

ФИЗИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

УДК 544.032.4

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ БИНАРНОЙ СМЕСИ В ЩЕЛЕВИДНОЙ ПОРЕ

В.В. Зубков, А.Л. Исоян

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

На основе классического метода функционала плотности с использованием модифицированного метода Розенфельда и приближения среднего поля были рассчитаны профили локальной плотности бинарной смеси леннард-джонсовских флюидов в узких порах в зависимости от параметров потенциалов взаимодействия, ширины поры, температуры, давления и процентного содержания компонентов. Проанализировано влияние указанных факторов на «инверсию населенности» в щелевидных порах.

Ключевые слова: *классический метод функционала плотности, бинарные смеси, адсорбция.*

1. Введение. Изучение термодинамических характеристик объемных фаз флюидов, а также их структурных характеристик вблизи границы раздела «жидкость-пар» и вблизи твердой поверхности является важной задачей как с теоретической, так и с технологической точек зрения. Решение этих задач связано с пониманием физики и химии ряда явлений: смачиваемости (связанную, например, с добычей нефти и очисткой окружающей среды), биохимическим разделением, мембранным делением, адсорбцией в пористых телах, коррозией и созданием тонких пленок микро- или нанодиапазонов. Возможно применение полученных результатов, например, для сепарации низкомолекулярных веществ (смеси водорода и углекислого газа), хранения смеси водорода и метана, которая рассматривается в настоящее время как промежуточное топливо при переходе на экологически чистый водород.

В настоящее время одним из немногих теоретических подходов, позволяющих по заданному потенциалу взаимодействия найти структурные и термодинамические характеристики изучаемых систем, в том числе бинарных смесей, является классический метод функционала плотности (МФП) [1, 2]. Он не требует больших временных затрат и позволяет достаточно точно предсказывать физико-химические свойства мягкой материи.

В работе [3] в рамках термодинамической теории возмущений и метода функционала плотности исследовалась адсорбция как однокомпонентной, так и двухкомпонентной леннард-джонсовских

жидкостей в щелевидных порах различного размера. В работах [4-6] разработана теория для предсказания структуры неоднородной жидкой смеси многокомпонентных и полидисперсных систем жестких сфер вблизи твердой стенки. МФП применялся при исследовании распределения плотности для поверхности раздела критических зародышей в неоднородных бинарных смесях [7, 8], а также для описания состава и структуры наночастиц аэрозоля, который, как правило, моделируется в виде смеси, состоящей из жестких сфер [9].

МФП неоднократно использовался в расчетах структуры простых леннард-джонсовских флюидов и бинарных смесей на примере смеси «аргон-криптон» [10-11]. В работах [12-13] для описания фазового равновесия и свойств смесей «аргон-криптон», «двуокись углерода-метан» и других применялась термодинамическая теория возмущений. Расчет поверхностного натяжения и термодинамических свойств для смеси «аргон-криптон» указывает на хорошее соответствие эксперимента и результатов моделирования.

Авторами в работе [14] на основе МФП произведены расчеты равновесного поверхностного натяжения и профилей плотности для поверхности раздела жидкость-пар бинарной смеси леннард-джонсовских флюидов для широкого диапазона концентраций. Выявлена зависимость между избыточным поверхностным натяжением смеси и адсорбцией отдельных компонент, а также их зависимость от параметров потенциала Леннард-Джонса чистых компонентов. В работе [15] на основе МФП и анализа распределения пор по их размерам разработана методика, которая может применяться для прогнозирования поведения адсорбции бинарных смесей в широком диапазоне давлений.

В работе [16] обсуждаются некоторые новые процедуры атомистического моделирования и применение МФП к изучению границы раздела «жидкость-пар» чистых жидкостей и их смесей. Исследованы параметры моделирования, необходимые для получения достоверной симуляции фазового поведения, межфазной структуры и поверхностного натяжения. Полученные в рамках МФП профили плотности хорошо соотносятся с результатами моделирования методом молекулярной динамики.

Авторами [17] МФП применяется для изучения поведения смесей леннард-джонсовских флюидов в щелевидных углеродных порах на примере смеси «метан-этан». Основное внимание уделяется селективной адсорбции этана по отношению к метану в широком диапазоне параметров изучаемой термодинамической системы.

Адсорбция в бинарных ассиметричных леннард-джонсовских смесях внутри нанопоры исследована также в работе [18]. В рамках классического МФП было изучено распределение плотности в зависимости от различных параметров, таких как степень

взаимодействия компонентов смеси, соотношение количества компонентов, ширина поры. Показано, что увеличение эффекта пространственного ограничения смеси может привести к предпочтительной адсорбции компонента с большим размером молекулы и более слабым межмолекулярным взаимодействием, несмотря на его недостаток в объемной фазе. Подобное явление, называемое инверсией населенности, приводит к внезапной конденсации. Этот эффект сдвигается в сторону более высоких плотностей объемной фазы с возрастанием роли эффекта пространственного ограничения, так что в некоторых случаях инверсия наблюдается во всем диапазоне плотностей. В работе показано, что изменение различных параметров может привести к условиям, в которых капиллярная конденсация будет сопровождаться явлением инверсной населенности.

Несмотря на достаточно большое число исследований бинарных смесей, проведенных в рамках МФП, работы, посвященные изучению влияния широкого набора как внешних, так и внутренних параметров на структурные свойства смесей в узких щелевидных порах, практически отсутствуют. В связи с этим авторами в данной работе на основе классического МФП с использованием модифицированного метода Розенфельда и приближения среднего поля в рамках однофлюидной аппроксимации рассчитаны профили локальной плотности смеси Леннард-Джонсовских флюидов в узких порах в зависимости от параметров потенциалов взаимодействия, ширины поры, температуры, давления и процентного содержания компонентов.

2. Постановка задачи. Основная идея, лежащая в основе классического МФП, заключается в том, что равновесное состояние термодинамической системы полностью определяется распределением плотности $\rho(\mathbf{r})$ ее структурных элементов (атомов, молекул). При этом в термодинамическом равновесии профиль плотности находится из условия минимума большого потенциала Ω как функционала плотности:

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu = 0. \quad (1)$$

Здесь $F[\rho(\mathbf{r})]$ – энергия Гельмгольца как функционал плотности, μ – химический потенциал. Основная задача в рамках МФП – построение адекватного выражения для функционала $F[\rho(\mathbf{r})]$ и решение интегрального уравнения (1).

Как правило, энергию Гельмгольца представляют в виде суммы двух слагаемых:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{rep}[\rho(\mathbf{r})] + F_{attr}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2)$$

первое из которых отвечает отталкиванию, а второе – притяжению между частицами. Отталкивание между частицами моделируется с помощью системы жестких сфер. Существуют две основные модификации МФП, позволяющие с высокой степенью точности описать структуру системы жестких сфер. Первая из них предложена Таразоной [19], а вторая, несколько позже, – Розенфельдом [20]. Данные подходы идейно близки и относятся к так называемым методам с весовыми плотностями. Однако работа Розенфельда имеет ряд преимуществ по сравнению с подходом Таразоны. Поэтому в настоящей работе использован именно метод Розенфельда. В его рамках выражение для свободной энергии системы твердых сфер записывают в виде суммы двух слагаемых, одно из которых отвечает идеальному газу (система без взаимодействия), а вторая – избытку, связанному с неидеальностью системы:

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

Постулируется [30, 31], что

$$F_{ex}[\rho(\mathbf{r})] = \theta \int d^3\mathbf{r} \Phi_{HS}[\{n_j(\mathbf{r})\}], \quad (4)$$

где $\theta = k_B T$ – энергетическая температура, $\Phi_{HS}[\{n_j(\mathbf{r})\}]$ – избыток плотности свободной энергии, зависящий от набора из шести взвешенных плотностей

$$n_j(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \omega^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (5)$$

отвечающих усреднению плотности по объёму с весовыми функциями $\omega^{(j)}$ [20, 21]. 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 ($\omega^{(V_2)}(s)$):

$$\begin{aligned} \omega^{(3)}(s) &= \theta \left(\frac{d}{2} - s \right), \quad \omega^{(2)}(s) = \delta \left(\frac{d}{2} - s \right), \quad \omega^{(V_2)}(s) = \frac{s}{d} \delta \left(\frac{d}{2} - s \right), \\ \omega^{(0)}(s) &= \frac{\omega^{(2)}(s)}{\pi d^2}, \quad \omega^{(1)}(s) = \frac{\omega^{(2)}(s)}{2\pi d}, \quad \omega^{(V_1)}(s) = \frac{\omega^{(V_2)}(s)}{2\pi d}. \end{aligned} \quad (6)$$

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 [20,21]. В качестве Φ_{HS} в настоящей работе выбрано выражение, следующее из модифицированной теории Розенфельда [22] и обеспечивающее более точное описание системы жестких сфер:

$$\Phi_{HS} = -n_0 \ln(1-n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_{V1} \mathbf{n}_{V2}}{1-n_3} + \frac{1}{36\pi} \left[n_3 \ln(1-n_3) + \frac{n_3^2}{(1-n_3)^2} \right] \frac{n_3^3 - 3n_2 \mathbf{n}_{V2} \mathbf{n}_{V2}}{n_3^3}. \quad (7)$$

где n_0, n_1, n_2, n_3 – скалярные взвешенные плотности (5), вычисленные с использованием скалярных весовых функций, а $\mathbf{n}_{V1}, \mathbf{n}_{V2}$ – векторные взвешенные плотности, вычисленные на основе векторных весовых функций [22].

Притяжение между атомами вещества описывается дополнительным слагаемым

$$F_{attr}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \iint u_{attr}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. \quad (8)$$

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

$$\rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (9)$$

где $g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – парная корреляционная функция, $\rho(\mathbf{r})$ – плотность числа частиц (унарная функция распределения), α – параметр включения дальнедействующего взаимодействия. В рамках приближения среднего поля [23] принимается, что $g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$. В качестве парного потенциала притяжения $u_{attr}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ в данной работе будет использован модифицированный потенциал Леннард-Джонса в виде, предложенном Виксом, Чендлером и Андерсоном [24]:

$$u_{attr}^{(WCA)} = \begin{cases} -\varepsilon, & \text{при } r < r_{\min} \\ 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, & \text{при } r > r_{\min} \end{cases}, \quad r_{\min} = 2^{1/6} \sigma, \quad (10)$$

где ε – энергетический параметр, а σ – характерный масштаб длины. Таким образом, в рамках приближения среднего поля свободная энергия, связанная с дисперсионными силами притяжения, имеет вид:

$$F_{attr}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint u_{attr}^{(WCA)}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. \quad (11)$$

В случае бинарных смесей МФП строится аналогичным образом [25-27]. Свободная энергия и большой потенциал для смеси являются функционалами двух одночастичных распределений $\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})$:

$$\Omega[\rho_1, \rho_2; u_{ext}] = F[\rho_1, \rho_2] + \sum_{i=1}^2 \int u_{i,ext}(\mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \sum_{i=1}^2 \mu_i N_i. \quad (12)$$

Условие равновесия соответствует минимизации большого потенциала, относительно профилей плотности обоих компонентов:

$$\left. \frac{\delta \Omega}{\delta \rho_1(\mathbf{r})} \right|_{\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})} = \left. \frac{\delta \Omega}{\delta \rho_2(\mathbf{r})} \right|_{\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})} = 0. \quad (13)$$

Вариационное дифференцирование приводит к фундаментальным уравнениям МФП для смеси:

$$\mu_i = \mu_{int,i}(\mathbf{r}) + u_{i,ext}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2,$$

в которых

$$\mu_{int,i}(\mathbf{r}) \equiv \left. \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \right|_{\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})} \quad (14)$$

есть химический потенциал компоненты с номером i . Как и в случае однокомпонентной системы, можно построить функционал для свободной энергии в рамках приближения среднего поля.

Энергия Гельмгольца $F[\rho_1, \rho_2]$ бинарной смеси также может быть представлена в виде разложения (2). Система сравнения для частей потенциалов, отвечающих за отталкивание частиц, представима смесью жёстких сфер с диаметрами d_1 и d_2 , которые могут быть вычислены согласно известным аппроксимациям для диаметра Баркера-Хендерсона [28]. Используя модифицированный метод Розенфельда для системы сравнения [22], однофлюидную аппроксимацию [25] и приближение среднего поля, получим:

$$F[\rho_1, \rho_2] = \int d^3\mathbf{r} \Phi_{HS}(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' u_{ij,attr}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}'). \quad (15)$$

Объемная плотность свободной энергии системы жестких сфер Φ_{HS} , как и в случае однокомпонентного флюида (7), определяется набором из шести взвешенных плотностей:

$$n_j(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^2 \int \rho_{\alpha}(\mathbf{r}') \omega_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'. \quad (16)$$

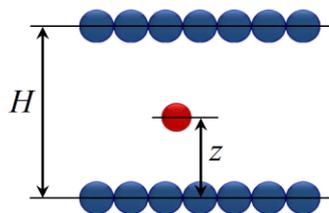
Из формул (14) и (15) следуют два интегральных уравнения относительно компонентов бинарной смеси:

$$\mu_i = \mu_{HS,i}(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) + \sum_{j=1}^2 \int d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') u_{ij,attr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + u_{ext}(\mathbf{r}). \quad (17)$$

Для молекулярных параметров ε_{ij} и σ_{ij} парных межчастичных потенциалов $u_{ij,attr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ были использованы правила смешения Лоренца и Бергло:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (18)$$

Рассмотрим адсорбцию бинарного флюида в узкой плоскопараллельной щелевидной поре. Можно считать, что поры представляют собой выжженную в некотором слоистом материале область толщины H , соответствующую нескольким атомным слоям. Молекула адсорбата, находящаяся в поре, подвергается воздействию адсорбционных сил со стороны двух плоскостей (рис.1).



Р и с. 1. Модель щелевидной поры ширины H в слоистом материале.
 z – координата молекулы адсорбтива

Суммарный адсорбционный потенциал рассматриваемой модельной поры имеет вид

$$u_{ext}(z) = u(z) + u(H - z), \quad (19)$$

где u – потенциал, создаваемый поверхностью, образуемой одним монослоем (потенциал Стила [29]):

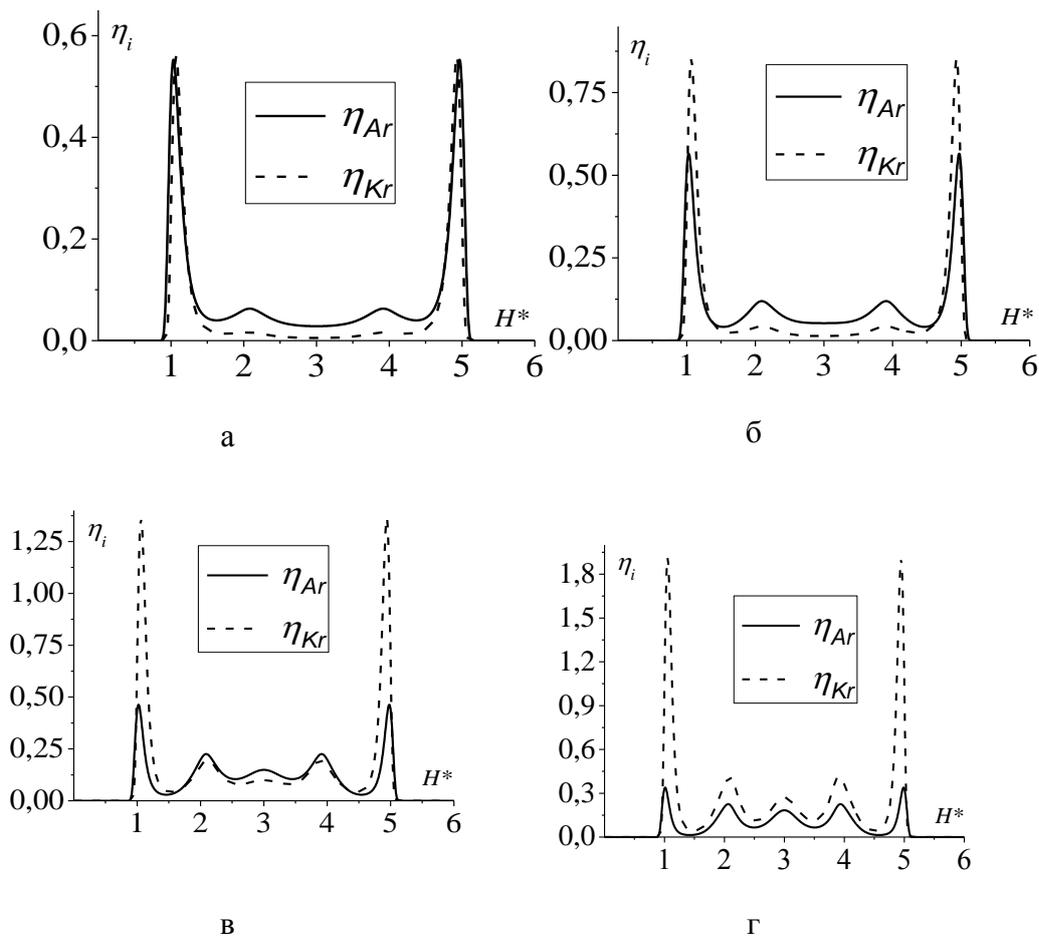
$$u(z) = 4\pi\rho_s\sigma_{sf}^3\varepsilon_{sf} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{6\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right]. \quad (20)$$

Приведенный потенциал хорошо описывает поле слоистой подложки. В качестве подложки выбрана поверхность графита. Параметр Δ отвечает межслоевому расстоянию, который в данной работе равен 0.335 нм. Параметр ρ_s – плотность числа атомов в подложке. В работе изучено влияние внешних и внутренних параметров на распределение локальной плотности бинарного флюида в щелевидной поре. В качестве внешних параметров выбраны: температура T , приведенная ширина поры $H^* = H/d_1$, количественное соотношение компонентов $X = \rho_{2L}/(\rho_{1L} + \rho_{2L})$ (индекс L соответствует массивной фазе,

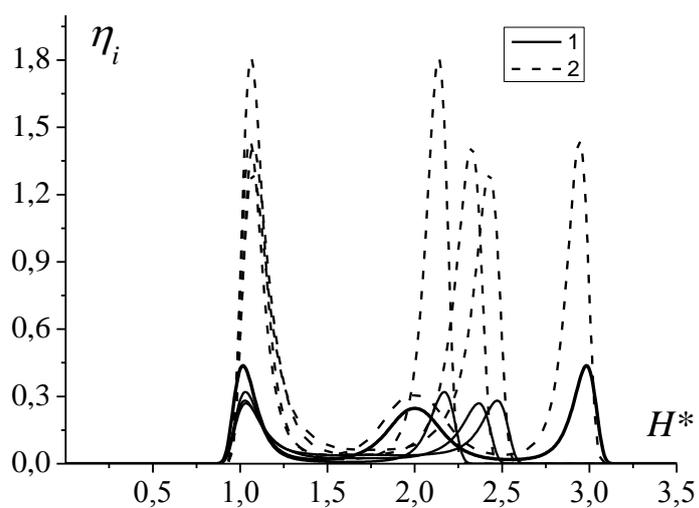
находящейся в равновесии с изучаемой системой), параметры потенциала подложки ε_s, σ_s . В качестве внутренних выступали параметры межчастичных потенциалов компонентов смеси $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \sigma_1, \sigma_2$. Помимо чисто модельных бинарных смесей, была рассмотрена смесь «аргон-криптон». Везде ниже аргону соответствует индекс 1, криптону – 2. Результаты представлены для приведенных локальных плотностей $\eta_\alpha = \pi d_1^3 \rho_\alpha / 6$.

3. Результаты расчетов и обсуждение. На рис. 2 представлены результаты моделирования адсорбции бинарной смеси «аргон-криптон» в зависимости от температуры. Как видно, при понижении температуры растет средняя по объему поры плотность каждого компонента. Однако контактное значение плотности аргона уменьшается, а криптона увеличивается. При некотором значении температуры плотность в центре поры для криптона становится больше плотности аргона. При этом понижение температуры приводит к увеличению упорядоченности в распределении плотности компонентов смеси.

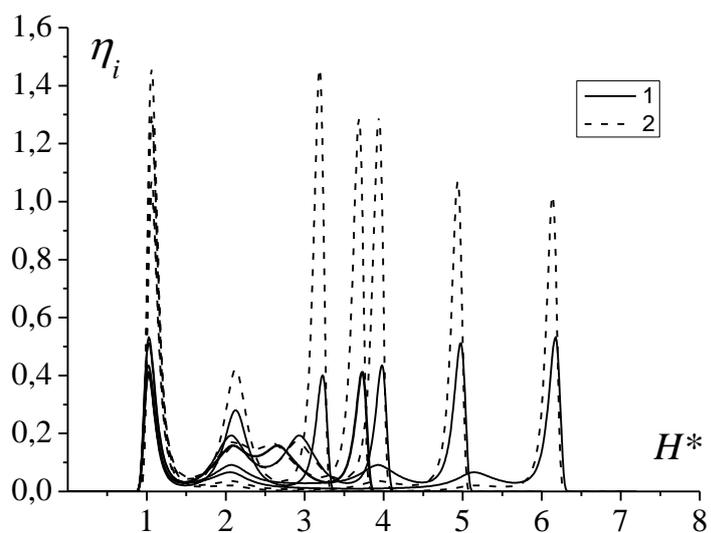
При изменении ширины поры контактное значение плотности для обоих компонент меняется немонотонно. Причем увеличение плотности первого компонента соответствует уменьшению плотности второго. С увеличением ширины поры, как видно из рис. 3, контактное значение плотности первого компонента уменьшается, стремясь к некоторому постоянному значению, а второго компонента напротив – растет, также стремясь к постоянному значению, определяемому внешними и внутренними параметрами. Рис. 4 иллюстрирует зависимость локального распределения плотности компонентов смеси «аргон-криптон» от доли криптона в объемной фазе. При содержании криптона 10% он адсорбируется преимущественно у стенок щели, средняя плотность при этом по объему щели обоих компонентов практически одинакова. При увеличении доли криптона его контактная плотность и средняя плотность по объему щели начинают быстро расти. После превышения 40% содержания криптона начинается его капиллярная конденсация, а плотность аргона постепенно снижается до практически полного вытеснения его криптоном уже к его содержанию в объемной фазе в 50%.



Р и с. 2. Распределение локальной плотности бинарной смеси Ar-Kr в щелевидной поре ширины $H^*=6$. Содержание криптона 10%, $\frac{\varepsilon_1}{k}=109.8$ К, $\frac{\varepsilon_2}{k}=163.1$, $\frac{\varepsilon_s}{k}=28$, $\sigma_1=0.3405$ нм, $\sigma_2=0.363$, $\sigma_s=0.3405$. а) $T=220$ К, б) $T=200$, в) $T=180$, г) $T=160$

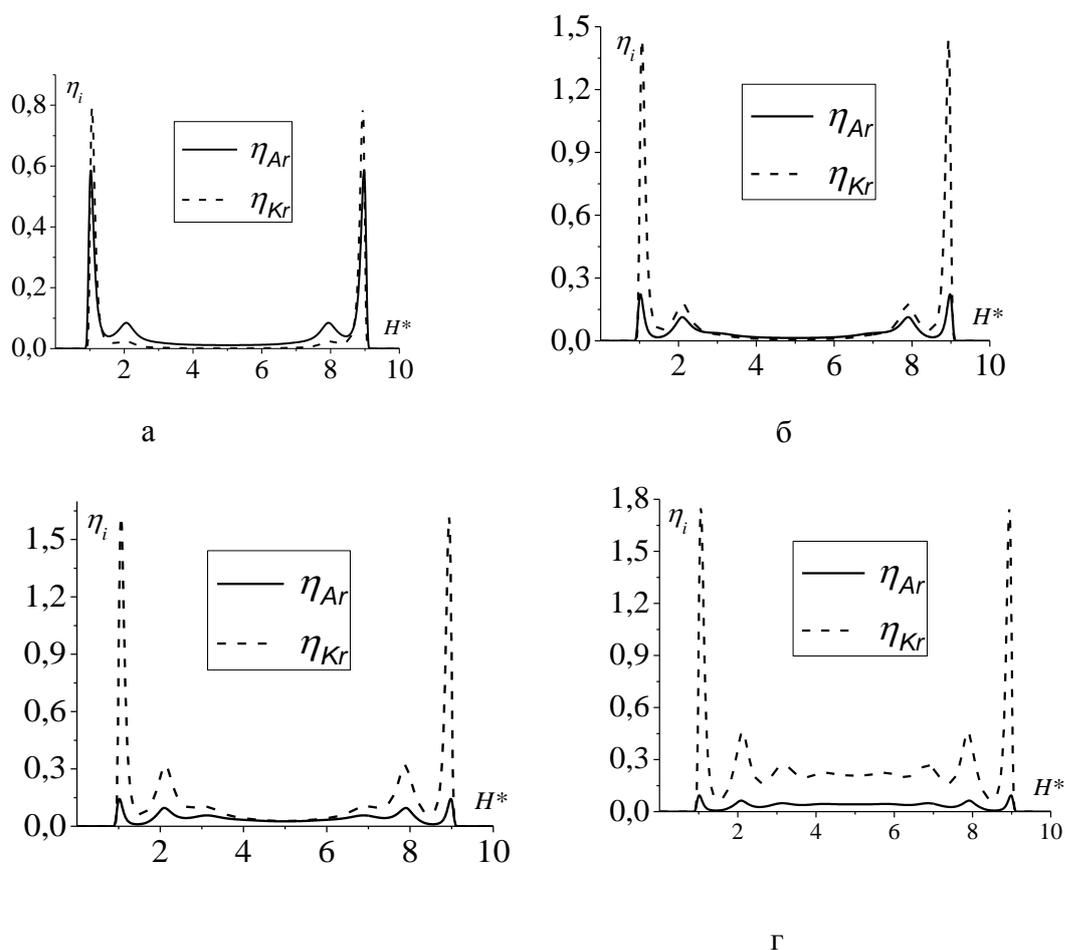


а.



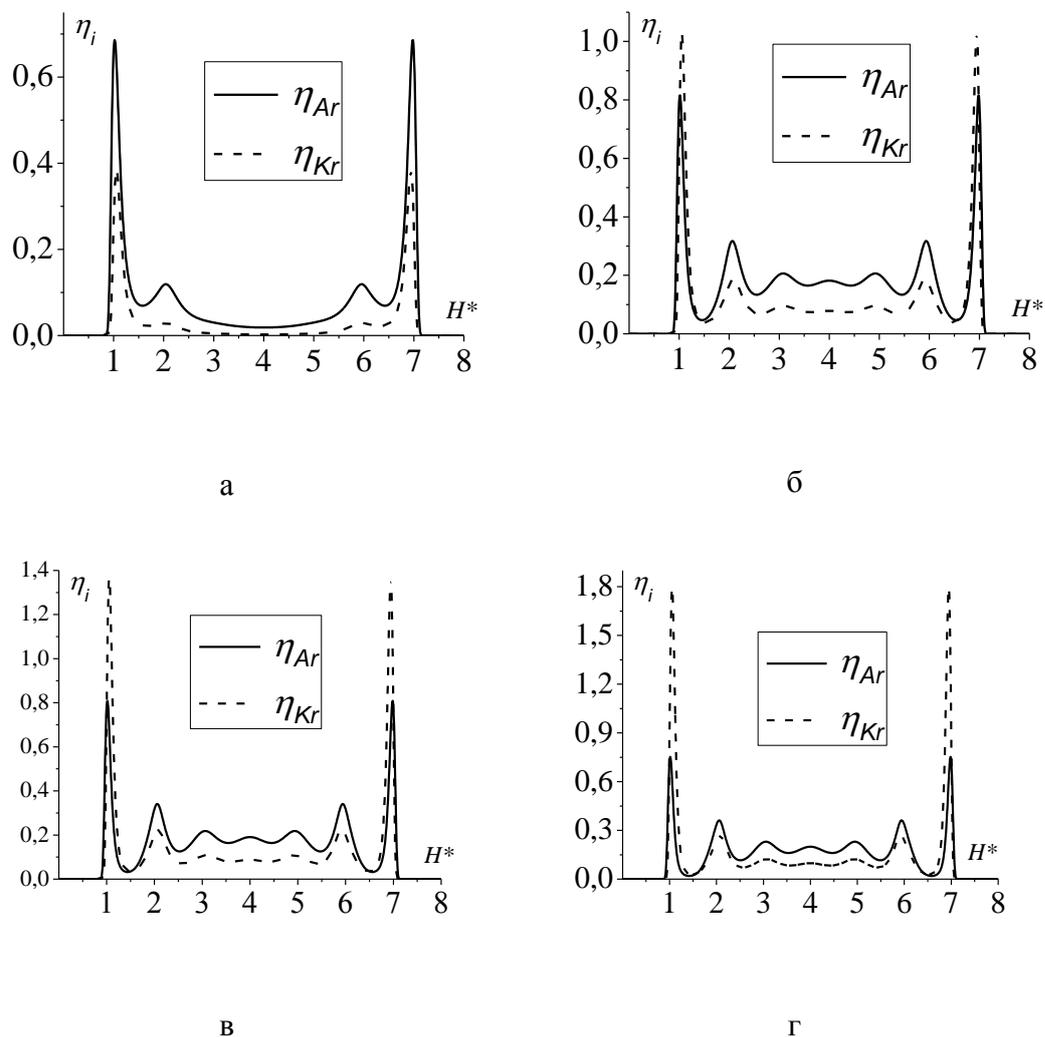
б.

Р и с. 3. Распределение локальной плотности бинарной смеси Ar-Kr в щелевидной поре в зависимости от ее ширины: а) $3,25d_1 \leq H \leq 4d_1$, б) $4,25d_1 \leq H \leq 7,25d_1$, $T=180$ К. Содержание криптона 10%



Р и с. 4. Распределение локальной плотности бинарной смеси Ar-Kr в щелевидной поре ширины $H^*=10$ в зависимости от содержания криптона X: а) X=10%, б) X=30, в) X=40, г) X=50. T=200 K, $\varepsilon_1/k=109.8$ K, $\varepsilon_2/k=163.1$, $\varepsilon_s/k=28$, $\sigma_1=0.3405$ нм, $\sigma_2=0.363$, $\sigma_s=0.3405$

Зависимость распределения локальной плотности компонентов смеси от параметров подложки приведена на рис. 5. При низких значениях энергетического параметра подложки ε_s происходит адсорбция преимущественно первого компонента, обладающего меньшими значениями параметров ε и σ . При увеличении энергетического параметра подложки ε_s контактная плотность и средняя плотность по объему поры у обоих компонентов растут, но контактная плотность второго компонента растет заметно быстрее, а в центре поры преобладающим остается 1 компонент.

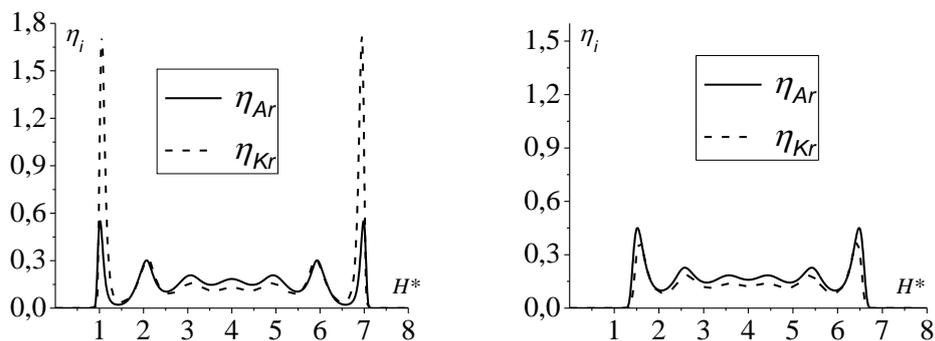


Р и с. 5. Распределение локальной плотности бинарной смеси в щелевидной поре ширины $H^*=8$. $T=150$ К, $X=10\%$, $\frac{\varepsilon_1}{k}=109.8$ К, $\frac{\varepsilon_2}{k}=140$, $\sigma_1=0.3405$ нм,

$$\sigma_2 = 0.363, \sigma_s = 0.3405. \text{ а) } \frac{\varepsilon_s}{k} = 10 \text{ К, б) } \frac{\varepsilon_s}{k} = 20, \text{ в) } \frac{\varepsilon_s}{k} = 28, \text{ г) } \frac{\varepsilon_s}{k} = 40$$

На р и с. 6 представлена зависимость распределения плотности смеси от линейного параметра потенциала подложки. С ростом величины линейного параметра контактные значения плотности для обоих компонентов смеси уменьшаются, причем для компонента с

большим значением ε и σ спад происходит быстрее. Вместе с тем плотность в центральной части поры практически не изменяется.

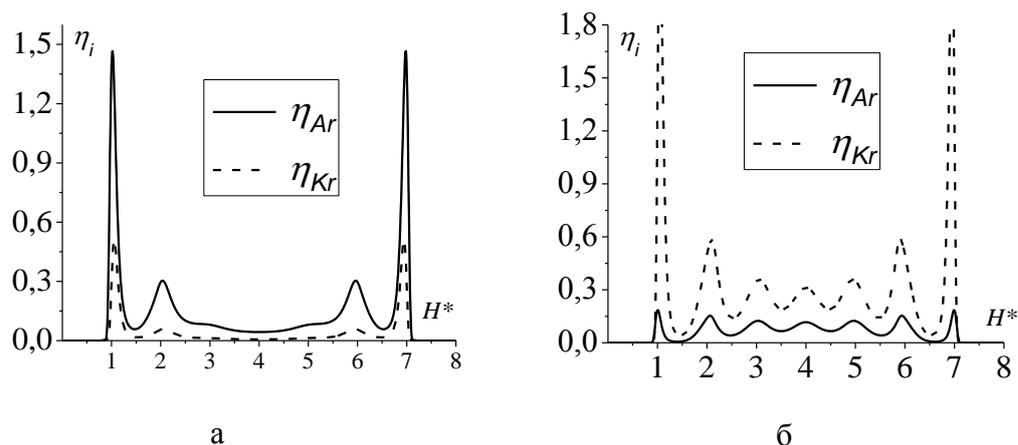


Р и с. 6. Распределение локальной плотности бинарной смеси в щелевидной поре ширины $H^*=8$. $T=150$ К, $X=10\%$, $\frac{\varepsilon_1}{k}=109.8$ К, $\frac{\varepsilon_2}{k}=150$,

$$\frac{\varepsilon_s}{k}=28, \sigma_1=0.3405 \text{ нм}$$

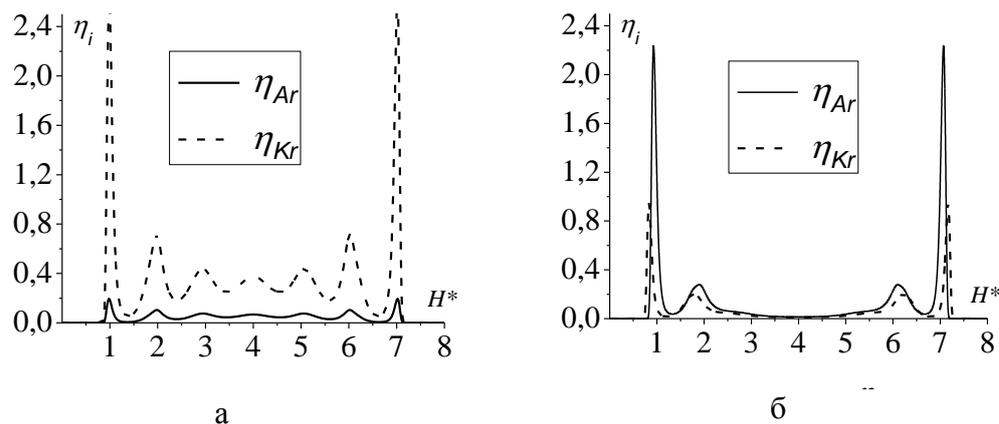
Зависимости распределения локальной плотности от параметров межчастичного потенциала приведены на рис. 7 и 8. Как и следовало ожидать, преимущественно адсорбируется компонент, обладающий бóльшим значением энергетического параметра ε (рис. 7). Тем не менее, бóльшее влияние на величину адсорбции и дифференциацию слоев оказывает линейный параметр межчастичного потенциала. Даже небольшое отклонение отношения линейных параметров от 1 приводит к резкому изменению распределения плотности смеси в поре. Компонент с бóльшим ε , но меньшим σ обладает меньшей адсорбционной способностью (рис. 8). Подобный эффект наблюдается в широком диапазоне размеров пор.

Рассмотренный эффект влияния линейного параметра межчастичного потенциала существует только при различии энергетических параметров компонентов $\varepsilon_2/\varepsilon_1$, близком к 1. В частности, при $\varepsilon_2/\varepsilon_1=0.5$ и отношении линейных параметров $\sigma_2/\sigma_1=1.2$ преимущественно адсорбируется компонент с бóльшим ε .



Р и с. 7. Распределение локальной плотности бинарной смеси в щелевидной поре ширины $H^*=8$. $T=150$ К, $X=10\%$, $\sigma_1=0.3405$ нм, $\sigma_2=0.363$. а) $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}=1,05$;

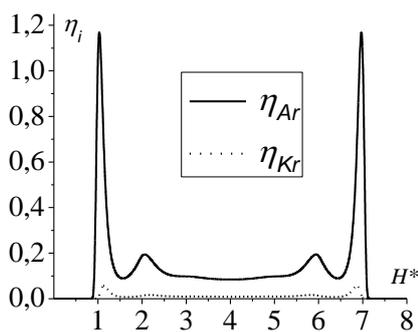
$$\text{б) } \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}=1,55$$



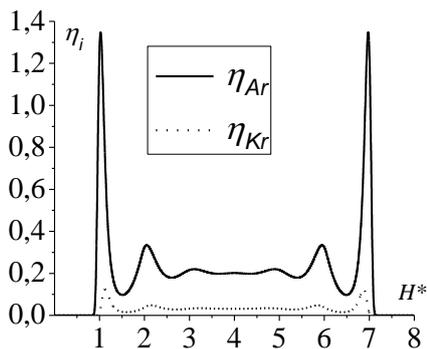
Р и с. 8. Распределение локальной плотности бинарной смеси в щелевидной поре ширины $H^*=8$. $T=150$ К, $X=50\%$. а) $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}=1,37$, $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}=1$; б) $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}=1,37$,

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1}=0,82$$

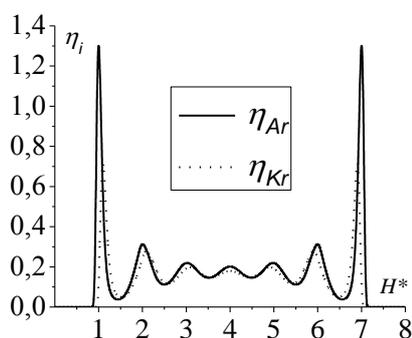
Рис. 9 иллюстрирует влияние плотности объемной фазы бинарной смеси на адсорбцию ее компонентов.



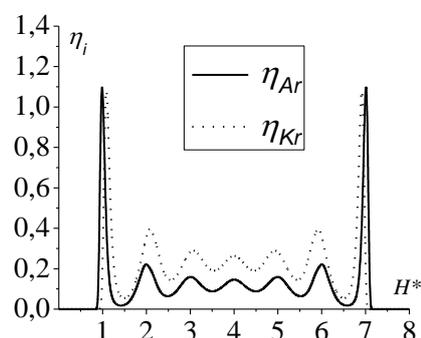
а



б



в



г

Р и с. 9. Распределение локальной плотности бинарной смеси в щелевидной поре ширины $H^*=8$ при $T=150$ К, $X=10\%$ в зависимости от плотности

объемной фазы: $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = 0,5$, $\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1,2$. а) $\eta=0,05$; б) $\eta=0,2$; в) $\eta=0,36$; г) $\eta=0,39$

С ростом плотности в объемной фазе увеличивается адсорбция обоих компонентов, причем, как и следовало ожидать, до некоторого значения плотности преимущественно адсорбируется компонент, процентное содержание которого в смеси больше. Однако при значении приведенной плотности первого компонента в объемной фазе, равном 0,36, происходит кардинальное изменение структуры локальной плотности в щелевидной поре (рис. 9 в). Дальнейший рост объемной плотности смеси приводит к увеличению содержания второго компонента смеси (рис.9 г). Данный эффект, впервые отмеченный в работе [30], получил название «инверсии населенности». Авторы указанной работы обнаружили подобное поведение бинарной смеси в цилиндрической поре на основе теории интегральных уравнений и в рамках метода моделирования Монте-Карло.

4. Заключение. Рассчитанные в работе профили локальной плотности смеси леннард-джонсовских флюидов в узких порах в зависимости от параметров потенциалов взаимодействия, ширины поры, температуры, давления и процентного содержания компонентов носят нетривиальный характер. Анализ структурных характеристик позволяет прогнозировать условия, при которых возможна сепарация в бинарной смеси.

В рамках классического МФП обнаружен и проанализирован эффект «инверсии населенности». Более того, нами рассмотрен леннард-джонсовский флюид, находящийся в щелевидной поре, влияние которой описывается реалистическим потенциалом Стила. В работе же [30], например, была рассмотрена адсорбция бинарной смеси жестких сфер в поре, влияние которой равносильно влиянию твердой непроницаемой стенки без учета притяжения. Значение плотности, при котором происходит данный эффект, с ростом ширины поры не изменяется. Однако при меньших значениях ширины поры инверсия населенности наступает при меньших значениях плотности смеси в объемной фазе (рис. 9). Влияние температуры на этот эффект проявляется в меньшей степени. Параметры потенциала стенок поры в широком диапазоне размеров пор на данный эффект не влияют. В работе [18] также был обнаружен подобный эффект, однако авторами для учета влияния стенок поры был использован потенциал прямоугольной ямы.

Список литературы

1. Evans R. Density functionals in the theory of nonuniform liquids / Fundamentals of inhomogeneous fluids. Ed. D. Henderson. New York: M. Dekker. 1992. 616 p.
2. Wu J., Li Z. Density-Functional Theory for Complex Fluids // Annu. Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 85-112.
3. Choudhury N., Ghosh S.K. Adsorption of Lennard-Jones fluid mixture in a planar slit: A perturbative density functional approach // Phys. Rev. 2001. V. 64. P. 021206-021206-10.
4. Choudhury N., Ghosh S.K. A perturbative density functional theory of inhomogeneous fluid mixture // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 8628-8635.
5. Patra Ch.N. Structure of binary hard-sphere mixtures near a hard wall: A simple weighted-density-functional approach // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 6573-6578.
6. Yu Y.-X. Structures and correlation functions of multicomponent and polydisperse hard-sphere mixtures from a density functional theory // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 1535-1540.

7. Laaksonen A., Napari I. Breakdown of the Capillarity Approximation in Binary Nucleation: A Density Functional Study // *J. Phys. Chem.* 2001. V. 105. P. 11678–11682.
8. Talanquer V., Oxtoby D.V. Critical clusters in binary mixtures: A density functional approach // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 1993-1999.
9. Li J.-S., Wilemski G. Composition and Structure of Binary Aerosol Nanodroplets from Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 1266-1270.
10. Greberg H., Paolini G.V., Satherley J., Penfold R., Nordholm S. Generalized van der Waals Theory of Interfaces in Simple Fluid Mixtures // *J. Colloid and Interface Science.* 2001. V. 235. P. 334-343.
11. Zeng X. C., Oxtoby D. W. Binary homogeneous nucleation theory for the gas-liquid transition: A nonclassical approach // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 5940-5947.
12. Shukla K.P. Phase equilibria and thermodynamic properties of molecular fluids from perturbation theory. II. Binary fluid mixtures // *J. Fluid Phase Equilibria.* 1994. V. 99. P. 153-166.
13. Shukla K. P. Thermodynamic properties of simple fluid mixtures from perturbation theory // *J. Molecular Physics.* 1987. V. 62. P. 1143-1163.
14. Telo Da Gama M. M., Evans R. Theory of the liquid-vapour interface of a binary mixture of Lennard-Jones fluids // *J. Molecular Physics.* 1980. V. 41. P. 1091-1112.
15. Yan B., Yang X. Adsorption prediction for three binary supercritical gas mixtures on activated carbon based on a NDFT/PSD approach // *J. Chem. Engin. Science.* 2005. V. 60. P. 3267-3277.
16. Winkelmann J. The liquid–vapour interface of pure fluids and mixtures: application of computer simulation and density functional theory // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. P. 4739–4768.
17. Tan Z. and Gubbins K.E. Selective Adsorption of Simple Mixtures in Slit Pores: A Model of Methane-Ethane Mixtures in Carbon // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 845–854.
18. Taghizadeh A. and Keshavarzi E. Population Inversion of Binary Lennard-Jones Mixtures in Nanoslit Pores (A Density Functional Theory Study) // *J. Phys. Chem.* 2011. V. 115. P. 3551-3559.
19. Tarazona P. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. Non-local versus local density functionals // *Mol. Phys.* 1987. V. 60. P. 573-595.
20. 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.
21. 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.

22. Yu Y.-X., Wu J. Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 10156-10164.
23. Sullivan D.E. Statistical mechanics of a nonuniform fluid with long-range attractions // Phys. Rev. A. 1982. V. 25. P. 1669–1682.
24. 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. No. 12. P. 5237-5247.
25. Kalikmanov V.I. Statistical Physics of Fluids. Basic Concepts and Applications. Springer, Berlin Heidelberg. 2001. 260p.
26. Shukla K.P. Thermodynamic properties of simple fluid mixtures from perturbation theory // Molecular Physics, 1987, V. 62, N. 5, P. 1143-1163.
27. Singer K. (ed.) Statistical mechanics. Vol. 1. Chemical Society, London, 1973. 71-133 p.
28. Tang Y. Role of the Barker–Henderson diameter in thermodynamics // J. Chem. Phys. 2002, V. 116, N. 15, P. 6694-6700.
29. Steele W. A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford: Pergamon Press. 1974. 349 p.
30. Jimenez-Angeles F., Duda Y., Odriozola G., Lozada-Cassou M. Population Inversion of a NAHS Mixture Adsorbed into a Cylindrical Pore // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 18028–18033.

LOCAL DENSITY DISTRIBUTION OF BINARY MIXTURES IN NANOSLIT PORES

V. V. Zubkov, A. L. Isoyan

Tver State University, Tver, Russia

Local density distribution in narrow pores of Lennard-Johnson fluids were calculated on the basis of classical density functional method making use of modified Rosenfeld method and mean field approximation depending on the parameters of interaction potentials, pore width, temperature, pressure and percentage composition. Analysis is given of the effect of these factors on the population inversion in slit-like pores.

Keywords: *classical density functional theory, binary mixtures, adsorption*

Об авторах:

ЗУБКОВ Виктор Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ТвГУ;

ИСОЯН Арман Леонович – студент физико-технического факультета ТвГУ.