

На правах рукописи

Якунчиков Артем Николаевич

Моделирование физико-химических
процессов и течений в микро- и
наноструктурах

Специальность 01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре газовой и волновой динамики механико-математического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Ковалев Валерий Леонидович

Официальные
оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Пушкарь Евгений Александрович
доктор физико-математических наук
Кузнецов Михаил Михайлович

Ведущая организация: Институт проблем машиноведения РАН,
г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится 19 февраля 2010г. в 15 часов на заседании Диссертационного совета Д.501.001.89 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, главное здание МГУ, механико-математический факультет, аудитория 16-24.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке механико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «__» _____ 2010г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д.501.001.89, д.ф.-м.н.



А.Н. Осипцов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Задачи, связанные с описанием физико-химических процессов и течений в микро- и наноструктурах, актуальны при разработке теплозащитных покрытий, систем охлаждения микроэлектронных компонентов, микрочипов для химических реакций, систем хранения водородного топлива, а также многих других современных устройств.

В рамках диссертационной работы исследованы процессы взаимодействия на границе газа и твердого тела применительно к нескольким практически важным задачам:

1. Исследование гетерогенных каталитических процессов на теплозащитных покрытиях;
2. Исследование течения газа в микро- и наноканалах;
3. Определение коэффициентов аккомодации энергии и диффузного отражения с учетом структуры и теплового движения атомов поверхности;
4. Определение адсорбционной способности углеродных наноструктур применительно к проблеме хранения водородного топлива.

Процессы гетерогенной рекомбинации атомов значительно увеличивают тепловой поток к поверхности, поэтому при создании теплозащитных покрытий необходимо учитывать каталитические свойства материалов. В связи с этим, важную роль играет предсказательное моделирование данных явлений, особенно в случаях, когда экспериментальное исследование затруднено.

С развитием современных технологий усилился интерес к задаче о течении газа в микро- и наноканалах. Уменьшение ширины канала приводит к увеличению числа Кнудсена и возрастанию роли поверхностных взаимодействий. При этом макроскопическое описание, рассматривающее газ как непрерывную среду, становится несправедливым. Поэтому для описания таких течений необходимо использовать микроскопический подход,

основанный на методах кинетической теории, прямом статистическом и молекулярно-динамическом моделировании.

Задача определения закона отражения молекул от поверхности различных материалов первоначально была востребована в аэродинамике разреженного газа, научный и практический интерес к которой непрерывно повышался с развитием авиакосмической техники. В настоящий момент интерес к этой области усилился вследствие развития микро- и нанотехнологий. Детальное моделирование молекулярной кинетики на границе фаз позволяет определить законы взаимодействия между газом и поверхностью с учетом свойств и молекулярного строения материалов, что является важным практическим результатом.

Задача определения адсорбционной способности углеродных наноструктур связана с проблемой хранения водородного топлива, которая является основным препятствием широкого применения водорода как энергоносителя. В качестве варианта решения данной проблемы в работе рассматривалась возможность хранения водорода в адсорбированном состоянии в углеродных наноструктурах.

Объект, методы и цели исследования

Объектом исследования является взаимодействие газа с поверхностью с учетом физико-химических процессов, структуры и теплового движения атомов твердого тела, **методами** исследования – прямое статистическое и молекулярно-динамическое моделирование.

Основные цели работы:

1. Исследование процессов адсорбции и рекомбинации на теплозащитных покрытиях методом прямого статистического моделирования Монте-Карло.
2. Исследование течения газа в микро- и наноканалах, определение характерных изменений параметров при увеличении числа Кнудсена.
3. Разработка и реализация численного метода на основе молекулярно-динамического моделирования для определения коэффициентов аккомодации

энергии и диффузного отражения при учете структуры и теплового движения атомов поверхности.

5. Исследование адсорбционной способности углеродных наноструктур применительно к задаче о хранении водородного топлива. Нахождение массы адсорбированного водорода в зависимости от давления, температуры и геометрии массива нанотрубок. Определение оптимальной геометрии массива и условий, позволяющих повысить эффективность хранения водорода.

Положения, выносимые на защиту

Основные результаты диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Разработка и реализация численных методов на основе прямого статистического и молекулярно-динамического моделирования для изучения физико-химических процессов на поверхности, течения газа в микро- и наноканалах, определения закона взаимодействия молекул газа с поверхностью твердого тела и оценки адсорбционной способности наноструктур.

2. Результаты статистического моделирования гетерогенных каталитических процессов с учетом физической адсорбции и десорбции, химической адсорбции, поверхностной диффузии и рекомбинации по ударному и ассоциативному механизму. Получены степени заполнения поверхности адсорбентами и коэффициент рекомбинации в зависимости от температуры.

3. Результаты прямого статистического моделирования течения газа в микро- и наноканалах. Получены распределения основных термодинамических параметров в канале и тенденции их изменения при увеличении числа Кнудсена.

4. Результаты молекулярно-динамических расчетов коэффициентов аккомодации энергии и диффузного отражения для водорода на поверхности графита с учетом структуры и теплового движения атомов твердого тела.

5. Результаты молекулярно-динамического моделирования процессов физической адсорбции водорода в массивах углеродных нанотрубок.

Научная новизна работы

1. Методом прямого статистического моделирования Монте-Карло рассчитаны вероятности рекомбинации γ атомов азота на кварцевой поверхности с учетом поверхностной диффузии физадсорбированных атомов и рекомбинации по ассоциативному механизму. Получена немонотонная зависимость γ от температуры, которая хорошо количественно согласуется с экспериментальными результатами.

2. Обнаружено существенное влияние эффекта скольжения при течении газа в микро- и наноканалах.

3. Разработан и реализован численный метод для определения закона взаимодействия молекул газа с поверхностью с учетом структуры и теплового движения атомов твердого тела. Обнаружено существенное влияние температуры стенки на коэффициенты аккомодации при низких и комнатных температурах газа.

4. Получены количественные оценки для массы водорода, адсорбированного в массиве углеродных нанотрубок, при различных термодинамических условиях. Обнаружено, что при низких температурах возможно образование второго слоя адсорбции, что значительно увеличивает количество запасенного водорода. Получены величины средней плотности и относительного массового содержания водорода в системе в зависимости от расстояния между трубками в массиве. Найдена оптимальная для адсорбции водорода геометрия массива.

Достоверность результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов основана на:

- использовании моделей, в основе которых лежат методы кинетической теории, прямого статистического и молекулярно-динамического моделирования;

- использовании апробированных численных методов и проведении тестовых расчетов известных задач, в которых получено хорошее согласие с результатами других авторов и экспериментальными наблюдениями.

Практическая значимость работы

В диссертационной работе изучались физико-химические процессы и течения в микро- и наноструктурах. Детальное исследование данных процессов и взаимодействия между молекулами газа и атомами твердого тела позволяет определить граничные условия на поверхности для макроскопических моделей в задачах динамики разреженного газа с учетом свойств и структуры материала, а также описать явления, в изучении которых не применим макроскопический подход.

Численные методы, разработанные в диссертации, могут использоваться для определения законов отражения молекул от поверхности различных материалов, моделирования течения и теплообмена в микроканалах и определения адсорбционной способности наноструктур. Полученные результаты могут быть полезны при планировании и проведении экспериментов по определению закона взаимодействия между газом и поверхностью твердого тела и проектировании покрытий с заданными свойствами.

В работе получены количественные оценки для массы адсорбированного водорода и найдена оптимальная для адсорбции геометрия массива, что может быть использовано при решении вопроса о целесообразности применения наноструктур для хранения водорода и при проектировании таких систем.

Апробация работы и публикации

Результаты диссертационной работы докладывались на 20 Всероссийских и международных конференциях и школах-семинарах:

- Конференция «Проблемы миниатюризации и использование высоких технологий в авиационной и космической технике» под председательством Н.А. Анфимова, проводимая в рамках Международного Авиационно-космического салона в 2005г. («МАКС 2005»)
- Международная конференция «Авиация и космонавтика» (Москва, 2006г.)
- Конференция «Ломоносовские чтения» в 2005–2007г. (Москва, МГУ)
- Международная конференция «West-East High Speed Flow Field» (Москва, 2007г.)
- Международная конференция «The 2-nd European Conference for Aero-Space Sciences» («EUCASS»), Belgium, 2007г.
- Восьмая и Девятая международная школа-семинар «Модели и методы аэродинамики» (Евпатория, 2008, 2009г.)
- Международная конференция «The 6-th Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles» (France, 2008г.)
- Первый и Второй Международный форум по нанотехнологиям «РосНаноТех» в 2008, 2009г. (Москва)
- Конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» в 2008, 2009г. (Москва, МИФИ)
- Конференция «Возобновляемые источники энергии – 2008» (Москва, МГУ)
- Всероссийский семинар «Методы численного моделирования актуальных задач» (Таруса, 2009г.)
- Конференция «Современные проблемы газовой и волновой динамики» в 2009г. (Москва, МГУ)
- Международная конференция «The 3-d European Conference for Aero-Space Sciences» («EUCASS»), France, 2009
- Санкт-Петербургский научный форум «Наука и общество. Информационные технологии». IV Петербургская встреча лауреатов Нобелевской премии (Санкт-Петербург, 2009г.)

○ 2-я Всероссийская школа семинар «Наноструктуры, моделирование, анализ и управление» (Москва, 2009г.)

Результаты работы докладывались на научных семинарах кафедры газовой и волновой динамики, семинаре «Физико-химические процессы в газовой динамике» (под руководством профессора Г.А. Тирского) и семинарах лаборатории многомасштабного моделирования (под руководством профессора В.Л. Ковалева).

За работу «Моделирование поверхностной рекомбинации на теплозащитных покрытиях миниатюрных спутников методом Монте-Карло» автор награжден кубком Правительства Москвы как победитель конкурса достижений молодых ученых и специалистов, аспирантов и студентов г. Москвы в области авиационно-космической техники, проводимого в рамках Международного авиационно-космического салона «МАКС-2005».

За работу «Разработка методов исследования адсорбции водорода в углеродных наноструктурах» автор удостоен звания победителя конкурсной программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК»), проводимой Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в 2008 году.

За работу «Моделирование адсорбции водорода в массиве углеродных нанотрубок» автор удостоен диплома лауреата международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, проводимого государственной корпорацией «Российская корпорация нанотехнологий» (РОСНАНО) в рамках Второго Международного Форума по нанотехнологиям в 2009 году.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в 17 научных публикациях, в том числе в 5 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. В работе содержится 31 рисунок, 1 таблица, 115 библиографических ссылок. Общий объем диссертации составляет 105 страниц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость темы диссертационного исследования. Сформулированы основные цели работы. Приведена структура диссертации и краткое содержание ее глав. Дан перечень положений, выносимых на защиту. Приведены сведения об апробации и публикациях по теме диссертации.

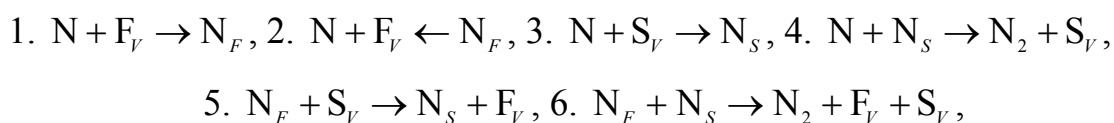
Во введении выполнен обзор литературы по исследуемым задачам. Среди публикаций, в которых изучались гетерогенные каталитические процессы, отмечаются теоретические работы Сулова О.Н., Ковалева В.Л., Лунева В.В., Колесникова А.Ф., Кузнецова М.М., Жесткова Б.Е., Якушина М.И., Cacciato M., Valat-Pichelin M., Крупнова А.А., Погосбеяна М.Ю.

Рассмотрены работы, посвященные описанию взаимодействия газа с поверхностью твердого тела, течению в каналах и исследованию эффектов скольжения на стенке, принадлежащие Navier С.Л.М.Н., Poiseuille J., Darcy H., Maxwell J.C., Helmholtz H., Knudsen M., Smoluchowski M., Baule B., Boltzmann L., Millikan R.A., Тимирязеву А.К., Бунимовичу А.И., Когану М.Н., Шидловскому В.П., Тирскому Г.А., Товбину Ю.К., Cercignani С., Баранцеву Р.Г. Отмечено, что в последние годы возрастает роль численного эксперимента методами прямого статистического (Белоцерковский О.М., Bird G.A., Иванов М.С., Рогазинский С.В.) и молекулярно-динамического моделирования (Allen M.P., Tildesley D.J., Chirita V., Finger G.W., Arya G., Фомин В.М., Головнев И.Ф., Сон Э.Е.).

Представлен обзор имеющихся теоретических и экспериментальных результатов по задаче об адсорбции водорода в наноструктурах. Отмечены работы Dillon A.C., Ye Y., Lawrence J., Maruyama S., Wang Q., Johnson K., Богданова А.А., Вахрушева А.В. и Суетина М.В. Несмотря на большой интерес к данной задаче, результаты разных авторов существенно отличаются. Поэтому вопрос о возможности использования углеродных нанотрубок для хранения водорода остается открытым.

В первой главе диссертации даны теоретические основы прямого статистического и молекулярно-динамического моделирования. В первом параграфе сформулированы общие положения статистического моделирования, описаны модели столкновения частиц. Приведены способы задания граничных условий и выражения для нахождения макроскопических параметров по распределению молекулярных величин. Во втором параграфе решалась тестовая задача о натекании сверхзвуковой струи разреженного газа на стенку. Приведены результаты тестовых расчетов, которые хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов (Bird G.A.,1971; Sinha R., Zakkay V., Erdos J.,1971). В третьем параграфе сформулированы общие положения метода молекулярно-динамического моделирования. Выписаны уравнения движения для атомов и молекул и вид потенциалов взаимодействия различных типов. Описаны виды условий на границах расчетной области и конечно-разностная схема для интегрирования уравнений движения атомов и молекул.

Во второй главе исследована задача о гетерогенной рекомбинации атомов с учетом физической адсорбции и десорбции (1 и 2), химической адсорбции (3), рекомбинации Или-Райдила (4), диффузии физадсорбированного атома (5) и рекомбинации по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда (6):



где F_V и S_V – вакантные места для физической и химической адсорбции атомов азота, а N_F и N_S – физадсорбированные и химадсорбированные атомы азота.

В первом параграфе описан феноменологический подход, выписано аналитическое решение для степеней заполнения поверхности физически и химически адсорбированными атомами в случае, когда не учитывается поверхностная диффузия и рекомбинация по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Во втором параграфе описан метод статистического моделирования Монте-Карло, показан алгоритм построения иерархии вероятностей процессов и приращения времени. Поверхность представлялась в виде матрицы большой размерности, ячейки которой являются активными центрами для физической и для химической адсорбции. Основное звено алгоритма статистического моделирования заключалось в случайном выборе ячейки и проведении реакции, соответствующей свойствам и текущему состоянию ячейки. Третий параграф посвящен результатам расчетов. Для случая, в котором удается найти аналитическое решение, проведено сравнение с расчетами методом Монте-Карло и получено хорошее согласие. Представлены результаты расчетов коэффициента рекомбинации в полной постановке с учетом диффузии и рекомбинации по ассоциативному механизму (рис.1). Получена немонотонная зависимость коэффициента рекомбинации от температуры: при повышении температуры до 400К коэффициент рекомбинации резко убывает, а в диапазоне температур 400–1200К возрастает. Данный результат хорошо количественно согласуется с результатами экспериментов.

В третьей главе исследовалось течение газа в микро- и наноканалах. Изучалось течение теплопроводного совершенного газа между двумя пластинами, расположенными на расстоянии $2R$. Течение считалось двумерным, а область течения симметричной относительно плоскости, равноудаленной от обеих пластин.

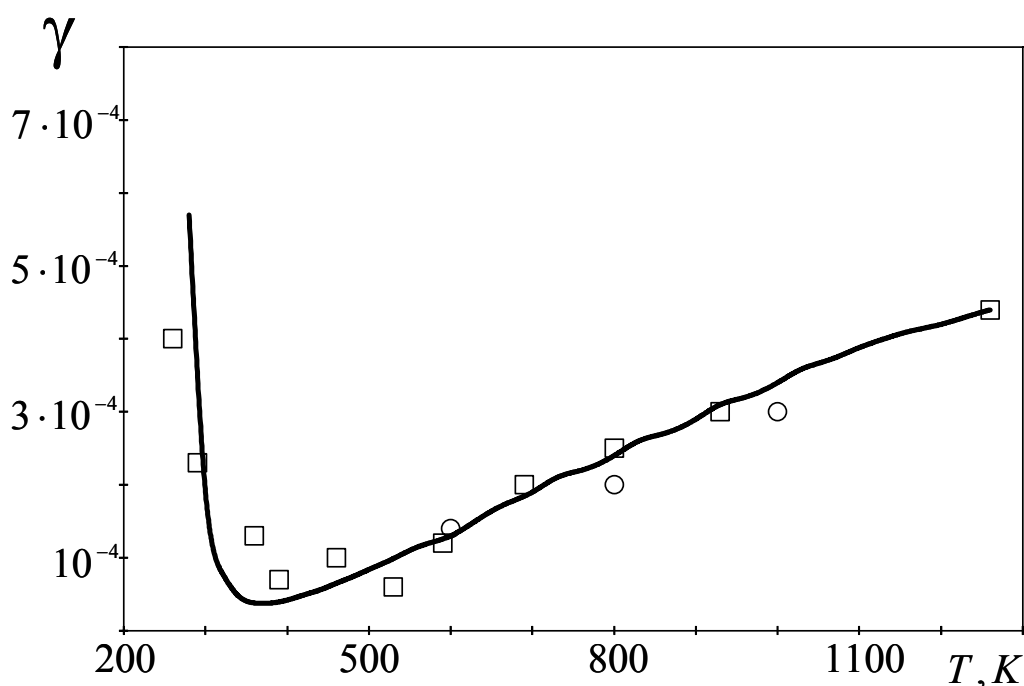


Рис. 1. Зависимость коэффициента рекомбинации γ от температуры: сплошная линия – расчеты методом статистического моделирования Монте-Карло, \square – экспериментальные результаты Kim Y.C., Boudart M., \circ – экспериментальные результаты Marshall T.C.

Задача решалась методом прямого статистического моделирования. При этом течение газа описывалось при помощи большого количества моделирующих частиц, изменение координат и скоростей которых со временем обусловлено межмолекулярным взаимодействием и взаимодействием со стенками канала. Получены картины распределения плотности, скорости и температуры при различных числах Кнудсена.

При малых числах Kn получен параболический профиль скорости и расчеты совпали с решением уравнений Навье – Стокса для выбранных условий течения. При увеличении числа Кнудсена профиль безразмерной скорости в центральной части канала выравнивается, вблизи стенки возрастает градиент скорости и появляется проскальзывание (рис.2, кривая 2).

Второй параграф посвящен сравнению результатов, полученных с помощью модели со скольжением и прямого статистического моделирования. На рис.2 представлены профили безразмерной скорости $U = u_z / \bar{u}_z$ (\bar{u}_z – средняя по сечению скорость), полученные при использовании уравнений Навье-Стокса с

условием прилипания и скольжения на стенке и метода прямого статистического моделирования.

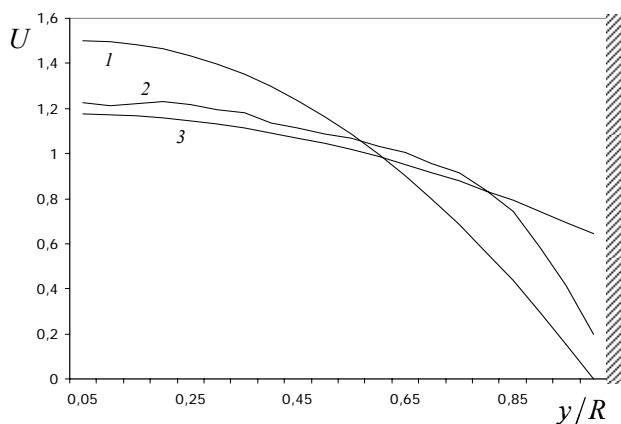


Рис. 2. Профиль безразмерной скорости при $f=1$, $Kn=0.3$: 1 – уравнения Навье-Стокса с условием прилипания на стенке, 2 – расчеты методом прямого статистического моделирования, 3 – уравнения Навье-Стокса с условием скольжения

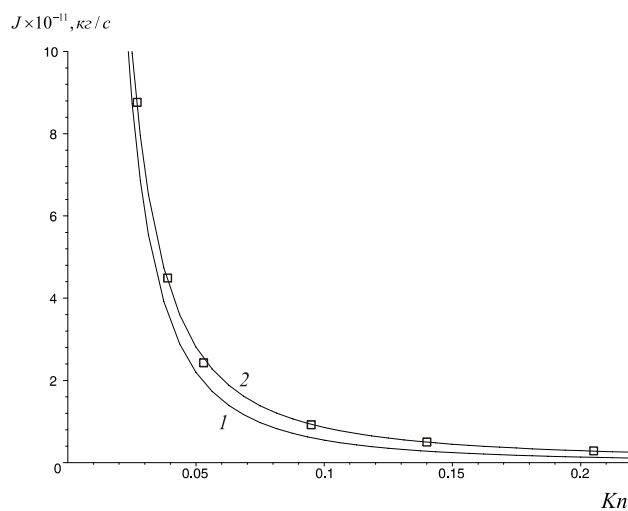


Рис. 3. Расход в цилиндрическом канале в зависимости от числа Кнудсена в выходном сечении канала: 1 – при условии прилипания на стенке, 2 – с условием скольжения при $A=2$, \square – результаты эксперимента Ewart T.

Решение уравнений Навье-Стокса с граничным условием скольжения согласуется с результатами метода прямого моделирования в центральной области канала. Существенные отличия вблизи стенки объясняются тем, что модель со скольжением корректно описывает течение только вне кнудсеновского слоя.

Сравнение с экспериментальными данными (Ewart T., Perrier P., Graur I.) показало (рис.3), что при описании расхода в микроканале необходимо учитывать отличие закона отражения молекул на стенке от полностью диффузного. В связи с этим, актуальна задача определения закона взаимодействия для конкретных материалов стенки при различных термодинамических условиях.

В четвертой главе проведено исследование закона отражения молекул водорода от поверхности графита при учете его структуры и теплового движения атомов с целью определения коэффициентов аккомодации энергии и диффузного отражения. В первом параграфе проводился молекулярно-динамический расчет множества траекторий отражения молекул газа от

атомной структуры поверхности (рис.4). Коэффициенты диффузного отражения f и аккомодации энергии α рассчитывались по полученным в траекторных расчетах выборкам начальных и конечных скоростей молекул газа.

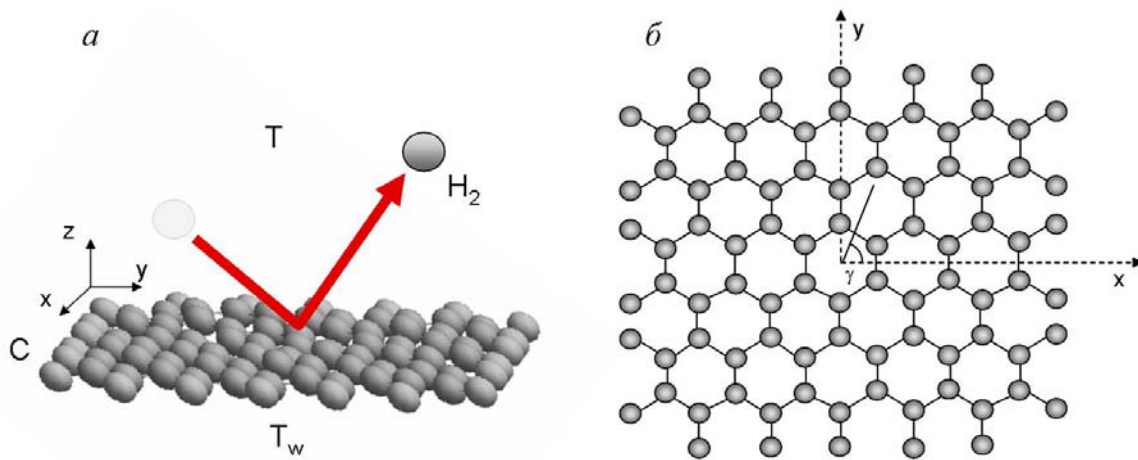


Рис. 4. Схема траекторного расчета (а) и структура углеродной поверхности (б)

Взаимодействие между атомами углерода описывалось потенциалом: $U_{CC}(r) = K(r - b)^2$, где $K = 326 \text{ Дж/м}^2$ – константа растяжения (сжатия) связи, $b = 1.4 \text{ \AA}$ – равновесная длина связи, r – текущая длина связи. Взаимодействие между атомом углерода и молекулой водорода описывалось потенциалом Леннарда-Джонса

$$U_{CH}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

с параметрами $\epsilon = 2.76 \text{ мэВ} = 32.0 \cdot k \text{ Дж}$, $\sigma = 3.17 \text{ \AA}$.

Расчет движения атомов углерода и молекул водорода проводился в соответствии с классическими уравнениями движения, которые численно интегрировались с постоянным шагом по времени $\Delta t = 0.5 \cdot 10^{-15} \text{ с}$.

Для каждой температуры поверхности T_w было рассчитано порядка 10^7 траекторий отражения для различных энергий и направлений падения молекулы водорода. В результате в зависимости от энергии падения E_1 были получены величины средней энергии после отражения E_2 и средней скорости u_2 в касательном направлении после столкновения. Коэффициент обмена

касательным импульсом f и коэффициентом аккомодации энергии α в зависимости от энергии падения молекулы E_1 находились следующим образом:

$$f(E_1) = \frac{u_1(E_1) - u_2(E_1)}{u_1(E_1)}, \quad \alpha(E_1) = \frac{E_2 - E_1}{E_w - E_1}$$

Зависимости f и α от температуры газа T рассчитывались по средним значениям скоростей и энергий для заданной T .

Во втором параграфе представлены рассчитанные коэффициенты f и α для водорода на графите в зависимости от температуры газа при трех температурах стенки $T_w = 87\text{K}$, 283K , 1120K (рис.5).

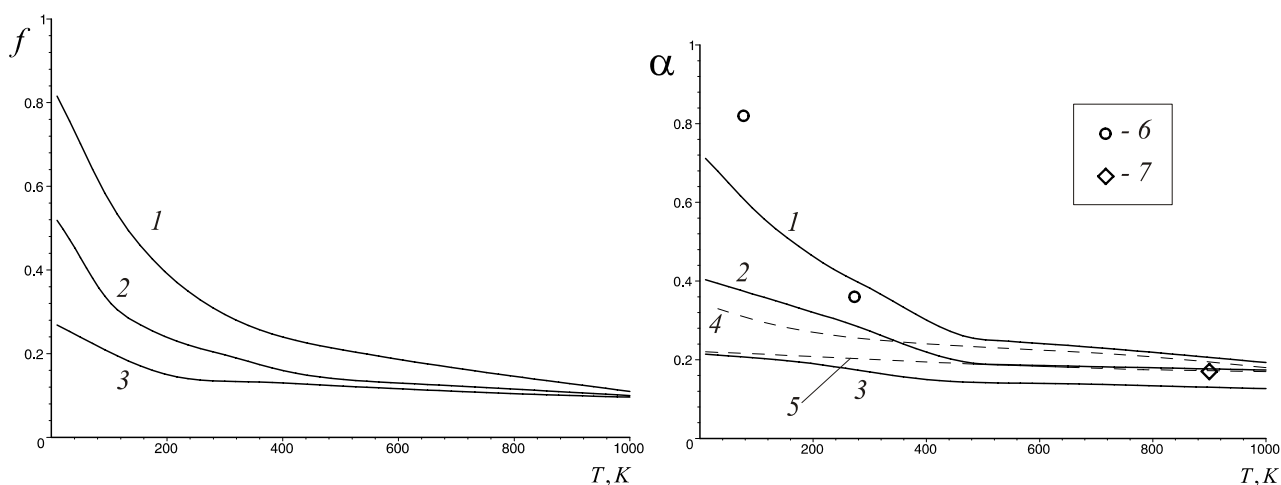


Рис. 5. Зависимость коэффициентов f и α от температуры газа T : 1,2,3 – при температурах стенки $T_w = 87\text{K}$, 283K , 1120K соответственно; 4,5 – расчеты Burke J.R., Hollenbach D.J. для $T_w = 100\text{K}$, 1000K соответственно; 6 – эксперимент Day K.L. для ($T_w = 87\text{K}$, $T = 77\text{K}$) и ($T_w = 283\text{K}$, $T = 273\text{K}$); 7 – эксперимент Leroy O. для $T_w = 1120\text{K}$, $T = 900\text{K}$.

Получено, что величины обоих коэффициентов убывают с ростом температуры газа. Установлено, что температура поверхности оказывает существенное влияние на процессы аккомодации при температурах газа 20-400K. При высоких температурах газа ($>900\text{K}$) зависимость от температуры стенки ослабевает. При этом коэффициенты α и f принимают значения 0.1–0.2 в широком диапазоне температур поверхности $T_w = 90\text{–}1100\text{K}$, что подтверждается экспериментальными результатами.

В пятой главе исследовались процессы адсорбции водорода в углеродных наноструктурах. В первом параграфе дана постановка задачи для одиночной углеродной нанотрубки и массива трубок (рис.6).

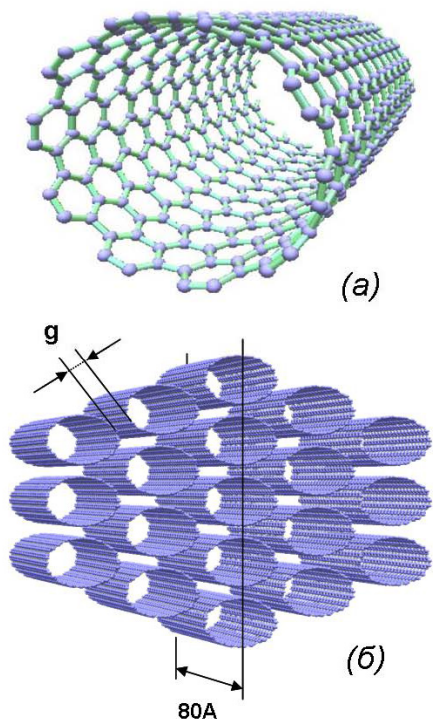


Рис. 6. Одиночная углеродная нанотрубка (а) и массив из 19 нанотрубок (б)

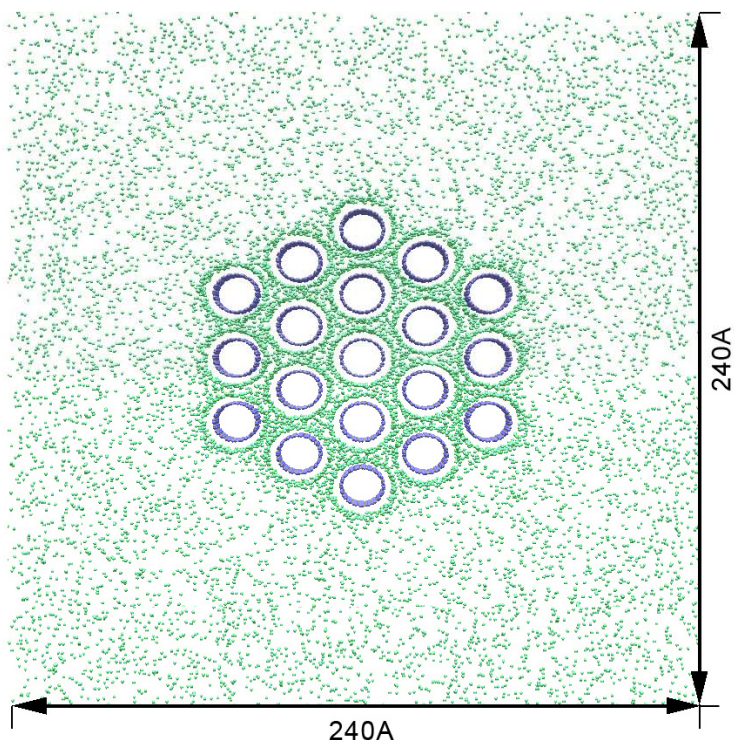


Рис. 7. Расчетная область

Учитывалось два типа взаимодействия: взаимодействие молекул H_2 с атомами С и взаимодействие молекул H_2 между собой, которые описывались с помощью потенциала Леннарда –Джонса.

Во втором параграфе описана схема молекулярно-динамического расчета, который проводился в области размером $240 \times 240 \times 80$ Å (рис.7). В начальный момент времени вокруг массива трубок распределялись молекулы водорода, которым сообщались начальные скорости в соответствии с максвелловской функцией распределения. После этого проводилось численное интегрирование уравнений движения для каждой молекулы. Моделирование велось до выхода на равновесие, которое определялось прекращением повышения температуры. Далее находились макроскопические параметры (температура, плотность и

давление) с помощью осреднения соответствующих молекулярных величин по физическому пространству и времени.

В третьем параграфе предложена феноменологическая модель на основе теории идеального адсорбированного слоя Ленгмюра для оценки массы адсорбированного водорода. Сравнение результатов молекулярно-динамических расчетов и феноменологической модели показало применимость последней в условиях монослойной адсорбции.

В четвертом параграфе представлены результаты расчетов для одиночной трубки и массива трубок. Обнаружен эффект образования второго слоя адсорбции при низких температурах (рис.8). При комнатной температуре и давлении до 100 атмосфер образование второго слоя адсорбции не наблюдалось.

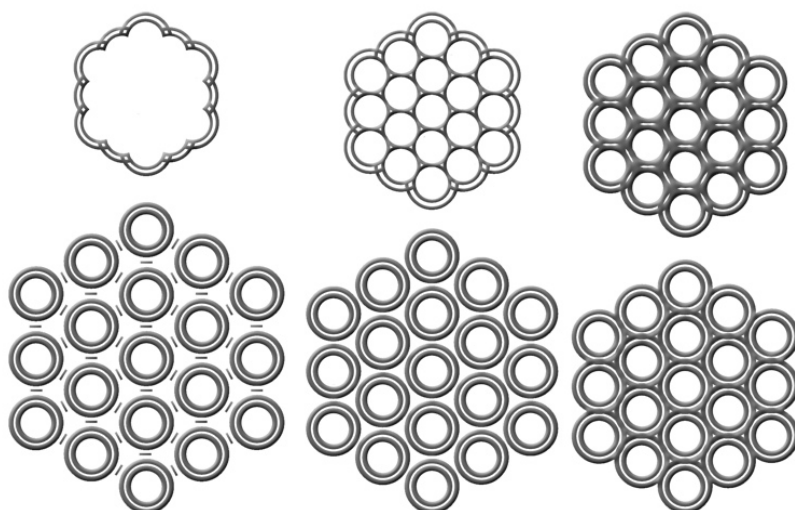


Рис. 8. Картина слоев адсорбированного водорода при различных расстояниях между трубками ($T=80\text{K}$)

Рассчитаны относительное массовое содержание (отношение массы адсорбированного водорода к массе массива углеродных нанотрубок) и средняя плотность водорода в системе в зависимости от геометрии массива, давления и температуры в газовой фазе. Получена картина слоев адсорбции (рис.8) при различных расстояниях между трубками. Получено, что при зазорах между трубками около 3-4Å водород не может проникнуть внутрь массива и адсорбируется на его внешней поверхности. По мере увеличения расстояния

между трубками, молекулы проникают во внутреннее пространство массива и группируются слоями вокруг трубок.

Относительное массовое содержание и средняя плотность водорода в системе найдены как функции зазора между трубками и представлены на рис.9,10.

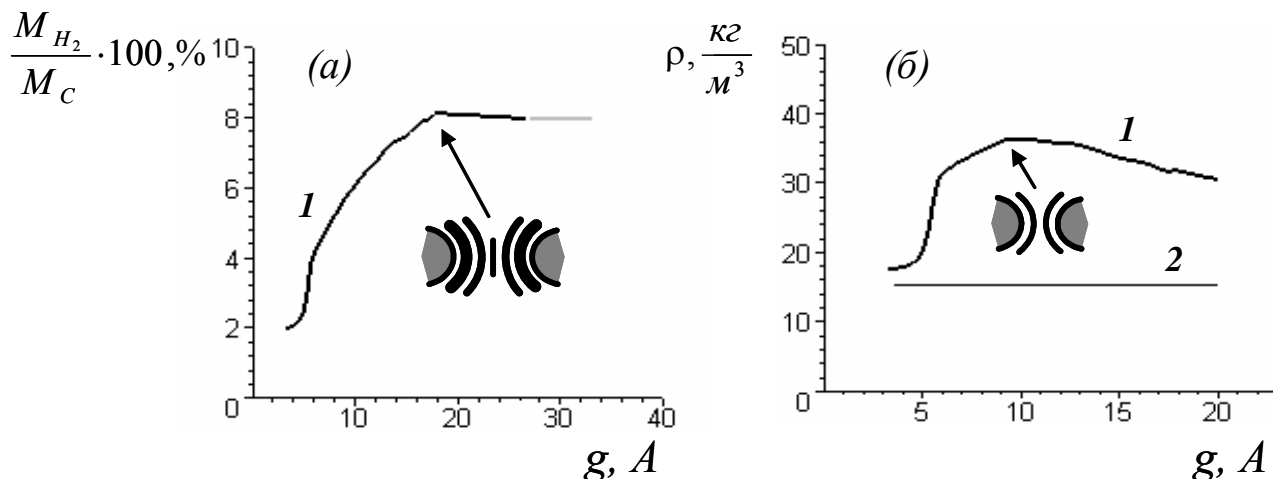


Рис. 9. Относительное массовое содержание (а) и средняя плотность водорода в системе (б) при $T=80K$, $p=50atm$ в зависимости от зазора между трубками в массиве: 1 – в массиве нанотрубок, 2 – газообразный водород при тех же условиях

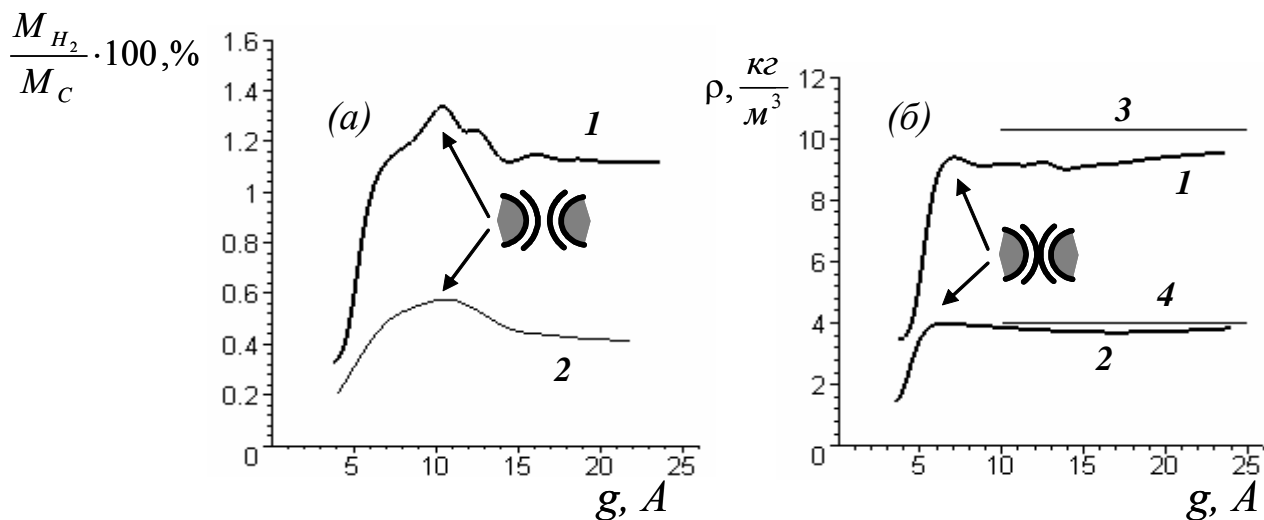


Рис. 10. Относительное массовое содержание (а) и средняя плотность водорода в системе (б) при $T=298K$ в зависимости от зазора между трубками в массиве. 1 – при $p=140atm$, 2 – при $p=50atm$, 3,4 – газообразный водород при $p=140atm$ и $p=50atm$ соответственно

При $T=80K$ относительное массовое содержание водорода растет с увеличением расстояния между трубками g и выходит на значение для одиночных трубок (рис.9). При этом, влияние наложения слоев адсорбции на

относительное массовое содержание не наблюдается. Имеется слабо выраженный максимум при зазоре около 18А. Это объясняется образованием уплотнения между вторыми слоями от соседних трубок (см. рис.8), которое отсутствует в случае одиночных (далеко расположенных) трубок. Средняя плотность водорода в системе имеет максимум при $g \approx 10A$.

При комнатной температуре относительное массовое содержание и плотность водорода имеют максимумы (рис.10), однако они ниже, чем соответствующие значения для газообразного водорода при тех же условиях.

В заключительной части приведены основные результаты, полученные в диссертационной работе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана динамическая модель Монте-Карло для анализа рекомбинации атомов на каталитической поверхности и численный метод для ее исследования. Проведены расчеты степеней заполнения каталитической поверхности в процессе рекомбинации на ней атомов азота с учетом пространственного положения атомов на активных центрах поверхности. Показано, что построенная модель дает хорошее согласие с результатами, полученными с помощью феноменологической модели в случае, когда имеется аналитическое решение, и численными расчетами методом Монте-Карло других авторов при исследовании задачи в полной постановке.

Рассчитаны коэффициенты рекомбинации γ для атомов азота на кварцевой поверхности в зависимости от температуры. Получено немонотонное поведение γ : при повышении температуры до 400К коэффициент рекомбинации резко убывает, а в диапазоне температур 400–1200К возрастает. Данный результат хорошо количественно согласуется с результатами экспериментов.

2. Методом прямого моделирования Монте-Карло исследовано течение газа и теплообмен в микроканалах при условии диффузного отражения на стенке. Получены распределения плотности, скорости и температуры в канале при различных числах Кнудсена. При малых числах Кнудсена получен параболический профиль скорости, который соответствует решению уравнений Навье-Стокса. При увеличении числа Кнудсена профиль безразмерной скорости становится более пологим в центральной области канала, а вблизи стенок появляются большие градиенты скорости и проскальзывание.

Обнаружено существенное влияние эффекта скольжения на стенке при течении газа в микро- и наноканалах. В связи с этим актуальна задача определения закона взаимодействия молекул газа с поверхностью твердого тела для конкретных материалов при различных термодинамических условиях.

3. На основе молекулярно-динамического моделирования разработан численный метод для изучения процессов аккомодации при взаимодействии газа с поверхностью с учетом теплового движения атомов твердого тела.

Рассчитаны коэффициенты диффузного отражения и аккомодации энергии для водорода на поверхности графита в зависимости от энергии падения, температуры газа и стенки. Получено, что оба коэффициента убывают с ростом температуры газа.

Установлено, что температура поверхности оказывает существенное влияние на процессы аккомодации при температурах газа 20-400К. При высоких температурах газа (>900К) зависимость от температуры стенки ослабевает. При этом коэффициенты α и f принимают значения 0.1–0.2 в широком диапазоне температур поверхности 90–1100К, что подтверждается экспериментальными результатами других авторов.

Установлено, что существенное влияние температуры стенки на процессы аккомодации при низких температурах газа вызвано физической адсорбцией молекул водорода на поверхности графита.

4. На основе молекулярно-динамического моделирования разработан численный метод исследования процессов физической адсорбции водорода в углеродных наноструктурах.

Обнаружено, что при низких температурах и высоких давлениях образуется второй слой адсорбции, что значительно увеличивает количество адсорбированного водорода.

Предложена феноменологическая модель на основе идеального адсорбированного слоя Ленгмюра, которая позволяет получить корректные оценки для относительного массового содержания водорода в случае монослойной адсорбции.

Рассчитаны относительное массовое содержание и средняя плотность водорода в массиве углеродных нанотрубок в зависимости от температуры, давления и геометрии массива. Найдены оптимальные для адсорбции расстояния между трубками.

Получено, что даже при оптимальном расстоянии между трубками в массиве применение углеродных нанотрубок для хранения водорода при комнатной температуре нецелесообразно, а при низких температурах ($T=80\text{K}$) их использование позволяет существенно повысить эффективность хранения водорода.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ковалев В.Л., Сазонова В.Ю., Якунчиков А.Н. Применение метода Монте-Карло для исследования гетерогенной рекомбинации на теплозащитных покрытиях многоразовых аппаратов // Тезисы докладов 5-й международной конференции «Авиация и космонавтика-2006». – М.: Изд-во МАИ, 2006. С.312-313.
2. Ковалев В.Л., Сазонова В.Ю., Якунчиков А.Н. Моделирование взаимодействия струи разреженного газа с преградой методами

- молекулярной динамики. // Ломоносовские чтения. Тезисы докладов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. С.84.
3. Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Анализ теплообмена в микро- и наноканалах методом молекулярной динамики // Ломоносовские чтения. Тезисы докладов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007. С.87.
 4. Kovalev V.L., Yakunchikov A.N. Flow and heat transfer research in micro- and nano-channels. Proceedings of West-East High Speed Flow Field Conference 2007. Moscow, November 19-22, 2007. p.215-216.
 5. **Ковалев В.Л., Сазонова В.Ю., Якунчиков А.Н. Динамический метод Монте-Карло моделирования поверхностной рекомбинации // Вестн. Моск. ун-та. Матем. Механ. 2007. №2. С.67-72**
 6. **Ковалев В.Л., Сазонова В.Ю., Якунчиков А.Н. Моделирование взаимодействия струи разреженного газа с преградой методами молекулярной динамики // Вестн. Моск. ун-та. Матем. Механ. 2008. №2. С.56-58.**
 7. **Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Исследование течения и теплообмена в микро- и наноканалах методами молекулярной динамики // Вестн. Моск. ун-та. Матем. Механ. 2008. №5. С.67-70.**
 8. Kovalev V.L., Yakunchikov A.N. Simulation of hydrogen adsorption in carbon nanostructures. Abstracts of the 6-th Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles. Versailles, France, 2008. p.99.
 9. Якунчиков А.Н. Моделирование адсорбции водорода углеродными наноструктурами // Возобновляемые источники энергии: материалы научной молодежной школы с международным участием / под ред. А.А.Соловьева. – М.: Университетская книга, 2008. Ч.2. С.168-173.
 10. Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Прямое численное моделирование адсорбции водорода углеродными наноструктурами. Сборник тезисов докладов участников Первого Международного форума по нанотехнологиям. Москва. 2008. Том 2. С.512-515.

11. Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Моделирование адсорбции водорода в углеродных нанотрубках // Изв. РАН. МЖГ. 2009. № 3. С. 160-164.
12. Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Анализ адсорбции водорода массивами углеродных нанотрубок // Изв. РАН. МЖГ. 2009. № 6. С. 157-160.
13. Якунчиков А.Н., Ковалев В.Л. Прямое численное моделирование некоторых физико-химических процессов и явлений // Труды семинара по вычислительным технологиям в естественных науках. Вып.1. Вычислительная физика / Под ред. Р.Р.Назирова. – М.:КДУ, 2009. С.30-38.
14. Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Моделирование адсорбции водорода в массиве углеродных нанотрубок // Сборник тезисов докладов II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». – М.: МИФИ, 2009. С.477-478.
15. Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Молекулярно-динамическое моделирование адсорбции водорода в углеродных наноструктурах // Современные проблемы математики и механики. Том I. Прикладные исследования / под ред. В.В. Александрова и В.Б. Кудрявцева. – М.: Изд-во МГУ, 2009. С.356-361.
16. Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Моделирование адсорбции водорода в массиве углеродных нанотрубок. Сборник тезисов докладов участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва. 2009. С. 259-261.
17. Якунчиков А.Н. Моделирование процессов адсорбции водорода в углеродных нанотрубках. В сб.: Труды конференции-конкурса молодых ученых. 8–10 октября 2008 / Под редакцией академика РАН Г.Г. Черного, профессора В.А. Самсонова. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 2009. С.234-241.