



石墨烯表面气体扩散系数的原子模型

周润峰, 孙成珍*, 白博峰

西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049

*联系人, E-mail: sun-cz@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2023-06-12; 接受日期: 2023-08-25; 网络出版日期: 2024-01-18

国家自然科学基金(编号: 51888103, 52222606)和中央高校基本科研业务费资助项目

摘要 石墨烯表面的气体扩散是诸多应用中的关键过程, 其机制不同于一般固体表面气体扩散, 反而类似分子碰撞控制的体相扩散, 但对应的表面扩散系数因吸附效应低于体相理论预估. 本文针对石墨烯表面气体扩散系数开展了理论和分子动力学模拟研究, 基于Chapman-Enskog方程提出了一种仅依赖原子势能参数的表面气体扩散系数预测模型, 弥补了该领域的缺失. 首先, 通过分子动力学模拟研究了不同压力、流固作用下的石墨烯表面气体扩散系数, 证明了表面吸附引起的表面数密度增加是导致现有理论预估出现偏差的原因; 然后, 直接从原子势能参数导出气体空间密度分布, 解决了石墨烯表面数密度准确估计的问题并拓展Chapman-Enskog方程建立了石墨烯表面气体扩散系数的理论预测模型; 最后, 对理论模型的准确性加以验证, 理论模型预测值和本文模拟结果的相对误差小于10%; 同时, 该模型也能很好预测文献中石墨烯表面实际气体的扩散系数, 进一步证明了其有效性和实用性.

关键词 扩散系数, 石墨烯, 表面吸附, Chapman-Enskog方程

PACS: 31.15.xv, 51.20.+d, 51.10.+y, 34.20.-b

1 引言

石墨烯是一种典型的二维碳纳米材料^[1-4], 在气体分离、气体传感器等领域^[5-7]具有广泛的应用前景. 在这些应用中, 气体在石墨烯表面的扩散输运特性对于器件的性能有很大影响. 扩散系数是气体扩散输运特性最重要的表征参数, 对于石墨烯表面吸附的气体, 其表面扩散输运能力可以通过表面扩散系数来衡量. 掌握气体在石墨烯表面的扩散输运特性, 获得准确的表面扩散系数对石墨烯器件的性能预测以及优化设计

具有重要的意义. 此外, 石墨烯常用以模化多孔介质孔隙表面^[8,9], 因此, 掌握石墨烯表面气体扩散系数对于提升多孔介质内输运效率也具有指导意义.

针对气体在固体表面的扩散输运, 研究者们开展了大量研究, 并基于过渡态等理论构建了一系列描述模型^[10-14]. 这些理论成立的前提是气体的表面扩散满足吸附跳跃机制^[10-14], 即分子被固体表面上的吸附位点捕获, 需要克服吸附位点间的能垒才能在临近位点间跳跃以实现扩散迁移^[15]. 对于一般固体材料, 表面分子吸附能远大于分子动能, 很容易满足这个假设.

引用格式: 周润峰, 孙成珍, 白博峰. 石墨烯表面气体扩散系数的原子模型. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2024, 54: 224708

Zhou R F, Sun C Z, Bai B F. An atomic model for gas diffusion on the graphene surface (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2024, 54: 224708, doi: 10.1360/SSPMA-2023-0201

然而, Sun等人^[16,17]研究发现, 由于石墨烯仅具有几层甚至单层原子厚度, 其对气体的吸附作用较弱, 表面吸附能与气体分子动能相当, 表面吸附气体分子可以在较大范围内移动, 分子自由程远大于吸附位点间距, 气体的扩散行为类似体相气体, 主要由分子之间的碰撞控制. 因此, 吸附跳跃机制和基于过渡态的表面扩散理论不再适用于石墨烯表面的气体扩散.

对于体相气体, 如果忽略分子间相互作用和多粒子碰撞的情况, 其扩散系数可表示为^[18]

$$D_0 = \frac{4}{3\pi} \frac{(k_B T)^{3/2}}{p \sigma^2} \sqrt{\frac{2N_A}{M}}, \quad (1)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, p 为压力, σ 为原子特征尺寸, M 为摩尔质量, N_A 为Avogadro常数. Sun等人^[16,17]发现尽管石墨烯表面的气体扩散和体相扩散存在相似性, 如表面扩散系数随压力增加而减小(与气体在一般固体表面上的扩散规律相反), 但定量上, 石墨烯表面气体扩散系数在数量级上低于式(1)预测值. 由于式(1)中没有考虑分子碰撞时的相互作用, 在一定程度上高估了气体扩散系数. 为了对比, 可以采用更加精确的Chapman-Enskog理论模型^[19], 表示为

$$D_0 = \frac{AT^{3/2}}{p\sigma^2\Omega} \sqrt{\frac{2}{M}}, \quad (2)$$

其中, $A = 1.859 \times 10^{-3} \text{ atm } \text{\AA}^2 \text{ cm}^2 \text{ K}^{3/2} \text{ s}^{-1} \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, Ω 为碰撞积分常数(分子间相互作用的函数), 可通过查表获得^[20,21]. Chapman-Enskog方程在理想气体动理论的基础上考虑了碰撞时气体分子间的相互作用, 在碰撞积分常数 Ω 中显性表现出分子碰撞细节, 精度在8%以内. 结果表明, 尽管Chapman-Enskog方程较式(1)精度有所提高, 但其理论预测值与实际扩散系数间的数量级差异仍然存在. 因此, 也不能直接采用体相扩散理论对石墨烯表面气体扩散系数加以预测.

石墨烯表面气体扩散系数的预测模型缺失很大程度上阻碍了石墨烯相关气体输运理论的应用. 比如, Sun等人^[22]建立了气体通过石墨烯多孔膜的表面渗透模型, 尽管该模型能够很好地预测渗透通量, 但由于表面扩散系数的不确定性, 在预测细节特征如表面密度分布时也出现了很大不确定性, 限制了实际石墨烯膜气体分离过程的优化设计. 因此, 有必要进一步发展适用于石墨烯表面扩散系数的理论预测模型.

由于石墨烯壁面对气体的吸附作用, 石墨烯表面

气体分子数密度远大于体相, 对应吸附层内有效压力大于体相压力, 因此式(1)或(2)失效的可能原因是直接代入了较小的体相压力. 假设推测成立, 那么只要能够准确计算吸附层有效压力, 即可实现利用Chapman-Enskog方程对石墨烯表面气体扩散系数的准确预测. 本文通过分子动力学模拟证明了石墨烯表面吸附导致的气体数密度增加是体相扩散理论高估表面扩散系数的原因; 从通用的Lennard-Jones (L-J)原子势能模型出发推导出表面吸附数/表面数密度的理论表达式, 实现了表面吸附数/表面数密度的准确预估; 最终拓展Chapman-Enskog方程构建了石墨烯表面扩散系数的理论模型, 实现了石墨烯表面气体扩散系数的准确预测, 模型的有效性通过分子动力学模拟和文献数据得到验证.

2 理论模型

2.1 基于表面吸附数修正的Chapman-Enskog方程

假设Chapman-Enskog方程应用于石墨烯表面气体扩散系数预估时的偏差由表面数密度大于体相引起, 则通过引入适当的表面有效压力对Chapman-Enskog方程进行修正即可实现石墨烯表面扩散系数的预测. 定义石墨烯表面单位面积气体吸附数为 N_δ , 假设理想气体状态方程 $pV = nRT$ ^[23]依然适用, 代入单位面积吸附层体积 $V_\delta = \delta$ (δ 为吸附层厚度), 单位面积吸附摩尔数 $n = N_\delta / N_A$, 则石墨烯表面吸附气体的有效压力 p_δ 可表示为

$$p_\delta = \frac{N_\delta}{\delta} k_B T. \quad (3)$$

代入式(2), 得到石墨烯表面气体扩散系数

$$D_\delta = \frac{\delta}{N_\delta k_B T} \frac{AT^{3/2}}{\sigma^2 \Omega} \sqrt{\frac{2}{M}}. \quad (4)$$

假定式(4)正确, 利用式(4)预测石墨烯表面气体扩散系数的难点在于如何确定表面吸附数 N_δ . 一种方法是基于Langmuir等温吸附模型^[24]得到覆盖率与体相压力的关系, 然后在已知最大吸附数的情况下得到表面吸附数^[17]. 但是不同气体在石墨烯表面的最大吸附数往往是未知的, 因此, 在缺乏大量实验数据支撑的情况下, 依靠Langmuir等温吸附模型难以提供需要的表面吸附数. 理想的方法是仅利用已有数据库建立表面

吸附数与给定参数的关系. Lennard-Jones (L-J) 势能模型考虑长程吸引力和短程排斥力, 将原子或简单分子模化为软球, 是一种通用的原子势能模型, 表示为^[25-27]

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

其中, ϵ 为表征原子相互作用的能量参数, r 是两原子间距. L-J 势能参数由大量实验得出, 对于常见气体, 可以通过查表得到其 L-J 参数^[28]. 如果能够通过 L-J 势能模型直接导出表面吸附数将极大地便利表面扩散系数的计算. 下面基于 L-J 势能模型导出石墨烯对气体分子的作用势函数, 再由气体在势场中的分布规律导出气体分子空间密度分布从而预估石墨烯表面吸附数, 最终给出仅依赖原子势能参数的石墨烯表面气体扩散系数的预测模型.

2.2 石墨烯与气体间的相互作用

石墨烯表面碳原子排列紧密且对气体分子的作用较弱, 因此, 可以将石墨烯对气体的作用模化为光滑平均势场对气体的作用^[29,30]. 如图 1 所示, 首先考虑一个气体原子放置在半径为 R 的无限长碳纳米管中的情况. 以碳纳米管轴向为 z 轴建立柱坐标系, 原子距离壁面距离为 r , 设碳纳米管的面数密度为 n , 则元面积 $dzd\phi R$ 上的碳原子对气体原子的 L-J 作用势可表示为

$$dU(r, R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r^*} \right)^6 \right] \cdot ndz d\phi R, \quad (6)$$

其中, $r^{*2} = z^2 + R^2 + (R-r)^2 - 2R(R-r)\cos\phi$ 表示原子距离某微元的距离. 对式(6)积分可得壁面对原子总的作用势

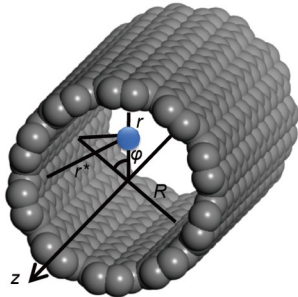


图 1 (网络版彩图) 几何示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of geometric parameters.

$$U(r, R) = n\sigma^2\pi^2\epsilon \left\{ \frac{63}{32} \left(\frac{\sigma}{2r-r^2/R} \right)^{10} F_{-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1-\frac{r}{R}\right)^2} - 3 \left(\frac{\sigma}{2r-r^2/R} \right)^4 F_{-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1-\frac{r}{R}\right)^2} \right\}, \quad (7)$$

其中, $F_{\alpha, \beta; \gamma; \zeta}$ 为 Gauss 超几何函数, 表示为

$$F_{\alpha, \beta; \gamma; \zeta} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\alpha)^{(j)}(\beta)^{(j)}}{(\gamma)^{(j)}} \frac{\zeta^j}{j!}, \quad (8)$$

其中, $()^{(j)}$ 为上升阶乘幂, 以 $(\alpha)^{(j)}$ 为例, 表示为

$$(\alpha)^{(j)} = \frac{(\alpha+j-1)!}{(\alpha-1)!}. \quad (9)$$

当 $R \rightarrow \infty$, 碳纳米管铺展为石墨烯膜, 则单层无限大石墨烯膜对原子的作用势可表示为

$$U(r) = \lim_{R \rightarrow \infty} U(r, R) = n\sigma^2\pi^2\epsilon \left\{ \frac{63}{32} \left(\frac{\sigma}{2r} \right)^{10} \lim_{\zeta \rightarrow 1} F_{-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \zeta} - 3 \left(\frac{\sigma}{2r} \right)^4 \lim_{\zeta \rightarrow 1} F_{-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \zeta} \right\}, \quad (10)$$

其中, 超几何函数 $F_{\alpha, \beta; \gamma; \zeta}$ 在 $\zeta \rightarrow 1$ 时可展开为

$$\lim_{\zeta \rightarrow 1} F_{\alpha, \beta; \gamma; \zeta} = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}, \quad (11)$$

其中, Γ 为 Gamma 函数, 将 $\lim_{\zeta \rightarrow 1} F_{-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \zeta} = \frac{131072}{315\pi}$,

$\lim_{\zeta \rightarrow 1} F_{-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \zeta} = \frac{32}{3\pi}$ 代入式(10)并用 z (设石墨烯所在平面为 x - y 平面) 替换 r , 即得到单层石墨烯对气体原子的作用势能函数^[29,30]

$$U(z) = \pi n\sigma^2\epsilon \left[\frac{4}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - 2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right], \quad (12)$$

其中, 对于平面石墨烯膜, $n \approx 38.177 \text{ nm}^{-2}$.

2.3 石墨烯表面气体吸附数

假设气体是稀薄气体, 在外场作用下, 单个气体分子的空间概率分布符合 Boltzmann 分布^[31]

$$P(\mathbf{r}) = \frac{\int_{\mathbf{r}}^{\mathbf{r}+\mathbf{dr}} \exp[-\beta U(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}{\mathcal{Z}}, \quad (13)$$

其中, $\beta = 1/k_B T$, $\mathcal{Z} = \int \exp[-\beta U(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$ 为配分函数. 由于势函数仅为分子到壁面距离 z 的函数, 在平行石墨烯表面方向, 可认为气体分布是均匀的, 则式(13)可简化为

$$P(z) = \frac{\int_z^{z+\delta} \exp[-\beta U(z)] dz}{\mathcal{Z}}. \quad (14)$$

当给定体系中的气体分子总数 N 时, 距石墨烯表面 z 处单位面积单位厚度原子数 $N(z)$ 可表示为

$$N(z) = P(z) \cdot \frac{N}{S}, \quad (15)$$

其中, S 为石墨烯面积. 石墨烯表面单位面积吸附数 N_δ 可表示为吸附层内分子总数

$$N_\delta = \int_{z_0}^{z_0+\delta} N(z) dz = \frac{\int_{z_0}^{z_0+\delta} \exp[-\beta U(z)] dz}{\mathcal{Z}} \cdot \frac{N}{S}, \quad (16)$$

其中, z_0 为气体和石墨烯的界面位置. 式(16)给出了已知体系中分子总数时的石墨烯表面吸附数.

对于实际情况, 体系足够大, 远离壁面处气相压力均匀, 体相压力 p_0 为已知量. 在距离壁面无穷远处取一个和吸附层等厚的单位面积体积元, 该体积元内气体分子数 N_0 为

$$N_0 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty+\delta} \exp[-\beta U(z)] dz}{\mathcal{Z}} \cdot \frac{N}{S} = \frac{\delta}{\mathcal{Z}} \cdot \frac{N}{S}. \quad (17)$$

对于体相气体, 根据理想气体状态方程其压力可以表示为

$$p_0 = \frac{N_0}{\delta} k_B T. \quad (18)$$

将式(17)和(18)代入式(16)即可导出已知气相压力时石墨烯表面单位面积气体吸附数

$$N_\delta = \frac{p_0}{k_B T} \int_{z_0}^{z_0+\delta} \exp[-\beta U(z)] dz. \quad (19)$$

对比式(3), $p_\delta = \frac{p_0}{\delta} \int_{z_0}^{z_0+\delta} \exp[-\beta U(z)] dz$ 为导出的表面有效压力.

2.4 石墨烯表面气体扩散系数

将式(16)和(19)分别代入式(4), 即可分别得到已知体系中分子总数或气相压力时的石墨烯表面气体扩散系数模型

$$D_\delta = \frac{\delta}{\int_{z_0}^{z_0+\delta} \exp[-\beta U(z)] dz} \frac{\mathcal{Z}}{N k_B T} \frac{A T^{\frac{3}{2}}}{\sigma^2 \Omega} \sqrt{\frac{2}{M}}, \quad (20)$$

$$D_\delta = \frac{\delta}{\int_{z_0}^{z_0+\delta} \exp[-\beta U(z)] dz} \frac{A T^{\frac{3}{2}}}{p_0 \sigma^2 \Omega} \sqrt{\frac{2}{M}}. \quad (21)$$

3 分子动力学模拟方法

为了证明表面吸附是引起体相理论预测偏差的原因以及验证建立的石墨烯表面气体扩散系数模型的有效性, 本文开展了分子动力学模拟研究石墨烯表面气体的扩散特性. 分子动力学模拟模型如图2所示. 单层石墨烯片放置在 $z=0$ 处, 在石墨烯上方体积为 $L_x \times L_y \times L_z = 9 \times 9 \times 9 \text{ nm}^3$ 的空间中随机布置 L-J 气体分子, 分子总数 $N=250, 450$, 分别对应同体积下 14.3 atm (1 atm = 101.325 kPa), 25.8 atm 的体相气体分子总数, 方便探究体相压力对表面吸附和表面扩散系数的影响. 在石墨烯下方留出高为 1 nm 的空间, 消除边界效应影响. 平行石墨烯壁面采用周期性边界条件, 垂直石墨烯壁面方向采用反射性边界条件. 无关性检验表明本文使用的模型尺度足够大, 避免了模拟尺度和边界条件对结果的影响.

采用 L-J 势能模型模拟分子间作用, 石墨烯上碳原子和气体分子的 L-J 参数均设置为 $\sigma=0.34 \text{ nm}$, $\epsilon=$

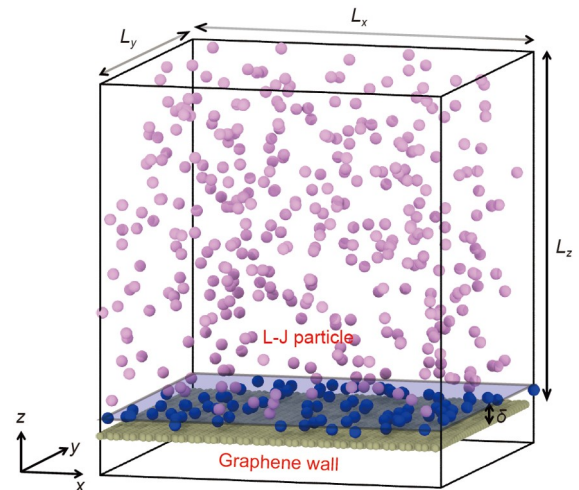


图 2 (网络版彩图)模拟模型
Figure 2 (Color online) Simulation system.

$2.413 \times 10^{-3} \text{ eV}^{[32]}$, 对应碰撞积分常数 $\Omega_0 = 0.7412^{[20,28]}$, 势能截断半径设置为 3 nm. 碳原子和气体分子间相互作用势能参数为 $\lambda\epsilon$, 通过调节 $\lambda = 1, 1.2, 1.5, 1.8, 2.0$ 改变流固作用强度, 影响表面吸附强度, 探究不同吸附强度下的表面扩散系数. 气体分子原子质量设置为 34.08 g/mol. 模拟采用 NVT 系综, 控制温度为 300 K. 模拟步长设置为 0.134 fs, 足够分辨气体分子运动. 在采样之前进行 4 百万步弛豫使模拟系统达到热力学平衡状态, 此后进行 3 百万步模拟, 间隔 250 步采样, 记录体系中所有分子位置.

4 结果与讨论

4.1 密度分布和表面吸附数

本文提出的石墨烯表面气体扩散系数计算模型的基本假设是 Chapman-Enskog 方程产生偏差是因为表面吸附引起的表面数密度增加, 对这个假设的正确性加以讨论之前, 需要计算表面吸附数和扩散系数. 从图 2 的分子模型图中可以直观地看到石墨烯表面出现单层气体吸附, 近壁面处分子较远壁面处更为密集. 将模拟空间沿 z 方向划分为厚度为 0.05 nm 的层状体积元, 统计每一时刻各体积元内分子数并做时间平均, 得到沿 z 方向的密度分布, 如图 3(a) 所示. 根据密度分布可以将空间分为石墨烯区、吸附层区和体相区. 可以看到, 近石墨烯壁面处出现显著的密度尖峰, 对应表面气体吸附层区; 在密度峰和石墨烯之间由于排斥作用分子密度为零, 对应石墨烯区; 而在远离壁面处, 气体密度均匀且远低于吸附层密度, 对应体相区. 定义吸附层和体相区的界面为 $z = 0.6 \text{ nm}^{[16,17,33]}$, 又因为石墨烯原子半径为 0.17 nm, 吸附层区可定义为 $0.17 \text{ nm} < z < 0.6 \text{ nm}$, 则吸附层厚度 $\delta = 0.43 \text{ nm}^{[16,17]}$. 对吸附层内分子数求和得到表面吸附数, 如图 3(b) 所示. 随着气相压力(体系分子总数)和流固作用增加, 吸附层内密度增大, 石墨烯表面吸附数也随之增加.

4.2 表面扩散系数

处于表面吸附层内的粒子, 其位移作为一个随机过程, 它的分布函数也服从高斯分布, 因此根据 Einstein 方程^[16,17,34–36], 模拟中的表面扩散系数可以通过均方位移(mean-square-displacement, MSD)随时间变化的斜率得到

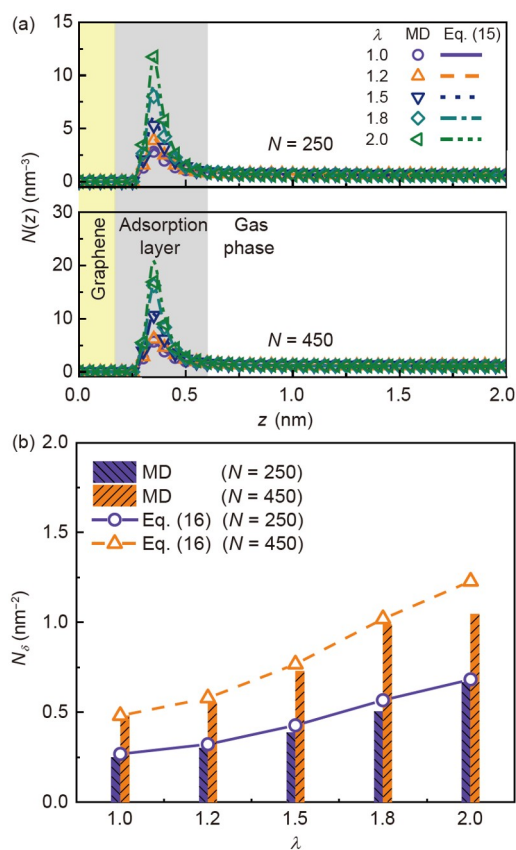


图 3 (网络版彩图)密度分布和吸附数. (a) 沿垂直石墨烯壁面方向的气体数密度分布; (b) 石墨烯表面单位面积内气体吸附数随流固作用和气相压力(用体系内分子总数表示)的变化

Figure 3 (Color online) Density distribution and adsorption number. (a) Density distribution perpendicular to the graphene surface; (b) adsorption number as a function of gas-graphene interaction and gas pressure (represented by the total number of gases in the box).

$$D = \frac{\langle x^2 - x_0^2 \rangle + \langle y^2 - y_0^2 \rangle}{4(t - t_0)}, \quad (22)$$

其中, x, y 为 t 时刻分子在对应方向的位置坐标, x_0, y_0 为初始时刻 t_0 分子的位置坐标. 不考虑 z 方向 MSD 是因为由于壁面约束, 扩散系数表现出各向异性, z 方向分量非常小, 对表面扩散贡献可以忽略^[37–39]. 设分子进入吸附层的时刻为初始时刻, 标记该分子为吸附分子, 然后计算其 MSD 随时间变化, 在其离开吸附层后, 停止统计. 对所有进入吸附层的分子(相同分子多次进入可重复计算)的 MSD 根据对应时刻样本数取平均, 得到平均 MSD, 如图 4(a) 所示. 对于初始阶段(图 4(a)灰色区域左侧)分子运动由惯性主导, 扩散未充分弛豫, MSD 随时间表现出非线性增长; 对于长时间驻留阶段(图 4(a)灰

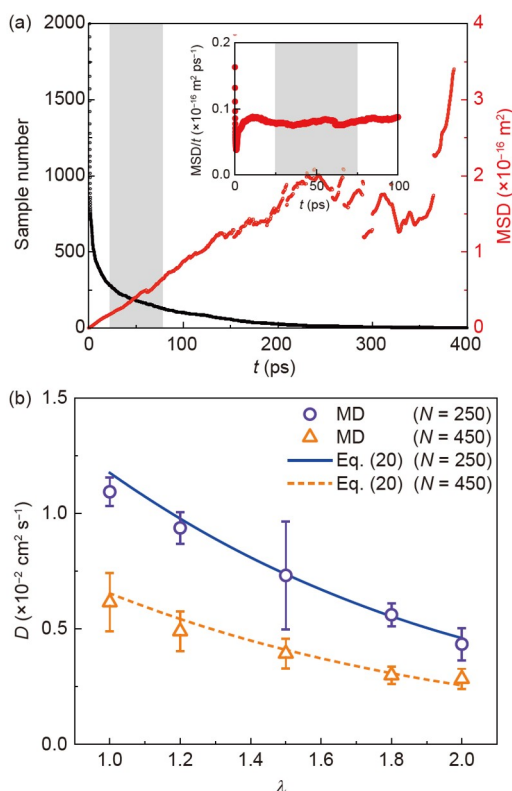


图 4 (网络版彩图) 石墨烯表面气体扩散系数. (a) 均方位移和样本数随时间变化, 对灰色区域均方位移做线性拟合计算扩散系数($N=450$, $\lambda=2$); 插图: 均方位移和时间之比随时间的变化, 灰色区域分子运动充分弛豫; (b) 表面扩散系数随流固作用和气相压力(用体系内分子总数表示)的变化

Figure 4 (Color online) Diffusion coefficient of gases on the graphene surface. (a) MSD and sample number as functions of time, and the surface diffusion coefficient is calculated by linear fitting of the mean square displacement in the gray area ($N=450$, $\lambda=2$); inset: MSD/ t as a function of t , and molecular motion in the gray area is fully relaxed; (b) surface diffusion coefficient as a function of gas-graphene interaction and gas pressure (represented by the total number of gasses in the box).

色区域右侧), 分子样本数少, 统计误差大. 因此, 本文取MSD中间段进行线性拟合计算表面扩散系数. 拟合段的选取采用以下原则, 图4(a)插图中给出了MSD/ t 随时间的变化, 可以看到, 初始阶段MSD/ t 随时间增加, 随后趋于稳定, 我们选取稳定后约50 ps的范围(图中灰色区域)对应的MSD计算扩散系数. 图4(b)中给出了不同体相压力和不同流固作用下的气体表面扩散系数, 可以发现, 随着体相压力和流固作用增加, 表面扩散系数下降. 按照本文的基本假设, 这可以解释为增加体相压力和流固作用均会增加表面吸附密度, 导致吸附层有效压力增加, 从而降低表面扩散系数.

4.3 表面吸附对表面扩散系数的影响

通过模拟得到表面吸附数和表面扩散系数后, 即可对本文的基本假设, 表面吸附数密度大于体相导致体相扩散系数理论失效加以验证. 但是做进一步讨论之前, 还需要对体相扩散系数理论的准确性进行验证. 为此, 本文开展了压力为 $p=11.1\text{--}110.6\text{ atm}$ 的纯体相气体扩散特性的分子动力学模拟. 图5给出了Chapman-Enskog方程和理想气体动理论预测的扩散系数随压力的变化关系. 为了检验理论模型在体相下的适用性, 我们计算了体相气体扩散系数. 通过与体相气体扩散系数的模拟值对比, 可以发现理想气体动理论预测结果较模拟值偏高, 而考虑了分子碰撞相互作用的Chapman-Enskog方程则具有很高的精度, 对于本文研究的L-J粒子, 精度提高了44%.

在式(3)中代入表面吸附数的模拟值即可得到表面有效压力, 图5给出表面扩散系数模拟值和表面有效压力的变化关系. 当不考虑表面吸附的影响时, 在Chapman-Enskog方程中分别代入14.3和25.8 atm得到与模拟体系拥有相同分子数的同体积体相气体扩散系数, 可以看到模拟得到的石墨烯表面气体扩散系数远小于体相气体扩散系数, 与文献中结果一致^[16,17]; 当模拟体系相同时, 增强流固作用(对应图5增大表面有效压力), 这种偏差也随之增大, 本文研究工况中最大偏差达500%. 而考虑表面吸附的影响引入表面有效压力后, 可以看到, 表面扩散系数随着表面有效压力增大而减小, 与Chapman-Enskog方程吻合很好, 偏差小于10%. 从图5中还可以看到, $N=250$ 和450这两组数据存

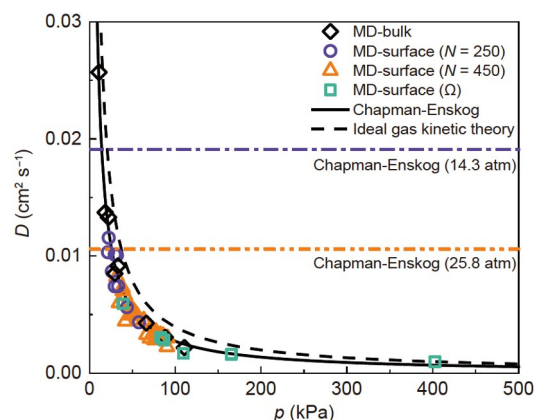


图 5 (网络版彩图) 表面扩散系数与有效压力的关系

Figure 5 (Color online) Relationship between surface diffusion coefficient and effective pressure.

在重叠的区域, 这说明流固作用和体系压力对表面扩散系数的影响都是通过改变表面吸附数实现的. 因此, 在Chapman-Enskog方程中引入表面有效压力可以有效修正由于表面吸附带来的预测偏差.

为了进一步验证考虑表面吸附修正后的Chapman-Enskog方程对不同种类气体的适用性, 本文通过直接改变L-J粒子的能量参数 ϵ 模拟不同气体分子, 得到不同碰撞积分常数下的表面气体扩散系数, 为了更好地在图5中展示, 其有效压力写为相当于 $\Omega_0=0.7412$ 时的折合有效压力 $p'_\delta = p_\delta \Omega / \Omega_0$. 可以看到, 模拟结果与修正后的Chapman-Enskog方程依然吻合很好.

4.4 表面扩散系数的纯理论预测验证

在证明表面吸附对石墨烯表面气体扩散的影响后, 本节对基于L-J势能参数导出的表面吸附数和表面扩散系数预测模型的准确性加以讨论. 首先可以通过分子受力验证基于光滑平均势场导出的势能函数式(12)的有效性. 分子沿垂直石墨烯壁面的方向受力可以通过势能函数表示为

$$f_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{8\pi n \sigma^2 \epsilon}{z} \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} \right]. \quad (23)$$

我们对比了 $N=450$, $\lambda=1$ 工况下分子动力学模拟统计得到的分子受力分布和由式(23)理论预测得到的受力分布, 两者吻合很好, 说明光滑平均势场的假设是合理的.

进一步, 我们验证基于L-J势能参数导出的表面吸附数和表面扩散系数预测模型的准确性. 由于模拟中体系内分子总数固定, 采用式(16)预测的表面吸附数和式(20)预测的表面扩散系数与模拟值进行对比. 如图3所示, 密度分布与表面吸附数的理论预测值和模拟统计结果吻合很好, 一般地, 理论预测和分子模拟结果相对误差小于6%. 在 $N=450$, $\lambda=2$ 的工况下密度分布和表面吸附数出现较大偏差, 低于Boltzmann分布理论预测值. 这是因为Boltzmann分布成立的前提是近独立粒子假设或稀薄气体假设, 这要求分子间相互作用可忽略以及气体浓度远低于量子浓度^[40], 前者保证分子间互不影响, 后者保证各能量状态不会饱和. 对于常温气体体系, 后者自动满足; 但是随着流固作用的增强或体相压力的增大, 石墨烯表面吸附气体数量增

加, 分子间距减小, 分子间相互作用也随之增大, 以 $N=450$, $\lambda=2$ 为例, 根据表面吸附数估算可知表面气体分子间距约为1 nm, 此时气体分子间相互作用不再能完全忽略, 在一定程度上影响了气体的空间分布特性, 导致石墨烯表面实际上能够容纳的分子数量低于基于理想势能的Boltzmann分布预估值. 因此, 式(16)预估的表面吸附数适用于压力不太大, 吸附不太强的情况.

图4(b)给出了不同气相压力下表面扩散系数随流固作用的变化, 可以看到, 纯理论预测值与模拟结果非常吻合, 最大相对误差为10%, 仅略大于原始Chapman-Enskog方程预测体相扩散系数时的误差8%, 证明了本文提出的表面扩散系数理论预测模型的准确性. 图6给出了表面扩散系数理论预测和本文模拟结果的对比, 总体来看, 理论和模拟吻合很好, 但是下方存在两个偏差较大的工况, 对应了改变 ϵ 后的强吸附情况, 此时表面吸附数的不准确预估导致理论偏差. 图6还给出了理论预估值和文献中实际气体CO₂和CH₄在常温下的表面扩散系数的对比, 总的来看, 理论预测结果和文献模拟结果吻合很好, 理论模型对CH₄的预估精度较高, 最大误差30%, 对CO₂的预测精度稍低, 最大误差51%, CH₄精度较高的可能原因有两个: 一是CH₄更加接近理想球形L-J粒子, 而CO₂形貌上偏离球形; 二是在石墨烯表面CO₂的吸附能力更强, 可能偏离理想气体假设. 尽管存在一定偏差, 但相较于未修正的扩散系数计算模型, 本文提出的表面扩散系数预测模型在数量级上提高了预测精度, 考虑实际分子构型和极化率能够进一步提高模型预测准确性.

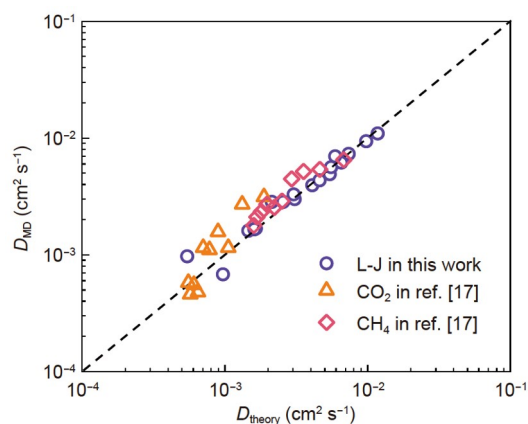


图6 (网络版彩图)理论预测和文献[17]中扩散系数的对比
Figure 6 (Color online) Comparison of surface diffusion coefficients from theoretical predictions with those in ref. [17].

5 结论

本文采用分子动力学模拟的方法研究了体相压力、流固作用等对石墨烯表面气体扩散的影响, 提出了仅依赖于原子势能参数的石墨烯表面气体扩散系数预估模型. 研究表明, 石墨烯表面气体扩散系数依赖于表面吸附数, 增大体相压力或流固作用均会增强表面吸附, 从而使得表面扩散系数降低. 与体相气体扩散系数的对比验证了气体扩散系数理论模型Chapman-Enskog方程的有效性. 考虑表面吸附影响, 在原始Chapman-Enskog方程中代入由表面吸附数导出的表面有效压力对其进行修正, 能够很好地吻合模拟结果, 证明石墨烯表面气体扩散系数无法用体相理论预估的原因是表面吸附导致的表面数密度大于体相. 随后, 基于L-J原子势能模型推导了气体在石墨烯表面的势场, 依据Boltzmann分布得到气体的空间密度分布, 解决了

表面吸附数的获取问题, 最终建立基于原子势能参数的石墨烯表面气体扩散系数的预测模型. 当体相压力和流固作用不太大时, 表面吸附强度不大, 本文提出的模型能够很好地预估石墨烯表面气体扩散系数(误差小于10%), 和原始Chapman-Enskog方程预估体相扩散系数的误差相当(8%); 当吸附强度特别大时, 气体间相互作用不能忽略, 气体密度分布偏离基于理想势能的Boltzmann分布, 使得表面吸附数和表面扩散系数的预测出现一定偏差, 更加精确的模型需要考虑气体分子间相互作用及表面吸附引起的空间势场变化. 与文献中石墨烯表面CH₄和CO₂的扩散系数对比表明, 本文模型在预测实际气体时依然具有很好的准确性. 本文结果理论上给出了仅依赖于原子势能参数的石墨烯表面气体扩散系数预估模型, 对于应用于气体相关的石墨烯器件的优化设计具有重要意义.

参考文献

- 1 Sun C, Zhou R, Zhao Z, et al. Nanoconfined fluids: What can we expect from them? *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 4678–4692
- 2 Wang F C, Zhu Y B, Wu H A. Structure and transport of confined liquid in nanochannels (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2018, 48: 094609 [王奉超, 朱银波, 吴恒安. 纳米通道受限液体的结构和输运. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2018, 48: 094609]
- 3 Zhou R, Sun C, Bai B. Wall friction should be decoupled from fluid viscosity for the prediction of nanoscale flow. *J Chem Phys*, 2021, 154: 074709
- 4 Sun C, Zhou R, Zhao Z, et al. Extending the classical continuum theory to describe water flow through two-dimensional nanopores. *Langmuir*, 2021, 37: 6158–6167
- 5 Tian W, Liu X, Yu W. Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: A review. *Appl Sci*, 2018, 8: 1118
- 6 Buckley D J, Black N C G, Castanon E G, et al. Frontiers of graphene and 2D material-based gas sensors for environmental monitoring. *2D Mater*, 2020, 7: 032002
- 7 Huang S, Dakhchoune M, Luo W, et al. Single-layer graphene membranes by crack-free transfer for gas mixture separation. *Nat Commun*, 2018, 9: 2632
- 8 Zhao B, Zhou R, Sun C, et al. PVT properties and diffusion characteristics of H₂O/H₂/CO₂ mixtures in graphite nanoslits. *Chem Phys Lett*, 2022, 795: 139502
- 9 Li H, Zhao B, Sun C, et al. Semiempirical equations of state of H₂O/CO₂ binary mixtures in graphite nanoslits. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2023, 66: 284711
- 10 Gilliland E R, Baddour R F, Perkinson G P, et al. Diffusion on surfaces. I. Effect of concentration on the diffusivity of physically adsorbed gases. *Ind Eng Chem Fund*, 1974, 13: 95–100
- 11 Yang R T, Fenn J B, Haller G L. Modification to the Higashi model for surface diffusion. *AIChE J*, 1973, 19: 1052–1053
- 12 Chen Y D, Yang R T. Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion. *AIChE J*, 1991, 37: 1579–1582
- 13 Hwang S T, Kammermeyer K. Surface diffusion in microporous media. *Can J Chem Eng*, 1966, 44: 82–89
- 14 Roybal L A, Sandler S I. Surface diffusion of adsorbable gases through porous media. *AIChE J*, 1972, 18: 39–42
- 15 Cunningham R E, Williams R J J. Diffusion in Gases and Porous Media. New York: Plenum Press, 1980
- 16 Sun C, Bai B. Diffusion of gas molecules on multilayer graphene surfaces: Dependence on the number of graphene layers. *Appl Thermal Eng*, 2017, 116: 724–730

- 17 Sun C, Bai B. Gas diffusion on graphene surfaces. [Phys Chem Chem Phys](#), 2017, 19: 3894–3902
- 18 Cussler E L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge: Cambridge University Press, 2009
- 19 Chapman S, Cowling T G. The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases. Cambridge: Cambridge University Press, 1970
- 20 Neufeld P D, Janzen A R, Aziz R A. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12–6) potential. [J Chem Phys](#), 1972, 57: 1100–1102
- 21 Poling B E, Prausnitz J M, O’Connell J P. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw Hill, 2001
- 22 Sun C, Luo K, Zhou R, et al. Theoretical description of molecular permeation via surface diffusion through graphene nanopores. [Phys Chem Chem Phys](#), 2021, 23: 7057–7065
- 23 Dai W, Tang Y J, Wang C Y, et al. Characteristics of hydrogen storage studied using homemade apparatus (in Chinese). [Acta Phys Sin](#), 2009, 58: 7313 [戴伟, 唐永建, 王朝阳, 等. 自制吸附仪储氢性能测试研究. 物理学报, 2009, 58: 7313]
- 24 Huang Y, Liu H, Zhang Q C. Detection of the self-assembly of poly-(*N*-isopropylacrylamide) on gold based on microcantilever sensor (in Chinese). [Acta Phys Sin](#), 2009, 58: 6122 [黄渊, 刘红, 张青川. 利用微悬臂梁研究聚*N*-异丙基丙烯酰胺在金表面的自组装. 物理学报, 2009, 58: 6122]
- 25 Wang X, Ramírez-Hinestrosa S, Dobnikar J, et al. The Lennard-Jones potential: When (not) to use it. [Phys Chem Chem Phys](#), 2020, 22: 10624–10633
- 26 Wang Y, Xu J L, Li W, et al. Molecular dynamics study on structural characteristics of Lennard-Jones supercritical fluids (in Chinese). [Acta Phys Sin](#), 2020, 69: 070201 [王艳, 徐进良, 李文, 等. 超临界Lennard-Jones流体结构特性分子动力学研究. 物理学报, 2020, 69: 070201]
- 27 Wang Y, Zhao L L. Viscoelastic relaxation time of the monoatomic Lennard-Jones system (in Chinese). [Acta Phys Sin](#), 2020, 69: 123101 [汪杨, 赵玲玲. 单原子Lennard-Jones体黏弹性弛豫时间. 物理学报, 2020, 69: 123101]
- 28 Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B. Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: Wiley, 1964
- 29 Tjatjopoulos G J, Feke D L, Mann Jr. J A. Molecule-micropore interaction potentials. [J Phys Chem](#), 1988, 92: 4006–4007
- 30 Wang G J, Hadjiconstantinou N G. Why are fluid densities so low in carbon nanotubes? [Phys Fluids](#), 2015, 27: 052006
- 31 McQuarrie D A. Statistical Thermodynamics. New York: Harper & Row, 1973
- 32 Zhou R, Qiu Z, Sun C, et al. Entrance loss of capillary flow in narrow slit nanochannels. [Phys Fluids](#), 2023, 35: 042005
- 33 Sun C, Boutilier M S H, Au H, et al. Mechanisms of molecular permeation through nanoporous graphene membranes. [Langmuir](#), 2014, 30: 675–682
- 34 Cui S, Fu J, Guo M, et al. Diffusion of high-temperature and high-pressure CH₄ Gas in SiO₂ nanochannels. [Front Energy Res](#), 2021, 9: 667640
- 35 Costigliola L, Heyes D M, Schröder T B, et al. Revisiting the Stokes-Einstein relation without a hydrodynamic diameter. [J Chem Phys](#), 2019, 150: 021101
- 36 Ullmann D A, Hinks M L, Maclean A M, et al. Viscosities, diffusion coefficients, and mixing times of intrinsic fluorescent organic molecules in brown limonene secondary organic aerosol and tests of the Stokes-Einstein equation. [Atmos Chem Phys](#), 2019, 19: 1491–1503
- 37 Zhao Z, Zhou R, Sun C. Molecular dynamics study of water diffusivity in graphene nanochannels. [Int J Thermophys](#), 2020, 41: 79
- 38 Zhou R, Ma X, Li H, et al. Specific heat capacity of confined water in extremely narrow graphene nanochannels. [Front Energy Res](#), 2021, 9: 736713
- 39 Wang G J, Hadjiconstantinou N G. Layered fluid structure and anomalous diffusion under nanoconfinement. [Langmuir](#), 2018, 34: 6976–6982
- 40 Blundell S J, Blundell K M. Concepts in Thermal Physics. Oxford: Oxford University Press, 2010

An atomic model for gas diffusion on the graphene surface

ZHOU RunFeng, SUN ChengZhen^{*} & BAI BoFeng

State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

^{}Corresponding author (email: sun-cz@xjtu.edu.cn)*

Gas diffusion on the graphene surface is a crucial process for many applications, such as gas sensors and membrane separation; however, its mechanism differs from that of a typical solid surface. It resembles diffusion in the bulk phase governed by molecular collision, but the corresponding surface diffusion coefficient is less than that predicted based on bulk theory due to the adsorption effect. In this study, molecular dynamics simulations are used to examine gas diffusion on graphene surfaces under different pressures and gas-graphene interactions, and a theoretical model of the diffusion coefficient of gases on the graphene surface relying only on atomic potential energy parameters is proposed as an extension of Chapman-Enskog equation. The diffusion coefficient of gases on the graphene surface depends on the surface adsorption number, and increased gas phase pressure or gas-graphene interaction can reduce the surface diffusion coefficient by enhancing surface adsorption. Good agreement between the surface diffusion coefficient predicted using a preliminary modified Chapman-Enskog equation using the surface adsorption number from the simulations and that directly obtained from the simulation demonstrates that the higher density near the surface is the reason for the surface diffusion coefficient deviating from the original Chapman-Enskog equation. To accurately estimate the surface adsorption number, the potential field of gases on the graphene surface is deduced using the Lennard-Jones atomic potential model, and the spatial density distribution of gases is obtained according to the Boltzmann distribution. The pure theoretical model for the diffusion coefficient of gases on the graphene surface is finally established by substituting the surface adsorption number estimated using the atomic energy potential parameters into the original Chapman-Enskog equation. With low or moderate surface adsorption strength, the proposed model can efficiently predict the diffusion coefficient of gases on the graphene surface, with relative errors of less than 10% compared with the simulation results, which are comparable to that of the original Chapman-Enskog equation predicting diffusion coefficient in bulk phase (<8%). Further comparison with the literature regarding the surface diffusion coefficient of actual gases CH₄ and CO₂ demonstrates the validity and practicability of the proposed model. This research elucidates the underlying effect of surface adsorption on the diffusion coefficient of gases on the graphene surface and achieves precise theoretical prediction of the corresponding surface diffusion coefficient depending only on atomic potential parameters, which has significant implications for the optimal design of gas-related graphene devices.

diffusion coefficient, graphene, surface adsorption, Chapman-Enskog equation

PACS: 31.15.xv, 51.20.+d, 51.10.+y, 34.20.-b

doi: [10.1360/SSPMA-2023-0201](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0201)