

МОДЕЛЬ БИНАРНОЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ КОАДСОРБЦИИ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ ПРИ ПРИТЯЖЕНИИ ЧАСТИЦ РАЗНОГО ТИПА

Адсорбция бинарных газовых смесей на поверхности твердых тел представляет значительный интерес как с практической, так и с теоретической точки зрения. Простейшей теоретической моделью, учитывающей физические взаимодействия между адсорбированными молекулами, является модель решеточного газа с взаимодействием только ближайших соседей. Нами проведен полный анализ фазовой диаграммы этой модели на квадратной решетке в основном состоянии при притяжении ближайших соседей и при произвольном знаке взаимодействий частиц одного сорта. Используя принцип минимума большего термодинамического потенциала в устойчивой фазе, построено разбиение пространства параметров модели (пространства энергий латеральных взаимодействий) на 14 областей, отличающихся типом фазовой диаграммы.

Ключевые слова: адсорбция, бинарные газовые смеси, модель решеточного газа, фазовые переходы, основное состояние.

Работа была выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №17-71-20053).

Введение. Адсорбция газовых смесей на поверхности твердых тел представляет значительный интерес как с точки зрения практического применения, так и с точки зрения науки о поверхности [1, 2]. Несмотря на значительные усилия экспериментаторов и теоретиков, направленных на изучение адсорбции смесей, до сих пор остается много нерешенных проблем. Высокоточные эксперименты по изучению адсорбции газовых смесей весьма трудоемки и дорогостоящи, в частности, по сравнению с аналогичными исследованиями для чистых газов. При теоретическом описании многокомпонентной адсорбции основными параметрами моделей являются энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-субстрат.

Чаще всего при построении модели адсорбционного слоя используется один из вариантов модели решеточного газа, который изучается обычно методами Монте-Карло, трансфер матрицы, ренорм-группы, кластерными методами и т.д. [3–9].

Несмотря на значительное количество теоретических работ в этом направлении, опубликованных в последнее время, до сих пор отсутствует полный анализ даже простейшего случая мономолекулярной бинарной адсорбции на квадратной решетке при учете латеральных взаимодействий только ближайших соседей. В недавних работах авторов [8, 9] было проведено систематическое исследова-

ние этой модели в условиях отсутствия латеральных взаимодействий между молекулами разных сортов.

Целью настоящей работы является полный анализ основного состояния описываемой модели при притяжении частиц разных сортов.

Модель и метод. В настоящей работе мы будем изучать модель адсорбции, описанной в работах [4, 8, 9]. В отличие от предыдущих работ авторов [8, 9], посвященных изучению аддитивных смесей, мы рассмотрим случай с притяжением частиц различных сортов.

Термодинамический гамильтониан этой модели может быть записан в следующем виде:

$$\begin{aligned} H_{\text{ieff}} = & \varepsilon_{AA} \sum_{\langle i,j \rangle} n_{A_i} n_{A_j} + \\ & + \varepsilon_{BB} \sum_{\langle i,j \rangle} n_{B_i} n_{B_j} + \\ & + \varepsilon_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} (n_{A_i} n_{B_j} + n_{B_i} n_{A_j}) - \\ & - \mu_A \sum_i n_{A_i} - \mu_B \sum_i n_{B_i}, \end{aligned} \quad (1)$$

где n_{A_i} — число заполнения частиц сорта А (1, если i -й узел занят частицей сорта А, и 0, если узел пуст или занят частицей сорта В); аналогично определяется число заполнения n_{B_i} ; ε_{AA} — энергия взаимодействия частиц сорта А, расположенных в соседних узлах решетки; аналогично определяются

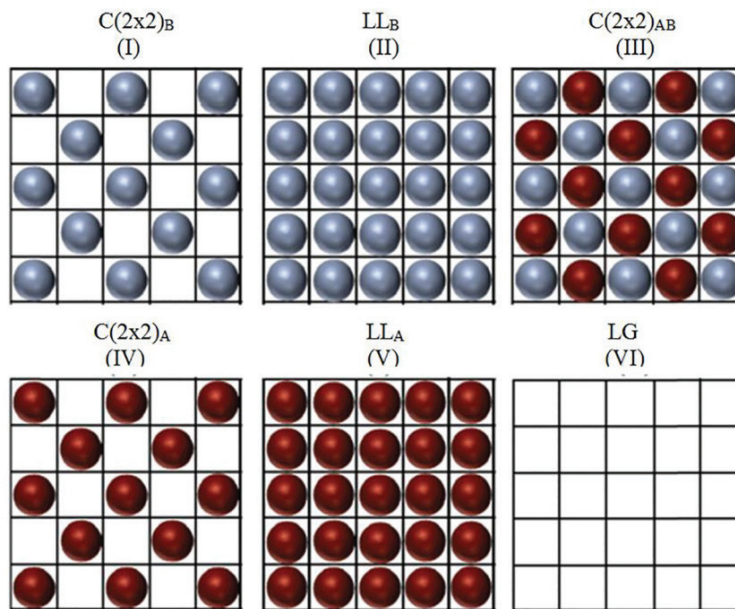


Рис. 1. Все возможные фазы данной модели при учете взаимодействий только ближайших соседей

Таблица 1

Тип структуры	Большой термодинамический потенциал на один узел
Структура шахматной доски частиц B C(2x2) _B (I)	$\Omega_I = -\frac{\mu_B}{2}$
Конденсированная фаза частиц B LL _B (II)	$\Omega_{II} = -\mu_B + 2\varepsilon_{BB}$
Конденсированная фаза со структурой шахматной доски C(2x2) _{AB} (III)	$\Omega_{III} = -\frac{\mu_A}{2} - \frac{\mu_B}{2} + 2\varepsilon_{AB}$
Структура шахматной доски частиц A C(2x2) _A (IV)	$\Omega_{IV} = -\frac{\mu_A}{2}$
Конденсированная фаза частиц A LL _A (V)	$\Omega_V = -\mu_A + 2\varepsilon_{AA}$
Чистая поверхность. Фаза решеточного газа LG (VI)	$\Omega_{VI} = 0$

энергии ε_{BB} и ε_{AB} ; μ_A — химический потенциал частиц сорта A, аналогично, μ_B — химический потенциал частиц сорта B.

Все возможные фазы (упорядоченные структуры) данной модели показаны на рис. 1.

Результаты и обсуждение. Нашей задачей является анализ основного состояния (при $T = 0$ К).

Построение фазовой диаграммы системы на плоскости (μ_A, μ_B) в основном состоянии при заданном наборе взаимодействий $(\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BB})$ сводится к определению области устойчивости каждой из шести возможных фаз (рис. 1), исходя из условия минимума большого термодинамического потенциала, приходящегося на одну ячейку (один узел) решетки [8, 9].

Значения большого термодинамического потенциала для каждой из упорядоченных фаз I, II, ..., VI, приведены в табл. 1.

В работах [8, 9] был проведен полный анализ модели при $\varepsilon_{AB} = 0$. Было показано, что плоскость параметров может быть разбита на 6 частей, в каждой из которых фазовые диаграммы основного состояния на плоскости (μ_A, μ_B) качественно эквивалентны друг другу.

Для того чтобы провести аналогичный анализ для $\varepsilon_{AB} \neq 0$, удобно перейти к безразмерным величинам энергий взаимодействий и химических потенциалов, выбрав в качестве единицы измерения $|\varepsilon_{AB}|$.

Модель естественным образом распадается на два различных варианта: при $\varepsilon_{AB} > 0$ и при $\varepsilon_{AB} < 0$. Отличие в этих вариантах заключается в выражении для Ω_{III} . Оно принимает следующий вид:

$$\Omega_{III} = -\frac{\mu_A}{2} - \frac{\mu_B}{2} \pm 2, \quad (2)$$

где знак «+» соответствует случаю $\varepsilon_{AB} > 0$ и знак «-» случаю $\varepsilon_{AB} < 0$.

В данной работе нами был изучен случай $\varepsilon_{AB} > 0$. При построении разбиения плоскости параметров $(\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB})$ на области эквивалентности фазовых диаграмм основного состояния в плоскости (μ_A, μ_B) необходимо получить разбиение плоскости $(\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB})$ для каждой из фаз I, II, ..., VI, а затем их объединить.

В качестве простого примера рассмотрим разбиение плоскости $(\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB})$ при $\varepsilon_{AB} > 0$ для фазы LG (фазы VI).

Устойчивость фазы LG определяется следующей системой неравенств:

$$\begin{cases} 0 < -\frac{\mu_B}{2}; \\ 0 < -\mu_B + 2\varepsilon_{BB}; \\ 0 < -\frac{\mu_A}{2} - \frac{\mu_B}{2} + 2\varepsilon_{BB}; \\ 0 < -\frac{\mu_A}{2}; \\ 0 < -\mu_A + 2\varepsilon_{AA}. \end{cases} \quad (3)$$

Решая систему (3), мы получаем четыре типа решений в зависимости от параметров ε_{AA} и ε_{BB} . Действительно, из (3) следует

$$\begin{cases} \mu_B < 0; \\ \mu_A < 0; \\ \mu_B < 2\varepsilon_{BB}; \\ \mu_A < 2\varepsilon_{AA}. \end{cases} \quad (4)$$

Из анализа (4) следует 4 варианта поведения границ области устойчивости фазы LG:

1. $\varepsilon_{AA} > 0, \varepsilon_{BB} > 0 \Rightarrow \{\mu_A < 0; \mu_B < 0\}$.
2. $\varepsilon_{AA} > 0, \varepsilon_{BB} < 0 \Rightarrow \{\mu_A < 0; \mu_B < 2\varepsilon_{BB}\}$.
3. $\varepsilon_{AA} < 0, \varepsilon_{BB} > 0 \Rightarrow \{\mu_A < 2\varepsilon_{AA}; \mu_B < 0\}$.
4. $\varepsilon_{AA} < 0, \varepsilon_{BB} < 0 \Rightarrow \{\mu_A < 2\varepsilon_{AA}; \mu_B < 2\varepsilon_{BB}\}$.

Аналогично строится разбиение плоскости $(\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB})$ для оставшихся пяти фаз. После объединения всех разбиений получается окончательное разбиение плоскости $(\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB})$ на 14 областей, отличающихся структурой фазовой диаграммы основного состояния.

Получившееся разбиение показано на рис. 2. Так же как и в случае $\varepsilon_{AB} = 0$, получившееся разбиение симметрично относительно биссектрисы первого и четвертого квадранта $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$.

Таким образом, для полной характеристики исследуемой модели достаточно изучить по одному представителю из каждой 14 областей, показанных на рис. 2.

Проведенный нами анализ, так же как и полученные ранее результаты [8, 9], могут быть полезны при интерпретации экспериментальных данных адсорбции бинарных смесей.

Вместе с тем не редкость и существенно более сложные системы [10, 11], теоретическое изучение которых также вполне возможно с использованием изложенных подходов.

Построение соответствующих фазовых диаграмм в основном состоянии, а также при ненулевых температурах, в каждой из полученных областей будет изложено в дальнейших работах.

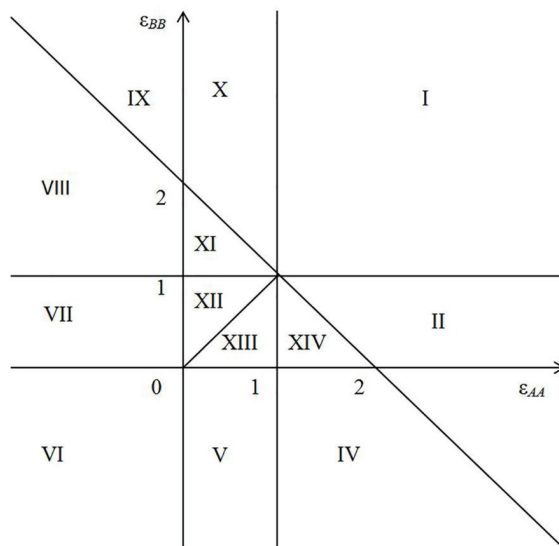


Рис. 2. Разбиение плоскости параметров $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$ на области эквивалентности фазовых диаграмм основного состояния

Библиографический список

1. Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces / Ed. W. Rudzinski, W. A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier Science, Amsterdam, New York, 1996. Vol. 104. 883 p.
2. Yang R. T. Gas separation by adsorption processes. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2013. 321 p.
3. Boro'wko M., Patrykiewicz A., Rzyzko W., Sokolowski S. A Monte Carlo study of adsorption from mixtures of dimers and monomers on heterogeneous solid surfaces // *Langmuir*. 1997. Vol. 13 (5). P. 1073–1078. DOI: 10.1021/la950940a.
4. Garcia G. D., Sánchez-Varretti F. O., Bulnes F., Ramirez-Pastor A. J. Monte Carlo study of binary mixtures adsorbed on square lattices // *Surface Science*. 2012. Vol. 606 (1-2). P. 83–90. DOI: 10.1016/j.susc.2011.09.002.
5. Pinto O. A., Pasinetti P. M., Ramirez-Pastor A. J., Nieto F. D. The adsorption of a mixture of particles with non-additive interactions: a Monte Carlo study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. Vol. 17. P. 3050–3058. DOI: 10.1039/C4CP04428B.
6. Pinto O. A., Pasinetti P. M., Ramirez-Pastor A. J. Quasichemical approach for adsorption of mixtures with nonadditive lateral interactions // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 392. P. 1088–1096. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.146.
7. Sanchez-Varretti F. O., Pasinetti P. M., Bulnes F. M., Ramirez-Pastor A. J. Adsorption of laterally interacting gas mixtures on homogeneous surfaces // *Adsorption*. 2017. Vol. 23, Issue 5. P. 651–662. DOI: 10.1007/s10450-017-9885-2.
8. Fefelov V. F., Stishenko P. V., Kutanov V. M., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. Monte Carlo study of adsorption of additive gas mixture // *Adsorption*. 2016. Vol. 22. P. 673–680. DOI: 10.1007/s10450-015-9753-x.
9. Fefelov V. F., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. Phase diversity in an adsorption model of an additive binary gas mixture for all sets of lateral interactions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20. P. 10359–10368. DOI: 10.1039/C7CP08426A.
10. Kampschulte L., Werblowsky T. L., Kishore R. S. K., Schmittl M., W. M. Heckl, Lackinger M. Thermodynamical equilibrium of binary supramolecular networks at the liquid-solid interface // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. Vol. 130. P. 8502–8507.
11. Sahoo P. K., Memaran S., Xin Y., Balicas L., Gutiérrez H. R. One-pot growth of two-dimensional lateral heterostructures via sequential edge-epitaxy // *Nature*. 2018. Vol. 553. P. 63–67. DOI: 10.1038/nature25155.

МЫШЛЯВЦЕВ Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор (Россия), проректор по учебной работе.

SPIN-код: 1405-0884

AuthorID (РИНЦ): 44784

ResearcherID: H-7654-2013

AuthorID (SCOPUS): 6701836796

МЫШЛЯВЦЕВА Марта Доржукаевна, доктор физико-математических наук, доцент (Россия), заведующая кафедрой «Высшая математика».

SPIN-код: 4952-9267

AuthorID (РИНЦ): 391268

ResearcherID: H-5361-2013

ФЕФЕЛОВ Василий Федорович, кандидат химических наук, начальник НИЧ.

SPIN-код: 7687-1694

AuthorID (РИНЦ): 566703

ORCID: 0000-0002-0571-6230

AuthorID (SCOPUS): 2663378040

ResearcherID: J-3628-2013

Адрес для переписки: myshlav@mail.ru

Для цитирования

Мышлявцев А. В., Мышлявцева М. Д., Фефелов В. Ф. Модель бинарной мономолекулярной коадсорбции на квадратной решетке при притяжении частиц разного типа // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 123–126. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-123-126.

Статья поступила в редакцию 29.05.2018 г.

© А. В. Мышлявцев, М. Д. Мышлявцева, В. Ф. Фефелов

УДК 004.4'22

DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-126-132

Е. Ю. АНДИЕВА
Е. М. ГУРЬЕВА
В. А. МИХАЙЛОВ

Омский государственный
технический университет,
г. Омск

АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ЭКОСИСТЕМЫ РАЗРАБОТКИ РЕШЕНИЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ АВТОМАТИЗАЦИИ

Проблема формирования эффективной «цифровой» организации базы инженерных знаний ИТ-проектов обозначила задачу формирования специализированной среды для накопления базы лучших инженерных практик. Статья содержит подробный анализ технологических платформ, применимых для обеспечения экосистемы формирования базы инженерных практик в области цифровых решений I4.0. В статье выделены основные проблемы обеспеченности экосистемы разработок решений промышленной автоматизации с учетом особенностей глобальных изменений в области цифровых инженерных практик. В ходе исследования выявлено, что существует тот же ряд нерешенных проблем значительного отставания в обеспеченности экосистемы разработки сложных интегральных решений промышленной автоматизации. Решения, охватывающие большинство процессов ЖЦ систем и его модели, являются зарубежными и проприетарными.

Ключевые слова: индустрия 4.0 (I4.0), экосистема, системная инженерия, инженерно-техническая система, цифровые инженерные практики.

Введение. На сегодняшний день наблюдается активная проектная деятельность в области разработки цифровых решений для производственных систем в Российской Федерации (РФ). Такая ситуация обусловлена вызовами — глобальной цифровизацией пространства ведущих экономик мира, существенными ограничениями в рамках санкций и необходимостью быстрого реагирования на них и активного импортозамещения ИТ-продуктов и услуг. В направлении новой Технологической инициативы инновационного развития РФ [1] формируется парадигма цифровой экономики [2, 3].

Особенностью сложившейся макроэкономической ситуации РФ является концентрация управления финансовыми ресурсами при значительном

территориальном удалении производственных. Менеджмент компаний, индустриальных флагманов российской экономики, в том числе нефтегазовых, ставит цель глобальной цифровизации производственных систем и осуществления высокотехнологичного контроля бизнес-деятельности в рамках вертикальной организации управления. Также сформировалось устойчивое и высокопрофессиональное понимание необходимости перехода к управлению сверхбольших компаний на основе внутренних партнерских взаимовыгодных отношений, в большой степени ориентированных на эффективную горизонтальную интеграцию. Наиболее сложная ситуация складывается с цифровыми инженерно-технологическими проектными решениями,