

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.007

ДАВЛЕНИЕ ГАЗА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРАХ

Виктор Витальевич Решетняк^{1†}, Артемий Витальевич Аборкин²,
Анатолий Васильевич Филиппов³

^{1,2} Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, ул. Горького, 87, 600000, Владимир, Россия

³ Государственный научный центр Российской Федерации «Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», ул. Пушкиных, 12, 142190, Троицк, Россия

[†] viktor.reshetnyak84@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2643-0087>

² aborkin@vlsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4979-7164>

³ fav@triniti.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3598-4367>

Аннотация. Проведена адаптация термодинамических моделей неоднородных сред для их использования при изучении наноразмерных систем. Предложена аналитическая модель взаимодействия газовой фазы со стенками наноразмерных пор и вакансионных кластеров в твердых телах. Показана возможность приближенного учета межфазного взаимодействия при расчете свободной энергии системы и давления газа путем введения в уравнение состояния дополнительных слагаемых. Для приближенного расчета этих слагаемых в настоящей работе предложены простые формулы, позволяющие выполнить оценку адсорбционной поправки к свободной энергии в наноразмерных газовых пузырях аналитически. При этом взаимодействие атомов газа и стенок описывается с использованием потенциала Леннарда-Джонса. Разработанная модель использована для исследования состояния гелия, водорода и аргона в нанопорах вольфрама. Установлено, что взаимодействие со стенками дает весьма существенный вклад в свободную энергию газа, относительная доля которого сильно зависит от параметров уравнения состояния и потенциала взаимодействия молекул газа со стенками. Проведенный анализ указывает на необходимость учета "стеночных" поправок при исследовании состояния газов. Полученные результаты свидетельствуют о существенном вкладе энергии взаимодействия фаз в свободную энергию газа даже при сравнительно больших значениях радиусов пор в десятки и сотни нанометров. Влияние взаимодействия молекул газа со стенками пор на давление газа оказывается более слабым. Для всех рассмотренных случаев пренебрежение межфазным взаимодействием при расчете давления газа возможно, если радиус поры составляет не менее десяти нанометров. Полученные результаты могут быть полезны при исследовании давления газа в нанопорах твердых тел, например, в задачах плазменной химии поверхности, управляемого термоядерного синтеза, порошковой металлургии.

Ключевые слова: вольфрам, гелий, водород, аргон, нанопоры, давление, свободная энергия.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2024-0004, госзадание ВлГУ).

Для цитирования: Решетняк В.В., Аборкин А.В., Филиппов А.В. Давление газа в наноразмерных порах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 467–474. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.007.

Original article

GAS PRESSURE IN NANOSCALE PORES

Victor V. Reshetniak^{1†}, Artemy V. Aborkin², Anatoly V. Filippov³^{1,2} Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Gorkogo St., 87, Vladimir, 600000, Russia³ State Research Centre of the Russian Federation «Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research», Pushkovykh St., 12, Troitsk, 142190, Russia¹ viktor.reshetnyak84@gmail.com†, <https://orcid.org/0000-0003-2643-0087>² aborkin@vlsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4979-7164>³ fav@triniti.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3598-4367>

Abstract. Thermodynamic models of inhomogeneous media are adapted for their use in the study of nanoscale systems. An analytical model of gas phase interaction with the walls of nanoscale pores and vacancy clusters in solids is proposed. The possibility of an approximate accounting of interphase interaction in the calculation of the free energy of the system and gas pressure by introducing additional summands into the equation of state is shown. For the approximate calculation of these summands, simple formulas are proposed in the present work, which allow us to estimate the adsorption correction to the free energy in nanoscale gas bubbles analytically. In this case, the interaction between gas atoms and walls is described using the Lennard-Jones potential. The developed model is used to study the states of helium, hydrogen, and argon in tungsten nanopores. It is found that the interaction with walls gives a very significant contribution to the free energy of the gas, the relative fraction of which strongly depends on the parameters of the equation of state and the interaction potential of gas molecules with walls. The analysis points to the necessity of taking into account "wall" corrections in the study of gas states. The results obtained indicate a significant contribution of the phase interaction energy to the gas free energy, even at relatively large values of pore radii of tens and hundreds of nanometers. The influence of the interaction of gas molecules with pore walls on the gas pressure is weaker. For all the cases considered, neglecting the interfacial interaction when calculating the gas pressure is possible if the pore radius is at least ten nanometers. The results obtained can be useful in the study of gas pressure in nanopores of solids, for example, in the problems of surface plasma chemistry, controlled thermonuclear synthesis, and powder metallurgy.

Keywords: tungsten, helium, hydrogen, argon, nanopores, pressure, free energy.

Acknowledgements: The research was carried out within the state assignment in the field of scientific activity of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme FZUN-2024-0004, state assignment of VISU).

For citation: Reshetniak, V. V., Aborkin, A. V. & Filippov, A. V. (2024). Gas pressure in nanoscale pores. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 467–474. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.007.

Введение

Задача моделирования состояния вещества второй фазы в неоднородных твердых телах возникает при описании фазовых переходов первого рода [1], расчете усредненных свойств, распределения напряжений и деформаций в композиционных материалах [2], исследовании устойчивости и механического разрушения стенки при взаимодействии с плазмой [3]. При моделировании предполагается, что фазы, объемные свойства которых известны, разделены некоторой идеализированной поверхностью, граничные условия на которой задаются исходя из условий задачи. При этом задача о распределении напряжений в неоднородном твердом те-

ле сводится к краевой задаче теории упругости однородной сплошной среды.

В ряде задач, однако, приходится иметь дело с наноразмерными включениями, представляющими собой кластеры из нескольких десятков или сотен атомов. Экспериментальное исследование таких систем весьма ограничено. Поскольку размеры частиц могут быть определены лишь с точностью до межатомных расстояний, для кластеров малого размера объем может быть найден лишь с ограниченной точностью, которая тем меньше, чем меньше кластер. Вместе с объемом не могут быть рассчитаны с достаточной точностью плотность, давление, сжимаемость наночастицы, коэффициент поверхностного натяжения межфазной границы и другие характеристики вещества. По-

этому базовым методом теоретического исследования таких систем является атомистическое моделирование. В то же время, для планирования численных и лабораторных экспериментов и анализов их результатов целесообразно использование упрощенных аналитических моделей, основанных на термодинамическом описании нанокластера и межфазной границы. Например, к такому описанию прибегали авторы работ [4, 5] для расчета давления газа в порах компактированных порошковых материалов, а в работе [6] термодинамическая модель использовалась для описания состояния газа в порах металлов при взаимодействии плазмы со стенкой. Следует заметить, что размеры частиц и связанные с ними величины при таком описании являются неизвестными параметрами задачи, которые не могут быть надежно измерены экспериментально. Поэтому актуальным представляется адаптация термодинамических моделей неоднородных сред для их использования при изучении наноразмерных систем.

Уравнение состояния газа в нанопорах

Свободная энергия F газа определяется выражением

$$F = kT \ln Z, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, Z – статистическая сумма. В пренебрежении квантовым характером движения молекул при вычислении Z суммирование по состояниям можно заменить интегрированием по фазовому пространству:

$$Z \approx \int \exp \left[-\frac{H(x_1, \dots, x_N)}{kT} \right] dx_1, \dots, dx_N, \quad (2)$$

где $x_i = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ – координаты i -й молекулы в пространстве координат \mathbf{r} и импульсов \mathbf{p} , H – гамильтониан. Разделение переменных позволяет представить статистический интеграл в виде произведения [7]

$$Z \approx \int \exp \left(-\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i kT} \right) d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N \times \int \exp \left(-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT} \right) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (3)$$

Интеграл по пространству импульсов легко вычисляется, в то время как расчет конфигурационного интеграла обычно связан с определенными трудностями, связанными с невозможностью факторизации подынтегрального

выражения. Подстановка выражения (3) в (1) позволяет представить свободную энергию в виде суммы двух слагаемых, первое из которых равно объемной плотности свободной энергии идеального газа F_{ig} и может быть найдено в любом учебнике по статистической физике, а второе при делении на объем газа дает величину F_c , возникновение которой обусловлено неидеальностью газа. Для расчета F_c могут быть привлечены различные приближенные методы. Для газов малой и умеренной плотности, рассматриваемых в настоящей работе, может быть использовано вириальное разложение [7]:

$$F_c = NkT \left(nB + n^2 \frac{C}{2} + \dots \right), \quad (4)$$

где B, C, \dots – вириальные коэффициенты, которые зависят от температуры, но не зависят от плотности газа. Значения вириальных коэффициентов для большинства газов, представляющих практический интерес, можно найти в справочниках.

Приведенные выше выражения для свободной энергии могут быть использованы при расчете свободной энергии газа в ограниченном сосуде или пузыре не слишком малого размера. Свободная энергия системы сосуд–газ при этом может быть представлена в виде суммы свободной энергии газа, создающего в сосуде некоторое давление p и свободной энергии деформированного под действием этого давления сосуда. При рассмотрении ансамбля наноразмерных пор следует учитывать энергию взаимодействия атомов газа и стенок сосуда, которая должна быть включена в конфигурационную часть статистического интеграла в виде дополнительного слагаемого, учитывающего кроме взаимодействия N атомов газа между собой силы взаимодействия каждого из атомов газа с каждым из M атомов сосуда:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = U_g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + U_w(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ U_w(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \int U_{wg}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dots, \boldsymbol{\rho}_1, \dots, \boldsymbol{\rho}_M) \times \\ \times f(\boldsymbol{\rho}_1, \dots, \boldsymbol{\rho}_M) d\boldsymbol{\rho}_1, \dots, d\boldsymbol{\rho}_M, \quad (5)$$

где $\boldsymbol{\rho}_j$ – радиус векторы атомов сосуда, f – конфигурационная функция распределения атомов твердого вещества.

При использовании выражения (5) конфигурационная статистическая сумма может быть представлена в виде произведения газовой и «стеночной» (или «адгезионной») составляющих, а свободная энергия записывается в виде суммы:

$$F = F_{ig} + F_{cg} + F_{cw} = F_g + F_{cw}, \quad (6)$$

где F_{cg} – слагаемое, учитывающее вклад взаимодействия молекул газа в свободную энергию, а слагаемое F_{cw} учитывает взаимодействие между молекулами газа и стенками сосуда, F_g – свободная энергия, которой бы обладал газ при данной плотности и температуре без учета взаимодействия со стенками.

Учитывая короткодействующий характер межатомных сил, который имеет место в большинстве возникающих на практике задач, значимый вклад в слагаемое U_w могут дать только атомы газа, расположенные в тонком пристеночном слое, толщина которого по порядку величины равна характерной длине потенциала межатомного взаимодействия и обычно не превышает 1 нм. Для пузырей газа диаметром более 100 нм число атомов в таком пристеночном слое мало по сравнению с полным числом атомов N , а вкладом адсорбционного слагаемого U_w в потенциальную энергию газа U можно пренебречь. При этом $F_g \gg F_{cw}$, что говорит о возможности использования газового уравнения состояния. Для пузырьков малого радиуса вклад F_{cw} в свободную энергию системы может быть весьма существенным. Наиболее точный расчет свободной энергии системы газ–твердое тело с учетом данной поправки может быть выполнен численно с использованием метода молекулярной динамики. В настоящей работе предлагается упрощенная модель, позволяющая выполнить оценку адсорбционной поправки к свободной энергии в наноразмерных газовых пузырях аналитически. Для решения данной задачи приняты следующие упрощающие допущения:

1. Пора считается сферической, а ее радиус R_2 задан. Зависимость радиуса поры от давления газа не учитывается, что соответствует приближению абсолютно жестких стенок. Предполагается также, что все атомы газа локализованы внутри поры.

2. Взаимодействие атомов газа и стенок описывается с использованием потенциала Леннарда-Джонса:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (7)$$

где u – энергия взаимодействия пары атомов, r – расстояние между ними, ε и σ – параметры потенциала.

3. Для атомов газа и стенок используется конфигурационная функция распределения упрощенного вида.

Для расчета свободной энергии воспользуемся методом термодинамического интегрирования. Введем параметр λ , принимающий значения от 0 до 1:

$$u(r, \lambda) = \lambda \cdot u(r). \quad (8)$$

При этом свободная энергия также оказывается функцией λ , причем

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{\partial F_{cw}}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle, \quad (9)$$

где с учетом парного характера межатомного взаимодействия (6) средняя величина в (9) выражается через функцию двухчастичного распределения:

$$\left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle = \int \frac{\partial u(r, \lambda)}{\partial \lambda} n^{(2)}(r_1, \rho_1) dr_1, d\rho_1. \quad (10)$$

где расстояние между атомами $r = |\mathbf{r}_1 - \rho_1|$.

Для аналитического вычисления интеграла (10) необходимо использование упрощающих допущений о виде двухчастичной функции распределения $n^{(2)}$. В настоящей работе предполагалась возможность пренебрежения коррелированным движением атомов газа и стенки, причем двухчастичная функция распределения представляется в виде произведения одночастичных:

$$n^{(2)}(r_1, \rho_1) \approx n_1^{(1)}(r_1) n_2^{(1)}(\rho_1). \quad (11)$$

Одночастичные функции распределения считались изотропными, а их радиальная зависимость, построенная относительно центра полости, аппроксимировалась ступенчатой функцией Хевисайда:

$$n_1^{(1)}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int n_1(r_1) d\theta d\varphi = \begin{cases} n, & r_1 \leq R_1, \\ 0, & r_1 > R_1. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь и далее θ и φ – полярный и азимутальный углы, R_1 – параметр функции распределения, расчет которого может быть выполнен с использованием вариационного принципа. Плотность газа n определяется количеством атомов в объеме шара радиусом R_1 . Для атомов твердого вещества одночастичная функция распределения предполагалась имеющей вид:

$$n_2^{(1)}(\rho_1) = \frac{1}{4\pi} \int n(\rho_1) d\theta d\varphi = \begin{cases} 0, & \rho_1 < R_2, \\ n_w, & \rho_1 \geq R_2. \end{cases} \quad (13)$$

При использовании выражений (7), (8) и (11)-(13) интеграл (10) берется аналитически:

$$\left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle = N_p \pi \varepsilon \sigma^4 n_w \left[\frac{1}{180} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^8 \times \right. \\ \times \frac{8R_1 R_2 - R_1^2 - R_2^2}{R_1^3} - \frac{2R_2}{R_1^2} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^2 \times \\ \left. \times \frac{R_2^2 + R_1^2}{(R_2 + R_1)^2} - \frac{\sigma^2}{R_1^3} \ln \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1} \right], \quad (14)$$

где N_p – количество молекул газа в полости. Используя малость величины σ/R_1 , которая имеет место даже для пор радиусом 1 нм, считая $(R_2 - R_1) \sim \sigma$ и пренебрегая малыми величинами порядка $(\sigma/R_1)^2$, можно упростить выражение (14):

$$\left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle \approx N_p \pi \varepsilon \sigma^3 n_w \frac{\sigma}{R_1} \times \\ \times \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^8 - \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^2 \right]. \quad (15)$$

Поправка к свободной энергии, возникающая из-за взаимодействия газа со стенками поры, при этом определяется выражением:

$$F_{cw} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U_w}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda \approx N_p \pi \varepsilon \sigma^3 n_w \frac{\sigma}{R_1} \times \\ \times \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^8 - \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

Для расчета значения параметра R_1 воспользуемся определением $n = 3N_p/(4\pi R_1^3)$ и условием минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial R_1} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial R_1^2} > 0, \quad (17)$$

Выполняя дифференцирование в первом уравнении (17) и пренебрегая малыми порядками $(\sigma/R_1)^2$, запишем уравнение для R_1 в виде:

$$\left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^3 \right] - \\ - \frac{3kT}{2\varepsilon\sigma^3 n_w} z(n, T) = 0 \quad (18)$$

где фактор сжимаемости z является функцией плотности, а, следовательно, также зависит от R_1 . По существу, уравнение (18) выража-

ет тот факт, что в состоянии равновесия силы давления газа уравниваются силами, действующими со стороны стенки.

Функция в квадратных скобках немонотонна, она достигает минимума при $R_1 \approx R_2 - 0,85\sigma$ и быстро возрастает с увеличением R_1 . В то же время рост R_1 от 0 до $R_2 - 0,85\sigma$ соответствует убыванию выражения в квадратных скобках. Зависимость фактора сжимаемости от n может быть также немонотонной, однако при высоких давлениях обычно z возрастает с ростом n (убывает с ростом R_1), а при низких давлениях вкладом последнего слагаемого в левой части равенства можно пренебречь. Это означает, что второе условие минимума системы уравнений (17) выполняется в диапазоне значений параметра R_1 :

$$R_2 - 0,85\sigma < R_1 < R_2.$$

Учитывая быстрый рост выражения в квадратных скобках (18) в этом диапазоне значений R_1 , можно предположить, что R_1 отличается от корня R_{10} функции

$$y(R_1) = \frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{R_2 - R_1} \right)^3, \quad (19)$$

равного

$$R_{10} = R_2 - (7,5)^{\frac{1}{6}} \sigma, \quad (20)$$

на малую величину $x \ll \sigma$:

$$R_1 = R_{10} + x, \quad x \ll \sigma. \quad (21)$$

Использование (20, 21) позволяет линеаризовать функцию (19) путем разложения по малому параметру x . Получим:

$$y(R_1) = 6 \left(\frac{15}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{x}{\sigma} \approx 23 \frac{x}{\sigma}. \quad (22)$$

Аналогично, путем разложения фактора сжимаемости по малому параметру x , с учетом пропорциональности $n \sim R_1^3$ находим:

$$z(n, T) \approx z(n_{10}, T) - 3n \frac{\partial z}{\partial n} \frac{x}{R_1} \approx z(n_{10}, T). \quad (23)$$

Здесь и далее $n_{10} = 3N_p/4\pi R_{10}^3$. Используя (22, 23), из (18) получаем:

$$R_1 \approx R_2 - \sigma \left[0,71 - \frac{3kT}{46\varepsilon\sigma^3 n_w} z(n_{10}, T) \right]. \quad (24)$$

Зная значение радиуса R_1 можно вычислить свободную энергию газа по формуле (6). Возможен также расчет средней силы гидростати-

ческого сжатия, действующей со стороны стенки на газ. Эта сила уравнивается силой давления газа на стенки:

$$\frac{\partial U_w}{\partial R_1} = n_1 k T z(n_1 T) \cdot 4\pi R_1^2 = p_w \cdot 4\pi R_2^2. \quad (25)$$

В (25) учтен тот факт, что при равенстве абсолютных значений сил взаимодействия атомов газа и стенок, площади поверхностей, к которым они приложены (сферы R_1 и R_2), различаются. Из (25) можно рассчитать давление газа на стенки по формуле

$$p_w = n_1 k T z(n_1 T) \cdot \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2. \quad (26)$$

Анализ и обсуждение результатов на примере W-X, X = He, H₂, Ar

Для примера в работе были рассмотрены пузырьки гелия, водорода и аргона в вольфраме. Количество молекул газа в поре задавалось из условия

$$n_2 = \frac{3N_p}{(4\pi R_2^3)} = 3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}. \quad (27)$$

В термодинамическом пределе при указанной плотности давление выбранных газов составляет 0,2-0,3 ГПа. Такое давление указанных газов может быть легко реализовано в нанопорах вольфрамовой стенки при взаимодействии с плазмой.

Плотность вольфрама легко вычислить по известным кристаллографическим данным: $n_w \approx 0,063 \text{ \AA}^{-3}$. Параметры потенциала Леннарда-Джонса взаимодействия атомов газа и стенки будем вычислять по правилу смеси Лоренца-Бертло:

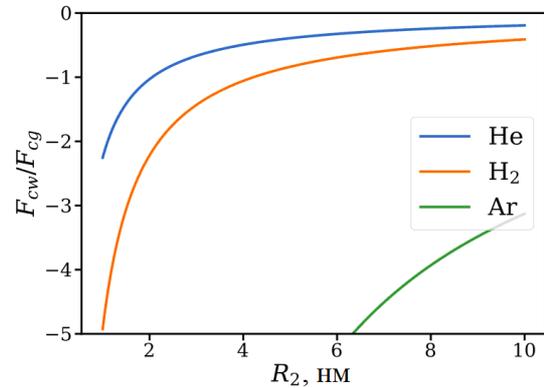
$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_g \cdot \varepsilon_w}, \quad \sigma = \frac{\sigma_g + \sigma_w}{2}. \quad (28)$$

Параметры $\varepsilon_w = 1,45 \text{ эВ}$ и $\sigma_w = 2,50 \text{ \AA}$ потенциала Леннарда-Джонса для вольфрама взяты из [8], а параметры для газов ε_g и σ_g из [7] представлены в таблице 1. Вероятная диссоциация водорода и адсорбция атомов на поверхности поры не учитывалась. Для учета взаимодействия молекул газов использовалось вириальное разложение свободной энергии, коэффициенты для которого были взяты из [9] и также представлены в таблице 1.

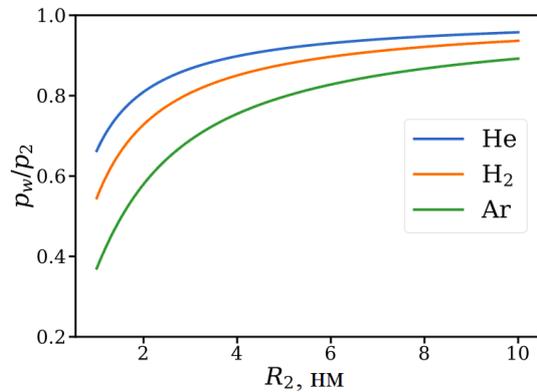
Таблица 1. Параметры уравнения состояния и взаимодействия атомов газов

Table 1. Parameters of the equation of state and interaction of gas atoms

	He	H ₂	Ar
$B, \text{ см}^3/\text{моль}$	11,15	12,16	-16,85
$C, \text{ см}^6/\text{моль}^2$	98,78	297	960
$\varepsilon_g, \text{ эВ}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,011
$\sigma_g, \text{ \AA}$	2,56	2,93	3,42
$\varepsilon, \text{ эВ}$	0,036	0,068	0,125
$\sigma, \text{ \AA}$	2,53	2,72	2,96



а)



б)

Рис.1. Относительный вклад поправок на взаимодействие со стенками в зависимости от радиуса поры: а) в свободную энергию газа; б) в давление

Fig.1. Relative contribution of corrections for interaction with walls depending on the pore radius:

a) to the free energy of the gas; b) to the pressure

Зависимость от радиуса поры R_2 величины отношения F_{cw}/F_{cg} представлена на рис.1. Также на этом рисунке представлена зависимость от радиуса поры отношения давления p_w к величине $p_2 = n_2 k T z(n_2, T)$.

Из рис.1 видно, что взаимодействие со стенками дает весьма существенный вклад в свободную энергию газа, относительная доля которого сильно зависит от параметров уравнения состояния и потенциала взаимодействия молекул газа со стенками. Для пор малого радиуса эта поправка превышает по величине сумму (4) в несколько раз, а с увеличением радиуса доля F_{cw} от F_{cg} уменьшается. Для гелия вклад этих слагаемых оказывается равным для радиуса поры около 2 нм, а при $R_2 = 6,5$ нм $F_{cw}/F_g < 0,3$, т.е. поправки (16) пренебрежимо малы и могут быть исключены из рассмотрения. Для водорода равенство поправок F_{cw} и F_{cg} достигается при $R_2 \approx 4,2$ нм, а для аргона – при $R_2 \approx 30$ нм. Выполнение условия малости поправки $F_{cw}/F_g < 0,3$ для водорода и аргона достигается при $R_2 \approx 13,5$ нм и 102,4 нм соответственно.

Зависимость давления газа от размеров нанопор также весьма значительна. Здесь под «давлением» газа p_w понимается параметр, рассчитанный с использованием обычного уравнения состояния, но при плотности, рассчитанной с использованием параметра функции распределения R_1 вместо радиуса поры R_2 . Графики на рис.1б характеризуют соотношение давлений p_w/p_2 , где p_2 – давление, которое было бы получено без учета стенок, если бы выполнялось равенство $R_1 = R_2$.

Проведенный анализ указывает на необходимость учета «стеночных» поправок при исследовании состояния газов даже в сравнительно больших нанопорах в вольфраме. При этом для всех трех рассмотренных газов зависимость давления от радиуса поры оказывается более слабой, чем зависимость свободной энергии.

Выводы

Проведенные в настоящей работе теоретические оценки указывают на необходимость учета взаимодействия атомов и молекул газов со стенками нанопор и вакансионных кластеров при моделировании давления газа на стенки, накопления газа в порах. Показано, что учет эффектов на поверхности необходим даже для сравнительно больших пор, радиус которых достигает десятков и сотен нанометров. Полученные результаты могут быть полезны при исследовании давления газа в порах твердых тел в задачах плазмохимии поверхности, управляемого термоядерного синтеза, порошковой металлургии.

Список литературы

1. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом Л.М. Современная кристаллография. Т.2: Структура кристаллов. Москва: Наука, 1979. 360 с.
2. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. Москва: Мир, 1982. 334 с.
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 3 / под ред. В. Е. Фортоса. 2000. 577 с.
4. Алымов М.И., Аверин С.И. О минимальном размере пор при спекании // ФХОМ. 2019. № 4. С. 46–49.
5. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Аверин С.И., Зеленский В.А., Галиев Ф.Ф. Максимальное давление газа в порах // Перспективные материалы. 2023. № 9. С. 83–88.
6. Hammond K.D., Maroudas D., Wirth B.D. Theoretical Model of Helium Bubble Growth and Density in Plasma-Facing // Metals. Sci Rep. 2020. N 10. 2192.
7. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Москва: ИИЛ, 1961. 929 с.
8. Filippova V.P., Kunavin S.A., Pugachev M.S. Calculation of the parameters of the Lennard-Jones potential for pairs of identical atoms based on the properties of solid substances. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. N 6. P. 1–4.
9. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины. Москва: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Информация об авторах

В. В. Решетняк – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

А. В. Аборкин – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

А. В. Филиппов – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Государственного научного центра Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований.

References

1. Vaynshteyn, B. K., Fridkin, V. M. & Indenbom, L. M. (1979). *Sovremennaya kristallografiya. T.2: Struktura kristallov*. Moskva: Nauka. P. 360. (In Russ.).
2. Kristensen, R. (1982). *Vvedeniye v mekhaniku kompozitov*. Moskva: Mir. P. 334. (In Russ.).
3. (2000). *Entsiklopediya nizkotemperaturnoy plazmy. Vvodnyy tom 3 / pod red. V. E. Fortova*. P. 577. (In Russ.).
4. Alymov, M. I. & Averin, S. I. (2019). O minimal'nom razmere por pri spekanii. *FKHOM*, (4), 46–49. (In Russ.).
5. Alymov, M. I., Ankudinov, A. B., Averin, S. I., Zelenskiy, V. A. & Galiyev, F. F. (2023). Maksimal'noye davleniye gaza v porakh. *Perspektivnyye materialy*, (9), 83–88. (In Russ.).
6. Hammond, K. D., Maroudas, D. & Wirth, B. D. (2020). Theoretical Model of Helium Bubble Growth and Density in Plasma-Facing. *Metals. Sci Rep.*, (10), 2192.
7. Girshfel'der, Dzh., Kertiss, Ch. & Berd, R. (1961). *Molekulyarnaya teoriya gazov i zhidkostey*. Moskva: IIL. P. 929. (In Russ.).
8. Filippova, V. P., Kunavin, S. A. & Pugachev, M. S. (2015). Calculation of the parameters of the Lennard-Jones potential for pairs of identical atoms based on the properties of solid substances. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, (6), 1–4.
9. Babichev, A. P., Babushkina, N. A. & Bratkovskiy, A. M. (1991). *Fizicheskiye velichiny*. Moskva: Energoatomizdat. P. 1232. (In Russ.).

Information about the authors

V. V. Reshetniak – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

A. V. Aborkin – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

A. V. Filippov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, State Research Centre of the Russian Federation «Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 03.09.2024; одобрена после рецензирования 14.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 03 Sept. 2024; approved after reviewing 14 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.