

*На правах рукописи*

**Гринев Илья Викторович**

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Тверь – 2014

Работа выполнена на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор  
**Самсонов Владимир Михайлович**

Официальные оппоненты: **Щекин Александр Кимович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой статистической физики Санкт-Петербургского государственного университета.

**Калабин Александр Леонидович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой программного обеспечения Тверского государственного технического университета.

Ведущая организация Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
РАН

Защита состоится «19» \_\_\_\_\_ декабря 2014 г. в \_\_\_\_\_ час. \_\_\_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д212.263.09 при ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и на сайте в сети Интернет: <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2014 г.

И.О. ученого секретаря  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор

Орлов Ю.Д.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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-Радушкевича. 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 методов 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.

**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.

**Цель диссертационной работы.** Сравнительные расчеты распределений локальной плотности и адсорбционных характеристик (абсолютной и избыточной адсорбции, гравиметрической плотности, теплоты адсорбции) для адсорбентов с плоской и сферической геометрией.

**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 в случае 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 и т.д.;
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.

**Практическая значимость.** 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 наноэлектроники.

**Личный вклад автора.** Лично автором получены и проанализированы адсорбционные потенциалы для адсорбентов с криволинейной геометрией, разработаны две компьютерные программы для расчетов локальной плотности и адсорбционных характеристик (одна из них – в соавторстве с В.В. Зубковым), проведены расчеты профилей локальной плотности и адсорбционных характеристик для адсорбентов с плоской и сферической геометрией.

#### **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.

**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 исследование по теме диссертации осуществляется при поддержке РФФИ (проект № 13-03-00119).

**Апробация работы.** 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).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, а также 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)».

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и дополнения. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков, 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 187 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** отмечается, что МФП является надежным и перспективным методом расчета структурных и адсорбционных характеристик, обосновывается актуальность изучения адсорбции на адсорбентах с криволинейной геометрией, в частности, со сферической геометрией.

**В первой главе** представлен обзор литературы по теме диссертации. В частности, в этой главе рассмотрены основные классические уравнения адсорбции и накладываемые на них ограничения. Здесь же приведен обзор основных методов расчета структурных и термодинамических характеристик тонких пленок. Главу дополняет достаточно подробный обзор перспектив водородной энергетики, а также потенциальных приложений метода функционала плотности в этой и других прикладных областях. В конце главы сформулированы основные задачи исследования.

**Во второй главе** рассмотрены различные приближения классического метода функционала плотности. Основная идея МФП сводится к тому, что энергия Гельмгольца  $F[\rho(\mathbf{r})]$  или большой потенциал

$$\Omega_u[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})[u(\mathbf{r}) - \mu] d^3\mathbf{r}. \quad (1)$$

рассматриваются как функционалы от локальной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Здесь  $\mu$  – химический потенциал. В термодинамическом равновесии профиль плотности определялся из условия минимума большого потенциала:

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu = 0. \quad (2)$$

Основная задача в рамках МФП – построить адекватное выражение для функционала  $F[\rho(\mathbf{r})]$  и решить интегральное уравнение (2). Существуют две основных модификации МФП в приближении весовых множителей, предложенные Таразоной и Розенфельдом. В настоящей работе использовалась модифицированная теория Розенфельда, обеспечивающая более точное описание системы.

Решение интегрального уравнения (2) позволяет рассчитать профиль плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Результаты численных расчетов распределений приведенной локальной плотности  $\eta = \pi d^3 \rho / 6$  метана на плоской поверхности графита как функции приведенной координаты  $z^* = z/d$  представлены на рис. 1, а изотермы адсорбции – на рис. 2. Здесь  $d$  – диаметр мягкой сферы, приблизительно равный размерному параметру  $\sigma_f$ , где индекс  $f$  указывает, что данная величина соответствует флюиду (адсорбату). Приведенная поверхностная плотность  $n_s$  определяется как  $\rho_s \sigma_s^2$ , где индекс  $s$  указывает на то, что данные величины соответствуют твердой поверхности (адсорбенту).

Результаты, отвечающие конкретной системе «метан-графит», получены с использованием потенциала Стила [1]. Основным управляющим параметром, определяющим характер протекания процесса формирования адсорбционного слоя или конденсированной пленки на поверхности твердого тела, является величина химического потенциала  $\mu$ , отвечающая пару, при конденсации которого образуется рассматриваемый слой. От  $\mu$  целесообразно перейти к  $\Delta\mu = \mu - \mu_\infty = \ln a^*$ , где  $\mu_\infty$  – 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  $c^* = c/c_0$ . 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:  $\varepsilon_s^* = \varepsilon_s/\varepsilon_f$  и  $\sigma_s^* = \sigma_s/\sigma_f$ .

Результаты проведенного исследования (профили плотности) свидетельствуют о высокой степени позиционной упорядоченности адсорбционных слоев и конденсированных пленок, отвечающей их слоистой структуре (рис. 1).

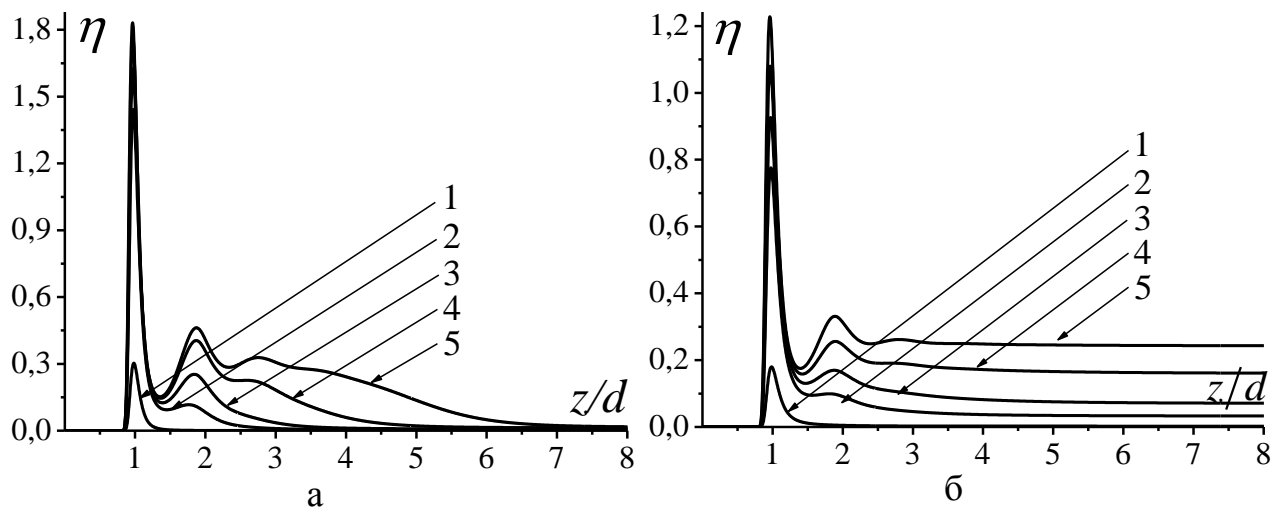


Рис. 1. Распределения плотности в конденсированной пленке метана на поверхности графита от приведенного давления: а – докритическая область температур ( $\tau = 0.75$ ); 1 –  $p^* = 0.03$ ; 2 –  $p^* = 0.31$ ; 3 –  $p^* = 0.56$ ; 4 –  $p^* = 0.75$ ; 5 –  $p^* = 0.98$  ( $\sigma_s^* = 0.91$ ,  $\varepsilon_s^* = 0.19$ ,  $n_s = 4.41$ ); б – закритическая область ( $\tau = 1.56$ ); 1 –  $p^* = 0.003$ ; 2 –  $p^* = 0.03$ ; 3 –  $p^* = 0.06$ ; 4 –  $p^* = 0.14$ ; 5 –  $p^* = 0.30$ . ( $\sigma_s^* = 0.94$ ,  $\varepsilon_s^* = 0.19$ ,  $n_s = 4.48$ ).



Для докритической области температур здесь и в дальнейшем приведенное давление  $p^* = p/p_0$  определяется по отношению к давлению насыщенного пара  $p_0$ . В закритической области приведенное давление определяется соотношением  $p^* = \pi d^3 p_v / 6kT$ .

Как и следовало ожидать, при заметном недосыщении даже на высокоэнергетической поверхности формируется лишь один монослой, но четко выраженный. Следует также отметить, что высота первого максимума приведенной плотности может превышать значение 0.5, характерное для соответствующей массивной фазы жидкости. С ростом относительного давления  $p^*$  увеличивается как количество монослоев (пики плотности на рис. 1), так и высота соответствующих пиков.

Приведенная избыточная (гиббсовская) адсорбция рассчитывалась по формуле:

$$\Gamma^* = \int_0^{\infty} [\eta(z^*) - \eta_v] dz^*, \quad (3)$$

где  $\eta_v$  приведенная плотность пара. В докритической области плотность пара  $\eta_v$  на несколько порядков меньше средней плотности в адсорбционном слое. В связи с этим, избыточная адсорбция (3) практически совпадает с абсолютной адсорбцией

$$\Gamma_a^* = \int_0^h \eta(z^*) dz^*, \quad (4)$$

где  $h$  – эффективная толщина адсорбционного слоя. В закритической области при очень высоких давлениях газа относительная адсорбция  $\Gamma^*$  должна иметь максимум в отличие от абсолютной адсорбции  $\Gamma_a^*$ . Согласно работе [2] взаимосвязь между избыточной и абсолютной адсорбциями выражается соотношением:  $\Gamma = \Gamma_a + W\rho_g$ , где  $W$  – адсорбционный объем,  $\rho_g$  – плотность равновесной газовой фазы.

В отличие от распределений локальной плотности, расчетные изотермы адсорбции (рис. 2) 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 [2].

В связи с перспективами развития водородной энергетики нами была изучена адсорбция водорода в щелевидной поре графитового адсорбента,

которая при адекватном выборе эффективной толщины  $H$  может рассматриваться в качестве модели реальных индустриальных адсорбентов.

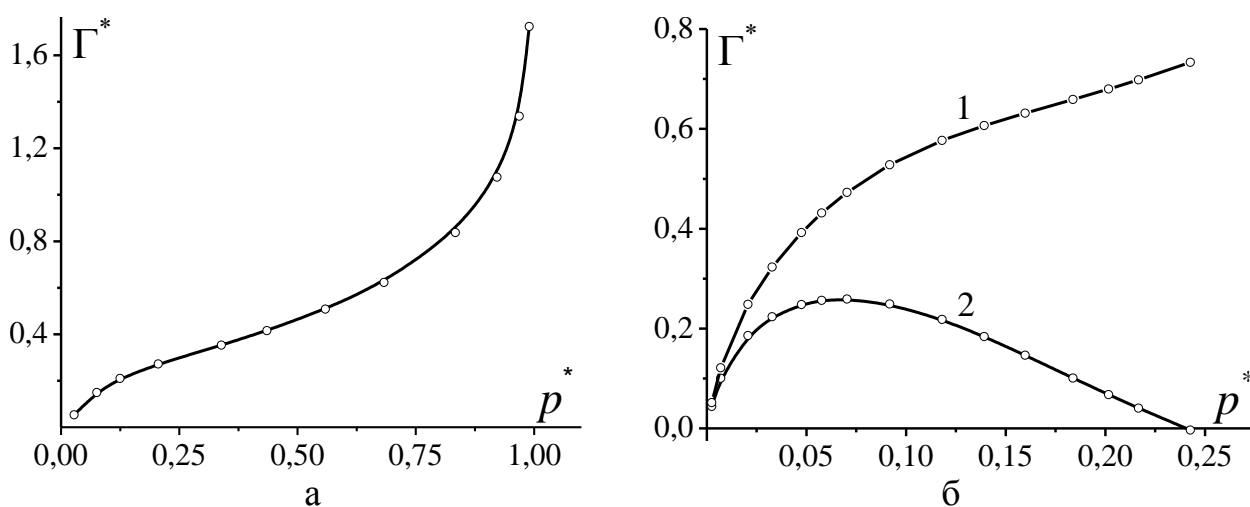


Рис. 2. Изотермы адсорбции метана на графите для докритической и закритической температурных областей: а – избыточная адсорбция при  $\tau = 0.75$ ; б – изотермы абсолютной (кривая 1) и избыточной (кривая 2) адсорбции при  $\tau = 1.56$ . ( $\sigma_s^* = 0.94$ ,  $\varepsilon_s^* = 0.19$ ,  $n_s = 4.48$ ).

Мы будем полагать, что пора представляет собой выжженную в графите область толщины  $H$ , из которой удалено заданное число слоев графена. Молекула адсорбата (водорода), находящаяся в поре, подвергается воздействию адсорбционных сил со стороны двух плоскостей (условно верхней и нижней). Влиянием боковых стенок пренебрегаем, так как их воздействие значительно меньше. Суммарный адсорбционный потенциал (с учетом двух стенок) рассматриваемой модельной поры запишется в виде

$$u_{ext}(z) = u_{sf}(z) + u_{sf}(H - z), \quad (5)$$

где  $u_{sf}$  – потенциал слоя графена (см. формулу (8)).

На рис. 4 представлены профили плотности, соответствующие различным значениям параметров подложки (стенок) в широком диапазоне поверхностной плотности подложки  $n_s$  (от 2.0 до 6.2). Промежуточное значение  $n_s = 4.4$  соответствует реальным порам графитового адсорбента.

Результаты соответствующих расчетов адсорбции водорода в углеродных адсорбентах, показывают, что она в среднем составляет 10% от массы адсорбента и увеличивается с понижением температуры. Этот результат согласуется с известными экспериментальными данными и с результатами работы [3]. В принципе, эти значения позволяют конструировать адсорбционные элементы для хранения водорода в качестве автомобильного топлива, но только при низких температурах (до 100 К) и высоких давлениях.

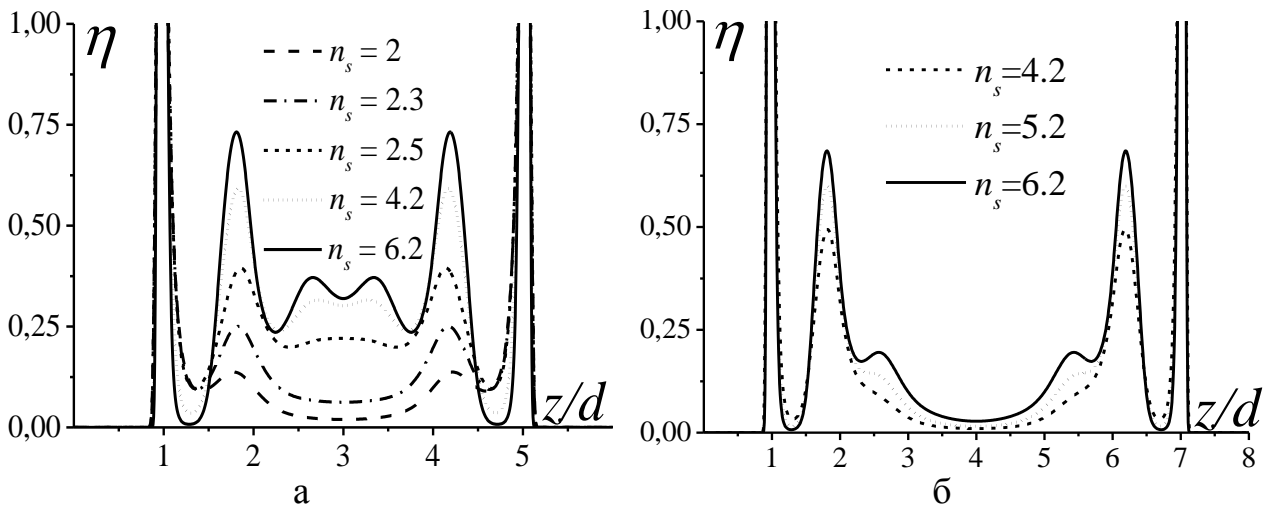


Рис. 4. Профили приведенной плотности леннард-джонсовского флюида в щелевидной поре при  $\tau=0.75$ ,  $\sigma_s^*=0.9$ ,  $\varepsilon_s^*=1.2$ ,  $p^*=0.25$  и разных значениях плотности адсорбента (стенок): а – поре шириной  $H = 6d$ , б – поре шириной  $H = 8d$ .

Помимо профилей плотности, изотерм избыточной и абсолютной адсорбции, а также гравиметрической плотности водорода для плоских поверхностей и щелевидных пор были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции. Как известно, 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.

В приближении идеальности адсорбтива и недеформируемости адсорбента изостерическую теплоту адсорбции можно представить в виде

$$q_{st} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln(P)}{\partial T} \right)_\Gamma = RT^2 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) / P. \quad (6)$$

Проводя расчеты при различных значениях температуры и давления, получаем семейство изотерм адсорбции. Фиксируя постоянное значение адсорбции  $\Gamma^*$  и используя полученное семейство изотерм адсорбции, определяется набор точек  $(T_i, P_i)$ , необходимый для построения непрерывной функции  $P = P(T)$ .

Результаты расчетов температурных зависимостей теплот адсорбции водорода на графите приведены на рис. 5. На основании сравнения трех существенно различных методов интерполяции основной зависимости  $P(T)$  был сделан вывод, что пики на графике изостерической теплоты адсорбции не являются «артефактом» применяемого математического приближения.

Физический смысл пиков на графиках изостерических теплот адсорбции становится понятен, если обратиться к рис. 6, на котором представлены теплоты адсорбции и величины заполнения слоев в адсорбционной фазе на поверхности графита. Рис. 6а 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 четвертого (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 имеет место и при постоянном значении адсорбции 0.2 г/г (рис. 6б).

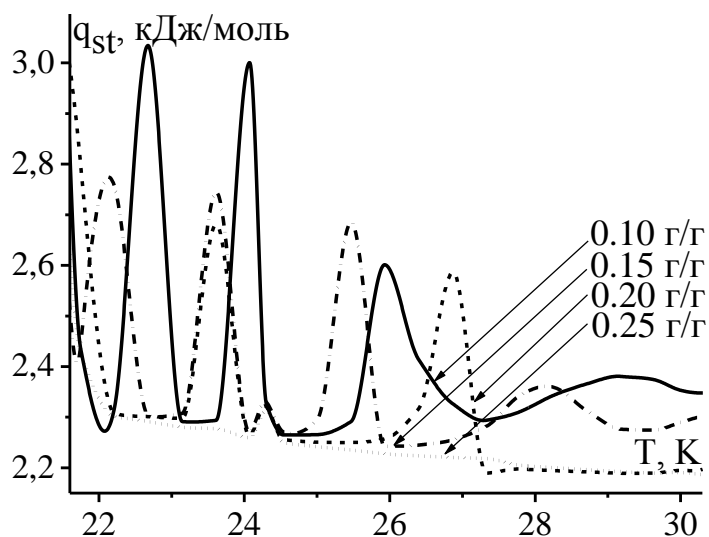


Рис. 5. Семейство температурных зависимостей изостерических теплот адсорбции водорода на графите при различных значениях адсорбции.

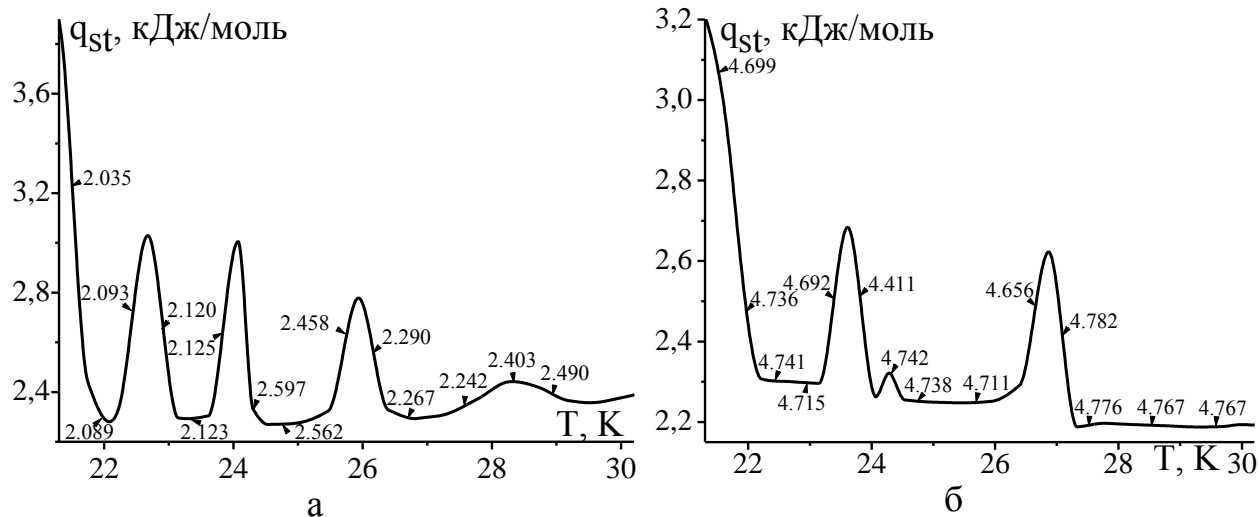


Рис. 6. Температурные зависимости изостерической теплоты адсорбции водорода на графите от температуры. Цифрами со стрелками указаны степени заполнения адсорбционного слоя (количество монослоев). Расчет проводился для постоянного значения адсорбции: а – 0.1 г/г, б – 0.2 г/г.

Зависимости изостерической теплоты от адсорбции, представлены на рис. 7. Сравнение с экспериментальными данными и аналогичным расчетом Е.А. Устинова в рамках МФП представлено на рис. 8.

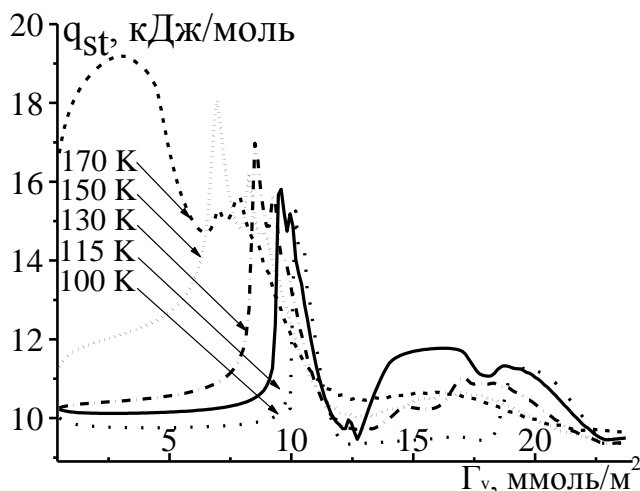


Рис. 7. Изостерические теплоты адсорбции метана на графите при различных значениях температуры.

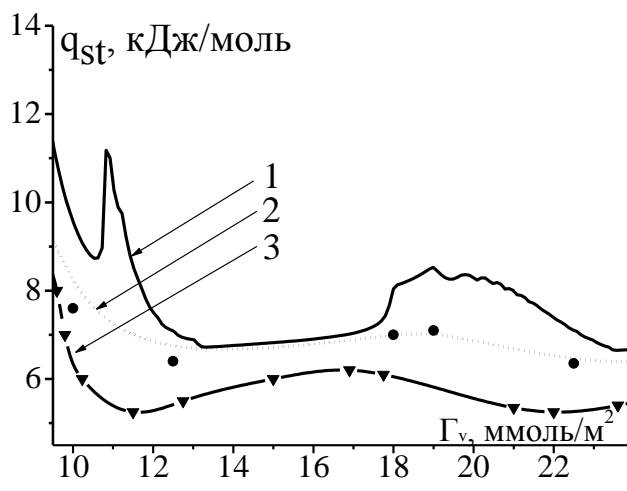


Рис. 8. Зависимость изостерической теплоты адсорбции азота на графите от величины адсорбции при температуре 77 К: 1 – наши результаты, 2 – экспериментальные данные [4], 3 – расчетная кривая [5].

В целом поведение изостерической теплоты адсорбции, рассчитанной в рамках используемого нами приближения МФП для азота на графите хорошо согласуется с данными из работ [4,5]. Более того, на центральном участке кривой различие между нашими расчетными данными и экспериментальной зависимостью [4] минимально.

**Третья глава** посвящена выводу и сравнительному анализу одночастичных адсорбционных потенциалов для адсорбентов с плоской и криволинейной (сферической и цилиндрической) геометрией. Для плоской поверхности твердого тела (полупространства) и двумерного континуума в диссертации, в частности в главе 2, использовались следующие интегральные формы потенциала Леннард-Джонса:

$$U_{3D}^*(z) = \frac{2}{3} \pi \left\{ \frac{2}{15} \frac{\sigma^6}{z^9} - \frac{1}{z^3} \right\}, \quad (7)$$

$$U_{2D}^*(z) = 2\pi \left\{ \frac{2}{5} \frac{1}{z^{10}} - \frac{1}{z^4} \right\}, \quad (8)$$

где  $U_{3D}^*(z) = U(z) / \varepsilon \rho_v \sigma^3$  и  $U_{2D}^*(z) = U(z) / \varepsilon \rho_s \sigma^2$  – соответствующие приведенные потенциалы, а  $z$  - приведенная «вертикальная» координата (в качестве параметра приведения выступает размерный параметр парного

потенциала  $\sigma = (\sigma_f + \sigma_s)/2$ ). Начало координат выбирается на двумерной оболочке или поверхности трехмерного континуума. Выведенные нами выражения для потенциалов массивной однородной сферы и двумерного сферического континуума (оболочки) имеют следующий вид:

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

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

где  $R$  – приведенный радиус сферического адсорбента, также определяемый по отношению к параметру  $\sigma$ . Для объемного адсорбента цилиндрической формы (стержня) и цилиндрической оболочки (нанотрубки) полученные одночастичные потенциалы имеют следующий вид:

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

$$U_{2D}^*(z) = \pi^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[ \frac{z}{R}(2R-z) \right]^{-10} F \left( -\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left( 1 - \frac{z}{R} \right)^2 \right) - \right. \\ \left. - 3 \left[ \frac{z}{R}(2R-z) \right]^{-4} F \left( -\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left( 1 - \frac{z}{R} \right)^2 \right) \right\}, \quad (12)$$

где  $R$  – приведенный радиус цилиндрической поверхности, а  $F(x_1, x_2; x_3; x_4)$  – гипергеометрическая функция четырех переменных  $x_i$ . В диссертации были также получены выражения для потенциалов щелевидной (плоскопараллельной), сферической и цилиндрической поры в массивном веществе.

На рис. 9 представлено сравнение потенциалов объемных адсорбентов различной геометрии. Из приведенных графиков видно, что кривизна поверхности адсорбента влияет на величину адсорбционного потенциала. Так случаю наибольшей кривизны (сферическая частица) отвечает наименее «сильный» потенциал, т.е. потенциал с наименее глубокой потенциальной ямой. Напротив, в случае плоской подложки с нулевой кривизной

поверхности глубина потенциальной ямы наибольшая. Противоположная картина наблюдается в случае внутренней поверхности полости (поры) различной геометрии (рис. 10), так как этот случай отвечает положительному влиянию кривизны на «силу» потенциала: наименьшая глубина потенциала соответствует щелевидной поре, а наибольшая – сферической поре в объемной фазе вещества.

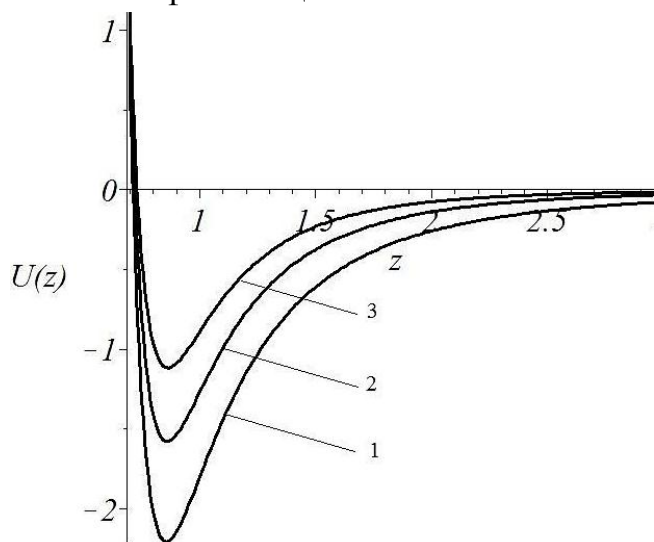


Рис. 9. Потенциалы тел различной геометрии: 1 – потенциал (7), 2 – потенциал (11) цилиндрического стержня, 3 – потенциал (9) шарообразного тела. Приведенные радиусы сферического и цилиндрического адсорбентов равны двум.

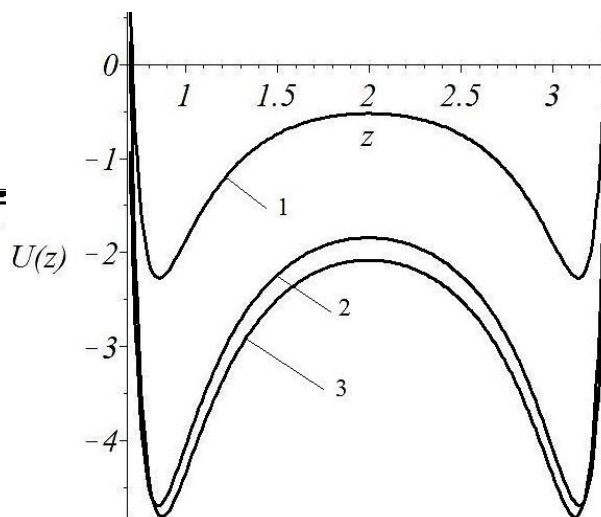


Рис. 10. Потенциалы пор различной геометрии в веществе: 1 – щелевидная плоскопараллельная пора, 2 – цилиндрическая пора, 3 – сферическая пора. Приведенные радиусы внутренней поверхности сферической / цилиндрической поры равны двум, толщина щелевидной поры равна четырем.

Сравнение потенциалов внутренней и наружной поверхностей двумерных адсорбентов с различной геометрией представлено на рис. 11.

**Четвертая глава** содержит результаты расчетов профилей плотности, изотерм и изостерических теплот адсорбции в случае сферической геометрии адсорбента.

На рис. 12а 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. 12б этому кардинальному изменению в распределении плотности соответствует скачок на зависимости адсорбции от давления в окрестности приведенного значения  $p / p_0 = 0.28$ .

На рис. 13 представлены профили плотности водорода внутри молекулы фуллерена  $C_{540}$  и на ее наружной поверхности при закритической 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  $U$  внутренней поверхности молекулы.

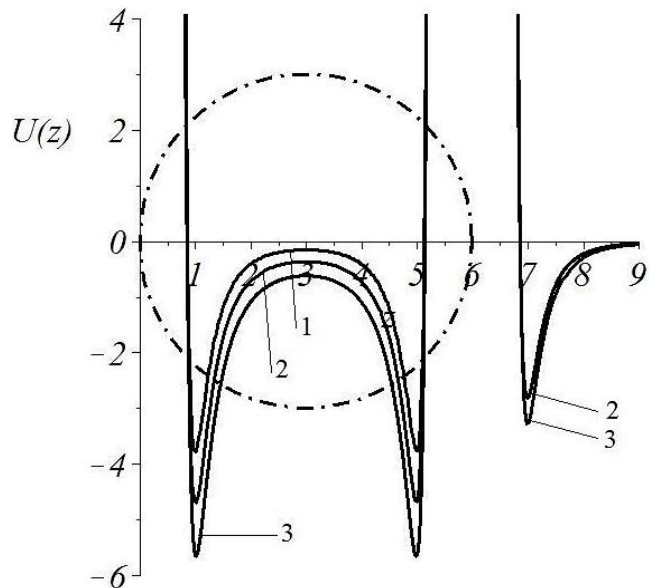


Рис. 11. Потенциалы адсорбентов различной геометрии: 1 – плоскопараллельная щелевидная пора, 2 – цилиндрическая поверхность (нано-трубка), 3 – сферическая поверхность (фуллерен). Приведенные радиусы оболочек равны трем, толщина щелевидной поры равна шести. Штрихпунктирная линия отвечает положению сферической и цилиндрической оболочки.

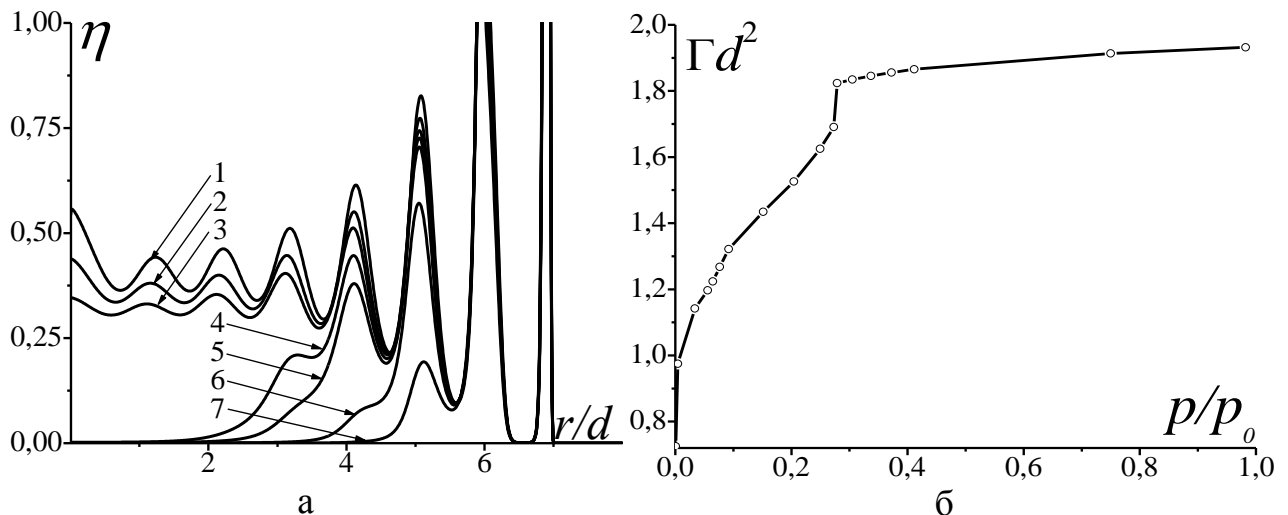


Рис. 12. Адсорбция внутри сферической поверхности  $n_s = 4.33$ ,  $\varepsilon_s^* = 3$ ,  $\sigma_s^* = 1.15$ ,  $\mu = -5.63kT$ ,  $\tau = 0.6$ ,  $R = 8d$ : а – распределение плотности внутри сферической поверхности (1 –  $\mu = -5.63kT$ , 2 –  $\mu = -6.5kT$ , 3 –  $\mu = -6.89kT$ , 4 –  $\mu = -6.91kT$ , 5 –  $\mu = -7kT$ , 6 –  $\mu = -7.5kT$ , 7 –  $\mu = -8.35kT$ ); б – изотерма избыточной адсорбции внутри сферической поры.



Поведение изотерм избыточной адсорбции представляется более сложным. Как показали расчеты для  $\tau = 0.8$  (рис. 14), при давлениях, меньших 600 Торр, адсорбция водорода на  $C_{60}$  меньше, чем на  $C_{240}$  и  $C_{540}$ .

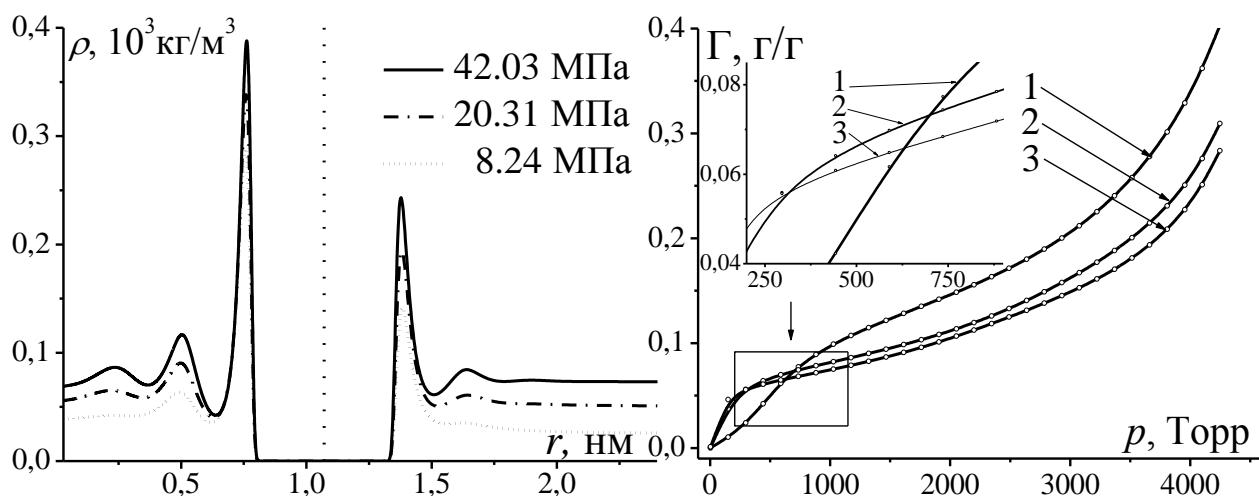


Рис. 13. Профили плотности водорода, адсорбированного внутренней и внешней поверхностью фуллера  $C_{540}$ , при  $T = 77$  К. Вертикальная пунктирная линия – положение атомов молекулы  $C_{540}$ .

Рис. 14. Изотермы избыточной адсорбции водорода на фуллеренах: 1 –  $C_{60}$ , 2 –  $C_{240}$ , 3 –  $C_{540}$ . Температура  $\tau = 0.8$ .

При давлениях, больших 600 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 небольших давлениях наши расчетные результаты для адсорбции на фуллеренах  $C_{60}$  хорошо согласуются с молекулярно-динамическими расчетами [6] (рис. 15) 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 [7] дают массовую плотность 7.7%, тогда как наши расчеты предсказывают массовую плотность 9.4%. Вместе с тем, в работе [6] 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 фуллера  $C_{60}$ , составляющими фуллерит. Вместе с тем, обращает на себя внимание тот факт, что результаты, полученные с использованием различных

экспериментальных методов, сильно различаются и, следовательно, не могут считаться вполне надежными. В недавней экспериментальной работе [8] 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  $C_{60}$  с имеющимися экспериментальными данными, а также молекулярно-динамическими результатами можно считать достаточно хорошим.

Зависимости изостерической теплоты от содержания имеют характерные для соответствующих экспериментальных кривых первый максимум и резкое падение при сравнительно высоких значениях адсорбции (рис. 16).

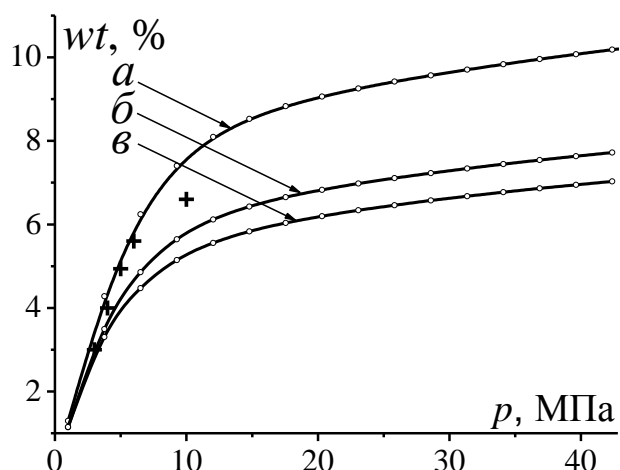


Рис. 15. Массовая плотность водорода на  $C_{60}$  (а),  $C_{240}$  (б) и  $C_{540}$  (в) при  $T = 77K$ . Крестики соответствуют точкам из [6].

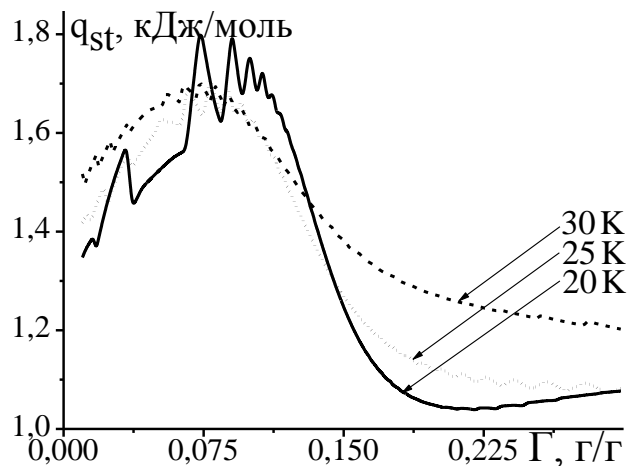


Рис. 16. Изостерические теплоты адсорбции водорода на фуллерене  $C_{60}$  при различных значениях температуры.

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 монослоев.

**Приложение** содержит вывод выражений для весовых плотностей, межчастичных потенциалов и сумм интегралов от вариационных производных.

### **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 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.

**Основные положения диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. Самсонов, В. М. Применение метода функционала плотности к исследованию проблемы создания адсорбционного водородного топливного элемента / В. М. Самсонов, В. В. Зубков, И. В. Гринев // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 7. – С. 23-30.
2. 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. 520-528.
3. 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. 56-63.
4. Зубков, В. В. Применение метода функционала плотности к исследованию адсорбции водорода в щелевидных порах графитового адсорбента / В. В. Зубков, В. М. Самсонов, И. В. Гринев // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 906-911.
5. Зубков, В. В. Одночастичные потенциалы для адсорбентов со сферической и цилиндрической геометрией. / В. В. Зубков, И. В. Гринев, В. М. Самсонов // Наносистемы - физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3. – № 3. – С. 52-68.
6. Зубков, В. В. Исследование структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев на основе метода функционала плотности. Локальная плотность и изотермы адсорбции на сферических поверхностях / В. В. Зубков, В. М. Самсонов, И. В. Гринев // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75. – № 5. – С. 577-584.

**и других изданиях:**

7. Гринев, И. В. Применение метода функционала плотности к исследованию структурных характеристик конденсированных пленок / И.

- В. Гринев, В. В. Зубков, В. М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. под общей редакцией В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2009. – Вып. 1. – С. 22-27.
8. Зубков, В. В. Расчет локальной плотности и изотерм адсорбции на плоской поверхности твердого тела с использованием метода функционала плотности. / В. В. Зубков, В. М. Самсонов, И. В. Гринев // Вестник ТвГУ. Серия Физика. – 2010. – Вып.9. – С. 78-95.
9. Зубков, В. В. Учет квантовых поправок для уравнения состояния классического флюида / В. В. Зубков, И. В. Гринев // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. – 2012. – Вып. 17. – № 35. – С. 20-34.
10. Зубков, В. В. Компьютерная программа для расчета адсорбции на внутренней и внешней поверхностях сферического адсорбента на основе классического метода функционала плотности (ASCDFT) / В. В. Зубков, И. В. Гринев // Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Свидетельство о государственной регистрации программы № 2013611648, 2012.

### **Список цитируемой литературы:**

1. 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. 317-352.
2. Якубов, Т. С. Адсорбционный объем и абсолютная адсорбция. Адсорбция из газовой фазы / Т. С. Якубов, Э. С. Якубов // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – № 5. – С. 709-714.
3. Фомкин, А. А. Адсорбция водорода на модельных нанопористых углеродных адсорбентах / А. А. Фомкин, В. А. Синицын // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – С. 163-169.
4. 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. 2353-2361.
5. 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. 6238-6244.

6. Вахрушев, А. В. Моделирование процессов водородной адсорбции углеродными наноструктурами / А. В. Вахрушев, М. В. Суетин // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 6. – С. 64-66.
7. Schur, D. V. Hydrogen in fullerites / D. V. Schur, B. P. Tarasov, Y. M. Shul'ga, S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, A. P. Pomytkin // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 1331-1342.
8. Saha, D. Hydrogen adsorption on partially truncated and open cage C60 fullerene / D. Saha, S. Deng // Carbon. – 2010. – V. 48. – P. 3471-3476.

Технический редактор А.В. Жильцов  
Подписано в печать 16.10.2014. Формат 60x84<sup>1/16</sup>.  
Усл. печ. л. 1,37. Тираж 100. Заказ № 418.  
Тверской государственный университет  
Редакционно-издательское управление  
Адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.  
Тел. РИУ (4822) 35-60-63.



