

УДК 532.6:541.8

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ К
ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК**

И.В. Гринева, В.В. Зубков, В.М. Самсонов
Тверской государственный университет,
170002, Тверь, Садовый пер., 35, samsonoff@inbox.ru

На основе метода функционала плотности проведены расчеты распределения плотности в равновесных леннард-джонсовских пленках. Расчеты проведены как для очень тонких адсорбционных слоев, так и для смачивающих слоев. Установлено, что профили плотности характеризуются наличием выраженных максимумов, которые свидетельствуют о высокой степени позиционной упорядоченности молекул в слое.

Обычно к методам функционала плотности (МФП) относят подходы позволяющие находить распределение плотности электронного газа в макроскопических телах и низкоразмерных системах на основе решения функционального интегрального уравнения для электронной плотности. Данная работа связана с развитием аналогичного в методологическом плане подхода, направленного, однако, на нахождение локальной плотности числа молекул (атомов) в исследуемой системе. Соответственно, следуя нашей работе [1], мы называем этот вариант МФП методом функционала атомной плотности (МФАП). В этом случае используются обычные соотношения статистической термодинамики применительно к неоднородным системам, вследствие чего, локальная плотность будет фигурировать под знаком интеграла. Разумеется, при переходе от объемных фаз к граничным слоям и низкоразмерным системам, т.е. к существенно неоднородным системам, трудности применения МФАП в значительной степени возрастают. Вместе с тем, в последние годы МФАП является одним из наиболее популярных методов изучения неоднородных систем [2-5].

Суть МФАП сводится к тому, что возможно полное и точное описание основного состояния системы через ее локальную плотность $\rho(\mathbf{r})$. Соответственно, большой потенциал $\Omega(\rho)$ системы или энергия Гельмгольца $F(\rho)$ рассматривается как функционал локальной плотности. Затем его варьированием находят основное уравнение для определения плотности основного равновесного состояния системы. При этом возможны различные приближения МФАП, связанные с тем или иным выбором выражения для энергии Гельмгольца (и, как следствие, для большого потенциала). Среди различных вариантов можно отметить МФАП в локальном приближении, в рамках которого получается интегральное уравнение, применяемое для описания слабо неоднородных

систем (например, «капля-пар»), и МФАП в приближении с весовыми множителями [3,4], приводящие к более сложным интегральным уравнениям, которые применимы для сильно неоднородных систем (например, слоям жидкости на подложке). Среди последних подходов, наиболее точно описывающих экспериментальные данные, является модифицированный метод Розенфельда, предложенный Янгом Ксин Ю и Джансхонг Ву [6]. Интегральное уравнение, полученное в рамках этого подхода, имеет следующий вид:

$$\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) + U_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{k_B T} \frac{\delta F_{r,ex}}{\delta \rho} + \int_V d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') U_{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \mu. \quad (1)$$

Здесь μ – химический потенциал системы, $U_{ext}(\mathbf{r})$ – потенциал внешнего поля, $F_{r,ex}$ – свободная энергия, связанная с системой жестких сфер, выраженная в терминах весовых плотностей [6], U_{att} – потенциал сил притяжения, Λ – длина волны де-Бройля.

Вариант МФАП с весовыми множителями позволяет исследовать поведение плотности в адсорбционных и смачивающих слоях на поверхности твердого адсорбента. Ранее [1] в качестве адсорбционного потенциала твердой поверхности использовался одночастичный потенциал

$$U(z) = \frac{2}{3} \pi \epsilon_f \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_f}} \left\{ \frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} \right)^3 \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^3 \right\}, \quad (2)$$

полученный одним из авторов [7] интегрированием потенциала Леннард–Джонса по полупространству, занимаемому подложкой. Здесь z – координата, отвечающая направлению перпендикулярному поверхности подложки ($z=0$ отвечает поверхности адсорбента). ϵ_s, ϵ_f – энергетические параметры парного потенциала для веществ, отвечающих подложке (адсорбенту) и пленке (адсорбату) соответственно. σ_s, σ_f – эффективные диаметры молекул подложки и пленки соответственно. При записи (2) было положено, что приведенная плотность числа молекул в подложке равны единице ($\rho_s^* = \rho_s \sigma_s^3$). Это допущение вполне адекватно, поскольку приведенная плотность леннард-джонсовского флюида при температуре плавления равна 0.9, а приведенная плотность соответствующего кристалла равна 1.1 - 1.2. Следует также отметить, что при выводе (2) вместо обычно рекомендуемого соотношения [8]

$$\sigma_{sf} = (\sigma_s + \sigma_f) / 2 \quad (3)$$

использовалась в целях упрощения конечного выражения, среднее геометрическое

$$\sigma_{sf} = \sqrt{\sigma_s \sigma_f}. \quad (4)$$

Однако к настоящему времени мы убедились в том, что при заметном различии между σ_s и σ_f (в 1.5-2 раза) среднее арифметическое и среднее геометрическое могут существенно различаться. В связи с этим, в данной работе вместо выражения (4) использовалось соотношение (3). Тогда вместо потенциала (2) получим следующий одночастичный потенциал

$$U(z) = \frac{\pi}{3 \cdot 2^5} \varepsilon_f \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_f}} \rho_s \sigma_s^3 \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_s} \right)^3 \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left[\frac{1}{15 \cdot 2^5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^3 \right]. \quad (5)$$

Переходя к приведенным величинам $z^* = z/\sigma_f$, $U^*(z^*) = U(z^*)/kT$, и полагая $\rho_s \sigma_s^3 = 1$, получим

$$U^*(z^*) = \frac{\pi}{3 \cdot 2^5} \frac{\varepsilon_f}{kT} \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_f}} \frac{\sigma_f^3}{\sigma_s^3} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left[\frac{1}{15 \cdot 2^5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \frac{1}{z^{*9}} - \frac{1}{z^{*3}} \right]. \quad (6)$$

В дальнейшем в качестве параметра приведения будет также использоваться диаметр жесткой сферы d . Еще раз переопределяя координаты ($z/\sigma_f = (z/d)/(\sigma_f/d) = z^{**}/(\sigma_f/d)$), окончательно получим

$$U^*(z^{**}) = \frac{\pi}{3 \cdot 2^5} \frac{\varepsilon_f}{kT} \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_f}} \frac{\sigma_f^3}{\sigma_s^3} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left[\frac{1}{15 \cdot 2^5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \frac{(\sigma_f/d)^9}{z^{**9}} - \frac{(\sigma_f/d)^3}{z^{**3}} \right]. \quad (7)$$

Данный потенциал позволяет изучить влияние характерных размеров атомов и их энергетических параметров на значения плотности в адсорбционном слое, а также определить, сколько монослоев может образоваться при заданных условиях. Ранее авторами статьи [9] был рассчитаны профили плотности в смачивающем слое с использованием потенциала, предложенного в работе [10] и имеющего следующий вид:

$$U(z) = \frac{12}{d^3} \varepsilon_f \sigma_f^3 \left\{ 5.326 \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^9 - 2.348 \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^3 \right\}. \quad (8)$$

Данный потенциал, в отличие от потенциала (7), не позволяет оценить влияние параметров подложки на характеристики смачивающих и адсорбционных слоев.

Используя МФАП и потенциал (7) мы рассчитали распределения плотности в адсорбате. На структуру адсорбционного слоя заметное влияние оказывают относительные параметры потенциала подложки: приведенный энергетический параметр $\varepsilon_s^* = \varepsilon_s/\varepsilon_f$ и линейный параметр $\sigma_s^* = \sigma_s/\sigma_f$. Помимо параметров потенциалов в качестве управляющих параметров использовались относительное давление $s = p/p_s$ (p_s – давление насыщенного пара) и значение приведенной температуры $\tau = T/T_c$ (T_c – критическая температура). В результате вычислений было

установлено, что сформированные на поверхности тонкие адсорбционные пленки характеризуются высокой степенью упорядоченности (см. рис. 1).

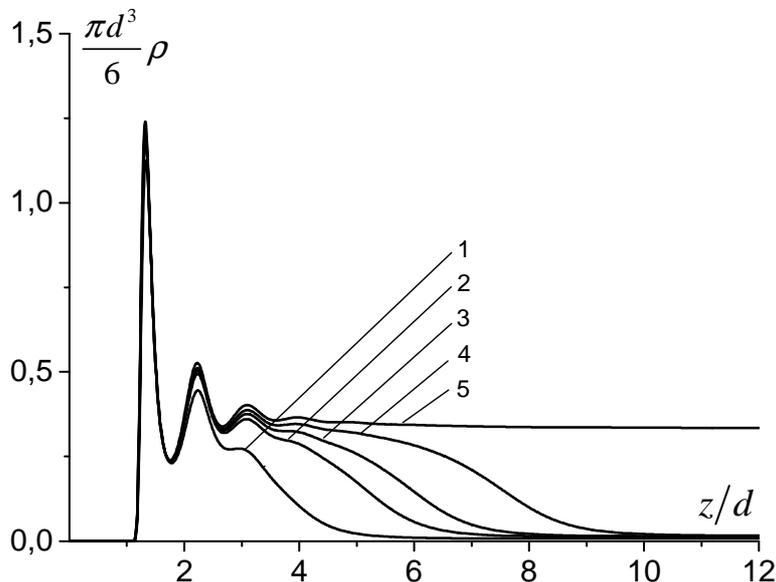


Рис. 1. Распределение приведенной плотности числа молекул $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ по приведенной координате $z^{**} = z/d$ (ось z перпендикулярна подложке), $\epsilon_s^* = 72,3$, $\sigma_s^* = 2,2$, $\tau = 0,75$: 1) $s = 0,39$, 2) $s = 0,59$, 3) $s = 0,65$, 4) $s = 0,72$, 5) $s = 0,92$

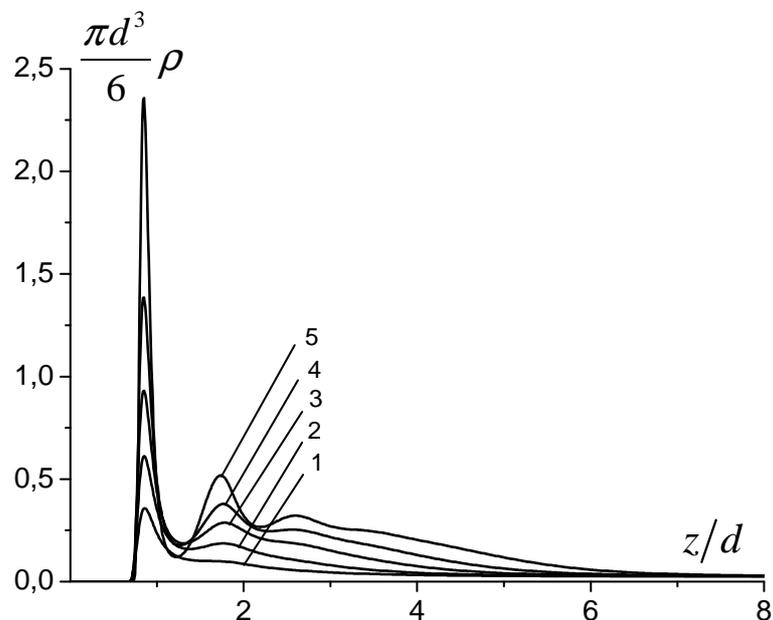


Рис. 2. Распределение приведенной плотности числа молекул $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ по приведенной координате $z^{**} = z/d$, $\tau = 0,85$, $s = 0,7$, $\sigma_s^* = 1$: 1) $\epsilon_s^* = 30$, 2) $\epsilon_s^* = 10$, 3) $\epsilon_s^* = 5$, 4) $\epsilon_s^* = 3$, 5) $\epsilon_s^* = 2$

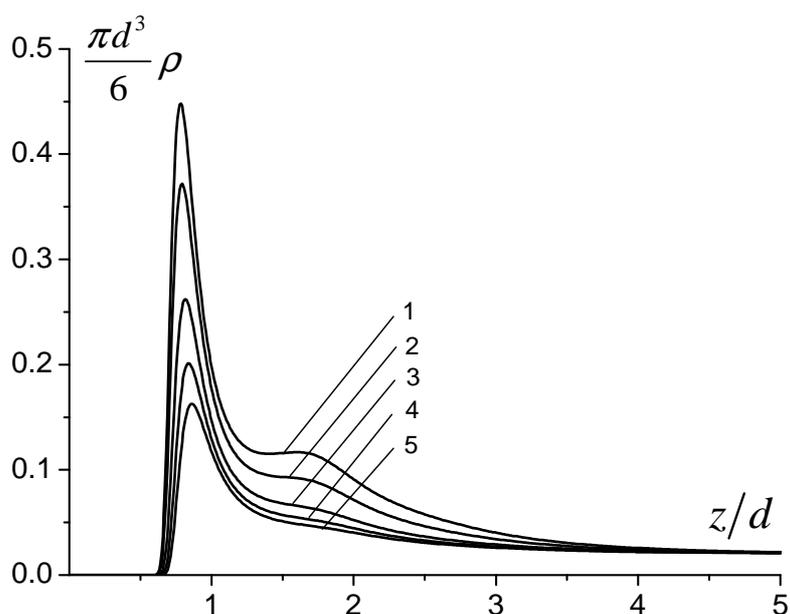


Рис. 3. Распределение приведенной плотности числа молекул $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ по приведенной координате $z^{**} = z/d$, $\tau = 0,75$, $s = 0,83$, $\varepsilon_s^* = 1$: 1) $\sigma_s^* = 0,83$, 2) $\sigma_s^* = 0,85$, 3) $\sigma_s^* = 0,9$, 4) $\sigma_s^* = 0,95$, 5) $\sigma_s^* = 1$

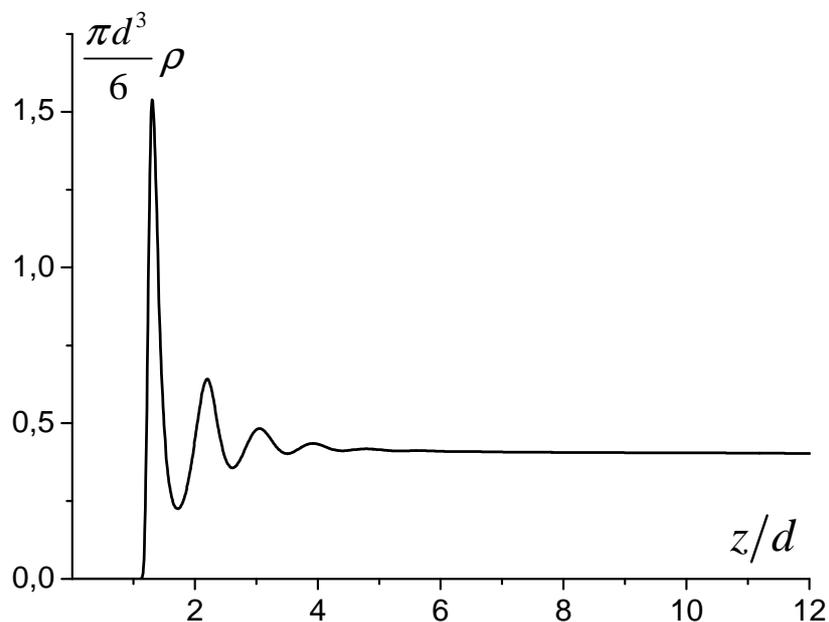


Рис. 4. Распределение приведенной плотности числа молекул $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ по приведенной координате $z^{**} = z/d$, $\tau = 0,6$, $s = 1$

Иными словами, пленка имеет выраженную слоистую структуру, которая проявляется в резких пиках локальной плотности. Примечательно также, что при значении s , близком к единице, на твердой поверхности формируется пристенный полимолекулярный слой (смачивающий слой), для которого асимптотическое значение приведенной плотности равно 0.4.

Это значение близко к плотности массивной фазы леннард-джонсовского флюида при температурах, близких к температуре плавления. На рис. 2 и 3 представлены профили локальной плотности, отвечающие различным значениям относительного энергетического параметра подложки и относительного диаметра молекул подложки. Как видно из рис. 2, увеличение энергетического параметра адсорбента приводит к появлению второго пика на профиле плотности, т.е., как и следовало ожидать, способствует адсорбции. Аналогичный, но менее выраженный эффект дает уменьшение размера молекул подложки.

На рис. 4 представлены результаты, полученные с использованием потенциала (9) с фиксированными значениями параметров, который ранее применялся в работе [5]. Видно, что при правильном выборе соответствующих параметров нашего, более общего, потенциала результаты (кривая 5 на рис. 1 и рис. 4) хорошо согласуются друг с другом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00243-а и № 08-03-97511-р_центр_а).

Библиографический список

1. Самсонов, В.М. Квазитермодинамический подход к проблеме стабильности смачивающих слоев неполярных жидкостей / В.М. Самсонов, В.В. Зубков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 5. – С. 103-108.
2. Evans, R. Density functionals in the theory of nonuniform liquids, in Fundamentals of inhomogeneous fluids Ed. D. Henderson / R. Evans. – New York: M. Dekker, 1992. – P. 85-175.
3. Tarazona, P. Free-energy density functional for hard spheres / P. Tarazona // Physical Review A. – 1985. – V. 31. – N. 4. – P. 2672-2679.
4. Denton, A.R. Modified weighted-density-functional theory of nonuniform classical liquids / A.R. Denton, N.W. Ashcroft // Physical Review A. – 1989. – V. 39. – N. 9. – P. 4701-4708.
5. Быков, Т.В. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61, – № 2. – С. 164-171.
6. Yu, Y.-X. Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory / Y.-X. Yu, J. Wu // Journal of Chemical Physics. – 2002. – V. 117. – N. 22. – P. 10156-10164.
7. Самсонов, В.М. Моделирование по методу Монте-Карло процесса растекания нанометровых капель жидкостей по поверхности твердого тела / В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев, П.Г. Халатур // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60. – №3. – С. 401-408.
8. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
9. Bykov, T.V. Heterogeneous nucleation on mesoscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory / T.V. Bykov, X.C. Zeng // Journal of Chemical Physics. – V. 117. – N. 4. – P. 1854-1868.
10. Getta, T. Line tension between fluid phases and a substrate / T. Getta, S. Dietrich // Physical Review E. – 1985. – V. 57. – N. 1. – P. 655-670.