включает в себе всю статистику, связанную с местоположением молекулы и ее направлением движения.

Опираясь на распределение Максвелла для частиц, находящихся перед мембраной, можно найти долю прошедших через слой молекул, определяющуюся лишь предельной скоростью молекулы:

$$D_o = 2\sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \int_{w_{\text{пр}}}^{\infty} \exp(-\beta w^2) dw. \quad (6)$$

Здесь  $w_{\text{пр}}$  – предельная скорость молекулы-представителя.

Распределение Максвелла, справедливое для каждой из подсистем исходной смеси газов, используется здесь как способ набора статистики по исходному состоянию газовых компонент. Определяющую роль в предлагаемой схеме расчета проницаемости однородного слоя имеет процедура нахождения предельной минимальной скорости прохождения молекул. Расчетами было установлено, что для каждой проницаемой мембраны существует ненулевая скорость, ниже которой молекула не проходит слой, а выше – проходит. Причем лимитирует прохождение молекул через однородный слой лишь поперечная к слою компонента скорости. Эта компонента находится из решения соответствующего одномерного уравнения движения (5). При этом другие компоненты скоростей имеют постоянные значения, поскольку перемещения в продольных к поверхности однородного слоя направлениях являются инерционными.

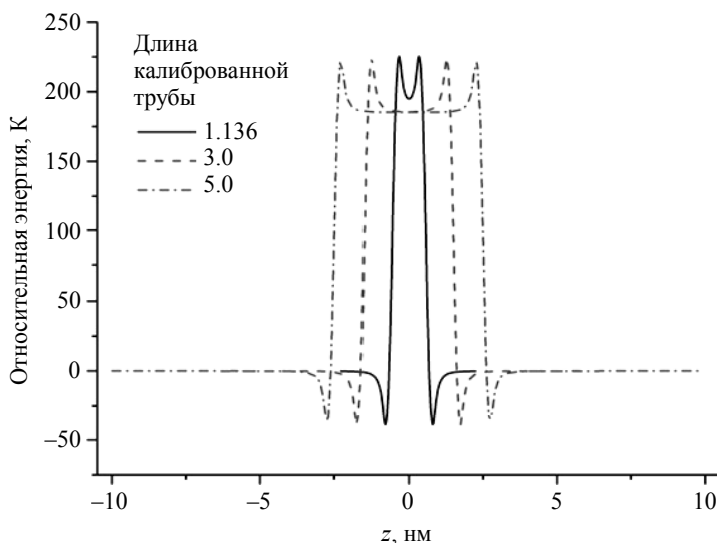
Построенное соотношение (6) учитывает и все наклонные падения молекул. Если при наклонном падении  $z$ -компонента скорости  $w > w_{\text{пр}}$ , то молекула все равно пройдет через слой, как и при нормальном по отношению к поверхности падении. В процессе нахождения  $w_{\text{пр}}$  проводится около десятка баллистических испытаний по величине нормальной по отношению к поверхности скорости молекулы. Поэтому соотношение (6) с найденным значением  $w_{\text{пр}}$  учитывает всю статистику ударяющихся о стенку молекул и по величинам их скоростей, и по углам наклона траекторий этих молекул к поверхности слоя.

Все интегралы берутся численно с применением формулы трапеций, а уравнение (5) интегрируется по схеме Рунге–Кутты высокого порядка точности.

### Результаты расчетов

Найденное по формулам (1) – (4) 1D-распределение потенциальной энергии взаимодействия углеродной структуры позволяет заменить материальных представителей этой структуры (атомы углерода) их энергетическим воздействием. Этот прием является доминирующим в квантовой механике и квантовой химии. Таким образом, как и в задачах химического реагирования, в вопросах проницаемости барьерная теория имеет определяющее значение. Поэтому очень важным является правильное определение формы барьера в направлении проникающего движения молекул (вдоль оси  $z$ ).

Полученное 1D-распределение энергии для коротких трехслойных трубок представлено на рис. 4. Видно, что форма профиля энергии на входе и выходе и даже сама величина энергии около средней части трубки не зависят от ее длины.

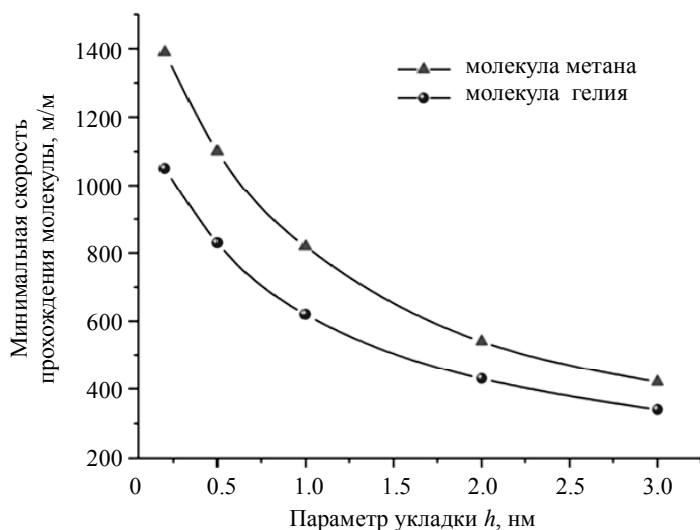


**Рис. 4.** Распределение энергии в перпендикулярном к слою направлении при различных значениях длины калиброванных трубок

**Fig. 4.** Energy distribution in a direction perpendicular to the layer for various lengths of calibrated tubes

После получения распределения, заданного этим соотношением, требуется десяток-полтора пусков молекул газа определенного сорта, позволяющих найти предельную скорость для заданного значения параметра укладки  $h$ .

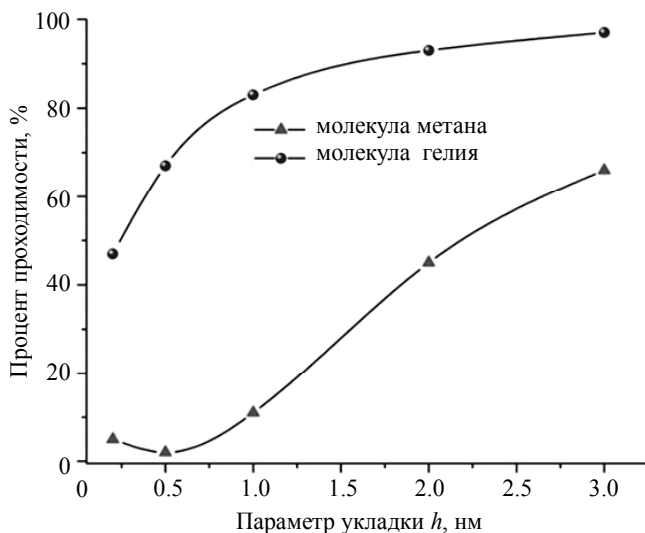
Предельная скорость прохождения укладок, отвечающих различным значениям  $h$ , представлена на рис. 5. Как видно из рисунка, гелий имеет более низкую минимальную скорость прохождения однородного слоя.



**Рис. 5.** Предельная скорость прохождения прямоугольной укладки трубок

**Fig. 5.** Ultimate permeability of the rectangular stacking of tubes

Если учесть, что при нормальных условиях наиболее вероятная скорость движения атомов гелия составляет 1 100 м/с, а молекул метана – всего 550 м/с, то мы получим большое различие в величинах проницаемостей. Эти различия демонстрируются рис. 6, из которого видно, что при  $h = 0.5$  нм селективность разделения достигает порядка 100 единиц.



**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

### Заключение

Таким образом, предложен детерминированный способ расчета относительной проницаемости нанопористых слоев, которая, в конечном счете, определяется статистикой ударов молекул о фронтальную поверхность слоя. Дается достаточно строгое обоснование этого подхода в случае туннельной структуры слоя, а именно для укладки одинаково ориентированных углеродных трубок. В то же время этот способ допускает естественные обобщения на случай произвольной ориентации удлиненных углеродных наночастиц, а также нанофрагментов из других материалов, составляющих компактированные нанопористые слои.

Применение разработанной теории позволило без использования статистических расчетов определить величину относительной проницаемости слоя. Расчетами также установлено, что укладки трехстенных нанотрубок дают более высокую степень разделения смесей  $\text{CH}_4/\text{He}$  в сравнении с укладками трубок, имеющих меньшее количество внутренних слоев.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lima J.R.F. Controlling the energy gap of graphene by Fermi velocity engineering // Phys. Lett. A. 2015. V. 379. No. 3. P. 179–182. DOI: 10.1016/j.physleta.2014.11.005.
2. Radchenko T.M. Effects of nitrogen-doping configurations with vacancies on conductivity in graphene / T.M. Radchenko, V.A. Tatarenko, I.Yu. Sagaljanov, Yu.I. Prylutskyy // Phys. Lett. A. 2014. V. 378. No. 30–31. P. 2270–2274. DOI: 10.1016/j.physleta.2014.05.022.



3. *Masumian E.* Structural, electronic properties, and quantum capacitance of B, N and P-doped armchair carbon nanotubes / E. Masumian, S.M. Hashemianzadeh, A. Nowroozi // *Phys. Lett. A.* 2016. V. 380. No. 41. P. 3378–3383. DOI: 10.1016/j.physleta.2016.07.067.
4. *Khoshnevisan B.* Photoconductivity enhancement in alkali metal doped multiwall carbon nanotubes / B. Khoshnevisan, M. Zareie Mahmoudabadi, M. Izadifard // *Phys. Lett. A.* 2013. V. 377. No. 42. P. 3033–3037. DOI: 10.1016/j.physleta.2013.09.029.
5. *Guo Z.H.* Dissociation of methane on the surface of charged defective carbon nanotubes / Z.H. Guo, X.H. Yan, Y. Xiao // *Phys. Lett. A.* 2010. V. 374. No. 13–14. P. 1534–1538. DOI: 10.1016/j.physleta.2010.01.060.
6. *Katin K.P.* Chemisorption of hydrogen atoms and hydroxyl groups on stretched graphene: A coupled QM/QM study / K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov // *Phys. Lett. A.* 2017. V. 381. No. 33. P. 2686–2690. DOI: 10.1016/j.physleta.2017.06.017.
7. *Liu L.* Impact of H<sub>2</sub>O on CO<sub>2</sub> separation from natural gas: comparison of carbon nanotubes and disordered carbon / L. Liu, D. Nicholson, S.K. Bhatia // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 407–419. DOI: 10.1021/jp5099987.
8. *Liu L.* Adsorption of CH<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures in carbon nanotubes and disordered carbons: A molecular simulation study / L. Liu, D. Nicholson, S.K. Bhatia // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 121. P. 268–278. DOI: 10.1016/j.ces.2014.07.041.
9. *Wong C.H.* Compressive characteristics of single walled carbon nanotube with water interactions investigated by using molecular dynamics simulation / C.H. Wong, V. Vijayaraghavan // *Phys. Lett. A.* 2014. V. 378. No. 5–6. P. 570–576. DOI: 10.1016/j.physleta.2013.12.026.
10. *Mortazavi B.* Nitrogen doping and vacancy effects on the mechanical properties of graphene: A molecular dynamics study / B. Mortazavi, S. Ahzi, V. Toniazzi, Y. Rémond // *Phys. Lett. A.* 2012. V. 376. No. 12–13. P. 1146–1153. DOI: 10.1016/j.physleta.2011.11.034.
11. *Wang C.Y.* Circumferential nonlocal effect on the buckling and vibration of nanotubes / C.Y. Wang, X.H. Li, Y. Luo // *Phys. Lett. A.* 2016. V. 380. No. 16. P. 1455–1461. DOI: 10.1016/j.physleta.2016.02.023.
12. *Wang Q.* Buckling of carbon nanotubes wrapped by polyethylene molecules // *Phys. Lett. A.* 2011. V. 375. No. 3. P. 624–627. DOI: 10.1016/j.physleta.2010.12.005.
13. *Zhang Y.Y.* Thermal conductivity of defective graphene / Y.Y. Zhang, Y. Cheng, Q.X. Pei, C.M. Wang, Y. Xiang // *Phys. Lett. A.* 2012. V. 376. No. 47–48. P. 3668–3672. DOI: 10.1016/j.physleta.2012.10.048.
14. *Liu C.* Pressure effects on the thermal resistance of few-layer graphene / C. Liu, Z. Wei, W. Chen, K. Bi, J. Yang, Y. Chen // *Phys. Lett. A.* 2016. V. 380. No. 1–2. P. 248–254. DOI: 10.1016/j.physleta.2015.09.007.
15. *Lin R.* Mixed-matrix membranes with metal-organic framework decorated CNT fillers for efficient CO<sub>2</sub> separation / R. Lin, L. Ge, S. Liu, V. Rudolph, Z. Zhu // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 14750–14757. DOI: 10.1021/acsami.5b02680.
16. *Ahmad A.L.* A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation / A.L. Ahmad, Z.A. Jawad, S.C. Low, S.H.S. Zein // *Journal of Membrane Science.* 2014. V. 451. P. 55–66.
17. *He X.* Hybrid fixed-site-carrier membranes for CO<sub>2</sub> removal from high pressure natural gas: Membrane optimization and process condition investigation / X. He, T.-J. Kim, M.-B. Hägg // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 470. P. 266–274. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.07.016.
18. *Borka Jovanović V.* Channeling of protons through radial deformed carbon nanotubes / V. Borka Jovanović, D. Borka, S.M.D. Galijaš // *Phys. Lett. A.* 2017. V. 381. No. 19. P. 1687–1692. DOI: 10.1016/j.physleta.2017.03.029.
19. *Intrchom W.* Analytical sample preparation, preconcentration and chromatographic separation on carbon nanotubes / W. Intrchom, S. Mitra // *Curr. Opin. in Chem. Eng.* 2017. V. 16. No. 102. P. 114. DOI: 10.1016/j.coche.2017.05.001.
20. *Zhang L.* Preparation and transport performances of high-density, aligned carbon nanotube membranes / L. Zhang, B. Zhao, C. Jiang, J. Yang, G. Zheng // *Nanoscale Res Lett.* 2015. V. 10. P. 266. DOI: 10.1186/s11671-015-0970-8.

21. Potekaev A.I. New physical ideas and method of description and calculation of resistance to motion of small particles in a gaseous medium / A.I. Potekaev, A.M. Bubenichikov, M.A. Bubenichikov // Russ. Phys. J. 2013. V. 55. No. 12. P. 1434–1443. DOI: 10.1007/s11182-013-9977-8.
22. Bubenichikov M.A. Three fundamental problems of molecular statistics / M.A. Bubenichikov, A.I. Potekaev, A.M. Bubenichikov // Russ. Phys. J. 2013. V. 56. No. 3. P. 341–348. DOI: 10.1007/s11182-013-0038-0.
23. Bubenichikov M.A. Thermophoresis of ultrafine and nanosized particles / M.A. Bubenichikov, A.I. Potekaev, A.M. Bubenichikov // Russ. Phys. J. 2013. V. 56. No. 7. P. 785–790. DOI: 10.1007/s11182-013-0100-y.
24. Bubenichikov A.M. The potential field of carbon bodies as a basis for sorption properties of barrier gas systems / A.M. Bubenichikov, M.A. Bubenichikov, A.I. Potekaev, E.Ye. Libin, Yu.P. Hudobina // Russ. Phys. J. 2015. V. 58. No. 7. P. 882–888. DOI: 10.1007/s11182-015-0586-6.
25. Bubenichikov A.M. Separation of methane-helium mixture by porous graphite / A.M. Bubenichikov, M.A. Bubenichikov, E.A. Tarasov, O.V. Usenko, A.S. Chelnokova // Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics. 2017. No. 45. P. 80–87. DOI: 10.17223/19988621/45/7.
26. Андриященко В.А., Рудяк В.Я. Самодиффузия молекул флюида в наноканалах // Вестн. Томск. гос. ун-та. Математика и механика. 2012. № 2. С. 63–66
27. Потеряева В.А., Усенко О.В., Шерстобитов А.А. Дифференциальная проницаемость ультратонкого пористого слоя монодисперсных наночастиц // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2015. № 2(34). С. 96–102.

Статья поступила 16.01.2018 г.

Bubenichikov M.A., Kolykhalova O.E., Usenko O.V. (2018) CALCULATION OF THE PERMEABILITY OF THE STACKINGS OF MULTI-WALLED NANOTUBES *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 53. pp. 47–58

DOI 10.17223/19988621/53/5

Carbon nanotubes (CNTs) with open tips are ideal tunnels for molecules and atoms to move at an average velocity exceeding velocity at the tunnel entrance. A membrane with unique physical properties can be obtained by stackable packing of CNTs. The performance of such membrane is essentially higher than that of the membranes whose mass transfer rate is limited by diffusion transfer. In this paper, a quasi-deterministic description of the molecular penetration through an ideal tunnel structure, in particular, through the regular stacking of carbon nanotubes with open tips, is presented. The mathematical model is based on the fundamental concepts of classical mechanics and is related to development of the barrier theory for the motion of a representative molecule of penetrating particles. Determining of the barrier energy is implemented using a modified Lennard – Jones potential that provides a convergence of the integrals over infinite surfaces, which are perpendicular to the main direction of molecular transport. It is revealed that there exists a minimum velocity limit for a representative molecule motion through the energy barrier found. The values of velocities exceeding the stated limit provide a transparent barrier for molecules. Therefore, the fraction of passing molecules is determined as integral of the Maxwell distribution function with the lower limit equal to the minimum rate of penetration. It is also discovered that three-walled tubes provide higher degree of separation in contrast to the tubes with fewer layers.

Keywords: potential of “molecule–nanotube” interaction, stacking of tubes, stacking permeability, selectivity of the separation of methane-helium mixtures.

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

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

## REFERENCES

1. Lima J.R.F. (2015) Controlling the energy gap of graphene by Fermi velocity engineering. *Physics Letters A*. 379(3). pp. 179–182. DOI: 10.1016/j.physleta.2014.11.005.
2. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Sagalianov I.Yu., Prylutskiy Yu.I. (2014) Effects of nitrogen-doping configurations with vacancies on conductivity in grapheme. *Physics Letters A*. 378(30–31). pp. 2270–2274. DOI: 10.1016/j.physleta.2014.05.022.
3. Masumian E., Hashemianzadeh S.M., Nowroozi A. (2016) Structural, electronic properties, and quantum capacitance of B, N and P-doped armchair carbon nanotubes. *Physics Letters A*. 380(41). pp. 3378–3383. DOI: 10.1016/j.physleta.2016.07.067.
4. Khoshnevisan B., Zareie Mahmoudabadi M., Izadifard M. (2013) Photoconductivity enhancement in alkali metal doped multiwall carbon nanotubes. *Physics Letters A*. 377(42). pp. 3033–3037. DOI: 10.1016/j.physleta.2013.09.029.
5. Guo Z.H., Yan X.H., Xiao Y. (2010) Dissociation of methane on the surface of charged defective carbon nanotubes. *Physics Letters A*. 374(13–14) pp. 1534–1538. DOI: 10.1016/j.physleta.2010.01.060.
6. Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. (2017) Chemisorption of hydrogen atoms and hydroxyl groups on stretched graphene: A coupled QM/QM study. *Physics Letters A*. 381(33). pp. 2686–2690. DOI: 10.1016/j.physleta.2017.06.017.
7. Liu L., Nicholson D., Bhatia S.K. (2015) Impact of H<sub>2</sub>O on CO<sub>2</sub> separation from natural gas: Comparison of carbon nanotubes and disordered carbon. *Journal of Chemical Physics*. 119. pp. 407–419. DOI: 10.1021/jp5099987.
8. Liu L., Nicholson D., Bhatia S.K. (2015) Adsorption of CH<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 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.
9. Wong C.H., Vijayaraghavan V. (2014) Compressive characteristics of single walled carbon nanotube with water interactions investigated by using molecular dynamics simulation. *Physics Letters A*. 378(5–6). pp. 570–576. DOI: 10.1016/j.physleta.2013.12.026.
10. Mortazavi B., Ahzi S., Toniazzo V., Rémond Y. (2012) Nitrogen doping and vacancy effects on the mechanical properties of graphene: A molecular dynamics study. *Physics Letters A*. 376(12–13). pp. 1146–1153. DOI: 10.1016/j.physleta.2011.11.034.
11. Wang C.Y., Li X.H., Luo Y. (2016) Circumferential nonlocal effect on the buckling and vibration of nanotubes. *Physics Letters A*. 380(16). pp. 1455–1461. DOI: 10.1016/j.physleta.2016.02.023.
12. Wang Q. (2011) Buckling of carbon nanotubes wrapped by polyethylene molecules. *Physics Letters A*. 375(3). pp. 624–627. DOI: 10.1016/j.physleta.2010.12.005.
13. Zhang Y.Y., Cheng Y., Pei Q.X., Wang C.M., Xiang Y. (2012) Thermal conductivity of defective grapheme. *Physics Letters A*. 376(47–48). pp. 3668–3672. DOI: 10.1016/j.physleta.2012.10.048.
14. Liu C., Wei Z., Chen W., Bi K., Yang J., Chen Y. (2016) Pressure effects on the thermal resistance of few-layer grapheme. *Physics Letters A*. 380(1–2). pp. 248–254. DOI: 10.1016/j.physleta.2015.09.007.
15. Lin R., Ge L., Liu S., Rudolph V., Zhu Z. (2015) Mixed-matrix membranes with metal-organic framework decorated CNT fillers for efficient CO<sub>2</sub> separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7. pp. 14750–14757. DOI: 10.1021/acsami.5b02680.

16. 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 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*. 451. pp. 55–66. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.09.043.
17. He X., Kim T.J., Hägg M.B. (2014) Hybrid fixed-site-carrier membranes for CO<sub>2</sub> removal from high pressure natural gas: Membrane optimization and process condition investigation. *Journal of Membrane Science*. 470. pp. 266–274. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.07.016.
18. Borka Jovanović V., Borka D., Galijaš S.M.D. (2017) Channeling of protons through radial deformed carbon nanotubes. *Physics Letters A*. 381(19). pp. 1687–1692. DOI: 10.1016/j.physleta.2017.03.029.
19. Intrichom W., Mitra S. (2017) Analytical sample preparation, preconcentration and chromatographic separation on carbon nanotubes. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 16(102). pp. 102–114. DOI: 10.1016/j.coche.2017.05.001.
20. Zhang L., Zhao B., Jiang C., Yang J., Zheng G. (2015) Preparation and transport performances of high-density, aligned carbon nanotube membranes. *Nanoscale Research Letters*. 10. P. 266. DOI: 10.1186/s11671-015-0970-8.
21. Potekaev A.I., Bubenichikov A.M., Bubenichikov 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.
22. Bubenichikov M.A., Potekaev A.I., Bubenichikov A.M. (2013) Three fundamental problems of molecular statistics. *Russian Physics Journal*. 56(3). pp. 341–348. DOI: 10.1007/s11182-013-0038-0.
23. Bubenichikov M.A., Potekaev A.I., Bubenichikov A.M. (2013) Thermophoresis of ultrafine and nanosized particles. *Russian Physics Journal*. 56(7). pp. 785–790. DOI: 10.1007/s11182-013-0100-y.
24. Bubenichikov A.M., Bubenichikov M.A., Potekaev A.I., Libin E.Ye., Hudobina Yu.P. (2015) The potential field of carbon bodies as a basis for sorption properties of barrier gas systems. *Russian Physics Journal*. 58(7). pp. 882–888. DOI: 10.1007/s11182-015-0586-6.
25. Bubenichikov A.M., Bubenichikov 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.
26. Andryushchenko V.A., Rudyak V.Ya. (2012) Samodiffuziya molekul flyuida v nanokanalakh [Self-diffusion of fluid molecules in nano-channels]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 18. pp. 63–66.
27. Poteryaeva V.A., Usenko A.V., Sherstobitov A.A. (2015) Differentsial'naya pronitsaemost' ul'tratonkogo poristogo sloya monodispersnykh nanochastits [Differential permeability of an ultra-thin porous layer of monodisperse nanoparticles]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 34. pp. 96–102. DOI: 10.17223/19988621/34/9.