



ОРДЕНА ЛЕНИНА  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

А.Г. Гривцов, Э.Э. Шноль

**ЧИСЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ  
ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ**

**Ч. II. Адсорбция на гладкой поверхности**

**Препринт № 4      за 1971г**

**Москва**

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

А.Г.Гривцов, Э.Э.Шноль

ЧИСЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ  
ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ч.2

---

Адсорбция на гладкой поверхности

г.Москва,  
1971г.

Численные эксперименты по моделированию  
движения молекул ч.2.

Адсорбция на гладкой поверхности.

Работу выполнили в ИГиМ АН СССР

А.Г.Гривцов (Институт Физической Химии АН СССР)

и Э.Э.Шноль (Институт Прикладной Математики АН СССР)

Сделана попытка изучить ультрамикроскопические структуры,  
возникающие при адсорбции плотного газа (или жидкости) на одно-  
родной плоской поверхности.

Молекулы предполагаются сферическими и взаимодействующими  
между собой с потенциалом "6-12" Леннард-Джонса. Взаимодействие  
со стенкой описывается потенциалом  $M_u$  "3-9".

### Ц.1. Постановка численного эксперимента.

Эксперименты, которые мы здесь обсудим, отличаются от описанных в первой части, (см. [1]) лишь в одном отношении. Две параллельные границы "ящика", изображающие твердые стенки, оказывают теперь активное силовое воздействие на молекулы. Задача, таким образом, более близка к реальным граничным проблемам. Однако, атомная структура границы не учитывается, и в этом смысле задача сохраняет свой модельный характер.

В качестве потенциала сил "стенка - молекула" выбран потенциал  $\mu$  (см. [2])

$$V_1(x) = \frac{A}{x^3} - \frac{B}{x^2} \quad (1)$$

Более точно (как и в [1]) используется

$$\tilde{V}_1(x) = \begin{cases} V_1(x) - V_1(R_1) & \text{при } x \leq R_1 \\ 0 & \text{при } x \geq R_1 \end{cases} \quad (1a)$$

Потенциал (1) получается при усреднении по полупространству  $x \leq 0$  потенциала Леннарда-Джонса

$$U_1(r) = 4\epsilon_1 \left[ \left( \frac{\sigma_1}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_1}{r} \right)^6 \right] \quad (r^2 = x^2 + y^2 + z^2) \quad (2)$$

$$\left( \text{Именно } A = \frac{4\pi}{45} \epsilon_1 \sigma_1^3, \quad B = \frac{2\pi}{3} \epsilon_1 \sigma_1^3 \right)$$

Нижне мы будем, характеризуя взаимодействие со "стенкой", указывать  $\sigma_1$  и  $\epsilon_1$  (точнее  $\frac{\epsilon_1}{k}$ , где  $k$  - постоянная Больцмана).

Значение  $\sigma_1$  во всех расчетах есть  $\sigma_1 = 3,2 \text{ \AA}$ .

Значение  $\frac{\epsilon_1}{k}$  изменялось в широких пределах: от  $120^\circ\text{K}$  до

$1200^\circ\text{K}$ . Напомним, что параметры  $\sigma$  и  $\epsilon$  потенциала Леннарда-Джонса для межмолекулярного взаимодействия есть  $\sigma = 3,2 \text{ \AA}$ ,  $\frac{\epsilon}{k} = 120^\circ\text{K}$ .

Так же, как и в [1], распределение локальной плотности (РЛП) являлось основным результатом вычислений. <sup>дополнительно</sup> При этом для случая сильно притягивающей стенки ( $\epsilon_1/\epsilon$  - велико) были предприняты попытки выяснить "тонкую структуру" слоев около стенки. Для этого, помимо стандартного разбиения "ящика" на  $S = 64$  слоя использовалось и более мелкое разбиение с шириной слоя  $0,2 \text{ \AA}$ .

### Ц.2. Коротко о результатах.

При достаточно глубокой потенциальной яме около стенки один или два слоя молекул удерживаются притяжением стенки. Молекулы, попавшие в первый (ближайший к стенке) слой, могут оставаться в нем длительное время.

Качественно такой результат кажется наглядно ясным. Не очевидной является структура, возникающая как косвенное следствие притяжения стенки. Именно, первые два слоя удерживают (в основном, за счет собственного притяжения) еще несколько слоев.

В ряде случаев наблюдаемое "равновесное" распределение локальной плотности имеет резкую асимметрию: большая часть вещества сосредоточена у одной из стенок (см. рис.3). При этом значительная часть объема почти свободна от вещества. Условно можно говорить в этом случае о "жидкой капле", соседствующей с разреженным газом.

Проведенные численные эксперименты доставляют данные о зависимости пристеночной структуры от температуры  $\Theta$ , сред-

ней плотности  $\rho_{cp}$  и глубины потенциальной ямы  $V_1(x)$ .

### Д.3. Примеры.

На серии рисунков I (1) - I (5) представлены результаты типичного численного эксперимента: распределения локальной плотности, полученные усреднением по промежутку времени  $0 \leq t \leq T$ ; ( $T_1 < T_2 \dots < T_5 = 8,4 \cdot 10^{-11}$  сек). В этом варианте сравнительно небольшая средняя плотность  $\rho_{cp}$  (расстояние между притягивающими стенками  $L_x = 60 \text{ \AA}$ ) и температура  $\Theta \approx 130^\circ K$ . Стенки обладают сильным притягивающим действием ( $\frac{e_1}{k} = 1200^\circ K$ ).

В начале расчета частицы располагаются в правильную прямоугольную решетку и имеют очень небольшие скорости<sup>xx)</sup>.

На рисунках I (1) - I (5) видно постепенное размывание искусственно созданного в начале порядка и образование специфической структуры. Наряду с этим видно, что при усреднении по всему участку  $0 \leq t \leq T$  даже при  $T = T_5 \sim 10^{-10}$  сек чувствуется влияние упорядоченных начальных данных. Таким образом, рис. I (5) еще не отражает установившейся "равновесной" картины.

Чтобы исключить влияние изгибов упорядоченных начальных данных, можно попробовать усреднить по интервалу  $\frac{1}{2} T_s \leq t \leq T_s$ . Результат такого усреднения изображен на рис.2. Асимметрия, наметившаяся в последних рисунках серии I, здесь стала совершенно явной: большая часть вещества находится справа. Разумеется, это не

х)  $\rho_{cp} = \frac{mN}{V}$ ; определение  $\Theta$  см. в п.4 § 2 I части.

$$V = L_x \cdot L_y \cdot L_z; \quad L_y = L_z = 18,5 \text{ \AA}$$

Напомним, что во всех расчетах  $N = 250$

xx) По причине, о которой сказано чуть позже.

означает нарушения равноправия правой и левой границы: из других начальных данных образуется "капля", прилегающая к левой границе.

Несколько слов о данных, не отраженных на рисунках. В глубокой потенциальную яму около стенок очень быстро "скатываются" ближайшие молекулы. При этом они сильно разгоняются и полная кинетическая энергия сильно возрастает.

Чтобы получить окончательную температуру  $\sim 100^\circ K$  нужно взять в начале полную кинетическую энергию, отвечающую температуре  $< 1^\circ K$ . Конкретно, в этом примере кинетическая энергия возрастает более, чем в 150 раз (и более, чем в 60 раз - к моменту  $T_1 = 3 \cdot 10^{-12}$  сек).

Легко вычисляемое увеличение кинетической энергии может послужить в дальнейшем для количественного определения тепловыделения при адсорбции.

В то же время необходимость брать вначале очень медленно движущиеся частицы сильно затрудняет численный эксперимент<sup>x)</sup>.

Серия рисунков 3 (1) - 3 (6) получена следующим образом. Мгновенные положения частиц в конце эксперимента рис. I (см. рис. I (6)) использовались здесь в качестве начальных. Начальные скорости были заданы так, что у каждой частицы есть лишь одна отличная от 0 компонента скорости. Видно, что в этом случае структура начальных данных уже достаточно близка к той, которая устанавливается за время  $\tau_3$ . Времени  $T$  теперь достаточно для

х) По-видимому, шаг по времени нельзя существенно увеличить, так как почти сразу возникают быстрые частицы около стенок.

получения надежных количественных результатов.

#### п.4. Многослойная адсорбция - детали структуры .

На рис.3 ( в ) первый и второй слой у стенки разделены интервалом, где молекулы (точнее, их центры масс) совсем не появляются. Таким образом, после "прилипания" слоя к сильно притягивающей стенке он на рассматриваемых промежутках времени не обменивается частицами с остальной массой вещества.

Далее. На рис. 3 (5) и 3 (6) можно уверенно проследить 7 слоев вещества у правой стенки. Более далекие от стенки выражены не столь ярко, как первые два. Подчеркнем, однако, что это не обязательно означает их меньшую организованность: тепловых движений в направлении оси  $x$  (перпендикулярно к стенке) совершенно достаточно, чтобы дать размытую картину даже для идеального кристалла. Лишь сильное затруднение около стенок движения по направлению  $x$  создает в ближайших к стенкам слоях столь резкую картину.

Мелкие детали структуры по направлению оси  $x$  около левой стенки показаны (для того же примера) на рис.4, где интервал  $\Delta x = 0,2 \text{ Å}$ . Видно, что "толщина" первого слоя не превосходит  $0,5 \text{ Å}$ , а второго приблизительно вдвое больше.

Наконец, несколько слов об истинной, пространственной структуре адсорбированных слоев. Полностью эта структура не выяснена. Некоторое представление о расположении частиц в первом слое дают следующие цифры.

В первом слое  $\approx 28$  частиц занимают участок  $18,5 \text{ Å} \times 18,5 \text{ Å}$ . В твердом аргоне при  $40^\circ\text{K}$  расстояние между

ближайшими узлами кубической кристаллической решетки  $\approx 3,84 \text{ Å}$ , т.е. на площади  $S = 18,5 \text{ Å} \times 18,5 \text{ Å}$  размещается  $\approx 25$  атомов. Отсюда видно, что молекулы в первом адсорбированном слое расположены весьма плотно.

Расстояние между первыми двумя максимумами РЛП приблизительно равно расстоянию между центрами твердых шаров в двух соседних слоях плотной упаковки (при диаметре этих шаров  $\sigma$  ).

#### п.5. Многослойная адсорбция - зависимость от параметров.

На рис.5 представлены распределения ЛП при  $\epsilon_1 = 1200^\circ\text{K}$  и  $\sigma_1 = 3,2 \text{ Å}$ , полученные из одинаковой начальной конфигурации частиц при различных начальных кинетических энергиях (Исключение составляет кривая I рис.5-а).

Наблюдавшееся при низких температурах образование "капли" у одной из стенок здесь отсутствует: РЛП в целом симметрично. Особенно показательна кривая I рис.5а - начальная конфигурация для этого расчета соответствовала резко несимметричным данным рис.1 (6).

Заметим, далее, что при этом  $\epsilon_1$  даже для  $\Theta = 630^\circ\text{K}$  отчетливо наблюдаются два адсорбционных слоя. При уменьшении  $\epsilon_1$  картина меняется. Для примера на рис.6 представлено РЛП при  $\frac{\epsilon_1}{k} = 500^\circ\text{K}$  ( $> 4 \frac{\epsilon}{k}$  !) и  $\sigma_1 = 3,2 \text{ Å}$ . Здесь достоверен лишь один адсорбционный слой. Случаи многослойной адсорбции (при этой средней плотности  $\rho_{cp}$  ) не наблюдались. При очень малых  $\epsilon_1$  ( $\epsilon_1 \sim 5 - 10^\circ\text{K}$ ) получаются РЛП, напоминающие представленные в [1] .

Наконец, при уменьшении  $z_{cp}$  наблюдается тенденция к размыванию структуры и упрощению вида РПШ вблизи границ (см. рис. 7)

#### п.6. Сосуществование фаз.

До сих пор при обсуждении результатов Ч.Э. мы вводили две величины, которым можно придать макроскопический смысл: "температуру"  $\Theta$  и среднюю по объему плотность  $z_{cp}$ . Для сопоставления результатов Ч.Э. с данными макроскопических физических экспериментов необходимо иметь возможность оценить давление. В наших численных экспериментах давление на стенку определялось как средняя сила, с которой молекулы действуют на единицу площади (см. дополнение 2).

Для Ч.Э. рис.3 полученное среднее отвечает  $\approx 1,42..$  атм для левой стенки и  $\approx 1,44..$  атм для правой.

Таким образом, несмотря на резкую асимметрию в распределении вещества "давления" на обе стенки почти одинаковы. Это позволяет поставить вопрос о сопоставлении зон АВ и CD на рис.3 (6) соответственно газовой и жидкой макроскопическим фазам, находящимся в равновесии. Отношение плотностей в этих зонах  $\approx 250$ . Это приблизительно вдвое больше отношения  $\frac{S_{жидк.}}{S_{нас.пара}}$  при той же температуре.

#### п.7. Некоторые вопросы, оставшиеся невыясненными в этой задаче

1) Характер движения молекул и степень упорядоченности в адсорбированных слоях. В частности:

а) Одинаковы ли средние кинетические энергии молекул раз-

личных слоев,

б) изотропно ли распределение по скоростям,

в) возможно ли образование двумерного кристалла на гладкой стенке.

2) Среднее время  $\Delta t$  пребывания частиц в адсорбированном состоянии - для не слишком сильного притяжения (небольшие  $\frac{\epsilon_1}{R\theta}$ ) это время находится в границах, допускаемых численным экспериментом. Интересна также зависимость  $\Delta t$  от плотности и температуры и динамика обмена веществом между адсорбционными слоями.

#### п.8. Задачи в перспективе.

1) Учет атомной структуры твердого вещества при рассмотрении адсорбционных явлений.

2) Учет электростатического взаимодействия.

3) Термодинамика и граничные задачи для веществ с молекула-сложной формой. В частности, молекулы, имеющие жесткие связи между атомами (типа "палочек", цепочек из жестких звеньев, тетраэдров и т.п.). Мы надеемся обратиться к этим задачам в следующих выпусках.

#### Добавление I.

##### Некоторые технические детали.

##### I. Разностная аппроксимация

Дифференциальные уравнения движения  $N$  материальных точек

$$\frac{d^2 \tilde{x}_i}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \tilde{x}_i} U(\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_{3N}) = F_i \quad (i=1, 2, \dots, 3N)$$

$$\tilde{x}_{3i-2} = x_i; \quad \tilde{x}_{3i-1} = y_i; \quad \tilde{x}_{3i} = z_i$$

(3)

в большинстве расчетов заменялись разностными простейшим образом. Именно  $\frac{1}{\tau^2} (\tilde{x}_i(t_n + \tau) - 2\tilde{x}_i(t_n) + \tilde{x}_i(t_n - \tau)) = F_i(t_n); t_n = n\tau$  (4)

Точность интегрирования контролировалась сохранением энергии:

$$E(t) = H(\tilde{x}(t), \tilde{p}(t)) = U(\tilde{x}(t)) + \sum \tilde{v}_i^2(t) \approx \text{const.}$$

В качестве значений  $\tilde{v}_i(t)$  принимались  $\frac{1}{2\tau} (\tilde{x}_i(t + \tau) - \tilde{x}_i(t - \tau))$

Обычно использовалось  $\tau = 10^{-14}$  сек или в единицах  $t_0 = \sigma \sqrt{\frac{m}{k}}$

$$\tau \sim 0,005 t_0. \text{ При этом } E(t) \text{ изменялась на величину}$$

0.1 - 0,3%. Требуемая величина  $\tau$  диктуется скоростью движения молекул и при низкой температуре  $\tau$  можно увеличить. Подчеркнем, что для нас не обязательно точное нахождение самого решения  $\tilde{x}(t)$  - в силу свойственной уравнениям (3) неустойчивости решений точное определение фазовых траекторий практически возможно лишь на небольшом промежутке времени. В то же время сохранение  $E$  кажется необходимым: если допускать значительные отклонения  $E(t)$  от постоянной, то исходная идея усреднения по (куску) поверхности  $H = E$  окажется дискретизированной.

## 2. Радиус действия сил

Напомним (см. [1]), что в расчётах использовался потенциал межмолекулярного взаимодействия  $\tilde{u}$ :  $\tilde{u}(r) = u(r) - u(R)$  при  $r \leq R$  и  $\tilde{u}(r) \equiv 0$  при  $r \geq R$ . От выбора  $R$  зависит число молекул, взаимодействующих с данной  $n$ , стало быть, быстро-та счета. Экспериментально установлено, что для потенциала Леннарда-Джонса  $u(r)$  достаточно брать  $R = 2,5 \sigma$ . (  $R_1$  в формуле (1a) - больше:  $R_1 = 15 - 30 \text{ \AA}$  ).

х) В начале задаются:  $\tilde{x}(0) \quad \tilde{x}(\tau) = \tilde{x}(0) + \tau \tilde{v}(0)$

Далее. Мы не использовали<sup>х)</sup> в следующий момент информации о том, какие молекулы взаимодействовали в предыдущий момент и определяли взаимодействующие пары заново.

## 3. Выбор начальных данных.

Об этом говорилось в п.3 и в I части. Еще одно замечание. Если начальные данные  $(\tilde{x}(0), \tilde{v}(0))$  полностью симметричны относительно средней плоскости, то точное решение уравнений движения будет (при всех  $t$ ) сохранять эту симметрию. При численном интегрировании (из-за несимметричного влияния ошибок округления) симметрия постепенно нарушится, однако на доступных нам промежутках времени симметрия будет сохраняться достаточно точно. Это значит, что такой расчет эквивалентен расчету с  $\frac{N}{2}$  частиц и явно введенными условиями симметрии, но существенно более трудоемок. Поэтому мы избегали полной симметрии в начальных данных.

По той же причине мы избегали периодичности по  $y$  и  $z$  с периодом меньшим, чем  $L$ , (точнее, с периодом  $\frac{L}{n}$ , где  $n$  - целое): такая периодичность тоже будет долго сохраняться и будет "эффективно работать" ящик меньшего размера.

х) В отличие, скажем, от [3]



Добавление 2Замечания к определению давленияа) Давление на стенку.

Определим давление  $p_x^0$  как среднюю силу, действующую со стороны молекул газа на стенку. Именно, пусть

$$F_0(t) = \sum_{i=1}^N F(x_i, t); \quad F(x_i, t) = \frac{d\tilde{V}_i}{dx}(x_i) \quad (\text{см. Ia}) \quad (5a)$$

$x_i$  — координата  $i$ -ой молекулы (координата стенки  $x=0$ ). Суммирование (формально) по всем частицам. Положим

$$S \cdot p_x^0 = \overline{F_0(t)} = \frac{1}{T} \int_0^T F_0(t) dt \quad (S - \text{площадь стенки}) \quad (5b)$$

Участок усреднения  $0 \leq t \leq T$  определяется экспериментальными возможностями и интересующими нас масштабами времени. Поскольку доступные Ч.Э. промежутки времени много меньше любого макроскопического масштаба, то кажется разумным усреднять по полному времени численного эксперимента.

б) Давление внутри "ящика"

Давление  $p_x(a)$  в сечении  $x=a$  естественно определить так. Пусть  $F_{ix}^{(k)}$  — компонента (по оси  $x$ ) силы, действующей со стороны  $k$ -ой частицы на  $i$ -ю. Пусть

$$F_i^{(k)} = \sum_{x_k > a} F_{ix}^{(k)} - \frac{d\tilde{V}_i}{dx}(a - x_i); \quad F_x(a, t) = \sum_{i < a} F_i^{(k)}$$

Очевидно,  $F_x(a, t)$  есть суммарная сила, с которой действуют молекулы, находящиеся правее  $x$ , и правая стенка на "слой"

$0 \leq x \leq a$ . Мы полагаем

$$S \cdot p_x(a) = \overline{F_x(a, t)}$$

в) Будет ли  $p_x^0 = p_x(a)$  ?

Рассмотрим все молекулы, находящиеся в слое  $0 \leq x \leq a$ . Пусть  $M(t)$  — суммарная масса и  $v(t)$  — скорость центра масс. Если в момент  $t$  ни одна из молекул не пересекает границу  $x=a$ , то  $\frac{d}{dt}(Mv) = F(a, t) - F_0(t)$ . В момент  $t_k$  когда  $S$ -ая молекула пересекает плоскость  $x=a$  со скоростью  $v_s$ ; то

$$\frac{d}{dt}(Mv) = F(a, t) - F_0(t) - m v_s \delta(t - t_k)$$

Интегрируя по  $t$ , получим

$$\frac{1}{T} (M(T)v(T) - M(0)v(0)) + m \cdot \frac{1}{T} \sum v_s = S(p_x(a) - p_x^0)$$

Это равенство определяет точность, с которой мы будем получать

$p_x(a) = p_x^0$ . Точность эта, очевидно, будет увеличиваться с ростом  $T$  и увеличением числа частиц. В частности, если  $x=l$  совпадает со второй стенкой, получим разность давлений на стенках:  $\Delta p = p_x(l) - p_x^0 = \frac{M}{TS} (v(T) - v(0)) = \frac{q_{\text{ф}} \cdot l_x}{T} (v(T) - v(0))$

\*) Здесь  $v$  — компонента скорости в направлении оси  $x$

При начальном суммарном импульсе 0 :

$$\Delta p = \frac{1}{S} \frac{M v(T)}{T} \quad (M = N \cdot m)$$

г) Можно ли вычислять давление по теореме вириала?

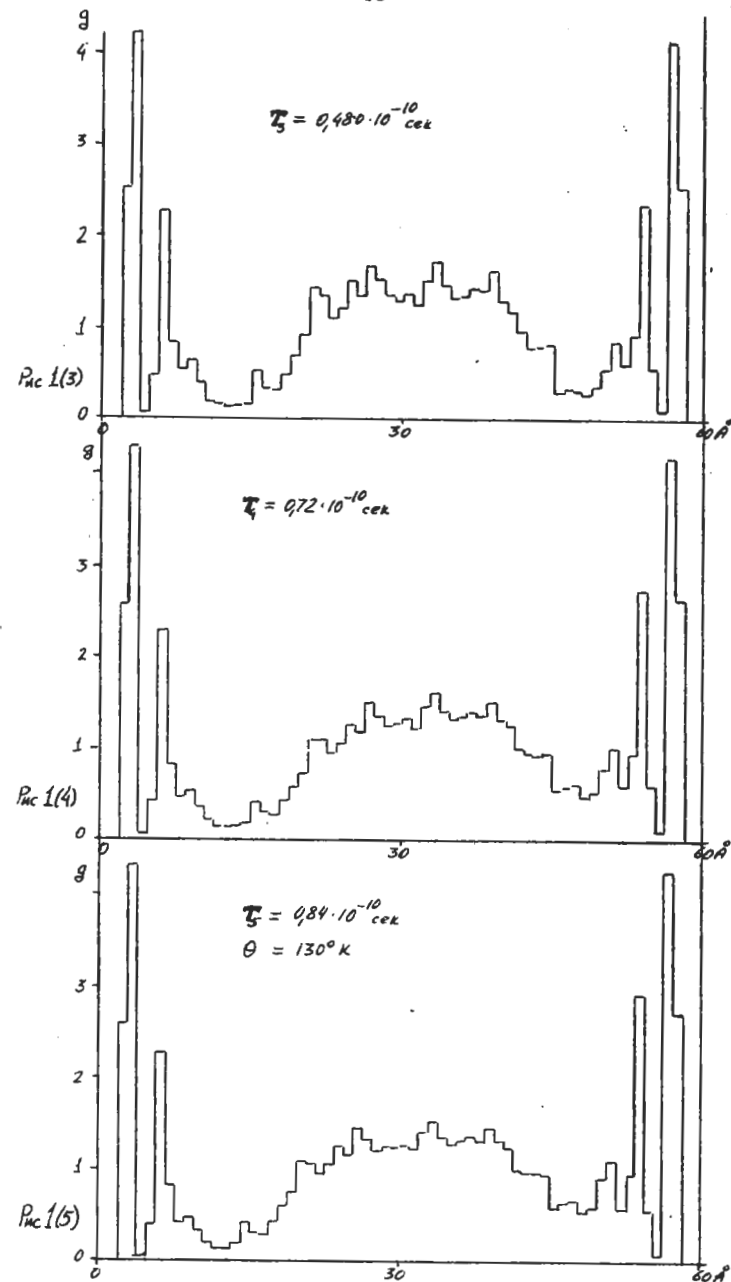
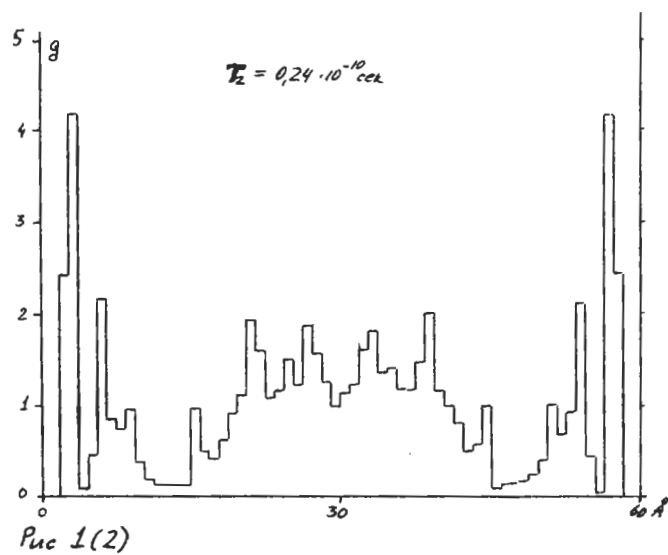
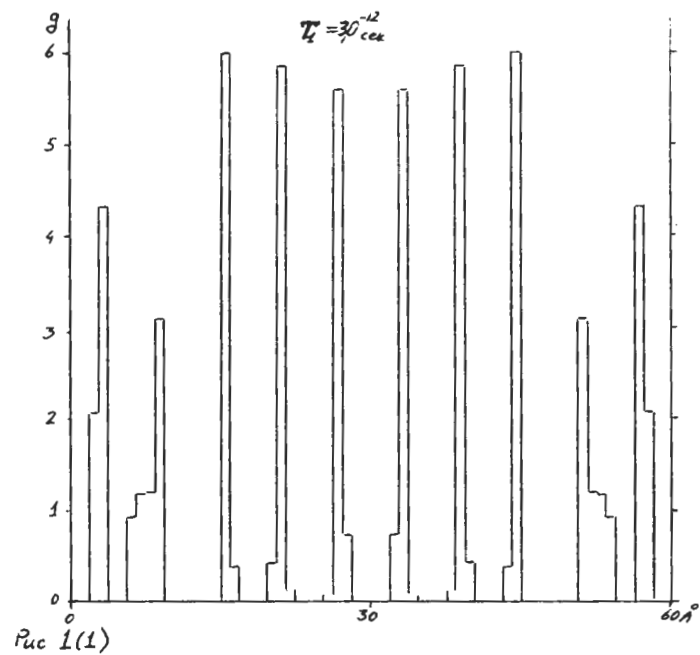
При использовании этой теоремы (см., например, [4], стр. 49) отождествляется среднее  $\overline{\sum F_k x_k}$  с произведением  $\overline{x_k} \overline{\sum F_k}$ . Это законно, если в рассматриваемых масштабах можно пренебречь радиусом действия сил "стенка-молекула", т.е. для тех  $k$ , для которых  $F_k \neq 0$ , считать  $x_k = x_{ct}$ . В нашем случае масштабы ультра-микроскопичны и радиус действия пристеночных сил никак нельзя считать малым. Если здесь использовать для определения давления вириальную теорему, то получится результат, сильно отличающийся от  $p^0$ .

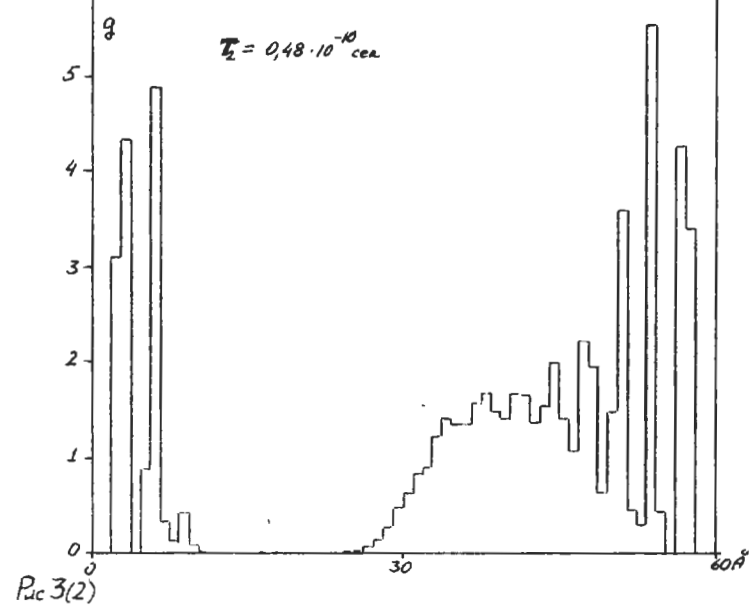
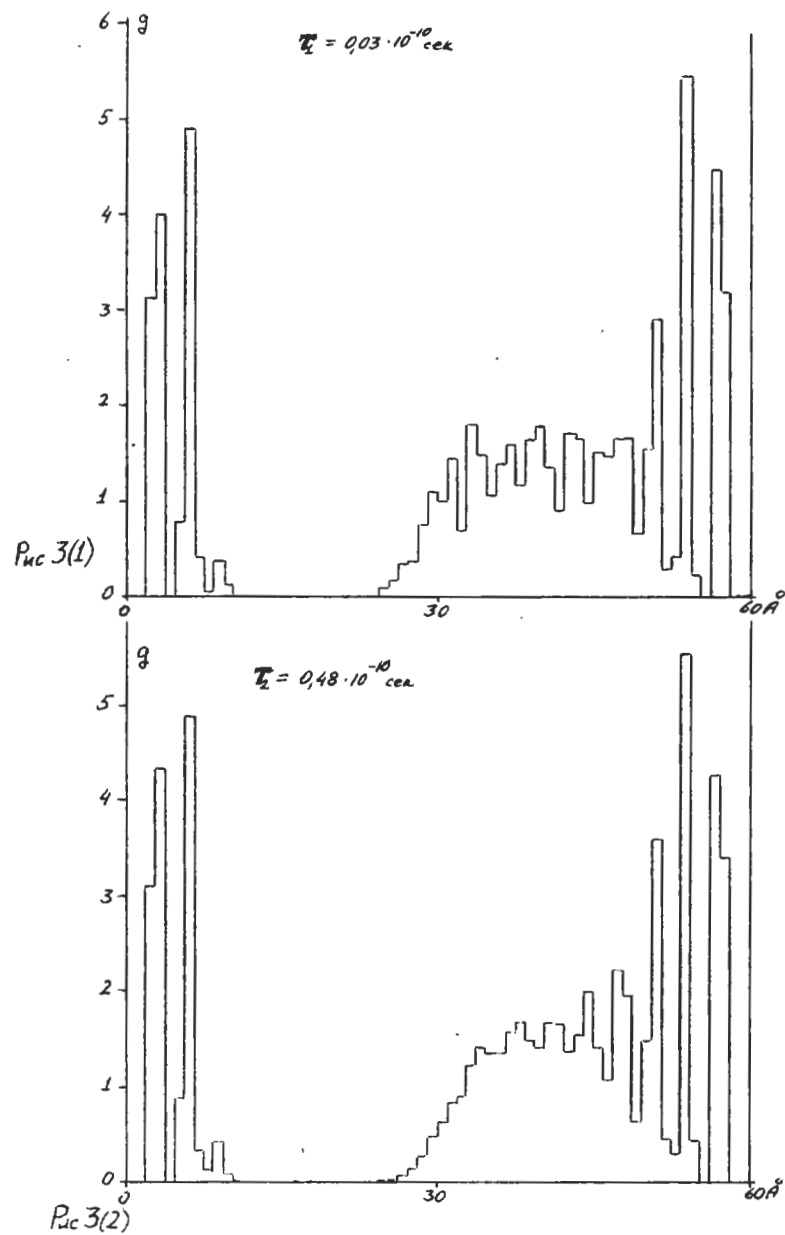
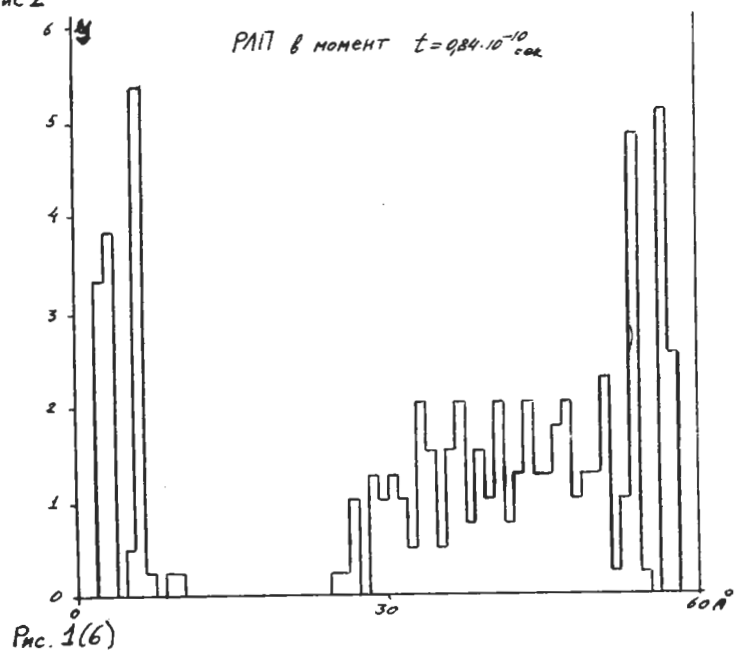
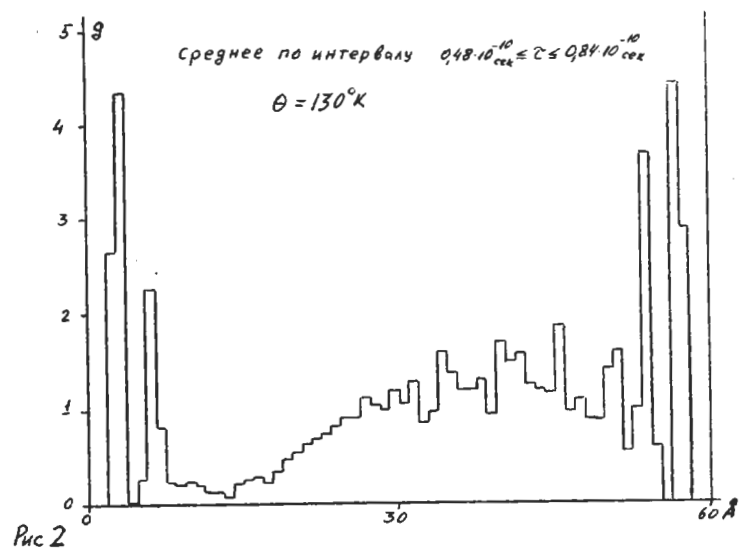
д) Изотропно ли давление?

(Давление в направлениях  $y$  и  $z$  можно определить аналогично п. б). Из определения не вытекает равенства  $p_x = p_y = p_z$ . О том, что имеет место в действительности, можно судить лишь по результатам численного эксперимента, который до сих пор не был поставлен.

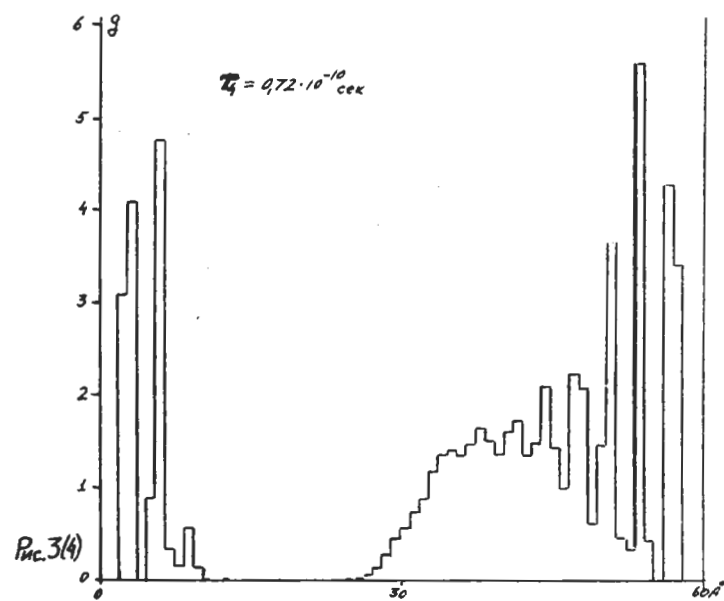
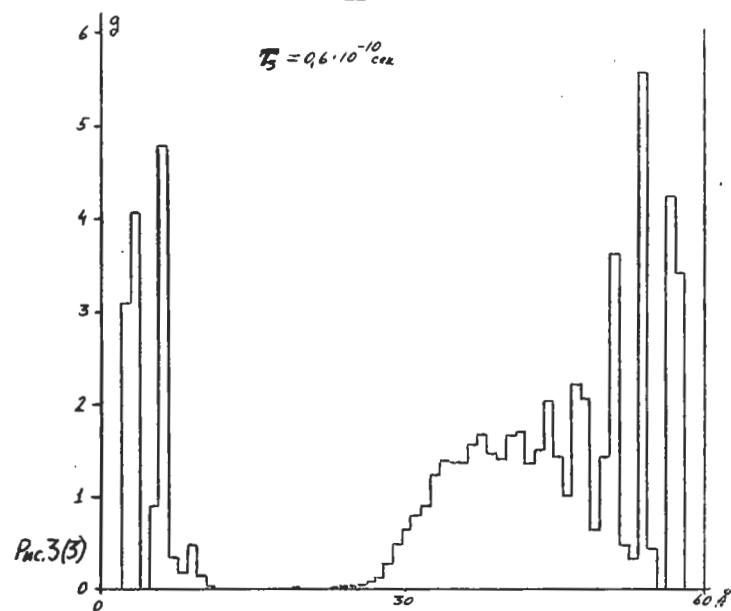
## ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Г.Гривцов, Э.Э.Шноль. Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. I. Препринт ИМ, № 3, 1971.
- [2] Э.А.Мелвин-Хьюз. Физическая химия, т. I, гл. 8, ИЛ. 1962.
- [3] L. Verlet Phys. Rev. 159, 98, 1967
- [4] Р.Кубо. Статистическая механика, "Мир", 1967.

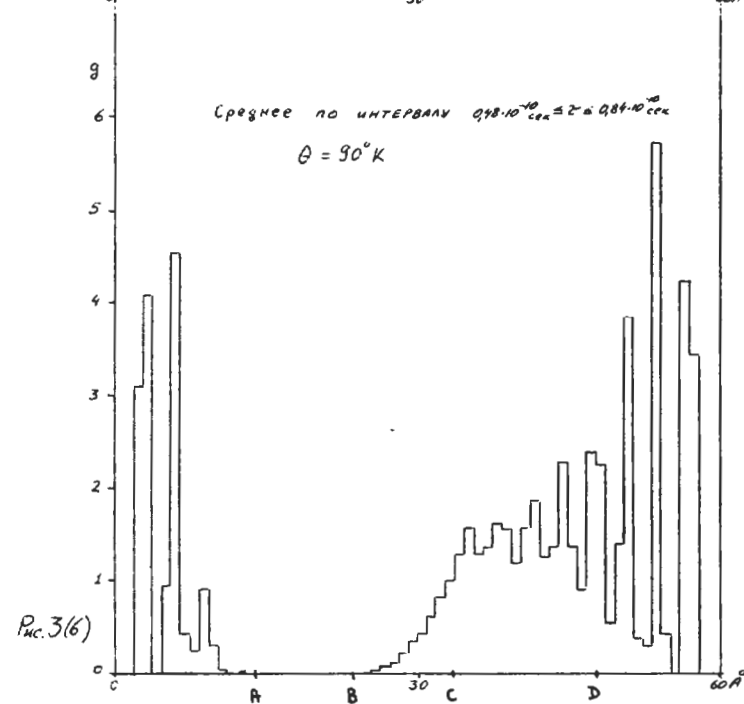
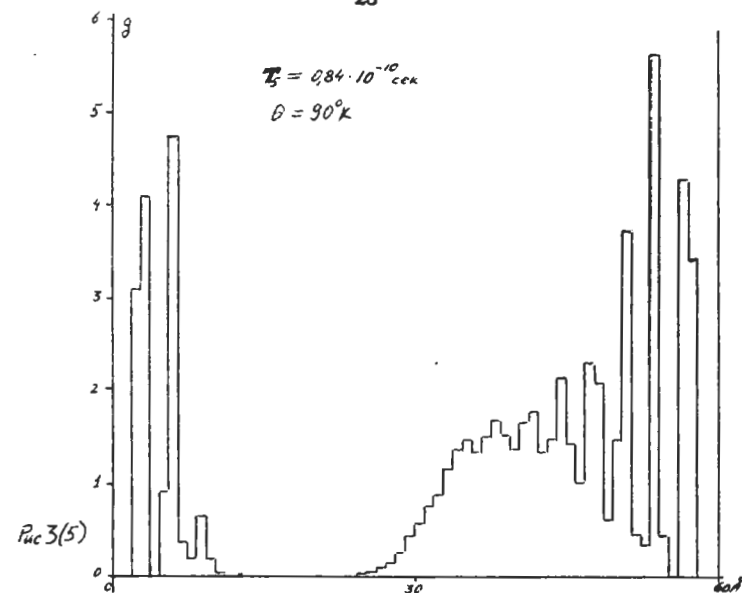


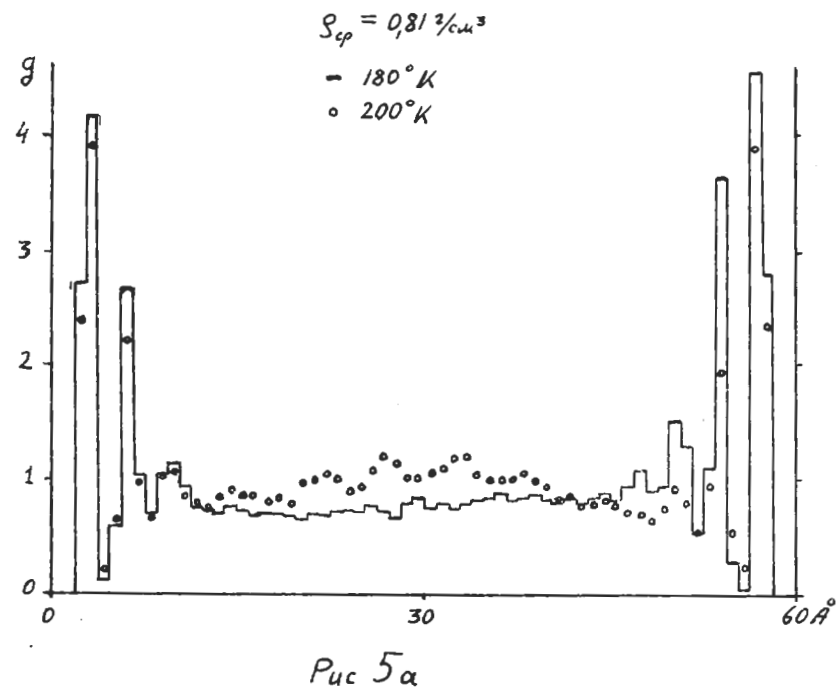
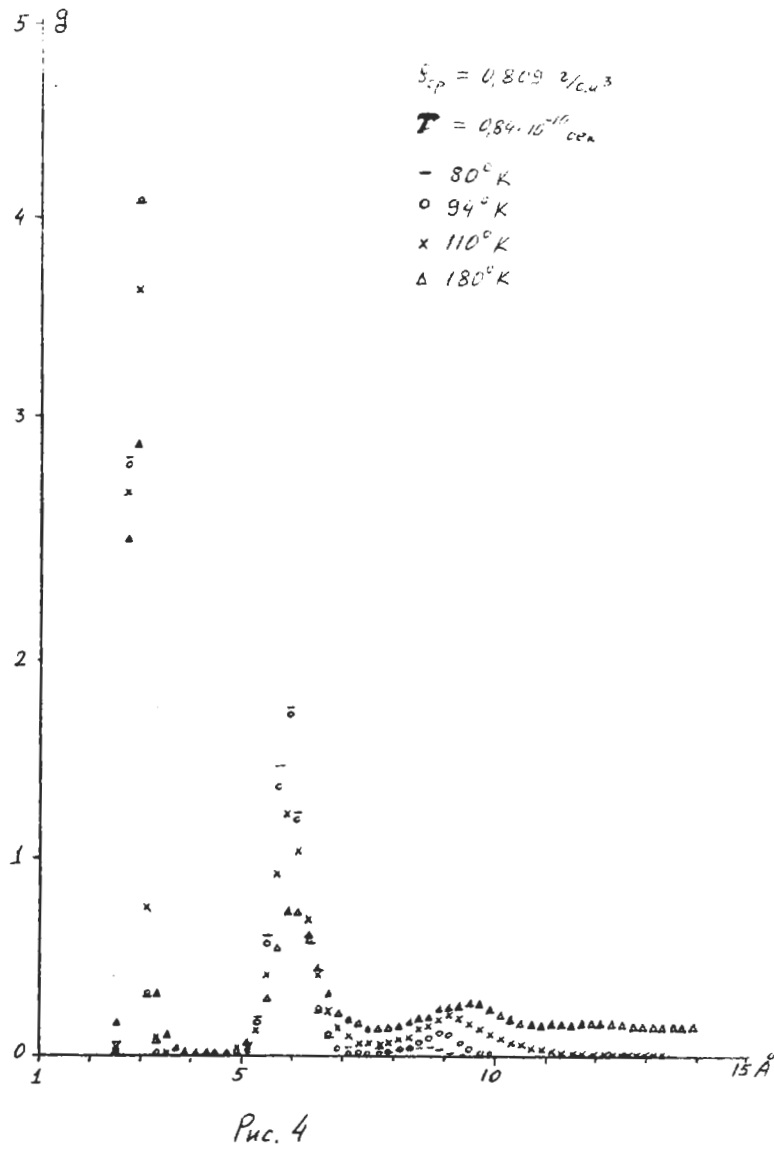


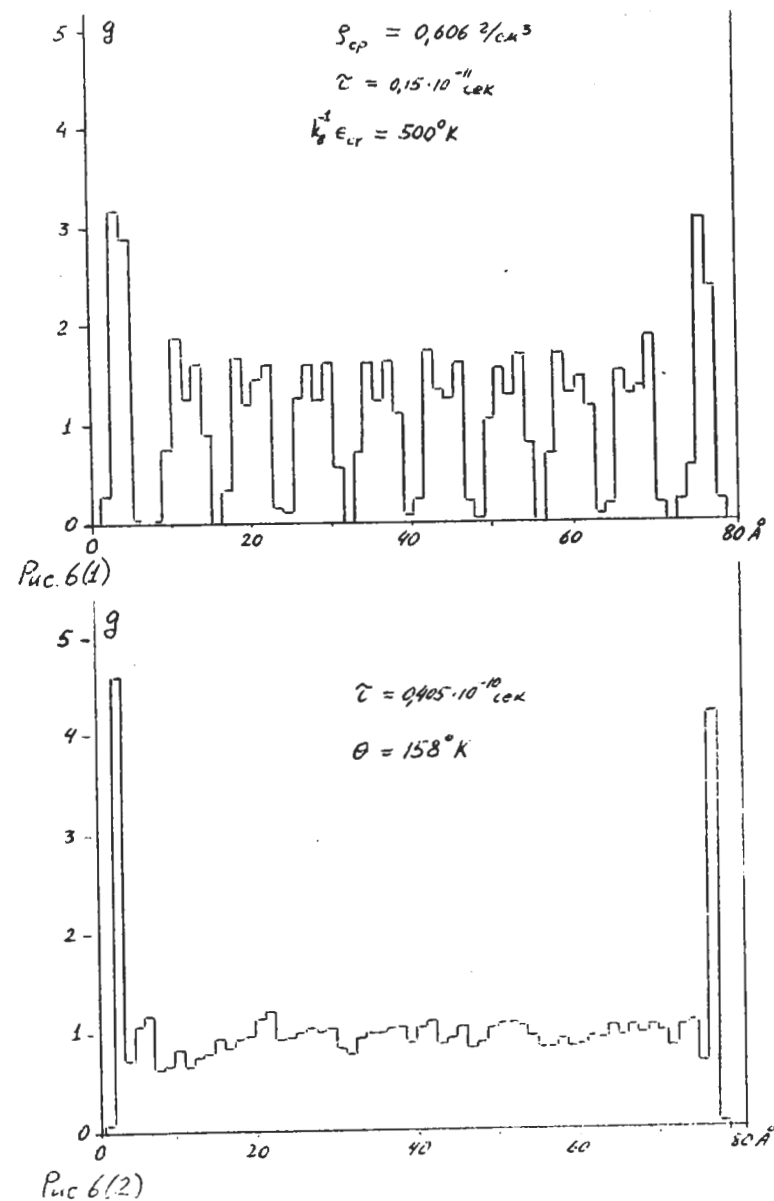
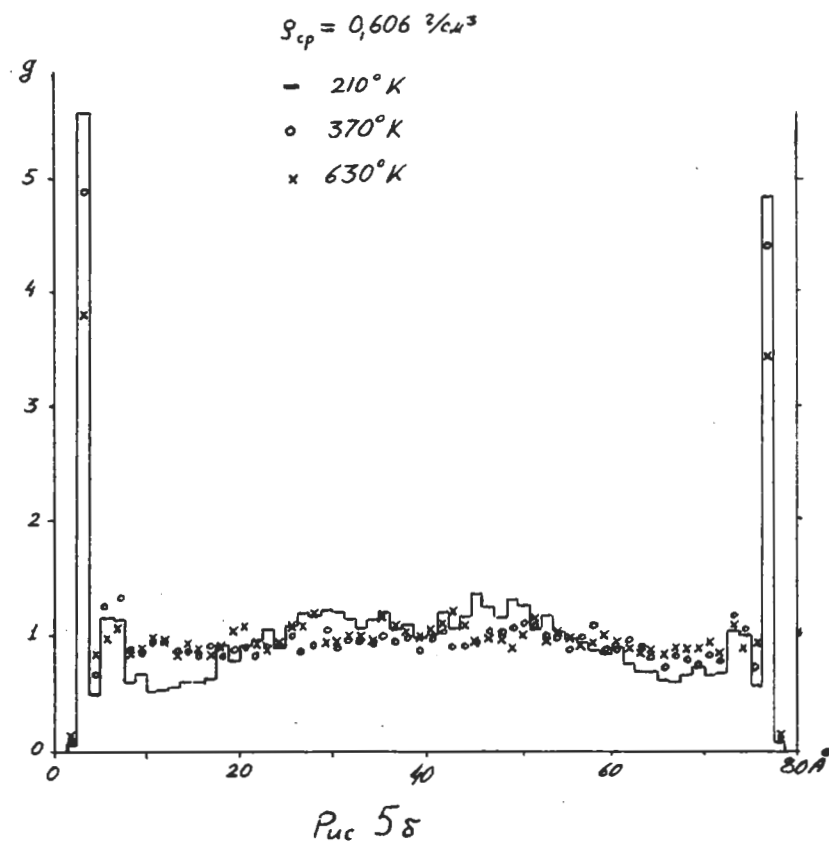
22



23







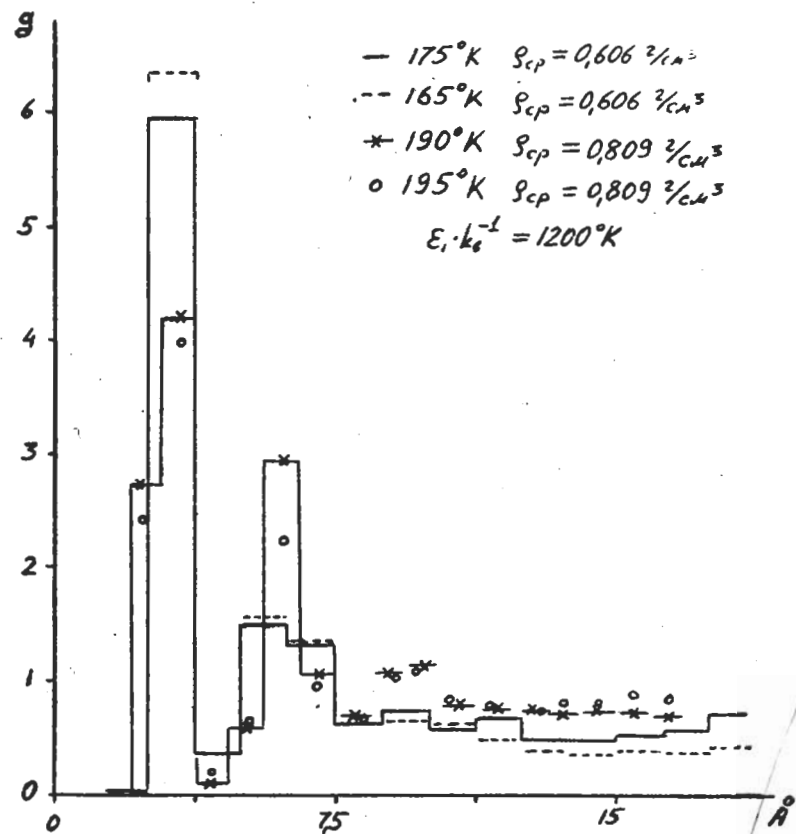


Рис. 7

№ T03964 от "15" III 1971 г. Заказ № 615 Тираж 100 экз.

Ордена Ленина институт прикладной математики  
Москва, Митуская пл., 4