

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования

«Тверской государственный университет»

На правах рукописи

Гринев Илья Викторович

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбционных слоев на плоских и
искривленных поверхностях с использованием
классического метода функционала плотности**

Специальность: 01.04.07–Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Самсонов В. М.

Тверь 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Теоретические подходы к исследованию структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев	10
1.1. Классификация типов адсорбционных слоев и теоретических подходов к их исследованию	10
1.2. Классический метод функционала плотности и его применение к адсорбционным слоям с различной геометрией	24
1.3. Потенциальные приложения метода функционала плотности в водородной энергетике и других прикладных областях	28
1.4. Заключение	41
Глава 2. Классический метод функционала плотности и его применение к исследованию адсорбции в системах с плоской геометрией	43
2.1. Теоретические основы метода и его различные приближения	43
2.2. Исследование локальной плотности и адсорбции на плоских адсорбентах	48
2.3. Исследование локальной плотности и адсорбции в плоскопараллельной щелевидной поре	60
2.4. Расчет теплоты адсорбции	65
Глава 3. Адсорбционные потенциалы для двумерных и трехмерных адсорбентов с плоской и криволинейной геометрией	79
3.1. Межмолекулярные взаимодействия и различные виды адсорбционных потенциалов	79
3.2. Различные варианты одночастичных потенциалов для адсорбентов с плоской поверхностью	87
3.3. Различные варианты одночастичных потенциалов для адсорбентов со сферической поверхностью	90

3.4. Одночастичные потенциалы для цилиндрической поры и двумерных цилиндрических адсорбентов (нанотрубок).....	94
3.5. Влияние границ пор	100
3.6. Учет неоднородности адсорбентов	102
3.7. Сравнение потенциалов пор различной геометрии.....	104
Глава 4. Исследование адсорбции на адсорбентах со сферической геометрией	107
4.1. Исследование локальной плотности и адсорбции на внешней и внутренней поверхностях двумерных сферических адсорбентов	107
4.2. Исследование локальной плотности и адсорбции в сферической поре и на сферической частице.....	117
4.3. Сопоставление с молекулярно-динамическими результатами и экспериментом.....	123
4.4. Расчет теплоты адсорбции	125
Основные результаты и выводы	128
Приложение	130
Список литературы	143

Введение

Актуальность темы данной диссертационной работы обуславливается тем, что природные и искусственные адсорбенты обычно характеризуются порами с различной геометрией, как правило, – криволинейной. Не считая методов атомистического моделирования, можно отметить довольно мало теоретических методов надежного расчета адсорбции и других адсорбционных характеристик. Среди теоретических методов наибольшее распространение получили полуэмпирические подходы, основывающиеся на сравнительных расчетах с использованием уравнения состояния адсорбционного слоя, например уравнения Дубинина-Радужкевича. По нашему мнению, одним из наиболее перспективных теоретических методов расчета распределений локальной плотности и адсорбции на твердых поверхностях с различной геометрией и в модельных порах пористых адсорбентов является классический метод функционала плотности (МФП). По заданному потенциалу межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое и одночастичному (адсорбционному) потенциалу подложки или стенки поры этот метод позволяет находить профили локальной плотности, избыточную и абсолютную адсорбцию, а также теплоту адсорбции. В РФ классический МФП практически не применяется, хотя он достаточно известен за рубежом. Немногими исключениями являются работы Т. В. Быкова и А. К. Щекина, посвященные изучению структуры малых капель, и работы Е. А. Устинова, непосредственно связанные с расчетами адсорбционных характеристик. Для систем с криволинейной геометрией основы классического МФП и его приложения разработаны в гораздо меньшей степени. Не вполне разработано даже научное направление, связанное с выводом одночастичных (адсорбционных) потенциалов, хотя, они необходимы для применения не только данного метода, но и гибридных схем атомистического моделирования, при которых адсорбент учитывается в континуальном приближении. С практической точки зрения тема данной диссертации актуальна в связи с важной ролью адсорбционных явлений в ряде технологических процессов, в том числе в химической технологии, энергетике и электронике.

Степень разработанности. Ранее классический МФП применялся в основном лишь к адсорбентам с плоской и цилиндрической геометрией, и имеются лишь единичные работы, посвященные применению этого метода к адсорбентам со сферической геометрией. Проблема взаимосвязи между потенциалом парного взаимодействия и одночастичным (адсорбционным) потенциалом другими авторами систематически не исследовалась, хотя данный потенциал необходим как для реализации МФП, так и ряда других подходов, в том числе многоуровневого компьютерного моделирования, при котором адсорбент рассматривается в континуальном приближении. В РФ классический МФП не получил широкого распространения. Соответственно, данная работа может способствовать привлечению внимания к этому хорошо обоснованному теоретически и перспективному подходу к исследованию неоднородных систем.

Объекты исследования. В качестве модельных адсорбтивов и адсорбатов рассматривались газы и пары неполярных молекулярных веществ: аргона, азота, кислорода, водорода и метана, достаточно адекватно описываемые модельным потенциалом Леннард-Джонса. Особое внимание было уделено исследованию адсорбции водорода углеродными адсорбентами, включая индустриальные адсорбенты, моделируемые системой плоскопараллельных пор, а также фуллерены и фуллеренсодержащие материалы.

Предмет исследования. Роль основных управляющих параметров (температуры, давления, параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия и др.), определяющих вид профилей локальной плотности и значения адсорбционных характеристик.

Цели и задачи исследования. Основной целью данной диссертационной работы являются сравнительные расчеты распределений локальной плотности и адсорбционных характеристик (абсолютной и избыточной адсорбции, гравиметрической плотности, теплоты адсорбции) для адсорбентов с плоской и сферической геометрией. В соответствии с указанной целью, были поставлены следующие задачи исследования:

1. Вывод различных вариантов одночастичных потенциалов для адсорбентов с плоской, сферической и цилиндрической геометрией, включая сферическую частицу, сферическую полость, двумерные адсорбенты с плоской, сферической и цилиндрической геометрией, отвечающие, в частности, графену, молекулам фуллеренов и углеродным нанотрубкам;
2. Сравнительный анализ полученных потенциалов и основных ограничений, связанных с их применением;
3. Разработка методов расчета, алгоритмов и компьютерных программ для расчета распределений локальной плотности в адсорбционных слоях с различной геометрией, абсолютной и избыточной адсорбции, а также теплоты адсорбции;
4. Применение модифицированного варианта метода Розенфельда к расчету локальной плотности, адсорбции и теплоты адсорбции для адсорбционных слоев неполярных флюидов на адсорбентах с плоской и сферической геометрией;
5. Сравнительный анализ результатов расчетов, их сравнение с имеющимися экспериментальными данными, результатами компьютерных экспериментов и теоретическими результатами других авторов.

Научная новизна:

1. Впервые получен и апробирован ряд одночастичных (адсорбционных) потенциалов для адсорбентов с криволинейной геометрией (сферической и цилиндрической), которые могут быть использованы как в теоретических подходах, так и при осуществлении атомистического моделирования (Монте-Карло и молекулярная динамика);
2. Разработан метод расчета адсорбции на основе МФП для случая сферической геометрии адсорбента, разработан и апробирован комплекс компьютерных программ для исследования адсорбционных характеристик и структуры адсорбированных слоев таких наноструктур, как фуллерены, фуллериты, сферические нанопоры в веществе и сферические наночастицы;

3. Впервые с использованием МФП проведены сравнительные расчеты адсорбции водорода в плоскопараллельных щелевидных порах графитового адсорбента и на молекулах фуллеренов. Сделан вывод о практически одинаковой адсорбционной емкости этих наноструктур, а также о том, что при комнатных температурах их адсорбционная емкость недостаточна для создания и использования накопителей (аккумуляторов) водорода;
4. Разработан и осуществлен метод расчета изостерических теплот адсорбции как в докритической, так и в закритической областях температур и в широком диапазоне давлений.

Теоретическая и практическая значимость. Предложенные и апробированные адсорбционные потенциалы могут быть использованы в рамках МФП и других методов, в том числе при осуществлении атомистического моделирования неоднородных слоев флюидов в силовом поле твердой поверхности. Данную работу можно также рассматривать как успешное апробирование модифицированного приближения МФП, предложенного Розенфельдом. Разработанные в диссертации методы расчета адсорбционных характеристик могут быть использованы для оптимизации ряда технологических процессов, в том числе рекуперационных безотходных методов использования растворителей в химической технологии. Результаты расчетов адсорбции водорода углеродными адсорбентами позволяют оценить перспективы решения одной из основных проблем водородной энергетики, связанной с возможностью создания безопасного адсорбционного аккумулятора (накопителя) водорода. Методы оценки адсорбции кислорода и азота, т.е. газов, входящих в состав воздуха, представляет интерес для технологий микро- и нанoeлектроники.

Методология и методы исследования. Численные расчеты в рамках МФП можно рассматривать как континуальное моделирование адсорбционных слоев, при котором дискретная (атомно-молекулярная) структура адсорбента и адсорбата непосредственно не учитывается. Однако косвенно она учитывается через потенциал парного взаимодействия молекул в адсорбционном слое и адсорбционный потенциал подложки или стенки поры. Использование

континуального приближения снимает ограничения на размер исследуемых объектов, характерные для методов атомистического моделирования.

Существуют две основных модификации МФП в приближении весовых множителей, предложенные П. Таразоной и Розенфельдом. Данные подходы идейно очень близки, но работа Розенфельда имеет ряд преимуществ по сравнению с подходом Таразоны, в связи с чем в данной работе используется приближение Розенфельда (подробнее см. главу 2).

Положения, выносимые на защиту:

1. Одночастичные потенциалы для адсорбентов с плоской и криволинейной геометрией;
2. Распространение метода учета слоистой объемной структуры 3D-адсорбентов на системы с произвольной геометрии;
3. Методы и результаты расчета изотерм адсорбции молекулярных газов и паров на плоской поверхности, в щелевидной поре, а также на адсорбентах со сферической геометрией с использованием классического МФП;
4. Метод и результаты расчета изостерических теплот адсорбции для адсорбентов с плоской и сферической геометрией;
5. Физическая интерпретация пиков на температурной и адсорбционной зависимостях изостерической теплоты адсорбции с учетом их взаимосвязи со степенью заполнения монослоев.

Степень достоверности и апробации результатов. Достоверность результатов обеспечивается тщательной проверкой алгоритмов расчета адсорбционных характеристик, использованием различных методов интерполяции промежуточных данных для исключения возможности артефактов, сравнением полученных результатов с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов, а также с результатами компьютерного атомистического моделирования, публикаций результатов исследований в рецензируемых журналах, в том числе ведущих российских научных журналах. Частично исследования по теме диссертации осуществлялись в рамках программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013

гг.)). В настоящее время исследования по теме диссертации осуществляется при поддержке РФФИ (проект № 13-03-00119).

Результаты исследований докладывались на: 48-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, НГУ, 2010); Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика межфазных границ и фазовые переходы» МФГФП-1 (г. Нальчик, пос. Лоо 2011 г.); 14-ом Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойство оксидов» ODPO-14 (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2011); 5-ом Всероссийском семинаре «Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем» (Москва, ИФХЭ РАН, 2013); XV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва – Клязьма, 2013); XIX Международной конференции по Химической термодинамике в России (Москва, МИТХТ, 2013); Всероссийской научной конференции по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых (Тверь, ТГТУ, 2013).

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 6 статей в центральных научных журналах, входящих в перечень ВАК. Получено свидетельство о государственной регистрации программы № 2013611648. «Компьютерная программа для расчета адсорбции на внутренней и внешней поверхностях сферического адсорбента на основе классического метода функционала плотности (ASCDFT)».

Автор выражает признательность научному руководителю проф. В. М. Самсонову, а также доценту В. В. Зубкову, совместно с которым проводилась большая часть исследований по теме данной диссертационной работы. Автор также благодарен коллегам за обсуждение результатов работы на научных конференциях и семинарах.

Глава 1. Теоретические подходы к исследованию структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев

1.1. Классификация типов адсорбционных слоев и теоретических подходов к их исследованию

Важную роль в современной технологии играют ультратонкие пленки, т.е. двумерные наноструктуры толщиной до сотен нанометров. Тонкие пленки широко используются в качестве оптических и антиадгезионных покрытий, в технологии получения кабелей на основе сверхпроводников, при создании химических или оптических сенсоров, а также в микро- и наноэлектронике [1].

Для получения тонких пленок используется ряд процессов: испарение в вакууме, катодное распыление, реактивное катодное распыление, разложение в газовой фазе (осаждение из паров или с помощью химической реакции), химическое и электрохимическое осаждение и поверхностные реакции. Фактически все известные методы получения ультратонких пленок можно условно разделить на две большие группы: осаждение из газовой или из жидкой фазы. Методы осаждения из газовой фазы часто подразделяют на физические и химические. Для физических методов характерно использование источника частиц (атомов, ионов или кластеров), при воздействии на который происходит их испарение с последующей диффузией (и, возможно, частичной конденсацией) в вакууме и осаждением на подложку. Химические методы обычно используют процессы испарения молекулярных прекурсоров, при разложении которых происходит формирование требуемого материала на подложке.

Различные процессы получения пленок отличаются рядом особенностей. Например, при вакуумном испарении происходит осаждение испаренных атомов или молекул при почти отвесном падении. При катодном распылении наличие заряженных частиц, атомных пучков и газов с высоким парциальным давлением приводит к значительно более сложным условиям роста и обычно к большему числу структурных дефектов. Методы химического покрытия представляют

большое разнообразие условий роста и применяются главным образом для выращивания более толстых слоев, так что провести сравнение этих методов с испарением и распылением затруднительно.

Несмотря на большое разнообразие методов получения пленок, механизмы их роста, согласно современным представлениям [1,2], можно разделить всего на три класса: по Фольмеру и Веберу (ФВ) [3], по Франку и Ван дер Мерве (ФМ) [4,5,6] и по Крыстанову и Странскому [7]. Механизм роста пленок зависит от условий роста, природы наносимого вещества, материала и структуры подложки (монокристаллическая, поликристаллическая, текстурированная, аморфная), а также метода получения. Тонкие пленки, как правило, разделяют на эпитаксиальные и неэпитаксиальные. В случае эпитаксиального роста кристаллическая решетка пленки является как бы продолжением кристаллической решетки подложки. При небольшом несоответствии параметров ячеек может наблюдаться формирование дислокаций несоответствия на границе «пленка-подложка», а также образование островковых структур (так называемых квантовых точек). Однако эпитаксиальный рост может наблюдаться и тогда, когда параметры ячеек сильно отличаются или пространственная группа материала пленки отлична от пространственной группы подложки. В этом случае элементарные ячейки пленки и подложки должны иметь такую взаимную ориентацию, чтобы было возможно «срастание» кристаллических решеток.

По Фольмеру и Веберу рост пленки безотносителен к структуре подложки и начинается с образования на поверхности отдельных трехмерных зародышей-островков. По мере поступления атомов из источника происходит рост островков, их срастание и образование сплошного покрытия; последующий рост – это собственно продолжение нормального роста кристалла в случае монокристаллической пленки и зерен поликристаллической. Рост по Фольмеру и Веберу может реализоваться как на кристаллической, так и на аморфной подложках, но чаще всего реализуется при осаждении благородных металлов на поверхности щелочно-галлоидных кристаллов и оксидов.

Механизм роста пленки по Франку и Ван дер Мерве связан с образованием на начальном этапе отдельных поверхностных зародышей, которые затем срастаются, последовательно образуя моноатомные слои. При этом, согласно экспериментальным данным, образование нового монослоя может происходить до полного заполнения предыдущего слоя. Как правило, рост пленок по механизму Франка и Ван дер Мерве происходит в системах, состоящих из материалов с малым несоответствием параметров решеток (металлы на металлах, полупроводники на полупроводниках).

Согласно Крыстанову и Странскому на поверхности кристалл-подложка происходит последовательный послойный рост пленки с образованием двумерных кристаллов толщиной примерно в несколько атомных слоев (в зависимости от системы подложка-пленка), а на (или же в) этом двумерном кристалле образуются отдельные островки-зародыши. Последующий рост пленки происходит по схеме Фольмера-Вебера. Рост по механизму Крыстанова и Странского наблюдается для металлов на полупроводниках и металлов на металлах.

В отличие от первого, второй и третий механизмы роста реализуются только на поверхности кристаллов с обязательной ориентированной кристаллизацией пленки. Механизму Фольмера-Вебера соответствует слабая адгезия, механизму Франка-ван-де-Мерве – очень сильная, а схеме Странского-Крыстанова – промежуточное значение адгезии. В последнем случае условие хорошей адгезии имеет место только для нескольких первых монослоев.

Обзор различных теоретических подходов к механизмам роста конденсированных пленок представлен в монографии [2]. Наиболее ранние теории и достаточно успешные подходы можно назвать термодинамическими, поскольку они основываются на термодинамике поверхностей. В [2] эта группа моделей названа капиллярной моделью. Помимо указанной модели можно также отметить атомистические и стохастические модели. В рамках атомистической модели для расчетов концентраций критических зародышей не привлекаются термодинамические представления. Напротив, расчеты проводятся в рамках

статистической механики ансамблей Гиббса. В рамках капиллярной и атомистической моделей впервые был описан процесс роста пленок по механизму Фольмера и Вебера. Стохастические подходы принято делить на дискретные, соответствующие микроскопическому описанию, и континуальные, соответствующие гидродинамическому описанию.

Как правило, начальной стадией образования ультратонких слоев является адсорбция. Под адсорбцией понимается изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, отнесенное к единице площади поверхности этого слоя [8]. С термодинамической точки зрения адсорбция связана с самопроизвольным выравниванием химических потенциалов веществ в объеме системы и поверхностном (межфазном) слое. При физической адсорбции указанный процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии системы, а при хемосорбции – вследствие химического взаимодействия вещества с поверхностью. В последнем случае поверхностная энергия может даже возрастать. Как правило, считают, что физической адсорбции соответствует энергия адсорбции меньшая 40 кДж/моль, а химической – энергия, большая 40 кДж/моль. Однако такое деление весьма условно. Учитывая, что адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента, более обоснованной является классификация этих процессов с точки зрения сил связи, действующих при столкновении атомов и молекул с поверхностью. Физическая адсорбция происходит благодаря силам Ван дер Ваальса. Обменные силы имеют место при слабой хемосорбции на однородных и неоднородных поверхностях. Такая слабая хемосорбция характеризуется тем, что в противоположность случаю сил связи Ван-дер-Ваальса электронная оболочка адсорбированного атома может проникать в электронную оболочку металла. Гетерополярные силы имеют место при сильной хемосорбции. В отличие от обменных сил связи, когда происходит частичное перекрытие электронных оболочек, гетерополярные силы связаны с передачей электрона от адсорбированного атома к металлу и наоборот. Очевидно, что при хемосорбции свойства адсорбированного вещества могут значительно

изменяться [8,9]. Для систематизации сил притяжения удобно использовать классификацию А.В. Киселева [10], которая широко применяется в теории физической адсорбции и молекулярной хроматографии. Эта классификация условно разделяет межмолекулярные взаимодействия, не сопровождающиеся химическими реакциями, на два основных типа: неспецифические и специфические, приводящие, соответственно, к неспецифической и специфической адсорбции. К специфическим взаимодействиям А.В. Киселев отнес взаимодействия с полярными молекулами. Неспецифические взаимодействия существуют во всех случаях адсорбции, но их относительный вклад зависит от электронной структуры взаимодействующих партнеров. Взаимодействию атомов с подложкой посвящена третья глава настоящей работы.

При количественном описании адсорбции в основном используют две величины. Первая из них, называемая абсолютной адсорбцией, определяется количеством или массой адсорбата, приходящимся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента (метод слоя конечной толщины [11]). Вторая характеристика величины адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме массивной фазы, отнесенным к единице площади поверхности или на единицу массы адсорбента. Эту величину называют гиббсовской или избыточной адсорбцией (метод избыточных величин Гиббса рассмотрен, например, в [8,11,12]). Следует отметить, что существует два варианта метода конечной толщины [13,14]. Согласно первому варианту метода, восходящему к работам Э. Гуггенгейма [15], выделяют, с помощью двух математических поверхностей, физический неоднородный слой и рассматривают экстенсивные величины, относящиеся к этому слою. При этом входящие в основные уравнения экстенсивные величины не являются избытками по отношению к однородным объемным фазам. В рамках второго варианта метода вводятся избытки, отвечающие методу поверхностных фаз Гиббса. Толщина слоя при этом не конкретизируется. Фактически она выбирается такой, чтобы область неоднородности целиком находилась внутри этого слоя. Если она берется «с

запасом», то полученное в рамках второго метода фундаментальное уравнение для поверхности отвечает уравнению адсорбции Гиббса. Более того, если устремить толщину слоя к нулю, то мы в точности получим уравнение Гиббса, что невозможно в рамках первого метода, так как фундаментальное уравнение в нем не может быть получено с помощью общего термодинамического подхода.

Важнейшими характеристиками адсорбции являются изотермы адсорбции – зависимости величины адсорбции вещества от относительного давления p/p_0 при данной температуре (p – текущее давление пара, p_0 – давление насыщенных паров при той же температуре) и теплоты адсорбции – наименьшей энергии, которую необходимо сообщить адсорбированной частице, чтобы она покинула поверхность [16,17,18].

Несмотря на огромное количество изотерм адсорбции, приведенное в литературе для самых различных твердых тел, наиболее типичные изотермы, как правило, можно отнести к одному из шести типов по классификации, предложенной С. Брунауером, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (см. рис. 1) [16,17,19]. Тем не менее, существуют и такие изотермы адсорбции, которые невозможно отнести к какому-то определенному типу из указанной классификации. Изотермы типа 1 описывают адсорбцию на пористых телах, изотермы типа 2 соответствуют многослойной адсорбции на непористых или макропористых твердых телах. Точка перегиба B , согласно П. Эммету и С. Брунауеру, отвечает завершению образования первого монослоя. Изотермы типа 3 наблюдаются в системах с относительно слабым взаимодействием адсорбент – адсорбат. Зависимости типа 4 характерны для мезопористых адсорбентов [25] и содержат петлю гистерезиса. Изотермы типа 5 соответствуют слабому взаимодействию адсорбента с адсорбатом и также характеризуются петлей гистерезиса. Изотермы типа 6 описывают ступенчатую полислойную адсорбцию. Зависимости адсорбции отличаются также по поведению степени поглощения адсорбента при высоких (близких к насыщению) давлениях. Считается, что ограниченное поглощение, наблюдаемое в случае 5, соответствует полному заполнению пор в адсорбенте.

Резкий рост величины адсорбции, например, в случае 2, свидетельствует о начале объемной конденсации.

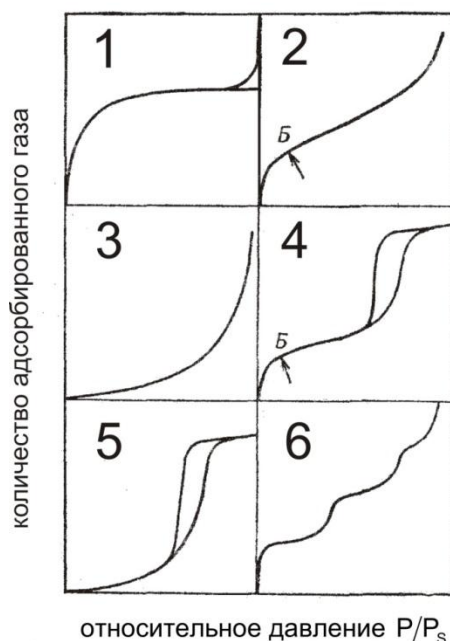


Рис. 1. Пять типов изотерм адсорбции (1-5) по классификации Брунауера, Деминга, Деминга и Теллера и ступенчатая изотерма (6).

Приведем некоторые уравнения адсорбции. Уравнение Генри [20] соответствует случаю мономолекулярной адсорбции на плоской однородной поверхности и имеет вид:

$$\Gamma = K_{n,p} p, \quad (1.1)$$

где $K_{n,p}$ – константа Генри. При выводе этого уравнения пренебрегается размерами частиц и взаимодействием между ними. Видно, что величина адсорбции прямо пропорциональна давлению адсорбата. В рамках кинетической теории газов, было получено более конкретное выражение для адсорбции в области малых давлений [18]

$$\Gamma = \frac{N_A \tau_0 p}{\sqrt{2\pi MRT}} e^{q/RT}, \quad (1.2)$$

где τ_0 – время молекулярного колебания, q – энергия взаимодействия молекулы с поверхностью, т.е. теплота адсорбции, M – молекулярный вес адсорбата, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Учитывая размеры молекул, И. Ленгмюр [21] получил более реалистическую зависимость адсорбции от давления

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m bp}{1 + bp}. \quad (1.3)$$

Здесь Γ_m – предельное количество адсорбата в монослое, b – коэффициент, зависящий только от температуры. При этом принимается, что в каждом месте энергетически однородной поверхности адсорбента может адсорбироваться лишь одна молекула. Причем считается, что между адсорбированными молекулами отсутствует латеральное взаимодействие. Таким образом, уравнение Ленгмюра (1.3) позволяет описывать изотерму мономолекулярной адсорбции до полного заполнения первого слоя адсорбата. Несмотря на ряд обнаруженных противоречащих ему экспериментальных фактов, в целом ленгмюровская картина адсорбции является полезной абстракцией, передающей важные черты явления.

Учет латеральных взаимодействий адатомов привел А.Н. Фрумкина [22] к следующему уравнению

$$p = \frac{\theta}{k_1(1-\theta)} \exp(-2A\theta), \quad (1.4)$$

где $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ – степень заполнения поверхности адсорбатом.

Р. Фаулер и Э. Гюггенгейм [23] также учитывая латеральное взаимодействие адатомов, но с помощью решетчатых методов, также предложили свое уравнение адсорбции

$$p = \frac{\theta}{k_1(1-\theta)} \exp\left(\frac{2\theta}{kT} w\right). \quad (1.5)$$

Здесь k_1 – константа Генри, w – энергия взаимодействия пары соседних молекул, k – постоянная Больцмана.

Вышеупомянутые уравнения адсорбции позволяют описать только лишь мономолекулярную адсорбцию. В области промежуточных значений давлений адсорбция изменяется пропорционально некоторой положительной степени давления:

$$\Gamma = kp^{1/n}, \quad (1.6)$$

где $n > 1$. Это выражение представляет собой уравнение Фрейндлиха, полученное им эмпирически. Теоретическое обоснование такой зависимости стало возможным только при учете того, что места адсорбции характеризуются разными теплотами адсорбции.

Одним из самых простых, но в то же время качественно правильным и получившим широкое применение, уравнением полимолекулярной адсорбции является уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [16,17]

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{C p/p_s}{(1 - p/p_s)[1 + (C - 1)p/p_s]}, \quad (1.7)$$

где $C \approx \exp[(q_1 - q_L)/RT]$ – константа равновесия, $q_1 - q_L$ – чистая теплота адсорбции, q_1 – средняя теплота адсорбции в первом слое, q_L – теплота конденсации. В теории БЭТ считается, что адатомы не участвуют в латеральных взаимодействиях, но взаимодействуют с соседями в ближайших по вертикали слоях. Как и в подходе Ленгмюра, поверхность адсорбента считается однородной. К тому же, полагается, что теплоты адсорбции во всех слоях, кроме первого, прилегающего к поверхности адсорбента, равны.

Очевидно, что ряд положений, лежащих в основе теории БЭТ, не соответствуют реальной картине процесса адсорбции. В связи с этим, уравнение БЭТ долгое время подвергалось (и подвергается по сей день) критике со стороны исследователей. Отказ от некоторых упрощений теории БЭТ позволил получить новые уравнения адсорбции, среди которых можно выделить уравнение Г.Л. Арановича [24]. Тем не менее, неизбежные модельные представления приводят к ограничению в применении полученных уравнений для изотерм адсорбции.

Согласно полимолекулярной теории физической адсорбции М. Поляни поле поверхности адсорбента распространяется на расстояние в несколько атомных слоев и не зависит от температуры и плотности адсорбата. При этом уравнение состояния для любого объема или слоя адсорбата является таким же, как и для объемной фазы того же вещества при такой же температуре и

плотности. Зависимость изобарно-изотермического потенциала ε от величины объёма φ той части адсорбционного пространства, в которой изобарно-изотермический потенциал выше ε ,

$$\varphi = \varphi(\varepsilon) \quad (1.8)$$

была названа характеристической кривой. В широком интервале температур характеристическая кривая не зависит от температуры. При определенных предположениях относительно изобарно-изотермического потенциала возможно по характеристической кривой для одного газа найти характеристическую кривую для другого газа. Это в своё время было отмечено М. М. Дубининым [25,26], показавшим, что потенциальная теория адсорбции дает возможность вычислить изотермы адсорбции различных паров на одном и том же адсорбенте по характеристической кривой, полученной из изотерм адсорбции одного пара, так как соотношение адсорбционных потенциалов различных паров практически не зависит от адсорбционного объема. Таким образом, координаты точек характеристических кривых для разных адсорбтивов в случае одного и того же адсорбента при всех значениях адсорбционного объема находятся в постоянном отношении β , называемом коэффициентом аффинности характеристических кривых. Отсюда следует, что построив характеристическую кривую по экспериментальной изотерме адсорбции одного адсорбтива и зная соответствующий коэффициент аффинности для какого-нибудь другого адсорбтива, можно найти изотерму адсорбции для этого второго адсорбтива. Эта идея легла в основу развитой М.М. Дубининым совместно с его учениками теории объемного заполнения микропор [25,26]. Используя распределение пор по размерам Вейбула, М.М. Дубинин и В.А. Астахов получили следующее уравнение адсорбции [27]:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left[-(A/\beta E_0)^n\right]. \quad (1.9)$$

Здесь β – коэффициент аффинности, E_0 – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара на данном адсорбенте (для бензола $\beta=1$), Γ_0 – предельное значение адсорбции в микропорах, A – дифференциальная мольная работа

адсорбции. Параметр n зависит от вида адсорбента. Например, для цеолитов $n = 3$, а для микропористых углеродных адсорбентов $n = 2$. В последнем случае принято уравнение (1.9) называть уравнением Дубинина-Радускевича [28].

На основе теории объемного заполнения микропор, можно определить основные структурно-энергетические характеристики модели идеализированного микропористого адсорбента. Эта теория широко используется как при расчете адсорбционных равновесий на микропористых адсорбентах, так и при расчете реальных адсорбционных процессов в промышленности.

Несмотря на большое количество подходов и моделей в теории адсорбции, вплоть до настоящего времени нет сколько-нибудь универсального уравнения для изотермы адсорбции. Наиболее ценными представляются некоторые обобщенные уравнения, позволяющие при определенных допущениях получать основные изотермы адсорбции [29] и те работы, в которых предпринимаются попытки систематизации и обобщения уравнений адсорбции [30,31].

Одним из популярных методов изучения поверхностных явлений является метод (или модель) решеточного газа (МРГ) [32]. Решеточные модели являются первыми и наиболее распространенными моделями в теории поверхностных явлений. Самая известная модель И. Лэнгмюра [21] по сути дела является первой формулировкой МРГ, оперирующей понятиями о заполненных и свободных узлах. Эта модель неоднократно использовалась как для описания равновесия адсорбции, так и для расчета скоростей адсорбции и десорбции [33]. Далее естественно последовали ее обобщения на случай неоднородных поверхностей и на случай учета межмолекулярного взаимодействия адсорбированных частиц на однородной поверхности [32,34].

Основной особенностью решеточных моделей является то, что полный объем системы делится на некоторые элементарные объемы, которые образуют периодическую решетку. Статистическая задача пространственного распределения молекул существенно упрощается введением допущения о пространственной регулярности распределения молекул. Это заменяет континуальное описание распределения молекул на дискретное. В адсорбционном

варианте МРГ сложное (но периодическое) адсорбционное поле вблизи поверхности заменяется на дискретную, но также периодическую систему центров. В зависимости от расположения этой упорядоченной совокупности адсорбционных центров, различают одномерную и двумерную решеточные модели: в одномерном случае центры образуют цепочку, в двумерном – располагаются на поверхности (плоскости). Центры могут быть одинаковыми или разными. В первом случае решеточная модель имитирует однородную поверхность, во втором – неоднородную. Потенциалы взаимодействия в решеточных моделях заменяются числами. Поскольку модель строится так, что физический адсорбционный слой в ней вообще не фигурирует, то объем как переменная выпадет из теории, и формально термодинамика решеточных моделей становится эквивалентной термодинамике избыточных величин. Можно считать, что в качестве системы сравнения здесь взяты решетка из незанятых центров и объем газа, равный его объему над адсорбентом. Общие уравнения для термодинамических величин, характеризующих адсорбцию, получаются по форме такими же, как и в случае объемного метода измерения адсорбции [13,14]. Следует подчеркнуть также, что с физической точки зрения решеточные модели не соответствуют определению адсорбции по Гиббсу. Это обусловлено прежде всего тем, что множество адсорбционных центров конечно (или счетно), и, значит, существует предельное количество адсорбированных молекул (предельная адсорбция) в монослое, равное числу адсорбционных центров. Это, очевидно, противоречит реальной картине физической адсорбции, так как количество физически адсорбированного вещества не должно иметь предела. Таким образом, монослойные решеточные модели должны обнаруживать «нефизическое» поведение при стремлении числа частиц к числу адсорбционных центров. Адсорбционный слой в решеточных моделях «несжимаем», что, конечно, противоречит физическим соображениям. Кроме того, в этих моделях отсутствует постепенное уменьшение плотности вещества по мере удаления от поверхности, которое имеет место в реальных системах и обуславливает «нежесткость» адсорбционной фазы. Это, пожалуй, самое основное возражение

против решеточных моделей удалось снять в работах Ю.К. Товбина. Предложенный Ю.К. Товбиным кластерный подход [35] позволил провести статистическое обоснование МРГ жидкого состояния без априорного использования понятия решетки. Было показано, что решеточные модели жидкости имеют строгое статистическое обоснование и непосредственно связаны с функциями молекулярных распределений, которые описываются уравнением Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ). Традиционные решеточные модели являются первым шагом в последовательности разбиения пространства на элементарные объемы, которые в пределе приближаются к континуальному описанию. Для описания структурных характеристик требуются последующие приближения, которые позволяют учесть не только среднюю плотность системы, но и неоднородности локальной плотности. Приближение к континуальному описанию осуществляется путем увеличения числа мест, занятых молекулой в решетке, что эквивалентно более тонкому делению на ячейки для молекулы фиксированного размера. Молекулам окружения недоступны не только узел, занятый центром рассматриваемой молекулы, но и узлы одной или нескольких координационных сфер. Такая процедура обеспечивает сколь угодно близкий подход к континуальному описанию. Доказательство связи МРГ и цепочки ББГКИ позволило рассматривать решеточную модель как способ перечисления конфигураций, и модель приближается к континуальной по мере того, как размер ячейки уменьшается, т. е. растет число мест, занимаемых молекулой.

Одним из мощных детерминистских методов исследования МРГ является метод трансфер-матрицы (МТМ), сформулированный Г. Крамерсом и Г. Ванье [36]. В работе [37] дано определение трансфер-матрицы на языке МРГ. В МТМ сложная задача непосредственного нахождения большой статистической суммы сводится к нахождению максимального по модулю собственного числа трансфер-матрицы. МТМ позволяет вычислять все термодинамические характеристики системы, в том числе вероятности различных конфигураций адсорбированных частиц, которые используются при нахождении концентрационных зависимостей

кинетических величин (коэффициент диффузии, константа скорости десорбции, константа скорости реакции и т.д.).

Другим классом мощных методов изучения адсорбционных явлений являются методы атомистического моделирования – метод молекулярного моделирования (МД) и метод Монте-Карло (МК). 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. Существенным недостатком МД является существование ограничений, связанных с возможностями интегрирования уравнений движения. Эти ограничения сводятся к ограничению размеров изучаемых систем и промежутков времени, в течение которых могут рассматриваться процессы. Использование этих методов обычно требует больших затрат времени, а процесс расчета многих термодинамических характеристик сильно затруднен.

Преимущество МРГ по отношению к методам атомистического моделирования связано с возможностью моделирования молекулярных процессов на существенно больших промежутках времени. Тем не менее, МРГ не относится к методам, с помощью которых возможно описание адсорбционных явлений, основываясь только лишь на потенциалах взаимодействия между частицами вещества. В частности эффективный гамильтониан в МРГ определяется не только параметрами парного взаимодействия, но и теплотой адсорбции для конкретного сорта частицы в конкретном узле решетки [32].

Одним из немногих современных методов, дополняющим методы *ab initio*, методы атомистического моделирования МД и МК, метод решетчатого газа, а также ряд полуфеноменологических методов является классический метод функционала плотности (МФП) [38]. В настоящее время МФП является одним из немногих теоретических подходов, позволяющих по заданному потенциалу взаимодействия найти структурные и термодинамические характеристики мягкой материи.

В настоящее время активно развивается концепция, называемая «многомасштабным моделированием» [39]. Она базируется на сопряжении нескольких методов моделирования в виде иерархической расчетной схемы, включающей в себя квантово-механические, атомистические, мезоскопические и континуальные модели изучаемой системы и ее фрагментов. Многомасштабная схема, в зависимости от преследуемых целей, может включать в себя как все перечисленные уровни моделирования, так и отдельные связки методов, лежащие в основе используемых моделей. В рамках этой концепции при переходе к новому пространственно-временному масштабу более точный уровень используется для параметризации более грубой модели. Классический МФП занимает одно из центральных и важных мест в данной иерархии методов, так как на знании межчастичных потенциалов позволяет рассчитать все термодинамические свойства как однородных, так и неоднородных фаз флюидов.

1.2. Классический метод функционала плотности и его применение к адсорбционным слоям с различной геометрией

МФП является, на наш взгляд, одним из наиболее перспективных методов изучения структурных и, как следствие, физических свойств жидкостей и твердых тел. Данный метод применяется для изучения вещества, как на микроскопическом, так и на мезоскопическом уровнях. Под микроскопическим уровнем мы понимаем описание на уровне электронной структуры, а под мезоскопическим – на уровне атомной подструктуры. Очевидно, в перспективе, для полного описания массивных фаз и малых объектов оба варианта МФП должны быть объединены. МФП на микроскопическом уровне широко используется для «ab initio» вычислений структуры атомов, молекул, кристаллов, поверхностей и их взаимодействий. МФП на микроскопическом уровне имеет много вариантов и приближений. Применительно к молекулам и кластерам этот метод может рассматриваться как один из вариантов квантовохимических

расчетов. Использование более простых моделей (например, модели «желе») и более грубых приближений позволяет изучать распределение электронной плотности в граничных слоях, например в граничных слоях металлов [40]. Суть МФП сводится к ответу на вопрос: существует ли в принципе полное и точное описание основного состояния системы в терминах ее плотности $\rho(\mathbf{r})$. Теория МФП дает на этот вопрос положительный ответ. Некоторые основные варианты МФП будут подробно рассмотрены во второй главе.

Классический МФП позволяет рассчитать структурные и термодинамические свойства флюидов на поверхностях с различной геометрией. Интерес к подобным задачам связан с изучением как фундаментальной картины поведения флюидов различной природы на естественных поверхностях и в порах со сложной геометрией, так и, с практической точки зрения, с хранением водородного топлива и задачей селективной адсорбции.

В последние годы надежды на увеличение адсорбируемости водорода связывают с использованием углеродных одностенных нанотрубок (ОСНТ) [41], углеродных нановолокон и фуллеренов [41,42]. Молекулярное моделирование адсорбции водорода методом Монте-Карло на ОСНТ уложенных пучком с разным межтрубным расстоянием, при 77 и 293 К и давлениях до 20 МПа, показало высокую адсорбционную активность таких структур [43,44]. Результаты моделирования адсорбции водорода на ОСНТ, нановолокнах и щелевидных микропористых углеродных адсорбентах все же не позволяют сделать однозначные выводы об их потенциальной адсорбционной активности. Расчеты, выполненные для простейших щелевидных моделей микропор, образованных графитоподобными гексагональными плоскостями методом Монте-Карло [44,45], также не дают однозначного ответа об эффективности микропористых углеродных адсорбентов при аккумуляции водорода (подробнее см. в п. 1.3).

Вместе с тем, технологии синтеза углеродных микропористых адсорбентов разнообразны и хорошо разработаны, что позволяет существенно менять их пористую структуру и химическое состояние поверхности [46]. Образование микропористой системы пор в углеродном адсорбенте может идти не только по

механизму образования щелевидных пор. Исходные углеродсодержащие материалы, например древесина, природные ископаемые угли, торф, полимерные материалы, карбиды металлов и неорганических материалов и т.д. обычно имеют различный химический состав, молекулярную и кристаллическую структуру. В результате термохимического процесса синтеза из этих материалов может образовываться высокоразвитая углеродная микропористая матрица с большим объемом пор и специфичными центрами адсорбции водорода.

Работы, связанные с применением некоторых ранних теорий [47] (обобщенная теория Ван-дер-Ваальса, модели П. Таразоны, ББГКИ) были одними из первых, с помощью которых в том или ином приближении качественно можно было рассмотреть распределение адсорбата в узких порах. Адсорбционные явления в мезопорах¹ могут быть изучены и с помощью решеточных моделей [48,49], в рамках которых возможно исследование распределения микропор в объеме адсорбента, а также динамики адсорбции. Обзор статистических подходов и подходов, связанных с молекулярной динамикой, изложен в работе [50]. Существует ряд работ, посвященных изучению распределения адсорбата в порах адсорбента методом компьютерного моделирования [51-54]. Развитие МФП позволило с новых позиций подойти к этой задаче [54-62]. В настоящее время МФП и методы компьютерного моделирования взаимно дополняют друг друга [57,60].

Изучение равновесных состояний простых и сложных флюидов на искривленных поверхностях представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В одной из наиболее ранних работ [63], связанных с применением классического МФП к межфазным поверхностям с криволинейной геометрией, в рамках приближения с весовыми множителями, предложенного П. Таразоной, была рассмотрена зависимость поверхностного натяжения простого Леннард-Джонсовского флюида в точке контакта со сферической частицей от ее радиуса кривизны. Потенциал частицы моделировался потенциалом жесткой сферы. Было показано, что при малых радиусах кривизны асимптотические

¹ В соответствии с классификацией М.М. Дубинина [25], к микропорам относятся поры шириной менее 2 нм, к мезопорам – поры шириной 2-50 нм и к макропорам – поры, ширина которых превышает 50 нм.

разложения поверхностного натяжения и плотности в точке контакта в ряд по кривизне частицы несправедливы. В работе Д. Хендерсона и С. Соколовского [64] на основе подхода П. Таразоны были рассмотрены фазовые равновесия простого леннард-джонсовского флюида в сферической полости в зависимости от ее радиуса и интенсивности взаимодействия с адсорбатом. Показано, что при уменьшении радиуса полости капиллярная конденсация наблюдается при меньших плотностях объемной фазы пара, находящейся в равновесии с адсорбатом. Некоторые термодинамические характеристики флюидов на смачиваемых сферических частицах с малой кривизной были рассмотрены Т.В. Быковым и К. Зенгом [65] в рамках так называемой гибридной теории, включающей в себя МФП и элементы термодинамики. Ими были рассчитаны толменовская длина, барьер нуклеации жидкого конденсата, расклинивающее давление и др. Авторы указанной выше работы использовали в качестве потенциала сферической подложки потенциал с некоторыми фиксированными параметрами, позволяющими рассмотреть явление конденсации. В качестве модификации МФП была также взята теория П. Таразоны. В [66] были рассмотрены структура и поверхностное натяжение слоя жидкости на твердой сферической поверхности, потенциал которой моделировался потенциалом жесткой сферы. И. Напар и А. Лааксонен [67] в рамках простейшей модификации МФП с весовыми множителями рассмотрели зависимость расклинивающего давления в конденсате простого флюида от радиуса сферической частицы. Потенциал взаимодействия «частица-флюид» моделировался потенциалом Юкавы. В работе [68] изучена зависимость величины избыточной адсорбции простого однокомпонентного флюида на твердой сферической поверхности от ее радиуса кривизны. Потенциал поверхности был представлен в виде суммы потенциала отталкивания твердой сферы и слабого потенциала притяжения в форме потенциала Юкавы. Была также изучена зависимость поверхностного натяжения и адсорбции от величины энергетического параметра потенциала притяжения. Указанными авторами было показано, что радиусам кривизны порядка нескольких атомных диаметров

соответствует бóльшее значение избыточной адсорбции по сравнению с адсорбцией на плоской поверхности.

1.3. Потенциальные приложения метода функционала плотности в водородной энергетике и других прикладных областях

Экономическая и экологическая ситуации в мире сложились таким образом, что человечество вынуждено искать вместо жидких и твердых топлив альтернативные. Таким топливом могут быть водород, метан и другие углеводородные газы. Однако их внедрение, особенно водорода, в промышленных масштабах, сдерживают проблемы экономической эффективности, решение которых в свою очередь зависит от преодоления трудностей, связанных с хранением и транспортировкой.

Для хранения водорода используются четыре основные технологии [69]: в виде сжатого газа, жидкости, металлгидридов и при помощи адсорбции водорода углеродными наноматериалами. Чтобы увеличить плотность водорода [70], его необходимо либо компримировать до сотен атмосфер, либо охладить ниже температуры кипения (20 К), либо перевести в связанное состояние. Первые два подхода реализуются в физических методах, когда молекулы водорода не взаимодействуют со средой хранения, третий – в химических или физико-химических методах (адсорбция, абсорбция, химическая реакция), когда водород компактно «упакован» в материале хранения.

Рассмотрим детально указанные способы хранения и сравним их эффективность по основным характеристикам [69]: а) объемной плотности водорода $\rho = m_H / W$ (m_H – масса атомов водорода, W – объем, занимаемый водородом), б) массовой плотности водорода $W_t = (m_H / (m_C + m_H)) \cdot 100\%$ (m_H – масса атомов водорода, m_C – масса атомов углерода), в) объемной энергетической плотности $E_w = E / W$ (E – энергия, содержащаяся в атомах водорода), г) массовой энергетической плотности $E_{m_H} = E / m_H$.

Водород является наиболее привлекательным топливом, так как его атомы состоят только из одного протона и электрона. Поэтому он обладает наибольшим отношением числа валентных электронов к числу протонов и нейтронов из всех элементов, что обуславливает его высокую энергетическую массовую плотность. На рис. 2 приведены показатели энергетической массовой плотности водорода и других видов топлива.

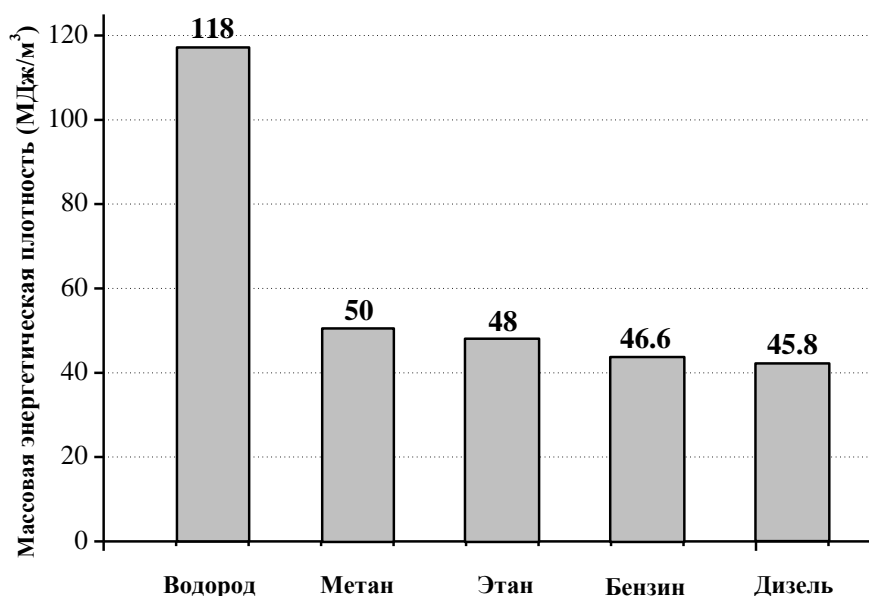


Рис. 2. Массовая энергетическая плотность различных видов топлива

Видно, что значение энергетической массовой плотности водорода превосходит показатели других видов топлива почти в два с половиной раза. Плотность водорода при давлении 0,1 МПа и температуре 273 К равна 0,089 кг/м³, что обуславливает создание систем хранения, в которых водород имеет более высокую плотность. На рис. 3 представлена диаграмма, показывающая объемную энергетическую плотность для водорода в различных формах хранения, и для других видов топлива. Здесь, в отличие от данных, представленных на рис. 2, показатели водорода резко отстают от традиционных видов топлива. Наилучшую объемную энергетическую плотность среди форм хранения водорода показали металлогидриды (10,78 ГДж/м³), затем жидкий водород (9 ГДж/м³), газообразный водород при 70 МПа (4,7 ГДж/м³) и водород в наноструктурах (3,5 ГДж/м³).

Сравнивая четыре приведенных способа хранения по объемной плотности водорода внутри систем хранения (рис. 4), видим, что металлогидриды занимают лидирующую позицию ($150,8 \text{ кг/м}^3$), даже превосходя жидкий водород ($70,8 \text{ кг/м}^3$), далее следует газообразный водород под давлением 70 МПа (36 кг/м^3) и водород в наноструктурах (30 кг/м^3).

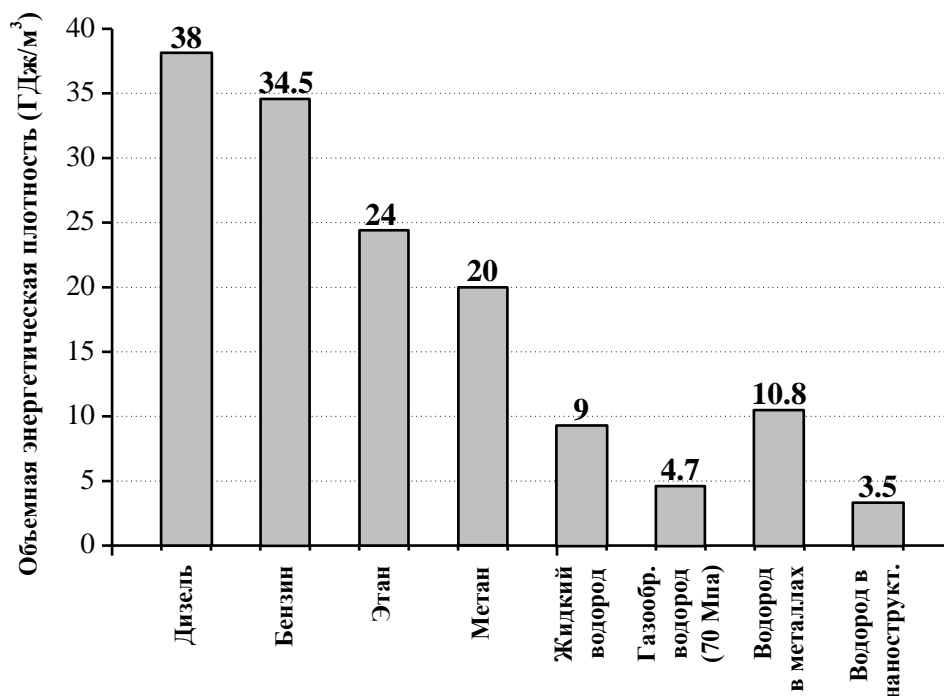


Рис. 3. Объемная энергетическая плотность (ГДж/м³) традиционных видов топлива и водорода при различных способах хранения

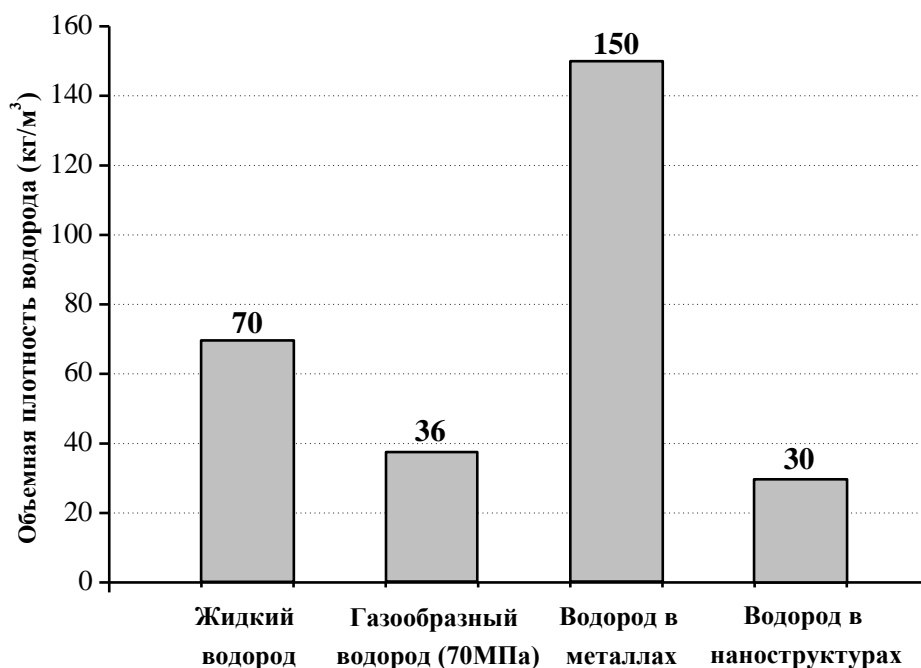


Рис. 4. Зависимость объемной плотности водорода от типа хранения.

На рис. 5 приведены показатели массовой плотности водорода (в процентах) в зависимости от существующих способов хранения. Хранение водорода в сжатом состоянии при давлении 70 МПа является наилучшим с точки зрения гравиметрических показателей (10 масс. %). Далее следует хранение водорода в металлах (4,5 масс. %) при температуре 298 К и давлении 0,1 МПа, затем в сжиженном состоянии (1,6 масс. %) при температуре 298 К и давлении 0,1 МПа и в наноструктурах (0,01 масс. %) при тех же термодинамических параметрах.

Как видно, ни один из способов хранения не является достаточно эффективным одновременно с позиций энергетической плотности, объемной плотности и массовой плотности.

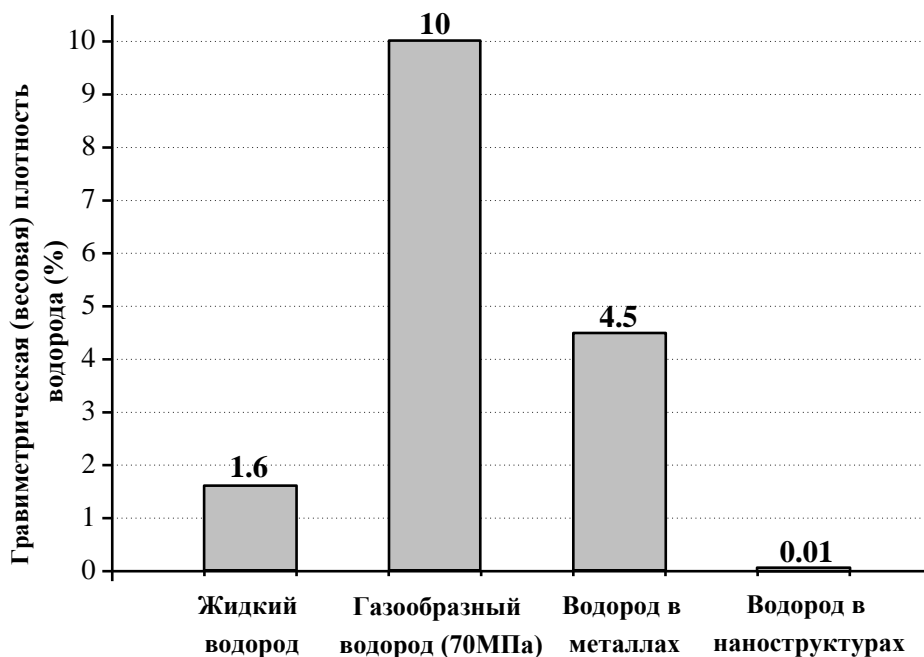


Рис. 5. Зависимость объемной плотности водорода от типа хранения.

Рассмотрим различные способы хранения водорода более подробно. Наиболее распространенной формой хранения водорода является его хранение в виде сжатого газа в баллонах высокого давления. В настоящее время используют баллоны, выдерживающие давление до 80 МПа, в которых плотность водорода достигает 37 кг/м^3 , что примерно в два раза меньше плотности жидкого водорода. Проблема прочности баллонов очень актуальна, так как их разгерметизация

освобождает огромную энергию сжатого газа, которая может привести к значительным разрушениям.

Жидкий водород хранится в криогенных системах при температуре 21,2 К и атмосферном давлении. Вследствие низкой критической температуры водорода (33 К) жидкий водород может храниться только в открытых системах, так как водород не имеет жидкой фазы при температурах выше критической. Давление в закрытых системах при нормальной температуре достигает величины в 100 МПа. С жидким водородом связаны две значительные проблемы [69,70]: для его сжижения требуются большие энергетические затраты, составляющие до 40% от общего энергетического содержания водорода, и при его хранении происходит вскипание, вследствие чего он должен стравливаться. Это приводит к потерям водорода как топлива на 1,5-2% в день, что не безопасно в замкнутых помещениях. Величина стравливаемого водорода из-за притока тепла пропорциональна отношению площади системы хранения к ее объему. Очевидно, что наилучшее отношение будет у сферических систем. Однако такие системы в изготовлении более трудны, чем цилиндрические. Еще одна проблема длительного хранения жидкого водорода связана с необходимостью проведения его орто-пара-конверсии [70], поскольку спонтанное превращение орто-модификации, доля которой в равновесном газообразном водороде при комнатной температуре составляет 25%, в пара-водород, стабильный при криогенных температурах 20 К, сопровождается тепловыделением (1407 Дж/моль), превышающем теплоту испарения жидкого водорода 921 Дж/моль.

Существует также другая разновидность водорода – кашеобразный водород [69]. Это смесь жидкого и твердого водорода, она рассматривается как форма хранения водорода на воздушных судах, но также может быть использована и в автомобильном транспорте. Два преимущества очевидны: более высокая плотность (примерно на 15% выше, чем у жидкого водорода), так как присутствуют твердые составляющие, и меньшая склонность к испарению. В настоящее время кашеобразный водород используется в космических программах в качестве топлива.

Водород можно также хранить в химически связанном состоянии в виде гидридов и металлогидридных систем [69,70]. Многие металлы и сплавы обладают способностью абсорбировать и десорбировать водород. Водород проникает в металлы в виде молекул или в качестве атомов. Он хранится в пространстве между атомами металла в атомарном состоянии. При проникновении водорода внутрь металла атомная решетка металла расширяется, и в металле могут возникнуть внутренние дефекты решетки и напряжения. Находясь внутри атомной решетки металла, ядро атома водорода притягивает электроны металла. В результате образуется связь металл – атом водорода, которая приводит к увеличению плотности водорода при нормальном давлении. Гидриды формируются из многих металлов: палладия ($\text{PdH}_{0,6}$), редкоземельных металлов (REH_2 и REH_3) и магния (MgH_2). Однако больше всего для хранения водорода подходит сплав LaNi_5 , который обладает быстрой и полностью обратимой сорбцией с малым гистерезисом.

Недостатками металлогидридных систем являются: резкое падение массового содержания водорода после прохождения нескольких десятков циклов зарядки — разрядки и медленное формирование гидроида с большим выделением тепла, которое необходимо отводить. В настоящее время всесторонне протестированы только системы Mg_2FeH_6 , Mg_2NiH_4 , LaNi_5H_6 и $\text{PdH}_{0,6}$, не отличающиеся большими показателями содержания водорода.

Еще одним привлекательным способом хранения водорода является использование металлоорганических каркасов (metal-organic frameworks, MOFs) [70-72]. Это новый класс микропористых полимерных материалов, структурообразующими элементами которых являются моноядерные или полиядерные координационные центры – ионы металлов, связанные органическими фрагментами. При давлении водорода 2 МПа они адсорбируют до 1% (масс.) водорода при комнатной температуре и до 4,5% (масс.) при 70 К [70]. В настоящее время для MOFs отмечают более низкую адсорбционную емкость по водороду, чем для современных нанокуглеродных материалов [72]. Тем не менее, MOFs имеют ряд преимуществ [72]. Например, каналы в них абсолютно

упорядочены, что обеспечивает более эффективный доступ водорода к их внутреннему пространству, поверхность внутри каналов MOFs может быть легко модифицирована для изменения их кривизны, что позволяет оптимизировать сорбционные свойства. Однако с экономической точки зрения более перспективными на сегодняшний день являются углеродные наноматериалы [73].

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу водородной энергетики, является организация технически и экономически эффективного хранения и транспортировки водорода. Хотя водород – энергоемкий и экологически чистый энергоноситель, его использование представляет значительные неудобства, связанные с чрезвычайно низкой плотностью (около $0,09 \text{ кг/м}^3$). Для обеспечения 100-километрового пробега автомобиля на топливных элементах необходимо иметь на борту $\sim 11 \text{ м}^3$ водорода.

Известны целевые показатели, заявленные Департаментом энергетики США (The U.S. Department of Energy – DOE) для систем хранения водорода: достичь к 2010 г. емкости по водороду не менее 6,0% (масс.) при плотности хранения $45 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$ (по другим источникам, 6,5% (масс.) и $62 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$ [71-73]). К 2015 г. предполагается достичь емкости 9,0% (масс.) и плотности 81 кг/м^3 , что отвечает реальным требованиям автомобильной промышленности. Поэтому исследования различных аспектов адсорбции водорода привлекают внимание многих ученых, в том числе и с целью создания безопасного аккумулятора для хранения водорода. Улучшение безопасности и повышение уровня массового содержания водорода в адсорбентах являются главными целями для широкого внедрения водорода в качестве нового топлива. В этом плане перспективными адсорбентами являются наноструктуры, построенные из наночастиц различной формы [74]. Проведем краткий обзор результатов, полученных в этой области. Одним из самых изученных объектов нанометрового диапазона является нанотрубка [75,76]. С. Ли и другие [77], моделируя взаимодействия системы различных нанотрубок при температуре 77 К и давлении 15 МПа, получили массовую плотность водорода — W_t , равную 6,88 %. Результат авторов работы [78] для системы нанотрубок при

температуре 80 К и давлении 10 МПа составляет $W_i \sim 8,25 \%$. К. Ванг и К. Джонсон [79] для системы нанотрубок, находящихся при температуре 77 К и давлении 5 МПа в результате моделирования получили $W_i = 5\%$. Эти же исследователи [80] выполнили моделирование пространственного расположения нанотрубок с целью получения наилучшей структуры для повышения количества хранимого водорода. В результате было выяснено, что расстояние между нанотрубками в большой степени влияет на количество адсорбированного водорода, которое достигает максимального значения, когда влияние соседних нанотрубок мало, и адсорбцию водорода можно рассматривать как адсорбцию, приходящуюся на одну изолированную нанотрубку. После оптимизации пространственной структуры системы нанотрубок при давлении 5 МПа и температуре 77 К – W_i составило 10%. Эти данные соответствуют результатам работы [79], где те же авторы, при таких же термодинамических параметрах для одиночной нанотрубки, получили значение $W_i = 10,5\%$. Авторы работы [81] опытным путем получили $W_i = 5,5 \%$. В [82] Симонян и др. осуществили моделирование адсорбции водорода на заряженных одностенных нанотрубках. Это дало увеличение показателя адсорбции W_i всего на несколько десятых долей процента даже при использовании улучшенной конфигурации расположения нанотрубок. Следует учитывать, что на внутреннюю поверхность нанотрубок адсорбировалось только $W_i = 1,6\%$ при давлении 5 МПа и температуре 77 К, а при давлении 5 МПа и температуре 293 К результат составил всего $W_i = 0,2\%$. Этот результат согласуется с опытными данными А. Энсона и др. [69], в которых $W_i = 0,1\%$, и результатами моделирования в работе [83], где авторы получили результат адсорбции менее одного массового процента. Исследования по адсорбции водорода в неорганических нанотрубках, проведенные Ю. Ченом и др. [84], прорывных результатов не принесли. Массовое и объемное содержание водорода почти равно приведенным ранее показателям адсорбции в углеродных нанотрубках. Результаты численного эксперимента из работы [85] на неорганических нанотрубках сравнимы с адсорбцией водорода в углеродных

нанотрубках. Углеродные нанотрубки, покрытые одноатомным слоем никеля, как это показали Д. Ли и др. [86], способны хранить при нормальных условиях ($T = 300 \text{ K}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$) до $W_t = 10\%$ водорода. При этом десорбция водорода происходит при температуре 328 K , которая является идеальной для использования в топливных элементах.

Также некоторыми исследователями были предприняты попытки вычислить предельную физическую адсорбцию водорода. Например, А.А. Богданов [87] выполнил расчеты адсорбции при сверхкритических температурах и показал, что адсорбция водорода уменьшается в 10 раз при росте температуры от критической до комнатной. На основе опубликованных экспериментальных изотерм адсорбции в сверхкритической области получен критерий, позволяющий определить предельную адсорбцию водорода при разных температурах, согласно которому двухсторонняя адсорбция водорода на графитовый лист при 77 K составляет $W_t = 5\%$, а при 293 K всего $W_t = 1\%$ при рассмотрении диапазона давлений от 1 МПа до 10 МПа . В работе А. Диллона и др. сообщается о заполнении водородом однослойных нанотрубок диаметром около $1,2 \text{ нм}$, синтезированных электродуговым методом с использованием Co в качестве катализатора [88]. Образец заполнялся водородом в течение 10 мин при комнатной температуре и давлении водорода $0,5 \text{ атм}$. Количество поглощенного водорода W_t составило $0,01\%$, однако, поскольку образец содержал небольшое количество однослойных углеродных нанотрубок ($0,1\text{-}0,2\%$), количество поглощенного нанотрубками водорода, оцененное в результате пересчета с учетом этого содержания, W_t оценивается в $5\text{-}10\%$. С целью повышения сорбционной способности однослойных нанотрубок по отношению к водороду разработан метод их открытия, при этом приводится значение $W_t = 10\%$ с учетом реального содержания нанотрубок в образце ($0,05 \%$) [88]. Еще более высокие показатели сорбционной способности нанотрубок по отношению к молекулярному водороду наблюдались в экспериментах, в которых использовались многослойные нанотрубки, допированные Li и K [88]. Максимальное содержание водорода ($W_t = 14,5\%$)

наблюдается при $T = 673$ К для образца, допированного Li, в условиях роста температуры. В результате выдерживания этого образца в течение 2 ч. при $T=653$ К и атмосферном давлении водорода содержание водорода возрастало до 20%. Аналогичные результаты получены при заполнении водородом графита, допированного Li и K. Однако уровень заполнения допированного графита составляет 35-70% от значения W_i , которое достигается в случае использования нанотрубок. Показано, что допированные образцы выдерживают до 20 циклов «сорбция-десорбция» с потерей сорбционной емкости не более 10 %. Довольно высокий уровень сорбционной способности наблюдался также в работах [88,89], авторы которых использовали в качестве образца массив пространственно ориентированных многослойных нанотрубок диаметром 50-100 нм с поверхностной плотностью $10^8 - 10^9$ мм⁻². Выдержка образцов в течение 2 ч. при давлении молекулярного водорода 10 атм. приводит к увеличению массы образцов на 5-7%. После удаления частиц катализатора с открытых вершин нанотрубок масса обработанных таким способом образцов нанотрубок возрастает в результате поглощения водорода при комнатной температуре и давлении 10 атм. на величину от 8,8 до 13,8%.

В.В. Фенелонов и др. [90] проводят обзор различных углеродных наноструктур как накопителей водорода. В частности утверждается, что происхождение различных количественных данных по массовой плотности водорода является следствием трудности получения чистых нанотрубок. В [73] Г. Димитракакис и др. рассматривают новый вид пространственной углеродной наноструктуры (рис. 6). Проведя исследование адсорбции водорода методом *ab initio* и методом Монте-Карло, авторы выяснили, что величина адсорбции водорода на данной структуре, допированной катионами лития, достигает 41 грамма водорода на 1 дм³.

Рекордный уровень заполнения графитовой структуры молекулярным водородом наблюдался в работе [91,92], где в качестве сорбента использовались углеродные нановолокна со структурой типа «рыбная кость» (herringbone). Заполнение материала массой около 0,2 г водородом проводилось в течение 24 ч

при комнатной температуре и давлении водорода до 112 атм. Эксперимент показал, что данная структура способна поглощать свыше 60% водорода, причем около $2/3$ поглощенного водорода может быть легко извлечено обратимым образом. К сожалению, приведенные экспериментальные результаты не нашли своего подтверждения в последующих работах.

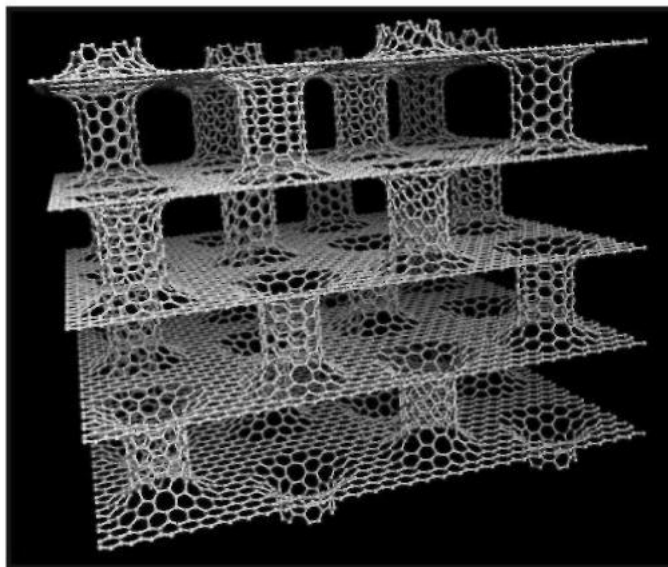


Рис. 6. Новая углеродная наноструктура, предложенная в работе [73].

Относительно микропористых углеродистых адсорбентов следует выделить следующие работы. Г. Биркетт и Д. Ду в [93] рассматривают метод моделирования, который позволяет получить распределение пор по размерам и посчитать количество адсорбированного вещества на углеродных наноматериалах. В работе [94] авторы определяют оптимальные условия для адсорбции и хранения газов (водорода и метана) в пористых углеродных адсорбентах. Они приходят к выводу, что адсорбция водорода на углероде в любой форме (активный углерод или нанотрубки) слишком слаба для того, чтобы хранить водород при нормальной температуре. Оптимальная температура 115 К, полученная ими для водорода, далека от желательной окружающей температуры в 300 К. Для метана оптимальная температура составляет приблизительно 254 К, что делает его более перспективным как альтернативное топливо. В работе [95] была изучена адсорбция водорода на углеродных наноструктурах различной природы, морфологии и текстуры при двух разных условиях: при низкой

температуре (77 К) и атмосферном давлении и при комнатной температуре (298 К) и высоком давлении (90 бар). Результаты исследований показали, что температура имеет большее значение для адсорбции водорода, нежели давление. Согласно гравиметрическим измерениям, емкость адсорбированного водорода на чистых углеродных структурах зависит от их текстуры, а не от морфологии. А.А. Фомкиным и В.А. Синициным [96] были проанализированы структурно-энергичные особенности адсорбции на образцовых углеродистых адсорбентах с различными разрезами микропор. Авторы оценили адсорбцию при температурах в 77, 200, 300, и 400 К и давлении до 20 МПа. Было показано, что при 300 К такие адсорбенты могут обеспечить гравиметрическую плотность водорода 7,9 %. Проанализированы возможные пути дальнейшего увеличения адсорбирующей способности адсорбентов из-за увеличения объема микропор. В [97] Ф. Крэнел и П. Гордон рассматривают влияние геометрии пор адсорбента на величину адсорбции метана. Авторы приходят к выводу, что углеродные адсорбенты с оптимальным размером пор больше подходят для адсорбции метана, чем цеолиты. В работе [98] автором был проанализирован метод конечной толщины стенок микропор. Также было проведено сравнение данного метода с классическим методом стенок бесконечной толщины. В оригинальной работе [99] М. Сегал и др. предлагают использование углеродистых микропористых материалов в газовых датчиках.

Надо отметить, что нанотрубки являются производными фуллеренов, адсорбционные свойства которых изучены слабо. Поэтому исследование свойств фуллеренов по адсорбции водорода является особенно актуальным. Наряду с обычными фуллеренами существуют дефектные фуллерены, оболочки которых раскрыты и их внутреннее пространство пригодно для адсорбции молекул водорода. Такие структуры способны составить конкуренцию нанотрубкам вследствие существования двусторонней адсорбции. При этом следует учитывать, что в дефектных фуллеренах усиление адсорбционного потенциала гораздо выше, чем у нанотрубок. Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что изучение адсорбционных свойств дефектных фуллеренов является актуальной задачей.

В работе [100] представлены результаты исследования адсорбционных свойств фуллеренов. Было выяснено, что механизм адсорбции органических веществ на фуллеренах намного более продуктивен, чем на активных углях и саже. Сделан вывод, что три обстоятельства могут быть причиной более высокой эффективности фуллеренов как адсорбентов. Во-первых, в пересчете на площадь взаимодействия адсорбционный потенциал активных углей может быть меньше потенциала фуллеренов. Во-вторых, проблемы ориентации молекул адсорбтивов по отношению к молекулам фуллеренов не существует. В-третьих, в молекулах фуллеренов дефекты структуры отсутствуют. Все эти факторы могут, вероятно, влиять также на уровень полимолекулярности адсорбции. А.В. Вахрушев и др. [69] с помощью метода молекулярной динамики детально рассмотрели адсорбирование водорода и углеводородов фуллеренами, нанотрубками и различными нанокапсулами. В частности, авторами предложена модельная нанокапсула, состоящая из трех нанотрубок различного диаметра, соединенных вместе. Внутри нанокапсулы находится имеющий единичный положительный заряд эндоэдральный комплекс $K@C_{60}$, используемый в качестве запирающей частицы. Расчеты авторов показывают, что такая нанокапсула способна хранить 17,5 % метана при внутреннем давлении порядка 10 МПа и температуре 300 К.

Создание новых материалов – адсорбентов, способных хранить углеводороды при нормальных условиях, является важной и актуальной задачей [69,70,72]. Исследования проводятся как опытным путем, так и в области моделирования с целью изучения наилучшей конфигурации наноэлементов для эффективной адсорбции, а также материала адсорбента. Следует отметить, что теоретические аспекты хранения как водорода, так и углеводородов в наноструктурах, физические механизмы процессов аккумуляции и выделения данных веществ, а также динамика открытия и закрытия наноструктур практически не исследованы.

Из приведенного обзора с очевидностью следует, что в настоящее время нельзя уверенно утверждать, что найдены пределы адсорбционной способности углеродных наноструктур. Вопрос об использовании углеродных наноструктур

для хранения водорода, метана и других газов остается открытым и нуждается в дальнейшем изучении как теоретически, так и экспериментально.

1.4. Заключение

Из представленного обзора видно, что адсорбция на искривленных поверхностях и пористых материалах – достаточно актуальная проблема, которой занимаются многие исследователи. Раздел «Возможные приложения метода функционала плотности в водородной энергетике и других прикладных областях» дает ясный ответ об одной из причин такого этого интереса. Такие материалы, как: углеродные нанотрубки, фуллерены, пористые адсорбенты – являются весьма перспективными в плане накопления водорода. По сути сферическая и цилиндрическая геометрии – самые простые и в то же время самые основополагающие типы геометрий подложек. Пористый адсорбент можно представить, как комбинацию определенным образом распределенных цилиндрических и сферических (менисковых) элементов.

В своей кандидатской диссертации В.В. Зубков [101] применил метод МФП, предложенный П. Таразоной для расчета профилей плотности и адсорбции на плоской поверхности и в щелевидной поре графитового адсорбента. Американские ученые китайского происхождения Янг Ксин Ю и Джангжон Ву предложили модифицированный вариант метода Розенфельда, который имел лучшее соответствие с результатами эксперимента.

Учитывая практическую значимость исследований адсорбции на криволинейных поверхностях и сравнительно малое число работ, связанных с применением к таким системам МФП, в данной работе были поставлены следующие основные задачи исследования:

1. Расчет одночастичных потенциалов для подложек различной геометрии: плоских и искривленных (сферических и цилиндрических);
2. Апробация модифицированного метода Розенфельда, предложенного Янг Ксин Ю и Джанджон Ву;

3. Расчет распределений локальной плотности и изотерм и теплот адсорбции молекулярных газов и паров (водород, метан, азот и др.) на плоской поверхности;
4. Расчет распределений локальной плотности, изотерм и теплот адсорбции молекулярных газов и паров (водород, метан, азот и др.) в щелевидной плоскопараллельной поре;
5. Расчет распределений локальной плотности, изотерм и теплот адсорбции для случая адсорбента со сферической геометрией, в том числе для адсорбции на молекулах фуллеренов.

Глава 2. Классический метод функционала плотности и его применение к исследованию адсорбции в системах с плоской геометрией

2.1. Теоретические основы метода и его различные приближения

Одним из наиболее успешных подходов, позволяющих описать различные физико-химические явления, свойственные мягкой материи является метод функционала плотности. Суть МФП (в англоязычной аббревиатуре DFT – Density Functional Theory) сводится к положению, что возможно полное и точное описание основного состояния системы (или равновесного состояния) в терминах ее локальной плотности $\rho(\mathbf{r})$, отвечающей числу молекул в расчете на единицу объема (\mathbf{r} – радиус-вектор рассматриваемой точки). Терминология МФП первоначально возникла в квантовой механике при описании электронной подсистемы. Еще в 20-х годах прошлого века Л. Томас и, независимо от него, Э. Ферми отмечали, что энергия электронов в атоме может быть вычислена на основе знаний о их плотности, а знание волновой функции не является необходимым. В дальнейшем теоретическое обоснование этой идеи строилось на двух теоремах: Хоэнберга-Кона [102] и Кона-Шэма [103].

Теорема 1: При фиксированном значении внешнего потенциала $u_{ext}(\mathbf{r})$ внутренняя свободная энергия является уникальным функционалом плотности.

Теорема 2: При равновесном распределении плотности большой потенциал как функционал плотности принимает минимальное значение.

Из теоремы 1 следует, что энергия основного состояния $E_u(\rho)$, соответствующая данному потенциалу внешних сил $u_{ext}(\mathbf{r})$, может быть записана как функционал от плотности

$$E_u[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})u_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (2.1)$$

Здесь $F[\rho]$ – универсальный функционал, который определяется внутренними свойствами системы: кинетической энергией и энергией взаимодействия

электронов, а интеграл $\int \rho(\mathbf{r})u_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ описывает взаимодействие электронов с внешним полем $u_{ext}(\mathbf{r})$. При этом полагается, что система находится при нулевой температуре. Н. Мермин [104,105] обобщил МФП для случая ненулевых температур. На мезоскопическом уровне (при рассмотрении атомной подсистемы) МФП строится аналогичным образом:

$$\Omega_u[\rho(\mathbf{r})]=F[\rho(\mathbf{r})]+\int \rho(\mathbf{r})[u(\mathbf{r})-\mu]d^3\mathbf{r} \quad (2.2)$$

Здесь $\Omega_u[\rho(\mathbf{r})]$ – большой потенциал, $F[\rho(\mathbf{r})]$ – энергия Гельмгольца как функционал от плотности, μ – химический потенциал. Согласно теореме 2 суть вариационного принципа сводится к тому, что в термодинамическом равновесии профиль плотности определяется из условия минимума большого потенциала:

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}=\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}-\mu=0. \quad (2.3)$$

Основная задача в рамках МФП – построить адекватное выражение для функционала $F[\rho(\mathbf{r})]$ и решить интегральное уравнение (2.3).

Базовые модификации МФП первоначально создавались для описания структуры системы твердых сфер, которая характеризуется лишь отталкивательным потенциалом. Для описания реалистических термодинамических систем необходимо принять в рассмотрение потенциал притяжения. Для этого используют термодинамическую теорию возмущений [106].

Связь классического вариационного принципа с методом функционала плотности на электронном уровне была продемонстрирована С. Эбнером, В. Саамом и Д. Страудом, которые применили МФП для квантовой жидкости (^4He) к описанию поверхностного натяжения границы раздела «жидкость-пар» и процесса смачивания лоннард-джонсовским флюидом [107]. С тех пор вариационный принцип стал широко применяться в термодинамике неоднородных систем [108]. В свое время МФП был использован для изучения гомогенной нуклеации в пересыщенном паре в работах Д. Окстоби и Р. Эванса [109], К. Зенга и Д. Окстоби [110]. Наряду с задачами гомогенной нуклеации

МФП также применялся для решения задачи о формировании пузырьков в метастабильной жидкости. В работе Т.В. Быкова и А.К. Щекина МФП был применен к проблеме нахождения распределения плотности в малой капле и ее поверхностного натяжения [111]. Т.В. Быков и К. Зенг применили МФП к проблеме гетерогенной нуклеации на микроскопических смачиваемых частицах [65,112].

Основы МФП применительно к неоднородным равновесным молекулярным системам изложены в обзоре Р. Эванса [113]. Ранние варианты МФП основывались на методе ван-дер-ваальсовского квадратичного градиентного разложения, в котором плотность массивной фазы использовалась как опорное значение, а неоднородность вводилась через градиентное разложение плотности. Как и первоначальные работы Ван-дер-Вальса [114], эти методы наиболее точно описывают слабо неоднородные системы такие, как жидкая и паровая фазы, находящиеся в равновесии и имеющие общую границу раздела. Последующие применения МФП для гетерогенных систем основывались на термодинамической теории возмущений, в которой для короткодействующего отталкивания использовалось либо локальное приближение [115], либо аппроксимация с весовыми множителями (АВМ) [116-118], а для далекодействующих сил притяжения – приближение среднего поля (ПСП) [119]. Как и в случае массивных фаз, короткодействующее отталкивание часто описывалось с помощью системы твердых сфер. Я. Ван-дер-Ваальс первым применил вариационный принцип для описания неоднородного распределения плотности вблизи границы раздела фаз.

В настоящее время существует целый ряд разновидностей МФП, которые применяются не только для изучения простых однокомпонентных систем, но и для рассмотрения многокомпонентных систем и полимеров [120,121]. МФП является мощным средством для описания сложных флюидов, предсказания свойств газов и паров [38]. Последние достижения в области МФП связаны с описанием адсорбции газов и паров твердыми адсорбентами [122,123], связанной с этим характеристикой пористых адсорбентов, описанием переходов смачивания как простыми флюидами, так и полимерами. Отдельное направление применения

МФП отвечает решению задач сольватации и плавления. Ряд областей применения МФП рассмотрен в работе [124-126].

Существуют две основные модификации МФП в приближении весовых множителей, предложенные П. Таразоной [116,127] и Розенфельдом [117,118]. Данные подходы идейно очень близки, но работа Розенфельда имеет ряд преимуществ по сравнению с подходом Таразоны. Поэтому в дальнейшем пойдет речь именно о методе Розенфельда. В рамках данного метода 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,

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{id}[\rho(\mathbf{r})] + F_{ex}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

Постулируется [70,71], что

$$F_{ex}[\rho(\mathbf{r})] = \theta \int d^3\mathbf{r} \Phi_{HS}[\{n_j(\mathbf{r})\}], \quad (2.5)$$

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

$$n_j(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \omega^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (2.6)$$

отвечающих усреднению плотности по объему с весовыми функциями $\omega^{(j)}$ [117]. 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 ($\omega^{(V_2)}(s)$):

$$\begin{aligned} \omega^{(3)}(s) &= H\left(\frac{d}{2} - s\right), \quad \omega^{(2)}(s) = \delta\left(\frac{d}{2} - s\right), \quad \omega^{(V_2)}(s) = \frac{s}{d} \delta\left(\frac{d}{2} - s\right), \\ \omega^{(0)}(s) &= \frac{\omega^{(2)}(s)}{\pi d^2}, \quad \omega^{(1)}(s) = \frac{\omega^{(2)}(s)}{2\pi d}, \quad \omega^{(V_1)}(s) = \frac{\omega^{(V_2)}(s)}{2\pi d}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Здесь $s = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – расстояние между центрами сфер диаметра d (зависимость величины d от температуры приведена в [110]), $H(s)$ – 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 сверткам весовых функций [117].

В качестве Φ_{HS} в настоящей работе выбрано выражение, следующее из модифицированной теории Розенфельда [128,129], обеспечивающее более точное описание системы жестких сфер:

$$\begin{aligned} \Phi_{HS} = & -n_0 \ln(1-n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_{V1} \mathbf{n}_{V2}}{1-n_3} + \\ & + \frac{1}{36\pi} \left[n_3 \ln(1-n_3) + \frac{n_3^2}{(1-n_3)^2} \right] \frac{n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_{V2} \mathbf{n}_{V2}}{n_3^3}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

где n_0, n_1, n_2, n_3 – скалярные взвешенные плотности (2.6), вычисленные с использованием скалярных весовых функций, а $\mathbf{n}_{V1}, \mathbf{n}_{V2}$ – векторные взвешенные плотности, вычисленные на основе векторных весовых функций [117,118,128,129].

Притяжение между атомами реального вещества описывается дополнительным слагаемым

$$F_{attr}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \iint u_{attr}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}'. \quad (2.9)$$

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

$$\rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.10)$$

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 [119] принимается $g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$. В качестве парного потенциала дисперсионного взаимодействия $u_{attr}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ в данной работе будет использован модифицированный потенциал Леннард-Джонса в виде, предложенном Д. Виксом, Д. Чендлером и Г. Андерсоном [130]:

$$u_{attr}^{(WCA)} = \begin{cases} -\varepsilon, & \text{при } r < r_{\min} \\ 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, & \text{при } r > r_{\min} \end{cases}, \quad (2.11)$$

где ε – энергетический параметр, а σ – характерный масштаб длины, $r_{\min} = 2^{1/6} \sigma$.

Таким образом, в рамках ПСП свободная энергия, связанная с дисперсионными силами притяжения, имеет вид:

$$F_{attr}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint u_{attr}^{(WCA)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

Согласно термодинамической теории возмущений Вика, Чендлера и Андерсона диаметр жесткой сферы d (называемый диаметром Баркера и Хендерсона, диаметром мягкой сферы) должен зависеть как от температуры, так и от плотности. Однако зависимостью диаметра Баркера и Хендерсона от плотности как правило можно пренебречь. Среди множества аппроксимирующих выражений для диаметра Баркера и Хендерсона наиболее удачным считается выражение, предложенное Р. Коттерманом и др. [131]:

$$d(\theta) = \frac{1 + 0.2977\theta/\varepsilon}{1 + 0.33163\theta/\varepsilon + 1.0477 \times 10^{-3} (\theta/\varepsilon)^2} \sigma$$

2.2. Исследование локальной плотности и адсорбции на плоских адсорбентах

Одной из простейших, но базовых модельных систем, является адсорбционный слой леннард-джонсовского флюида на плоской поверхности твердого тела. Обозначим через z ось, перпендикулярную поверхности, а начало координат совместим с граничной поверхностью твердого тела, отвечающей середине наружного монослоя атомов, т.е. плоскости, проходящей через центры колебаний атомов этого слоя. Результаты численных расчетов распределений приведенной локальной плотности $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ как функции приведенной координаты $z^* = z/d$ представлены на рис. 7-12, а изотермы адсорбции – на рис. 13-16. Здесь d – диаметр мягкой сферы, приблизительно равный параметру σ_f

(см. п. 2.1), где индекс f указывает, что данная величина соответствует адсорбату. Приведенная поверхностная плотность n_s определяется как $\rho_s \sigma_s^2$, где индекс s указывает на то, что данные величины соответствуют адсорбенту. Профили плотности, показанные на рис. 7-10, а также изотермы адсорбции, представленные на рис. 13, рассчитывались с использованием потенциала, применяемого ранее для молекулярно-динамических расчетов [132], а затем и в нашей работе [133]. Остальные результаты, отвечающие конкретной системе «метан-графит», получены с использованием потенциала Стила [134]. Основным управляющим параметром, определяющим характер протекания процесса формирования адсорбционного слоя или конденсированной пленки на поверхности твердого тела, является величина химического потенциала μ , отвечающая пару, при конденсации которого образуется рассматриваемый слой. От μ целесообразно перейти к $\Delta\mu = \mu - \mu_\infty = \ln a^*$, где μ_∞ – химический потенциал макроскопической жидкой фазы, совпадающий с химическим потенциалом насыщенного пара, $a^* = a/a_0$ – приведенная активность (здесь индекс «0» отвечает насыщенному пару). В приближении идеального газа a^* совпадает с относительным давлением $p^* = p/p_0$ и с приведенной объемной концентрацией $c^* = c/c_0$. В случае пересыщенного пара (когда $\Delta\mu > 0$) равновесие слоя невозможно: будет происходить «обвальная» конденсация, т.е. формирование макроскопической жидкой фазы. Когда же $\Delta\mu = 0$ (линия насыщения) ситуация становится неопределенной. Соответственно, наибольший интерес представляет случай, при котором $\Delta\mu < 0$ (недосыщенный пар). Кроме приведенного давления p^* , на структуру адсорбционного слоя заметное влияние оказывают приведенная температура $\tau = T/T_c$ (T_c – критическая температура), а также относительные параметры потенциала подложки: приведенный энергетический параметр $\varepsilon_s^* = \varepsilon_s/\varepsilon_f$ и приведенный размерный параметр $\sigma_s^* = \sigma_s/\sigma_f$. Параметры потенциала Леннард-Джонса, необходимые для описания

адсорбции водорода, аргона и метана на графитовой подложке, приведены в таблице 1.

Таблица 1.
Параметры потенциала Леннард-Джонса для некоторых веществ

Взаимодействие	ε/k , К	σ , нм	Источник
C – C	28	0.340	[135]
H ₂ – H ₂	34.2	0.296	[136]
Ar – Ar	119.8	0.341	[51]
CH ₄ – CH ₄	148.1	0.373	[74]

Как видно из рис. 7, даже при очень малом относительном давлении пара $p^* = 0.13$ на поверхности образуется адсорбционный монослой. В этом нет ничего неожиданного, поскольку наличие адсорбционных слоев на любых твердых поверхностях – факт, хорошо известный не только исследователям, но и технологам, в частности специалистам в области микроэлектроники.

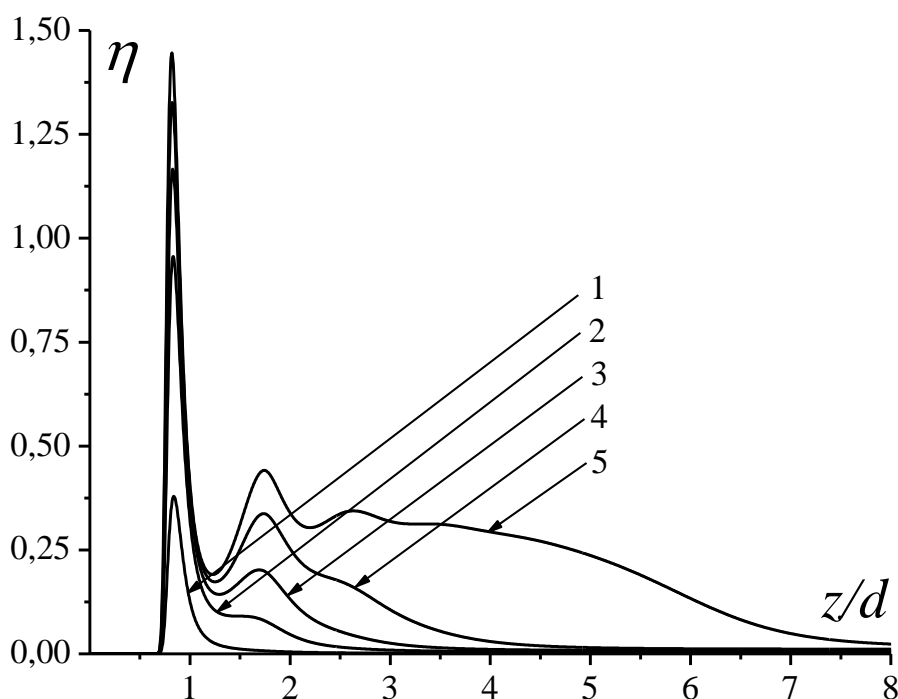


Рис. 7. Распределения приведенной плотности $\eta = \rho\pi d^3/6$ по приведенной координате z/d в зависимости от приведенного давления $p^* = p/p_0$ для случая низкоэнергетической твердой поверхности ($\varepsilon_s^* = 1.2$): 1 – $p^* = 0.13$; 2 – $p^* = 0.35$; 3 – $p^* = 0.56$; 4 – $p^* = 0.76$; 5 – $p^* = 0.98$. ($\tau = 0.75$, $\sigma_s^* = 0.9$, $n_s = 2$).

По мере возрастания относительного давления заметно увеличивается высота первого максимума, и появляется второй максимум, отражающий формирование вышележащего (второго) монослоя. При давлении пара, близком к давлению насыщенного пара (кривая 5) появляется пик, отвечающий третьему монослою. Выраженная позиционная упорядоченность, отвечающая слоистой структуре пленки, является следствием стерического эффекта, вызванного наличием подложки. Положение первого максимума соответствует, как и следовало ожидать, $z/d \approx 1$, поскольку молекулы первого монослоя должны находиться от поверхности $z=0$ на расстоянии, отвечающем сумме радиусов молекул адсорбента и адсорбата. Таким образом, хотя локальная плотность является одночастичной функцией распределения, ее осцилляции отражают корреляции между положениями молекул в пленке и подложке, на которой она формируется. Судя по кривой 5, на расстояниях, превышающих 3 эффективных диаметра молекулы адсорбата, корреляции между молекулами подложки и пленки уже не проявляются, а величина локальной плотности $\eta \approx 0.4$. Это значение близко к величине $\eta_m = 0.5$, характерной для объемной фазы простого флюида. Действительно, в соответствии с отмеченным выше условием устойчивости простого флюида [137], собственный объем молекулы $v_0 = \pi\sigma^3/6$ равен половине объема v_m , приходящегося на одну молекулу при температуре плавления. Учитывая, что плотность числа молекул ρ связана с удельным объемом v_m соотношением $\rho = v_m^{-1}$, а диаметр жесткой сферы d приблизительно равен σ_f , получим указанное выше значение η_m . Отметим, что пленку, отвечающую кривой 5, можно рассматривать как «толстую» пленку, которая характеризуется наличием двух границ раздела: межфазной границы «твердое тело-жидкость» и границы раздела между пленкой и паром. Примечательно также, что МФП предсказывает плавный переход от пленки к пару, т.е. отсутствие осцилляций на границе раздела между пленкой и паром. Некоторые авторы (см. например [138]) предсказывают наличие осцилляций плотности и на границе раздела между жидкостью и паром.

Как видно из рис. 8, переход к высокоэнергетической подложке ($\varepsilon_s^* = 6$) в целом не меняет вида зависимостей $\eta(z)$, хотя увеличение силы притяжения со стороны адсорбента приводит к увеличению высоты пиков. Кроме того, появление второго пика имеет место при более низком относительном давлении.

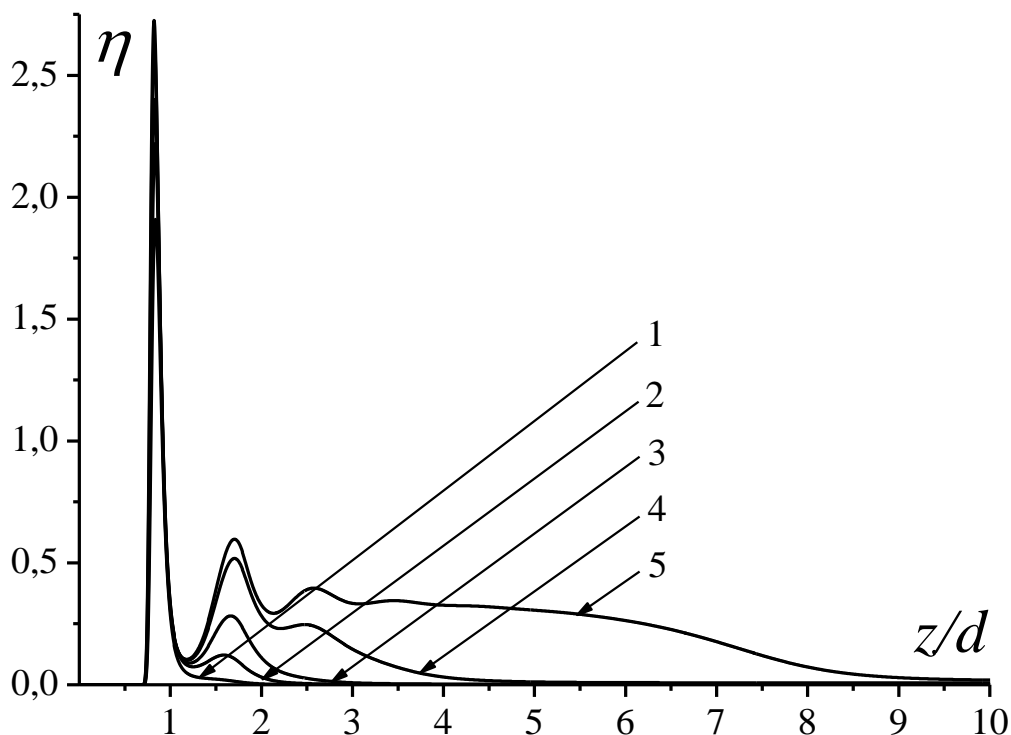


Рис. 8. Распределение плотности для случая высокоэнергетической подложки ($\varepsilon_s^* = 6$): 1 – $p^* = 0.02$; 2 – $p^* = 0.08$; 3 – $p^* = 0.18$; 4 – $p^* = 0.56$; 5 – $p^* = 0.98$. ($\tau = 0.75$, $\sigma_s^* = 0.9$, $n_s = 2$).

Влияние энергии подложки на вид зависимостей $\eta(z)$ более наглядно показано на рис. 9: на низкоэнергетических поверхностях (кривые 1 и 2) наблюдается единственный максимум небольшой высоты, отвечающий незаполненному монослою. При $\varepsilon_s^* = 2$ высота первого максимума существенно возрастает, что отвечает более высокой степени заполнения монослоя. При $\varepsilon_s^* = 5$ высота первого максимума увеличивается и появляется второй максимум. Однако, как и следовало ожидать, увеличение температуры приводит к уменьшению высоты первого и второго максимумов (рис. 10).

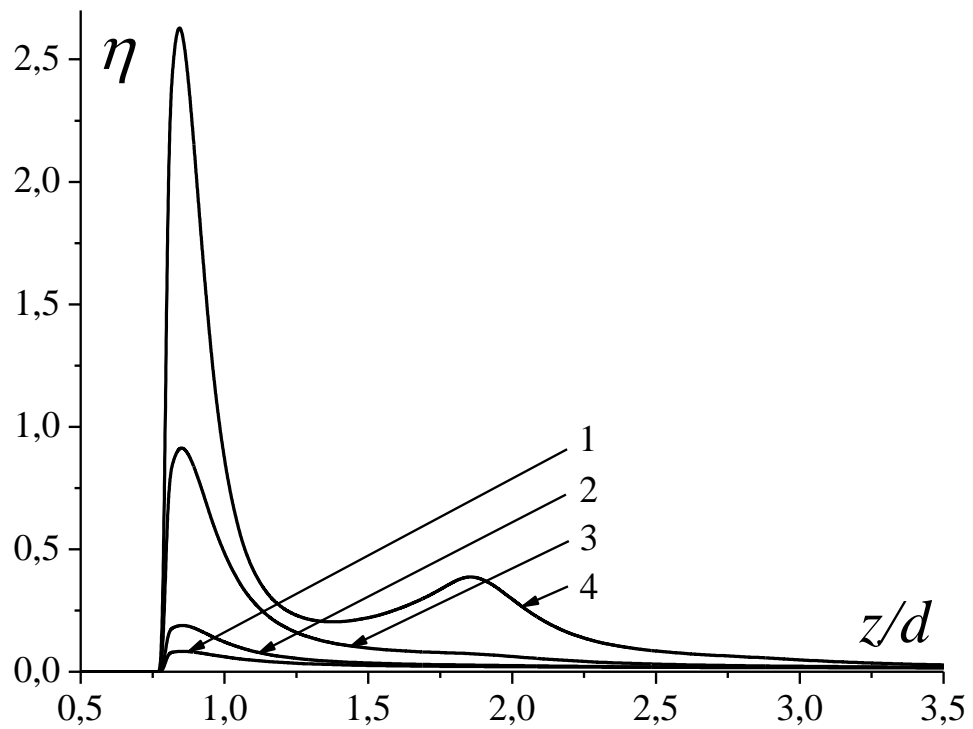


Рис. 9. Влияние величины относительного энергетического параметра адсорбента ε_s^* на распределение плотности по толщине конденсированной пленки: 1 – $\varepsilon_s^* = 0.5$, 2 – $\varepsilon_s^* = 1$, 3 – $\varepsilon_s^* = 2$, 4 – $\varepsilon_s^* = 5$. ($\tau = 0.65$, $p^* = 0.87$, $\sigma_s^* = 1$).

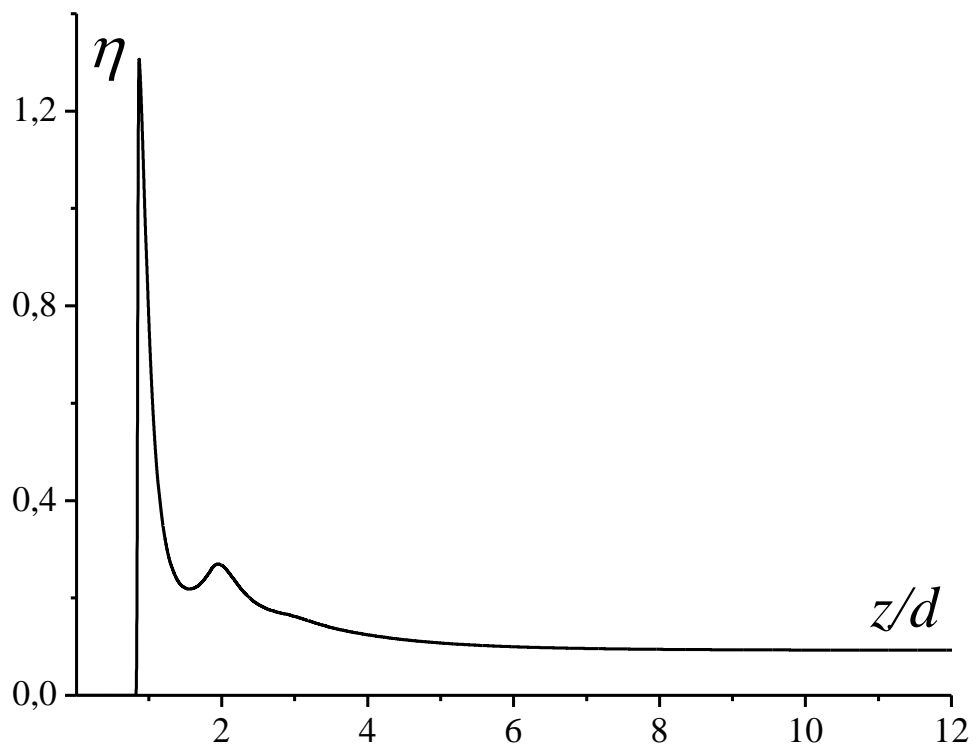


Рис. 10. Аналог кривой 4 на рис. 9, отвечающий более высокой приведенной температуре $\tau = 0.9$.

В качестве конкретной системы был рассмотрен адсорбционный слой метана на графитовой поверхности. Рис. 11 и 12 отвечают докритической и закритической температурам соответственно. Примечательно, что вид распределений плотности и величины максимумов характеризуются примерно теми же значениями, несмотря на то, что рассматриваемая система характеризуется очень малым значением энергетического параметра подложки ($\varepsilon_s^* = 0.19$). Как и следовало ожидать, при переходе к закритической области высота первого пика уменьшается, а значения плотности, отвечающие газу, находящемуся в равновесии с адсорбционным слоем, возрастают.

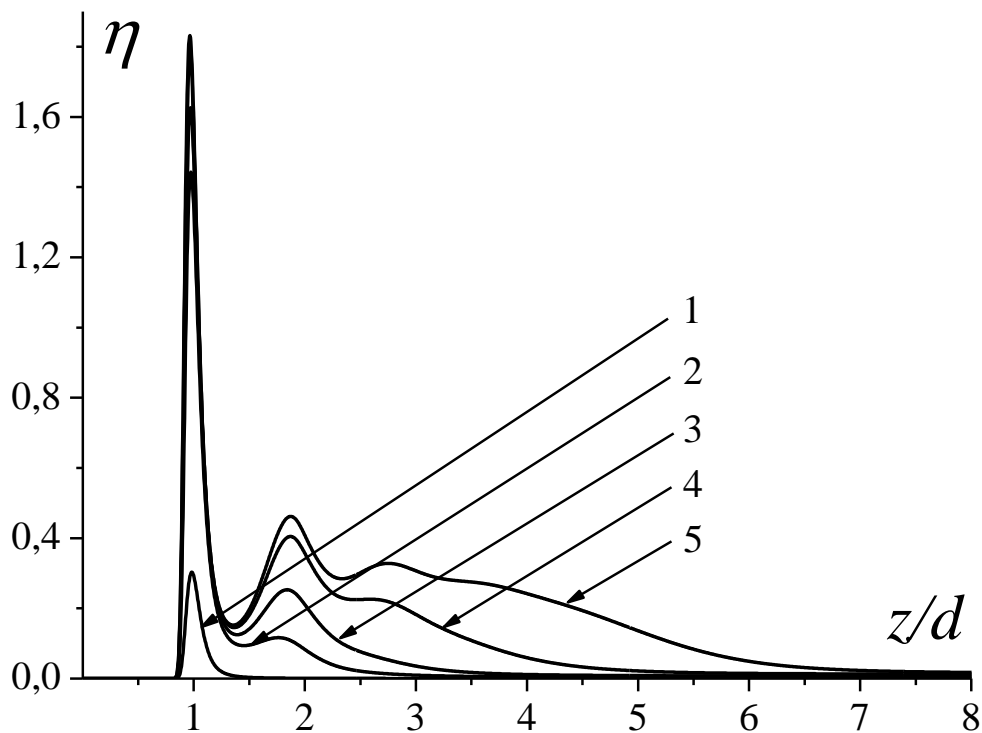


Рис. 11. Распределения плотности в конденсированной пленке метана на поверхности графита от приведенного давления: 1 – $p^* = 0.03$; 2 – $p^* = 0.31$; 3 – $p^* = 0.56$; 4 – $p^* = 0.75$; 5 – $p^* = 0.98$. ($\tau = 0.75$, $\sigma_s^* = 0.91$, $\varepsilon_s^* = 0.19$, $n_s = 4.41$).

Приведенная избыточная (гиббсовская) адсорбция рассчитывалась по формуле:

$$\Gamma^* = \int_0^{\infty} [\eta(z^*) - \eta_v] dz^*, \quad (2.13)$$

где η_v приведенная плотность пара. В докритической области плотность пара η_v на несколько порядков меньше средней плотности в адсорбционном слое. В связи

с этим, избыточная адсорбция (2.13) практически совпадает с абсолютной адсорбцией

$$\Gamma_a^* = \int_0^h \eta(z^*) dz^*, \quad (2.14)$$

где h – некоторая, разумным образом определенная толщина адсорбционного слоя.

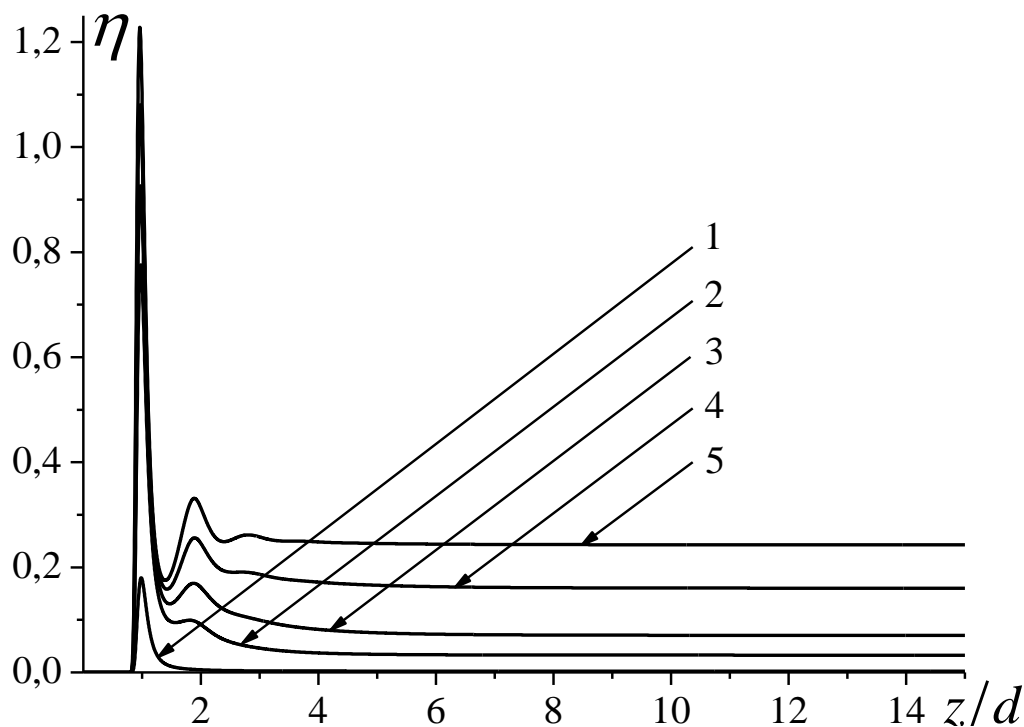


Рис. 12. Распределения плотности в адсорбционном слое метана на поверхности графита, отвечающие закритической температуре ($\tau = 1.56$): 1 – $p^* = 0.003$; 2 – $p^* = 0.03$; 3 – $p^* = 0.06$; 4 – $p^* = 0.14$; 5 – $p^* = 0.30$. ($\tau = 1.56$, $\sigma_s^* = 0.94$, $\varepsilon_s^* = 0.19$, $n_s = 4.48$).

В закритической области при очень высоких давлениях газа относительная адсорбция Γ^* должна иметь максимум в отличие от абсолютной адсорбции Γ_a^* . Согласно работе [139] взаимосвязь между избыточной и абсолютной адсорбциями выражается соотношением: $\Gamma = \Gamma_a + W\rho_g$, где W – адсорбционный объем, ρ_g – плотность равновесной газовой фазы. При определении абсолютной адсорбции возникает проблема нахождения расстояния от адсорбирующей поверхности, отвечающего адсорбционной фазе (адсорбционному объему), выше которой находится газовая фаза. Строгое решение этой задачи до сих пор отсутствует, однако в работе [139] предложен приближенный подход к решению этой

проблемы, в рамках которого получено простое выражение для адсорбционного объема:

$$W = \frac{2\Gamma_0}{\rho_b - \rho_0},$$

где ρ_0 – плотность адсорбата, при которой избыточная адсорбция принимает максимальное значение Γ_0 , ρ_b – плотность газовой фазы, при которой избыточная адсорбция принимает нулевое значение.

На рис. 13. представлены графики избыточной адсорбции для трех значений относительного энергетического параметра подложки. Видно, что высокоэнергетические подложки обладают лучшими адсорбционными свойствами, причем изменяется вид зависимости: для высокоэнергетических поверхностей имеет место перегиб при небольших давлениях, по которому можно определить заполнение монослоя.

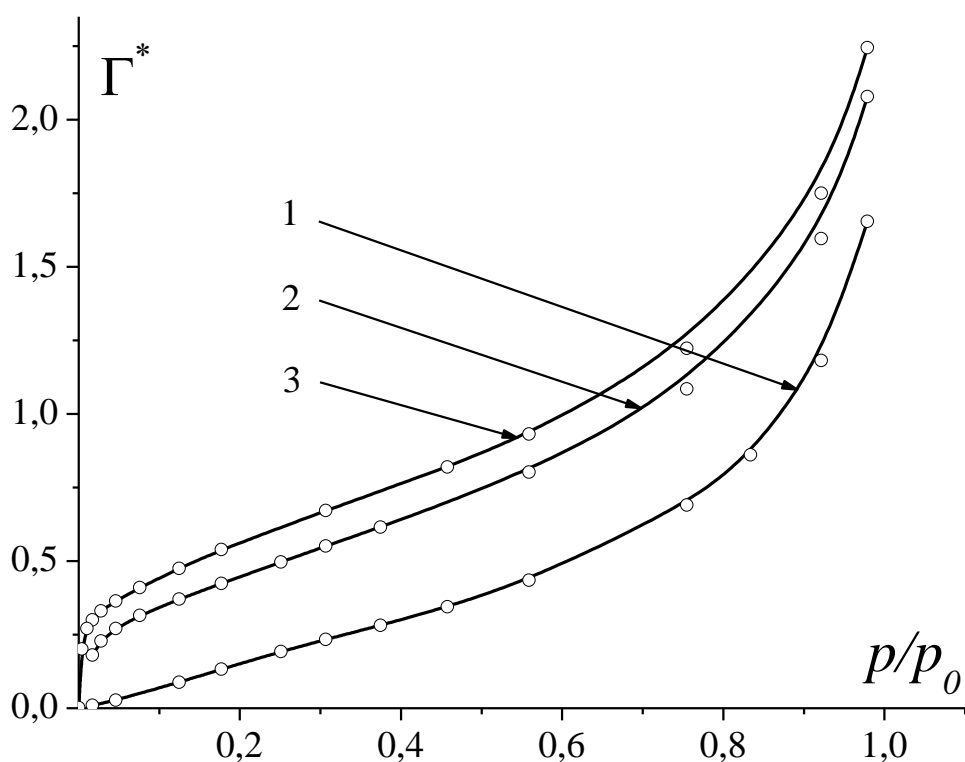


Рис. 13. Изотермы избыточной адсорбции ($\tau = 0.75$) для различных значений энергетического параметра подложки: 1 – $\varepsilon_s^* = 1.2$; 2 – $\varepsilon_s^* = 4$; 3 – $\varepsilon_s^* = 6$. ($\sigma_s^* = 0.9$, $n_s = 2$).

Для системы «метан-графит» зависимости избыточной адсорбции от плотности пара η_v и относительного давления p/p_0 , отвечающие докритической температуре, показаны на рис. 14 и 15 соответственно. Как и следовало ожидать, величина адсорбции резко возрастает при приближении относительного давления к единице.

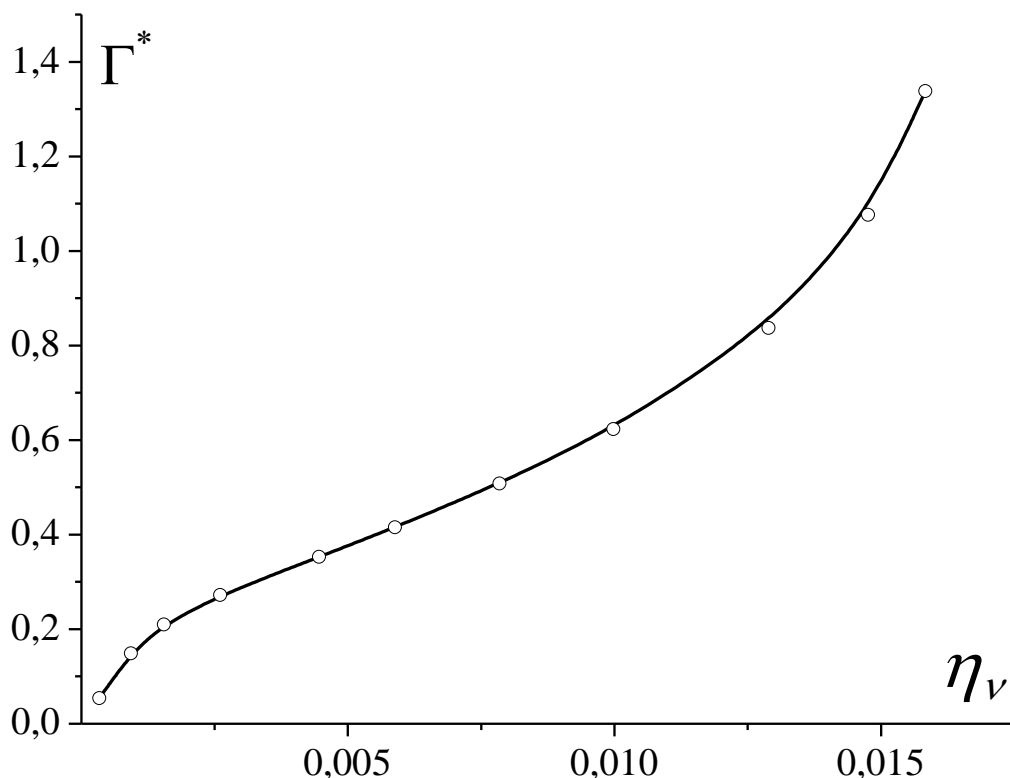


Рис. 14. Избыточная адсорбция метана на графитовой подложке ($\tau = 0.75$) как функция приведенной плотности пара η_v . ($\sigma_s^* = 0.91$, $\varepsilon_s^* = 0.19$, $n_s = 4.41$).

На рис. 16. показаны графики для абсолютной и избыточной адсорбции, отвечающие за критической температуре $\tau = 1.56$. Их вид совпадает с видом соответствующих экспериментальных изотерм [139]. Следует отметить, что в за критической области приведенное давление p^* определяется уже иным соотношением: $p^* = \pi d^3 p_v / 6kT$, т.е. давление насыщенного пара p_0 уже не используется в качестве параметра приведения.

Результаты проведенного исследования (профили плотности) свидетельствуют о высокой степени позиционной упорядоченности адсорбционных слоев и конденсированных пленок, отвечающей их слоистой

структуре. Наличие соответствующих слоев проявляется в пиках (максимумах) на зависимости локальной плотности от координаты z .

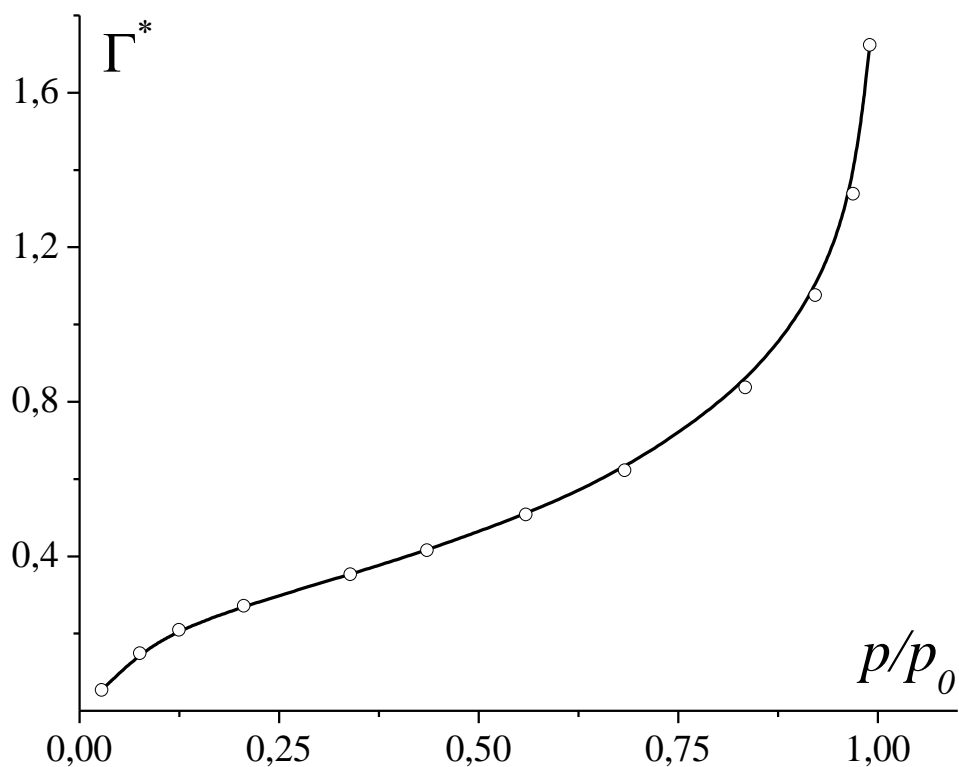


Рис. 15. Избыточная адсорбция метана на графитовой подложке ($\tau=0.75$) как функция приведенного давления.

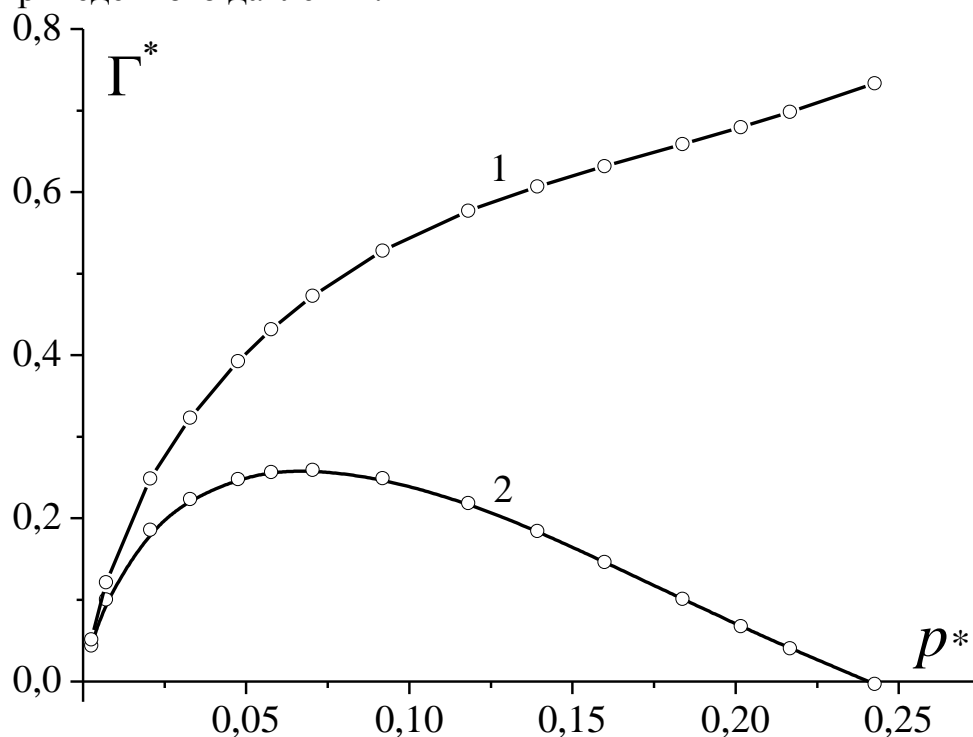


Рис. 16. Зависимости избыточной и абсолютной адсорбции метана на графитовой подложке от приведенного давления в системе $p^* = \pi d^3 p_V / 6kT$ при критической температуре $\tau=1.56$: 1 – абсолютная адсорбция; 2 – избыточная адсорбция. ($\sigma_s^* = 0.94$, $\varepsilon_s^* = 0.19$, $n_s = 4.48$).

Как и следовало ожидать, при заметном недосыщении ($p^* = 0.15$) даже на высокоэнергетической поверхности формируется лишь один монослой, но четко выраженный. Следует отметить, что высота первого максимума может превышать значение $\eta = 0.5$, характерное для соответствующей массивной фазы жидкости. Следует правда отметить, что у некоторых других авторов (см. например [122]) высота первого максимума может в несколько раз превышать, полученные нами значения. Мы полагаем, что максимальные значения локальной плотности ни коим образом не следует интерпретировать как отражение формирования некоторой особой поверхностной фазы, плотность которой в несколько раз превышает плотность массивной жидкости. Очевидно, в существенно неоднородных системах, характеризующихся большими градиентами плотности, величина локальной плотности приобретает условный характер, поскольку она может зависеть от способа нахождения. Более важное значение имеет локализация максимумов локальной плотности, отражающая положение соответствующих монослоев.

В отличие от локальной плотности, расчетные изотермы адсорбции могут быть проверены экспериментально, хотя установление соответствия между реальными и модельными системами также связано с рядом трудностей. По порядку величины значения адсорбции, отвечающие рассчитанным нами изотермам, согласуются с имеющимися экспериментальными данными [139].

Согласно работе [140] все изотермы избыточной адсорбции подразделяют на два основных типа: при температурах, меньших критической температуры значение адсорбции быстро растет с увеличением давления и при стремлении давления к значению, равному значению давления насыщения, асимптотически стремится к бесконечности. Рис. 13-15 демонстрируют именно этот случай. В закритической области избыточная адсорбция сначала растет до некоторого максимального значения, а затем уменьшается до нуля с ростом давления, так как плотность объемной фазы становится такой же, как и вблизи поверхности. В некоторых случаях плотность в объемной фазе может даже превысить плотность у поверхности из-за ограничения подвижности молекул и, как следствие этого,

меньшую компактность их упаковки (избыточная адсорбция будет при этом отрицательной). Кривая 2 на рис. 16 отвечает именно этому случаю. Таким образом, полученные нами изотермы адсорбции представляются вполне адекватными.

2.3. Исследование локальной плотности и адсорбции в плоскопараллельной щелевидной поре

Рассмотрим адсорбцию водорода в узких порах графитового адсорбента, хотя представленное ниже рассмотрение имеет достаточно общий характер и может быть распространено на другие системы. В рамках различных подходов узкая пора моделируется по-разному. Мы будем полагать, что пора представляет собой выжженную в графите (рис. 17) область высоты H , из которой удалены несколько атомных слоев. Молекула адсорбата (водорода), находящаяся в поре (рис. 18), подвергается воздействию адсорбционных сил со стороны двух плоскостей (условно верхней и нижней). Влиянием боковых стенок пренебрегаем, так как их воздействие значительно меньше. В таблице 2 приведены основные геометрические параметры решетки графита.

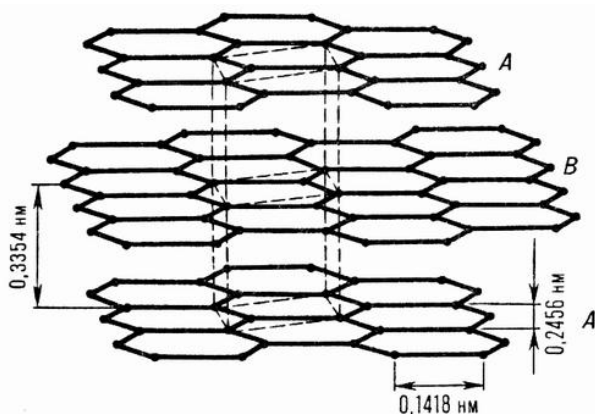


Рис. 17. Структура графита.

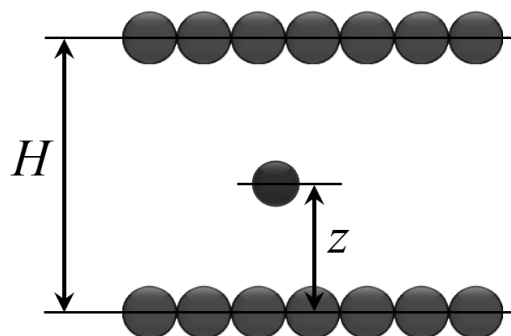


Рис. 18. К виду адсорбционного потенциала для нанопоры.

Суммарный адсорбционный потенциал (с учетом двух стенок) рассматриваемой модельной поры запишется в виде

$$u_{ext}(z) = u_{sf}(z) + u_{sf}(H - z), \quad (2.15)$$

где u_{sf} – потенциал поверхности графена (см. формулу (3.9) в 3 главе).

Мы вычислили профили плотности, соответствующие различным значениям параметров подложки (стенок) в широком диапазоне поверхностной плотности подложки n_s (от 2.0 до 6.2). Следует отметить, что промежуточное значение $n_s = 4.4$ соответствует реальным порам графитового адсорбента [142].

Таблица 2.

Геометрические параметры решетки графита (нм)

Размер (диаметр) атома σ_s	0.340 [135]
Межслоевое расстояние	0.335 [141]
Длина стороны шестиугольников, образующих слои	0.142 [141]

Профили плотности, соответствующие порам с шириной $H = 6d$ представлены на рис. 19а. Видно, что изменение плотности стенок резко изменяет форму профилей. Действительно, для $n_s \leq 2$ профиль плотности соответствует профилям двух отдельных стенок с той же поверхностной плотностью. Наложение силовых полей наблюдается для $n_s = 2.3$. Это приводит к росту плотности адсорбата в центральной части пор и формированию слабого центрального максимума. При значении поверхностной плотности $n_s = 2.5$ можно наблюдать уже сформированное центральное плато. Дальнейший рост плотности стенок дает два слабых центральных максимума. Примечательно, что этот эффект становится заметным только для значения поверхностной плотности стенок, соответствующего реальным порам графитового адсорбента. При более высоких значениях плотности стенок все максимумы увеличиваются. При возрастании ширины поры центральный максимум постепенно исчезает (рис. 19б).

На рис. 20 представлены докритические профили плотности адсорбата, соответствующие ширине пор $H = 6d$ и различным значениям давления пара $p < p_0$. Можно заметить, что при низких давлениях ($p/p_0 \leq 0.3$) изменение давления не влияет существенно на форму профилей плотности. При высоких давлениях ($p/p_0 \geq 0.6$) плотность в центральной части пор соответствует жидкой

фазе. Кроме того, для этой ширины поры при высоком давлении пара можно наблюдать 8 максимумов профиля плотности.

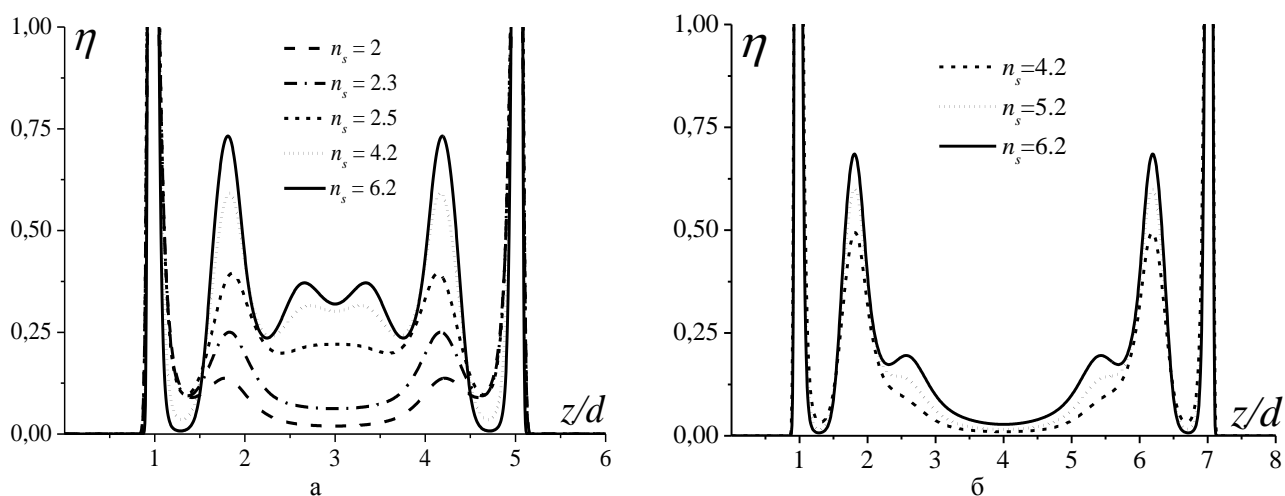


Рис. 19. Профили приведенной плотности леннард-джонсовского флюида в щелевидной поре при $\tau = 0.75$, $\sigma_s^* = 0.9$, $\varepsilon_s^* = 1.2$, $p^* = 0.25$ и разных значениях плотности адсорбента (стенок): а - пора шириной $H = 6d$, б - пора шириной $H = 8d$.

В соответствии с экспериментальными результатами [142], модель щелевидной поры, исследованная в этой работе, является наиболее адекватной описанию адсорбции водорода в реальных пористых графитах. Мы рассчитали профили плотности водорода для пор различной ширины. Усредненные результаты расчетов представлены в таблице 3. Поры шириной 1,36 нм (рис. 21а), соответствуют четырем удаленным монослоям графена. Результаты, представленные на этом графике, были получены для докритической температуры $T = 20.38K$. Можно наблюдать два выраженных максимума вблизи стенок пор и два слабых максимума в центре поры. В самом центре поры сформировался минимум.

Ниже представлены результаты расчетов адсорбции водорода:

$$a = \frac{6}{\pi} \left(\frac{\sigma_s}{d} \right)^2 \frac{\Gamma^*}{M_s \rho_s \sigma_s^2} \quad (2.16)$$

в ммоль/г и весовых плотностей водорода:

$$W_t = \frac{m_f}{m_f + m_s} \cdot 100\% = \frac{100\%}{1 + 1/(aM_f)} \quad (2.17)$$

в процентах. M_s и M_f молекулярные массы графита и водорода соответственно, m_f - общая масса водорода в поре, m_s - масса пор, интерпретируемая как общая масса двух стенок.

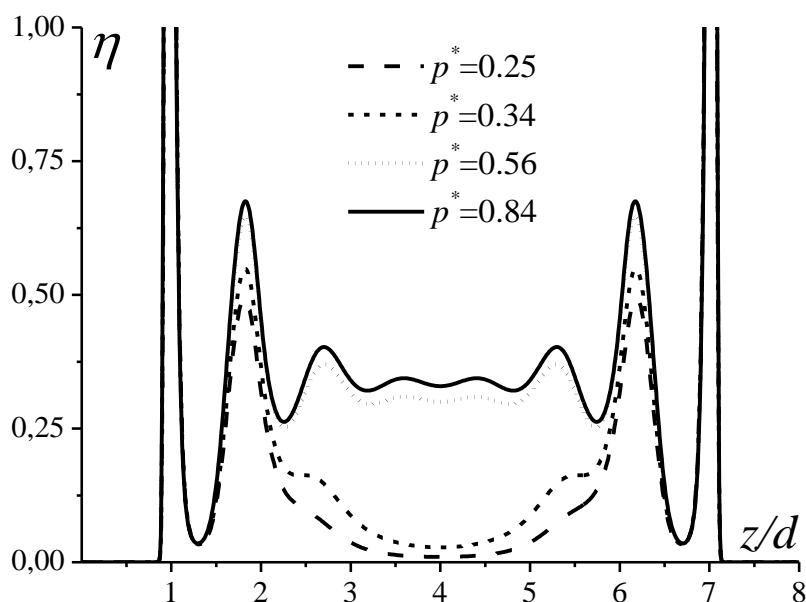


Рис. 20. Профили приведенной плотности леннард-джонсовского флюида в щелевидной поре шириной $H = 8d$ при $\tau = 0.75$, $\sigma_s^* = 0.9$, $\varepsilon_s^* = 1.2$, $n_s = 4.2$ и различных давлениях.

Для профилей плотности, представленных на рис. 21, мы получили следующие значения относительной адсорбции Γ^* и весовой плотности W_f : $\Gamma^* = 71.5$, $W_f = 13.1\%$. Профиль плотности, представленный на рис. 21б, соответствует трем удаленным монослоям графена, т.е. меньшей ширине пор. При этом значении H наблюдаются три максимума, причем слабый максимум формируется именно в центре поры. Интегрируя профиль, мы обнаружили, что $\Gamma^* = 50.35$, $W_f = 9.15\%$. Следует отметить, что средние значения Γ^* и W_f , отвечающие порам с тремя и четырьмя удаленными монослоями графена хорошо согласуются с результатами, полученными в [142] на основе полуэмпирического подхода, отвечающего пересчету стандартных данных по адсорбции бензола на данные для водорода.

Следуя [142], мы вычислили профиль плотности для сверхкритической температуры $T = 77K$ и достаточно высокого давления $p = 20\text{МПа}$ газообразного

водорода. На рис. 22 представлены профили плотности в щелевидных порах, соответствующие четырем (рис. 22а) и пяти (рис. 22б) удаленным монослоям графена, соответственно. Видно, что для пор этих размеров профили плотности более схожи, чем профили, представленные на рис. 21. В рассматриваемом случае мы имеем небольшие центральные минимумы (рис. 22а) и плато (рис. 22б). Для выбранных значений H результаты расчетов Γ^* и W_t , представленные в таблице 3, находятся в хорошем согласии с результатами [142].

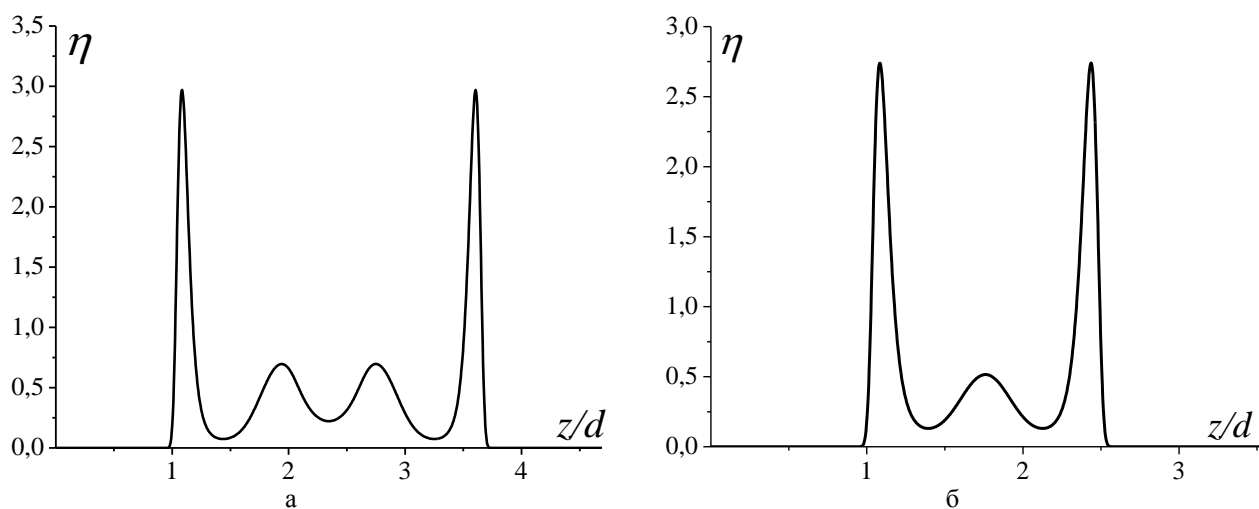


Рис. 21. Профили приведенной плотности водорода в щелевидной поре при температуре $T = 20.38K$ и давлении пара $p = 20\text{кПа}$: а - $H = 1.36\text{нм}$, $\Gamma^* = 75.1$, $W_t = 13.1$, б - $H = 1.02\text{нм}$, $\Gamma^* = 50.35$, $W_t = 9.15$.

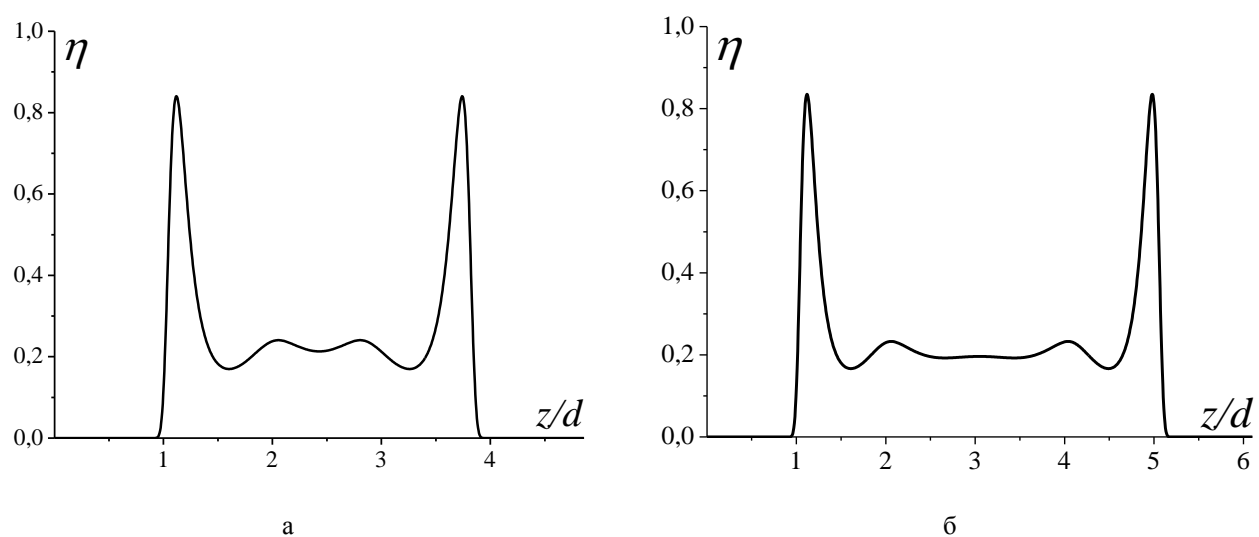


Рис.22. Профили приведенной плотности водорода в щелевидной поре при температуре $T = 77K$ и давлении пара $p = 20\text{МПа}$: а - $H = 1.36\text{нм}$, $\Gamma^* = 45.75$, $W_t = 8.38$, б - $H = 1.7\text{нм}$, $\Gamma^* = 57.97$, $W_t = 10.39$.

Таблица 3

Адсорбционные характеристики водорода в модельной щелевидной поре, найденные с использованием теории Дубинина-Радушкевича о заполнении объемных пор [151] и МФП (наши результаты)

	20.38К, 20кПа		77К, 20МПа		200К, 20МПа	
	[142]	МФП	[142]	МФП	[142]	МФП
Адсорбция, ммоль/г	56.64	62.73	53.5	51.86	46.6	27.68
Весовая плотность H_2 (%)	11.3	11.3	10.7	9.39	9.3	5.25

Вместе с тем, для высоких температур, в частности для $T = 200K$, наши результаты примерно в два раза занижены по сравнению с результатами работы [142]. Но, как уже отмечалось выше, данные [142] являются полуэмпирическими, т.е. они были получены путем пересчета стандартных экспериментальных данных для бензола на водород с использованием феноменологической теории Дубинина-Радушкевича.

Таким образом, результаты расчетов, выполненных в рамках МФП, показывают, что адсорбция водорода в углеродных адсорбентах составляет в среднем 10% от его массы и увеличивается с понижением температуры. Этот результат согласуется с известными экспериментальными данными [143,144], и с результатами работы [142]. В принципе, эти значения позволяют конструировать адсорбционные элементы для хранения водорода в качестве автомобильного топлива, но только при низких температурах (до 100 К).

2.4. Расчет теплоты адсорбции

Величина теплоты адсорбции содержит прямую информацию об энергии связи и природе адсорбционного взаимодействия каждой пары адсорбат/адсорбент, а зависимость теплот адсорбции от заполнения в монослойной области является характеристикой энергетической однородности или неоднородности поверхности адсорбента. Под теплотой адсорбции понимают

теплоту, которая выделяется при осаждении адсорбтива на поверхность адсорбента. Существуют разные виды теплот адсорбции, но их можно разделить на две основные группы [13]:

1. Теплоты, получаемые из равновесных термодинамических данных (как правило, из изотерм адсорбции, измеренных при разных температурах);

2. Теплоты, измеренные в калориметре; причем процесс измерения соответствует некоторому неравновесному процессу, и поэтому результат в принципе должен зависеть от конструкции калориметра и от способа проведения опыта.

Для калорической характеристики адсорбционных процессов необходимо вводить четыре теплоты – две, соответствующие постоянству давления (q_{int}, \bar{q}), и две, соответствующие постоянству объема (\tilde{q}, q_{st}). Здесь $q_{\text{int}} = \tilde{H}_g - \tilde{H}^s$ – интегральная теплота адсорбции, соответствующая дифференциальной теплоте $\bar{q} = \partial(\Gamma q_{\text{int}}) / \partial \Gamma$, а q_{st} – изостерическая теплота адсорбции, определяемая соотношением $q_{st} = \tilde{H}_g - \bar{H}^s$, которой соответствует интегральная теплота адсорбции:

$$\tilde{q} = \frac{1}{\Gamma} \int_0^{\Gamma} q_{st} d\Gamma.$$

Индексы g и s у обозначения энтальпии H отвечают газовой фазе и избытку соответственно. Значки « \sim » и « $\bar{}$ » соответствуют среднемольному и парциальному значению соответствующей величины. Это обстоятельство существенно отличает адсорбцию от объемных процессов, описание которых может быть проведено в терминах двух теплот – одной при постоянном давлении и одной при постоянном объеме.

При этом выделяют следующие основные методы определения теплот адсорбции:

1. Из изотерм адсорбции путем построения изостер и расчета изостерических теплот адсорбции q_{st} ;

2. Из результатов газохроматографических измерений объемов удерживания V при минимальных концентрациях адсорбтива и разных температурах в виде так называемых дифференциальных теплот адсорбции при нулевом заполнении поверхности путем построения зависимости $\ln V$ от $1/T$;

3. Из прямых калориметрических измерений в виде дифференциальных теплот адсорбции при разных заполнениях поверхности.

В эксперименте могут быть рассчитаны q_{int} и q_{st} , но особенно важной величиной в теории адсорбции является изостерическая теплота, определяемые как разность между мольной энтальпией газовой фазы \tilde{H}_g и парциальной мольной энтальпией адсорбата \bar{H}^s . Можно показать, что изостерическая теплота адсорбции q_{st} – это мольная теплота, которая выделилась бы при изотермическом перенесении очень малого количества вещества из газовой фазы в адсорбированную.

В данной работе на основе полученных в рамках классического МФП профилей локальной плотности произведен расчет изотерм адсорбции для плоских и сферических адсорбентов. Учитывая, что в приближении идеальности адсорбтива и недеформируемости адсорбента изостерическую теплоту адсорбции можно представить в виде

$$q_{st} = RT^2 \left(\partial \ln(P) / \partial T \right)_{\Gamma} = RT^2 (\partial P / \partial T) / P, \quad (2.18)$$

основная идея расчета изостерической теплоты адсорбции сводится к следующей последовательности действий. Сначала, проводя расчеты при различных значениях температуры и давления, получаем семейство изотерм адсорбции (рис. 23). Фиксируя постоянное значение адсорбции Γ , и используя полученное семейство изотерм адсорбции, получаем набор точек (T_i, P_i) , необходимый для построения непрерывной функции $P = P(T)$. Особо отметим задачу аппроксимации набора точек (T_i, P_i) (рис. 24). Для проведения расчетов разработанная ранее и зарегистрированная компьютерная программа была существенно доработана с учетом того, что для расчетов теплот адсорбции

необходимо обработать больше число изотерм адсорбции. С одной стороны, в целях уменьшения расчетного времени программы имеет смысл разбивать интервал температуры на сравнительно небольшое количество точек. С другой стороны, чем меньше исходных точек мы имеем, тем больше вероятность появления больших погрешностей аппроксимации. Нами было установлено, что для задачи аппроксимации наиболее оптимальным выбором является модифицированный метод аппроксимации кубическими сплайнами, предложенный в работе [145]. Полученные таким образом кривые $P = P(T)$, соответствующие нескольким фиксированным значениям адсорбции, приведены на рис. 25.

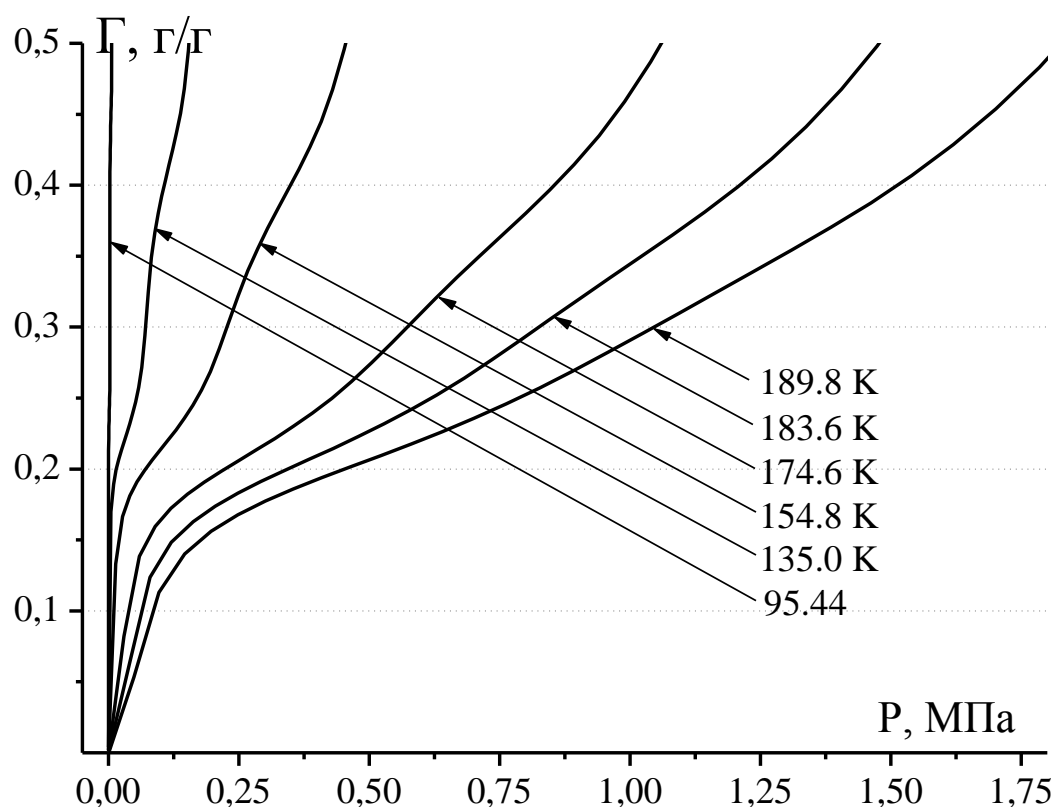


Рис. 23. Семейство изотерм избыточной адсорбции метана на графите при различных значениях температуры в системе.

Также необходимо отметить тот факт, что в формуле (2.18) присутствует производная функции $P(T)$, а это накладывает очень высокие требования на точность и монотонность полученной зависимости $P(T)$, так как любые

«неровности» приближения будут значительно усилены последующим дифференцированием.

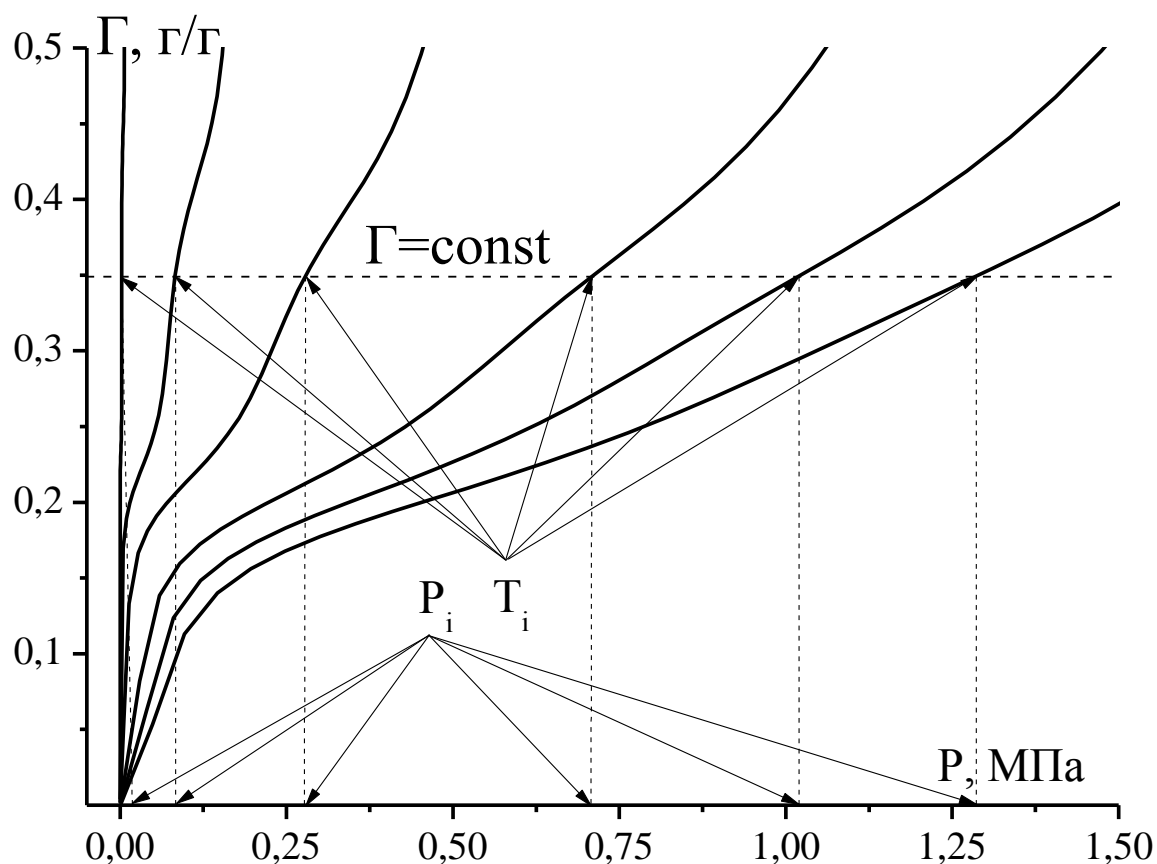


Рис. 24. Нахождение точек (T_i, P_i) по семейству изотерм избыточной адсорбции метана на графите при фиксированном значении адсорбции $\Gamma = 0.35$.

Наш анализ большого числа методов интерполяции и аппроксимации позволил прийти к заключению, что наиболее целесообразно использовать линейную интерполяцию между точками (T_i, P_i) для численного нахождения производных в промежуточных точках (рис. 26, 27). Очевидно, что производная от уравнения прямой будет постоянной на промежутках. В заключение, присваивая значение производной на интервале значению аргумента середины интервала $T_j = (T_i + T_{i-1})/2$, легко получить набор точек $(T_j, \partial P(T_j)/\partial T)$, который при помощи модифицированного метода интерполяции [145] с высокой точностью описывает функциональную зависимость производной функции давления $P(T)$ по температуре.

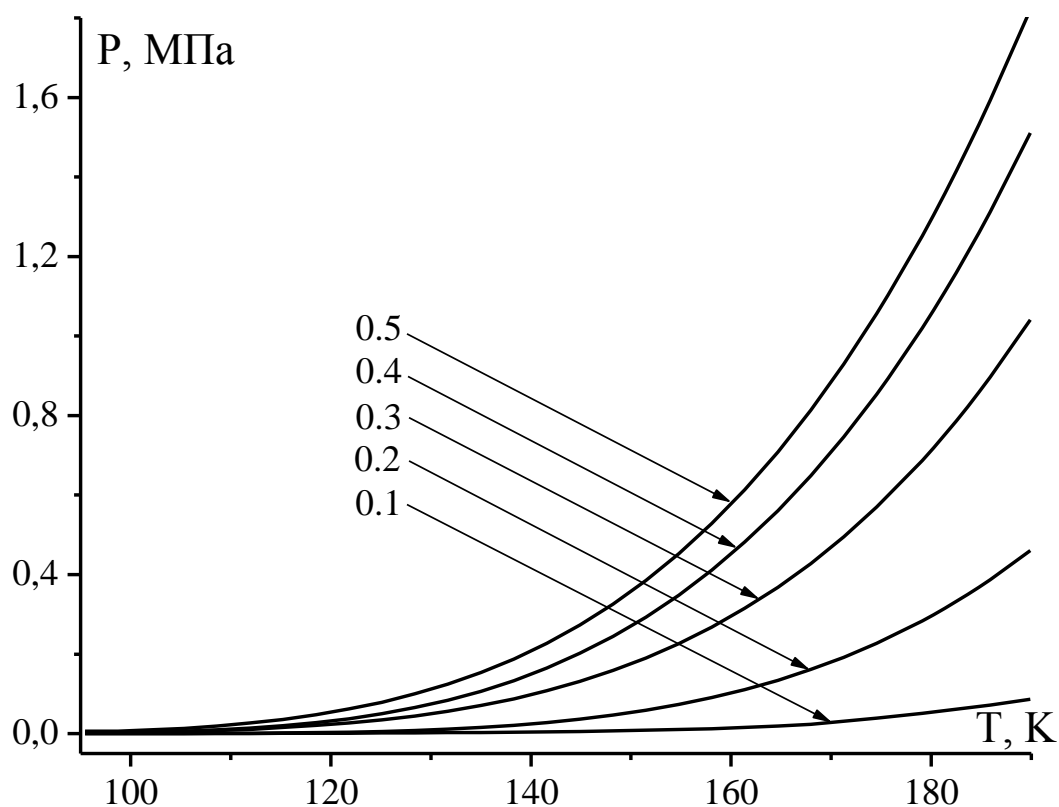


Рис. 25. Зависимости $P(T)$ метана на графите при различных фиксированных значениях адсорбции Γ (г/г).

В экспериментальных работах, обычно, принято приводить изостерические теплоты адсорбции в зависимости не от температуры, а от содержания (адсорбции), например в моль/г. Наша методика расчета позволяет получать функциональные зависимости теплот адсорбции как от температуры, так и от содержания. Более того, расчет возможен как для докритической, так и для закритической областей температур в широком диапазоне давлений и содержаний адсорбированного вещества в системе.

На рис. 28 представлены температурные зависимости изостерических теплот адсорбции водорода на поверхности графита. В первую очередь следует пояснить не усредненную динамику изменения исследуемой величины, а пики на зависимости $q_{st}(T)$. На основании результатов, представленных на рис. 27, можно сделать вывод, что пики на графике изостерической теплоты адсорбции не являются «артефактом» применяемого математического приближения. Иначе говоря, мы не наблюдали бы такое хорошее согласие между тремя существенно различными методами

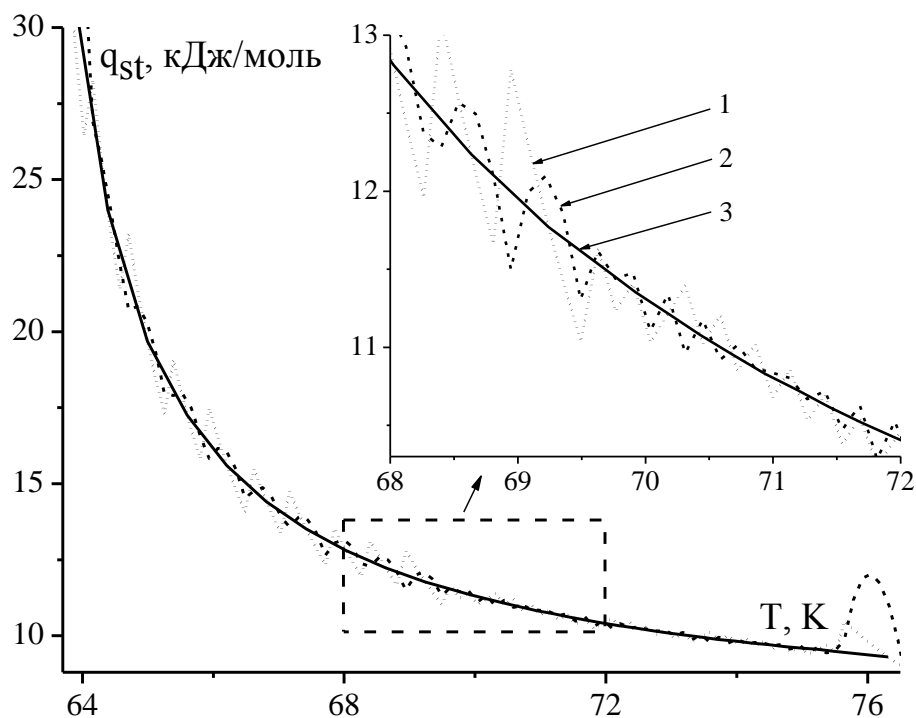


Рис. 26. Сравнение трех методов расчета изостерической теплоты адсорбции в случаях, когда дифференцируемая функция $P(T)$ интерполируется между известными точками: 1 – кубическим сплайном, 2 – модифицированным кубическим сплайном [145], 3 – отрезками прямых. Содержание вещества в системе $\Gamma = 0.21$ г/г.

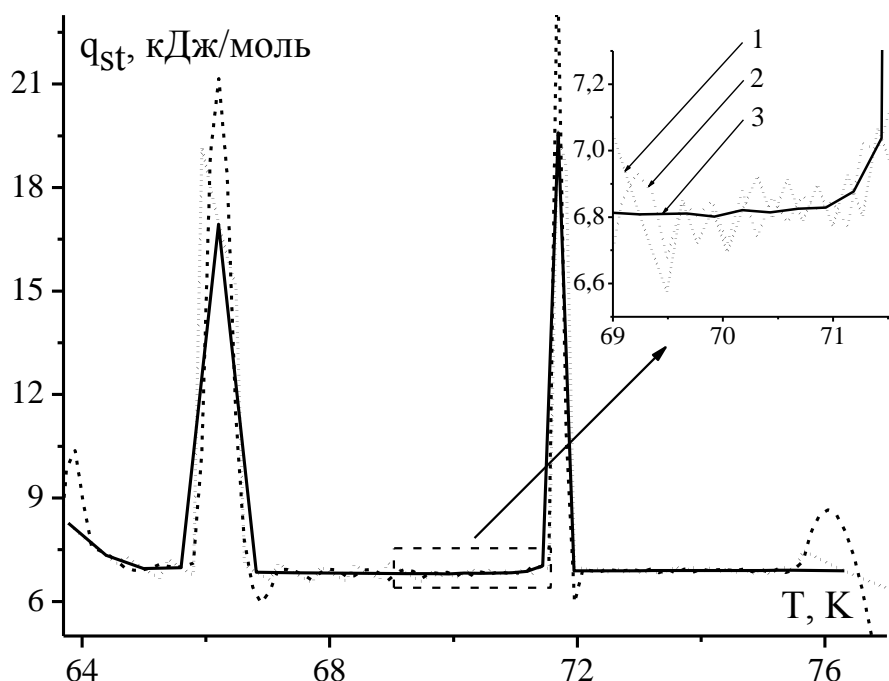


Рис. 27. Сравнение трех методов расчета изостерической теплоты адсорбции в случаях, когда дифференцируемая функция $P(T)$ интерполируется между известными точками: 1 – кубическим сплайном, 2 – модифицированным кубическим сплайном [145], 3 – отрезками прямых. Содержание вещества в системе $\Gamma = 0.27$ г/г.

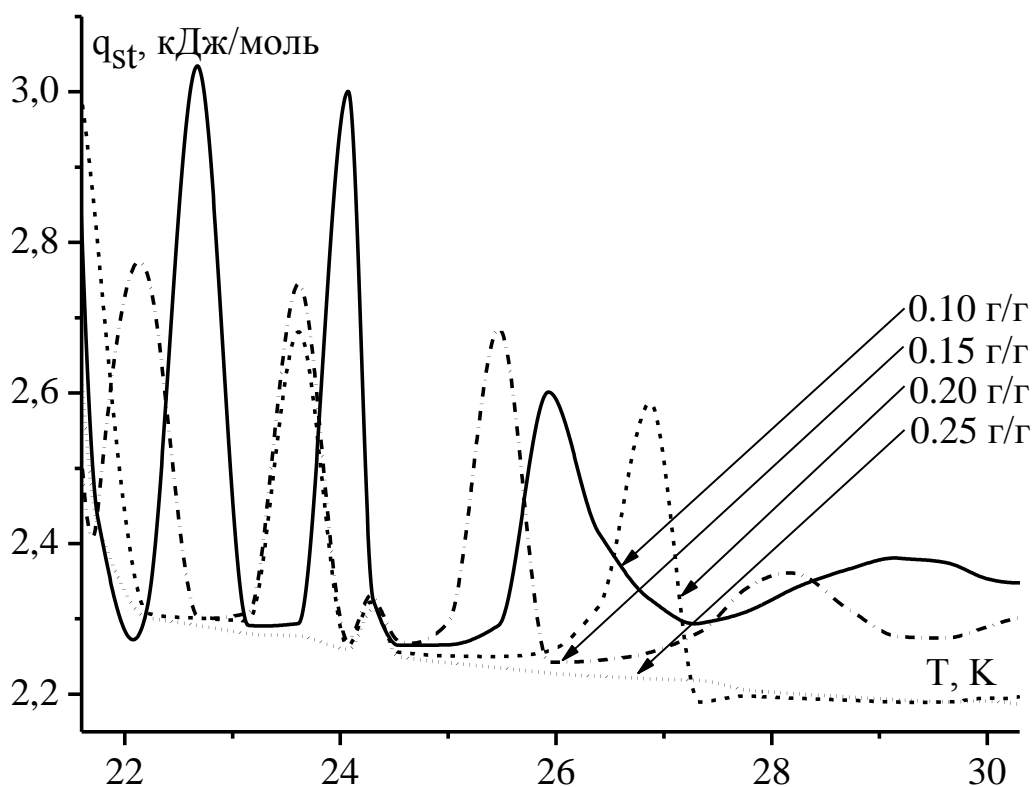


Рис. 28. Семейство зависимостей изостерических теплот адсорбции водорода на графите от температуры при различных значениях адсорбции.

приближения, если бы рассматриваемые пики являлись «артефактом». Их физический смысл становится понятен, если обратиться к рис. 29, 30 и 31, на которых представлены теплоты адсорбции и величины заполнения слоев в адсорбционной фазе на поверхности графита.

Рис. 29 соответствует изостерической теплоте при постоянной адсорбции, равной 0.1 г/г. Несложно заметить, что именно на пиках наблюдается максимальное изменение заполнения внешнего (третьего) монослоя. Причем, для первых трех пиков (21, 22.5, 24 К) это изменение носит положительный, а для третьего (26 К) отрицательный характер. Условный пятый пик (28.4 К) также соответствует случаю резкого роста внешнего монослоя. Как и следовало ожидать, между пиками мы наблюдаем существенно менее значительное изменение заполнения наружного монослоя. Аналогичный результат можно наблюдать и при постоянном значении адсорбции 0.2 г/г (рис. 30).

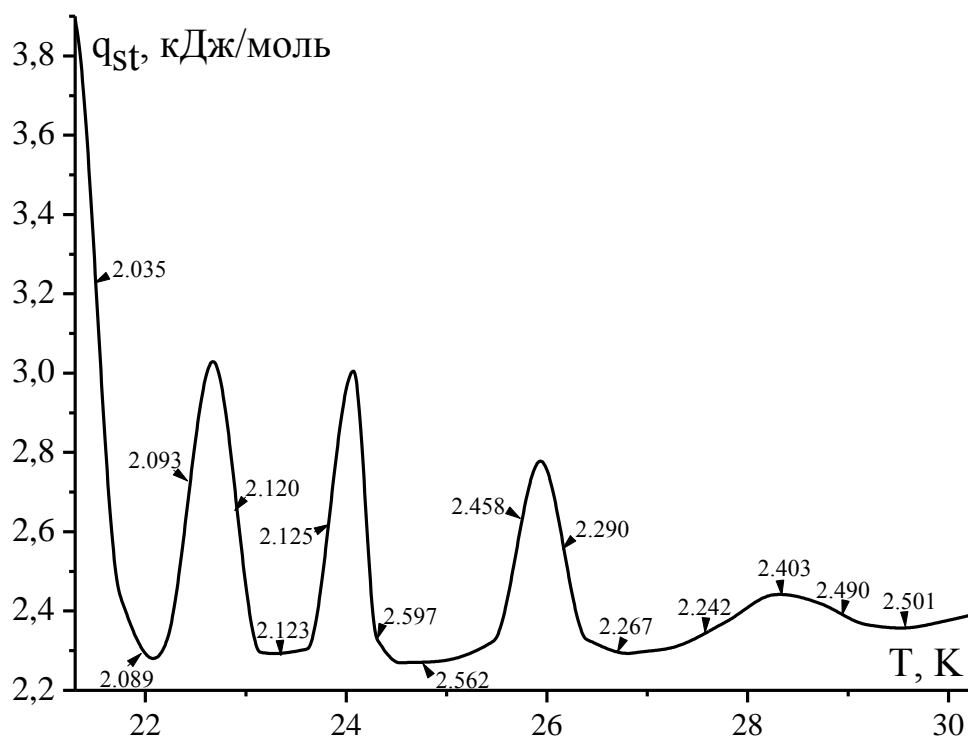


Рис. 29. Температурные зависимости изостерической теплоты адсорбции водорода на графите от температуры. Цифрами со стрелками указаны степени заполнения адсорбционного слоя (количество монослоев). Расчет проводился для постоянного значения адсорбции 0.1 г/г.

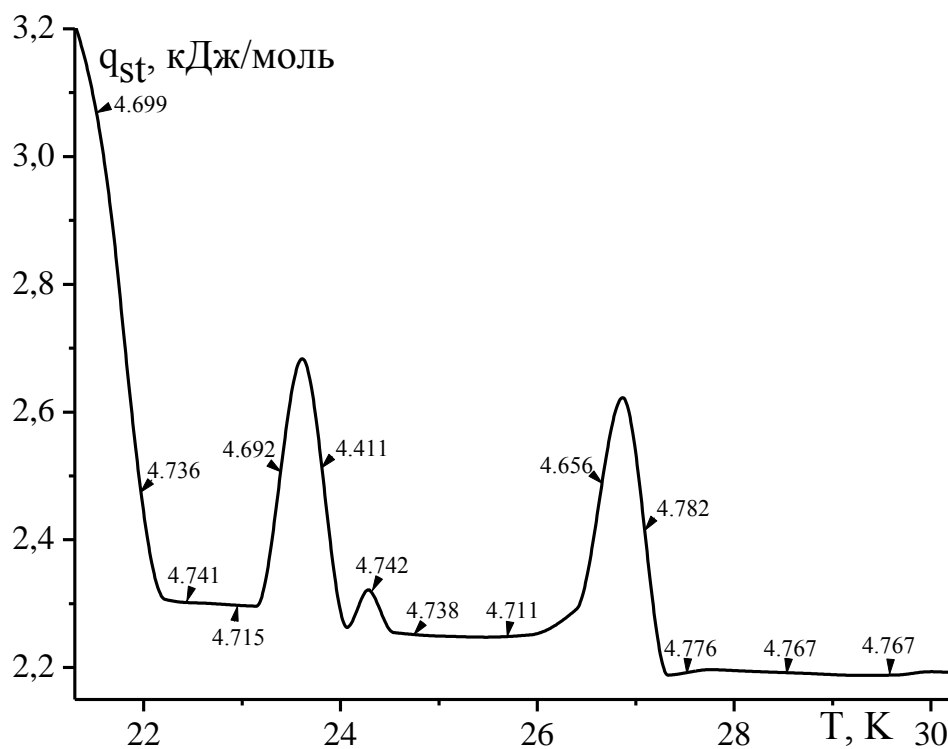


Рис. 30. Температурная зависимость изостерической теплоты адсорбции водорода на графите от температуры. Стрелками указаны степени заполнения адсорбционного слоя (количество монослоев). Расчет проводился для постоянного значения адсорбции 0.2 г/г.

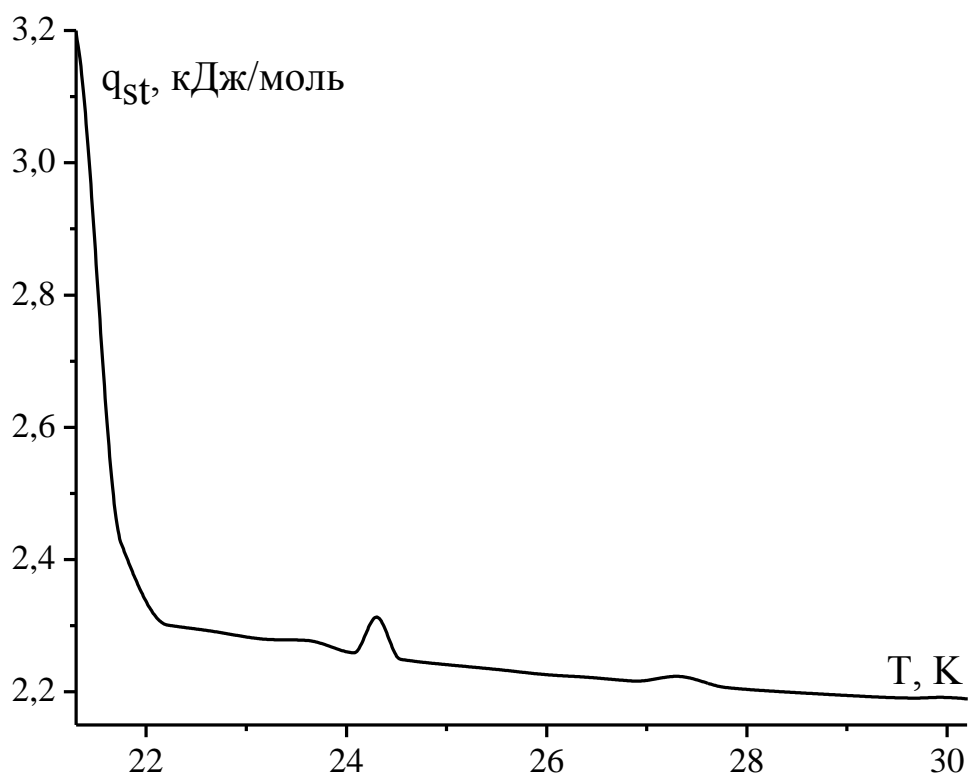


Рис. 31. Температурная зависимость изостерической теплоты адсорбции водорода на графите от температуры. Приведенный случай соответствует шести заполненным монослоям. Расчет проводился для постоянного значения адсорбции 0.25 г/г.

Как и в случае более тонкого адсорбционного слоя, максимальное изменение заполнения внешнего (пятого) монослоя приходится именно на пики изостерической теплоты адсорбции. Интересно, что при практически предельной (для докритического случая) адсорбции пики изостерической теплоты, кроме первого, не наблюдаются (рис. 31). Очевидно, что это связано с минимальным изменением заполнения внешнего (шестого) монослоя во всем диапазоне температур. Относительно общей (усредненной) динамики изменения исследуемой величины можно сказать следующее: при температурах, близких к критическим, изостерическая теплота адсорбции для сравнительно толстых слоев (больше 4 монослоев) уменьшается с увеличением адсорбции (рис. 28). Очевидно, что это связано с большей подвижностью молекул адсорбата, находящихся на большем удалении от подложки и, как следствие, с существенным уменьшением влияния подложки. Это, в свою очередь, облегчает процесс десорбции. Таким образом, нами обнаружена корреляция между пиками на температурной

зависимости изостерической теплоты адсорбции и степенью заполнения монослоев. Тем не менее, происхождение указанных пиков остается в полной мере не ясным.

На рис. 32 приведены зависимости изостерических теплот адсорбции от величины адсорбции при различных фиксированных значениях температуры. Интересно, что некоторые пики наблюдаются и на этих зависимостях, причем, эти пики приходятся приблизительно на одно и то же содержание (с некоторым сдвигом) для кривых, соответствующих различным постоянным температурам. Очевидно это также иллюстрирует неоднородность заполнения монослоев и является ценным источником информации для анализа структурных и термодинамических свойств адсорбционных слоев.

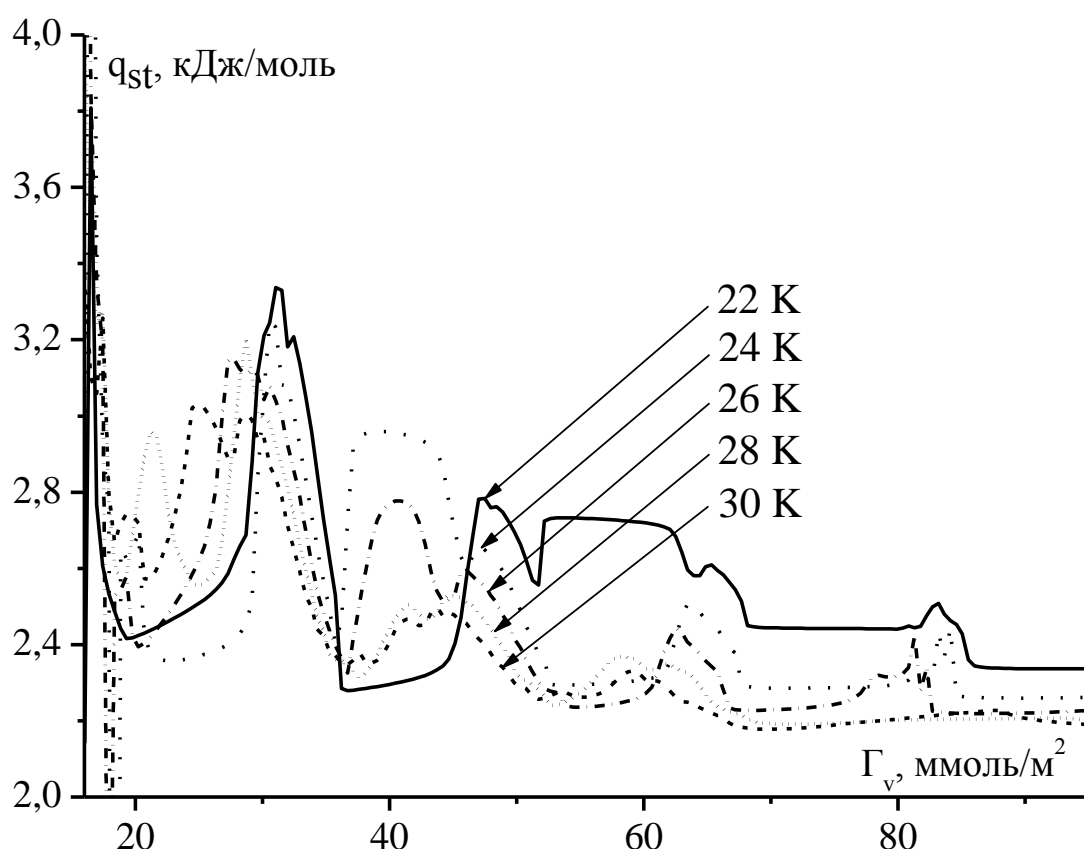


Рис. 32. Изостерические теплоты адсорбции водорода на графите при различных значениях температуры.

Результаты для метана на графите представлены на рис. 33, 34. Так как мы имеем дело с более массивной молекулой, на зависимости изостерической теплоты адсорбции (рис. 33) для малых значений адсорбции ($< 0,23$ г/г)

наблюдается один смещающийся пик, соответствующий скачкообразному изменению заполнения внешнего монослоя. При высоких значениях постоянной адсорбции (> 0.24 г/г) никаких пиков не наблюдается, т.е. заполнение внешнего слоя изменяется плавно. Более того, как и следовало ожидать, для высоких значений постоянной адсорбции (0.25 и 0.45 г/г) различия между величиной изостерической теплоты гораздо менее заметны. Зависимости q_{st} от содержания, представлены на рис. 34. Видно, что помимо характерного первого максимума изостерической теплоты, наблюдающегося на всех аналогичных известных экспериментальных кривых, можно наблюдать и еще один максимум, характеризующий зависимость расчетной величины от структурных изменений в адсорбенте, а именно от изменений величины заполнения внешних монослоев в адсорбционном слое.

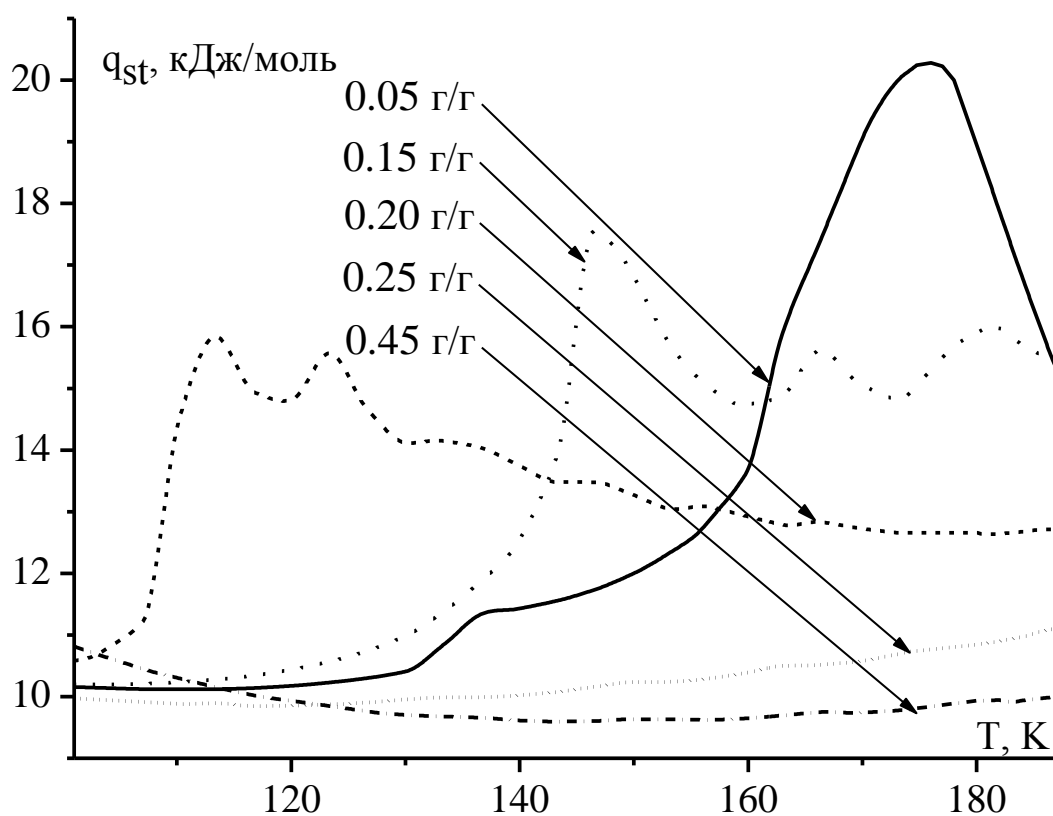


Рис. 33. Семейство температурных зависимостей изостерических теплот адсорбции метана на графите при различных значениях адсорбции.

Сравнение с экспериментальными данными и аналогичным расчетом Е.А. Устинова в рамках МФП представлено на рис. 35.

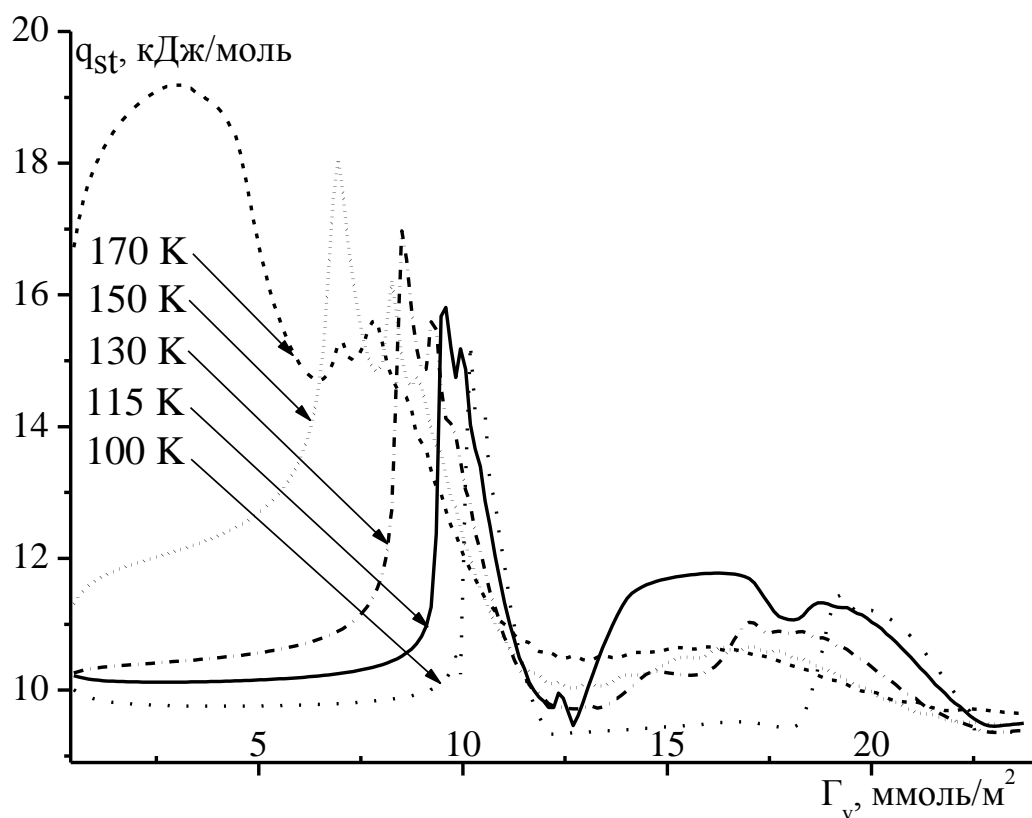


Рис. 34. Изостерические теплоты адсорбции метана на графите при различных значениях температуры.

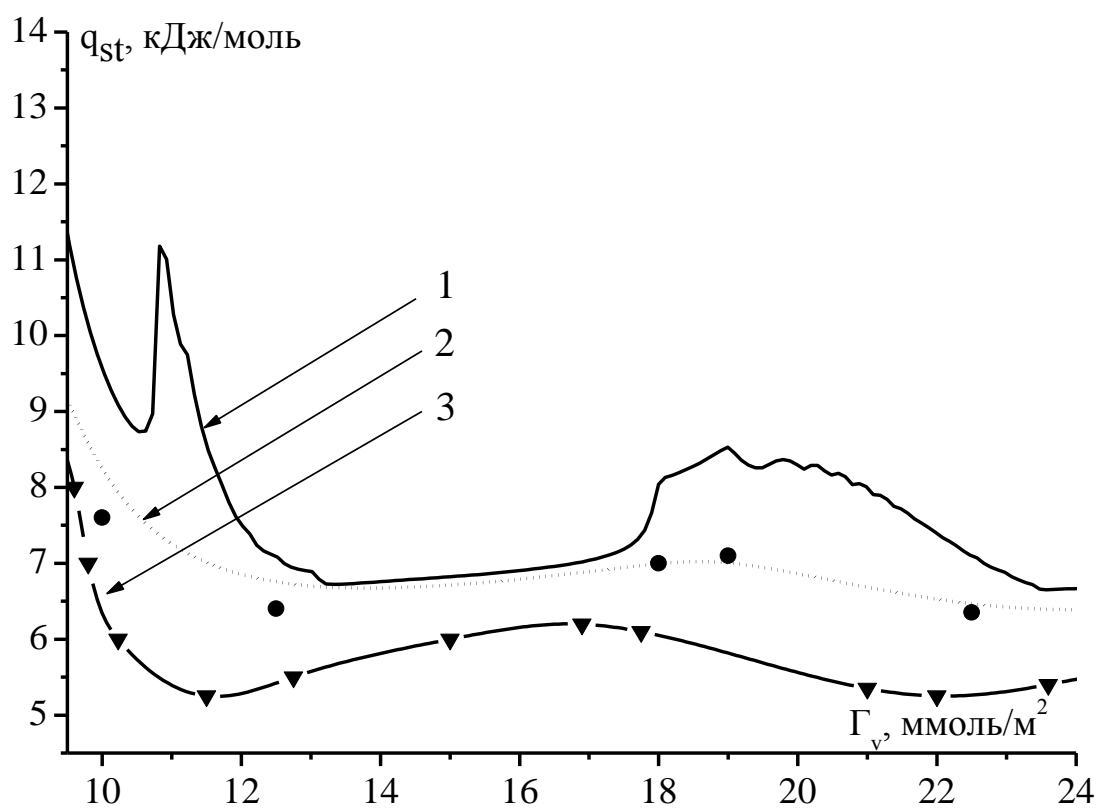


Рис. 35. Зависимость изостерической теплоты адсорбции азота на графите от величины адсорбции (содержания) при температуре 77 К: 1 – наши результаты, 2 – экспериментальные данные [146], 3 – расчетная кривая из работы [147].

В целом поведение изостерической теплоты адсорбции, рассчитанной в рамках используемого нами приближения МФП, для азота на графите хорошо согласуется с данными из работ [146,147]. Более того, на центральном участке кривой, разница между нашими расчетными данными и экспериментальной зависимостью [146] минимальна.

Глава 3. Адсорбционные потенциалы для двумерных и трехмерных адсорбентов с плоской и криволинейной геометрией

3.1. Межмолекулярные взаимодействия и различные виды адсорбционных потенциалов

Расчет потенциальной энергии Φ межмолекулярного взаимодействия молекул с адсорбентами в общем случае представляет трудную задачу [148-156]. Существующая в настоящее время теория межмолекулярных взаимодействий применима, строго говоря, лишь к простейшим системам, например к двум изолированным атомам. Даже в этом случае приходится прибегать к ряду допущений. Во-первых, энергию взаимодействия молекул (или атомов) всегда пытаются выразить через свойства невозмущенных молекул (дипольные, квадрупольные моменты, поляризуемости, магнитные восприимчивости и др.), так как свойства возмущенных молекул определить экспериментально очень трудно. Однако при взаимодействии молекулы всегда возмущают друг друга. Это приводит к тому, что полученные выражения для энергии взаимодействия справедливы лишь приближенно. Во-вторых, взаимное влияние молекул, меняя характеристики невозмущенных параметров, приводит к неаддитивности межмолекулярных взаимодействий. Чем плотнее среда и, следовательно, чем ближе расположены молекулы, тем больше проявляется эффект многочастичного взаимодействия [13]. Аддитивность можно создать искусственно, вводя эффективный потенциал [13], что особенно важно при рассмотрении адсорбции.

Силы, действующие между молекулами, обычно разбивают на несколько составляющих, так что общая сила является их суммой, хотя такое разбиение, конечно, условно, и реально существует только результирующая сила. Энергию отталкивания не удастся выразить через характеристики невозмущенных атомов, так как отталкивание проявляется на очень малых расстояниях [157,158]. Силы отталкивания, быстро возрастающие на малых расстояниях, являются результатом электростатического взаимодействия перекрывающихся электронных

оболочек. Появление таких сил также следует и из принципа Паули, в силу которого электроны перекрывающихся оболочек, имеющие параллельные спины, переходят на уровни с большей энергией. Кроме того, из-за сферической локализации электронного заряда в атомах происходит рост кинетической энергии наиболее удаленных от ядра электронов. В общем случае строгий квантово-механический расчет энергии отталкивания чрезвычайно сложен, поэтому обычно используют различные эмпирические и полуэмпирические уравнения [13,157,158]. Энергию притяжения в зависимости от типа взаимодействующих молекул обычно делят на несколько составляющих [13,151,157-160]: энергию электростатического отталкивания, энергию индукционного взаимодействия и энергию дисперсионного взаимодействия. Для систематизации сил притяжения удобно использовать классификацию А.В. Киселева [10], которая широко применяется в теории физической адсорбции и молекулярной хроматографии (включая жидкостную). Эта классификация условно разделяет межмолекулярные взаимодействия, не сопровождающиеся химическими реакциями, на два основных типа: неспецифические и специфические, приводящие, соответственно, к неспецифической и специфической адсорбции. Неспецифические взаимодействия существуют во всех случаях адсорбции, но их относительный вклад зависит от электронной структуры взаимодействующих партнеров. Важнейшая роль здесь принадлежит дисперсионным силам, которые впервые описаны Ф. Лондоном [148,149,153,161] как результат кооперативного взаимодействия мгновенных или осциллирующих диполей, возникающих как флуктуации при движении электронов. Этот тип взаимодействия универсален, проявляется независимо от природы и ориентации молекул, наличия электростатических зарядов и т.д. Согласно квантово-механическим расчетам Ф. Лондона, а позже Д. Кирквуда и Э. Мюллера, потенциал дисперсионного взаимодействия пары сферических молекул описывается уравнением:

$$\Phi_{дисп} = -\frac{C}{r^6}, \quad (3.1)$$

в котором константа дисперсионного притяжения C определяется поляризуемостями и потенциалами ионизации (по Ф. Лондону) или поляризуемостями и диамагнитными восприимчивостями (по Д. Кирквуду и Э. Мюллеру) взаимодействующих атомов или молекул.

Кроме того, уравнения типа (3.1) включают лишь первый член разложения соответствующих функций. В более общем случае вводятся члены, соответствующие индуцированному диполь-квадрупольному взаимодействию, пропорциональному C_2/r^8 , индуцированному квадруполь-квадрупольному взаимодействию, пропорциональному C_3/r^{10} и т.д., но оценки показывают, что вклад члена C_2/r^8 обычно не превосходит 10 – 20%, члена C_3/r^{10} – 1-3% и т.д. Можно также отметить, что все расчеты констант дисперсионного взаимодействия основаны на предположении, что взаимодействующие частицы находятся на расстоянии, при котором эффекты отталкивания электронных оболочек пренебрежимо малы. Эти некорректности обычно обходятся полуэмпирическим подбором значений констант, приводящим к согласованию результатов расчета и эксперимента. Дисперсионные силы с большой степенью точности можно считать аддитивными [13].

Классификация А.В. Киселева [10] относит к неспецифическим межмолекулярным взаимодействиям и индукционное взаимодействие, которое возникает при сближении нейтральной молекулы с заряженной, например, ионом, который индуцирует диполь в нейтральной молекуле. Энергия такого взаимодействия между зарядом и наведенным диполем (*взаимодействие ион-индуцированный диполь*) равна [8]

$$U_{инд} = -\frac{C_{инд}}{r^6}, \quad (3.2)$$

где константа $C_{инд}$ определяется дипольными моментами и поляризуемостями взаимодействующих молекул (атомов).

По аналогичной схеме происходит взаимодействие «постоянный диполь–индуцированный диполь», «постоянный квадруполь–индуцированный диполь» и

т.д. Следует отметить некоторую условность отнесения подобного типа индукционных взаимодействий к неспецифическим, так как, с одной стороны, этот тип взаимодействия также универсален, как и дисперсионное взаимодействие, но, с другой стороны, – не полностью аддитивен. Так например, диполь, индуцированный катионом, одновременно отталкивается расположенными на поверхности анионами. Более строго говоря, индукционный тип взаимодействия является переходным от неспецифических к специфическим взаимодействиям.

Специфические взаимодействия образуют класс, который включает обширную группу межмолекулярных взаимодействий, при которых происходит ориентационное электростатическое взаимодействие молекул, содержащих ионы, полярные группы или π -электроны. К этой же группе по А.В. Киселеву [10] относится адсорбция с образованием водородных связей, лигандообменных комплексов и комплексов с переносом заряда, т.е. формы адсорбции, которые вполне могут быть отнесены к слабым и даже сильным формам хемосорбции. В целом специфическая адсорбция занимает промежуточную область между физической и химической адсорбцией. К ней можно отнести такие энергии взаимодействия, как энергия взаимодействия иона с диполем, энергия взаимодействия иона с квадруполем другой молекулы, энергия «диполь–диполь» взаимодействия двух полярных молекул и др. Не считая взаимодействия двух точечных ионов, энергия такого типа взаимодействия зависит от ориентации диполей, в связи с чем такой тип специфического взаимодействия иногда называют ориентационным. Однако это название не очень удачно, так как даже при чисто дисперсионном взаимодействии молекул сложной формы возникает некоторая оптимальная взаимная ориентация, которая соответствует максимальному потенциалу взаимодействия.

Полная энергия притяжения двух молекул, таким образом, может быть представлена в виде [8,13]

$$U = U_{дисп} + U_{инд} + U_{эл} \sim 1/r^6.$$

Это взаимодействие называется ван-дер-ваальсовым. Удобным потенциалом для описания межмолекулярного взаимодействия, обусловленного ван-дер-ваальсовыми силами, является потенциал Леннарда-Джонса:

$$w(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (3.3)$$

где σ – линейный, а ε – энергетический параметры потенциала.

Помимо уже упомянутых подходов Ф. Лондона и других исследователей к изучению такого типа взаимодействий, можно отметить подход А.М. Долгоносова [162], связанный с введением так называемых обобщенных зарядов – величин, пропорциональных межатомному взаимодействию и связанную с взаимодействием одновременно нескольких электронов в рамках молекулы.

Далее для полноты систематизации типов межмолекулярных взаимодействий следовало бы рассмотреть водородную связь, которая слабее одинарной ионной и химической ковалентной, но сильнее обычных сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Такая связь возникает, например, при адсорбции воды, спиртов, эфиров, аминов и др. на адсорбентах, поверхность которых покрыта гидроксильными группами (например, на силикагеле с гидратированной поверхностью). В этих случаях образуются молекулярные комплексы с водородной связью при одновременном сохранении неспецифического дисперсионного и индукционного взаимодействия.

Учитывая сложности в определении отталкивательной части межатомного потенциала, часто проводят расчеты с полуэмпирическими модельными потенциалами [13,152].

Теория межмолекулярных сил развивается на протяжении более 60-ти лет, причем основное внимание уделяется исследованию взаимодействия между макроскопическими телами, например сферами, цилиндрами и объектами иной формы [163-165]. При этом можно выделить два основных подхода к проблеме: 1) микроскопический, который исходит из использования потенциала межатомного или межмолекулярного взаимодействия; 2) макроскопический, который не учитывает дискретную структуру вещества. Первый из указанных подходов

восходит к Г. Гамакеру [166], получившему, в частности потенциал притяжения между двумя сферическими частицами. Используя выражение для потенциала ван-дер-ваальсова взаимодействия [165], ограничиваясь при этом условием аддитивности взаимодействий, можно, проинтегрировав парные взаимодействия отдельных атомов, получить потенциал взаимодействия атома и поверхности произвольной формы. Таким образом были получены выражения для потенциалов ван-дер-ваальсова взаимодействия атома и макроскопических тел со сферической, цилиндрической и плоской поверхностями, выраженные через так называемую константу Гамакера. Общая теория ван-дер-ваальсова притяжения макроскопических тел была предложена в работах Е.М. Лифшица и И.Е. Дзялошинского [148,167]. В этом подходе, который позже получил известность как теория ДЛФО, не учитывается атомистическая структура, а силы между макроскопическими объектами выражены через такие интенсивные величины, как диэлектрические постоянные и показатели преломления. Во многих отношениях это более адекватная теория, поскольку учитывает неаддитивность ван-дер-ваальсова притяжения и эффекты запаздывания, приводящие к немонотонной зависимости сил притяжения от расстояния между телами.

Однако, при применении ряда теоретических методов, например метода функционала плотности [133], а также методов компьютерного моделирования необходимо знать выражение для потенциала отдельного атома в поле макроскопического тела, тонкой пленки или иного надмолекулярного объекта. Выражение для такого одночастичного потенциала (точнее только для той его части, которая связана с ван-дер-ваальсовым притяжением) в принципе можно рассчитать в рамках ДЛФО [149]. Полученный таким образом потенциал, тем не менее, не годится для его применения, например, в рамках метода функционала плотности, как минимум, по двум причинам. Во-первых, для многих важных с практической точки зрения геометрий в рамках теории ДЛФО не удается получить аналитическое выражение для потенциала взаимодействия для любых расстояний между поверхностью и частицей. Во-вторых, такие одночастичные потенциалы не содержат параметры парных межмолекулярных потенциалов,

которые являются неотъемлемой частью микроскопического подхода. Более того, как отмечено в работе [168], в наноразмерной области теория ДЛФО требует введения значительных поправок на кривизну частиц при расчете ван-дер-ваальсовых и ионно-электростатических взаимодействий между поверхностями.

В свою очередь, ограничения микроскопического подхода, связанные с приближением аддитивности, в принципе преодолимы. В рамках активно развивающейся в настоящее время концепции «многомасштабного моделирования» [169] расчет физико-химических свойств веществ базируется на сопряжении нескольких методов моделирования в виде иерархической расчетной схемы, включающей в себя квантово-механические, атомистические, мезоскопические и континуальные модели изучаемой системы и ее фрагментов. Например, методы атомистического моделирования, такие как метод молекулярной динамики, используют силовые поля, получаемые на основе квантово-механических расчетов, с последующей подгонкой параметров под экспериментальные данные. Полученная на основе метода молекулярной динамики информация о поведении исследуемой системы позволяет, например, восстановить параметры потенциалов, описывающих взаимодействие «жидкость–подложка». В свою очередь эти параметры могут быть использованы на следующем вышестоящем уровне, таком, например, как метод функционала плотности [179].

В связи с вышеизложенным, применение микроскопического подхода к выводу выражений для одночастичных потенциалов, отвечающих макроскопическим телам с различной геометрией, представляется весьма актуальным. Ранее в наших работах исследовалась адсорбция на плоской поверхности твердого тела [133,179] и в плоской щелевидной поре [183] с использованием метода функционала плотности. Однако в настоящее время большой интерес проявляется к адсорбции углеродными и иными нанотрубками, молекулами фуллерена, волокнами, а также пористыми адсорбентами. Перечисленные объекты имеют, как правило, сферическую или цилиндрическую геометрию. Кроме того, пористые адсорбенты содержат, как правило,

сферические и цилиндрические сегменты. Таким образом, возникает необходимость в выводе и последующем использовании одночастичных потенциалов для адсорбентов с различной геометрией. Такие потенциалы для некоторых случаев были получены ранее [174].

Как уже отмечалось, в данной работе будет рассмотрена физическая адсорбция, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса. В общем случае корректный учет ван-дер-ваальсовых сил, действующих на частицу со стороны твердого тела, представляет собой весьма сложную задачу.

При рассмотрении пористых адсорбентов возникает необходимость нахождения и последующего использования адсорбционного потенциала стенок поры. Обычно, при рассмотрении пористых адсорбентов выделяют несколько видов пор:

1. Плоские щелевидные;
2. Конусовидные;
3. Цилиндрические с одним открытым концом и другим, образованным сферической поверхностью;
4. Цилиндрические с двумя открытыми концами.

Разновидности пор 2-4 отвечают криволинейной геометрии. Разумеется, реальные пористые адсорбенты имеют все вышеперечисленные виды пор. Такие наноструктуры, как нанотрубка и фуллерен, могут быть с достаточно высокой точностью представлены в виде цилиндрической и сферической поверхностей соответственно. Поскольку эффективные размеры атомов, в том числе атомов углерода, сравнимы с расстояниями между ними, указанные выше объекты могут рассматриваться в континуальном приближении. Это же относится к графену, который может рассматриваться как плоский континуальный адсорбент.

В данной работе нами были получены одночастичные потенциалы, отвечающие леннард-джонсовскому взаимодействию (3.3), для подложек различной геометрии. Расчеты проводились для следующих видов подложек:

1. Плоской (двумерной и массивной, отвечающей полупространству);

2. Сферической (при этом рассматривались следующие случаи: внутри и снаружи сферической поверхности, внутри сферической поры в веществе и для шарообразного тела);
3. Цилиндрической (внутри и снаружи цилиндрической поверхности, внутри цилиндрической поры в веществе и для цилиндрического стержня).

Следует также особо отметить, что область применимости адсорбционных потенциалов криволинейных поверхностей не ограничивается лишь задачами адсорбции. Эти потенциалы необходимы также при рассмотрении капиллярной конденсации, смачивания и других поверхностных явлений, а также при компьютерном моделировании соответствующих систем. Таким образом, хотя поставленная задача носит в основном математический характер, ее решение связано с рядом фундаментальных и прикладных проблем нанофизики и нанотехнологии.

3.2. Различные варианты одночастичных потенциалов для адсорбентов с плоской поверхностью

Будем считать, что молекулы (атомы) подложки взаимодействуют с молекулами (атомами) адсорбата посредством потенциала Леннарда-Джонса (3.3). При этом линейный σ и энергетический ε параметры могут быть найдены с помощью формул Лоренца-Бертло:

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_s + \sigma_f), \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_f}, \quad (3.4)$$

в которых индекс s относится к подложке, а f – к адсорбату.

Используя (3.3), можно получить выражение для одночастичного потенциала, создаваемого подложкой произвольной геометрии:

$$U(\mathbf{r}) = \rho_s \int w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\Omega, \quad (3.5)$$

в котором ρ_s – плотность атомов подложки, $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – расстояние между атомом подложки и атомом адсорбата, $d\Omega$ – мера площади или объема.

Плоская подложка, случай двумерного континуума

В общем виде потенциал подложки будет иметь вид:

$$U(\mathbf{r}) = \rho_s \int w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^2 \mathbf{r}' = \rho_s \int w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) dS, \quad (3.6)$$

где $s = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{z^2 + x^2}$ – расстояние между элементом площади подложки и частицей, для которой рассчитывается потенциал; $dS = x dx d\varphi$ – элемент площади подложки в цилиндрической системе координат; ρ_s – поверхностная плотность атомов подложки.

Проведем некоторые преобразования, необходимые для интегрирования потенциала. Дифференцируя расстояние между элементом площади подложки и частицей, получим $s ds = x dx$. Следовательно, $dS = s ds d\varphi$.

После преобразований получим: $U(z) = \rho_s \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} w(\sqrt{z^2 + x^2}) x dx = 2\pi \rho_s \int_z^{\infty} w(s) s ds$

$\Leftrightarrow U(z) = 8\pi \varepsilon \rho_s \int_z^{\infty} \left\{ (\sigma/s)^{12} - (\sigma/s)^6 \right\} s ds$. Проводя интегрирование, окончательно

находим выражение для потенциала плоской двумерной поверхности

$$U(z) = 2\pi \rho_s \sigma^6 \left\{ \frac{2}{5} \frac{\sigma^6}{z^{10}} - \frac{1}{z^4} \right\}.$$

В дальнейшем все получаемые потенциалы будем записывать в приведенных единицах. Для случая плоской двумерной поверхности приведенный потенциал $U^*(z)$ определим соотношением: $U(z)/\varepsilon \rho_s \sigma^2$, а приведенную координату z^* соотношением $z^* = z/\sigma$ (в дальнейшем значок * в обозначении приведенной координаты опускаем).

$$U^*(z) = 2\pi \left\{ \frac{2}{5} \frac{1}{z^{10}} - \frac{1}{z^4} \right\} \quad (3.7)$$

График потенциала плоской двумерной подложки показан на рис. 36. На рис. 37. представлен физический аналог такой подложки – графен (монослой графита).

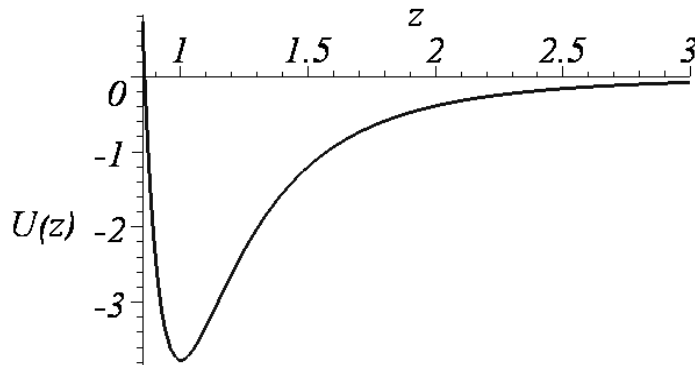


Рис. 36. Потенциал двумерной подложки

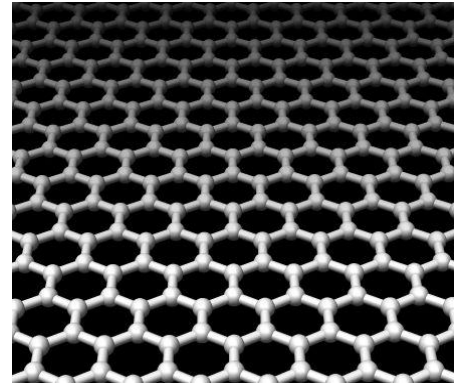


Рис. 37. Слой графена

Массивная плоская подложка

В случае массивной подложки потенциал будет иметь следующий вид:

$$U(\mathbf{r}') = \rho_v \int w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3 \mathbf{r}', \quad (3.8)$$

где $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{(z - z')^2 + x^2}$ – расстояние между элементом объема адсорбента и частицей, $d^3 \mathbf{r}' = x dx d\varphi dz'$ – элемент объема подложки (рис. 38), ρ_v – объемная плотность адсорбента. Перейдя к новой переменной $s = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, получим для потенциала выражение:

$$U(z) = \rho_v \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^0 dz' \int_0^{\infty} w(\sqrt{(z - z')^2 + x^2}) x dx = 2\pi \rho_v \int_{-\infty}^0 dz' \int_{|z-z'|}^{\infty} w(s) s ds,$$

откуда с учетом (3.3) получим окончательное выражение для потенциала плоской массивной подложки:

$$U(z) = \frac{2}{3} \pi \varepsilon \rho_v \sigma^6 \left\{ \frac{2}{15} \frac{\sigma^6}{z^9} - \frac{1}{z^3} \right\}.$$

В приведенных единицах для приведенного потенциала $U^*(z) = U(z) / \varepsilon \rho_v \sigma^3$ последнее выражение принимает следующий вид (рис. 39):

$$U^*(z) = \frac{2}{3} \pi \left\{ \frac{2}{15} \frac{\sigma^6}{z^9} - \frac{1}{z^3} \right\}. \quad (3.9)$$

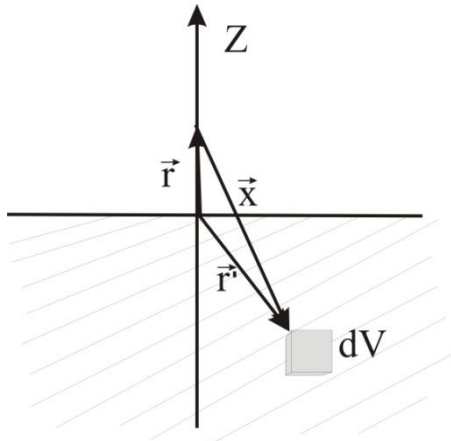


Рис. 38. Плоская массивная подложка

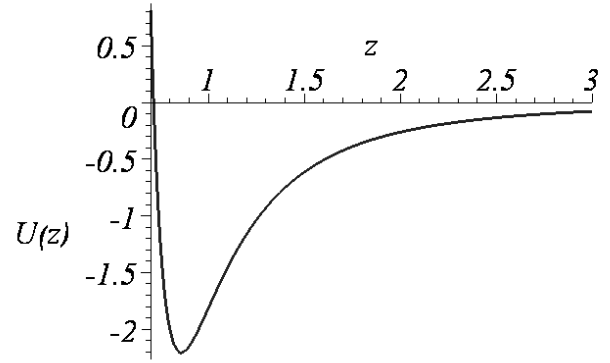


Рис. 39. Потенциал плоской массивной подложки

3.3. Различные варианты одночастичных потенциалов для адсорбентов со сферической поверхностью

Рассмотрим потенциальное поле, создаваемое сферической поверхностью (двумерным континуумом). Согласно рис. 40, расстояние $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ между элементом площади поверхности подложки $dS = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi$, записанным в сферических координатах, и атомом адсорбата равно $\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}$, где R – радиус сферы. Поэтому формула (3.6) в данном случае принимает следующий вид

$$U(r) = \rho_s R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi w(\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}) \sin \theta d\theta. \quad (3.10)$$

Используя замену $s(\theta) = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}$, можно привести выражение (3.10) к виду:

$$U(r) = 2\pi \rho_s \frac{R}{r} \int_{|r-R|}^{r+R} w(s) s ds = 8\pi \epsilon \rho_s \frac{R}{r} \int_{|r-R|}^{r+R} \left\{ \left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right\} s ds. \quad (3.11)$$

Взяв интеграл в (3.11), получим окончательное выражение для потенциала сферической поверхности в приведенных единицах:

$$U^*(z) = \frac{2\pi}{1 - \frac{z}{R}} \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{1}{z^{10}} - \frac{1}{(2R-z)^{10}} \right) - \left(\frac{1}{z^4} - \frac{1}{(2R-z)^4} \right) \right\}, \quad (3.12)$$

в котором $z = R - r$ – расстояние вовнутрь от поверхности сферы. Легко видеть, что выражение (3.12) справедливо как для внутренней, так и для внешней областей сферы. В последнем случае нужно выбрать $z = r - R$. На рис. 41. представлен график потенциала (3.12) как внутри, так и снаружи сферической подложки. Нетрудно показать, что в пределе $R \rightarrow \infty$ выражение (3.12) переходит в формулу для потенциала бесконечной плоскости (монослоя) (3.7).

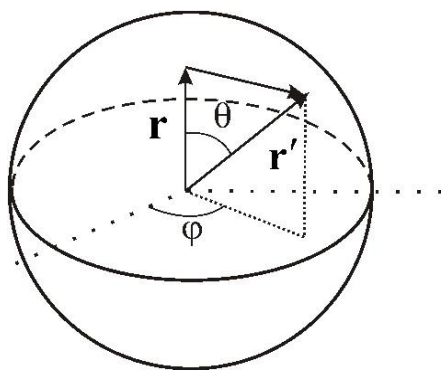


Рис. 40. К выводу потенциала для области внутри сферической поверхности.

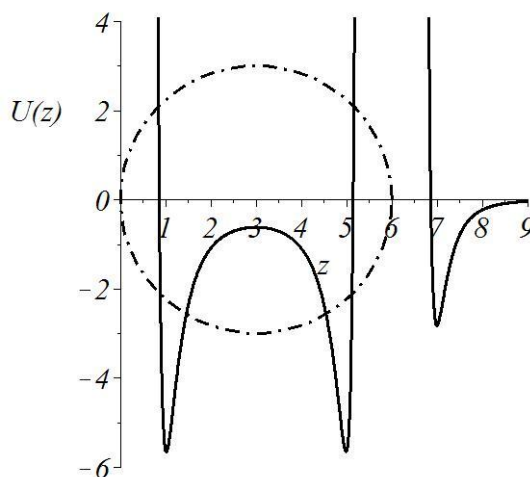


Рис. 41. Потенциал сферической поверхности приведенного радиуса, равного трем. Окружность – диаметрально сечение сферы.

Реальные наносистемы, которые с достаточно высокой точностью можно моделировать в виде сферической поверхности, приведены на рис. 42.

Сферическая пора в объемной фазе

Применяя общую формулу потенциала подложки (3.8) и выражение для элемента объема $dV = r'^2 \sin \theta dr' d\theta d\phi$ адсорбента, получим формулу для вычисления потенциала, создаваемого однородным веществом в сферической поре:

$$U(r) = 2\pi\rho_s \int_R^\infty r'^2 dr' \int_0^\pi w\left(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}\right) \sin \theta d\theta. \quad (3.13)$$

Переход к новой переменной $s(\theta) = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}$ позволяет представить (3.13) в виде:

$$U(r) = \frac{2\pi\epsilon\rho_s\sigma^6}{r} \int_R^\infty \left\{ \frac{2}{5}\sigma^6 \left(\frac{1}{(r-r')^{10}} - \frac{1}{(r+r')^{10}} \right) - \left(\frac{1}{(r-r')^4} - \frac{1}{(r+r')^4} \right) \right\} r' dr'. \quad (3.14)$$

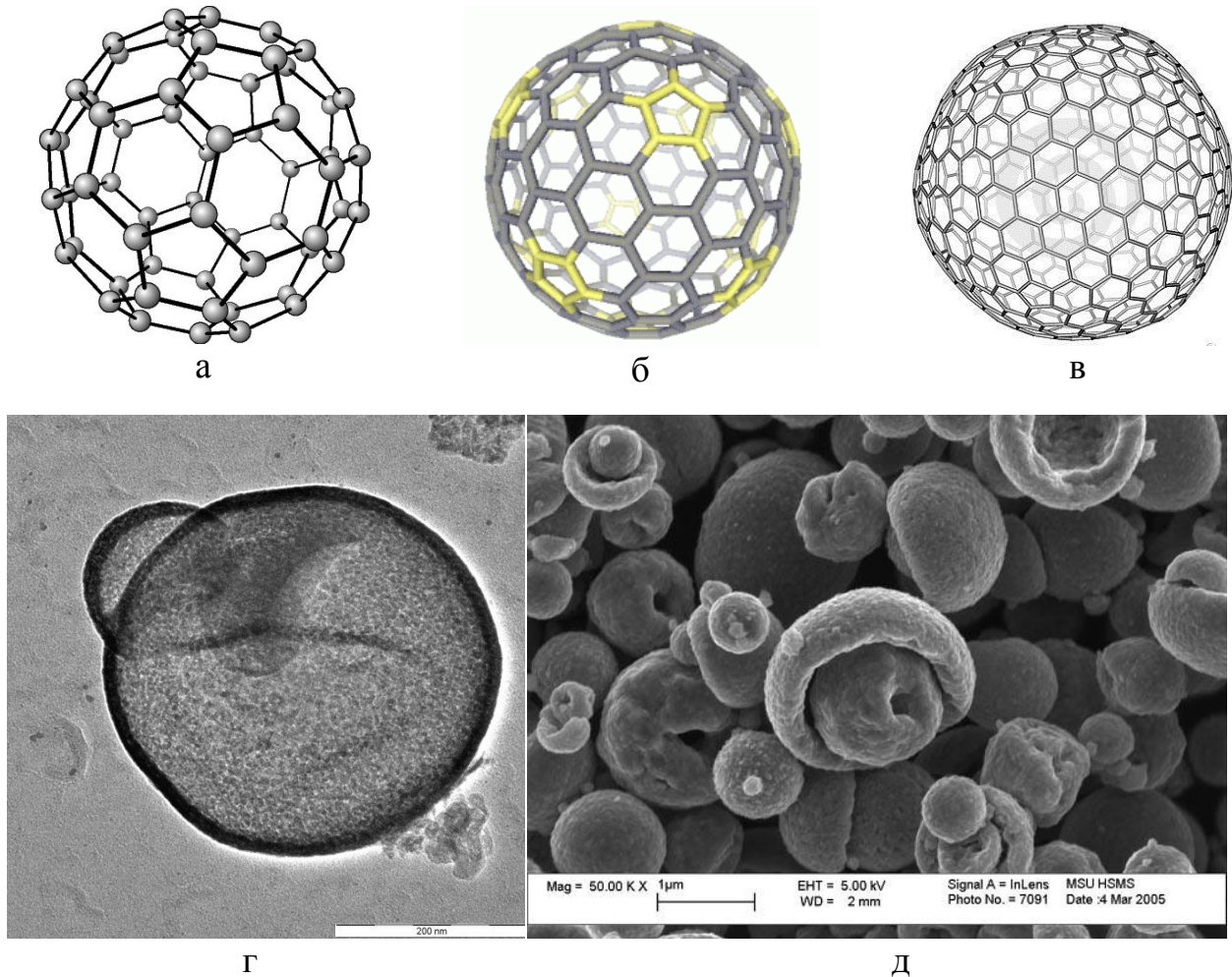


Рис. 42 Реальные наносистемы, которые с достаточно высокой степенью точности можно моделировать, как сферическую поверхность: а – фуллерен C_{60} ; б – фуллерен C_{240} ; в – фуллерен C_{540} ; г – пустая оболочка, состоящая из наночастиц оксида железа (III) [170]; д – полые деформированные микросферы, полученные пиролизом аэрозолей [170].

Интегрирование по переменной r' приводит к окончательному выражению для потенциала внутри сферической поры:

$$U^*(z) = \frac{16\pi R^3}{3} \left\{ \frac{\frac{R^6}{3} + 3R^4(R-z)^2 + \frac{21R^2(R-z)^4}{5} + (R-z)^6}{z^9(2R-z)^9} - \frac{1}{z^3(2R-z)^3} \right\}, \quad (3.15)$$

в котором $z = R - r$. Поведение потенциала (3.15) аналогично поведению потенциала (3.12).

Однородная сферическая частица

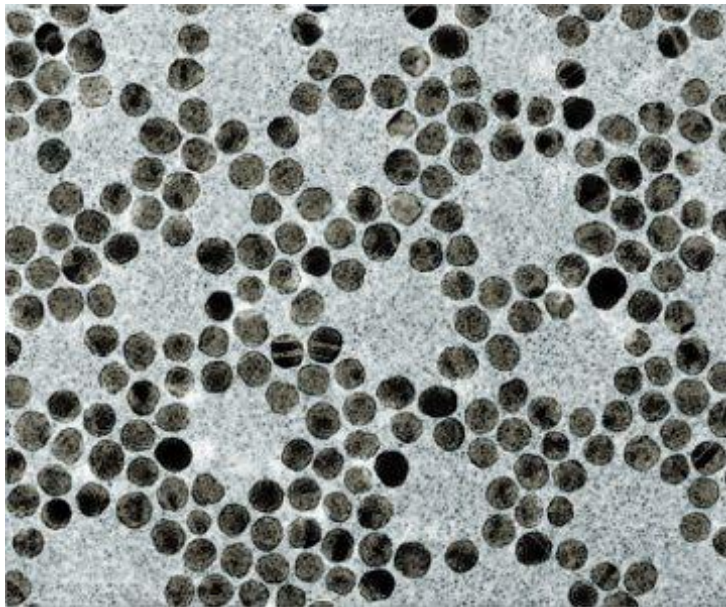
Заменяя в формуле (3.14) пределы интегрирования по r' с $[R, \infty)$ на $[0, R]$, получим выражение для потенциала, создаваемого сплошным однородным сферическим телом:

$$U^*(z) = \frac{4\pi}{5} \left\{ \frac{1}{8(R+z)} \left[\frac{1}{(2R+z)^8} - \frac{1}{z^8} + 10 \left(\frac{1}{z^2} - \frac{1}{(2R+z)^2} \right) \right] + \frac{5}{6} \left(\frac{1}{(2R+z)^3} - \frac{1}{z^3} \right) + \frac{1}{9} \left(\frac{1}{z^9} - \frac{1}{(2R+z)^9} \right) \right\} \quad (3.16)$$

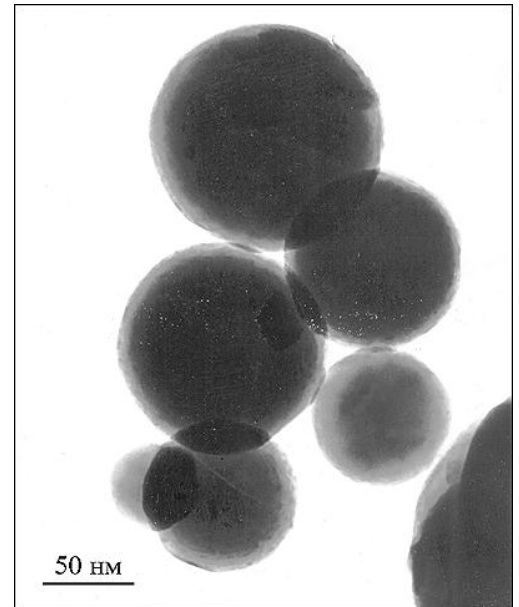
где $z = r - R$. В пределе $R \rightarrow \infty$ приходим к формуле для потенциала объемной однородной плоской поверхности:

$$U^*(z) = \frac{2}{3} \pi \left\{ \frac{2}{15} \frac{\sigma^6}{z^9} - \frac{1}{z^3} \right\}. \quad (3.17)$$

Реальные наносистемы, отвечающие рассматриваемому случаю, приведены на рис. 43.



а



б

Рис. 43. Реальные наносистемы, которые с достаточно высокой степенью точности можно моделировать, как однородные сферические частицы: а – сферические наночастицы золота с диаметрами в диапазоне 40-80 нм [171]; б – частицы металлического висмута, образованных при восстановлении стеарата висмута в присутствии высококипящего спирта [172].

3.4. Одночастичные потенциалы для цилиндрической поры и двумерных цилиндрических адсорбентов (нанотрубок)

Цилиндрическая поверхность (двумерный континуум)

Рис. 44 поясняет способ определения расстояния $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ между некоторой точкой внутри цилиндрической поверхности радиуса R и точкой, лежащей на поверхности цилиндра. Это расстояние равно $\sqrt{z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \varphi}$. Записав элемент площади цилиндрической поверхности в цилиндрических координатах $dS = R d\varphi dz$, преобразуем (3.6) к виду:

$$\begin{aligned} U(r) &= \rho_s \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} w\left(\sqrt{z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \varphi}\right) R dz = \\ &= 4\rho_s \varepsilon R \int_0^{\pi} d\varphi \sum_{n=3,6} (-1)^n \int_0^{\infty} \frac{\sigma^{2n}}{\left(z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \varphi\right)^n} dz. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Интегрированием по z получим

$$U(r) = \pi \rho_s \varepsilon R \int_0^{\pi} \left\{ \frac{63}{32} \frac{\sigma^{12}}{\left(r^2 + R^2 - 2rR \cos \varphi\right)^{\frac{11}{2}}} - \frac{3\sigma^6}{\left(r^2 + R^2 - 2rR \cos \varphi\right)^{\frac{5}{2}}} \right\} d\varphi.$$

После двух замен: $\cos \varphi = 1 - 2\sin^2(\varphi/2)$ и $\theta = \varphi/2$ выражение для потенциала будет выглядеть следующим образом:

$$U(r) = \pi \rho_s \varepsilon R \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \frac{63}{16} \frac{\sigma^{12}}{\left((R-r)^2 + 4rR \sin^2 \theta\right)^{\frac{11}{2}}} - 6 \frac{\sigma^6}{\left((R-r)^2 + 4rR \sin^2 \theta\right)^{\frac{5}{2}}} \right\} d\theta.$$

Замены $\sqrt{y} = \sin \theta$ и $k = -\frac{4Rr}{(R-r)^2}$ позволяют привести потенциал к виду

$$U(r) = \pi \rho_s \varepsilon R \int_0^1 \left\{ \frac{63\sigma^{12} y^{\frac{1}{2}}}{32(R-r)^{\frac{11}{2}}} (1-y)^{\frac{1}{2}} (1-ky)^{\frac{11}{2}} - \frac{3\sigma^6 y^{\frac{1}{2}}}{(R-r)^{\frac{5}{2}}} (1-y)^{\frac{1}{2}} (1-ky)^{\frac{5}{2}} \right\} dy,$$

допускающему интегрирование с помощью формулы Эйлера для гипергеометрической функции $F(a, b; c; z)$ [173, С.373]:

$$F(a, b; c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} \int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-kt)^{-a} dt.$$

Здесь $\Gamma(c)$ – гамма-функция [173, С.81]. После интегрирования получим:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon R \left\{ \frac{63\sigma^{12}}{32(R-r)^{11}} F\left(\frac{11}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{(R-r)^2}\right) - \frac{3\sigma^6}{(R-r)^5} F\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{(R-r)^2}\right) \right\}.$$

Применив формулы преобразования гипергеометрических функций [173, С. 373, 374], можно придать потенциалу более удобный для расчетов вид:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[\left(\frac{R-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) - \right. \\ \left. - 3 \left[\left(\frac{R-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \right\}. \quad (3.19)$$

В приведенных единицах $U^*(z) = U(z) / \rho_s \sigma^2$, $R^* = R/\sigma$, $z^* = z/\sigma$ получим

$$U^*(z) = \pi^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[\frac{z}{R} (2R-z) \right]^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2\right) - \right. \\ \left. - 3 \left[\frac{z}{R} (2R-z) \right]^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2\right) \right\}, \quad (3.20)$$

где $z = R - r$. Значок * у символов R , r и z опущен. Формула (3.19) справедлива и в случае внешней по отношению к цилиндру области. График потенциала (3.20) приведен на рис. 45. Данный потенциал, полученный ранее в работе [174], как правило, используется в литературе для описания адсорбции углеродными нанотрубками (реальные наносистемы, отвечающие рассматриваемому случаю, приведены на рис. 46).

Цилиндрическая пора

Для определения потенциала в цилиндрической поре, находящейся в сплошном однородном веществе, плотность которого равна ρ_s , воспользуемся

рис. 47. Представляя элемент объема вещества в виде $dV = xdx\varphi dz$, запишем формулу (3.8):

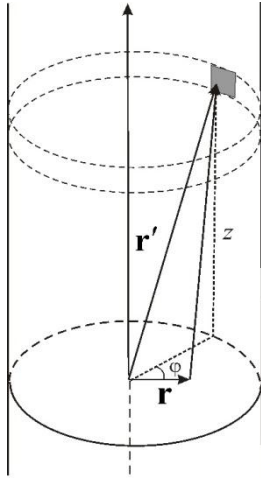


Рис. 44. К выводу потенциала для внутренней области, ограниченной цилиндрической поверхностью.

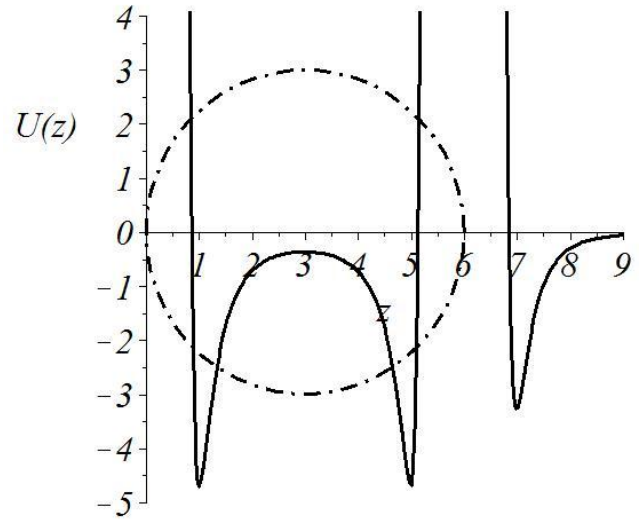
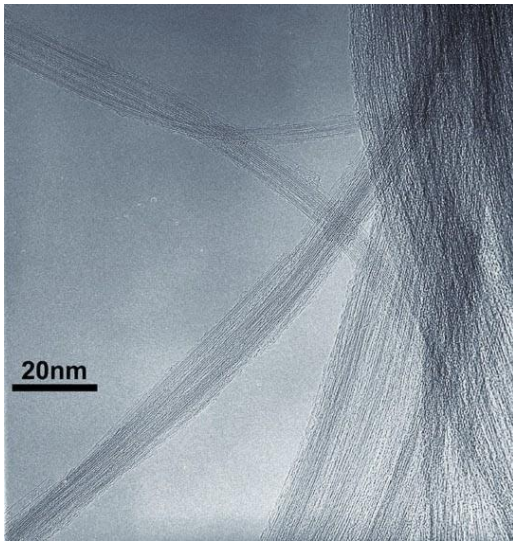
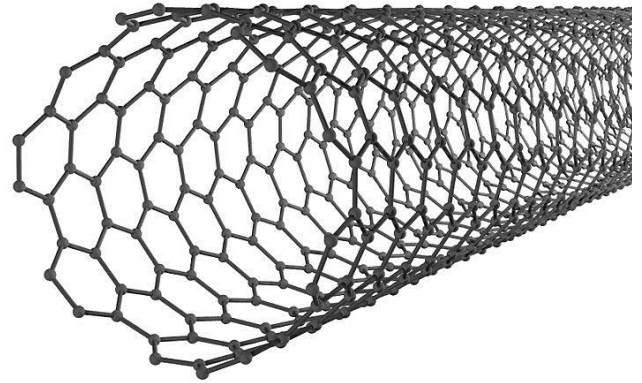


Рис. 45. Потенциал цилиндрической поверхности приведенного радиуса, равного трем. Окружность – диаметральное сечение цилиндра.



а



б

Рис. 46 Реальные наносистемы, которые с достаточно высокой степенью точности можно моделировать, как цилиндрическую поверхность: а - одностенные углеродные нанотрубки (пучок) [170]; б - одностенная углеродная нанотрубка.

$$U(r) = 4\rho_s \int_0^\pi d\varphi \int_R^\infty \int_0^\infty w(\sqrt{z^2 + r^2 + x^2 - 2rx\cos\varphi}) xdx dz \quad (3.21)$$

После последовательного интегрирования по z и φ получим:

$$U(r) = \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^2}{R} \int_R^\infty \left\{ \frac{63}{32} \left[\left(\frac{x-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{x} \right) \right]^{-10} F \left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{r}{x} \right)^2 \right) - \right. \\ \left. - 3 \left[\left(\frac{x-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{x} \right) \right]^{-4} F \left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{r}{x} \right)^2 \right) \right\} x dx.$$

Заменой $t = (r/x)^2$ приведем последнее выражение к виду:

$$U(r) = \frac{63}{64} \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^{12}}{R r^8} \int_0^{\left(\frac{r}{R}\right)^2} t^3 (1-t)^{-10} F \left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; t \right) dt - \\ - \frac{3}{2} \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6}{R r^2} \int_0^{\left(\frac{r}{R}\right)^2} (1-t)^{-4} F \left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; t \right) dt.$$

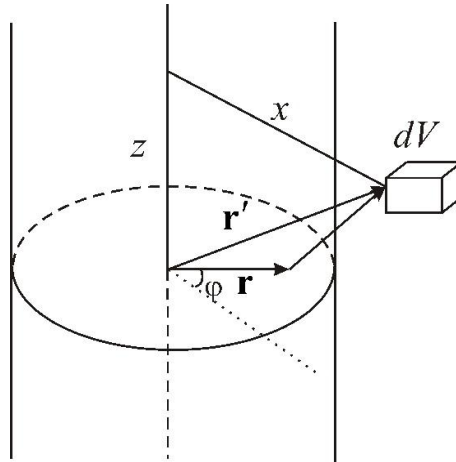


Рис. 47. К выводу потенциала для области внутри цилиндрической поры.

Интегрированием по переменной t [175, стр.41] получаем окончательное выражение для потенциала цилиндрической поры в веществе (в приведенных единицах):

$$U^*(z) = \frac{189}{32} \frac{\pi^2}{R^9} \sum_{k=1}^4 \left\{ \frac{(-1)^{k+1}}{(4-k)! \Gamma(k+1)} \left(\frac{R^2}{z(2R-z)} \right)^{10-k} F \left(k - \frac{9}{2}, k - \frac{9}{2}; k+1; \left(1 - \frac{z}{R} \right)^2 \right) \right\} - \\ - \frac{3}{2} \frac{\pi^2 R^3}{z^3 (2R-z)^3} F \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 2; \left(1 - \frac{z}{R} \right)^2 \right), \quad (3.22)$$

где $z = R - r$.

Цилиндрический стержень

Заменяя в формуле (3.21) пределы интегрирования по x с $[R, \infty)$ на $[0, R]$ и интегрируя найденное выражение по z и φ , получим промежуточное выражение для потенциала, создаваемого сплошным однородным цилиндром:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6 \int_0^R \left\{ \frac{63\sigma^6}{32(r-x)^{11}} F\left(\frac{11}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4rx}{(r-x)^2}\right) - \frac{3}{(r-x)^5} F\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4rx}{(r-x)^2}\right) \right\} x dx.$$

Применив формулы преобразования гипергеометрических функций [173, стр. 373,375]

$$F\left(\frac{11}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4rx}{(r-x)^2}\right) = \left(1 - \frac{x}{r}\right) \left(1 + \frac{x}{r}\right)^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{x}{r}\right)^2\right),$$

$$F\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4rx}{(r-x)^2}\right) = \left(1 - \frac{x}{r}\right) \left(1 + \frac{x}{r}\right)^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{x}{r}\right)^2\right),$$

получим интеграл:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6 \int_0^R \left\{ \frac{63\sigma^6}{32r^{10}} \frac{x}{r} \left[1 - \left(\frac{x}{r}\right)^2\right]^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{x}{r}\right)^2\right) - \frac{3}{r^4} \frac{x}{r} \left[1 - \left(\frac{x}{r}\right)^2\right]^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{x}{r}\right)^2\right) \right\} dx.$$

Используя замену $t = (x/r)^2$, приходим к выражению

$$U(r) = \frac{63}{64} \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^{12}}{r^9} \int_0^{\left(\frac{R}{r}\right)^2} (1-t)^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; t\right) dt - \frac{3}{2} \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6}{r^3} \int_0^{\left(\frac{R}{r}\right)^2} (1-t)^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; t\right) dt.$$

Воспользовавшись формулами для интегрирования [175, С.41], получим:

$$U(r) = \frac{63}{64} \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^{12} R^2 r^9}{(r-R)^9 (r+R)^9} F\left(-\frac{7}{2}, -\frac{7}{2}; 2; \left(\frac{R}{r}\right)^2\right) - \frac{3}{2} \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6 R^2 r}{(r-R)^3 (r+R)^3} F\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 2; \left(\frac{R}{r}\right)^2\right).$$

Формулы преобразования из [173, С.373]

$$F\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 2; \left(\frac{R}{r}\right)^2\right) = \frac{(r^2 - R^2)^{\frac{1}{2}}}{r} F\left(-\frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 2; -\frac{R^2}{(r-R)(r+R)}\right),$$

$$F\left(-\frac{7}{2}, -\frac{7}{2}; 2; \left(\frac{R}{r}\right)^2\right) = \frac{(r^2 - R^2)^{\frac{7}{2}}}{r^7} F\left(-\frac{7}{2}, \frac{11}{2}; 2; -\frac{R^2}{(r-R)(r+R)}\right)$$

позволяют обойти особые точки в гипергеометрической функции и получить окончательное выражение для потенциала цилиндрического стержня (в приведенных единицах)

$$U^*(z) = \frac{\pi^2 R^2}{2z^{\frac{5}{2}} (z+2R)^{\frac{5}{2}}} \left\{ \frac{63}{32} \frac{\sigma^6}{z^3 (z+2R)^3} F\left(-\frac{7}{2}, \frac{11}{2}; 2; -\frac{R^2}{z(z+2R)}\right) - 3F\left(-\frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 2; -\frac{R^2}{z(z+2R)}\right) \right\}, \quad (3.23)$$

где $z = r - R$. График потенциала (3.23) приведен на рис. 52. Реальные наносистемы, которые с достаточно высокой точностью можно моделировать в виде цилиндрического стержня (нити) приведены на рис. 48.

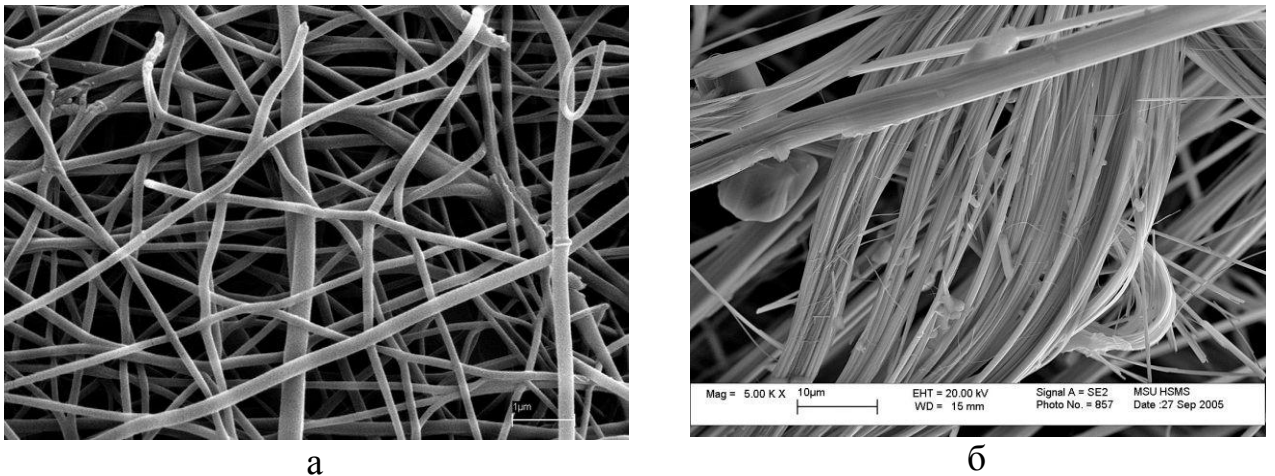


Рис. 48. Реальные наносистемы, которые с достаточно высокой степенью точности можно моделировать цилиндрическим стержнем (нитью): а - нановолокно [176]; б - протонные супернити [170].

3.5. Влияние границ пор

Для учета конечной длины цилиндрической поры необходимо ввести зависимость потенциала от расстояния вдоль его оси. Для этого рассмотрим пору длины $2L$ и радиуса R . Точка наблюдения в этом случае будет определяться двумя координатами (r, z) . Следовательно, (3.18) примет вид:

$$\begin{aligned} U(r, z) &= \rho_s \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-L}^L w\left(\sqrt{(z-z')^2 + r^2 + R^2 - 2rR\cos\varphi}\right) Rdz' = \\ &= 2\rho_s R \int_0^\pi d\varphi \int_{-L}^L w\left(\sqrt{(z-z')^2 + r^2 + R^2 - 2rR\cos\varphi}\right) dz'. \end{aligned}$$

Введя переменную $\xi = z' - z$, запишем

$$\begin{aligned} U(r, z) &= 8\rho_s \varepsilon R \int_0^\pi d\varphi \sum_{n=3,6} (-1)^n \int_{-(L+z)}^{L-z} \frac{\sigma^{2n}}{(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR\cos\varphi)^n} d\xi = \\ &= 8\rho_s \varepsilon R \int_{-(L+z)}^{L-z} d\xi \sum_{n=3,6} (-1)^n \sigma^{2n} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR\cos\varphi)^n}. \end{aligned}$$

Вычислим отдельно интеграл по углу φ :

$$\begin{aligned} &\int_0^\pi \frac{d\varphi}{(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR\cos\varphi)^n} = \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\left(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR\left(1 - 2\sin^2\frac{\varphi}{2}\right)\right)^n} = \\ &= 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\left(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR(1 - 2\sin^2\theta)\right)^n} = 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\left(\xi^2 + (R-r)^2 + 4rR\sin^2\theta\right)^n} = \\ &= 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\left(\xi^2 + (R-r)^2 + 4rR\sin^2\theta\right)^n} = \left\{c^2 = \xi^2 + (R-r)^2, t = \sin\theta, dt = \sqrt{1-t^2}d\theta\right\} = \\ &= 2c^{-2n} \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{1-t^2} \left(1 + \frac{4rR}{c^2}t^2\right)^n} = \left\{t^2 = y, dt = \frac{dy}{2\sqrt{y}}\right\} = c^{-2n} \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{y}\sqrt{1-y} \left(1 + \frac{4rR}{c^2}y\right)^n}. \end{aligned}$$

Используя формулу Эйлера для гипергеометрической функции [173, С.373], получим

$$c^{-2n} \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{y} \sqrt{1-y} \left(1 + \frac{4rR}{c^2} y\right)^n} = c^{-2n} \pi F\left(n, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{c^2}\right).$$

Выражение для потенциала цилиндрической поры теперь можно представить в виде

$$U(r, z) = 8\pi\rho_s \varepsilon R \sum_{n=3,6} (-1)^n \sigma^{2n} \int_{-(L+z)}^{L-z} d\xi c^{-2n} F\left(n, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{c^2}\right). \quad (3.24)$$

Интеграл (3.24) аналитически не берется, но его легко можно вычислить численно, используя формулу, связывающую гипергеометрическую функцию с многочленом Лежандра $P_n(x)$ [173, С.375]:

$$F\left(n, \frac{1}{2}; 1; x\right) = (1-x)^{\frac{n}{2}} P_{n-1}\left(\frac{1-0.5x}{\sqrt{1-x}}\right).$$

С этой целью используются два многочлена Лежандра:

$$P_2(x) = 0.5(3x^2 - 1),$$

$$P_5(x) = 0.125(63x^5 - 70x^3 + 15x).$$

На рис. 49 представлено трехмерное изображение потенциальной поверхности цилиндрической поверхности радиуса $R=4\sigma$ и длины $2L=12\sigma$ вблизи одного из краев (центр поры – точка с координатами $r=0$ и $z=0$). Точки с координатами $z = \pm 6\sigma$ находятся на границе поры. Видно, что наличие границы существенно влияет на значение потенциала. Для большей наглядности на рис. 50 представлены сечения этой поверхности плоскостями $z_i = const$. При приближении к границе поры глубина потенциальной ямы постепенно уменьшается, а также сдвигается в сторону положения стенки цилиндра. При этом, как видно из рис. 50, значение потенциала отлично от нуля и вне цилиндрической поверхности (кривые 4-5). Следовательно, при рассмотрении явлений, связанных с поведением флюидов на границе твердого тела, важно учитывать это изменение в значении потенциала. К таким явлениям относится, например, явление капиллярной конденсации.

3.6. Учет неоднородности адсорбентов

Реальная твердая поверхность не является однородной и имеет периодическую структуру благодаря своему кристаллическому строению. Это означает, что потенциальное поле поверхности твердого тела является не только функцией расстояния z атома жидкости до поверхности, но также периодической функцией координат x и y , отвечающих плоскости подложки. Если решетка идеальна в направлениях x и y , то потенциал взаимодействия атома газа или жидкости с подложкой $u_{sf}(\mathbf{r}_{sf})$ может быть разложен в ряд Фурье

$$u_{sf}(\mathbf{r}_{sf}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(z) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (3.25)$$

где $\mathbf{G} = \left(\frac{2\pi}{a}n, \frac{2\pi}{b}k \right)$ – двумерные векторы обратной решетки для поверхности ($n, k = 1, 2, 3, \dots$), a и b – параметры решетки в направлениях x и y . Получить простое аналитическое выражение для этой суммы представляется возможным лишь для небольшого числа типов кристаллической решетки (например, для гексагональной плотной упаковки (ГПУ) при учете только ближайших к поверхности атомов твердого тела). Для других упаковок атомов твердого тела аналитические выражения потенциала поверхности получаются настолько громоздкими, что непосредственный расчет по выведенным формулам оказывается крайне неэффективным. В предыдущих выводах мы в первом приближении считали, что атомы подложки «размазаны в континуум», т.е. распределены равномерно. В этом случае периодичность пропадает, и единственным вектором обратной решетки будет нулевой вектор $\mathbf{G} = 0$. В разложении Фурье (3.25) останется один нулевой член

$$u_{sf}(\mathbf{r}_{sf}) = u_0(z) \equiv u_{sf}(z). \quad (3.26)$$

Поверхность адсорбента в действительности неидеальна и содержит множество дефектов, что также приводит к тому, что потенциал зависит не только от расстояния от адсорбента z [8,177]. Даже если принять приближение идеальной бездефектной поверхности адсорбента, то все же необходимо учесть

его атомную структуру. В некоторых случаях этого можно достичь [134]. Так В. Стил [134] аккуратно учел слоистую структуру графита и получил выражение для потенциала, включающее межслоевое расстояние Δ :

$$u(z) = 4\pi\epsilon\rho_s\sigma^3 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z+a\Delta)^3} \right]. \quad (3.27)$$

Для графита параметр Δ равен 0.335 нм. Потенциал Стила может быть использован и для других слоистых твердых подложек, правда, при другом значении эмпирически подбираемого параметра a , который для случая графитовой подложки равен 0.61 [178].

Как показали наши расчеты, замена реальной поверхности «размазанной в континуум» особенно неправомерно в случае массивной трехмерной подложки. Рассмотрим, например, потенциал (3.9). На рис. 51 он изображен кривой 1. Потенциалу Стила соответствует кривая 2. Видно, что минимумы этих кривых заметно отличаются как по глубине, так и по положению по отношению к подложке. Такое расхождение существенно при описании таких тонких явлений, как переходы смачивания. Как показали расчеты, использование потенциала Стила дает хорошее согласие расчетов, выполненных в рамках метода функционала плотности и молекулярной динамики [179]. Следовательно, при использовании потенциалов, полученных в континуальном приближении, необходимо учесть особое влияние первых молекулярных слоев в подложке. Для этого можно представить потенциал подложки в виде суммы потенциалов монослоя (3.7) и массивного образца (3.9). На рис. 51 кривые 3-5 соответствуют учету влияния одного, двух и трех первых монослоев соответственно. Видно, что учет даже одного первого монослоя дает правильное положение минимума потенциальной ямы.

Аналогично можно учесть вклад отдельных первых монослоев и для потенциалов подложек других геометрий. Данный учет несложен, и при этом, позволяет более корректно описать адсорбционные возможности адсорбентов различных геометрий. С точки зрения определения наиболее оптимальных условий хранения водорода это одна из наиболее важных задач [94].

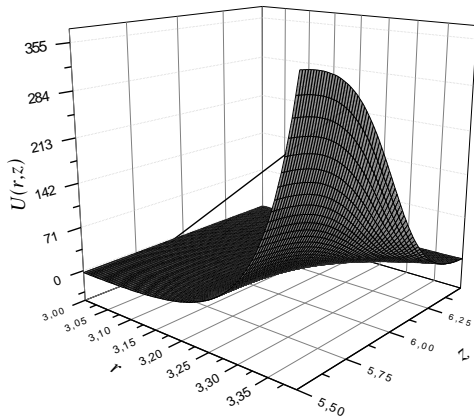


Рис. 49. Потенциал цилиндрической поверхности радиуса $R=4\sigma$ и длины $2L=12\sigma$ вблизи одного из краев.

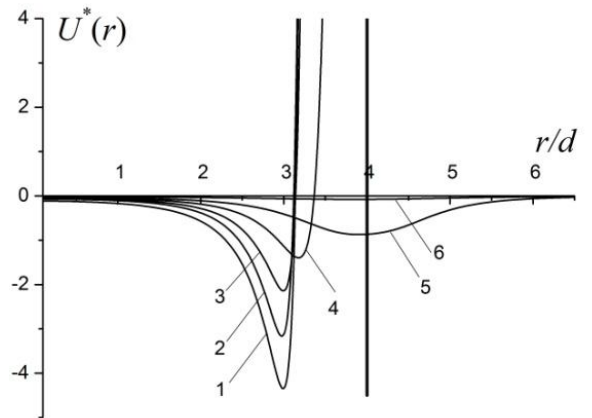


Рис. 50. Зависимость адсорбционного потенциала внутри цилиндрической поверхности ($R=4$, $L=6$) от радиального расстояния при различных значениях z : 1 – 0.1, 2 – 5.5, 3 – 6, 4 – 6.5, 5 – 7, 6 – 8. Вертикальная линия отвечает границе поры.

3.7. Сравнение потенциалов пор различной геометрии

На рис. 52 представлено сравнение потенциалов объемной подложки (3.9), цилиндрического стержня (3.23) и шарообразного тела (3.16) с приведенными радиусами, равными двум. Как и следовало ожидать, шар обладает наиболее слабым потенциалом.

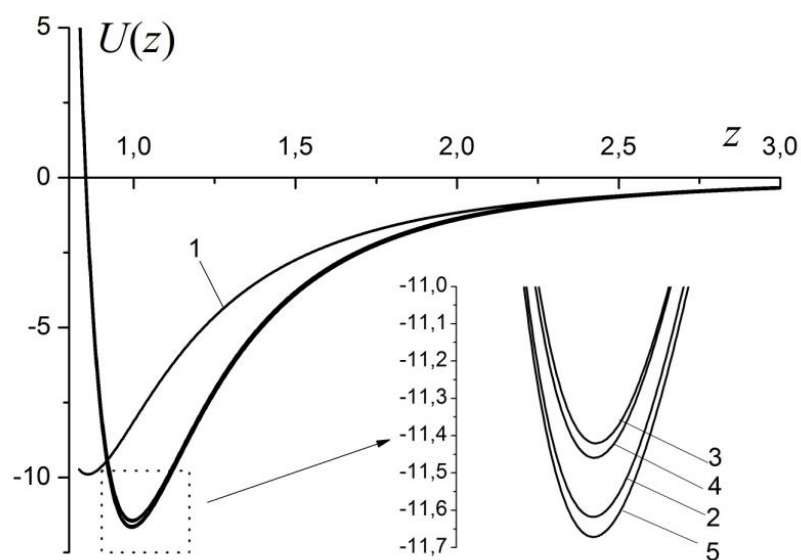


Рис. 51. Потенциал плоской массивной подложки. 1 – Потенциал (3.9), 2 – потенциал Стила, 3 – 1 монослой + потенциал (3.9), 4 – 2 монослоя + потенциал (3.9), 5 – 3 монослоя + потенциал (3.9).

Рис. 53 демонстрирует тот факт, что цилиндрические и сферические поры обладают лучшими адсорбционными качествами по сравнению со щелевидными.

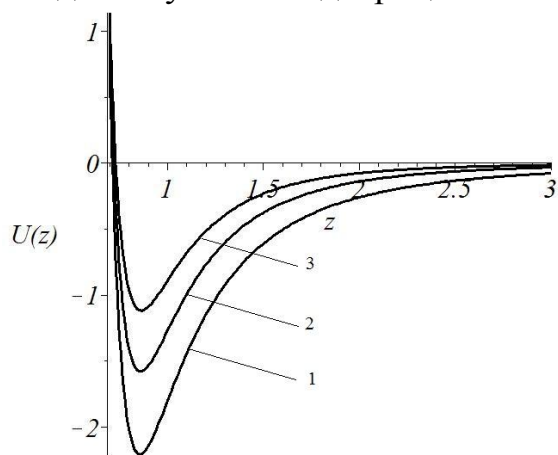


Рис. 52. Потенциалы тел различной геометрии. 1 – объемная плоскопараллельная подложка, 2 – цилиндрический стержень, 3 – шарообразное тело. Приведенные радиусы равны двум.

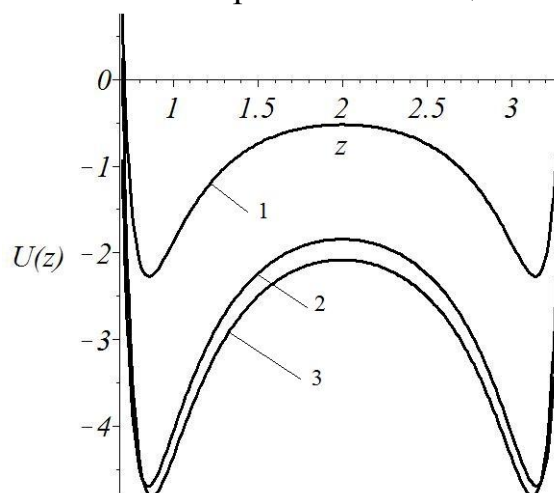


Рис. 53. Потенциалы пор различной геометрии в веществе. 1 – щелевидная пора, 2 – цилиндрическая пора, 3 – сферическая пора. Приведенные радиусы равны двум, толщина щелевидной поры равна четырем.

Полученные выражения для потенциалов позволяют также выяснить, поры какой геометрии при прочих равных условиях могут привести к большей адсорбции. Выше рассматривался потенциал бесконечной щелевидной поры [183]. Потенциал (3.20) соответствует углеродным нанотрубкам с индексами хиральности (m, n) , диаметр которых можно вычислить согласно следующей формуле [180]:

$$D = \frac{b}{\pi} \sqrt{3(m^2 + mn + n^2)}. \quad (3.28)$$

Здесь b – длина С-С связи, равная 0,142 нм. Например, для трубки (15,15) $D = 2.034$ нм, для (25,25) $D = 3.39$ нм, а для (30,30) $D = 4.068$ нм. Учитывая, что диаметр атома водорода примерно равен 0.3 нм, то диаметр нанотрубки (30,30) соответствует 13-ти диаметрам атомов водорода. В свою очередь, формула (3.12) соответствует потенциалу, создаваемому фуллереном. В зависимости от размера кластера его емкость может соответствовать от двух (для кластера C_{46}) до 63 (для кластера C_{550}) атомам водорода [69].

На рис. 54 сравниваются потенциалы щелевидной, цилиндрической и сферической пор. Согласно представленным результатам, сферические поры могут оказаться наиболее предпочтительными для создания пористых адсорбентов – контейнеров для водородного топлива.

Таким образом, выше были рассмотрены одночастичные потенциалы для поверхностей различного типа, отвечающих плоской, сферической и цилиндрической геометриям. Использование одночастичных потенциалов отвечает континуальному рассмотрению адсорбента, при котором дискретная (атомно-молекулярная) структура адсорбента не учитывается. Однако, отчасти дискретную структуру адсорбента можно учесть путем использования слоистой модели, т.е. выделением в граничном слое адсорбента одного («верхнего») или нескольких нанослоев. Такой подход приводит, как было показано выше, к повышению точности адсорбционных потенциалов. Также была показана необходимость учета конечности размеров пор при рассмотрении поверхностных явлений.

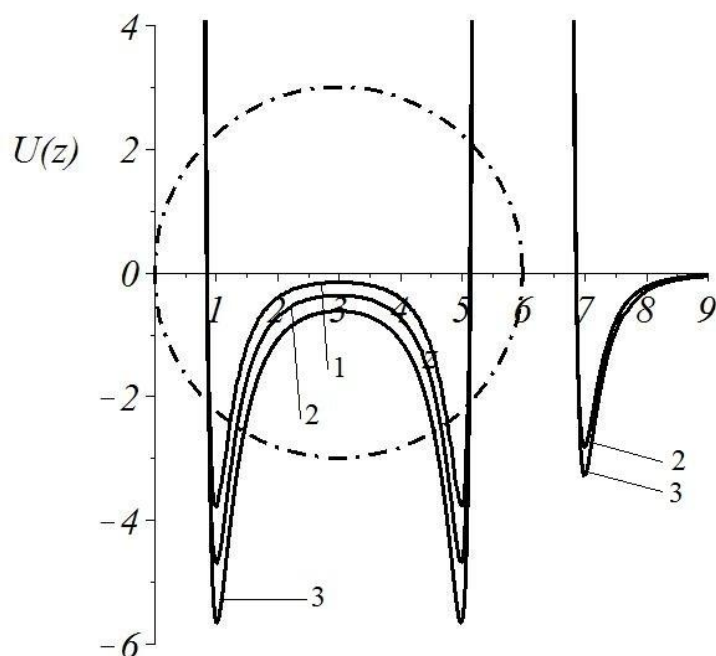


Рис. 54. Потенциалы адсорбентов различной геометрии. 1 – плоскопараллельная щелевидная пора, 2 – цилиндрическая поверхность (нанотрубка), 3 – сферическая поверхность (фуллерен). Приведенные радиусы равны трем, толщина щелевидной поры равна шести.

Глава 4. Исследование адсорбции на адсорбентах со сферической геометрией

4.1. Исследование локальной плотности и адсорбции на внешней и внутренней поверхностях двумерных сферических адсорбентов

На рис. 55а и 55б представлены результаты расчетов для приведенной плотности $\eta = \pi \rho d^3 / 6$ внутри модельного сферического адсорбента.

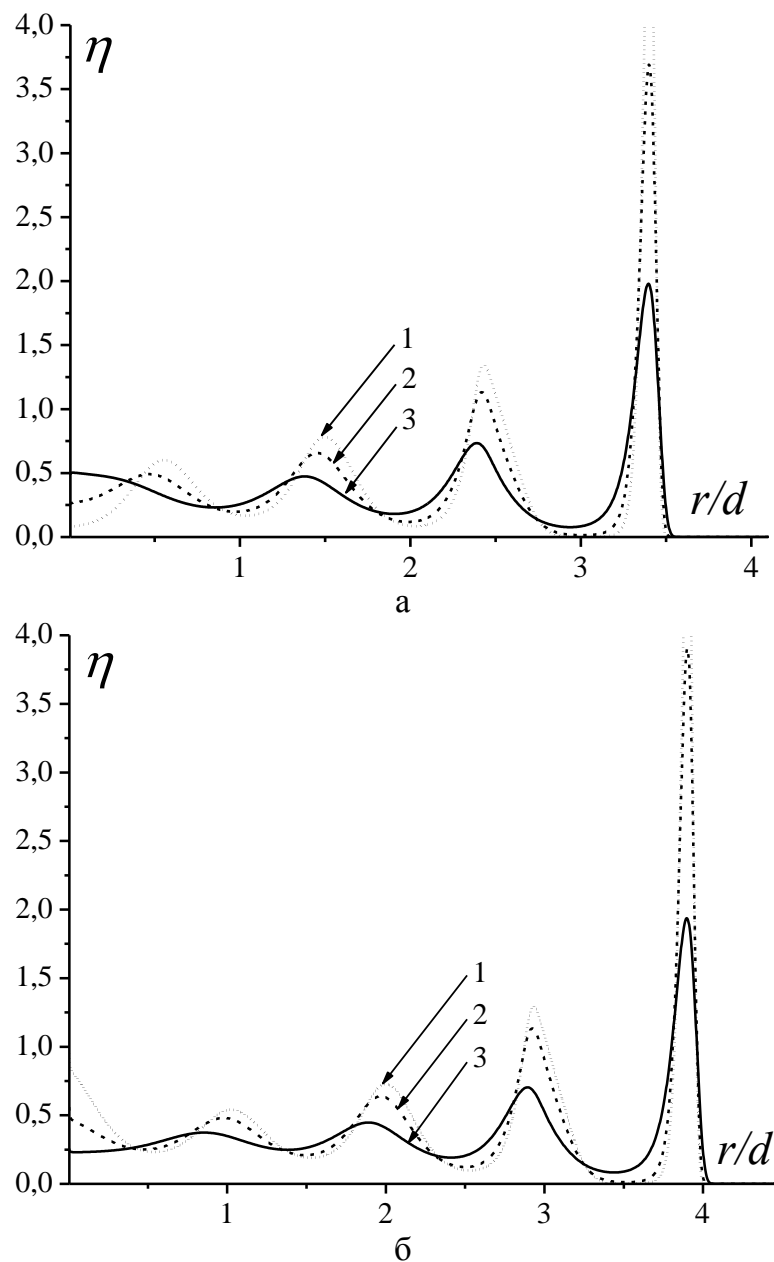


Рис. 55. Распределение плотности внутри сферической поверхности: а - $n_s = 4.33$, $R = 4.5d$, $\sigma_s^* = 1.15$, $\mu = -4.8kT$, $\tau = 0.753$. 1) $\varepsilon_s^* = 2$, 2) $\varepsilon_s^* = 1$, 3) $\varepsilon_s^* = 0.2$; б - $n_s = 4.33$, $R = 5d$, $\sigma_s^* = 1.15$, $\mu = -4.8kT$, $\tau = 0.6$. 1) $\varepsilon_s^* = 2$, 2) $\varepsilon_s^* = 1$, 3) $\varepsilon_s^* = 0.2$.

Выбор значений химического потенциала μ и абсолютной температуры T отвечает наличию сравнительно небольшого недосыщения, при котором пики локальной плотности являются наиболее выраженными (в подписях к рисункам T_c – критическая температура адсорбата).

Как видно из рис. 55, с увеличением отношения энергетических параметров подложки и адсорбата происходит увеличение пиков плотности, а также их смещение в сторону поверхности, что свидетельствует об уплотнении слоев и, как следствие, более сильной дифференциации последних. Примечательно также, что отношение радиуса сферической поверхности к радиусу молекулы адсорбата сильно влияет на количество и расположение пиков профилей плотности. Так, изменение радиуса сферической поверхности на $0.5d$ (переход от рис. 55а к рис. 55б) приводит к появлению пика в центре сферической поры. Зависимость профилей плотности от относительного энергетического параметра стенки (адсорбента) представлена на рис 56. Примечательно, что в случае высокоэнергетической подложки высота центрального пика внутри поверхности практически совпадает с высотой первого пика плотности у стенки сферического адсорбента.

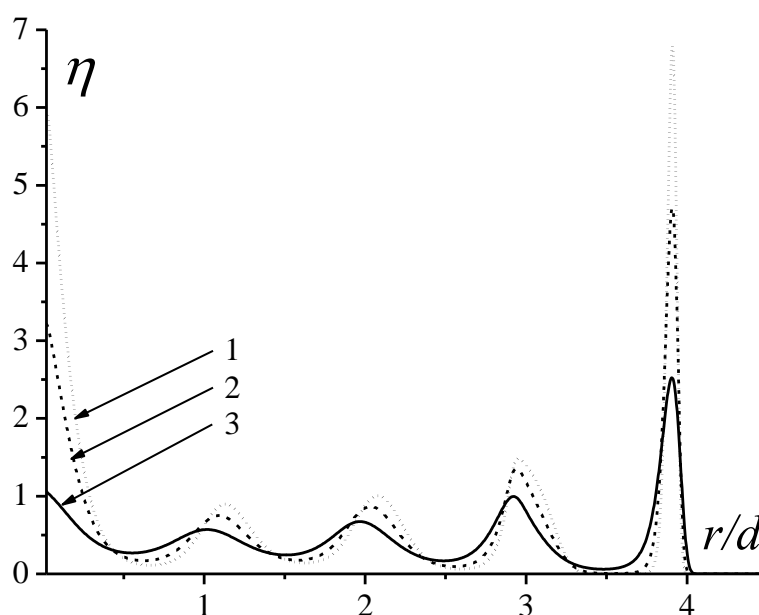


Рис. 56. Распределение плотности внутри сферической поверхности: $n_s = 4.33$, $R = 5d$, $\sigma_s^* = 1.15$, $\mu = -5.63kT$, $\tau = 0.6$. 1) $\varepsilon_s^* = 3$, 2) $\varepsilon_s^* = 1$, 3) $\varepsilon_s^* = 0.2$.

Зависимость профилей плотности от диаметра сферической поверхности при прочих фиксированных параметрах представлена на рис. 57. Как видно из рис. 57, с уменьшением диаметра величина первого приповерхностного пика растет. Уменьшение диаметра приводит также к росту плотности в центре поры. Аналогичное поведение плотности в сферической поре было обнаружено в рамках иной модификации МФП в работе [181].

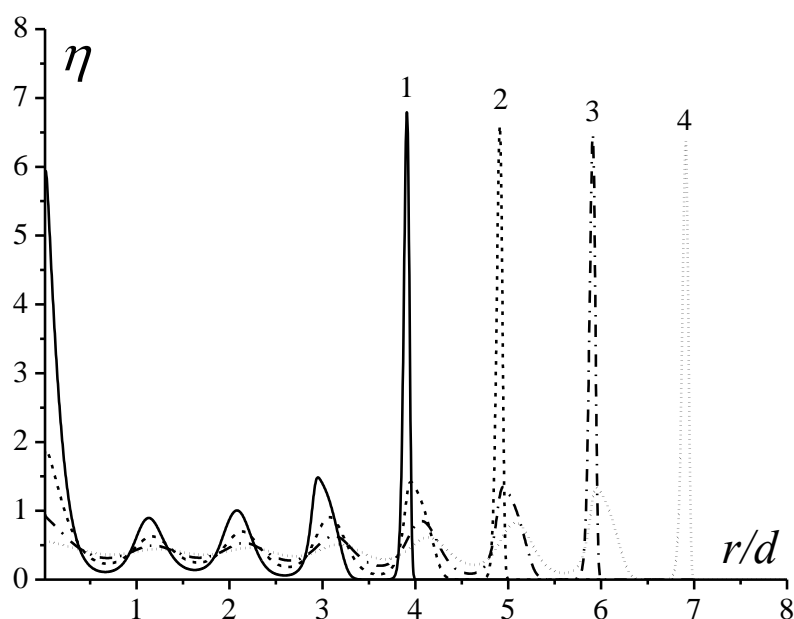


Рис. 57. Распределение плотности внутри сферической поверхности: $n_s = 4.33$, $\varepsilon_s^* = 3$, $\sigma_s^* = 1.15$, $\mu = -5.63kT$, $\tau = 0.6$. 1) $R = 5d$, 2) $R = 6d$, 3) $R = 7d$, 4) $R = 8d$.

На рис. 58а представлены графики, отражающие зависимость распределения плотности внутри сферической поверхности радиуса $R = 8d$ от величины химического потенциала (а, следовательно, и от давления). Видно, что, несмотря на незначительное изменение химического потенциала, кривые 3 и 4 отличаются весьма существенно. Очевидно, эта область соответствует области обвальной конденсации внутри поверхности. Как показывает рис. 58б этому кардинальному изменению в распределении плотности соответствует скачок на зависимости адсорбции от давления в окрестности приведенного значения $p/p_0 = 0.28$.

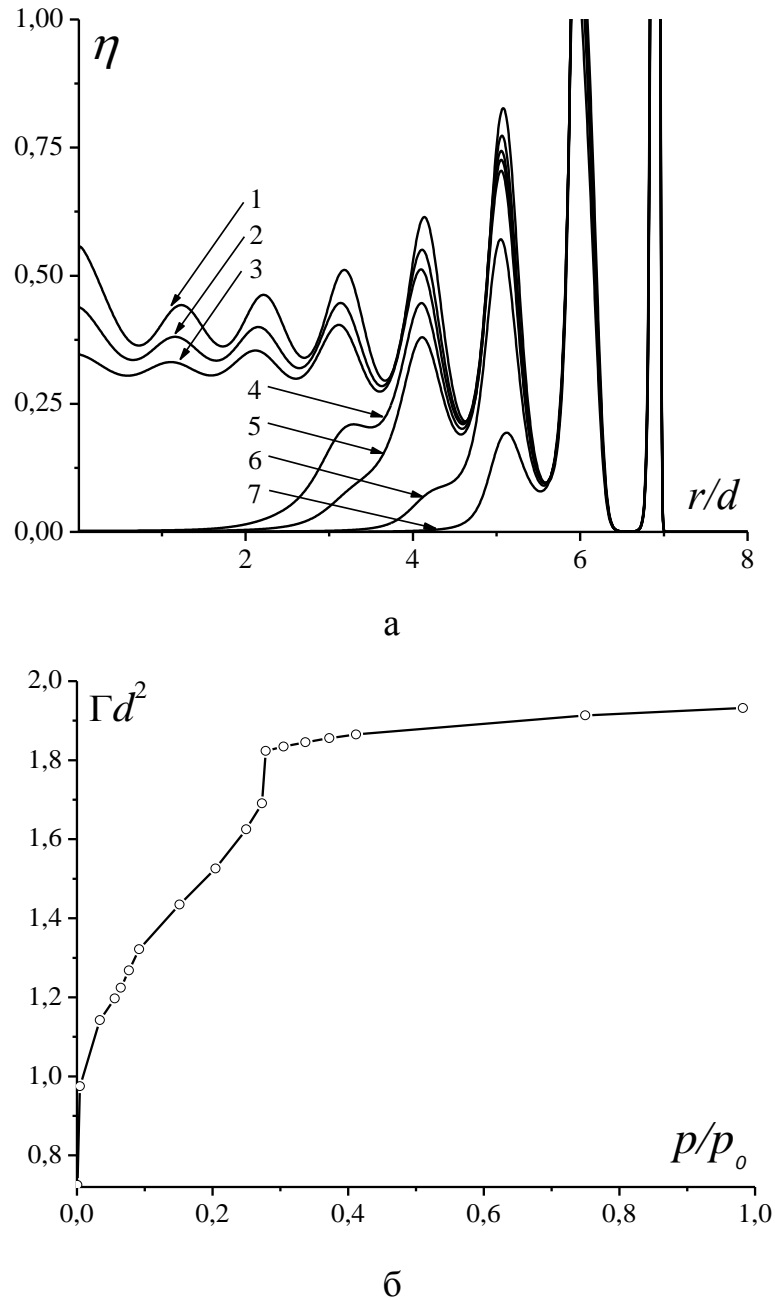


Рис. 58. Адсорбция внутри сферической поверхности: $n_s = 4.33$, $\varepsilon_s^* = 3$, $\sigma_s^* = 1.15$, $\mu = -5.63kT$, $\tau = 0.6$, $R = 8d$. а - распределение плотности внутри сферической поверхности: 1) $\mu = -5.63kT$, 2) $\mu = -6.5kT$, 3) $\mu = -6.89kT$, 4) $\mu = -6.91kT$, 5) $\mu = -7kT$, б) $\mu = -7.5kT$, 7) $\mu = -8.35kT$. б - изотерма избыточной адсорбции внутри сферической поры.

На рис. 59 представлены профили плотности водорода внутри молекулы фуллерена C_{540} и на ее наружной поверхности при критической температуре. Как и следовало ожидать, значение плотности внутри молекулы больше, чем снаружи. Естественно, имеется в виду случай, когда молекула фуллерена имеет те

или иные дефекты типа вакансий, которые позволяют адсорбату проникнуть внутрь молекулы. В то же время, при давлениях вплоть до 42 МПа плотность в центре фуллерена никогда не превышает плотности, отвечающей второму пику у внутренней поверхности молекулы.

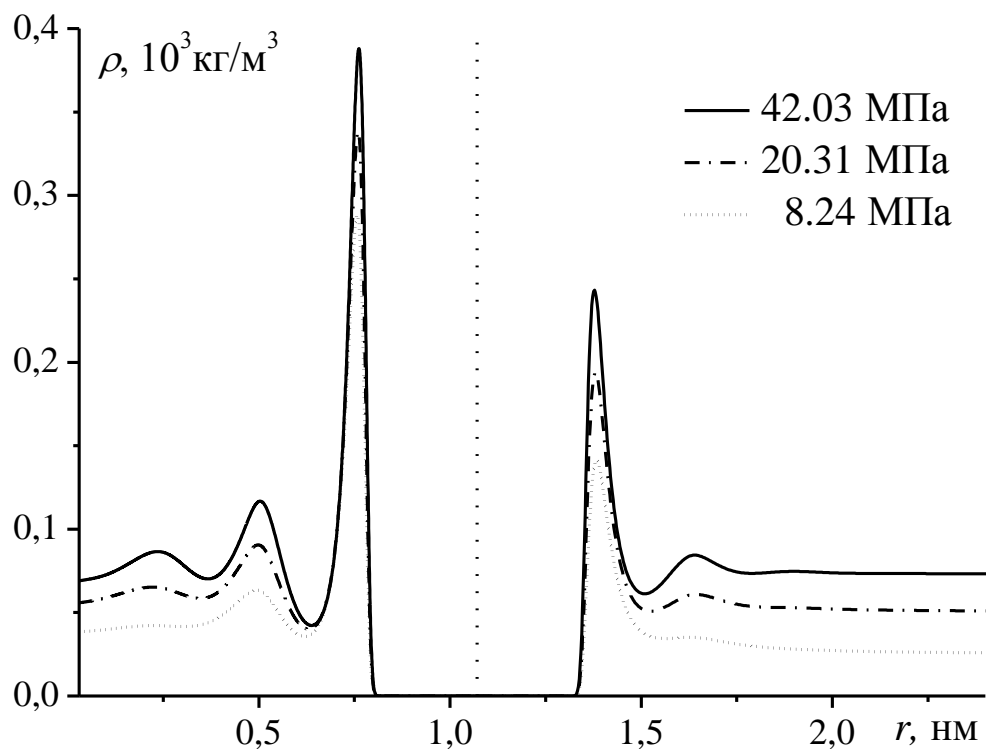


Рис. 59. Профили плотности водорода, адсорбированного внутренней и внешней поверхностью фуллерена C_{540} , при $T = 77$ К. Вертикальная пунктирная линия – положение поверхности фуллерена.

На рис. 60-61 представлены профили плотности водорода для наружных областей у молекул фуллеренов C_{60} и C_{240} при температуре $T = 0,7T_c = 26,6$ К. Из рисунков видно, что при одном и том же давлении плотность водорода возрастает с увеличением радиуса фуллеренов. При давлении, равном давлению насыщенного пара, не происходит обвальноей конденсации, как в случае адсорбции на плоской подложке. Это объясняется влиянием кривизны поверхности. Аналогичные результаты были получены в работе [182] при исследовании адсорбции атомов гелия на поверхностях фуллеренов C_n ($n \geq 20$) с использованием метода Монте-Карло. При давлениях, меньших давления насыщенного пара, наблюдается только 2 - 3 пика на профилях плотности.

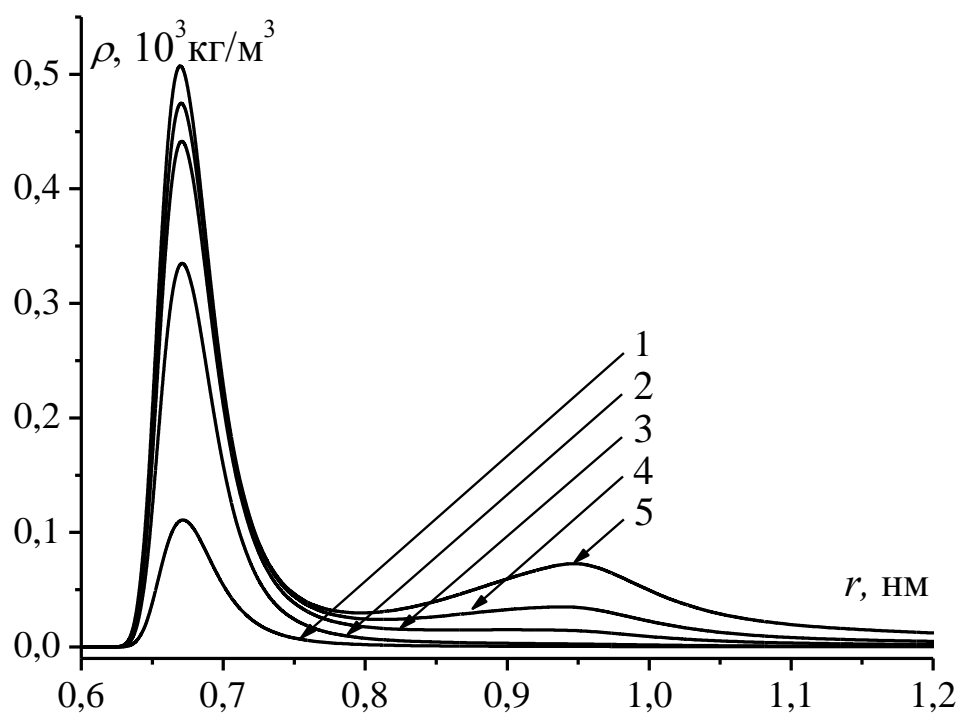


Рис. 60. Профили приведенной плотности водорода на фуллерене C_{60} при различных значениях относительного давления p^* : 1 – 0.069, 2 – 0.173, 3 – 0.483, 4 – 0.759, 5 – 1. Температура в системе $\tau = 0.7$.

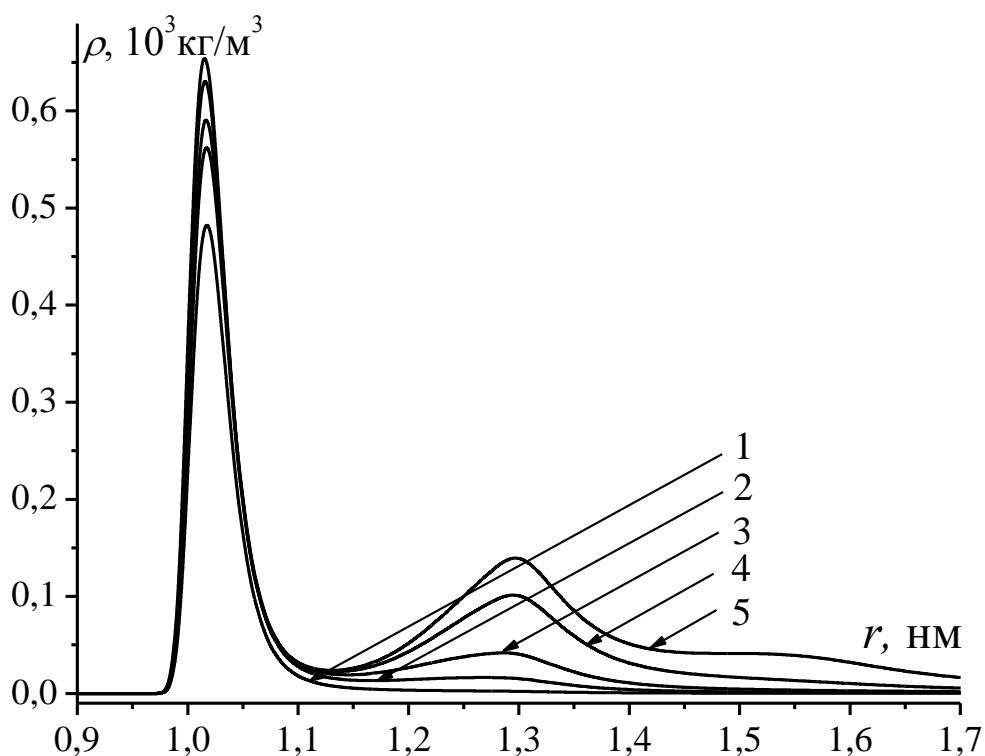


Рис. 61. Профили приведенной плотности водорода на фуллерене C_{240} при различных значениях относительного давления p^* : 1 – 0.069, 2 – 0.173, 3 – 0.483, 4 – 0.759, 5 – 1. Температура в системе $\tau = 0.7$.

Поведение изотерм избыточной адсорбции представляется более сложным. Как показали расчеты (рис. 62), при давлениях, меньших 270 Торр, адсорбция водорода на C_{60} меньше, чем на C_{240} и C_{540} . Внесистемная единица давления использована в данном случае потому, что она фигурирует в экспериментальных работах по адсорбции (1 Торр = 133.322 Па). При давлениях, больших 270 Торр, значения адсорбции на C_{60} , напротив, превышает значение адсорбции на C_{240} и C_{540} . Это свидетельствует о том, что фуллерены C_{60} с точки зрения емкостных характеристик предпочтительнее при использовании в качестве накопителей водорода. При более высоких давлениях с ростом температуры значения адсорбции на C_{60} превышают таковую на C_{240} и C_{540} (рис. 63,64).

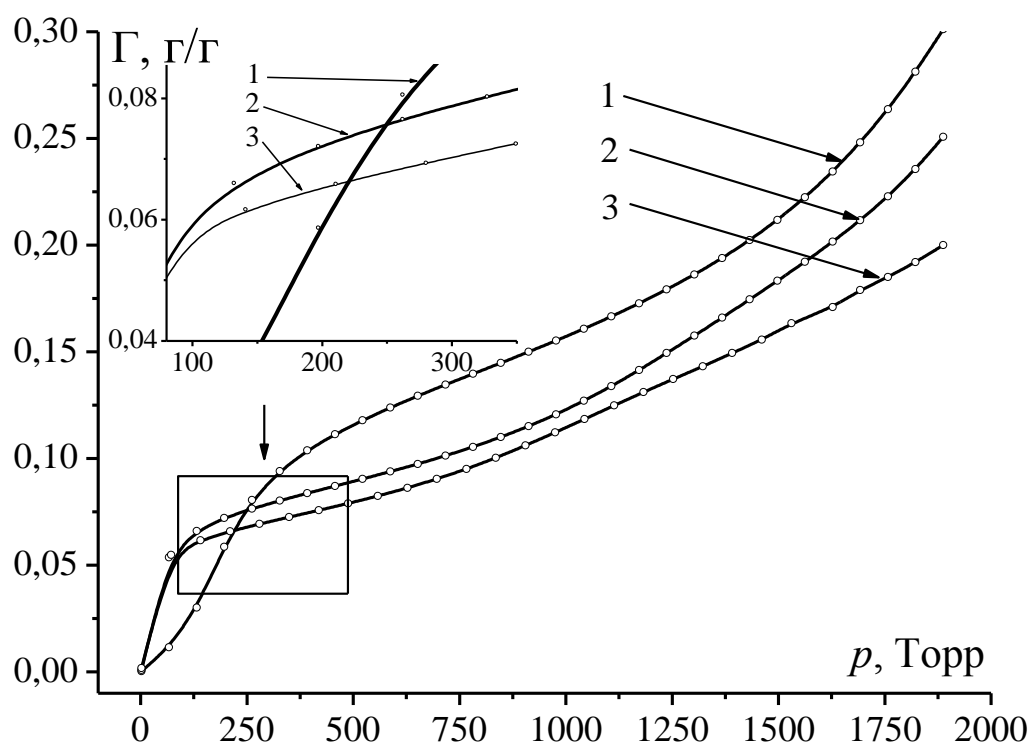


Рис. 62. Изотермы избыточной адсорбции водорода на фуллеренах: 1 – C_{60} , 2 – C_{240} , 3 – C_{540} . Температура в системе $\tau = 0.7$.

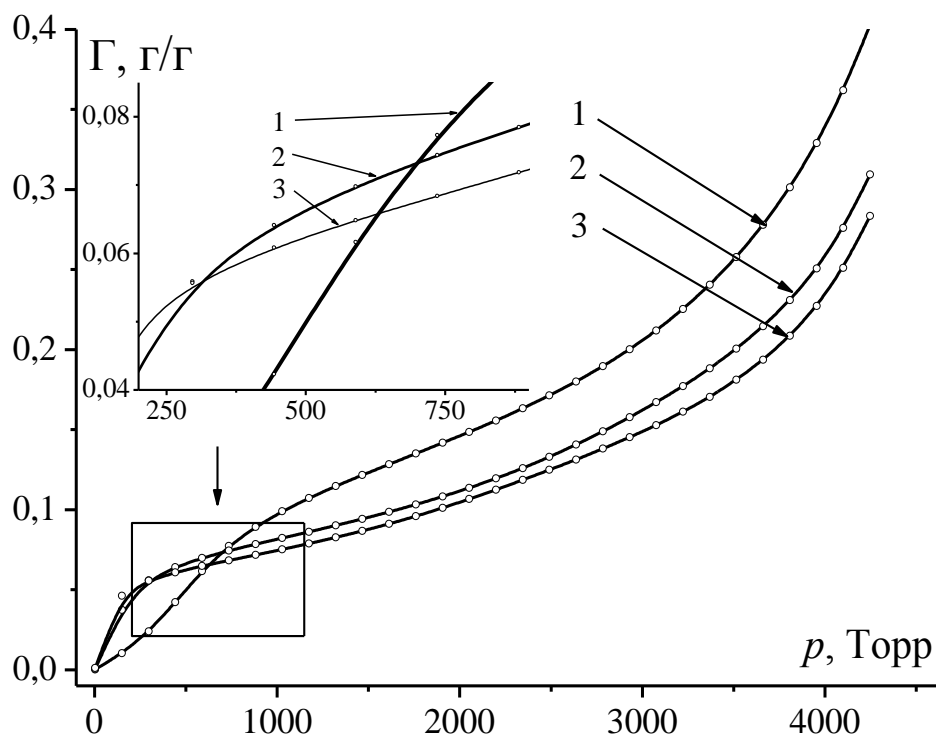


Рис. 63. Изотермы избыточной адсорбции водорода на фуллеренах: 1 – C_{60} , 2 – C_{240} , 3 – C_{540} . Температура в системе $\tau = 0.8$.

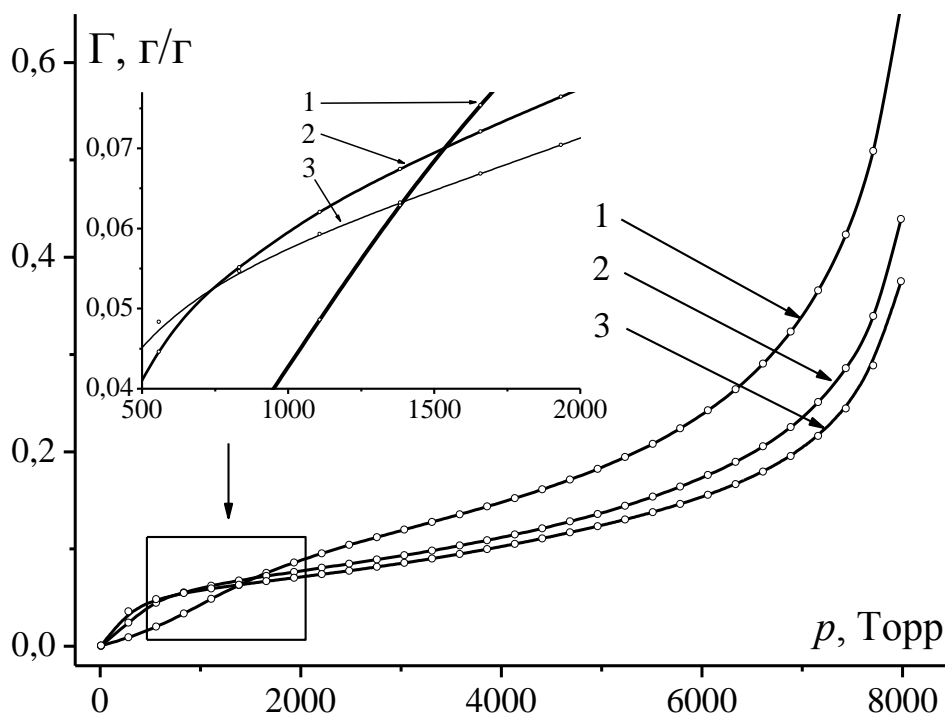


Рис. 64. Изотермы избыточной адсорбции водорода на фуллеренах: 1 – C_{60} , 2 – C_{240} , 3 – C_{540} . Температура в системе $\tau = 0.9$.

Как показали расчеты, избыточная адсорбция водорода при температуре 77 К на фуллерене C_{60} выше, чем на фуллеренах C_{240} и C_{540} (рис. 65). То же самое относится к массовой плотности водорода (рис. 66).

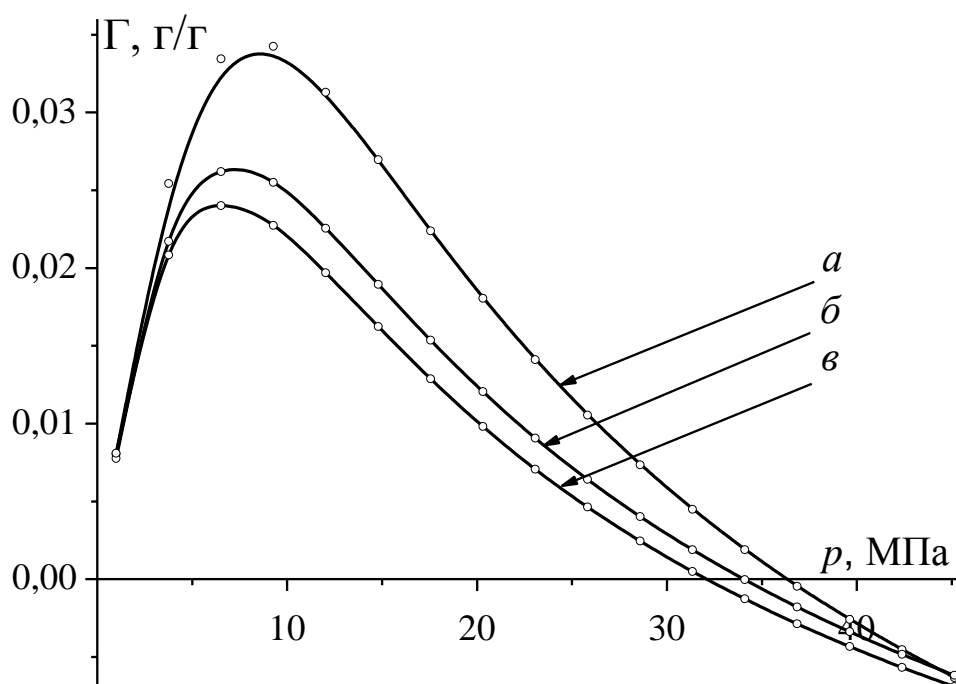


Рис. 65. Избыточная адсорбция водорода на C_{60} (а), C_{240} (б) и C_{540} (в) при $T = 77$ К.

Следует также отметить, что адсорбция водорода внутри фуллерена C_{60} значительно меньше, чем в наружной области. Это связано с тем, что диаметр атома водорода (0.1 нм) сравним с радиусом самой молекулы фуллерена (0.357 нм). С ростом температуры, емкость также сильно падает. В [182] найдено, что емкость фуллерена C_{60} при температуре 298 К и давлении 30 МПа равна 0.3%. Это означает, что хранение водорода лучше производить при низких температурах и высоких давлениях. При этом, как показали наши расчеты, массовые плотности водорода в щелевидной поре и на фуллерене сравнимы по величине. Так в работе [183] нами было показано, что массовая плотность водорода в щелевидной поре при температуре 77 К и давлении 20 МПа равна 9.4%. В то же время при аналогичных условиях массовая плотность водорода на фуллерене C_{60} равна 9.1% (рис. 65).

В настоящей работе впервые на основе классического МФП были изучены распределения локальной плотности и изотермы избыточной и абсолютной адсорбции простого флюида на сферической поверхности в зависимости от ее радиуса кривизны, а также от давления и температуры. Использование хорошо зарекомендовавшего себя модифицированного метода Розенфельда, а также

реалистичного потенциала для сферического адсорбента позволило впервые в рамках классического МФП количественно оценить адсорбционные свойства фуллеренов.

Результаты расчетов, выполненных в рамках классического МФП, показывают, что фуллерены вполне могут быть использованы в качестве накопителя водорода. Хранение водорода на фуллерене в адсорбированном состоянии действительно может оказаться перспективным способом аккумуляции этого вида топлива в энергетике. Однако на данный момент следует сделать вывод, что достаточно высокая адсорбционная емкость такого рода аккумулятора может быть обеспечена только при низких температурах ($< 100\text{K}$). При этом, как показали наши расчеты, при температуре 77 K самым перспективным из трех рассмотренных фуллеренов является (классический) фуллерен C_{60} . Обладая небольшой массой, он способен аккумулировать до 0.03 г водорода на один грамм веса при 10 МПа . В докритической области температур приоритет может быть отдан как фуллерену C_{60} , так и C_{240} , или C_{540} в зависимости от величины давления. Вместе с тем, как было отмечено выше, адсорбция на фуллеренах и материалах на основе фуллеренов не превышает существенно адсорбцию в индустриальных углеродных адсорбентах, которые мы моделировали адсорбцией в щелевидной поре.

Все имеющиеся к настоящему времени теоретические и экспериментальные результаты подтверждают мнение о бесперспективности попыток создания высокотемпературного адсорбционного аккумулятора водорода. Окончательное подтверждение этого вывода позволило бы существенно сэкономить интеллектуальные и материальные ресурсы, по-прежнему затрачиваемые на решение указанной технической проблемы. Мы уже отмечали недавнюю работу [184], в которой экспериментально исследовалась адсорбционная емкость волокнистых материалов, содержащих углеродные нанотрубки. Вместе с тем, мы считаем, что на данный момент окончательный вывод делать не следует. В теоретическом плане необходимо еще тщательно проверить и при необходимости уточнить использованные ранее одночастичные потенциалы. Для дальнейшего

уточнения полученных результатов, необходимо также учесть поправки на квантовые эффекты при адсорбции водорода, а также более корректно учесть влияние дальнедействующих корреляций, что невозможно сделать в рамках приближения среднего поля. Но даже в приближении среднего поля, полученные значения адсорбции хорошо согласуются с результатами эксперимента [185], теории заполнения объемных пор [13] и метода молекулярной динамики [186]. Другой важный аспект дополнительных исследований, важный как для теоретиков, так и для экспериментаторов, отвечает возможности улучшения адсорбционных характеристик с помощью специальных активных центров или иных принципиально новых подходов.

4.2. Исследование локальной плотности и адсорбции в сферической поре и на сферической частице

Как уже было отмечено в главе 3, для того, чтобы хотя бы частично учесть дискретность структуры массивной подложки в выражении для ее одночастичного потенциала, целесообразно принять во внимание слоистую структуру граничного слоя адсорбента. Как отмечалось нами в главе 3, потенциал плоской массивной подложки аппроксимировался суммой потенциалов двух-трех внешних монослоев и оставшейся массивной части (рис. 66). Очевидно, что этот подход можно распространить на подложку произвольной геометрии. В качестве примера рассмотрим потенциал, создаваемый сплошным шарообразным телом (сферической частицей):

$$U(z) = U_s(z) + U_s(z + \Delta) + U_s(z + 2\Delta) + U_m(z + 3\Delta), \quad (4.1)$$

где Δ – межслоевое расстояние в веществе, $U_s(z)$ – потенциал сферической поверхности (3.12), а $U_m(z)$ – потенциал сферической частицы (3.16).

Потенциалу (4.1) соответствует кривая 4 на рис. 66. Именно этот потенциал мы предлагаем использовать для корректного расчета структурных и термодинамических характеристик адсорбированных слоев на поверхности массивной сферической подложки (сферической частицы). Как видно из рис. 66,

отдельный учет трех верхних монослоев адсорбента вполне достаточен, поскольку их добавление уже не повлияет заметным образом на потенциальную кривую, в частности на глубину потенциальной ямы.

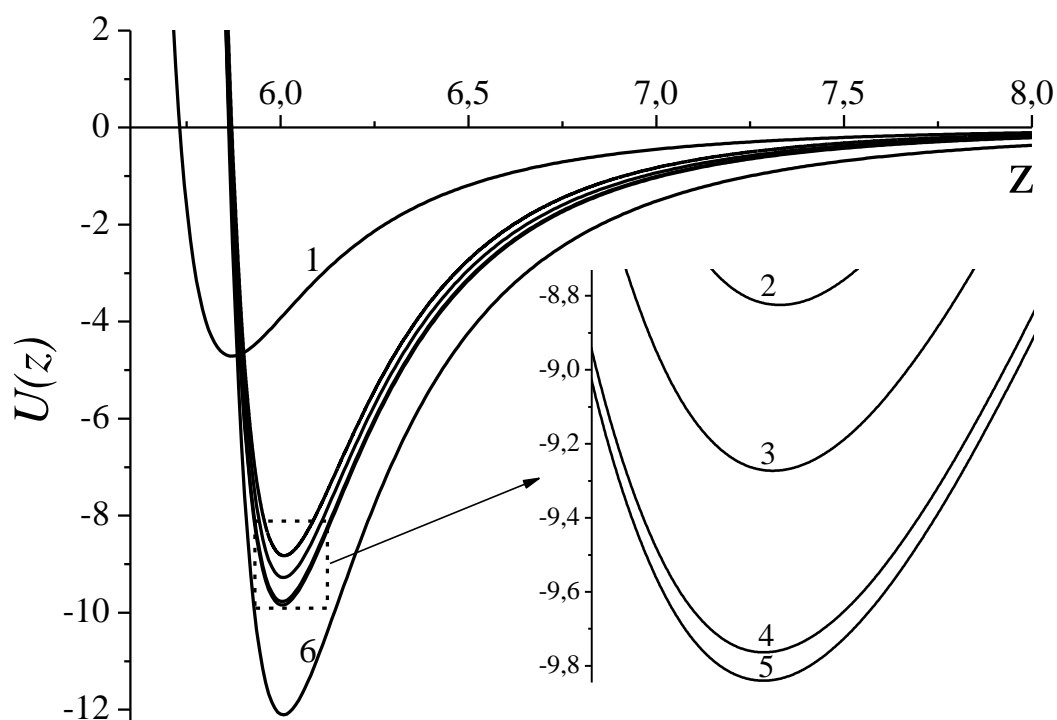


Рис. 66. Сравнение потенциалов: 1 – потенциал (3.16) однородной сферической частицы, 2 – потенциал (3.12) сферической поверхности, 3 – потенциал (3.12) одного сферического монослоя + потенциал (3.16) массивного ядра, 4 – сумма потенциалов (3.12) двух сферических монослоев + потенциал (3.16) массивного ядра, 5 – сумма потенциалов (3.12) трех сферических монослоев + потенциал (3.16) массивного ядра (этот случай соответствует потенциалу (4.1)), 6 – модельный потенциал для массивной плоской подложки, предложенный нами в 3 главе.

При расчете адсорбции на сферических частицах различного радиуса возникает следующий естественный вопрос: с какого значения приведенного радиуса R влиянием кривизны сферической поверхности на величину потенциала подложки можно пренебречь. Очевидно, это значение R будет соответствовать совпадению, в некотором приближении, глубины потенциальной ямы указанных потенциалов. На рис. 67 мы привели сравнение модельного потенциала для плоской массивной поверхности с потенциалом (4.1), для которого задавались различные значения радиуса сферической частицы. Как и следовало ожидать, при

больших значениях радиуса ($R > 100d$) модельные потенциалы массивных сферы и плоскости практически совпадают. Это косвенно подтверждает корректность выбранного модельного потенциала (4.1).

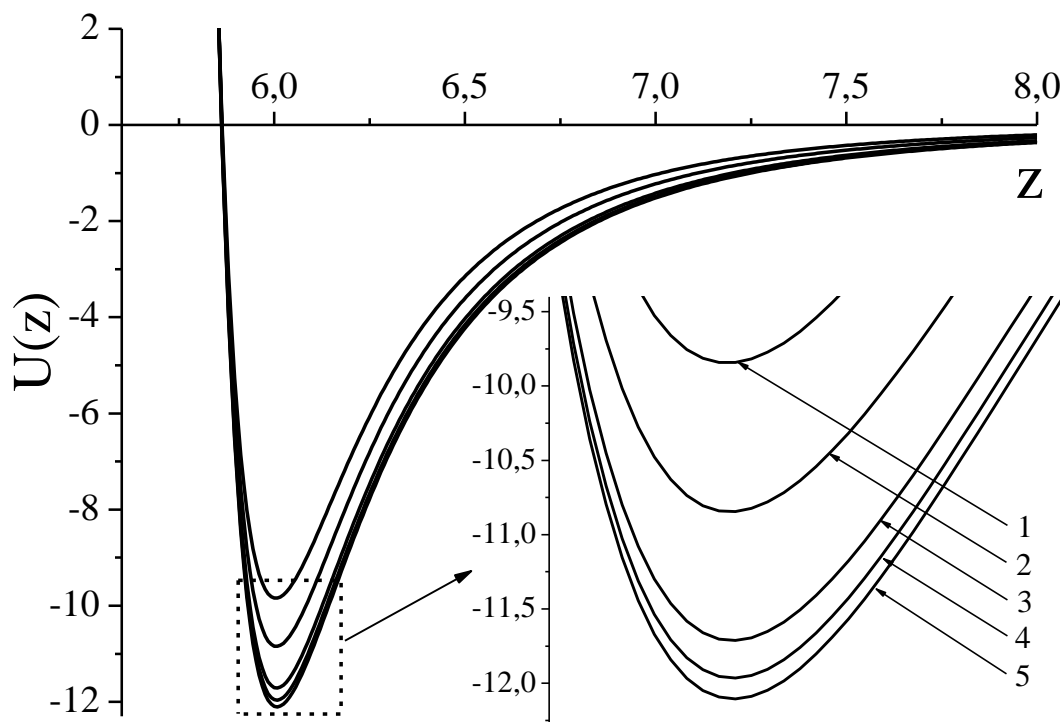


Рис. 67. Зависимость модельного потенциала (4.1) для сферической частицы от радиуса сферы: 1 – $R=5d$, 2 – $R=10d$, 3 – $R=35d$, 4 – $R=100d$, 5 – модельный потенциал для плоской массивной подложки, предложенный в 3 главе.

В случае глобулярных частиц малого радиуса всегда можно выбрать сферическое приближение для их формы. Это целесообразно, прежде всего, для упрощения рассмотрения. Также очевидно, что усредненная геометрия большого числа малых частиц (с невысокой степенью асферичности) будет близка к сфере. Более того, в случае малого радиуса (меньше 3 диаметров атомов подложки), для таких частиц деление на массивное ядро и монослои невозможно. Для таких систем мы предлагаем использовать сумму потенциалов только лишь сферических монослоев:

$$U(z) = \sum_{i=0}^{N-1} U_s(z + i\Delta), \quad (4.2)$$

где N – количество монослоев.

Профили плотности водорода на «графитовой» сферической частице для различных значений приведенной температуры представлены на рис. 68, 69.

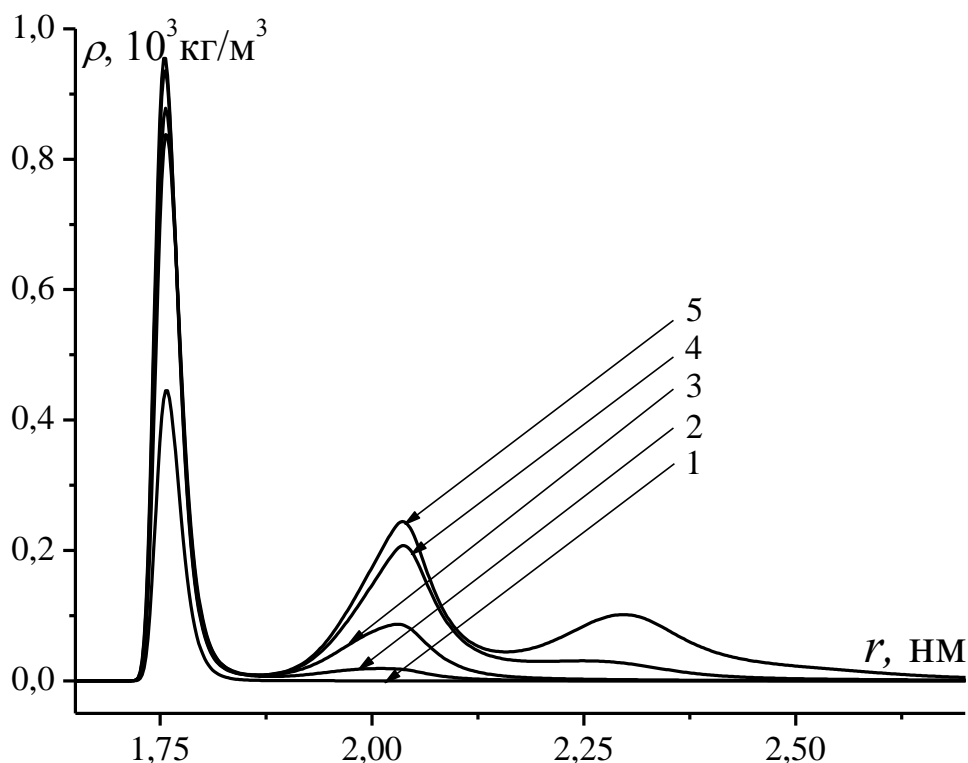


Рис. 68. Профили плотности водорода на «графитовой» сферической частице радиуса $R = 5d$ при различных значениях относительного давления p^* : 1 – 0.005, 2 – 0.116, 3 – 0.261, 4 – 0.669, 5 – 0.952. Температура в системе $\tau = 0.6$.

Как и в случае двумерной сферической поверхности (рис. 70, 71), мы наблюдаем дифференциацию монослоев адсорбтива в тонком слое на поверхности адсорбента. Однако при адсорбции на сферических частицах можно наблюдать не два, а три монослоя. Кроме того, обвальная конденсация из газовой фазы начинается при меньших значениях относительного давления в системе. Оба этих фактора, в первую очередь, связаны с более сильным потенциалом сферической частицы по сравнению с потенциалом двумерной сферической поверхности (см. рис. 66). На рис. 70 приведены профили плотности для аналогичной системы, но в закритической области температур.

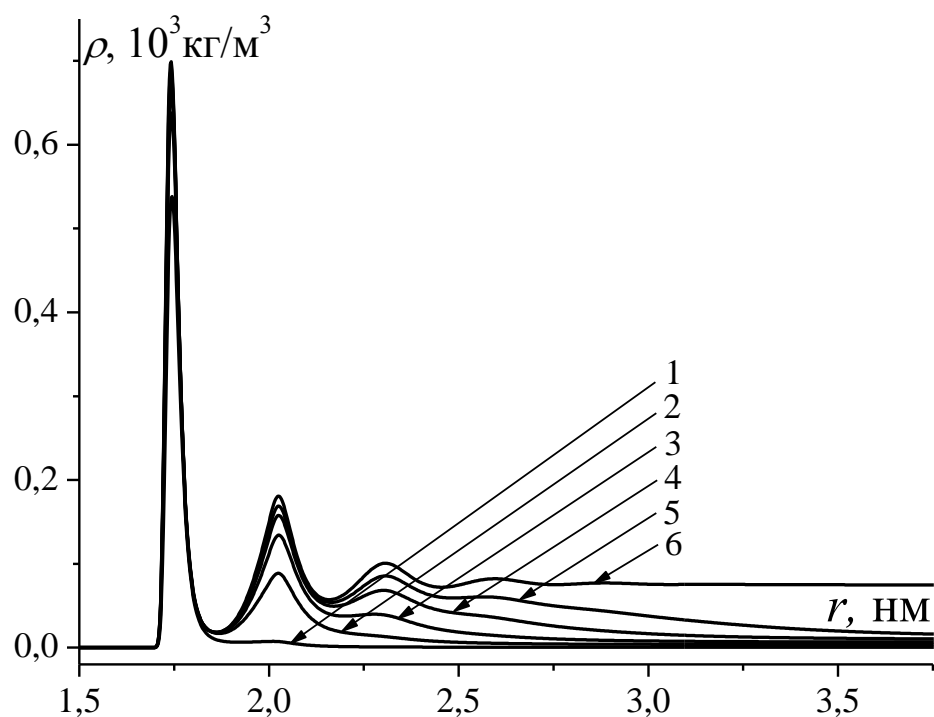


Рис. 69. Профили плотности водорода на «графитовой» сферической частице радиуса $R=5d$ при различных значениях относительного давления p^* : 1 – 0.072, 2 – 0.457, 3 – 0.713, 4 – 0.894, 5 – 0.988, 6 – 1.184. Температура в системе $\tau=0.9$.

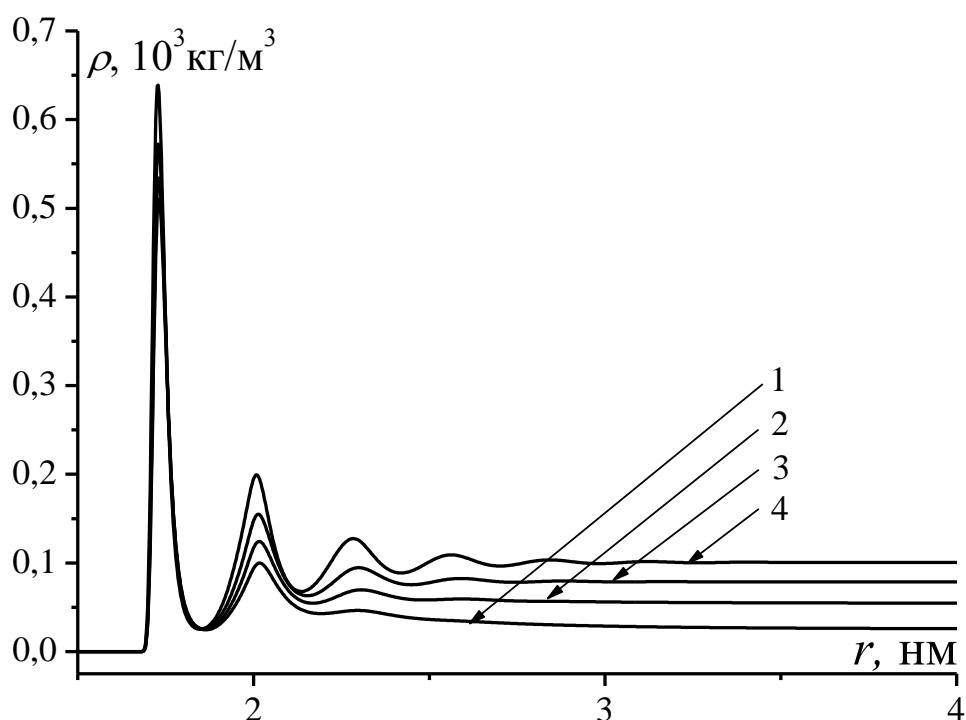


Рис. 70. Профили плотности водорода, адсорбированного на внешней поверхности «графитовой» сферической частицы радиуса $R=5d$ при различных значениях давления P : 1 – 2.73 МПа, 2 – 5.46 МПа, 3 – 11.20 МПа, 4 – 38.59 МПа. Температура в системе $\tau=1.2$ (закритическая область).

На рис. 71 приведены изотермы адсорбции, рассчитанные для адсорбции на сферических частицах различного радиуса. Несложно заметить, что для больших частиц характерна более высокая адсорбционная способность, причем во всем диапазоне давлений. Аналогичный вывод можно сделать для за критической области температур (рис. 72).

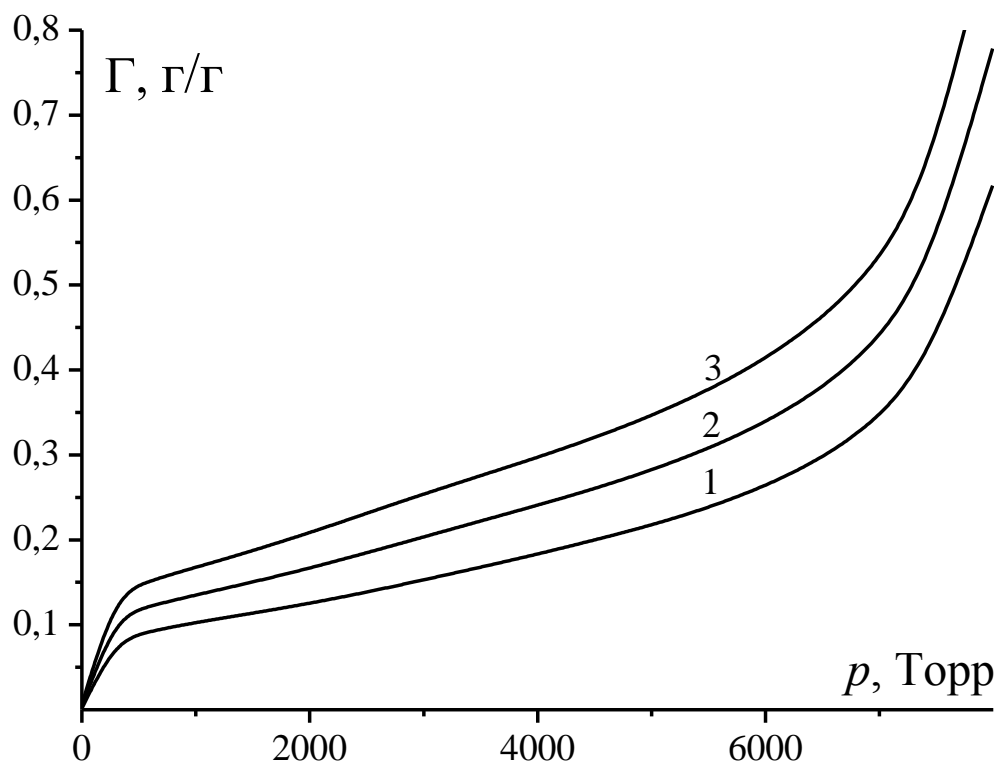


Рис. 71. Изотермы избыточной адсорбции водорода на «графитовой» сферической частице различного радиуса: 1 – $R=5d$, 2 – $R=7d$, 3 – $R=9d$. Температура в системе $\tau = 0.9$.

Для потенциала сферической поры справедливы все те выводы, что мы сделали относительно потенциала массивной плоской подложки и сферической частицы. Следовательно, модельный потенциал внутри сферической поры корректно записать в следующем виде:

$$U(z) = U_s(z) + U_s(z + \Delta) + U_s(z + 2\Delta) + U_{mp}(z + 3\Delta), \quad (4.3)$$

где $U_s(z)$ – потенциал (3.12) двумерной сферической поверхности, а $U_{mp}(z)$ – потенциал (3.15) сферической полости в массивной фазе. Очевидно, что при больших радиусах сферической поры в веществе, создаваемый ею потенциал будет практически совпадать с потенциалом плоской массивной подложки.

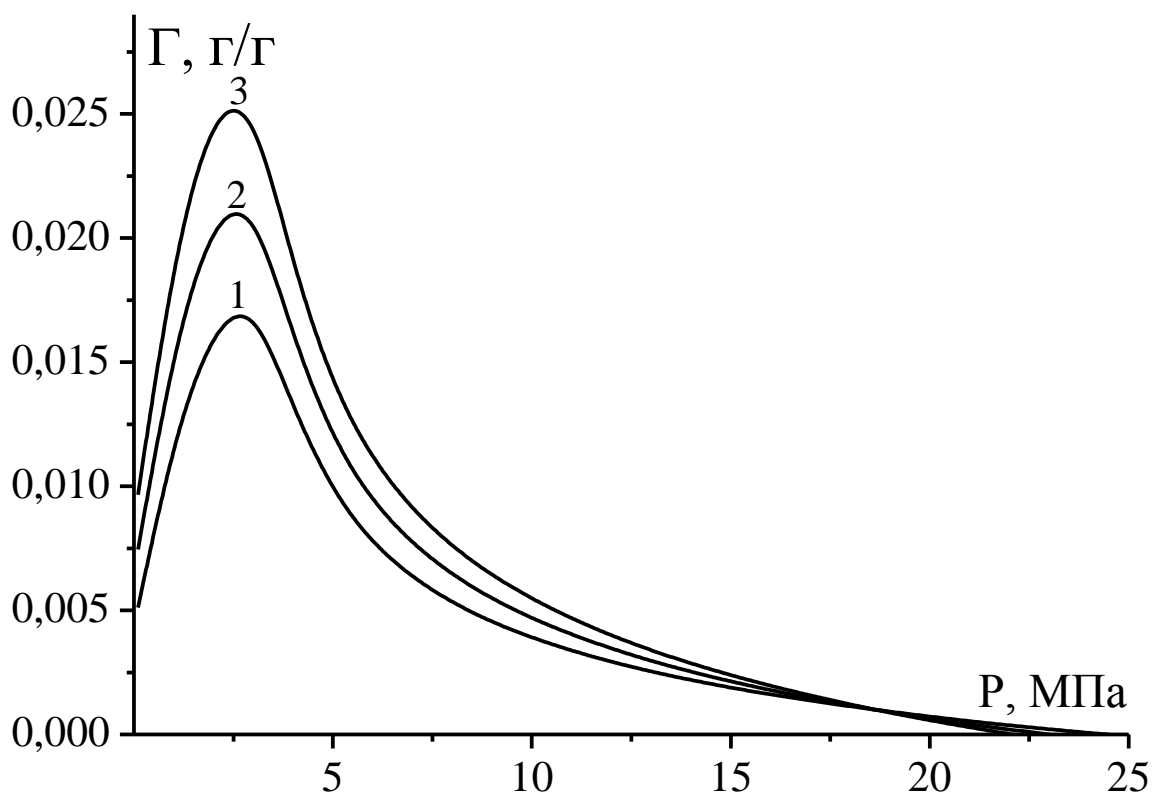


Рис. 72. Зависимость избыточной адсорбции от радиуса сферической частицы и давления в системе: 1 – $R = 5d$, 2 – $R = 7d$, 3 – $R = 9d$. Температура в системе $\tau = 1.2$ (закритическая область).

4.3. Сопоставление с молекулярно-динамическими результатами и экспериментом

При небольших давлениях наши расчетные результаты для адсорбции на фуллеренах C_{60} очень хорошо согласуются с молекулярно-динамическими расчетами [186] (рис. 73) и результатами прямых экспериментов. Заметное различие начинается только при высоких давлениях порядка 10 МПа. При 77К и давлении 10 МПа экспериментальные значения для адсорбции на фуллерите [185] дают массовую плотность 7.7%, тогда как наши расчеты предсказывают массовую плотность 9.4%. Вместе с тем, в работе [186] при тех же условиях было получено значение, равное 4%. Более низкие значения адсорбция водорода для фуллерита, представляются вполне резонными, поскольку они, очевидно, связаны с малым расстоянием между молекулами фуллерена C_{60} , составляющими фуллерит.

Вместе с тем, обращает на себя внимание, что результаты, полученные с использованием различных экспериментальных методов, сильно различаются и, следовательно, не могут считаться вполне надежными. В недавней экспериментальной работе [187] отмечено, что емкость фуллерена C_{60} при температуре 77К и давлении 12 МПа равна 3.9%. Если учесть, что в эксперименте, как правило, измеряют адсорбцию не на отдельно взятом фуллерене, который, в свою очередь, может быть открытым, то указанное выше значение массовой плотности можно считать весьма приближенным. С этой точки зрения, согласие между расчетными значениями массовой плотности водорода на фуллерене C_{60} , имеющимися экспериментальными данными, а также молекулярно-динамическими результатами можно считать достаточно хорошим.

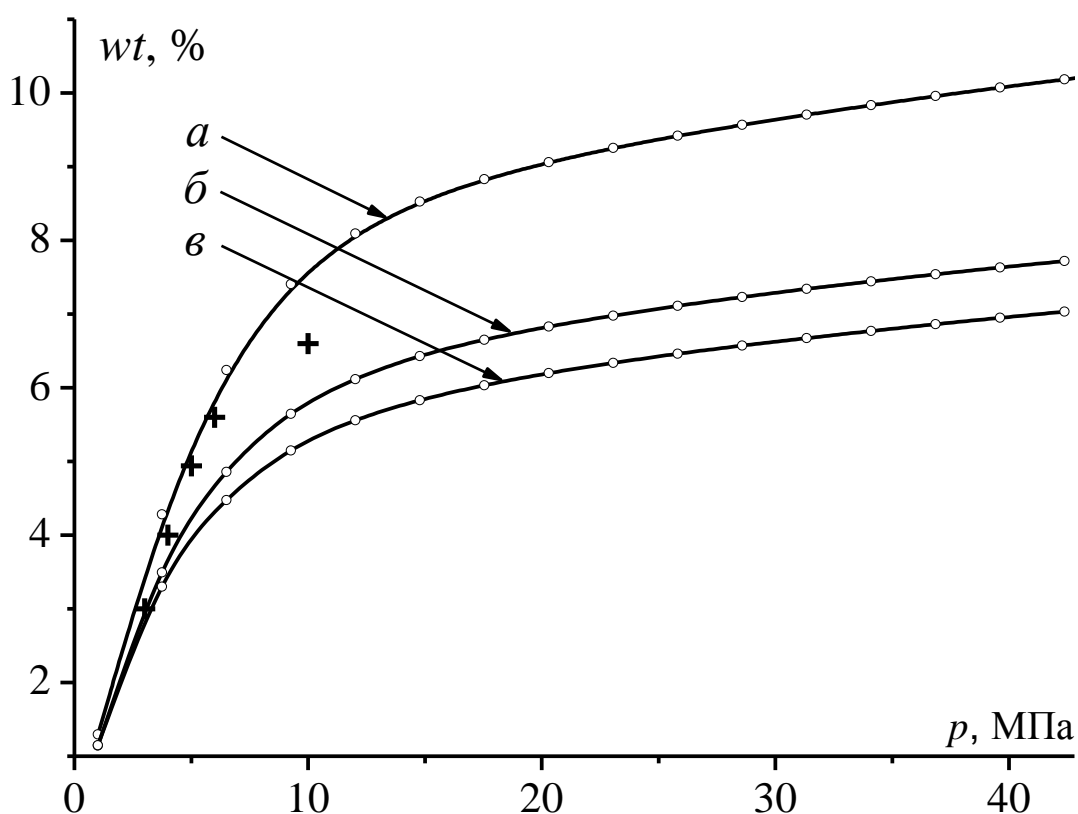


Рис. 73. Массовая плотность водорода на C_{60} (а), C_{240} (б) и C_{540} (в) при $T = 77K$. Крестики соответствуют точкам из работы [186].

4.4. Расчет теплоты адсорбции

На рис. 74 приведены расчетные результаты для изостерической теплоты адсорбции водорода на фуллерене C_{60} при различных значениях постоянной адсорбции. Интересно, что в отличие от случая, отвечающего плоскому массивному адсорбенту, мы уже не наблюдаем пиков на зависимостях $q_{st}(T)$. Очевидно, это связано с тем, что на данном адсорбенте не образуется даже второй выраженный монослой (рис. 60, 61). Соответственно, резких изменений в заполнении внешнего монослоя не может быть даже в принципе. Более того, в отличие от случая, соответствующего сравнительно толстым адсорбционным слоям (больше 4 монослоев), что предсказывают наши расчеты для плоского случая, мы также не наблюдаем уменьшения изостерических теплот адсорбции с увеличением температуры. Это связано с близостью подложки (фуллерена) к слою адсорбтива. Аналогичные результаты для метана на фуллерене C_{60} приведены на рис. 75.

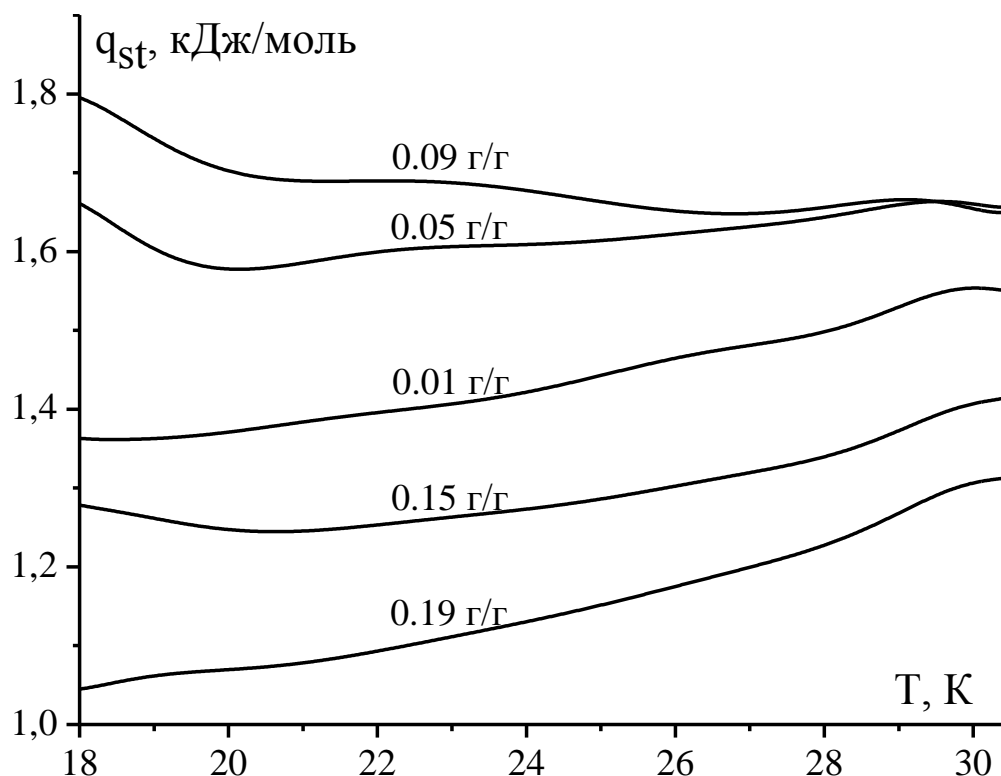


Рис. 74. Семейство зависимостей изостерических теплот адсорбции водорода на фуллерене C_{60} от температуры при различных значениях адсорбции (г/г).

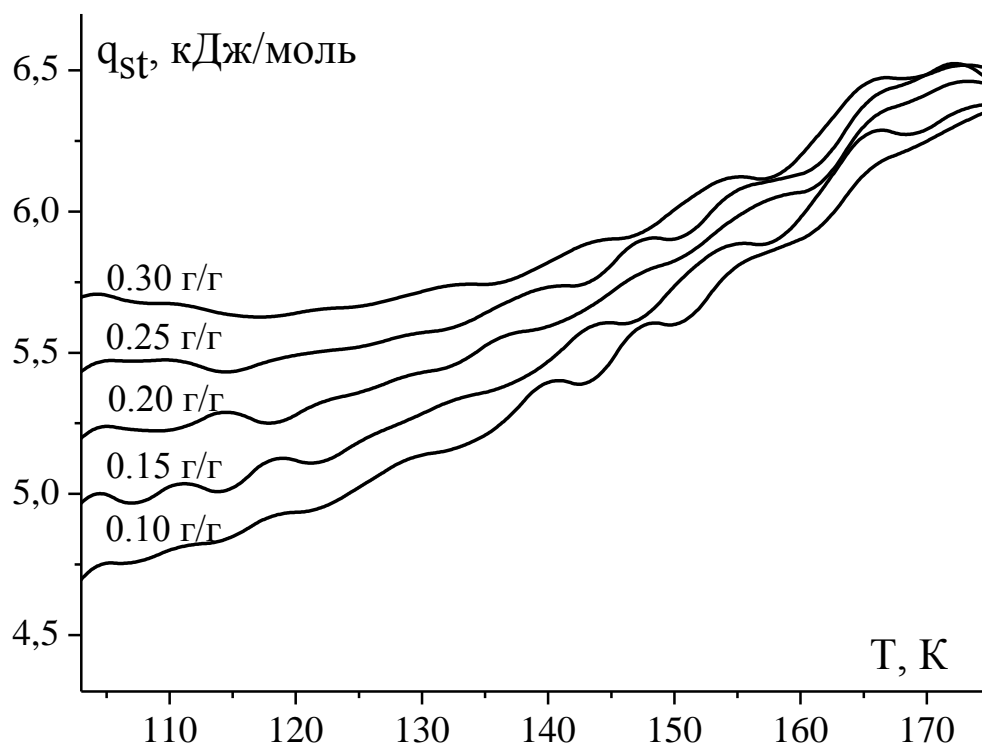


Рис. 75. Семейство температурных зависимостей изостерических теплот адсорбции метана на фуллерене C_{60} при различных значениях адсорбции (г/г).

Зависимости изостерической теплоты от содержания имеют характерные для соответствующих экспериментальных кривых первый максимум и резкое падение при сравнительно высоких значениях адсорбции (рис. 76).

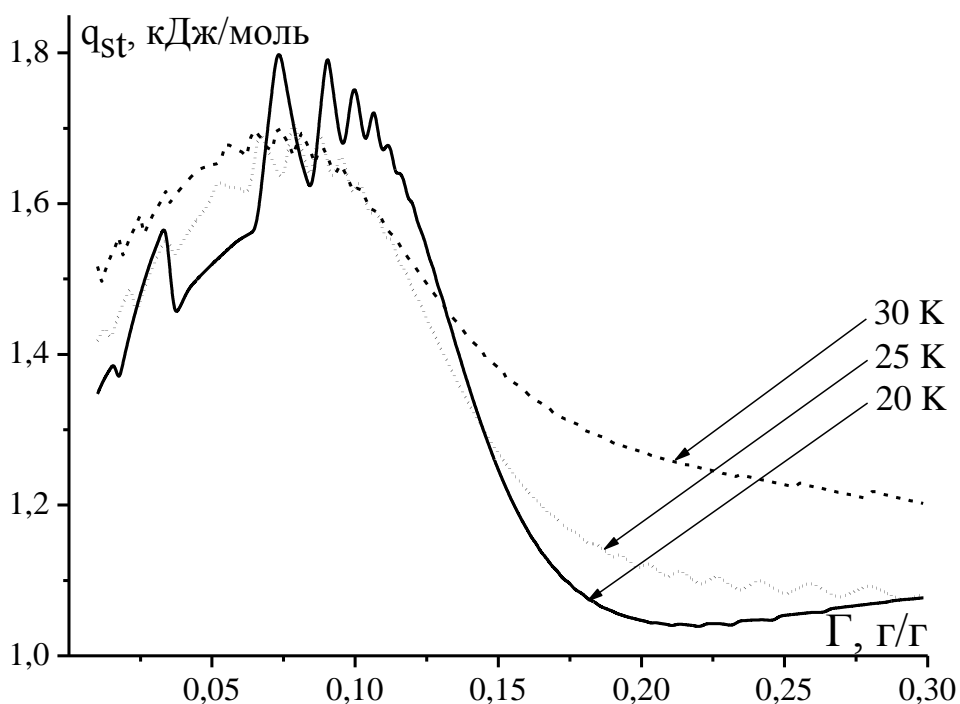


Рис. 76. Изостерические теплоты адсорбции водорода на фуллерене C_{60} при различных значениях температуры.

Из рисунка можно сделать вывод, что как при низких, так и при сравнительно высоких значениях заполнения изостерическая теплота адсорбции для водорода на фуллерене немного выше при температурах, близких к критическим.

Локальные пики на зависимости $q_{st}(\Gamma)$ отражают отмеченную выше корреляцию между пиками на температурной зависимости q_{st} и степенью заполнения.

Основные результаты и выводы

1. Получены и проанализированы одночастичные (адсорбционные) потенциалы для систем с плоской и криволинейной геометрией, в частности для сферических и цилиндрических объектов;
2. С использованием приближения МФП с весовыми множителями, рассчитаны изотермы адсорбции для молекулярных газов и паров (аргон, водород, метан, азот и кислород) на плоской поверхности и в щелевидной поре;
3. На основе МФП разработан и апробирован метод расчета профилей плотности и изотерм адсорбции на внешней и внутренней поверхностях сферических адсорбентов, включая молекулы фуллеренов C_{60} , C_{240} , C_{540} ;
4. На основе сравнительного анализа сделан вывод, что индустриальные углеродные адсорбенты, адекватно моделируемые щелевидной порой, и молекулы фуллерена C_{60} обладают приблизительно одинаковой адсорбционной емкостью, т.е. массовой плотностью водорода (около 9 %). При температуре 77 К, отвечающей температуре кипения азота, и давлении 20 МПа: в щелевидной нанопоре массовая плотность составляет 9,4%, а на фуллерене C_{60} – 9,1%;
5. Показано, что при низких температурах и высоких давлениях такие наноструктуры, как щелевидная нанопора, так и молекулы фуллеренов, а также фуллериты могут быть использованы в качестве накопителей (аккумуляторов) водорода с приемлемой адсорбционной емкостью. При комнатных температурах значения массовой плотности водорода, найденные нами и другими авторами, явно недостаточны для практического использования всех известных адсорбентов для решения проблемы аккумуляции водорода;
6. С использованием изотерм адсорбции, найденных на основе метода функционала плотности, проведены расчеты дифференциальных теплот адсорбции газов и паров как для плоских, так и для сферических адсорбентов. Результаты расчетов величины адсорбции и изостерической теплоты

адсорбции согласуются с имеющимися экспериментальными данными и результатами молекулярно-динамического моделирования;

7. Обнаружена корреляция между пиками на температурной зависимости изостерической теплоты адсорбции и степенью заполнения монослоев в процессе адсорбции.

Приложение

5.1. Вариация энергии Гельмгольца

Напомним, что основное расчетное уравнение (2.3) фактически сводится к нахождению вариации суммы трех составляющих энергии Гельмгольца:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left(F_{id}[\rho(\mathbf{r})] + F_{att}[\rho(\mathbf{r})] + F_{hs}[\rho(\mathbf{r})] \right),$$

где $F_{id}[\rho(\mathbf{r})]$ – часть, отвечающая идеальному газу, $F_{att}[\rho(\mathbf{r})]$ – притягательной части потенциала, а $F_{hs}[\rho(\mathbf{r})]$ – взаимодействию жестких сфер. Следуя определению вариации

$$\left. \frac{d}{d\alpha} F[\rho(x) + \alpha\delta\rho] \right|_{\alpha=0} = \int \frac{\delta F}{\delta\rho} \delta\rho(x) dx, \quad (5.1)$$

найдем вариацию части энергии Гельмгольца, отвечающей идеальному газу:

$$\left. \frac{d}{d\alpha} F_{id}[\rho(\mathbf{r}) + \alpha\delta\rho] \right|_{\alpha=0} = \left. \frac{d}{d\alpha} kT \int d^3\mathbf{r} (\rho + \alpha\delta\rho) \left[\ln((\rho + \alpha\delta\rho)\Lambda^3) - 1 \right] \right|_{\alpha=0},$$

где Λ – длина волны де Бройля. Беря производную по параметру α и переходя в конечном выражении к пределу $\alpha \rightarrow 0$, получим окончательно:

$$\frac{\delta F_{id}}{\delta\rho(\mathbf{r})} = kT \ln(\rho\Lambda^3). \quad (5.2)$$

Далее вычислим вариацию, отвечающую притягательной части потенциала (2.9):

$$\left. \frac{d}{d\alpha} F_{attr}[\rho(\mathbf{r}) + \alpha\delta\rho] \right|_{\alpha=0} = \left. \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2} \iint d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} u_{attr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(\mathbf{r}) + \alpha\delta\rho][\rho(\mathbf{r}') + \alpha\delta\rho] \right|_{\alpha=0},$$

где u_{attr} – потенциал WCA (2.11). Если использовать для условий H – функцию Хэвисайда, то модифицированный потенциал можно записать следующим образом:

$$w(s) = -H(s_m - s)\varepsilon + 4H(s - s_m)\varepsilon \left\{ (\sigma/s)^{12} - (\sigma/s)^6 \right\} \quad (5.3)$$

Применяя известное преобразование функции Хэвисайда $H(s - s_m) = 1 - H(s_m - s)$,

перепишем потенциал в виде:

$$w(s) = 4\varepsilon \left\{ (\sigma/s)^{12} - (\sigma/s)^6 \right\} - H(s_m - s) \varepsilon \left\{ 1 + 4 \left\{ (\sigma/s)^{12} - (\sigma/s)^6 \right\} \right\}. \quad (5.4)$$

В дальнейшем мы будем использовать оба варианта записи модифицированного потенциала WCA (5.3, 5.4). Переходя от определения непосредственно к вычислению вариации, запишем:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{attr}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = & \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} u_{attr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(\mathbf{r}) + \alpha \delta \rho] \delta \rho + \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} u_{attr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(\mathbf{r}') + \alpha \delta \rho] \delta \rho \Big|_{\alpha=0}. \end{aligned}$$

После несложных преобразований получим окончательный вид:

$$\frac{\delta F_{attr}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int u_{attr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (5.5)$$

В дальнейшем сделаем замену $s = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Выводы выражений для вариации энергии Гельмгольца, отвечающей притяжению, для случаев плоской и сферической геометрии будут приведены ниже.

Вариация части, отвечающей взаимодействию жестких сфер, может быть вычислена по формуле:

$$\frac{\delta F_{hs}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \sum_{i=0}^5 \int \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_i(\mathbf{r}')} \frac{\delta n_i(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r}', \quad (5.6)$$

где F_{hs} – избыток плотности свободной энергии системы жестких сфер (2.8), $n_i(\mathbf{r}')$ – набор весовых плотностей (2.6), вариационные производные от весовых плотностей представляют собой с точностью до знака не что иное, как весовые множители

$$\frac{\delta n_i(r')}{\delta \rho(r)} = \pm \omega^{(i)}(s),$$

а вариация $\delta F_{hs} / \delta n_i(\mathbf{r}')$ вычисляются путем нахождения производных от выражения (2.8). Искомые производные имеют следующий вид:

$$\text{а) } \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_0} = -\theta \ln(1 - n_3); \quad (5.7)$$

$$\text{б) } \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_1} = \theta \frac{n_2}{(1 - n_3)}; \quad (5.8)$$

$$в) \quad \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_2} = \theta \left[\frac{n_1}{(1-n_3)} + \frac{n_2^2 - \mathbf{n}_{v_2}^2}{12\pi n_3} \left\{ \frac{\ln(1-n_3)}{n_3} + \frac{1}{(1-n_3)^2} \right\} \right]; \quad (5.9)$$

$$г) \quad \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_3} = \frac{\theta}{(1-n_3)} \left\{ n_0 + \frac{(n_1 n_2 - (\mathbf{n}_{v_1} \mathbf{n}_{v_2}))}{(1-n_3)} \right\} + \\ + \frac{\theta n_2}{6\pi n_3^2} \left(\mathbf{n}_{v_2}^2 - \frac{n_2^2}{3} \right) \left\{ \frac{\ln(1-n_3)}{n_3} + \frac{n_3^2 - 5n_3 + 2}{2(1-n_3)^3} \right\}; \quad (5.10)$$

$$д) \quad \frac{\delta F_{hs}}{\delta \mathbf{n}_{v_1}} = -\frac{\theta \mathbf{n}_{v_2}}{(1-n_3)}; \quad (5.11)$$

$$е) \quad \frac{\delta F_{hs}}{\delta \mathbf{n}_{v_2}} = -\frac{\theta \mathbf{n}_{v_1}}{(1-n_3)} - \frac{\theta n_2 \mathbf{n}_{v_2}}{12\pi n_3} \left\{ \frac{\ln(1-n_3)}{n_3} + \frac{1}{(1-n_3)^2} \right\}. \quad (5.12)$$

Выводы для весовых плотностей и сумм вариационных производных (5.6) для плоской и сферической геометрии будут приведены ниже.

5.2. Весовые плотности, интеграл взаимодействия и сумма вариационных производных в случае плоских континуальных адсорбентов

Общий вид интеграла взаимодействия для плоской подложки

Расчет таких величин, как весовые плотности (2.6), интегралы от вариационных производных (5.6), интеграл взаимодействия (5.5) для случая определенной геометрии целесообразно начать с вычисления общего вида интеграла взаимодействия.

В общем виде интеграл взаимодействия для плоской поверхности будет иметь вид:

$$Y(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3\mathbf{r}', \quad (5.13)$$

где $s = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{(z - z')^2 + x^2}$ – расстояние между элементом объема $d^3\mathbf{r}' = x dx d\varphi dz'$ и частицей адсорбтива. В новых обозначениях интеграл взаимодействия можно записать в следующей форме:

$$U(z) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \rho(z') dz' \int_0^{\infty} w(\sqrt{(z - z')^2 + x^2}) x dx.$$

Интегрируя по углу, получим:

$$U(z) = 2\pi \int_0^{\infty} \rho(z') dz' \int_0^{\infty} w(\sqrt{(z - z')^2 + x^2}) x dx.$$

Используя выражение для расстояния s , путем дифференцирования легко получить соотношение $s ds = x dx$. Применяя его, получим выражение для элементарного объема $d^3\mathbf{r}' = s ds d\varphi dz'$. Переходя к пределам по s , несложно получить окончательное выражение для интеграла взаимодействия в случае плоской подложки:

$$U(z) = 2\pi \int_0^{\infty} \rho(z') dz' \int_{|z-z'|}^{\infty} w(s) s ds. \quad (5.14)$$

Весовые плотности

Для расчета весовых плотностей необходимы ранее полученные формулы (2.6) и (5.14), скомпоновав которые, легко получить общее выражение для расчета весовых плотностей в случае плоской геометрии

$$n_i(z) = 2\pi \int_0^\infty \rho(z') dz' \int_{|z-z'|}^\infty \omega^{(i)}(s) s ds.$$

Подставив весовые множители $\omega^{(i)}(s)$, несложно получить выражения для искомых весовых плотностей.

а)
$$n_0(z) = \frac{2}{d^2} \int_0^\infty \rho(z') dz' \int_{|z-z'|}^\infty \delta\left(\frac{d}{2} - s\right) s ds,$$

используя известную формулу для дельта-функции Дирака:

$$\int_a^b \delta(s-x) f(x) dx = \theta(s-a)\theta(b-s) f(s),$$

проинтегрировав, получим окончательное выражение:

$$n_0(z) = \frac{1}{d} \int_0^\infty \theta\left(\frac{d}{2} - |z-z'|\right) \rho(z') dz' \quad (5.16)$$

Весовые плотности с индексами $i=1$ и $i=2$ несложно выразить через (5.16):

б)
$$n_1(z) = \frac{d}{2} n_0(z); \quad (5.17)$$

в)
$$n_2(z) = \pi d^2 n_0(z). \quad (5.18)$$

Вычисление аналитического выражения для $n_3(z)$ представляет более сложную задачу:

г)
$$n_3(z) = 2\pi \int_0^\infty \rho(z') dz' \int_{|z-z'|}^\infty \omega^{(3)}(s) s ds.$$

Подставив выражение для $\omega^{(3)}(s)$ и используя H -функцию Хэвисайда, получим:

$$U(z) = 2\pi \int_0^\infty H\left(\frac{d}{2} - |z-z'|\right) \rho(z') dz' \int_{|z-z'|}^{d/2} s ds.$$

Используя определение функции Хэвисайда, получим очевидное соотношение

$$\int_a^b H(s-x)f(x)dx = H(s-a)H(b-s)\int_a^s f(x)dx + H(s-b)\int_a^b f(x)dx$$

и окончательно запишем:

$$n_3(z) = \pi \int_0^\infty \theta \left(\frac{d}{2} - |z - z'| \right) \left(\frac{d^2}{2} - (z - z')^2 \right) \rho(z') dz'. \quad (5.19)$$

Две последующие весовые плотности вычисляются схожим образом.

$$д) \quad \mathbf{n}_{V_1}(z) = 2\pi \int_0^\infty \rho(z') dz' \int_{|z-z'|}^\infty \omega^{(V_1)}(s) s ds.$$

Подставив выражение для $\omega^{(V_1)}(s)$ и учитывая то, что $\mathbf{se}_z = (z - z')$, весовая плотность примет окончательный вид:

$$\mathbf{n}_{V_1}(z) = \frac{1}{d} \mathbf{e}_z \int_0^\infty \theta \left(\frac{d}{2} - |z - z'| \right) (z - z') \rho(z') dz'. \quad (5.20)$$

$$е) \quad \mathbf{n}_{V_2}(z) = 2\pi d \mathbf{n}_{V_1}(z). \quad (5.21)$$

Интеграл взаимодействия

Используя формулы (5.3), (5.14), запишем предварительный вид искомого интеграла:

$$U(z) = 2\pi \varepsilon \int_0^\infty \rho(z') dz' \int_{|z-z'|}^\infty \left\{ -H(s_m - s) + 4H(s - s_m) \left\{ \left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right\} \right\} s ds.$$

После интегрирования и вынесения H -функции получим:

$$U(z) = 2\pi \varepsilon \int_0^\infty \rho(z') dz' \left\{ -H(s_m - |z - z'|) \int_{|z-z'|}^{s_m} s ds + \right. \\ \left. + 4H(|z - z'| - s_m) \int_{|z-z'|}^\infty \left\{ \left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right\} s ds + 4H(s_m - |z - z'|) \int_{s_m}^\infty \left\{ \left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right\} s ds \right\}.$$

Проинтегрировав по s , окончательно получим выражение для интеграла взаимодействия в случае плоской геометрии:

$$U(z) = 2\pi \varepsilon \int_0^\infty \left\{ H(s_m - |z - z'|) \sigma^6 \left\{ \frac{2}{5} \frac{\sigma^6}{s_m^{10}} - \frac{1}{s_m^4} \right\} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& +H(|z-z'|-s_m)\sigma^6\left\{\frac{2}{5}\frac{\sigma^6}{(z-z')^{10}}-\frac{1}{(z-z')^4}\right\}\rho(z')dz'- \\
& -\frac{1}{2}H(s_m-|z-z'|)(s_m^2-(z-z')^2). \tag{5.22}
\end{aligned}$$

Сумма интегралов от вариационных производных

Используя формулы (5.13), (5.14), запишем выражение для интеграла вариационной производной:

$$Y_i(z) = 2\pi \int_0^\infty \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_i(\mathbf{r}')} dz' \int_{|z-z'|}^\infty \omega^{(i)}(s) s ds.$$

Приведем короткие выводы для интегралов.

а)
$$Y_0(z) = \frac{2}{d^2} \int_0^\infty \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_0(\mathbf{r}')} dz' \int_{|z-z'|}^\infty \delta\left(\frac{d}{2}-s\right) s ds.$$

Используя выражение для функции Хэвисайда, окончательно получим:

$$Y_0(z) = \frac{1}{d} \int_0^\infty H\left(\frac{d}{2}-|z-z'|\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_0(\mathbf{r}')} dz'; \tag{5.23}$$

б)
$$Y_1(z) = \frac{1}{2} \int_0^\infty H\left(\frac{d}{2}-|z-z'|\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_1(\mathbf{r}')} dz'; \tag{5.24}$$

в)
$$Y_2(z) = \pi d \int_0^\infty H\left(\frac{d}{2}-|z-z'|\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_2(\mathbf{r}')} dz'; \tag{5.25}$$

г)
$$Y_3(z) = 2\pi \int_0^\infty \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_3(\mathbf{r}')} dz' \int_{|z-z'|}^\infty H\left(\frac{d}{2}-s\right) s ds.$$

Проинтегрировав, окончательно получим:

$$Y_3(z) = \pi \int_0^\infty H\left(\frac{d}{2}-|z-z'|\right) \left(\frac{d^2}{2}-(z-z')^2\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_3(\mathbf{r}')} dz'; \tag{5.26}$$

д)
$$\mathbf{Y}_{V_1}(z) = \frac{1}{d} \mathbf{e}_z \int_0^\infty H\left(\frac{d}{2}-|z-z'|\right) (z-z') \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_{V_1}(\mathbf{r}')} dz'; \tag{5.27}$$

е)
$$\mathbf{Y}_{V_2}(z) = 2\pi \mathbf{e}_z \int_0^\infty H\left(\frac{d}{2}-|z-z'|\right) (z-z') \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_{V_2}(\mathbf{r}')} dz'. \tag{5.28}$$

5.3. Весовые плотности, интеграл взаимодействия и сумма вариационных производных в случае сферических континуальных адсорбентов

Общий вид интеграла взаимодействия для сферической поверхности

Внутри сферической поверхности

Используя уравнение (5.13) и расставив пределы для случая сферической поверхности, получим:

$$U(r) = 2\pi \int_0^R \rho(r') r'^2 dr' \int_0^\pi w(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}) \sin \theta d\theta ,$$

где расстояние от элемента объема адсорбтива $d^3\mathbf{r}' = r'^2 \sin \theta dr' d\theta d\phi$ до поверхности адсорбента $s = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}$. После интегрирования получим выражение для общего интеграла взаимодействия:

$$U(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} w(s) s ds . \quad (5.29)$$

Снаружи сферической поверхности / шарообразного тела

Аналогично случаю (5.18) только пределы для r' изменятся с $(0; R)$ на $(R; \infty)$.

Весовые плотности

Внутри сферической поверхности

Используя формулы (2.6) и (5.18), получим расчетное выражение для весовых плотностей:

$$n_i(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \omega^{(i)}(s) s ds .$$

Приведем краткие выводы всех весовых плотностей.

$$а) \quad n_0(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \omega^{(0)}(s) s ds.$$

Подставив выражение для $\omega^{(0)}(s)$, получим:

$$n_0(r) = \frac{2}{d^2 r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \delta\left(\frac{d}{2} - s\right) s ds.$$

После интегрирования получим окончательное выражение:

$$n_0(r) = \frac{1}{dr} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - |r - r'|\right) H\left(r + r' - \frac{d}{2}\right) \rho(r') r' dr'; \quad (5.30)$$

$$б) \quad n_1(r) = \frac{d}{2} n_0(r); \quad (5.31)$$

$$в) \quad n_2(r) = \pi d^2 n_0(r). \quad (5.32)$$

$$г) \quad n_3(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \omega^{(3)}(s) s ds.$$

Подставив выражение для $\omega^{(3)}(s)$, получим:

$$n_3(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} H\left(\frac{d}{2} - s\right) s ds.$$

Раскрыв пределы и переходя к функциям Хевисайда, запишем выражение в следующем виде:

$$n_3(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - |r - r'|\right) H\left(r + r' - \frac{d}{2}\right) \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{\frac{d}{2}} s ds + \\ + \frac{2\pi}{r} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - r - r'\right) \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} s ds.$$

Проводя интегрирование по s , получим окончательное выражение:

$$n_3(r) = \frac{\pi}{r} \int_0^R \left\{ H\left(\frac{d}{2} - |r - r'|\right) H\left(r + r' - \frac{d}{2}\right) \left(\frac{d^2}{4} - (r - r')^2\right) + \right. \\ \left. + 4rr' H\left(\frac{d}{2} - r - r'\right) \right\} \rho(r') r' dr'; \quad (5.33)$$

$$д) \quad \mathbf{n}_{V_1}(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \omega^{(V_1)}(s) s ds.$$

Используя выражение для $\omega^{(V_1)}$, получим:

$$\mathbf{n}_{V_1}(r) = \frac{1}{dr} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \mathbf{s} \delta\left(\frac{d}{2} - s\right) ds.$$

Так как $r'^2 = s^2 + r^2 - 2rs \cos \alpha$, а $\mathbf{s} = \mathbf{e}_r s \cos \alpha$, несложно найти выражение для вектора \mathbf{s} :

$$\mathbf{s} = \mathbf{e}_r \left(\frac{s^2 + r^2 - r'^2}{2r} \right). \quad (5.36)$$

Учитывая (5.36), запишем две последние весовые плотности для случая сферической геометрии:

$$\mathbf{n}_{V_1}(r) = \mathbf{e}_r \frac{1}{2dr^2} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - |r-r'|\right) H\left(r+r'-\frac{d}{2}\right) \left(\frac{d^2}{4} + r^2 - r'^2\right) \rho(r') r' dr'. \quad (5.34)$$

e)
$$\mathbf{n}_{V_2}(r) = 2\pi d \mathbf{n}_{V_1}(r). \quad (5.35)$$

Снаружи сферической поверхности

Аналогично случаю внутри (5.30-5.35), только со сменой пределов для r' с $(0; R)$ на $(R; \infty)$.

Интеграл взаимодействия

Внутри сферы

Применяя формулы (5.4) и (5.29), получим выражение для интеграла взаимодействия:

$$U(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \left\{ -H(s_m - s) \varepsilon + 4H(s - s_m) \varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{s}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s}\right)^6 \right\} \right\} s ds.$$

Преобразуем выражение в удобный для интегрирования вид:

$$\begin{aligned}
U(r) = & \frac{2\pi\varepsilon}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \left\{ -H(s_m - |r - r'|) H(r + r' - s_m) \int_{|r-r'|}^{s_m} s ds - \right. \\
& - H(s_m - r - r') \int_{|r-r'|}^{r+r'} s ds + 4H(|r - r'| - s_m) \int_{|r-r'|}^{r+r'} \left\{ \left(\frac{\sigma}{s}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s}\right)^6 \right\} s ds + \\
& \left. + 4H(s_m - |r - r'|) H(r + r' - s_m) \int_{s_m}^{r+r'} \left\{ \left(\frac{\sigma}{s}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s}\right)^6 \right\} s ds \right\}.
\end{aligned}$$

Интегрируя по s , получим окончательно выражения для интеграла внутри сферической поверхности:

$$\begin{aligned}
U(r) = & \frac{2\pi\varepsilon}{r} \int_0^R \rho(r') r' dr' \left\{ \frac{1}{2} H(s_m - |r - r'|) H(r + r' - s_m) \left((r - r')^2 - s_m^2 \right) - \right. \\
& - 2H(s_m - r - r') r r' + \\
& + H(|r - r'| - s_m) \sigma^6 \left\{ \frac{2}{5} \sigma^6 \left\{ \frac{1}{(r - r')^{10}} - \frac{1}{(r + r')^{10}} \right\} + \frac{1}{(r + r')^4} - \frac{1}{(r - r')^4} \right\} + \\
& \left. + H(s_m - |r - r'|) H(r + r' - s_m) \sigma^6 \left\{ \frac{2}{5} \sigma^6 \left\{ \frac{1}{s_m^{10}} - \frac{1}{(r + r')^{10}} \right\} + \frac{1}{(r + r')^4} - \frac{1}{s_m^4} \right\} \right\} \quad (5.37)
\end{aligned}$$

Снаружи сферы

Аналогично случаю внутри сферы (5.37), но со сменой пределов для r' с $(0; R)$ на $(R; \infty)$.

Сумма вариационных производных

Внутри сферы

Используя (5.6) и (5.14), запишем следующую формулу:

$$Y_i = \int \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_i(\mathbf{r}')} \frac{\delta n_i(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_i(r')} r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \frac{\delta n_i(r')}{\delta \rho(r')} s ds.$$

Применяя полученное выражение, мы можем вычислить интегралы от вариационных производных.

$$а) \quad Y_0(r) = \frac{2}{d^2 r} \int_0^R \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_0(r')} r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \delta\left(\frac{d}{2} - s\right) s ds.$$

Раскрыв интеграл по s , получим:

$$Y_0(r) = \frac{1}{dr} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - |r-r'|\right) H\left(r+r' - \frac{d}{2}\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_0(r')} r' dr'. \quad (5.38)$$

Аналогично для двух следующих выражений:

$$б) \quad Y_1(r) = \frac{1}{2r} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - |r-r'|\right) H\left(r+r' - \frac{d}{2}\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_1(r')} r' dr'; \quad (5.39)$$

$$в) \quad Y_2(r) = \frac{\pi}{rd} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - |r-r'|\right) H\left(r+r' - \frac{d}{2}\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_2(r')} r' dr'. \quad (5.40)$$

$$г) \quad Y_3(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_3(r')} r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} H\left(\frac{d}{2} - s\right) s ds.$$

Раскрыв интеграл по s , запишем:

$$Y_3(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_3(r')} r' dr' \left\{ H\left(\frac{d}{2} - |r-r'|\right) H\left(r+r' - \frac{d}{2}\right) \int_{|r-r'|}^{d/2} s ds + \right. \\ \left. + H\left(\frac{d}{2} - r - r'\right) \int_{|r-r'|}^{r+r'} s ds \right\}.$$

Интегрированием по s , найдем окончательное выражение:

$$Y_3 = \frac{\pi}{r} \int_0^R \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_3(r')} r' dr' \left\{ H\left(\frac{d}{2} - |r-r'|\right) H\left(r+r' - \frac{d}{2}\right) \left(\frac{d^2}{4} - (r-r')^2\right) + \right. \\ \left. + 4H\left(\frac{d}{2} - r - r'\right) rr' \right\} \quad (5.41)$$

$$д) \quad \mathbf{Y}_{V_1}(r) = \frac{1}{dr} \int_0^R \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_{V_1}(r')} r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \mathbf{s} \delta\left(\frac{d}{2} - s\right) ds.$$

Учитывая ранее найденное (5.36), получим:

$$\mathbf{Y}_{V_1} = \mathbf{e}_r \frac{1}{2dr^2} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - |r-r'|\right) H\left(r+r' - \frac{d}{2}\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_{V_1}(r')} \left(\frac{d^2}{4} + r^2 - r'^2\right) r' dr'. \quad (5.42)$$

$$е) \quad \mathbf{Y}_{V_2} = \mathbf{e}_r \frac{\pi}{r^2} \int_0^R \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_{V_2}(r')} r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \delta\left(\frac{d}{2} - s\right) (s^2 + r^2 - r'^2) ds.$$

Интегрируя по переменной s , запишем последнее искомое выражение:

$$\mathbf{Y}_{V_2} = \mathbf{e}_r \frac{\pi}{r^2} \int_0^R H\left(\frac{d}{2} - |r - r'|\right) H\left(r + r' - \frac{d}{2}\right) \frac{\delta F_{hs}}{\delta n_{V_2}(r')} \left(\frac{d^2}{4} + r^2 - r'^2\right) r' dr'. \quad (5.43)$$

Внутри сферы

Аналогично случаю внутри (5.38-5.43), только пределы по r' изменятся с $(0; R)$ на $(R; \infty)$.

Список литературы

1. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
2. Иевлев, В. М. Рост и субструктура конденсированных пленок / В. М. Иевлев, А. В. Бугаков, В. И. Трофимов. – Воронеж: Издательство Воронежского государственного технического университета, 2000. – 386 с.
3. Volmer, M. Nuclei formation in supersaturated states / M. Volmer, A. Weber // Z. Phys. Chem. – 1926. – V. 119. – P. 277.
4. Van der Merwe, J. H. Misfitting monolayers / J. H. Van der Merwe, F. C. Frank // Proc. Phys. Soc. – 1949. – V. 62A. – № 5. – P. 315.
5. Frank, F. C. One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth / F. C. Frank, J. H. van der Merwe // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1949. – V. 198. – №. 1053. – P. 216.
6. Van der Merwe, J. H. Misfitting Monolayers And Oriented Overgrowth // Discuss. Faraday Soc. – 1949. – V. 5. – P. 201.
7. Stranski, I. N. Theory of orientation separation of ionic crystals / I. N. Stranski, L. Kr`stanov // Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturw. – 1938. – V. 146. – P. 797.
8. Ролдугин, В. И. Физикохимия поверхности / В. И. Ролдугин. – Долгопрудный: «Интеллект», 2008. – 568 с.
9. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Уч. Для ВУЗов. / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
10. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев. – М.: ВШ, 1986. – 360 с.
11. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
12. Флад, Э. Межфазовая граница газ – твердое тело / Э. Флад. – М.: Мир, 1970. – 435 с.

13. Лопаткин, А. А. Теоретические основы физической адсорбции / А. А. Лопаткин. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 344 с.
14. Русанов, А. И. Лекции по термодинамике поверхностей / А. И. Русанов. – СПб.: Лань, 2013. – 240 с.
15. Guggenheim, E. A. The thermodynamics of interfaces in systems of several components / E. A. Guggenheim // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – V. 35. – P. 397.
16. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
17. Брунауер, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауер. – М.: ИЛ, 1948. – 786 с.
18. Де Бур, Я. Динамический характер адсорбции / Я. Де Бур. – М.: ИЛ, 1962. – 290 с.
19. Brunauer, S. On a theory of the van der Waals adsorption of gases / S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1940. – V. 62. – P. 1723.
20. Henry, D. C. A Kinetic Theory of Adsorption / D. C. Henry // *Phil. Mag.* – 1922. – V. 44. – № 262. – P. 689.
21. Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum / I. Langmuir // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1918. – № 40. – P. 1361.
22. Фрумкин, А. М. Труды Хим. Института им. Карпова вып. 4 / А. М. Фрумкин. – 1925. – С. 56.
23. Фаулер, Р. Статистическая термодинамика / Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. – М.: ИЛ, 1949. – 612 с.
24. Аранович, Г. Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции / Г. Л. Аранович // *Жур. Физ. Химии.* – 1988. – Т. 62. – № 11. – С. 3000.
25. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость / М. М. Дубинин. – М.: ВАХЗ, 1972. – 172 с.
26. Дубинин, М. М. Современное состояние теории объемного заполнения микропористых адсорбентов при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах / М. М. Дубинин // *ЖФХ.* – 1965. – Т. 39. – № 6. – С. 1305.

27. Дубинин, М. М. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами / М. М. Дубинин, В. А. Астахов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – С. 5.
28. Дубинин, М. М. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей / М. М. Дубинин, Л. В. Радужкевич // Докл. АН СССР. – 1947. – Т. 55. – С. 331.
29. Tvardovski, A. V. Description of Adsorption and Absorption Phenomena from a Single Viewpoint / A. V. Tvardovski // Journal of colloid and interface science. – 1996. – V. 179. – P. 335.
30. Товбин, Ю. К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело / Ю. К. Товбин. – М.: Наука, 1990. – 288 с.
31. Толмачев, А. М. Феноменологическая термодинамика сорбции / А. М. Толмачев // Успехи химии. – 1982. – Т. 50. – № 5. – С. 769.
32. Товбин, Ю. К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах / Ю. К. Товбин. – М.: Физматлит, 2012. – 624 с.
33. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир. 1979. – 567 с.
34. Рогинский, И. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях / И. З. Рогинский. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – 643 с.
35. Товбин, Ю. К. Корреляционные функции решеточной модели многокомпонентной конденсированной среды / Ю. К. Товбин // Журнал физической химии. – 1981. – Т. 55. – С. 273.
36. Kramers, H. A. Statistics of the two-dimensional ferromagnet. Part I / H. A. Kramers, G. H. Wannier // Phys. Rev. – 1941. – V. 60. – P. 252.
37. Бэкстер, Р. Точно решаемые модели в статистической механике / Р. Бэкстер. – М.: Мир, 1985. – 486 с.
38. Wu, J. Density-Functional Theory for Complex Fluids / J. Wu, Z. Li // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2007. – V. 58. – P. 85.

39. Gubbins, K. E. The role of molecular modeling in confined systems: impact and prospects / K. E. Gubbins, Y.-C. Liu, J. D. Moorewa, J. C. Palmera // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 58.
40. Погосов, В. В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы / В. В. Погосов. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
41. Dillon, A. C. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben // *Nature*. – 1997. – V. 386. – P. 377.
42. Murata, K. Adsorption Mechanism of Supercritical Hydrogen in Internal and Interstitial Nanospaces of Single-Wall Carbon Nanohorns Assembly / K. Murata, K. Kaneko, H. Kanoh, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106. – P. 11132.
43. Darkrim, F. Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes / F. Darkrim, D. Levesque // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 4981.
44. Yin, Y. F. Molecular Simulations of Hydrogen Storage in Carbon Nanotube Arrays / Y. F. Yin, T. Mays, B. McEnan // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 10521.
45. Rzepka, M. Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes / M. Rzepka, P. Lamp // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – V. 102. – P. 10894.
46. Дубинин, М. М. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / М. М. Дубинин. – М: Наука, 1983. – 100 с.
47. Vanderlick, T. K. Molecular Theories Of Confined Fluids / T. K. Vanderlick, L. E. Scriven, H. T. Davis // *Journal of Chemical Physics*. – 1989. – V. 90. – P. 2422.
48. Товбин, Ю. К. Теоретическое исследование кластеров аргона в узких порах / Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров, Н. Ф. Васюткин // *Журнал физической химии*. – 1999. – Т. 73. – № 3. – С. 500.
49. Товбин, Ю. К. Фазовые диаграммы флюидов в щелевидных узкопористых системах / Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович, Д. В. Еремич // *Журнал физической химии*. – 2004. – Т. 78. – № 3. – С. 512.

50. Evans, R. Theory of Condensation in Narrow Capillaries / R. Evans, P. Tarazona // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52. – P. 557.
51. Magda, J. J. Molecular dynamics of narrow, liquid-filled pores / J. J. Magda, M. Tirrell, H. T. Davis // *Journal of Chemical Physics.* – 1985. – V. 83. – P. 1888.
52. Magda, J. J. Erratum: Molecular dynamics of narrow, liquid-filled pores / J. J. Magda, M. Tirrell, H. T. Davis // *Journal of Chemical Physics.* – 1986. – V. 84. – P. 2901.
53. Ванин, А. А. Молекулярно-статистическое моделирование адсорбции бинарной смеси лоннард-джонсовских флюидов в графитовой мезопоре квадратного сечения / А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская // *Журнал физической химии.* – 2004. – Т. 78, – № 11. – С. 2064.
54. Ванин, А. А. Адсорбция метана, азота и их смесей в порах слоистого углеродного адсорбента по данным компьютерного моделирования / А. А. Ванин, К. Рул, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская // *Журнал физической химии.* – 2006. – Т. 80. – № 8. – С. 1465.
55. Evans, R. Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure / R. Evans // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1990. – V. 2. – P. 8989.
56. Pan, H. Isothermic Heats of Adsorption on Carbon Predicted by Density Functional Theory / H. Pan, J. A. Ritter, P. B. Balbuena // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – V. 37. – P. 1159.
57. Jagannathan, K. Density functional theory and Monte Carlo simulations for hard sphere fluids in square and rectangular channels / K. Jagannathan, A. Yethiraj // *Journal of Chemical Physics.* – 2002. – V. 116. – P. 5795.
58. Tang, Y. Modeling inhomogeneous van der Waals fluids using an analytical direct correlation function / Y. Tang, J. Wu // *Phys. Rev. E.* – 2004. – V. 70. – P. 011201.
59. Tripathi, S. Adsorption of associating fluids at active surfaces: a density functional theory / S. Tripathi, W. G. Chapman // *Condensed Matter Physics.* – 2003. – V. 6. – P. 523.

60. Vishnyakov, A. Molecular Level Models for CO₂ Sorption in Nanopores / A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 8736.
61. Lastoskie, C. Pore Size Heterogeneity and the Carbon Slit Pore: A Density Functional Theory Model / C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke // *Langmuir*. – 1993. – V. 9. – P. 2693.
62. Figueroa-Gerstenmaier, S. Application of the fundamental measure density functional theory to the adsorption in cylindrical pores / S. Figueroa-Gerstenmaier, F. J. Blas, J. B. Avalos, L. F. Vega // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118. – P. 830.
63. Samborski, A. Hard sphere cavity in a liquid-density functional approach / A. Samborski, J. Stecki, A. Poniewierski // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 8958.
64. Henderson, D. Hard-sphere bridge function calculated from a second-order Percus–Yevick approximation / D. Henderson, S. Sokolowski // *Journal of Chemical Physics*. – 1995. – V. 103. – P. 7541.
65. 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*. – 2002. – V. 117. – P. 1851.
66. Blokhuis, E. M. On the determination of the structure and tension of the interface between a fluid and a curved hard wall / E. M. Blokhuis, J. Kuipers // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – P. 054702.
67. Napari, I. Disjoining pressure of thin films on spherical core particles / I. Napari, A. Laaksonen // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 10363.
68. Hadjiagapiou, I. A. Wetting on a Spherical-Shell Substrate / I. A. Hadjiagapiou // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101. – P. 8990.
69. Вахрушев, А. В. Моделирование процессов аккумуляции водорода и углеводородов наноструктурами / А. В. Вахрушев, А. М. Липанов, М. В. Суетин. – Москва-Ижевск: ИКИ, НИЦ «РХД», 2008. – 120 с.

- 70.Тарасов, Б. П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода / Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // Российский химический журнал. – 2006. – Т.50. – № 6. – С. 34.
- 71.Klontzas, E. Molecular Hydrogen Interaction with IRMOF-1: A Multiscale Theoretical Study / E. Klontzas, A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, Y. Carissan, W. Klopper // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – P. 13635.
- 72.Isaeva, V. Metal-organic frameworks – New materials for hydrogen storage / V. Isaeva, L. Kustov // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – V. 77. – № 4. – P. 721.
- 73.Dimitrakakis, G. K. Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage / G. K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – № 10. – P. 3166.
- 74.Niemann, M. U. Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review / M. U. Niemann, S. S. Srinivasan, A. R. Phani, A. Kumar, D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos // Journal of Nanomaterials. – 2008. – V. 2008. – P. 1.
- 75.Меуяппан, М. Carbon nanotubes science and applications / М. Меуяппан. – Boca Raton: CRC Press LLC, 2005. – 279 p.
- 76.Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. -М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
- 77.Lee, S. Novel Mechanism of Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes / S. Lee, A. Kay, Y. Lee, G. Seifert, T. Frauenheim // Journal of the Korean Physical Society. – 2001. – V. 38. – №. 6. – P. 686.
- 78.Ye, Y. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes / Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley // Applied physics letters. – 1999. – V. 74. – № 16. – P. 2307.
- 79.Wang, Q. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores / Q. Wang, K. Johnson // Journal of chemical physics. – 1999. – V. 110. – №. 11. – P. 577.
- 80.Wang, Q. Optimization of Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption / Q. Wang, K. Johnson // Journal Phys. Chem. B. – 1999. – № 103. – P. 4809.

81. Zuttel, A. Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures / A. Zuttel, Ch. Nutzenadel, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, F. A. Weidenkaf, T. Kiyobayashi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 330-332. – P. 676.
82. Simonyan, V. V. Molecular simulation of hydrogen adsorption in charged single-walled carbon nanotubes / V. V. Simonyan, P. Diep, J. K. Johnson // *Journal Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 9778.
83. Guay, P. On the control of carbon nanostructures for hydrogen storage applications / P. Guay, B. Stansfield, A. Rochefort // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 2187.
84. Cagin, T. Computational materials chemistry at the nanoscale / T. Cagin, J. Che, Y. Qi, Y. Zhou, E. Demiralp, G. Gao, W. A. Goddard III // *Journal of Nanoparticle Research*. – 1999. – V. 1. – P. 51.
85. Jhi, S. Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: A path to room-temperature hydrogen storage / S. Jhi, Y. Kwon // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69. – P. 245407-1.
86. Lee, J. Hydrogen storage and desorption properties of Ni-dispersed carbon nanotubes / J. Lee, H. Kim, J. Kang // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 143126-1.
87. Богданов, А. А. О предельной физической адсорбции водорода в углеродных материалах / А. А. Богданов // *Журнал технической физики*. – 2005. – Т. 75. – № 9. – С. 139.
88. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // *УФН*. – 2004. – Т. 174. – С. 1191.
89. Chen, Y. Hydrogen storage in aligned carbon nanotubes / Y. Chen, D. T. Shaw, X. D. Bai, E. G. Wang, C. Lund // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 2128.
90. Fenelonov, B. V. Carbon Adsorbents as Candidate Hydrogen Fuel Storage Media for Vehicular Applications / B. V. Fenelonov, E. A. Ustinov, V. A. Yakovlev, Ch. N. Barnakov, M. S. Mel'gunov // *Kinetics and catalysis*. – 2007. – V. 48. – № 4. – P. 599.

91. Chambers, A. Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers / A. Chambers, C. Park, R. Terry, K. Baker, N. M. Rodriguez // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, – № 22. – P. 4253.
92. Park, C. Further Studies of the Interaction of Hydrogen with Graphite Nanofibers / C. Park, P. E. Anderson, A. Chambers, C. D. Tan, R. Hidalgo, N. M. Rodriguez // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – № 48. – P. 10572.
93. Birkett, G. R. On the physical adsorption of gases on carbon materials from molecular simulation / G. R. Birkett, D. D. Do // *Adsorption.* – 2007. – V. 13. – P. 407.
94. Bhatia, S. K. Optimum Conditions for Adsorptive Storage / S. K. Bhatia, A. L. Myers // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – P. 1688.
95. Zubizarreta, L. H₂ storage in carbon materials / L. Zubizarreta, E. I. Gomez, A. Arenillas, C. O. Ania, J. B. Parra, J. J. Pis // *Adsorption.* – 2008. – V. 14. – P. 557.
96. Fomkin, A. A. Hydrogen Adsorption on Model Nanoporous Carbon Adsorbents / A. A. Fomkin, V. A. Sinitsyn // *Protection of metals.* – 2008. – V. 44. – № 2. – P. 150.
97. Cracknell, R. F. Influence of Pore Geometry on the Design of Microporous Materials for Methane Storage / R. F. Cracknell, P. Gordon, K. E. Gubbins // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 494.
98. Bhatia, S. K. Density Functional Theory Analysis of the Influence of Pore Wall Heterogeneity on Adsorption in Carbons / S. K. Bhatia // *Langmuir.* – 2002. – V. 18. – P. 6845.
99. Siegal, M. P. Nanoporous Carbon Films for Gas Microsensors / M. P. Siegal, W. G. Yelton, D. L. Overmyer, P. P. Provencio // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – № 4. – P. 1194.
100. Березкин, В. И. Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты органических соединений / В. И. Березкин, И. В. Викторовский, А. Я. Вуль, Л. В. Голубев, В. И. Петрова, Л. О. Хорошко // *Физика и техника полупроводников.* – 2003. – Т. 37. – № 7. – С. 802.
101. Зубков, В. В. Применение метода функционала атомной плотности к исследованию структурных и термодинамических характеристик на

- поверхности твердого тела: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Зубков Виктор Викторович. – Тверь: ТвГУ, 2007. – 99 с.
102. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136. – P. B864.
103. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. – P. A1133.
104. Mermin, N. D. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas / N. D. Mermin // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 137. – P. A1441.
105. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // *УФН.* – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 336.
106. Zhou, S. Progress in the Perturbation Approach in Fluid and Fluid-Related Theories / S. Zhou, J. R. Solana // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – № 6. – P. 2829.
107. Ebner, C. Density functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces / C. Ebner, W. F. Saam, D. Stroud // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V. 14. – № 6. – P. 2264.
108. Роулинсон, Дж. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: Мир, 1986. – 376 с.
109. Oxtoby, D. W. Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition / D. W. Oxtoby, R. Evans // *Journal of Chemical Physics.* – 1988. – V. 89. – № 12. – P.7521.
110. Zeng, X. C. Gas-liquid nucleation in Lennard-Jones fluids / X. C. Zeng, D. W. Oxtoby // *Journal of Chemical Physics.* – 1991. – V. 94, – № 6. – P. 4472.
111. 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.
112. Bykov, T. V. Homogeneous nucleation at high supersaturation and heterogeneous nucleation on microscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory / T. V. Bykov, X. C. Zeng // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 144515.
113. Evans, R. Density functionals in the theory of nonuniform liquids / *Fundamentals of inhomogeneous fluids* / R. Evans. – New York: M. Dekker, 1992. – 616 p.

114. Van der Waals, J. D. Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung Stetiger / J. D. Van der Waals // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1894. – V. 13. – P. 657.
115. Sullivan, D. E. Van der Waals model of adsorption / D. E. Sullivan // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 20. – P. 3991.
116. Tarazona, P. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. Non-local versus local density functionals / P. Tarazona // Mol. Phys. – 1987. – V. 60. – P. 573.
117. Rosenfeld, Y. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing / Y. Rosenfeld // Phys. Rev. Lett. – 1989. – V. 63. – P. 980.
118. Rosenfeld, Y. Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing / Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Lowen, P. Tarazona // Phys. Rev. E. – 1997. – V. 55. – P. 4245.
119. Sullivan, D. E. Statistical mechanics of a nonuniform fluid with long-range attractions / D. E. Sullivan // Phys. Rev. A. – 1982. – V. 25. – P. 1669.
120. Chandler, D. Density functional theory of nonuniform polyatomic systems. I. General formulation / D. Chandler, J. D. McCoy, S. J. Singer // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 85. – P. 5971.
121. Woodward, C. E. Density functional theory for inhomogeneous polymer solutions / C. E. Woodward, A. Yethiraj // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 100. – № 4. – P.3181.
122. Ustinov, E. A. Application of density functional theory to equilibrium adsorption of argon and nitrogen on amorphous silica surface / E. A. Ustinov, D. D. Do, M. Jaroniec // Applied Surface Science. – 2005. – V. 252. – P. 548.
123. Ravikovitch, P. I. Density Functional Theory Model of Adsorption Deformation / P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark // Langmuir. – 2006. – V.22. – P. 11171.
124. Kleiner, M. Thermodynamic Modeling of Complex Systems / M. Kleiner, F. Tumakaka, G. Sadowski // Structure and Bonding. – 2009. – V. 131. – P. 75.
125. Lutsko, J. F. Recent developments in classical density functional theory / J. F. Lutsko // Advances in Chemical Physics. – 2010. – V. 144. – P. 1.

126. Haataja, M. Classical density functional theory methods in soft and hard matter / M. Haataja, L. Granasy, H. Lowen // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – P. 360301.
127. Tarazona, P. Free-energy density functional for hard spheres / P. Tarazona // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V. 31. – P. 2672.
128. Roth, R. Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures revisited: the White Bear version / R. Roth, R. Evans, A. Lang, G. Kahl // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14. – P. 12063.
129. 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. – P. 10156.
130. Weeks, D. J. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids / D. J. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 54. – № 12. – P. 5237.
131. Cotterman, R. L. Molecular Thermodynamics for Fluids at Low and High Densities. Part I: Pure Fluids Containing Small or Large Molecules / R. L. Cotterman, B. J. Schwarz, J. M. Prausnitz // *AIChE Journal.* – 1986. – V. 32. – P. 1787.
132. Самсонов, В. М. Моделирование методом 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.
133. Самсонов, В. М. Исследование структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев на основе метода функционала плотности. Локальная плотность в адсорбционном слое на плоской твердой поверхности / В. М. Самсонов, В. В. Зубков, И. В. Гринев // *Коллоидный журнал.* – 2011. – Т. 73. – № 4. – С. 520.
134. Steele, W. A. The physical interaction of gases with crystalline solids. I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms / W. A. Steele // *Surface Science.* – 1973. – V. 36. – № 1. – P. 317.

135. Steele, W. A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces / W. A. Steele. – Oxford: Pergamon Press, 1974. – 349 p.
136. Matyushov, D. V. Calculation of Lennard-Jones energies of molecular fluids / D. V. Matyushov, R. J. Schmid // Chem. Phys. – 1996. – V. 104. – P. 8627.
137. Фишер, И. З. Статистическая теория жидкостей / И. З. Фишер. – М.: Физматгиз, 1961. – 280 с.
138. Крокстон, К. Физика жидкого состояния / К. Крокстон. – М.: Мир, 1978. – 400 с.
139. Якубов, Т. С. Адсорбиционный объем и абсолютная адсорбция. Адсорбция из газовой фазы / Т. С. Якубов, Э. С. Якубов // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – № 5. – С. 709.
140. van Megen, W. Physical Adsorption of Gases at High Pressure, II Effect of Temperature / W. van Megen, J. K. Snook // Mol. Phys. – 1982. – V. 47. – № 6. – P. 1417.
141. Химическая энциклопедия. – М.: «Советская энциклопедия», 1988. – Т. 1. – 607 с.
142. Фомкин, А. А. Адсорбция водорода на модельных нанопористых углеродных адсорбентах / А. А. Фомкин, В. А. Синицын // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – С. 163.
143. Chahinea, R. Low-pressure adsorption storage of hydrogen / R. Chahinea, T. K. Bose // J. Hydrogen Energy. – 1994. – V. 19. – P. 161.
144. de la Casa-Lillo, M. A. Hydrogen Storage In Activated Carbons And Activated Carbon Fibers / M. A. de la Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amoro's, A. Linares-Solano // Hydrogen J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106. – P. 10930.
145. Hyman, J. M. Accurate Monotonicity Preserving Cubic Interpolation / J. M. Hyman // SIAM J. Sci. Stat. Comput. – 1983. – V. 4. – № 4. – P. 645.
146. Joyner, L. G. Differential Heats of Adsorption of Nitrogen on Carbon Blacks / L. G. Joyner, P. H. Emmett // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V. 70. – P. 2353.

147. Ustinov, E. A. Features of Nitrogen Adsorption on Nonporous Carbon and Silica Surfaces in the Framework of Classical Density Functional Theory / E. A. Ustinov, D. D. Do, M. Jaroniec // *Langmuir*. – 2006. – V.22. – P. 6238.
148. Дзялошинский, И. Е. Общая теория Ван-дер-Вальсовых сил / И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский // *УФН*. – 1961. – Т.73. – С. 381.
149. Бараш, Ю. С. Силы Ван-дер-Ваальса / Ю. С. Бараш. – М.: Наука, 1988. – 344 с.
150. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
151. Israelachvili, J. N. Intermolecular and surface forces / J. N. Israelachvili. – London: Academic Press, 1992. – 450 p.
152. Каплан, И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И. Г. Каплан. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 312 с.
153. Лондон, Ф. Общая теория молекулярных сил / Ф. Лондон // *УФН*. – 1937. – Т. XVII. – № 4. – С.421.
154. Buckingham, A. D. Intermolecular forces / A. D. Buckingham, B. D. Utting // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1970. – V. 21. – P. 287.
155. Уинтертон, Р. Ван-дер-ваальсовы силы / Р. Уинтертон // *УФН*. – 1971. – Т. 105. – № 2. – С. 307.
156. Dykstra, C. E. Intermolecular interaction: from properties to potentials and back / C. E. Dykstra // *Advances in Chemical Physics*. – 2003. – V. 126. – P. 1.
157. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
158. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
159. Yang, R. T. Adsorbents: fundamentals and applications. / R. T. Yang. – John Wiley & Sons, 2003. – 410 p.

160. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – М.: ИЛ, 1961. – 929 с.
161. Masel, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces / R. I. Masel. – Wiley, 1996. – 818 p.
162. Долгоносов, А. М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции / А. М. Долгоносов. – М.: Книжный дом «Либриком», 2009. – 176 с.
163. Parsegian, V. A. Van der Waals Forces / V. A. Parsegian. – New York: Cambridge University Press, 2006. – 394 p.
164. Langbein, D. Theory of Van der Waals Attraction in Springer tracts in modern physics / D. Langbein // Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, – 1974. – V. 72. – P. 1.
165. Израелашвили, Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы / Дж. Израелашвили. – М.: Научный мир, 2011. – 456 с.
166. Hamaker, H. C. The London - Van der Waals attraction between spherical particles / H. C. Hamaker // Physica 4. – 1937. – № 10. – P. 1058.
167. Лифшиц, Е. М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами / Е. М. Лифшиц // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1955. – Т. 29. – С. 94.
168. Бойнович, Л. Б. Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии / Л. Б. Бойнович // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – С. 511.
169. Gubbins, K. E. Molecular Modeling of Matter Impact and Prospects in Engineering / K. E. Gubbins, J. D. Moore // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – V. 49. – № 7. – P. 3026.
170. Маслеников, А. Различные наноматериалы [Электронный ресурс] / А. Маслеников // Микромир в микроскопе, 2009. – Режим доступа: <http://microskopia-uai.narod.ru/nanometer.html>
171. Сферические наночастицы золота увеличивают чувствительность действующего на основе света химического детектора [Электронный ресурс] //

- Новости науки, 2014. Режим доступа: <http://novostynauki.com/sfericheskie-nanochastitsy-zolota-uvlechivayut-chuvstvitel-nost-dejstvuyushhego-na-osnove-sveta-himicheskogo-detektora/>
172. Химические науки [Электронный ресурс] // Сибирское отделение Российской академии наук, Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ), 2003. Режим доступа: <http://www.sbras.ru/win/sbras/rep/rep2003/tom1/him/him.html>
173. Абрамовиц, М. Справочник по специальным функциям / М. Абрамовиц, И. Стиган. – М.: Наука, 1979. – 832 с.
174. Tjatjopoulos, G. J. Molecule-micropore interaction potentials / G. J. Tjatjopoulos, D. L. Feke, Jr J. A. Mann // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92. – P. 4006.
175. Прудников, А. П. Интегралы и ряды. В 3 т. Т.3, Спец. функции. Дополнительные главы / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев. - М.: Физматлит, 2003. – 688 с.
176. Nanofiber made of Protein as cure of Alzheimer's disease [Электронный ресурс] // Dateline News, 2012. Режим доступа: <http://datelinenews.org/nanofiber-from-protein-microprocessor-production-and-cure-for-alzheimers-disease/99106>
177. Праттон, М. Введение в физику поверхности / М. Праттон. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. – 256 с.
178. Stecki, J. Steele (10-4-3) Potential due to a Solid Wall / J. Stecki // Langmuir. – 1997. – V. 13. – P. 597.
179. Zubkov, V. V. Structure simulation of ultrathin dichloromethane layer on a solid substrate by density functional theory and molecular dynamics simulations / V. V. Zubkov, P. V. Komarov // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 137. – P. 074705 -1.
180. White, C. T. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules / C. T. White, D. H. Robertson, J. W. Mintmire // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – № 9. – P. 5485.
181. Henderson, D. Adsorption in a spherical cavity / D. Henderson, S. Sokolovski // Phys. Rev. E. – 1995. – V. 52. – P. 758.

182. Hernandez, E. S. Adsorption of atoms and fluids on spherical surfaces / E. S. Hernandez, M. W. Cole // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 125418-1.
183. Зубков, В. В. Применение метода функционала плотности к исследованию адсорбции водорода в плоскопараллельной графитовой поре / В. В. Зубков, В. М. Самсонов, И. В. Гринев // *Поверхность.* – 2012. – № 1. – С. 56.
184. Haji, A. Reversible Hydrogen Storage in Electrospun Composite Nanofibers / A. Haji, K. Nasouri, A. M. Shoushtari, A. Kafrou // *Proceeding of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties.* – 2013. – V. 2. – № 3. – P. 03NCNN05.
185. Schur, D. V. Hydrogen in fullerenes / D. V. Schur, B. P. Tarasov, Y. M. Shul'ga, S. Yu. Zaginichenko, Z. A. Matysina, A. P. Pomytkin // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 1331.
186. Вахрушев, А. В. Моделирование процессов водородной адсорбции углеродными наноструктурами / А. В. Вахрушев, М. В. Суетин // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2006. – № 6. – С. 64.
187. Saha, D. Hydrogen adsorption on partially truncated and open cage C₆₀ fullerene / D. Saha, S. Deng // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – P. 3471.