

УДК 533.12+544.72+544.723.23

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ И КРИВИЗНЫ СТенок НАНОПОР НА ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В НИХ ГАЗА

С. Г. Псахье<sup>\*,\*\*</sup>, К. П. Зольников<sup>\*</sup>, А. В. Корчуганов<sup>\*</sup>,  
Д. С. Крыжевич<sup>\*</sup>, Ю. В. Гриняев<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055 Томск, Россия

<sup>\*\*</sup> Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

E-mails: sp@ispms.ru, kost@ispms.ru, avkor@ispms.ru, kryzhev@ispms.ru, grn@ispms.ru

С использованием метода молекулярной динамики исследовано поведение молекул водорода в нанопорах углерода различной формы: щелевидной, цилиндрической и сферической. Показано, что вблизи стенок нанопор формируется адсорбированный слой молекул с повышенной плотностью, между этим слоем и газом в центральной области нанопоры устанавливается динамическое равновесие. Установлено, что распределение плотности молекул газа по сечению зависит от кривизны стенок нанопор и их размера: при уменьшении размера нанопор плотность адсорбата увеличивается быстрее в сферических нанопорах, стенки которых характеризуются большей средней кривизной.

**Ключевые слова:** нанопористые материалы, адсорбция, молекулярная динамика, водород, распределение плотности.

DOI: 10.15372/PMTF20170103

**Введение.** Поведение молекул газа в порах нанометрового масштаба может существенно отличаться от их поведения в свободном объеме. Экспериментально установлено, что в случае уменьшения размера нанопор происходит сдвиг кривых равновесного сосуществования фаз и уменьшение критических значений [1, 2]. Так, уменьшение размера пор, встречающихся в некоторых углях, приводит к тому, что трехмерное поведение системы меняется на двумерное [3], а уменьшение диаметра углеродных нанотрубок или цилиндрических пор, встречающихся в цеолитах и оксиде кремния, приводит к одномерному движению газа в них [4]. Кроме того, существенное влияние на поведение газа в нанопоре оказывает адсорбция [5–9]. Различия в поведении газа в этом случае по сравнению с его поведением в свободном объеме становятся более существенными при уменьшении размера пор, что главным образом обусловлено увеличением количества молекул газа, взаимодействующих со стенками [10–12].

Понимание физической природы данного явления позволит более полно изучить закономерности поведения газов в нанопорах с учетом их морфологии, что может иметь большое значение для таких приложений, как создание носителей катализаторов, газочувствительных сенсоров и газоанализаторов. Для этого необходимы детальные исследования

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (код проекта RFMEFI57814X0042). Разработка методики построения углеродных нанопор различной морфологии проводилась в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг.

© Псахье С. Г., Зольников К. П., Корчуганов А. В., Крыжевич Д. С., Гриняев Ю. В., 2017

явлений, обусловленных взаимодействием газа и поверхности стенок нанопор, а также их конечным размером и особенностями морфологии.

В данной работе проведено численное исследование поведения молекулярного водорода в порах углерода различного размера и формы.

**1. Методика расчетов.** На основе молекулярно-динамического подхода моделировались нанопоры сферической, цилиндрической и щелевидной форм. В качестве характерного размера  $d$  принимался размер нанопоры в направлении, в котором движение атомов газа ограничено. В случае сферической формы нанопоры параметр  $d$  соответствовал диаметру сферы, в случае цилиндрической формы — диаметру цилиндра, в случае щелевидной формы — расстоянию между противоположными плоскостями. В направлении оси цилиндра ставились периодические граничные условия. Размер расчетной ячейки в этом направлении составлял 20 нм, что в несколько раз превышает среднюю длину свободного пробега молекул ( $\approx 5$  нм) для данной плотности газа. В случае щелевидных нанопор стенки имели квадратную форму со сторонами длиной 20 нм, вдоль которых задавались периодические граничные условия.

Взаимодействие атомов газа и стенки нанопоры описывалось парным потенциалом Леннарда-Джонса

$$\varphi(r_i) = 4\varepsilon[(\sigma/r_i)^{12} - (\sigma/r_i)^6],$$

где  $r_i$  — расстояние от  $i$ -го атома до стенки;  $\varepsilon$  — параметр, определяющий глубину потенциальной ямы;  $\sigma$  — расстояние, на котором  $\varphi(r_i) = 0$ . Потенциал взаимодействия графитовой стенки и атома водорода в молекуле в форме потенциала Леннарда-Джонса 12-6 предложен и экспериментально обоснован в работе [13]. Параметры потенциального поля, определенные в [14], имеют следующие значения:  $\varepsilon = 0,002\,064$  эВ,  $\sigma = 3,025$  Å. Межатомное взаимодействие Н–Н определялось многочастичным потенциалом [14], хорошо описывающим структурные и энергетические свойства жидких, газообразных и твердых углеводородных систем и позволяющим моделировать химические реакции в них.

Начальные условия задавались следующим образом. Атомам в молекулах присваивались скорости, значения которых определялись с использованием распределения Максвелла для данной температуры. Направления скоростей атомов задавались датчиком случайных чисел. Такой способ задания начальных условий автоматически приводит к возникновению вращательной и колебательной степеней движения молекул. При релаксации часть задаваемой атомам кинетической энергии трансформировалась во вращательную и колебательную энергии молекул, вследствие чего температура газа уменьшалась. Для увеличения температуры до требуемого значения использовался термостат Но́зе — Гувера. Через интервал времени 100 пс в моделируемой системе устанавливалось распределение Максвелла скоростей молекул. В равновесном состоянии поступательная, вращательная и колебательная энергии молекул осциллируют вблизи средних значений. Для расчетов использовался программный пакет LAMMPS [15], реализующий скоростную схему Верле. Радиус обрезания списка соседних молекул составлял 17 Å. Список соседних молекул обновлялся на каждом шаге интегрирования  $dt$ , который выбирался из условия  $V_{\max} dt \ll l$ , где  $V_{\max}$  — максимальная скорость атома в системе;  $l$  — характерное расстояние (расстояние между атомами в молекуле). В расчетах шаг интегрирования  $dt = 0,25$  фс. За время расчета ошибка в определении полной энергии системы не превышала 0,015 %. Все расчеты проводились при постоянной температуре 273 К и давлении 30 МПа.

Моделирование газа с использованием метода молекулярной динамики проводилось в условиях, соответствующих равновесному состоянию при заданных значениях температуры и давления. Распределение локальной плотности газа в поре рассчитывалось на основе осреднения по временному интервалу, составляющему 1 нс.

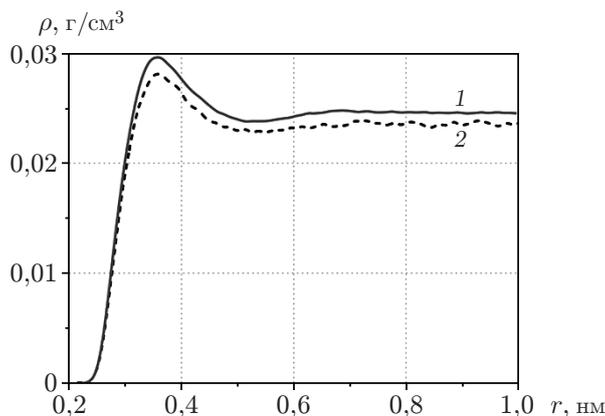


Рис. 1. Радиальное распределение плотности газа  $H_2$  в щелевидных нанопорах различного размера:  
 1 —  $d = 3$  нм, 2 —  $d = 10$  нм

**2. Результаты расчетов и их обсуждение.** Результаты расчетов показали, что для всех исследованных форм нанопор профили плотности газа качественно подобны. На рис. 1 приведены профили плотности газа  $\rho$  для нанопор щелевидной формы. Видно, что на кривых имеется выраженный максимум, значение которого увеличивается с уменьшением размера нанопоры. Это означает, что вблизи стенки нанопоры формируется адсорбированный слой газа, плотность молекул в котором с уменьшением размера нанопоры увеличивается. При этом геометрическая форма адсорбированного слоя повторяет геометрию стенок нанопоры. Заметим, что для сохранения постоянного давления при уменьшении размера нанопоры средняя плотность газа в ней увеличивается.

Результаты моделирования показывают, что адсорбирование молекул в области стенок нанопоры обеспечивается наличием двух процессов. Первый основан на переходе части энергии поступательного движения молекулы в энергию ее колебательного и вращательного движения после соударения со стенкой. Второй связан с захватом части молекул в потенциальной яме вблизи поверхности нанопоры в результате уменьшения энергии поступательного движения при столкновениях молекул с другими молекулами в области стенки. Следует отметить, что второй процесс является преобладающим.

Плотность газа в адсорбированном слое определяется двумя факторами: взаимодействием газа со стенкой нанопоры и взаимодействием молекул газа. В рассматриваемом случае максимальное притяжение к стенке нанопоры молекулы водорода испытывают на расстоянии  $0,3$  нм, что определяет положение максимумов на кривых распределения плотности газа по сечению нанопор (см. рис. 1). При этом увеличение плотности газа в адсорбированном слое приводит к увеличению сил отталкивания молекул.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что газ в нанопоре представляет собой две подсистемы, находящиеся в динамическом равновесии: газ в адсорбированном слое и газ в центральной области нанопоры. При этом число соударений молекул  $N$  друг с другом и со стенкой в адсорбированном слое в три раза больше, чем в центральной области (рис. 2). Это обусловлено не только большей плотностью молекул в адсорбированном слое, но и ограничением их движения в потенциальной яме вследствие взаимодействия газа со стенками нанопоры.

Форма стенок нанопоры оказывает влияние на форму адсорбированного слоя и как следствие на взаимодействие молекул в нем. Так, в сферическом адсорбированном слое молекула взаимодействует с большим количеством молекул, чем в случае плоской по-

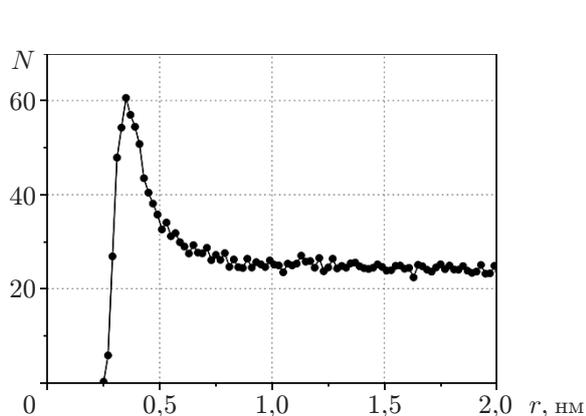


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества столкновений молекул за 1 нс, нормированного на количество молекул в слое, от расстояния до стенки  $r$  в щелевидной нанопоре размером 10 нм

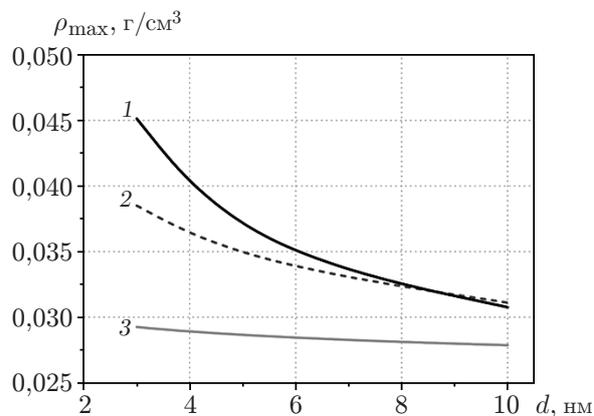


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость максимального значения плотности газа  $H_2$  от размера нанопор различной формы:

1 — сферические нанопоры, 2 — цилиндрические, 3 — щелевидные

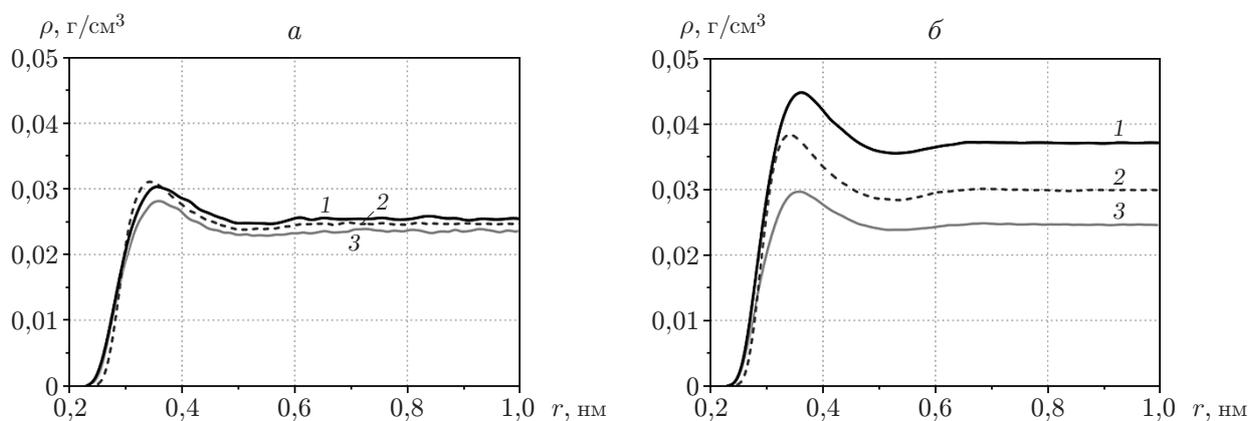


Рис. 4. Радиальные распределения плотности газа  $H_2$  в нанопорах размером  $d = 10$  нм (а) и  $d = 3$  нм (б) различной формы:

1 — сферические нанопоры, 2 — цилиндрические, 3 — щелевидные

верхности. Вследствие этого плотность газа в адсорбированном слое увеличивается при увеличении средней кривизны поверхности поры.

Следует отметить, что максимальное значение плотности газа  $\rho_{\max}$  в адсорбированном слое нелинейно зависит от размеров нанопор для каждой рассмотренной формы (рис. 3). В случае цилиндрических и сферических нанопор увеличение максимальной плотности газа в адсорбированном слое при уменьшении размера нанопор обусловлено увеличением средней кривизны поверхности стенок. В щелевидных нанопорах при  $d < 8$  нм наблюдается незначительное увеличение плотности газа, обусловленное взаимодействием молекул адсорбированных слоев, принадлежащих противоположным стенкам.

Влияние кривизны поверхности на плотность адсорбированного газа показано на рис. 4. В нанопорах размером 10 нм различной формы профили плотности различаются

незначительно ( $\approx 10\%$ ), тогда как в нанопорах размером 5 нм количественные различия достигают 50 %.

**Заключение.** Исследование, проведенное в настоящей работе, показало, что поведение газа в нанопорах существенно отличается от его поведения в свободном объеме. Средняя кривизна поверхности нанопор оказывает значительное влияние на плотность газа в адсорбированном слое: увеличение кривизны стенки приводит к увеличению плотности адсорбата. Обнаружено, что при уменьшении размера нанопор плотность молекул газа в адсорбированном слое увеличивается, причем более существенно — в нанопорах с большей средней кривизной. Молекулы адсорбированного слоя и центральной области нанопор находятся между собой в динамическом равновесии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Coasne B., Galarneau A., Di Renzo F., Pellenq R. J. M. Molecular simulation of adsorption and intrusion in nanopores // Adsorption. 2008. V. 14. P. 215–221.
2. Miyahara M. T., Numaguchi R., Hiratsuka T., et al. Fluids in nanospaces: molecular simulation studies to find out key mechanisms for engineering // Adsorption. 2014. V. 20. P. 213–223.
3. Gelb L. D., Gubbins K. E., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M. Phase separation in confined systems // Rep. Progr. Phys. 1999. V. 62. P. 1573–1659.
4. Thommes M., Cychosz K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges // Adsorption. 2014. V. 20. P. 233–250.
5. Morishige K. Hysteresis critical point of nitrogen in porous glass: occurrence of sample spanning transition in capillary condensation // Langmuir. 2009. V. 25. P. 6221–6226.
6. Horikawa T., Do D. D., Nicholson D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials // Adv. Colloid. Interface Sci. 2011. V. 169. P. 40–58.
7. Korchuganov A. V., Zolnikov K. P., Kryzhevich D. S., et al. Computer-aided simulation of gas adsorption processes in nanopores // AIP Conf. Proc. 2014. V. 1623. P. 299–302.
8. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Стимулированная адсорбция и капиллярная конденсация // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 1. С. 132–142.
9. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Гистерезис сорбции на микрошероховатых поверхностях // ПМТФ. 2012. Т. 53, № 2. С. 61–71.
10. Rouquerol F. Adsorption by powders and porous solids / F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. L.: Acad. Press, 1999.
11. Lowell S. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density / S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes. Dordrecht: Springer, 2004.
12. Комаров В. С. Научные основы синтеза адсорбентов. Минск: Беларус. навука, 2013.
13. Wang S. C., Sebent L., Woo C. Superlattice of parahydrogen physisorbed on graphite surface // J. Low Temperature Phys. 1980. V. 41. P. 611–628.
14. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472–6486.
15. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1–19.

*Поступила в редакцию 8/X 2015 г.,  
в окончательном варианте — 22/I 2016 г.*