

На правах рукописи

Зайцева Елена Сергеевна

Применение модели решеточного газа к изучению термодинамики капель
в объеме, на поверхностях и в изолированных порах

Специальность
02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в филиале акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук Товбин Юрий Константинович
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук Лушников Алексей Алексеевич, главный научный сотрудник геофизического центра РАН
	доктор физико-математических наук Тытик Дмитрий Леонидович, ведущий научный сотрудник института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ведущая организация	Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Защита диссертации состоится **«5» апреля 2018 г. в 15 часов** на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, и на сайте <http://www.phyche.ac.ru/>

Отзывы направлять по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.259.02, к.х.н. Платоновой Н.П. Электронные варианты отзывов направлять по адресам: npplatonova@yandex.ru и sovets@phyche.ac.ru

Автореферат разослан «__» 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.259.02
кандидат химических наук

Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Актуальность проблемы теоретического описания малых систем определяется возросшим интересом к исследованиям разнообразных дисперсных и пористых наноматериалов, элементы структуры которых имеют характерные размеры от нескольких нанометров до сотен нанометров. Одной из отличительных особенностей состояния подобных систем является наличие большого числа частиц в области границ раздела материала по отношению к их числу в его объеме. В каждой из контактирующих фаз на некоторое расстояние от поверхности простираются слои, образующие межфазную границу, в которых элементный состав, химическое состояние, атомная и электронная структуры и, следовательно, динамические, электронные, магнитные и другие свойства вещества могут существенно отличаться от его свойств в объеме. Межфазные границы определяют многие поверхностные явления, которые оказывают значительное влияние на свойства малых систем. Это связано не только с увеличением площади поверхности наноматериалов, но и с ее искривлением и большей развитостью поверхности по сравнению с массивными материалами.

С уменьшением размера структурных составляющих увеличивается доля поверхностных атомов, входящих в область межфазной границы, на единицу объема в наноматериалах. Атомы или молекулы в приповерхностной области конденсированной фазы частично обладают меньшим числом ближайших соседей (или координационным числом) и, таким образом, имеют свободные (или ненасыщенные) связи со стороны поверхности. Из-за свободных связей поверхностные атомы или молекулы находятся под действием направленной внутрь силы. Дополнительную свободную энергию, которой обладают атомы приповерхностного слоя, принято называть поверхностным натяжением.

Поверхностное натяжение представляет собой основную термодинамическую характеристику поверхностного слоя жидкостей и твердых тел на границе с различными фазами (газами, жидкостями, твердыми телами). Экспериментальное исследование свойств поверхности конденсированных фаз многокомпонентных систем является трудной задачей. Кроме того, литературные данные по поверхностному натяжению, в особенности для металлов, обнаруживают значительный разброс, который объясняется не только несовершенством используемых методик, но влиянием всегда присутствующих примесей в самой фазе и в переходной области между фазами. Поэтому теоретическое описание физической сущности феномена поверхностного натяжения представляет большой интерес, и проблема расчета равновесия паро-

жидкостных систем, равно как расчеты и измерения поверхностного натяжения на границе с паром или жидкостью, сопряженные с еще большими трудностями, продолжает оставаться актуальной и в настоящее время.

Но что наиболее важно отметить для малых систем, в литературе практически полностью отсутствуют надежные данные о зависимости поверхностного натяжения многокомпонентных конденсированных фаз от особенности наноструктуры и компонентного состава приповерхностных слоев. Также малоизученными остаются зависимости от особенностей и характерных размеров фрагментов других характерных свойств дисперсных и пористых наноматериалов, таких как удельная поверхность, характеристики адсорбции на таких материалах. Отсюда следует, что проблема разработки теоретических методов изучения малых систем, в которых вклад в термодинамические свойства от приповерхностных областей с измененным химическим составом и структурой на наномасштабах соизмерим с вкладами сосуществующих в системе фаз, весьма актуальна.

Цель работы и задачи исследования. Целью работы является молекулярное моделирование распределения молекул в неоднородных малых системах на примере капель для одно- и двухкомпонентных расслаивающихся фаз пар – жидкость (трехмерных капель в объемной фазе и двумерных монослойных капель на поверхностях, а также в изолированных порах) и расчет их физико-химических характеристик. Неоднородность этих систем обусловлена большим вкладом границы раздела между фазами и поверхностным потенциалом стенок пор.

Основные задачи диссертационного исследования:

1. Разработка алгоритмов на базе уравнений для молекулярных распределений для расчета физико-химических характеристик в рамках модели решеточного газа [1,2], и в первую очередь, поверхностного/линейного натяжения границы раздела фаз, исследуемых малых неоднородных систем, включающих как сосуществующие объемные фазы (пар, жидкость, твердое тело), так и локально неоднородные области различной природы (переходные области границы раздела фаз, неоднородные поверхности адсорбента, область полислойной адсорбции на адсорбентах).

2. Исследование температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения бинарных растворов низкомолекулярных веществ различной природы (инертные газы, двухатомные газы, оксиды неметаллов, углеводороды и галогены) и их смесей, а также металлов и их сплавов, разного характерного размера фазы.

3. Исследование двумерных монослойных капель адсорбата на разных плоских гранях монокристалла. Анализ влияния размерности системы на температурные, концентрационные и размерные зависимости физико-химических характеристик капель.

4. Изучение паро-жидкостного фазового расслоения в малых системах: трехмерные капли в малых объемах полостей и двумерные капли на малых по площади гранях монокристаллов. Анализ влияния ограничения размера системы на критические параметры расслаивания фаз, плотности сосуществующих капель и пара при

подкритических температурах, молекулярные распределения на границах сосуществующих фаз, и на их значения поверхностного или линейного натяжения.

5. Разработка модели шероховатой поверхности аэрозоля сферической формы малого размера, представленного его переходной областью, позволяющей самосогласованным образом найти все адсорбционные центры поверхности и оценить емкость и удельную площадь поверхности адсорбента, а также рассчитать изотермы полислойной адсорбции на смоделированной поверхности.

Научная новизна работы:

1. Разработаны алгоритмы на базе модели решеточного газа для расчета физико-химических характеристик, в том числе поверхностного/линейного натяжения границы раздела фаз, малых бинарных систем пар – жидкость и пар – твердое тело, с учетом вклада в термодинамические свойства системы областей с неоднородными молекулярными распределениями, соизмеримых по размерам с малыми сосуществующими фазами. На их основе созданы программы, тестированные по экспериментальным данным для объемных фаз на низкомолекулярных веществах и металлах в жидком и твердом состоянии.

2. Рассчитаны температурные зависимости поверхностного натяжения $\sigma(T)$ низкомолекулярных веществ различной природы (инертные газы, двухатомные газы, оксиды неметаллов, углеводороды и галогены) и их смесей и металлов и их сплавов в объемной фазе. Показано, что линейная зависимость $\sigma(T)$ корректна только на узких температурных интервалах. Предложены новые нормированные координаты τ^* по температуре, учитывающие критическую температуру и температуру плавления данного вещества, для унифицированного представления температурной зависимости поверхностного натяжения для различных веществ и смесей. Новые координаты позволяют вывести уравнение аппроксимирующей кривой, дающей оценку поверхностного натяжения $\sigma(T)$ с ошибкой, не превышающей экспериментальную.

3. Получены размерные зависимости поверхностного натяжения $\sigma(R)$ капель низкомолекулярных веществ (инертные газы, двухатомные газы, оксиды неметаллов, углеводороды и галогены) и их смесей и металлов и их сплавов. При высоких температурах показана универсальная монотонная размерная зависимость поверхностного натяжения капель, нормированного на поверхностное натяжение макроскопической фазы, увеличивающегося с ростом радиуса капель. При низких температурах получено универсальное поведение $\sigma(R)$ для веществ, имеющих одинаковый тип потенциальных взаимодействий.

4. Для всех рассмотренных веществ и смесей получены оценки минимального размера R_0 малых капель, обладающих внутри себя свойствами однородной фазы и соответствующие ее термодинамической устойчивости. В широком диапазоне температур для разных по природе капель было получено практически универсальное поведение зависимости R_0 от температуры, нормированной на критическую температуру.

5. Разработана «координационно-сферная» модель переходной области границы расслаивающейся жидкости с собственным паром для уточнения минимального размера R_0 капель малого радиуса. Данная модель структуры капли позволяет уточнить слоевую модель границы, исключая структурный параметр.

6. Исследовано влияние молекулярных параметров адсорбционной системы на кривые бинодали, связывающие между собой плотности сосуществующих плотной и разреженной фаз при данной температуре, и определяющие условия образования двухмерных монослойных капель адсорбата на разных гладких гранях монокристаллов. Показано, что в двухмерных системах размерные эффекты, связанные с дискретной природой вещества, для линейного натяжения капель проявляются при больших линейных размерах конденсированной фазы, чем для поверхностного натяжения трехмерных капель.

7. Изучено влияние ограниченности размеров системы (объема полостей и площади граней) на состояние сосуществующих фаз (трехмерных и двухмерных капель с собственным паром) и на молекулярные распределения в переходной области между фазами. Впервые прямым молекулярным расчетом для трехмерных и двухмерных капель показано, что при уменьшении объема полостей и площади граней, соответственно, происходит понижение критических параметров расслаивания фаз, ширина неоднородной области между фазами сужается и убывает поверхностное/линейное натяжение капель.

8. Разработана модель для теоретического описания структуры шероховатой поверхности аэрозоля сферической формы малого размера, позволяющая предсказать его адсорбционные свойства. Установлено влияние развитости поверхности аэрозоля на вид изотермы адсорбции адсорбата на нем, что позволило исследовать связь между точкой перегиба изотермы адсорбции и степенью монослойного заполнения поверхности. Получено, что степень заполненности монослоя в точке перегиба всегда меньше единицы.

Фундаментальная и практическая значимость работы. Показана универсальность теоретического подхода молекулярного моделирования на базе модели решеточного газа [1,2] для описания многофазных систем, включающих конденсированные фазы в термодинамическом равновесии с собственным паром и локально неоднородные области различной природы (переходные области границы раздела фаз, неоднородные поверхности адсорбента, область полислоистой адсорбции на адсорбентах), с целью получения детальных данных о физико-химических характеристиках неоднородных систем пар – жидкость и пар – твердое тело.

Используемые молекулярные модели дают более надежные оценки для характеристик границы раздела фаз по сравнению с использованием термодинамических подходов и других методов молекулярного моделирования. Унифицированное рассмотрение веществ различной природы в рамках одного подхода позволяет выявить общие тенденции в зависимостях их термодинамических свойств, таких как поверхностное натяжение. Для инертных газов, двухатомных газов, оксидов

неметаллов, углеводов, галогенов и металлов были обнаружены общие и близкие зависимости нормированных значений поверхностного натяжения от температуры, состава системы и размера конденсированной фазы, что может дать полезные оценки при решении практических задач наравне с применением закона соответственных состояний для низкомолекулярных веществ в отсутствие их ассоциации.

Предложенная модель описания структуры шероховатой поверхности аэрозоля позволила самосогласованным образом рассчитать распределения молекул шероховатой структуры поверхности аэрозоля сферической формы малого размера, что дало оценку удельной площади и емкости поверхности, и рассчитать изотермы полислойной адсорбции на сформированной поверхности, дополнив их данными о ходе локального заполнения различных адсорбционных центров с увеличением давления в системе.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработка алгоритмов на базе модели решеточного газа [1,2] для решения широкого круга задач по определению физико-химических характеристик, и в первую очередь, поверхностного/линейного натяжения, неоднородных систем, включающих как сосуществующие объемные фазы (пар, жидкость, твердое тело), так и локально неоднородные области различной природы (переходные области границы раздела фаз, неоднородные поверхности адсорбента, область полислойной адсорбции на адсорбентах).

2. Рассчитанные и проанализированные температурные, концентрационные и размерные зависимости поверхностного натяжения низкомолекулярных веществ различной природы (инертные газы, двухатомные газы, оксиды неметаллов, углеводороды и галогены) и их смесей и металлов и их сплавов. Новые нормированные координаты графиков температурной зависимости поверхностного натяжения, обеспечивающие унифицированное описание веществ различной природы и дополняющие оценки физико-химических характеристик низкомолекулярных веществ на базе закона соответственных состояний.

3. Универсальные температурные зависимости минимальных размеров фазы для чистых веществ и их смесей различной природы, указанных в пункте 2.

4. Методика анализа и результаты расчетов физико-химических характеристик двумерных монослойных капель адсорбата на различных гладких гранях монокристаллов, главным образом, линейного натяжения. Получено, что в двумерных системах размерные эффекты термодинамических свойств капель, связанные с дискретной природой вещества, появляются при больших линейных размерах капли, чем в трехмерных.

5. Новая «координационно-сферная» модель переходной области границы расслаивающейся жидкости с собственным паром для уточнения минимального размера R_0 капель малого радиуса.

6. Описание паро-жидкостного фазового расслоения в малых системах: трехмерные капли в малых полостях и двумерные капли на гранях конечного размера. Анализ влияния ограничения размера системы (объема полостей или площади граней)

на состояние сосуществующих фаз (трехмерных и двухмерных капель с собственным паром) и на переходную область раздела фаз.

7. Разработанная модель структуры шероховатой поверхности аэрозоля сферической формы малого размера, представленного его переходной областью, позволяющей самосогласованным образом найти все адсорбционные центры поверхности. Результаты применения разработанной модели для изучения строения адсорбента и расчета параметров адсорбции адсорбата: оценка емкости и удельной площади поверхности адсорбента; изотермы полислойной адсорбции на аэрозоле; связь между точкой перегиба изотермы адсорбции и степенью монослойного заполнения поверхности.

Личный вклад автора. Автор участвовал в построении математической молекулярной модели на базе кластерного подхода для описания термодинамических свойств объемных сосуществующих фаз и переходной области пар – жидкость и пар – твердое тело с плоской и искривленной границей раздела фаз. Автором разработан алгоритм и составлена программа для прогнозирования физико-химических характеристик рассматриваемых систем в рамках предложенного подхода. Лично автором проводились компьютерные расчеты, обработка рассчитанных данных и их анализ. Автор принимал участие в подготовке докладов и публикаций.

Апробация результатов работы. Результаты настоящей работы докладывались на следующих конференциях: (1) I Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма, 2015; (2) II Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». 13-17 апреля 2015 г. Москва-Клязьма, 2015; (3) Десятые Петряновские и Первые Фуксовские чтения. 21-23 апреля 2015 г. Москва, 2015; (4) XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе 2015; (5) XI Всероссийская открытая конференция научно-исследовательских работ учащихся и студенческой молодежи «Научный потенциал – XXI», 13-15 апреля 2016 г. Обнинск, 2016; (6) XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика». 19-30 сентября 2016 г. Туапсе, 2016; (7) III Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции (к 115-летию академика М.М. Дубинина)». 17-21 октября 2016 г. Москва-Клязьма, 2016; (8) Конференция «Одиннадцатые Петряновские и вторые Фуксовские чтения». 19-21 апреля 2017 г. Москва, 2017; (9) XVI Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», 22-26 мая 2017 г. Москва-Клязьма, 2017; (10) XXIX Симпозиум «Современная химическая физика». 17-28 сентября 2017 г. Туапсе, 2017; (11) XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. 17-20 октября 2017 г. М.: ИМЕТ РАН, 2017.

Публикации. По материалам работы опубликовано 27 работ, в том числе 12 статей в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем

цитирования (Scopus, Web of Science), 15 публикаций в материалах сборников Международных и Всероссийских научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка используемой литературы и 6 приложений. Общий объем диссертации 148 стр., включая 27 рисунков, 7 таблиц и библиографию 231 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, фундаментальная и практическая значимость, изложены основные выносимые на защиту положения.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных в области термодинамики малых систем. Обсуждаются методы моделирования, применяемые к малым системам, а также обосновывается выбор из них модели решеточного газа (МРГ) для решения поставленных задач.

Во **второй главе** излагаются основы МРГ, даны определения функций распределений частиц и показано, как по ним рассчитываются термодинамические функции решеточной системы в квазихимическом приближении учета межмолекулярных взаимодействий. Разобраны неоднородные решеточные системы и их описание в рамках МРГ, приведена система уравнений, позволяющих рассчитать плотности объемных фаз и концентрационный профиль неоднородных областей между ними. В **Приложении 1** продемонстрирована замена переменных для молекулярных распределений компонентов в неоднородной системе для понижения размерности замкнутой системы уравнений.

Третья глава посвящена каплям, сосуществующим с собственным паром в объеме. Внимание сконцентрировано на равновесных каплях, которые отвечают полному равновесному распределению молекул внутри всей системы: согласно определению межфазового равновесия Гиббса химический потенциал и давление внутри расслаивающихся фаз (капля и пар) должны совпадать. Это исключает различие разных термодинамических трактовок метастабильных капель [3], которые описаны в **Приложении 2**. Принципиальным в выборе для данной работы равновесных капель является тот факт, что времена релаксации перехода от метастабильных капель к равновесным для простых веществ в отсутствие специфических взаимодействий оказываются на уровне от 1 нс до 1 мкс в зависимости от размера капли (**Приложение 3**). Поэтому в реальных равновесных условиях и во многих динамических макропроцессах метастабильные капли должны перейти в свои равновесные состояния.

При заданной температуре T предполагается следующая последовательность расчетов. 1) Определяются фазовое состояние системы и составы сосуществующих фаз. Фазовый анализ многокомпонентной системы формирует граничные условия для расчета переходной области между сосуществующими фазами. 2) По найденным плотностям сосуществующих фаз находятся концентрационные профили компонентов в

переходной области жидкость – пар, и ширина переходной области κ . 3) По концентрационным профилям рассчитываются компоненты тензора давления. 4) Через тангенциальные составляющие локальных давлений вычисляется поверхностное натяжение.

Тестирование теории проводилось по экспериментальным значениям поверхностного натяжения макроскопических расслаивающихся фаз с плоской границей раздела. Исследованы 19 чистых веществ: инертные газы Ar, Kr, Xe; двухатомные газы N_2 , O_2 ; оксиды неметаллов CO_2 , CO, SO_2 , N_2O , NO; углеводороды, представленные алканами CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , алкином C_2H_2 , олефином C_2H_4 и ароматическим углеводородом C_6H_6 ; галогены F_2 , Cl_2 , – межмолекулярные взаимодействия которых описывались потенциалом Леннард-Джонса [4]. Параметры [4] были использованы для расчета поверхностного натяжения. Для согласования с экспериментальными данными по температурным зависимостям поверхностного натяжения плоской границы варьировались параметры потенциала: глубина потенциальной ямы ε_{AA} и диаметр жесткой сферы σ_{AA} в пределах 10 % отклонений от табличных значений. Процент относительного отклонения полученных результатов по поверхностному натяжению плоской решетки 19 чистых веществ от справочных данных варьируется от 0.033 до 1.8 %. В среднем по всем веществам отклонение составляет 0.52 %.

Также в работе рассматривается поверхностное натяжение бинарных смесей: (I) Ar – O_2 , (II) Ar – N_2 , (III) Ar – CH_4 и (IV) N_2 – CH_4 . Для бинарных смесей вводятся дополнительно два параметра: усредненное расстояние σ^* между молекулами по всей системе, определяемое как средневзвешенное по мольным долям x_A и x_B компонентов A и B: $\sigma^* = x_A \sigma_{AA} + x_B \sigma_{BB}$, и энергия взаимодействия между компонентами разного сорта ε_{AB} . Последний параметр считался свободным и варьировался для обеспечения необходимого согласия с экспериментом. Результаты расчета бинарных смесей представлены в **Приложение 4**. Среднее относительное отклонение σ от эксперимента, как для чистых веществ, так и для смесей $\delta_{cp} = 1.94$ %.

Полученные полные нормированные температурные кривые поверхностного натяжения $\sigma(\tau)$ приведены на рис. 1а, где $\tau = T / T_{cr}$, где T_{cr} – критическая температура. Введена нормировка $\sigma(\tau)$ на величину поверхностного натяжения $\sigma(T_m)$ при температуре плавления T_m . Кривые на рис. 1 отвечают зависимостям для чистых веществ Ar (кривая 1), N_2 (2), O_2 (3), CH_4 (4) и их смесей Ar – O_2 с $x_{O_2} = 0.19$ (5), 0.47 (6), 0.81 (7), Ar – CH_4 с $x_{CH_4} = 0.29$ (8), 0.73 (9) и N_2 – CH_4 с $x_{CH_4} = 0.29$ (10), 0.765 (11) от приведенной температуры τ . Величина T_m не входит в выражения для закона соответственных состояний, поэтому для низких температур кривые имеют разные предельных значения. Если вместо τ перейти к $\tau^* = (T - T_m)/(T_{cr} - T_m)$ (рис. 1б), температурные зависимости экспериментальных данных по поверхностному натяжению группируются в достаточно узкую область (поэтому к ним не сделаны подписи). На рис. 1б нанесены две толстые линии, являющиеся аппроксимациями множества линий для газов и их смесей (нижняя линия), заданная выражением $\sigma/\sigma(T_m) = 1 - \tau^* - 0.6(\tau^*)^2 + 0.6(\tau^*)^3$ со средней ошибкой 1.2

%, и множества линий для рассмотренных металлов Cr, Ni, Mo, Co, V и Pb и их сплавов: $\sigma/\sigma(T_m) = 1 - 0.6\tau^* - 1.4(\tau^*)^2 + (\tau^*)^3$ со средней ошибкой 9.5 %. Данную форму представления результатов целесообразно применять наряду с традиционным использованием закона соответственных состояний для оценок величин поверхностного натяжения.

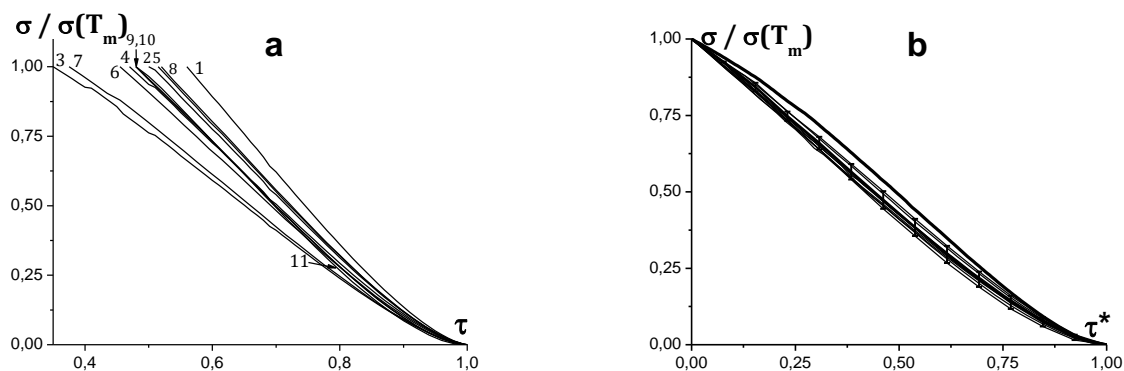


Рис. 1. Зависимости нормированных значений поверхностного натяжения σ от (а) приведенной температуры τ и (б) новых координат τ^*

Найденные параметры МРГ для объемной фазы использовались для расчета поверхностного натяжения равновесных капель $\sigma(R)$ в зависимости от их радиуса R . Рассчитанные величины $\sigma(R)$ нормировались на значения поверхностного натяжения в объемной фазе σ_{bulk} .

На рис. 2а показаны зависимости нормированного поверхностного натяжения σ равновесных капель трех из рассчитанных бинарных систем (I, II, IV) от их радиуса R .

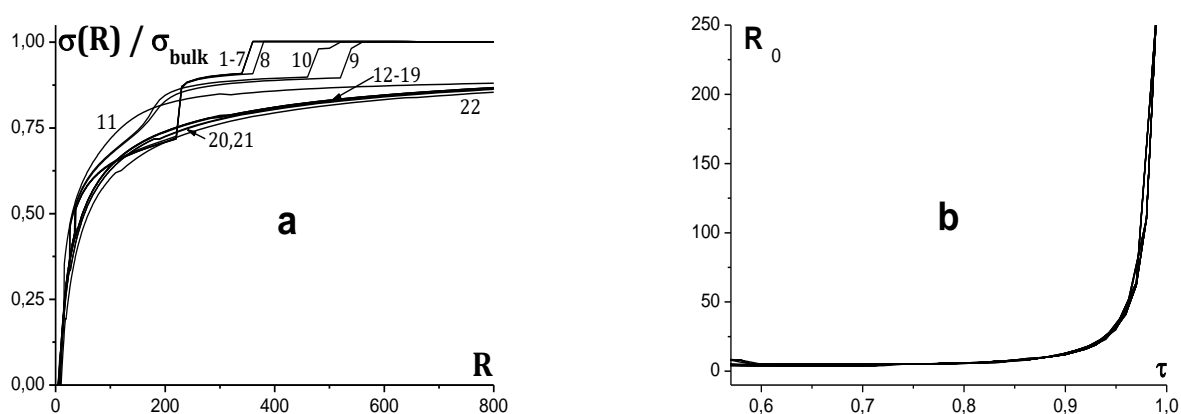


Рис. 2. (а) Размерные зависимости нормированного поверхностного натяжения $\sigma(R)$ капли; (б) температурные зависимости минимального радиуса капли R_0

Кривые на рис. 2а отвечают чистым веществам Ar (1, 12), O₂ (2,13), N₂ (3,14), CH₄ (4, 15) и бинарным системам: Ar – O₂ (система I) с составом $x_{\text{O}_2} = 0.19$ (5, 16), 0.47 (6,

17), 0.81 (7, 18), Ar – CH₄ (система II) с $x_{\text{CH}_4} = 0.29$ (8, 19), 0.73 (9, 20) и N₂ – CH₄ (система IV) с $x_{\text{CH}_4} = 0.29$ (10, 21), 0.765 (11, 22) при приведенных температурах $\tau = 0.61$ (1-11), 0.85 (12-22). Эти значения τ перекрывают широкий диапазон температур от температур близких к температурам плавления и к критической области. Для высоких температур кривые $\sigma(R)$ для всех веществ практически вырождаются в общую нижнюю кривую (отличия в несколько монослоев на данном масштабе уширяют общую кривую). При малых температурах (кривые 1-11) присутствуют изломы на кривых $\sigma(R)$, связанные с дискретным изменением ширины переходной области k .

Как следует из монотонного убывания величины $\sigma(R)$ для малых R на рис. 2а существует нижний предел положительных значений $\sigma(R_0) = 0$, который определяет нижнюю границу появления малой фазы R_0 . На рис. 2б показана температурная зависимость нижней границы появления малой фазы R_0 для рассмотренных 19-и простых флюидов. Практически все кривые в диапазоне для приведенной температуры τ от 0.58 до 0.99 ложатся в очень узкую область (поэтому на графике отсутствуют номера, указывающие на вещество), что можно считать как наглядный пример обобщенных зависимостей для широкого круга веществ.

Аналогичные результаты для $\sigma(R)$ и $R_0(\tau)$ были получены для чистых металлов Co, Mo, Cr, Ni, Bi и Pb и их сплавов: Co – Mo, Cr – Ni и Bi – Pb.

Четвертая глава посвящена изучению двумерных монослойных капель адсорбата на разных плоских гранях монокристалла. Данная двумерная ситуация аналогична трехмерным каплям в объемной фазе. Другой тип неоднородности поверхности рассмотрен в *Приложении 5*: ступенчатая и столбчатая поверхность стенок щелевидных пор. В Приложении 5 также анализируется роль учета внутренних движений молекул адсорбата.

В Главе 4 рассмотрены следующие вопросы описания процесса фазообразования двумерных капель на поверхностях адсорбентов.

1) Влияние молекулярных параметров адсорбционной системы на кривые бинодали, связывающие между собой плотности сосуществующих плотной и разреженной фаз при данной температуре T .

Характеристики граней влияют на вид бинодалей фазового паро-жидкостного расслоения на гранях монокристалла, а значит, на плотности расслаивающихся фаз, что продемонстрировано на рис. 3 для неоднородной поверхности, состоящей из двух типов граней, отличающихся потенциалом поля Q_1 и Q_2 и координационными числами (к.ч.) $z_1 = 4$ и $z_2 = 6$. На рис. 3а показаны три типа кривых расслаиваний для энергии взаимодействия между адсорбатом при вариации доли первой грани: $f_1 = 0.25$ (кривые 1, 2) и $f_1 = 0.6$ (3), и при вариации потенциала второй грани: $Q_2 = 5.5\varepsilon$ (1, 3) и $Q_2 = 2.5\varepsilon$ (2). Конденсация на различных гранях начинается при разных температурах, поэтому кривые на рис. 3а образуют два купола. Таким образом, с уменьшением температуры сначала происходит расслаивание на гранях с $z_2 = 6$, а затем на другом типе граней. Фазы на гранях с большим потенциалом Q характеризуются меньшими числовыми

плотностями, чем на втором типе граней: например, кривые 1 и 3 на рис. 3а вдоль оси плотности сначала образуют купол расслаивания на грани второго типа, затем первого типа. Доля узлов f грани определяет, насколько будут расходиться плотности сосуществующих фаз при заданной температуре, а именно, чем больше доля узлов, тем больше разница между плотностями: например, у кривых 1, 2 с $f_1 = 0.25$ купол расслаивания на грани $z_1 = 4$ уже купола для $z_2 = 6$, а у кривой 3 с $f_1 = 0.6$ наоборот.

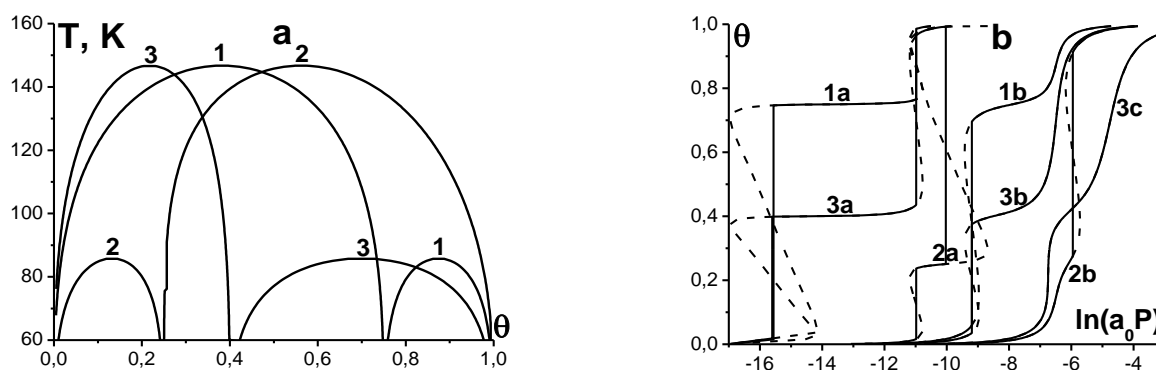


Рис. 3. (а) Фазовые диаграммы и (b) изотермы адсорбции на разных гранях монокристалла

При заданной температуре плотности расслаивающихся фаз определяются по петлям изотерм адсорбции, представленным на рис. 3б. Возможны три типа ситуаций с буквенным обозначением: a – изотерма при данной температуре расслаивается на обеих гранях, b – изотерма расслаивается только на одной грани, c – изотерма отвечает надкритической температуре. Изотермы на рис. 3б кроме информации о плотностях сосуществующих фаз и влиянии на них характеристик граней при заданной температуре, разобранный по рис. 3а, также показывают влияние потенциала граней на давление в системе расслаивающихся фаз: увеличение потенциала грани приводит к уменьшению давления.

Таким образом, характер неоднородности поверхности влияет на плотности расслаивающихся двумерных фаз, которые, будучи краевыми условиями на концентрационный профиль в переходной области, влияют на неоднородные молекулярные распределения внутри границ раздела этих фаз.

2) Анализ термодинамических характеристик двумерных капель, обусловленных внешними параметрами (температурой T), размерным фактором (зависимости от радиуса капли R) и параметрами грани, на которой происходит адсорбция (к.ч. z).

На рис. 4а даны размерные зависимости линейного натяжения $\sigma(R)$ равновесных двумерных капель при $\tau = 0.81$ (кривые 1, 3) и 0.93 (2, 4) на гранях с к.ч. $z_1 = 4$ (1, 2) и $z_2 = 6$ (3, 4). С уменьшением радиуса капли R линейное натяжение убывает, за исключением скачков на кривых 1 и 3 $\tau = 0.81$ при малых радиусах, связанных с дискретным изменением ширины переходной области. Отметим, что в трехмерной системе подобные скачки наблюдаются, начиная с меньших температур и ниже. Из

этого следует, что эффекты, связанные с дискретной природой вещества, проявляются для двумерных капель раньше (при больших температурах и больших радиусах), чем для трехмерных капель.

На рис. 4b даны температурные зависимости линейного натяжения $\sigma(R)$ равновесных двумерных капель при $R = 100$ (кривые 1, 3) и 500 (2, 4) на гранях с к.ч. $z_1 = 4$ (1, 2) и $z_2 = 6$ (3, 4). Наибольшие расхождения между кривыми для разных R и z наблюдаются при высоких температурах. При температурах меньше $\tau < 0.85$ все кривые лежат вблизи $\sigma(R)/\sigma_{\text{bulk}} = 1$. Различия между кривыми для разных решеток z незначительны: кривые 1 и 2 ($z_1 = 4$) лежат чуть ниже, чем кривые 3 и 4 ($z_2 = 6$) соответственно.

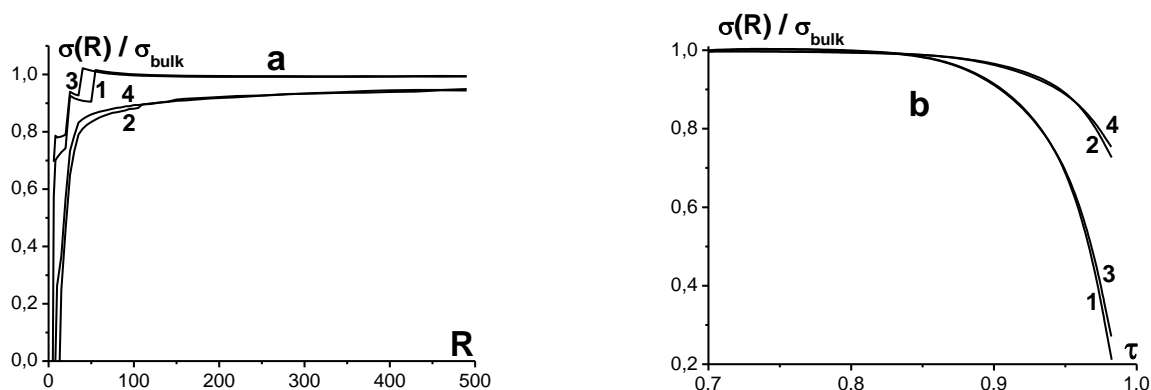


Рис. 4. Размерные и температурные зависимости линейного натяжения

Получено, что наиболее существенно тип решетки грани влияет на линейное натяжение двумерной капли при малых радиусах капли $R < 100$ (рис. 4a) и высоких температурах $\tau > 0.9$ (рис. 4b).

3) Сравнение двух способов молекулярного описания переходной области пар – жидкость: слоевого и дискретного (координационно-сферная модель).

Слоевая модель в круглых плоских каплях должна быть адекватной реальной ситуации для больших радиусов, когда отклонения от плоской границы раздела двумерных фаз мало. При уменьшении радиуса R данная модель должна прийти к рассогласованию с дискретным характером изменения величины R и числа узлов в локально однородной области N_q . В этом случае естественней вернуться к исходной дискретной структуре с числом ближайших соседей z и, сохраняя ее, строить структуру переходной области капли в виде общей последовательности расширяющихся координационных сфер (к.с.), отсчитанных от общего центра капли.

В качестве иллюстрации влияния перехода на координационно-сферную модель на рис. 5 показано для $z = 6$, $\tau = 0.75$, $R = 15$, $\kappa = 7$ сравнение числа узлов в дискретном N_{disc} и континуальном N_{cont} вариантах структурных моделей (рис. 5a) и линейного натяжения, полученного в рамках разных моделей (рис. 5b). Обозначения линий на рис.

5b: 1 – структурная модель, 2 – $\alpha_d = 0$, 3 – $\alpha_d = 0.4$, 4 – $\alpha_d = 0.62$, 5 – $\alpha_d = 1$, где α_d – решеточный параметр, который требуется определить в рамках слоевой модели.

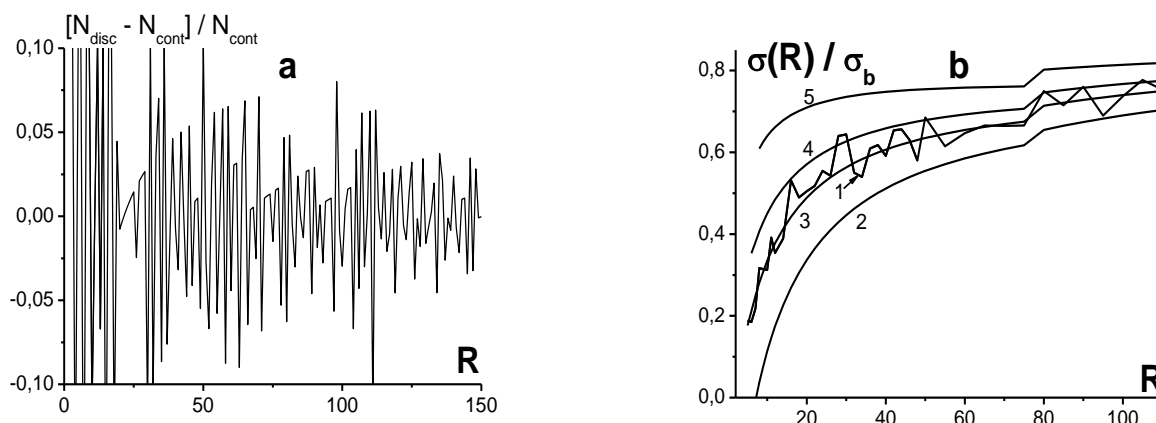


Рис. 5. Сравнение слоевой и дискретной моделей структуры двухмерной капли

Дискретный характер координационно-сферной модели структуры отчетливо проявляется на кривой линейного натяжения (кривая 1 на рис. 5b), биения на которой коррелируют с биениями числа узлов в разных монослоях на рис. 5a. На рис. 5b видно, что варьирование структурного параметра α_d сильно меняет значения $\sigma(R)$, что вносит неопределенность в слоевую модель. Координационно-сферная модель, представленная кривой 1 на рис. 5a свободна от данного параметра, лучше всего с ней коррелирует при малых радиусах $R < 100$ кривая 3. (Аналогичное значение координационно-сферная модель имеет и для трехмерной капли Главы 3.)

В пятой главе приводятся результаты изучения паро-жидкостного фазового расслоения в малых системах и влияния величины радиуса сферической поры R_{sys} на состояние равновесной капли. Была разработана специальная методика численного анализа, которая позволяет с одинаковой точностью исследовать молекулярные распределения во всем диапазоне размеров R_{sys} : от 5 нм до 1 см. В Главе 5 рассматривается случай, когда средняя плотность в системе θ_{av} фиксируется (расчеты были проведены для $\theta_{av} = \theta^* \pm \delta$, где $\theta^* = 0.5$, $\delta = 0.01$) при вариации объема системы V и количества вещества N .

Было выявлено, что с уменьшением размера системы доля объема от системы, занимаемого каплей и паром, уменьшается, а доля переходной области увеличивается. Точность расчетов описывают данные в табл. 1, где внесены размеры системы R_{sys} , при которых с уменьшением размера системы отклонение от заданного значения средней плотности θ_{av} впервые становится больше 1) 0.0001 (R^1), 2) 0.001 (R^2), 3) 0.005 (R^3), 4) 0.01 (R^4), а также радиусы, ниже которого отсутствует решения по невязке на среднюю плотность с ошибкой меньше 0.01 (R^*) и ниже которого искусственно занижается ширина переходной области (R^{**}), т. к. она занимает практически весь объем, а значит невозможно равновесное состояние молекулярных распределений. В табл. 1 также даны

соответствующие радиусы капли R , значения ширины переходной области κ и поверхностное натяжения $\sigma(R_{\text{sys}})$, нормированное на поверхностное натяжение плоской решетки в неограниченном объеме σ_{bulk} . При радиусе R^* и ниже грубо нарушается термодинамическое условие постоянства θ_{av} , поэтому решения для R^* и R^{**} отсутствуют, а в табл. 1 на их месте стоят прочерки.

Табл. 1. Критические размеры и соответствующие термодинамические свойства системы

$\tau = 0.68$	R^1	R^2	R^3	R^4	R^*	R^{**}
R_{sys}	10^5	523	200	103	24	7
R	$8 \cdot 10^4$	412	162	65	–	–
κ	10	8	8	8	–	–
$\sigma(R_{\text{sys}})/\sigma_{\text{bulk}}$	1.00	0.86	0.80	0.74	–	–
$\tau = 0.89$						
R_{sys}	10^5	523	137	69	59	58
R	$8 \cdot 10^4$	411	105	51	–	–
κ	19	14	14	13	–	–
$\sigma(R_{\text{sys}})/\sigma_{\text{bulk}}$	0.98	0.81	0.67	0.58	–	–

В Главе 5 показано, что с уменьшением размера системы плотность жидкости убывает, плотность пара возрастает, ширина переходной области и положение реперной поверхности снижаются, поверхностное натяжение убывает (это демонстрирует рис. 6 для $\tau = 0.68$ (кривая 1) и 0.89 (кривая 2)), а химический потенциал (или изотермическое давление P) и внутреннее давление растут.

В шестой главе диссертации описана разработанная модель шероховатой поверхности аэрозоля сферической формы, сформированного при быстром охлаждении каплей, позволяющая найти все адсорбционные центры поверхности и оценить емкость и удельную площадь поверхности адсорбента, а также рассчитать изотермы полислойной адсорбции на смоделированной поверхности.

Адсорбент A представлен в виде равновесной капли радиуса R с переходной областью κ , полученной при температуре T_1 . После того, как рассчитан концентрационный профиль переходной области капля – пар (задача Главы 3), на основе этого профиля выделяются свободные узлы разного типа и их пары. Далее находятся их локальные доли от адсорбционного объема, выражения для которых представлены в **Приложении 6**, и рассчитывается шероховатая структура поверхности замороженной капли, перешедшей в твердое состояние. Свободные узлы, составляющие адсорбционный объем, характеризуются типом $(q, \{m_{qp}\})$, а именно номером монослоя q , в котором они лежат, и числом окружающих их частиц A в том же монослое $p = q$ и

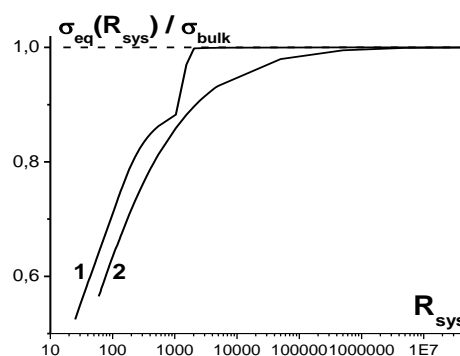


Рис. 6. Зависимости нормированного поверхностного натяжения капли от R_{sys}

соседних $p = q \pm 1$, $\{m_{qp}\}$, влияющие на значения локальных констант Генри. На рис. 7 показаны доли узлов из монослоя q , имеющих $m^* = 0$ (кривая 1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6) ($m^* = \sum_p m_{qp}$) число контактов с адсорбентом, от всех рассматриваемых узлов, доступных для адсорбции, $f_q(m^*)$, в переходной области капли радиуса $R = 50$ (рис. 7b) и 800 (рис. 7a) при температуре $\tau = 0.62$.

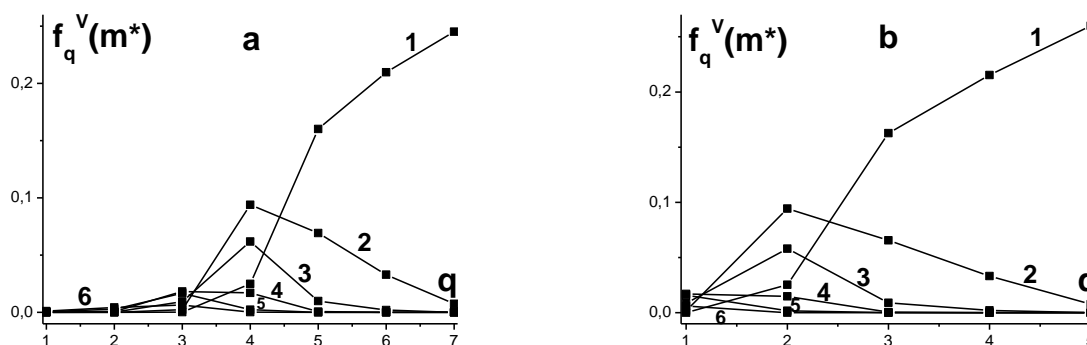


Рис. 7. Профили нормированного на общее число доступных для адсорбции узлов переходной области числа узлов с заданным m^* число контактов с адсорбентом

Узлы с положительным числом контактов с адсорбентом $m^* > 0$ дают вклад в удельную площадь адсорбента. Были проведены расчеты по оценке удельной поверхности кремнезема SiO_2 , зависимость которой от радиуса капли R представлена на рис. 8 при $\tau = 0.41$ (кривая 1), 0.60 (2), 0.79 (3), 0.89 (4), 0.96 (5) и 0.99 (6). Величина S_m монотонно растет с уменьшением радиуса капли R и увеличением температуры T_1 .

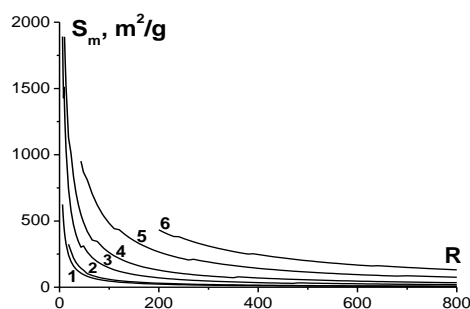


Рис. 8. Зависимости от радиуса капли R площади удельной поверхности SiO_2

Зная функции распределения доступных для адсорбции узлов и оценки удельной площади поверхности адсорбента можно рассчитать изотермы адсорбции, выражения которых даны в **Приложении 6**. На рис. 9а рассмотрены изотермы адсорбции аргона Ar (кривая 1 – теория / круги – эксперимент), и азота N_2 (кривая 2 – теория / квадраты – эксперимент) при 78 К на непористом кремнеземе ТК800-III как функция мольного объема $V_{\text{ад}}$ от давления P^B , нормированного на давление насыщенного пара P_s^B , относительно левой оси ординат. Также представлены изотермы адсорбции азота N_2 (кривые 3-5 – теория / треугольники – эксперимент) при 77 К на образцах кремнезема с $S_m = 2.6-11.5 \text{ м}^2/\text{г}$ как функция величины адсорбата Γ , нормированной на емкость монослоя $M_{\text{мон}}$, от нормированного давления P^B / P_s^B относительно правой оси ординат. Кривая 3 на рис. 9а была построена при условии, что емкость монослоя $M_{\text{мон}}$ составляют все узлы, имеющие контакт с адсорбентом. Если считать, что адцентры, образующие

монослойную поверхность, представляют собой узлы, имеющие контакт с адсорбентом со стороны капли и свободный узел в обратном направлении, то получаем кривую 4, лучше соответствующую эксперименту. Для сравнения нанесена изотерма адсорбции (кривая 5) на гладкой капле того же радиуса. Согласно введенным трем вариантам определения емкости монослойной поверхности получаем значения удельной поверхности, приведенные в табл. 2. Экспериментальные данные, отложенные относительно правой оси рис. 9а, аппроксимируются общей кривой, нанесенной пунктиром 6 вида полинома третьего порядка с точностью 97 %. Результаты модели, представленные кривой 4 на рис. 9а, отклоняются от аппроксимационной кривой 6 в среднем на $\pm 4.5\%$.

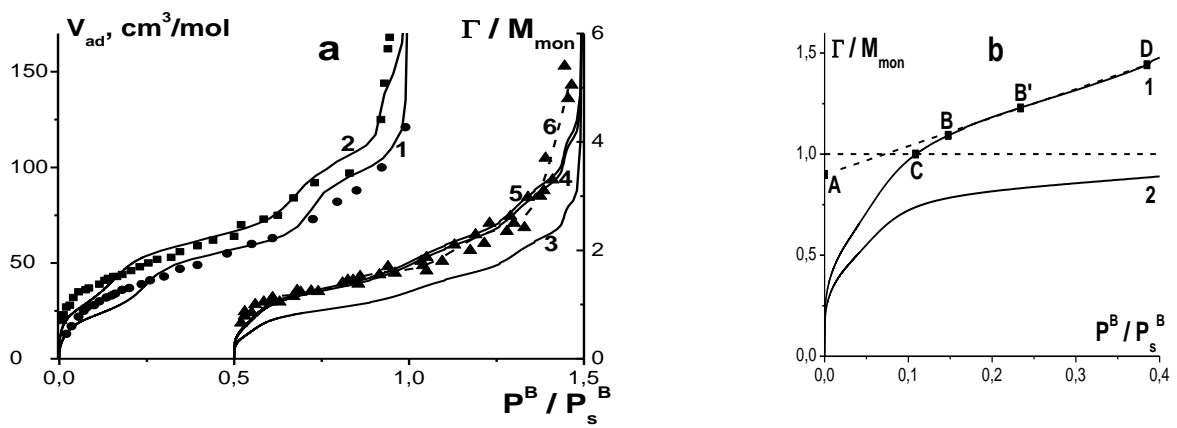


Рис. 9. Изотермы адсорбции (а) на всем интервале определения давления P^B , (б) в области точки перегиба

Табл. 2. Удельная поверхность кремнезема

№ кривой	(1)	(2)	(3)	В эксперименте
$S_m, \text{ м}^2/\Gamma$	8.28	5.94	5.75	2.6 – 11.5

На рис. 9б в области $0 < P^B/P_s^B \leq 0.4$ построена кривая 1, являющаяся частью изотермы 4 с рис. 9а. Кривая 2 демонстрирует количество адсорбата $\Gamma_{\text{мон}}$ в монослое на поверхности адсорбента, нормированного на емкость монослоя $M_{\text{мон}}$. В области малых давлений на кривой 1 имеется точка В, которая в модели БЭТ связывается с заполнением монослоя. Согласно рис. 9б величина адсорбции в точке В соотносится с емкостью монослоя как $\Gamma^B / M_{\text{мон}} = 1.09$.

Результаты модели позволяют изучить степень заполнения поверхности $\Gamma_{\text{мон}}$ адсорбента с ростом давления адсорбата P^B . Согласно рис. 9б, заполнение монослоя на поверхности адсорбента в точке В $\Gamma^B_{\text{мон}} / M_{\text{мон}} = 0.78$ и в точке С $\Gamma^C_{\text{мон}} / M_{\text{мон}} = 0.74$, что меньше единицы. Таким образом, поверхность адсорбента при давлении, отвечающем точке В, не заполнена полностью, как предполагается в модели БЭТ. С ростом давления P^B до достижения данной точки осуществляется преимущественное заполнение монослоя на поверхности, после чего начинает преобладать полислойная адсорбция и сам процесс заполнения монослоя на поверхности адсорбента замедляется.

Основные результаты и выводы

В диссертации на основе уравнений МРГ [1,2] проведено исследование термодинамических функций малых капель, характерной особенностью которых является значительный вклад локально неоднородных подсистем.

1. Разработана единая методика расчета одно- и двухкомпонентных трехмерных капель в рамках слоевой модели переходной области границы раздела фаз. Применимость методики расчета тестирована на примере расчета поверхностного натяжения низкомолекулярных газов, их бинарных смесей и металлов и их бинарных сплавов в объемной фазе. Для чистых веществ и их бинарных смесей, удовлетворяющих закону соответственных состояний, получена универсальная зависимость поверхностного натяжения от радиуса при заданном типе потенциала межчастичного взаимодействия и фиксированной температуре. Предложены новые нормированные координаты для получения универсальной температурной зависимости поверхностного натяжения объемных фаз в диапазоне от температуры плавления до критической температуры.

2. Впервые исследованы размерные и температурные зависимости поверхностного натяжения равновесных капель чистых веществ и их бинарных смесей, а также концентрационные зависимости для смесей. Показано, что поверхностное натяжение равновесных капель обладает наименьшим значением по сравнению с различными вариантами метастабильных капель.

3. Показано универсальное поведение температурной зависимости минимального размера малых капель, обладающих свойствами фазы, чистых веществ и их бинарных смесей низкомолекулярных газов и металлов в диапазоне от температуры плавления до критической температуры.

4. Разработан метод расчета монослойных капель чистых веществ и их бинарных смесей в двухмерных системах на разных однородных гранях монокристалла в рамках слоевой модели границы раздела фаз. Показано, что учет поверхностного потенциала и типа решетки граней монокристалла позволяет выявить разные условия формирования капель. Проведен анализ влияния размерности системы на температурные, концентрационные и размерные зависимости физико-химических характеристик капель.

5. Предложена координационно-сферная модель переходной области границы раздела фаз. Модель уточняет область применимости слоевой модели переходной области капли и может быть применена к твердым микрокристаллам.

6. Разработан единый метод расчета расслаивания фаз для изолированных малых систем (в трехмерных полостях и на двухмерных гранях кристаллов) с характерными размерами в диапазоне от 1 нм до 1 см. Исследовано влияния ограничения размера системы, а именно объема полостей или площади граней, на состояние трехмерных или двухмерных капель соответственно: на критические параметры расслаивания фаз, на плотности сосуществующих капель и пара при подкритических температурах, на ширину переходной области и на молекулярные распределения в ней, на поверхностное или линейное натяжение на границе раздела фаз. Впервые прямым молекулярным

расчетом для трехмерных и двухмерных капель показано, что при уменьшении объема полостей и площади граней соответственно происходит понижение критических параметров расслаивания фаз, и при фиксированной температуре плотности сосуществующих фаз сближаются, ширина неоднородной области между фазами сужается, поверхностное/линейное натяжение капель убывает.

7. Разработан самосогласованный метод расчета функций распределений адсорбционных центров на шероховатой поверхности быстро охлажденного аэрозоля и адсорбции на нем молекул газовой фазы. Предложенный подход позволяет оценить емкость и удельную площадь поверхности адсорбента, а также рассчитать изотермы полислойной адсорбции на смоделированной поверхности.

Цитированная литература

1. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. – М.: Наука, 1990. – 286 с.
2. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – М.: Физматлит, 2012. – 624 с.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 291 с.
4. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 929 с.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость – М.: Мир, 1984. – 306 с.

Публикации по теме работы

Статьи

1. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. Влияние внутренних движений адсорбата на характеристики адсорбции в случае структурно неоднородных поверхностей щелевидных пор. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 138-146.
2. Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. Основы численного анализа линейного натяжения двумерных капель. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 1. С. 3-12.
3. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. Линейное натяжение двумерных капель на плоских гранях адсорбентов. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 917-924.
4. Товбин Ю.К., Комаров В.Н., Зайцева Е.С. Времена релаксации метастабильных капель к равновесным состояниям. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1570-1574.
5. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. Анализ линейного натяжения двумерных капель на неоднородных адсорбентах. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1684-1695.

6. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. Молекулярные основы расчета поверхностного натяжения бинарных капель. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 1. С. 145-156.
 7. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. Влияние величины ограниченности объема системы на поверхностное натяжение границы пар – жидкость. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 451-458.
 8. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. Поверхностное натяжение однокомпонентных капель разного размера, рассчитанное по макроскопическим данным с помощью “модели решеточного газа”, и критический размер капель при формировании фазы. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730-1739.
 9. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. Расчет поверхностного натяжения бинарных растворов простых флюидов соизмеримых размеров. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1906-1916.
 10. Титов С.В., Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. Оценка размеров малых монокристаллов, удовлетворяющих теореме Вульфа. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 154-157.
 11. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. Моделирование рельефа поверхности наноаэрозолей, получаемых быстрым охлаждением капель. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 473-482.
 12. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. Расчет поверхностного натяжения капель бинарных растворов простых флюидов и определение их минимального размера. // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 2. в печати.
- Тезисы докладов*
1. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. Колебательные движения адсорбата в узких щелевидных порах с неоднородными стенками. // Материалы II Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Клязьма 2015. С. 4.
 2. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Воронцов П.С. Разработка алгоритма для анализа процесса образования малых капель в адсорбционных системах. // Материалы II Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Клязьма 2015. С. 8.
 3. Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. Моделирование поверхностного натяжения капель в двухкомпонентных паро-жидкостных системах. // Тезисы докладов Десятых Петряновских и Первых Фуксовских чтений. Москва 2015. С. 170-172.
 4. Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Воронцов П.С., Товбин Ю.К. Основы численного анализа поверхностного и линейного натяжения многокомпонентных капель. // Сборник тезисов XXVII Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе 2015. С. 336.
 5. Титов С.В., Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. Термодинамические характеристики двухфазных систем с учетом колебательных движений молекул. // Сборник тезисов XXVII Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе 2015. С. 337.

6. Зайцева Е.С. Вопросы анализа линейного натяжения двумерных капель на неоднородных адсорбентах. // XI Всероссийская открытая конференция научно-исследовательских работ учащихся и студенческой молодежи «Научный потенциал – XXI». Обнинск 2016. С. 17-18.
7. Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. Анализ поверхностного натяжения в трехмерных и линейного натяжения в двумерных каплях для многокомпонентных парожидкостных систем. // Сборник тезисов XXVIII Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе 2016. С. 65.
8. Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Воронцов П.С., Товбин Ю.К. Одно- и двухкомпонентные капли в ограниченных по размерам двумерных и трехмерных системах. // Сборник тезисов XXVIII Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе 2016. С. 223.
9. Зайцева Е.С., Титов С.В., Товбин Ю.К. Микроскопический анализ поверхностных свойств микрокристаллов: огранка и поверхностное натяжение. // Сборник тезисов XXVIII Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе 2016. С. 349.
10. Зайцева Е.С., Воронцов П.Н., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. Расслаивание двухкомпонентного адсорбата на ограниченных по размерам разных гранях микрокристалла. // Материалы III Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Клязьма 2016. С. 17-18.
11. Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. Моделирование шероховатой поверхности капли и характеристик адсорбции на ней. // Тезисы докладов одиннадцатых Петряновских и вторых Фуксовских чтений. Москва 2017. С. 134-137.
12. Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. Влияние шероховатой поверхности металлической капли на полислойную адсорбцию молекул газовой среды. // Материалы XVI Всероссийского симпозиума с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва-Клязьма 2017. С. 30-31.
13. Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. Расчет поверхностного натяжения жидких и твердых чистых металлов и их сплавов. // Сборник тезисов XXIX Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе 2017. С. 55.
14. Зайцева Е.С., Воронцов П.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К. Время вакансионной релаксации плотности в каплях металлов. // Сборник тезисов XXIX Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе 2017. С. 165.
15. Зайцева Е.С. Молекулярная модель для расчета поверхностного натяжения жидких и твердых чистых металлов и их сплавов. // Сборник трудов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва 2017. С. 101-102.