

РОЛЬ НЕАДДИТИВНОСТИ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В АДСОРБЦИИ АРГОНА УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Е.А. Устинов, Ю.А. Кукушкина

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

Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021

e-mail: eustinov@mail.wplus.net

В последнее время для характеристики нанопористых материалов широко используются молекулярные подходы (молекулярная динамика, метод Монте Карло и теория функционала плотности) для анализа изотерм равновесной адсорбции простых газов при низких температурах. Все подходы используют сравнительную систему, включающую непористый материал. Для углеродных материалов это графитированная сажа. Однако применение этих методов натолкнулось на серьезную проблему. Оказалось, что роль неаддитивности межмолекулярных взаимодействий, которой пренебрегают в анализе свойств жидкостей из-за их сравнительно небольшого вклада в уменьшение внутренней энергии (на 4-5%), возрастает до 15-20% на границе раздела фаз газ – твердое тело. Впервые это было отмечено М.П. Фримэном еще 52 года назад, но до сих пор прямой расчет вклада этого эффекта в численном эксперименте недоступен без суперкомпьютеров. Из-за этого погрешность описания низкотемпературных изотерм адсорбции аргона или азота на поверхности графитированной сажи достигает 40%, что исключает возможность надежного применения упомянутых методов для анализа микропористой структуры нанопористых материалов, где эффект неаддитивности становится еще больше.

Для решения проблемы в рамках нелокальной теории функционала плотности в нее было интегрировано трехчастичное уравнение Аксильрода-Теллера. Для того, чтобы обойти сингулярность уравнения Аксильрода-Теллера, необходимо было найти триплетные распределения плотности и их связь с радиальными функциями распределения. Для аргона при 85К радиальная функция распределения, найденная экспериментально по рассеянию нейтронов и в численном эксперименте была в точности воспроизведена средствами теории функционала плотности. Для однородной жидкости была подтверждена применимость аппроксимации Кирквуда для триплетного распределения, а затем найдено решение уже для неоднородной фазы в рамках приближения среднего поля с помощью схемы, напоминающей схему Вика-Чендлера-Андерсена для парных потенциалов. Это существенно упростило расчеты без потери их точности.

Результатом исследования явилось описание изотермы адсорбции аргона на графитированной саже при 87.3К в интервале давлений в 4 порядка с точностью 4% вместо 38% по стандартным молекулярным моделям. Дальнейшее развитие этого подхода позволит радикально повысить надежность определения пористой структуры нанопористых материалов.

Работа поддержана РФФИ (проект 09-03-12153 офи-м).