

УДК 539.2

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ К ИССЛЕДОВАНИЮ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ В СМАЧИВАЮЩЕМ СЛОЕ ЖИДКОСТИ<sup>1</sup>

**В.В. Зубков**

Тверской государственный университет,  
кафедра теоретической физики

Исследовано поведение локальной плотности в пленке неполярной жидкости на основе метода функционала плотности (МФП). Анализ значений средних плотностей в пленке подтвердил адекватность предложенного нами ранее квазитермодинамического подхода (Поверхность. 2007. №. 5).

**Введение.** Смачивающие слои на поверхности твердого тела играют большую роль в ряде технологических процессов, в том числе в технологиях микроэлектроники [1]. Определение физических, в частности, термодинамических, свойств таких объектов является важной задачей. Ясно, что свойства таких систем определяются, в конечном счете, их структурными характеристиками, в частности, распределением локальной плотности. Однако задача отыскания плотности по заданным потенциалам межмолекулярного взаимодействия до сих пор в полной мере не решена. Имеется ряд подходов к статистической термодинамике смачивающих слоев. Один из них, основывающийся на термодинамической теории возмущений, описан в работе [2]. Однако этот подход не позволяет найти распределения локальной плотности. Напротив, одним из методов, позволяющих найти локальную плотность малого объекта, является МФП. Впервые, основываясь на МФП, распределение плотности в тонкой пленке вычислил Т.В. Быков [3]. Вместе с тем, применение этого метода сопряжено с рядом трудностей расчетного характера. В связи с этим, в нашей предыдущей работе [4] был предложен подход, позволяющий обойти эти трудности. С этой целью вместо нахождения локальной плотности была введена средняя плотность, которая определяется в соответствии с теоремой о среднем значении для определенного интеграла. В дальнейшем было сделано предположение, что указанная средняя плотность совпадает с обычным средним по толщине смачивающего слоя. В [4] было строго обосновано лишь для потенциала прямоугольной ямы. Целью данной работы являлось разработка алгоритма и программы для нахождения распределения локальной плотности в смачивающем слое и проверка основного допущения, положенного в основу квазитермодинамического подхода [4].

<sup>1</sup> Работа выполнена под руководством и при участии проф. В.М. Самсонова

**Метод исследования.** Суть МФП заключается в том, что термодинамические функции могут быть записаны как функционалы от плотности системы  $\rho(\mathbf{r})$  [5]. В частности, большой потенциал имеет следующий вид

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) u_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $F[\rho(\mathbf{r})]$  – энергия Гельмгольца как функционал плотности,  $u_{\text{ext}}$  – потенциал внешнего по отношению к рассматриваемой системе поля,  $\mu$  – химический потенциал. Записывая в том или ином приближении выражение для энергии Гельмгольца и минимизируя (1), получим интегральное уравнение относительно функции  $\rho(\mathbf{r})$ .

Для получения конкретного вида для выражения (1) необходимо определить функцию  $F[\rho(\mathbf{r})]$ . Существует несколько путей получения выражения для  $F[\rho(\mathbf{r})]$ . Один из них основывается на том, что парный потенциал взаимодействия  $\Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  может быть представлен в виде суммы  $\Phi = \Phi^{(1)} + \alpha\Phi^{(2)}$  сильного потенциала сил отталкивания  $\Phi^{(1)}$  и слабого потенциала сил притяжения (возмущения)  $\Phi^{(2)}$ . В этом случае свободную энергию можно записать в следующем виде [6]

$$F = F_1 + \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \iint \Phi^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (2)$$

где  $F_1$  – отвечает свободной энергии системы с потенциалом  $\Phi^{(1)}$ , а  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – двухчастичная функция распределения, которую можно представить в следующем виде:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3)$$

Здесь  $g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – радиальная функция распределения.

Тогда минимизация выражения (1) приводит к следующему основному уравнению метода функционала плотности

$$\frac{\delta F_1[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int_0^1 d\alpha \iint \Phi^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' + u_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (4)$$

Для того чтобы решить (4), необходимо определить  $F_1[\rho(\mathbf{r})]$ . Существует ряд методов и подходов по определению этого функционала. В предыдущей нашей работе [4] мы аппроксимировали потенциал  $\Phi^{(1)}$  потенциалом твердых сфер с диаметром, зависящим от температуры, а для определения  $F_1$  использовали локальное приближение:

$$F_1(\rho) = \int f_h(\rho) d^3 \mathbf{r}, \quad (5)$$

где  $f_h(\rho) = \rho \mu_h(\rho) - p_h(\rho)$  – плотность свободной энергии системы жестких сфер. Здесь  $\mu_h(\rho)$  – химический потенциал, а  $p_h(\rho)$  – давление в системе жестких сфер при постоянной температуре и плотности, для которых будем использовать формулы Карнахана-Старлинга [7]:

$$\mu_h(\rho) = k_A T \left[ \ln \eta + \frac{(8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3)}{(1-\eta)^3} \right], \quad (6)$$

$$p_h(\rho) = k_A T \rho \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3}$$

( $\eta = \pi d^3 \rho / 6$  – безразмерная плотность,  $d$  – диаметр жесткой сферы).

В этом приближении (4) принимает вид

$$\mu_h(\rho(\mathbf{r})) + \int \Phi^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' - \mu + u_{\text{ext}} = 0. \quad (7)$$

В качестве  $\Phi^{(2)}$  возьмем модифицированный потенциал Леннарда-Джонса в виде, предложенном Виксом, Чендлером и Андерсоном [8]:

$$\Phi^{(2)} = \begin{cases} -\varepsilon, & \text{if } r < r_{\min} \\ 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, & \text{if } r > r_{\min} \end{cases}, \quad r_{\min} = 2^{1/6} \sigma. \quad (8)$$

Здесь  $\varepsilon$  и  $\sigma$  представляют собой соответственно энергетический и линейный параметры парного потенциала.

Для леннарда-джонсовской подложки одночастичный потенциал принимает вид [9]:

$$u_{\text{ext}}(z) = \frac{2}{3} \pi \varepsilon_l \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_l}} \left\{ \frac{2}{15} \left( \frac{\sigma_l}{z} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_l}{z} \right)^3 \right\},$$

где индекс  $l$  относится к жидкой пленке, а индекс  $s$  – к твердой подложке.

Суть нашего подхода, развиваемого в работе [4], является введение в рассмотрение средней плотности  $\bar{\rho}$ , определяемой в соответствии с теоремой о среднем для определенного интеграла. Согласно этой теореме, в интервале  $[0, h]$  существует такое значение  $z_0$  вертикальной координаты  $z$  ( $0 < z_0 < h$ ), для которого выполняется соотношение

$$\int_{V_l} \rho(z) \Phi^{(2)}(r) d^3 \mathbf{r} = \bar{\rho} \int_{V_l} \Phi^{(2)}(r) d^3 \mathbf{r}, \quad (9)$$

где  $\bar{\rho} = \rho(z_0)$ . Мы предполагали, что введенная таким образом средняя плотность соответствует, в некотором приближении, обычному

определению средней по объему плотности:

$$\langle \rho(z) \rangle = \frac{1}{V_1} \int_{V_1} \rho(z) d^3 \mathbf{r}. \quad (10)$$

Дополнительным нашим предположением являлось то, что  $z_0 \ll h/2$ . Это условие не является существенным при нахождении средней плотности. Существенным является проверка нашего предположения

$$\bar{\rho} \equiv \frac{\int_{V_1} \rho(z) \Phi^{(2)}(r) d^3 \mathbf{r}}{\int_{V_1} \Phi^{(2)}(r) d^3 \mathbf{r}} = \frac{1}{V_1} \int_{V_1} \rho(z) d^3 \mathbf{r}. \quad (11)$$

Ясно, что это можно осуществить, если нам известно распределение плотности  $\rho(z)$ .

Поэтому целью данной работы являлось нахождение профиля плотности  $\rho(z)$  и проверка условия (11).

**Результаты.** Результаты расчетов плотности в тонком слое жидкости представлены на рис. 1. Видно, что распределение имеет максимум при  $z/d \ll 1$ . Это коррелирует с положением минимума потенциала подложки (рис. 2).

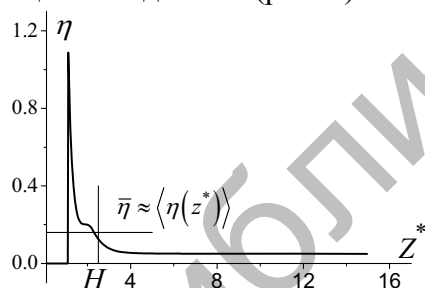


Рис. 1. Зависимость приведенной плотности  $\eta = \rho d^3 / 6$  в пленке от приведенной толщины  $z^* = z/d$ .  $H$  – толщина пленки в единицах  $d$

Схематическое изображение пленки, представленное на рис. 3, объясняет результаты расчетов. Видно, что мы имеем дело с фактически мономолекулярным слоем. Как показывают проведенные нами расчеты, средняя по толщине приведенная плотность  $\langle \eta(z^*) \rangle$  равна 0.16, а значение же введенной нами средней плотности  $\bar{\eta} - 0.18$ .

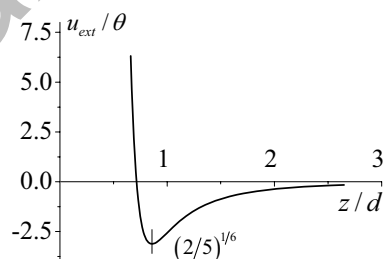


Рис. 2. Потенциал подложки

Следовательно,  $\langle \eta(z) \rangle \approx \bar{\eta}$ , что подтверждает адекватность подхода, развитого в [4].

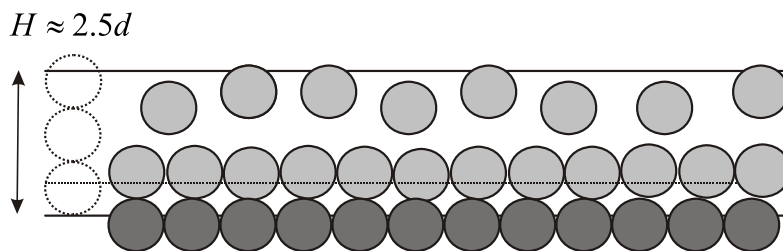


Рис. 3. Схематическое изображение рассматриваемого слоя

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 07-03-00243-а и 05-03-32198-а).

### Список литературы

1. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979.
2. Румянцев А.А., Самсонов В.М. Расчет избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости на основе термодинамической теории возмущений // Коллоидный журнал. 2004. Т.66, № 6. С. 1–6.
3. Tikhon V. Bykov. Density functional theory studies of liquid-vapor nucleation and interfacial properties. Diss. D. Ph. Lincoln, Nebraska, 2003.
4. Самсонов В.М., Зубков В.В. Квазитермодинамический подход к проблеме стабильности смачивающих слоев неполярных жидкостей // Поверхность. Рентгеновские, инхротронные и нейтронные исследования. 2007. №. 5 (В печати).
5. Zeng X.C., Oxtoby D.W. Gas-Liquid Nucleation in Lennard-Jones Fluids // J. Chem. Phys. 1991. V. 94, № 6. P. 4472–4478.
6. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т.2: Теория равновесных систем: Статистическая физика. М.: Едиториал, УРСС, 2002.
7. Carnahan N.F., Starling K.E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51, № 2. P. 635–636.
8. Weeks D.J., Chandler D., Andersen H.C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // J. Chem. Phys. 1971. V. 54, № 12. P. 5237–5247.
9. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Халатур П.Г. Моделирование по методу Монте-Карло процесса растекания нанометровых капель жидкостей по поверхности твердого тела. // Коллоидн. журн., 1998. Т. 60, №3. С. 401–408.