

УДК 593.3

**А. М. Бубенчиков<sup>1</sup>, Т. И. Некипелова<sup>2</sup>, В. Б. Цыренова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский  
Томский государственный университет, Россия  
Aleksy121@mail.ru*

<sup>2,3</sup> *Бурятский государственный университет, Россия  
<sup>2</sup> inltavo@mail.ru, <sup>3</sup> v.ts@mail.ru*

### **Потенциал взаимодействия молекулы с бесконечной нанонитью**

В настоящей работе рассмотрена наноструктура, состоящая из бесконечных углеродных нанонитей. Эта структура выступает в качестве фильтра молекул метана и гелия. В расчетах углеродная нанонить аппроксимируется континуальной моделью. Энергия взаимодействия молекулы газа с нанонитью описывается потенциалом Леннарда-Джонса. Получена формула потенциала взаимодействия углеродной цилиндрической нанонити с пробной молекулой. Изучается взаимодействие молекул гелия *He* и метана *CH<sub>4</sub>* с наноструктурой, в качестве базовой частицы которой выступает бесконечная углеродная цилиндрическая нанонить. Расчетами были найдены размеры пор, благоприятные для проникновения молекул гелия в углеродный слой и непроникновения молекул метана.

**Ключевые слова:** природный газ, гелий, метан, нанонити, углеродные нанотрубки, дисперсная частица, континуальная модель, потенциал Леннарда-Джонса.

### **Введение**

В связи с широким применением гелия в промышленных, медицинских и исследовательских целях существует необходимость в эффективных методах его производства. Одним из

---

*Поступила в редакцию 31.03.2018 г.*

© Бубенчиков А. М., Некипелова Т. И., Цыренова В. Б., 2018

перспективных методов производства гелия является его выделение из природного газа с помощью углеродных наноструктур. В качестве углеродных наноструктур могут выступать фуллерены, графены, различные углеродные нанотрубки. В работе [2] в качестве наноструктуры рассмотрена сферическая алмазная наночастица. Различные углеродные наноструктуры изучены в работе [8].

При исследовании взаимодействия углеродной наноструктуры с молекулой газа из многочисленных модельных потенциалов [10] чаще всего выбирается потенциал Леннарда-Джонса. Указанная модель потенциала — одна из простейших моделей и широко используется в расчетах и при компьютерном моделировании. Наиболее частой является модель потенциала Леннарда-Джонса «12-6»:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы;  $\sigma$  — значение  $r$ , при котором  $\Phi(r) = 0$ .

Часто возникает необходимость изменить степень дальности действия потенциала, сохранив при этом его основные свойства. В работах [1—5; 8; 9] произвольный потенциал модифицируется гиперболическим тангенсом. В модификации гиперболическим тангенсом потенциал Леннарда-Джонса задается формулой

$$\Phi_1(r) = \frac{4\varepsilon\sigma}{r} \operatorname{th} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{11} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^5 \right].$$

В работе [6] предложена следующая модификация произвольного потенциала:

$$\tilde{\Pi}(r) = \Pi(\kappa(r - a) + a),$$

где  $\Pi$  — некоторый произвольный потенциал;  $a$  — расстояние, на котором обращается в ноль производная потенциала

$\Gamma'(a) = 0$ . При  $\kappa = 1$  исходный и модифицированный потенциалы совпадают; при  $\kappa > 1$  модифицированный потенциал «сжат», при  $\kappa < 1$  он «растянут» по оси  $x$  по сравнению с исходным.

При решении задач молекулярной динамики простая форма потенциала взаимодействия частиц в ряде случаев позволяет получить аналитическое решение задачи.

Целью настоящей работы является получение аналитического выражения взаимодействия молекулы с бесконечной цилиндрической нанонитью на основе потенциала Леннарда-Джонса (1).

### Постановка задачи

Рассмотрим углеродную нанонить и молекулу газа (рис. 1). Взаимодействие нанонити с пробной молекулой будем рассматривать на основе потенциала Леннарда-Джонса «12-6» в следующей форме:

$$\Phi(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}, \quad (2)$$

где  $C_{12} = 4\varepsilon\sigma^{12}$ ,  $C_6 = 4\varepsilon\sigma^6$ ;  $\varepsilon$  — относительная глубина потенциальной ямы;  $\sigma$  — радиус влияния потенциала взаимодействия.

Нанонить аппроксимируем континуальной моделью [7]. Будем считать, что нить является цилиндром радиуса  $a$ . В этом случае потенциал воздействия на пробную молекулу от бесконечного сплошного цилиндра сводится к следующему интегралу:

$$\Phi(r) = \sum_{m=12,6} (-1)^{\frac{m}{2}} \frac{C_m}{V_1} \int_0^a R \int_0^{2\pi} \left( \int_{-\infty}^{\infty} (\rho^2 + z^2)^{-\frac{m}{2}} dz \right) d\varphi dR, \quad (3)$$

где  $\rho^2 = R^2 + r^2 - 2Rr \cos \varphi$ ;  $RdRd\varphi dz$  — элемент объема;  $V_1$  — объем одной молекулы структуры (рис. 1).

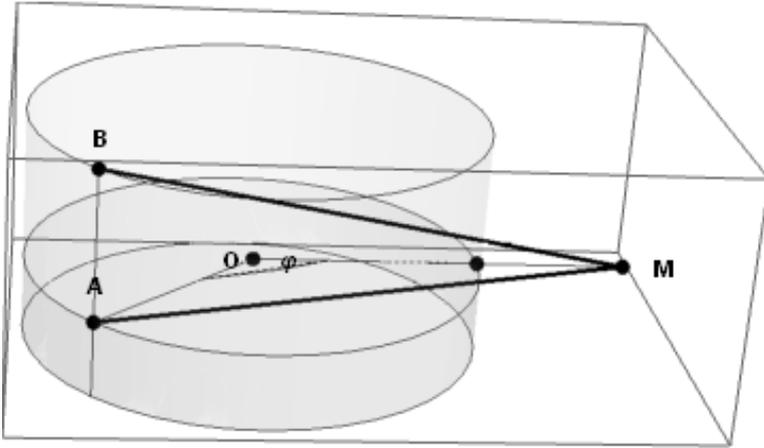


Рис. 1. Модель взаимодействия цилиндрической нанонити и молекулы М:

$$\rho = MA, z = AB, r = MO, OA = a,$$

$$\varphi = \angle AOM, MB = \sqrt{\rho^2 + z^2}$$

В работе [1] интеграл (3) вычислен с помощью пакета символьных вычислений (Maple) и численного метода (метод трапеций). Получена следующая приближенная формула:

$$\begin{aligned} \Phi(r) = \sum_{m=12;6} (-1)^{\frac{m}{2}} \frac{\pi b_m C_m}{2V_1} \left( \frac{r}{m-2} \left( \frac{1}{(r-a)^{m-2}} + \frac{1}{(r+a)^{m-2}} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{m-3} \left( \frac{1}{(r-a)^{m-3}} + \frac{1}{(r+a)^{m-3}} \right) - \frac{2}{(m-3)\sqrt{(r^2+a^2)^{m-3}}} + \right. \\ \left. + \frac{2m-2}{(m-2)(m-3)r^{m-3}} \right), \quad m = 12; 6. \end{aligned} \quad (4)$$

Вычислим интеграл (3) с помощью пакета символьных вычислений (Mathematica) и обозначим его через  $f(r)$ :

$$\begin{aligned}
 f(r) = & \frac{4\varepsilon\sigma^{12}\pi}{5760V_1(r^2 - a^2)^8} \times \\
 & \times \left( \frac{A_1}{r+a} E\left(\frac{\pi}{4}, -\frac{4ar}{(r-a)^2}\right) + \frac{A_1}{r-a} E\left(\frac{\pi}{4}, \frac{4ar}{(r+a)^2}\right) - \right. \\
 & \left. - A_2 \left( (r+a)F\left(\frac{\pi}{4}, -\frac{4ar}{(r-a)^2}\right) + (r-a)F\left(\frac{\pi}{4}, \frac{4ar}{(r+a)^2}\right) \right) \right) - \\
 & - \frac{4\pi\varepsilon\sigma^4}{12(a^2 - r^2)^3} \left( (a-r) \left( (7a^2 + r^2) E\left(\frac{\pi}{4}, -\frac{4ar}{(r-a)^2}\right) - \right. \right. \\
 & \left. \left. - (r+a)^2 F\left(\frac{\pi}{4}, -\frac{4ar}{(r-a)^2}\right) + (r+a) \left( -(7a^2 + r^2) E\left(\frac{\pi}{4}, \frac{4ar}{(r+a)^2}\right) + \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. + (r-a)^2 F\left(\frac{\pi}{4}, \frac{4ar}{(r+a)^2}\right) \right) \right) \right), \quad (5)
 \end{aligned}$$

где  $F(\varphi, k) = \int_0^\varphi \frac{dt}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 t}}$ ,  $E(\varphi, k) = \int_0^\varphi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 t} dt$  — нормальные эллиптические интегралы Лежандра 1-го и 2-го рода соответственно,

$$A_1 = 35r^8 + 4052a^2r^6 + 16434a^4r^4 + 11156a^6r^2 + 1091a^8,$$

$$A_2 = 35r^6 + 1287a^2r^4 + 2313a^4r^2 + 461a^6.$$

Сравним графически потенциалы, определяемые формулами (4) и (5) (рис. 2).

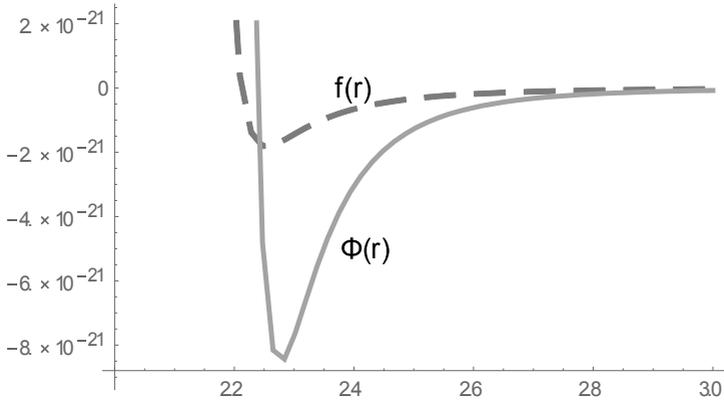


Рис. 2. Потенциалы взаимодействия  $\Phi(r)$  и  $f(r)$  бесконечной углеродной нанонити радиуса  $a = 2\text{нм}$  с молекулой гелия

В качестве пористого элемента рассмотрим систему из 20 цилиндров, образующих туннель для движущейся молекулы (рис. 3, *a*, *б*). Движение молекулы газа будем рассматривать относительно следующей системы координат: ось ( $ox$ ) направим по оси «туннеля», начало координат совпадает с центром «первой грани» (рис. 4, *a*, *б*).

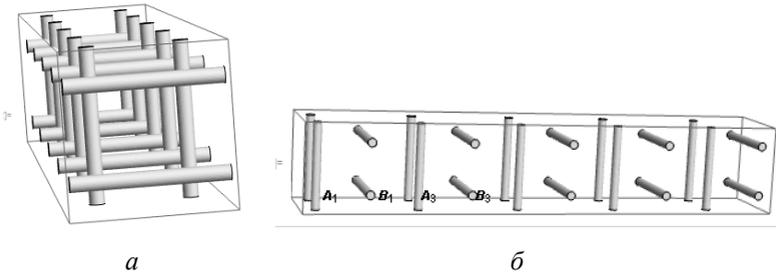


Рис. 3. Система цилиндров, образующих туннель для движущейся молекулы: *a* — матричная наноструктура; *б* — туннель наноструктуры

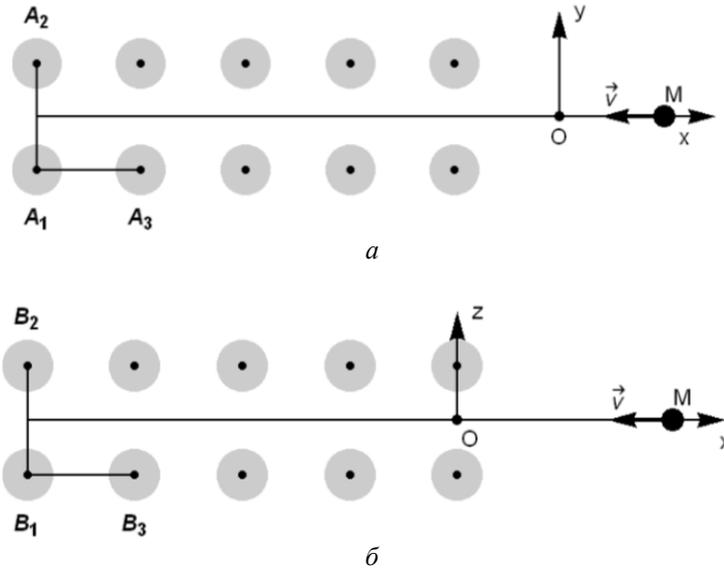


Рис. 4. Нити структуры:

$a$  — горизонтальные:  $A_1A_2 = 2a + 2b$ ,  $A_1A_3 = 4a + 4b$ ;

$b$  — вертикальные:  $B_1B_2 = 2a + 2b$ ,  $B_1B_3 = 4a + 4b$

( $a$  — радиус цилиндра,  $2b$  — величина поры)

На рисунках 4,  $a$ ,  $b$  представлены сечения туннеля плоскостями  $(oxy)$  и  $(oxz)$  соответственно. Ширина и высота поры составляет  $2b$ .

Движение молекулы газа относительно углеродного пористого элемента описывается классическим уравнением движения

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}, \quad (6)$$

где  $m$  — масса молекулы газа;  $\vec{F} = -\text{grad}f(r)$ .

Изучение движения пробной молекулы газа сводится к решению системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{1}{m} \text{grad}f(r), \\ \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}. \end{cases} \quad (7)$$

Формула производной потенциала (5) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} df(r) = & \frac{4\pi\varepsilon\sigma^{12}}{640V_1 r(r^2 - a^2)^{10}} \left( B (r - a)(r^2 + a^2) E\left(\frac{\pi}{4}, -\frac{4ar}{(r - a)^2}\right) + \right. \\ & + (a + r) \left( B (a^2 + r^2) E\left(\frac{\pi}{4}, \frac{4ar}{(r + a)^2}\right) + C(a - r) \times \right. \\ & \left. \left. \times \left( (a + r) F\left(\frac{\pi}{4}, -\frac{4ar}{(r - a)^2}\right) + (r - a) F\left(\frac{\pi}{4}, \frac{4ar}{(r + a)^2}\right) \right) \right) \right) - \quad (8) \\ & - \frac{4\pi\varepsilon\sigma^6}{4(a^2 - r^2)(r^2 - a^2)^3} \left( D(a - r) E\left(\frac{\pi}{4}, -\frac{4ar}{(a - r)^2}\right) - \right. \\ & - (a + r) \left( D \times E\left(\frac{\pi}{4}, \frac{4ar}{(a + r)^2}\right) - (r - a)(a^2 + r^2) \times \right. \\ & \left. \left. \times \left( (a + r) F\left(\frac{\pi}{4}, -\frac{4ar}{(a - r)^2}\right) + (r - a) F\left(\frac{\pi}{4}, \frac{4ar}{(r + a)^2}\right) \right) \right) \right), \end{aligned}$$

где

$$B = 35a^8 + 5108a^6r^2 + 22482a^4r^4 + 5108a^2r^6 + 35r^8,$$

$$C = 35r^8 + 1748a^2r^6 + 4626a^4r^4 + 1748a^6r^2 + 35a^8,$$

$$D = r^4 + 14a^2r^2 + a^4.$$

Значения констант  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , входящих в потенциал Леннарда-Джонса, для некоторых пар веществ приведены в таблице.

### Константы потенциала Леннарда-Джонса

Взаимодействующие молекулы	Относительная глубина потенциальной ямы, К	Радиус влияния потенциала взаимодействия, нм
C — C	$\varepsilon/k^* = 51,2$	$\sigma = 0,335$
He — He	$\varepsilon/k = 10,22$	$\sigma = 0,2556$
CH <sub>4</sub> — CH <sub>4</sub>	$\varepsilon/k = 148$	$\sigma = 0,3817$

\*  $k = 1,381 \times 10^{-9} \text{ м}$  — постоянная Больцмана.

Если система состоит из разнородных молекул, для параметров  $\varepsilon, \sigma$  справедливы следующие правила Лоренца — Бергло:

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11} \times \varepsilon_{22}}, \quad \sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}.$$

На рисунках 5—8 представлены результаты расчетов для молекул гелия *He* и метана *CH<sub>4</sub>*. Через *b* обозначено расстояние между цилиндрами (величина поры углеродной структуры).

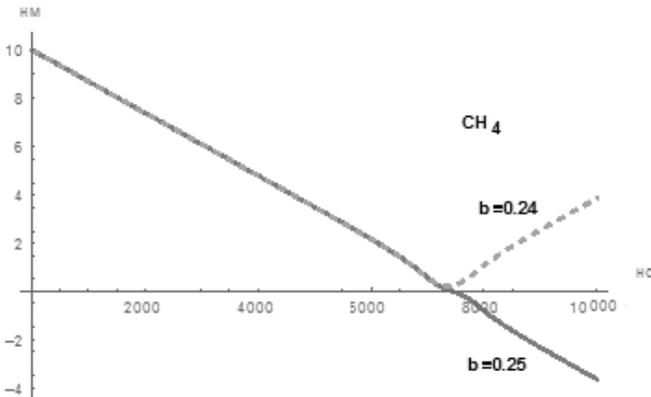


Рис. 5. Траектории движения молекулы метана вдоль оси *x*. Начальная скорость  $v_x = -1300 \text{ м/с}$ . Начальное положение молекулы  $x = 10 \text{ нм}$ . Радиус цилиндра  $a = 4 \text{ нм}$

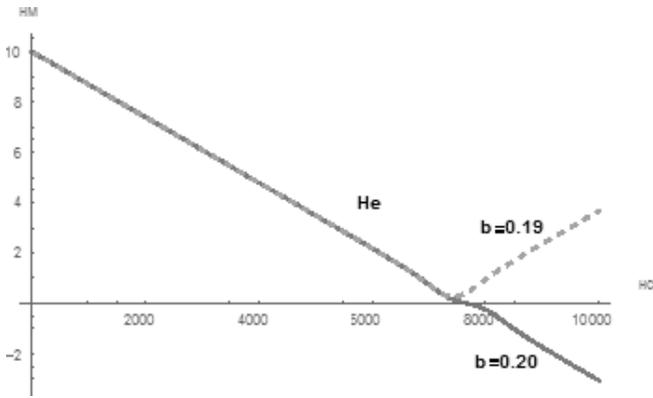


Рис. 6. Траектории движения молекулы гелия вдоль оси  $x$ . Начальная скорость  $v_x = -1300$  м/с. Начальное положение молекулы  $x = 10$  нм. Радиус цилиндра  $a = 4$  нм

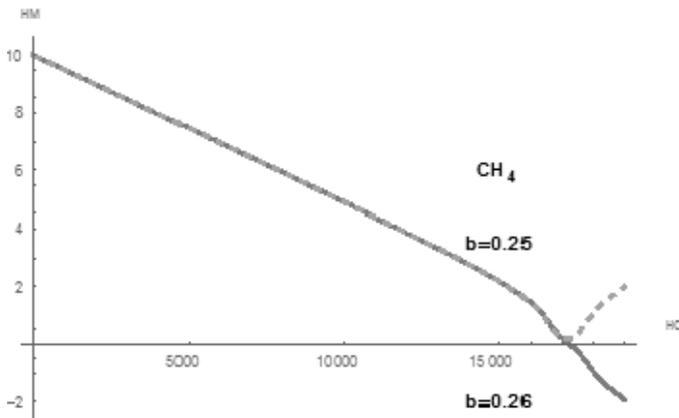


Рис. 7. Траектории движения молекулы метана вдоль оси  $x$ . Начальная скорость  $v_x = -510$  м/с. Начальное положение молекулы  $x = 10$  нм. Радиус цилиндра  $a = 4$  нм

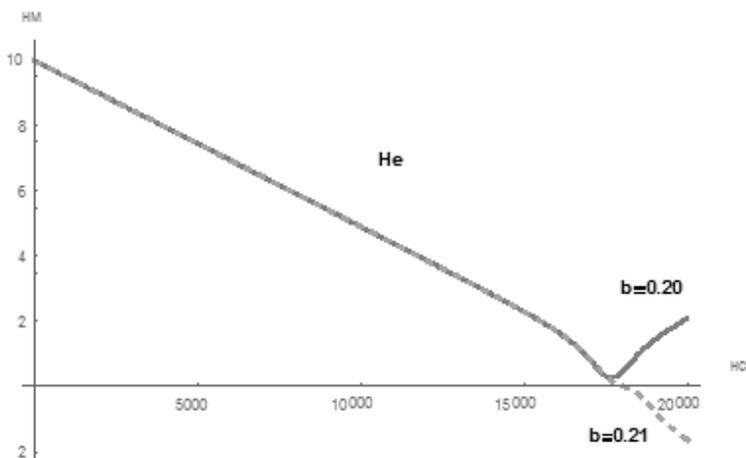


Рис. 8. Траектории движения молекулы гелия вдоль оси  $x$ .  
Начальная скорость  $v_x = -510$  м/с. Начальное положение  
молекулы  $x = 10$  нм. Радиус цилиндра  $a = 4$  нм

Расчеты показывают, что рассматриваемая углеродная структура является непроницаемой молекулами метана, если размеры пор  $2b \leq 0,5$  нм и непроницаемой молекулами гелия, если размеры пор  $2b \leq 0,40$  нм. На рисунках 5—8 приведены расчеты для цилиндрической нанонити радиуса  $a = 4$  нм.

### Заключение

Отметим, что рассматриваемая в работе углеродная наноструктура выступает в качестве фильтра природного газа. Найдены размеры проницаемости молекул гелия и непроницаемости молекул метана через фильтр. Размеры проницаемых пор  $2b$  для гелия и непроницаемых для молекул метана не зависят от радиуса  $a$  базовой наночастицы углеродного фильтра — цилиндрической нити.

В расчетах углеродная цилиндрическая нанонить аппроксимируется континуальной моделью. Формула потенциала взаимодействия углеродной цилиндрической нанонити с пробной молекулой получена на основе потенциала Леннарда-Джонса.

### Список литературы

1. Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Потеев А.И. и др. Потенциальное поле углеродных тел как основа сорбционных свойств барьерных газовых систем // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 58, №7. С. 10—15.
2. Bubenchikov A. M., Bubenchikov M. A., Matvienko O. V. et al. Simple energy Barrier for Component Mixture of Natural Gases // AIP Conference Proceedings, 2016. Vol. 1698. Article number 060007.
3. Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Тарасов Е.А. и др. Разделение метано-гелиевой смеси с помощью пористого графена // Вестник Томского гос. ун-та. Математика и механика. 2017. №45. С. 80—87.
4. Жамбаа С., Усенко О.В. Проницаемость туннеля из сферических наночастиц // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 58, №7. С. 10—15.
5. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М., 2017.
6. Кривцов А.М., Кривцова Н.В. Метод частиц и использование его в механике деформируемого твердого тела // Дальневосточный математический журнал ДВО РАН. 2002. Т. 3, №2. С. 254—276.
7. Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Новосибирск, 2004.
8. Шерстобитов А.А., Жамбаа С., Усенко О.В. и др. Взаимодействие молекул с системой наночастиц // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57, №8/2. С. 210—214.
9. Тарасов Е.А. Взаимодействие нанообъектов на основе углерода с компонентами природного газа. Томск, 2017.
10. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М., 2017.

A. Bubenchikov<sup>1</sup>, T. Nekipelova<sup>2</sup>, V. Tsyrenova<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Tomsk State University  
36 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia  
Aleksy121@mail.ru

<sup>2,3</sup> Buryat State University  
24a Smolin St., Ulan-Ude, 670000, Russia  
<sup>2</sup> inltavo@mail.ru; <sup>3</sup>v.ts@mail.ru

## The potential of the interaction between a molecule and an endless nanowire

Submitted on March 31, 2018

In the article we consider nanostructure consisting of endless carbon nanowires. This structure serves as a filter for methane and helium molecules. A carbon nanowire is approximated by a continuum model in the calculation. The interaction energy of a gas molecule and a nanowire is described with the Lennard-Jones potential. The formula for the interaction potential between carbon cylinder nanowire and a test molecule is obtained. Helium *He* and methane *CH<sub>4</sub>* molecules interaction with nanostructure, the basic element of which is an endless carbon cylinder nanowire, is studied. The pore size favorable for helium molecules penetration and methane molecules nonpenetration into the carbon layer have been defined through calculation.

*Keywords:* natural gas, helium, methane, nanowires, carbon nanotubes, disperse particle, continuum model, The Lennard-Jones potential.

### References

1. Bubenchikov, A. M., Bubenchikov, M. A., Potekaev, A. I., Libin, E. E., Khudobina, Yu. P.: The Potential Field of Carbon Bodies as a Basis for Sorption Properties of Barrier Gas Systems. *Izv. vuzov. Fizika. Russian Physics Journal.* 58, 10—15 (2015) (in Russian).

2. Bubenchikov, A. M., Bubenchikov, M. A., Matvienko, O. V., Tarasov, E. A., Usenko, O. V.: Simple energy Barrier for Component Mixture of Natural Gases. *AIP Conference Proceedings.* Vol. 1698. Article number 060007 (2016) (in Russian).

3. *Bubenchikov, M. A., Usenko, O. V., Tarasov, E. A.*: Separation of methane-helium mixtures by means of a layer of a porous grapheme. Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics, 45, 80—87 (2017) (in Russian).

4. *Zhambaa, S., Usenko, O. V.*: Permeability of the tunnel of spherical nanoparticles. Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics. 7, 10—15 (2014) (in Russian).

5. *Kaplan, I. G.*: Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. Moscow. Laboratory of Knowledge. P. 327 (2017) (in Russian).

6. *Krivtsov, A. M., Krivtsova, N. V.*: Method of particles and its application to mechanics of solids. Dal'nevost. Mat. Zh., 3:2, 254—276 (2002) (in Russian).

7. *Rudyak, V. Ya.*: Statistical aerohydrodynamics of homogeneous and heterogeneous environments. Novosibirsk. NGASU Publ. (2004) (in Russian).

8. *Sherstobitov, A. A., Jambaa, S., Usenko, O., Tsyrenova, V. B., Firsov, D. K.*: Interaction of Molecules With the System of Nanoparticles. Russian Physics Journal, 8/2, 210—214 (2014) (in Russian).

9. *Tarasov, E. A.*: Interaction of carbon nanoobjects with natural gas components. Tomsk. P. 121 (2017) (in Russian).

10. *Kaplan, I. G.*: Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. Moscow. Laboratory of Knowledge. Available at: <http://files.pilotlz.ru/pdf/cC2655-6-ch.pdf> (2017) (in Russian).