

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАТОНКОГО СЛОЯ
ДИХЛОРМЕТАНА НА ПЛОСКОЙ ГРАФИТОВОЙ
ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА
ПЛОТНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

В.В. Зубков¹, П.В. Комаров^{2,3}

¹Кафедра общей физики ТвГУ

²Кафедра теоретической физики ТвГУ

³ИНЭОС, РАН, г. Москва

В рамках двух методов компьютерного моделирования, теории функционала плотности и атомистической молекулярной динамики, выполнено сравнение структурных свойств ультратонкого слоя дихлорметана на плоской графитовой подложке. Полученная высокая степень согласия результатов позволяет нам в дальнейшем использовать данные подходы как взаимодополняющие методики при изучении структурных и термодинамических свойств наноразмерных систем.

Тонкие пленки жидкости на поверхности твердого тела часто встречаются в повседневном применении. В частности, они играют важную роль на начальной стадии формирования покрытий на основе лаков и красок. Снижение толщины растекающегося слоя позволяет уменьшить время высыхания и расход используемого материала. В технологических процессах тонкие пленки широко используются при нанесении защитных полимерных покрытий. Например, на поверхности пластин компьютерных жестких дисков. В последнее время широко обсуждается возможность использования ультратонких пленок жидкости (УТП), состоящих из небольшого числа молекулярных слоев, в качестве матриц для формирования наноразмерных структур методом самосборки [1].

Так как толщина ультратонких пленок сопоставима с общей толщиной жидкого слоя, их физические характеристики, в значительной мере, определяются свойствами межфазных границ жидкость/подложка и жидкость/газ, которые, в свою очередь, зависят от приповерхностных сил, действующих в системе.

При изучении малых слоев жидкости тесно переплетаются вопросы термодинамики малых систем и кинетики фазовых превращений на границе раздела фаз. В связи с большим разнообразием возможных физических условий и сочетаний жидких и твердых веществ построение общей теории УТП является сложной математической задачей.

Помимо различных феноменологических и квазихимических подходов [2], существуют несколько последовательных теоретических

методов описания физики УТП. Среди них теория самосогласованного поля, теории, основанные на решении систем интегральных уравнений и метод функционала плотности. Метод функционала плотности (МФП) основывается на предположении, что основное равновесное состояние системы может быть описано в терминах распределения ее локальной плотности [3]. Это означает, что термодинамические функции, характеризующие систему (например, большой потенциал), должны быть записаны как функционалы ее плотности. На сегодняшний день МФП разработан как для простых флюидов [3], так и для ассоциированных флюидов и полимеров [4]. Среди пользующихся популярностью модификаций МФП следует выделить класс методов, основанных на построении большого потенциала с использованием весовых плотностей, что позволяет избежать нефизического поведения локальной плотности в сильно неоднородной области [5; 6]. УТП на поверхности твердого тела представляет именно такой случай. Одним из подходов, наиболее точно описывающих экспериментальные данные, является модифицированный метод Розенфельда [6], предложенный Янгом Ксин Ю и Джансхонг Ву [7]. Используя результаты термодинамической теории возмущений Вертхейма [8], эти авторы предложили также МФП, пригодный для описания структуры полимерных слоев на поверхности твердого тела [9].

МФП основан на положениях статистической механики и поэтому является строгим. В настоящее время он является одним из немногих методов, позволяющих по заданному потенциалу взаимодействия найти структурные и термодинамические характеристики изучаемых систем. В данном методе нет принципиальных ограничений, связанных с переходом к наноразмерным объектам, за исключением кластеров, содержащих несколько атомов. В этом случае не гарантировано, что с течением времени такой объект перейдет в термодинамическое состояние, для которого правомерно использование методов термодинамики. Также переход на наномасштабный уровень связан с необходимостью более точного задания бинарной корреляционной функции наноразмерных объектов, которая заранее не известна. Кроме того, определенные трудности вызывает задача поиска потенциалов, адекватных изучаемой системе. Несмотря на перечисленные проблемы, МФП позволяет достаточно точно рассчитать распределение плотности наноразмерных систем (пленки, капли и др.) и вычислить их термодинамические характеристики.

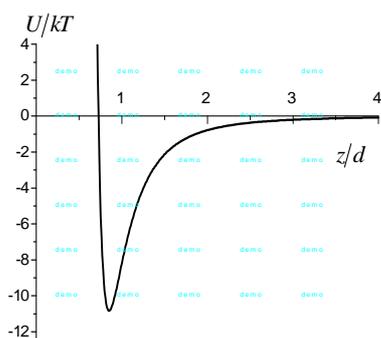


Рис. 1. Потенциал взаимодействия графитовая подложка–дихлорметан.

Недостатки метода функционала плотности, связанные с необходимостью задания бинарных корреляционных функций и потенциалов взаимодействия, могут восполнить методы компьютерного моделирования. Значительное развитие методов атомистического моделирования, таких, как молекулярная динамика (МД) и Монте-Карло (МК), позволило выполнить моделирование наноразмерных объектов, в частности тонких

слоев различных жидкостей на твердых подложках [10]. Главное преимущество использования данных методов заключается в том, что они исходят из общих уравнений аналитической механики и статистической физики, что позволяет создавать модели изучаемых систем на основе информации только об их молекулярном строении, количественном соотношении подсистем и физических условий. Методы МД и МК с высокой степенью точности воспроизводят структурные характеристики различных систем на молекулярном уровне и дают информацию о потенциалах взаимодействия между различными типами молекул. Однако использование этих методов обычно требует больших затрат времени, а процесс расчета многих термодинамических характеристик сильно затруднен.

Ультратонкие пленки жидкостей представляют собой уникальный физический объект для совершенствования теоретических методов изучения малых систем. В данной работе мы сделали попытку выполнить изучение слоя дихлорметана на плоской графитовой поверхности методами молекулярной динамики и теории функционала плотности. Поскольку данные методы используют разные принципы построения моделей вещества и, как следствие, работают на различных масштабных уровнях, они могут быть использованы в качестве взаимно дополняющих подходов.

Метод функционала плотности

Основной задачей в рамках МФП является задача построения большого потенциала как функционала плотности. Для этого необходимо найти выражение для энергии Гельмгольца $F[\rho(\mathbf{r})]$ изучаемой системы. Большой потенциал, как функционал плотности, можно представить в виде

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

где $V(\mathbf{r})$ – внешний потенциал (например, потенциал подложки); μ – химический потенциал; $F[\rho(\mathbf{r})]$ – собственная энергия Гельмгольца, которая, в свою очередь, может быть разложена на сумму идеальной части

$$F_{id}[\rho(\mathbf{r})] = kT \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln \rho(\mathbf{r}) - 1] \quad (2)$$

и избыточной, соответствующей потенциалу отталкивания и притяжения

$$F_{ex}[\rho(\mathbf{r})] = F_{hs}[\rho(\mathbf{r})] + F_{att}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3)$$

В последнем выражении $F_{hs}[\rho(\mathbf{r})]$ – избыточная часть энергии Гельмгольца, связанная с отталкиванием твердых сфер. Она выражается через весовые плотности $n_i(\mathbf{r})$ [7]:

$$\beta F_{hs}[\rho(\mathbf{r})] = \int \Phi^{hs}[n_\alpha(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}, \quad (4)$$

где Φ^{hs} – известная функция $n_i(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \omega^{(i)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3\mathbf{r}'$. Слагаемое $F_{att}[\rho(\mathbf{r})]$ соответствует избыточной части энергии Гельмгольца, связанной с ван-дер-ваальсовым притяжением, потенциал которого $u^{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. В приближении среднего поля его можно записать в следующем виде:

$$\beta F_{att} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \beta u^{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'). \quad (5)$$

В результате большой потенциал принимает вид

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\mathbf{r})] = & kT \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln \rho(\mathbf{r}) - 1] + \\ & + \int \left\{ -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_{V1} \mathbf{n}_{V2}}{1 - n_3} + \frac{1}{36\pi} \left[n_3 \ln(1 - n_3) + \frac{n_3^2}{(1 - n_3)^2} \right] \frac{(n_3^3 - 3n_2 \mathbf{n}_{V2} \mathbf{n}_{V2})}{n_3^3} \right\} d^3\mathbf{r} + \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} u^{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') + \int [V_M(\mathbf{r}) - \mu] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6)$$

В термодинамическом равновесии вариационная производная от большого потенциала по плотности равна нулю:

$$\frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (7)$$

С учетом (6) условие (7) представимо в виде интегрального уравнения для плотности системы:

$$kT \ln \rho(\mathbf{r}) + \frac{\delta F^{ex}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (8)$$

Решением полученного уравнения является искомое распределение плотности в неоднородной системе.

Параметризация изучаемой модели

В данной работе рассмотрена адсорбция и смачивание дихлорметана на плоской поверхности адсорбата – графитовой поверхности. В рамках МФП условие образования пленки конечной толщины определяется несколькими параметрами: видом потенциала «дихлорметан–графит», химическим потенциалом и температурой.

В качестве потенциала подложки выбран широко используемый потенциал Стила [11]:

$$U(z) = \varepsilon_w \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{6\Delta(z+0.61\Delta)^3} \right], \quad (9)$$

где $\varepsilon_w = \left(\frac{10}{3} \right) \frac{6}{5} \pi \rho_s \sigma_{sf}^3 \varepsilon_{sf}$; ρ_s – плотность графита; Δ – расстояние между ближайшими слоями графита. Энергетические и линейные параметры потенциала σ_{sf} и ε_{sf} определяются аналогичными параметрами Леннарда–Джонса для адсорбата и адсорбента по формулам Лоренца–Бертло:

$$\sigma_{sf} = \frac{1}{2}(\sigma_s + \sigma_f), \quad \varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_f}. \quad (10)$$

Значения констант ρ_s , σ_s и Δ собраны в таблице.

Параметры потенциала графитовой подложки

Межслоевое расстояние Δ , нм	Плотность ρ_s , нм ⁻³	Линейный параметр Леннарда–Джонса, σ_s , нм	Энергетический параметр Леннарда–Джонса, ε_s/k , К
0.335	114	0.34	28

Параметры для дихлорметана определялись согласно формулам, предложенным в [12]:

$$\ln(p_{s,T=298K}) = 16.35 - 0.02 \frac{\varepsilon}{kT}, \quad (11)$$

$$\left(\frac{RT_c}{8p_c}\right)^{1/3} = 0.9337 + 0.5828\sigma + 0.03315\sigma^2. \quad (12)$$

Здесь T_c и p_c – критические значения температуры и давления флюида; $p_{s,T=298K}$ – давление насыщенных паров при 298 К, а σ – диаметр жесткой сферы в ангстремах. В формуле (12) слева стоит выражение в см/моль^{1/3}. В этой же работе указано значение энергетического параметра Леннарда–Джонса для дихлорметана $\epsilon_f/k = 465$. Согласно [13] плотность дихлорметана при температуре $T = 293.15$ К равна $\rho = 1.3266$ г/см³, а критическая температура дихлорметана $T_c = 518.15$ К. Общий вид потенциала взаимодействия между подложкой и слоем жидкости показан на рис. 1.

Атомистическая модель

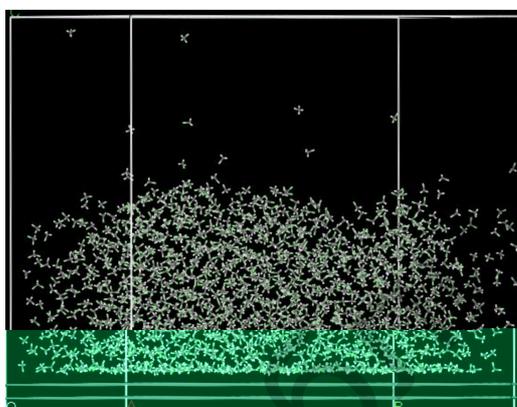


Рис. 2. Мгновенный снимок внутреннего состояния ячейки моделирования системы графит/ дихлорметан после уравнивания в течение 2 нс (NVT, $T = 300$ К). Плоскость рисунка расположена параллельно грани ячейки моделирования, образованной векторами **B** и **C**

Для проверки результатов, полученных в рамках МФП, было выполнено моделирование ультратонкой пленки дихлорметана на графитовой подложке в рамках метода атомистической молекулярной динамики. Расчеты проведены с использованием пакета DL POLY 2.20 [14]. Для задания взаимодействия атомов было использовано валентно-силовое поле класса 2 PCFF [15]. Моделирование производилось в условиях NVT ансамбля ($T=298$ К, термостат Нозе–Хувера), для вычисления электростатического взаимодействия использовалась стандартная схема Эвальда.

Ячейка моделирования была построена в виде прямой призмы со сторонами 4.92 нм, 9.84 нм, 10 нм вдоль главных векторов **A**, **B** и **C**. Векторы **A** и **B** образуют угол 60°. Основание ячейки моделирования вдоль векторов **A** и **B** соответствует форме графитовой подложки, которая была построена из двух слоев графена, содержащих 20×15 элементарных ячеек графита. Расстояние между слоями составляет 0.34 нм (длины трех кристаллографических векторов **a**, **b**, **c** графита соответственно равны 0.24612 нм, 0.67079 нм и 0.34 нм, углы между ними составляют $\angle(\mathbf{a},\mathbf{b}) = 60^\circ$, $\angle(\mathbf{a},\mathbf{c}) = \angle(\mathbf{b},\mathbf{c}) = 90^\circ$). Дополнительно на расстоянии

0.34 нм от «нижней» поверхности подложки был помещен экранирующий слой из атомов гелия (расположенных так же, как и атомы углерода) для ослабления взаимодействия молекул CH_2Cl_2 с подложкой через периодические граничные условия. Центры атомов гелия были фиксированы, для предотвращения разрушения экранирующего слоя. Полное число атомов углерода, образующих подложку составляет 4800.

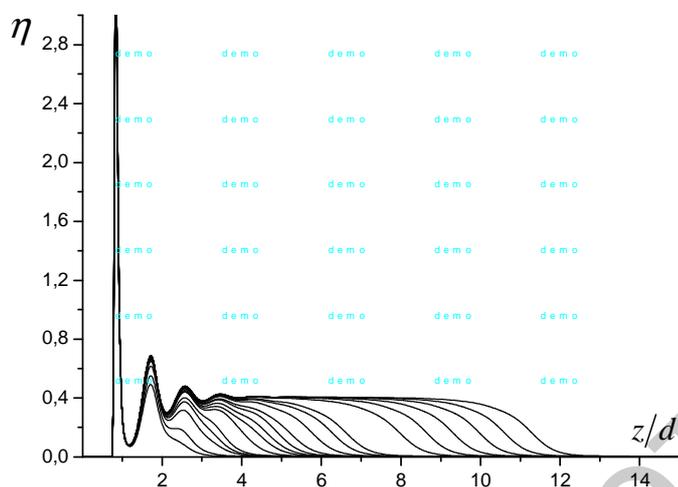


Рис. 3. Профили приведенной плотности $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ в зависимости от значения химического потенциала системы; d – характерный диаметр адсорбата при данной температуре (диаметр жесткой сферы)

В построенную ячейку был помещен слой дихлорметана толщиной 5 нм, с плотностью 1.33 г/см^3 . Для приготовления слоя жидкости сначала была приготовлена ячейка в форме параллелепипеда $4.92 \text{ нм} \times 9.84 \text{ нм} \times 5 \text{ нм}$, в которую были помещены 1419 молекул CH_2Cl_2 для получения плотности, соответствующей континуальной фазе. Далее ячейка была трансформирована таким образом, чтобы ее основание соответствовало профилю основания подложки, т.е. $\angle(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = 60^\circ$. На завершающей стадии слой растворителя был уравновешен в условиях NVT ансамбля, пока полная энергия системы не стабилизировалась. После совмещения двух систем (подложки и слоя жидкости, см. рис. 2) получившийся ансамбль был уравновешен в течение 5 нс, пока число молекул CH_2Cl_2 , образующих газообразную фазу, не достигло равновесного значения (состояние насыщенного пара). Продолжительность рабочей прогонки для вычисления средних значений структурных характеристик слоя жидкости составила 1нс.

Результаты расчетов, выполненных в рамках МФП, представлены на рис. 3. Отметим, что в МФП плотность рассчитывается для модельных бесструктурных сферических частиц. В результате вычислений было установлено, что сформированные на поверхности тонкие адсорбционные пленки характеризуются высокой степенью упорядоченности. Иными словами, пленка имеет выраженную слоистую структуру, которая проявляется в резких пиках локальной плотности.

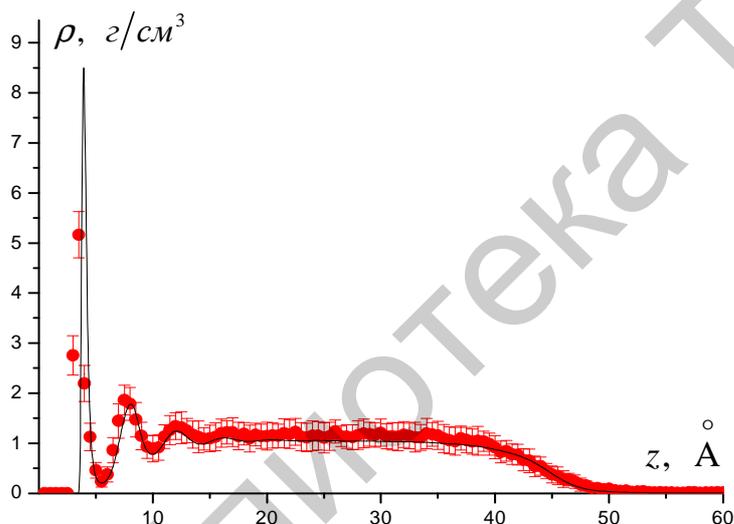


Рис. 4. Профили распределения локальных плотностей точечных масс (сопоставляемых молекулам дихлорметана) в рамках: МФП – сплошная кривая и АМД – круглые маркеры, $T=300\text{K}$. В МФП плотность соответствует распределению бесструктурных сферических частиц, в АМД – распределению центров масс молекул CH_2Cl_2

Толщина получившейся пленки зависит от давления в системе (или от химического потенциала системы). Чем больше давление, тем толще пленка. Причем существует такое значение давления, при котором плотность в пленке меньше плотности соответствующей массивной фазе.

Рис. 4 показывает профили распределения локальной плотности точечных масс, сопоставляемых молекулам дихлорметана и рассчитанных в рамках методов МФП и АМД. Заметим, что для сравнения с результатами МФП в АМД профиль плотности построен для центров масс молекул CH_2Cl_2 . Сравнительный анализ профилей $\rho(z)$ показывает, что профили локальной плотности, рассчитанные независимыми методами моделирования, являются в большой степени подобными. Однако в силу

того, что молекулы CH_2Cl_2 имеют асферическую форму позиции первых пиков $\rho(z)$, отвечающие слою адсорбата, слегка расходятся. При этом слой молекул CH_2Cl_2 , адсорбированных на поверхности графита, хорошо заметен на рис. 2 в виде сплошной непрерывной линии, параллельной подложке. Также на рис. 2 хорошо видно строение границы раздела жидкость/газ. Как видно из рисунка, в этой области присутствуют капиллярные волны с амплитудой $\sim 20\text{\AA}$, что соответствует спадаанию плотности жидкости на отрезке от 40\AA до 60\AA . В качестве толщины пленки h можно взять расстояние от поверхности подложки до эквивалентной разделяющей поверхности:

$$h = \frac{1}{\rho_l - \rho_v} \int_0^{\infty} (\rho(z) - \rho_v) dz. \quad (13)$$

Здесь ρ_l и ρ_v – плотности соответственно жидкой массивной фазы и насыщенного пара. Расчеты, проведенные в рамках МФП, показывают, что толщина получившейся пленки равна 42.3\AA .

Заключение

В данной работе впервые выполнено моделирование структуры ультратонкого слоя дихлорметана в рамках двух независимых методов – метода функционала плотности и атомистической молекулярной динамики. Расчеты, выполненные в рамках МФП, хорошо воспроизводят особенности распределения плотности дихлорметана, полученные в рамках атомистической модели как в области границы подложка/жидкость, так и на границе раздела жидкость/газ, где АМД демонстрирует наличие капиллярных волн. Это дает основания утверждать, что построенная нами МФП модель является адекватной рассматриваемой задаче и может быть использована для анализа стабильности ультратонких слоев жидкости на твердых подложках для широкого диапазона параметров, таких, как толщина жидкого слоя и температура системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00671-а). Авторы так же благодарят суперкомпьютерный комплекс «Чебышев» НИИВЦ МГУ за предоставленные вычислительные мощности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimomura M., Sawadaishi T. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2001. V. 6. P.11–16.
2. Толмачев А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9, Вып.1. С.5–32.

3. *Evans R.* Density functionals in the theory of nonuniform liquids, in *Fundamentals of inhomogeneous fluids*. Ed. D. Henderson. Wiley, 1992. P. 85–175.
4. *Wu J.* // *AICHE Journal*. 2006. V. 52. № 3. P. 1169–1193.
5. *Tarazona P.* // *Phys. Rev. A*. 1985. V. 31. P. 2672–2679.
6. *Rosenfeld Y., Schmidt M., Löwen H., Tarazona P.* // *Phys. Rev. E*. 1997. V. 55. P. 4245–4263.
7. *Yu Y.-X., Wu J.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V.117, № 22. P. 10156–10164.
8. *Wertheim M.S.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V.87, № 12. P. 7323–7331.
9. *Yu Y.-X., Wu J.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V.117, № 5. P. 2368–2376.
10. *Duffy D.M., Rodger P.M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 3580–3585.
11. *Steele W. A.* // *Surface Science* 1973. V.36. P.317-352.
12. *Matyushov D.V. Schmid R.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104, № 21. P. 8627–8638.
13. *Lide D.R.* ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90th Edition (Internet Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
14. *Smith W., Forester T.R.* // *J. Mol. Graph.* 1996. V. 14, № 3. P. 136–141.
15. *Sun H.* // *Macromol.* 1995. V. 28. P.701.

**STUDY OF STRUCTURAL PROPERTIES OF ULTRA-THIN LAYER
OF DICHLOROMETHANE ON A FLAT GRAPHITE SUBSTRATE
IN FRAMEWORKS OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY
AND MOLECULAR DYNAMICS**

V.V. Zhubkov, P.V. Komarov

Two methods of computer simulation, the density functional theory and the atomistic molecular dynamics, are used to investigate structural properties of an ultra-thin layer of dichloromethane on a flat graphite substrate. A high degree of agreement of the results allows us to use these approaches as complementary techniques for prediction of structural and thermodynamic properties of nanoscale liquid layers on solid substrates in wide range of physical parameters.