

ОДНОЧАСТИЧНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ АДСОРБЕНТОВ СО СФЕРИЧЕСКОЙ И ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

В. В. Зубков, И. В. Гринев, В. М. Самсонов

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

zvvector@mail.ru

Получены одночастичные потенциалы для различных адсорбентов со сферической и цилиндрической геометрией. Проведен сравнительный анализ полученных потенциалов, отмечены основные ограничения, связанные с использованием предложенных модельных потенциалов.

Ключевые слова: адсорбционный потенциал, адсорбция, наноструктура.

1. Введение

Теория межмолекулярных сил развивается на протяжении последних 60-ти лет, причём основное внимание уделялось и уделяется исследованию взаимодействия между макроскопическими телами, например сферами, цилиндрами и объектами иной формы [1-3]. 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 Гамакеру [4], получившему, в частности, потенциал притяжения между двумя сферическими макроскопическими частицами. Используя выражение для потенциала ван-дер-ваальсова взаимодействия [3] и ограничиваясь при этом приближением парных взаимодействий, путем интегрирования можно получить потенциал взаимодействия отдельного 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. Следует, однако, отметить, что полученные потенциалы отвечали лишь только притяжению [1-3]. Авторам известна только одна работа [5], в которой для описания взаимодействия двух макроскопических сферических частиц помимо сил притяжения были учтены силы отталкивания.

Общая теория ван-дер-ваальсова притяжения макроскопических тел была предложена в работах Лифшица и Дзялошинского [6,7]. 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 она 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 [8], 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 [9]. Тем не менее, полученный таким образом потенциал неудобен для практического 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 удаётся получить аналитическое выражение для потенциала взаимодействия для произвольного расстояния 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 [10], 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» [11] расчёт 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 [12].

С учетом отмеченного выше, 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 [12,13] и в плоской щелевидной поре [14] 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 [15].

Целью настоящей работы является систематизация уже известных и получение новых одночастичных потенциалов в рамках микроскопического подхода для различных адсорбентов со сферической и цилиндрической геометрией, а также анализ ограничений, связанных с использованием предложенных модельных потенциалов. 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.

Будем считать, что атомы подложки взаимодействуют с атомами адсорбата посредством потенциала Леннарда-Джонса:

$$w(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (1)$$

Здесь σ и ε – линейный и энергетический параметры соответственно, определяемые обычно с помощью формул Лоренца-Бертло:

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

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

В приближении аддитивности взаимодействий отдельных атомов используя (1), можно получить выражение для одночастичного потенциала, создаваемого подложкой произвольной геометрии:

$$U(\mathbf{r}) = \rho_s \int_{\Omega} w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\Omega, \quad (2)$$

в котором ρ_s – плотность атомов подложки, $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – расстояние между атомом подложки и атомом адсорбата, $d\Omega$ – мера площади или объёма. Такой подход в известном смысле аналогичен методу Гамакера, однако помимо ван-дер-ваальсова притяжения включает в себя также учёт сил отталкивания.

2. Различные варианты одночастичных потенциалов для адсорбентов со сферической поверхностью

Рассмотрим потенциальное поле, создаваемое сферической поверхностью (двумерным континуумом). Согласно рис.1, расстояние $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ между элементом площади поверхности подложки $dS = R^2 \sin \theta d\theta d\phi$, записанным в сферических координатах, и атомом адсорбата равно $\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}$, где R – радиус сферы. Поэтому формула (2) в данном случае принимает следующий вид

$$U(r) = \rho_s R^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} w(\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}) \sin \theta d\theta. \quad (3)$$

Используя замену $\theta \rightarrow s = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}$, можно привести выражение (3) к виду

$$U(r) = 2\pi \rho_s \frac{R}{r} \int_{|r-R|}^{r+R} w(s) s ds = 8\pi \varepsilon \rho_s \frac{R}{r} \int_{|r-R|}^{r+R} \left\{ \left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right\} s ds. \quad (4)$$

Взяв интеграл в (4), получим окончательное выражение для потенциала сферической поверхности в приведенных единицах ($z/\sigma \rightarrow z, U^*(z) = U(z)/\varepsilon \rho_s \sigma^2$):

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

в котором $z = R - r$ – расстояние вовнутрь от поверхности сферы. Нетрудно видеть, что выражение (5) справедливо как для внутренней, так и для внешней областей сферы. В последнем случае нужно выбрать $z = r - R$. На рис.2. представлен график потенциала (5)

как внутри, так и снаружи сферической подложки. Нетрудно показать, что в пределе $R \rightarrow \infty$ выражение (5) переходит в формулу для потенциала бесконечной плоскости (монослоя):

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

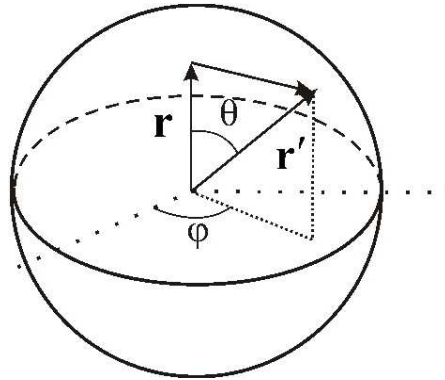


Рис. 1. К выводу потенциала для области внутри сферической поверхности

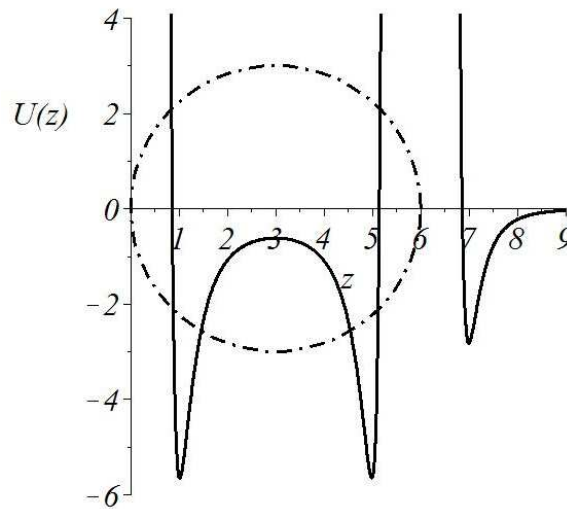


Рис. 2. Потенциал сферической поверхности приведенного радиуса, равного трем. Окружность — диаметральное сечение сферы

2.1. Сферическая пора в объемной фазе

Применяя общую формулу потенциала подложки (2) 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:

$$U(r) = 2\pi\rho_s \int_R^\infty r'^2 dr' \int_0^\pi w\left(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}\right) \sin \theta d\theta. \quad (7)$$

Переход к новой переменной $s = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}$ и интегрирование по θ позволяют представить (7) в виде:

$$U(r) = \frac{2\pi\varepsilon\rho_s\sigma^6}{r} \int_R^\infty \left\{ \frac{2}{5}\sigma^6 \left(\frac{1}{(r-r')^{10}} - \frac{1}{(r+r')^{10}} \right) - \left(\frac{1}{(r-r')^4} - \frac{1}{(r+r')^4} \right) \right\} r' dr'. \quad (8)$$

Интегрирование по переменной r' и переход к безразмерным переменным ($z/\sigma \rightarrow z$, $U^*(z) = U(z)/\varepsilon\rho_s\sigma^3$) приводят к окончательному выражению для потенциала внутри сферической поры:

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

в котором $z = R - r$. Поведение потенциала (9) аналогично поведению потенциала (5).

2.2. Однородная сферическая частица

Заменяя в формуле (8) пределы интегрирования по r' с $[R, \infty)$ на $[0, R]$, получим выражение для потенциала, создаваемого сплошным однородным сферическим телом:

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

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

$$U^*(z) = \frac{2}{3}\pi \left\{ \frac{2}{15} \frac{\sigma^6}{z^9} - \frac{1}{z^3} \right\}. \quad (11)$$

3. Одночастичные потенциалы для цилиндрической поры и двумерных цилиндрических адсорбентов

3.1. Цилиндрическая поверхность (двумерный континуум)

Рис. 3 поясняет способ определения расстояния $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ между некоторой точкой внутри цилиндрической поверхности радиуса R и точкой, лежащей на поверхности цилиндра, равного $\sqrt{z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi}$. Записав элемент площади цилиндрической поверхности в цилиндрических координатах $dS = Rd\phi dz$, преобразуем (2) к виду:

$$U(r) = \rho_s \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} w \left(\sqrt{z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi} \right) Rdz = 4\rho_s\varepsilon R \int_0^\pi d\phi \sum_{n=3,6} (-1)^n \int_0^\infty \frac{\sigma^{2n}}{(z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi)^n} dz. \quad (12)$$

Интегрированием по z получим

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

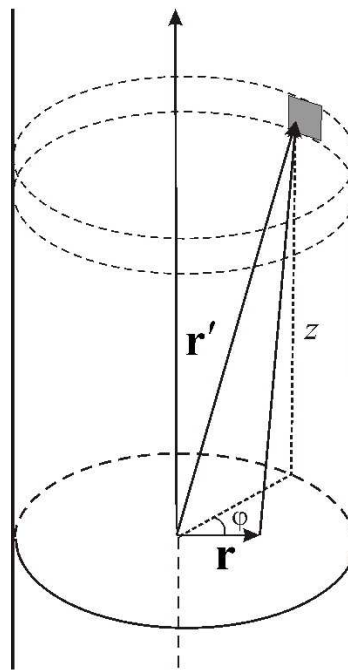


РИС. 3. К выводу потенциала для внутренней области, ограниченной цилиндрической поверхностью

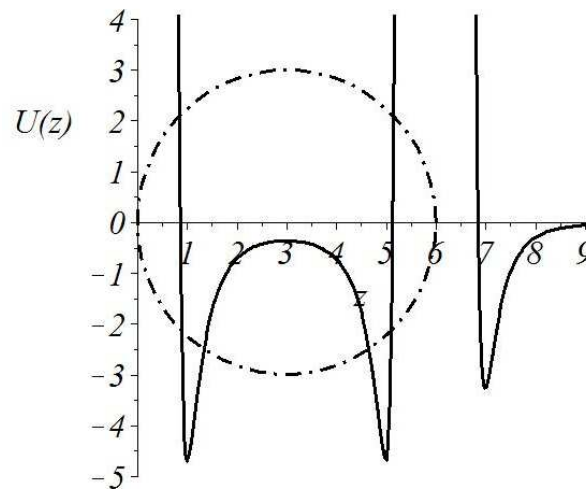


РИС. 4. Потенциал цилиндрической поверхности приведенного радиуса, равного трем. Окружность — диаметральное сечение цилиндра

После замен: $\cos \phi = 1 - 2 \sin^2 (\phi/2)$ и $\theta = \phi/2$ потенциал будет выглядеть следующим образом:

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

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

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

допускающему интегрирование с помощью формулы Эйлера для гипергеометрической функции $F(a, b; c; z)$ [16, 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 [16, стр.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 [16, С. 373,374], можно придать потенциалу более удобный для расчетов вид:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[\left(\frac{R-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2\right) - 3 \left[\left(\frac{R-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2\right) \right\}. \quad (13)$$

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

$$U^*(z) = \pi^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[\frac{z}{R} (2R-z) \right]^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1 - \frac{z}{R} \right)^2\right) - 3 \left[\frac{z}{R} (2R-z) \right]^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(1 - \frac{z}{R} \right)^2\right) \right\}, \quad (14)$$

где $z = R - r$. Формула (13) справедлива и в случае внешней по отношению к цилиндру области. График потенциала (14) приведен на рис.4. Данный потенциал, полученный ранее в работе [15], как правило, используется в литературе для описания адсорбции углеродными нанотрубками.

3.2. Цилиндрическая пора

Для определения потенциала в цилиндрической поре, находящейся в сплошном однородном веществе, плотность которого ρ_s , воспользуемся рис.5. Представляя элемент объема вещества в виде $dV = x dx d\phi dz$, запишем формулу (2) в виде:

$$U(r) = 4\rho_s \int_0^\pi d\phi \int_R^\infty \int_0^\infty w\left(\sqrt{z^2 + r^2 + x^2 - 2rx \cos \phi}\right) x dx dz \quad (15)$$

После последовательного интегрирования по z и ϕ получим:

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

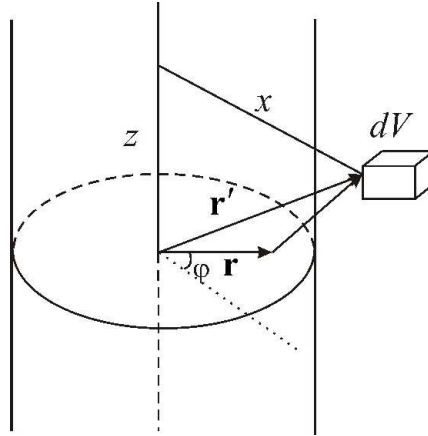


РИС. 5. К выводу потенциала для области внутри цилиндрической поры

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

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

Интегрированием по переменной t [17, стр.41] получаем окончательное выражение для потенциала цилиндрической поры в веществе (в приведенных единицах $U^*(z) = U(z)/\rho_s \sigma^3$, $R/\sigma \rightarrow R$, $z/\sigma \rightarrow z$):

$$U^*(z) = \frac{189}{32} \frac{\pi^2}{R^9} \sum_{k=1}^4 \left\{ \frac{(-1)^{k+1}}{(4-k)! \Gamma(k+1)} \left(\frac{R^2}{z(2R-z)} \right)^{10-k} F\left(k - \frac{9}{2}, k - \frac{9}{2}; k+1; \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2\right) \right\} - \\ - \frac{3}{2} \frac{\pi^2 R^3}{z^3 (2R-z)^3} F\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 2; \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2\right), \quad (16)$$

где $z = R - r$.

3.3. Цилиндрический стержень

Заменяя в формуле (15) 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:

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

Применив формулы преобразования гипергеометрических функций [16, 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:

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

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

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

Воспользовавшись формулами для интегрирования [17, С.41], получим:

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

Формулы преобразования из [16, стр.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 $U^*(z) = U(z)/\rho_s \sigma^3$, $R/\sigma \rightarrow R$, $z/\sigma \rightarrow z$):

$$U^*(z) = \frac{\pi^2 R^2}{2z^{\frac{5}{2}}(z+2R)^{\frac{5}{2}}} \left\{ \frac{63 \sigma^6}{32 z^3(z+2R)^3} F \left(-\frac{7}{2}, \frac{11}{2}; 2; -\frac{R^2}{z(z+2R)} \right) - \right. \\ \left. - 3F \left(-\frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 2; -\frac{R^2}{z(z+2R)} \right) \right\}, \quad (17)$$

где $z = r - R$.

4. 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, (12) примет вид:

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

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

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

Вычислим отдельно интеграл по углу ϕ :

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

Используя формулу Эйлера для гипергеометрической функции [16, С.373], получим

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

Выражение для потенциала цилиндрической поры теперь можно представить в виде

$$U(r, z) = 8\pi\rho_s \varepsilon R \sum_{n=3,6} (-1)^n \sigma^{2n} \int_{-(L+z)}^{L-z} d\xi c^{-2n} F \left(n, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{c^2} \right). \quad (18)$$

Интеграл (18) аналитически не берётся, но его легко можно вычислить численно, используя формулу, связывающую гипергеометрическую функцию с многочленом Лежандра $P_n(x)$ [16, 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. 6 представлено трёхмерное изображение потенциальной поверхности цилиндрической поверхности радиуса $R = 4\sigma$ и длины $2L = 12\sigma$ вблизи одного из краёв (центр поры — точка с координатами $r = 0$ и $z = 0$). Точки с координатами $z = 6$ находятся на границе поры. Видно, что наличие границы существенно влияет на значение потенциала. Для большей наглядности на рис. 7 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. 7, 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.

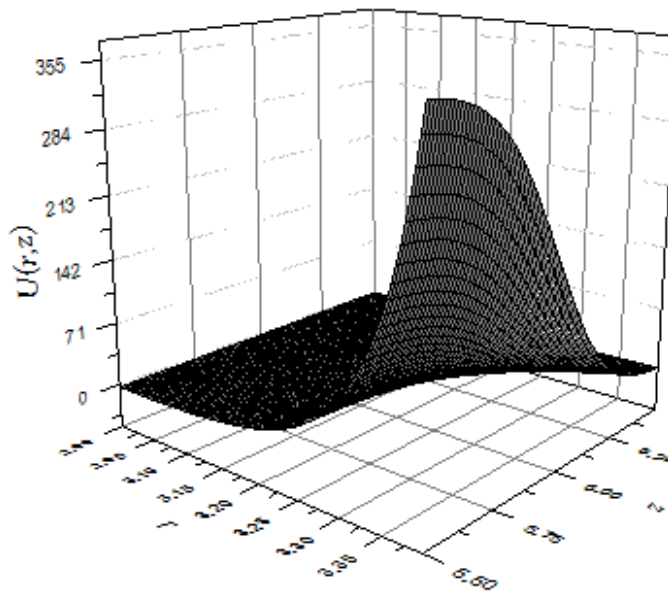


Рис. 6. Потенциал цилиндрической поверхности радиуса $R = 4\sigma$ и длины $2L = 12\sigma$ вблизи одного из краёв

5. 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

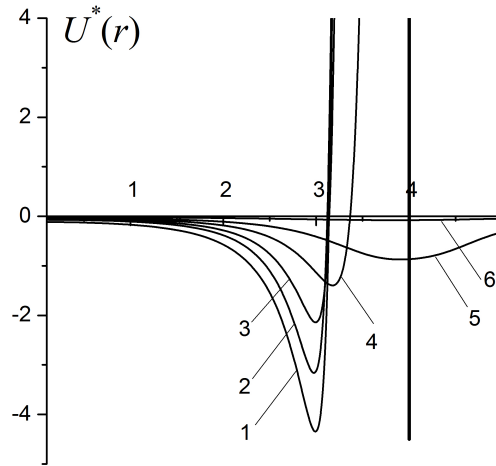


Рис. 7. Зависимость адсорбционного потенциала внутри цилиндрической поверхности ($R = 4, L = 6$) от радиального расстояния при различных значениях z : 1 — 0.1, 2 — 5.5, 3 — 6, 4 — 6.5, 5 — 7, 6 — 8. Вертикальная линия соответствует границе поры

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

$$u_{sf}(\mathbf{r}_{sf}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(z) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (19)$$

где $\mathbf{G} = (\frac{2\pi}{a}n, \frac{2\pi}{b}k)$ — 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 (19) останется один нулевой член

$$u_{sf}(\mathbf{r}_{sf}) = u_0(z) \equiv u_{sf}(z). \quad (20)$$

Поверхность адсорбента в действительности не идеальная и содержит множество дефектов, что также приводит к тому, что потенциал зависит не только от расстояния от адсорбента z [18, 19]. Даже если принять приближение идеальной бездефектной поверхности адсорбента, то все же необходимо учесть его атомную структуру. В некоторых случаях этого можно достичь [20]. Стилл [20] аккуратно учел слоистую структуру графита и получил выражение

для потенциала, включающее межслоевое расстояние Δ :

$$u(z) = 4\pi\varepsilon\rho_s\sigma^3 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z+a\Delta)^3} \right]. \quad (21)$$

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 [21].

Как показали наши расчеты, замена реальной поверхности «размазанной в континуум» особенно неправомерно в случае массивной трехмерной подложки. Рассмотрим, например, потенциал (11). На рис. 8 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 одного из авторов, использование потенциала Стила дает хорошее согласие расчетов, выполненных в рамках метода функционала плотности и молекулярной динамики [12]. 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 (6) и массивного образца (11). На рис. 8 кривые 3-5 соответствуют учету влияния одного, двух и трёх первых монослоев соответственно. Видно, что учет даже одного первого монослоя дает правильное положение минимума потенциальной ямы.

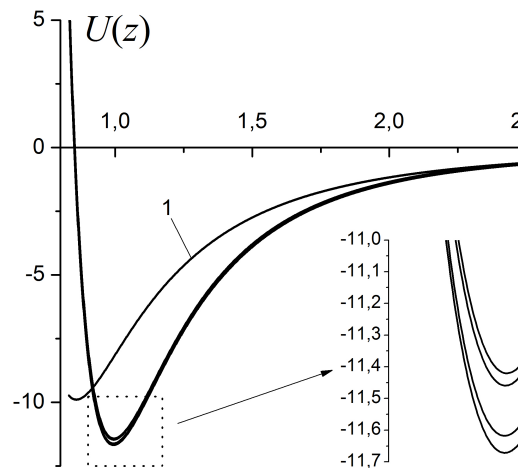


Рис. 8. Потенциал плоской массивной подложки. 1 — Потенциал (11), 2 — потенциал Стила, 3 — 1 монослой + потенциал (11), 4 — 2 монослоя + потенциал (11), 5 — 3 монослоя + потенциал (11)

Аналогичное влияние отдельных первых монослоев можно учесть 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 [22].

6. Сравнение потенциалов пор различной геометрии

На рис.9 представлено сравнение потенциалов объёмной подложки (11), цилиндрического стержня (17) и шарообразного тела (10) с приведенными радиусами, равными двум. Как и следовало ожидать, шар обладает наиболее слабым потенциалом. Рис. 10 демонстрирует тот факт, что цилиндрические и сферические поры обладают лучшими адсорбционными качествами по сравнению с щелевидными.

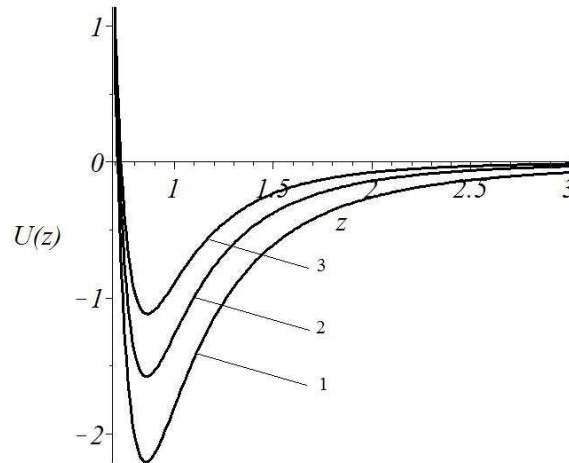


Рис. 9. Потенциалы тел различной геометрии. 1 — объёмная плоскопараллельная подложка, 2 — цилиндрический стержень, 3 — шарообразное тело. Приведенные радиусы равны двум

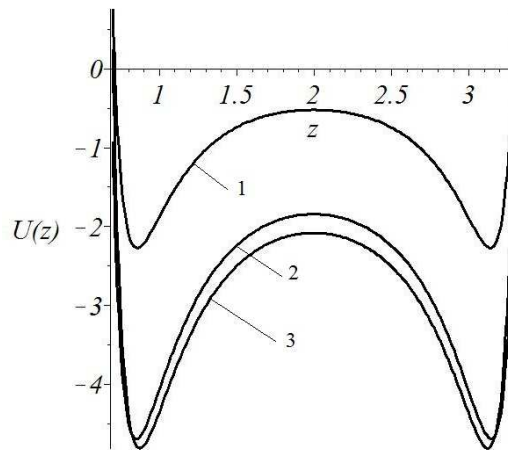


Рис. 10. Потенциалы пор различной геометрии в веществе. 1 — щелевидная плоскопараллельная пора, 2 — цилиндрическая пора, 3 — сферическая пора. Приведенные радиусы равны двум, толщина щелевидной поры равна четырем

Полученные выражения для потенциалов позволяют также выяснить, поры какой геометрии при прочих равных условиях могут привести к большей адсорбции. Введем потенциал бесконечной щелевидной поры ширины H :

$$U_{slit\ pore} = U(z) + U(H - z), \tag{22}$$

где $U(z)$ — потенциал массивной (или потенциал монослоя) подложки (6). Такие поры, получающиеся путем выжигания нескольких атомных слоев, характерны для графита [23]. Потенциал (14) соответствует углеродным нанотрубкам с индексами (m, n) , диаметр которых можно вычислить согласно следующей формуле [24]:

$$D = \frac{b}{\pi} \sqrt{3(m^2 + mn + n^2)}. \quad (23)$$

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 (5) 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 [25].

Рис.11 демонстрирует сравнение потенциалов щелевидной, цилиндрической и сферической пор. Согласно представленным результатам сферические поры могут быть наиболее предпочтительными для создания пористых адсорбентов — контейнеров для водородного топлива.

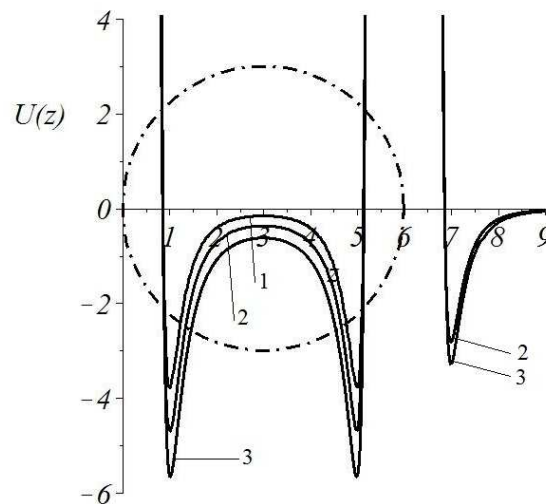


Рис. 11. Потенциалы пор различной геометрии. 1 — плоскопараллельная щелевидная пора, 2 — цилиндрическая пора (нанотрубка), 3 — сферическая пора (фуллерен). Приведенные радиусы равны трем, толщина щелевидной поры равна шести

7. Заключение

Таким образом, выше были получены и проанализированы одночастичные потенциалы для поверхностей различного типа, отвечающих сферической и цилиндрической геометриям. Впервые с учетом как сил межмолекулярного притяжения, так и сил межмолекулярного отталкивания получены одночастичные потенциалы цилиндрической поры (16) и цилиндрического стержня (17).

Использование одночастичных потенциалов отвечает континуальному рассмотрению адсорбента, при котором дискретная (атомно-молекулярная) структура адсорбента явно не учитывается. Однако, отчасти дискретную структуру адсорбента можно учесть

путем использования слоистой модели, т.е. выделением в граничном слое адсорбента одного («верхнего») или нескольких монослоев. Как уже отмечалось выше, такой подход уже использовался У. Стилом [20] при рассмотрении углеродных адсорбентов с плоской поверхностью. В рамках данной работы нами было показано, что такой подход является более адекватным в общем случае и приводит к повышению точности адсорбционных потенциалов. Кроме того, в данной работе обоснована необходимость учета конечности размеров пор при теоретическом рассмотрении соответствующих поверхностных явлений.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

Литература

- [1] Parsegian V.A. Van der Waals Forces. — New York: Cambridge University Press, 2006. — 394p.
- [2] Langbein D. Theory of Van der Waals Attraction in Springer tracts in modern physics, V.72. — New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1974. — P.1-139.
- [3] Израелашвили Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы. — М.: Научный мир, 2011. — 456 с.
- [4] Hamaker H. C. The London - Van der Waals attraction between spherical particles. // *Physica* 4. — 1937. — V.10. — P.1058-1070.
- [5] Henderson D., Duh D.-M, Chu X., Wasan D. An Expression for the Dispersion Force between Colloidal Particles. // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1997. — V.185. — P. 265-268.
- [6] Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 1955. — Т.29. — С.94-110.
- [7] Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Общая теория Ван-дер-Ваальсовых сил. // *Успехи физических наук*. — 1961. — Т.73. — С.381-422.
- [8] Evans, R. In *Fundamentals of inhomogeneous fluids*; Henderson, D., Eds.; M. Dekker. — New York, 1992. — 85p.
- [9] Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. — М.: Наука, 1988. — С.277-292.
- [10] Бойнович Л.Б. Дальнедействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии. // *Успехи химии*. — 2007. — Т.76. — С.511-528.
- [11] Gubbins K.E., Moore J.D. Molecular Modeling of Matter Impact and Prospects in Engineering. // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2010. — V.49, №7. — P.3026-3046.
- [12] Зубков В.В., Комаров П.В. Моделирование структуры ультратонкого слоя дихлорметана на твердой подложке методами функционала плотности и молекулярной динамики. // *Журнал физической химии*. — 2012. — Т.86, №7. — С.1226-1232.
- [13] Самсонов В. М., Зубков В. В., Гринев И. В. Исследование структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев на основе метода функционала плотности. Локальная плотность в адсорбционном слое на плоской твердой поверхности и изотермы адсорбции. // *Коллоидный журнал*. — 2011. — Т.73, №3. — С.1-9.
- [14] Самсонов В.М., Зубков В.В., Гринев И.В. Применение метода функционала плотности к исследованию проблемы создания водородного адсорбционного топливного элемента. // *Письма в ЖТФ*. — 2011. Т.37, №7. — С.23-30.
- [15] Tjatjopoulos G. J., Feke D. L., Mann Jr J. A. Molecule-micropore interaction potentials. // *J. Phys. Chem.* — 1988. — V.92. — P.4006-4007.
- [16] Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. — М.: Наука, 1979. — 832 с.
- [17] Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. В 3 т. Т.3, Спец. функции. Дополнительные главы. — М.: Физматлит, 2003. — 688 с.
- [18] Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. — Долгопрудный: Интеллект, 2008. — 568 с.
- [19] Прагтон М. Введение в физику поверхности. НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». — Ижевск, 2000. — 256 с.
- [20] Steele W. A. The physical interaction of gases with crystalline solids I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. // *Surface Science*. — 1973. — V.36. — P.317-352.
- [21] Stecki J. Steele J. (10-4-3) Potential due to a Solid Wall. // *Langmuir*. — 1997. — V.13. — P.597-598.
- [22] Bhatia S.K., Myers A.L. Optimum Conditions for Adsorptive Storage. // *Langmuir*. — 2006. — V.22. — P.1688-1700.

- [23] Фомкин А.А., Сеницын В.А., Гурьянов В.В. Адсорбция водорода в нанопористых углеродных адсорбентах, полученных термохимическим синтезом на основе фурфурола. // Коллоидный журнал. — 2008. — V.70, №3. — P. 408-412.
- [24] White C. T., Robertson D. H., Mintmire J. W. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. // Phys. Rev. B. — 1993. — V.47, №9. — P.5485-5488.
- [25] Вахрушев А.В., Лиманов А.М., Суетни М.В. Моделирование процессов аккумуляции водорода и углеводородов наноструктурами. Институт компьютерных исследований; НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». — Москва-Ижевск, 2008. — 120 с.