Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»
Кафедра теоретической физики

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 2

ТВЕРЬ 2010

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета
В.А. Тихомиров
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:
Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – Вып. 2. – 168 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области физики межфазных явлений и нанонауки, включая нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2010
© Тверской государственный университет, 2010

УДК 532.6:546.22

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УЛЬТАТОНКОГО СЛОЯ ДИХЛОРМЕТАНА НА ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДАМИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

В.В. Зубков, П.В. Комаров
Тверской государственный университет
17002, Тверь, Садовый пер., 3,
zvvictor@mail.ru

В рамках двух методов компьютерного моделирования, метода функционала плотности и атомистической молекулярной динамики, выполнено сравнение структурных свойств ультратонкого слоя дихлорметана на двух типах твердых плоских подложек. Показана эффективность использования данных подходов как взаимодополняющих методик для описания структурных и термодинамических характеристик поверхностных слоев нанометрового диапазона.

Введение

Тонкие пленки жидкости на поверхности твердого тела часто встречаются в повседневном применении. В частности, они играют важную роль на начальной стадии формирования покрытий на основе лаков и красок. Снижение толщины растекающегося слоя позволяет уменьшить время высыхания и уменьшить расход используемого материала. В технологических процессах тонкие пленки широко используются в процессах нанесения защитных полимерных покрытий, например на поверхности пластин компьютерных жестких дисков. В последнее время широко обсуждается возможность использования ультратонких пленок жидкости (УТП), состоящих из небольшого числа молекулярных слоев, в качестве матриц для формирования наноразмерных структур методом самосборки [1].

Так как толщина ультратонких пленок сопоставима с общей толщиной жидкого слоя, их физические характеристики, в значительной мере, определяются свойствами межфазных границ «жидкость–подложка» и «жидкость–пар», которые, в свою очередь, зависят от поверхностных сил, действующих в системе.

При изучении малых слоев жидкости тесно переплетаются вопросы термодинамики малых систем и кинетики фазовых превращений на границе раздела фаз. Разнообразие возможных физико-химических условий на границах раздела «твердое тело – жидкость» и «жидкость – пар» приводит к тому, что построение общей теории УТП является очень сложной задачей.

Помимо различных феноменологических и квазихимических подходов [2], существуют несколько последовательных теоретических методов описания физических свойств УТП. Среди них теория самосогласованного поля, методы, основанные на решении систем интегральных уравнений, и метод функционала плотности (МФП). МФП основывается на предположении, что основное равновесное состояние системы может быть описано в терминах распределения ее локальной плотности [3]. Это означает, что термодинамические функции характеризующие систему (например, большой потенциал) должны быть записаны как функционалы ее плотности. На сегодняшний день МФП разработан как для простых флюидов [3], так и для ассоциированных флюидов и полимеров [4]. Среди пользующихся популярностью модификаций МФП следует выделить класс методов, основанных на построении большого потенциала с использованием взвешенных плотностей, что позволяет избежать нефизического поведения локальной плотности в сильно неоднородной области [5,6]. УТП на поверхности твердого тела представляет именно такой случай. Среди последних подходов, наиболее точно описывающих экспериментальные данные, является модифицированный метод Розенфельда [6], предложенный Янгом Ксин Ю и Джансхонг Ву [7]. Используя результаты термодинамической теории возмущений Вертхейма [8] эти авторы предложили также МФП, пригодный для описания структуры полимерных слоев на поверхности твердого тела [9]. МФП основан на положениях статистической механики и, в связи с этим, является строгим. В настоящее время он является одним из немногих теоретических подходов, позволяющих по заданному потенциалу взаимодействия найти структурные и термодинамические характеристики изучаемых систем. В этом методе нет принципиальных ограничений, связанных с переходом к наноразмерным объектам, за исключением кластеров, содержащих несколько атомов. В этом случае не гарантировано, что с течением времени такой объект перейдет в состояние, для которого правомерно использование методов термодинамики. Также переход на наномасштабный уровень связан с необходимостью более точного задания бинарной корреляционной функции наноразмерных объектов, которая заранее не известна. Кроме этого, определенные трудности вызывает задача поиска потенциалов адекватных изучаемой системе. Несмотря на перечисленные проблемы, МФП позволяет достаточно точно рассчитать распределение плотности наноразмерных систем (пленках, каплях и др.) и вычислить их термодинамические характеристики.

Недостатки метода функционала плотности, связанные с необходимостью задания бинарных корреляционных функций и

потенциалов взаимодействия, могут восполнить методы прямого компьютерного моделирования. Значительный прогресс развития методов атомистического моделирования, таких как молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), позволили выполнить изучение наноразмерных объектов и, в частности, тонких слоев различных жидкостей на твердых подложках [10]. Главное преимущество использования данных подходов заключается в том, что они исходят из общих уравнений аналитической механики и статистической физики, что позволяет создавать модели изучаемых систем на основе информации только об их молекулярном строении, количественном соотношении подсистем и физических условиях. Методы МД и МК с высокой степенью точности воспроизводят структурные характеристики различных систем на молекулярном уровне и дают информацию о потенциалах взаимодействия между различными типами молекул и наночастиц. Однако, использование атомистического моделирования обычно требует больших затрат времени, а процесс расчета многих термодинамических характеристик сильно затруднен.

Ультратонкие пленки жидкостей представляют собой уникальный физический объект для совершенствования теоретического описания малых систем. В данной работе мы выполнили моделирование структурных свойств слоя дихлорметана на двух твердых подложках, часто используемых при получении наноматериалов. Нашей главной целью было рассмотреть возможность использования двух принципиально разных методик моделирования как взаимодополняющих подходов при изучении наноразмерных систем. При этом метод МД выступает как метод, позволяющий извлекать параметры для задания взаимодействия между различными группами атомов, а МФП используется для расчета структурных и термодинамических свойств ультратонких пленок в широком диапазоне изменения различных макроскопических параметров. Мы изучали структуру пленки на графитовой подложке и на подложке, полученной на основе оксида кремния с гидроксилированной поверхностью (далее мы ее будем обозначать как $\left[SiO_2\right]_n$). Поскольку для первой подложки параметры, определяющие взаимодействие дихлорметана с графитом, хорошо известны из литературы, мы использовали ее для сравнения структурных свойств слоя дихлорметана, рассчитанных в рамках методов МФП и атомистической МД. Для второй подложки таких параметров нам найти не удалось, в связи с чем, мы использовали ее в качестве случая, когда требуется предварительное определение параметров взаимодействия с помощью МД с последующим их использованием в рамках МФП.

Метод функционала плотности

Как уже отмечалось, основной задачей в рамках МФП является задача построения большого потенциала как функционала плотности. Для этого необходимо найти выражение для энергии Гельмгольца $F\left[\rho(\mathbf{r})\right]$ изучаемой системы. Большой потенциал, как функционал плотности, можно представить в виде

$$\Omega\left[\rho(\mathbf{r})\right] = F\left[\rho(\mathbf{r})\right] + \int\left[V(\mathbf{r}) - \mu\right]\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \qquad (1)$$

где $V(\mathbf{r})$ – внешний потенциал (например, потенциал подложки), μ – химический потенциал. Энергия Гельмгольца, в свою очередь, может быть разложена на сумму идеальной части

$$F_{id}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = kT\int d^3\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\left[\ln\rho(\mathbf{r}) - 1\right] \qquad (2)$$

и избыточной, соответствующей потенциалу отталкивания и притяжения:

$$F_{ex}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = F_{hs}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + F_{att}\left[\rho(\mathbf{r})\right]. \qquad (3)$$

В последнем выражении $F_{hs}\left[\rho(\mathbf{r})\right]$ – избыточная часть энергии Гельмгольца, связанная с отталкиванием твердых сфер. В рамках модифицированной теории Розенфельда [7] она выражается через взвешенные плотности $n_i(\mathbf{r})$:

$$F_{hs}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = kT\int\Phi^{hs}\left[n_i(\mathbf{r})\right]d^3\mathbf{r}, \qquad (4)$$

где Φ^{hs} – известная функция этих плотностей $n_i(\mathbf{r}) = \int\rho(\mathbf{r}')\omega^{(i)}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right)d^3\mathbf{r}'$. Слагаемое $F_{att}\left[\rho(\mathbf{r})\right]$ соответствует избыточной части энергии Гельмгольца, связанной с ван-дер-ваальсовым притяжением, потенциал которого $u^{att}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right)$. В приближении среднего поля его можно записать в следующем виде:

$$F_{att} = \frac{1}{2}\iint d\mathbf{r}'d\mathbf{r}u^{att}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right)\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}'). \qquad (5)$$

В результате большой потенциал принимает вид:

$$\Omega\left[\rho(\mathbf{r})\right] = kT\int d^3\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\left[\ln\rho(\mathbf{r}) - 1\right] +$$

$$+\int\left\{-n_0\ln(1-n_3) + \frac{n_1n_2 - \mathbf{n}_{V1}\mathbf{n}_{V2}}{1-n_3} + \frac{1}{36\pi}\left[n_3\ln(1-n_3) + \frac{n_3^2}{(1-n_3)^2}\right]\frac{\left(n_2^3 - 3n_2\mathbf{n}_{V2}\mathbf{n}_{V2}\right)}{n_3^3}\right\}d^3\mathbf{r} + \qquad (6)$$

$$+\frac{1}{2}\iint d\mathbf{r}'d\mathbf{r}u^{att}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right)\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') + \int\left[V_M(\mathbf{r}) - \mu\right]\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$$

В термодинамическом равновесии вариационная производная от большого потенциала по плотности равна нулю

$$\frac{\delta\Omega\left[\rho(\mathbf{r})\right]}{\delta\rho(\mathbf{r})}=0. \qquad (7)$$

С учетом (6) условие (7) представимо в виде интегрального уравнения для плотности системы

$$kT\ln\rho(\mathbf{r})+\frac{\delta F\left[\rho(\mathbf{r})\right]}{\delta\rho(\mathbf{r})}+V(\mathbf{r})-\mu=0. \qquad (8)$$

Решением полученного уравнения является искомое распределение плотности в неоднородной системе.

Для сравнения распределений плотности, полученных в рамках МФП и АМД, необходимо задать определенное значение химического потенциала, которое бы соответствовало среднему числу частиц большого канонического ансамбля, равному числу частиц, заложенному в расчетах АМД. Для этого перепишем уравнение (8) в виде

$$\rho(\mathbf{r})=\rho_{bulk}\exp\left(-\beta V(\mathbf{r})+c^{(1)}\left(\rho(\mathbf{r})\right)-c^{(1)}\left(\rho_{bulk}\right)\right), \qquad (9)$$

где $c^{(1)}\left(\rho(\mathbf{r})\right)=-\frac{1}{kT}\frac{\delta F\left[\rho(\mathbf{r})\right]}{\delta\rho(\mathbf{r})}$ – прямая корреляционная функция, ρ_{bulk} – плотность массивной фазы. Среднее число частиц равно

$$\langle N\rangle=\int\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}=\rho_{bulk}\exp\left(-c^{(1)}\left(\rho_{bulk}\right)\right)\int\exp\left(-\beta V(\mathbf{r})+c^{(1)}\left(\rho(\mathbf{r})\right)\right)d^3\mathbf{r}. \qquad (10)$$

Учитывая (9), получим формулу для определения профиля плотности

$$\rho(\mathbf{r})=\langle N\rangle\frac{\exp\left(-\beta V(\mathbf{r})+c^{(1)}\left(\rho(\mathbf{r})\right)\right)}{\int\exp\left(-\beta V(\mathbf{r})+c^{(1)}\left(\rho(\mathbf{r})\right)\right)d^3\mathbf{r}}, \qquad (11)$$

в которой $\langle N\rangle$ равно числу частиц, заложенному в расчетах АМД.

Параметризация изучаемой модели

В данной работе рассмотрена адсорбция и смачивание дихлорметана на плоских поверхностях графита и $\left[SiO_2\right]_n$. В рамках МФП условие образования пленки конечной толщины определяется несколькими параметрами: видом потенциала «дихлорметан-адсорбент», химическим потенциалом и температурой.

В случае графитовой подложки в качестве потенциала подложки выбран широко используемый потенциал Стила [11]:

$$V(z)=\varepsilon_w\left[\frac{1}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10}-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{4}-\frac{\sigma_{sf}^4}{6\Delta\left(z+0.61\Delta\right)^3}\right], \qquad (12)$$

где $\varepsilon_w = \left(\frac{10}{3}\right)\frac{6}{5}\pi\rho_s\sigma_{sf}^3\varepsilon_{sf}$, ρ_s – плотность графита, Δ – расстояние между ближайшими слоями графита. Энергетические и линейные параметры потенциала σ_{sf} и ε_{sf} определяются аналогичными параметрами Леннард-Джонса для адсорбата и адсорбента по формулам Лоренца-Бертло:

$$\sigma_{sf} = \frac{1}{2}\left(\sigma_s + \sigma_f\right), \quad \varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_s\varepsilon_f}. \tag{13}$$

Значения констант ρ_s, σ_s и Δ собраны в таблице. Параметры для дихлорметана определялись согласно формулам, предложенным в работе [12]:

$$\ln\left(p_{s,T=298K}\right) = 16.35 - 0.02\frac{\varepsilon}{kT}, \tag{14}$$

$$\left(\frac{RT_c}{8p_c}\right)^{1/3} = 0.9337 + 0.5828\sigma + 0.03315\sigma^2. \tag{15}$$

Здесь T_c и p_c – критические значения температуры и давления флюида, $p_{s,T=298K}$ – давление насыщенных паров при 298 К, а σ – диаметр жесткой сферы в ангстремах. В формуле (15) слева стоит выражение в см/моль$^{1/3}$. В этой же работе указано значение энергетического параметра Леннард-Джонса для дихлорметана $\varepsilon_f/k = 465K$. Согласно [13] плотность дихлорметана при температуре $T = 293.15K$ равна 1.3266г/см^3, а критическая температура дихлорметана $T_c = 518.15K$.

Таблица. Параметры потенциала графитовой подложки

расстояние между слоями $\Delta, нм$	плотность $\rho_s, нм^{-3}$
0.335	114
линейный параметр Леннард-Джонса, $\sigma_s, нм$	энергетический параметр Леннард-Джонса, $\varepsilon_s/k, K$
0.34	28

Для случая плоской подложки $\left[SiO_2\right]_n$ в качестве потенциала выбран потенциал общего вида [14]:

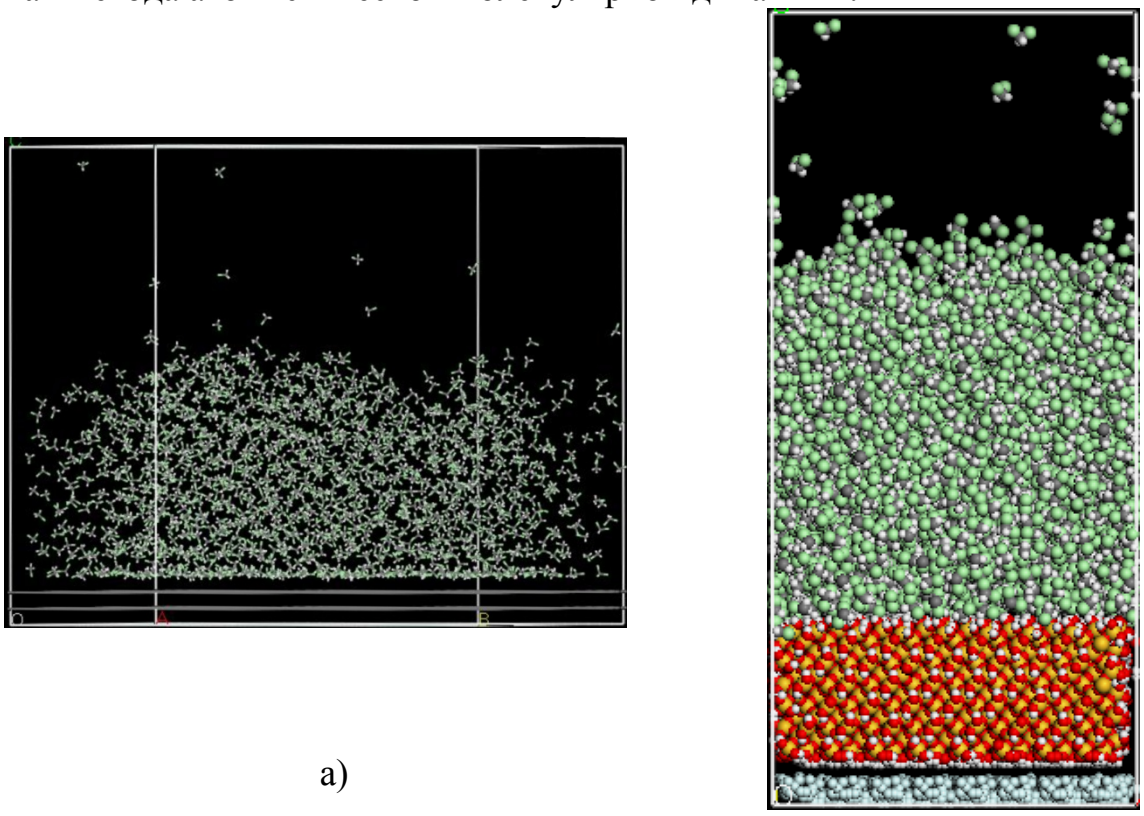
$$V(z) = \frac{\pi\rho_s}{6d^3}C\left[\frac{1}{3}\left(\frac{d}{z}\right)^9\left(\frac{z_0}{d}\right)^6 - \left(\frac{d}{z}\right)^3\right], \tag{16}$$

в котором d – характерный диаметр адсорбата при данной температуре (диаметр жесткой сферы), z_0 – линейный параметр потенциала, C – константа дисперсионного взаимодействия Лондона. Плотность атомов подложки равна $\rho_s = 66.15$ нм$^{-3}$ [15]. Обратим внимание на то, что

параметры потенциалов, как правило, определяют из сравнения с экспериментальными данными по давлению насыщения, плотности массивной жидкой фазы, поверхностному натяжению массивных фаз [15]. При этом, однако, находят ε_s и ε_f по отдельности, а затем используют правила типа (13).

Атомистическая модель

Для проверки результатов, полученных в рамках МФП, и параметризации параметров потенциала взаимодействия системы «подложка – слой растворителя» мы выполнили моделирование ультратонкой пленки дихлорметана на графитовой и $\left[SiO_2\right]_n$ подложках в рамках метода атомистической молекулярной динамики.



а) б)

Рис. 1. Мгновенный снимок внутреннего состояния ячейки моделирования: а) системы «графит – дихлорметан» и б) «$\left[SiO_2\right]_n$ – дихлорметан» после уравновешивания в течении 2нс (NVT, $T = 300K$). Плоскость, рисунка расположена параллельно грани ячейки моделирования образованной векторами **B** и **C**.

Расчеты были выполнены с использованием пакета DL POLY 2.20 [16]. Взаимодействие атомов рассчитывалось на основе использования валентно-силового поля PCFF [17]. Моделирование производилось в

условиях NVT ансамбля ($T = 298K$, термостат Нозе-Хувера), для вычисления электростатического взаимодействия использовалась стандартная схема Эвальда.

В случае подложки на основе графита ячейка моделирования была построена в виде прямой призмы со сторонами 4.92нм, 9.84нм, 10нм вдоль главных векторов **A**, **B** и **C**. Векторы **A** и **B** образуют угол 60°. Основание ячейки моделирования вдоль векторов **A** и **B** соответствует форме графитовой подложки, которая была построена из двух слоев графена содержащих 20×15 элементарных ячеек графита. Расстояние между слоями составляет 0.34нм (длины трех кристаллографических векторов **a**, **b**, **c** графита соответственно равны 0.24612нм, 0.67079нм и 0.34нм, углы между ними составляют $\angle(\mathbf{a},\mathbf{b}) = 60^o$, $\angle(\mathbf{a},\mathbf{c}) = \angle(\mathbf{b},\mathbf{c}) = 90^o$). Дополнительно, на расстоянии 0.34нм от "нижней" поверхности подложки был помещен экранирующий слой из атомов гелия (расположенных так же как и атомы углерода) для ослабления взаимодействия молекул CH_2Cl_2 с подложкой через периодические граничные условия. Центры атомов гелия были фиксированы, для предотвращения разрушения экранирующего слоя. Полное число атомов углерода образующих подложку составляет 4800.

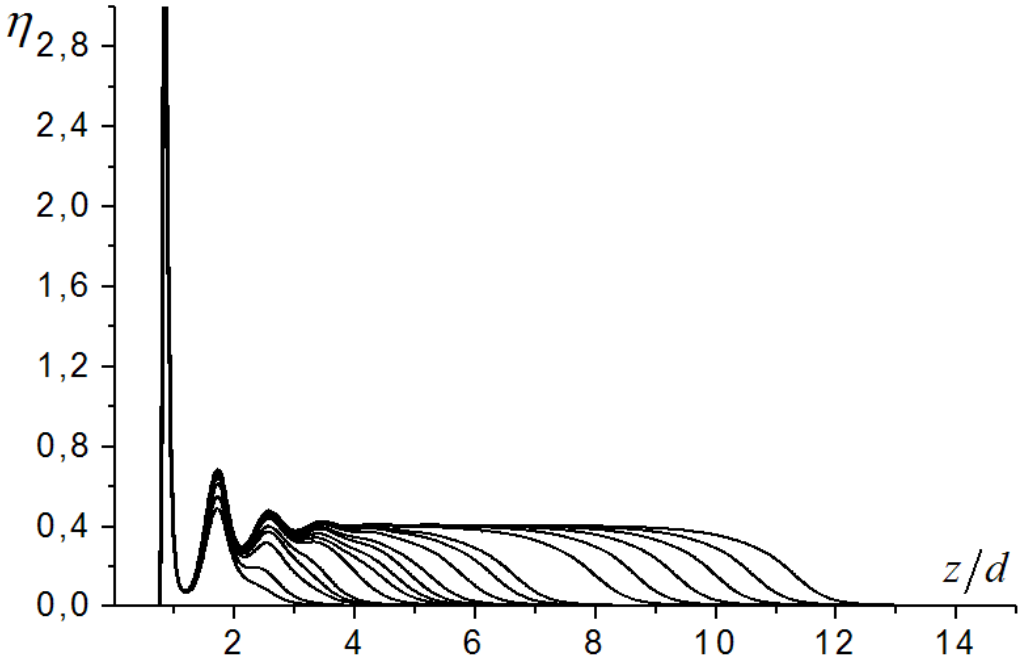


Рис. 2. Профили приведенной плотности $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ в зависимости от значения химического потенциала системы, d – характерный диаметр частиц адсорбата при данной температуре (диаметр жесткой сферы).

Моделирование слоя дихлорметана на подложке из оксида кремния с гидроксилированной поверхностью осуществлялось в ячейке в форме параллелепипеда с периодическими граничными условиями. Размеры

ячейки вдоль трех главных направлений **A**, **B** и **C** были выбраны равными 6.24 нм, 6.24 нм и 13.39 нм. Подложка была построена из 9×9×3 элементарных ячеек β-кристабалита. Свободные валентные связи атомов кремния и кислорода на поверхности подложки были заполнены соответственно OH группами и атомами водорода.

В построенные ячейки был помещен слой дихлорметана толщиной 5нм, с плотностью 1.33г/см^3. Для приготовления слоя жидкости сначала была приготовлена ячейка в форме параллелепипеда 9.65нм×9.65нм×9.65нм, в которую были помещены 8000 молекул CH_2Cl_2 для получения плотности соответствующей континуальной фазе. После уравновешивания системы в условиях NVT ансамбля при $T = 300K$ в течении 100пс из ячейки были вырезаны два слоя молекул дихлорметана координаты которых лежат внутри слоя толщиной 5нм вдоль направления **C** выше атомов образующих подложки и находятся в границах соответствующих ячеек. После построения двух систем (из подложки и слоя жидкости, см. рис. 1) получившиеся ансамбли были уравновешены в течении 5нс пока число молекул CH_2Cl_2, образующих газообразную фазу, не достигла равновесного значения (состояние насыщенного пара). Продолжительность рабочей прогонки для вычисления средних значений структурных характеристик слоев жидкости составила 1нс.

Результаты расчетов

Результаты расчетов, выполненных в рамках МФП, представлены на рис. 2. Отметим, что в МФП плотность рассчитывается для модельных бесструктурных сферических частиц. В результате вычислений было установлено, что сформированные на поверхности тонкие адсорбционные пленки характеризуются высокой степенью упорядоченности. Иными словами, пленка имеет выраженную слоистую структуру, которая проявляется в резких пиках локальной плотности.

Толщина получившейся пленки зависит от давления в системе (или от химического потенциала системы). Чем больше давление, тем толще пленка. Причем существует такое значение давления, при котором плотность в пленке меньше плотности соответствующей массивной фазе.

На рис.3 представлены профили распределения локальной плотности точечных масс сопоставляемых молекулам дихлорметана на графитовой подложке и расчитанных в рамках методов МФП и АМД. Заметим, что для сравнения с результатами МФП в АМД профиль плотности построен для центров масс молекул CH_2Cl_2. Сравнительный анализ профилей $\rho(z)$ показывает, что профили локальной плотности, рассчитанные

независимыми методами моделирования, являются в большой степени подобными. Однако, в силу того, что молекулы CH_2Cl_2 имеют асферическую форму, позиции первых пиков $\rho(z)$, отвечающие слою адсорбата, слегка расходятся.

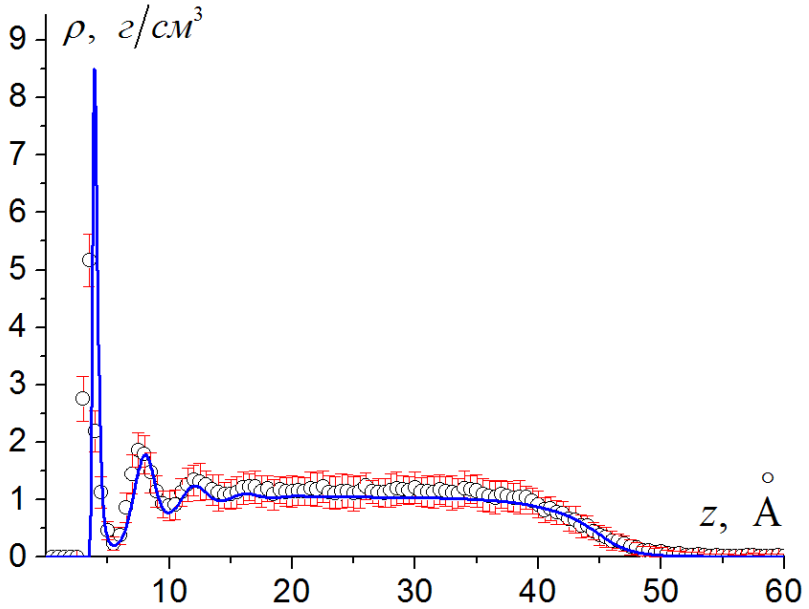


Рис. 3. Профили распределения локальных плотностей точечных масс (сопоставляемых молекулам дихлорметана) на графитовой подложке в рамках: МФП - сплошная кривая и АМД – круглые маркеры, $T = 300K$. В МФП плотность соответствует распределению бесструктурных сферических частиц, в АМД – распределению центров масс молекул CH_2Cl_2.

При этом слой молекул CH_2Cl_2, адсорбированных на поверхности графита, хорошо заметен на рис. 1 в виде сплошной непрерывной линии параллельной подложке. Также на рис. 1 хорошо видно строение границы раздела жидкость/газ. Как видно из рисунка в этой области присутствуют капиллярные волны с амплитудой ~20Å, что соответствует спаданию плотности жидкости на отрезке от 40Å до 60Å. В качестве толщины пленки h можно взять расстояние от поверхности подложки до эквимолекулярной разделяющей поверхности:

$$h = \frac{1}{\rho_l - \rho_V} \int_0^\infty \left(\rho(z) - \rho_V \right) dz . \qquad (17)$$

Здесь ρ_l и ρ_V – плотности соответственно жидкой массивной фазы и насыщенного пара. Расчеты, проведенные в рамках МФП, показывают, что толщина получившейся пленки равна 42.3Å.

Высокая степень согласия полученных профилей плотности позволяет сделать вывод об адекватности примененной модификации

МФП, что, в свою очередь, позволяет нам использовать описываемые подходы как взаимодополняющие друг друга.

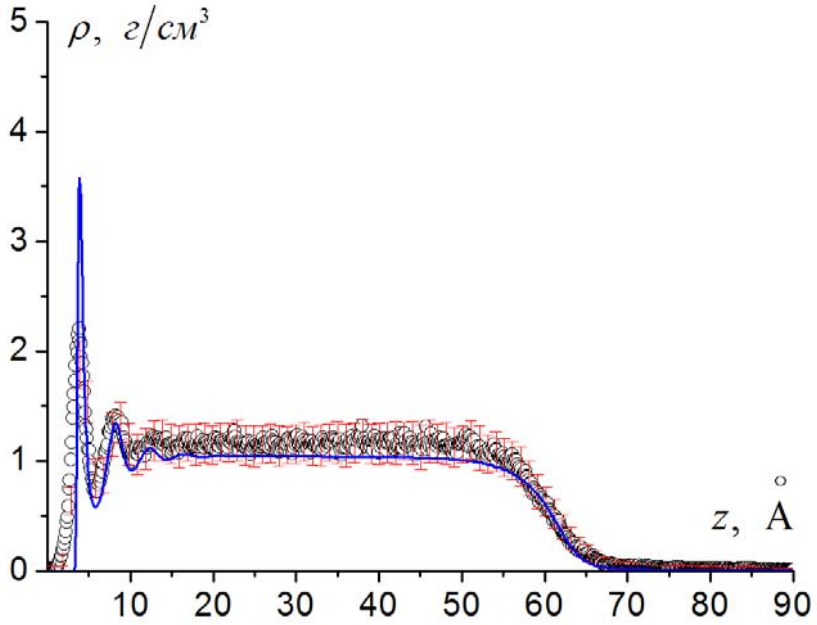


Рис. 4. Профили распределения локальных плотностей точечных масс (сопоставляемых молекулам дихлорметана) на поверхности $\left[SiO_2\right]_n$ в рамках: МФП - сплошная кривая и АМД – круглые маркеры, $T = 300K$. В МФП плотность соответствует распределению бесструктурных сферических частиц, в АМД – распределению центров масс молекул CH_2Cl_2.

Например, неизвестные параметры потенциала, отвечающего взаимодействию атомов жидкости с атомами подложки, можно определить путем их подбора, добиваясь совпадения плотностей распределения, полученных в АДМ и МФП.

На рис. 4 показаны профили распределения локальной плотности точечных масс сопоставляемых молекулам дихлорметана на подложке из $\left[SiO_2\right]_n$ и рассчитанных в рамках методов МФП и АМД. Сравнение распределений плотности показало, что параметры потенциала (16) рассматриваемой системы равны $C = 1.2d^3$ и $z_0 = 0.85d$. Найденные значения позволяют восстановить потенциал подложки и, в дальнейшем, использовать его для нахождения структурных и термодинамических характеристик наноразмерных слоев на поверхности $\left[SiO_2\right]_n$ при различных физических параметрах.

Заключение

В данной работе мы выполнили моделирование структурных свойств слоя дихлорметана на плоской графитовой поверхности методами

молекулярной динамики и теории функционала плотности. Высокое согласие результатов, полученных независимым образом в рамках этих двух подходов, позволило сделать вывод, что выбранная нами модель МФП является адекватной рассматриваемой задаче и может быть использована для анализа стабильности ультратонких слоев жидкости на твердых подложках для широкого диапазона параметров, таких как толщина жидкого слоя и температура системы. В качестве примера совместного использования МФП и АМД применительно к системе, для которой параметры взаимодействия «подложка – жидкость», необходимые для МФП являются неизвестными, нами была рассмотрена структура тонкого поверхностного слоя дихлорметана на подложке из оксида кремния с гидроксилированной поверхностью. Полученное распределение плотности дихлорметана на $\left[SiO_2\right]_n$ подложке позволило на основе АДМ и МФП определить параметры потенциала взаимодействия «подложка – жидкая пленка» для этой системы. Таким образом, нами показана эффективность использования данных подходов как взаимодополняющих методик для описания структурных и термодинамических характеристик поверхностных слоев нанометрового диапазона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00671-а). Авторы также благодарят суперкомпьютерный комплекс «Чебышев» НИИВЦ МГУ за предоставленные вычислительные мощности.

Библиографический список

1. *Shimomura, M.* Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials / M. Shimomura, T. Sawadaishi // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2001. – V.6. – P. 11-16.
2. *Толмачев, А.М.* Описание адсорбционных равновесий / А.М. Толмачев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9. – Вып.1.– С. 5-32.
3. *Evans, R*. Density functionals in the theory of nonuniform liquids, in Fundamentals of inhomogeneous fluids Ed. D. Henderson / R. Evans. – New York: M. Dekker, 1992. – P. 85-175.
4. *Wu, J.* Density Functional Theory for Chemical Engineering: From Capillarity to Soft Materials / J.Wu // AIChE Journal. – 2006. – V.52. – № 3. – P. 1169-1193.
5. *Tarazona, P.* Free-energy density functional for hard spheres / P. Tarazona // Phys. Rev. A. – 1985. – V. 31. – P. 2672-2679.
6. *Rosenfeld, Y.* Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing / Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, P. Tarazona // Phys. Rev. E. – 1997. – V. 55. – P. 4245-4263.
7. *Yu, Y.-X.* Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory / Y.-X. Yu , J. Wu // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – № 22. – P. 10156-10164.
8. *Wertheim, M.S.* Thermodynamic perturbation theory of polymerization / M.S. Wertheim // J. Chem. Phys. – 1987. – V. 87. – № 12. – P. 7323-7331.

9. *Yu, Y.-X.* Density functional theory for inhomogeneous mixtures of polymeric fluids / Y.-X. Yu, J. Wu // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – № 5. P. 2368-2376.
10. *Duffy, D.M.* The structure of liquid heptane at wax surfaces / D.M. Duffy, P.M. Rodger // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – V. 3. – P. 3580-3585.
11. *Steele, W. A.* The physical interaction of gases with crystalline solids I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms / W. A. Steele // Surface Science. – 1973. – V. 36. – P. 317-352.
12. *Matyushov, D.V.* Calculation of Lennard-Jones energies of molecular fluids / D.V. Matyushov, R. Schmid // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 104. – № 21. – P. 8627-8638.
13. *Lide, D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics / D.R. Lide, ed. – Boca Raton, FL.: Taylor and Francis, 2009. – 2804 pp.
14. *Лопаткин, А.А.* Теоретические основы физической адсорбции / А.А. Лопаткин. – М.: МГУ, 1983. – 344с.
15. *Ustinov, E.A.* Nitrogen Adsorption on Silica Surfaces of Nonporous and Mesoporous Materials / E.A. Ustinov // Langmuir. – 2008. – V. 24. – P. 6668-6675.
16. *Smith, W.* / W. Smith, T.R. Forester // J. Mol. Graph. – 1996. – V. 14. – № 3. – P. 136-141.
17. *Sun, H.* Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H.Sun // Macromol. –1995. – V. 28. – № 3. – P.701-712.