

## БИПЕРЕХОДЫ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В АДсорбЦИОННОМ СЛОЕ

*Ю.И.Харкац*

Предсказывается возможность реализации парных фазовых переходов переориентации (бипереходов) для системы адсорбирующихся на поверхности в двух различных ориентациях взаимодействующих частиц. Рассчитаны критические условия рождения бипереходов.

Известно, что условием реализации фазового перехода первого рода является равенство химических потенциалов состояний, между которыми происходит переход [1]. Это равенство достигается в точке пересечения кривых зависимости химических потенциалов от термодинамической переменной (температуры, давления, концентрации). В настоящем сообщении приводятся результаты исследования задачи о переориента-

ции молекул в адсорбционном монослое, в которой зависимость химического потенциала от концентрации частиц оказывается при определенных условиях неоднозначной функцией с петлевой ветвью. В этом случае фазовые переходы первого рода или отсутствуют, или, при выполнении соответствующих критических условий, рождаются парами.

Рассмотрим систему молекул в адсорбционном монослое, которые могут находиться на поверхности в двух различных ориентациях со степенями покрытия (поверхностными концентрациями)  $\theta_1$  и  $\theta_2$ . ( $0 < \theta_1 < 1$ ,  $0 < \theta_2 < 1$ ,  $0 < \theta_1 + \theta_2 < 1$ ). Свободная энергия системы может быть рассчитана методами статистической термодинамики [2, 3] и в рамках приближения среднего поля (Брэгга – Вильямса) для модели, учитывающей парные взаимодействия между молекулами в каждой из ориентаций, дается соотношением

$$F = AT \left[ -a_1 \theta_1^2 - a_2 \theta_2^2 - 2a_{12} \theta_1 \theta_2 + \frac{\theta_1}{n} \ln \frac{\theta_1}{B_1 c} + \frac{\theta_2}{m} \ln \frac{\theta_2}{B_2 c} + (1 - \theta_1 - \theta_2) \ln (1 - \theta_1 - \theta_2) + \theta_1 \frac{n-1}{n} + \theta_2 \frac{m-1}{m} \right]. \quad (1)$$

Здесь  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_{12}$  – эффективные безразмерные константы (в единицах температуры  $T$ ) взаимодействия молекул, находящихся в ориентациях 1 или 2, и перекрестного взаимодействия,  $c$  – объемная концентрация адсорбирующихся молекул,  $B_1$  и  $B_2$  – константы адсорбционного равновесия для соответствующих ориентаций,  $n$  и  $m$  – число адсорбционных мест, занимаемых одной молекулой в ориентациях 1 и 2, соответственно,  $A$  – константа, равная полному числу адсорбционных мест на единице площади поверхности. Из (1) и условий термодинамического равновесия  $\partial F / \partial \theta_1 = 0$ ,  $\partial F / \partial \theta_2 = 0$  можно получить уравнение состояния (изотерму адсорбции), которая в рассматриваемой задаче дается системой уравнений<sup>1)</sup>:

$$B_1 c = \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1 - \theta_2)^n} \exp(-2a_1 n \theta_1 - 2a_{12} n \theta_2), \quad (2)$$

$$B_2 c = \frac{\theta_2}{(1 - \theta_1 - \theta_2)^m} \exp(-2a_2 m \theta_2 - 2a_{12} m \theta_1). \quad (3)$$

Система уравнений (2) – (3) определяет зависимость равновесных степеней покрытия  $\theta_1$  и  $\theta_2$  от объемной концентрации  $c$ . Функции  $\theta_1(c)$  и  $\theta_2(c)$  в области относительно малых концентраций являются монотон-

<sup>1)</sup> Уравнения изотермы (2) – (3) были впервые получены Парри и Парсонсом [4] путем феноменологического обобщения изотермы Флори – Хаггинса.

но возрастающими и однозначными, а при дальнейшем увеличении  $c$  могут стать многозначными. При этом физически реализуется то из возможных решений системы (2) – (3), которому соответствует минимальная свободная энергия  $F$ . Переход с одной ветви решений на другую происходит скачкообразно и сопровождается как изменением полного числа молекул на единице площади поверхности (двумерная конденсация), так и изменением соотношения между числом молекул в различных ориентациях (переориентация).

Ограничимся здесь для простоты случаем, когда лишь одна из констант взаимодействия, например,  $a_2$  отлична от нуля, а  $a_{12} = a_1 = 0$ , причем  $a_2 > 0$ , что соответствует эффективному притяжению между молекулами в ориентации 2. Тогда (2) – (3) можно свести к единому уравнению, определяющему зависимость  $\theta_2(x)$ , где  $x = B_1 c$ :

$$x = \{ 1 - \theta_2 - [\beta \theta_2 e^{-2a\theta_2/x}]^{1/m} \} / [\beta \theta_2 e^{-2a\theta_2/x}]^{n/m}. \quad (4)$$

Здесь  $\beta = B_1/B_2$ , и  $a = a_2 m$ .

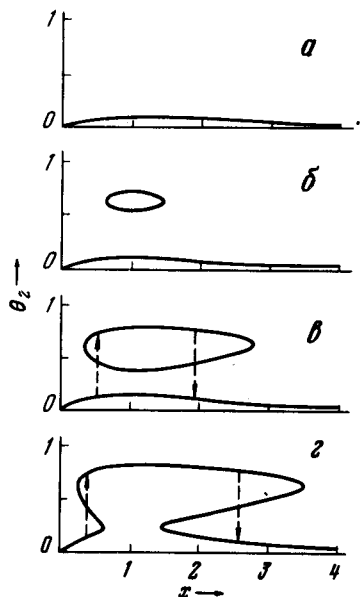


Рис. 1. Зависимости  $\theta_2(x)$ , определяемые уравнением (4), и схемы фазовых переходов:  $m = 2$ ,  $n = 1$ ,  $a = 3,5$ ; а –  $\beta = 5$ ; б –  $\beta = 4,3$ ; в –  $\beta = 3,5$ ; г –  $\beta = 3,1$

Анализ уравнения (4) показывает, что при  $m > n$  и в определенной области значений параметров  $a$  и  $\beta$  его решение  $\theta_2(x)$  имеет две несвязные ветви, что приводит к особенностям поведения адсорбционной системы при изменении концентрации. В качестве примера на рис. 1 приведены рассчитанные при  $m = 2$  и  $n = 1$  зависимости  $\theta_2(x)$  для различных областей на плоскости параметров  $a$ ,  $\ln \beta$  (рис. 2). Для параметров, расположенных в области 1 на рис. 2, зависимость  $\theta_2(x)$  является однозначной функцией при всех значениях  $x$  (рис. 1, а). В области 2, отделенной от области 1 критической кривой  $a_1(\ln \beta)$ , а также в области 3, решение уравнения (4) изображается двумя ветвями – кривой с максимумом, выходящей из начала координат, и расположенной над ней замкнутой

петлевой кривой. В области 4, отделенной от области 3 критической кривой  $a_{II}(\ln \beta)$ , зависимость  $\theta_2(x)$  имеет два S-образных участка, на которых должны реализоваться два последовательных фазовых перехода первого рода (рис. 1, *z*). Область 4 отделена от области 1 прямой  $a = a^* = (3 + \sqrt{8})/2$ , которая соответствует зарождению S-образных участков на зависимости  $\theta_2(x)$ .

Из топологических соображений ясно, что в том случае, когда решение  $\theta_2(x)$  и, соответственно, функция  $F(x)$ , имеют петлевую ветвь (рис. 1, *б, в*), фазовые переходы или отсутствуют, или должны появляться парами. Указанным ситуациям соответствует или отсутствие пересечения двух несвязных ветвей функции  $F(c)$  или их пересечение в двух точках (рис. 3). Критическому условию рождения биперехода соответствует касание двух несвязных ветвей  $F(c)$ <sup>1)</sup>. Это условие позволило рассчитать критическую кривую  $a_6(\ln \beta)$  на рис. 2, разделяющую области 2 и 3. В области 2, где петля еще достаточно мала, соответствующие ей состояния являются метастабильными и переходы отсутствуют. В области 3 (для достаточно больших петель) реализуется бипереход.

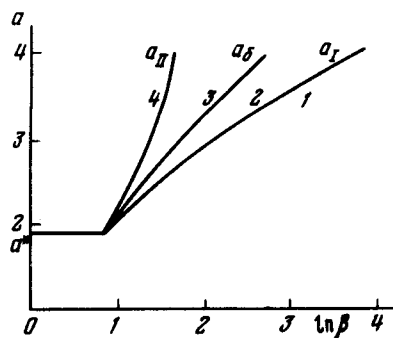


Рис. 2. Плоскость параметров  $a, \ln \beta$ :  $a_I$  — критическая кривая зарождения петлевого решения уравнения (4),  $a_{II}$  — критическая кривая перехода от петлевого решения к решению с двумя S-образными участками,  $a^*$  — прямая исчезновения S-образных участков,  $a_6$  — критическая кривая рождения бипереходов

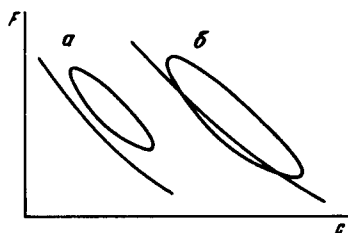


Рис. 3. Схема взаимного расположения основной и петлевой ветви функции  $F(c)$ : *a* — пересечения нет и переходы отсутствуют, *б* — имеется пересечение и реализуется бипереход

Интересно отметить, что хотя в каждом из переходов, образующих бипереход, происходит последовательная переориентация молекул (отношение  $\theta_1/\theta_2$  изменяется от больших значений к малым и затем снова к большим), полное количество адсорбированных на единице поверхности молекул (в обеих ориентациях) возрастает при каждом из переходов и, таким образом, двумерная конденсация носит в этом случае двухстадийный характер.

<sup>1)</sup> Другим примером системы, где реализуется касание двух ветвей свободной энергии, служит модель катионного разупорядочения в суперионных кристаллах [5].

В заключение подчеркнем, что предсказанные особенности реализации фазовых переходов переориентации должны сохраниться и для общего случая  $a_1 \neq 0$ ,  $a_{12} \neq 0$ , если взаимодействие  $a_2$  является преобладающим.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
9 июля 1979 г.

### Литература

- [1] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, ч.1, М., изд. Наука, 1976.
  - [2] Р.Фаулер, Э.Гуггенгейм. Статистическая термодинамика, М., ИИЛ, 1949.
  - [3] Р.Кубо. Статистическая механика, М., изд. Мир, 1967.
  - [4] J.M.Parry, R.Parsons. J.Electrochem. Soc., 113, 992, 1966.
  - [5] Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац. ЖЭТФ, 72, 1845, 1977.
-