

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМ ОДНОМЕРНОЙ АДсорбЦИИ НА НАНОКЛАСТЕРАХ

В.Н. Удодов¹, В.М. Базуев¹, А.Н. Таскин²

¹ Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, г. Абакан

² Хакасский технический институт – филиал СФУ, г. Абакан

Изотермы адсорбции являются распространенным способом описания адсорбционных явлений. Методы получения данных для построения изотерм адсорбции основаны на измерении количества газа, удаленного из газовой фазы при адсорбции, а также на различных способах определения количества адсорбата на поверхности адсорбента.

С другой стороны, одномерные кластеры в последние десятилетия привлекают большой интерес. Однако изотермы одномерной адсорбции пока не изучались. Отметим, что одномерная модель решеточного газа в изучении реальных адсорбционных процессов применяется достаточно часто, например, рассмотрена одномерная адсорбция атомов цезия на дефектах поверхности сапфира. Обычно учитывается взаимодействие ближайших соседей.

В работе методом компьютерного моделирования впервые построены изотермы одномерной адсорбции и проанализировано, как количество узлов атомной решетки N , взаимодействие и температура влияют на эти изотермы. Рассчитаны изотермы адсорбции при учете взаимодействия до вторых соседей при конечных температурах в рамках обобщенной модели Изинга. В качестве граничных условий выбраны «оборванные» (свободные) концы, что соответствует свободной цепочке (кластеру) или цепочке на поверхности кристалла. Рассматривается мономолекулярная (монослойная) адсорбция.

В рамках модели Изинга с взаимодействием вторых соседей показано, что изотермы одномерной адсорбции на нанокластерах отличаются от изотерм Ленгмюра. Определено влияние размера системы N на изотермы, оказалось, увеличение N приводит к более резкому изменению степени заполнения адатомами как функции парциального давления (концентрации адсорбата в окружающей среде). При малых и больших давлениях одномерная изотерма практически не зависит от размера системы. Начальный участок изотермы имеет выпуклость вниз (изотерма Ленгмюра всегда выпукла вверх), это свидетельствует о притяжении адатомов и согласуется с традиционными представлениями. Показано, что взаимодействие вторых соседей существенно влияет на одномерную изотерму адсорбции. При отрицательном взаимодействии вторых соседей на изотерме появляются дополнительные горизонтальные площадки, которые свидетельствуют о появлении новых адсорбционных фаз.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, одномерная мономолекулярная адсорбция, изотермы адсорбции, нанокластеры, одномерная модель Изинга.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные изотермы адсорбции являются наиболее распространенным способом описания адсорбционных явлений [1-5]. Методы получения адсорбционных данных для построения изотерм адсорбции основаны на измерении количества газа (жидкости), удаленного из газовой (жидкой) фазы при адсорбции, а также на различных способах определения количества адсорбата (адсорбированное вещество) на поверхности адсорбента (кристаллическое адсорбирующее вещество) [5].

С другой стороны, одномерные кластеры в последние десятилетия привлекают все больший интерес [5-7]. Однако экспериментально и теоретически изотермы одномерной адсорбции пока не изучались. Отметим, что одномерная модель решеточного газа в изучении реальных адсорбционных процессов применяется в [6, 8, 9]. Так, в [8] рассматривается одномерная адсорбция атомов цезия на поверхностных дефектах сапфира. Описание адсорбции дано в рамках указанной модели при учете взаимодействия ближайших соседей.

Цель данной работы – методом компьютерного моделирования построить изотермы одномерной адсорбции и проанализировать, как количество узлов атомной решетки N , взаимодействие и температура влияют на эти изотермы. Методом Монте-Карло (алгоритм Метрополиса) [9] рассчитаны изотермы одномерной адсорбции при учете взаимодействия до вторых соседей при конечных температурах. В качестве граничных условий выбраны «оборванные» (свободные) концы, что соответствует свободной цепочке (кластеру) или цепочке на поверхности кристалла. Рассматривается мономолекулярная (однослойная) адсорбция [1, 2].

ИЗОТЕРМЫ

Энергия одномерной модели вычисляется по формуле [7]

$$e = \frac{E}{J} = -h \sum_{i=1}^N \sigma_i - \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - J_2 \sum_{i=1}^{N-2} \sigma_i \sigma_{i+2}, \quad (1)$$

где e – безразмерная энергия модели; E – энергия системы; $J_1=J$ – энергия взаимодействия ближайших соседей; J_2 – безразмерная энергия взаимодействия вторых соседей ($J_2=J_2'/J$, J_2' – истинная энергия взаимо-

действия вторых соседей); $h=(H/J)$ – безразмерная напряженность внешнего поля (H – напряженность внешнего поля); σ_i – числа заполнения узлов (0 или 1); N – количество узлов одномерной решетки адатомов. Парциальное давление адсорбтива в окружающем газе (или жидкости) дает аддитивный вклад в напряженность внешнего поля h , то есть h является монотонно возрастающей функцией парциального давления.

Рассчитаем изотермы адсорбции методом Монте-Карло [9] при использовании формулы (1) для разного числа узлов одномерной решетки (для N до 12 узлов) и трёх разных температур в относительных (безразмерных) единицах ($T=(kT'/J)=0.1, T=0.5, T=1$, где T' – температура по шкале Кельвина). В некоторых случаях параметр J измеряется экспериментально (для одномерной адсорбции) [8]. Изотермы рассчитаны при энергетическом параметре $J_2 = +1$ или $J_2 = -1$ и положительном параметре взаимодействия ближайших соседей J . На изотермах (рис. 1, рис. 2 и далее) по горизонтальной оси отложена безразмерная величина напряженности внешнего поля h (парциального давления адсорбтива в окружающем газе), а по вертикальной – степень заполнения адатомов $\theta=N_A/N$ (N_A – число адатомов, N – число узлов одномерной решетки адатомов). На рис. 1 приведена изотерма для одномерного кластера размером $N=10$ узлов для трех температур. Изотерма при температуре $T=0.5$ для разных размеров одномерного кластера N изображена на рис. 2.

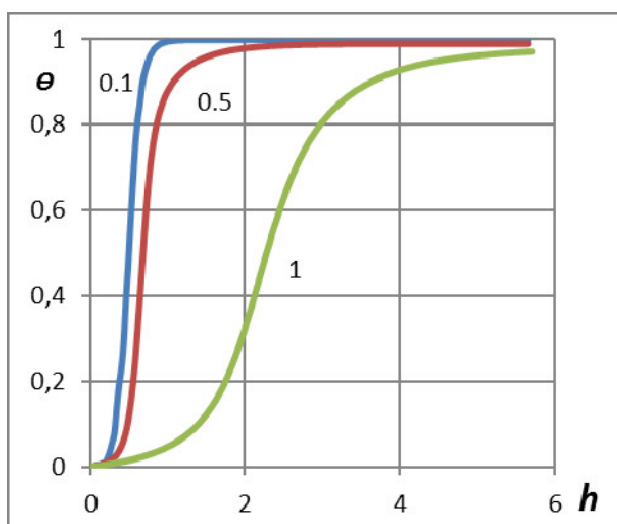


Рис. 1. Изотермы одномерной адсорбции для безразмерных температур $T=0.1, 0.5, 1$, соответственно, при $N=10, J_2 = +1, J>0$.

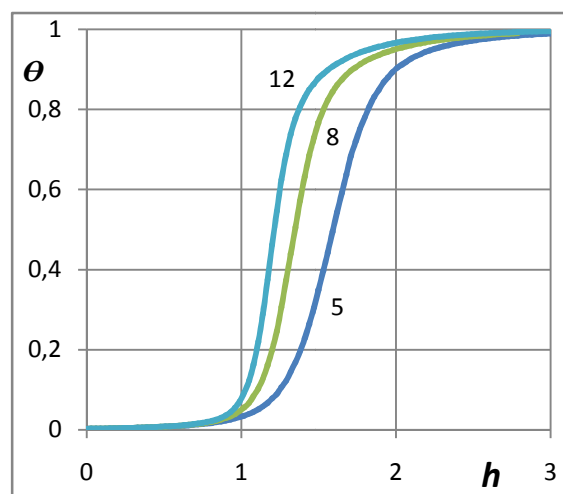


Рис. 2. Изотермы одномерной адсорбции для разных $N=5, 8, 12$, соответственно, при $T=0.5, J_2 = +1, J>0$.

Из рис. 1 следует, что при увеличении температуры напряженность внешнего поля (парциальное давление) для достижения определенной степени заполнения адатомов θ значительно возрастает: для достижения $\theta=0.8$ при увеличении температуры от 0.5 до 1 парциальное давление возрастает более, чем в три раза. Показано, что при уменьшении размера модели N изменение степени заполнения θ становится более плавным (рис. 2). Из этого рисунка также видно, что при малых и больших напряжениях поля (парциальных давлениях адсорбтива) степень заполнения адатомов практически не зависит от размера наносистемы, особенно в широком интервале при низких давлениях, когда есть согласие с теоретической изотермой адсорбции Ленгмюра [1, 2] (степень заполнения адатомов есть линейная функция давления). Заметим, что общий вид рассчитанных изотерм одномерной мономолекулярной адсорбции существенно отличается от двумерных изотерм и от изотерм Ленгмюра мономолекулярной адсорбции. Изотермы Ленгмюра при всех давлениях и температурах выпуклы вверх [1, 2] в отличие от наших результатов. Это не является удивительным: изотерма Ленгмюра выведена в предположении, что адатомы не взаимодействуют друг с другом [1, 2].

При отрицательном взаимодействии вторых соседей $J_2 = -1$ вид изотерм существенно меняется (рис. 3, 4).

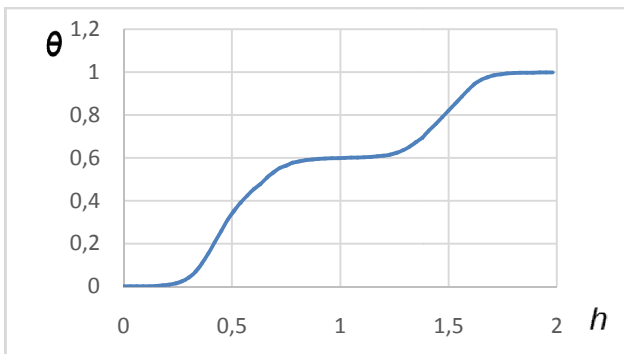


Рис. 3. Изотерма одномерной адсорбции для $N=10$ при $T=0.1$, $J_2 = -1, J>0$.

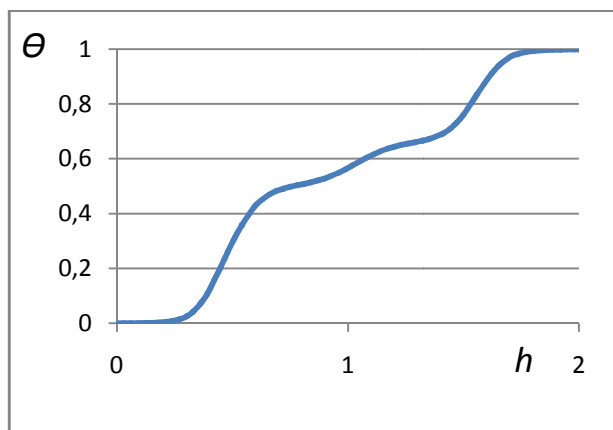


Рис. 4. Изотерма одномерной адсорбции для $N=12$ при $T=0.1$, $J_2 = -1, J>0$.

Горизонтальные (или с меньшим наклоном) площадки на изотермах (рис. 3, 4) связаны с реализацией различных адсорбционных фаз с разными степенями заполнения. Другими словами, при изменении парциального давления в одномерной системе адатомов происходят размытые адсорбционные фазовые переходы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые рассчитаны изотермы одномерной молекулярной адсорбции на нанокластерах при конечных температурах. В рамках модели Изинга с учетом взаимодействия вторых соседей показано, что изотермы одномерной адсорбции на нанокластерах отличаются от экспериментальных двумерных изотерм и от теоретических изотерм Ленгмюра [1, 2]. Определено влияние размера системы N на изотермы, оказалось, увеличение N приводит к более резкому изменению степени заполнения адатомами как функции парциального давления (концентрации адсорбтива в окружающей среде). Также рассмотрено влияние температуры, увеличение которой влияет на изотерму (при средних степенях заполнения адатомами) качественно так же как уменьшение размера системы. При малых и больших давлениях одномерная изотерма практически не зависит от размера системы. Начальный участок изотермы имеет выпуклость вниз (изо-

терма Ленгмюра всегда выпукла вверх), что свидетельствует о притяжении адатомов и согласуется с традиционными представлениями [1, 2].

Доказано, что взаимодействие вторых соседей существенно влияет на одномерные изотермы адсорбции: при отрицательном взаимодействии вторых соседей на изотерме появляются горизонтальные (или почти горизонтальные) участки, что свидетельствует об образовании промежуточных адсорбционных фаз.

Для дальнейшего развития данной работы необходимы экспериментальные данные по изотермам одномерной адсорбции. Есть основания надеяться, что такие данные в ближайшие годы будут получены, так как одномерная адсорбция интенсивно изучается [6-8].

В рамках предложенного подхода возможно рассмотрение более сложного многочастичного взаимодействия и расчет изобары одномерной адсорбции.

Работа поддержана РФФИ (грант 18-41-190003).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Макаревич, Н.А. Теоретические основы адсорбции [Текст] / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович. – Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2015. – 362 с.
2. Полтораки, О.М. Термодинамика в физической химии [Текст] / О.М. Полтораки. Учеб. для хим. и хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш. школа, 1991. – 319 с.
3. Рехвиашвили, С.Ш. Адсорбция водорода на фрактальной поверхности [Текст] / С.Ш. Рехвиашвили, З.В. Мурга // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 4. – С. 561-566.
4. Карнаухова, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов [Текст] / А.П. Карнаухова. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
5. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов [Текст] / под ред. С.В. Калужного. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 528 с.
6. Смирнов, Б.М. Металлические наноструктуры: от кластеров к нанокатализу и сенсорам [Текст] / Б.М. Смирнов // УФН. – 2017, Т. 187, №12. – С. 1329–1364. DOI: 10.3367/UFN.2017.02.038073.
7. Удодов, В.Н. Диаграммы основных состояний для адсорбции на нанокластерах при учете взаимодействия ближайших соседей [Текст] / В.Н. Удодов, В.М. Базуев, А.Н. Таскин. Известия АлтГУ. Физика. – 2018, № 4 (102) 46-50. DOI: 10.14258/izvasu (2018) 4-08.
8. Бонч-Бруевич, А.М. Адсорбция атомов цезия на структурных дефектах поверхности сапфира [Текст] / А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Вартанян, Ю.Н. Максимов, С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов. ЖЭТФ. – 1997, 112, вып. 1(7). 362-370.
9. Fefelov, V.F. Monte Carlo study of adsorption of additive gas mixture [Text] / V.F. Fefelov, P.V. Stishenko, V.M. Kutanov, A.V. Myshlyavtsev, M.D. Myshlyavtseva. Adsorption. – 2016, 22. Is. 4–6, 673-680. DOI: 10.1007/s10450-015-9753-x.

Удодов Владимир Николаевич, профессор, доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры производственных технологий и технической безопасности Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова, г. Абакан; 8(923)395-62-52. e-mail:udodov@khsu.ru

Базуев Василий Михайлович, аспирант Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова, г. Абакан.

Таскин Андрей Николаевич, кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной информатики, математики и естественнонаучных дисциплин (ПИМиЕД) ХТИ СФУ, г. Абакан.

MODELING OF ONE-DIMENSIONAL ADSORPTION ISOTHERMS ON NANOCCLUSERS

V.N. Udodov¹, V.M. Bazuev¹, A.N. Taskin²

¹*Katanov Khakas State University, Abakan*

²*Khakas Technical Institute - a branch of SFU, Abakan*

Adsorption isotherms is the most-used way to describe adsorption phenomena. To obtain the data to construct adsorption isotherms, one can measure the amount of gas removed from the gas phase during the adsorption cycle or use other methods that allow to determine the amount of adsorbate on the surface of the adsorbent.

On the other hand, in recent decades one-dimensional clusters have attracted great interest. However, one-dimensional adsorption isotherms have not yet been studied despite the fact that the one-dimensional lattice gas model has been used quite often in the study the real adsorption processes, for example in sapphire threads. In such studies, only the interactions between the nearest neighbors are usually taken into account.

In this paper, one-dimensional finite-temperature monomolecular adsorption isotherms have been constructed for the first time, within the framework of the generalized Ising model. In doing so, the interatomic interactions up to the second neighbors were taken into account and the “cut-off” (free) ends were chosen as the boundary conditions – this corresponds to a free chain (cluster) or the chain on a crystal surface. A detailed analysis of how the number of sites of the atomic lattice N , interaction and temperature affect the isotherms has been performed.

It was shown that within the used Ising model with the second neighbor interactions, the one-dimensional adsorption isotherms for the studied nanoclusters differ from the Langmuir isotherm. The increase in N leads to a more drastic change in the degree of filling with adatoms as a function of partial pressure (concentration of the adsorptive in the environment). At low and high pressures, the one-dimensional isotherms are practically independent of the size of the system. The initial part of the isotherm has a convexity downward (the Langmuir isotherm is always convex upwards), which indicates adatom attraction and is consistent with the traditional concepts. It is shown that the interaction of the second neighbors significantly affects the one-dimensional adsorption isotherm. With a negative interaction of the second neighbors, additional horizontal areas appear on the isotherm, which indicate the appearance of new adsorption phases.

Index terms: computer modeling, one-dimensional monomolecular adsorption, adsorption isotherms, nanoclusters, one-dimensional Ising model.

REFERENCES

1. Makarevich, N.A., N.I. Bogdanovich. Theoretical basis of adsorption: study guide; North (Arctic) Feder. un-e them M.V. Lomonosov. Arkhangelsk. NArFU, 2015. – 362 p.
2. Poltorak, O.M. Thermodynamics in physical chemistry. Moscow: Higher School, 1991. – 319 p.
3. Rekhviashvili, S.Sh., Z.V. Murga. Condensed matter and interphase boundaries. **19**. № 4, pp. 561 – 566, 2017.
4. Karnaukhov, A.P. Adsorption. The texture of dispersed and porous materials. Novosibirsk: Science, 1999. – 470 p.
5. Dictionary of nanotechnology and nanotechnology-related terms / ed. S.V. Kalyuzhny. Moscow: FIZMATLIT, 2010. – 528 p.
6. Smirnov, B.M. “Metal nanostructures: from clusters to nanocatalysis and sensors” *Phys. Usp.* **60**, pp. 1329–1364, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.02.038073>
7. Udodov, V.N., V.M. Bazuev, A.N. Taskin. “The Ground States Diagrams for Adsorption on Nanoclusters, Taking into Account the Interaction of not Nearest Neighbors” *Proceedings of AltGU. Physics.* № 4 (102), pp. 46-50, 2018. DOI: 10.14258/izvasu (2018) 4-08.
8. Bonch-Bruevich, A.M., T.A. Vartanyan, Yu.N. Maksimov, S.G. Przhibel'skii, V.V. Khromov. “Adsorption of cesium atoms at structural defects on sapphire surfaces”. *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 1997, V. 85, Is. 1, pp. 200–204.
9. Fefelov, V.F., P.V. Stishenko, V.M. Kutanov, A.V. Myshlyavtsev, M.D. Myshlyavtseva. “Monte Carlo study of adsorption of additive gas mixture”. *Adsorption.* **22**. Is. 4–6, pp. 673-680, 2016. DOI: 10.1007/s10450-015-9753-x.

Udodov Vladimir Nikolaevich, doctor of physical and mathematical sciences, Professor, Professor of the Department of Industrial Technologies and Techno-Sphere Security of the Katanov Khakas State University, Abakan. 8(923)395-62-52, udodov@khsu.ru

Bazuev Vasily Mikhailovich, graduate student of N.F. Katanov Khakas State University, Abakan.

Taskin Andrey Nikolaevich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of Department of Applied Informatics, Mathematics and Natural Sciences of Khakas Technical Institute - a branch of SFU, Abakan, Russia.