

ФИЗИКА МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ И НАНОСИСТЕМ

УДК 532.6: 541.183.183.7

РАСЧЕТ ЛОКАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

В. В. Зубков, В. М. Самсонов, И. В. Гринев

Тверской государственный университет
кафедра теоретической физики

Профили локальной плотности в леннард-джонсовских адсорбционных слоях, а также избыточная (гиббсовская) и абсолютная адсорбции рассчитывались с использованием метода функционала плотности (приближения с весовыми множителями). Подложка описывалась одночастичным потенциалом, отвечающим потенциалу Леннард-Джонса, проинтегрированному по занятому ею полупространству.

Ключевые слова: метод функционала плотности, потенциал Леннард-Джонса, адсорбционные слои, профили локальной плотности

Введение. Адсорбционные явления распространены в природе и широко применяются в технологических процессах. Можно отметить, в частности, рекуперационные технологии, позволяющие многократно и безотходно использовать органические растворители. Адсорбция используется также в системах жизнеобеспечения на космических и подводных аппаратах, а также для защиты от отравляющих веществ и лечения соответствующих поражений. Вместе с тем, в случае, когда принципиально важно получение и использование чистых поверхностей, адсорбция может играть негативную роль. В связи с этим можно отметить, что в технологиях микроэлектроники [1] приходится предпринимать большие усилия для обеспечения чистоты поверхностей металлов и полупроводников. Очевидно, для управления адсорбционными процессами на уровне современных инновационных технологий необходимо детально знать закономерности адсорбционных процессов и уметь рассчитывать адсорбционные равновесия с высокой степенью точности.

Метод функционала плотности (МФП) является, на наш взгляд, одним из наиболее перспективных методов расчета адсорбционных равновесий. Данный метод применяется для изучения вещества как на структурном (атомно-молекулярном), так и электронном уровнях. В

первом случае основной целью является нахождение распределения плотности атомов (плотности вещества) в неоднородных системах. Этот вариант МФП мы будем условно называть методом функционала атомной плотности (МФАП). Второй вариант отвечает изучению распределения плотности в электронной подсистеме, его можно назвать методом функционала электронной плотности (МФЭП).

Основы МФАП применительно к неоднородным равновесным молекулярным системам изложены в обзоре Р. Эванса [2]. Ранние варианты МФАП основывались на методе ван-дер-ваальсовского квадратичного градиентного разложения, в котором плотность массивной фазы использовалась как опорное значение, а неоднородность вводилась как градиентное разложение плотности. Как и первоначальные работы Ван-дер-Вальса [3], эти методы наиболее точно описывают слабо неоднородные системы такие, как жидкая и паровая фазы, находящиеся в равновесии и имеющие общую границу раздела. Последующие применения МФАП для гетерогенных систем основывались на термодинамической теории возмущений, в которой для короткодействующего отталкивания использовалась аппроксимация с весовыми множителями (АВМ) [4], а для дальнедействующих сил притяжения – приближение среднего поля (ПСР) [5]. Как и в случае массивных фаз, короткодействующее отталкивание часто описывалось с помощью системы твёрдых сфер.

Основные модификации МФП первоначально создавались для описания структуры системы твёрдых сфер. Для описания реалистических термодинамических систем используют, как правило, термодинамическую теорию возмущений. При этом различают МФП в локальном приближении [6] и МФП с весовыми множителями. Среди различных версий МФП с весовыми множителями выделяется метод, предложенный Розенфельдом (FMT) [7] и развитый затем рядом исследователей [8,9]. Данный подход имеет ряд преимуществ. В противоположность альтернативным подходам метода функционала плотности, FMT не требует использования прямой корреляционной функции массивной фазы твёрдых сфер в качестве входного параметра. Для получения уравнения состояния массивной системы твёрдых сфер и описания структурных характеристик неоднородных флюидов был предложен также модифицированный FMT (MFMT) [10].

Связь классического вариационного принципа с методом функционала плотности на электронном уровне была продемонстрирована Эбнером, Саамом и Страудом, которые применили МФП для квантовой жидкости (^4He) к описанию поверхностного натяжения границы раздела «жидкость-пар» и процесса смачивания леннард-джонсовским флюидом [11]. С тех пор вариационный принцип стал широко применяться в термодинамике неоднородных систем [12]. В свое время МФП был использован для изучения гомогенной

нуклеации в пересыщенном паре в работах Д. Окстоби и Р. Эванса [13] и Зенга и Д. Окстоби [14]. Наряду с задачами гомогенной нуклеации МФАП также применялся для решения задачи о формировании пузырьков в метастабильной жидкости. В работе Т.В. Быкова и А.К. Щекина МФАП был применен к проблеме нахождения распределения плотности в малой капле и ее поверхностного натяжения [15]. Т.В. Быков и К. Зенг применили МФАП к проблеме гетерогенной нуклеации на микроскопических смачиваемых частицах [16,17].

В настоящее время существует целый ряд разновидностей МФАП, которые применяются не только для изучения простых однокомпонентных систем, но и для рассмотрения многокомпонентных систем и полимеров [10]. Последние достижения в области МФП связаны с описанием адсорбции газов и паров твердыми адсорбентами [18,19], связанной с этим характеристикой пористых адсорбентов, описанием переходов смачивания как простыми флюидами, так и полимерами. Отдельное направление применения МФП отвечает решению задач сольватации и плавления. Ряд областей применения МФАП рассмотрен в работе [20].

В данной работе для описания адсорбционных равновесий был использован вариант МФАП, предложенный ранее в работе [10]. Этот вариант МФАП в перспективе может быть использован для более адекватного описания смесей флюидов, включая смеси, отвечающие существенно несоразмерным по диаметру молекулам. Если в работах зарубежных авторов в основном интересуются конкретными системами [20], то мы попытались провести исследование более общего характера, отвечающее леннард-джонсовским системам, характеризующимся различными значениями размерного и энергетического параметров парных потенциалов.

Постановка задачи. Суть МФП сводится к положению, что возможно полное и точное описание основного состояния системы в терминах локальной плотности $\rho(\mathbf{r})$, отвечающей числу молекул в расчете на единицу объема (\mathbf{r} – радиус-вектор рассматриваемой точки). Для этого необходимо построить выражение для большого потенциала в виде функционала плотности и его варьированием получить интегральное уравнение для плотности системы. Согласно [10], записывая выражение

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{id}[\rho(\mathbf{r})] + F_{ex}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1)$$

для свободной энергии системы твердых сфер в виде суммы слагаемых, одно из которых отвечает идеальному газу, а другое – избытку, связанному с неидеальностью системы, постулируем, что

$$F_{ex}[\rho(\mathbf{r})] = \theta \int d^3\mathbf{r} \Phi[\{n_j(\mathbf{r})\}], \quad (2)$$

где $\theta = kT$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура), $\Phi[\{n_j(\mathbf{r})\}]$ – избыток плотности свободной энергии, зависящий от набора из шести взвешенных плотностей

$$n_j(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \omega^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (3)$$

отвечающих усреднению плотности по объёму с весовыми функциями $\omega^{(j)}$ [10]. Весовые функции характеризуют геометрию молекул и вводятся для описания областей перекрытия жестких сфер. Они могут быть как скалярными функциями, характеризующими объем ($\omega^{(3)}(s)$) и поверхность ($\omega^{(2)}(s)$) твердых сфер, так и векторными функциями, которые отвечают за переходную область между ними ($\omega^{(V_2)}(s)$):

$$\omega^{(3)}(s) = \theta \left(\frac{d}{2} - s \right), \quad \omega^{(2)}(s) = \delta \left(\frac{d}{2} - s \right), \quad \omega^{(V_2)}(s) = \frac{s}{d} \delta \left(\frac{d}{2} - s \right),$$

$$\omega^{(0)}(s) = \frac{\omega^{(2)}(s)}{\pi d^2}, \quad \omega^{(1)}(s) = \frac{\omega^{(2)}(s)}{2\pi d}, \quad \omega^{(V_1)}(s) = \frac{\omega^{(V_2)}(s)}{2\pi d}.$$

Здесь $s = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – расстояние между центрами сфер диаметра d , $\theta(s)$ – ступенчатая функция Хэвисайда, $\delta(s)$ – дельта-функция Дирака. При этом полагается, что n -частичная прямая корреляционная функция $c^{(n)}$, являющаяся функциональной производной от $F_{ex}[\rho(\mathbf{r})]$, может быть представлена в виде разложения по свёрткам весовых функций [7, 8].

Притяжение между атомами вещества описывается дополнительным слагаемым

$$F_{atr}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \iint U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. \quad (4)$$

Здесь $\rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – бинарная функция распределения по Борну-Грину-Ивону, которую можно представить в виде

$$\rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (5)$$

где $g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – бинарная коррелятивная функция Кирквуда, $\rho(\mathbf{r})$ – плотность числа частиц (унарная функция распределения), α – параметр взаимодействия Кирквуда. В рамках приближения

среднего поля принимается $g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$. В качестве парного потенциала $U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ в данной работе будет использован модифицированный потенциал Леннард-Джонса в виде, предложенном Виксом, Чендлером и Андерсоном [21]:

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

где ε и σ представляют собой энергетический и линейный параметры парного потенциала соответственно.

Учитывая внешнее поле подложки $u(\mathbf{r})$, запишем окончательное выражение для большого потенциала системы

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \theta \int \rho(\mathbf{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1] d^3 \mathbf{r} + \theta \int d^3 \mathbf{r} \Phi[\{n_j(\mathbf{r})\}] + \frac{1}{2} \iint U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' + \int u(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (7)$$

Здесь μ – химический потенциал, $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m \theta}$ – длина волны де-Бройля, отвечающая тепловому движению атомов. Здесь h – постоянная Планка, m – масса молекулы, $\theta = kT$ – энергетическая температура. Согласно модифицированному методу Розенфельда,

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2}{(1 - n_3)} + \frac{1}{36\pi n_3} \left\{ \frac{\ln(1 - n_3)}{n_3} + \frac{1}{(1 - n_3)^2} \right\} n_2^3 - \frac{\mathbf{n}_{V_1} \mathbf{n}_{V_2}}{(1 - n_3)} - \frac{1}{12\pi n_3} \left\{ \frac{\ln(1 - n_3)}{n_3} - \frac{1}{(1 - n_3)^2} \right\} n_2 \mathbf{n}_{V_2} \mathbf{n}_{V_2}, \quad (8)$$

где n_0, n_1, n_2, n_3 – скалярные весовые плотности, $\mathbf{n}_{V_1}, \mathbf{n}_{V_2}$ – векторные весовые плотности [10]. Для большого канонического ансамбля равновесный профиль плотности определяется условием

$$\frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (9)$$

Это условие приводит к интегральному уравнению

$$\mu = u_{ext}(\mathbf{r}) + \theta \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) + \theta \int d^3 \mathbf{r}' \sum_j \omega^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial \Phi}{\partial n_j} + \int U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (10)$$

решением которого и является локальная плотность $\rho(\mathbf{r})$.

Для применения МФП к адсорбционным слоям необходимо также задать одночастичный потенциал подложки (адсорбционный потенциал). В работе [22], посвященной применению МФП к смачивающему слою, мы использовали одночастичный потенциал подложки

$$u(z) = \frac{2}{3} \pi \epsilon_l \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_l}} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l} \right)^3 \left(\frac{\sigma_l}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_l}{z} \right)^3 \right], \quad (11)$$

полученный ранее одним из авторов [24,25] интегрированием потенциала Леннард-Джонса по полупространству, занимаемому подложкой. Здесь z -координата, отвечающая направлению, перпендикулярному поверхности подложки ($z=0$ отвечает поверхности адсорбента). ϵ_s , ϵ_l – значения энергетического параметра парного потенциала, отвечающие подложке (адсорбенту) и пленке (адсорбату) соответственно. σ_s , σ_l – эффективные диаметры молекул подложки и пленки соответственно. При выводе потенциала (11) было сделано несколько вполне резонных допущений, упрощающих его вид. Во-первых, соотношение (11) предполагает, что приведенная плотность числа атомов в подложке равна единице ($\rho_s^* = \rho_s \sigma_s^3 = 1$). Действительно, из условия устойчивости простого флюида, полученного И.З. Фишером [25], следует, что его приведенная плотность при температуре плавления равна 0.9. Следовательно, приведенная плотность соответствующего кристалла будет несколько выше, т.е. близка к единице. Кроме того, вместо обычно рекомендуемого соотношения $\sigma_{sl} = (\sigma_s + \sigma_l)/2$ [26], отвечающего нахождению размерного параметра σ_{sl} как среднего арифметического эффективных диаметров молекул адсорбата и адсорбента, использовалось среднее геометрическое: $\sigma_{sl} = \sqrt{\sigma_s \sigma_l}$. Это допущение вполне оправдано, если параметры σ_s и σ_l близки по величине. Однако в данной работе нам приходится сталкиваться с ситуацией, когда имеет место заметное различие между σ_s и σ_l . В связи с этим мы уточнили выражение для одночастичного потенциала:

$$u^*(z^*) = \frac{\pi}{3 \cdot 2^5} \frac{\epsilon_l}{kT} \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_l}} \frac{\sigma_l^3}{\sigma_s^3} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left[\frac{1}{15 \cdot 2^5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l} + 1 \right)^6 \frac{1}{z^{*9}} - \frac{1}{z^{*3}} \right], \quad (12)$$

где $z^* = z/\sigma_l$, $u^* = u/kT$.

Как отмечалось выше, применение МФП предполагает, что характеристические функции, включая энергию Гельмгольца, представляются в виде суммы двух вкладов, отвечающих силам отталкивания и силам притяжения, причем силы отталкивания учитываются в рамках приближения твердых сфер. Соответственно, важным параметром теории является диаметр твердой сферы d . В первом приближении, d совпадает с σ_l , но, в отличие от σ_l , зависит от температуры (соотношение между d и σ_l детально обсуждается в [14]). Если переопределить приведенную переменную, т.е. перейти от $z^* = z/\sigma_l$ к $z^{**} = z/d$, то формула (12) перепишется в виде:

$$u^*(z^{**}) = \frac{\pi}{3 \cdot 2^5} \frac{\epsilon_l}{kT} \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_l}} \frac{\sigma_l^3}{\sigma_s^3} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l} + 1 \right)^6 \left[\frac{1}{15 \cdot 2^5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l} + 1 \right)^6 \frac{(\sigma_l/d)^9}{z^{**9}} - \frac{(\sigma_l/d)^3}{z^{**3}} \right], \quad (13)$$

В литературе представлено несколько вариантов адсорбционных потенциалов подложки. В данной работе при рассмотрении адсорбции на поверхности графита мы используем потенциал Стила [28]:

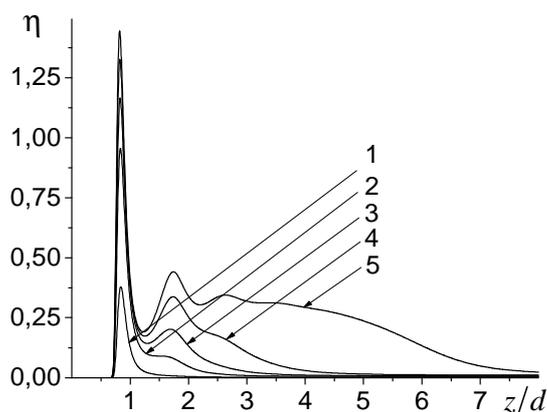
$$u(z) = 2\pi\epsilon_{sl}\rho_s\sigma_{sl}^2\Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sl}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sl}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sl}^4}{3\Delta(z+0.61\Delta)^3} \right], \quad (14)$$

который был выведен специально для данного адсорбента, но также на основе парного потенциала Леннард-Джонса. Однако при выводе (14) была учтена слоистая структура графита. Параметр Δ отвечает межслоевому расстоянию, который для графита равен 0.335 нм. Потенциал Стила может быть использован и для других твердых подложек, правда, при другом значении эмпирически подбираемого параметра a , который для случая графитовой подложки равен 0.61.

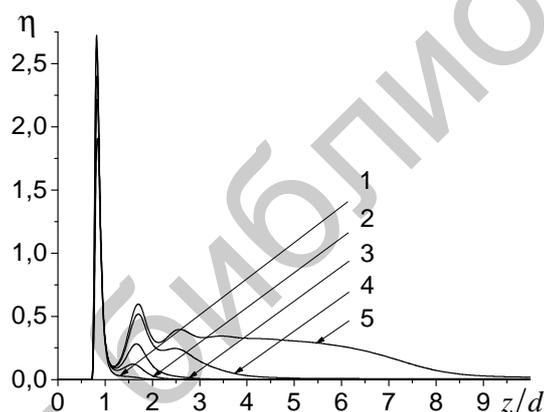
Как правило, специалисты по адсорбции называют адсорбционными слоями только те пленки, которые отвечают закритическим температурам. Пленки, образующиеся на поверхности адсорбента в докритической области мы будем называть конденсированными пленками.

Результаты расчетов и обсуждение. Результаты численных расчетов распределений приведенной локальной плотности $\eta = \pi d^3 \rho / 6$

по приведенной координате z/d , т.е. по толщине слоя представлены на рис.1 – 6, а изотермы адсорбции – на рис.1 – 10.



Р и с . 1. Распределения приведенной плотности $\eta = \rho \pi d^3 / 6$ по приведенной координате z/d в зависимости от приведенного давления $p^* = p/p_{sat}$ для случая низкоэнергетической твердой поверхности ($\epsilon_s^* = 1.2$). $p^* = 0.13$ (1), 0.35 (2), 0.56 (3), 0.76 (4) и 0.98 (5), $\tau = 0.75$, $\sigma_s^* = 0.9$, $\rho_v^* = 2$.



Р и с . 2. Распределение плотности для случая высокоэнергетической подложки ($\epsilon_s^* = 6$). $p^* = 0.02$ (1), 0.08 (2), 0.18 (3), 0.56 (4) и 0.98 (5), $\tau = 0.75$, $\sigma_s^* = 0.9$, $\rho_v^* = 2$.

Профили плотности, показанные на рис 1 – 4, а также изотермы адсорбции, представленные на рис. 7, рассчитывались с использованием нашего потенциала (13), а остальные результаты, отвечающие конкретной системе «метан-графит», получены с использованием потенциала Стила (14). Основным управляющим параметром, определяющим характер протекания процесса формирования адсорбционного слоя или конденсированной пленки на поверхности

твердого тела, является величина химического потенциала μ , отвечающая пару, при конденсации которого образуется рассматриваемый слой. От μ целесообразно перейти к $\Delta\mu = \mu - \mu_\infty = \ln a^*$, где μ_∞ – химический потенциал макроскопической жидкой фазы, совпадающий с химическим потенциалом насыщенного пара, $a^* = a/a_{sut}$ – приведенная активность (здесь индекс *sut* отвечает насыщенному пару). В приближении идеального газа a^* совпадает с относительным давлением $p^* = p/p_{sut}$ и с приведенной объемной концентрацией $c^* = c/c_{sut}$. В случае пересыщенного пара (когда $\Delta\mu > 0$) равновесие слоя невозможно: будет происходить «обвальная» конденсация, т.е. формирование макроскопической жидкой фазы. Когда же $\Delta\mu = 0$ (линия насыщения), ситуация становится неопределённой. Соответственно, наибольший интерес представляет случай, при котором $\Delta\mu < 0$ (недосыщенный пар). Кроме приведенного давления p^* , на структуру адсорбционного слоя заметное влияние оказывают приведенная температура $\tau = T/T_c$ (T_c – критическая температура), а также относительные параметры потенциала подложки: приведенный энергетический параметр $\varepsilon_s^* = \varepsilon_s/\varepsilon_l$ и приведенный размерный параметр $\sigma_s^* = \sigma_s/\sigma_l$.

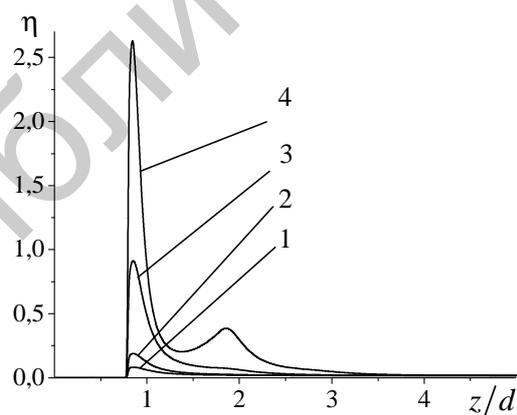


Рис. 3. Влияние величины относительного энергетического параметра адсорбента ε_s^* на распределение плотности по толщине конденсированной пленки. $\varepsilon_s^* = 0.5$ (1), 1 (2) и 2 (3), $\tau = 0.65$, $p^* = 0.87$, $\sigma_s^* = 1$.

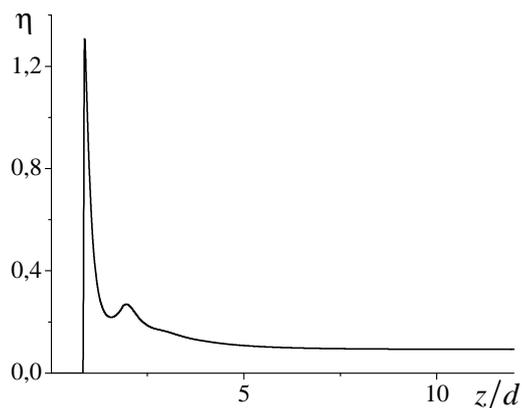


Рис. 4. Аналог кривой 4 на рис.3, отвечающий более высокой приведенной температуре $\tau = 0.9$.

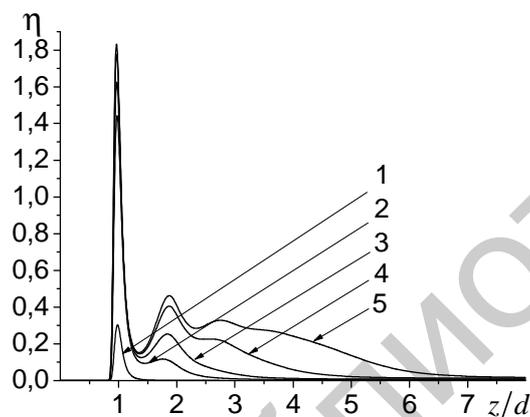


Рис. 5. Распределения плотности в конденсированной пленке метана на поверхности графита от приведенного давления. $p^* = 0.03$ (1), 0.31 (2), 0.56 (3), 0.75 (4) и 0.98 (5), $\tau = 0.75$, $\sigma_s^* = 0.91$, $\epsilon_s^* = 0.19$, $\rho_s^* = 4.41$.

Как видно из рис. 1, даже при очень малом относительном давлении пара $p^* = 0.13$ на поверхности образуется адсорбционный монослой. В этом нет ничего неожиданного, поскольку наличие адсорбционных слоев на любых твердых поверхностях – факт, хорошо известный не только исследователям, но и технологам, в частности, специалистам в области микроэлектроники. По мере возрастания относительного давления заметно увеличивается высота первого максимума, и появляется второй максимум, отражающий формирование вышележащего (второго) монослоя. При давлении пара, близком к давлению насыщенного пара (кривая 5) появляется пик, отвечающий третьему монослою. Выраженная позиционная упорядоченность, отвечающая слоистой структуре пленки, является следствием стерического эффекта, вызванного наличием подложки. Положение

первого максимума соответствует, как и следовало ожидать, $z/d \approx 1$, поскольку молекулы первого монослоя должны находиться от поверхности $z = 0$ на расстоянии, отвечающем сумме радиусов молекул адсорбента и адсорбата. Таким образом, хотя локальная плотность является одночастичной функцией распределения, ее осцилляции отражают корреляции между положениями молекул в пленке и подложке, на которой она формируется. Судя по кривой 5, на расстояниях, превышающих три эффективных диаметра молекулы адсорбата, корреляции между молекулами подложки и пленки уже не проявляются, а величина локальной плотности $\eta \approx 0.4$. Это значение близко к величине $\eta_m = 0.5$, характерной для массивной фазы простого флюида. Действительно, в соответствии с отмеченным выше условием устойчивости простого флюида [25], собственный объем молекулы $v_0 = \pi\sigma^3/6$ равен половине объема v_m , приходящегося на одну молекулу при температуре плавления. Учитывая, что плотность числа молекул ρ связана с удельным объемом v_m соотношением $\rho = v_m^{-1}$, а диаметр жесткой сферы d приблизительно равен σ , получим указанное выше значение η_m . Отметим, что пленку, отвечающую кривой 5, можно рассматривать как «толстую» пленку, которая характеризуется наличием двух границ раздела: межфазной границы «твердое тело-жидкость» и границы раздела между пленкой и паром.

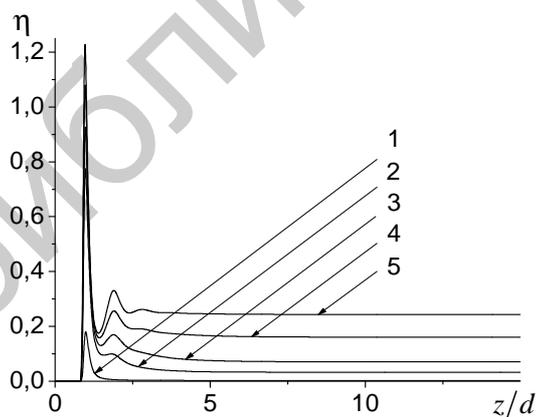


Рис. 6. Распределения плотности в адсорбционном слое метана на поверхности графита, отвечающие закритической температуре $\tau = 1.56$. $p^* = 0.003$ (1), 0.03 (2); 0.06 (3), 0.14 (4) и 0.30 (5), $\tau = 1.56$, $\sigma_s^* = 0.94$, $\epsilon_s^* = 0.19$, $\rho_s^* = 4.48$.

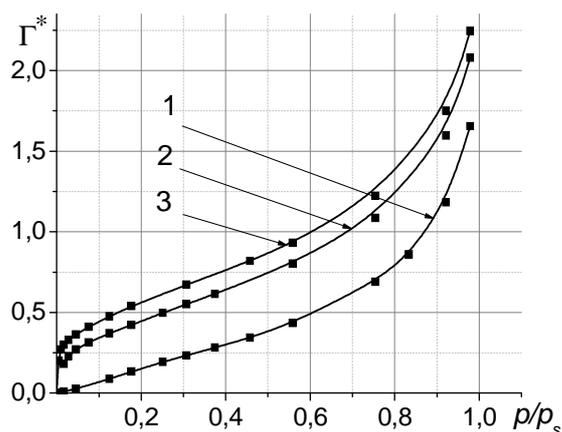


Рис. 7. Изотермы избыточной адсорбции ($\tau=0.75$) для различных значений энергетического параметра подложки. $\epsilon_s^* = 1.2$ (1), 4 (2) и 6 (3), $\sigma_s^* = 0.9$, $\rho_v^* = 2$.

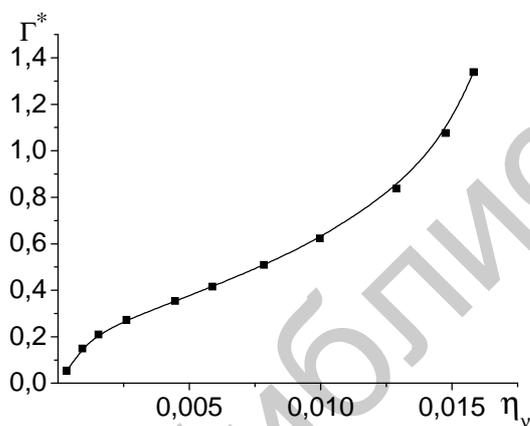


Рис. 8. Избыточная адсорбция метана на графитовой подложке ($\tau=0.75$) как функция приведенной плотности пара η_v . $\sigma_s^* = 0.91$, $\epsilon_s^* = 0.19$, $\rho_s^* = 4.41$.

Примечательно также, что МФП предсказывает плавный переход от пленки к пару, т.е. отсутствие осцилляций на границе раздела между пленкой и паром. Некоторые авторы (см. например [28]) предсказывают наличие осцилляций плотности и на границе раздела между жидкостью и паром.

Как видно из рис. 2, переход к высокоэнергетической подложке ($\epsilon_s^* = 6$) в целом не меняет вида зависимостей $\eta(z)$, хотя увеличение силы притяжения со стороны адсорбента приводит к увеличению высоты пиков. Кроме того, появление второго пика имеет место при более низком относительном давлении. Влияние энергии подложки на

вид зависимостей $\eta(z)$ более наглядно показано на рис. 3: на низкоэнергетических поверхностях (кривые 1 и 2) наблюдается единственный максимум небольшой высоты, отвечающий незаполненному полностью монослою. При $\varepsilon_s^* = 2$ высота первого максимума существенно возрастает, что отвечает более высокой степени заполнения монослоя. При $\varepsilon_s^* = 5$ высота первого максимума увеличивается и появляется второй максимум. Однако, как и следовало ожидать, увеличение температуры приводит к уменьшению высоты первого и второго максимумов (рис. 4).

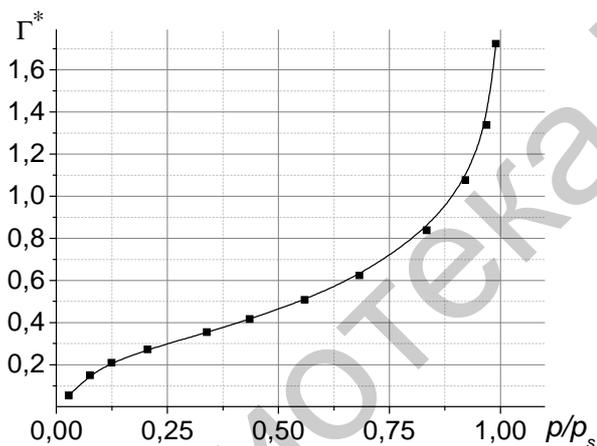


Рис. 9. Избыточная адсорбция метана на графитовой подложке ($\tau = 0.75$) как функция приведенного давления.

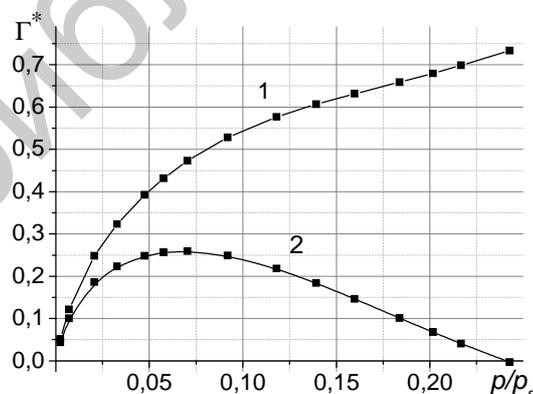


Рис. 10. Зависимости избыточной и абсолютной адсорбции метана на графитовой подложке от приведенного давления в системе $p^* = \pi d^3 p_v / 6kT$ при критической температуре $\tau = 1.56$. 1 – абсолютная, 2 – избыточная адсорбция. $\sigma_s^* = 0.94$, $\varepsilon_s^* = 0.19$, $\rho_s^* = 4.48$.

Рис. 5 и 6 отвечают адсорбции метана при докритической и закритической температурах соответственно. Как и следовало ожидать, при переходе к закритической области высота первого пика уменьшается, а значения плотности, отвечающие газу, находящемуся в равновесии с адсорбционным слоем, возрастают.

Приведенная избыточная (гиббсовская) адсорбция рассчитывалась по формуле

$$\Gamma^* = \int_0^{\infty} [\eta(z^{**}) - \eta_v] \cdot dz^{**}, \quad (15)$$

где η_v – приведенная плотность пара.

В докритической области плотность пара η_v на несколько порядков меньше средней плотности в адсорбционном слое. В связи с этим, избыточная адсорбция (15) практически совпадает с абсолютной адсорбцией

$$\Gamma_a^* = \int_0^h \eta(z^{**}) dz^{**}, \quad (16)$$

где h – некоторая, разумным образом определенная толщина адсорбционного слоя. В закритической области при очень высоких давлениях газа относительная адсорбция Γ^* должна, в отличие от абсолютной адсорбции Γ_a^* , иметь максимум. Согласно работе [29], взаимосвязь между избыточной и абсолютной адсорбциями выражается соотношением: $\Gamma = \Gamma_a + W\rho_g$, где W – адсорбционный объем, ρ_g – плотность равновесной газовой фазы. При определении абсолютной адсорбции возникает проблема нахождения расстояния от адсорбирующей поверхности, отвечающего адсорбционной фазе (адсорбционному объему), выше которой находится газовая фаза. Строгое решение этой задачи до сих пор отсутствует, однако в работе [29] предложен надёжный приближенный подход к решению этой проблемы, в рамках которого получено простое выражение для адсорбционного объема:

$$W = \frac{2\Gamma_0}{\rho_b - \rho_0},$$

где ρ_0 – плотность адсорбата, при которой избыточная адсорбция принимает максимальное значение Γ_0 , ρ_b – плотность газовой фазы, при которой избыточная адсорбция принимает нулевое значение.

На рис. 7. представлены графики избыточной адсорбции для трех значений относительного энергетического параметра подложки. Видно, что высокоэнергетические подложки обладают лучшими адсорбционными свойствами, причем изменяется вид зависимости: для высокоэнергетических поверхностей имеет место перегиб при небольших давлениях, по которому можно определить заполнение монослоя.

Для системы «метан-графит» зависимости избыточной адсорбции от плотности пара η_v и относительного давления p/p_{sat} , отвечающие докритической температуре, показаны на рис. 8 и рис. 9 соответственно. Как и следовало ожидать, величина адсорбции резко возрастает при приближении относительного давления к единице.

На рис. 10 показаны графики для абсолютной и избыточной адсорбции, отвечающие за критической температуре $\tau=1.56$. Их вид совпадает с видом соответствующих экспериментальных изотерм [29]. Следует отметить, что в за критической области приведенное давление p^* определяется уже иным соотношением: $p^* = \pi d^3 p_v / 6kT$, т.е. давление насыщенного пара p_{sat} уже не используется в качестве параметра приведения.

Заключение. Результаты проведенного исследования (профили плотности) свидетельствуют о высокой степени позиционной упорядоченности адсорбционных слоев и конденсированных пленок, отвечающей их слоистой структуре. Наличие соответствующих слоев проявляется в пиках (максимумах) на зависимости локальной плотности от координаты z . Как и следовало ожидать, при заметном недосыщении ($p^* = 0.15$) даже на высокоэнергетической поверхности формируется лишь один, но четко выраженный монослой. Следует отметить, что высота первого максимума может превышать значение $\eta = 0.5$, характерное для соответствующей массивной фазы жидкости. У некоторых других авторов (см., например, [20]) высота первого максимума может в несколько раз превышать полученные нами значения. Мы полагаем, что максимальные значения локальной плотности никоим образом не следует интерпретировать как отражение формирования некоторой особой поверхностной фазы, плотность которой в несколько раз превышает плотность массивной жидкости. Очевидно, в существенно неоднородных системах, характеризующихся большими градиентами плотности, величина локальной плотности приобретает условный характер, поскольку она может зависеть от способа определения. Более важное значение имеет локализация максимумов локальной плотности, отражающая положение соответствующих монослоев. Детальное рассмотрение этого

методологического аспекта применения МФП выходит за рамки данной работы.

В отличие от локальной плотности, расчетные изотермы адсорбции могут быть проверены экспериментально, хотя установление соответствия между реальными и модельными системами также связано с рядом трудностей. По порядку величины значения адсорбции, отвечающие рассчитанным нами изотермам, согласуются с имеющимися экспериментальными данными [29].

Согласно работе [30] все изотермы избыточной адсорбции подразделяют на два основных типа: при температурах, меньших критической температуры значение адсорбции быстро растет с увеличением давления и при стремлении давления к значению, равному значению давления насыщения, асимптотически стремится к бесконечности. Рис. 7–9 демонстрирует именно этот случай. В закритической области избыточная адсорбция сначала растет до некоторого максимального значения, а затем уменьшается до нуля с ростом давления, т. к. плотность объемной фазы становится такой же, как и вблизи поверхности. В некоторых случаях плотность в объемной фазе может даже превысить плотность у поверхности из-за ограничения подвижности молекул у поверхности и, как следствие этого, меньшую компактность их упаковки (избыточная адсорбция будет при этом отрицательной). Кривая 2 на рис. 10 отвечает именно этому случаю. Таким образом, полученные нами изотермы адсорбции представляются вполне адекватными.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» и при поддержке РФФИ (грант № 10-03-97501-р-центр-а).

Список литературы

1. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979.
2. Evans R. Chapter 3 in Fundamentals of inhomogeneous fluids, ed. D. Henderson. –Wiley, 1992.
3. van der Waals J.D. Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung Stetiger // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1894. V.13 P. 657–725.
4. Tarazona P. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. Non-local versus local density functionals // Mol. Phys. 1987. V. 60. P. 573–595.
5. Kierlik E, Fan Y., Monson P. A., Rosinberg M. L. Liquid-liquid equilibrium in a slit pore: Monte Carlo simulation and mean field density functional theory // Journal of Chemical Physics. 1995 V. 102. P. 3712–3719.
6. Sullivan D. E. Van der Waals model of adsorption // Phys. Rev. B 1979. V.20. P.3991–4000.

7. Rosenfeld Y. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 63. P. 980–983.
8. Rosenfeld Y., Schmidt M., Löwen H., Tarazona P. Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 55. P. 4245–4263.
9. Tarazona P. Density Functional for Hard Sphere Crystals: A Fundamental Measure Approach // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 694–697.
10. Yang-Xin Yu, Jianzhong Wu Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory // *Journal of Chemical Physics* 2002 V. 117. P. 10156–10164.
11. Ebner C., Saam W.F., Stroud D. Density functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces. // *Phys. Rev. A* 1976. V. 14. No. 6. P. 2264–2273.
12. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
13. Oxtoby D.W., Evans R. Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition // *Journal of Chemical Physics.* 1988 V.89. №12. P.7521–7530.
14. Zeng X.C., Oxtoby D.W. Gas-liquid nucleation in Lennard-Jones fluids // *Journal of Chemical Physics.* 1991. V.94, №6. P.4472–4478.
15. Быков Т.В., Щекин А.К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности // *Коллоидный журнал.* 1999. Т.61, №2. С. 164–171.
16. Bykov T. V., Zeng X. C. Homogeneous nucleation at high supersaturation and heterogeneous nucleation on microscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. (144515) 18 p.
17. Bykov T. V., Zeng X. C. Heterogeneous nucleation on mesoscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory // *Journal of Chemical Physics.* 2002 V. 117, P. 1851–1868.
18. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. Density Functional Theory Model of Adsorption Deformation // *Langmuir.* 2006. V.22. P. 11171–11179.
19. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M. Application of density functional theory to equilibrium adsorption of argon and nitrogen on amorphous silica surface // *Applied Surface Science.* 2005. V. 252 P. 548–561.
20. Wu J. Density functional theory for chemical engineering: From capillarity to soft materials // *AIChE J.* 2006. V.52. No.3. P. 1169–1193.
21. 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.
22. Самсонов В.М., Зубков В.В. Квазитермодинамический подход к проблеме стабильности смачивающих слоев неполярных жидкостей // *Поверхность. Рентгеновские, инхротронные и нейтронные исследования.* 2007. №. 5 С.103–108.
23. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Халатур П.Г. Моделирование методом Монте-Карло процесса растекания нанометровых капель жидкостей по поверхности твердого тела // *Коллоидный журнал.* 1998. Т. 60. №3. С. 401–408.

24. Самсонов В.М., Жукова Н.А., Дронников В.В. Молекулярно-динамическое моделирование растекания наноразмерных капель по континуальной твердой поверхности. // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, №6, С.817–828.
25. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей М.: Физматгиз, 1961. 280 с
26. Гиршфельдер Дж, Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 929 с.
27. Steele W. A. The physical interaction of gases with crystalline solids. I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms // Surface Science, 1973. V.36. P.317–352.
28. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
29. Якубов Т.С., Якубов Э.С. Адсорбционный объем и абсолютная адсорбция. 1. адсорбция из газовой фазы // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. №5. С. 709–713.
30. van Megen W., Snook J.K. Physical adsorption of gases at high pressure // Mol. Phys. 1982. V. 47. No.6. P. 1417–1428.

CALCULATION OF LOCAL DENSITY AND ADSORPTION ISOTHERMS ON THE FLAT SOLID SURFACE USING DENSITY FUNCTIONAL METHOD

V. V. Zubkov, V. M. Samsonov, I. V. Grinev

Tver State University
Chair of Theoretical Physics

The local density profiles in Lennard-Jones adsorption layers and also the excess (Gibbs) and absolute adsorptions have been calculated using the density functional method (weighted density approximation). The substrate was described by a single-particle potential corresponding to the Lennard-Jones potential integrated over the substrate half-space.

Keywords: *functional density method, Lennard-Jones potential, adsorption layers, local density profiles*

Об авторах:

ЗУБКОВ Виктор Викторович – кандидат физ.-мат. наук, ст. преподаватель кафедры общей физики ТвГУ;

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, *e-mail:* Vladimir.Samsonov@tversu.ru;

ГРИНЕВ Илья Викторович – аспирант кафедры теоретической физики ТвГУ.