

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ

**С.Б. Коньгин**

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Рассмотрены вопросы применения метода вероятностного клеточного автомата к моделированию адсорбционных процессов. Приведены равновесные и кинетические параметры, полученные в результате моделирования процессов адсорбции из газовой фазы на поверхности твердых тел, осложненных двумерным фазовым переходом.*

**Ключевые слова:** адсорбция, фазовый переход, вероятностный клеточный автомат.

Адсорбционные процессы на твердой поверхности зачастую осложняются многочисленными эффектами, что существенно затрудняет их теоретическое описание и моделирование. Так, в работах [1-2] экспериментально были исследованы процессы, в которых наблюдались двумерные фазовые переходы в адсорбционных слоях. В работе [2] для их количественного описания предлагалось использовать специально модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса двумерного ассоциированного газа.

В рамках настоящей работы предлагается другой подход к моделированию данных фазовых превращений, основанный на методе вероятностного клеточного автомата (ВКА) [3]. При использовании данного метода поверхность адсорбента представляется в виде двумерной сетки, каждая ячейка которой соответствует адсорбционному центру и может находиться в двух состояниях: свободном или занятом. Элементарные акты адсорбции и десорбции представляются случайными переходами между этими двумя состояниями. Методика моделирования адсорбционных процессов с помощью метода ВКА и основные расчетные зависимости были опубликованы ранее в работе [4]. В данной статье представлены результаты применения данного метода к моделированию адсорбции, осложненной фазовым переходом.

Основным отличительным моментом в данной модели являлось то, что энергия активации  $W_a$  (а следовательно, и вероятность) десорбции зависела от локального числа соседей адсорбированной частицы.

$$W_a = W_{a0} + \sum_i \Delta W_{ai}, \quad (1)$$

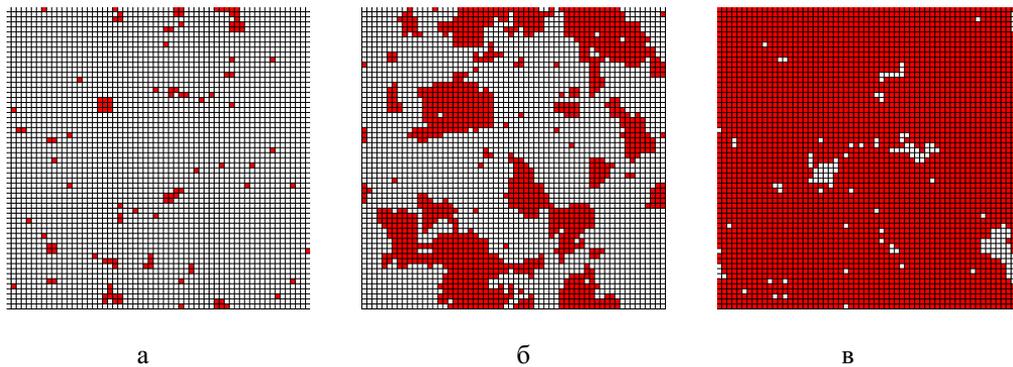
где  $W_{a0}$  – энергия активации десорбции с чистой поверхности;

$\Delta W_{ai}$  – добавка к энергии активации, обусловленная наличием  $i$ -той соседней частицы.

Так как в данной работе рассматривался случай однокомпонентной адсорбции, то значения добавок от всех соседних частиц были одинаковыми.

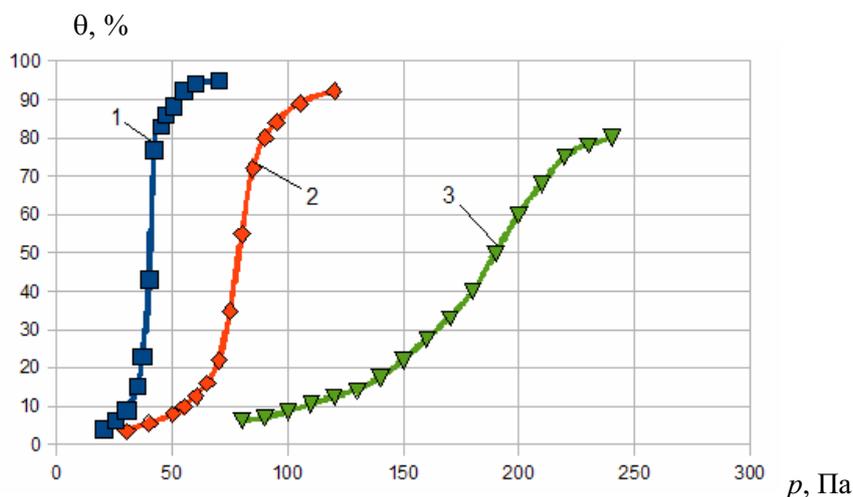
В ходе моделирования методом ВКА получают структуры заполнения поверхности адсорбированными молекулами (рис. 1).

Путем статистической обработки данных структур были получены значения коэффициента заполнения поверхности  $\theta$ , с помощью которых строились изотермы адсорбции.



Р и с. 1. Последовательные структуры заполнения поверхности адсорбента при фазовом переходе:  
(а – начальный этап; б – рост кластеров; в – завершающий этап)

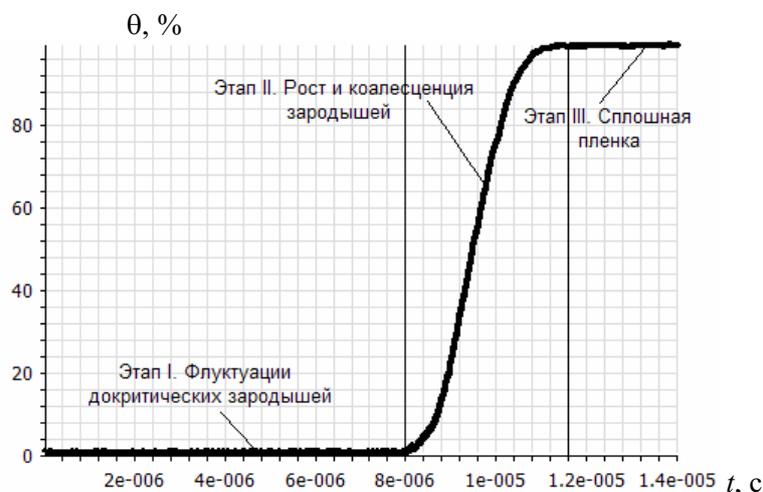
На рис. 2 представлены примеры изотерм адсорбции, полученных в результате моделирования методом ВКА и типичных для двумерного фазового перехода [2].



Р и с. 2. Изотермы адсорбции, полученные в результате моделирования методом ВКА:  
(температура: 1 – 230 К, 2 – 250 К, 3 – 280 К)

При низких температурах (кривая 1 на рис. 2) с ростом давления происходит скачкообразное увеличение количества поглощенного вещества (двумерный фазовый переход), в результате которого практически чистая поверхность заполняется пленкой адсорбированных частиц (см. рис. 1). Кривая 2 соответствует критической температуре, при которой данное резкое изменение прекращается. Выше критической температуры с ростом давления происходит плавное увеличение степени заполнения поверхности адсорбента (кривая 3).

Наблюдаемая в ходе моделирования методом ВКА кинетика фазового перехода (см. рис. 3) вполне соответствует классическим представлениям [5]. На начальном этапе на поверхности адсорбента образуются и разрушаются микроскопические неустойчивые зародыши (рис. 1, а). При достижении критического размера зародыши новой фазы начинают необратимый рост (рис. 1, б), затем объединяются и образуют сплошную пленку адсорбированного вещества (рис. 1, в).



Р и с. 3. Кинетика двумерного фазового перехода, полученная с помощью метода ВКА

Описанные этапы фазового перехода отчетливо видны на кинетической кривой адсорбционного процесса. Начальный этап, на котором происходят флуктуации зародышей, характеризуется степенью заполнения поверхности, близкой к нулю. На втором этапе происходит увеличение количества поглощенного вещества, вызванное необратимым ростом и объединением зародышей. Указанный процесс завершается образованием практически сплошной адсорбционной пленки с коэффициентом заполнения поверхности, близким к единице.

В ходе моделирования адсорбции при уменьшении давления наблюдается и обратный процесс фазового перехода. В практически сплошной адсорбционной пленке начинают пульсировать двумерные «пузырьки», которые при достижении критического размера необратимо расширяются и объединяются между собой. Через некоторое время вся поверхность адсорбента становится практически чистой. Характер кинетической кривой фазового перехода в этом случае аналогичен рис. 3 с той лишь разницей, что скачок происходит в обратном направлении: от заполненной поверхности к чистой.

По мере приближения к критической температуре фазовый переход начинает носить все менее выраженный характер. При этом равновесная плотность «двумерного газа» возрастает, а плотность «двумерного конденсата» падает. Выше критической точки с ростом давления происходит плавное увеличение количества адсорбированного вещества. Структуры заполнения поверхности в этом случае характеризуются равномерным покрытием, в котором ярко выраженных зародышей или кластеров адсорбированного вещества не наблюдается.

Из представленных выше результатов видно, что предлагаемый метод моделирования адсорбционных процессов, основанный на использовании ВКА [4], помимо простых случаев позволяет описывать и достаточно сложные эффекты в адсорбционных слоях. Это свидетельствует о перспективности данного направления, которое впоследствии может быть использовано и для решения смежных задач в области моделирования гетерогенных физико-химических процессов в различных технических объектах.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беккерова Р.К., Березин Г.И., Киселев А.В. Фазовые переходы адсорбированного н-гексана // ЖФХ, 1978. – Т. 52. – №1. – С. 249.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.
3. Ванаг В.К. Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169. – №5. – С. 481-505.
4. Кonyгин С.Б. Моделирование процессов адсорбции методом вероятностного клеточного автомата // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. Сер. Актуальные проблемы радиоэлектроники. – 2002. – Вып. 7. – С. 58-64.
5. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – №10. – С. 1083-1116.

*Статья поступила в редакцию 3 декабря 2010 г.*

UDC 620.193

#### MODELLING OF TWO-DIMENSIONAL PHASE TRANSITION IN ADSORBED LAYERS

***S.B. Konygin***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

*Questions of probabilistic cellular automaton method application the adsorption processes modeling are considered/ The equilibrium and kinetic parameters received as a result of adsorption from a gas phase on a solid surface modeling processes, which are complicated by two-dimensional phase transition are presented.*

***Keywords:*** adsorption, phase transition, probability cellular automaton.