

Э.Э. Бильданов, ассист.;
 Я.Г. Грода, доц., канд. физ.-мат. наук;
 Р.Н. Ласовский, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск)

АДСОРБЦИЯ ЧАСТИЦ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С ОТТАЛКИВАНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ НА ЛИНЕЙНУЮ ИНЕРТНУЮ ПРИТЯГИВАЮЩУЮ ГРАНИЦУ

Традиционно адсорбция рассматривается как процесс осаждения частиц на поверхности. Большое внимание уделяется как моно-, так и полимолекулярной адсорбции. В то же время, недостаточно внимания уделено адсорбции монослоя частиц на ограничивающие систему стенки.

Если рассматривать адсорбированный монослой в рамках двумерной решеточной системы, тогда ограничивающие стенки являются одномерными, соответственно можно изучить адсорбцию частиц с учетом их межчастичного взаимодействия, а также с учетом взаимодействия частиц с самой границей.

Изучаемая решеточная модель представляет собой треугольную решетку, с числом $N = L \cdot B$ узлов x , где B – количество рядов решетки между ограничивающими стенками, L – ширина монослоя.

Расстояние между осаждаемыми стенками B выбирается достаточно большим для уменьшения влияния размерных эффектов. С этой же целью на двух других стенках задаются периодические граничные условия ($x_{L+1} = x_0$, $x_{-1} = x_L$), а расстояние между ними L выбирается в несколько раз больше периода упорядоченной структуры в основном состоянии.

Для описания отталкивающего межчастичного взаимодействия в ближайшем окружении (частица-частица) и притягивающего взаимодействия приграничных частиц (частица-стенка) используется термодинамический гамильтониан следующего вида:

$$H^* = \frac{1}{2} \sum_x \sum_{x'} J^* n(x)n(x') - \mu^* \sum_x n(x) + U_w \sum_{x_0} n(x), \quad (1)$$

где $J^* > 0$ – параметр межчастичного отталкивания; $n(x) = 1(0)$ – состояние узла x когда он занят (вакантен); μ^* – химический потенциал решеточного монослоя флюида; U_w – параметр притяжения приграничных частиц x_0 к линейной границе.

В статистическом моделировании, согласно методу Монте-Карло (алгоритм Метрополиса), используются безразмерные величины, отнесенные к параметру взаимодействия межчастичного отталкивания J^* : $H = H^* / J^*$; $\mu = \mu^* / J^*$; приведенная температура

$T = k_B T^* / J^*$, где k_B – постоянная Больцмана; $h = U_w / J^*$.

В качестве параметров моделирования и статистико-механического анализа принимаются следующие величины: $J = J^* = 1$, что соответствует энергии межчастичного отталкивания; $h = -1$, что соответствует энергии притяжения приграничных частиц к стенке.

Величина адсорбции Гиббса в случае решеточного моделирования определяется следующим образом:

$$\Gamma(\mu) = \frac{1}{2} \sum_{z=0}^{B-1} (\rho_z - \rho_c), \quad (2)$$

где ρ_c – среднее значение плотности частиц в центральной трети системы; ρ_z – среднее значение плотности частиц на z -ом слое от стенки.

Для фиксированных значений химического потенциала μ и температуры T определялась зависимость от координаты z плотности частиц в системе ρ_z после достижения ею равновесного состояния (спустя 10000 МКШ). Для изучаемой области химического потенциала ($-2 \leq \mu \leq 0$) переход из начального неравновесного состояния к равновесному достигается менее чем за 10000 МКШ. Полученные значения плотности частиц ρ_z усреднялись по 100000 различным конфигурациям равновесного состояния для уменьшения статистической погрешности.

В рамках квазихимического приближения составляется система связанных нелинейных уравнений для определения плотности частиц ρ в каждом z -ом ряду от стены с учетом энергии притяжения приграничных частиц со стенкой при фиксированных значениях химического потенциала системы μ и температуры T .

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{T} &= \ln \frac{\rho_0}{1-\rho_0} - \frac{\rho_0}{T} - 2 \left(\lim_{\rho_w \rightarrow 1} \left(\ln \frac{Y(\rho_w) - \rho_w}{1-\rho_w} \right) + \ln \frac{Y(\rho_0) - \rho_0}{1-\rho_0} + \ln \frac{Y(\rho_1) - \rho_1}{1-\rho_1} \right); \\ \frac{\mu}{T} &= \ln \frac{\rho_{z-1}}{1-\rho_{z-1}} - 2 \left(\ln \frac{Y(\rho_{z-2}) - \rho_{z-2}}{1-\rho_{z-2}} + \ln \frac{Y(\rho_{z-1}) - \rho_{z-1}}{1-\rho_{z-1}} + \ln \frac{Y(\rho_b) - \rho_b}{1-\rho_b} \right); \quad (3) \\ \frac{\mu}{T} &= \ln \frac{\rho_k}{1-\rho_k} - 2 \left(\ln \frac{Y(\rho_{k-1}) - \rho_{k-1}}{1-\rho_{k-1}} + \ln \frac{Y(\rho_k) - \rho_k}{1-\rho_k} + \ln \frac{Y(\rho_{k+1}) - \rho_{k+1}}{1-\rho_{k+1}} \right). \end{aligned}$$

Первое и второе уравнение системы (3) определяют плотность частиц в первом от стены ряду и $z-1$ ряду, находящемся на расстоянии $B/2$ от стены, в котором плотность частиц приблизительно равна плотности частиц в объеме ρ_b , соответственно. Третье уравнение определяет плотность частиц в k -ом ряду от стенки, где k меняется от 1 до $z-2$,

Значение средней плотности частиц в объеме ρ_b определяется согласно [1] следующим образом:

$$\frac{\mu}{T} = \ln \frac{\rho_b}{1 - \rho_b} - 6 \ln \frac{Y(\rho_b) - \rho_b}{1 - \rho_b}, \quad (4)$$

где в соответствии с [1]

$$Y(\rho) = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + 4\rho(1 - \rho)(e^{-1/T} - 1)} \right). \quad (5)$$

На рис. 1 представлены результаты адсорбции при температурах $T = 0,3; 0,4$ и $0,5$, которые соответствуют значениям ниже критической температуры для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на треугольной решетке ($T_{кр} = 0,95$ согласно [1]). Адсорбция при более высоких температурах не отличается от адсорбции ленгмюровского типа, так как межчастичное взаимодействие не оказывает большого влияния.

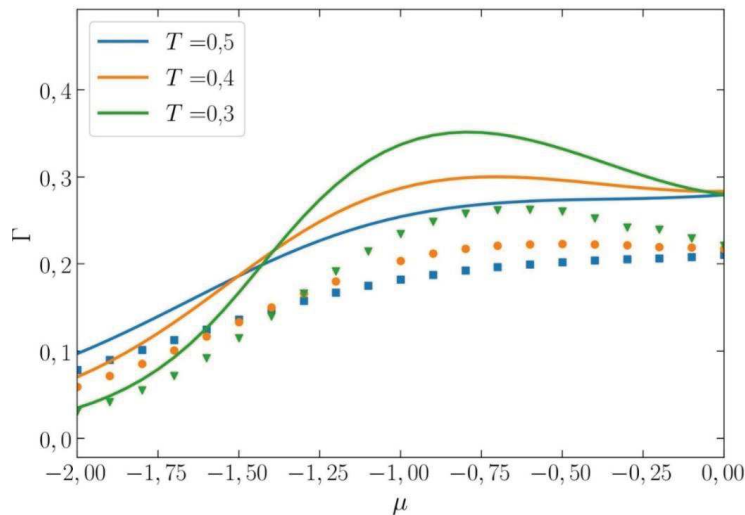


Рисунок 1 – Адсорбция Γ на притягивающую стенку с величиной $h = -1$ в зависимости от химического потенциала μ для систем с отталкиванием ближайших соседей при различных значениях приведенной температуры T : Сплошные линии – результат квазихимического приближения, маркеры – данные компьютерное моделирование. Один и тот же цвет маркеров и сплошных линий соответствует одному и тому же значению температуры

Количественное расхождение результатов аналитического приближения и компьютерного моделирования величины адсорбции отражает расхождение в определении равновесных свойств системы. Квазихимическое приближение (КХП) хорошо описывает поведение системы при малых значениях химического потенциала, при которых в ней отсутствует упорядоченная фаза. Аномальное поведение, выражающееся в уменьшении адсорбции при химическом потенциале адсорбирующей фазы $\mu > -0,75$, хорошо воспроизводится как при моделировании системы, так и при ее аналитическом рассмотрении в рамках КХП.

В приграничном слое для систем с отталкиванием концентрация

частиц оказывается большей, чем в слоях, расположенных далеко от границы. Этот эффект вызван притяжением стенки, которое создает своего рода аналог конкурирующего взаимодействия. В результате этого второй от стенки слой в основном состоянии оказывается обедненным, что вносит отрицательный вклад в адсорбцию. Этот эффект характерен для систем с конкурирующими взаимодействиями, в которых обедненный слой создается за счет образования эффективного отталкивающего барьера [2, 3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вихренко В. С., Бокун Г. С., Грода Я. Г. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Минск : БГТУ, 2008. – 326 с.

2. Adsorption anomalies in a two-dimensional model of cluster-forming systems / E. Bildanau [et al.] // *Physical Review E*. 2020. Vol. 101. Art. 012801 (8 p.).

3. Litniewski M., Ciach A. Effect of aggregation on adsorption phenomena // *The Journal of chemical physics*. 2019. Vol. 150, № 23. Art. № 234702.

УДК 538.91

Я.Г. Грода, доц., канд. физ.-мат. наук;
Н.Г. Грода, зав. лабораторией;
Э.Э. Бильданов, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ДИФФУЗИИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ НА НЕПРЯМОУГОЛЬНОЙ ДВУХУРОВНЕВОЙ РЕШЕТКЕ

Перенос массы и связанный с ним перенос заряда посредством диффузии играют важную роль во многих физических, химических и биологических процессах [1]. Модель решеточного газа (решеточного флюида) является одной из простейших моделей, пригодных для описания таких процессов.

В качестве основы для построения двухуровневой решеточной системы рассмотрена кристаллическая плоскость (1,1,1) простой кубической решетки. В указанной плоскости атомы кристалла образуют плоскую треугольную решетку как это показано на рис. 1, где данные атомы представлены светлыми квадратами. Взаимодействие между атомами поверхности формирует энергетический профиль, минимумы которого отвечают узлами исследуемой решеточной модели, т. е. местами размещения на поверхности примесных частиц.