

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ

Р.Н. Ласовский\*, Г.С. Бокун, В.С. Вихренко\*\*,

Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова 13а, Минск, 220006, Беларусь,  
E-mail: \*lasovsky@tut.by, \*\*vвихренко@bstu.unibel.by;

Многие электрохимические процессы связаны с массопереносом и перераспределением вещества в пространстве и по своему существу требуют рассмотрения пространственно неоднородных систем. Примерами таковых являются процессы переноса в адсорбированных слоях на поверхностях твердых тел [1]. Целью данной работы является описание концентрационной кинетики в модели двумерного решеточного флюида.

Изменение плотности числа частиц интеркалянта  $\rho_i$  подчиняется уравнению баланса

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sum_{j \neq i} \langle I_{ij} \rangle, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем узлам, являющимся первыми соседями узла  $i$ .

Микроскопический поток через границу между узлами  $i$  и  $j$  определяется выражением [2]

$$I_{ij} = w_0 F(0_i, 0_j) (e^{\beta \mu_i} - e^{\beta \mu_j}), \quad (2)$$

где  $w_0$  – частота перескоков частицы в пределе низких концентраций;  $F(0_i, 0_j)$  – неравновесная бинарная функция распределения, определяющая вероятность того, что ближайшие соседние узлы  $i$  и  $j$  вакантны;  $\beta = (k_B T)^{-1}$  – обратная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $\mu_i$  – локальное значение химического потенциала, отнесенное к узлу  $i$ .

В методе условных распределений [3] разработана процедура, позволяющая сравнительно просто генерировать уравнения для потенциалов средних сил равновесных однородных и неоднородных систем в духе квазихимического приближения, легко адаптирующихся применительно к решеточным флюидам [4].

Бинарную функцию распределения можно записать в виде [2]

$$F(n_i, n_j) = (Q_i Q_j)^{-1} M_{n_i} M_{n_j} \exp(-\beta J n_i n_j) \prod_{k \neq i, j} \chi_k(n_i) \prod_{k \neq j, i} \chi_k(n_j), \quad (3)$$

где  $n_i$  – число заполнения  $i$ -й ячейки, принимающее значение 0 (если узел занят частицей) или 1 (в случае свободного узла),

$$Q_{n_i} = \sum_{n_j=0}^1 M_{n_j} \prod_{j \neq i} \chi_j(n_i), \quad M_{n_i} = e^{\beta \mu_i n_i}, \quad \chi_j(n_i) = e^{-\beta \phi_j(n_i)}, \quad (4)$$

$J$  – энергия взаимодействия ближайших соседей;  $\phi_j(n_i)$  – средние потенциалы взаимодействия вакансии ( $n_i = 0$ ) или частицы ( $n_i = 1$ ) с ближайшим соседним узлом  $j$ .

Условие нормировки бинарной функции распределения записывается как

$$\rho_n = \sum_{n_j=0}^1 F(n_i, n_j), \quad (5)$$

где  $\rho_n$  – унарная функция распределения (концентрация частиц при  $n_i = 1$  или вакансий при  $n_i = 0$ ), для которой справедливо выражение

$$\rho_n = (Q_i)^{-1} M_n \prod_{j \neq i} \chi_j(n_j). \quad (6)$$

Используя соотношения (3)–(4) и условие (5), можно записать систему уравнений, с помощью которых вычисляются функции  $\chi_j(n_j)$ :

$$\chi_j(n_j) = \sum_n \frac{\rho_n}{\chi_i(n_i)} \exp(-\beta J n_i n_j), \quad \chi_i(n_i) = \sum_n \frac{\rho_n}{\chi_j(n_j)} \exp(-\beta J n_i n_j). \quad (7)$$

Следует отметить, что эта система не имеет явного решения относительно  $\chi_j(n_j)$ . Однако при подстановке соотношений (4) в выражение (3) функция распределения  $F(0_i, 0_j)$  приобретает вид

$$F(0_i, 0_j) = \frac{\rho_{0_i} \rho_{0_j}}{\chi_j(0_i) \chi_i(0_j)}. \quad (8)$$

Это выражение содержит только произведение  $\chi_j(0_i) \chi_i(0_j)$ . Введя обозначения

$$K = \chi_j(0_i) \chi_i(0_j), \quad \eta_{ij} = \chi_i(1_j) / \chi_i(0_j), \quad \eta_{ji} = \chi_j(1_i) / \chi_j(0_i), \quad (9)$$

перепишем систему уравнений (7) в виде

$$K = \rho_{0_j} + \rho_{1_j} / \eta_{ij}, \quad K = \rho_{0_i} + \rho_{1_i} / \eta_{ji}, \quad K \eta_{ji} = \rho_{0_j} + W \rho_{1_j} / \eta_{ij}, \quad K \eta_{ij} = \rho_{0_i} + W \rho_{1_i} / \eta_{ji}, \quad (10)$$

$$W = \exp(-\beta J). \quad (11)$$

Решая совместно системы уравнений (10), приходим к квадратному уравнению, определяющему  $\eta_{ij}$ :

$$\eta_{ij}^2 + \eta_{ij} \frac{\rho_{1_j} - \rho_{0_i} - W(\rho_{1_i} - \rho_{1_j})}{\rho_{0_j}} - \frac{W \rho_{1_j}}{\rho_{0_i}} = 0. \quad (12)$$

Для нахождения  $\eta_{ij}$  в последнем уравнении необходимо поменять индексы местами.

Для заданного начального распределения плотности частиц  $\rho_n$  по уравнениям (12), (10) и (8) определяется неравновесная бинарная функция распределения, а затем с помощью выражения (6) вычисляется химический потенциал в произвольном узле  $i$ :

$$e^{\beta \mu_i} = \frac{\rho_{1_i}}{\rho_{0_i}} \prod_{j \neq i} \eta_{ji}. \quad (13)$$

Далее рассчитывается поток (2) между узлами и с помощью уравнения баланса (1) производная плотности числа частиц по времени. Последующее использование схемы Эйлера позволяет проинтегрировать дифференциальное уравнение (1) и исследовать эволюцию распределения плотности системы при различных условиях.

На рис.1 показана эволюция системы размером  $L=100$  слоев, в которой начальное распределение концентрации в рассматриваемом направлении является ступенчатым (в перпендикулярном направлении концентрация постоянна) и служит «затравкой» для зарождения жидкой фазы. При решении системы кинетических уравнений приняты периодические граничные условия. С течением времени концентрация в области ступеньки

начинает расти (происходит перемещение частиц в направлении градиента концентрации), постепенно достигая концентрации жидкой фазы, а сама ступенька уширяется, чтобы обеспечить условие сохранения числа частиц при расслоении на конденсированную и разреженную фазы.

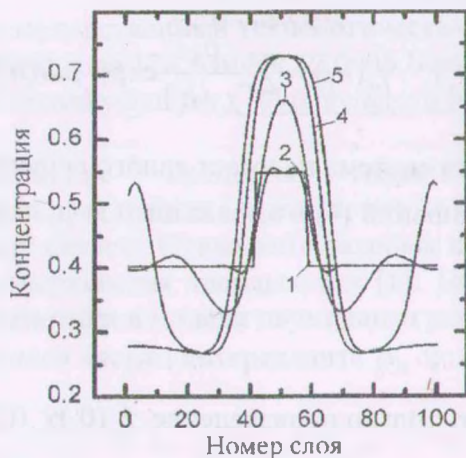


Рис.1 Зарождение конденсированной фазы в системе размером  $100 \times 100$ . Время указано в шагах алгоритма Эйлера. 0 (кривая 1);  $5 \cdot 10^3$  (2);  $5 \cdot 10^5$  (3);  $2.5 \cdot 10^6$  (4);  $5 \cdot 10^6$  (5).

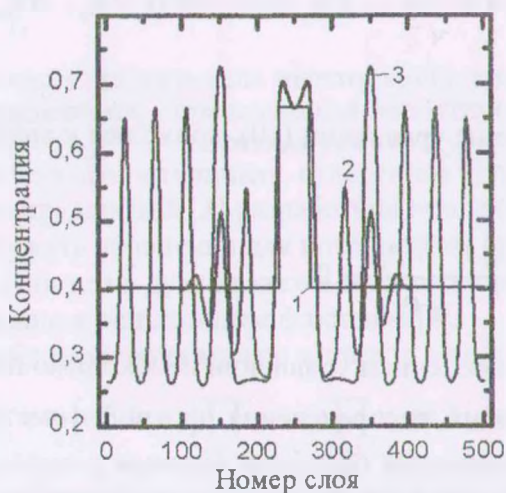


Рис.2 Зарождение конденсированной фазы в системе размером  $500 \times 100$ . Время указано в шагах алгоритма Эйлера. 0 (кривая 1);  $1.5 \cdot 10^5$  (2);  $7 \cdot 10^5$  (3).

На рис.2 показана эволюция системы при  $L=500$  слоев. В отличие от системы размером  $L=100$ , дополнительные конденсированные области не исчезают, и происходит наноструктуризация системы (характерный размер порядка 30–50 слоев или примерно 100–200 нм), при которой чередуются области с концентрациями разреженной и конденсированной фаз. Если «затравочную» зону задать более широкой, то уширяются только лишь разреженные зоны, примыкающие к центральной конденсированной. А если ширину «затравки» увеличивать и далее, то она распадается на две области.

[1] M. J. Rojas, M. C. Gimenez., E. P. M. Leiva. Surf. Sci. **581**, L109 (2005).

[2] Г. С. Бокун, Р. Н. Ласовский. Труды БГТУ. Сер. V. **XV**, 53 (2007).

[3] Л. А. Ротт. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука. (1979)

[4] V. S. Vikhrenko, Y. G. Groda, G. S. Bokun. Phys. Lett. A. **286**, 127 (2001).