

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Fizycznej  
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Władysław RUDZIŃSKI

**Jedno- i dwucząstkowe funkcje dystrybucji w ciekłych fazach  
adsorpcyjnych \***

Одно- и двухчастичные функции распределения в жидких адсорбционных  
фазах

One- and Two-body Distribution Functions in Liquid Adsorbate Phases

WSTĘP

Ogólnie rzecz biorąc, opis teoretyczny cieczy różni się znacznie od opisu teoretycznego gazów z następujących powodów. Przede wszystkim brak tu tak wygodnego i powszechnie wykorzystywanego w teorii gazów małego parametru, jakim w przypadku gazów jest gęstość, nie można też zaniedbywać stanów, gdy większa liczba cząstek znajduje się w bliskiej od siebie odległości. Opis zaadsorbowanej fazy powierzchniowej, traktowanej jako ciecz, wydaje się więc bardziej skomplikowany niż opis adsorpcyjnej fazy gazowej, choć jest on równocześnie nie mniej ważny. Należy bowiem zdać sobie sprawę z faktu, że wszystkie zjawiska adsorpcji wykorzystywane w procesach wielkoprzemysłowych, to zjawiska adsorpcji przebiegające przy bardzo wysokich ciśnieniach wolnej fazy adsorptywu, a więc w takich warunkach, gdy faza powierzchniowa jest już cieczą.

Dotychczasowy opis teoretyczny zjawisk adsorpcji koncentrował się głównie na tradycyjnym problemie wyznaczenia izoterm adsorpcji, biorąc w miarę upływu lat do rozważań coraz bardziej skomplikowane układy w sensie wyrażenia na energię adsorbujących się molekuł.

Był to więc opis globalny fazy adsorpcyjnej, bez wnikania szczegółowiej w sytuację wewnętrzną adsorbujących się molekuł. Jeśli już poja-

\* Publikacja niniejsza oparta jest na wynikach pracy doktorskiej autora, wykonanej w Katedrze Chemii Teoretycznej UJ w Krakowie w r. 1970.

wiały się pewne stwierdzenia odnośnie tej sytuacji, to były to raczej arbitralne założenia modelowe niż wynik bardziej ogólnych rozważań.

Celem tej pracy jest przebadanie własności ciekłych faz adsorpcyjnych na powierzchniach homogenicznych w oparciu o potencjałowy model zjawiska adsorpcji i przy użyciu metod właściwych mechanice statystycznej. Badanie to polegać będzie na wyznaczeniu jedno- i dwucząstkowych funkcji dystrybucji, zestaw bowiem tych funkcji daje bardziej wyczerpujące informacje na temat sytuacji w fazach powierzchniowych niż jakiegokolwiek inne wielkości fizyczne. Wiadomo bowiem, że w takim przypadku, gdy energię oddziaływania międzycząsteczkowego można uważać za addytywnie złożoną z oddziaływań dwucząsteczkowych, cała termodynamika układu daje się wyrazić poprzez te dwie funkcje. Sama zaś postać tych funkcji jest źródłem informacji o walorach wybitnie poglądowych.

Gdy chodzi o dotychczasowe prace na ten temat, to za niewątpliwie pionierską trzeba uznać pracę S. Ono [1] z uniwersytetu w Kyushu (Japonia). Metoda teoretyczna, którą się Ono posługuje, wywodzi się z jego wcześniejszych pokrewnych tematycznie prac. Faza powierzchniowa opisana jest za pomocą teorii dziurowej, z jednoczesnym zastosowaniem przybliżenia Bragga-Wiliamsa, gdy chodzi o ocenę ilości par molekula — dziura [2, 3]. Oddziaływanie z powierzchnią ciała stałego zostało z założenia ograniczone do pierwszej warstwy tego quasi-krystalicznego modelu, bezpośrednio sąsiadującej z powierzchnią. Ono zapowiedział wprawdzie rozszerzenie teorii na przypadek oddziaływań długozasięgowych, ale sądząc z piśmiennictwa i wyboru prac nadesłanych przez Ono, zapowiedź ta nie została na razie spełniona. Mankamentem teorii Ono jest też nieciągłość jednocząsteczkowej funkcji dystrybucji, a w pewnych przypadkach nawet jej niejednoznaczność.

Temat ten został podjęty na nowo przed czterema laty w serii prac F. M. Kuniego [4, 5] z uniwersytetu w Leningradzie. Punktem wyjścia jest w nich nowy sposób rozwinięcia korelacyjnych funkcji Ursella — Mayera w szereg funkcyjny, którego współczynniki rozwinięcia zależą od jedno- i dwucząstkowych funkcji dystrybucji w wolnej fazie adsorptywu. Metoda Kuniego, choć odznaczająca się dużą elegancją, ma jednak jedno poważne ograniczenie. Pozwala bowiem wyznaczyć jedynie asymptotyczną postać tych funkcji dystrybucji dla dużych odległości od powierzchni, takich że odwrotność tej odległości jest małym parametrem. Metoda jest zatem nieużyteczna w przypadku bliskich odległości od powierzchni, gdzie zachodzą zjawiska najciekawsze.

Podjęte badania bazują na tunelowej teorii cieczy Barkera [6—8], obecnie najbardziej obiecującej teorii stanu ciekłego, a nadto na wynikach teoretycznych Barkera dotyczących układów pseudoliniowych w polu zewnętrznym.

## CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Obecnie zostaną przedstawione zasadnicze cechy modelu tunelowego wraz z pryncypiami teorii Barkera dla układów liniowych w polu zewnętrznym, jako że stanowią one podstawy proponowanego w tej pracy sposobu.

W modelu tunelowym układ dzieli się na przyzmy heksagonalne, z których każda zawiera jednakową ilość cząstek. Cząstki określonej przyzmy (tunelu) poruszają się niezależnie od położenia cząstek w pozostałych przyzmach, ale tylko w obrębie własnej przyzmy. Ruch cząstek przypomina przeto ruch w tunelu. Zaniebduje się też w modelu Barkera wymianę cząstek między różnymi tunelami. Już te założenia pozwalają rozbić całość konfiguracyjną na iloczyn jednakowych całek dla każdego tunelu z osobna. Dalej następują szczegółowsze założenia. Zakłada się nadto, że oddziaływanie między cząstkami określonego tunelu jest takie, jak gdyby cząstki poruszały się wyłącznie po osi tunelu.

Rozpatrując oddziaływanie określonej cząstki z cząstkami innych tuneli zakłada się możliwość ruchu tej cząstki w obrębie całego tunelu. Oddziaływanie jest jednak takie, jak gdyby cząstki poszczególnych serii tuneli-sąsiadów były równomiernie „rozsmarowane” na ściankach cylindrów przechodzących przez osie tuneli należących do tych serii. Ilość tuneli w poszczególnych seriach i promień cylindra dla określonej serii dają się oczywiście wyznaczyć z geometrii podziału układu na przyzmy heksagonalne.

Energia potencjalna oddziaływań daje się więc zapisać jako suma dwóch członów. Jednego, zależnego od odległości wzajemnej cząstek na osi tunelu, i drugiego, zależnego od odległości cząstek od osi tunelu. Matematycznie wyraża to możliwość dalszego rozbitcia całki konfiguracyjnej dla jednego tunelu na iloczyn  $M+1$  całek, gdzie  $M$  jest ilością cząstek w tunelu. Wśród nich jest  $M$  jednakowych całek pojedynczych dla części płaskiej ruchu cząstek (w płaszczyźnie prostopadłej do osi tunelu) oraz jedna  $M$ -krotna całka, odnosząca się do ruchów podłużnych.

Gdy chodzi o ruch płaski, to jest to, jak widać, ruch w polu o symetrii centralnej. Ów centralno-symetryczny potencjał wyznacza się sumując oddziaływania określonej cząstki w odległości  $R$  od osi tunelu, ze wszystkimi cylindrami określonymi dla tego tunelu. Poniżej zostaje przytoczony wynik Barkera dający wyrażenie  $v(R)$  na omawiany potencjał.

$$V(R) = \sum_i \left( \frac{n_i}{2\Pi\xi_i l^2} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_0^{2\pi} d\varphi U(|\sqrt{R^2 + \xi_i^2 l^2 - 2\xi_i l \cos\varphi + z^2}|) \xi_i l \quad (1)$$

gdzie:  $n_i$ ,  $l$  oraz  $\xi_i l$  to: numer serii sąsiadów, odległość między osiami tuneli oraz promień cylindra serii  $i$ .

Z postaci potencjału widać, że omawiane całki jednokrotne, odnoszące

się do ruchu płaskiego, nie dadzą się wyrazić analitycznie, ale łatwo mogą być policzone w sposób maszynowy.  $M$ -krotna całka, odnosząca się do ruchów podłużnych, nie może być wyliczona w sposób bezpośredni na maszynach z uwagi na to, że krotność jej jest na ogół bardzo duża. Powoduje to konieczność koncepcyjnego rozwiązania zagadnienia układów jednowymiarowych o dużej liczbie cząstek. Zagadnieniu temu poświęcone są dwie prace Barkera [9, 10], z których pierwsza dotyczy zwykłych układów pseudoliniowych bez obecności pola zewnętrznego, druga zaś — tych samych układów w polu. Przypadek pierwszy udało się Barkerowi sprowadzić do zagadnienia całki jednokrotnej. Z punktu widzenia autora niniejszej pracy bardziej interesujące są wyniki drugiej z omawianych prac Barkera. Właśnie przy okazji tej pracy rzucił Barker myśl o wykorzystaniu wyników w niej zawartych do zagadnień powierzchniowych. Jako pole zewnętrzne można bowiem w szczególności przyjąć pole sił adsorbentu.

Należy jednak rozwiązać cały podstawowy problem, jak zagadnienie trójwymiarowej fazy powierzchniowej w polu zewnętrznym sprowadzić do punktu, w którym można by zastosować wyniki Barkera dla układów liniowych w polu zewnętrznym.

Ściśle rzecz biorąc, układy rozpatrywane przez Barkera należy nazwać pseudoliniowymi, gdyż hamiltonian tych układów (część potencjalna),  $E$ , definiuje Barker następująco:

$$E = \sum_i \varepsilon(r_i) + U(r_i, r_{i+1}) \quad \begin{array}{l} \varepsilon \text{ — energia w polu zewnętrznym} \\ U \text{ — energia oddziaływania dwu cząstek} \end{array} \quad (2)$$

gdzie, zgodnie z przyjętą w tej pracy notacją (brak strzałek),  $r_i$  oznacza zespół trzech współrzędnych  $x_i, y_i, z_i$ . Rygor liniowości objawia się dopiero w zdefiniowaniu warunkowej całki konfiguracyjnej  $Q_N(r)$  w postaci:

$$Q_N(r_{N+1}) = \int \dots \int_{z_1 < z_2 < \dots < z_{N+1}} \prod_{i=1}^N \exp \left[ \frac{\varepsilon(r_i)}{-kT} + \frac{U(r_i, r_{i+1})}{-kT} \right] d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (3)$$

Jest to całka konfiguracyjna układu, w którym jedna cząstka znajduje się stale w punkcie  $R r_{i+1}$ , a pozostałe  $N$  cząstek przyjmuje położenia o składowych zetowych w przedziale pomiędzy 0 i  $z_{n+1}$ . Oczywiście taki zapis całki konfiguracyjnej wprowadza też założenie o istnieniu oddziaływań tylko między najbliższymi sąsiadami w tym pseudoliniowym układzie. Oznaczając dalej:

$$F(r) = \exp \left[ \frac{\varepsilon(r)}{-kT} \right] \quad (4)$$

$$H(r, r') = \exp \left[ \frac{U(r, r')}{-kT} \right] \quad (5)$$

ze wzoru (3) otrzymuje się:

$$Q_N(r) = \iiint_{Z' < Z} Q_{N-1}(r') F(r') H(r, r') d^3 r' \quad (6)$$

Definiując  $Q_0(r)$  jako równe jedności, warunkową grandkanoniczną funkcję rozdziału  $G(r)$  można zapisać w postaci:

$$G(r) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Q^N(r) \quad (7)$$

Biorąc zaś pod uwagę równanie (6), otrzymuje się następujące równanie całkowe dla tej warunkowej grandkanonicznej funkcji rozdziału:

$$G(r) = 1 + \lambda \iiint_{o < z' < z} G(r') F(r') H(r, r') d^3 r' \quad (8)$$

Jest to warunkowa grandkanoniczna funkcja rozdziału dla układu rozciągającego się w przedziale  $\langle o, z \rangle$ , gdzie  $z$  jest składową zetową cząstki o ustalonym położeniu. Zwykła grandkanoniczna funkcja rozdziału  $G^*$  dla dyskutowanego układu, rozciągającego się w przedziale  $\langle o, Z \rangle$ , będzie na podstawie równań (6—8) dana równaniem:

$$G^* = \lambda \iiint_{o < z < Z} F(r') G(r') d^3 r' \quad (9)$$

W celu wyznaczenia jedno- i dwucząstkowych funkcji dystrybucji definiuje się jeszcze warunkową grandkanoniczną funkcję rozdziału  $G'(r)$  dla układu rozciągającego się w obszarze  $\langle z, Z \rangle$ . W analogii do równania (8) będzie mieć ona postać:

$$G'(x, y, Z - z) = 1 + \lambda \iiint_{z < z' < Z} G'(x', y', Z - z') F(x', y', Z - z') H(r, r') d^3 r' \quad (10)$$

Wkład zatem stanów układu, w których jedna cząstka znajduje się na pewno w elemencie  $d^3 r$ , otaczającym punkt  $r$ , do zwykłej grandkanonicznej funkcji rozdziału  $G^*$  będzie:

$$\lambda F(r) G(r) G'(r) d^3 r \quad (11)$$

Dzieląc równanie (11) przez  $G^*$ , otrzymuje się prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w elemencie  $d^3 r$  w otoczeniu punktu  $r$ . Stąd wynika wzór na jednocząstkową funkcję dystrybucji  $\varrho^{(1)}(r)$ .

$$\varrho^{(1)}(r) = (G^*)^{-1} \cdot \lambda \cdot F(r) G(r) G'(r) \quad (12)$$

Podobne rozumowanie prowadzi do wzoru na dwucząstkową funkcję dystrybucji oznaczaną dalej jako  $\varrho^{(2)}(r_1, r_2)$ .

$$\varrho^{(2)}(r_1, r_2) = (G^*)^{-1} \lambda^2 G(r_1) G'(r_2) F(r_1) F(r_2) H(r_1, r_2) \quad (13)$$

W dalszych rozważaniach przyjęto założenie, że model tunelowy Barkera jest właściwie odmianą teorii cel, o tyle doskonalszą, że dopuszcza ona możliwość znalezienia się bardzo wielu cząstek celi w jednym tylko

kierunku przy opisie ich wzajemnych oddziaływań. Stąd i z warunku minimalizacji oddziaływań cząstek celi z resztą układu wywodzi się kształt tej celi jako pryzmy heksagonalnej. W zasadzie można by wyobrazić sobie celę, której obszar stykałby się z powierzchnią adsorbentu, a ruch cząstek adsorptywu należących do tej celi odbywałby się po prostej prostopadłej do powierzchni przy opisie ich wzajemnych oddziaływań. W tym jednak przypadku nie można by absolutnie założyć jednakowego „rozsmarowania” cząstek na ścianach celi ani też jednakowej odległości ścian celi od osi cząstek. Wydaje się jednak bezsporne, zważywszy na kształt potencjału adsorpcji, jako funkcji odległości od powierzchni, że cела ta powinna mieć symetrię obrotową względem osi cząstek. Dalej odległość ścian celi od osi cząstek w pewnej od powierzchni odległości powinna być tym większa, im mniejsza jest gęstość adsorptywu na tej odległości od powierzchni. Na znacznych odległościach od powierzchni cела ta powinna przechodzić w normalny tunel, jak u Barkera.

Nasuwa się od razu spostrzeżenie, że z uwagi na nieregularny kształt takiej celi, nie jest możliwy podział fazy powierzchniowej pomiędzy takie cele. Trudność ta okaże się jednak nieistotna. Dla znalezienia jedno- i dwucząstkowych funkcji dystrybucji wystarczy rozważać własności pojedynczej celi. Biorąc powyższe argumenty pod uwagę, przyjęto, że cела ma kształt nieregularnego walca o promieniu równym  $W(z)$ , gdzie  $W(z)$  jest wielomianem zmiennej z postaci:

$$W(z) = l + az \quad (14)$$

$l$  jest odległością pomiędzy sąsiednimi tunelami w cieczy Barkera o gęstości  $\rho_0$  równej  $\lim_{z \rightarrow \infty} \rho^{(1)}(z)$ . Energia potencjalna cząstki znajdującej się na odległości  $z$  od powierzchni będzie sumą oddziaływań z powierzchnią i ze ścianami walca. Oznaczając przez  $\varepsilon(z)$  potencjał adsorpcji, całkowitą energię potencjalną cząstki w tunelu (w sensie pola zewnętrznego), oznaczaną dalej jako  $V_\Sigma$ , można zapisać w postaci:

$$V_\Sigma(R, z) = v(R, z) + \varepsilon(z) \quad (15)$$

Powyżej  $V(R, z)$  jest potencjałem wytworzonym przez ściany celi.

$$v(R, z) = \int_0^z dh \int_0^{2\pi} d\varphi U \left( \left| \sqrt{R^2 + (z-h)^2 + W^2 - 2[R^2 + (z-h)^2]^{\frac{1}{2}} W \cos \varphi} \right| \right) \times \\ \times \rho^{(1)}(z) W \quad (16)$$

Te założenia wskazują, że istnieje możliwość zastosowania wyników teoretycznych Barkera. Cząstki tak zdefiniowanej celi stanowią bowiem układ pseudoliniowy w efektywnym polu zewnętrznym. Analizując od strony rachunkowej możliwości rozwiązania zagadnienia Barkera dla układów pseudoliniowych w polu zewnętrznym, trzeba stwierdzić, że

jest to zadanie dość trudne. Sprowadza się ono do rozwiązania równań całkowych i to pod warunkiem, że znane jest *a priori*  $\lambda$ . Znajomość  $\lambda$  *a priori* można by założyć tylko w tym przypadku, jeśli faza powierzchniowa miała duże wymiary w kierunku prostopadłym do powierzchni, wówczas bowiem można by utożsamiać  $\lambda$  z jej wartością dla wolnej fazy adsorptywu. Dla dowolnego kształtu potencjału możliwe są tylko rozwiązania numeryczne, które stosunkowo prosto wyglądają jedynie dla równań z całkami jednokrotnymi. Jeśli już nawet samo rozwiązywanie równań całkowych nie jest łatwe, to trzeba dodać, że w proponowanym modelu występuje szereg dodatkowych trudności.

1. Biorąc pod uwagę fakt, że w wyrażeniu (16) na efektywne pole zewnętrzne  $V_{\Sigma}(R, z)$  występuje jednocząstkowa funkcja dystrybucji, oznacza to, że trzeba właściwie rozwiązać układ trzech równań całkowych (8), (10) i (12).

2. W tym układzie równań całkowych prócz nieznannej wielkości  $\lambda$  występuje jeszcze nieznaną funkcją  $W(z)$ .

Biorąc to wszystko pod uwagę zaproponowano iteracyjną metodę rozwiązywania tego układu równań całkowych, która analogicznie do metod chemii kwantowej może być określona jako metoda „samouzgodnionego pola molekularnego”. W zerowym przybliżeniu uważa się, że faza powierzchniowa zachowuje się jak gaz idealny, przeto zerowe przybliżenie  $\rho_o^{(1)}(r)$  będzie mieć postać:

$$\rho_o^{(1)}(r) = \rho_o \exp \left[ \frac{\varepsilon(z)}{-kT} \right] \quad (17)$$

gdzie  $\rho_o$  jest gęstością wolnej fazy adsorptywu nad powierzchnią adsorbentu. Za zerowe przybliżenie  $\lambda$  będzie się brać aktywność gazu idealnego o gęstości równej średniej gęstości fazy powierzchniowej traktowanej jak gaz idealny.

$$\rho_o^{(1)}(r) = \left[ \int_0^Z dz \int_0^{W_o(z)} dR \cdot \rho^{(1)}(z) \cdot R \right] \left[ \int_0^Z dz \int_0^{W_o(z)} dR \cdot R \right]^{-1} \quad (18)$$

$W_o(z)$  jest zerowym przybliżeniem funkcji  $W(z)$ . Znajdzie się go z warunku minimalizacji energii swobodnej  $A$ , danej oczywistym związkiem:

$$\frac{A}{kT} = \bar{N} \ln \lambda - \ln G^* \quad (19)$$

Energia swobodna jest funkcją  $\alpha$ , ponieważ  $\bar{N}$  oraz  $G^*$  są funkcjami zmiennej  $\alpha$ . W zerowym przybliżeniu można położyć:

$$\ln G^* = \bar{N}_o, \bar{N}_o = \int_0^Z dz \int_0^{W_o(z)} dR \cdot \rho^{(1)}(z) \cdot R \cdot 2\pi \quad (20)$$

Minimalizując  $A$  ze względu na  $\alpha$  znajduje się  $W_o(z)$ . Nietrudno zauważyć,

że zerowe przybliżenie dla  $G(r)$  jest po prostu równe zerowemu przybliżeniu dla  $G^*$  dla układu zawartego w przedziale  $\langle 0, z \rangle$ .

$$\ln G_0(z) = \int_0^z dh \int_0^{W_0(h)} dR \cdot \rho_0^{(1)}(h) \cdot R \cdot 2\pi \quad (21)$$

Podobnie zerowe przybliżenie dla  $G'(r)$  jest równe zerowemu przybliżeniu  $G^*$  dla części układu zawartej w przedziale  $\langle z, Z \rangle$ , czyli:

$$\ln G'_0(z) = \int_z^Z dh \int_0^{W_0(h)} dR \rho_0^{(1)}(h) \cdot R \cdot 2\pi \quad (22)$$

Wreszcie:

$$F_0(z) = \exp \left[ \frac{\varepsilon(z)}{-kT} \right] \quad (23)$$

Pierwsze przybliżenie  $\varrho^{(1)}(r)$  znajdujemy następująco:

1) przy pomocy  $F_0(z)$  znajduje się  $F_1(r)$ , używając  $\varrho(z)$  oraz  $W_0(z)$  do wyznaczenia  $V(R, z)$ ;

2) biorąc  $F_1(r)$ ,  $G_0(r)$ ,  $G_0(r)$  w całkach wyrażen (8) i (9) oraz  $\lambda_0$ , oblicza się  $G_1(r)$ ,  $G'_1(r)$  oraz  $G_1^*$ ;

3) stosując (12) oraz  $G_1(r)$ ,  $G'_1(r)$ ,  $G_1^*$  znajduje się  $\varrho(r)$ ;

4) pierwsze przybliżenie  $\lambda$  wyznacza się również z równania (12).

Niech  $z_0$  będzie taką odległością od powierzchni, na której faza powierzchniowa praktycznie ma takie same własności jak faza objętościowa cieczy Barkera. Najogólniej rzecz biorąc, mogą to być jednak odległości większe niż grubość rozważanej fazy powierzchniowej. W przypadku, gdy geometria porów adsorbentu dopuszcza możliwość, iż faza powierzchniowa może rozciągać się na odległość  $z_0$  od powierzchni, sprawa jest stosunkowo prosta. Można bowiem założyć, że:

$$\rho_0 = [W(Z_0)]^{-1} \int_0^{W(Z_0)} dR \cdot \rho_1^{(1)}(R, Z_0) \cdot R \quad (24)$$

a równanie (12) przekształcić do postaci:

$$\begin{aligned} \rho_0 \int_{V(z_0)} G_1(r) F_1(r) d^3r = \\ = [W(Z_0)]^{-1} \int_0^{W(Z_0)} F_1(R, z_0) \left[ 1 + \lambda_1 \int_{V(z_0)} F_1(r') G_1(r') H(r', R, z_0) d^3r' \right] R \cdot dR \quad (25) \end{aligned}$$

Wyżej przez  $V(z_0)$  oznaczono obszar całkowania, stanowiący wewnątrz celi aż do odległości  $z_0$  od powierzchni adsorbentu. Oczywiście postać wyrażenia (25) wynika z faktu, że przy warunkach  $z=Z=z_0$  wartość  $G'(z)$  równa się jedności. Po obliczeniu całek w (25) uzyskuje się równanie liniowe na  $\lambda_1$ . Jeśli z powodów geometrii adsorbentu nie można założyć, że faza powierzchniowa dochodzi do odległości  $z_0$ , wówczas otrzymuje się nieco odmienny, choć podobny wynik:



$$\rho_o \int_{V(z)} G_1(r) F_1(r) d^3 r = \\ = [W(z_0)]^{-1} \int_0^{W(z_0)} F_1(R, Z_0) \left[ 1 + \lambda_{1V(z)} \int G_1(r') F_1(r') H(r', R, z_0) d_3 r' \right] R \cdot dr \quad (26)$$

Argumenty prowadzące do takiego rezultatu są następujące. Wiadomo, że jeśli nawet adsorpcyjna faza powierzchniowa może osiągać ograniczone tylko rozmiary w kierunku osi  $z$ , to musi istnieć pewien niewielki obszar, gdzie jej wymiary w kierunku osi  $z$  są praktycznie bardzo duże. Jest to obszar, przez który faza powierzchniowa kontaktuje się z wolną fazą adsorptywu, dzięki czemu zachodzi równowaga adsorpcyjna. Można tedy badać zachowanie się jednocząstkowej funkcji dystrybucji w tym właśnie obszarze i ustalić w zasadzie dowolny obszar zmienności tej funkcji. Należy jednak pamiętać, że znakomita większość oddziaływań międzycząstkowych ma miejsce przy warunku ograniczoności układu. Dlatego całkowanie należy przeprowadzić tylko po obszarze zajmowanym przez fazę powierzchniową. Tym samym funkcja  $G'(z)$  staje się i w tym przypadku równa jedności.

Powracając do zagadnienia metody iteracyjnej, zarówno wyrażenie (25), jak i (26) stanowią liniowe równania na pierwsze przybliżenie  $\lambda$ . Biorąc następnie  $\varrho(r)$  i  $\lambda_1$  oraz dokonując tych samych kroków, jakie wymieniono wyżej w punktach 1—4, otrzymuje się drugie przybliżenie na  $\varrho^{(1)}(r)$  i  $\lambda$ . Dalszy sposób postępowania jest już oczywisty. Na koniec należy jeszcze ostatnie wzięte przybliżenie na funkcję  $\varrho^{(1)}(r)$  uśrednić po przekroju celi, gdyż z uwagi na kształt pola potencjalnego adsorpcji, funkcja ta powinna zależeć tylko od odległości od powierzchni. Warto wreszcie podkreślić, że w każdej następnej iteracji rachunki w oparciu o zespół grandkanoniczny odbywają się na bazie ciągle modyfikowanego układu w sensie przestrzennym. Jako ostateczny wynik, oprócz  $\varrho^{(1)}(z)$  oraz  $\lambda$ , otrzymuje się też optymalny kształt celi.

#### WYNIKI NUMERYCZNE I Dyskusja

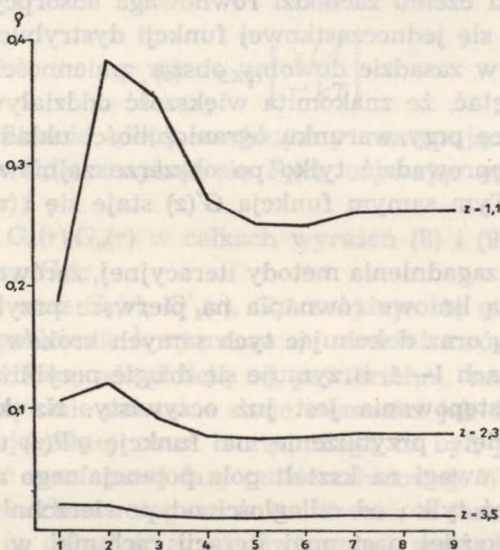
Gdy chodzi o wyniki numeryczne, ilustrujące dyskutowany wyżej model fazy powierzchniowej, to otrzymanie ich przy użyciu maszyny ODRA-1204 było możliwe dopiero po pewnym uproszczeniu modelu. Uproszczenie to polegało na:

1) założeniu wyłącznie liniowej translacji cząstek celi przy obliczaniu potencjału oddziaływania ze ścianami celi;

2) przyjęciu jednakowego przekroju celi w kierunku osi  $z$ .

Gdy chodzi o warunek pierwszy, to wymuszony on został dość ograniczoną pamięcią maszyny. Chodzi tu głównie o zapamiętywanie tablic wartości funkcji  $H(r, r')$  z kolejnych iteracji. Warunek drugi wynikał z ko-

nieczności ograniczenia czasu liczenia do realnych wymiarów. Każdorazowe optymalizowanie parametru  $\alpha$  wydłużałoby czas pracy maszyny kilkanaście do kilkudziesiąt razy. Przy takich uproszczeniach wyznaczenie  $q^{(1)}(z)$  trwa około 2 godz. Powyższa dyskusja kwestii technicznych ma nie tyle wyeksponować trudności związane z obliczeniami, ile fakt, że przy użyciu sprawniejszych maszyn obliczenia te mogą być prowadzone z większą i praktycznie zadowalającą dokładnością. Okazuje się przy tym, iż obliczenia numeryczne, nawet przy dyskutowanych wyżej ograniczeniach, prowadzą do ciekawych rezultatów, które obecnie zostaną przedstawione.



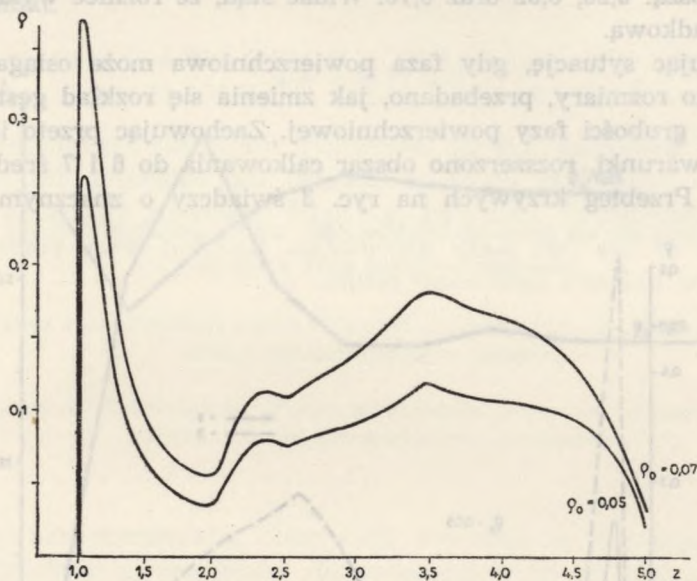
Ryc. 1. Wartości  $q^{(1)}(z)$  jako funkcja numeru iteracji

Przed wszystkim należy zacząć od stwierdzenia, że proponowana procedura iteracyjna jest zbieżna, przy czym różnice wyników między dziewiątą a dziesiątą iteracją są już tak niewielkie, że praktycznie można przestać na dziesiątej iteracji. Ilustruje to najlepiej ryc. 1. Należy dodać, że wykres dotyczy fazy powierzchniowej o grubości 5 średnic twardej kory oraz sytuacji, gdy gęstość wolnej fazy adsorbentu wynosi 0,05. Po-

zostałe parametry: temperatura  $T=300^{\circ}\text{K}$ ,  $\frac{\varepsilon_0}{k} = 1000^{\circ}\text{K}$  dla potencjału oddziaływania z powierzchnią typu (3—9) oraz  $\frac{\varepsilon_0}{k} = 400^{\circ}\text{K}$  dla potencjału oddziaływania międzycząsteczkowego typu (6—12).

Celem poznania najważniejszych cech jakościowych proponowanego modelu wykonano wiele obliczeń, między innymi by stwierdzić, jak zmienia się rozkład gęstości w fazie powierzchniowej w miarę wzrostu gęstości

wolnej fazy adsorptywu (ryc. 2). Wzajemne położenie krzywych na ryc. 2 dowodzi prawidłowości przyjętego modelu. Zgodnie bowiem z faktem, że pole pod krzywą jest proporcjonalne do ilości zaadsorbowanych cząstek, uzyskuje się z obliczeń prawidłowy wynik, że adsorpcja rośnie w miarę wzrostu gęstości wolnej fazy adsorptywu. Stwierdzić ponadto można pewne uporządkowanie w fazie powierzchniowej, najbardziej wyraźne w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni (pierwszy pik).

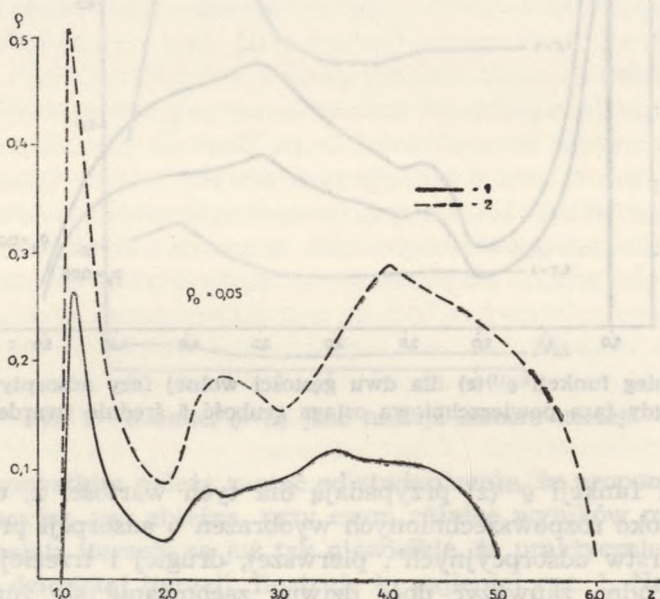


Ryc. 2. Przebieg funkcji  $\rho^{(1)}(z)$  dla dwu gęstości wolnej fazy adsorptywu, w przypadku gdy faza powierzchniowa osiąga grubość 5 średnic twardej kory

Maksima funkcji  $\rho^{(1)}(z)$  przypadają dla tych wartości  $z$ , dla których według szeroko rozpowszechnionych wyobrażeń o adsorpcji przypada położenie „warstw adsorpcyjnych”, pierwszej, drugiej i trzeciej. Studiując ryc. 2 nietrudno zauważyć dość dziwne zachowanie się funkcji  $\rho^{(1)}(z)$  w obszarze, gdzie  $z$  z założenia kończy się faza powierzchniowa. Krzywa przybiera tam wartości poniżej gęstości wolnej fazy adsorptywu  $\rho_0$ . Powód tego jest następujący. Biorąc fazę powierzchniową o grubości 5 średnic twardej kory, dokonuje się też maszynowego całkowania w tych granicach, co jest równoznaczne z obcięciem oddziaływań w tym punkcie, gdzie  $z$  z założenia kończy się faza powierzchniowa. Częściowo efekt tego obcięcia łagodzi „dowiązanie” funkcji do wartości  $\rho_0$  na granicy fazy powierzchniowej w trakcie obliczania kolejnych przybliżeń aktywności  $\lambda$ . Gdy z geometrii por adsorbentu wynika, że faza powierzchniowa może osiągać bardzo duże rozmiary w kierunku osi  $z$ , wówczas trzeba się zado-

wolić w miarę dokładnym wynikiem, gdyż z uwagi na czas obliczeń nie można dowolnie pogrubiać fazy powierzchniowej wziętej do rozważań. Z uwagi jednak na stosunkowo niewielki zasięg sił powierzchniowych należy się spodziewać, że już stosunkowo niewielkie grubości dadzą z praktycznego punktu widzenia zadowalające rezultaty. Istotnie, z rachunków przeprowadzonych dla gęstości  $\rho_0 = 0,05$  i trzech grubości fazy powierzchniowej: 5, 6 i 7 średnic twardej kory, wysokości w maksimum pierwszego piku wynoszą: 0,26, 0,52 oraz 0,76. Widać stąd, że różnice wykazują tendencję spadkową.

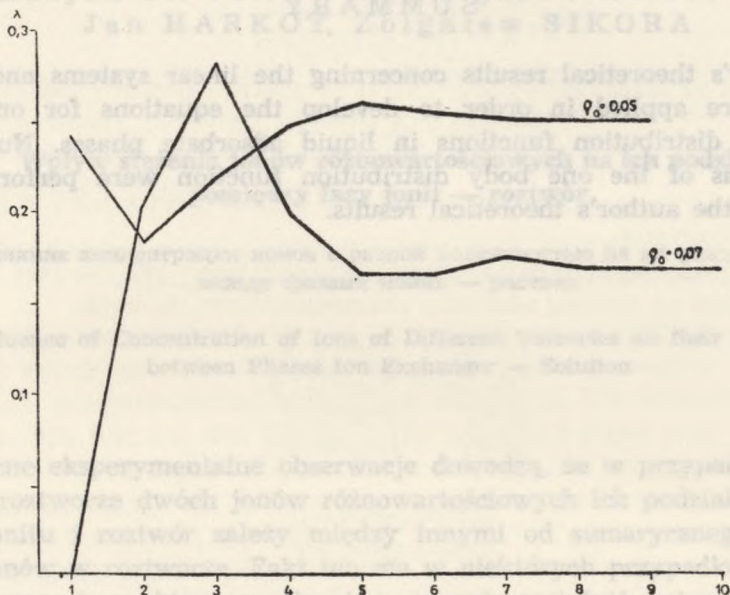
Analizując sytuację, gdy faza powierzchniowa może osiągać ograniczone tylko rozmiary, przebadano, jak zmienia się rozkład gęstości wraz ze zmianą grubości fazy powierzchniowej. Zachowując przeto identyczne pozostałe warunki, rozszerzono obszar całkowania do 6 i 7 średnic twardej kory. Przebieg krzywych na ryc. 3 świadczy o znacznym wzroście



Ryc. 3. Przebieg funkcji  $q^{(1)}(z)$  gdy: 1 — faza powierzchniowa osiąga grubość 5 średnic twardej kory, 2 — faza powierzchniowa osiąga grubość 6 średnic twardej kory

czystej gibbsowskiej adsorpcji przy wzroście grubości fazy powierzchniowej. Można też zaobserwować jeszcze odsunięcie się maksimum drugiego i trzeciego piku od powierzchni wraz ze wzrostem grubości fazy powierzchniowej. Jest to zapewne wynik zwiększonego oddziaływania międzycząstkowego. Ponadto zauważyć można pewien wzrost uporządkowania w przypadku grubszej fazy powierzchniowej. Wydaje się, że jest to rezultat pośredni wzrostu gęstości w fazie powierzchniowej. Jak z podanej

teorii wynika, w trakcie iteracyjnego wyznaczania  $q^{(1)}(z)$  uzyskuje się też kolejne przybliżenia na  $\lambda$ . Podobnie jak w przypadku iteracyjnego wyznaczania, kolejne przybliżenia dążą w oscylacyjny sposób do granicy z zadowalającą szybkością (ryc. 4). Powracając do jedno- i dwucząstkowych powierzchniowych funkcji dystrybucji, należy stwierdzić, że problem ich teoretycznego wyznaczania nabiera szczególnej wagi w sytuacji, gdy technika pomiarowa nie jest jeszcze w stanie dać żadnych wskazówek na ten temat.



Ryc. 4. Zmiany wartości  $\lambda$  w kolejnych iteracjach dla fazy powierzchniowej o grubości 5 średnic twardej kory

#### PIŚMIENNICTWO

1. Ono S.: Phys. Soc. Japan **5**, 232 (1950).
2. Ono S.: Mem. Fac. Engng. Kyushu Univ. **12** (1950).
3. Ono S.: Mem. Fac. Engng. Kyushu Univ. **13** (1952).
4. Куни Ф. М.: Вестник ЛГУ **22**, 7 (1964).
5. Куни Ф. М.: Вестник ЛГУ **11**, 5 (1965).
6. Barker A. J.: Aust. J. Chem. **13**, 187 (1960).
7. Barker A. J.: Proc. roy. Soc. A **259**, 442 (1961).
8. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics **1**, Pergamon Press 1963.
9. Barker A. J.: Aust. J. Phys. **15**, 127 (1962).
10. Barker A. J.: Aust. J. Phys. **17**, 259 (1964).

## РЕЗЮМЕ

Для выведения уравнений одно- и двучастичной функции распределения в жидких адсорбционных фазах в работе использованы теоретические результаты Баркера, относящиеся к линейным системам, а также к плотным жидкостям. Теоретические достижения автора показаны на числовых расчетах одночастичной функции распределения.

## SUMMARY

Barker's theoretical results concerning the linear systems and dense fluids were applied in order to develop the equations for one- and two-body distribution functions in liquid adsorbate phases. Numerical calculations of the one body distribution function were performed to illustrate the author's theoretical results.

