



УДК 538.9

© 2012

Академік НАН України Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко,  
В. М. Сисоєв, П. А. Якунов

## Вплив кореляційних ефектів на коефіцієнт заповнення у випадку адсорбції на поверхню, модифіковану спейсорами

*Для теоретичного вивчення адсорбції була використана модель двовимірної ґратчастої рідини. Розглянуто випадок одношарової адсорбції з бінарного розчину на поверхню, модифіковану спейсорами. В результаті знайдено температурну залежність коефіцієнта заповнення при адсорбції поблизу критичної точки розшарування бінарного розчину. Одержаний розв'язок враховує нелокальні властивості рідини. Показано, що кореляційні ефекти, які виникають поблизу критичної точки, істотно впливають на адсорбцію.*

На сьогодні існує значна кількість теоретичних та експериментальних даних щодо явища адсорбції [1]. Результати досліджень вказують на залежність адсорбції не тільки від властивостей поверхні, але й від тих процесів, що протікають у рідині. Зокрема, на адсорбцію можуть вплинути кореляційні ефекти, що виникають у рідині поблизу її критичної точки розшарування в об'ємі системи і викликають її неоднорідність. Таким чином, вивчення адсорбції в таких випадках є частиною більш широкої проблеми — опису поведінки неоднорідних термодинамічних систем в околі їх критичних точок. Сьогодні значні зусилля направлені на побудову загальної теорії, яка могла б описувати поведінку таких систем. Зокрема, була побудована скейлінг-теорія обмежених систем [2], розглянуті скейлінгові закони та універсальність критичних явищ при наявності зовнішнього поля [3]. За допомогою комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло проведена перевірка можливості застосування наявних теорій [4]. Крім того, слід звернути увагу на успіхи в експериментальному вивченні таких систем [5, 6]. У даній роботі теоретично вивчається одношарова адсорбція [7] з неоднорідного бінарного розчину на поверхню. Для цього побудовано модель ґратчастого двовимірного флюїду, що описує поведінку адсорбованої речовини. Оскільки для вивчення контакту розчину зі стінкою необхідно знати термодинамічні характеристики розчину, зокрема його хімічний потенціал, в роботі використовуються результати, отримані в [8].

**Модель одношарової адсорбції.** Для дослідження адсорбції використаємо модель двовимірної ґратчастої рідини. Розглянемо модель флюїду з  $N_1$  частинок (молекул), взає-

модія між якими описується парним потенціалом  $\varphi(r)$ , де  $r$  — відстань між частинками рідини. Вважатимемо, що ці частинки можуть займати обмежену кількість положень в одному з  $N$  вузлів досить густої регулярної плоскої двовимірної ґратки, причому в кожному вузлі одночасно може знаходитися лише одна частинка. Відстань між частинками  $r_0$  будемо вважати такою, що між ними діють виключно короткодійчі сили взаємодії, тому систему можна віднести до систем зі статистикою найближчих сусідів у ґратці — ґратчастому флюїду. Крім того, ми знехтуємо взаємодією адсорбованих молекул з молекулами приповерхневого шару бінарного розчину.

Конкретизуємо ансамбль, в рамках якого будемо розглядати поведінку ґратчастого флюїду. Розглянемо випадок коли кількість частинок  $N_1$  не є зовнішнім параметром, тобто коли в системі фіксується хімічний потенціал двовимірного флюїду  $\mu_f$ , число вузлів двовимірної ґратки  $N$  і температура  $T$ . В цьому випадку потрібно розглядати поведінку такої системи в рамках великого канонічного ансамблю.

Макроскопічною величиною, що вимірюється експериментально і характеризує процес адсорбції, є коефіцієнт заповнення  $\theta$ . Можна показати, що для даної системи він буде визначатися виразом

$$\theta(x) = \frac{kT}{N} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(\mu, N, T), \quad (1)$$

де  $\Xi(\mu, N, T)$  — велика статистична сума системи.

Для визначення залежності коефіцієнта заповнення одношарової адсорбції від температури розглянемо випадок, коли взаємодією між сусідами у ґратці можна знехтувати, тобто знехтувати відхиленнями множників вигляду  $\exp(-\varepsilon_{AA} N_{AA}^i / (kT))$  від одиниці. Така ситуація має місце або при досить високих температурах ( $\varepsilon_{AA} / (kT) \ll 1$ , тобто для випадку температур, набагато більших за критичну температуру неперервного фазового переходу двовимірна рідина — двовимірний газ), або при малих значеннях  $\theta$ .

Таким чином, для коефіцієнта заповнення  $\theta$  одержимо такий вираз:

$$\theta = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\mu(T, p, x) - \varepsilon_0}{kT}\right)}, \quad (2)$$

де  $\varepsilon_0$  — параметр, що характеризує взаємодію між молекулою та центром адсорбції.

З аналізу формули (2) випливає, що для отримання температурної залежності коефіцієнта заповнення необхідно знати хімічний потенціал системи, який, в свою чергу, також залежить від температури. Отже, для розв'язання задачі адсорбції необхідно розглянути модель рідини, яка дозволяє одержати температурну залежність хімічного потенціалу системи поблизу її критичної точки.

У роботі [9] запропоновано фундаментальний підхід, який описує поведінку однокомпонентної неоднорідної системи в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, до якого входить і окіл критичної точки. В [10] даний метод узагальнений на випадок двокомпонентної системи, в результаті чого було отримано рівняння розподілу концентрації компонентів бінарного розчину в обмеженій системі. В даній роботі ці результати будуть використані для вивчення адсорбції з бінарного розчину на поверхню.

**Хімічний потенціал бінарного розчину.** Для опису термодинамічної поведінки неоднорідного бінарного флюїду в обмеженій системі застосуємо ґратчасту модель рідини,

в рамках якої молекули розчину знаходяться у вузлах ґратки, причому загальне число частинок збігається з кількістю вузлів ґратки. Ми будемо розглядати систему з кубічною решіткою, в якій вздовж осі  $0z$  діє зовнішнє поле  $u(z)$ , крім того, система в цьому напрямку є обмеженою, тому  $z$  може змінюватися в межах  $[-L, L]$ . Така ситуація реалізується в однорідному гравітаційному полі або у його відсутності в системі з плоско-паралельними стінками, біля яких діє пристінковий потенціал. У роботі [10] показано, що ця модель дозволяє отримати вираз

$$u_{BA}(z) = \mu_0 - \mu(z) + \Delta\mu_{\text{cor}}(z), \quad (3)$$

де  $\Delta\mu_{\text{cor}}$  — внесок в різницю хімічних потенціалів від кореляційних ефектів. Для випадку досить плавної просторової зміни концентрації  $\Delta x(z)$  вираз для  $\Delta\mu_{\text{cor}}$  можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{\text{cor}}(z) = & \frac{1}{2} \frac{d^2\Delta x(z)}{dz^2} \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1)(z_1 - z)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{d\Delta x(z)}{dz} \right)^2 \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2)(z_1 - z)(z_2 - z) + \\ & + \frac{d\Delta x(z)}{dz} \left[ \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1)(z_1 - z) + \Delta x(z) \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2)(z_1 - z) \right] + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Для оцінки внеску кореляційних доданків  $\Delta\mu(z)$  розглянемо випадок, коли в системі поблизу стінок діють сили притягання (відштовхування), потенціал яких можна задати такими виразами:

$$\begin{aligned} u_A(z) &= 2B_A N_l e^{-kL} \text{ch } kz, \\ u_B(z) &= 2B_B N_l e^{-kL} \text{ch } kz, \end{aligned} \quad (5)$$

де  $B_A$  та  $B_B$  — амплітуди пристінкових потенціалів на межах пори для речовин  $A$  та  $B$  відповідно;  $k^{-1}$  — ефективний радіус дії цих сил.

Тоді в наближенні плавної неоднорідності [11]

$$\mu(\Delta\mu(z)) - \mu_0 \approx \frac{\Delta x(z)}{\left( \frac{\partial \Delta x}{\partial \mu} \right)_T}. \quad (6)$$

Враховуючи лише перший доданок ряду (4), можна одержати диференціальне рівняння відносно  $\Delta x(z)$ :

$$\frac{d^2\Delta x}{dz^2} - \kappa^2 \Delta x = A\kappa^2(\lambda + 2B_{BA}e^{-kL} \text{ch } kz). \quad (7)$$

Тут  $\kappa = 1/(\sqrt{2}\xi)$ ;  $\xi$  — радіус кореляції;  $B_{BA} = (B_B - B_A)/N_l$ ;  $A = A(\xi)$  — стала, що залежить від параметрів критичної точки даного розчину. На розв'язок рівняння (7) треба накласти умови трансверсальності

$$\left. \frac{d\Delta x(z)}{dz} \right|_{\pm L} = 0 \quad (8)$$

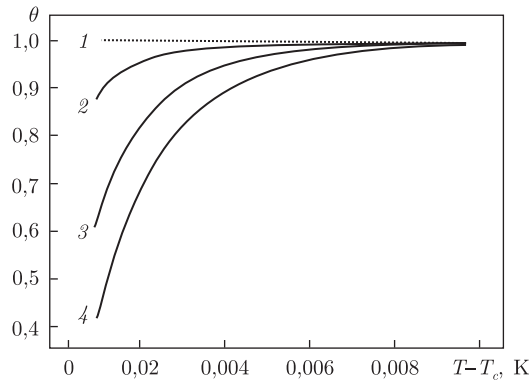


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта адсорбції  $\theta$  при заданій концентрації адсорбата в об'ємній фазі: 1 — локальне наближення; 2 —  $\varepsilon_0 = -2 \cdot 10^{-21}$  Дж; 3 —  $\varepsilon_0 = 0$ ; 4 —  $\varepsilon_0 = 2 \cdot 10^{-21}$  Дж

та ізопериметризму

$$\int_{-L}^L \Delta x(z) dz = 0. \quad (9)$$

В результаті отримуємо розв'язок

$$\Delta x(z) = 2B_{BA}e^{-kL} A\kappa^2 \left[ -\frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \frac{\text{sh } kL}{\text{sh } \kappa L} \text{ch } \kappa z + \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \text{ch } kz + \frac{1}{k\kappa^2 L} \text{sh } kL \right]. \quad (10)$$

Для хімічного потенціалу одержуємо:

$$\mu(z) = \mu_0 + 2B_{BA}e^{-kL} \kappa^2 \left[ -\frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \frac{\text{sh } kL}{\text{sh } \kappa L} \text{ch } \kappa z + \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \text{ch } kz + \frac{1}{k\kappa^2 L} \text{sh } kL \right]. \quad (11)$$

Даний вираз може бути використаний для розрахунку хімічного потенціалу бінарного розчину рідин в околі критичної точки розшарування.

Аналіз (10) свідчить про значний вплив температури на концентрацію бінарного розчину, а (11) — на його хімічний потенціал.

**Результати і висновки.** Нехай адсорбуюча поверхня, що розглядалась раніше, знаходиться в контактi з бінарним розчином, причому адсорбуватися може лише один з його компонентів. Будемо вважати, що формула (11) справедлива для хімічного потенціалу бінарного розчину у всьому об'ємі системи, в тому числі у приповерхневому шарі (континуальне наближення).

Для того щоб одержати температурну залежність коефіцієнта заповнення  $\theta$ , підставимо знайдений вираз для хімічного потенціалу (11) у формулу (2). В результаті отримуємо вираз для  $\theta$ , який є справедливим для системи, що знаходиться в околі критичної точки розшарування бінарного розчину. На рис. 1 наведено температурну залежність степеня заповнення для різних значень  $\varepsilon_0$ .

Отримані результати показують, що кореляційні ефекти, які виникають у системі поблизу критичної точки розшарування, істотно впливають на процес адсорбції. Так, врахування кореляційного внеску в хімічний потенціал призводить до температурної залежності степеня заповнення (див. криві 2–4 на рис. 1). Можна бачити, що при достатньому наближенні

до критичної точки розшарування степінь заповнення може значно змінюватися при зміні температури на 0,01 К. В той же час, якщо кореляційними доданками знехтувати, то значення  $\theta$  в значному інтервалі температур залишається сталим (крива 1).

Одержані результати можуть бути використані при дослідженні адсорбції з багатокомпонентних неоднорідних рідинних систем, зокрема для вивчення впливу фазових переходів в таких системах на адсорбцію.

1. Adamson A. W., Gast A. P. Physical chemistry of surfaces. – New York: Wiley, 1997. – 784 p.
2. Au-Yang H., Fisher M. Wall effects in critical systems. Scaling in Ising model // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1980. – **21**, No 9. – P. 3956–3970.
3. Sengers J., van Leeuwen J. Scaling laws and universality of critical phenomena in the presence of external field // Physica A. – 1986. – **138**. – P. 1–21.
4. Maciolek A., Evans R., Wilding N. Effects of weak surface fields on the density profiles and adsorption of a confined fluid near bulk criticality // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**. – P. 8663–8675.
5. Law B. Wetting, adsorption and surface critical phenomena // Progress in Surface Science. – 2001. – **66**, No 6–8. – P. 159–216.
6. Liu A., Fisher M. Universal critical adsorption profile from optical experiments // Phys. Rev. A. – 1989. – **40**, No 12. – P. 7202–7221.
7. Голуб О. А., Сысоев В. М., Прилуцький Ю. І., Педь Л. Л. Вплив питомої поверхні непористих адсорбентів та довжин спейсера на концентрацію прищеплених лігандів // Доп. НАН України. – 2001. – № 6. – С. 132–136.
8. Булавин Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М., Якунов П. А. Расчет химического потенциала компонентов бинарного раствора в плоскопараллельной поре // Журн. физ. химии. – 2010. – **84(2)**. – С. 1–4.
9. Булавин Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Профиль плотности флюида в плоскопараллельной поре с неидеальными стенками в гравитационном поле // Там же. – 2004. – **78(11)**. – С. 2039–2042.
10. Булавин Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М., Якунов П. А. Просторовий розподіл компонентів бінарної суміші в плоскій порі з несиметричним пристінковим потенціалом // Доп. НАН України. – 2008. – № 8. – С. 78–83.
11. Лакоза Е. Л., Сысоев В. М., Чалый А. В. Критические флуктуации во внешних полях // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1973. – **65(2)**. – С. 605–616.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 28.10.2011

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев,  
П. А. Якунов

### Влияние корреляционных эффектов на коэффициент заполнения в случае адсорбции на поверхность, модифицированную спейсерами

*Для теоретического изучения адсорбции была использована модель двумерной решетчатой жидкости. Рассмотрен случай однослойной адсорбции из бинарного раствора на поверхность, модифицированную спейсерами. В результате найдена температурная зависимость коэффициента заполнения при адсорбции поблизости критической точки расслоения бинарного раствора. Полученное решение учитывает нелокальные свойства жидкости. Показано, что корреляционные эффекты, возникающие поблизости критической точки, существенно влияют на адсорбцию.*

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, D. A. Gavriushenko,**  
**V. M. Sysoev, P. A. Yakunov**

**The influence of the correlative effects on the filling coefficient in the case of adsorption onto the surface that is modified by spacers**

*For the theoretical study of adsorption, the model of two-dimensional lattice liquid is employed. The case of one-layer adsorption onto the surface modified by spacers is considered. The temperature dependence of the filling coefficient in a vicinity of the binary solution critical point of demixing is found as a result. The obtained solution covers the effects caused by the nonlocal properties of a liquid. The considerable influence of the correlative effects occurring in a vicinity of the critical point on the adsorption is demonstrated.*