

Классические и квантовые модели проницаемости нанопористых структур

Вторая конференция Математических центров России
7-11 ноября 2022 г., МГУ-МИАН, г. Москва

Челнокова Анна Сергеевна

ст. преподаватель кафедры теоретической , м.н.с. НОМЦ ТГУ

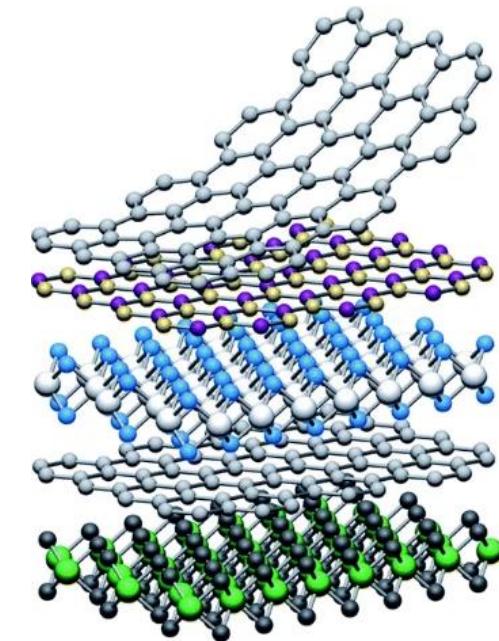
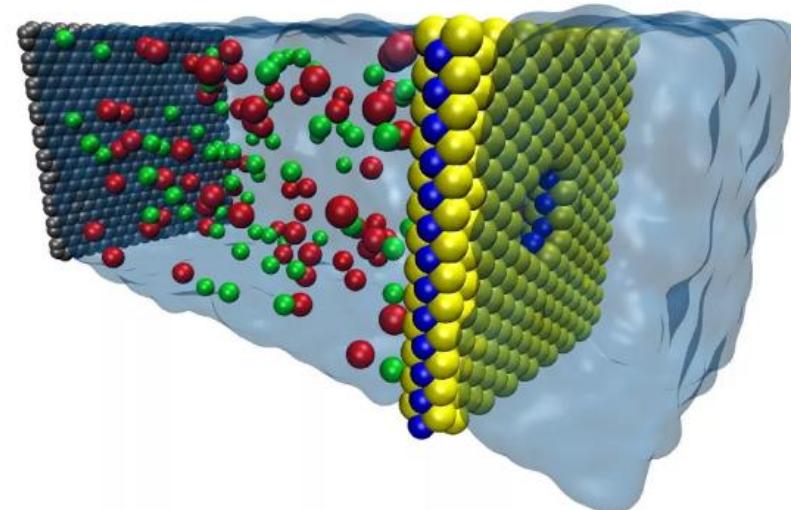
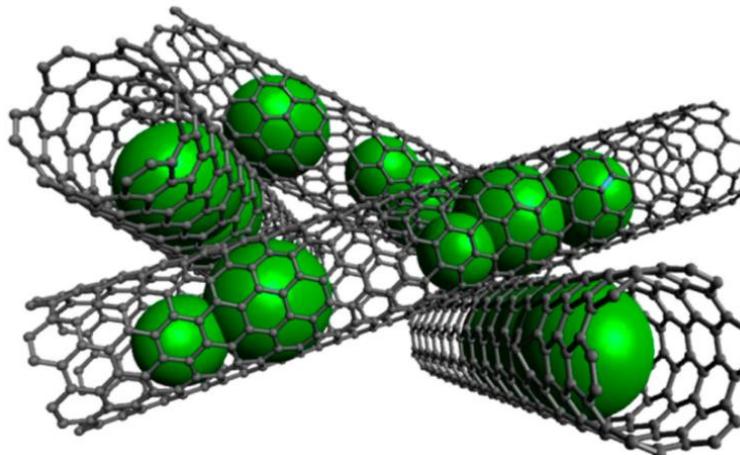
Научный руководитель:

Бубенчиков Алексей Михайлович

д.ф.-м.н., проф., в.н.с. НОМЦ, профессор кафедры теоретической механики ТГУ

Задача разделения газовых смесей

- Конструирование новых материальных систем и изучение их уникальных свойств, которые в последующем применяются в новых технологиях
- Альтернативная мембранные технология получения гелия из природного газа
- Задача разделения смесей на молекулярном уровне считается задачей химии
- При обычном уровне температур это задача механики
- Для решения задач разделения газов требуются сверхтонкие мембранны с регулярными селективными порами



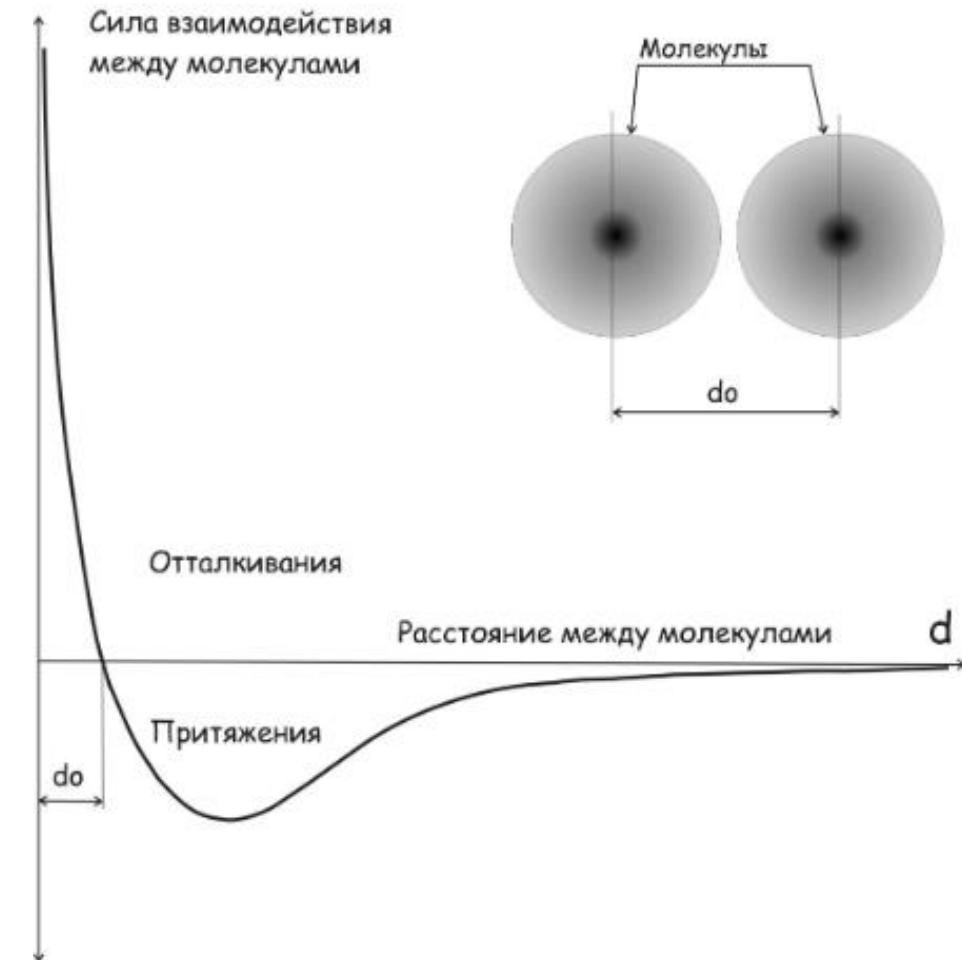
Метод молекулярной динамики

Эволюция системы из N частиц полностью описывается системой уравнений Ньютона и начальными условиями.

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i \quad (1)$$

$$F_i = -\frac{\partial U(r_1, r_2, \dots, r_n)}{\partial r_i} \quad (2)$$

Здесь F_i – сила, действующая на частицу i , а $U(r_1, r_2, \dots, r_n)$ – потенциальная энергия системы, зависящая от координат всех частиц.



Структуры дискретной модели

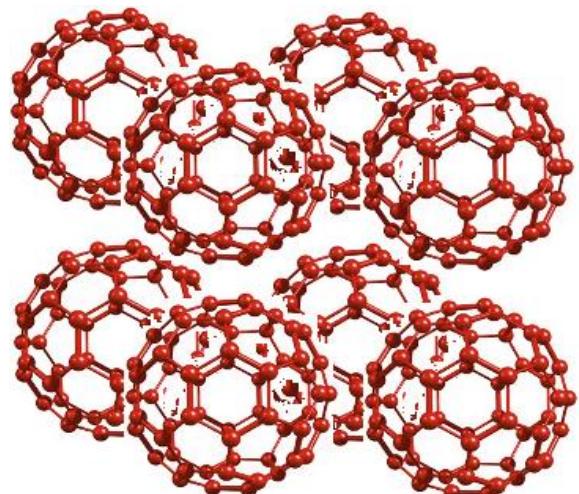


Рисунок 1 – ПК-решетка фуллерита, составленного фуллеренами C_{60} .

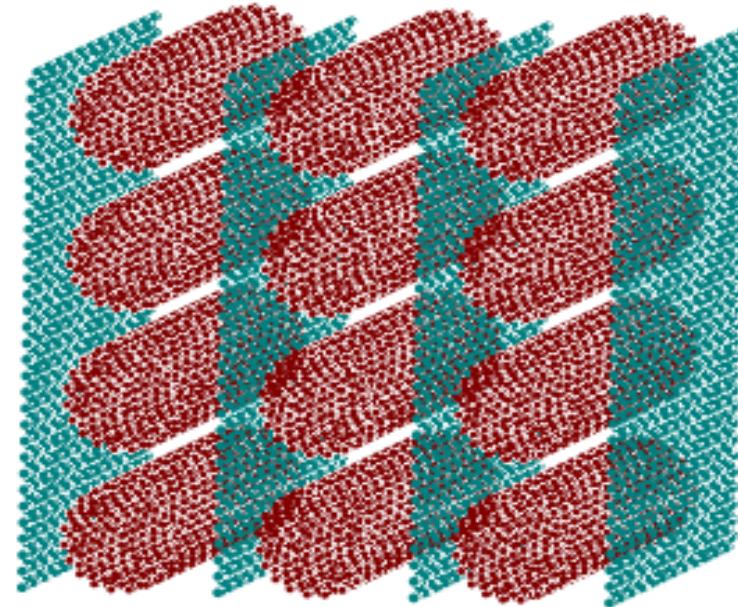


Рисунок 2 – Сэндвич структура, составленная стандартными одностенными углеродными нанотрубками и графеновыми пластинками.

Дискретная модель

В нашей теории взаимодействие между отдельными молекулами определяется модельным **классическим LJ-потенциалом**.

Суммарный потенциал взаимодействия молекул структуры с пробной молекулой можно записать как сумму отдельных потенциалов

$$U(\rho_j) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\rho_j} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\rho_j} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Уравнения движения пучка молекул, взаимодействующего с пористой наноструктурой можно записать в виде:

$$\frac{d\mathbf{r}_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_k}, \quad \frac{d\mathbf{p}_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad k = 1, 2, 3, \dots N \quad (4)$$

где \mathbf{r}_k и \mathbf{p}_k – радиус-векторы перемещающихся молекул и их импульсы.

Дискретная модель

Полная энергия системы:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N p_k^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^M \Phi(\rho_{kj}) \quad (5)$$

где $\rho_{kj} = |\rho_k - \mathbf{c}_j|$, \mathbf{c}_j отмечают положения силовых центров в структуре (в случае учета тепловых колебаний они являются функциями времени).

Далее, принимая во внимание, что $\rho_j = \sqrt{(x - x_j)^2 + (y - y_j)^2 + (z - z_j)^2}$
уравнения движения перемещающейся молекулы можно записать следующим образом:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_p} a_j \frac{x - x_j}{\rho_j}, \frac{d^2y}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_p} a_j \frac{y - y_j}{\rho_j}, \frac{d^2z}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_p} a_j \frac{z - z_j}{\rho_j}, \quad (6)$$

$$a_j = \frac{24\varepsilon}{m\rho_j} \left(\frac{\sigma}{\rho_j} \right)^6 \left[2 \left(\frac{\sigma}{\rho_j} \right)^6 - 1 \right] \quad t = 0, \quad x = x^0, \quad y = y^0, \quad z = z^0.$$

Континуальная модель Потенциал воздействия от бесконечной нанонити

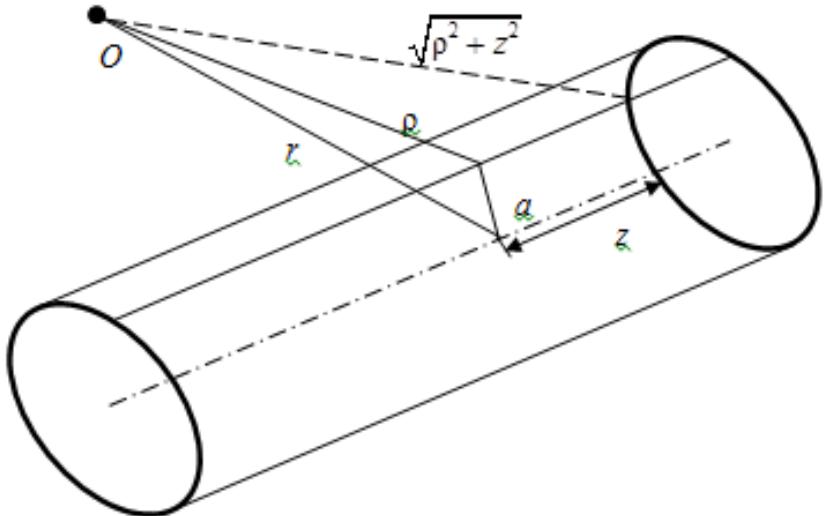


Рисунок 3 – Позиция молекулы (точка O)
и фрагмент нанотрубки

Воздействие на частицу газа от сплошного цилиндра, на котором источники поля распределены равномерно и непрерывным образом может быть представлено следующим интегралом:

$$\Phi_V(r) = \sum_{m=12,6} \frac{C_m}{V_1} \int R \int_0^{2\pi} \left(\int_{-\infty}^{\infty} (\rho^2 + z^2)^{-\frac{m}{2}} dz \right) d\phi dR \quad (7)$$

Здесь $\rho^2 = R^2 + r^2 - 2Rrcos\phi$; $RdRd\phi dz$ – элемент площади; V_1 – объем, приходящаяся на один атом структуры.

Потенциал воздействия от бесконечной нанонити

Интеграл, стоящий в круглых скобках (7), берется аналитически:

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\rho^2 + z^2)^{-\frac{m}{2}} dz = b_m \rho^{-m+1}, \quad (m=12, 6) \quad (8)$$

где $b_{12} = \frac{63}{256}\pi$, $b_6 = \frac{3}{8}\pi$

Тогда вместо (7) можем записать

$$\Phi_V(r) = \sum_{m=12, 6} \frac{b_m C_m}{V_1} \int_0^a R \left(\int_0^{2\pi} \rho^{-m+1} d\phi \right) dR \quad (9)$$

Интеграл по угловой координате возьмем приближенно, разбив период $\cos\phi$ на четыре отрезка.

Потенциал воздействия от бесконечной нанонити

В результате получим

$$\int_0^{2\pi} \rho^{-m+1} d\phi = \frac{\pi}{2} \left[\rho(0, r, R)^{-m+1} + 2\rho\left(\frac{\pi}{2}, r, R\right)^{-m+1} + \rho(\pi, r, R)^{-m+1} \right] \quad (10)$$

Заметим, что для расстояния от центра пробной молекулы до материальной точки на поверхности цилиндра справедливы следующие соотношения

$$\rho(0, r, R) = r - R; \quad \rho\left(\frac{\pi}{2}, r, R\right) = (r^2 + R^2)^{\frac{1}{2}}; \quad \rho(\pi, r, R) = r + R \quad (11)$$

Потенциал воздействия от бесконечной нанонити

Подставляя (11), (10) в (9) для потенциальной энергии взаимодействия нанотрубки с пробной молекулой, найдем

$$\Phi_V(r) = \sum_{m=12,6} \frac{\pi b_m C_m}{2V_1} \left[\int_0^a (r - R)^{-m+1} R dR + \right. \\ \left. + 2 \int_0^a (r^2 + R^2)^{\frac{-m+1}{2}} R dR + \int_0^a (r + R)^{-m+1} R dR \right]. \quad (12)$$

Все интегралы в правой части (12) элементарно, берутся аналитически.

Потенциал воздействия от бесконечной нанонити

Окончательно для энергии взаимодействия бесконечной нити с пробной молекулой будем иметь выражение:

$$\Phi_V(r) = K_9 \left[\frac{r}{10} \left(\frac{1}{(r-a)^{10}} + \frac{1}{(r+a)^{10}} \right) - \frac{1}{9} \left(\frac{1}{(r-a)^9} + \frac{1}{(r+a)^9} \right) - \frac{2}{9(r^2+a^2)^{9/2}} + \frac{11}{45r^9} \right] - K_3 \left[\frac{r}{4} \left(\frac{1}{(r-a)^4} + \frac{1}{(r+a)^4} \right) - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{(r-a)^3} + \frac{1}{(r+a)^3} \right) - \frac{2}{3(r^2+a^2)^{3/2}} + \frac{5}{6r^3} \right]. \quad (13)$$

Здесь r – расстояние от центра пробной молекулы до оси нити; a – радиус волокна; $K_9 = \frac{b_{12}C_{12}}{V_1} \frac{\pi}{2}$; $K_3 = \frac{b_6 C_6}{V_1} \frac{\pi}{2}$; $b_{12} = \frac{63}{256} \pi$; $b_6 = \frac{3}{8} \pi$; $C_{12} = 4\epsilon\sigma^{12}$; $C_6 = 4\epsilon\sigma^6$; V_1 – объем, приходящийся на одну молекулу (атом) материала нити; ϵ , σ – параметры LJ -потенциала.

Проницаемость мембран

Метод свободных зон прохождения молекул

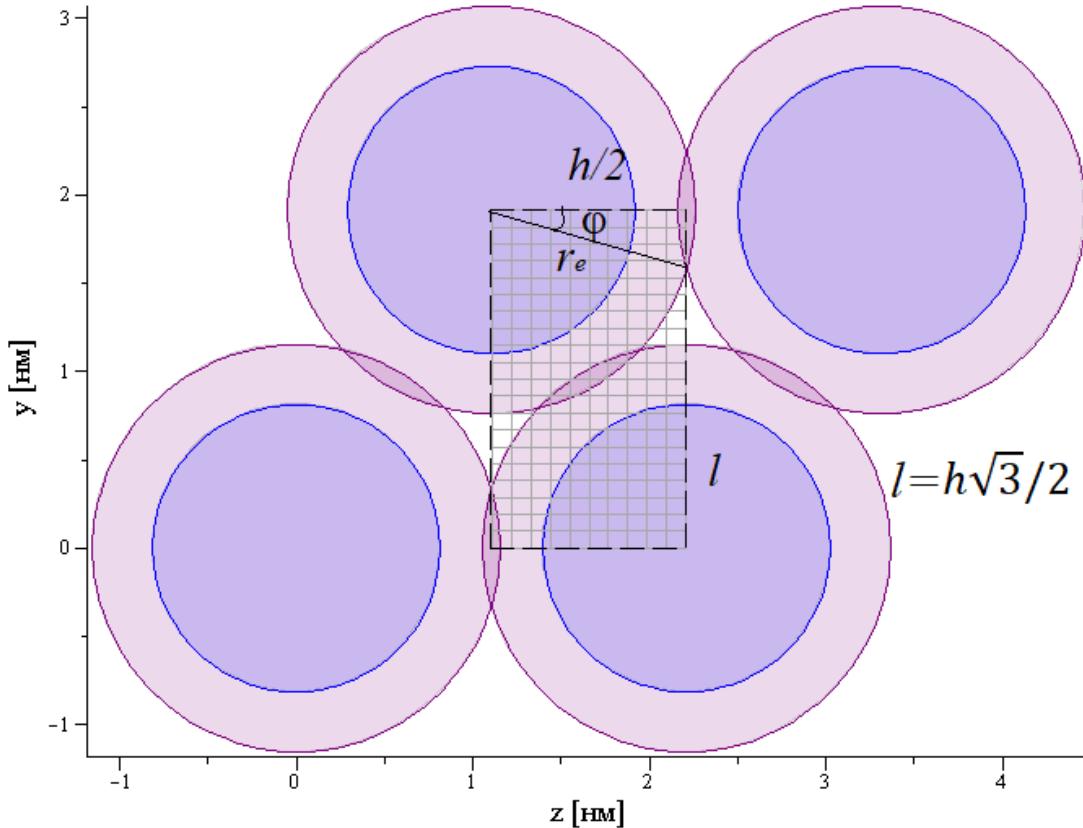


Рисунок 4 – Окно проницаемости для продольного прохождения плотно уложенных нанотрубок

В данном случае свободную площадь прохождения слоя можно определить по формуле:

$$S_f(v) = \frac{\sqrt{3}}{4} h^2 - \frac{\pi}{2} r_e^2(v) + \frac{3}{2} r_e^2(v)(2\phi - \sin 2\phi) \quad (14)$$

где h – расстояние между осями нанотрубок.

Тогда относительное количество прошедших молекул будет определяться по формуле:

$$D(h) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} a^{3/2} e^{-av^2} v^2 \left[\frac{S_f(v)4}{\sqrt{3}h^2} \right] dv \quad (15)$$

Проницаемость мембраны, составленной плотно уложенными нанотрубками

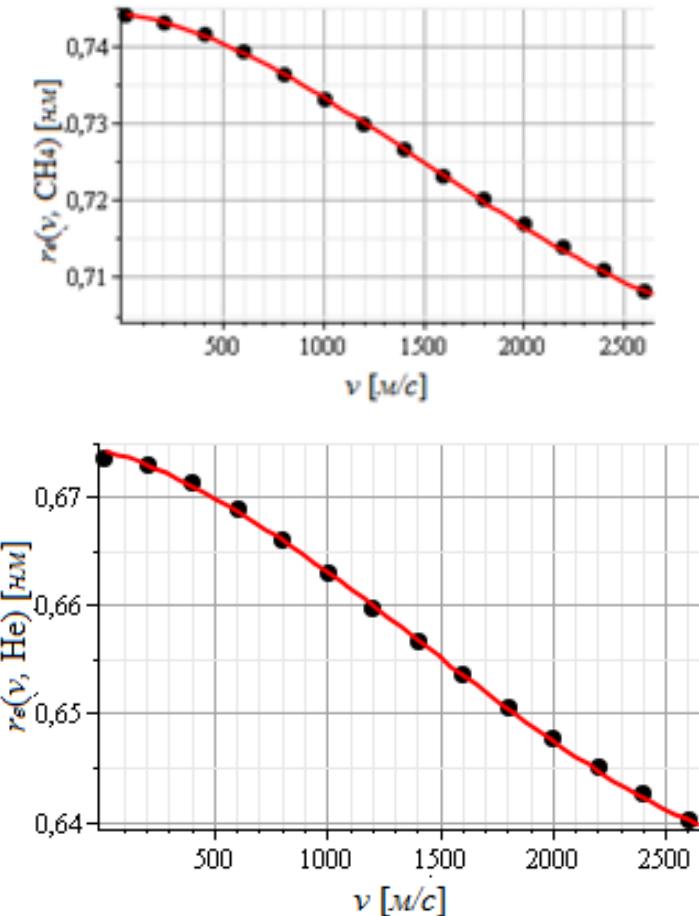


Рисунок 5 – Эффективный радиус закрытой нанотрубки по отношению к молекуле метана и атому гелия

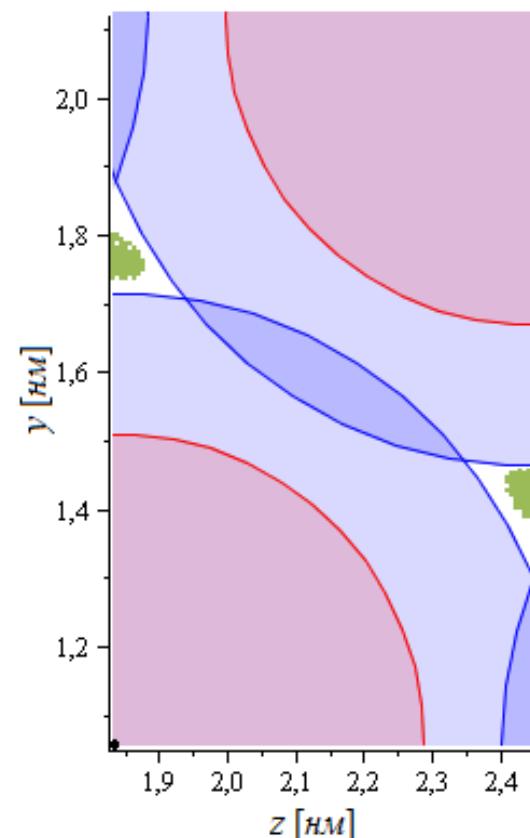


Рисунок 6 – Окно проницаемости плотной укладки закрытых нанотрубок относительно атомов гелия

Производительность мембраны из одинаково ориентированных закрытых нанотрубок будет небольшой, если для оценки производительности использовать закон площадей.
Отношение указанных площадей составляет всего 3%.

Проницаемость мембраны, составленной нанотрубками и графеновыми листами

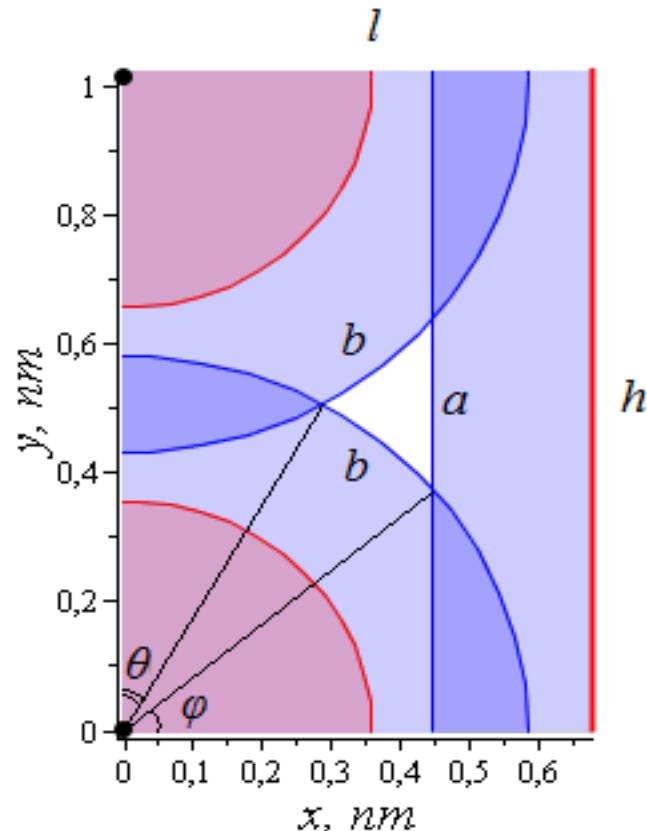


Рисунок 7 – Окно проницаемости для продольного прохождения сэндвич-структурь

Площадь окна проницаемости определяется следующей формулой:

$$S_f = lh - \frac{ab}{2} \sqrt{1 - \frac{a^2}{4b^2}} \quad (16)$$

Здесь

$$a = h - 2r_{ef} \sin \varphi \quad b = r_{ef} \left(\frac{\pi}{2} - \theta - \varphi \right)$$
$$\sin \theta = \frac{h}{2r_{ef}}, \quad \cos \varphi = \frac{l - r_{eg}}{r_{ef}}$$

Тогда относительное количество прошедших молекул будет определяться по формуле:

$$D(h) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} a^{3/2} e^{-av^2} v^2 \left[\frac{S_f(v)}{lh} \right] dv \quad (17)$$

Проницаемость мембраны, составленной нанотрубками и графеновыми листами

Для шага укладки трубок в структуре $h = 1,224$ нм (расстояние по Oy между осями закрытых нанотрубок), $r = 0,772$ нм (расстояние по Ox от графенового листа до осей трубок) размер окна определяется эффективным радиусом трубы и эффективной дистанцией сближения с графеновой пластинкой.

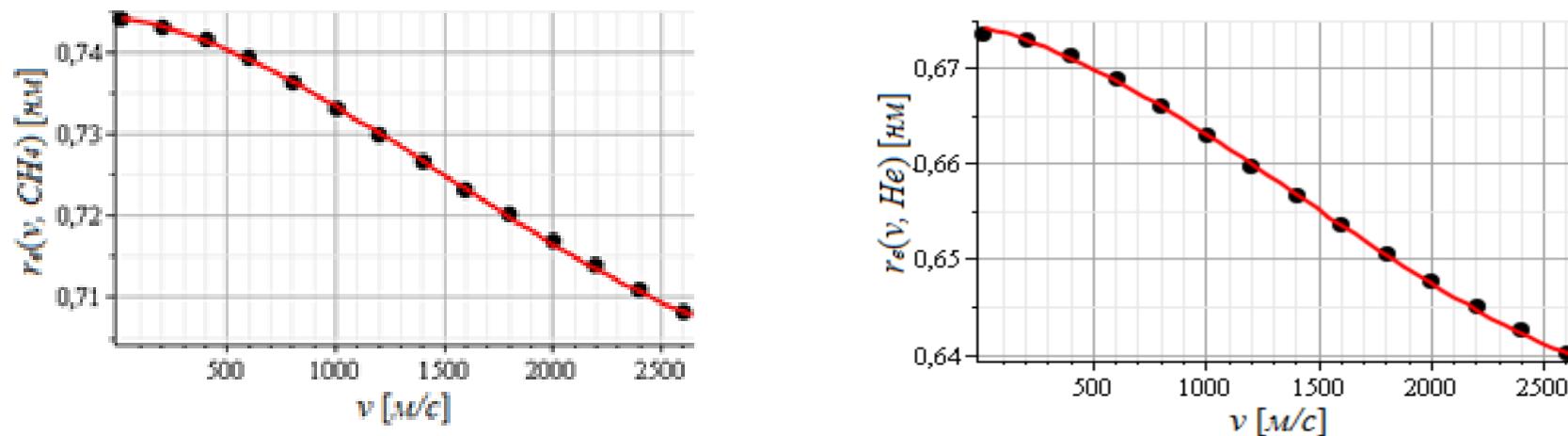


Рисунок 8 – Эффективный радиус закрытой нанотрубки по отношению к метану и гелию.

Проницаемость мембраны, составленной нанотрубками и графеновыми листами

Шаг плотной укладки нанотрубок h является постоянной величиной, однако, для определения возможных зон высокой селективности, рассмотрим h в качестве варьируемого параметра. Значение проницаемости для гелия $D(h) = 0,08$, а для метана 0,01.

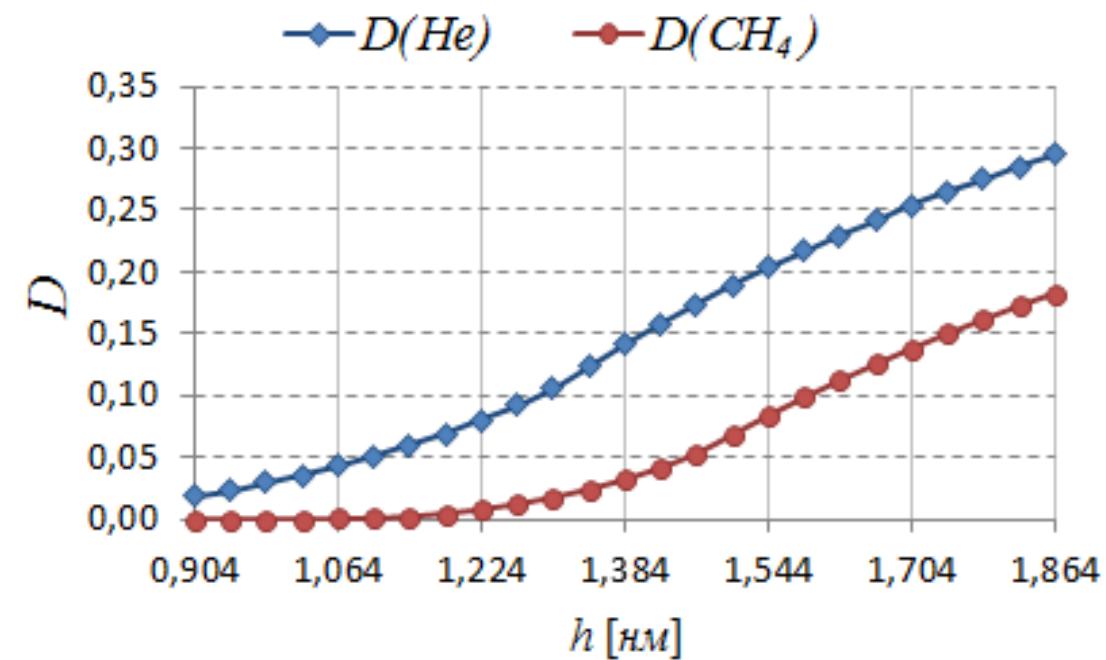


Рисунок 9 – Коэффициенты прохождения гелия и метана в зависимости от расстояния между осями закрытых нанотрубок

Проницаемость мембраны, составленной нанотрубками и графеновыми листами

Рисунок 10 показывает, что если бы сэндвич структура находилась в сжатом состоянии, а именно в таком, при котором параметр h вместо 1,224 нм имел бы значение 1,104 нм, то степень разделения была бы высокой (почти 90 безразмерных единиц).

В то же время в обычном состоянии мембрана обеспечивает разделение метан-гелиевой смеси со степенью $\chi = 11$ единиц.

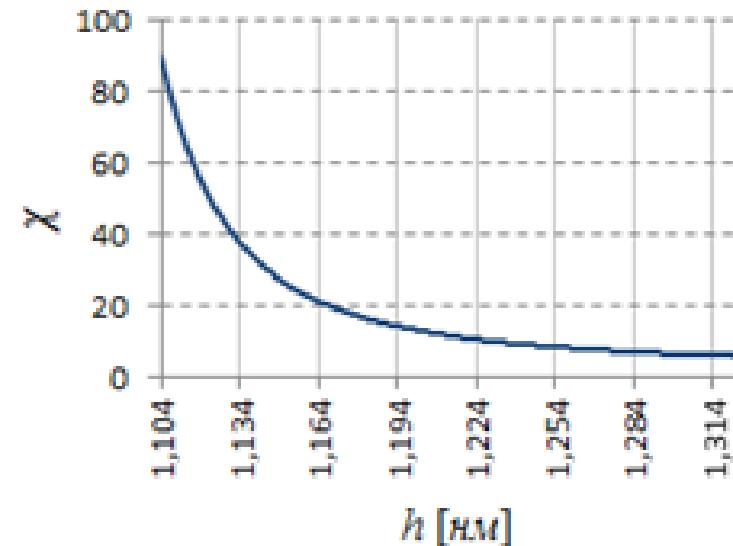


Рисунок 10 – Степень разделения метан-гелиевой смеси χ .

Кристалл фуллерита

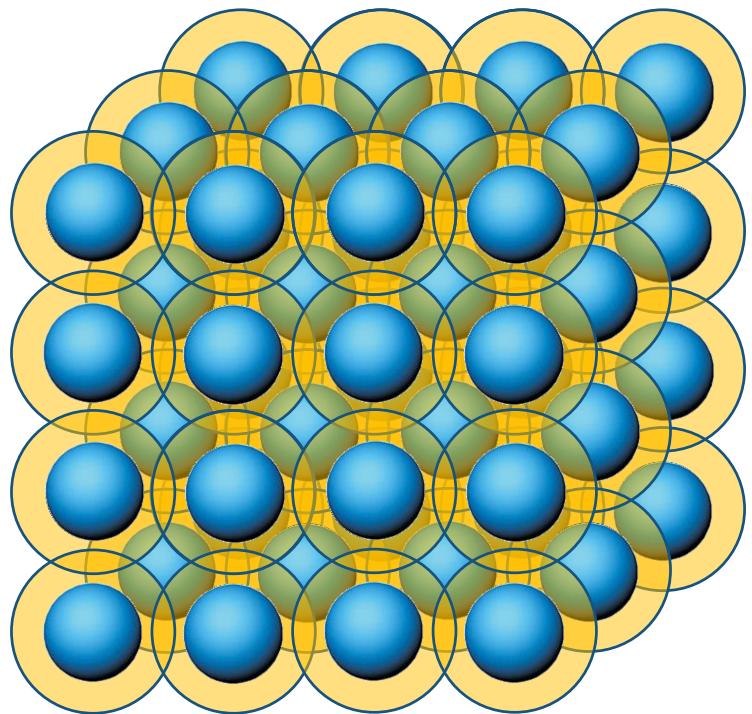


Рисунок 11 – ПК-решетка фуллерита при $T < 260$ К

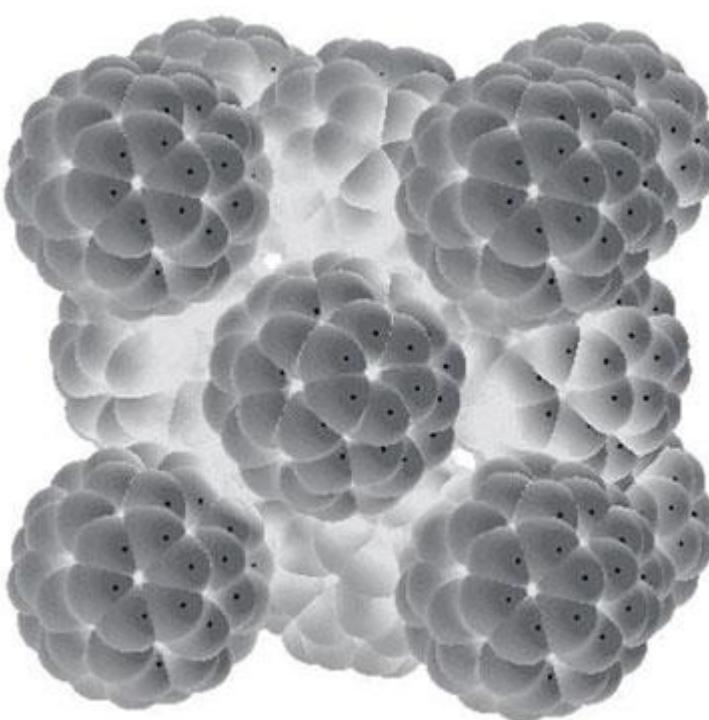
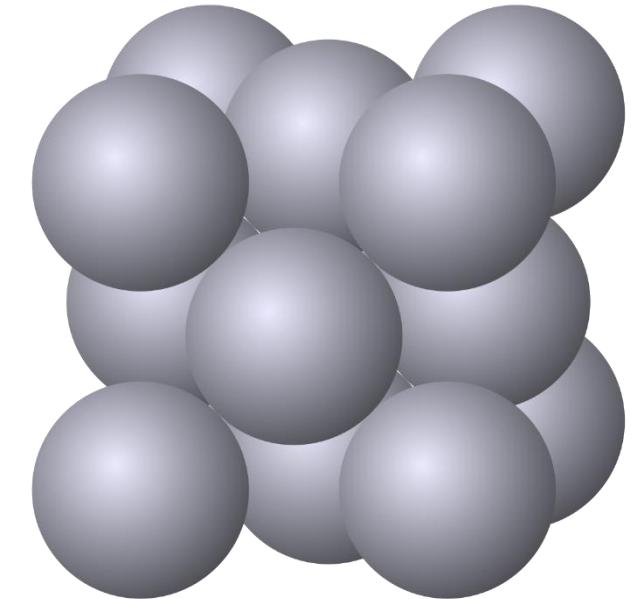


Рисунок 12 – ГЦК-решетка фуллерита при $T > 260$ К



Метод свободных площадей прохождения молекул

Вначале для каждой конкретной компоненты разделяемой смеси газов мы находим коэффициенты аппроксимирующего полинома, тем самым фиксируем распределение $r_e = r_e(v)$. Далее можно определить свободную площадь прохождения слоя. Так, при $\frac{h}{2} \leq r_e(v) \leq \frac{\sqrt{2}}{2}h$

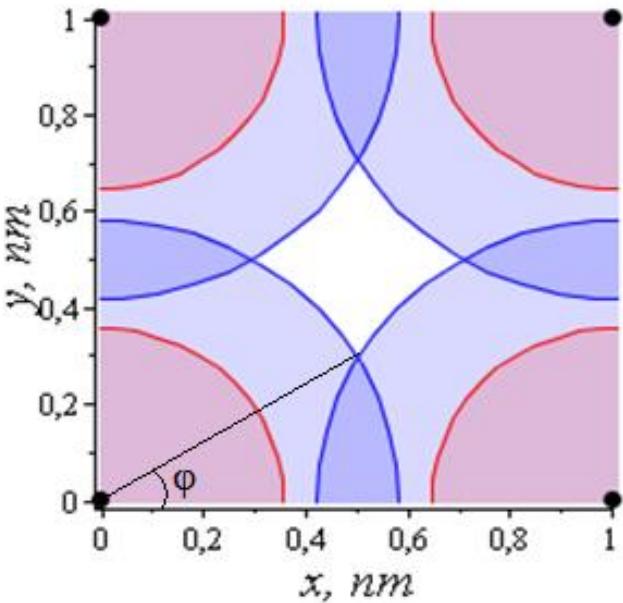


Рисунок 13 – Окно проницаемости для поперечного прохождения ячейки фуллерита

$$S_f(v) = h^2 - \pi r_e^2(v) + 4 \left[\varphi(v) r_e^2(v) - \frac{h}{2} r_e(v) \sin \varphi(v) \right] \quad (18)$$

где h – расстояние между центрами фуллеренов; $r_e(v)$ – эффективный радиус фуллера, рассчитанный как предельная дистанция сближения свободной молекулы с сглаженной фуллереновой частицей.

Проницаемость фуллерита

Тогда относительное количество прошедших между фуллеренами молекул будет определяться через функцию распределения Максвелла:

$$D(h) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} a^{3/2} e^{-\alpha v^2} v^2 \left[\frac{S_f(v)}{h^2} \right] dv \quad (19)$$

где $\alpha = \frac{m}{2kT}$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

С учетом симметричных обменов, реализующихся через боковые грани, молекулы, двигающиеся внутри туннеля, могут выйти из него равновероятно в двух фронтальных направлениях: вперед и назад. Поэтому для двухслойной системы фуллерита

$$D_2 = \frac{D_1}{2} \quad (20)$$

Проницаемость фуллерита

В диффузионном режиме без учета вторичных обменов проницаемость очередного слоя уменьшается в 2 раза по сравнению со значением относительной проницаемости на предыдущем участке, содержащем $(n - 1)$ слой. Без учета квадратичных членов формула такого режима будет иметь вид:

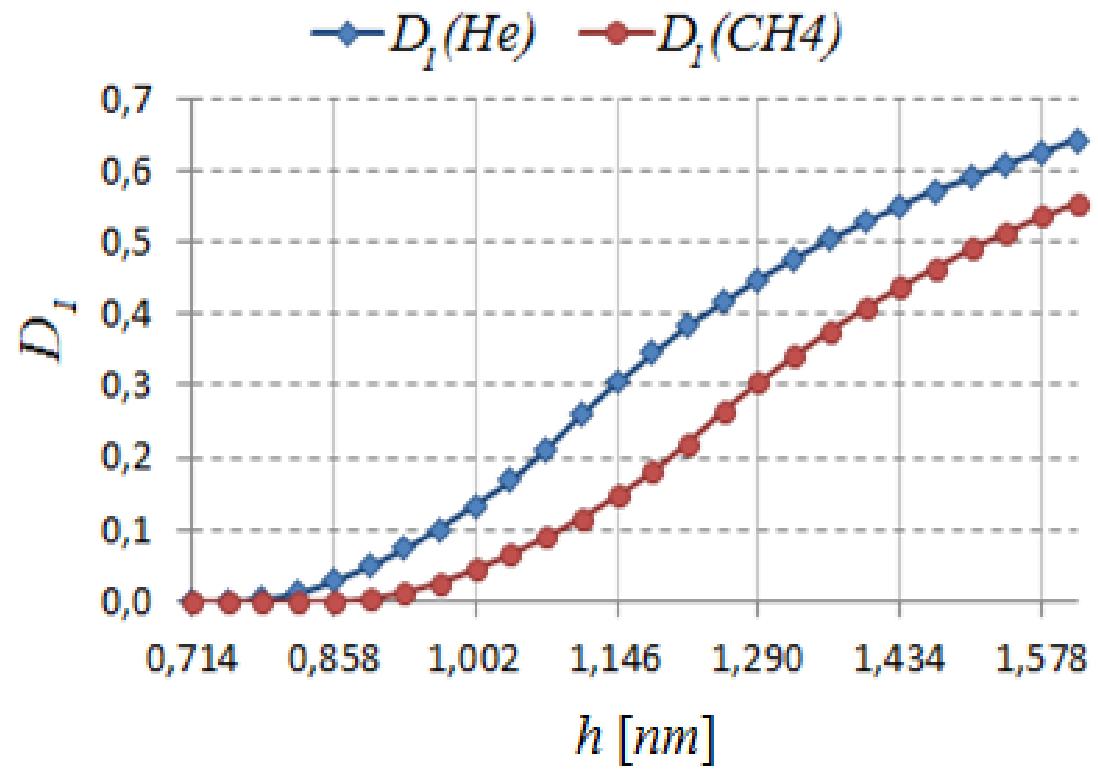
$$D_n = \frac{D_1}{2^{(n-1)}} \quad (21)$$

В реальности в диффузионном режиме значение относительной проницаемости лишь немного выше указанной величины.

Поскольку селективность не зависит от числа слоев, ее можно определить по первому слою:

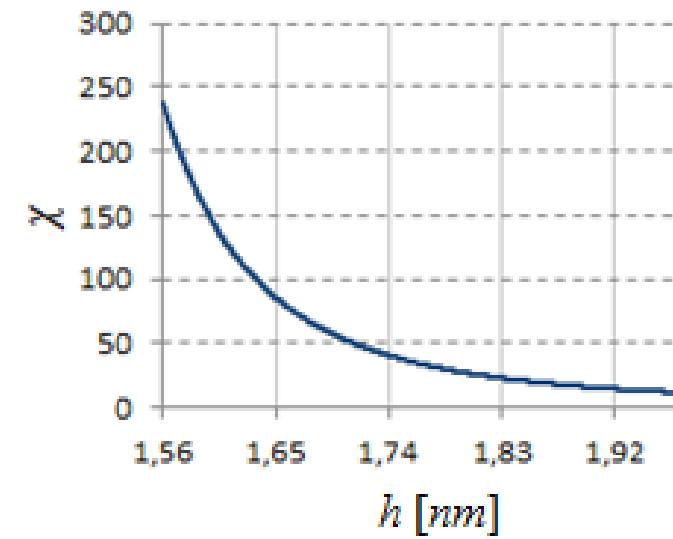
$$\chi = \frac{D_1(\text{He})}{D_1(\text{CH}_4)} \quad (22)$$

Проницаемость фуллерита, континуальная модель



Однослочная однопараметрическая укладка

Рисунок 14 – Коэффициенты прохождения гелия и метана в зависимости от расстояния между центрами фуллеренов.



Однослочная однопараметрическая укладка

Рисунок 15 – Степень разделения метан-гелиевой смеси $\chi = D(He)/D(CH_4)$.

В обычном состоянии низкотемпературный фуллерит обеспечивает разделение метан-гелиевой смеси со степенью $\chi = 6,5$ единиц.

Дискретная модель взаимодействия молекулы с фуллеритом

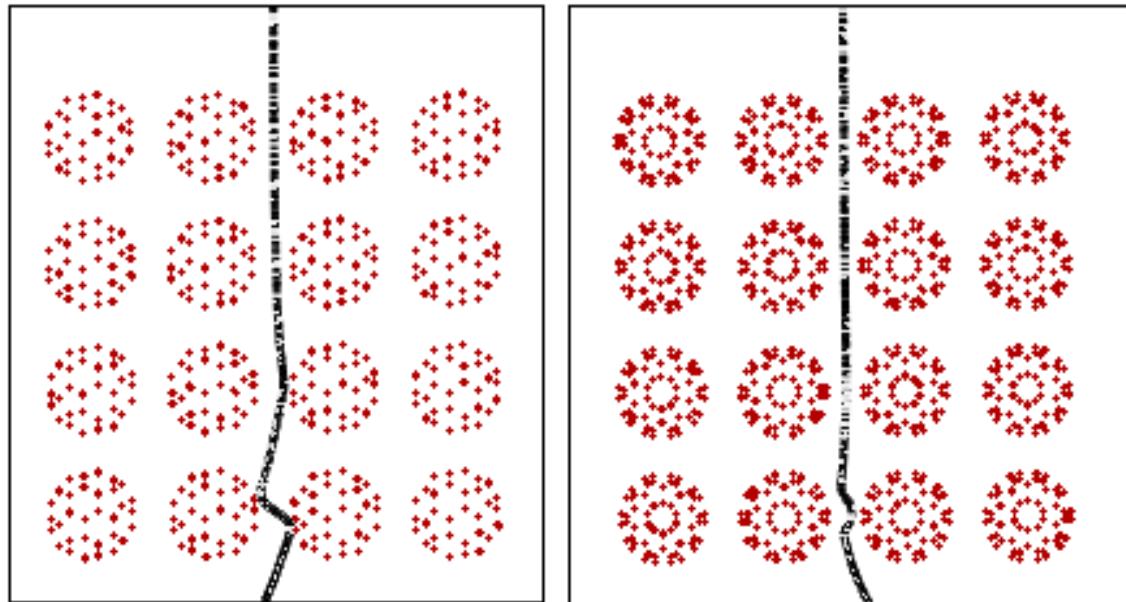


Рисунок 16 – Дискретная модель низкотемпературного фуллерита

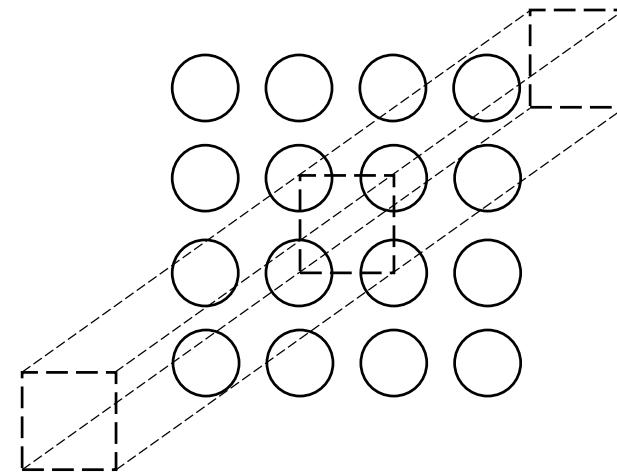


Рисунок 17 – Туннель, паркетирующий все пространство внутри и около фуллерита

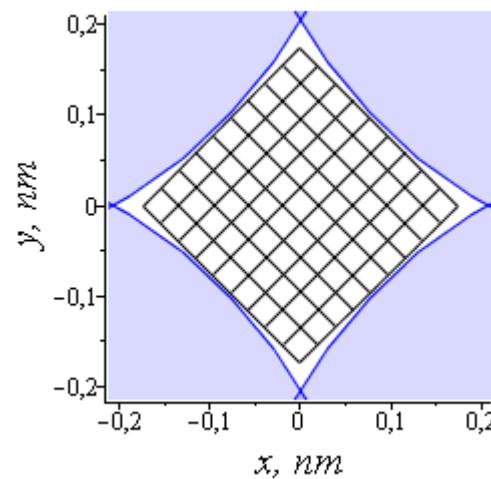


Рисунок 18 – Равномерная сетка в окне проницаемости

Проницаемость фуллерита, дискретная модель

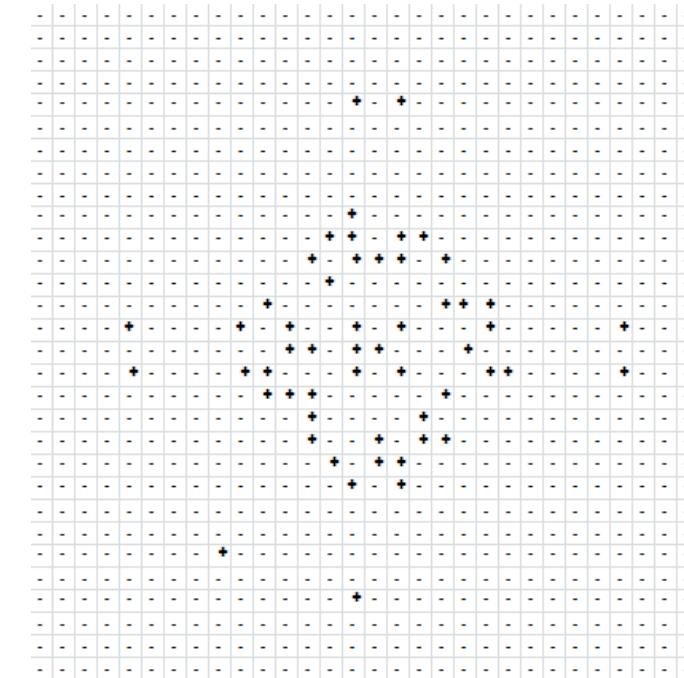
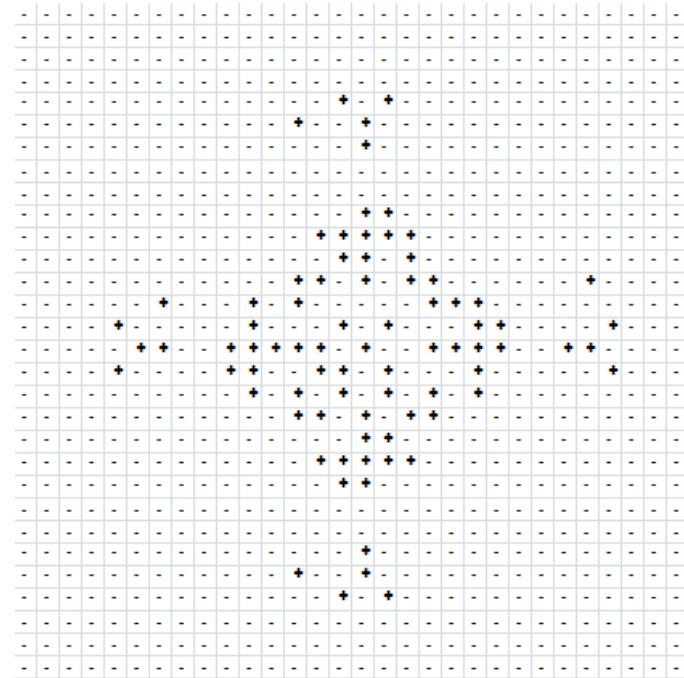
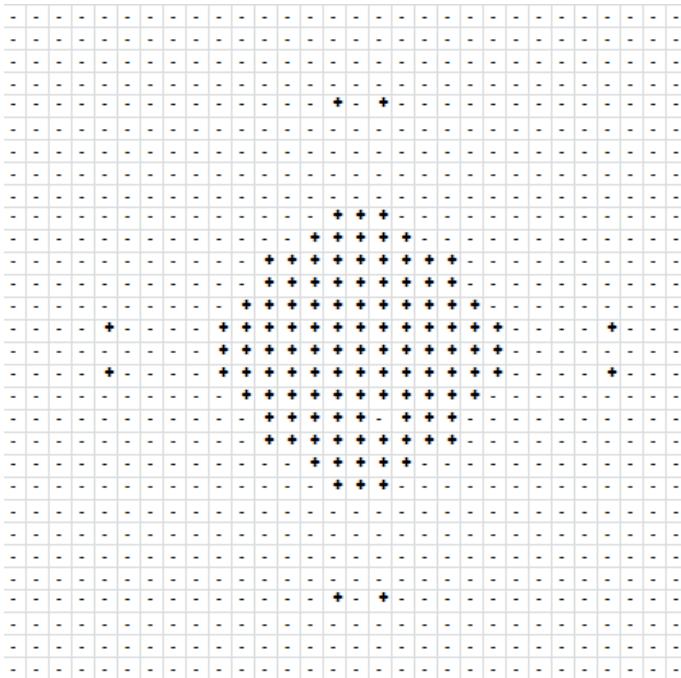
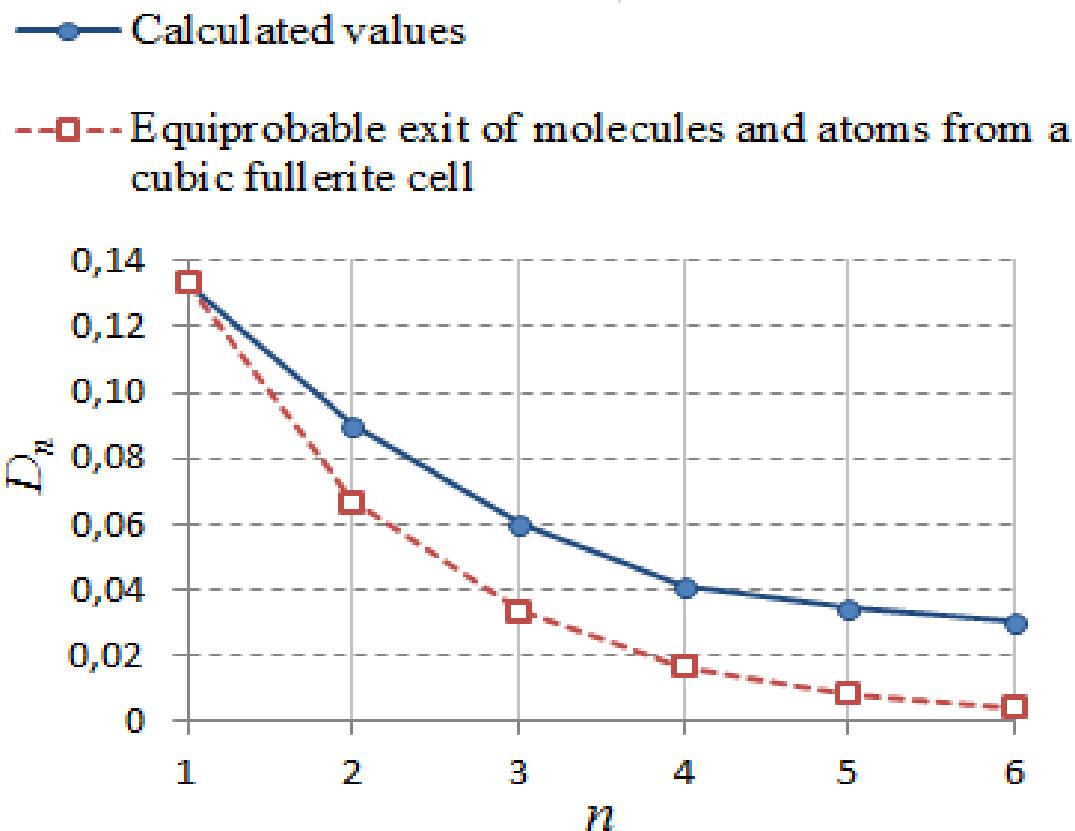


Рисунок 19 – Начальные позиции атомов гелия, прошедших через структуру фуллерита, имеющую (слева направо) один, два или три слоя

Проницаемость фуллерита, дискретная модель

Анализ процессов молекулярного переноса в рассматриваемом материале, имеющем кубическую ячейку кристалла с ребром в один нанометр, показывает нарушение принципа о равновероятном выходе молекул в одном из шести направлений λ -куба. Как видно из рисунка 20, основное направление мембранных транспорта всегда имеет преимущество по сравнению с равновероятным выходом молекул.



Здесь n – количество слоев, сплошная линия – расчетный режим, пунктир – теоретическая оценка проницаемости, проведенная по формуле (29).

Рисунок 20 – Величина относительной проницаемости многослойной системы фуллерита

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

Рассмотрена структура из 32 фуллеренов C_{36} (D2d-изомер).

Расчет методом Рунге-Кутты, число шагов по времени $n = 10000$, шаг $h = 10^{-6}$ нс.

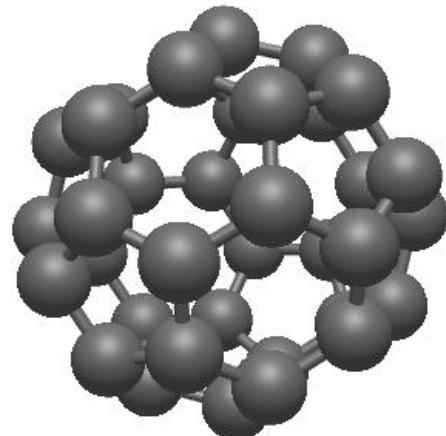


Рисунок 21 – Изомер (D2d) C_{36}

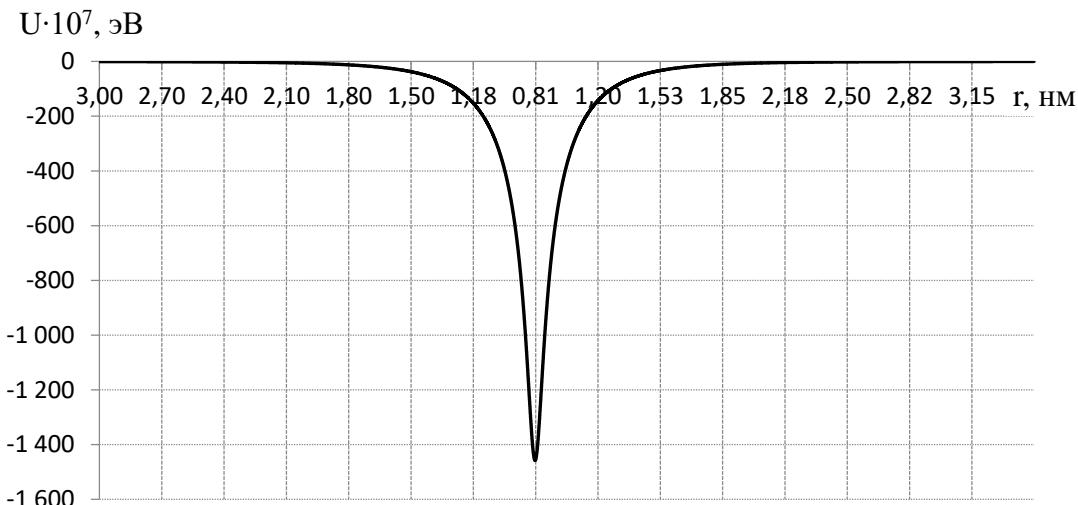


Рисунок 22 – Потенциальная энергия взаимодействия 2 фуллеренов C_{36} в зависимости от расстояния между их центрами масс.
Минимум $-1,46 \cdot 10^{-4}$ эВ достигается при $r = 0.8113$ нм

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

Для описания вращательного движения фуллеренов удобно применить **подход Эйлера**, известный в классической механике как способ, определяющий вращение объектов вокруг их собственного центра масс.

Справедлива **теорема о моменте количества движения** относительно движения около их центров масс:

$$\frac{d\mathbf{K}}{dt} = \mathbf{M} \quad (23)$$

Здесь \mathbf{M} – момент сил, обеспечивающих перекрёстное атом – атомное воздействие фуллеренов:

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^K \mathbf{r}_i \times \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} \right) \quad (24)$$

где \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го атома углерода выбранного фуллерена относительно его центра масс.

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

В круглых скобках соотношения (24) стоят **равнодействующие межатомных сил**, приложенных в i -ой и j -ой точках выбранного фуллерена и фуллеренов окружения соответственно, которые определяются следующим образом:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\text{grad}U(r_{ij}). \quad (25)$$

Здесь $U(r_{ij})$ – потенциал перекрестных атом-атомных взаимодействий, который мы для определенности выбрали в форме Леннарда-Джонса.

Проекции главного момента сил, действующих со стороны окружения на вращающийся фуллерен, будут складываться из проекций моментов сил, действующих на каждый атом вращающейся молекулы:

Здесь \mathbf{M}_i – момент равнодействующей всех сил действующих на i -ый атом молекулы, взятый относительно центра масс; X_i, Y_i, Z_i – проекции равнодействующей всех сил уна оси неподвижной системы координат $Cxyz$;

$$x_{iC} = x_i - x_C, y_{iC} = y_i - y_C, z_{iC} = z_i - z_C$$

$$\begin{aligned} M_x &= \sum_{i=1}^K (y_{iC}Z_i - z_{iC}Y_i) \\ M_y &= \sum_{i=1}^K (z_{iC}X_i - x_{iC}Z_i) \\ M_z &= \sum_{i=1}^K (x_{iC}Y_i - y_{iC}X_i) \end{aligned} \quad (26)$$

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

Однако, для использования динамических уравнений Эйлера, записанных в подвижных осях нам понадобятся проекции моментов взаимодействия фуллеренов на главные центральные оси инерции, жестко связанные с перемещающейся молекулой, т.е. на оси $C_1\xi\eta\zeta$. Здесь C_1 – центр масс перемещающейся молекулы. Эти проекции можно найти с помощью матрицы поворота A .

При этом компоненты матрицы A имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \cos \psi \cos \varphi - \sin \psi \sin \varphi \cos \theta, & a_{21} &= -\cos \psi \sin \varphi - \sin \psi \cos \varphi \cos \theta, \\ a_{12} &= \sin \psi \cos \varphi + \cos \psi \sin \varphi \cos \theta, & a_{22} &= -\sin \psi \sin \varphi + \cos \psi \cos \varphi \cos \theta, \\ a_{13} &= \sin \varphi \sin \theta, & a_{23} &= \cos \varphi \sin \theta, \\ a_{31} &= \sin \psi \sin \theta, & & \\ a_{32} &= -\cos \psi \sin \theta, & & \\ a_{33} &= \cos \theta. & & \end{aligned} \tag{27}$$

Здесь ϕ, ψ, θ – углы Эйлера. Тогда $M_1 = M A$.

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

В результате динамические уравнения Эйлера в подвижной системе координат можно в виде:

$$\begin{aligned}\frac{dK_\xi}{dt} + qK_\zeta - rK_\eta &= M_\xi, \\ \frac{dK_\eta}{dt} + rK_\xi - pK_\zeta &= M_\eta, \\ \frac{dK_\zeta}{dt} + pK_\eta - qK_\xi &= M_\zeta.\end{aligned}\tag{28}$$

Компоненты кинетического момента связаны с компонентами вектора мгновенной угловой скорости следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}K_\xi &= A'p - Fq - Er, \\ K_\eta &= -Fp + B'q - Dr, \\ K_\zeta &= -Ep - Dq + C'r.\end{aligned}\tag{29}$$

Здесь p, q, r – проекции угловой скорости на оси подвижной системы отсчета.

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

A', B', C', D, E, F - компоненты тензора инерции находятся по формулам:

m – масса атома углерода,
 S – количество таких атомов в димере.

$$\begin{aligned} A' &= m \sum_{i=1}^K (\eta_i^2 + \zeta_i^2), & D &= m \sum_{i=1}^K \eta_i \zeta_i, \\ B' &= m \sum_{i=1}^K (\xi_i^2 + \zeta_i^2), & E &= m \sum_{i=1}^K \xi_i \zeta_i, \\ C' &= m \sum_{i=1}^K (\xi_i^2 + \eta_i^2), & F &= m \sum_{i=1}^K \xi_i \eta_i. \end{aligned} \tag{30}$$

Однако из-за того, что при подсчете силовых моментов, действующих на выбранный фуллерен, нам необходимо знать координаты силовых центров (атомов углерода), эта система является не замкнутой. Для ее замыкания необходимо использовать кинематические соотношения Эйлера:

$$\begin{aligned} p &= \dot{\psi} \sin \theta \sin \phi + \dot{\theta} \cos \phi, \\ q &= \dot{\psi} \sin \theta \cos \phi - \dot{\theta} \sin \phi, \\ r &= \dot{\psi} \cos \theta + \dot{\phi}. \end{aligned} \tag{31}$$

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

Уравнения вращательного движения представлены в *подвижном базисе* $C_1\xi\eta\zeta$. Однако при подсчете моментов силовых воздействий на фуллерен необходимо знать *расстояния между силовыми центрами*. Эти расстояния могут быть определены лишь в *абсолютном базисе* C_{xyz} . Обратный переход от одного базиса к другому осуществляется с помощью *обратной матрицы поворота* B .

$$\begin{aligned} b_{11} &= \cos \psi \cos \varphi - \sin \psi \sin \varphi \cos \theta, & b_{21} &= \sin \psi \cos \varphi + \cos \psi \sin \varphi \cos \theta, \\ b_{12} &= -\cos \psi \sin \varphi - \sin \psi \cos \varphi \cos \theta, & b_{22} &= -\sin \psi \sin \varphi + \cos \psi \cos \varphi \cos \theta, \\ b_{13} &= \sin \psi \sin \theta, & b_{23} &= -\cos \psi \sin \theta, \\ && b_{31} &= \sin \varphi \sin \theta, \\ && b_{32} &= \cos \varphi \sin \theta, \\ && b_{33} &= \cos \theta. \end{aligned} \tag{32}$$

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

Запишем также векторное [уравнение движения центра масс выбранного фуллерена](#). Он движется как материальная точка, имеющая массу $S m_c$ под действием силы равной сумме всех перекрестных атом-атомных воздействий в рассматриваемой системе:

$$K m_c \frac{d\mathbf{v}}{dt} = - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^K \text{grad}U(r_{ij}). \quad (33)$$

Здесь m_c – масса атома углерода, r_{ij} – расстояние между i -ым атомом рассматриваемого фуллерена и j -ым атомом окружения, \mathbf{v} – скорость центра масс.

В правую часть (33) не входит градиент от связеориентированного потенциала, поскольку внутренние силы не оказывают влияния на движение центра масс.

При численной реализации необходимо дополнить (33) [кинематическим соотношением](#):

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v} \quad (34)$$

Определение проницаемости кристалла фуллерита с учетом вращения узлов

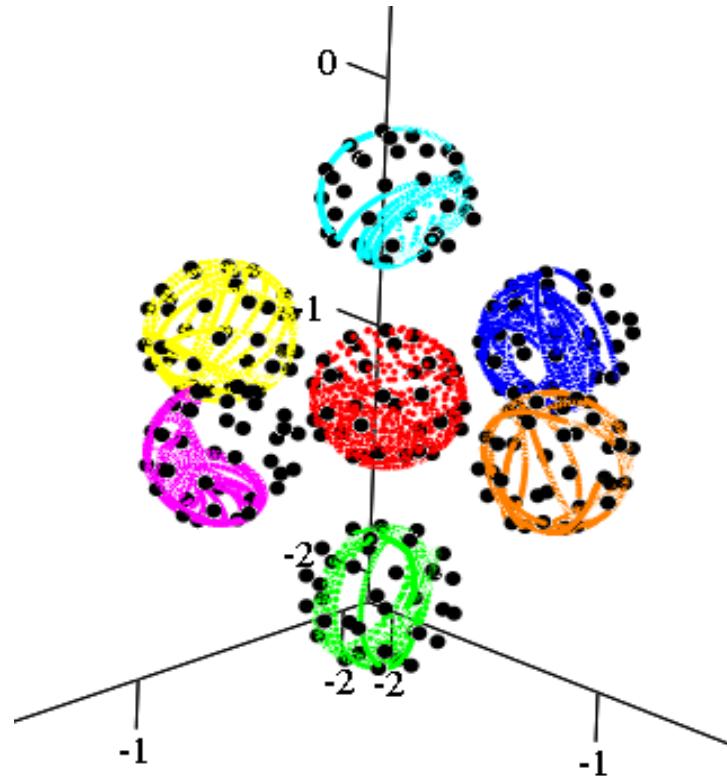


Рисунок 23 - Цветными линиями показаны траектории выбранных атомов углерода на каждом из фуллеренов, черные точки – начальное положение всех атомов углерода в рассматриваемой ячейке из 7 фуллеренов $C_{36}(D2d)$

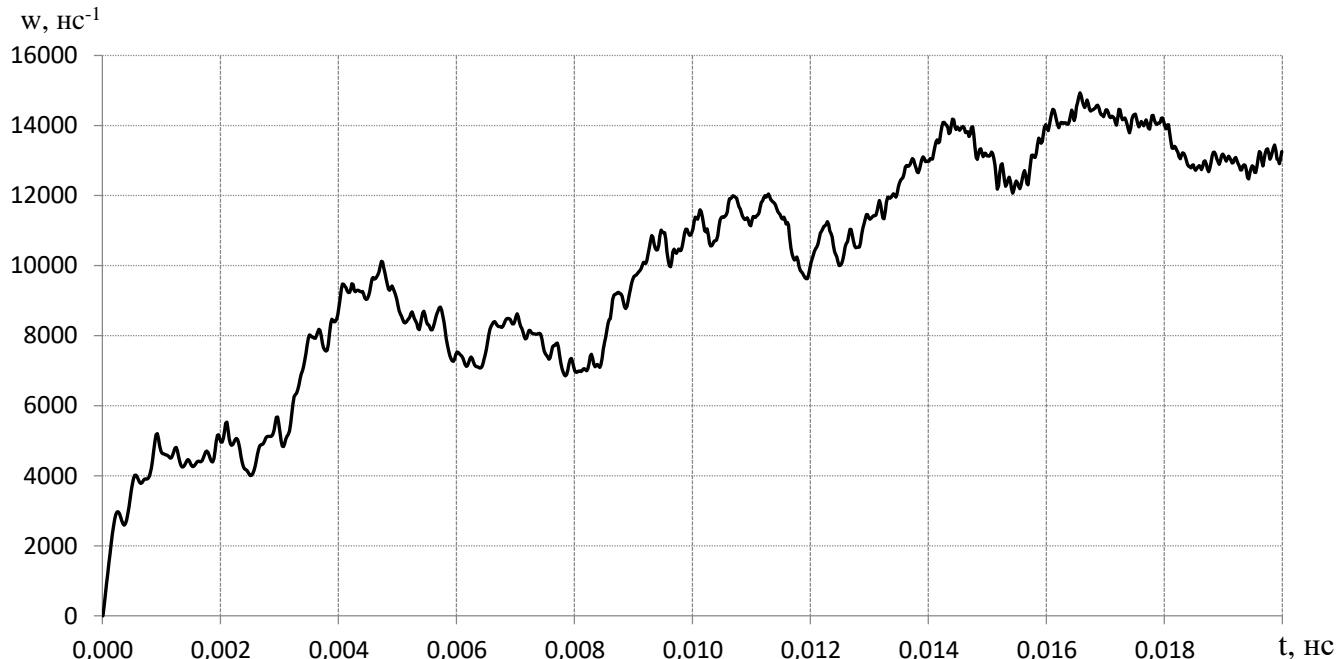
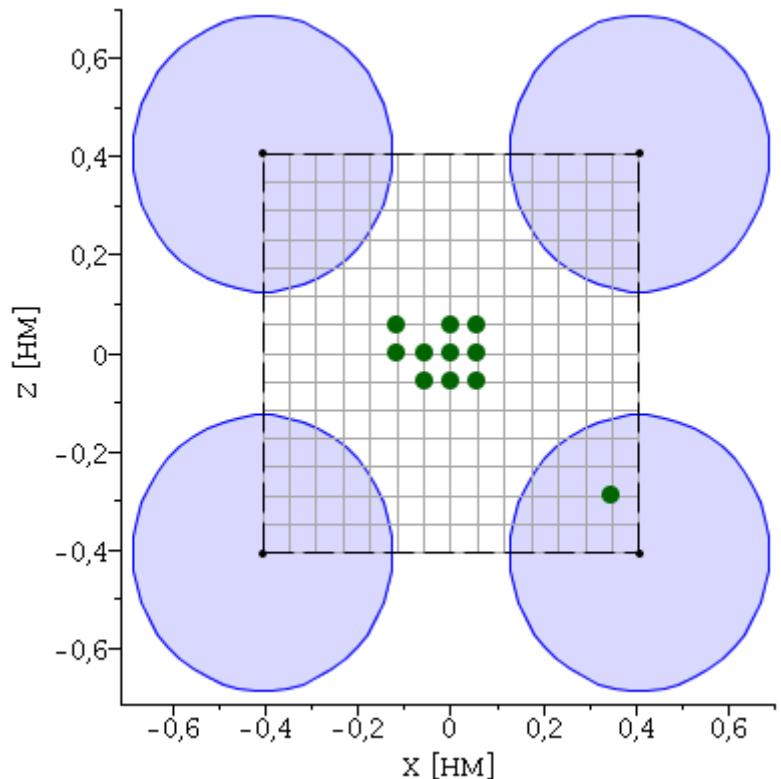


Рисунок 24 – Модуль вектора угловой скорости центрального фуллерена в рассматриваемой ячейке из 7 фуллеренов $C_{36}(D2d)$

Проницаемость фуллерита C_{36}



Синими дисками схематично отмечены фуллерены, черная пунктирная линия – граница туннеля, в узлах сетки располагались начальные позиции 225 атомов гелия, зелеными точками отмечены позиции 11 прошедших структуру атомов гелия.

Проницаемость 2 слоев фуллерита составила 4,89%. Для молекул метана структура оказалась непроницаема.

Рисунок 25 – Элементарная ячейка с прошедшими атомами гелия

Проницаемость фуллерита C_{36}

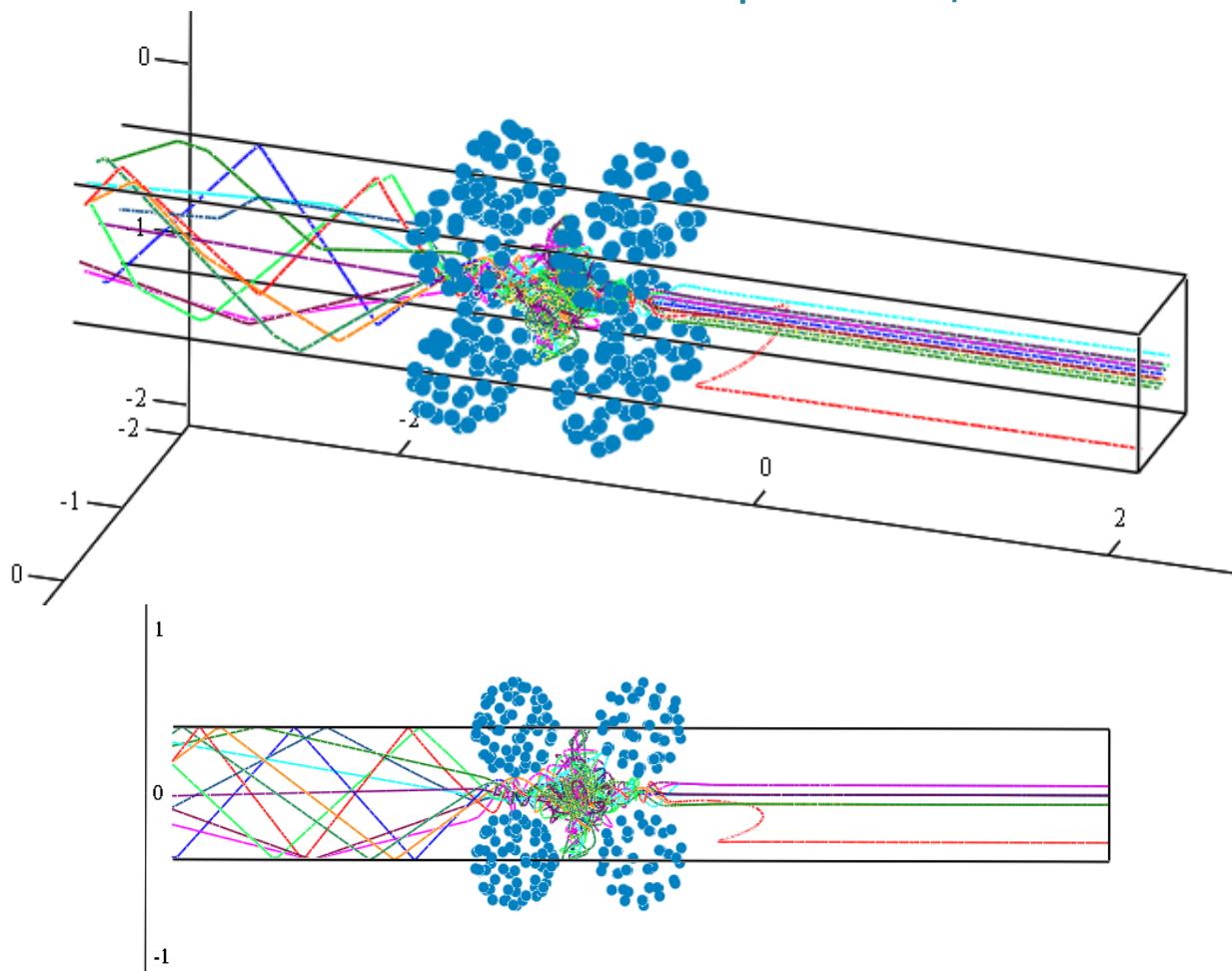


Рисунок 26 – Траектории всех прошедших структуру атомов гелия

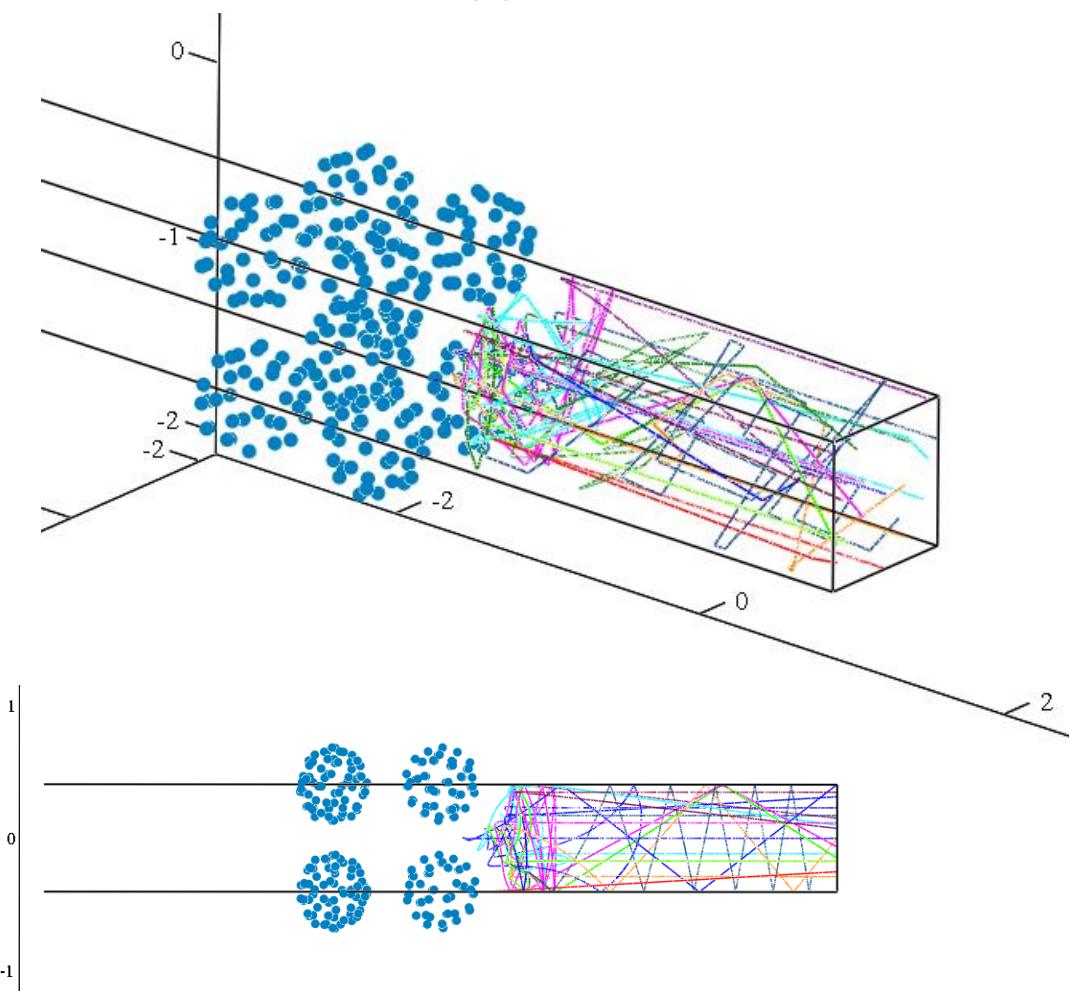


Рисунок 27 – Траектории пробных молекул метана

Динамика фуллеренов в углеродной нанокамере

Определение характера движения углеродного фуллерена C_{60} и C_{100} в цилиндрическом наноконтейнере.

Контейнер состоит из короткой закрытой нанотрубки диаметром 3.2 нм и 3.68 нм соответственно.

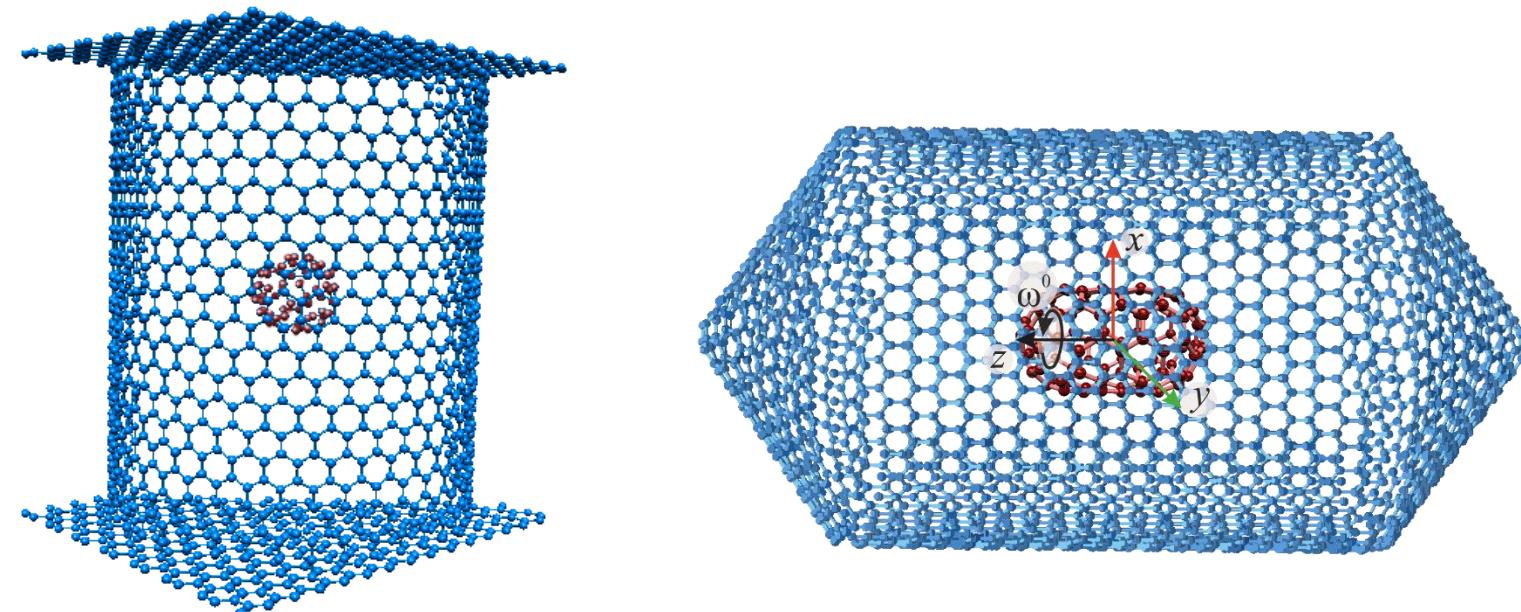


Рисунок 28 – Углеродная камера с фуллереном C_{60} слева, C_{100} справа

Траекторный подход

Уравнения теоремы об изменении момента количества движения, взятые в абсолютном базисе:

$$\begin{aligned}\frac{dK_x}{dt} &= \sum_{k=1}^K \left((y_k - y_c) Z_k - (z_k - z_c) Y_k \right) = L_x, \\ \frac{dK_y}{dt} &= \sum_{k=1}^K \left((z_k - z_c) X_k - (x_k - x_c) Z_k \right) = L_y, \\ \frac{dK_z}{dt} &= \sum_{k=1}^K \left((x_k - x_c) Y_k - (y_k - y_c) X_k \right) = L_z.\end{aligned}\tag{35}$$

x_c, y_c, z_c – координаты центра масс фуллерена, K – количество атомов в молекуле, K_x, K_y, K_z – проекции кинетического момента.

Траекторный подход

Уравнения (35) рассматриваются как уравнения для определения проекций угловой скорости молекулярной конструкции на оси абсолютного базиса: $\omega_x, \omega_y, \omega_z$.

Для этих компонент скоростей нужны **начальные условия**:

Результирующие проекции сил определяются следующими суммами:

$$X_k = -\sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial x} U(\rho_{jk}), Y_k = -\sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial y} U(\rho_{jk}), Z_k = -\sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial z} U(\rho_{jk}), \quad (36)$$

где N – число атомов окружения.

Траекторный подход

Проекции момента количества движения:

$$\begin{aligned} K_x &= A\omega_x + F\omega_y + E\omega_z, \\ K_y &= F\omega_x + B\omega_y + D\omega_z, \\ K_z &= E\omega_x + D\omega_y + C\omega_z. \end{aligned} \tag{37}$$

При этом **компоненты тензора инерции** определяются следующими формулами:

$$\begin{aligned} A &= m \sum \left((y_i - y_c)^2 + (z_i - z_c)^2 \right), \quad B = m \sum \left((z_i - z_c)^2 + (x_i - x_c)^2 \right), \\ C &= m \sum \left((x_i - x_c)^2 + (y_i - y_c)^2 \right), \quad D = -m \sum (y_i - y_c)(z_i - z_c)_i, \\ E &= -m \sum (z_i - z_c)(x_i - x_c), \quad F = -m \sum (x_i - x_c)(y_i - y_c). \end{aligned} \tag{38}$$

Траекторный подход

Атомы, составляющие фуллерен, участвуют в сложном движении, а именно вместе с центром масс фуллерена и в поворотах вокруг него.

Координаты атомов углерода в молекуле фуллерена определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{dx_i}{dt} &= u_c + \omega_y(z_i - z_c) - \omega_z(y_i - y_c), \\ \frac{dy_i}{dt} &= v_c + \omega_z(x_i - x_c) - \omega_x(z_i - z_c), \\ \frac{dz_i}{dt} &= w_c + \omega_x(y_i - y_c) - \omega_y(x_i - x_c).\end{aligned}\tag{39}$$

$$t = 0, \quad x_i = x_i^0, \quad y_i = y_i^0, \quad z_i = z_i^0 \quad (i = \overline{1, K}).\tag{40}$$

Траекторный подход

Координаты и скорости перемещающегося центра масс молекулы подчиняются следующим дифференциальным уравнениям:

$$\frac{dx_c}{dt} = u_c, \frac{dy_c}{dt} = v_c, \frac{dz_c}{dt} = w_c, \quad (41)$$

$$\frac{du_c}{dt} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^K X_k = U_c, \quad \frac{dv_c}{dt} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^K Y_k = V_c, \quad \frac{dw_c}{dt} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^K Z_k = W_c. \quad (42)$$

$$t = 0, \quad x_c = x_c^0, \quad y_c = y_c^0, \quad z_c = z_c^0, \quad (43)$$
$$u_c = u_c^0, \quad v_c = v_c^0, \quad w_c = w_c^0.$$

Траекторный подход

На протяжении всего расчета можно контролировать **выполнение баланса энергии**:

$$H = \frac{J\omega^2}{2} + \frac{Mv^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K U(\rho_{ik}) = \text{const},$$
$$J = A\alpha^2 + B\beta^2 + C\gamma^2 + 2D\beta\gamma + 2E\gamma\alpha + 2F\alpha\beta, \quad (44)$$

$$\alpha = \frac{\omega_x}{\omega}, \quad \beta = \frac{\omega_y}{\omega}, \quad \gamma = \frac{\omega_z}{\omega}, \quad \omega = \sqrt{\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2}.$$

Здесь J – момент инерции, относительно мгновенной оси вращения; ω – мгновенная величина угловой скорости фуллерена; M – масса фуллерена; v – скорость центра масс фуллерена; ρ_{ik} – расстояния между атомами, принадлежащим различным молекулам.

Траекторный подход

В задаче о вращении тела по инерции можно найти значение угловой скорости тела на произвольно расширенном интервале движения, не контролируя угол нутации. Воспользуемся этим обстоятельством при сравнении результатов расчетов по предложенной вычислительной технологии с аналитическим решением, полученным в рамках классического подхода Эйлера [Е.Д. Томилов, Теоретическая механика, Том 2].

В случае вращения по инерции без влияния внешних сил из динамических уравнений Эйлера можно получить **два интеграла движения:**

$$Ap^2 + Bq^2 + Cr^2 = h, \quad (45)$$

$$A^2 p^2 + B^2 q^2 + C^2 r^2 = K^2. \quad (46)$$

Здесь p, q, r — проекции вектора угловой скорости на главные оси инерции для неподвижной точки.

Траекторный подход

$$p^2 = \alpha^2 r^2, \quad \alpha^2 = \frac{C(B-C)}{A(A-B)}. \quad (47)$$

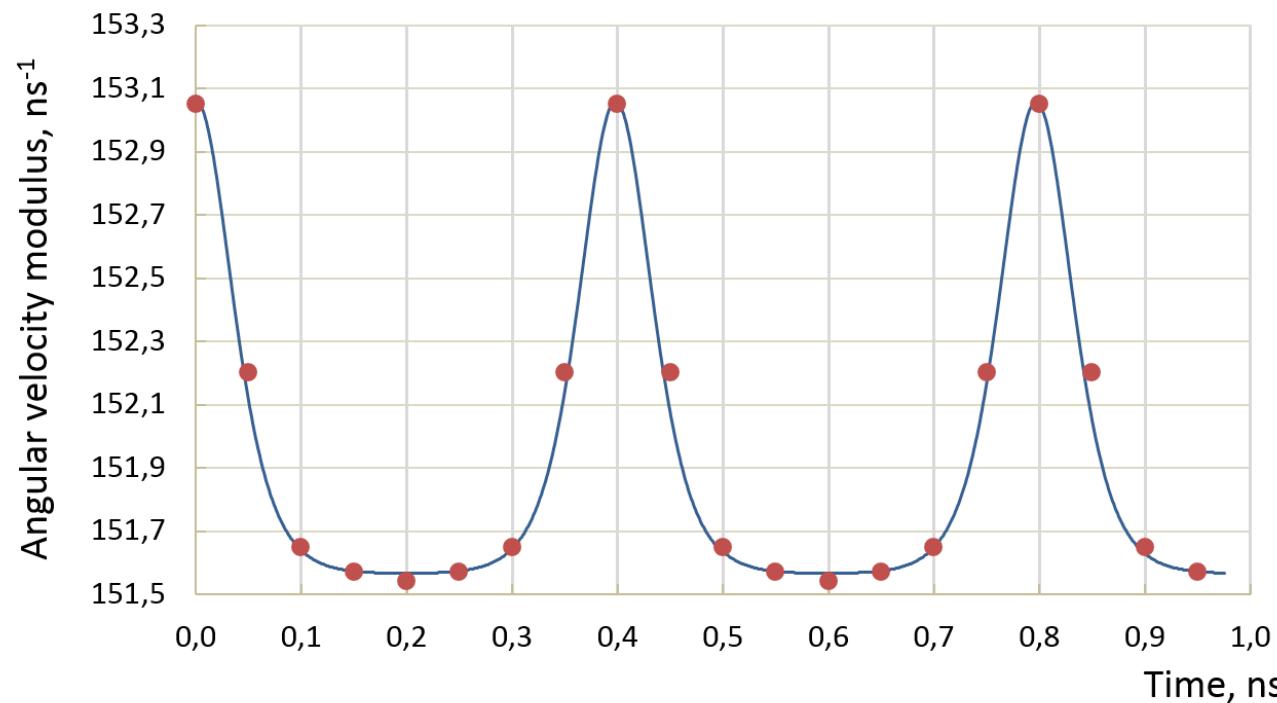
$$q^2 = \frac{h - (A\alpha^2 + C)r^2}{B}. \quad (48)$$

$$r^2 = \kappa^2 \sin u, \quad \kappa^2 = \frac{h}{A\alpha^2 + C}, \quad u = 2\arctg(c_0 e^{\pm \kappa \gamma t}), \quad \text{where} \quad c_0 = \tg \frac{u_0}{2}, \quad u_0 = \arcsin \frac{r_0}{\kappa}. \quad (49)$$

$$\omega = \sqrt{p^2 + q^2 + r^2}. \quad (50)$$

Траекторный подход

Сравнение представленного выше аналитическое решение для ω при $p_0 = 115,8747543$, $q_0 = 0$, $r_0 = 100$ нс-1 с расчетами по формулам (37) в отсутствие наноконтейнера и движении $\text{La}_4@\text{C}_{100}$ по инерции с исходными данными



$$\begin{aligned}t &= 0, \quad x_c = 0, \quad y_c = 0, \quad z_c = 0, \\u_c &= 0, \quad v_c = 0, \quad w_c = 0, \\&\omega_x = 115.8747543, \quad \omega_y = 0, \quad \omega_z = 100, \\x_k &= x_k^0, \quad y_k = y_k^0, \quad z_k = z_k^0 \quad (k = \overline{1, K}).\end{aligned}$$

Рисунок 29 – Модуль вектора угловой скорости:
сплошная линия – аналитическое решение (50),
точки – численное решение

Результаты расчетов для случая C₆₀

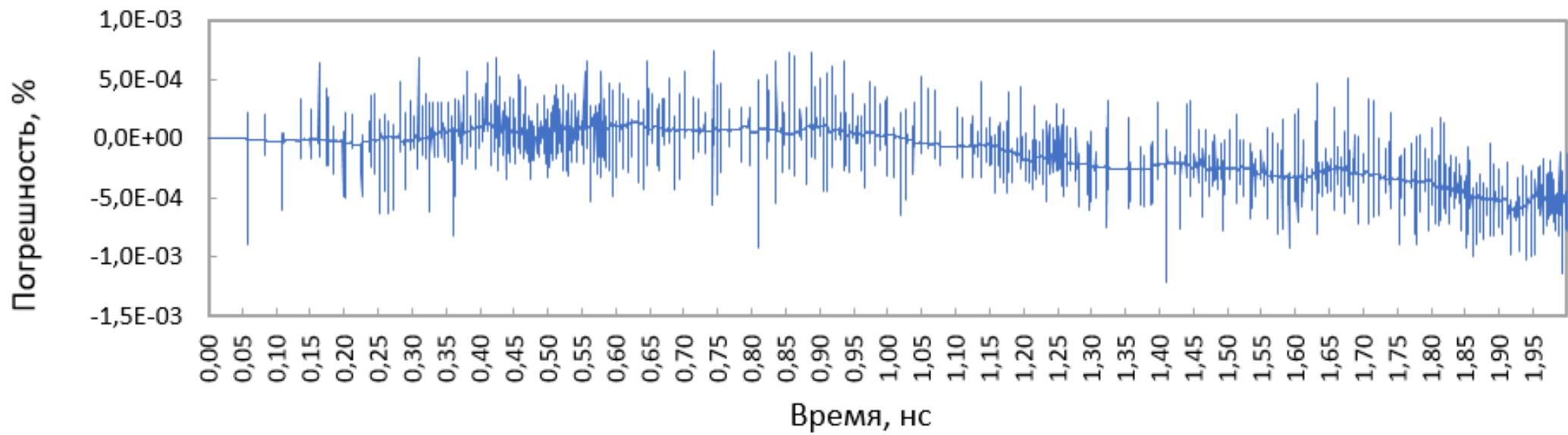


Рисунок 30 – График погрешности вычислений полной механической энергии системы

Результаты расчетов для случая C_{60}

В начальный момент времени фуллерен находится в центре камеры, его центр масс покоится, а вектор угловой скорости имел направление по оси камеры: $\omega_x^0 = 0$, $\omega_y^0 = 0$, $\omega_z^0 = 100 \text{ нс}^{-1}$.

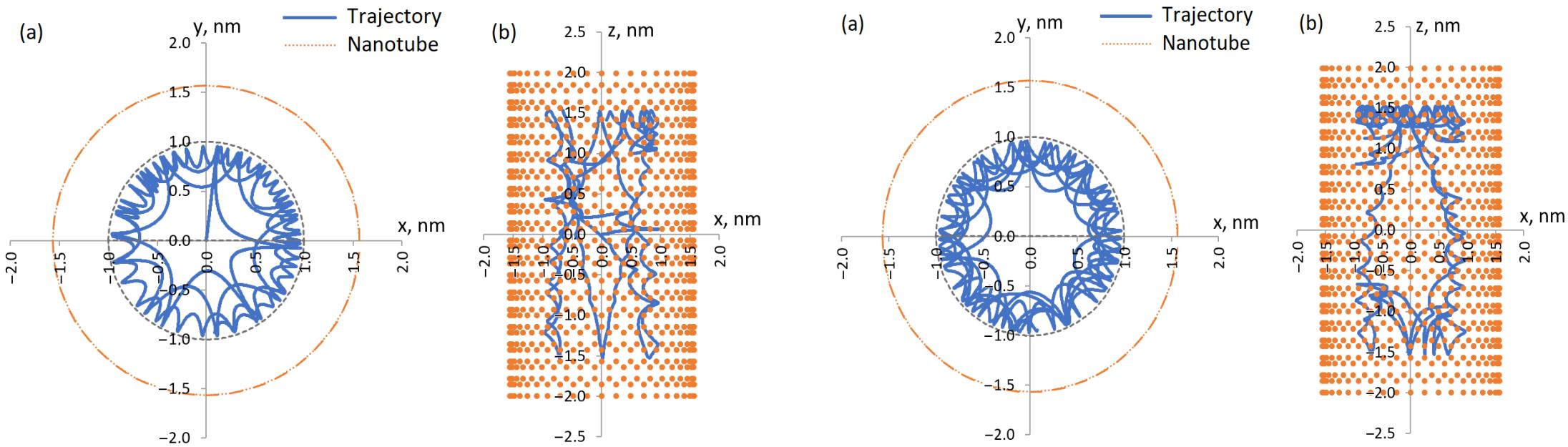


Рисунок 31 – График траектории центра масс фуллерена (время движения до 0,5 нс слева и от 0,5 до 1 нс справа)

Результаты расчетов для случая C₆₀

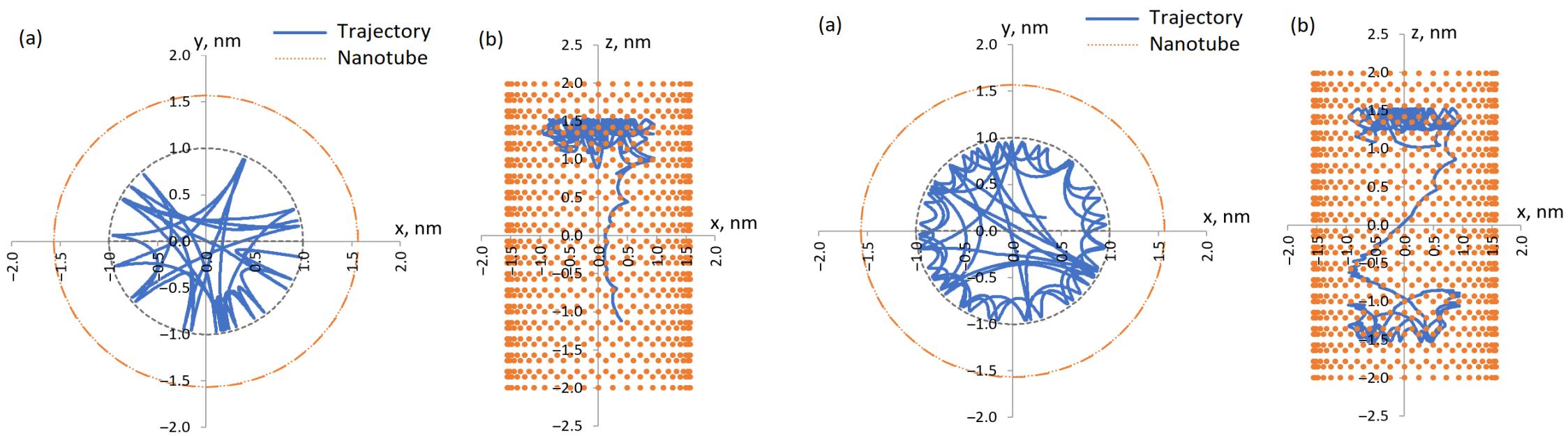


Рисунок 32 – График траектории центра масс фуллерена (время движения от 1 до 1,5 нс слева и от 1,5 до 2 нс справа)

Результаты расчетов для случая C₆₀

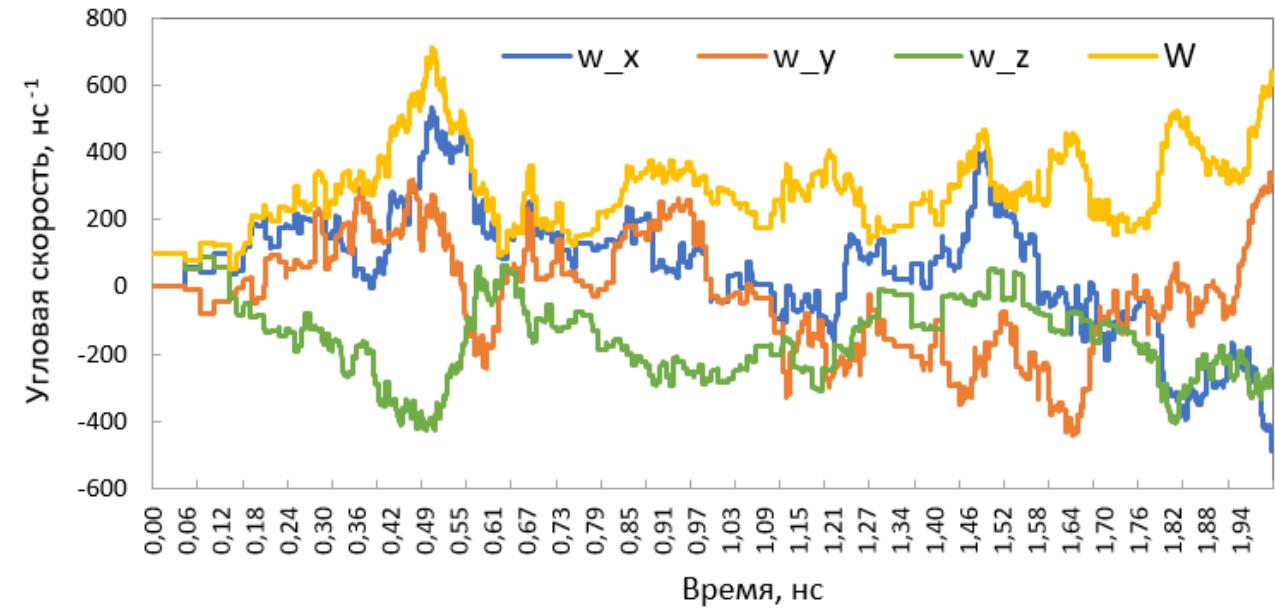
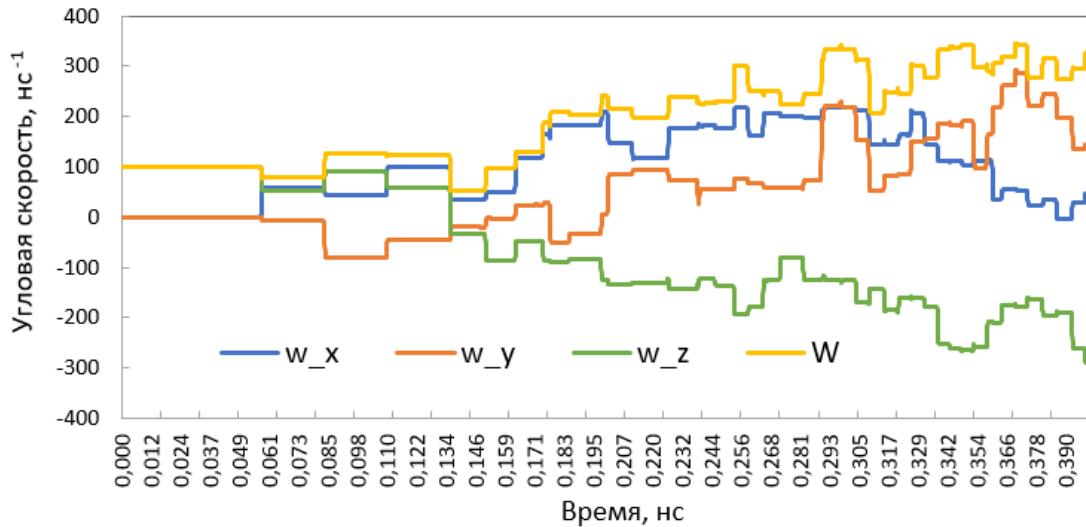


Рисунок 33 – Графики проекций вектора угловой скорости
(начальное значение $w_0=(0,0,100)$) на оси координат

Результаты расчетов для случая С₁₀₀

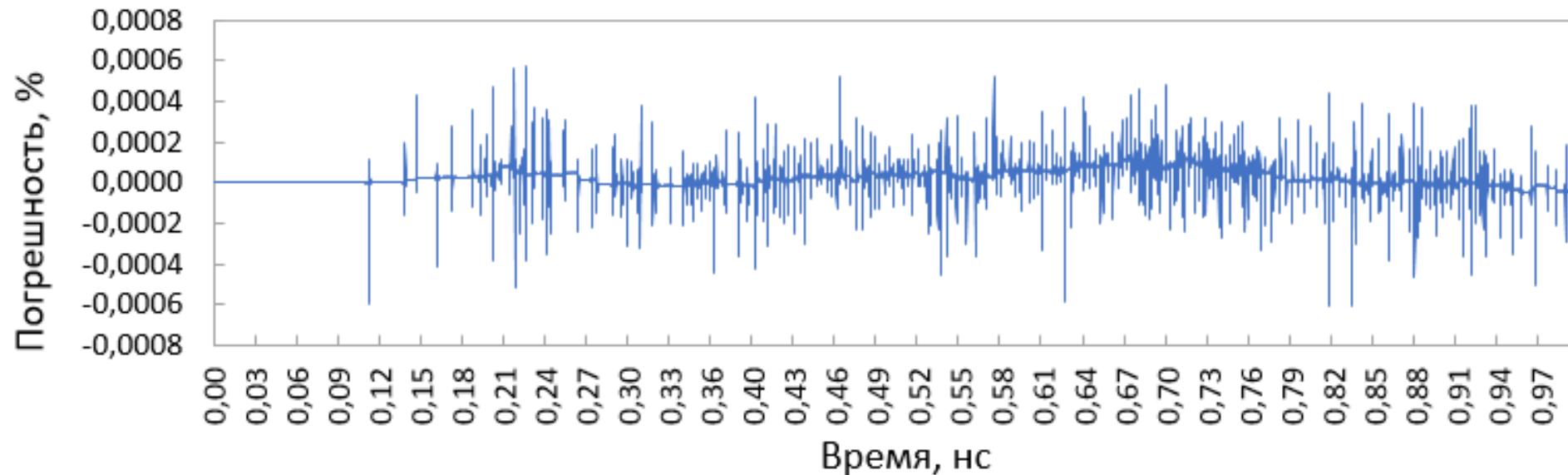


Рисунок 34 – График погрешности вычислений полной механической энергии системы при
 $x_c^0 = 0, y_c^0 = 0, z_c^0 = 0$ нм.

Результаты расчетов для случая C₁₀₀

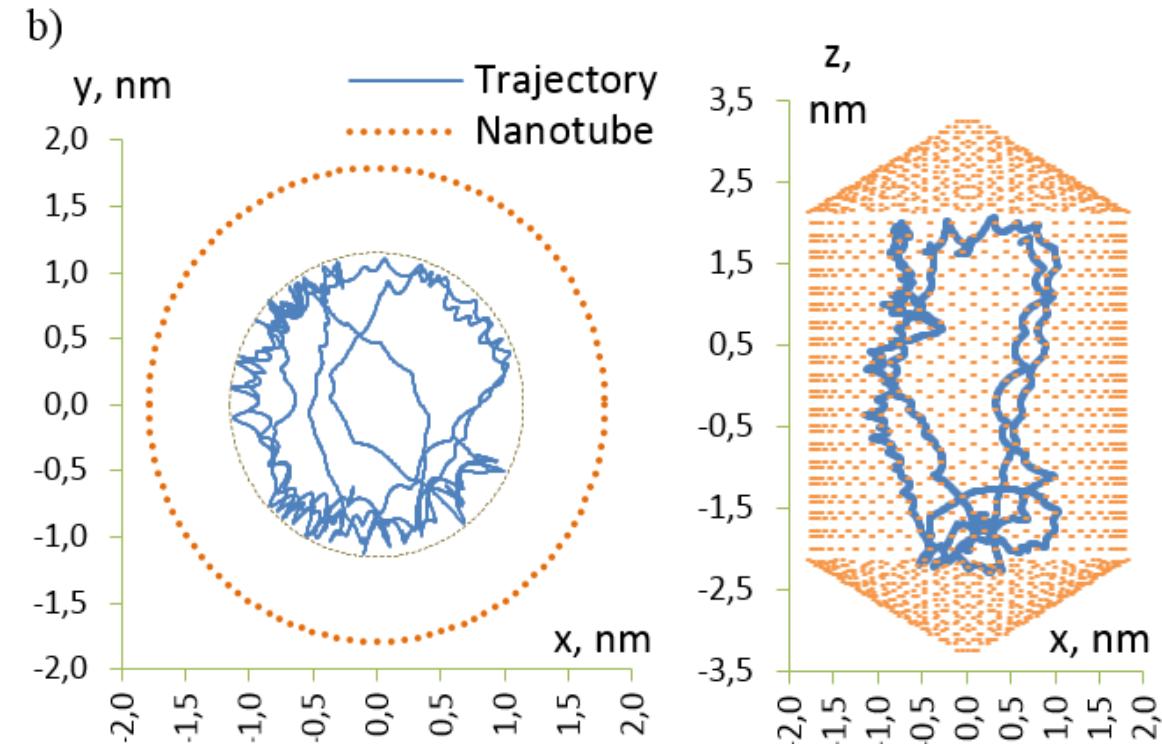
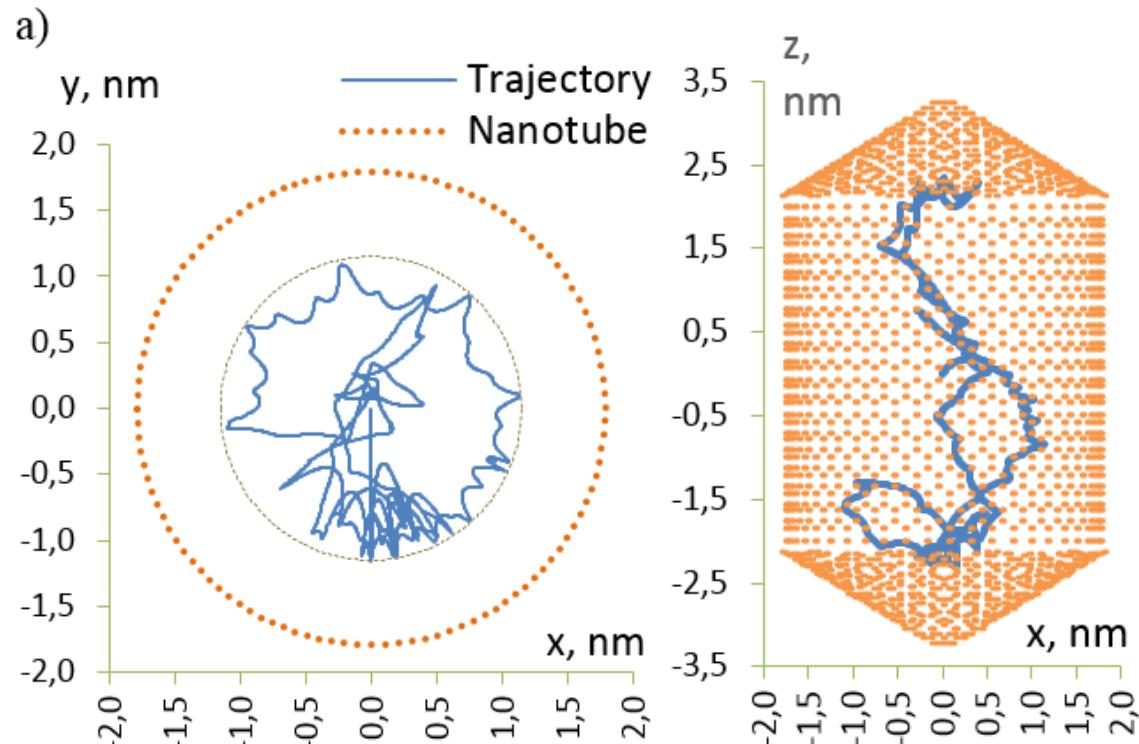


Рисунок 35 – Траектория движения центра масс фуллерена при $x_c^0 = 0, y_c^0 = 0, z_c^0 = 0 \text{ нм}$,
а) время движения до 0,5 нс; б) время движения от 0,5 до 1 нс

Результаты расчетов для случая C_{100}

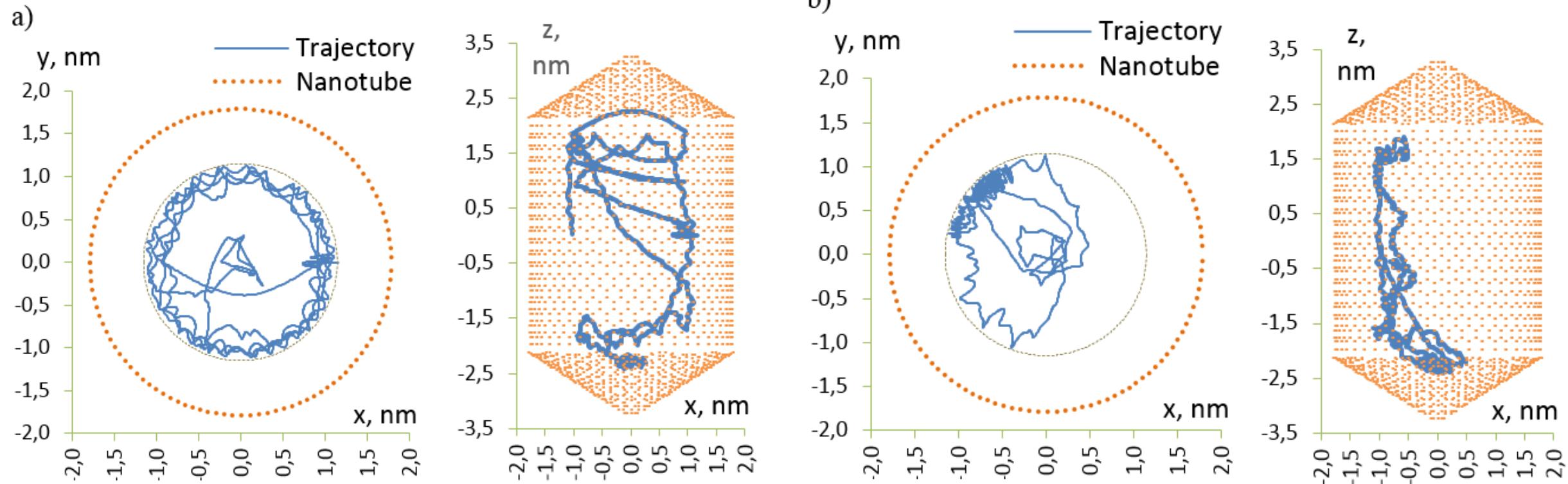
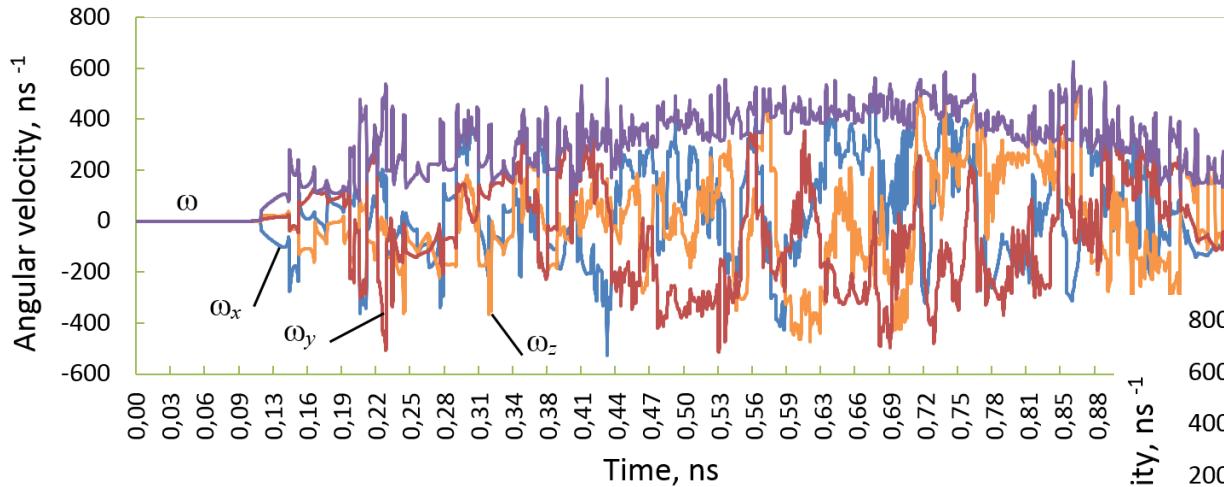


Рисунок 36 – Траектория движения центра масс фуллерена при $x_c^0 = 0.85$, $y_c^0 = 0$, $z_c^0 = 0$ нм.
а) время движения до 0,5 нс; б) время движения от 0,5 до 1 нс

Результаты расчетов для случая C₁₀₀

a) $x_c^0 = 0, y_c^0 = 0, z_c^0 = 0 \text{ нм},$



b) $x_c^0 = 0.85, y_c^0 = 0, z_c^0 = 0 \text{ нм}.$

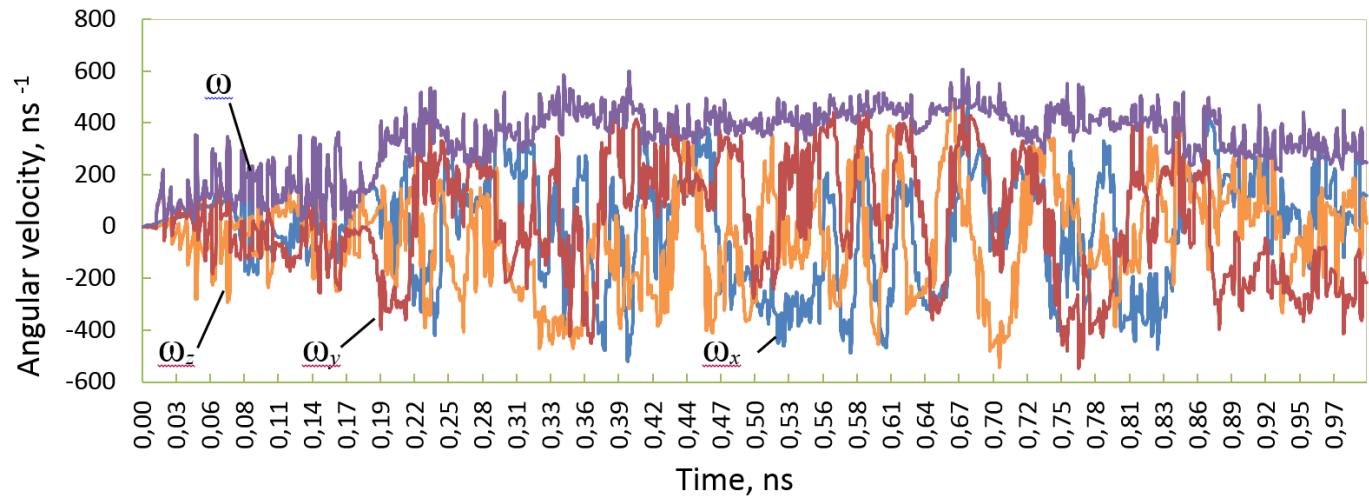


Рисунок 37 – Проекции вектора угловой скорости на оси координат

Волновая проницаемость одноатомных слоев

Стационарная модель

Для определения количества прошедших атомов гелия через построенный барьер будем исходить из стационарного уравнения Шредингера:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + (K^2 - V(x))\Psi = 0 \quad (51)$$

Здесь Ψ – волновая функция, E – кинетическая энергия атома гелия, $U(x)$ – барьерное распределение энергии, m – масса атома гелия; $\hbar = D\sqrt{m\varepsilon}$, D – диаметр атома углерода, ε – глубина потенциальной ямы в парном взаимодействии атома гелия с атомом углерода.

Перепишем уравнение (51) в удобной для дальнейших преобразований форме:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\Psi = 0 \quad (52)$$

где $K^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$, $V(x) = \frac{2m}{\hbar^2}U(x)$

Волновая проницаемость одноатомных слоев

Стационарная модель

На удалении от мембранны (порядка 10 нм и более) как справа так и слева от нее $V(x) = 0$, поэтому в этих зонах уравнение (52) принимает вид:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + K^2\Psi = 0 \quad (53)$$

Учитывая то, что отраженная волна суммируется с падающей, а за мембраной существует только прошедшая волна (как некоторая доля падающей волны) в качестве математических граничных условий для функции $\Psi(x)$ будем писать:

$$\Psi(x) = e^{iKx} + b e^{-iKx}, \quad \Psi(x) = a e^{iKx} \quad (54)$$

Стационарное уравнение Шредингера (52) имеет два фундаментальных решения $\Psi_1(x)$ и $\Psi_2(x)$, которые можно получить как результат решения двух последовательных задач Коши со следующими **начальными условиями**:

$$\Psi_1(0) = 0, \quad \left. \frac{d\Psi_1(x)}{dx} \right|_{x=0} = 1; \quad \Psi_2(0) = 1, \quad \left. \frac{d\Psi_2(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (55)$$

Волновая проницаемость одноатомных слоев

Стационарная модель

Тогда **решение задачи о прохождении волны** через барьер заданной формы может быть записано как суперпозиция фундаментальных решений:

$$\Psi(x) = C_1 \Psi_1(x) + C_2 \Psi_2(x) \quad (56)$$

Здесь C_1 и C_2 – константы интегрирования.

Пусть левая граница расчетной области определяется координатой $x = 0$, а правая координатой $x = x_k$. Обе границы должны находиться на таком удалении от барьера, что силами Ван-дер-Ваальсовского воздействия можно будет пренебречь. Тогда **условия “сшивки”** будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} 1+b &= C_2 \\ iK - biK &= C_1 \\ ae^{iKx_k} &= C_1 \Psi_1(x_k) + C_2 \Psi_2(x_k) \\ aiKe^{iKx_k} &= C_1 \Psi_1'(x_k) + C_2 \Psi_2'(x_k) \end{aligned} \quad (57)$$

Система алгебраических соотношений (57) позволяет найти коэффициенты a, b, C_1, C_2 .

Волновая проницаемость одноатомных слоев

Стационарная модель

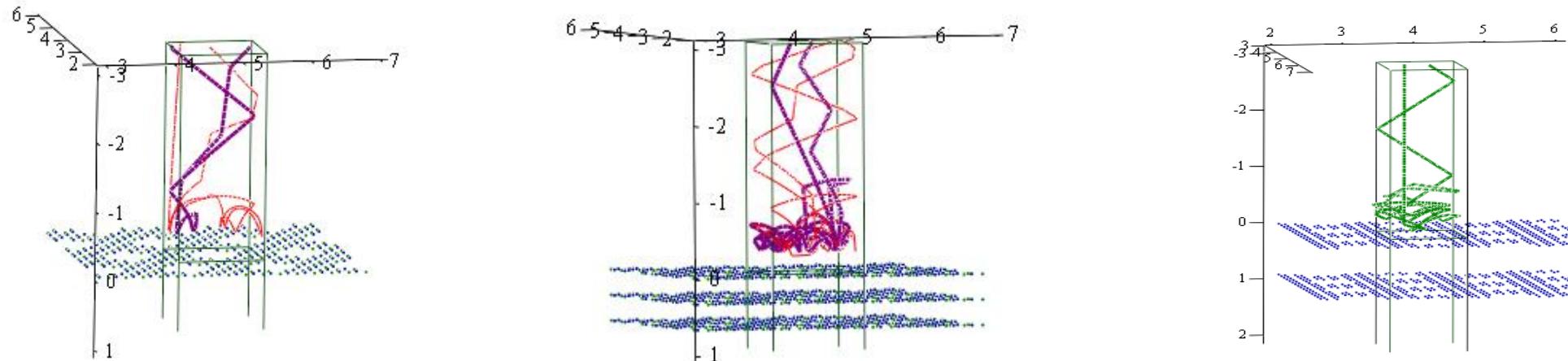
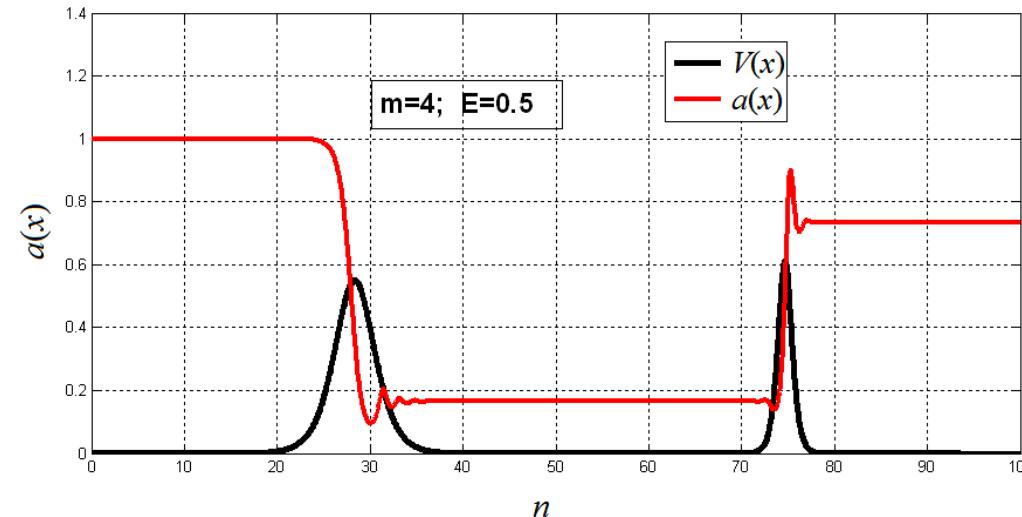


Рисунок 38 – Траектории молекул метана вблизи мембраны из графена и нитрида бора, полученные по корпускулярной теории

На рисунке 39 представлено распределение коэффициента прохождения частиц гелия через двухслойную углерод-углеродную мембрану. По горизонтальной оси отложено количество шагов по глубине расчетной области.



Заключение

- Рассмотрены математические модели нанопористых мембран, основанные на методах классической молекулярной динамики - дискретная модель атом-атомного взаимодействия и континуальная модели.
- Приведены результаты расчета проницаемости и селективности нанопористых мембран, составленных фуллеренами, нанотрубками и плоскими графеноподобными слоями в отношении компонент газовых смесей. Проницаемость мембран определяется методами стрельбы и свободных площадей прохождения молекул.
- Выявлен туннельный эффект прохождения молекул в структурах фуллерита, параллельной укладки закрытых нанотрубок и регулярных укладок нанотрубок совместно с графеновыми листами.
- С учетом вращений рассмотрена возможность прохождения отдельных частиц газовой смеси через фрагмент материала фуллерита C_{36} . Для атомов гелия имеются прямолинейные тунNELи, обеспечивающие их прохождение через материал. Селективность мембраны составила около 5 %.
- Рассмотрен траекторный подход для описания динамики крупных молекул в осях абсолютного базиса. Определен характер изменения компонент угловой скорости скачком при взаимодействии с окружением.
- Расчетами показано, что существуют такие дистанции между графеновыми листами, когда коэффициент прохождения атомов инертной компоненты, определенный по условиям "сшивки" резко возрастает. Этот эффект можно объяснить проявлением волнового резонанса, который сопровождает прохождение конкретной компоненты. При этом другая компонента будет находиться вне условий резонанса и будет иметь низкий уровень коэффициента прохождения.

Спасибо за внимание!