

**Хлюпин Алексей Николаевич**

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ СЛУЧАЙНЫХ ПРОЦЕССОВ И  
ПОЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ФЛЮИДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С  
ГЕОМЕТРИЧЕСКИ ГЕТЕРОГЕННЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ**

Специальность:

01.04.02 – Теоретическая физика

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Работа прошла апробацию** на кафедре теоретической физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: **Динариев Олег Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, главный научный сотрудник Московского научно-исследовательского центра Шлюмберже

Научный консультант: **Аслямов Тимур Флюрович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник центра Сколтеха по проектированию, производственным технологиям и материалам. Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится 14 марта 2020 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета ФАКТ.01.04.02.001 по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9., строение 3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (национального исследовательского университета)

<https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php>

Работа представлена «14» декабря 2019 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национального исследовательского университета)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п.3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность темы

Взаимодействие между молекулами флюида и молекулами твердой поверхности имеет большое значение для различных фундаментальных поверхностных явлений: адсорбция, капиллярная конденсация, смачивание, процессы образования и транспорта в тонких пленках, образование двойного эклектического слоя и процессы химической кинетики в тонких капиллярах. Основные результаты, в настоящее время, получены для идеализированных гладких поверхностей твердого тела. Реальные поверхности обычно шероховатые, поэтому влияние геометрии поверхности на адсорбцию и другие термодинамические процессы активно исследуется в последние годы. Кроме того, в последнее время все больший интерес вызывает проблема описания поведения газов и жидкостей в наноразмерных порах, что связано с разработкой месторождений углеводородов нетрадиционного типа.

Эксперименты на этих масштабах сложны, а большая часть результатов получена с помощью методом компьютерного моделирования, которые в случае геометрически гетерогенных поверхностей рассматривают лишь упрощенные возмущения в силу вычислительной сложности. Кроме того, данные методы не могут обеспечить однозначную интерпретацию данных, а лишь демонстрируют некоторые эффекты.

Необходимо построение теории и метода на ее основе, в результате которых будет получена связь особенностей гетерогенного строения поверхностей материалов с термодинамическими параметрами тонких пленок флюида и которые смогут достоверно описать экспериментально наблюдаемые явления.

## Цель работы:

Целью настоящей работы является разработка теоретических моделей взаимодействия молекулярного флюида со стохастическими геометрически неоднородными поверхностями твердой фазы, а также их использование для исследования адсорбционных свойств пористых материалов. В качестве основных задач данного диссертационного исследования можно выделить:

## Основные задачи исследования:

- Выявить термодинамические эффекты в молекулярных системах при взаимодействии флюида с геометрически гетерогенными поверхностями различных материалов.

- Применить современный аппарат теории случайных процессов и полей для описания моделей гетерогенных поверхностей и разработки моделей статистической физики для исследования термодинамических свойств поверхностного флюида.

- Применить разработанные теоретические модели для численного моделирования адсорбционных свойств флюидов внутри наноразмерных пор. Провести апробацию результатов путем сравнения с экспериментальными данными для различных флюидов и материалов..

### **Научная новизна:**

Все результаты диссертационного исследования являются новыми, в частности:

- Предложена модель монослоя флюида на случайно искривленной поверхности мембраны. Продемонстрировано влияние параметров случайной геометрии на термодинамические свойства монослоя.

- Предложена модель свободной энергии флюида при взаимодействии с геометрически неоднородными стохастическими поверхностями на основе теории случайных процессов.

- Для описания флюида при взаимодействии с иерархическими неоднородными поверхностями материалов развит и применен метод, используемый в теории случайных матриц и неупорядоченных спиновых систем.

- Получены аналитические выражения и количественные оценки влияния геометрических свойств неоднородной поверхности материалов на адсорбционные свойства.

- Метод теории функционала плотности (DFT) модифицирован и обобщен на основе разработанных моделей взаимодействия флюида с неоднородной поверхностью. Моделирование на основе полученного метода демонстрирует физические эффекты, обсуждавшиеся ранее в литературе. Сравнение с проведенными экспериментами по адсорбции аргона, азота и гексана подтверждает работоспособность предложенного метода.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Разработана теоретическая модель взаимодействия флюида с геометрически гетерогенными поверхностями на основе общих принципов статистической физики, теории случайных полей и случайных графов.

- Методы репличной техники, предложенные ранее в теории случайных матриц и спиновых систем на случайных графах с конечной связностью, развиты и обобщены для

описания флюида при взаимодействии с иерархическими, неоднородными поверхностями материалов.

- Разработана модификация теории функционала плотности на основе разработанной статистической модели для описания равновесного распределения флюидов внутри гетерогенных нанопор.

- Разработан способ характеристики нанощероховатости поверхностей путем анализа результатов низкотемпературных адсорбционных экспериментов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

С теоретической точки зрения, в работе разработан ряд моделей статистической физики, позволяющих описать термодинамические свойства системы используя аппарат теории случайных процессов, полей, случайных графов. Продемонстрированы аналогии с другими областями статистической физики. Некоторые математические методы были заимствованы и развиты в контексте особенностей рассматриваемых моделей. Поэтому исследование носит междисциплинарный характер. В области термодинамики поверхностного флюида методы, развитые в данной работе, применяются впервые. Практическая значимость и возможность применения новых научных результатов отражена несколькими направлениями:

1. Предложена новая методика расчета потенциалов взаимодействия молекул флюида с твердой фазой с учетом строгого описания геометрических свойств гетерогенных поверхностей.
2. Предложен новый метод расчета равновесных распределений флюида на основе теории функционала плотности, позволяющий описывать интересные исследователей системы. Метод был опробован на простых и сложных флюидах и показал хорошее совпадение с экспериментальными результатами.
3. Реализован метод восстановления параметров шероховатой геометрии поверхностей на основе экспериментальных изотерм адсорбции. Метод был апробирован и показал свою эффективность.
4. Развитые модели и подходы кажутся многообещающими для применения к широкому классу поверхностных явлений в разных разделах науки о материалах. Теория функционала плотности для гетерогенных поверхностей, разработанная в данной диссертации, может быть обобщена для описания термодинамических и структурных свойств двойного электрического слоя, образующегося на границе раздела твердой фазы и раствора электролитов. Данная задача крайне важна для разработки батарей и конденсаторов нового поколения

### **Личный вклад:**

В данной исследовательской работе обобщены результаты, которые получены автором лично или при его активном участии. В работах, выполненных в соавторстве, научный вклад автора является решающим.

### **Достоверность:**

Обоснованность и достоверность результатов и выводов обеспечивается корректным проведением теоретических исследований, строгостью и корректностью математических доказательств и рассуждений, совпадением с известными аналитическими решениями, экспериментальными данными, а также согласованностью с теоретическими выводами в работах других авторов. Положения и выводы, сформулированные в диссертации, получили квалифицированную апробацию на международных и российских научных конференциях, и семинарах. Большая часть результатов исследования опубликована в ведущих международных научных журналах по области темы диссертации.

### **Апробация работы:**

По теме диссертации автором опубликовано **6** научных работ в ведущих международных журналах [1-6], индексируемых в библиометрических базах **Web of Science** и **Scopus**. Результаты исследований докладывались на **4** российских и международных научных конференциях [7-10]. Также результаты исследований докладывались на научных семинарах: семинар теоретического отдела им. Л.М. Бибермана (ОИВТ РАН), семинар лаборатории геохимии углерода (ГЕОХИ РАН), семинар лаборатории физикохимии модифицированных поверхностей (ИХФЭ РАН).

### **Объем и структура диссертации:**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 134 страницах. Список литературы содержит 164 наименования.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю к.ф.-м.н. О. Ю. Динариеву за помощь и поддержку в процессе работы над диссертацией. Автор считает своим долгом выразить благодарность к.ф.-м.н. Т.Ф. Аслямову за неоценимую помощь, поддержку и консультации в ходе работы над диссертацией, а также к.ф.-м.н. М.Р. Стукану за плодотворное обсуждение и ряд важных замечаний по тексту работы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, основные задачи исследования, методы их решения, защищаемые положения. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения о личном вкладе автора и апробации результатов диссертационной работы.

**Глава 1** диссертации посвящена связи свойств геометрии поверхности с моделями статистической физики ряда поверхностных явлений. В данном разделе развивается подход использования случайных полей, определяемых геометрией случайной поверхности и свойствами адсорбируемого флюида, для уточнения равновесной термодинамики образуемого адсорбционного монослоя.

**В разделе 1.1** представлен обзор современного состояния науки в области теоретического и экспериментального описания поверхностных явлений на наномасштабе. Взаимодействие между молекулами флюида и молекулами твердой поверхности имеет важное значение для различных фундаментальных явлений: адсорбция, капиллярная конденсация, смачивание и т. д. Основные результаты, в настоящее время, получены для идеализированных гладких поверхностей твердого тела. Реальные поверхности обычно шероховатые, поэтому влияние геометрии поверхности на адсорбцию и другие термодинамические процессы активно исследуется в последние годы. Рядом авторов были получены результаты для взаимодействующего на поверхности флюида в тех или иных предположениях о неоднородности поверхности, однако все такие модели описывают геометрию с той или иной степенью упрощения.

**В разделе 1.2** развивается подход использования случайных полей, определяемых геометрией случайной поверхности и свойствами межмолекулярного взаимодействия адсорбируемого флюида, для уточнения равновесной термодинамики образуемого монослоя. Результаты данного раздела опубликованы автором в работе [1].

В начале приведено описание классической модели монослойной адсорбции Ленгмюра на гладкой поверхности материалов. Далее рассматривается монослой адсорбированных молекул газа на геометрически неоднородной, случайной поверхности (см. Рис. 1) в рамках решеточной модели. Парный потенциал взаимодействия в такой модели (в случае быстрого затухающего потенциала Ленарда-Джонса) может быть приближен следующим потенциалом на решетке:

$$u(i, j) = \begin{cases} \infty, & \rho(i, j) = 0 \\ -\varepsilon, & 0 < \rho(i, j) \leq r_{int} \\ 0, & else \end{cases} \quad (1)$$

Чтобы задать пары взаимодействующих молекул на случайной поверхности определим матрицу смежности  $a_{ij} = 1$ , если расстояние между позициями  $i, j$  на поверхности меньше  $r_{int}$  (но больше 0) и  $a_{i,j} = 0$  в противном случае. Таким образом  $a_{ij}$  – симметричная случайная матрица со значениями  $\{0,1\}$  размерности  $N \times N$ , где  $N$  – полное число возможных позиций для молекул газа на поверхности. Сопоставим каждой ячейке скалярную функцию  $\phi(i) = 1$ , если ячейка занята молекулой газа и  $\phi(i) = 0$  в противном случае, причем в каждой ячейке не может находиться более одной молекулы (так как в этом случае  $u = \infty$ ). Обозначим потенциал взаимодействия молекулы газа со стенкой  $-h_s$ . Тогда гамильтониан системы из фиксированного числа частиц  $K$  на поверхности имеет вид:

$$H_K(\phi) = \begin{cases} -\frac{\varepsilon}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \phi(i) \phi(j) - \sum_{i=1}^N h_s \phi(i) \\ \sum_{i=1}^N \phi(i) = K \end{cases} \quad (2)$$

Статистическая сумма  $\Xi$  для переменного числа частиц (в большом каноническом ансамбле) при взаимодействии с газом в поре (открытая система) с химическим потенциалом  $\mu$  может быть представлена как  $\Xi = \text{Tr} e^{-\beta H^{eff}(s)}$  с эффективным гамильтонианом  $H^{eff}(s)$ . Данное представление основано на использовании эквивалентности модели Изинга с дискретными значениями степеней свободы  $s_i = \pm 1$  и решеточной модели газа. В работе рассматривается достаточно простая и естественная модель, в которой все случайные величины  $\xi_i \equiv \sum_k a_{ik}$  считаются независимыми с одинаковым нормальным распределением  $f_\xi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}\right)$ . Получено выражение для гамильтониана, содержащее случайное поле  $h$  и матрицу  $a_{ij}$ , где случайные величины представлены через нормальные  $\xi_i = a + \sigma h_i$ ,  $h_i \sim N(0,1)$

$$H^{eff}(s) = -\frac{J}{2} \sum_{i,k=1}^N a_{ik} s_i s_k - h_0 \sum_{i=1}^N s_i - J\sigma \sum_{i=1}^N s_i h_i - Nc \quad (3)$$

где  $J = \frac{\varepsilon}{4}$ ,  $h_0 = Ja + \frac{h_s + \mu}{2}$ ,  $c = \frac{h_s + \mu + Ja}{2}$ . Основной задачей является вычисление омега потенциала, усредненного по распределению случайных полей  $\xi$ .

$$\Omega \equiv \langle \tilde{\Omega} \rangle_\xi = \int \tilde{\Omega}(\xi) \rho(\xi) d\xi = -kT \int d\xi \rho(\xi) \left[ \log \int \left( \prod ds \right) e^{-\beta H(s, \xi)} \right] \quad (4)$$

Для осуществления смены порядка интегрирования по случайным полям и по внутренним степеням свободы  $s$  применена техника реплик. Вводя  $n$  независимых реплик системы,



возможно усреднить их статистическую сумму  $\langle Z^n \rangle$  и вычислить омега потенциал, взяв линейный член разложения по  $n$ :  $\langle \log Z \rangle = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{\langle Z^n \rangle - 1}{n}$ .

Гамильтониан (3) содержит два типа случайности. Вычисления произведены в предположении их независимости. Поскольку матрица  $a_{ij}$  имеет довольно сложную структуру, а знаем мы априорно лишь распределение суммы ее элементов в каждой строке ( $\xi_i$ ), то предложим простую вероятностную модель для аппроксимации распределения ее элементов:  $\rho(\|\mathbf{a}\|) = \prod_{i,j} [\delta(a_{ij} - 1)p + \delta(a_{ij})(1 - p)]$  ( $p = \frac{a}{N}$ ). Полученная статистическая сумма для  $n$  реплик системы усредненная по распределениям случайных полей при достаточно высоких температурах ( $kT \gg J$ ) имеет вид:

$$\langle Z^n \rangle = e^{Nn\beta c T r_\alpha} \left\{ \exp \left[ \frac{J\beta p}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha} s_i^\alpha s_j^\alpha \right] \exp \left[ \sum_i \left( h_0 \beta \sum_{\alpha} s_i^\alpha + \frac{\gamma^2}{2} \left( \sum_{\alpha} s_i^\alpha \right)^2 \right) \right] \right\} \quad (6)$$

где  $\gamma = J\beta\sigma$ ,  $\alpha$  – индекс реплики. В тексте диссертации подробно обсуждаются технические детали вычислений. В итоге получено выражение для удельного омега потенциала системы молекул на неоднородной поверхности:

$$\frac{\Omega}{N} = t^2 \frac{aJ}{2} - \frac{Ja + h_s + \mu}{2} - \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \int dx e^{\frac{-x^2}{2}} \ln 2 \cosh \left( \beta \left[ J\sigma x + taJ + Ja + \frac{h_s + \mu}{2} \right] \right) \quad (7)$$

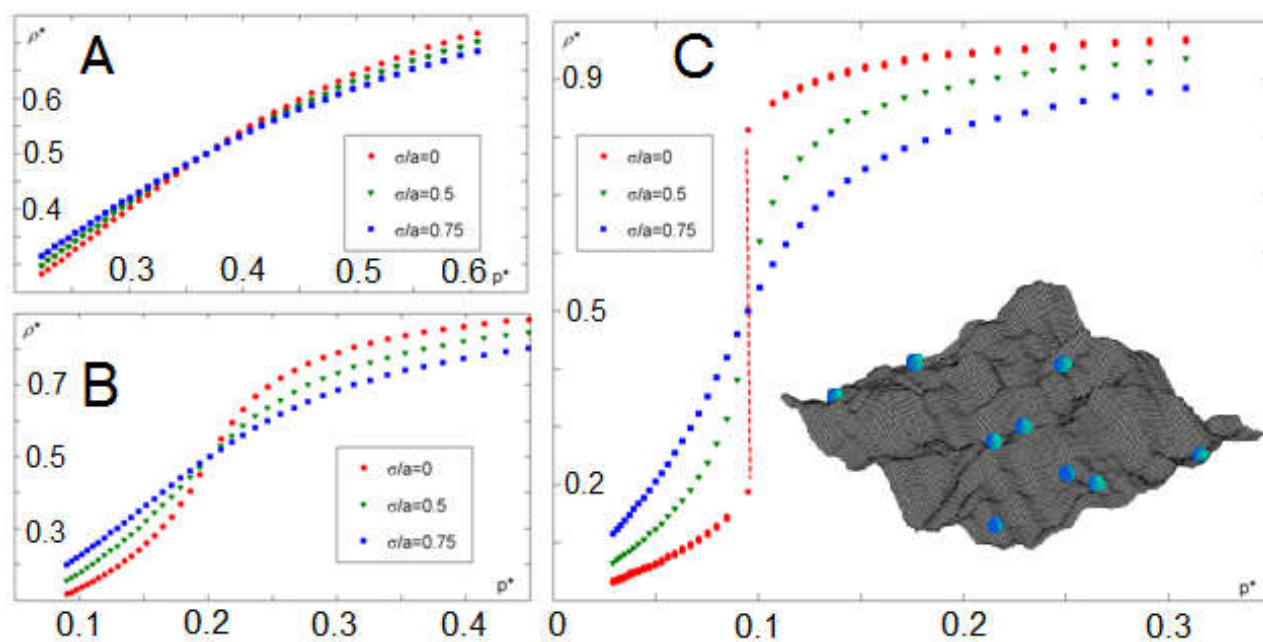
Здесь  $t$  является решением трансцендентного самосогласованного уравнения, полученного в рамках модели среднего поля.

$$t = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int dx e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} \tanh \beta \left[ Jx + taJ + Ja + \frac{h_s + \mu}{2} \right] \quad (8)$$

Так как в работе рассматривается равновесная термодинамика, то получив аналитическое выражение для омега потенциала, все термодинамические функции системы могут быть получены в аналитической форме. А именно, удельная плотность молекул в адсорбированном слое (изотерма адсорбции) может быть выражена через найденные функции:  $\rho \equiv \frac{\langle \phi(i) \rangle}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{1}{2} (1 + t)$ .

В конце раздела представлены результаты численного решения трансцендентного уравнения для взаимодействующих молекул жидкости ( $J \neq 0$ ) на случайной поверхности ( $\sigma > 0$ ) в рамках рассматриваемой модели. В частности, в работе исследовано влияние неоднородности поверхности на изотермы адсорбции при различных температурах вблизи и вдали от критической точки (см. Рис. 2). На данной простой модели продемонстрирован эффект, который наблюдается в экспериментах и в численном молекулярном моделировании

– чем больше гетерогенность поверхности (ее шероховатость) тем более плавно ведет себя изотерма адсорбции при изменении давления. С уменьшением температуры эффекты связанные с геометрической неоднородностью проявляются все более отчетливо. Далее продемонстрировано смещение критической температуры  $T_c$  в зависимости от параметров, моделирующих геометрическую неоднородность. Анализируя трансцендентное уравнение на  $t$ , можно на основе теории среднего поля, получить условия, при которых решения начинают ветвиться. Уравнение на критическую температуру, при которой наблюдается бифуркация, для фиксированного потенциала взаимодействия  $J$  можно решить численно. В работе приведены результаты численного решения для ряда параметров, представлены графики зависимости критической температуры от случайных параметров  $\sigma, a$  для случаев слабого и сильного флюид-флюид взаимодействия  $J$ . Обнаруживается характерная зависимость – неоднородность поверхности снижает  $T_c$ , причем тем больше, чем больше относительная величина  $\sigma$ , отвечающая за флуктуации числа взаимодействующих соседей с молекулой на поверхности.



**Рис. 1.** Влияние свойств неоднородности поверхности  $\sigma/a$  на изотерму адсорбции. График зависимости приведенной удельной плотности адсорбированного флюида от приведенного давления для различных значений температуры. Вдали от критической точки  $kT = 3Ja$  (A),  $kT = 2Ja$  (B) и рядом с критической точкой  $kT = 1Ja$  (C). На вставке (C) схематичная иллюстрация молекулярной адсорбции на случайной поверхности.

**В разделе 1.3** кратко изложены основные результаты Главы 1. В данном разделе описана новая теоретическая модель для качественного анализа влияния статистических свойств поверхности на термодинамические свойства адсорбционного монослоя флюида. Продemonстрировано, что в качестве эффективного инструмента для получения явных аналитических соотношений можно использовать метод реплик, хорошо известный в теории

стекол и систем с «замороженным» беспорядком. Рассмотрена простая модель случайной поверхности, однако сам подход может быть применен для анализа более сложных моделей, что будет продемонстрировано в следующих главах. Данная глава мотивирует дальнейшее более глубокое исследование влияния свойств геометрической гетерогенности на термодинамику поверхностного флюида с использованием современного аппарата вычислительной физической химии.

**В главе 2 диссертации** разработан подход на основе теории Марковских случайных процессов для детального описания свойств неоднородной геометрии поверхности аморфных материалов. Развивается теоретический аппарат для исследования потенциальной энергии молекулы флюида при контакте с такими материалами. Описана процедура вычисления эффективного потенциала взаимодействия флюида с твердой фазой для сильно неоднородных, случайных поверхностей, которые могут являться моделью аморфных молекулярных структур. В данном исследовании эффективный потенциал получен аналитически для общего вида парного межмолекулярного потенциала в форме Mie. В главе последовательно и подробно обсуждается аппарат теории случайных процессов и теоретическая модель вычисления требуемого потенциала. Для вычисления применяются результаты теории, развитой для решения задачи о нахождении функции распределения времени первого достижения границы случайным Марковским процессом. Также подробно обсуждается выбор вероятностной модели для описания случайной поверхности. Результаты данной главы подробно изложены в опубликованной автором работе [2].

**В разделе 2.1** подробно рассматриваются современные подходы к теоретическому описанию флюида вблизи неоднородных материалов. **В разделе 2.2** рассматривается общая модель вычисления эффективного (усредненного) потенциала взаимодействия молекулы флюида с неоднородной поверхностью твердого материала и обсуждается связь со средней свободной энергией взаимодействия молекулы флюида с поверхностью. Рассмотрим молекулу флюида, взаимодействующую с поверхностью. Молекула в модели представляет собой шар диаметра  $d$ . Твердое вещество представлено системой  $M$  невзаимодействующих молекул, расположенных в узлах трехмерной кристаллической решетки. Твердая фаза имеет достаточно большую поверхность, которая соответствует определённой реализации случайного процесса  $Z(r)$ , где  $r^2 = x^2 + y^2$  (см. Рис. 2.C).

Без потери общности предположено, что среднее значение  $Z$  равно нулю. Из взаимодействий рассматривался только парный потенциал между молекулой флюида и молекулами твердой фазы. Тогда каноническая статистическая сумма имеет следующий вид:

$$Q = F_f(T) \int d\mathbf{r}_f e^{-\beta U(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_{s,1}, \mathbf{r}_{s,2}, \dots, \mathbf{r}_{s,M})} \quad (9)$$

где  $F_f(T)$  – функция температуры, описывающая кинетические флуктуации молекулы флюида (далее будем опускать),  $U$  – суммарный потенциал взаимодействия молекулы флюида в точке  $\mathbf{r}_f$  с молекулами поверхности материала в точках  $\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_{s,1}, \mathbf{r}_{s,2}, \dots, \mathbf{r}_{s,M}$ . Зафиксируем координату  $z$  частицы флюида по нормали к поверхности и обозначим  $\Omega(z) = \bigcup_{i=1}^{\infty} \Omega_i(z)$  – конфигурационное пространство для молекулы флюида, ограниченной случайным процессом  $Z(x)$ . Экспоненту в подынтегральном выражении можно разложить в ряд и переходя к континуальному представлению введем функцию  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}_s; Z(x))$  – плотность твердого вещества, описывающую количество частиц в объеме  $d\mathbf{r}_s$ . Заметим, что это случайная функция, как функция случайного процесса  $Z$ . Таким образом, можем переписать конфигурационную стат сумму в виде:

$$Q(z; Z(x)) = \iint_{\Omega(z)} dx_f dy_f \left[ 1 - \beta \int d\mathbf{r}_s u_{fs}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_s) \tilde{\rho}(\mathbf{r}_s; Z(x)) + O(\beta^2) \right] \quad (10)$$

Зная стат сумму для некоторой реализации случайного процесса  $Z(x)$ , который является «замороженным» случайным параметром (quenched disorder), может быть вычислена свободная энергия для такой конкретной реализации  $F(z; Z(x)) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(z; Z(x))$ . Для вычисления термодинамических свойств системы, усредненных по всем возможным реализациям случайного процесса необходимо найти осредненную свободную энергию:

$$\begin{aligned} \langle F(z) \rangle_Z &= -\frac{1}{\beta} \langle \ln \|\Omega(z; Z)\| \rangle_Z \\ &+ \left\langle \frac{1}{\|\Omega(z; Z)\|} \iint_{\Omega(z)} dx_f dy_f \int d\mathbf{r}_s u_{fs}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_s) \tilde{\rho}(\mathbf{r}_s; Z(x)) \right\rangle_Z - \frac{\beta}{2} \langle [\dots] \rangle_Z \end{aligned} \quad (11)$$

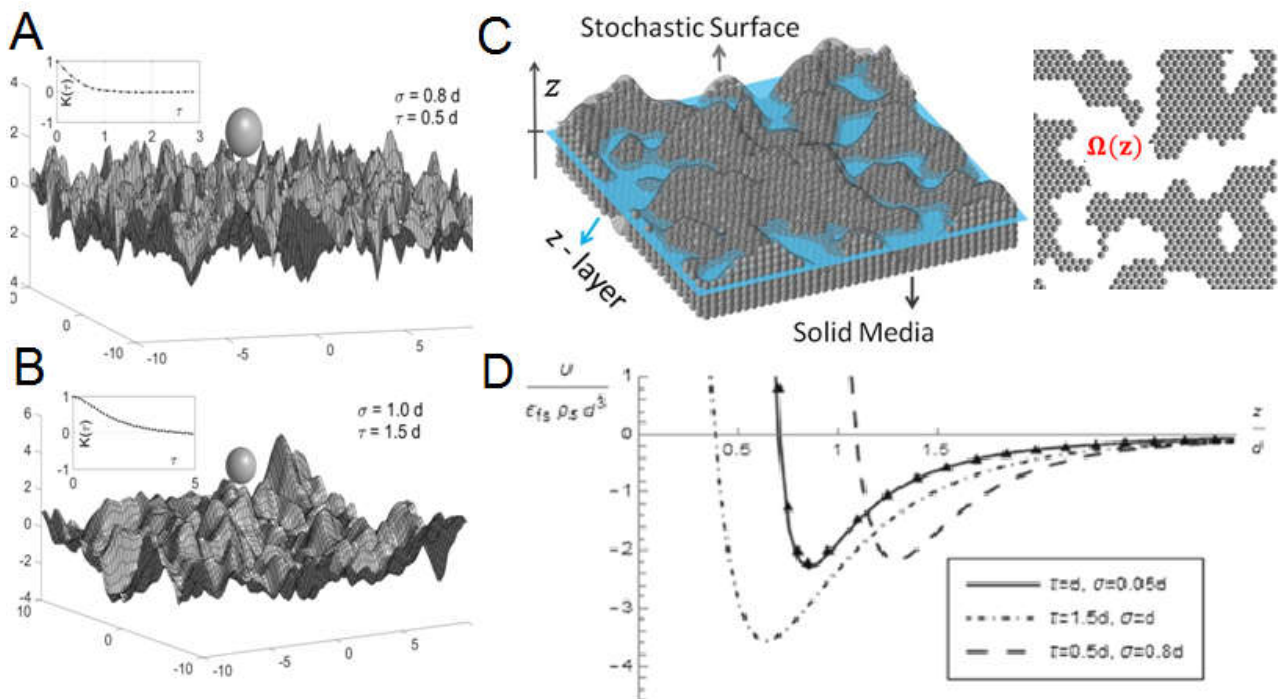
На основе данной осредненной свободной энергии в работе получено выражение для эффективного потенциала взаимодействия флюид-поверхность  $w_{fs}^{eff}(z)$ , зависящего только от  $z$  координаты вдоль нормали

$$w_{fs}^{eff}(z) = \int d\mathbf{r}_s u_{fs}(r_f^*, r_s) \int \dots \int \prod_{r_s} d\tilde{\rho}(r_s) \tilde{\rho}(r_s) P[\tilde{\rho}(r_s) | r_f^* \in \bar{\Omega}(z)] \quad (12)$$

где  $P[\tilde{\rho}(r_s) | r_f^* \in \bar{\Omega}(z)]$  – условная вероятность распределения  $\tilde{\rho}(r_s)$  при условии, что мы рассматриваем частицу флюида, находящуюся в характерной (средней) для среза процесса на уровне  $z$ , открытой подобласти  $\bar{\Omega}(z)$  (см. Рис. 2.С). Таким образом, потенциал

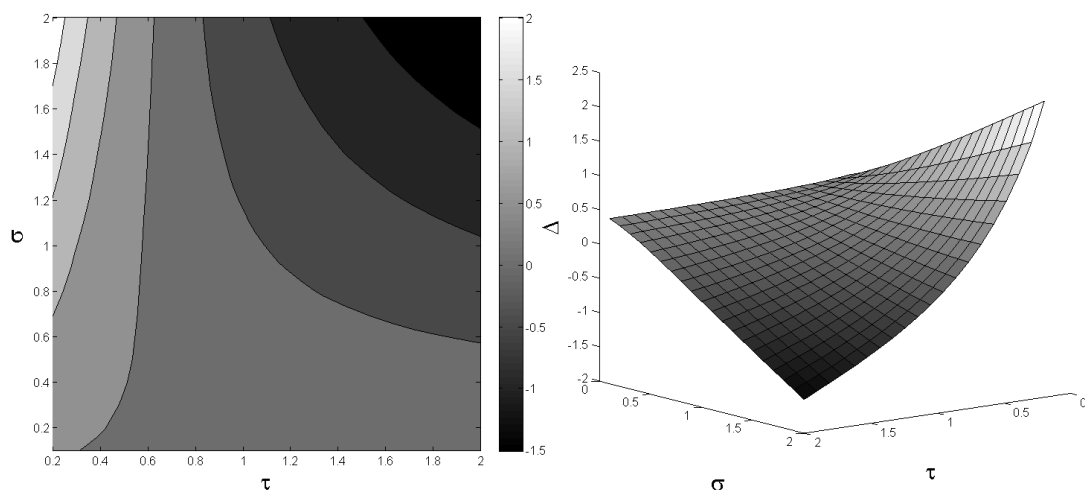
взаимодействия отражает свойства случайной геометрии поверхности неявно через плотность вероятности  $P$  и средний характерный размер открытых областей  $\bar{\Omega}(z)$ .

В разделах 2.3 и 2.4 диссертации подробно описаны детали вычисления эффективного потенциала взаимодействия. Для вычисления использована теория Марковских случайных процессов, теория распределения времени первого достижения границы Марковскими случайными процессами, ортогональные разложения двухточечных плотностей вероятности. В итоге были получены аналитические выражения для эффективного потенциала взаимодействия молекулы флюида с гетерогенной твердой фазой, которые могут быть вычислены приближенно либо с использованием численного интегрирования. В разделе 2.5 представлены результаты расчетов для аморфных материалов с большой гетерогенностью поверхности. Примеры численного моделирования продемонстрированы на рисунке 2. Поверхности параметризуются среднеквадратичным отклонением  $\sigma$ , отражающим флуктуации по нормали, и параметром  $\tau$  – корреляционной длиной, отражающей флуктуации поверхности по латерали. На рисунке 2.A поверхность имеет очень неоднородную структуру с узкими пиками, что мешает молекулам флюида проникать «внутрь» материала – ближе к нулю по нормали к поверхности. Более гладкий случай представлен на рисунке 2.B. Видно, что флуктуации по латерали позволяют молекулам проникать глубже в твердую фазу. Эти качественные рассуждения полностью отражаются в результатах на рисунке 2.D, где представлены рассчитанные потенциалы взаимодействия на основе построенной модели. Пунктирная линия соответствующая поверхности на рисунке 2.A, смещена вправо от сплошной линии (случай гладкой поверхности) из-за резкой неоднородности. Линия, соответствующая поверхности рис. 2.B смещена существенно влево, при этом минимум потенциала значительно ниже, что соответствует более сильному притяжению. Таким образом, молекулы флюида в случае с поверхностью с рис. 2.B могут проходить ближе к твердой среде, чем в случае плоской поверхности и смачивать ее сильнее. Для поверхности 2.A имеет место противоположная ситуация.



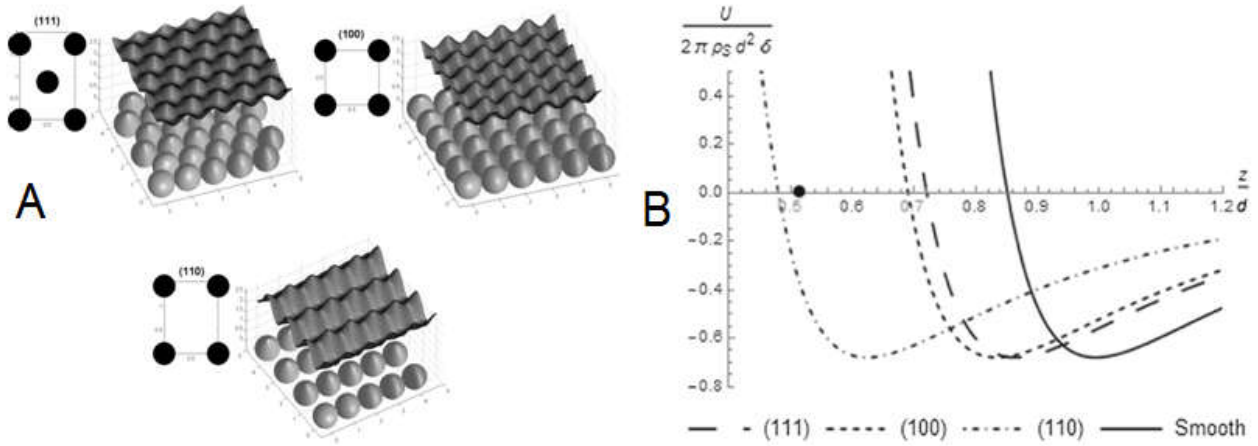
**Рис. 2.** Пример реализаций поверхностей с различными параметрами геометрии (A,B). На вставках изображены радиальные корреляционные функции. Иллюстрация поверхности твердой фазы со срезом на уровне  $z$  и конфигурационное пространство в срезе (C). Эффективные потенциалы взаимодействия (D). Линиями отражены потенциалы, полученные для гетерогенных поверхностей с различными параметрами. Треугольники соответствуют классическому 9-3 потенциалу (LJ) для плоской гладкой поверхности

Один из важных результатов – введение параметра  $\Delta$  - глубины проникновения молекул флюида вглубь твердой фазы. Численный результат для вариации параметров геометрии поверхности представлен на рис. 3. Из рис. 3 следует, что в случае очень малой геометрической неоднородности ( $\sigma$  вблизи нуля) латеральная структура поверхности не важна. Однако с увеличением значения  $\sigma$  влияние корреляционной длины  $\tau$  становится решающим. Таким образом, можно увидеть, что маленький (меньше диаметра молекулы) значения  $\tau$  приводят к эффективному отталкиванию частиц жидкости от твердой фазы из-за геометрических эффектов. С другой стороны, большие значения  $\tau$  вызывают более глубокое проникновение частиц жидкости в твердую среду.



**Рис. 3.** Глубина проникновения молекул флюида как функция двух переменных – среднеквадратичного отклонения и корреляционной длины поверхности.

В разделе 2.6 продемонстрированы результаты моделирования для материалов с малой неоднородностью. Для материалов с малой дисперсией поверхности общая формула для эффективного потенциала может быть аппроксимирована смещенным потенциалом Стилла (Stelle).. Результаты данной главы могут быть формально использованы для описания молекулярного взаимодействия с материалами, поверхность которых неоднородна на уровне кристаллической решетки. Рассмотрены некоторые из основных типов кристаллических решеток - (111), (100), (110). Полученные эффективные потенциалы флюид-поверхность, соответствующие мелкомасштабному приближению изображены на рис. 4. Видно, что все три потенциала смещены влево по сравнению со случаем гладкой поверхности (классический потенциал Стилла для гладкой поверхности соответствует сплошной линии на рисунке). Рассмотренные случаи имеют следующий порядок: (110) имеет самый мягкий потенциал (разрешает молекулам проникать глубже), затем (100) и (111) соответственно. Этот порядок хорошо согласуется с результатами моделирования Монте-Карло для данных типов структур, описанный в литературе. В разделе 2.7 кратко изложены основные результаты Главы 2. Разработанный метод может быть применен для исследования влияния неоднородности поверхности на термодинамические свойства флюида в рамках теории функционала плотности (DFT), что продемонстрировано в 4 главе диссертации.



**Рис. 4.** Три типа структуры кристаллической решетки. Структурная схема и иллюстрация покрывающей поверхности (А). Эффективный потенциал взаимодействия флюид-поверхность для трех типов решетки (В). Черная точка соответствует нулю потенциала для (110) решетки на основе Монте-Карло моделирования.

**В главе 3 диссертации** продолжается исследование потенциала взаимодействия молекул флюида с веществом аморфной твердой фазы. Разработана теория, расширяющая модель главы 2 (где рассмотрено высокотемпературное приближение) на случай низких температур и больших масштабов неоднородности гетерогенных иерархических поверхностей. Для построения теоретической модели была использована теория случайных ветвящихся графов.

**В разделе 3.1** объясняется мотивация для разработки новой модели потенциала на основе подходов статистической физики, которая адаптирована для работы в случаях низких температур и больших геометрических неоднородностей. Далее описывается общая физическая модель. Как и ранее, рассматривается система из 1 молекулы флюида вблизи гетерогенной поверхности твердой фазы. Статистическая сумма имеет вид  $\Theta = \int_{\Omega_T} d\mathbf{r} \exp -\beta U(\mathbf{r})$ , где  $U(\mathbf{r})$  – внешнее поле и  $\Omega_T = \cup_{i=1}^N \Omega_i$  – конфигурационной пространство, доступное для частицы. Внешнее поле является случайным и отличается для каждой отдельной («дырки»)  $\Omega_i$  (см. Рис. 5). Стат. сумма разбивается на сумму интегралов:

$$\Theta = \sum_{i=1}^N \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \exp -\beta U_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N q_i \quad (13)$$

Где для простоты введена переменная  $q_i = \|\Omega_i\| \exp -\beta U_i$ . Мы примем допущение и будем полагать размеры областей внутри одного среза одинаковыми, равными среднему значению  $\|\Omega_i\| = \langle \|\Omega_i\| \rangle_Z$ . Следуя процедуре усреднения FEA, описанной в главе 2



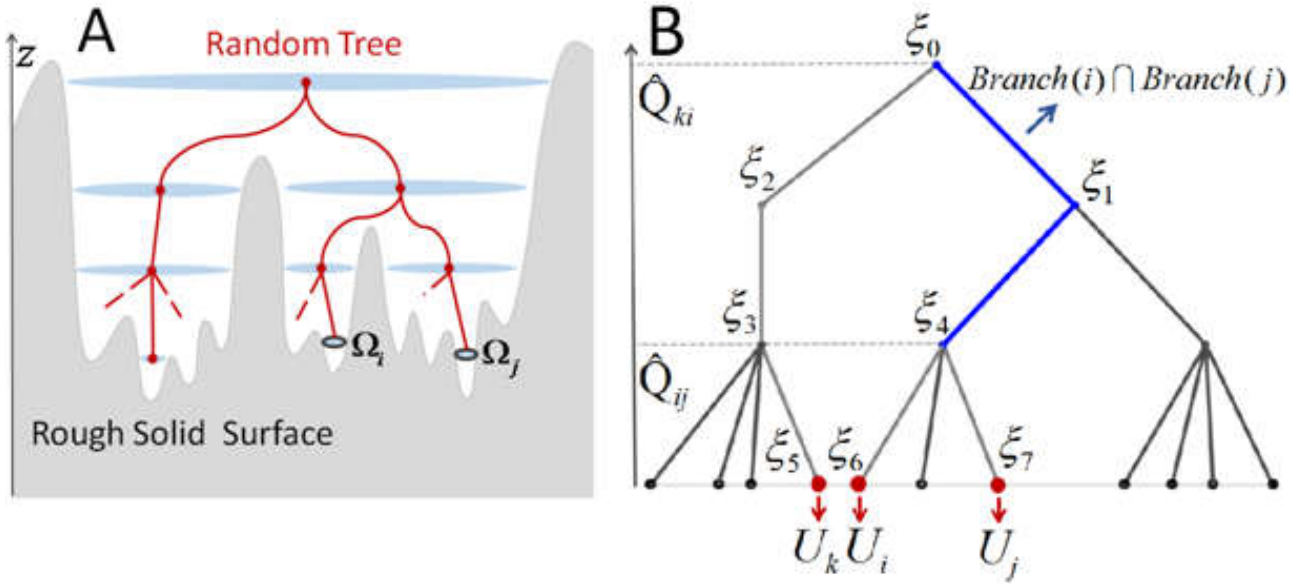
необходимо вычислить свободную энергию, усредненную по совместному вероятностному распределению ансамбля полей  $\mathbb{P}(U_1, \dots, U_N)$  :

$$-\beta F_{\text{phys}} = \langle F(U_1, \dots, U_N) \rangle_{\mathbb{P}} = \int \dots \int \prod_i dU_i \mathbb{P}(U_1, \dots, U_N) \ln \Theta(U_1, \dots, U_N) \quad (14)$$

Прямое вычисление невозможно в силу сложности. Будет применен метод реплик, как стандартный теоретический инструмент для работы со случайным беспорядком.

**В разделе 3.2** представлена вероятностная модель случайных полей на ветвящихся случайных графах. Рассмотрена подробнее природа внешнего поля в каждом «островке» («дырке»)  $\Omega_i$  на уровне  $z$  по нормали к поверхности. Внешнее поле возникает как сумма парных LJ потенциалов взаимодействия между молекулой флюида и всеми молекулами твердой фазы. Вследствие быстрого затухания LJ потенциала вклад от каждого слоя в основном определяется геометрическими свойствами «дырок»  $\Omega_i(z)$  (размер и форма), которые являются случайными величинами и отличаются для различных реализаций случайной поверхности. Таким образом, внешнее поле в каждом  $\Omega_i$  на уровне  $z$  зависит от реализации всех вышележащих слоев и геометрических параметров «дырок» в этих слоях согласно иерархической структуре (см. Рис. 5.A). Совместное вероятностное распределение полей  $\mathbb{P}(U_1, \dots, U_N)$  должно корректно описывать корреляционные свойства флуктуаций полей в «дырках», обусловленных такой иерархической структурой.

Предложена модель, в которой каждая реализация случайной геометрии представима в виде реализации случайного ветвящегося дерева, вершины которого соответствуют «дыркам»  $\Omega_i$  (см. Рис. 5.B). Введем на вершинах графа независимые случайные величины  $\xi_i$  с некоторыми значениями математического ожидания и дисперсии. В предлагаемой модели внешнее поле  $U_i$  в каждом  $\Omega_i$  определяется как сумма случайных величин  $\xi_k$  в вершинах случайного ветвящегося графа взятых вдоль ветви, соединяющей корень дерева с рассматриваемой конечной вершиной. В представляющих интерес случаях нетривиальных графов с большим числом слоев в иерархии правомерно использовать многомерное нормальное вероятностное распределение для описания флуктуаций  $U_i$  для конкретной фиксированной реализации случайного дерева.



**Рис. 5.** Иллюстрация модели иерархической структуры поверхности твердой фазы (А). Модель ветвящегося случайного графа, отражающая иерархическую структуру поверхности и определяющая статистику полей  $U_i$  (В).

Без потери общности мы рассмотрим нормированные поля  $U_i = U_i - U_0$ , где  $U_0 = \mathbb{E}(U_i)$ . Основная часть модели – парные корреляции, определяющие совместные флуктуации случайных полей  $C_{ij} = \mathbb{E}(U_i U_j)$ :

$$C_{ij} = \mathbb{E} \sum_{k \in Branch(i)} \sum_{s \in Branch(j)} \xi_k \xi_s = \left\{ \sum_k \mathbb{E} \xi_k^2 : k \in Branch(i) \cap Branch(j) \right\} \quad (15)$$

Корреляция полей в двух произвольных «дырках»  $\Omega_i$  и  $\Omega_j$  определяется не евклидовым расстоянием между ними  $\rho_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|_2$ , а общим путем до корня вдоль ветвей в графе  $i$  и  $j$ :  $C(U_i U_j) = C(Branch_i \cap Branch_j)$ . Итоговая вероятностная модель совместного распределения случайных полей имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(U_1, \dots, U_N) &= \int \prod_{ij} d\hat{Q}_{ij} \mathbb{P}(U_1 \dots U_N | \hat{Q}_{ij} \dots \hat{Q}_{kl}) \cdot \mathbb{P}(\hat{Q}_{ij} \dots \hat{Q}_{kl}) = \\ &= \int \prod_{ij} d\hat{Q}_{ij} \rho(\hat{Q}_{ij}) \frac{1}{\Xi} \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_{ij} U_i \mathbb{C}^{-1}(\hat{Q}_{ij}) U_j \right) \end{aligned}$$

где  $\Xi$  обозначает нормировочную константу и общий путь  $\rho_{ij}(Branch(i) \cap Branch(j))$  между вершинами  $i$  и  $j$  параметризован через  $\hat{Q}_{ij}$  - глубина в графе, на которой ветви между вершинами расходятся (см. Рис. 5.В). Далее в разделе детально рассмотрен вывод репличной техники в модели виртуальных кластеров для Z-преобразования статистической суммы. В работе получено осреднение свободной энергии с учетом предложенной вероятностной модели случайных полей на ветвящихся случайных графах:

$$-\beta F_{\text{phys}} = \frac{1}{2\pi i} \oint dz \frac{\ln z}{z} \int_0^\infty dt e^{-t} \mathcal{Z}(t, z) \quad (16)$$

$$\mathcal{Z}(t, z) = \sum_{\{\phi_i\}} \prod_{i=1}^N \frac{1}{\phi_i!} \int \prod_{ij} d\hat{\mathbb{Q}}_{ij} \rho(\hat{\mathbb{Q}}_{ij}) \frac{1}{\Xi} \int \prod_i dU_i \exp \left( -\beta \sum_i \phi_i (U_i + H_0) - \frac{1}{2} \sum_{ij} U_i \mathbb{C}^{-1}(\hat{\mathbb{Q}}_{ij}) U_j \right) \quad (17)$$

Где было для удобства введено постоянное внешнее поле  $H_0 = U_0 - \frac{1}{\beta} \ln \frac{t}{z}$ . Далее в работе подробно обсуждаются шаги вычислений: усреднение полученной репличной стат. суммы по условной вероятности, затем по случайным реализациям для ансамбля случайных графов. После осреднений по  $\hat{\mathbb{Q}}_{ij}$  и  $U_i$  стат. сумма  $\mathcal{Z}(t, z)$  имеет вид:

$$\mathcal{Z}(t, z) = \sum_{\{\phi_i\}} \left\langle \prod_{i=1}^N \frac{1}{\phi_i!} \exp \left( -\beta H_0 \sum_i \phi_i + \beta \sum_i \theta_i \phi_i + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} J(\phi_i, \phi_j) \right) \right\rangle_{\{\theta_i\}} \quad (18)$$

где было использовано преобразование Хаббарда-Стратоновича для перехода к вспомогательным некоррелированным внешним полям  $\theta_i$  с нормальным распределением  $\rho(\theta) = 1/\sqrt{1\pi\sigma^2} \exp(-\theta^2/2\sigma^2)$ . Каждая пара кластеров взаимодействует с эффективным парным потенциалом:  $J(\phi_i, \phi_j) = \sum_{l=1}^k a_l \left( e^{\frac{\beta^2}{2} \phi_i \phi_j c_l} - 1 \right)$ .

**В разделе 3.3** последовательно и подробно излагается разработанная техника с использованием метода конечных связностей для вычисления статистической суммы  $\mathcal{Z}(t, z)$  в данной модели. Вводится функция параметра порядка – распределение  $P(\sigma) = N^{-1} \sum_i \delta_{\sigma S_i}$ , которое несет смысл относительной доли кластеров  $\phi_i$  размера  $\sigma$ . Показано, как статистическая сумма преобразуется к функциональному интегралу по паре распределений  $\mathcal{Z}(t, z) = \int \prod_\sigma [dP(\sigma) d\hat{P}(\sigma)] e^{N\Psi(P, \hat{P})}$ . В пределе  $N \rightarrow \infty$  данный функциональный интеграл можно вычислить методом Лапласа, для чего необходимо приравнять к нулю вариации  $\Psi(P, \hat{P})$ . Данный прием после исключения вспомогательного распределения  $\hat{P}(\sigma)$  приводит к самосогласованному уравнению на дискретное распределение  $P(\sigma)$ .

**В разделе 3.4** подробно рассмотрено решение самосогласованного уравнения с применением реплично-симметричного анзаца. **В разделе 3.5** представлены вычисления средней свободной энергии и получено финальное выражение для эффективного потенциала взаимодействия флюид-поверхность. Итоговое выражение для искомого эффективного потенциала, который определяет физику взаимодействия флюида с поверхностью:

$$U_{\text{eff}}(\beta) = U_0 + U_{\text{fluct}} + U_{\text{topology}} = U_0 - \frac{\beta\sigma^2}{2} + \frac{\bar{\alpha}}{\beta} \left( \frac{2m_0}{Z_0} e^{-\frac{\beta^2\sigma^2}{2}} - \frac{1}{\beta} \frac{m_0^2}{Z_0^2} e^{-\beta^2\sigma^2} \right) \quad (19)$$

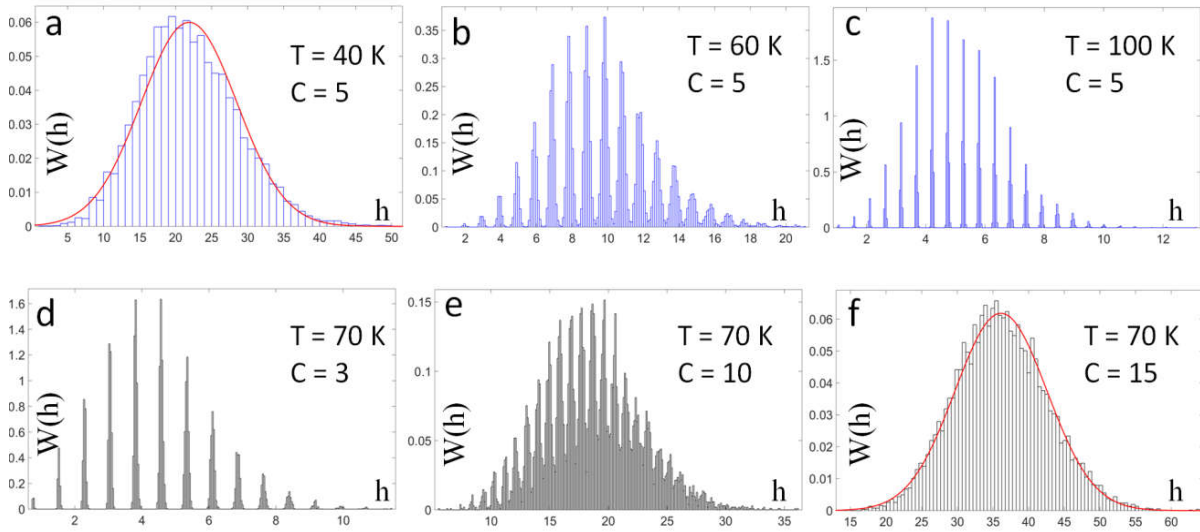
$$m_0 = \int dh W_0(h) \frac{\partial}{\partial h} \ln \chi_0(h)$$

где введено нормированное распределение  $W(h)$  локального поля  $h$  и вспомогательная функция  $\chi_\tau(h) = \sum_s \frac{1}{s!} e^{\beta s(h+\alpha\tau)}$ . Среднее  $\bar{\alpha} = \frac{\sum_{l=1}^k a_l \alpha_l}{\sum_{l=1}^k a_l}$  вычисляется на основе вероятностной модели (порождающего паттерна) графа и  $Z_0 = \exp(-\beta U_0)$  введено для упрощения. В диссертации подробно выводится уравнение на распределение  $W_0(h)$ . Показано, что  $W_0(h)$  является решением самосогласованного нелинейного интегрального уравнения:

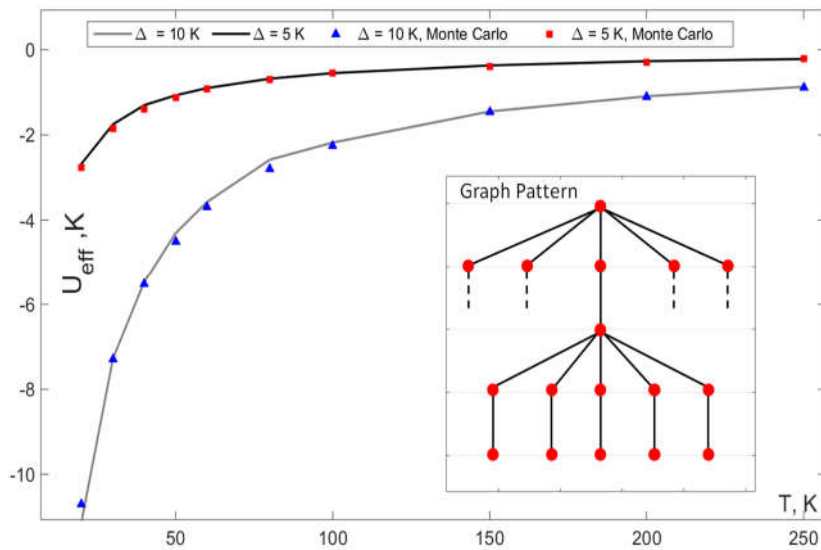
$$W_0(h) = e^{-c} \sum_{k \geq 0} \frac{c^k}{k!} \left\langle \int \prod_{l=1}^k dh_l W_0(h_l) \delta \left( h + U_0 - \theta - \frac{\alpha}{\beta} \sum_{l=1}^k \frac{\partial}{\partial h} \ln \chi_0(h_l) \right) \right\rangle_{\{\theta\}} \quad (20)$$

**В разделе 3.6** представлены результаты численного анализа полученных уравнений модели. Подробно обсуждается вопрос численного решения интегрального уравнения на функцию распределения локальных полей  $W_0(h)$ . Обсуждается алгоритм на основе популяционной динамики. Для исследования зависимости от температуры и констант связности была проведена серия расчетов с выключенным внешним и случайным полем (см. Рис. 6). Из результатов следует, что распределение чувствительно как к температуре, так и к топологическим особенностям графа, отражающего иерархическую структуру аморфной поверхности материала. При увеличении температуры и уменьшении связности распределение становится более узким и мультимодальным, переходя в дискретный спектр. Напротив, при уменьшении температуры и увеличении связности распределение охватывает большую область значений полей и становится гладким, приближаясь к нормальному распределению. При включении внешнего поля наблюдается эффект смещение распределения в зависимости от значений внешнего поля, при этом форма распределения меняется незначительно. На рисунках 7 и 8 представлены результаты сравнения теоретических расчетов с Монте-Карло симуляцией, проведенной на ансамбле графов с различными порождающими паттернами. Результаты демонстрируют хорошее совпадение теории с численным экспериментом. Видно из графиков, что температурная зависимость проявляется особенно сильно в области низких температур и больших флуктуациях случайных полей. На рис. 8 представлен эффект влияния топологии случайных графов на эффективный потенциал. Для обоих паттернов флуктуационная часть потенциала одинакова (изображена серой пунктирной линией), и сама по себе не может предсказать отличия, наблюдаемые при моделировании. Однако результаты теории демонстрируют хорошее

совпадение с экспериментом за счет учета последнего члена  $U_{\text{topology}}$  в выражении для эффективного потенциала.

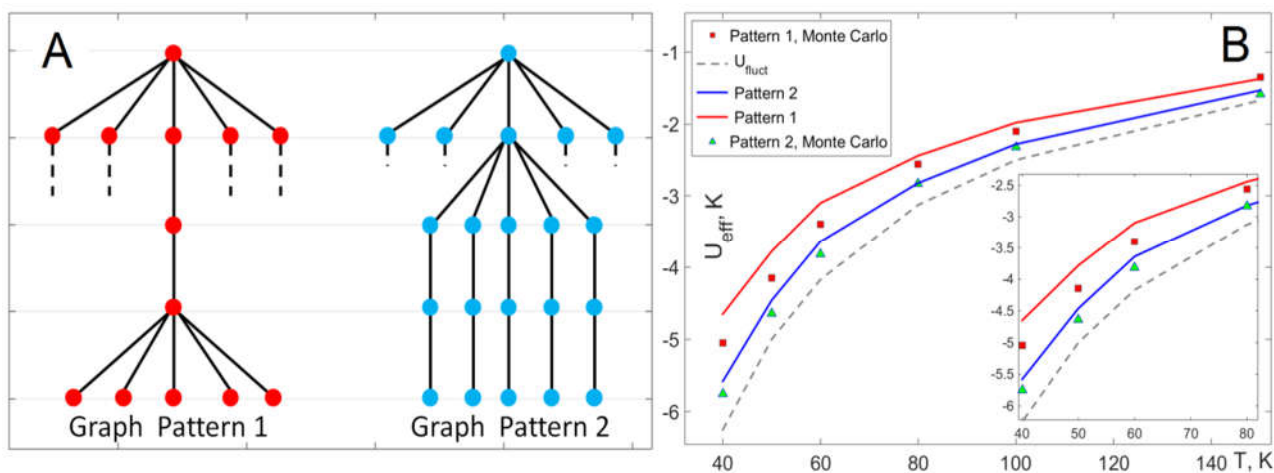


**Рис. 6.** Различные решения интегрального уравнения на функцию распределения локальных полей в отсутствие внешнего поля  $H_0 = 0$  и флуктуаций  $\theta = 0$ . Для одинаковых констант связности и разных температур (a, b, c). Для фиксированной температуры и различных констант связности (d, e, f)..



**Рис. 7.** Зависимость эффективного потенциала от температуры для различных значений дисперсии случайных величин в вершинах графа  $\mathbb{E} \xi_k^2 = \Delta^2$ :  $\Delta_1 = 5$  K и  $\Delta_2 = 10$  K при отключенном внешнем поле. На вставке схематично отражен структурный паттерн ансамбля графов.

В разделе 3.7 приводится заключение. Результаты данной главы расширяют область применения базовой теоретической модели эффективных потенциалов, описанной в предыдущей главе и позволяют сделать шаг вперед в понимании влияния случайной геометрии на термодинамические свойства жидкостей и газов.



**Рис. 8.** Представлена зависимость эффективного потенциала от температуры для графов с различными структурными паттернами при отключенном внешнем поле. Схематичные представления паттернов (А). Графики зависимости потенциала от температуры для двух паттернов при  $\Delta = 10$  К и сравнение с расчетами методом Монте-Карло симуляций (В).

**В главе 4** диссертации разработана новая модификация теории функционала плотности для описания равновесного распределения и термодинамических свойств флюида при контакте с геометрически гетерогенными материалами. При построении модели используются результаты предыдущих двух глав. Подробно обсуждаются вопросы теории и практического применения предлагаемого метода. Результаты исследований, отраженные в данной главе опубликованы автором в работах [3, 4]. **В разделе 4.1** представлен критический обзор литературы, касающейся применения теории функционала плотности и некоторых ее модификаций для исследования адсорбции. В частности, обсуждаются такие подходы, как 1D DFT, Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT), представление поверхности в виде детерминированных осциллирующих функций с последующим расчетом на основе 2D DFT. Подчеркиваются ограничения данных методов и актуальность разработки новой теоретической модели для учета гетерогенных поверхностей. В данной главе представлена разработанная новая теоретическая модель RS-DFT (Random Surface Density Functional Theory), которая успешно описывает гетерогенные поверхности и термодинамику реальных флюидов (газов и жидкостей) вблизи такой поверхности. Основными блоками предлагаемого подхода являются: а) разработанная модель эффективного потенциала взаимодействия молекул флюида с гетерогенной поверхностью (главы 2,3), б) модификация свободной энергии Гельмгольца на основе свойств локальной геометрии поверхности. **В разделе 4.2** описывается DFT для гладкой поверхности, которая лежит в основе почти всех современных подходов к моделированию распределения флюидов методами DFT. Подробно обсуждается физико-математическая постановка задачи и алгоритм численного решения. **В разделе 4.3** представлена разработанная автором теория функционала для геометрически гетерогенных

поверхностей. Как и в случае с гладкой поверхностью, отправной точкой для RSDFT является большой канонический ансамбль (БКА, GCA):

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r})(U_{sf}(\vec{r}) - \mu), \quad (21)$$

где  $F[\rho(\vec{r})]$  – свободная энергия Гельмгольца,  $U_{sf}(\vec{r})$  – внешний потенциал,  $\mu$  – химический потенциал. Равновесное распределение плотности удовлетворяет условию  $\frac{\delta\Omega}{\delta\rho} = 0$ . Свободная энергия Гельмгольца разделяется на сумму идеальной части и поправки на неидеальность. Для идеальной системы без взаимодействия, свободная энергия известна точно:

$$F_{id} = T \int dz S(z)\rho(z)[\ln(\Lambda^3\rho(z)) - 1] \quad (22)$$

где  $\Lambda$  – тепловая длина волны де Бройля.  $S(z)$  – часть площади, свободная от твердой среды на уровне  $z$ . Функцию  $S(z)$  можно задать, к примеру, следующим образом:  $S(z) = A(1 - 0.5 * \operatorname{erfc}(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma}))$ . Полагается, что молекулярный флюид является неидеальной системой, которая представляется сферическими молекулами с диаметром  $d$ , взаимодействующие через потенциал Леннарда –Джонса. Поправочный на не идеальность член к свободной энергии может быть получен с помощью теории возмущений для потенциала взаимодействия. Взаимодействие ближнего порядка может быть описано как система твердых сфер (Hard sphere, HS), в то время как взаимодействие дальнего порядка (attraction) описывается как возмущение.

$$F_{att}[\rho] = \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho(r_1) \rho(r_2) U(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \int dz_1 S(z_1) \rho(z_1) \int dz_2 \rho(z_2) G(z_1, z_2) \quad (23)$$

где введено несимметричное ядро взаимодействия  $G(z_1, z_2)$ . В работе подробно рассмотрен вопрос вывода данного ядра. Эта модификация возникает из-за ограничений конфигурационного пространства для молекулы флюида вследствие стохастической геометрии поверхности существенно опирается на результаты главы 2. Для описания HS взаимодействия используется Fundamental Measure Theory (FMT) (в работе используется модификация RLST).

$$F_{HS} = T \int S(z) \Phi_{HS}[n_\alpha(z)] dz \quad (24)$$

где  $\Phi[n_\alpha(z)]$  – удельная свободная энергия HS взаимодействия. В диссертации подробно обсуждаются все члены в функционале свободной энергии и приводятся соответствующие ссылки и выкладки. Вид последнего функционала и соответствующие ядра свертки подробно описаны в работе автора [3]. Последний член в формуле для Омега-потенциала описывает

взаимодействие частиц флюида с твердой поверхностью  $F_{ext}$ . В данное выражение необходимо подставить эффективный потенциал взаимодействия, разработанный в предыдущих главах.

$$F_{ext} = \int dz S(z)\rho(z)U_{fs}(z) \quad (25)$$

Для вычисления распределения равновесной плотности флюида необходимо вычислить вариации всех вкладов в функционал свободной энергии и решить уравнение  $\frac{\delta\Omega}{\delta\rho} = 0$ . Изотерму адсорбции можно получить, проинтегрировав распределение плотности флюида. Выражение для числа молекул на единицу площади имеет следующий вид:

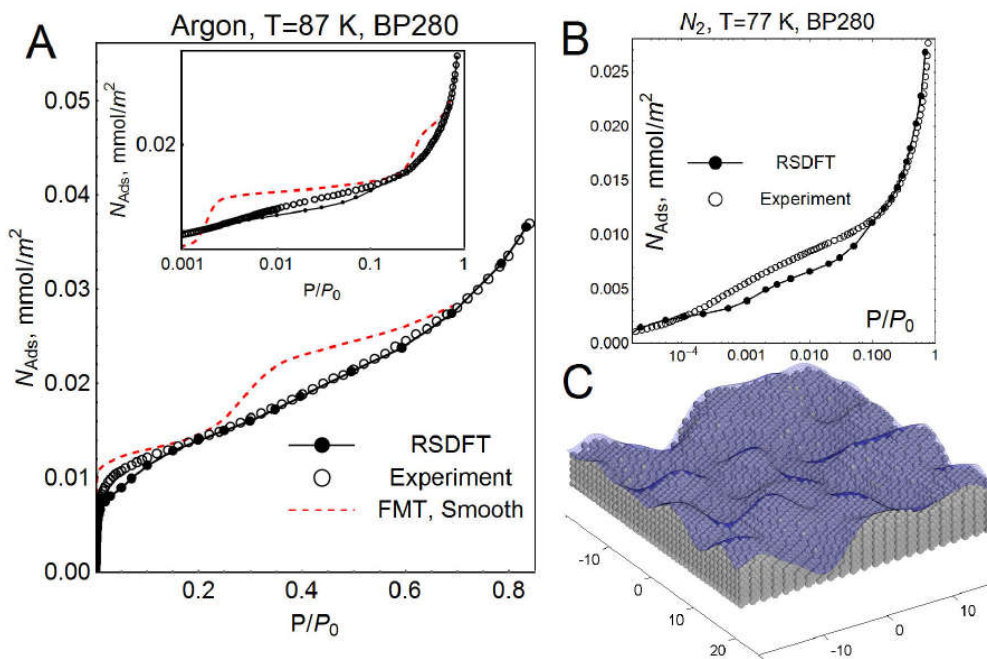
$$N_{ads} = \frac{1}{A N_A} \left( \int_0^{z_m} S(z)\rho(z)dz - \rho_0 A z_m \right) \quad (26)$$

где  $z_m$  - верхний предел интегрирования, который в случае замкнутой поры равен ширине поры, а в случае одной стенки выбирается достаточно большим.

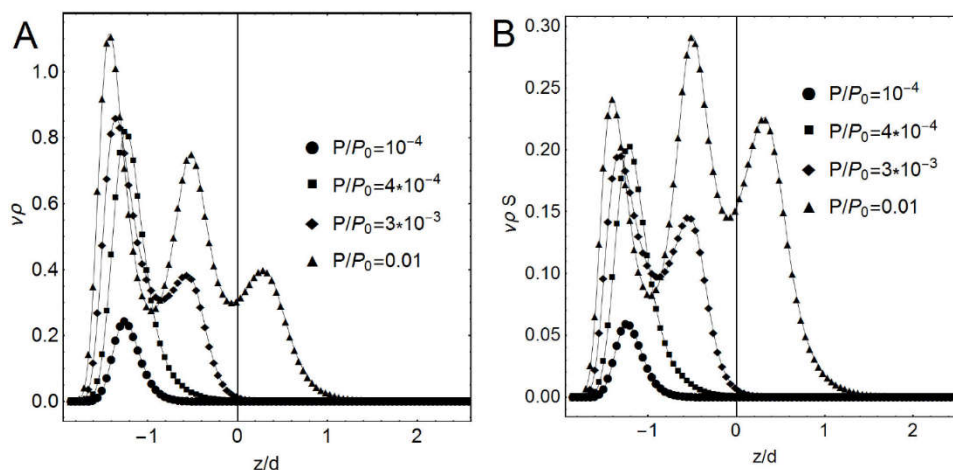
**В разделе 4.4** представлены результаты применения RSDFT, обсуждается восстановление свойств поверхности на основе экспериментов по низкотемпературной адсорбции. Эффективность RSDFT продемонстрирована на примере расчетов низкотемпературной адсорбции аргона и азота на реальном углеродном материале с гетерогенными поверхностями пор (BP280 Carbon Black). Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, что продемонстрировано в работе. Эксперименты и моделирование показывают, что изотерма низкотемпературной адсорбции для гладких поверхностей имеет ступенчатый вид. Такой тип изотерм хорошо описывается моделью FMT с гладкой стенкой. Однако в случае неоднородной поверхности существует принципиальное различие в форме изотерм, и (как видно из Рис. 9.A) экспериментальные данные не могут быть описаны стандартными подходами DFT, которые не учитывают пространственную неоднородность поверхности. RSDFT позволяет получить гладкую изотерму адсорбции для геометрически неоднородных поверхностей. Может быть решена обратная задача: дизайн поверхности из экспериментального исследования адсорбционных свойств (Рис. 9.C). Проведен анализ распределения плотности жидкости у стенки. Хорошо известно, что распределение плотности в случае идеальной поверхности имеет отчетливо узкие пики. Из распределений для шероховатых поверхностей рис. 10.A, видно, что при низких давлениях частицы аргона локализуются в дефектах поверхности, так как это сильные энергетические центры. По мере увеличения давления образуется больше слоев, но они не так отчетливо разделены, как в случае идеальной поверхности из-за случайной упаковки. В случае гладкой стенки известно образование упорядоченных монослоев флюида.



Действительно, из рис. 10 видно, что с увеличением давления профили непрерывно меняются без резкого появления новых пиков. Также границы между соседними пиками не столь резкие, что приводит к отсутствию ступенчатой области в изотерме адсорбции. RSDFT предлагает теоретическое описание термодинамических свойств жидкости вблизи геометрического неоднородного твердого тела. Строгий подход к описанию стохастической поверхности является новой особенностью разработанной модели.



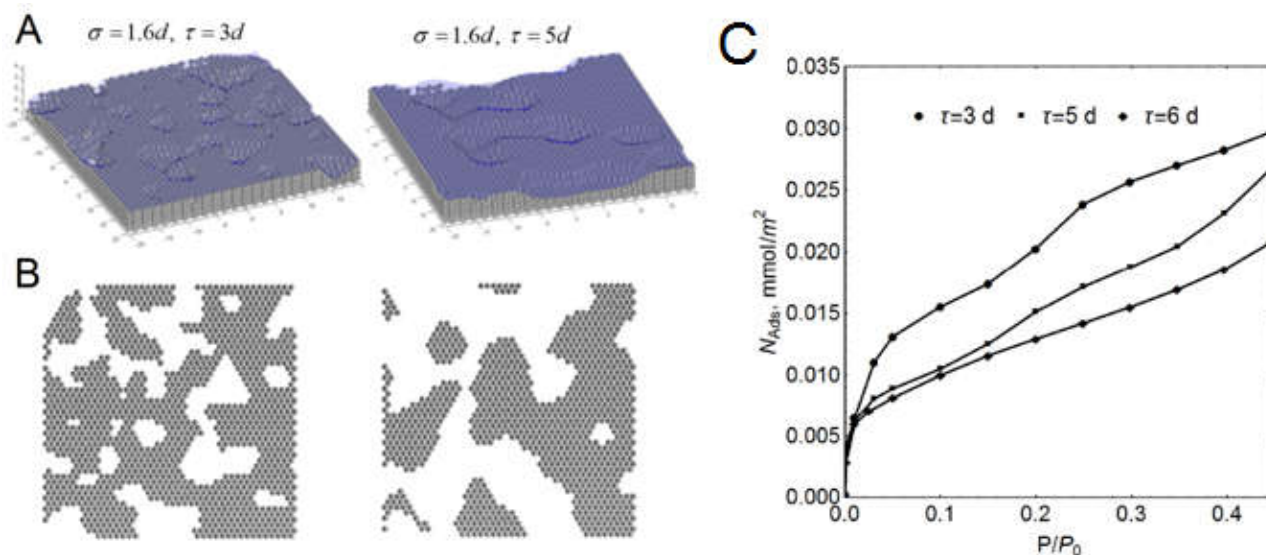
**Рис. 9.** Изотермы низкотемпературной адсорбции аргона (А) и азота (В) на углеродном материале Cabot BP-280. Представлено моделирование поверхности по параметрам, полученным на основе изотерм адсорбции (С).



**Рис. 10.** Распределение средней (А) и нормированной (В) плотности флюида в зависимости от  $z$  координаты по нормали к поверхности.

В разделе 4.5 представлены результаты применения RSDFT для несимметричных моделей гетерогенных материалов. Для описания процесса, в котором случайные дефекты образуются в первоначально гладкой поверхности, модель RSDFT была модифицирована с

помощью процедуры усечения (см. Рис. 11.A). RSDFT с такой модификацией был применен к нескольким неоднородным поверхностям с разными параметрами (рис. 11.C). Полученные результаты качественно совпадают с расчетами методом GCMC. Чем больше масштаб дефектов поверхности, тем более гладкая изотерма адсорбции, вследствие структурного перехода от четких молекулярных слоев к более неоднородной структуре в поверхностном слое флюида. Данный эффект наблюдается в численных экспериментах методом Монте-Карло с подобными гетерогенными поверхностями.



**Рис. 11.** 3D модели несимметричных гетерогенных поверхностей для различных параметров случайной геометрии (A). Продемонстрирован верхний слой данных моделей (B). Изотермы адсорбции для моделей несимметричных гетерогенных поверхностей с различными параметрами случайной геометрии (C). Рассмотрены модели с разными значениями корреляционной длины  $\tau = 3d, 5d, 6d$ ,  $d$  – диаметр молекулы углерода.

В разделе 4.6 обсуждаются результаты, полученные в четвертой главе. Параметрический анализ, подробно описанный в работе, демонстрирует сильное влияние характеристик шероховатости поверхности на поведение изотерм адсорбции. Поэтому конкуренция между воздействиями неоднородности поверхности и флюид-флюид взаимодействием приводят к разнообразию паттернов изотерм адсорбции. Представленная методика может быть использована для искусственной генерации шероховатых поверхностей с желаемыми адсорбционными характеристиками. Приводятся перспективы и рекомендации для дальнейшего развития данного направления. А именно: разработанный RS-DFT метод может быть эффективно применен к нескольким актуальным проблемам в науке о поверхности: оптимальная конструкция материала для задач хранения газа; исследование образования и структуры двойного электрического слоя на гетерогенных поверхностях; конкурентная адсорбция многокомпонентной жидкости, эффекты смачивания шероховатых поверхностей.

**В заключении** изложены основные выводы и результаты исследования:

1. Выявлены эффекты в молекулярных системах при взаимодействии флюида с геометрически гетерогенными мембранами и поверхностями различных материалов.
2. Применен современный аппарат теории случайных процессов и полей для описания моделей гетерогенных поверхностей и на его основе разработана модель статистической физики для исследования термодинамических свойств флюида.
3. Разработанные модели применены на практике для описания и прогноза адсорбционных свойств простых (мономолекулярных) и сложных (молекулярные цепочки) флюидов внутри наноразмерных пор.
4. Проведена апробация результатов в сравнении с экспериментальными данными для различных флюидов и материалов

### **По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Khlyupin A. N. Effects of smooth random surface on fluid monolayer thermodynamics //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – Т. 774. – №. 1. – С. 012024.
2. Khlyupin A., Aslyamov T. Random Process Theory Approach to Geometric Heterogeneous Surfaces: Effective Fluid–Solid Interaction //Journal of Statistical Physics. – 2017. – Т. 167. – №. 6. – С. 1519-1545.
3. Aslyamov T., Khlyupin A. Density functional theory formulation for fluid adsorption on correlated random surfaces //The Journal of chemical physics. – 2017. – Т. 147. – №. 15. – С. 154703
4. Aslyamov T., Pletneva V., Khlyupin A. Random surface statistical associating fluid theory: Adsorption of n-alkanes on rough surface //The Journal of chemical physics. – 2019. – Т. 150. – №. 5. – С. 054703
5. Khlyupin A. N., Dinariev O. Y. Fractal analysis of the 3D microstructure of porous materials //Technical Physics. – 2015. – Т. 60. – №. 6. – С. 805-810.
6. Aslyamov T., Khlyupin, A., Pletneva, V., Akhatov, I. S. Theoretical Approach to Rough Surfaces Characterization for Silica Materials //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. Т. 123,- № 47, - С. 28707-28714
7. Khlyupin A. N., Dinariev O. Y. Equation of state of fluid monolayer absorbed on a stochastic surface //XXXI International Conference on Equations of State for Matter (ELBRUS 2016). – 2016. – С. 83-83.
8. Timur Aslyamov, Aleksey Khlyupin, Vera Pletneva. Density Functional Theory for Fluid Adsorption on Rough Surfaces. Book of Abstracts. InterPore2019 Valencia. – 2019. – С. 46.
9. А.Н. Хлюпин. Статистическая физика взаимодействующих виртуальных кластеров на случайных ультраметрических деревьях // Труды 61 Всероссийской научной конференции МФТИ с международным участием. – М.: МФТИ, 2018.

10. А.Н. Хлюпин, О.Ю. Динариев. Влияние случайной геометрии поверхности на термодинамику монослоя адсорбции // Труды 28 Научной конференция МФТИ с международным участием. – М.: МФТИ, 2015 – С. 22.

## Автореферат

Отпечатано с оригинал-макетов Заказчика  
в типографии "Переплетофф"  
Адрес: г. Долгопрудный, ул. Циолковского, 4.  
Тел: 8(903) 511 76 03. [www.perepletoff.ru](http://www.perepletoff.ru)  
Формат 148 x 210 мм. Бумага офсетная.  
Печать цифровая. Тираж 50 экз.  
Мягкий переплет.  
Заказ № 1 от 10.01.2020 г.