

Оптимизация расчёта параметров трубок из гексагонального полотна

Ф. А. Десятириков

Воронежский государственный университет,
Гимназия имени академика Н.Г.Басова
felixdes@ieee.org

Аннотация. Предложен механизм оптимизации расчёта геометрических размеров трубчатых конструкций из гексагонального полотна на примере углеродных нанотрубок. Алгоритм использует обнаруженные в работе три оси симметрии матрицы значений диаметров трубки, построенной для различных направлений сворачивания. Применение алгоритма показано на примере расчёта детонации в нанотрубке в газовой среде, которая может быть использована для точечного легирования поверхности неактивным веществом.

Ключевые слова: симметричная матрица; оптимизация расчёта; структура углеродной нанотрубки; детонация в газовой среде

I. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки – объект исследования для различных приложений. Углеродная нанотрубка представляет собой пронизаемую конструкцию из гексагонального полотна, которая может быть рассмотрена как модель различных объектов – от строительной конструкции, до корпуса реактивного снаряда [1]. Предложение такой модели и является одним из объектов исследования. Тяга в такой конструкции должна создаваться истекающими из трубки продуктами химической реакции, исходные компоненты которой свободно проникают через поверхность нанотрубки. Такая конструкция может быть использована для внедрения примеси в поверхностный слой плотного материала [2, 3]. Расчет свойств трубки требует знание её геометрических параметров, поэтому актуальным является повышение эффективности таких расчётов [4, 5]. В работе представлен способ ускоренного расчета диаметров и длин однослойных нанотрубок.

Цель работы – определение закономерностей в расчете параметров нанотрубок и поиск пути ускорения расчета геометрических параметров нанотрубок; разработка модели процесса точечного внедрения твердого вещества (легирования) в приповерхностный слой материала в результате детонации газовой смеси в углеродной нанотрубке.

II. ОПТИМИЗАЦИЯ РАСЧЁТА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Углеродная нанотрубка получается путем сворачивания фрагмента графеновой плоскости (состоящей из правильных шестиугольников) в направлении вектора сворачивания. Этот вектор R называется вектором хиральности (рис. 1).

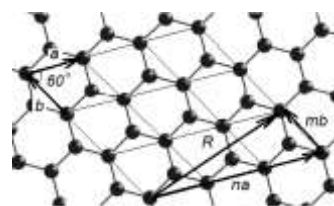


Рис. 1. Вектор сворачивания графеновой плоскости

При сворачивании фрагмента графеновой плоскости конец R должен совпасть с его началом, при этом совпадают соответствующие шестиугольники и трубка получается безшовной. Вектор сворачивания R определяется следующим образом: $R = na + mb$, где n и m – целые числа (индексы хиральности), а a и b – определяющие векторы графеновой плоскости.

При этом индексы хиральности n и m являются основной характеристикой однослойных нанотрубок, определяющей все основные геометрические параметры. Покажем это на примере определения диаметра нанотрубки, для чего выделим из рис. 1 треугольник, построенный на векторах хиральности и сворачивания, т.е. рис. 2.

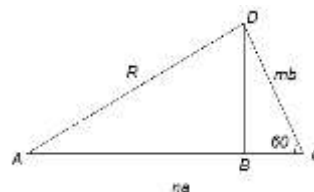


Рис. 2. Вектор сворачивания графеновой плоскости

На рис. 2 проведем высоту BD . Из прямоугольного треугольника BDC : угол $BDC = 90 - 60 = 30^\circ$. Тогда BC , как лежащий против угла в 30° :

Статья подготовлена при поддержке гранта Российского научного фонда «Программно-целевое управление комплексным развитием Арктической зоны РФ (проект №14-38-00009)». Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

$$BC = \frac{1}{2} mb \cdot$$

Найдем DB по теореме Пифагора:

$$DB^2 = (mb)^2 - BC^2 = \frac{3}{4}(mb)^2.$$

Из прямоугольного треугольника ADB, учитывая, что $a=b$:

$$R = \sqrt{AB^2 + DB^2} = \sqrt{(na - BC)^2 + DB^2} = \sqrt{(na - \frac{1}{2}mb)^2 + \frac{3}{4}(mb)^2} = \\ = \sqrt{(na)^2 - abnm + (mb)^2} = a\sqrt{n^2 - nm + m^2},$$

Для свернутой трубки R – это длина окружности трубки, поэтому диаметр трубки:

$$D = \frac{R}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 - nm + m^2}, \quad (1)$$

где a – параметр ячейки графитовой плоскости: $a=2,46 \text{ \AA}$. Обозначим подкоренное выражение в формуле (1) через d .

Значение подкоренного выражения используется и для определения длины нанотрубки. При определении длины нанотрубки оперируют таким понятием как трансляционный вектор T – это вектор минимальной длины, соединяющий два идентичных узла вдоль оси нанотрубки. Соответственно, длина нанотрубки составляет некоторое целое число длин трансляционного вектора. Длина трансляционного вектора определяется по следующей формуле [6]:

$$T = \frac{\sqrt{3} a \sqrt{n^2 - nm + m^2}}{\text{НОД}(2n - m, 2m - n)},$$

Здесь НОД – наибольший общий делитель двух чисел.

На рис. 3 приведены рассчитанные значения подкоренного выражения d для различных индексов хиральности m и n (одним цветом показаны эквивалентные значения d):

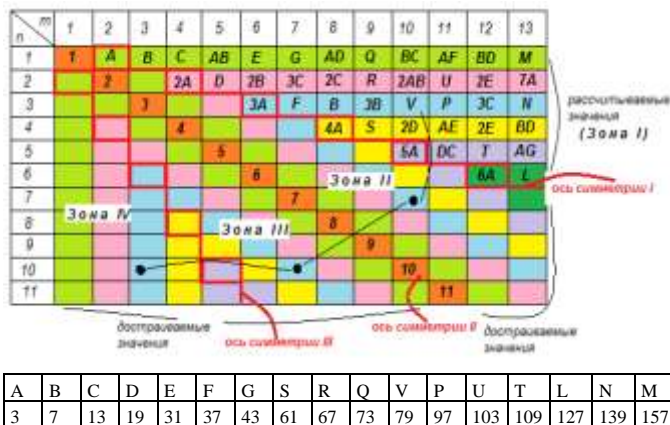


Рис. 3. Значения подкоренного выражения d в формуле (1) (фрагмент)

Исходя из рассчитанных значений $\frac{1}{4}$ части таблицы (зона I), заполнение оставшихся полей таблицы проводится по следующим правилам:

1) ось симметрии I (для $m = 2k$ (четно), $n=m/2$): значения в таблице $d = kA$;

2) ось симметрии II (для $m=n$): значения в таблице $d=m=n$;

3) ось симметрии III (для $n=2p$ (четн.), $m=n/2$): значения в таблице $d = pA$;

4) формулы перехода (поиска эквивалентных значений в зоне I):

$$\text{зона I} \rightarrow \text{зона II} : m_2 = m_1, \quad n_2 = m_1 - n_1;$$

$$\text{зона I} \rightarrow \text{зона III} : m_3 = m_1 - n_1, \quad n_3 = m_1;$$

$$\text{зона I} \rightarrow \text{зона IV} : m_4 = n_1, \quad n_4 = m_1.$$

Очевидно, что все элементы матрицы на рис.2 имеют множители в виде простых чисел, это означает, что при **последовательном** увеличении m и n диаметры и длины нанотрубок изменяются дискретно и неравномерно.

Кроме того, матрица значений диаметров **имеет три оси симметрии** (на рис. 2 отмечены красным):

- *диагональ таблицы* – относительно неё значения зеркально симметричны;
- «*биссектриса*» *верхней части таблицы над диагональю* – относительно неё значения верхней части таблицы симметричны при отражении «сверху-вниз»;
- «*биссектриса*» *нижней части таблицы под диагональю* – относительно неё значения нижней части таблицы симметричны при отражении «справа-налево».

Таким образом, для расчета всех возможных диаметров и длин однослойных бездефектных нанотрубок можно рассчитать по формуле (1) **только $\frac{1}{4}$ часть всех необходимых значений**, а остальные значения достроить в матрицу значений согласно рассчитанным значениям. Это позволит рассчитывать лишь те значения диаметров и длин, когда $n < m/2$ (или $m < n/2$).

III. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТРУБОК ДЛЯ ТОЧЕЧНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

В работах [7, 8] изучались химические реакции с участием углерода, но химические реакции в углеродных нанотрубках не рассматривались ни в этих, ни в других изученных работах. В работах [9, 10] изучено горение в цилиндре и трубке, но опять же, нанотрубки не входили в число изучаемых структур. Также как не рассматривались и вопросы детонации в нанотрубках. Но в работах [11, 12] проведено исследование зависимости скорости детонации от соотношения компонентов взрывной газовой смеси.

Рабочей гипотезой исследования являлось следующее. Углеродная нанотрубка представляет собой проникаемую конструкцию. Если подобрать химические реагенты, которые при свободном проникновении внутрь трубки смогут внутри неё вступить в химическую реакцию с образованием веществ, большие молекулы которых не смогут выйти из нанотрубки через ячейки её стенок, то,

возможно, давление этих компонентов внутри нанотрубки приведет к тому, что они будут вытеснены из нанотрубки наружу через торцевой её конец. Если скорость реакции была высока, то возникнет эффект, который похож на детонацию пороховых газов в снаряде, что является причиной реактивного движения снаряда. При этом возникнет реактивная тяга, которая позволит продвинуться нанотрубке другим концом вглубь прилегающей к трубке поверхности «бомбардируемого» материала. Если этот конец нанотрубки «зарядить» заданным веществом, то оно точно внедрится в поверхность (легирует её).

Обычно тепловой взрыв является крайне нежелательным явлением. Но в наших целях он выбран в качестве механизма, обеспечивающего реактивную тягу нанотрубки для внедрения примеси в поверхность. Для изучения механизма взаимодействия веществ внутри нанотрубки рассмотрим, например, реакцию ионного обмена $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Ниже 830°C более сильным восстановителем является CO , а выше 830°C – водород. Поэтому равновесие реакции до 830°C смещено вправо, выше 830°C влево. Присутствие свободного никеля (в виде одноатомных молекул) снижает температуру реакции до 400°C . Важно, что атомарный никель свободно проходит через ячейки стенки нанотрубки. По известным данным, размеры молекул в данной реакции следующие.

ТАБЛИЦА I Диаметр молекул

Вещество	Диаметр молекулы, нм	Вещество	Диаметр молекулы, нм
H_2	0,24	CO	0,32
H_2O	0,30	CO_2	0,33
Ni	0,12		

Получаем, что диаметр нанотрубок для наших целей должен удовлетворять условию $D > 0,30$ нм, что по представленной выше процедуре ускоренного расчёта даёт нам значения индексов хиральности, соответствующие строкам и столбцам таблицы без параметров A, B, 2A и 3A (обозначим это *условие (*)*)

Принимая во внимание, что размер ячейки углеродной нанотрубки: $a=2,46\text{Å}=0,25\text{нм}$, получаем, что в случае реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ продукты реакции не смогут выйти из трубки через её стенки, создавая в трубке избыточное давление (см. рис. 4). Более того, благодаря известному свойству «гидрофобности» углеродной нанотрубки [6], молекулы воды будут из трубки выскальзывать с наименьшим трением.

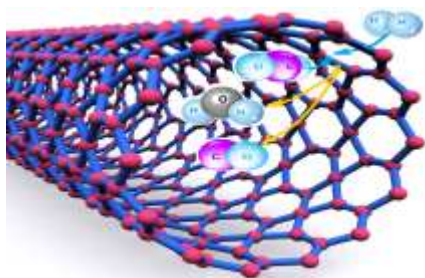


Рис. 4. Модель детонации газов в нанотрубке

Более того, благодаря известному свойству «гидрофобности» углеродной нанотрубки [6], молекулы воды будут из трубки выскальзывать с наименьшим трением.

Если реакция идёт в обратном направлении, то водород имеет возможность «просочиться» сквозь стенки нанотрубки и не внесет свой вклад в создание давления внутри трубки.

Поэтому будем рассматривать реакцию восстановления при температуре 830°C и выше. Это означает, что внедряемая в поверхность примесь не может быть из материала, изменяющего свои свойства при высоких температурах (например, это не могут быть микроорганизмы на основе белковых молекул). Важно, что углеродная нанотрубка при таких температурах не изменяет свою структуру и физические свойства.

Для расчета давления газов внутри нанотрубки (заданного диаметра и длины) до и после реакции можно использовать **допущения**, что молекулы сферические, плотно упакованные внутри трубки, а сама трубка не проявляет своих эластичных свойств (способности к растяжению до 20% с одновременным уменьшением диаметра).

IV. АЛГОРИТМ РАСЧЁТА ТЯГОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОТРУБКИ ПРИ ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ В НЕЙ

Шаг 1. Найти объем нанотрубки заданного диаметра

Шаг 2. Найти объёмы молекул, как сферических тел с известным радиусом

Шаг 3. Определить сколько молекул углекислого газа размещается в расчётном объёме нанотрубки с учётом *условия (*)*.

Шаг 4. Определить, какой объем занимает столько же пар молекул продуктов реакции, сколько молекул CO_2 было получено на шаге 3.

Шаг 5. Найти избыточный объём молекул продуктов реакции над объёмом исходного цилиндра нанотрубки.

Таким образом, задавая диаметр трубки, можно найти количество атомов CO_2 , которые вступят в химическую реакцию с H_2 при нагреве системы свыше 830°C (или 400°C с Ni-катализатором).

Для определения количества молекул CO_2 , H_2O и CO максимально плотно разместившихся внутри нанотрубки должна быть решена т.н. задача «упаковки кругов в круг», целью которой является упаковка единичных кругов в как можно меньший круг.

V. АНАЛИЗ ПРЕДЛОЖЕННОГО МЕХАНИЗМА ЛЕГИРОВАНИЯ

Давление вылетающего вещества тем больше, чем больше разность в объемах продуктов реакции (H_2O и CO) и исходного компонента (CO_2). Кроме того, надо учитывать тот факт, что часть продуктов в трубке всё же помещается и относительно этой части также нужно решить задачу плотной упаковки кругов в круг. А уже

затем рассматривать разность объёмов «не помещившихся» продуктов и исходного CO_2 . Всё это справедливо для узкой нанотрубки.

Если нанотрубка достаточно широкая, то H_2 не прореагирует со всеми молекулами CO_2 и тогда образовавшиеся продукты должны будут располагаться вблизи стенок трубки. Учитывая свойство «гидрофобности» нанотрубки, можно ожидать, что внутри трубки останется CO , а вода будет вытеснена через свободный конец трубки. Вероятно, по пути она будет «вымывать» некоторое количество исходного CO_2 , что снизит скорость образования продуктов реакции и уменьшит «силу тяги».

Скорее всего, имеется некоторый оптимальный диаметр нанотрубки, выше и ниже которого реактивная тяга будет меньше, чем при таком диаметре (см. рис. 5).

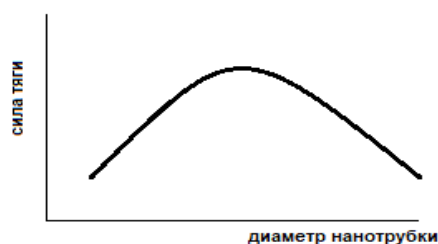


Рис. 5. Качественная зависимость реактивной тяги от диаметра нанотрубки

Однако, сложно произвести точные соответствующие расчёты, т.к. есть много других факторов, которые играют большую роль в создании реактивной тяги; и их пока мы не можем точно оценить. Это, например, такие факторы, как скорость протекания химической реакции (от которой, главным образом, и зависит возможность создания необходимого нам взрывного характера образования продуктов реакции), вязкость полученных продуктов, эластичность трубки и другие факторы.

ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность за обсуждение результатов моих исследований участникам и организаторам XXV, XXVI, XXVII, XXVIII Международной научной конференции школьников «Сахаровские чтения», проводимой под

председательством академика Жореса Алфёрова в Академическом университете РАН в Санкт-Петербурге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Y.A. Makarichev, A.S. Anufriev, Y.N. Ivannikov, N. Didenko, and A. Gazizulina, "Low - power wind generator," *International Conference on Information Networking*, 2018, pp. 671-672. doi:10.1109/ICOIN.2018.8343203
 - [2] A.Y. Zobacheva, A.S. Nemov, A.I. Borovkov, A.D. Novokshenov, M.V. Khovaiko, and N.A. Ermolenko, "Design and simulation of additive manufactured structures of three-component composite material," *Materials Physics and Mechanics*, 2017, vol. 34, no. 1, pp. 51-58. doi:10.18720/MPM.3412017_6
 - [3] A.U. Zobacheva, A.S. Nemov, and A.I. Borovkov, "Multiscale simulations of novel additive manufactured continuous fiber-reinforced threecomponent composite material," *Materials Physics and Mechanics*, 2017, vol. 32, no. 1, pp. 74-82.
 - [4] Y. Klochkov, A. Gazizulina, N. Golovin, A. Glushkova, and S. Zh, "Information model-based forecasting of technological process state," *2017 International Conference on Infocom Technologies and Unmanned Systems: Trends and Future Directions, ICTUS 2017*, 2018, pp. 709-712. doi:10.1109/ICTUS.2017.8286099
 - [5] A.V. Shymchenko, V.V. Tereshchenko, Y.A. Ryabov, S.V. Salkutsan, and A.I. Borovkov, "Review of the computational approaches to advanced materials simulation in accordance with modern advanced manufacturing trends," *Materials Physics and Mechanics*, 2017, vol. 32, no. 3, pp. 328-352.
 - [6] Данилов С.В. Моделирование атомной структуры и рентгеноструктурный анализ углеродных нанотрубок: Дис. ... канд. физ.-мат. наук / Петрозаводский гос. ун-т. Петрозаводск, 2013. 188с.
 - [7] Гремячкин В.М., Мазанченко Е.П. Взаимодействие пористой частицы углерода с водяным паром и диоксидом углерода //Физика горения и взрыва. 2011. т.47, №4. С. 76-81.
 - [8] Озерковская Н.И., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г. Возникновение пространственных структур в процессе фильтрационного горения //Физика горения и взрыва. 2010. т.46, №5. С. 28-36.
 - [9] Замашников В.В., Козлов Я.В., Коржавин А.А., Бабкин В.С. Горение газа в узких одиночных каналах //Физика горения и взрыва. 2010. т.46, №2. с. 42-49.
 - [10] Чумаков Ю.А., Князева А.Г. Тепловой взрыв газовой смеси в полом пористом цилиндре //Физика горения и взрыва. 2010. т.46, №5. С. 20-27.
 - [11] Левина В.А., Мануйлович И.С., Марков В.В. Оптимизация тяговых характеристик пульсирующего детонационного двигателя //Физика горения и взрыва. 2010. т.46, №4. С. 56-63.
- Фёдоров А.В., Тропин Д.А., Бедарев И.А. Математическое моделирование подавления детонации водородокислородной смеси инертными частицами //Физика горения и взрыва. 2010. т.46, №3. С. 103-115.