

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. Борескова
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ГРЕНЕВ Иван Васильевич

**АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА
НА АЛЮМОФОСФАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЦЕОЛИТАХ:
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ДЛЯ РАСЧЕТА СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Гаврилов Владимир Юрьевич

Новосибирск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание.....	2
Список сокращений	4
Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Основные положения адсорбционного взаимодействия.....	11
1.1.1 Изотерма адсорбции	11
1.1.2 Уравнения мономолекулярной изотермы адсорбции.....	13
1.1.2 Уравнение полимолекулярной изотермы адсорбции.....	15
1.1.3 Теория объемного заполнения микропор.....	17
1.1.4 Теория функционала плотности.....	18
1.1.5 Метод Монте-Карло	20
1.2 Потенциал межмолекулярного взаимодействия сорбат – сорбент	23
1.2.1 Межмолекулярное взаимодействие сорбат – сорбент	23
1.2.2 Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие	25
1.2.3 Обменное межмолекулярное взаимодействие	30
1.2.4 Электростатическое межмолекулярное взаимодействие	31
1.2.5 Индукционное межмолекулярное взаимодействие.....	35
1.2.6 Определение параметров модельных потенциалов.....	36
1.2.7 Полуэмпирические модельные потенциалы: потенциал твердых сфер	38
1.2.8 Полуэмпирические модельные потенциалы: потенциал 6-12	40
1.2.9 Полуэмпирические модельные потенциалы: потенциал 6-exp.....	42
1.2.10 Комбинационные правила	43
1.2.11 Потенциал Стилла.....	44
1.3 Адсорбционная константа Генри.....	47
1.3.1 Молекулярно-статистический расчет константы Генри	47
1.3.2 Частные случаи для выражения константы Генри	50
1.4 Цеолиты.....	53
1.4.1 Строение и физико-химические свойства цеолитов.....	53
1.4.2 Алюмофосфатные цеолиты AIPO	55
1.4.3 Алюмосиликатные цеолиты ZSM-5.....	60
1.5. Заключение из литературного обзора	62
Глава 2. Экспериментальная часть	65
2.1 Выбор алюмофосфатных цеолитов AIPO и алюмосиликатных цеолитов ZSM-5	65

2.2 Рентгенофазовый анализ алюмофосфатных цеолитов AlPO и алюмосиликатных цеолитов ZSM-5.....	66
2.3 Адсорбционные исследования текстуры алюмофосфатных цеолитов AlPO и алюмосиликатных цеолитов ZSM-5	68
Глава 3. Результаты и их обсуждение	71
3.1 Адсорбция водорода на цеолитах	71
3.1.1 Адсорбция водорода на алюмофосфатных цеолитах: локальные изотермы и константа Генри плотности адсорбированного водорода в микропорах	71
3.1.2 Адсорбция водорода на ZSM-5: константа Генри плотности адсорбированного водорода в микропорах	76
3.2 Интегральный подход описания потенциала системы H ₂ – AlPO.....	78
3.2.1 Потенциал адсорбционного взаимодействия в системе сорбат – цилиндрический канал	78
3.2.2 Адсорбционная константа Генри	83
3.2.2 Применение расчетных констант Генри для оценки доли компонентов в смесях AlPO	87
3.3 Дискретный подход описания потенциала взаимодействия в системе H ₂ – AlPO-п.....	89
3.3.1 Потенциал адсорбционного взаимодействия в системе H ₂ – AlPO-5.....	89
3.3.2 Параметры каналов AlPO	94
3.4 Дискретный подход описания потенциала взаимодействия в системе H ₂ – ZSM-5.....	103
3.4.1 Потенциал адсорбционного взаимодействия в системе H ₂ – силикалит-1.....	104
3.4.2 Потенциал адсорбционного взаимодействия в системе H ₂ – ZSM-5	107
Заключение	113
Основные результаты и выводы	116
Литература	118
Благодарности.....	132

Список сокращений

AIPO-11	aluminophosphate-eleven
AIPO-31	aluminophosphate-thirty-one
AIPO-5	aluminophosphate-five
AIPO-36	aluminophosphate-thirty-six
AIPO-8	aluminophosphate-eight
VPI-5	virgina polytechnic institute-five
ZSM-5	zeolite socony mobil-five
AEL	трехбуквенный код структуры aluminophosphate-eleven
ATO	трехбуквенный код структуры aluminophosphate-thirty-one
AFI	трехбуквенный код структуры aluminophosphate-five
ATS	трехбуквенный код структуры aluminophosphate-thirty-six
AET	трехбуквенный код структуры aluminophosphate-eight
VFI	трехбуквенный код структуры virgina polytechnic institute-five
MFI	трехбуквенный код структуры zeolite socony mobil-five
БЭТ	уравнение изотермы Брунауэра, Эммета и Тейлера.
MOF	металл-органические координационные полимеры
ТОЗМ	теория объемного заполнения микропор
DFT	теория функционала плотности (density functional theory)
ММК	метод Монте-Карло
NVT	канонический ансамбль
μVТ	большой канонический ансамбль
NPT	изотермически-изобарический ансамбль
МНК	метод наименьших квадратов
SBU	вторичные структурные единицы (secondary building units)
РФА	рентгенофазовый анализ
РСА	рентгеноструктурный анализ
IZA	Международная ассоциация цеолитов (International zeolite association)
ЯМР	спектроскопия ядерного магнитного резонанса
ИК	инфракрасная спектроскопия

Введение

Актуальность исследования

Микропористая структура цеолитов определяет их адсорбционные, каталитические и ионообменные свойства. Цеолиты находят свое применение в многочисленных каталитических процессах, хроматографии, задачах газоразделения и очистки воздуха и воды, в энергетической и химической промышленности, в том числе в нефтепереработке.

Все эти возможности использования микропористых кристаллических цеолитов обусловлены специфическим межмолекулярным взаимодействием молекул сорбата (каталитических реагентов) с атомами структуры. В свою очередь, разнообразие существующих цеолитов по химическому составу и структуре обеспечивает особенности межмолекулярных взаимодействий для каждой конкретной системы. В тоже время, регулярность структуры цеолитов делает их удобными объектами для теоретического исследования поведения молекул сорбатов в микропористом пространстве, где в наибольшей степени проявляются силы межмолекулярного адсорбционного взаимодействия.

Исследования адсорбционного взаимодействия сорбат – сорбент проводятся как для решения частных (прикладных) задач, так и для установления фундаментальных законов явлений на границе раздела фаз. Решение этих задач требует соотнесения экспериментальных адсорбционных результатов с существующими теоретическими представлениями о происходящих при этом процессах. Таким образом, адсорбционные методы позволяют получать новые данные, как о самом сорбционном процессе, так и о свойствах сорбентов.

Наряду с традиционными адсорбционными методами исследования пористой структуры адсорбентов и катализаторов, успешно развиваются методы, основанные на моделировании поведения молекул сорбата в пористом пространстве в широком интервале давлений. Причем, область изотерм адсорбции при малых давлениях сорбата, так называемая область Генри, весьма информативна для исследования взаимодействия исключительно молекул сорбата с атомами сорбента, исключая взаимодействия сорбат – сорбат.

Факторы, определяющие адсорбцию в объеме микропор цеолитов, формализуются в виде потенциала межмолекулярного взаимодействия. Расчет адсорбционного потенциала позволяет в значительной степени предсказать характер адсорбционного процесса, а, при сопоставлении с экспериментальными данными, уточнить константы межмолекулярного взаимодействия и параметры пористой структуры цеолитов. Более того, совокупность экспериментальных и расчетных сорбционных методов исследования в случае микропористых цеолитов могут быть использованы для уточнения месторасположения катионов в структуре. Акту-

альность исследования определяется как научным, так и практическим интересом к исследуемым системам, а исследовательские работы в этом направлении активно ведутся в России и за рубежом. В тоже время, нельзя утверждать, что уже полученные результаты полностью описывают все разнообразие адсорбционных взаимодействий.

Степень разработанности темы исследования

Исследованию потенциала межмолекулярного взаимодействия систем сорбат – сорбент посвящено значительное количество статей. В основном такие работы направлены на предсказание адсорбционных свойств и расчет изотерм адсорбции в широком интервале давлений на основании данных о структуре сорбента. Гораздо меньше внимания уделяется решению обратной задачи: определению текстурных параметров микропористых материалов на основе сопоставления модельных и экспериментальных адсорбционных параметров. В большей части публикаций, посвященных решению данной проблемы для кристаллических сорбентов, в качестве экспериментального метода используется адсорбция азота при 77К, а в качестве расчетного подхода используется метод Монте-Карло для моделирования большого канонического ансамбля. Немаловажной научной задачей является исследование взаимосвязи адсорбционных свойств микропористых кристаллических систем от мест локализации катионов, в том числе и протонов, которые могут являться активными каталитическими центрами, в структуре цеолитов. Публикации, посвященные использованию адсорбции водорода в области низких давлений при криогенных температурах для определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия для систем H_2 – цеолит, на момент написания диссертационной работы автору неизвестны.

Целью данной работы является исследование адсорбционного взаимодействия молекулярного водорода с алюмофосфатными (AlPO-n) и алюмосиликатными (ZSM-5) цеолитами. Расчет потенциала межмолекулярного взаимодействия позволит уточнить параметры микропористого пространства цеолитов, определить места преимущественной локализации молекул сорбата для области изотермы Генри и рассчитать основные адсорбционные свойства.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- провести адсорбционное исследование ряда алюмофосфатных (AlPO-n) и алюмосиликатных (ZSM-5) цеолитов. Получить основные текстурные параметры исследуемых образцов и значения констант Генри для плотности адсорбированного водорода в микропорах цеолитов;
- получить аналитическое выражение для адсорбционного модельного потенциала системы адсорбат – цилиндрический канал переменного диаметра;

- определить значения эффективных параметров модельного потенциала системы адсорбат – цилиндрический канал из экспериментально измеренных констант Генри адсорбированного водорода в микропорах алюмофосфатных цеолитов;
- исследовать принципиальную возможность использования адсорбционных методов для определения массовой доли компонентов в смесях цеолитов AIPO-n;
- рассчитать параметры парного потенциала 6-12 взаимодействия $H_2 - O(Si/Al/P)$ для исследуемых в работе цеолитов;
- определить адсорбционный потенциал для систем молекулярный водород – AIPO-n, оценить влияние квантовой природы взаимодействующих частиц на адсорбционный потенциал в сравнении с классической моделью. Рассчитать изопотенциальную поверхность нулевого потенциала, которая описывает форму микроканалов цеолитов. Определить места преимущественной локализации молекул сорбата в структуре цеолитов, провести сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри;
- рассчитать адсорбционный потенциал для систем молекулярный водород – ZSM-5 с учетом вклада электростатического взаимодействия, оценить влияние квантовой природы взаимодействующих частиц на адсорбционный потенциал систем $H_2 - ZSM-5$ в сравнении с классической моделью. Определить изопотенциальную поверхность нулевого потенциала, описывающую форму микроканалов, определить места преимущественной локализации сорбата в структуре цеолитов, а также провести сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри;
- показать взаимосвязь адсорбционных свойств элементарной ячейки ZSM-5 от расположения атомов алюминия в структуре.

В качестве **объектов исследования** в работе были выбраны алюмофосфатные цеолиты AIPO-11, AIPO-31, AIPO-5, AIPO-36, AIPO-18, мезопористые алюмофосфаты $AIPO_4-q$ и $AIPO_4-tr$, алюмосиликатные цеолиты H-ZSM-5 с модулями (Si/Al) 35.4 и 17 и силикалит-1.

Научная новизна работы определяется совокупностью полученных результатов:

- по данным адсорбции молекулярного водорода при 77К определены эффективные плотности адсорбированного $H_2 \beta^*(P)$ в микропорах исследуемых цеолитов и соответствующие значения адсорбционных констант Генри;
- предложены два подхода к моделированию потенциала взаимодействия $H_2 -$ канал цеолита, различающиеся степенью детализации структуры цеолитов;
- в рамках интегрального подхода получено аналитическое выражение для потенциала адсорбционного взаимодействия сорбата в модельном цилиндрическом канале. Для

систем H_2 – AIPO-n определены эффективные значения констант межмолекулярного взаимодействия;

- получена расчетная зависимость величины константы Генри от размера канала $K_H(d)$, которая позволила описать адсорбционные свойства алюмофосфатных цеолитов. На основе полученной зависимости $K_H(d)$ показана принципиальная возможность использования адсорбционных методов для определения массовой доли компонент в смесях цеолитов AIPO-n;
- в рамках дискретного подхода для систем H_2 – AIPO-n рассчитан потенциал адсорбционного взаимодействия, рассчитаны значения доступных и предельных геометрических объемов микропор. Определены места преимущественной локализации молекул сорбата в канале цеолитов;
- показано, что для расчета адсорбционных параметров в системах H_2 – AIPO-n/ZSM-5 при 77К необходимо учитывать квантовую природу взаимодействующих частиц даже в области предельно низких давлений, где взаимодействием сорбат – сорбат можно пренебречь;
- в рамках дискретного подхода для систем H_2 – ZSM-5 рассчитан потенциал межмолекулярного взаимодействия атомов структуры с молекулой сорбата с учетом вклада электростатического взаимодействия. Показано, что места преимущественной локализации молекул сорбата в канале зависят от мест локализации Т-атомов алюминия в структуре;
- показана взаимосвязь адсорбционных свойств элементарной ячейки ZSM-5 от расположения атомов алюминия в структуре.

Методология и методы исследования

Экспериментальное адсорбционное исследование цеолитов было проведено с использованием адсорбции азота и молекулярного водорода при температуре 77К. Фазовый анализ исследуемых образцов проводился методом рентгенофазового анализа. Для расчета потенциалов межмолекулярного взаимодействия и основных адсорбционных параметров в системах H_2 – AIPO-n/ZSM-5 был написан и использован пакет прикладных программ.

Научная и практическая значимость

Расчет адсорбционного потенциала позволяет в полной мере описать адсорбционный процесс и определить основные структурные характеристики сорбента. В диссертационной работе предложены и опробованы два подхода для расчета адсорбционного потенциала взаимодействия на серии алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах. Сравнение адсорбционных параметров, рассчитанных на основе дискретного и интегрального подходов, с экс-

периментальными значениями показывают хорошее согласие. Таким образом, можно предполагать, что область применения предложенных методик может быть расширена так же на металл-органические каркасные структуры, углеродные нанотрубки или на любую другую регулярную структуру.

Совокупность экспериментальных и расчетных сорбционных методов исследования в случае микропористых цеолитов могут быть использованы для уточнения месторасположения катионов в структуре. Так как константа Генри чувствительна к расположению катионов в элементарной ячейке цеолита, то сопоставление экспериментального значения константы Генри с набором рассчитанных значений при вариации размещения катионов, позволяет делать обоснованные предположения о наиболее вероятном их размещении в структуре сорбента. Использование для этих целей констант Генри, вместо полных изотерм адсорбции, позволяет существенно снизить трудоемкость и повысить точность адсорбционных расчетов, исключив взаимодействия сорбат – сорбат. В то же время, диапазон давлений сорбата, соответствующий изотерме Генри для адсорбции H_2 при 77К существенно шире, чем для традиционных сорбатов (N_2 , Ar) и может быть достоверно измерен экспериментально. Так на примере модельного цеолита ZSM-5, содержащего только один атом алюминия на элементарную ячейку, в работе продемонстрирована взаимосвязь адсорбционных свойств и расположения атомов алюминия в структуре.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментального адсорбционного исследования ряда алюмофосфатных (AlPO-n) и алюмосиликатных (ZSM-5) цеолитов;
- результаты моделирования адсорбционного потенциала взаимодействия для системы H_2 – AlPO-n, проведенного на основе интегрального и дискретного подходов;
- результаты оценки влияния квантовых свойств водорода на парное адсорбционное взаимодействие на основе сравнения классической модели потенциала 6-12 и модели эффективного потенциала Феймана – Гиббса;
- результаты моделирования адсорбционного потенциала взаимодействия для системы H_2 – ZSM-5, проведенного на основе дискретного подхода.

Личный вклад автора в работу состоит в проведении адсорбционных экспериментов, рентгенофазового анализа исследуемых образцов, написании пакет прикладных программ для расчета потенциала межмолекулярного взаимодействия, расчета адсорбционных констант Генри. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в диссертации, в обсуждении полученных результатов, в подготовке научных публикаций, выступал на научных семинарах и конкурсах с материалами работы.

Апробация работы

Полученные результаты исследовательской работы докладывались и обсуждались на: L международной научно-студенческой конференции (Новосибирск, 2012), LI международной научно-студенческой конференции (Новосибирск, 2013), XXV конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, 2013), XXVI конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, 2014), XXVII конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, 2015), XXVIII конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в научных журналах, из которых 3 – в зарубежных рецензируемых изданиях, 3 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science и 6 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Степень достоверности результатов исследования

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы с использованием набора современных экспериментальных и расчетных физико-химических методов. Результаты прошли научное рецензирование в процессе публикации в ведущих отечественных и международных журналах. Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области физикохимии поверхностных явлений на ведущих российских конференциях.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа соответствует п.3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия. Соответствие содержания диссертационной работы специальности 02.00.04 – физическая химия подтверждается публикациями в соответствующих научных журналах и участием в конференциях по профилю исследований.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, благодарности и списка цитируемой литературы, содержащего 194 наименования. Работа изложена на 132 страницах, содержит 50 рисунков и 18 таблиц.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Основные положения адсорбционного взаимодействия

1.1.1 Изотерма адсорбции

Явление физической адсорбции носит динамический характер. В случае адсорбции газов и паров на твердых сорбентах, молекулы сорбата, ударяясь о поверхность, задерживаются на некоторое характерное время у поверхности раздела фаз, затем десорбируются [1–5]. Время задержки и вероятность акта адсорбции, по-другому коэффициент прилипания, определяются потенциалом межмолекулярного взаимодействия сорбата с поверхностью, позицией молекулы сорбата, температурой и равновесным давлением. Такие кратковременные задержки приводят к увеличению концентрации или избыточной плотности газа на поверхности твердого тела, по сравнению с газовой фазой. Если молекула газа попадает в достаточно сильное адсорбционное поле и теряет часть своих степеней свободы, совершая колебания вокруг одной точки поверхности, то такую адсорбцию называют локализованной. Если частица может двигаться вдоль поверхности твердого тела, то такую адсорбцию называют не локализованной. В случаях адсорбции простых газов на кристаллических сорбентах для определения характера процесса, анализа возможностей миграции или мест наиболее вероятной локализации сорбата удобно составлять карты адсорбционных потенциалов. Энергетический рельеф поверхности задается изопотенциальными линиями для двумерных карт и изопотенциальными поверхностями для трехмерных. На рис. 1 представлены изопотенциальные кривые для случая адсорбции He на гранях (100) и (111) кристаллического Xe [4]. Выделенное место типа S отвечает позиции в центре между соседними атомами Xe и обладает наименьшим значением потенциала, выделенное место типа A отвечает позиции над центром атома Xe и обладает самым высоким значением потенциала, позиция P – перевал в потенциале между соседними атомами. Таким образом, если значение kT меньше, чем разница потенциалов в точках S и P, то адсорбция является локализованной и с преимущественной локализацией сорбата в местах типа S.

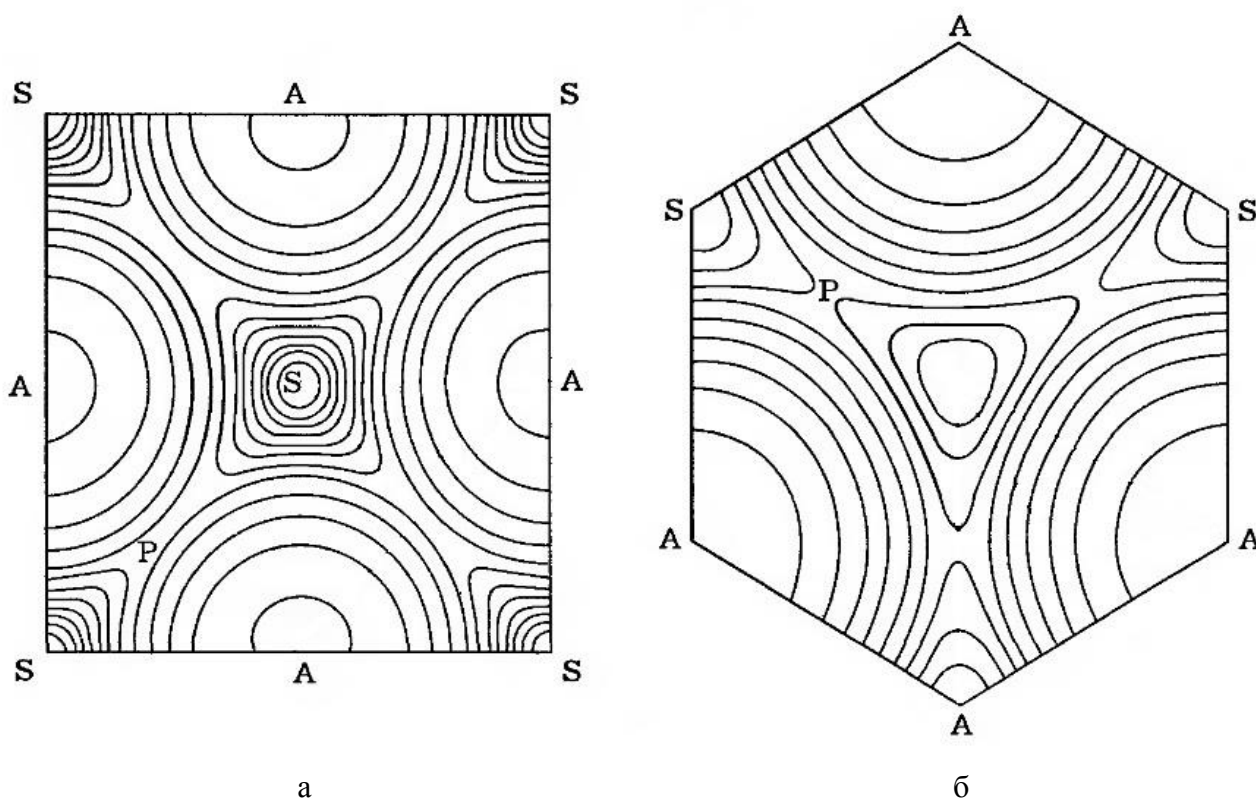


Рис. 1. Изопотенциальные кривые адсорбции He на гранях 100 (а) и 111 (б) кристаллического Xe [4]

Другим важным инструментом исследования адсорбционных систем является измерение величины адсорбции a в состоянии термодинамического равновесия, как функции давления P и температуры T для заданной системы сорбат – сорбент. В общем виде можно представить величину удельной адсорбции как [6–9]:

$$a = f(P, T, \text{сорбат}, \text{сорбент}) \quad (1)$$

Такое выражение, при условии постоянства температуры, для определенной системы сорбат – сорбент называется изотермой адсорбции. Аналогично, при фиксации давления, выражение называется изобарой адсорбции. Широкое использование изотермы адсорбции как инструмента для описания адсорбционных систем вызвано относительной простотой экспериментальных измерений, где основным условием является проведение измерений при заданной температуре. По мере роста давления величина адсорбции растет, а с увеличением температуры в системе уменьшается. Более сложное поведение изотерма адсорбции проявляет в зависимости от выбора системы сорбат – сорбент, величина адсорбции выступает в виде интегрального параметра, который учитывает химическую природу сорбата и сорбента, текстурные свойства сорбента.

Пористое пространство сорбентов по рекомендации Международного союза теоретической и прикладной химии принято разбивать на категории исходя из эффективного разме-

ра этих пор d : микропоры ($d < 2$ нм), мезопоры ($2 \text{ нм} < d < 50$ нм) и макропоры ($d > 50$ нм) [10]. В случае адсорбции паров, в порах различного типа протекают отличные процессы, которые отражаются на изотерме адсорбции. В области низких давлений в первую очередь происходит адсорбция в микропорах. Такой эффект обусловлен перекрытием адсорбционных потенциалов от стенок образующих канал, притом величина адсорбции будет линейно зависеть от давления. При увеличении давления, происходит объемное заполнение микропор сорбатом, а плотность сорбата часто принимается равной плотности жидкой фазы. Дальнейшее увеличение давления ведет к росту адсорбционного полислоя на поверхности мезо- и макропор. Постепенное заполнение мезопор приводит к возникновению явления капиллярной конденсации, которое проявляется на изотерме адсорбции в виде петли гистерезиса. Дальнейшее увеличение давления приводит к росту полислоя на поверхности макропор, что приводит к увеличению величины адсорбции. Необходимо отметить, что явление капиллярной конденсации не затрагивает поставленные в диссертации цели и, поэтому, в дальнейшем не рассматривается.

Изотерма адсорбции отражает представленные эффекты, суммируя вклады величин адсорбции от каждого адсорбционного процесса на поверхности. Величину адсорбции можно разбить на вклады от адсорбции на специфических центрах, на поверхности мезо- и макропор и в объеме микропор в следующем виде [11,12]:

$$a(P) = a_0 + \alpha(P)A + \beta(P)V_\mu \quad (2)$$

где a – величина адсорбции, a_0 – величина адсорбции на специфических центрах, A – удельная площадь поверхности, $\alpha(P)$ – величина абсолютной адсорбции на единице поверхности мезопор сорбента, $\beta(P)$ – плотность сорбата в микропорах, V_μ – объем микропор. Таким образом, анализ различных участков экспериментальных изотерм адсорбции позволяет получать сведения о структуре сорбента и свойствах сорбата.

1.1.2 Уравнения мономолекулярной изотермы адсорбции

Простейшим уравнением изотермы адсорбции, описывающим ситуацию минимального заполнения поверхности в области малых давлений, является уравнение Генри:

$$a = K_H P \quad (3)$$

где a – величина адсорбции, K_H – константа Генри, P – давление газа. Уравнения теоретических моделей изотерм адсорбции в пределе $P \rightarrow 0$ должны сходиться к уравнению Генри. В случае экспериментальной изотермы адсорбции, выделение начального линейного участка изотермы сопровождается сложностью выбора диапазона давлений, так как диапазон может существенно варьироваться для различных систем сорбат – сорбент. Константу K_H формаль-

но можно рассматривать как константу термодинамического равновесия. Для адсорбции идеального газа на потенциально однородной поверхности, константу Генри можно представить как [7]:

$$K_H = \frac{N_a P}{\sqrt{2\pi MRT}} \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}} \quad (4)$$

где N_a – число Авогадро, M – молярная масса газа, R – универсальная газовая постоянная, Q – теплота десорбции, τ_0 – характерное время адсорбции, T – абсолютная температура. Теплота Q и характерное время τ_0 адсорбции определяются адсорбционным потенциалом системы и, в случае определения последнего, поддаются точным расчетам. Таким образом, константа Генри является количественной характеристикой систем сорбат – сорбент, зависящей от температуры.

Мономолекулярная адсорбция в широком диапазоне заполнения поверхности зачастую хорошо описывается уравнением Ленгмюра. В ходе вывода этого уравнения предполагается несколько допущений [13]. Первое допущение заключается в том, что адсорбция происходит только на свободных участках поверхности, незанятых молекулами сорбата, таким образом, выполняется основной постулат мономолекулярной адсорбции. Второе допущение говорит об однородности поверхности сорбента, фактически каждый участок в сорбционном смысле равноценен. И, наконец, третье допущение состоит в отсутствии взаимодействия между молекулами сорбата. Уравнение Ленгмюра можно представить в следующем виде:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (5)$$

где a_m – предельная емкость монослоя, θ – доля заполнения поверхности, K_L – константа уравнения Ленгмюра. Рассмотрим уравнение Ленгмюра в пределе $K_L P \ll 1$, что соответствует области малых заполнений, тогда уравнение сводится уравнению Генри и выражается в следующем виде:

$$a \approx a_m K_L P = K_H P \quad (6)$$

В области больших заполнений поверхности при $K_L P \gg 1$, поверхность практически заполнена полностью и величина адсорбции равна емкости монослоя a_m . Используя эту величину можно определить удельную площадь поверхности A сорбента как:

$$A = a_m N_a \omega \quad (7)$$

где ω – посадочная площадка молекулы сорбата в монослое. Однако величина посадочной площадки ω будет зависеть от выбора системы сорбат – сорбент [14]. Для описания адсорбционных процессов на неоднородной поверхности, эту поверхность можно разбить на однородные участки и для каждого в частности применять уравнение Ленгмюра.

Как упоминалось выше, модель адсорбции Ленгмюра не учитывает латеральные взаимодействия молекул сорбата друг с другом, что может выполняться в случаях, когда энергия взаимодействия сорбат – сорбент существенно выше, чем энергия взаимодействия сорбат – сорбат. Если энергия взаимодействия сорбат – сорбат соизмерима с взаимодействием сорбат – сорбент, процесс можно описать уравнением локализованной монослойной адсорбции Фаулера – Гугенгейма [4]:

$$P = \frac{\theta}{K_L(1-\theta)} \exp\left[-\frac{K_1\theta}{RT}\right] \quad (8)$$

где K_1 – константа, характеризующая межмолекулярное взаимодействие сорбат – сорбат в монослое.

1.1.2 Уравнение полимолекулярной изотермы адсорбции

Для систем, в которых происходит физическая адсорбция, чаще характерна полимолекулярная адсорбция, обусловленная наличием дальнедействующих адсорбционных сил. По мере увеличения доли заполнения поверхности сорбатом, возрастает вероятность появления второго и последующих слоев, притом заполнение монослоя идет одновременно с ростом полислоев. В конце 30-х годов Брунауэром, Эмметом и Тейлером разработана модель для описания полимолекулярной адсорбции, названная уравнением БЭТ [15]. Уравнение БЭТ является дальнейшим развитием уравнения Ленгмюра, которое учитывает возможность образования полислоя и наличие перпендикулярных взаимодействий сорбат – сорбат. В выводе этого уравнения предполагается, что в области малых и средних заполнений поверхности продольными взаимодействиями, по сравнению с перпендикулярными, можно пренебречь. Уравнение БЭТ можно представить в следующем виде:

$$a = \frac{a_m C P/P_0}{(1 - P/P_0)[1 + P/P_0(C - 1)]} \quad (9)$$

где P_0 – атмосферное давление, C – энергетическая константа уравнения БЭТ, равная отношению константы равновесия в первом адсорбционном слое к константе равновесия жидкость – пар K_1/K_L . При малых величинах давления ($P/P_0 \ll 1$) и больших значениях константы C ($C \gg 1$), уравнение БЭТ сводится к уравнению Ленгмюра:

$$a = \frac{a_m C P/P_0}{1 + C P/P_0} \quad (10)$$

Авторы определяли область применения метода БЭТ в диапазоне давлений $0,05 < P/P_0 < 0,35$ [2]. При меньших давлениях сказывается энергетическая неоднородность поверхности, при больших давлениях – продольные взаимодействия сорбат – сорбат. Однако, интервал давле-

ний предложенный авторами не является универсальным для любых систем, так, например, для системы графитированная сажа – азот при 77К диапазон давлений, в котором уравнение БЭТ справедливо, составляет $P/P_0 = 0.0003 \div 0.1$, что соответствует $\theta = 0.5 \div 1.1$ [16]. Интервал применимости метода БЭТ вернее оценивать в величине покрытия поверхности, а не в единицах относительного давления. Для многих систем уравнение БЭТ будет выполняться в области $\theta = 0.5 \div 1.2$ [7]. Анализ экспериментальных изотерм адсорбции удобно проводить в координатах уравнения БЭТ, где на оси ординат откладывают величину $\frac{P}{a(P_0 - P)}$, а на оси абсцисс P/P_0 . В таких координатах уравнение БЭТ принимает линейный вид, а зная наклон прямой и отсечку, в которой прямая пересекает ось ординат, возможно определить величину емкости монослоя a_m и значение энергетической константы C . Линейность экспериментальной изотермы в таких координатах, на практике, является основным критерием применимости метода.

Энергетическая константа C уравнения БЭТ зависит не только от выбора системы сорбат – сорбент, но и от температуры, при которой находится система. В случае адсорбции азота при 77К на различных поверхностях энергетическая константа $C \approx 100$ [4]. Майер предложил способ расчета величины удельной поверхности A по уравнению (7) с использованием одной точки изотермы адсорбции [17]. При условии заполнения “бэтовского монослоя”, уравнение (9) сводится к следующему виду:

$$P/P_0 = \frac{1}{1 + \sqrt{C}} \quad (11)$$

что позволяет определить емкость монослоя a_m , как величину адсорбции a при давлении P . Несмотря на то, что метод БЭТ традиционно применяется для определения удельной поверхности A для сорбентов, которые не обладают микропорами или большим количеством активных центров на своей поверхности, модифицированные варианты метода БЭТ иногда используют для описания структурных параметров микропористых сорбентов [18–21]. По отношению к микропористым сорбентам, Рокероль предложил два критерия для выделения области давлений, в которых метод БЭТ применим и изотерма приобретает линейный вид в координатах уравнения БЭТ [22]: отсечка на оси ординат должна быть больше нуля, чтобы энергетическая константа уравнения БЭТ C оставалась положительной величиной, а величина $a(P_0 - P)$ должна возрастать с ростом давления P . Понятие “бэтовский монослой” утрачивает свое первоначальное значение и представляет собой сумму адсорбционных вкладов от адсорбции на непористой поверхности и в микропорах сорбента. Под площадью поверхности микропор A понимают доступную поверхность микропор. В некоторых работах [18–20] рас-

чет поверхности микропор A по изотермам адсорбции азота на цеолитах и MOF выполнялся по выражению (7), с использованием традиционной величины посадочной площадки молекулы азота ω равной 0.162 нм^2 .

1.1.3 Теория объемного заполнения микропор

Проблему описания микропористого пространства активных углей активно исследовал М.М. Дубинин [23]. Установлено, что микропоры в случае адсорбции паров заполняются в первую очередь, по сравнению с мезопористой частью сорбента, и адсорбция в микропорах носит объемный характер заполнения. В таком случае уместно рассматривать не долю заполнения поверхности θ , а долю заполнения объема микропор θ_μ равную отношению величины адсорбции a к предельной емкости микропор a_μ . Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанная Дубининым и Радужкевичем, основана на инвариантности зависимости степени заполнения микропор θ_μ от величины адсорбционного потенциала $RT \ln(P/P_0)$ [23–25]. В общем виде уравнение адсорбции ТОЗМ можно представить следующим образом:

$$\theta_\mu = \frac{a}{a_\mu} = f[RT \ln(P_0 / P)] \quad (12)$$

В качестве стандартного сорбтива авторами был выбран бензол. Авторы предположили, что функцию f можно задать функцией распределения Гаусса, а для перехода к другому сорбтиву ввели коэффициент аффинности β . Таким образом, уравнение изотермы адсорбции в микропорах можно представить в виде:

$$a = a_\mu \exp[-B(T/\beta)^2 (\ln P_0 / P)^2] \quad (13)$$

где B – структурная константа, которая определяется структурой микропор. Для расширения интервала давлений, в котором выполняется ТОЗМ, Дубинин и Астахов предложили использовать в качестве f функцию распределения Вейбула [26,27]. Тогда выражение (12) преобразуется в следующее уравнение:

$$a = a_\mu \exp\left[-\left(\frac{A}{\varepsilon_0}\right)^n\right] \quad (14)$$

где $A = RT \ln(P/P_0)$, ε_0 – характеристическая энергия адсорбции для пара бензола ($\varepsilon_0 = 4.574\sqrt{1/B}$) [28,29]. В случае адсорбции других сорбатов коэффициент аффинности β помещается в знаменатель уравнения (14). Показатель степени n может принимать различные значения, в зависимости от природы микропористых сорбентов. Например, для активированных углей и цеолитов значения варьируются от 2 до 5 [30].

Параметры уравнения ТОЗМ a_μ и ε_0 являются структурными параметрами и могут быть использованы для описания микропористого пространства сорбентов. По-видимому, характеристическая энергия ε_0 может быть связана с размером микропор сорбента d по следующему соотношению:

$$d = \frac{K}{\varepsilon_0} \quad (15)$$

где K – коэффициент пропорциональности, в своих работах Дубинин использовал значения $K = 12.0$ [31,32]. В случае неоднородных микропористых структур, ТОЗМ можно использовать для каждого однородного фрагмента в отдельности, а общее уравнение адсорбции можно получить исходя из принципа аддитивности адсорбции [33]. Несмотря на эмпирический характер получения уравнения ТОЗМ, теория Дубинина и Астахова позволяет описывать микропористое пространство углей. Основные сложности применения метода заключаются в подборе соответствующего значения n в уравнении (14) и величины K в выражении (15).

1.1.4 Теория функционала плотности

Рассмотренные ранее аналитические уравнения изотерм адсорбции являются простыми и эффективными инструментами для описания адсорбционных систем, однако каждое уравнение накладывает условие на однородность поверхности. С другой стороны, любую изотерму адсорбции $\Theta(P)$ на неоднородной поверхности можно представить как сумму индивидуальных (локальных) изотерм адсорбции $\Theta(P,U)$ для небольших внутренне гомогенных участков, каждый из которых обладает своим адсорбционным потенциалом U [34]. При непрерывном распределении таких участков, суммирование можно заменить интегрированием, а полную изотерму адсорбции можно представить в виде уравнения Фредгольма:

$$\Theta(P) = \int_{U_{\min}}^{U_{\max}} \Theta(P,U) f(U) dU \quad (16)$$

где $\Theta(P,U)$ – локальная изотерма адсорбции на участке с постоянным значением параметра U , $f(U)$ – плотность распределения участков поверхности и/или пор с разными значениями этого параметра. В качестве параметра U выбирается потенциал взаимодействия с поверхностью, размер пор и т.д. Уравнение (16) – это классический интеграл Фредгольма первого рода. Данный подход к описанию изотермы адсорбции и соответствующие экспериментальные данные дают принципиальную возможность расчета функции распределения $f(U)$. Однако, в таком случае, необходимо иметь набор локальных изотерм адсорбции $\Theta(P,U)$, на которые раскладывается экспериментальная изотерма адсорбции. Для корректного расчета функции распределения $f(U)$, число энергетически однородных участков, на которые разбивается по-

верхность сорбента, должно быть меньше, чем число экспериментальных точек на изотерме адсорбции.

В настоящее время широкое применение нашли методы расчета функции распределения $f(U)$, основанные на вариантах теории функционала плотности (**DFT** – density functional theory) [35–40]. Основой теории функционала плотности является статистическая механика. Состояние системы задается статистическими ансамблями при заданных модельных потенциалах взаимодействия адсорбат – адсорбент и адсорбат – адсорбат. Равновесные условия определяются минимизацией энергии ансамбля. Корректность расчетов проверяется по согласию с экспериментальными изотермами адсорбции на модельных системах, по значениям плотности и равновесного давления чистой фазы адсорбтива, энтальпией адсорбции.

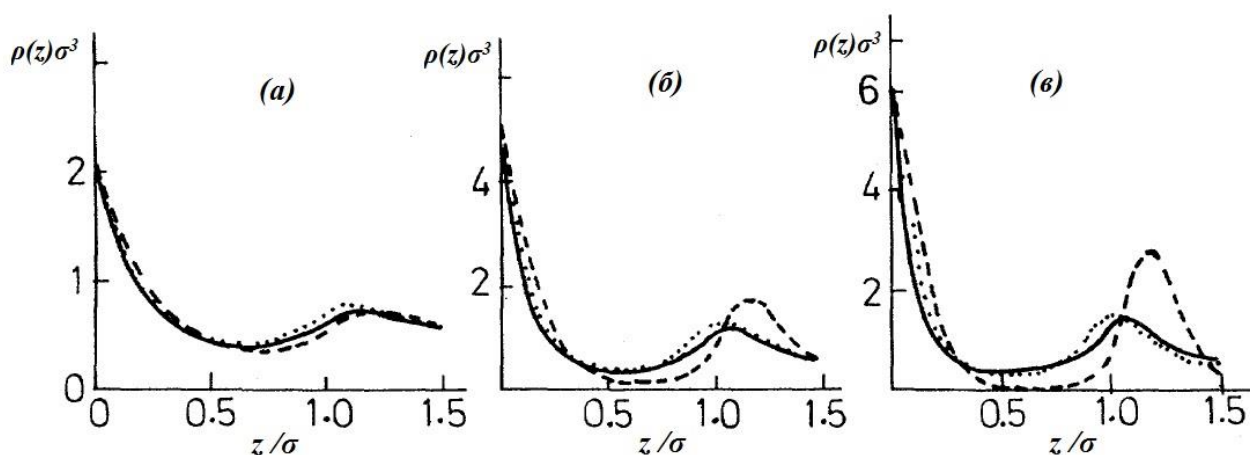


Рис. 2. Расчетная плотность сорбата $\rho(z) \sigma^3$ для системы идеальный газ – твердая стенка в зависимости от расстояния z/σ до стенки для плотности газовой фазы $0.57 \sigma^{-3}$ (а), $0.755 \sigma^{-3}$ (б) и $0.57 \sigma^{-3}$ (в). Сплошная линия построена по данным [35], пунктирная линия по [41], штриховая линия по [42]

Теория функционала плотности описывает поведение молекул адсорбата у жесткой стенки с плоским или другим профилем, который соответствует поверхности или поре определенного размера. Вдали от стенки молекулы газа обладают свойствами гомогенной системы с постоянной плотностью, а химический потенциал такой системы задается температурой и давлением. Вблизи поверхности или стенки поры плотность адсорбата повышена из-за взаимодействия сорбат – сорбент и зависит от расстояния до границы раздела фаз. На рис. 2 представлены профили расчетных плотностей сорбата $\rho(z)\sigma^3$, где σ диаметр молекулы сорбата, для системы идеальный газ – твердая стенка в зависимости от расстояния z/σ до стенки для различных плотностей газовой фазы по данным [35,41,42].

В условиях равновесия система имеет минимум свободной энергии, которая может быть выражена в виде функционала с заданным значением химического потенциала μ :

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)[U(r) - \mu]dr \quad (17)$$

где $\rho(r)$ – локальная равновесная плотность молекул газа в позиции с координатой r , F – свободная энергия Гельмгольца, выраженная как функционал $F[\rho(r)]$; $U(r)$ – потенциал внешних сил, действующих на молекулу адсорбата в позиции r . Первый член в правой части этого уравнения выражает “внутреннюю” свободную энергию молекулы адсорбата, включая взаимодействие адсорбат – адсорбат, а второй член вклад взаимодействия адсорбат – адсорбент. Далее проводится расчет всех парных взаимодействий и определяется профиль плотности адсорбата, соответствующий минимуму полной свободной энергии.

Зависимость локальных изотерм адсорбции от размера пор позволяет с помощью метода DFT решать обратную задачу – расчет распределения пор по размерам при заданной модели пор на основе экспериментальной изотермы адсорбции. Для реализации такого подхода вводится допущение о том, что все поры имеют одинаковую форму и различаются только характерными размерами. Например, локальные изотермы адсорбции азота при 77К в порах различной толщины на угольных сорбентах, рассчитанные методом DFT, используются во многих адсорбционных коммерческих приборах, что позволяет получать распределение пор по размерам на основе экспериментальных изотерм адсорбции. В случае активированных углей, форма канала принимается щелевидной, а расстояние между атомами, образующими стенку щели, принимается за размер поры, что сводит задачу к одномерной. Однако стоит отметить, что расчеты существенно усложняются как в случае гетерогенной поверхности сорбента, так и в случае выбора более сложной модели пор, которые не позволяют свести задачу к одномерному случаю. На сложность расчетов также будут влиять выбор потенциала сорбат – сорбент и наличие возможных фазовых переходов сорбата [43,44].

1.1.5 Метод Монте-Карло

Мощным инструментом для численного расчета изотерм адсорбции являются метод Монте-Карло (ММК) для моделирования большого канонического ансамбля [45–47]. В последние годы этот метод активно развивается и применяется для решения широкого спектра адсорбционных задач [43,47,48]. Так, например, ММК позволяет рассчитывать изотермы адсорбции молекулярного водорода на различных сорбентах при высоких давлениях [49–52]. В статистической физике различные модификации ММК применяются для описания больших ансамблей таких как: канонический (NVT), большой канонический (μ VT) и изотермически-изобарический (NPT) ансамбли [45,46].

Канонический ансамбль рассматривает систему из N частиц в объеме V при температуре T . Вычисление различных термодинамических величин сводится к определению средних значений \bar{A} от известной функции $A_N(q_1, \dots, q_N) \equiv A_N(q)$:

$$\bar{A} = Z^{-1}(N, V, T) \int A_N(q) \exp[-\beta U_N(q)] d^N q \quad (18)$$

где $Z(N, V, T)$ – конфигурационный интеграл, равный:

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta U_N(q)] d^N q \quad (19)$$

$q \equiv q_1, \dots, q_N$ координаты частиц, $U_N(q)$ – полный потенциал системы, $\beta = 1/kT$. Если число частиц N в рассматриваемой системе велико, то выражение (18) является многомерным интегралом, а численный расчет традиционными методами, например Гаусса или Симпсона, не представляется возможным. В таком случае применяют метод Монте-Карло, основанный на получении большого числа реализаций стохастического процесса с заданными вероятностными характеристиками. Для расчета \bar{A} по выражению (18) необходимо перейти от интегрирования к суммированию, объем V , в котором рассматривается система, разбивается на большое количество одинаковых элементарных ячеек B , а конфигурационное пространство системы разбивается на B^N элементарных ячеек. Таким образом, каждое i -е состояние системы отвечает определенной i -й ячейке. Выражение $N(q) \equiv \exp[-\beta U_N(q)] / Z(N, V, T)$ в уравнении (18) является плотностью вероятности найти систему в соответствующей конфигурации. В соответствии с принципом метода Монте-Карло, выбирают L случайно распределенных ячеек в конфигурационном пространстве системы соответствующих плотности вероятности $N(q)$. Тогда уравнение (18) можно представить в следующем виде:

$$\bar{A} \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A_N(i) \quad (20)$$

где $A_N(i)$ – значение функции $A_N(q_1, \dots, q_N)$ в i -том состоянии системы, n_i – количество i -тых ячеек. Для реализации выборки L случайно распределенных ячеек используют алгоритм Метрополиса. В случае канонического ансамбля, генерируется случайное состояние системы, которое характеризуется вероятностью нахождения $N(old)$, затем случайным образом выбирается частица из системы в этом состоянии и перемещается на определённое расстояние Δ с вероятностью $acc(old \rightarrow new)$. В случае успешного перемещения система характеризуется уже новой вероятностью нахождения в данном состоянии $N(new)$. Вероятность $acc(old \rightarrow new)$ можно представить в следующем виде:

$$acc(old \rightarrow new) = \begin{cases} c & N(new) \geq N(old) \\ c \exp\{-\beta[U_N(new) - U_N(old)]\} & N(new) < N(old) \end{cases} \quad (21)$$

где $U_N(old)$ – полный потенциал системы в изначальном состоянии, $U_N(new)$ – полный потенциал системы в новом состоянии, c – нормирующий коэффициент. Равенство произведения вероятностей $N(old) acc(old \rightarrow new) = N(new) acc(new \rightarrow old)$ обеспечивает принцип микроскопической обратимости. Таким образом, система приходит в состояние близкое к состоянию термодинамического равновесия. Длина такой цепочки может существенно варьироваться в зависимости от длины “нестационарного” участка цепи, достигая в адсорбционных приложениях величин $L \cong 10^5 - 10^7$. Наложение периодических граничных условий для моделирования поведения макроскопических систем позволяет рассматривать микроскопическую систему с количеством частиц $N \cong 10^2$.

Термодинамические величины однокомпонентной системы в большом каноническом ансамбле имеют следующий вид [45]:

$$\bar{A} = Z^{-1}(\mu, V, T) \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} \right)^N (N!)^{-1} V^N \int A_N(q) \exp[-\beta U_N(q)] d^N q \quad (22)$$

где $Z(\mu, V, T)$ – нормирующий множитель (большая статистическая сумма) равный:

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} \right)^N (N!)^{-1} V^N Z(N, V, T) \quad (23)$$

μ – химический потенциал, N – количество частиц в системе, $\Lambda = \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{1/2}$ – длина волны де

Бройля, m – масса частиц. Для большого канонического ансамбля рассматривают два типа простейших шагов перехода системы из старого состояния (*old*) в новое (*new*): изменение положения случайно выбранной частицы на определённое расстояние Δ при условии сохранения общего числа частиц в системе, вероятность такого события α_0 , и изменение количества частиц в системе с сохранением их местоположения с вероятностями событий α_+ и α_- . В таком случае, необходимо выполнить условие нормировки:

$$\alpha_0 + \alpha_+ + \alpha_- = 1 \quad (24)$$

Методы Монте-Карло эффективны при решении задач численного моделирования изотерм адсорбции в случае сложных гетерогенных систем, поддающихся наложению периодических условий. Однако, расчет усредненных величин из уравнения (22) по схеме ММК является весьма трудоемким процессом. На скорость расчетов будет влиять длина цепочки L , соотношение вероятностей для простейших шагов перехода системы из старого состояния в

новое. Как и для других расчетных методов, задачу могут усложнить вид потенциала сорбат – сорбент и наличие возможных фазовых переходов сорбата.

Таким образом, можно заключить, что широкое использование изотермы адсорбции как инструмента для описания адсорбционных систем вызвано относительной простотой экспериментальных измерений, где основным условием является поддержание заданной температуры. С другой стороны, изотерма адсорбции отражает химическую природу, адсорбционные и текстурные свойства сорбента. Величину адсорбции можно разбить на вклады от каждого адсорбционного процесса, например, на вклады от адсорбции на специфических центрах, на поверхности мезо- и макропор и в объеме микропор. В зависимости от системы сорбат – сорбент, изотерма адсорбции может быть описана различными аналитическими уравнениями. Однако выбор типа уравнения требует осознанного подхода, так как все модели имеют свои условия применения. Так уравнение Генри применимо в пределе $P \rightarrow 0$, уравнения Ленгмюра и Фаулера – Гугенгейма описывают мономолекулярную адсорбцию, уравнение БЭТ рассматривает полимолекулярную адсорбцию, в то время как ТОЗМ рассматривает адсорбцию в микропорах сорбента. Численные методы расчета изотермы адсорбции, основанные на статистической термодинамике, открывают широкие возможности для моделирования систем сорбат – сорбент. Фактически, они позволяют рассчитать изотерму адсорбции для любой определенной адсорбционной системы. Зачастую, на практике, данные о структуре пористого пространства сорбента являются неполными или вовсе отсутствуют. Расчетные методики, такие как теория функционала плотности или методы Монте-Карло для моделирования большого канонического ансамбля, ограничиваются вычислительной мощностью. Расчеты существенно усложняются в случаях гетерогенной или неоднородной поверхности сорбента, сложной формы потенциала сорбат – сорбент, наличия фазовых переходов сорбата в адсорбционной системе.

1.2 Потенциал межмолекулярного взаимодействия сорбат – сорбент

1.2.1 Межмолекулярное взаимодействие сорбат – сорбент

Переоценить роль межмолекулярных сил в природе чрезвычайно сложно. Знание природы межмолекулярных взаимодействий необходимо для решения целого класса задач в химии, физике и биологии. Межмолекулярные силы определяют термодинамические и кинетические свойства газов и жидкостей, определяют свойства и структуру кристаллов. Понимание природы взаимодействия частиц на молекулярном и атомарном уровне является необходимым условием для изучения макроскопических явлений. Расчетные характеристики или макроскопические свойства, полученные на основе межмолекулярных потенциалов взаимо-

действия, в условиях недостижимых для экспериментального измерения открывают новые исследовательские возможности. Например, моделирование макроскопических свойств газов в условиях высокой температуры, сверхвысоких давлениях в ударных волнах или при сверхзвуковых скоростях.

Согласованная теория межмолекулярных сил может быть получена на основе квантово-механических принципов. Так как флуктуация электронной плотности и движение ядер носят квантовый характер, то задача определения межмолекулярных взаимодействий сводится к решению уравнения Шредингера. Однако такая задача не может быть решена точно. Рассмотрение данной системы в рамках адиабатического приближения, основанного на большой разнице масс ядер и электронов, существенно упрощает задачу. Согласно адиабатическому приближению система взаимодействующих частиц разбивается на две подсистемы: ядерная и электронная. Поведение электронной подсистемы рассматривается в поле фиксированных ядер [53]. Однако реальные системы состоят из огромного количества частиц, что существенно затрудняет прямой расчет межмолекулярных взаимодействий. Например, для моделирования большого канонического ансамбля методами Монте-Карло в задачах расчета изотермы адсорбции для систем сорбат – цеолит рассматриваются порядка 10^2 молекул сорбата и 10^3 атомов структуры. Для определения равновесного состояния системы сорбат – цеолит с использованием схемы Метрополиса необходимо произвести $10^5 - 10^7$ шагов, на каждом из которых рассчитывается значение полного потенциала системы. В таких случаях эффективным решением может стать использование модельных полуэмпирических потенциалов.

Так как непосредственное измерение межмолекулярных сил крайне затруднительно, измеряют характеристики функционально связанные с межмолекулярными взаимодействиями. Основными методами получения информации о межмолекулярных взаимодействиях являются: спектроскопические измерения колебательно-вращательного спектра, измерения вириальных коэффициентов, коэффициента вязкости и переноса в газах и жидкостях, измерение рассеяния в атомно-молекулярных пучках [53]. Однако, зачастую, полученные значения коэффициентов межмолекулярных потенциалов зависят от способа их экспериментального измерения. Так, измерение межмолекулярного взаимодействия между атомами инертного газа методом атомной силовой микроскопии, что является фактически прямым методом измерения взаимодействия, дает завышенные результаты по сравнению с расчетными данными. Для проведения такого экспериментального измерения атом инертного газа адсорбируется на специальных позициях, закрепляя на подложке из двумерного металлоорганического каркаса, а на кончике иглы закрепляется другой атом инертного газа. Завышенный результат

полученных измерений может быть обусловлен адсорбционным взаимодействием атома инертного газа с подложкой [54].

Полную энергию взаимодействия молекулы сорбата с сорбентом можно представить как сумму всех возможных вкладов адсорбционных взаимодействий [55]:

$$E_{tot} = \sum E_{ij} + \sum E_{ijk} + \sum E_{ijkl} + \dots \quad (25)$$

где $\sum E_{ij}$ – сумма вкладов парных взаимодействий сорбат – сорбент, $\sum E_{ijk}$ – сумма вкладов трехчастичных взаимодействий (сорбат – сорбент – сорбент), $\sum E_{ijkl}$ – сумма вкладов четырехчастичных взаимодействий и так далее. Суммирование происходит по всем атомам сорбента. Как правило, рассматриваются только парные взаимодействия, а вкладами более высокого порядка из-за их малости пренебрегают. Для простоты расчетов принимается, что все взаимодействия точечные, то есть расстояния между взаимодействующими атомами определяется центрами атомов. Все типы парных взаимодействий можно разделить на короткодействующие и дальнедействующие взаимодействия. На коротких расстояниях потенциал обеспечивает отталкивание атомов, что обусловлено доминированием вклада обменного взаимодействия электронов, который вызван перекрыванием электронных оболочек. К дальнедействующим взаимодействиям относятся дисперсионные, индукционные и электростатические взаимодействия. Зачастую, для расчета полного адсорбционного парного потенциала φ_{tot} учитывают следующие вклады:

$$\varphi_{tot} = \varphi_{dis} + \varphi_{rep} + \varphi_{ind} + \varphi_{el} \quad (26)$$

где φ_{dis} – дисперсионное взаимодействие, φ_{rep} – обменное взаимодействие, отвечающее за отталкивание, φ_{ind} и φ_{el} – индукционное и электростатическое взаимодействия. Далее в этой главе будут рассмотрены каждый из этих типов взаимодействия.

1.2.2 Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие

Дисперсионное взаимодействие обуславливается наличием квантовомеханических флуктуаций электронной плотности и не имеет аналога в классической интерпретации. Мгновенное распределение заряда в частице создает мультипольные моменты, которые, в свою очередь, индуцируют мультипольные моменты в другой взаимодействующей частице. Взаимодействие таких моментов определяет дисперсионную энергию. Для взаимодействующих молекул в основном состоянии дисперсионная энергия всегда отрицательна и соответствует притяжению частиц. Мультипольное разложение дисперсионной энергии взаимодействия двух частиц А и В можно представить в следующем виде:

$$\varphi_{dis}^{AB}(r) = -\sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n^{AB}}{r^n} \quad (27)$$

где C_n^{AB} – дисперсионные константы. В случае взаимодействия атомов выражение (27) содержит только четные степени n , хотя в случае взаимодействия молекул ряд может содержать нечетные значения n . Первый член ряда соответствует диполь – дипольному взаимодействию ($\sim R^{-6}$), второй – диполь – квадрупольному взаимодействию ($\sim R^{-8}$), а третий сумме диполь – октупольного и квадруполь – квадрупольного взаимодействия ($\sim R^{-10}$). Константы C_6^{AB} , C_8^{AB} и C_{10}^{AB} можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} C_6^{AB} &= C^{AB}(1,1) \\ C_8^{AB} &= C^{AB}(2,1) + C^{AB}(1,2) \\ C_{10}^{AB} &= C^{AB}(2,2) + C^{AB}(1,3) + C^{AB}(3,1) \end{aligned} \quad (28)$$

где 1, 2 и 3 обозначают дипольный, квадрупольный и октупольный моменты соответственно. Мультипольное разложение сходится к точной величине дисперсионной энергии только асимптотически. На больших расстояниях r несколько первых членов ряда (27) описывают значение дисперсионной энергии с хорошей точностью. Так, оценка энергии только по первому члену у разложения дает точность в $\sim 20\%$. Дисперсионные константы C_6^{AB} , C_8^{AB} и C_{10}^{AB} могут быть представлены в атомной системе единиц в следующем виде [55]:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{2} \alpha_1^A \alpha_1^B \frac{\eta_1^A \eta_1^B}{\eta_1^A + \eta_1^B} \quad (29)$$

$$C_8^{AB} = \frac{15}{4} \left(\frac{\eta_1^A \eta_2^B \alpha_1^A \alpha_2^B}{\eta_1^A + \eta_2^B} + \frac{\eta_2^A \eta_1^B \alpha_2^A \alpha_1^B}{\eta_2^A + \eta_1^B} \right) \quad (30)$$

$$C_{10}^{AB} = 7 \left(\frac{\eta_1^A \eta_3^B \alpha_1^A \alpha_3^B}{\eta_1^A + \eta_3^B} + \frac{\eta_3^A \eta_1^B \alpha_3^A \alpha_1^B}{\eta_3^A + \eta_1^B} + \frac{5}{2} \frac{\eta_2^A \eta_2^B \alpha_2^A \alpha_2^B}{\eta_2^A + \eta_2^B} \right) \quad (31)$$

где α_l – статическая мультипольная поляризуемость (при $l=1$ дипольная, $l=2$ – квадрупольная, $l=3$ – октупольная), η_l – энергия перехода для соответствующего мультипольного момента. Выражение (29) является формулой Лондона для расчета дисперсионного коэффициента C_6^{AB} [56]. Использование в качестве η первого ионизационного потенциала I_1 преобразует выражение (29) в:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{2} \alpha_1^A \alpha_1^B \frac{I_1^A I_1^B}{I_1^A + I_1^B} \quad (32)$$

По формуле (32) можно проводить качественные оценки нижней границы C_6^{AB} , так как ионизационные потенциалы для большинства молекул хорошо известны. Зачастую, в формуле Лондона в качестве η используют эмпирические параметры, подстановка $\eta = \left(\frac{N_{eff}}{\alpha}\right)^{1/2}$, где

N_{eff} – эффективное число электронов, дает:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1^A \alpha_1^B}{\left(\frac{\alpha_1^A}{N_{eff}^A}\right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha_1^B}{N_{eff}^B}\right)^{1/2}} \quad (33)$$

Полученное выражение (33) называют формулой Слэттера – Кирквуда [57]. Если использовать в качестве N_{eff} общее количество электронов в молекуле, то формула (33) даст завышенную оценку дисперсионного коэффициента, фактически, верхнюю границу. Более точное значение C_6^{AB} дает использование числа валентных электронов на внешней электронной оболочке. Расчеты дисперсионного коэффициента с использованием теории возмущения для ряда изолированных нейтральных и заряженных частиц [58–60] позволяют определить значения N_{eff} по формуле:

$$N_{eff}^A = 16[C_6^{AA}]^2 / 9[\alpha_1^A]^3 \quad (34)$$

На рис. 3 представлена зависимость эффективного числа электронов N_{eff} для ряда изолированных нейтральных атомов в зависимости от количества электронов на внешней электронной оболочке N .

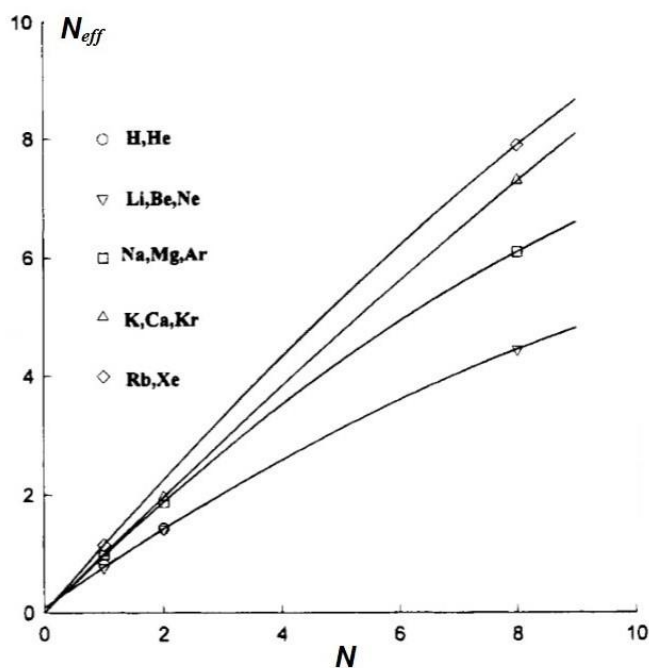


Рис. 3. Зависимость эффективного числа электронов N_{eff} для ряда изолированных нейтральных атомов в зависимости от количества электронов на внешней электронной оболочке N по данным [55]

Данные представленные на рис. 3 могут быть аппроксимированы квадратичным полиномом для каждого периода периодической системы химических элементов в отдельности [55]:

$$N_{eff}^A = aN^2 + bN + c \quad (35)$$

где N – количество электронов на внешней оболочке ($s+p$ орбитали), значения коэффициентов a , b и c даны в табл. 1. Так, например, для атомов Ne, Ar и Xe, которые на своей внешней оболочке имеют по 8 электронов, эффективное число электронов N_{eff} равно 4.455, 6.106 и 7.906 соответственно. Стоит отметить, что для тяжелых атомов электроны с s орбитали также вносят вклад в величину N_{eff} [61].

Таблица 1

Коэффициенты квадратичных полиномов аппроксимации для зависимости эффективного числа электронов N_{eff} ряда изолированных нейтральных атомов от количества электронов на внешней электронной оболочке N по данным [55] для каждого периода периодической системы химических элементов в отдельности

Атомы	Коэффициент a	Коэффициент b	Коэффициент c
H, He	-0.109	0.9330	0
от Li до Ne	-0.02017	0.7075	0.0857
от Na до Ar	-0.0293	0.9966	0.0062
от K до Kr	-0.0118	1.0059	0.0011
от Rb до Xe	-0.0237	1.1767	0

Данный подход может быть распространен на атомы входящих в структуру молекул или кристаллов. Для молекул параметр N_{eff} может быть представлен как сумма валентных электронов, участвующих в образовании связи, и эффективного количества электронов атомов в отдельности [62]. Так как для ионных кристаллов параметр N_{eff} с большой точностью соответствует параметрам изолированных инертных газов [63,64], то можно предположить, что в случае ковалентных кристаллов на N_{eff} будут влиять эффективные заряды частиц, обусловленные наличием ковалентной связи и изменением электронной плотности по сравнению с изолированными атомами [55]. Тогда параметр N_{eff}^A может быть представлен как:

$$N_{eff}^A = N_{eff}^{A_0} \pm |q| \quad (36)$$

где $N_{eff}^{A_0}$ – параметр для изолированного атома А, q – эффективный заряд. Например, для структуры силикалита эффективные заряды Si и O по данным [65,66] принимаются +2 и -1 соответственно, а значения параметров $N_{eff}^{Si^{+2}}$ и $N_{eff}^{O^{-1}}$:

$$\begin{aligned} N_{eff}^{Si^{+2}} &= 3.52 - 2 = 1.52 \\ N_{eff}^{O^{-1}} &= 3.65 + 1 = 4.65 \end{aligned} \quad (37)$$

Подстановка $\eta = \frac{4m_e c^2 \chi}{\alpha}$ в выражение (29) дает формулу Кирквуда – Мюллера [67,68]:

$$C_6^{AB} = 6m_e c^2 \frac{\alpha_1^A \alpha_1^B}{\frac{\alpha_1^A}{\chi^A} + \frac{\alpha_1^B}{\chi^B}} \quad (38)$$

где m_e – масса электрона, c – скорость света, χ – диамагнитная восприимчивость. Выражение Кирквуда – Мюллера дает несколько завышенные значения дисперсионной константы, однако, удобна в использовании, так как в большинстве случаев диамагнитная восприимчивость χ является известной величиной для большинства атомов или молекул.

Вклад от дисперсионного трехчастичного взаимодействия может быть оценен с помощью теории возмущения. Для взаимодействия трех частиц А, В и С дисперсионная энергия неаддитивна и может быть представлена как:

$$\varphi_{dis} = \varphi_{dis}^{AB} + \varphi_{dis}^{BC} + \varphi_{dis}^{AC} + \varphi_{dis}^{ABC} \quad (39)$$

где φ_{dis}^{ABC} – член, описывающий трехчастичное дисперсионное взаимодействие. По оценкам [69], трехчастичное взаимодействие может составлять ~10% от полной энергии взаимодействия. Член φ_{dis}^{ABC} будет зависеть не только от расстояния между взаимодействующими ча-

стицами, как в случае парных взаимодействий, но и от углов, то есть от геометрического расположения частиц. В общей форме трехчастичное дисперсионное взаимодействие можно представить в следующем виде [70]:

$$\varphi_{dis}^{ABC}(l_1, l_2, l_3) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} Z^{ABC}(l_1, l_2, l_3) W^{ABC}(l_1, l_2, l_3) \quad (40)$$

где l_i – порядок мультиполя частицы ($l=1$ обозначает диполь, $l=2$ – квадруполь, $l=3$ – октуполь), $Z^{ABC}(l_1, l_2, l_3)$ – электронная функция, $W^{ABC}(l_1, l_2, l_3)$ – геометрический фактор расположения взаимодействующих частиц. $Z^{ABC}(l_1, l_2, l_3)$ может быть представлена как:

$$Z^{ABC}(l_1, l_2, l_3) = \frac{1}{2} \alpha_{l_1}^A \alpha_{l_2}^B \alpha_{l_3}^C \eta_{l_1}^A \eta_{l_2}^B \eta_{l_3}^C \frac{\eta_{l_1}^A + \eta_{l_2}^B + \eta_{l_3}^C}{(\eta_{l_1}^A + \eta_{l_2}^B)(\eta_{l_1}^A + \eta_{l_3}^C)(\eta_{l_2}^B + \eta_{l_3}^C)} \quad (41)$$

Таким образом, расчет трехчастичного взаимодействия требует тот же набор параметров, что и в случае парного взаимодействия (29-31). Для расчета геометрического фактора $W^{ABC}(l_1, l_2, l_3)$ дисперсионного взаимодействия диполь – диполь – диполь используется следующее выражение [71]:

$$W^{ABC}(D, D, D) = 3R_{12}^{-3} R_{23}^{-3} R_{31}^{-3} (1 + 3 \cos \phi_1 \cos \phi_2 \cos \phi_3) \quad (42)$$

где R_{ij} – расстояние между i -той и j -той частицей, ϕ – внутренние углы треугольника, образованного соединением центров взаимодействующих частиц.

1.2.3 Обменное межмолекулярное взаимодействие

Обменное взаимодействие, обеспечивающее межчастичное отталкивание – это квантовомеханическое явление, которое не имеет аналога в классической интерпретации. Причиной появления обменного взаимодействия является принцип Паули. Согласно этому принципу многоэлектронная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки координат электронов, что приводит к появлению дополнительного вклада в полную энергию взаимодействия частиц. Обменная энергия на больших расстояниях пренебрежимо мала, однако при уменьшении расстояния она уже играет значимую роль. При малых расстояниях теория возмущения не может быть использована для получения вклада обменной энергии. Другими словами, представление волновых функций нулевого порядка в виде произведения не приводит к вкладу обменной энергии в полную энергию, а такое представление ведет к нефизическим решениям [72]. В адсорбционных приложениях рассматриваются приближенные полуэмпирические выражения описывающие соответствующее взаимодействие. Энергию отталкивания взаимодействующих частиц, валентную энергию отталкивания, можно представить в виде экспоненциальной функции от расстояния между частицами.

Такое приближение основывается на том, что волновые функции экспоненциально убывают с расстоянием. Часто используется выражение Борна – Майера для описания энергии отталкивания [73]:

$$\varphi_{dis}(r) = A \exp(-br) \quad (43)$$

где A и b – параметры отталкивания. Поскольку выражение (43) при $r = 0$ конечно, то вводят интервал расстояний, в котором выражение Борна – Майера адекватно описывает обменное взаимодействие. Так для диапазона $1.5a_0 \leq r \leq 3.5a_0$, где a_0 – боровский радиус ($a_0 = 0.52917 \text{ \AA}$), определены параметры потенциала Борна – Майера [74]. Так же часто используют для описания энергии отталкивания степенную функцию от расстояния между частицами, как, например, в потенциале Леннарда-Джонса.

1.2.4 Электростатическое межмолекулярное взаимодействие

Расчет электростатического взаимодействия для системы сорбат – сорбент относится к более общей задаче расчета кулоновской суммы по регулярной решетке. Существуют различные методики суммирования по решетке, например, методы Маделунга или Эвальда, которые обеспечивают относительно высокую скорость сходимости рядов [75–77]. Однако различные подходы могут давать различные конечные результаты. Причина расчетных сложностей кроется в дальнодействующем характере электростатических взаимодействий. Степенная сумма по трехмерному пространству будет сходиться абсолютно, при условии, что члены суммы будут иметь асимптотику R^{-S} , где $S > 3$, R – расстояние между взаимодействующими частицами. В таком случае потенциал убывает быстрее, чем растет объем суммирования, а результат суммирования не зависит от способа суммирования. Примером сходящейся суммы является дисперсионные взаимодействия сорбата с атомами структуры сорбента, где $S = 6$. Для кулоновского ($S = 1$), дипольного ($S = 2$) и квадрупольного ($S = 3$) потенциалов суммы по регулярной решетке могут расходиться при формальном суммировании.

Рассмотрим классический метод явного (то есть суммирования электростатического взаимодействия каждого заряда с каждым) суммирования Эвальда на кристаллических структурах [45,78–80]. Сходимость ряда будет обусловлена условием электронейтральности кристалла. Рассмотрим электростатическое взаимодействие зарядов в кубической ячейке с размером L , тогда энергия взаимодействия U в системе единиц СИ можно представить в следующем виде:

$$U = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (44)$$

где q_i – величина i -ого заряда, \vec{r}_i – радиус-вектор i -ого заряда, ε_0 – диэлектрическая постоянная. Применяя операцию трансляции, получим фрагмент структуры кристалла с периодом решетки L . Учитывая все периодические образы зарядов располагающихся внутри элементарной ячейки, сумма (44) преобразуется в выражение:

$$U = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\vec{n}} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|} \quad (45)$$

где \vec{n} – трехмерный вектор, отвечающий за перебор всех доступных ячеек кристалла, например, для стартовой элементарной ячейки вектор $\vec{n} = (0,0,0)$. Из тех же соображений электростатический потенциал в точке \vec{r} можно записать как:

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{n}L|} \quad (46)$$

где N – количество зарядов рассматриваемых в системе. Потенциал без учета одного лишь j -ого заряда, но с учетом его образов выглядит как:

$$\varphi_{-j}(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{n}L|} \quad (47)$$

где штрих (') означает условие $i \neq j$ при $\vec{n} = (0,0,0)$. Тогда для такой системы энергию можно представить как:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_j \varphi_{-j}(r_j) \quad (48)$$

С другой стороны, точечный заряд можно представить через функцию плотности заряда:

$$\rho_i(r) = q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (49)$$

где $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ – дельта-функция Дирака. Подставляя (47) и (49) в выражение (48), получаем общее выражение для полной энергии электростатического взаимодействия рассматриваемой системы:

$$U = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \int \int \frac{\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{n}L|} d^3 r d^3 r' \quad (50)$$

Ряд (31) в общем случае абсолютно расходится, поэтому сумма будет зависеть от порядка слагаемых, для зарядов разных знаков, или бесконечна, в случае одного знака. Основная идея метода Эвальда состоит в том, чтобы разбить ряд (50) на сумму нескольких абсолютно сходящихся рядов, которые сходятся заметно быстрее.

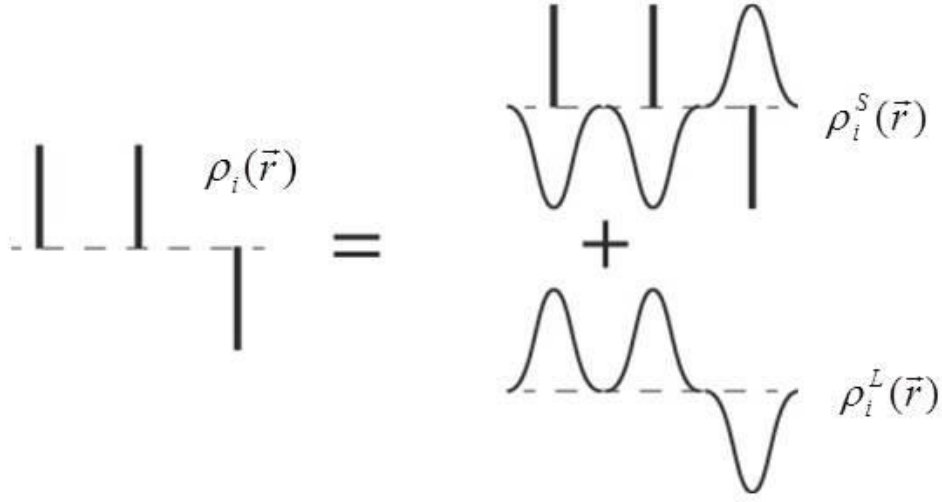


Рис. 4. Разбиение функцию плотности заряда $\rho_i(\vec{r})$ на две составляющие части $\rho_i^S(\vec{r})$ и $\rho_i^L(\vec{r})$, с помощью введения гауссова распределения заряда $G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_i)$

Для этого функцию плотности заряда $\rho_i(\vec{r})$ разбивают на две составляющие части с помощью введения гауссова распределения заряда $G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_i)$:

$$\begin{aligned}\rho_i(\vec{r}) &= \rho_i^S(\vec{r}) + \rho_i^L(\vec{r}) \\ \rho_i^S(\vec{r}) &= q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) - q_i G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ \rho_i^L(\vec{r}) &= q_i G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_i)\end{aligned}\quad (51)$$

где распределение заряда $G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_i)$ задается как:

$$G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_i) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\vec{r}|^2}{2\sigma^2}\right] \quad (52)$$

где σ – величина дисперсии. На рис. 4 наглядно представлено разбиение функции плотности зарядов $\rho_i(\vec{r})$.

Выражение (48) принимает вид:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi_{-i}^S(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi_{-i}^L(r_i) \quad (53)$$

В литературе часто используется следующий вид суммы (53) [45]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi_{-i}^S(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi^L(r_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi_i^L(r_i) = U_S + U_L - U_{Self} \quad (54)$$

где U_S – вклад от части, вычисляемой в реальном пространстве, U_L – вклад от части, вычисляемой в обратном пространстве, U_{Self} – вклад от взаимодействия с собственными отражениями.

ями. В результате преобразований выражение (54) можно представить в следующем виде [45]:

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{q_i q_j}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{n}L|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{n}L|}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \frac{1}{2L^3 \epsilon_0} \sum_{k \in K^3, k \neq 0} \frac{\exp(-\sigma^2 k^2 / 2)}{k^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \exp(i\vec{k}\vec{r}) \right|^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (55)$$

где erfc – функция ошибок, определяющаяся как $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp[-t^2] dt$, пространство K^3

задается как $K^3 = \{2\pi n/L : n \in Z^3\}$. Сумму (55) в таком представлении можно использовать для компьютерного моделирования электростатического моделирования. Выражение для сумм описывающих взаимодействия зарядов с диполями и квадрупольными имеет более сложный вид [45].

В некоторых случаях электростатическое взаимодействие между сорбатом и сорбентом может носить определяющий характер, так, например, влияние на адсорбционную селективность смеси N_2/O_2 на цеолитах LiLSX в зависимости степени обмена катионов цеолита на катионы Li [81,82]. Особенную важность расчеты электростатических сумм приобретают при описании адсорбционных свойств катионсодержащих цеолитов. С другой стороны, молекулы сорбата так же могут обладать электрическими моментами. Величины дипольного и квадрупольного моментов для наиболее часто используемых сорбатов по данным [53,83–85] представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения дипольных и квадрупольных моментов наиболее часто используемых сорбатов

Сорбат	Дипольный момент [10^{-30} Кл м]	Квадрупольный момент [10^{-40} Кл м ²]
Ar	0 [83]	0 [83]
Kr	0 [83]	0 [83]
Xe	0 [83]	0 [83]
H ₂	0 [83]	1.53 ± 0.07 [53]
H ₂ O	6.1863 ± 0.0133 [83]	- 8.345 ± 0.01 [85]
O ₂	0 [83]	-1.00 ± 0.33 [53]
N ₂	0 [83]	- 4.66 ± 0.08 [84]
CO ₂	0 [83]	-14.28 ± 0.61 [84]
CH ₄	0 [83]	0 [85]
CO	0.3663 [83]	- 9.48 ± 0.15 [84]
NH ₃	4.9094 ± 0.0007 [83]	- 10.99 ± 1.35 [85]

Для расчета взаимодействия сорбата, обладающего квадрупольным моментом, с катионами цеолита, молекулу сорбата представляют как набор зарядов, расположенных в определенных позициях, так, чтобы сумма зарядов была нулевой. Такой подход позволяет существенно упростить и ускорить процесс компьютерного моделирования взаимодействия сорбат – сорбент. Например, квадрупольный момент молекулярного азота N_2 представляют набором из 4 зарядов, расположенных на одной линии, два заряда по $+0.373e$ и два по $-0.373e$. Расстояния между двумя положительными и двумя отрицательными зарядами равно 0.1694 нм и 0.2088 нм соответственно [43]. Для моделирования дипольного момента молекулярного водорода H_2 применяют похожий прием, представляя сорбат 3 зарядами и располагая их на одной прямой. Два заряда по $+0.4829e$ разнесены на расстояние 0.0741 нм и находятся в центрах атомов водорода, а заряд $-0.9658e$ располагается посередине, в центре масс молекулы [52]. Так как молекулярный водород H_2 имеет небольшое значение квадрупольного момента относительно других сорбатов, это позволяет в расчетах адсорбционного взаимодействия H_2 с кристаллическими сорбентами, которые не содержат явные заряды в своей структуре (катионы), при рассмотрении области Генри (отсутствие взаимодействия сорбат – сорбат), не учитывать квадрупольный момент молекулы водорода.

1.2.5 Индукционное межмолекулярное взаимодействие

Под действием внешнего электрического поля в молекулах сорбата индуцируются мультипольные моменты. Если поле создается точечным зарядом q , а поляризуемость молекулы сорбата равна α , то дипольный момент μ , индуцированный в молекуле, равен:

$$\mu = \frac{\alpha q}{r^2} \quad (56)$$

а энергия индукционного взаимодействия $\varphi_{ind}(r)$:

$$\varphi_{ind} = -\frac{\mu^2}{2\alpha} \quad (57)$$

Тогда для поля создаваемого точечным зарядом q выражение для потенциала индукционного взаимодействия $\varphi_{ind}(r)$ можно представить в следующем виде:

$$\varphi_{ind}(r) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{r^4} \quad (58)$$

В отличие от прямых электростатических взаимодействий монополь – монополь, степенная сумма по трехмерному пространству будет сходиться абсолютно для индукционного взаимодействия монополь – наведенный диполь, так как $\varphi_{ind}(r) \sim r^{-4}$. Аналогично, потенциал

взаимодействия между постоянным точечным диполем с моментом μ_A и наведенным диполем μ_B равен:

$$\varphi_{ind}(r) = \frac{\mu_A^2 \alpha_B (3\cos^2\Theta + 1)}{2r^6} \quad (59)$$

где Θ – угол между направлением диполя и прямой линией, соединяющей центры взаимодействующих молекул. Если в системе поле задается несколькими различными зарядами, распределенными по объему, то вклад индукционного взаимодействия для молекулы находящейся в точке \vec{r}_0 будет равен:

$$\varphi_{ind} = -\frac{1}{2}\alpha[\vec{E}(\vec{r}_0)]^2 \quad (60)$$

Величина $[\vec{E}(\vec{r}_0)]^2$, входящая в выражение (60), находится суммированием по вкладам всех зарядов. Отметим, что индукционное электростатическое взаимодействие сорбата со всем зарядами, не является аддитивным по величинам соответствующего вклада для парного потенциала (58). В адсорбционных приложениях индукционное взаимодействие рассматривают при расчете адсорбционных параметров на цеолитах, где в роле точечных зарядов выступают катионы или эффективные заряды, как в случае силикалита [65,66]. Таким образом, величина индукционного взаимодействия зависит от взаимного расположения катионов в структуре сорбента.

1.2.6 Определение параметров модельных потенциалов

Полуэмпирические модельные потенциалы позволяют эффективно описывать экспериментальные данные. При наличии теоретического соотношения, связывающего измеряемое свойство с модельным аналитическим потенциалом, измеряемая величина может быть представлена как функция от параметров потенциала. Рассмотрим потенциал парного межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (6-12) $\varphi_{LJ}(r)$ [86]:

$$\varphi_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (61)$$

где σ – расстояние между центрами взаимодействующих частиц, при котором $\varphi_{LJ}(r) = 0$, а ε – глубина потенциальной ямы. Потенциал $\varphi_{LJ}(r)$ обладает двумя параметрами σ и ε , которые имеют строго определенный геометрический и физический смысл. Широко используемым способом определения межмолекулярных потенциалов является варьирование параметров потенциала методом наименьших квадратов (МНК), причем значения параметров подбираются таким образом, чтобы получить наилучшую воспроизводимость эксперимен-

тально измеренных свойств. В случае задачи поиска эффективных значений параметров p_1, p_2, \dots, p_m модельного потенциала для набора экспериментально измеренных величин F_1, F_2, \dots, F_n , в качестве функционала $S(p)$, который в дальнейшем минимизируется, выбирается выражение [87]:

$$S(p_1, p_2, \dots, p_m) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i} [f_i(p_1, p_2, \dots, p_m) - F_i]^2 \quad (62)$$

где $f_i(p_1, p_2, \dots, p_m)$ – теоретическое соотношение или функция связывающая параметры p_1, p_2, \dots, p_m потенциала с величиной F_i , k_i – весовой коэффициент. В такой аппроксимации МНК определяющую роль играет выбор весовых коэффициентов. Зачастую, значения k_i выбирают пропорционально экспериментальной ошибке измерения величины F_i , либо пропорционально самой величине F_i . Следующая итерационная схема может быть использована для получения эффективных значений параметров межмолекулярных потенциалов (рис. 5). В качестве критерия соответствия для набора параметров p_1, p_2, \dots, p_m модельного потенциала может служить условие $|\Delta p_i / p_i| \ll 1$.

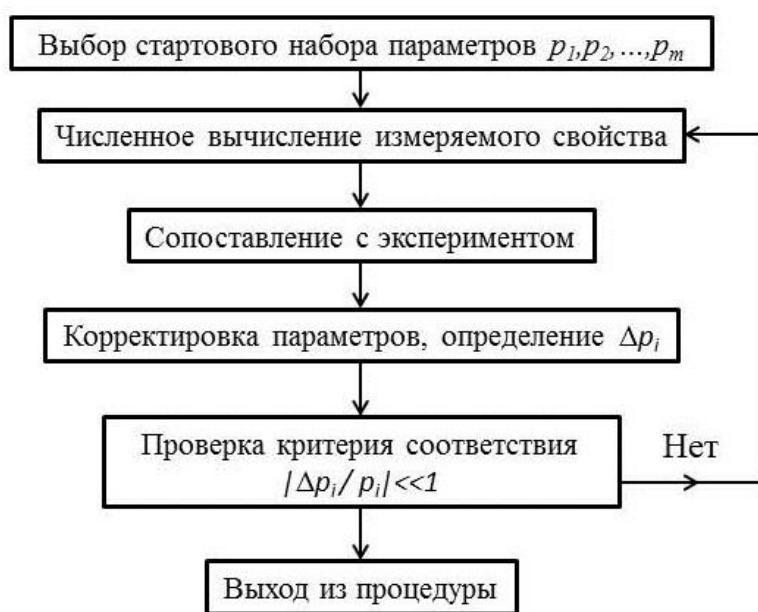


Рис. 5. Схема итерационного цикла для поиска эффективных значений параметров межмолекулярных потенциалов

Следует отметить, что модельные полуэмпирические потенциалы, рассчитанные по одному экспериментально измеренному свойству, далеко не всегда будут хорошо описывать другие физические свойства, так как различные свойства чувствительны к различным участкам потенциалов. Для конструирования достоверных потенциалов используют кусочные потенциалы, которые имеют различную аналитическую форму на различных участках межчастичных расстояний, и восстанавливают их с привлечением максимального количества экспериментальной информации, описывающей свойства исследуемой системы. С другой сто-

роны, различные модельные потенциалы с различными параметрами могут приводить к одной и той же расчетной величине физического свойства системы. Например, величина второго вириального коэффициента в уравнении состояния реального газа нечувствительна к форме потенциальной кривой, но зависит от отношения ширины потенциальной ямы к ее глубине [53]. В случае кусочного потенциала, большое количество параметров может создать ситуацию, когда несколько наборов параметров в рамках одного потенциала дают одно и тоже значение физического свойства. Таким образом, правильный выбор модельного полуэмпирического потенциала и определение его эффективных параметров для расчета конкретного физического свойства может существенно упростить поставленную задачу и увеличить достоверность получаемого результата. Далее в этом разделе будут рассмотрены некоторые широко используемые модельные потенциалы.

1.2.7 Полуэмпирические модельные потенциалы: потенциал твердых сфер

Простейшей моделью взаимодействия частиц, которые в рамках поставленной задачи можно определить как “неделимые”, является потенциал твердых сфер.

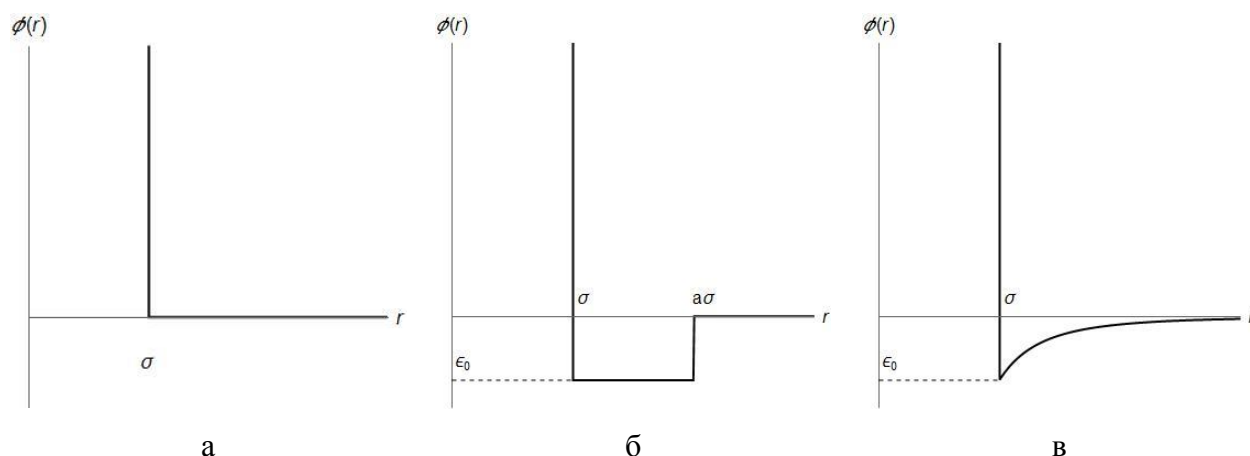


Рис. 6. Потенциалы жестких сфер: однопараметрический потенциал жестких сфер (а); потенциал жестких сфер с прямоугольной ямой (а); потенциал Сазерленда (а)

Однопараметрический потенциал парного взаимодействия таких частиц можно представить как (рис. ба):

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (63)$$

где σ – сумма радиусов сфер взаимодействующих частиц. Такой простой вид потенциала удобен в оценках, то есть где необходимо только качественное решение. В адсорбционных приложениях потенциал твердых сфер используют для описания формы и для количественной оценки доступного объема микропор в цеолитах. Рассчитывают три типа поверхностей характеризующих адсорбционную форму микроканалов: доступную (accessible), Коннолли

(Connolly) и Ван-дер-Ваальса (Van-der-Waals). Доступная поверхность микропористого канала описывает движение центра молекулы сорбата с радиусом R , которая “окатывает” атомы поверхности. Поверхность Коннолли описывает границу объема доступного сорбату с радиусом R . Форма доступной поверхности и поверхности Коннолли зависят от размера сорбата R при неизменном строении стенок канала. Поверхность Ван-дер-Ваальса описывает поверхность канала, образованную атомами структуры, и не зависит от размера молекулярного щупа. На рис. 7 схематично показаны различия этих поверхностей.

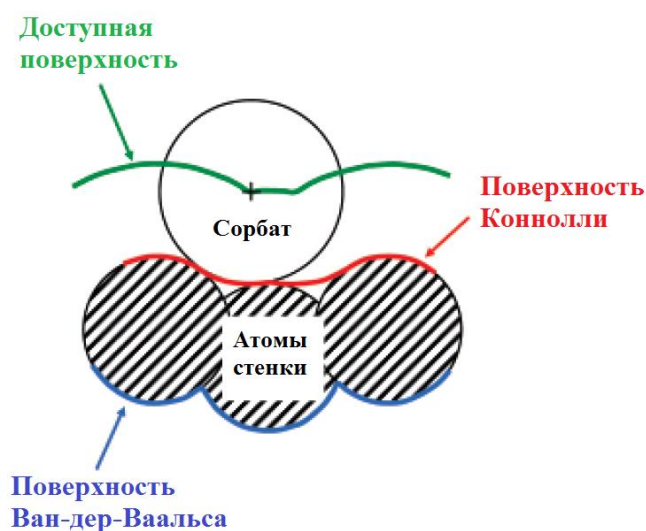


Рис. 7. Схематическое изображение поверхностей, характеризующих адсорбционную форму микроканалов

Для определения формы и оценки площади доступной поверхности канала удобно использовать потенциал твердых сфер, где в качестве параметра σ используется сумма радиусов молекулы сорбата и атома стенки канала. Часто в качестве радиусов используют ван-дер-ваальсовские радиусы взаимодействующих частиц. Расчет основан на простом методе: центр молекулярного щупа случайным образом размещается в объеме структуры так, чтобы молекула сорбата и рассматриваемый атом структуры соприкасались, затем происходит проверка условия перекрывания сфер с соседними атомами структуры. Если перекрытия нет, то точка, в которой находится центр молекулы сорбата, принадлежит доступной поверхности. Таким образом, каждый атом структуры “окатывается” и формируется доступная поверхность. Альтернативным способом определения формы и оценки объема пор является метод триангуляции Делоне. Так как такой подход может быть легко автоматизирован, то его применяют для описания микропористого пространства цеолитов и цеолитоподобных материалов [88].

Часто к потенциалу жестких сфер добавляют слагаемое, которое описывает притяжение взаимодействующих частиц. В простейшем случае это может быть прямоугольная потенциальная яма шириной $a(\sigma-1)$ глубиной ε_0 (рис. 6б):

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ \varepsilon_0, & \sigma < r \leq a\sigma \\ 0, & r > a\sigma \end{cases} \quad (64)$$

Другая модификация потенциала жестких сфер, потенциал Сазерленда, получается добавкой дисперсионного члена притяжения (рис. 6в):

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ \varepsilon_0(\sigma/r)^6, & r > \sigma \end{cases} \quad (65)$$

где ε_0 – потенциал притяжения на расстоянии σ .

1.2.8 Полуэмпирические модельные потенциалы: потенциал 6-12

Распространенным потенциалом парного межмолекулярного взаимодействия является потенциал Леннарда-Джонса, который можно представить в общем виде в следующей форме:

$$\varphi(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m} \quad (66)$$

где λ_n и λ_m – параметры потенциала. Изначально эта форма была предложена Леннардом-Джонсом для описания термодинамических свойств инертных газов [86]. Модификацию потенциала, где $n=12$, а $m=6$, называют потенциалом (6-12):

$$\varphi_{(6-12)}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (67)$$

где B и C – параметры отталкивания и притяжения. Степень 6 описывает притягивающую часть потенциала и соответствует дисперсионному диполь-дипольному взаимодействию, степень 12 описывает отталкивание частиц, а выбор такого показателя степени обусловлен удобством математических расчетов.

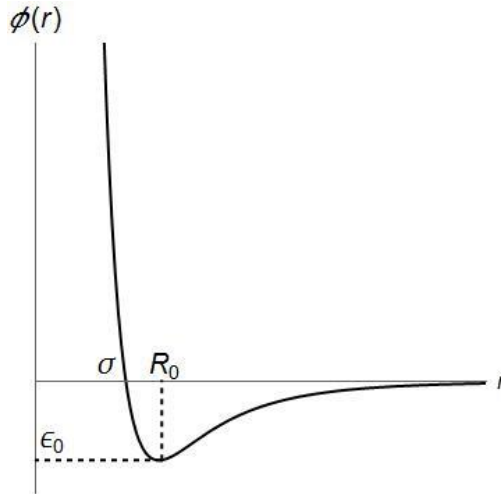


Рис. 8. Геометрическая интерпретация параметров потенциала Леннарда-Джонса (6-12)

На рис. 8 представлена геометрическая интерпретация параметров σ , R_0 и ϵ потенциала (6-12). Так как производная потенциала в точке минимума R_0 равна нулю, то $R_0 = 2^{1/6} \sigma$, а $B = CR_0^6/2$. Таким образом, зная сумму радиусов Ван-дер-ваальса R_0 взаимодействующих частиц и величину дисперсионной константы C , которую можно определить по выражениям (32,33,38), определяется константа отталкивания. Различные модификации потенциала Леннарда-Джонса сводятся к добавлению степенных членов, которые описывают дополнительные взаимодействия. Так, потенциал 12-6-4, предложенный Мейсоном и Шэмпом [89], учитывает индукционное взаимодействие между заряженным ионом и нейтральной частицей:

$$\varphi_{(12-6-4)}(r) = 2\epsilon \left[(1 + \gamma) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2\gamma \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - 3(1 - \gamma) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^4 \right] \quad (68)$$

где параметр γ определяет относительный вклад дисперсионного взаимодействия. При $\gamma=1$, вклад от дисперсионного взаимодействия намного больше индукционного вклада, потенциал 12-6-4 переходит в потенциал (6-12), а при $\gamma=0$, индукционное взаимодействие преобладает над дисперсионным вкладом, переходит в потенциал 12-4. Клейн и Хэнли [90] предложили учитывать вклад диполь-квадрупольного взаимодействия в потенциале (6-12), причем степень 12 в члене, описывающем отталкивание, заменить на параметр m . Потенциал Клейна – Хэнли (m -6-8) имеет четыре параметра и выглядит следующим образом:

$$\varphi_{(m-6-8)}(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^8} \quad (69)$$

Потенциал (m -6-8) достаточно гибок и позволяет описывать второй вириальный коэффициент, коэффициент переноса и коэффициент самодиффузии одноатомных газов [91]. Потенциал Леннарда-Джонса и его различные модификации широко применяются для расчета адсорбционных свойств газов и паров [92–95].

1.2.9 Полуэмпирические модельные потенциалы: потенциал 6-exp

Для решения адсорбционных задач также часто используется модельный полуэмпирический потенциал Бакингема (6-exp) [96], который включает в себя дисперсионное диполь – дипольное взаимодействие ($\sim R^{-6}$) и вклад сил отталкивания, выраженный экспоненциальной функцией. Широкое распространение потенциал (6-exp) получил в следующем виде:

$$\varphi_{(6-\text{exp})}(r) = \frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{\sigma} \right) \right] - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (70)$$

где ε – глубина потенциальной ямы, σ – положение минимума, α – параметр, характеризующий крутизну ветви экспоненциального отталкивания, потенциала (6-exp). Стоит отметить, что потенциал Бакингема при $r \rightarrow 0$ стремится к $-\infty$ и, соответственно, имеет ложный максимум в точке R_{max} . Для устранения этого дефекта в простейшем случае в потенциал (6-exp) для расстояний $r < R_{\text{max}}$ вводят потенциал жестких сфер:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq R_{\text{max}} \\ \varphi_{(6-\text{exp})}(r), & r > R_{\text{max}} \end{cases} \quad (71)$$

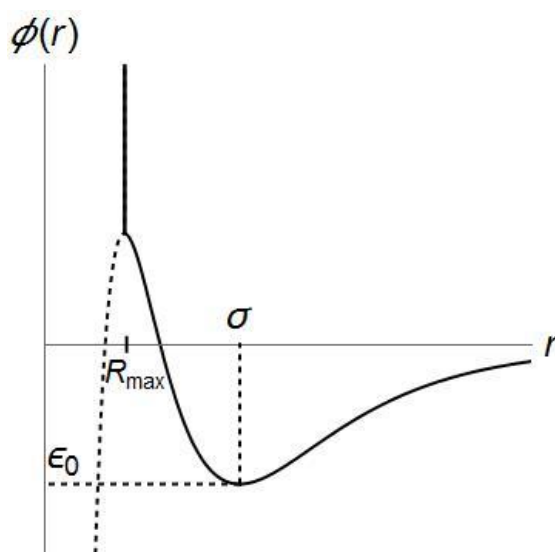


Рис. 9. Геометрическая интерпретация параметров потенциала Бакингема (6-exp)

На рис. 9 представлена геометрическая интерпретация параметров потенциала (71). В большинстве случаев для адсорбционных задач область малых R несущественна и может быть заменена на потенциал жестких сфер. По сравнению с потенциалом (6-12) потенциал (6-exp) более сложен для практических расчетов из-за наличия экспоненциального члена и дополнительного параметра α . С другой стороны, выбор такого выражения для сил отталкивания более обоснованный и реалистичен с физической точки зрения. В литературе суще-

стует большое число модификаций потенциала (6-exp), которые условно можно свести к добавлению степенных членов, более полно описывающих взаимодействия частиц, и модификациям потенциала на расстояниях $r < R_{\max}$. Так, например, потенциал Бакингема – Корнера (6-8-exp) [97] дополнительно учитывает дисперсионное взаимодействие диполь-квадруполь ($\sim R^{-8}$), а неправильное поведение потенциала (6-exp) в области малых r устраняется добавлением экспоненциального множителя к слагаемым, отвечающим за притяжение [53,98]:

$$\varphi_{(6-8-\text{exp})}(r) = \begin{cases} A \exp\left[-\alpha \frac{r}{\sigma}\right] - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8}\right) \exp\left[-4\left(\frac{\sigma}{r} - 1\right)^3\right], & r \leq \sigma \\ A \exp\left[-\alpha \frac{r}{\sigma}\right] - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8}\right), & r > \sigma \end{cases} \quad (72)$$

где

$$C_6 = \varepsilon \alpha \sigma^6 / [\alpha(1 + \beta) - 6 - 8\beta], \quad C_8 = \beta \alpha \sigma^2$$

$$A = \left[-\varepsilon + (1 + \beta) \frac{\alpha}{\sigma^6}\right] \exp[\alpha], \quad \beta = \frac{C_8}{\sigma^8} / \frac{C_6}{\sigma^6}$$

а ε , σ и α имеют тот же смысл, что и в случае потенциала (6-exp). Другая модификация потенциала Бакингема, предложенная Альрихсом с соавторами [99] для описания взаимодействия атомов инертных газов, включает дисперсионные вклады до степени R^{-10} :

$$\varphi_{(6-8-10-\text{exp})}(r) = \begin{cases} A \exp[-\alpha r] - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}}\right) \exp\left[-\left(\frac{\beta\sigma}{r} - 1\right)^2\right], & r \leq \beta\sigma \\ A \exp[-\alpha r] - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}}\right), & r > \beta\sigma \end{cases} \quad (73)$$

Различные модификации потенциала (6-exp) чаще применяются для расчета адсорбционных параметров или изотерм адсорбции в дискретных системах, где координаты атомов сорбента задают точечные центры, взаимодействующие с молекулами сорбата, так как в таких задачах используются численные методы расчета, а значит, не требуется получение аналитического вида полного адсорбционного потенциала [100,101].

1.2.10 Комбинационные правила

Параметры парных межмолекулярных потенциалов для взаимодействия одинаковых частиц, зачастую, возможно получить из экспериментальных данных. Для определения параметров потенциалов взаимодействия разноименных частиц используют различные комбинационные правила. Так, выражение для дисперсионной константы взаимодействия C_6^{AB}

между частицами А и В, зная значения C_6^{AA} , C_6^{BB} и α_1^A , α_1^B можно получить подстановкой выражения (34) в формулу (33):

$$C_6^{AB} = \frac{2\alpha_1^A \alpha_1^B C_6^{AA} C_6^{BB}}{(\alpha_1^A)^2 C_6^{BB} + (\alpha_1^B)^2 C_6^{AA}} \quad (74)$$

Однако большинство комбинационных правил являются эмпирическими выражениями. Среди наиболее часто используемых в адсорбционных приложениях комбинационных правил, можно выделить правило Лоренса – Бертело [102] для расчета параметров σ и ε потенциала 6-12:

$$\sigma^{AB} = \frac{\sigma^{AA} + \sigma^{BB}}{2} \quad (75)$$

$$\varepsilon^{AB} = \sqrt{\varepsilon^{AA} \varepsilon^{BB}}$$

и правило Хогерворста [103] для расчета параметра ε потенциала 6-6-хр:

$$\varepsilon^{AB} = \frac{2\varepsilon^{AA} \varepsilon^{BB}}{\varepsilon^{AA} + \varepsilon^{BB}} \quad (76)$$

Существует целый ряд более сложных комбинационных правил, которые эффективно себя проявляют в конкретных случаях [104–106].

1.2.11 Потенциал Стилла

Для расчета потенциальной энергии Φ межмолекулярного взаимодействия молекулы сорбата с твердым телом необходимо провести суммирование атом – атомных потенциалов (φ_{ij}) межмолекулярного взаимодействия атомов i -той молекулы с j -тыми атомами твердого тела по всем атомам i и j . Такие вычисления подразумевают расчет решеточной суммы, для получения которой проводят численное суммирование соответствующих слагаемых по большому числу N атомов твердого тела, ближайших к рассматриваемой точке над поверхностью твердого тела, фактически в определенной области. Математически наиболее простые формы потенциала Φ можно получить при замене суммирования на интегрирование по поверхности или объему твердого тела. Для таких целей удобно использовать простой потенциал Леннарда-Джонса (6-12): интегрирование по объему дает потенциал 3-9, а интегрирование по одному наружному атомному слою дает потенциал 4-10. Так, потенциал взаимодействия молекулы сорбата с твердым телом, структура которого состоит из плоских слоев атомов расположенных на расстоянии Δ друг от друга (рис. 10а), может быть представлен потенциалом Стилла [107,108]:

$$\Phi(z) = 2\pi\rho_s\Delta\sigma^2\varepsilon \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z+\alpha\Delta)^3} \right] \quad (78)$$

где ρ_s – равномерная плотность распределения атомов твердого тела на единицу объема, α – регулируемый параметр потенциала, автором было предложено значение 0.61, σ и ε – параметры потенциала 6-12.

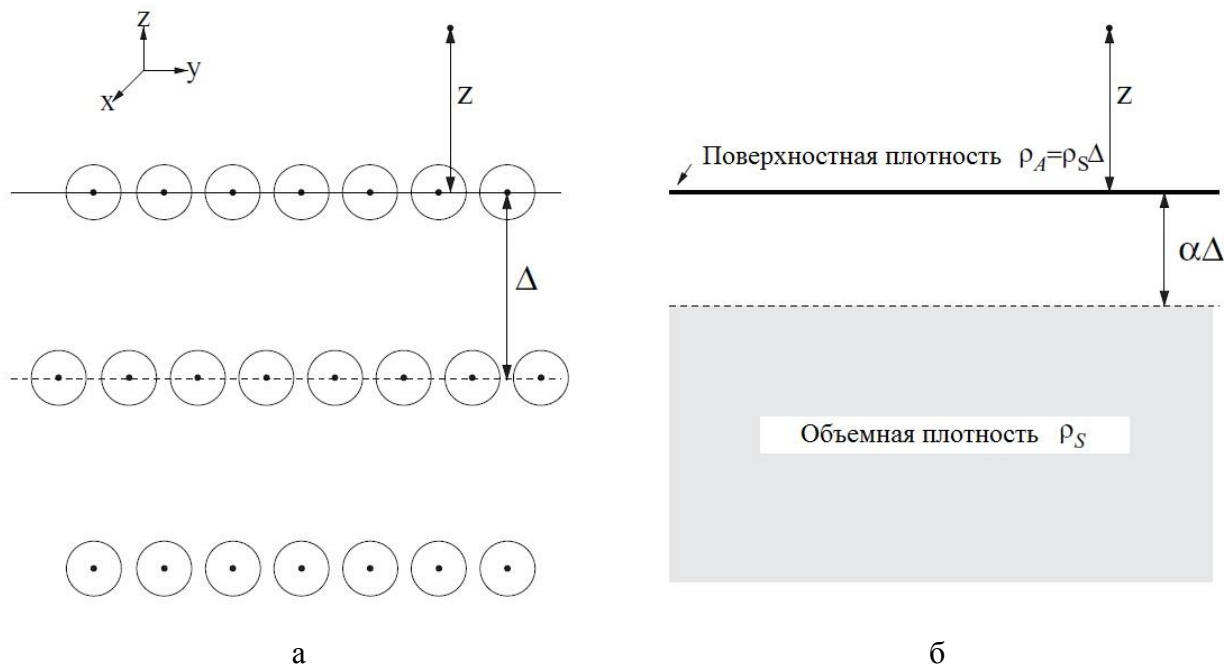


Рис. 10. Схематическое представление математической модели потенциала Стилла: схема расположения атомных слоев (а); представление твердого тела в математической модели (б)

Потенциал Стилла можно условно разбить на две части (рис. 10б): первые два члена потенциала описывают взаимодействие молекулы сорбата с верхним слоем, который моделируется плоскостью и расположен в позиции $z = 0$, а плотность распределения атомов твердого тела на единицу площади слоя будет равна $\rho_a = \rho_s \Delta$, вторая часть потенциала описывает дисперсионное взаимодействие молекулы сорбата с объемом, в котором равномерно распределены атомы структуры с плотностью ρ_s . Таким образом, твердое тело в математической модели представляется как плоская поверхность и полубесконечный объем, расположенный на расстоянии $\alpha\Delta$ от плоскости. Потенциал Стилла успешно используется для моделирования адсорбции в пористых углях, где микропоры можно рассматривать как щелевидные поры. Используя тот же принцип расчета межмолекулярного потенциала взаимодействия сорбата с твердым телом, получены аналитические выражения для более сложных форм каналов, в том числе цилиндрических и сферических [109].

Подводя итог, можно заключить, что понимание природы межмолекулярных взаимодействий необходимо для решения целого класса задач в химии, физике и биологии. Согласованная теория межмолекулярных сил может быть получена на основе квантово-механических принципов. Однако в адсорбционных приложениях приходится использовать модельные полуэмпирические потенциалы, так как реальные системы состоят из огромного количества частиц, что существенно затрудняет прямой расчет межмолекулярных взаимодействий. Как правило, рассматриваются только парные межмолекулярные взаимодействия, а вкладами более высокого порядка из-за их малости пренебрегают. Парные взаимодействия можно разделить на короткодействующие, к которым относится обменное взаимодействие, и далекодействующие, к которым относятся дисперсионные, индукционные и электростатические взаимодействия. Мультипольное разложение дисперсионной энергии взаимодействия дает степенной ряд, где каждый член ряда описывает соответствующий вклад в дисперсионное взаимодействие. Расчет основного вклада, дисперсионного диполь – дипольного взаимодействия, по формуле Лондона (32) дает заниженную оценку, а по формуле Кирквуда – Мюллера (38) дает завышенные значения. Вариативность параметра N_{eff} в формуле Слэтера – Кирквуда позволяет рассчитать достоверные значения C_6^{AB} для любой заданной пары взаимодействующих частиц. Расчет электростатических взаимодействий молекулы сорбата со структурой сорбента зачастую сопровождается трудностями выбора методики суммирования по решетке, так как выбор методики может определять конечный результат суммирования.

Полуэмпирические модельные потенциалы позволяют эффективно описывать экспериментальные данные в адсорбционных приложениях. При наличии теоретического соотношения, связывающего измеряемое свойство с модельным аналитическим потенциалом, измеряемая величина может быть представлена как функция от параметров потенциала. Для определения параметров межмолекулярных потенциалов используют различные модификации метода наименьших квадратов. Так как правильный выбор модельного полуэмпирического потенциала и определение его эффективных параметров для расчета конкретного физического свойства может существенно упростить поставленную задачу и увеличить достоверность получаемого результата.

1.3 Адсорбционная константа Генри

1.3.1 Молекулярно-статистический расчет константы Генри

Сорбционные методы исследования пористой структуры дают полную информацию о пористой структуре и параметрах твердого тела. В области малых давлений сорбата, где выполняется закон Генри, изотерма адсорбции полностью определяется межмолекулярным взаимодействием сорбат – сорбент. Константа Генри K_H является макроскопической характеристикой зависящей от структуры молекулы адсорбата и структуры адсорбента [110]. Использование этой макроскопической характеристики для хорошо охарактеризованных систем адсорбат – адсорбент позволяет решать обратную задачу – нахождение параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия. В данной главе будет приведен обзор молекулярно-статистического расчета константы K_H и ее зависимости от температуры, а так же будет дана ее интерпретация на молекулярном уровне.

Для вывода выражения связывающего константу Генри K_H с межмолекулярным потенциалом взаимодействия сорбат – сорбент методом Гиббса [111], где рассматриваются реальная система и система сравнения. Общие молекулярно-статистические выражения для химического потенциала адсорбата в газовой фазе μ^g и в адсорбированном состоянии μ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\mu^g &= -kT \ln(Q^g/N^g) \\ \mu &= -kT \ln(Q/N)\end{aligned}\tag{79}$$

где Q^g и Q – канонические суммы по состояниям, N^g и N – соответствующие числа молекул адсорбата, T – температура системы, k – постоянная Больцмана. В состоянии адсорбционного равновесия $\mu^g = \mu$ и выполняется соотношение:

$$Q/Q^g = N/N^g\tag{80}$$

откуда

$$\frac{Q - Q^g}{Q^g} = \frac{N - N^g}{N^g}\tag{81}$$

Если умножить и разделить правую часть уравнения на объем газовой фазы V и на площадь поверхности адсорбента A :

$$\frac{Q - Q^g}{Q^g} = \frac{A(N - N^g)/A}{V(N^g/V)}\tag{82}$$

Тогда выражения $(N - N^g)/A = \Gamma$ и $N^g/V = c$ являются адсорбцией по Гиббсу и концентрацией адсорбата в газовой фазе, соответственно. Рассматривая предел $\Gamma \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 0$ можно пренебречь взаимодействием сорбат – сорбат как в газовой фазе, так и в адсорбированном состоянии [111]. Тогда:

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Gamma/c) = K_{H,c} = \frac{V}{A} \frac{Q_1 - Q_1^g}{Q_1^g} = \frac{V}{A} \left(\frac{Q_1}{Q_1^g} - 1 \right) \quad (83)$$

где Q_1 и Q_1^g – суммы по состояниям для изолированных, не взаимодействующих друг с другом единичных молекул, причем Q_1 учитывает взаимодействие с адсорбентом.

Каноническую сумму по состояниям в классическом приближении можно представить как [112]:

$$Q^{\text{класс}} = \frac{1}{\sigma h^s} \int \dots \int \exp[-H/(kT)] dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s \quad (84)$$

где σ – число симметрии молекулы, s – число ее степеней свободы, h – постоянная Планка, H – гамильтониан молекулы, p и q – обобщенный импульс и координата. В случае адсорбции единичных трехмерных квазижестких молекул гамильтониан равен [112]:

$$H = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + \Phi \quad (85)$$

где $E_{\text{пост}}$ и $E_{\text{вр}}$ – кинетическая энергия поступательного и вращательного движений молекулы соответственно, Φ – потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом. Гамильтониан одноатомной молекулы, для которой $E_{\text{вр}}=0$, зависит лишь от составляющих импульсов поступательного движения p_x, p_y, p_z , определяющих $E_{\text{пост}}$, и от декартовых координат ее центра масс x, y, z , определяющих Φ . Для квазижесткой двухатомной молекулы потенциальная энергия зависит не только от положения центра масс, но и от ориентации молекулы в пространстве, которая определяется эйлеровыми углами: α, β, γ . На рис. 11 показан выбор эйлеровых углов, от которых зависит ориентация объемной молекулы относительно неподвижной системы координат.

Если выразить $E_{\text{пост}}$ для через массу молекулы M и составляющие импульса поступательного движения центра масс молекулы p_i , то получается выражение:

$$E_{\text{пост}} = p_x^2/(2M) + p_y^2/(2M) + p_z^2/(2M) \quad (86)$$

Далее выражая $Q_{\text{пост}}^{\text{класс}}$ через подстановку (86) в (84) [111]:

$$Q_{\text{пост}}^{\text{класс}} = \frac{1}{h^3} \int \exp[-E_{\text{пост}}/(kT)] dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{h^3} (2\pi M k T)^{3/2} \quad (87)$$

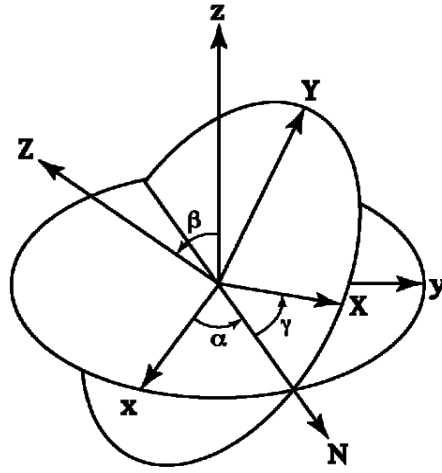


Рис. 11. Углы Эйлера, определяющие расположение молекулы относительно плоскости поверхности сорбента

Аналогично способом получают выражение для суммы по состояниям вращательного движения $Q_{вр}^{класс}$ [111]:

$$Q_{вр}^{класс} = \frac{1}{h^3} \int \exp[-E_{вр}/(kT)] dp_\beta dp_\alpha dp_\gamma = \frac{1}{h^3} (2\pi I_A kT)^{3/2} (2\pi I_B kT)^{3/2} (2\pi I_C kT)^{3/2} \int \sin \beta d\beta d\gamma d\alpha \quad (88)$$

Подстановка (85), (87) и (88) в (84), дает выражение для суммы по состояниям для единичной молекулы с учетом взаимодействия с адсорбентом Q_1 [111]:

$$Q_1 = \frac{1}{\sigma h^6} (2\pi I_A kT)^{3/2} (2\pi I_B kT)^{3/2} (2\pi I_C kT)^{3/2} (2\pi M kT)^{3/2} \times \int \exp[-\Phi(\alpha, \beta, \gamma, x, y, z)/(kT)] \sin \beta d\beta d\gamma d\alpha dx dy dz \quad (89)$$

В этом выражении Φ зависит от расположения центра масс молекулы относительно связанной с адсорбентом неподвижной системы отсчета и от эйлеровых углов ориентации главных осей молекулы.

Для трехмерной молекулы в разреженном газе $\Phi = 0$ и $\exp[-\Phi/(kT)] = 1$, тогда выражение для Q_1^g принимает вид:

$$Q_1^g = \frac{1}{\sigma h^6} (2\pi I_A kT)^{3/2} (2\pi I_B kT)^{3/2} (2\pi I_C kT)^{3/2} (2\pi M kT)^{3/2} \int \sin \beta d\beta d\gamma d\alpha dx dy dz \quad (90)$$

Подстановка выражений (89) и (90) в (83) дает следующий вид для константы Генри:

$$K_{н,с} = \frac{V}{A} \left(\frac{Q}{Q^g} - 1 \right) = \frac{V \int \{ \exp[-\Phi(\alpha, \beta, \gamma, x, y, z)/(kT)] - 1 \} \sin \beta d\beta d\gamma d\alpha dx dy dz}{A \int \sin \beta d\beta d\gamma d\alpha dx dy dz} \quad (91)$$

Интегрирование знаменателя (91), учитывая, что $\beta \in [0, \pi]$, $\alpha \in [0, 2\pi]$ и $\gamma \in [0, 2\pi]$, дает в результате общий вид константы Генри [111]:

$$K_{H,c} = \frac{1}{8\pi^2 A} \int \{\exp[-\Phi/(kT)] - 1\} \sin \beta d\beta d\gamma d\alpha dx dy dz \quad (92)$$

Из выражения (92) видно, что при $\Phi \ll kT$, то есть при слабом межмолекулярном взаимодействии адсорбата и адсорбента или при достаточно высоких температурах, $\exp[-\Phi/(kT)] \rightarrow 1$ и $K_H \rightarrow 0$. При усилении межмолекулярного взаимодействия или при понижении температуры ($\Phi \gg kT$) константа Генри K_H возрастает.

1.3.2 Частные случаи для выражения константы Генри

Выражение K_H для адсорбции линейной молекулы, например N_2 или CO_2 . Может быть представлено следующим образом. Расположим ось линейной молекулы вдоль одной из осей системы координат, в этом случае вращение молекулы вокруг этой оси не изменяет Φ . Если расположить ось молекулы вдоль оси OZ (рис. 11), то потенциал не будет зависеть от γ , а выражение (92) примет упрощенный вид [113]:

$$K_H = \frac{1}{4\pi A} \int \{\exp[-\Phi/(kT)] - 1\} \sin \beta d\beta d\alpha dx dy dz \quad (93)$$

Для одноатомной молекулы потенциал Φ не зависит от β и от α . В этом случае выражение для константы Генри (92) упрощается [113]:

$$K_H = \frac{1}{A} \int \{\exp[-\Phi/(kT)] - 1\} dx dy dz \quad (94)$$

Выражение K_H для модели адсорбции трехмерной квазижесткой молекулы на математически однородной поверхности, где потенциал Φ не зависит от x , y и α , принимает следующий вид [113]:

$$K_H = \frac{1}{4\pi} \int \{\exp[-\Phi/(kT)] - 1\} \sin \beta d\beta d\gamma dz \quad (95)$$

При адсорбции линейной и одноатомной молекул на математически однородной поверхности выражение для расчета константы Генри принимает следующие виды [113]:

$$K_H = \frac{1}{2} \int \{\exp[-\Phi/(kT)] - 1\} \sin \beta d\beta dz \quad (96)$$

$$K_H = \int \{\exp[-\Phi/(kT)] - 1\} dz \quad (97)$$

В этом случае для оценки значения константы Генри делают следующее упрощение: принимают, что колебание сорбата вдоль оси z вблизи минимума потенциальной энергии ($z=z_0$) является гармоническим. Тогда первые два члена разложения потенциала Φ в ряд Тэйлора по степеням $z-z_0$ будут равны [111]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \Phi_z'' (z - z_0)^2 \quad (98)$$

где Φ_0 – значение потенциала $\Phi(z)$ в точке $z=z_0$, Φ_z'' – вторая производная Φ по z в точке $z=z_0$. Принебрегая единицей по сравнению с $\exp[-\Phi/(kT)]$ и проводя интегрирование по z в выражении (97), получают:

$$K_H = \left(\frac{2\pi kT}{\Phi_z''} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\Phi_0}{kT} \right] \quad (99)$$

Для расчета константы Генри по выражению (92) используют численные методы, так как потенциал взаимодействия Φ адсорбат – адсорбент имеет сложную аналитическую форму. В случае известной структуры сорбента, потенциал Φ можно получить суммированием парных взаимодействий:

$$\Phi = \sum_i \sum_j \varphi_{ij} \quad (100)$$

где индексы i и j обозначают i -тый атом молекулы сорбата и j -тый атом адсорбента. В качестве моделей парного межчастичного взаимодействия используют различные вариации потенциалов 6-12 и 6-эпр. Для упрощения расчетов дальнюю действующую часть потенциала обрезают на больших расстояниях, при условии, что сумма (100) по трехмерному пространству будет сходиться абсолютно.

В области, где выполняется закон Генри, изотерма адсорбции полностью определяется межмолекулярным взаимодействием адсорбат – адсорбент. Использование этой макроскопической характеристики для хорошо охарактеризованных систем адсорбат – адсорбент позволяет находить параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия. Использование традиционных сорбатов, например, N_2 при 77К, для решения такой задачи имеет определенные экспериментальные трудности. Так, зачастую, область давлений изотермы Генри для адсорбции азота при 77К на микропористых цеолитах не доступна для прецизионного экспериментального измерения. Оценка верхней границы по давлению для области Генри адсорбции N_2 при 77К на алюмофосфатных цеолитах AlPO составляет 10^{-1} Па. В то же время, повышение температуры адсорбционных измерений ведет к уменьшению чувствительности адсорбции и, как следствие, к уменьшению чувствительности константы Генри к структурным особенностям сорбента. Аналогичные рассуждения справедливы для использования адсорбции Ag при 87К. Новые возможности для уточнения структуры цеолитов открывает использование адсорбции молекулярного водорода при 77К. Диапазон давлений изотермы Генри для адсорбции H_2 при 77К существенно выше, чем для адсорбции N_2 или Ag, и может

быть достоверно измерен экспериментально. Порядок величины верхней границы по давлению для области Генри адсорбции H_2 при 77К на алюмофосфатных цеолитах составляет 10^2 Па.

Таким образом, можно заключить, что физическая адсорбция позволяет анализировать химическую природу, адсорбционные свойства и текстурные параметры сорбента. Общую величину адсорбции можно разбить на вклады от каждого адсорбционного процесса, на вклады от адсорбции на специфических центрах, в объеме микропор и на поверхности мезо- и макропор. Численные методы расчета изотермы адсорбции, основанные на статистической термодинамике, открывают широкие возможности для моделирования систем адсорбат – адсорбент. Фактически, они позволяют рассчитать адсорбционные свойства для любой определенной системы. Так величина константы Генри K_H зависит от структуры молекулы адсорбата, структуры и химического состава адсорбента, а температурная зависимость определяет чувствительность константы к структурным особенностям адсорбента. Ключевую роль в таких расчетах играет потенциал взаимодействия адсорбат – адсорбент, который определяется природой взаимодействующих атомов, строением молекул адсорбата и структурой адсорбента. Зачастую потенциал взаимодействия адсорбат – адсорбент рассматривают как сумму парных межчастичных взаимодействий, которые можно описать полуэмпирическими модельными потенциалами. Правильный выбор модельного потенциала и его эффективных параметров при расчете конкретного физического свойства может существенно упростить задачу и повысить достоверность получаемого результата. В некоторых случаях может быть решена и обратная задача – при наличии теоретического соотношения, связывающего измеряемое свойство с модельным потенциалом, измеряемая величина физического свойства может быть представлена как функция от параметров потенциала.

Совместное использование экспериментальных адсорбционных данных с модельными расчетами межмолекулярного взаимодействия позволяет эффективно исследовать пористую структуру и параметры твердого тела. Наиболее ярко такой подход может быть продемонстрирован в задачах исследования структуры цеолитов.

1.4 Цеолиты

1.4.1 Строение и физико-химические свойства цеолитов

Кристаллические цеолиты составляют группу каркасных силикатов. Первичной структурной единицей в таких кристаллах является тетраэдрический комплекс, где в центре расположен Т-атом, в роли которого могут выступать Si^{4+} , Al^{3+} , P^{5+} , Ga^{3+} или Ge^{4+} , окруженный четырьмя атомами кислорода [114]. Тетраэдрические группы связываются друг с другом через общие атомы кислорода, образуя сложные силикатные структуры. Замещение атома Si^{4+} на Al^{3+} в таких структурах приводит к появлению некомпенсированного заряда, который нейтрализуется при введении положительно заряженного катиона в пустоты структуры. В качестве катионов могут выступать Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ или H^+ . Разнообразие химического состава цеолитов обеспечивается вариацией типов Т-атомов и наличием дополнительных катионов. Существование различных типов алюмосиликатов является следствием различных способов соединения тетраэдров в одномерные, двухмерные и трехмерные структуры. Последовательно соединенные тетраэдры могут образовывать цепочечные структуры, при этом два кислорода в каждом тетраэдре входят в цепь, а два остаются со свободной валентностью. Если каждый тетраэдр соединяется с соседними с помощью трех атомов кислорода, то образуется плоская двумерная сетка. Трехмерная каркасная структура характерна тем, что каждый атом кислорода принадлежит двум соседним тетраэдрам.

Для классификации и описания структуры цеолитов используют целый ряд подходов. Так вторичные структурные единицы (**SBU**, Secondary Building Units), предложенные Майером [115], представляют собой характерные конфигурации из тетраэдров. Каждая конфигурация представляет собой одинаковое сочленение тетраэдров, где распределение Si и Al не принимается во внимание. Предполагается, что каркас структуры цеолита может быть представлен набором вторичных структурных элементов одного и того же типа. Причем элементарная ячейка цеолита будет содержать только целое число вторичных структурных элементов. Важной особенностью SBU является отсутствие хиральности. В работе [116], использовались составные структурные единицы (**CBU**, Composite Building Units), которые отличаются от SBU тем, что они могут быть хиральными. Классифицировать структуру цеолитов можно по топологии каркаса цеолита. В соответствии с рекомендацией Международного союза теоретической и прикладной химии [117] каждому уникальному типу каркаса присвоен трехбуквенный код. Эти коды обычно образованы от названий типичных структур и не содержат числа и символы, отличные от основных римских букв. Тип каркаса описывает

размещение тетраэдров и не зависит от состава и распределения Т-атомов, размера элементарной ячейки или симметрии.

Пустоты в каркасе цеолитов составляют до 50% от полного объема твердого тела и имеют периодическую структуру, а форма каналов определяется топологией каркаса [118]. Цеолиты на воздухе (без предварительной термообработки) находятся в гидратированном состоянии. Состояние воды в гидратированной форме цеолита изменяется в широких пределах от состояния близкого к жидкости до отдельных молекул, которые координируются каркасным кислородом и катионами. Иногда процесс дегидратации цеолитов может разрушить структуру цеолита или вызвать процесс перекристаллизации. Расположение катионов в пустотах структуры может отличаться для гидратированной и дегидратированной формы цеолита, так как при дегидратации каркас искажается и катионы смещаются. Физические и химические свойства дегидратированных цеолитов в большей степени зависят от формы и размеров свободных полостей и пересекающихся каналов. Можно выделить три типа систем каналов: система одномерных непересекающихся каналов, двумерная система каналов и трехмерные системы [114]. Трехмерные системы пересекающихся каналов могут быть эквивалентны вне зависимости от их направления, например цеолит А, или иметь неэквивалентные каналы, где диаметр может зависеть от кристаллографического направления, например цеолит ZK-5 [114].

Важной характеристикой пористого пространства цеолитов является размеры входных окон в каналы. В первом приближении размер окна будет определяться числом образующих его тетраэдров. В кольцо может входить 6, 8, 10, 12 или 18 атомов кислорода, и максимальный диаметр будут иметь окна правильной формы. Для оценки размеров каналов радиус атома кислорода принимается 1.35 \AA , а сами атомы рассматриваются как жесткие сферы. На размеры входного окна влияют также тепловые колебания атомов кислорода, которые образуют окно. Так при комнатной температуре среднеквадратичное отклонение атомов может достигать $0.1-0.2 \text{ \AA}$ [114]. Данные о размерах окон могут быть получены при проведении рентгеноструктурного анализа цеолитов. Однако, форма окон и локализация катионов могут изменяться в процессе дегидратации или адсорбции. Эффективные диаметры пор цеолита можно оценить методом молекулярных щупов, где диаметр пор оценивается по размерам тех молекул, которые адсорбируются или не адсорбируются. Вероятность проникновения молекулы в поровое пространство цеолита через потенциальный энергетический барьер зависит от кинетической энергии движения диффундирующей частицы. При высоком давлении и повышенных температурах некоторые цеолиты могут поглощать такие газы, которые при

обычных условиях не сорбируются из-за большого размера их молекул. После охлаждения до комнатной температуры газы остаются запертыми в полостях цеолита [114].

Современные физические методы исследования структуры твердого тела позволяют достаточно полно охарактеризовать строение каркаса цеолитов. Основными методами описания цеолитов являются рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА). На основе данных полученных из рентгенографии, структурная комиссия Международной Ассоциации Цеолитов (IZA) публикует атлас, который содержит описание порядка двухсот топологий природных и синтетических цеолитов [119]. В некоторых случаях для исследования структуры применяют нейтронографию, так для ряда цеолитов содержащих катионы металлов показано, что катионы в структуре размещаются неслучайным образом, а имеют постоянные позиции с заданной вероятностью распределения [120,121]. Инфракрасная спектроскопия успешно применяется для определения природы центров адсорбции веществ. В частном случае в роли катиона в структуре цеолита может выступать протон, локализованный на мостиковом кислороде (бренстедовский кислотный центр). Бренстедовские кислотные центры хорошо проявляются в ИК-спектрах [122,123]. Использование молекул-зондов позволяет получить характеристику адсорбционных центров либо по изменению спектра самого зонда, либо по возмущению спектра адсорбционного центра. Подробная характеристика адсорбционных центров по ИК-спектрам адсорбированного СО для ряда цеолитов представлена в работе [124]. Другим физическим методом позволяющими уточнить структуру цеолитов является ЯМР. ЯМР-спектроскопия может быть использована для количественного определения соотношения Si/Al, определения типов катионов в каналах цеолита и координации атомов [125,126].

1.4.2 Алюмофосфатные цеолиты AlPO

Вначале 1980-х годов сотрудниками Union Carbide были синтезированы алюмофосфатные молекулярные сита (AlPO) [127,128]. Строго говоря, кристаллические микропористые алюмофосфаты не являются цеолитами, так как не содержат кремний в своем составе, однако AlPO имеют сходную структуру с цеолитами, поэтому алюмофосфаты называют цеолитоподобными (zeolitics) материалами [129], тем не менее, в данной работе в отношении алюмофосфатов будет использоваться устоявшийся термин цеолит. Первичными структурными единицами, из которых выстраивается каркас алюмофосфатов, являются тетраэдры $[PO_4]$ и $[AlO_4]$. Эти тетраэдры образуют 4-, 5-, 6-, 8-или 12- членные кольца, которые определяют форму микропористого пространства. Алюмофосфатные цеолиты AlPO обладают микроканалами, размеры которых изменяются в широком диапазоне от 3 до 13 Å. Эти каналы, в ос-

новном, одномерные и имеют приблизительно цилиндрическую форму [119]. Если в структуре AIPO присутствуют атомы Si, не нарушая тип каркаса цеолита, то такие молекулярные сита называют кремнийалюмофосфатами, если присутствуют атомы металлов, то метал-алюмофосфатами [129]. Особенностью алюмофосфатных цеолитов AIPO является то, что во внутри каркасных пустотах не содержатся катионы. По этой причине адсорбционные свойства определяются только геометрией канала.

Алюмофосфатные цеолиты AIPO получают гидротермальным синтезом раствора соли алюминия, ортофосфорной кислоты и структурообразующей органической добавки (темплата, например, ди-*n*-пропиламин, ди-*n*-бутиламин, триэтиламин, три-*n*-пропиламин) в гидротермальных условиях при температуре порядка 70-200 °С в течение 24-200 часов. Структура регулируется природой структурообразующей добавки, температурой и длительностью проведения гидротермальной обработки [129,130]. Тип структуры зависит от условий синтеза и выбора структурообразующего темплата. Возможность варьировать пористую структуру при неизменном химическом составе открывает возможности использования алюмофосфатов в качестве адсорбентов, мембран и катализаторов. Алюмофосфатные цеолиты находят применение в реакциях олигомеризации этилена [131], изомеризации *n*-бутана [132], разложении N₂O [133].

Рассмотрим более подробно несколько типов алюмофосфатных цеолитов AIPO:

AIPO-5. Алюмофосфатный цеолит AIPO-5 относится к структурному типу AFI. Химический состав элементарной ячейки цеолита AIPO-5 в гидратированной форме - $|(C_{12}H_{28}N)(H_2O)_x(OH)| [Al_{12}P_{12}O_{48}]$, где в роли темплата выступает тетрапропиламмоний (C₁₂H₂₈N). Темплат содержащий цеолит AIPO-5 имеет гексагональную сингонию с пространственной группой *P6cc* и обладает параметрами элементарной ячейки $a = 13.726 \text{ \AA}$, $c = 8.484 \text{ \AA}$ [134]. Состав элементарной ячейки в гидратированном состоянии соответствует формуле Al₁₂P₁₂O₄₈. Плотность структуры составляет 17.3 г-атомов на 1000 Å³. Проекция на кристаллографическую плоскость [001] канала цеолита представляет собой двенадцатичленное кольцо с кристаллографическим диаметром 7,3 Å (рис. 12).

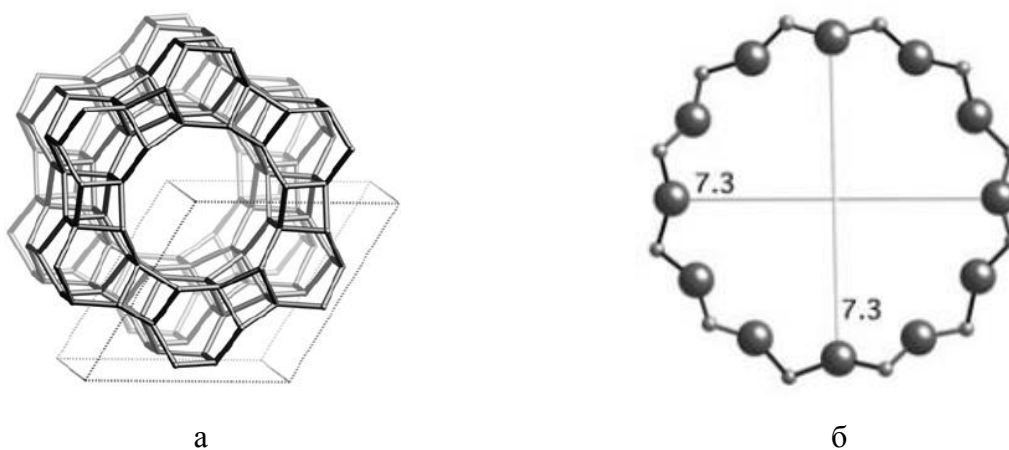


Рис. 12. Схематичное представление структуры AIPO-5: общий вид (а); вид канала в направлении [001] (б)

AIPO-31. Алюмофосфатный цеолит AIPO-31 относится к структурному типу ATO. Состав элементарной ячейки в дегидратированном состоянии соответствует формуле $Al_{18}P_{18}O_{72}$. AIPO-31 в дегидратированном состоянии имеет тригональную сингонию с пространственной группой $R\bar{3}m$ и обладает параметрами элементарной ячейки $a = 20.827 \text{ \AA}$, $c = 5.003 \text{ \AA}$ [135]. Плотность структуры составляет 19.2 Т-атомов на 1000 \AA^3 . Проекция на кристаллографическую плоскость [001] канала цеолита представляет собой двенадцатичленное кольцо с кристаллографическим диаметром 5,4 Å (рис. 13).

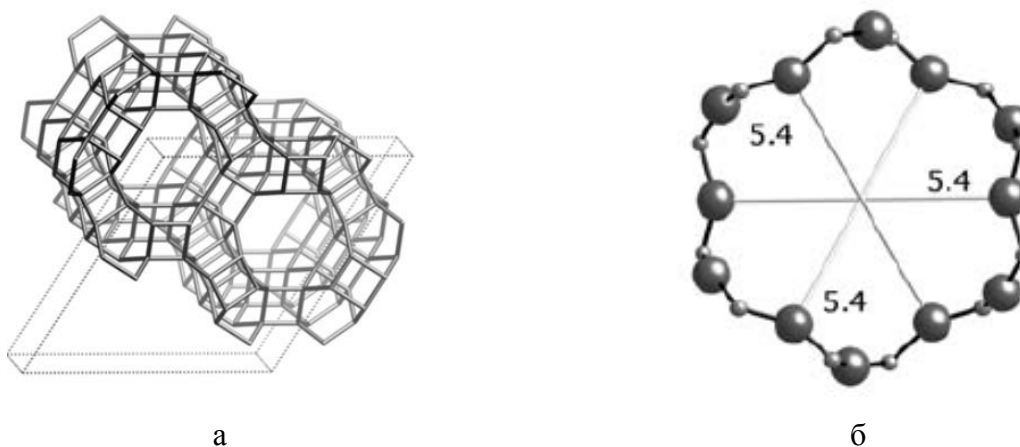


Рис. 13. Схематичное представление структуры AIPO-31: общий вид (а); вид канала в направлении [001] (б)

AIPO-11. Алюмофосфатный цеолит AIPO-11 относится к структурному типу AEL. Состав элементарной ячейки в дегидратированном состоянии соответствует формуле $Al_{20}P_{20}O_{80}$. AIPO-11 в дегидратированном состоянии имеет орторомбическую сингонию с пространственной группой $Ibm\bar{2}$ и обладает параметрами элементарной ячейки $a = 13.534 \text{ \AA}$, $b = 18,482 \text{ \AA}$, $c = 8,370 \text{ \AA}$ [136]. Плотность структуры составляет 19.1 Т-атомов на 1000 \AA^3 . Проекция на кристаллографическую плоскость [001] канала цеолита представляет собой десятичленное кольцо с кристаллографическим размером 4.0 на 6.5 Å (рис. 14).

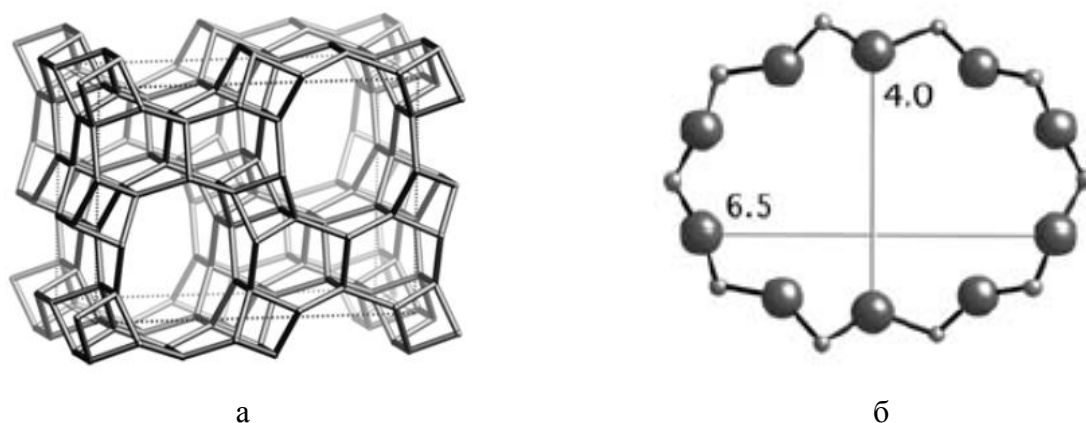


Рис. 14. Схематичное представление структуры AIPO-11: общий вид (а); вид канала в направлении [001] (б)

AIPO-8. Алюмофосфатный цеолит AIPO-8 относится к структурному типу AET. Состав элементарной ячейки в дегидратированном состоянии соответствует формуле $\text{Al}_{36}\text{P}_{36}\text{O}_{144}$. AIPO-8 в дегидратированном состоянии имеет орторомбическую сингонию с пространственной группой $Cmc2_1$ и обладает параметрами элементарной ячейки $a = 33.29 \text{ \AA}$, $b = 14.76 \text{ \AA}$, $c = 8.257 \text{ \AA}$ [137,138]. Плотность структуры составляет 17.7 Т-атомов на 1000 \AA^3 . Проекция на плоскость [001] канала цеолита представляет собой четырнадцатичленное кольцо с кристаллографическим размером 7.9 на 8.7 \AA (рис. 15).

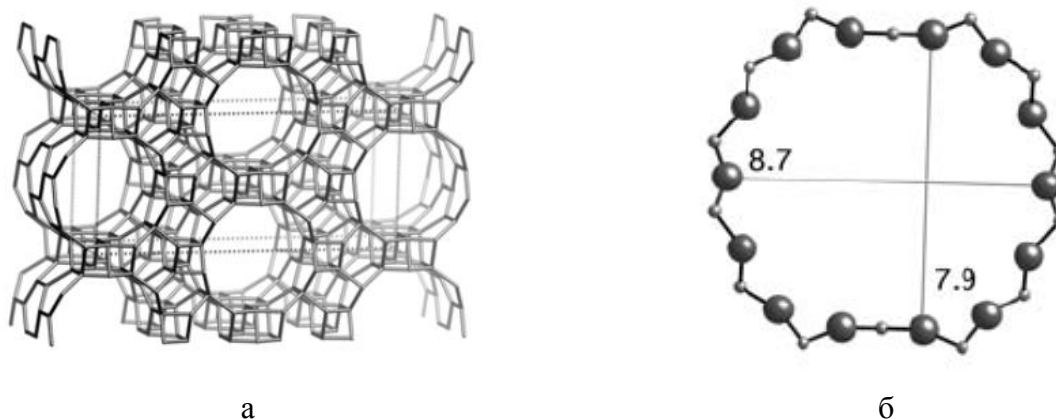


Рис. 15. Схематичное представление структуры AIPO-8: общий вид (а); вид канала в направлении [001] (б)

AIPO-36. Алюмофосфатный цеолит AIPO-36 относится к структурному типу ATS. Состав элементарной ячейки цеолита MAPO-36 в дегидратированной форме – $|\text{H}|[\text{MgAl}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$, где в роли катиона выступает протон. MAPO-36 в дегидратированном состоянии имеет моноклинную сингонию с пространственной группой $C2/c$ и обладает параметрами элементарной ячейки $a = 13.148 \text{ \AA}$, $b = 21.577 \text{ \AA}$, $c = 5.164 \text{ \AA}$, $\beta = 91.84^\circ$ [139,140]. Плотность структуры составляет 16.4 Т-атомов на 1000 \AA^3 . Проекция на кристаллографическую плоскость [001] канала цеолита представляет собой двенадцатичленное кольцо с кристаллографическим размером 6.5 на 7.5 \AA (рис. 16).

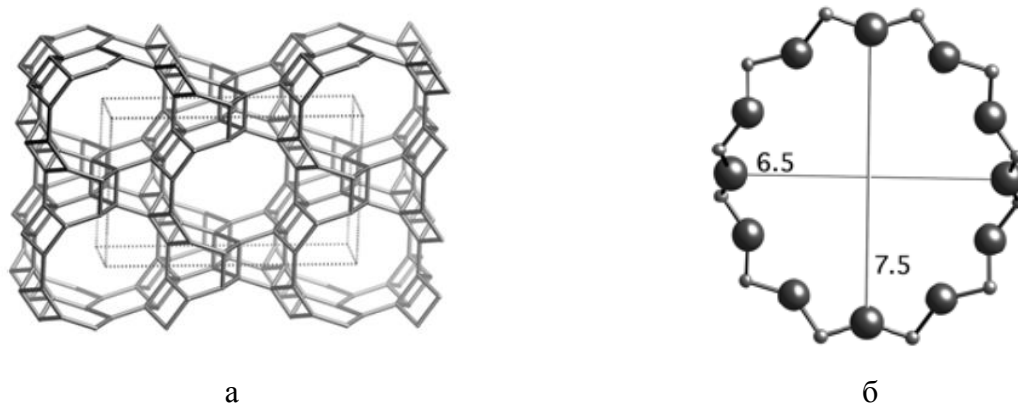


Рис. 16. Схематичное представление структуры AlPO-36: общий вид (а); вид канала в направлении [001] (б)

VPI-5. Алюмофосфатный цеолит VPI-5 относится к структурному типу VFI и обладает самым крупным диаметром микроканала среди алюмофосфатов. Состав элементарной ячейки цеолита VPI-5 в гидратированной форме - $|(H_2O)_{42}| [Al_{18}P_{18}O_{72}]$. VPI-5 в гидратированном состоянии имеет гексогональную сингонию с пространственной группой $P6_3$ и обладает параметрами элементарной ячейки $a = 18.975 \text{ \AA}$, $c = 8.104 \text{ \AA}$ [141–143]. Плотность структуры составляет 14.2 Т-атомов на 1000 \AA^3 . Проекция на кристаллографическую плоскость [001] канала цеолита представляет собой восемнадцатичленное кольцо с кристаллографическим размером 12.7 \AA (рис. 17).

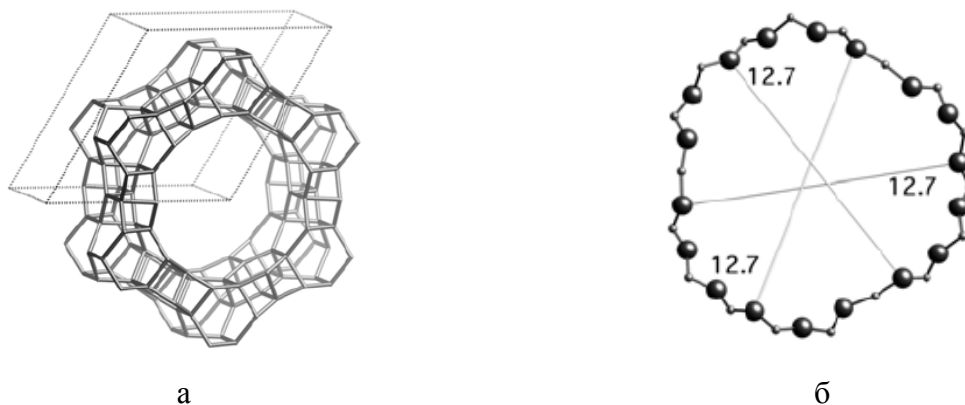


Рис. 17. Схематичное представление структуры VPI-5: общий вид (а); вид канала в направлении [001] (б)

1.4.3 Алюмосиликатные цеолиты ZSM-5

Алюмосиликатные цеолиты ZSM-5 представляют повышенный интерес в качестве катализаторов и носителей. Эти цеолиты характеризуются высоким содержанием SiO_2 , благодаря чему их называют высококремнистыми цеолитами. Впервые цеолиты ZSM-5 были получены фирмой “Mobil Oil” в 1974-75 годах [144–146]. В основе синтеза лежал метод гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей в присутствии катионов органических оснований. Отношение количества атомов Si/Al в структуре цеолита называют модулем цеолита. Это соотношение является одной из важнейших характеристик цеолита, в случае ZSM-5 модуль может варьироваться в широком диапазоне от 12 до 100. Предельным случаем этого ряда можно считать силикалит-1, который не содержит в своей структуре алюминий, а как следствие и катионы, и представляет собой кристаллический диоксид кремния.

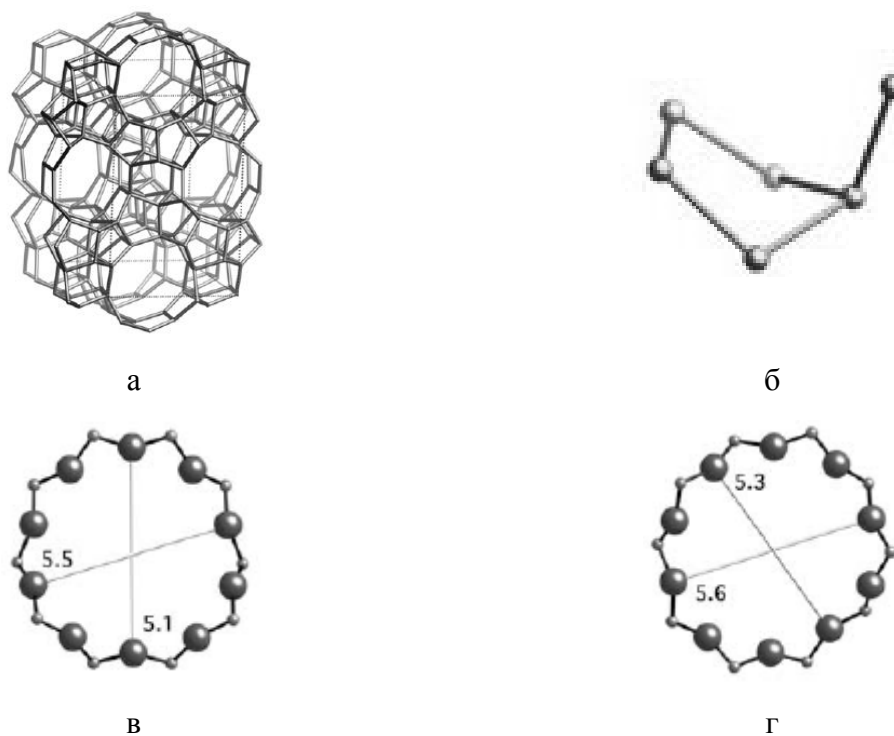


Рис. 18. Схематичное представление структуры ZSM-5: схематическое изображение (а); вторичный структурный элемент 5-1 (б); вид канала в направлении $[100]$ (в); вид канала в направлении $[010]$ (г)

Цеолит ZSM-5 принадлежит структурному типу MFI (рис. 18а). Первичными структурными единицами являются тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Вторичным структурным элементом является элемент 5-1 составленный из 6 тетраэдров (рис. 18б). Состав элементарной ячейки для натриевой формы цеолита выражается как $\text{Na}_n(\text{H}_2\text{O})_{10}[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$, где $n < 27$. ZSM-5 в такой форме имеет орторомбическую сингонию с пространственной группой $Pnma$

и обладает параметрами элементарной ячейки $a = 20.07 \text{ \AA}$, $b = 19.92 \text{ \AA}$, $c = 13.42 \text{ \AA}$ [147,148]. Плотность структуры составляет 17.9 Т-атомов на 1000 \AA^3 . По данным [149], высококремнистый цеолит ZSM-5 с модулем Si/Al >100 (силикалит-1) обладает моноклинной сингонией с пространственной группой $P2_1/n$ при температуре $T < 300\text{K}$ и параметрами элементарной ячейки $a = 20.11 \text{ \AA}$, $b = 19.88 \text{ \AA}$, $c = 13.37 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.67^\circ$ [150]. В свою очередь цеолиты ZSM-5 с модулем Si/Al < 100 , где в качестве зарядокompенсирующих катионов выступали катионы Na^+ , при температуре $T < 300\text{K}$ обладают орторомбической сингонией. Необходимо отметить, что сравнение результатов моделирования адсорбции водорода при 77K в микропорах силикалита-1 для моделей орторомбической и моноклинной структуры цеолита не дает весомых отличий [151]. Далее, в разделе 3.4, для моделирования структуры цеолита ZSM-5 будет использована орторомбическая модель структуры. Структурный тип MFI характерен наличием двухмерных микроканалов. Каналы условно разделяют на “прямые” и “зигзагообразные”, сечения этих каналов представляют собой десятичленные кольца, с размерами соответственно 5.1 на 5.5 \AA и 5.3 на 5.6 \AA (рис. 18в и д). Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что цеолиты ZSM-5 кристаллизуются в виде крупных кристаллов с размером до 40 мкм (рис. 19).

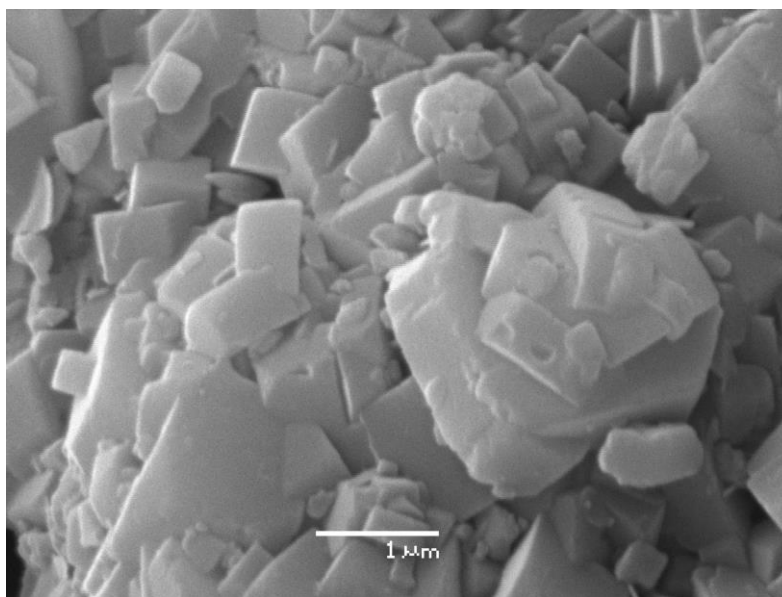


Рис. 19. Микрофотография цеолита ZSM-5

Уникальная структура каркаса цеолитов ZSM-5, модуль соотношения Si к Al и распределение атомов Al в структуре в значительной степени определяют кислотные, ионообменные, текстурные и каталитические свойства [152–154]. Если в роли катионов выступают протоны, то такой цеолит может обладать кислотными центрами, притом протоны будут локализоваться на мостиковом кислороде. Локализация протонов напрямую зависит от расположения атомов Al в структуре. Зачастую полагают, что распределение атомов алюминия по

структуре равномерное, однако есть исследования которые показывают обратное [155–158]. В результате исследования условий синтеза цеолитов ZSM-5 установлено, что на распределение Al в объеме структуры оказывает влияние химическая природа структурообразующего темплата [159,160]. Так в случае использования темплата TPABr/NaOH (тетрапропиламмонийбромид) получались цеолиты ZSM-5 с преимущественным периферийным распределением алюминия (расположенном на периферии кристаллов), а в случае использования 1,6 гександиола/NaOH были получены кристаллы цеолита ZSM-5 с равномерным распределением алюминия по объему. В некоторых случаях совместное использование расчетных DFT методов с результатами экспериментальных ЯМР исследований позволяли определить тип преимущественного распределения алюминия [161].

1.5. Заключение из литературного обзора

Адсорбционные методы исследования дают достаточно полную информацию о параметрах текстуры и химической природе поверхности твердого тела. Основным инструментом таких исследований является анализ изотерм адсорбции, который позволяет установить параметры системы адсорбат – адсорбент. Существует целый ряд аналитических уравнений позволяющих описывать изотерму адсорбции для определенных случаев систем адсорбат – адсорбент. Эти уравнения можно разделить на два основных класса, соответствующих моделям мономолекулярной и моделям полимолекулярной адсорбции. Каждое из таких уравнений имеет ряд допущений, которые ограничивают область их применения. Для описания сложных адсорбционных систем, например, когда в роле адсорбента выступает объект с гетерогенной химической поверхностью и обладает развитой микропористой структурой, используют численные методы моделирования изотермы адсорбции. Одним из таких численных методов является метод Монте-Карло для моделирования большого канонического ансамбля. Отличительная особенность метода состоит в том, что метод Монте-Карло может быть адаптирован практически к любой системе адсорбат – адсорбент с заданными параметрами. Систему адсорбат – адсорбент можно считать заданной, если известен полный адсорбционный потенциал всех взаимодействий адсорбат – адсорбат и адсорбат – адсорбент.

Формально, согласованная теория межмолекулярных взаимодействий может быть получена на основе квантово-механических принципов, а задача определения межмолекулярных взаимодействий может быть сведена к решению уравнения Шредингера. Однако такая задача не может быть решена точно. Важным затрудняющим фактором так же является то, что реальные системы состоят из огромного количества частиц, что существенно затрудняет прямой расчет межмолекулярных взаимодействий. В таких случаях эффективным решением

может стать использование модельных полуэмпирических потенциалов. Полную энергию взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом можно представить как сумму всех возможных вкладов парных адсорбционных взаимодействий. Парные взаимодействия можно разделить на короткодействующие и дальнодействующие взаимодействия. На коротких расстояниях потенциал обеспечивает отталкивание атомов, что обусловлено доминированием вклада обменного взаимодействия электронов, который вызван перекрыванием электронных оболочек. К дальнодействующим взаимодействиям относятся дисперсионные, индукционные и электростатические взаимодействия. Основные различия в модельных полуэмпирических потенциалах заключаются в выборе преобладающих вкладов взаимодействия и их математической форме описания. Каждый такой модельный потенциал характеризуется набором параметров, которые могут быть определены из экспериментально измеренных свойств системы при наличии теоретического соотношения, связывающего измеряемое свойство с модельным потенциалом, а сама измеряемая величина может быть представлена как функция от параметров потенциала. В качестве экспериментально измеряемого свойства удобно использовать адсорбционную константу Генри, которая определяется только адсорбционным потенциалом системы адсорбат – адсорбент и температурой, при которой находится система. Так как изотерма Генри описывает область низких давлений изотермы адсорбции, то константа Генри является количественной мерой адсорбционного взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Синтетические алюмофосфатные и алюмосиликатные цеолиты, благодаря своей регулярной пористой структуре, представляют собой удобные объекты для исследования межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбент. Но в тоже время, гетерогенный состав структуры цеолита, наличие разнообразных катионов в структуре, затрудняет детальное описание как, собственно пористого пространства цеолита, так и общую совокупность сорбционных взаимодействий в системе. Совместное использование численных и экспериментальных адсорбционных методов в случае микропористых цеолитов может позволить уточнить структуру пористого пространства цеолита, в том числе форму микроканалов, уточнить месторасположения катионов, определить места преимущественной локализации сорбента и локализацию адсорбционных центров в структуре. Так как микропористая структура цеолитов напрямую определяет адсорбционные, каталитические и ионообменные свойства цеолитов, то определение потенциала межмолекулярного взаимодействия для расчета структурных параметров и адсорбционных свойств является актуальной задачей.

Основываясь на анализе существующих литературных данных можно сформулировать основные, последовательно решаемые задачи настоящей диссертационной работы:

- провести адсорбционное исследование ряда алюмофосфатных (AlPO-n) и алюмосиликатных (ZSM-5) цеолитов. Получить основные текстурные параметры исследуемых образцов и значения констант Генри для плотности адсорбированного водорода в микропорах цеолитов;
- получить аналитическое выражение для адсорбционного модельного потенциала системы адсорбат – цилиндрический канал переменного диаметра;
- определить значения эффективных параметров модельного потенциала системы адсорбат – цилиндрический канал из экспериментально измеренных констант Генри для плотности адсорбированного водорода в микропорах алюмофосфатных цеолитов;
- исследовать принципиальную возможность использования адсорбционных методов для определения массовой доли компонент в смесях цеолитов AlPO-n (31-36 и 5-31);
- рассчитать параметры парного потенциала 6-12 взаимодействия $H_2 - O(Si/Al/P)$ для ряда цеолитов;
- определить адсорбционный потенциал для систем молекулярный водород – AlPO-n, оценить влияние квантовой природы взаимодействующих частиц на адсорбционный потенциал систем $H_2 - AlPO-n$ в сравнении с классической моделью, определить изопотенциальную поверхность нулевого потенциала, форма которой описывает форму микроканалов цеолитов, определить места преимущественной локализации молекул сорбата в структуре цеолитов, провести сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри;
- определить адсорбционный потенциал для систем молекулярный водород – ZSM-5 с учетом вклада электростатического взаимодействия, оценить влияние квантовой природы взаимодействующих частиц на адсорбционный потенциал систем $H_2 - ZSM-5$ в сравнении с классической моделью, определить изопотенциальную поверхность нулевого потенциала, форма которой описывает форму микроканалов цеолитов, определить места преимущественной локализации молекул сорбата в структуре цеолитов, провести сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри;
- показать взаимосвязь адсорбционных свойств элементарной ячейки ZSM-5 от расположения атомов алюминия в структуре.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Выбор алюмофосфатных цеолитов AIPO и алюмосиликатных цеолитов ZSM-5

Для проведения заявленных исследований структуры цеолитов AIPO и ZSM-5 и уточнения параметров адсорбционного потенциала систем H_2 – AIPO и H_2 – ZSM-5 в работе были использованы алюмофосфатные цеолиты AIPO-11, AIPO-31, AIPO-5, AIPO-36, AIPO-8, мезопористые алюмофосфаты $AlPO_4$ -q и $AlPO_4$ -tr, алюмосиликатные цеолиты H-ZSM-5 с модулями (Si/Al) 35.4 и 17 и силикалит-1, имеющий микроструктуру аналогичную ZSM-5, но практически не содержащий алюминий.

Таблица 3

Состав исходных реакционных смесей и условия гидротермального синтеза алюмофосфатов

Источник алюминия	Состав исходной смеси, моль	T, °C	Время реакции, ч	Продукт
PВ	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :1DPrA:40 H ₂ O	180	48	AIPO-11
PВ	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :1DBuA:40 H ₂ O	140	24	AIPO-8
AIP	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :1DBuA:40 H ₂ O	180	48	AIPO-31
PВ	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :1TEA:40 H ₂ O	200	24	AIPO-5
PВ	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :1.7TPA:40 H ₂ O	150	192	AIPO-36
Al(NO ₃) ₃	1.2Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.5DPrA:40 H ₂ O	200	48	AlPO ₄ -q
Al(NO ₃) ₃	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :40H ₂ O	200	48	AlPO ₄ -tr

Синтез алюмофосфатных цеолитов AIPO был проведен¹ по методике подробно описанной в [162]. При синтезе алюмофосфатных цеолитов в качестве источников алюминия использовали либо гидратированный оксид алюминия (PВ, 74.8% Al₂O₃, псевдобемит, «Sasol»), либо изопропилат алюминия (AIP, 98%, «Aldrich»). Источником фосфора послужила ортофосфорная кислота (76% P₂O₅, «Реахим»). Для получения различных структурных типов цеолитов использовались следующие структурообразующие соединения: ди-*n*-пропиламин (DPrA, 99%, «Aldrich»), ди-*n*-бутиламин (DBuA, 99%, «Aldrich»), триэтиламин (TEA, 97%, «Aldrich») и три-*n*-пропиламин (TPA, 99%, «Aldrich»). Также были синтезированы мезопористые материалы, не содержащие микропористых каналов в своей структуре, аналогичного химического состава со структурой α -кварца (берлинит, $AlPO_4$ -q) и тридимита ($AlPO_4$ -tr). Для синтеза мезопористых образцов в качестве источника алюминия использовали азотнокислый алюминий («Экрос»). Условия гидротермальной обработки и состав исходных реакционных смесей представлены в табл. 3. По окончании гидротермального синтеза

¹ Синтез микро- и мезопористых алюмофосфатов проведен к.х.н. Кихтяниным О.В.

образцы отмывали дистиллированной водой от маточного раствора, высушивали на воздухе и прокаливали в течение 3 ч при 600–620°C [163].

Для уточнения параметров адсорбционного потенциала системы H_2 – ZSM-5 использовались промышленные образцы цеолитов со структурным типом MFI: цеолиты H-ZSM-5 с модулем Si/Al равным 35.4 и 17, цеолит силикалит-1. Данные цеолиты получены на ОАО НЗХК (г. Новосибирск).

2.2 Рентгенофазовый анализ алюмофосфатных цеолитов AIPO и алюмосиликатных цеолитов ZSM-5

Для проведения рентгенографических измерений использовался порошковый дифрактометр ARL X'TRA с монохроматизированным $CuK\alpha$ -излучением, в основе устройства которого лежит модифицированная схема Брегга-Брентано $\theta - \theta$. Исследование проводилось методом сканирования по точкам с шагом 0.05 град в области углов $2\theta = 4-40^\circ$ и временем накопления 3 с.

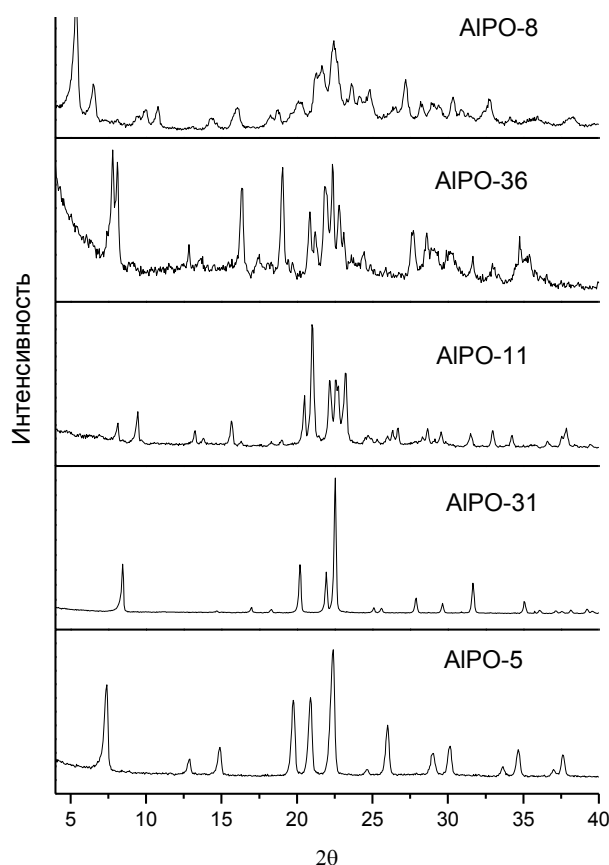


Рис. 20. Рентгенограммы образцов алюмофосфатных цеолитов: AIPO-8, AIPO-36, AIPO-11, AIPO-31 и AIPO-5

Рентгенофазовый анализ алюмофосфатных цеолитов (рис. 20) показал, что образцы AIPO-31, AIPO-5 и AIPO-11 хорошо кристаллизованы и не содержат примесных фаз в замет-

ных количествах. На рентгенограмме образца AIPO-36 обнаружено наличие аморфной фазы, которая по предположению не содержит микропор. Так же обнаружено присутствие в следовых концентрациях AIPO-C, который относится к структурному типу APC [164]. Структура AIPO-C обладает двухмерными каналами размером 3.4 на 3.7 Å в направлении [001] и 2.0 на 4.7 Å в направлении [100], таким образом структурные каналы не доступны для адсорбции молекулярного водорода или азота. На рентгенограмме образца AIPO-8 наряду с характерными для AIPO-8 пиками ($\Theta = 5.31^\circ$ hkl=100, $\Theta = 6.57^\circ$ hkl=110, $\Theta = 21.19^\circ$ hkl=002) обнаружены пики алюмофосфатного материала VPI-5, предшественника AIPO-8 в процессе заключительной термообработки ($\Theta = 5.38^\circ$ hkl=100, $\Theta = 10.77^\circ$ hkl=200, $\Theta = 22.60^\circ$ hkl=102) [165]. Алюмофосфатный цеолит VPI-5, присутствующий в следовых концентрациях, обладает размером каналов равным 12.7 Å. Каналы VPI-5 можно отнести к переходной области от микропор к мезопорам, т.е. к супермикропорам.

Рентгенофазовый анализ цеолитов HZSM-5(17) и силикалит-1 (рис. 21) показал, что образцы хорошо кристаллизированы и не содержат примесных фаз. Положения основных пиков дифрактограмм удовлетворительно совпадают, что свидетельствует об идентичности кристаллической структуры используемых образцов цеолитов.

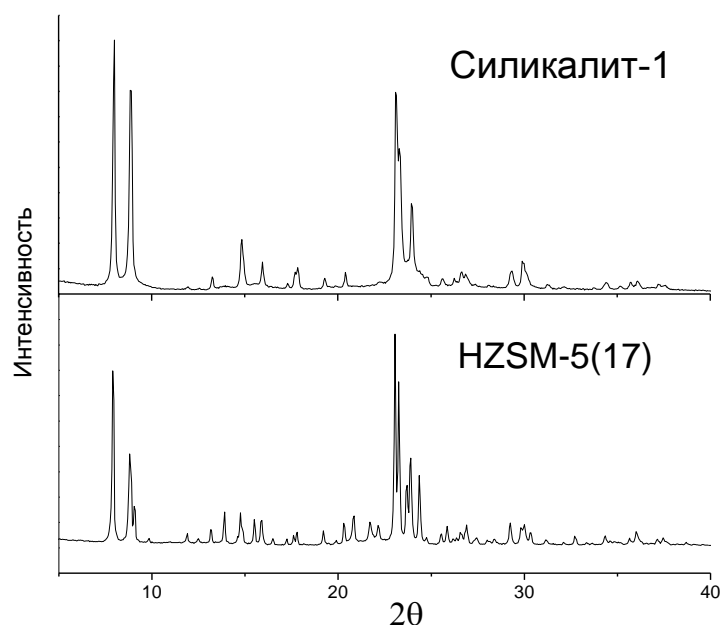


Рис. 21. Рентгенограммы исследуемых образцов цеолитов силикалит-1 и HZSM-5(17)

Параметры элементарной ячейки алюмофосфатных цеолитов определяли методом наименьших квадратов с использованием основных наблюдаемых рефлексов по программе ПО-

ЛИКРИСТАЛЛ [166]. Погрешность в определении параметров ячейки составляла $\pm 0.003 \text{ \AA}$. Уточненные параметры и объем элементарной ячейки синтезированных алюмофосфатных цеолитов (табл. 4) соответствуют, с учетом погрешности, значениям для данных материалов [165].

Т а б л и ц а 4

Параметры элементарной и объем ячейки алюмофосфатных цеолитов

Образец	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V_{\text{я}}, \text{ \AA}^3$
AIPO-5	13,706	13,705	8,470	1377,535
AIPO-31	20,830	20,830	4,999	1878,340
AIPO-11	13,369	18,710	8,451	2113,882
AIPO-8	33,162	14,814	8,376	4114,809
AIPO-36	13,148	21,577	5,164	1464,998

2.3 Адсорбционные исследования текстуры алюмофосфатных цеолитов AIPO и алюмосиликатных цеолитов ZSM-5

Изотермы адсорбции N_2 и H_2 при 77К (в интервале давлений 0.001 – 100 кПа) были измерены² на автоматизированной установке объемного (волюметрического) типа DigiSorb-2600 Micromeritics (США). Особенность применения волюметрического метода для измерения адсорбции газов заключается в предварительном измерении “мертвого” объема ампулы с образцом при помощи адсорбции гелия, при этом принимается, что адсорбция гелия пренебрежимо мала по сравнению с величиной адсорбции целевого сорбата. Это условие, очевидно, соблюдается для традиционных сорбатов (N_2 , Ar). Для оценки применимости волюметрического метода для измерения адсорбции водорода при 77К, проведено сопоставление оценочных значений констант Генри адсорбции He и H_2 при 77К на алюмофосфатных цеолитах по выражению (92). Результаты показали, что отношение констант Генри адсорбции гелия и водорода на исследуемых цеолитах составляет от 7% (для наиболее узкопористых цеолитов) до 15% (для наиболее широкопористых). Для устранения влияния возможной невоспроизводимости текстурных параметров образцов, изотермы адсорбции N_2 и H_2 измерялись на одной навеске. Все образцы предварительно подвергали термовакуумной тренировке при 350°C и остаточном давлении 10^{-2} Па в течение 5 часов. В результате проведения сорбционного эксперимента получены изотермы сорбции азота при 77К на исследуемых цеолитах и мезопористых алюмофосфатных образцах.

² Измерения проведены совместно с к.х.н. Шутиловым Р.А.

Адсорбционные характеристики алюмофосфатных образцов

Образец	S_a , м ² /г	V_μ , см ³ /г	V_s , см ³ /г	D , нм
AlPO-5	48	0.111	0.276	4.0
AlPO-31	57	0.038	0.300	4.0
AlPO-11	35	0.051	0.110	4.1
AlPO-36	181	0.061	0.448	4.0
AlPO-8	145	0.078	0.250	4.1
AlPO ₄ -tr	55	0	0.106	4.1
AlPO ₄ -q	25	0	0.166	8-30

На рис. 22 представлены изотермы сорбции паров азота при 77К на алюмофосфатных цеолитах, а в табл. 5 приведены параметры текстуры алюмофосфатных образцов. Величину поверхности мезопор для немикропористых объектов AlPO₄-tr и AlPO₄-q определяли методом БЭТ. Приведенные в табл. 5 величины объемов микропор (V_μ) и величины удельной поверхности мезопор (S_a) определяли традиционным сравнительным методом, используя в качестве изотермы сравнения изотерму адсорбции N₂ на мезо-макропористом образце AlPO₄-tr [7]. Предельный объем сорбционного пространства (V_s), соответствующий суммарному объему микро- мезопор, находили при максимальном давлении пара сорбата $0,997 P/P_0$ и плотности сорбата, равной плотности жидкой фазы. Значения преобладающих размеров мезопор (D), были рассчитаны классическим непрерывным методом Барретта – Джайнера – Халенда [167]. Образец AlPO-36 обладает более развитой, по сравнению с другими цеолитами, мезопористой структурой, что проявляется в больших величинах предельного объема сорбционного пространства V_s и поверхности мезопор S_a . Присутствие аморфной компоненты, очевидно, объясняет и специфическую форму рентгенограммы этого образца (рис. 20).

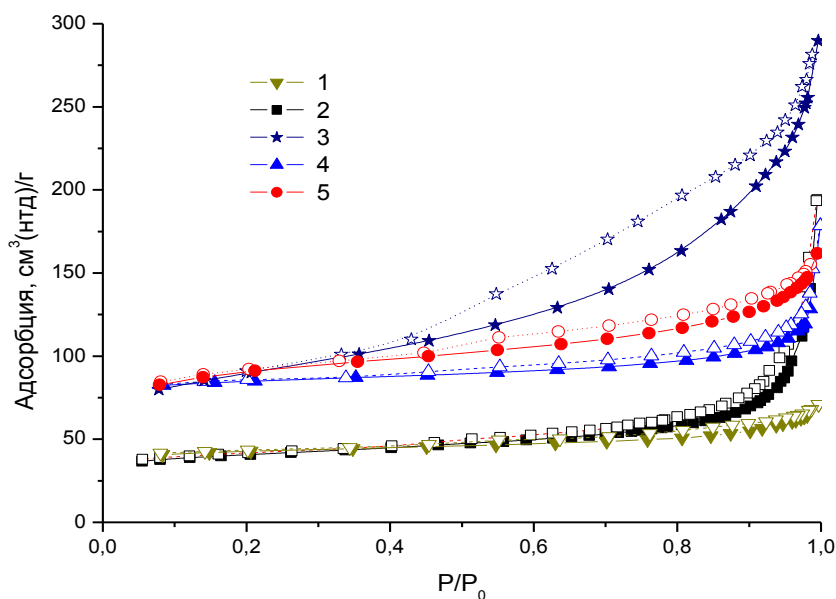


Рис. 22. Изотермы адсорбции N₂ при 77К на алюмофосфатных цеолитах: AIPO-11 (1); AIPO-31 (2); AIPO-36 (3); AIPO-5 (4); AIPO-8 (5)

В табл. 6 приведены параметры текстуры цеолитов H-ZSM-5 с модулем 35.4 и 17 и силикалит-1, также рассчитанные по изотермам сорбции паров азота при 77К. Приведенные величины объемов микропор (V_{μ}) и величины удельной поверхности мезопор (S_{α}) определяли традиционным сравнительным методом, используя в качестве изотермы сравнения стандартные данные для адсорбции азота при 77К на непористом гидроксिलированном кремнеземе [4].

Т а б л и ц а 6

Адсорбционные характеристики HZSM-5 (с модулем 17 и 35.4) и силикалит-1

Образец	ZSM-5 (17)	ZSM-5 (35.4)	Силикалит-1
S_{α} , м ² /г	129	135.6	84
V_{μ} , см ³ /г	0.103	0.096	0.121

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Адсорбция водорода на цеолитах

3.1.1 Адсорбция водорода на алюмофосфатных цеолитах: локальные изотермы и константа Генри плотности адсорбированного водорода в микропорах

В результате проведения сорбционного эксперимента получены изотермы адсорбции молекулярного водорода при 77К на исследуемых алюмофосфатных цеолитах АІРО (рис. 23). Изотермы полностью обратимы, что говорит об отсутствии специфической сорбции на поверхностных центрах.

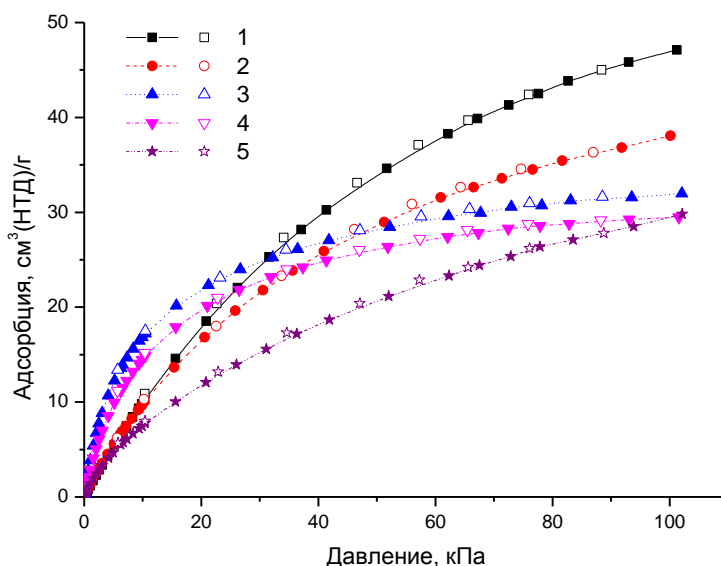


Рис. 23. Изотермы адсорбции H_2 при 77К на цеолитах АІРО: АІРО-5 (1); АІРО-11 (2); АІРО-31 (3); АІРО-36 (4); АІРО-8 (5)

Изотермы адсорбции H_2 при температуре выше критической на микро- мезопористых образцах могут быть представлены в частном виде уравнения (2):

$$A(P) = A^0 + S_\alpha \alpha(P) + \sum_i V_\mu^i \beta(P, d_i) \quad (101)$$

где A^0 – суммарная величина специфической сорбции на поверхностных центрах, S_α – величина удельной поверхности мезопор, $\alpha(P)$ – величина абсолютной адсорбции H_2 единицей поверхности мезопор, V_μ^i – объем микропор с размером d_i , $\beta(P, d_i)$ – плотность адсорбированного водорода в объеме микропор с диаметром пор d_i . Таким образом адсорбция $A(P)$ зави-

сит от величин $\alpha(P)$ и $\beta(P, d_i)$, которые определяют адсорбционные свойства системы сорбат – сорбент.

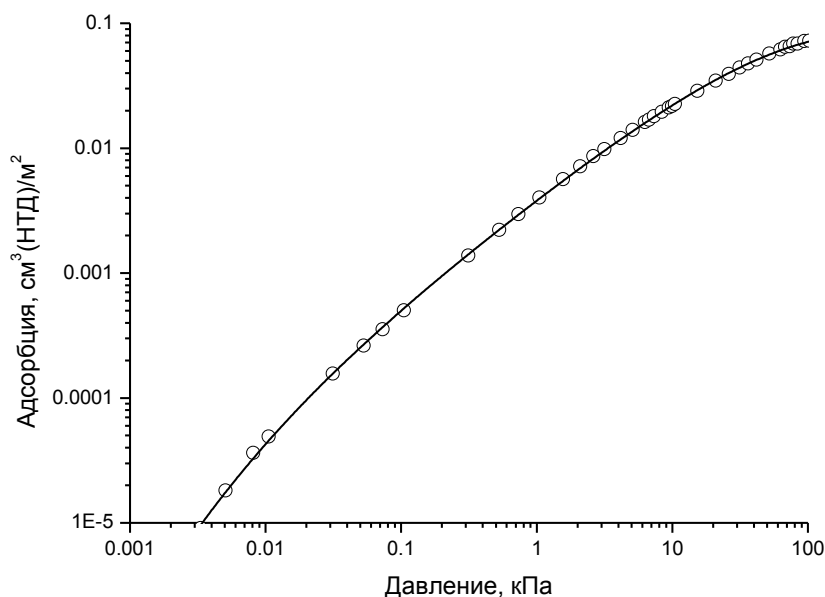


Рис. 24. Изотерма абсолютных величин адсорбции H_2 $\alpha(P)$ при 77К на мезо- макропористом алюмофосфатном образце $AlPO_4\text{-tr}$

Функция, описывающая абсолютные величины адсорбции водорода на поверхности мезопор алюмофосфатов $\alpha(P)$, может быть определена из изотермы адсорбции H_2 при 77К на кристаллических материалах, не содержащих микропор ($AlPO_4\text{-q}$ и $AlPO_4\text{-tr}$). Используя величины удельной поверхности, измеренные по данным адсорбции N_2 при 77К (табл. 5), и предполагая отсутствие специфической сорбции, по формуле (101) рассчитаны значения $\alpha(P)$. Полученные значения для обоих образцов незначительно различаются между собой, однако более достоверными представляются результаты для образца $AlPO_4\text{-tr}$, так как он имеет большую величину S_α по сравнению с $AlPO_4\text{-q}$. Значения $\alpha(P)$ удовлетворительно аппроксимируются в интервале давлений 0.001 – 100 кПа (рис. 24) уравнением вида:

$$\log \alpha(P) = -2.41913 + 0.82947(\log P) - 0.04905(\log P)^2 - 0.00593(\log P)^3 - 0.00856(\log P)^4 \quad (102)$$

где давление P выражено в кПа.

Исследуемые алюмофосфатные цеолиты обладают одномерными каналами, а их микропористая структура может быть представлена цилиндрическими каналами с круглым или эллипсообразным сечением. Размеры микроканалов исследуемых цеолитов $AlPO_4$ по оценке [119], проведенной на основе рентгеноструктурных данных, где кристаллографический радиус кислорода принят равным 1.35 Å, представлены на рис. 12-16. Однако для моделирова-

ния межмолекулярного взаимодействия удобно рассматривать расстояние между центрами атомов кислорода, которые и образуют микроканал. Такие размеры представлены на рис. 25. Эффективный размер канала с эллипсообразным сечением можно получить путем сопоставления каналов круглого и эллипсообразного сечения одинаковой площади. Так эффективный размер канала AIPO-11 с эллипсообразным сечением 0.9 x 0.66 нм эквивалентен диаметру круглого в сечении канала с $d \approx 0.77$ нм. Значения эффективных размеров каналов AIPO представлены в табл. 7.

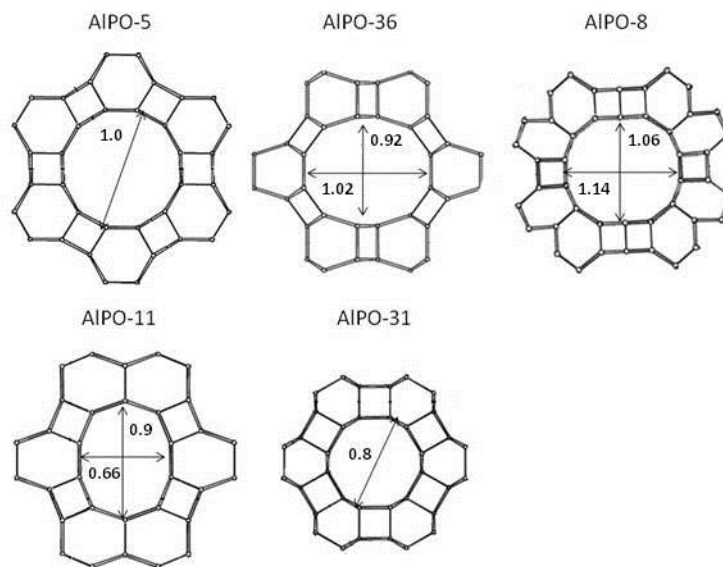


Рис. 25. Размеры каналов (нм) алюмофосфатных цеолитов AIPO

Т а б л и ц а 7

Эффективный диаметр каналов цеолитов AIPO

Образец	AIPO-11	AIPO-31	AIPO-36	AIPO-5	AIPO-8
Эффективный диаметр, нм	0.77	0.8	0.97	1	1.1

Величины плотности адсорбированного водорода на исследуемых алюмофосфатных цеолитах можно рассчитать по (101), предполагая, что микропористая структура задается только цилиндрическими каналами с характерным эффективным диаметром:

$$[A(P) - S_{\alpha} \cdot \alpha(P)]/V_{\mu} = A^0/V_{\mu} + \beta(P,d) = \beta^*(P,d) \quad (103)$$

где значения объема микропор V_{μ} и удельной площади поверхности S_{α} измерены по данным адсорбции N_2 при 77К (табл. 5), а значения $\alpha(P)$ получены из выражения (102). Исходя из условий синтеза образцов AIPO, результатов рентгенофазового анализа и анализа ветвей адсорбции и десорбции водорода, предполагается, что величина A^0/V_{β} невелика по сравнению с

$\beta(P, d)$. Таким образом, величину $\beta^*(P, d)$ можно считать эффективной плотностью адсорбированного водорода, которая определяется адсорбционным потенциалом взаимодействия системы $H_2 - AlPO$ в микропорах с эффективным размером d . На рис. 26 представлена эффективная плотность адсорбированного H_2 рассчитанная по выражению (103).

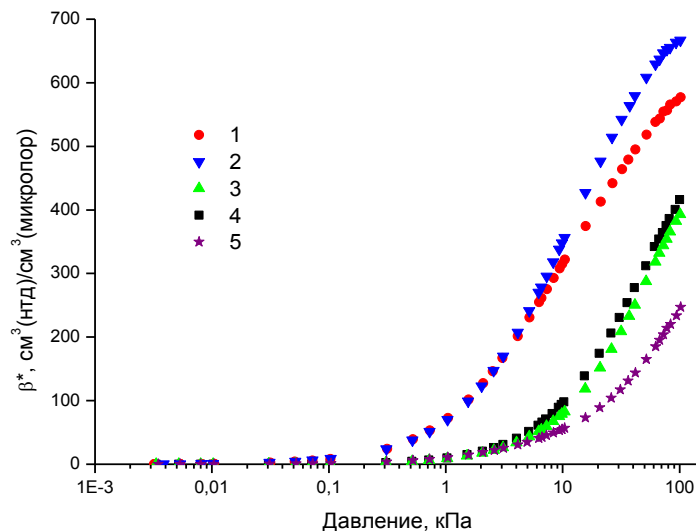


Рис. 26. Эффективная плотность адсорбированного H_2 при 77К $\beta^*(P, d)$ на цеолитах AlPO: AlPO-11 (1); AlPO-31 (2); AlPO-5 (3); AlPO-36 (4); AlPO-8 (5)

Эффективные плотности адсорбированного H_2 при 77К в микропорах $\beta^*(P, d)$ для ряда алюмофосфатных цеолитов, полученные из экспериментальных данных, могут быть использованы как локальные изотермы $\Theta(P, U)$ в уравнении Фредгольма (16), где в качестве параметра U выступает эффективный диаметр d , для расчета распределения микропор по размерам. Фактически, экспериментальные локальные изотермы $\beta^*(P, d)$ соответствуют модели цилиндрических пор. Зачастую, для того чтобы получить широкий набор локальных изотерм в зависимости от размера пор, $\Theta(P, U)$ рассчитывают теоретически, используя теорию функционала плотности. Однако такие расчеты реализуются только для простых моделей пор с однородной поверхностью, например для углеродных поверхностей и щелевидных пор [37].

На рис. 27а приведены изобары адсорбции H_2 при 77К, полученные из эффективных плотностей адсорбированного H_2 в микропорах на исследуемых алюмофосфатах, для интервала давлений P от 0.01 до 90 кПа в зависимости от эффективного диаметра канала цеолита d . Расчетные изобары адсорбции водорода при 77К для модели щелевидных пор [37], стенки которых образованы углеродными поверхностями, имеют качественно схожую форму (рис. 27б). Такая форма изобар свидетельствует о том, что в области малых эффективных размеров каналов адсорбция мала, при увеличении эффективного размера канала достигается определенный максимум, а при дальнейшем увеличении величина адсорбции снова умень-

шается. Количественные отличия изобар систем AlPO-H_2 и C-H_2 связаны как с различной формой каналов, так и с различной химической природой стенок пор.

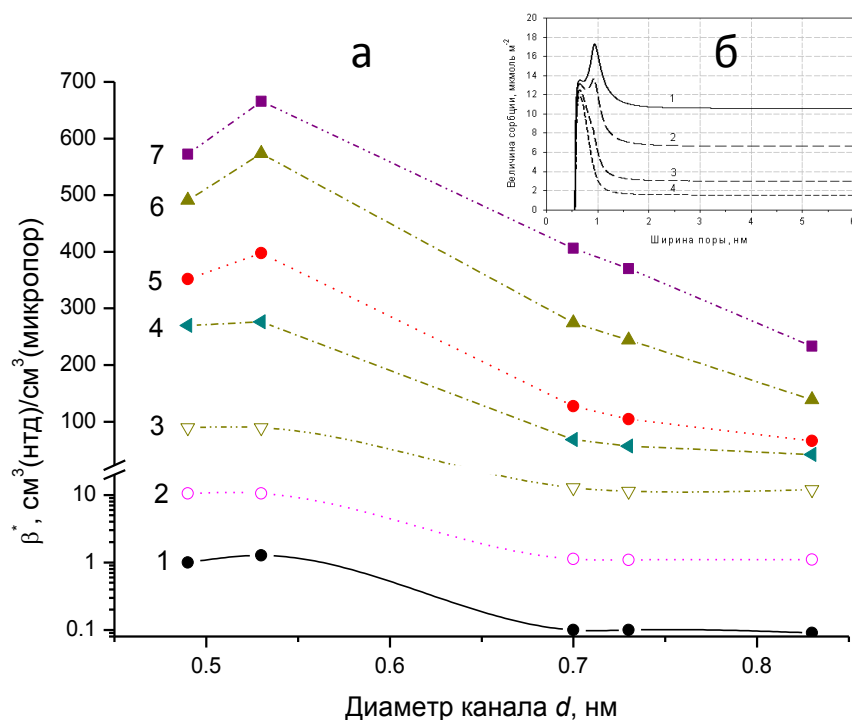


Рис. 27. Изобары адсорбции системы $\text{H}_2 - \text{AlPO}$ при 77К (а) и давлениях:

0.01 кПа (1); 0.1 кПа (2); 1 кПа (3); 7 кПа (4); 15 кПа (5); 40 кПа (6); 90 кПа (7).

Изобары адсорбции системы $\text{H}_2 - \text{C}$ при 77К (б) [37] и давлениях: 0.1 атм (1); 0.2 атм (2); 0.5 атм (3); 1 атм (4)

Потенциал межмолекулярного взаимодействия системы $\text{H}_2 - \text{AlPO}$ определяет адсорбционные свойства этой системы, в том числе форму локальных изотерм. Уточнить параметры потенциала взаимодействия молекулярного водорода в каналах алюмофосфатов возможно из экспериментальных значений константы Генри эффективной плотности адсорбированного H_2 . Начальные участки экспериментальных изотерм адсорбции H_2 на алюмофосфатах при 77К имеют линейный вид (рис. 28). Расчет констант Генри проводился по начальному участку изотерм эффективной плотности адсорбированного H_2 в микропорах в диапазоне давлений до 0.8 кПа. Каждая изотерма была аппроксимирована линейной функцией, а по углу наклона были определены константы Генри K_β . Из значений K_β были рассчитаны значения $K_H = K_\beta kT$ (табл. 8), где k – постоянная Больцмана, $T = 77\text{K}$.

Значения констант Генри K_H адсорбции H_2 при 77К в микропорах алюмофосфатных цеолитов

Константа Генри	АIPO-11	АIPO-31	АIPO-36	АIPO-5	АIPO-8
$K_H \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3(\text{микропор}) \cdot \text{Па}} \right]$	2243	2508	209	238	363

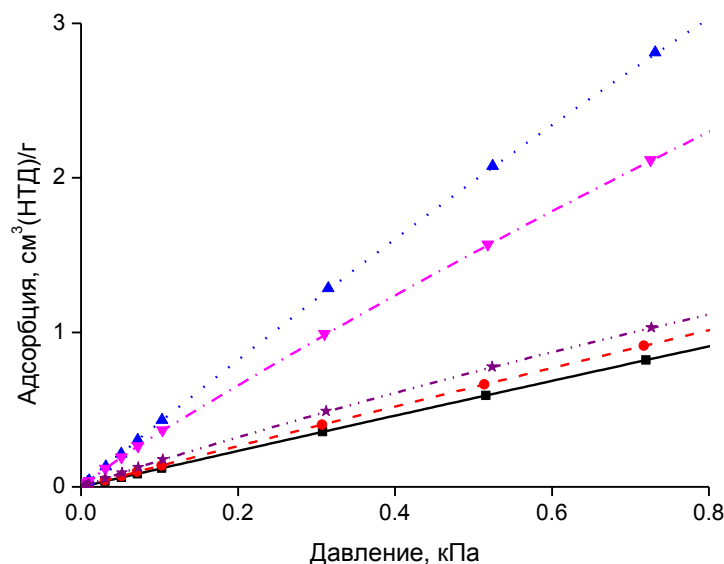


Рис. 28. Начальный участки изотерм адсорбции H_2 при 77К (область Генри) на цеолитах AIPO: AIPO-5 (1); AIPO-11 (2); AIPO-31 (3); AIPO-36 (4); AIPO-8 (5)

3.1.2 Адсорбция водорода на ZSM-5: константа Генри плотности адсорбированного водорода в микропорах

В отличие от алюмофосфатных цеолитов, которые обладают одномерными цилиндрическими микропористыми каналами переменного диаметра, алюмосиликатные цеолиты структурного типа MFI обладают двумерной структурой каналов. При этом их адсорбционные свойства зависят от количественного соотношения алюминия и кремния в структуре. На рис. 29 представлены изотермы сорбции молекулярного водорода при 77К на цеолитах H-ZSM-5 с модулями 35.4 и 17 и силикалите-1. Изотермы полностью обратимы, что говорит об отсутствии специфической сорбции на поверхностных центрах.

Величины эффективной плотности адсорбированного водорода на цеолитах ZSM-5 и силикалите-1 (рис. 30) рассчитывались по выражению (103), где в качестве $\alpha(P)$ была использована абсолютная величина адсорбции H_2 на мезопористом кремнеземе при 77К [12], а значения объема микропор V_μ и удельной площади поверхности S_α измерены по данным ад-

сорбции N₂ при 77К (табл. 6). Расчет констант Генри проводился на линейном участке экспериментальных изотерм в диапазоне давлений до 0.2 кПа (рис. 30).

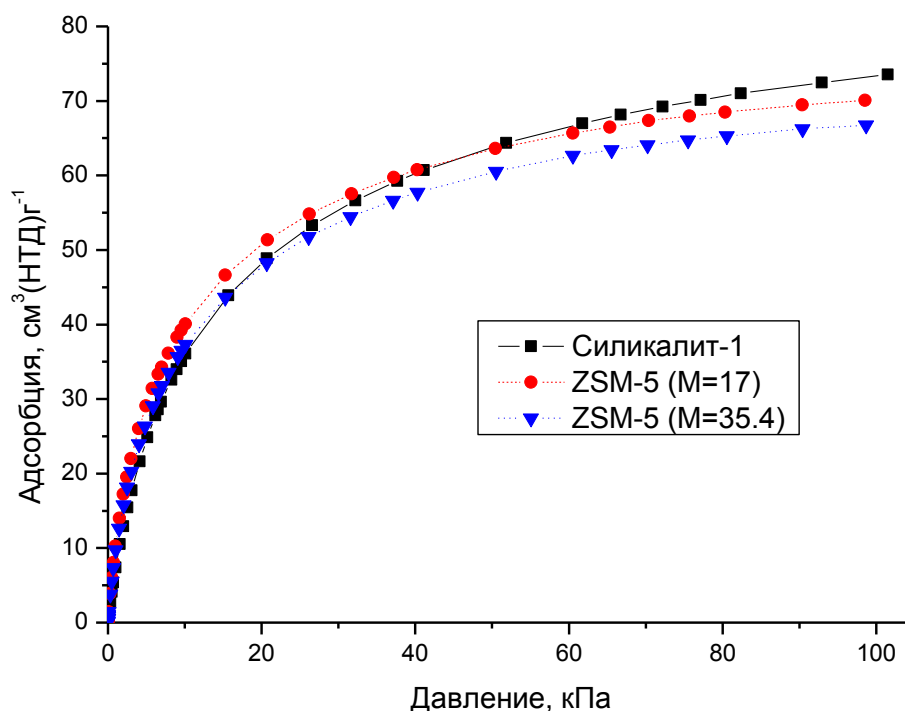


Рис. 29. Изотермы адсорбции N₂ при 77К на цеолитах H-ZSM-5 с модулями 35.4 и 17 и силикалите-1

Значения констант Генри эффективной плотности адсорбированного водорода на цеолитах ZSM-5 и силикалите-1 приведены в табл. 9, откуда следует, что адсорбция водорода чувствительна даже к незначительным изменениям химической природы каналов, даже при сохранении формы и размеров каналов для цеолитов со структурным типом MFI.

Т а б л и ц а 9

Значения констант Генри K_H адсорбции N₂ в микропорах алюмосиликатных цеолитов

Параметр	Силикалит-1	H-ZSM-5 (17)	H-ZSM-5 (35.4)
$K_H \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м(микропор)}^3 \cdot \text{Па}} \right]$	2230	3930	4380

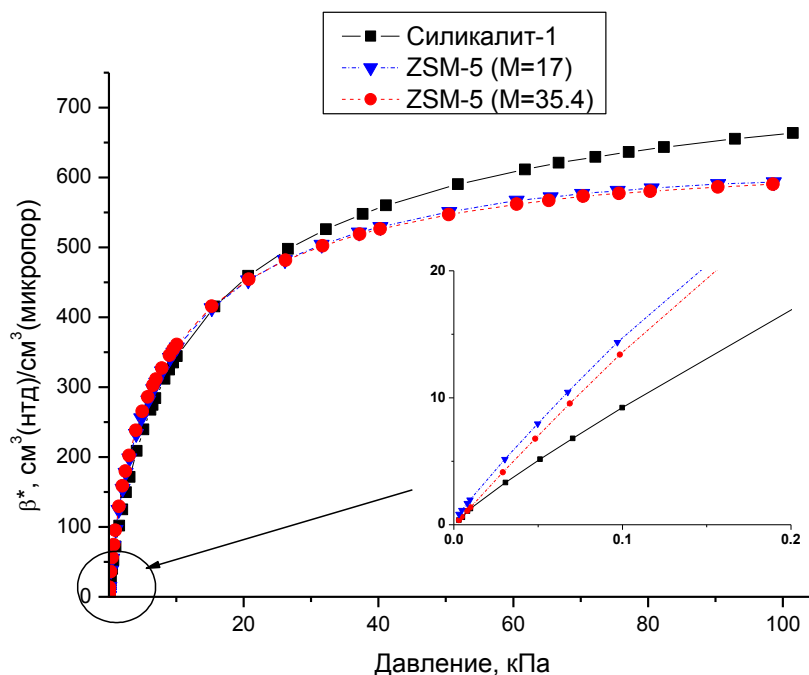


Рис. 30. Эффективная плотность адсорбированного H_2 при 77K $\beta^*(P)$ на цеолитах ZSM-5 и силикалите-1

3.2 Интегральный подход описания потенциала системы $H_2 - AlPO$

Для анализа адсорбционной системы сорбат – цеолит выделим два подхода к моделированию потенциала взаимодействия H_2 – канал цеолита, которые далее будут условно названы интегральным и дискретным подходом [168]. Основное отличие этих подходов заключается в модели описания структуры микропористого пространства цеолита. В **интегральном способе** анализа микропористое пространство цеолита моделируется традиционной упрощенной моделью цилиндрического канала постоянного диаметра и бесконечной длины. **Дискретный способ** описания взаимодействия сорбат – сорбент использует более детальное описание структуры пористого тела на основе данных рентгеноструктурного анализа и расчет парных взаимодействий молекулы сорбата со всеми атомами фрагмента структуры, включающем несколько элементарных ячеек цеолита. Продемонстрируем возможности интегрального подхода на примере системы $H_2 - AlPO$.

3.2.1 Потенциал адсорбционного взаимодействия в системе сорбат – цилиндрический канал

Для определения аналитической формы потенциала адсорбционного взаимодействия системы $H_2 - AlPO$ делаются следующие упрощающие допущения: микропористое пространство алюмофосфатов моделируется цилиндрическими каналами постоянного диаметра

и бесконечной длины, по стенкам цилиндра равномерно “размазаны” атомы кислорода, образующие канал, с некоторой плотностью σ , а сами стенки не имеют толщины. В качестве модельного потенциала парного межмолекулярного взаимодействия выбран потенциал Леннарда-Джонса 6-12. Рассмотрим сначала одноатомную молекулу сорбата [169].

Полный адсорбционный потенциал такой системы в интегральном подходе будет рассчитываться как сумма вкладов взаимодействия молекулы водорода с каждым участком поверхности цилиндра, и может быть представлен в следующем виде:

$$\Phi = -\int_S \frac{\sigma C dS}{(|\vec{R}_0 - \vec{R}|)^6} + \int_S \frac{\sigma B dS}{(|\vec{R}_0 - \vec{R}|)^{12}} \quad (104)$$

где C – константа дисперсионного взаимодействия, B – константа отталкивания, σ – поверхностная плотность атомов кислорода, равномерно распределенных по поверхности цилиндрического канала, \vec{R}_0 – радиус-вектор молекулы адсорбата, \vec{R} – радиус-вектор участка цилиндра.

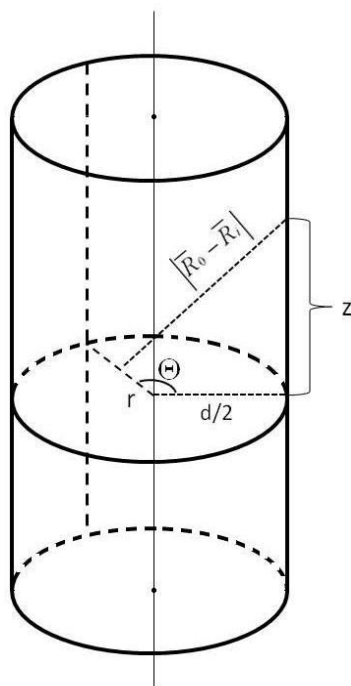


Рис. 31. Модель цилиндрического канала цеолита, бесконечного по оси z , где r – радиальная координата центра молекулы сорбата, θ и z – угловая координата и высота единичного элемента поверхности канала, d – диаметр канала

В цилиндрической системе координат (рис. 31) расстояние между молекулой сорбата и участком цилиндра имеет вид $|\vec{R}_0 - \vec{R}_i| = \sqrt{r^2 + \frac{d^2}{4} - rd \cos \theta + z^2}$, а потенциал (104) можно

представить как:

$$\Phi(r, d, C, B, \sigma) = -\iint \frac{\sigma C}{\left(r^2 + \frac{d^2}{4} - rd \cos \Theta + z^2\right)^3} \frac{d}{2} d\theta dz + \iint \frac{\sigma B}{\left(r^2 + \frac{d^2}{4} - rd \cos \Theta + z^2\right)^6} \frac{d}{2} d\theta dz \quad (105)$$

Интегрирование первого (дисперсионного) члена выражения (105) дает:

$$\begin{aligned} \iint \frac{\sigma C}{\left(r^2 + \frac{d^2}{4} - rd \cos \Theta + z^2\right)^3} \frac{d}{2} d\theta dz &= \frac{d\sigma C}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{1}{\left(r^2 + \frac{d^2}{4} - rd \cos \Theta + z^2\right)^3} d\theta dz = \\ &= \frac{d\sigma C}{2} \int_0^{2\pi} \frac{\pi \frac{3}{8}}{\left(r^2 + \frac{d^2}{4} - rd \cos \Theta\right)^{\frac{5}{2}}} d\theta = \frac{3d\sigma C\pi}{16} \int_0^{2\pi} \frac{1}{(rd)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{r^2 + \frac{d^2}{4}}{rd} - \cos \Theta\right)^{\frac{5}{2}}} d\theta = \left\{ y = \frac{r^2 + \frac{d^2}{4}}{rd} \right\} = \\ &= \frac{3d\sigma C\pi}{16(rd)^{\frac{5}{2}}} \int_0^{2\pi} \frac{1}{(y - \cos \Theta)^{\frac{5}{2}}} d\theta = \frac{3d\sigma C\pi}{16(rd)^{\frac{5}{2}}} \left[\frac{16yE\left[-\frac{2}{y-1}\right] - 4(1+y)K\left[-\frac{2}{y-1}\right]}{3(y-1)^{3/2}(y+1)^2} \right] \end{aligned} \quad (106)$$

где $y = \frac{r^2 + \frac{d^2}{4}}{rd}$, К и Е эллиптические интегралы первого и второго рода.

Аналогично проведем интегрирование второго члена выражения (105), отвечающего за отталкивание. В результате потенциал межмолекулярного взаимодействия (105) можно представить как:

$$\begin{aligned} \Phi(r, d, C, B, \sigma) &= -\frac{3d\sigma C\pi}{16(rd)^{\frac{5}{2}}} \left[\frac{16yE\left[-\frac{2}{y-1}\right] - 4(1+y)K\left[-\frac{2}{y-1}\right]}{3(y-1)^{3/2}(y+1)^2} \right] + \\ &+ \frac{63d\sigma B\pi}{512} \left[\frac{4(147 + 1338y^2 + 563y^4)E\left[-\frac{2}{y-1}\right] - 32y(1+y)(33 + 31y^2)K\left[-\frac{2}{y-1}\right]}{315(y-1)^{9/2}(y+1)5} \right] \end{aligned} \quad (107)$$

Минимум потенциальной энергии модельного потенциала 6-12 наблюдается на расстоянии равном сумме ван-дер-ваальсовских радиусов r_0 взаимодействующих частиц [111]. Так как производная в точке r_0 равна нулю ($d\Phi/dr_{r=r_0} = 0$), то константу отталкивания B можно представить как:

$$B = \frac{1}{2} Cr_0^6 \quad (108)$$

Расчет констант отталкивания B по данному простому соотношению в целом не противоречит результатам других подходов, например выражению Борна – Маера (43), особенно принимая во внимание возможные вариации используемых в расчетах справочных величин ван-

дер-ваальсовский радиусов взаимодействующих объектов. Так сумма ван-дер-ваальсовских радиусов атомов водорода и кислорода варьируется в диапазоне 2.5-3.7 Å [83,170–175]. Кроме того, нет строгого обоснования правильности предположения о степенной или экспоненциальной форме зависимости членов, учитывающих отталкивание, от расстояния, а получаемые с их использованием результаты не расходятся с экспериментами [176].

Т а б л и ц а 10

Поверхностная плотность распределения атомов кислорода на поверхности цилиндрической микропоры алюмофосфатных цеолитов σ

Поверхностная плотность σ [шт/Å ²]	АIPO-11	АIPO-31	АIPO-36	АIPO-5	АIPO-8
	0.1	0.094	0.089	0.09	0.103

Используя рентгеноструктурные данные [119], для каждого исследуемого алюмофосфата были определены величины поверхностной плотности σ распределения атомов кислорода (табл. 10), то есть отношение числа атомов кислорода образующих поверхность каналов в элементарной ячейке к площади поверхности микроканала, в модели цилиндрической поры с эффективным диаметром d (табл. 7). Таким образом, потенциал взаимодействия одноатомной молекулы в цилиндрическом канале будет являться функцией $\Phi(r, d, C, r_0, \sigma)$.

Так как молекула водорода состоит из двух атомов, связанных ковалентной неполярной связью длиной $L=0.74$ Å [83], потенциал взаимодействия молекулы водорода в цилиндрической модели канала цеолита можно представить в следующем виде:

$$\Phi_{H_2} = \Phi(r_1, d, C, r_0, \sigma) + \Phi(r_2, d, C, r_0, \sigma) \quad (109)$$

где r_1 и r_2 – соответствующие радиальные координаты атомов молекулы водорода. Предполагая, что молекула водорода квазижесткая, потенциал адсорбционного взаимодействия (109) можно определить через положение центра масс молекулы. Для этого рассмотрим ортогональную систему координат $\{X, Y, Z\}$, центр которой лежит на оси цилиндра, ось Z параллельна оси цилиндра, а ось X проходит через центр масс молекулы сорбата. Тогда координаты центра масс молекулы сорбата в такой системе примут вид $(r_{cm}, 0, 0)$. Рассмотрим собственную ортогональную систему координат молекулы сорбата $\{X', Y', Z'\}$, где центр системы находится в точке центр масс молекулы, а ось Z' параллельна оси молекулы. Координаты атомов водорода в такой системе будут равны $(0, 0, L/2)$ и $(0, 0, -L/2)$ соответственно. Тогда координаты атомов водорода в системе $\{X, Y, Z\}$ будет задаваться как:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{cm} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + M(\alpha, \beta, \gamma)^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ L/2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{cm} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + M(\alpha, \beta, \gamma)^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -L/2 \end{pmatrix} \quad (110)$$

где $M(\alpha, \beta, \gamma)$ – матрица поворота через углы Эйлера, определяющие расположение молекулы адсорбата:

$$M(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta\sin\alpha\sin\gamma & -\cos\beta\cos\gamma\sin\alpha - \cos\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\sin\beta \\ \cos\gamma\sin\alpha + \cos\alpha\cos\beta\sin\gamma & \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & -\cos\alpha\sin\beta \\ \sin\beta\sin\gamma & \cos\gamma\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \quad (111)$$

где $\alpha \in [0, 2\pi]$ – угол прецессии, $\beta \in [0, \pi]$ – угол нутации и $\gamma \in [0, 2\pi]$ – угол свободного вращения. Так как молекула сорбата линейная, то координаты атомов в системе $\{X, Y, Z\}$ не будут зависеть от угла γ . Радиальные координаты атомов молекулы водорода в цилиндрической системе координат можно получить из выражения (110):

$$r_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2}, \quad r_2 = \sqrt{x_2^2 + y_2^2} \quad (112)$$

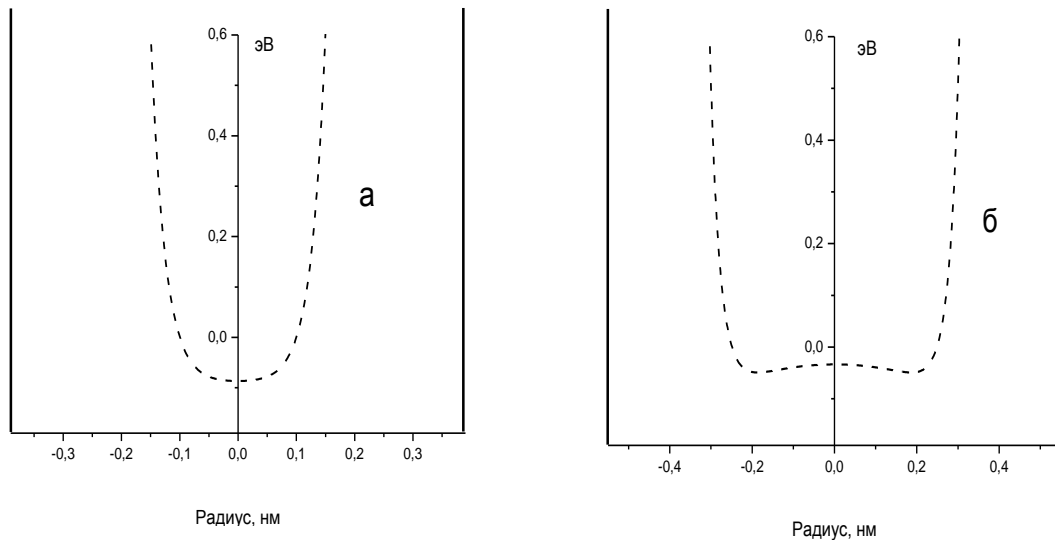


Рис. 32. Потенциал межмолекулярного взаимодействия $\Phi_{H_2}(r_{cm}, \alpha, \beta, d, C, r_0, \sigma)$

в модели цилиндрического канала по (109), для каналов с диаметром $d = 0.8$ нм (а) и $d = 1.1$ нм (б)

и наборе параметров $\alpha=0, \beta=0, \sigma=0.095$ шт/Å², $C = 3.65 \times 10^{-24}$ Дж·нм⁶, $r_0 = 3.96$ Å

В результате потенциал взаимодействия (109) молекулы водорода с бесконечным цилиндрическим каналом Φ_{H_2} будет являться функцией от следующих параметров: радиальной координаты r_{cm} положения центра масс молекулы, углов прецессии α и нутации β , определяющих расположение молекулы, диаметра цилиндрического канала d , величины поверхностной плотности σ распределения атомов кислорода на поверхности канала, константы дисперсии

онного взаимодействия C и суммы ван-дер-ваальсовских радиусов r_0 взаимодействующих частиц. На рис. 32 представлена форма потенциала $\Phi_{H_2}(r_{cm}, \alpha, \beta, d, C, r_0, \sigma)$ для двух различных диаметров цилиндрического канала при одинаковых параметрах.

3.2.2 Адсорбционная константа Генри

Изотермы адсорбции H_2 на цеолитах можно записать с использованием традиционного вириального разложения по степеням давления сорбата P [111], которое, в общем виде, выглядит как:

$$N = K_1 \frac{P}{kT} + \sum_{i=2}^{\infty} K_i \left(\frac{P}{kT} \right)^i \quad (113)$$

где K_i – константы вириального разложения, N – величина адсорбции (выраженная в шт.), k – постоянная Больцмана, T – температура. Плотность сорбата β в объеме микропор можно представить в следующем виде:

$$\beta = \frac{K_1}{V_\mu} \frac{P}{kT} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{K_i}{V_\mu} \left(\frac{P}{kT} \right)^i \quad (114)$$

где V_μ – общий объем микропор.

Так как плотность адсорбированного водорода в микропорах можно представить как $\beta = N/V_\mu$, а давление в системе представить как $P = c_k T = N^g kT/V_\mu$, то величина константы Генри адсорбции водорода в микропорах примет вид:

$$K_\beta = \lim_{\beta \rightarrow 0, P \rightarrow 0} (\beta/P) = \frac{N}{N^g} \frac{1}{kT} \quad (115)$$

Для дальнейших расчетов удобней рассматривать константу Генри в виде $K_H = K_\beta kT$. Подстановка (80), (89) и (90) в (115) даст:

$$K_H = \frac{N}{N^g} = \frac{Q}{Q^g} = \frac{\int \exp[-\Phi(\alpha, \beta, \gamma, x, y, z)/(kT)] \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma dx dy dz}{\int \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma dx dy dz} \quad (116)$$

где Φ – потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом, α (угол прецессии), β (угол нутации) и γ (угол свободного вращения) – углы Эйлера, определяющие расположение молекулы адсорбата, x , y и z – декартовы координаты центра массы молекулы. В цилиндрических координатах выражение примет вид:

$$K_H = \frac{\int \exp[-\Phi(\alpha, \beta, \gamma, r, \varphi, z)/(kT)] r \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma dr d\varphi dz}{\int r \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma dr d\varphi dz} \quad (117)$$

Так как потенциал взаимодействия двухатомной молекулы в цилиндрической поре имеет вид $\Phi_{H_2}(r_{cm}, \alpha, \beta, d, C, r_0, \sigma)$, то интегрирование (117) дает следующее выражение:

$$K_H = \frac{2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{d/2} \exp[-\Phi_{H_2}(r, \alpha, \beta, d, C, r_0, \sigma)/(kT)] r \sin \beta d\alpha d\beta dr}{\pi d^2} \quad (118)$$

Расчет констант Генри адсорбции водорода в модельном цилиндрическом канале переменного диаметра по (118) с расчетом $\Phi_{H_2}(r_{cm}, \alpha, \beta, d, C, r_0, \sigma)$ по (109) выполнялся в численном виде по выражению:

$$K_H = \frac{2}{\pi d^2} \sum_{k=0}^K \sum_{j=0}^M \sum_{i=0}^N \text{Exp} \left[\frac{-\Phi_{H_2}(r, \alpha, \beta, d, C, r_0, \sigma)}{kT} \right] i \Delta r \sin(j \Delta \beta) \Delta r \Delta \alpha \Delta \beta \quad (119)$$

где в качестве шага суммирования были выбраны параметры $\Delta r = 0.01 \text{ \AA}$, $\Delta \alpha = \pi/32$, $\Delta \beta = \pi/32$, значения $N = d/2\Delta r$, $M = \pi/\Delta \beta$, $K = 2\pi/\Delta \alpha$. Оценку эффективных значений констант межмолекулярного взаимодействия $H_2 - \text{AlPO}$ можно сделать при сопоставлении экспериментальных и расчетных значений K_H по (119). Для определения оптимальных значений констант дисперсионного взаимодействия C и суммы ван-дер-ваальсовских радиусов атомов кислорода и водорода, использовался метод наименьших квадратов. Параметры находились методом минимизации отклонений расчетных констант Генри от экспериментальных значений по выражению (62), причем для каждого цеолита использовалась соответствующая поверхностная плотность σ атомов кислорода на поверхности цилиндрического канала (табл. 10) и соответствующий эффективный размер канала d (табл. 7). В качестве весового коэффициента выбрано выражение $1/k_i = K_i / \sum_{i=1}^5 K_i$, где экспериментальные значения констант Генри K_i взяты из табл. 8. Такой выбор весового коэффициента обусловлен тем фактом, что большее значение константы Генри обладает большей достоверностью по причинам указанным в параграфе 2.3. Таким образом, функционал квадратов отклонения $S(C, r_0)$ будет выглядеть следующим образом:

$$S(C, r_0) = \sum_{i=1}^5 \frac{K_i^2}{\left(\sum_{j=1}^5 K_j \right)^2} [K_H(C, r_0, d_i, \sigma_i) - K_i]^2 \quad (120)$$

На рис. 33 представлены формы кривых $S(C, r_0)$ для фиксированных значений C (рис. 33а) и r_0 (рис. 33б). Из вида кривых можно заключить, что существует единственный минимум функционала $S(C, r_0)$.

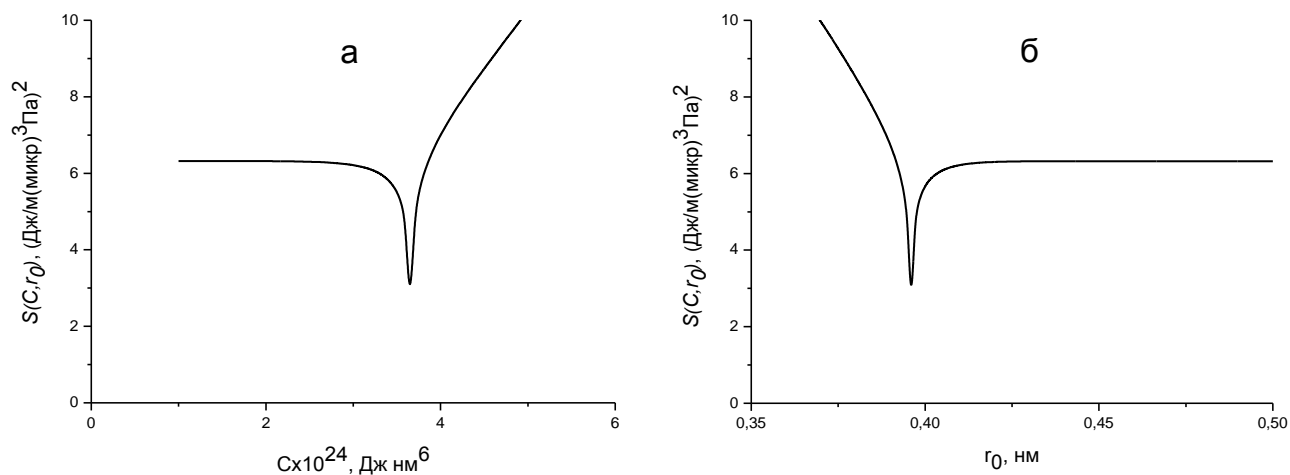


Рис. 33. Зависимость функционала $S(C, r_0)$ от C при фиксированном параметре $r_0 = 3.96 \text{ \AA}$ (а), от r_0 при фиксированном параметре $C = 3.65 \times 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$ (б)

Для суммы радиусов в диапазоне $r_0 = 3.7 - 4.3 \text{ \AA}$, с шагом в 0.01 \AA , и дисперсионных констант в диапазоне $C = 2 \times 10^{-24} - 6 \times 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$, с шагом в $0.01 \times 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$, была построена трехмерная поверхность $S(C, r_0)$ (рис. 34). Поверхность, представленная на рисунке, имеет желобообразную форму с ярко выраженным минимумом. Из положения минимума получены оптимальные значения константы дисперсионного взаимодействия $C = 3.65 \times 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$ и суммы ван-дер-ваальсовских радиусов $r_0 = 3.96 \text{ \AA}$.

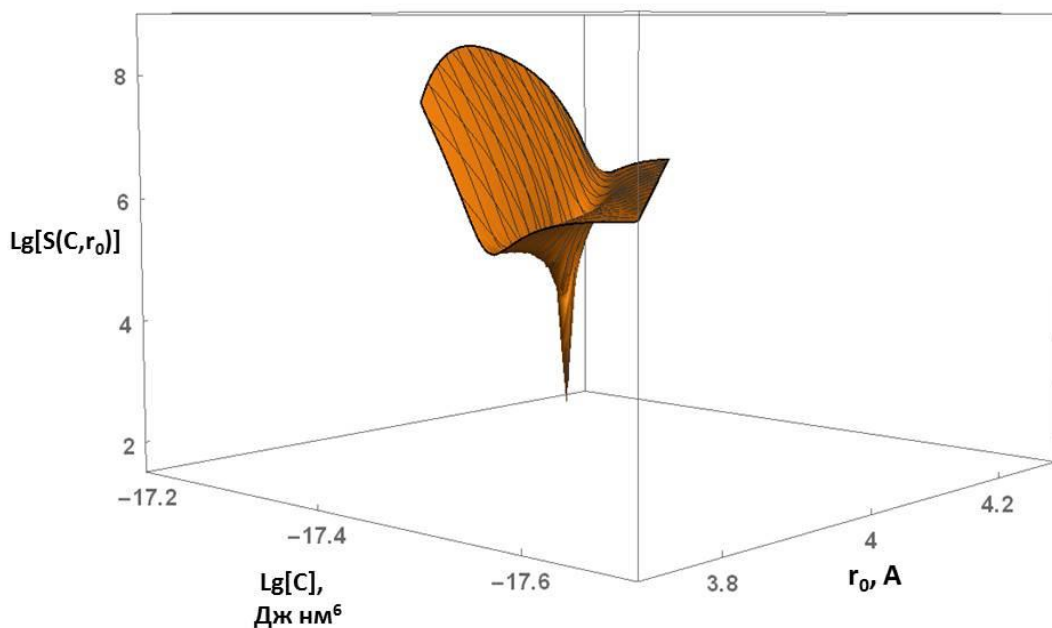


Рис. 34. Поверхность $S(C, r_0)$, построенная по выражению (120)

На рис. 35 показан результат расчета констант Генри адсорбции водорода в модельном цилиндрическом канале переменного диаметра по выражению (119) для эффективных параметров определенных по выражению (121) и $\sigma=0.095$ шт/Å² в сопоставлении с экспериментальными значениями констант Генри адсорбции Н₂ (табл. 8). Из рис. 35 следует, что расчетные зависимости $K_H(d)$, по-видимому, правильно передают колоколообразную форму изменения констант Генри от размера канала d , что является следствием недоступности пористого пространства в области самых малых размеров и преобладания в этих порах сил отталкивания, а также снижения потенциала сорбционного взаимодействия в области пор за пределами микропор в области мезопор. Расчет также показывает наличие эффективного диаметра цилиндрического канала, при котором достигается наибольшее значение константы Генри. Расчетная зависимость $K_H(d)$ и экспериментальные значения K_H , в целом, удовлетворительно совпадают (исключая данные для АРО-8, причиной чего может являться присутствие в образце примесей (отмеченных в разделе 2.2) при оптимальных значениях $r_0 = 3.96$ Å и константы межмолекулярного взаимодействия $C = 3.65 \times 10^{-24}$ Дж·нм⁶).

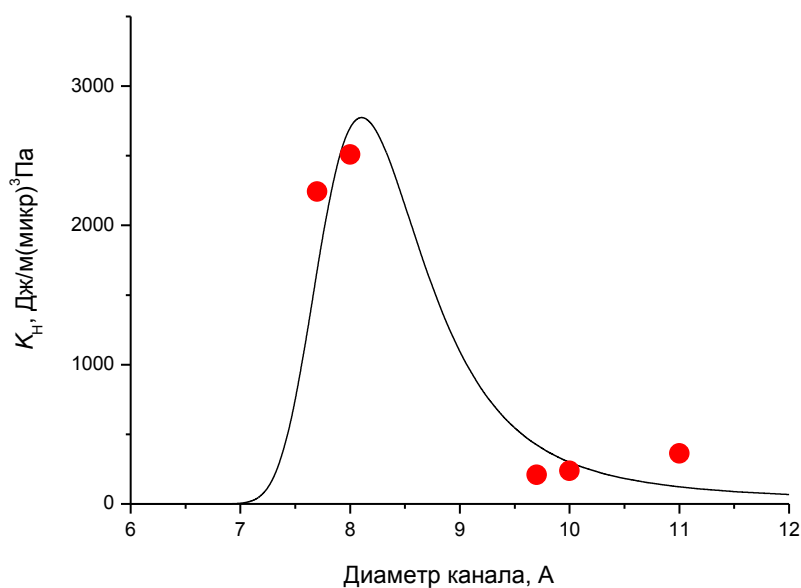


Рис. 35. Сопоставление экспериментальных значений (табл. 8) и результатов расчета констант Генри K_H (линия) при значениях: $r_0 = 3.96 \text{ \AA}$, $C = 3.65 \times 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$, $\sigma = 0.095 \text{ шт}/\text{\AA}^2$

Таким образом, использование интегрального способа анализа адсорбционных систем позволяет получить выражение констант Генри как функцию основных параметров межмолекулярного взаимодействия и модельных характеристик пористого пространства.

3.2.2 Применение расчетных констант Генри для оценки доли компонентов в смесях AIPO

Адсорбция на смесях цеолитов с различными эффективными диаметрами микроканалов d будет проходить аддитивно на каждом компоненте смеси и значение константы Генри для смеси K_{xy} можно рассчитать из значений констант для соответствующих компонентов (K_x и K_y) по соотношению:

$$K_{xy} = \frac{xV_x K_x + yV_y K_y}{xV_x + yV_y} \quad (121)$$

где x и y – массовые доли в смеси соответствующих компонентов, V_x и V_y – удельные объемы микропор компонентов. Использование свойства аддитивности сорбции на смесях позволяет оценить массовые доли компонентов x и y по экспериментальным данным, что может представлять интерес для оценки полноты фазового перехода одной формы цеолита в другую в ходе синтеза. Происходящие при этом изменения кристаллической структуры сопровождаются изменением размеров микроканалов и, соответственно, значений констант Генри. Например, наименее стабильные широкопористые алюмофосфаты со структурой VFI ($d = 12.7 \text{ \AA}$) в ходе синтеза могут переходить в AFI ($d = 7.3 \text{ \AA}$) а затем и в APC ($d = 3.5 \text{ \AA}$) [119].

Текстурные параметры смесей цеолитов АІРО-31 и АІРО-36

Образец	V_{μ} , см ³ /Г	S_a , м ² /Г	$V_{\mu}(ad)$, см ³ /Г	$S_a(ad)$, м ² /Г
Смесь 1	0,049	115	0,048	110
Смесь 2	0,045	82	0,043	78

Для экспериментальной проверки этого предположения были приготовлены механические смеси порошков цеолитов АІРО-31 ($d = 8.0 \text{ \AA}$) и АІРО-36 ($d = 9.7 \text{ \AA}$) при заданных весовых соотношениях соответствующих компонент 0.46-0.54 (смесь 1) и 0.756-0.243 (смесь 2). В результате проведения сорбционного эксперимента получены изотермы адсорбции N_2 и H_2 при 77К на исследуемых смесях цеолитов АІРО. В табл. 11 приведены текстурные параметры смесей, рассчитанные по изотермам адсорбции азота, а также приведены значения параметров текстуры смесей, рассчитанные по аддитивной сумме (индекс ad) соответствующих параметров компонентов смесей. Величины удовлетворительно совпадают, что свидетельствует, в целом, об аддитивности адсорбционных процессов на компонентах смеси.

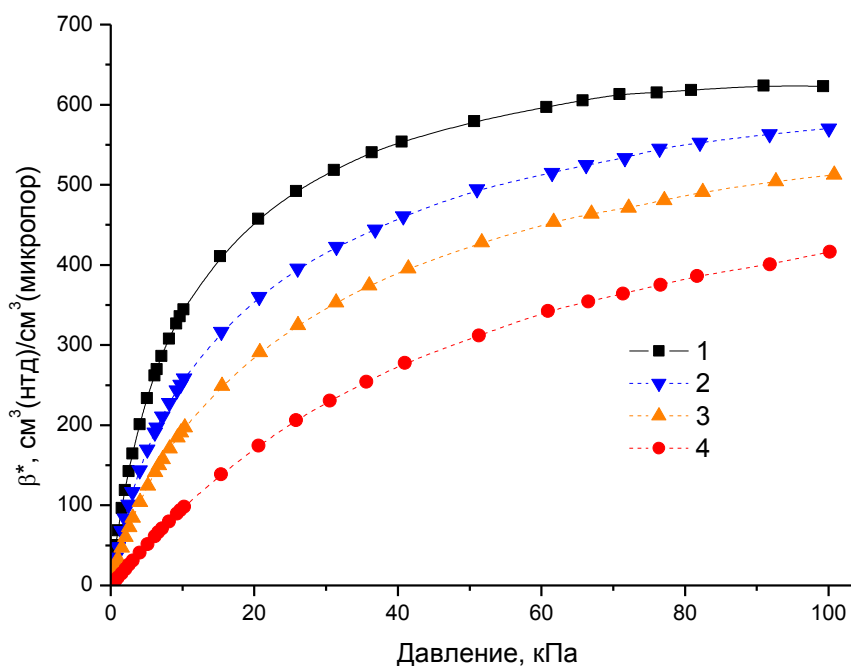


Рис. 36. Эффективная плотность адсорбированного H_2 $\beta^*(P,d)$ при 77К: на алюмофосфатных цеолитах АІРО-31 (1) и АІРО-36 (4); на смеси 2 (2) и смеси 1 (3)

На рис. 36 приведены значения эффективной плотности адсорбированного H_2 в микропорах $\beta^*(P,d)$ при 77К, рассчитанные по (103), на алюмофосфатных цеолитах АІРО-31 и

AlPO-36 и их смесях. Графики $\beta^*(P,d)$ для смесей расположены между соответствующими кривыми для цеолитов AlPO-31 и AlPO-36. Это, очевидно, также является следствием аддитивности процесса сорбции водорода на смесях цеолитов. По углу наклона $\beta^*(P,d)$ были определены значения констант Генри K_H адсорбции H_2 при 77К: 1182 и 1721 Дж/м³(микропор)·Па для смеси 1 и 2 соответственно. Используя экспериментальные значения констант Генри K_H на смесях, величины объемов микропор для компонентов смесей ($V_{AlPO-31}$ и $V_{AlPO-36}$ табл. 5) и расчетные значения констант Генри компонентов $K_{AlPO-31}$ и $K_{AlPO-36}$ по (119), рассчитаны весовые отношения по (121) для исследуемых смесей. Полученные расчетные значения x и y отличаются от заданных величин менее чем на 8%. Учитывая сделанные выше предположения при расчете $K_H(d)$ можно полагать, что результат вполне приемлемый. Следовательно, рассмотренный подход может быть применен для оценки полноты фазового перехода и, соответственно, быть полезным дополнением к методу рентгенофазового анализа.

3.3 Дискретный подход описания потенциала взаимодействия в системе H_2 – AlPO-n

Дискретный подход описания взаимодействия системы сорбат – сорбент, в отличие от интегрального подхода, использует данные рентгеноструктурного анализа для моделирования канала цеолита. Такой подход позволяет определить адсорбционный потенциал взаимодействия для каждой конкретной структуры, а также детально описать микропористое пространство, в том числе форму, объем и площадь поверхности каналов и определить места преимущественной локализации молекул сорбата в канале цеолита. Рассмотрим сначала применение дискретного подхода для описания системы H_2 – AlPO-5 [177].

3.3.1 Потенциал адсорбционного взаимодействия в системе H_2 – AlPO-5

Структура элементарной ячейки цеолита AlPO-5 по данным [134] представлена на рис. 37а. Канал цеолита представляет собой двенадцатичленное кольцо (рис. 37б), образованное фрагментами элементарной ячейки (2А+2Б).

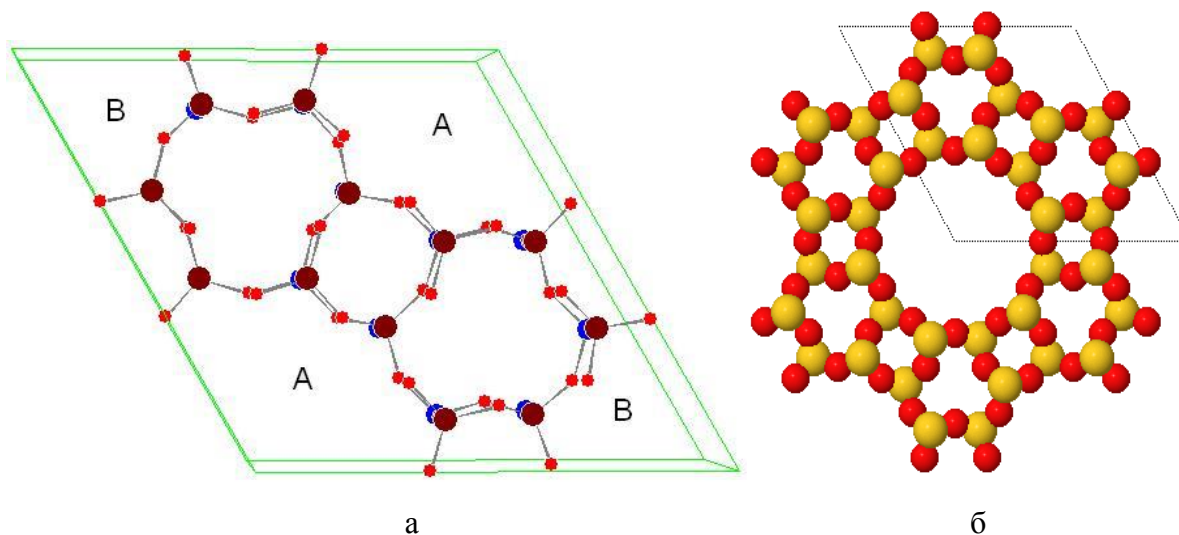


Рис. 37. Структура цеолита AIPO-5 по [134]: элементарная ячейка (а), где красным цветом обозначены атомы кислорода, бордовым – фосфора, синим – алюминия, и микроканал цеолита (б), где красным цветом обозначены атомы кислорода, желтым – T-атомы фосфора и алюминия

Выделим в качестве единичного фрагмента канала (**ЕФК**), фрагмент структуры цеолита, включающий микроканал и окружающие его характерные части элементарной ячейки. Такой подход позволит получить наглядную визуальную картину формы микроканала. В общем случае ЕФК может быть как частью одной элементарной ячейки, так и состояться из частей нескольких элементарных ячеек.

Расположение атомов кислорода, алюминия и фосфора в ЕФК можно изобразить в виде трех concentric слоев, представленных в проекции на плоскость (001) на рис. 38а. В первом от центра поры слое расположены 24 атома кислорода, во втором 12 атомов алюминия, 12 фосфора и 12 кислорода, в третьем, граничном слое с соседним ЕФК, вновь 12 атомов кислорода. Расстояние от центра поры до окружности, описанной через центры атомов кислорода первого слоя, равно 0.5 нм, радиус второго слоя равен 0.56 нм, третьего слоя – 0.71 нм. На рис. 38б представлена проекция на плоскость (010). Видно, что атомы располагаются чередующимися слоями с различной плотностью упаковки. Наиболее плотные слои соответствуют $z = 0.416$ и 0.832 нм (положение 1 на рисунке), более рыхлые – $z = 0.195$ и 0.611 нм (положение 2).

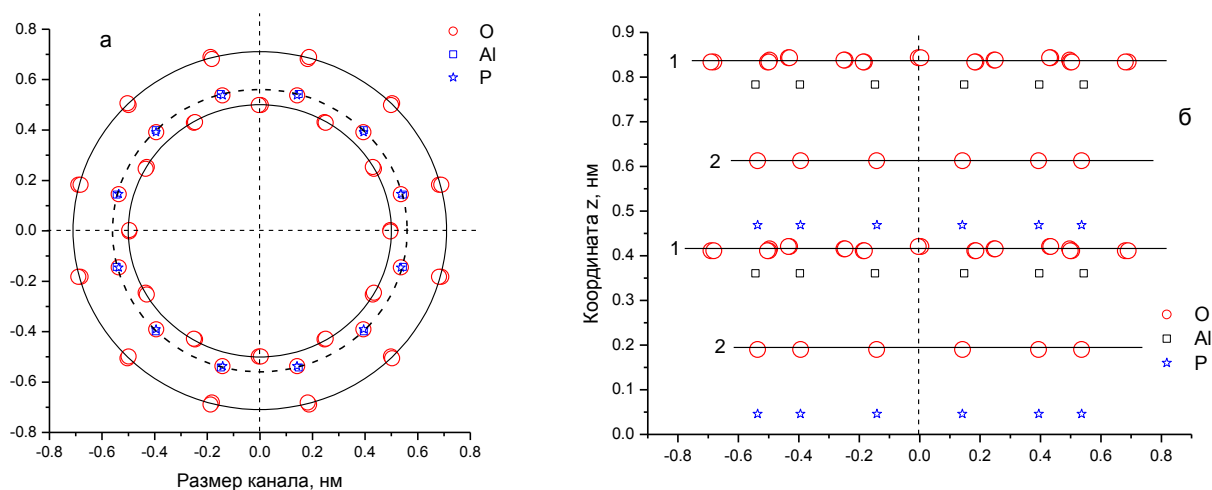


Рис. 38. Схема расположения атомов кислорода, алюминия и фосфора в ЕФК цеолита AlPO-5 в виде проекции на плоскость (001) (а) и в виде проекции на плоскость (010) (б)

Потенциал парного адсорбционного взаимодействия адсорбат – атомы структуры, как и в случае интегрального подхода, был рассчитан на основе модельного потенциала парного межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса 6-12. В отличие от интегрального подхода, молекула водорода рассматривалась как единая частица с эффективными значениями ван-дер-ваальсовского радиуса r_0 , поляризуемости α и числа электронов N_{eff} на внешней электронной оболочке. Такой подход к расчету адсорбционного взаимодействия позволяет с хорошей точностью описывать экспериментальные изотермы адсорбции водорода при 77К на углеродных нанотрубках, алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах [178–180]. Константа дисперсионного притяжения C^6 определялась по выражению Слэтера – Кирквуда (33). Численные значения параметров потенциала, используемые в дальнейших расчетах, приведены в табл. 12. Эффективные числа электронов N_{eff} на внешней электронной оболочке были рассчитаны по выражению (35), где коэффициенты a , b и c были взяты из табл. 1. Ван-дер-ваальсовский радиус r_0 молекулы водорода получен из потенциала взаимодействия $H_2 - H_2$ [151,179,181], в качестве значений r_0 для атомов O, Al и P использованы эффективные радиусы Ван дер Ваальса [171]. Эффективная поляризуемость молекулы водорода получена усреднением по всем возможным направлениям ($\alpha_{||} = 0.68 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{\perp} = 0.89 \text{ \AA}^3$ по данным [182]). Определение эффективных значений поляризуемостей атомов в кристаллах является непростой задачей, так как поляризуемость α для атома одного типа зависит как от структуры кристалла, так и от используемой теоретической расчетной модели. В качестве α_P и α_{Al} были выбраны значения 0.014 \AA^3 и 0.053 \AA^3 соответственно по данным [183,184]. Эти значения близки к тем, что были использованы для расчета констант Генри адсорбции инертных

газов на цеолитах типа X и Y с использованием потенциала модельного потенциала 6-12 в работе [111]. Необходимо отметить, что в работе [101] использованы значения α_P и α_{Al} на порядок выше, однако такое несоответствие может объясняться выбором отличного модельного потенциала. В качестве α_O было выбрано значение 1.12 \AA^3 близкое к используемым значениям в работах [101,111]. В результате расчетов по уравнению (33) получены следующие значения констант дисперсионного взаимодействия: $C_{H_2-O}^6 = 1.849 \times 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$, $C_{H_2-Al}^6 = 1.22 \times 10^{-25} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$, $C_{H_2-P}^6 = 3.6 \times 10^{-26} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$.

Т а б л и ц а 12

**Значения параметров,
используемых для расчета межмолекулярного взаимодействия в системе $H_2 - AlPO$**

Объекты взаимодействия	$\alpha, \text{ \AA}^3$	N_{eff}	$r_0, \text{ \AA}$
H_2	0.82	1.43	1.66
O	1.12	4.6	1.52
Al	0.053	2.73	2.3
P	0.014	4.25	1.8

Расчет потенциала адсорбционного взаимодействия одной молекулы H_2 в канале цеолита AlPO-5, что соответствует области Генри изотермы адсорбции, проводили суммированием всех парных взаимодействий $H_2 - O, Al, P$ для центрального ЕФК, восьми соседних ЕФК в плоскости (001) и по два слоя ЕФК выше и ниже по оси z , таким образом в расчетах участвует 3240 атомов структуры, а общий объем анализируемого фрагмента структуры цеолита составляет $\sim 32 \text{ нм}^3$. Для ускорения расчётов потенциал парного межмолекулярного взаимодействия 6-12 (67) обрывали на расстоянии 6σ . Суммарный потенциал межмолекулярного взаимодействия молекулы водорода с выбранным фрагментом структуры можно представить в следующем виде:

$$\Phi_{H_2-AlPO5} = \left[- \sum_{i=1}^{2160} \frac{C_{H_2-O}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{O_i})^6} + \sum_{i=1}^{2160} \frac{B_{H_2-O}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{O_i})^{12}} \right] + \left[- \sum_{i=1}^{540} \frac{C_{H_2-Al}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Al_i})^6} + \sum_{i=1}^{540} \frac{B_{H_2-Al}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Al_i})^{12}} \right] + \left[- \sum_{i=1}^{540} \frac{C_{H_2-P}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{P_i})^6} + \sum_{i=1}^{540} \frac{B_{H_2-P}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{P_i})^{12}} \right] \quad (122)$$

где константы C^6 и B являются константами парного взаимодействия молекулы водорода с конкретными атомами структуры, \vec{r}_{H_2} – радиус-вектор молекулы водорода, $\vec{r}_{O_i}, \vec{r}_{Al_i}$ и \vec{r}_{P_i} – радиус-вектора i -тых атомов кислорода, алюминия и фосфора. Отметим, что расчет суммарного вклада взаимодействия водорода с Т-атомами показывает, что эти значения весьма незначи-

тельные, по сравнению с взаимодействием $H_2 - O$. Это особенность межмолекулярного взаимодействия связана с известным фактом малой величины поляризуемости H -атомов (α , табл. 12) в сравнении с поляризуемостью кислорода и, соответственно, с малыми величинами констант дисперсионного взаимодействия.

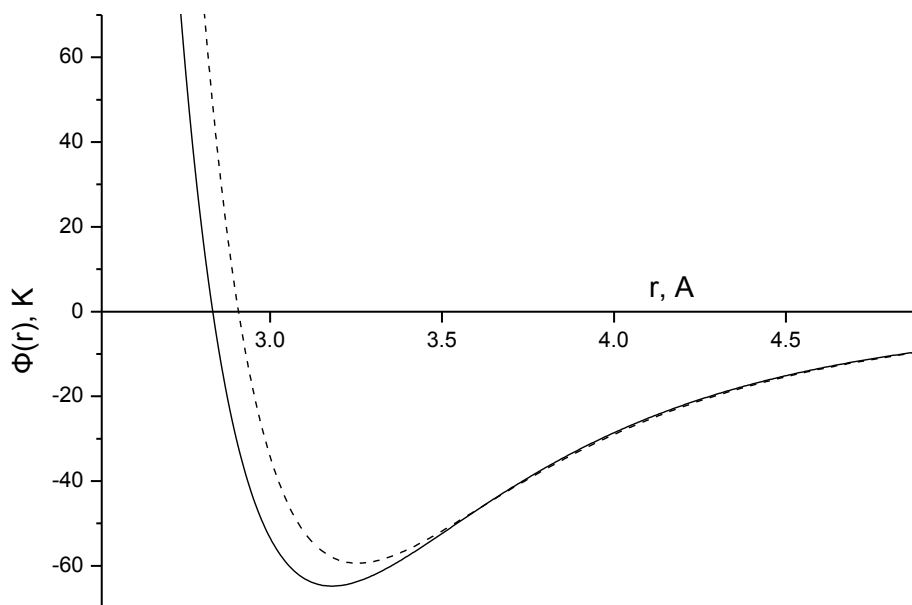


Рис. 39. Потенциалы парного взаимодействия $H_2 - O_2$ (выраженные в К): потенциал Леннарда-Джонса 6-12 (67) (прямая линия) и эффективный потенциал Фейнмана – Гиббса (124) (пунктирная линия)

При расчете адсорбционного потенциала для систем H_2 – цеолит необходимо учитывать квантовую природу взаимодействующих частиц. Молекула водорода обладает большой волной де Бройля по сравнению с другими традиционными сорбатами. Для молекулы водорода при температуре 77К длина волны де Бройля составляет $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT} = 1.4 \text{ \AA}$. По различным оценкам [181,185,186], использование в качестве потенциала классического выражения Леннарда-Джонса (6-12) для моделирования адсорбции водорода при криогенных температурах и высоких давлениях на микропористых структурах приводит к завышению расчетной величины адсорбции на 10-25%, в зависимости от химической природы сорбента. Наибольшее отклонение от классических моделей потенциалов будет наблюдаться для взаимодействия $H_2 - H_2$, которое характерно для области высоких давлений. Однако, в области Генри, при предельно низких давлениях, взаимодействия H_2 – атомы цеолита будут так же отличаться от классических моделей. Для учета квантовой природы взаимодействующих частиц в работе использовался эффективный потенциал Фейнмана – Гиббса [187], который можно представить в следующем виде для системы из двух взаимодействующих частиц:

$$\Phi_{sf}^{FH}(r) = \Phi_{sf}(r) + \frac{\hbar^2}{24\mu kT} \left(\Phi_{sf}''(r) + \frac{2}{r} \Phi_{sf}'(r) \right) \quad (123)$$

где $\Phi_{sf}(r)$ – классический потенциал парного межмолекулярного взаимодействия, \hbar – постоянная Планка, $\mu = \frac{m_s m_f}{m_s + m_f}$ – приведенная масса взаимодействующих частиц, k – постоянная Больцмана, T – температура. Для классического потенциала парного межмолекулярного взаимодействия 6-12 выражение (123) приобретает следующий вид:

$$\Phi_{sf}^{FH}(r) = \frac{B_{s-f}}{r^{12}} - \frac{C_{s-f}^6}{r^6} + \frac{\hbar^2}{24\mu kT} \left(\frac{132}{r^2} \frac{B_{s-f}}{r^{12}} - \frac{30}{r^2} \frac{C_{s-f}^6}{r^6} \right) \quad (124)$$

На рис. 39 приведено сопоставление потенциалов парного взаимодействия $H_2 - Oz$ (атом структуры) для потенциалов Леннарда-Джонса 6-12 (67) и Фейнмана – Гиббса (124), причем параметры потенциалов рассчитаны из значений, приведенных в табл. 12.

Таким образом, адсорбционный потенциал взаимодействия для системы $H_2 - AlPO_5$, построенный на основе эффективного потенциала Фейнмана – Гиббса, выглядит следующим образом:

$$\Phi_{H_2-AlPO_5}^{FH} = \Phi_{H_2-AlPO_5} + \frac{\hbar^2}{24kT} \left[\begin{aligned} & \frac{132}{\mu_{H_2-O}} \sum_{i=1}^{2160} \frac{B_{H_2-O}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{O_i})^{14}} - \frac{30}{\mu_{H_2-O}} \sum_{i=1}^{2160} \frac{C_{H_2-O}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{O_i})^8} + \\ & + \frac{132}{\mu_{H_2-Al}} \sum_{i=1}^{540} \frac{B_{H_2-Al}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Al_i})^{14}} - \frac{30}{\mu_{H_2-Al}} \sum_{i=1}^{540} \frac{C_{H_2-Al}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Al_i})^8} + \\ & + \frac{132}{\mu_{H_2-P}} \sum_{i=1}^{540} \frac{B_{H_2-P}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{P_i})^{14}} - \frac{30}{\mu_{H_2-P}} \sum_{i=1}^{540} \frac{C_{H_2-P}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{P_i})^8} \end{aligned} \right] \quad (125)$$

3.3.2 Параметры каналов $AlPO_5$

На рис. 40 приведены расчетные изопотенциальные кривые адсорбционного потенциала взаимодействия H_2 в микропорах $AlPO_5$ в плоскости (001) для $z = 0.416$ (положение 1 на рис. 38б) в сопоставлении с профилем адсорбционного потенциала.

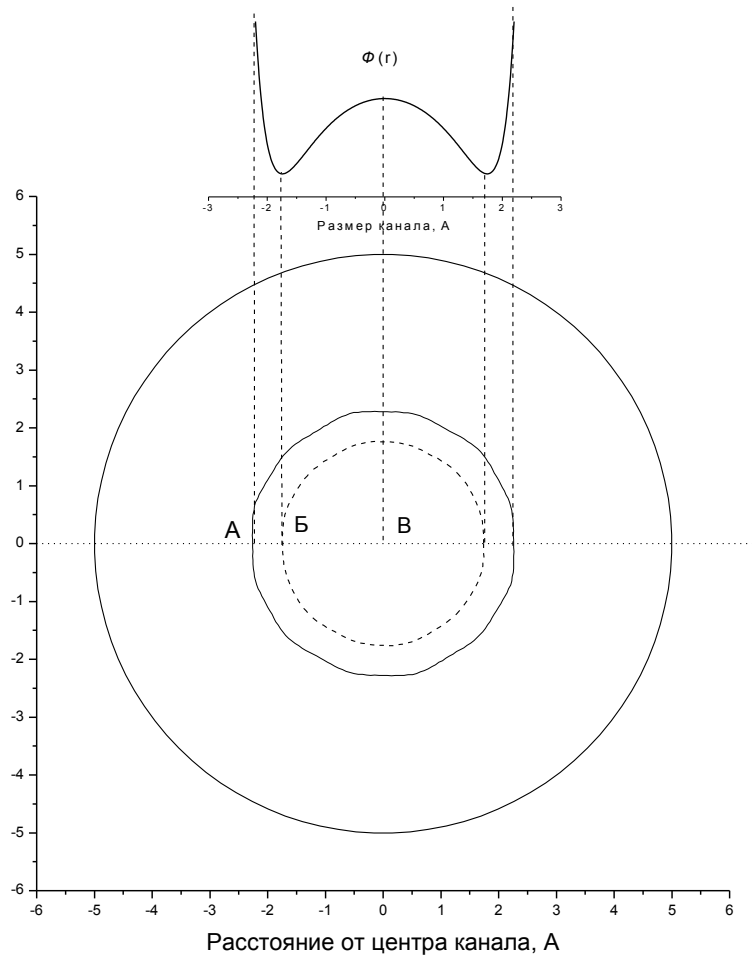


Рис. 40. Изопотенциальные кривые потенциала взаимодействия H_2 в канале $AlPO_5$ $\Phi(r)$ в плоскости (001) для $z = 0.416$ (положение 1 на рис. 38б): положение нулевого потенциала адсорбции (А); положение минимального потенциала адсорбции (потенциальная яма) (Б); потенциал межмолекулярного взаимодействия в центре микроканала (В)

Изопотенциальная кривая А соответствует нулевому потенциалу Φ^0 , Б – минимальному потенциалу Φ_{\min} (потенциальной яме), В – потенциал в центре канала. Форма изопотенциальных кривых задается расположением ионов кислорода в первом concentрическом слое данного сечения (двенадцатигранная для сечения 1 и шестигранная для сечения 2). Расчетные величины потенциалов и характерные размеры изопотенциальных кривых (в виде радиуса вписанной окружности) приведены в табл. 13. Видно, что в разных сечениях по координате z величины Φ_{\min} различаются, однако потенциал в центре канала практически не изменяется.

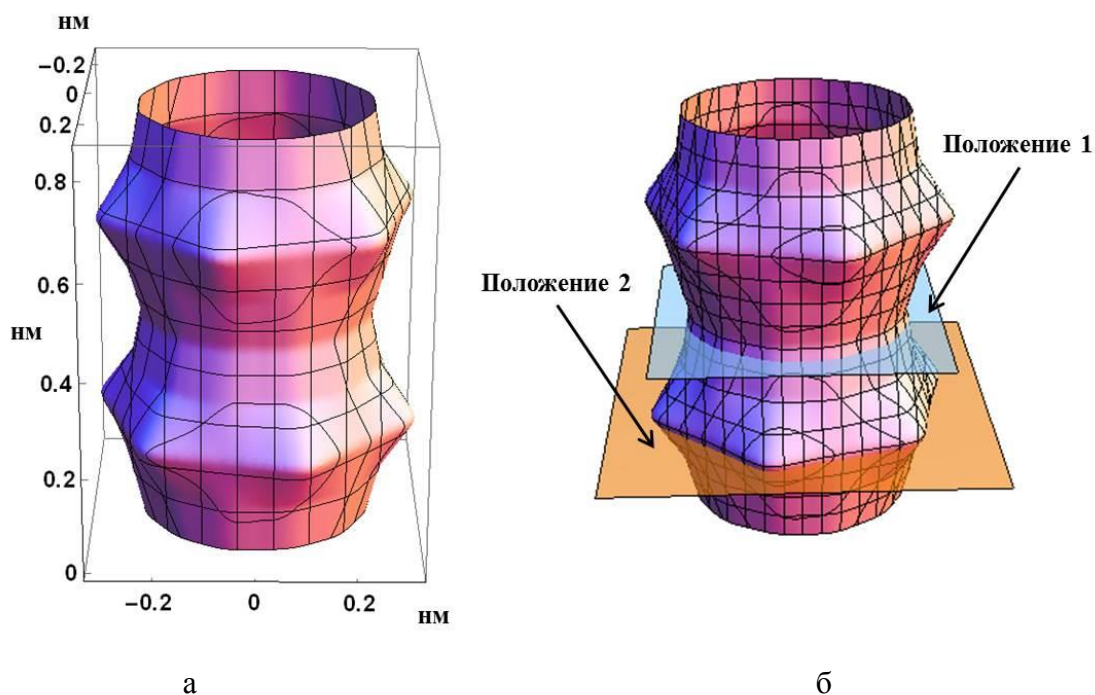


Рис. 41. Изопотенциальная поверхность нулевого потенциала Φ^0 для ЕФК цеолита AIPO-5 (а) и расположение плоскостей (001) для $z = 0.195$ (положение 2) и $z = 0.416$ (положение 1) (б)

Совокупность сечений по координате z образует изопотенциальную неразрывную поверхность. На рис. 41а представлена изопотенциальная поверхность нулевого потенциала Φ^0 для ЕФК, которая определяет форму микропористого канала цеолита. Изопотенциальная поверхность Φ^0 является доступной адсорбционной поверхностью (рис. 7) и определяет доступный объем канала ЕФК. В пересчете на элементарную ячейку доступный объем микропор $V_{acc} = 0.199 \text{ нм}^3$, что хорошо согласуется с данными [119]. Доступная площадь поверхности канала S_{acc} AIPO-5 равна 1.35 нм^2 на элементарную ячейку.

Т а б л и ц а 13

Характерные размеры изопотенциальных кривых и величина потенциала адсорбции H_2 в характерных точках ЕФК цеолита AIPO-5 (рис. 38б)

Сечение по z	d_A , нм	d_B , нм	Б (Φ_{\min}), Дж	В (Φ), Дж
1	0.23	0.175	$-7.28 \cdot 10^{-21}$	$-4.78 \cdot 10^{-21}$
промежуточное	0.25	0.20	$-7.85 \cdot 10^{-21}$	$-4.71 \cdot 10^{-21}$
2	0.33	0.26	$-8.55 \cdot 10^{-21}$	$-4.66 \cdot 10^{-21}$

Стоит отметить, что доступная площадь поверхности и площадь поверхности Коннолли равны в случае адсорбции на мезо- и макропористых образцах, однако в случае микропор, эти значения могут существенно различаться. Из табл. 13 и рис. 41б следует, что размер сечения доступной поверхности канала d_A заметно увеличивается при переходе от сечения 1 к сечению 2. Таким образом, доступный для адсорбции канал не является строго цилиндрическим. Расчеты свидетельствуют, что наиболее вероятным местом локализации молекулы

сорбата является шестигранная потенциальная яма с минимальным сорбционным потенциалом (Φ_{\min}) в сечении 2 (табл. 13).

Т а б л и ц а 14

Положение по координате z характерных сечений, в которых наблюдаются минимальные значения потенциала адсорбции, и параметры изопотенциальных кривых для ЕФК цеолитов АІРО-11, АІРО-36 и АІРО-8

Образец	Высота сечения по z , нм	Б (Φ_{\min}), Дж	В (Φ), Дж
АІРО-11	0.4 нм (широкое)	$-1.1 \cdot 10^{-20}$	$-9.34 \cdot 10^{-21}$
АІРО-36	0.13 нм (широкое)	$-9.3 \cdot 10^{-21}$	$-4.60 \cdot 10^{-21}$
АІРО-8	0.21 нм (широкое)	$-8.3 \cdot 10^{-21}$	$-2.71 \cdot 10^{-21}$

По описанной выше процедуре были проведены расчеты межмолекулярного взаимодействия для других исследованных алюмофосфатных цеолитов АІРО [188]. На рис. 42а приведена схема размещения проекций атомов кислорода в ЕФК на плоскость (001) цеолита АІРО-11. Как и в случае АІРО-5, атомы кислорода размещаются концентрически, причем образуют несколько слоев. Т-атомы алюминия и фосфора находятся между первым и вторым слоем от центра канала, причем имеют эллипсообразную форму размещения. Проекция атомов структуры на плоскость (010) (рис. 42б) позволяет выделить слои разной плотности. Наиболее плотные кислородсодержащие слои размещаются по высоте ЕФК в положении $z = 0.2$ и 0.62 нм.

Расчет межмолекулярного взаимодействия H_2 с атомами структуры АІРО-11 проводился по выражению аналогичному (125), что позволило установить конфигурацию изопотенциальной поверхности с нулевым потенциалом Φ^0 , определяющую форму микроканала (рис. 43а). Видно, что в наиболее плотных кислородсодержащих слоях ($z = 0.2$ нм) очертание Φ^0 имеет наименьший диаметр, а в более рыхлых слоях ($z = 0.4$ нм) диаметр фигуры Φ^0 увеличивается. Положению минимального адсорбционного потенциала Φ_{\min} соответствует сечение с наименьшей концентрацией атомов ($z = 0$ и 0.4 нм).

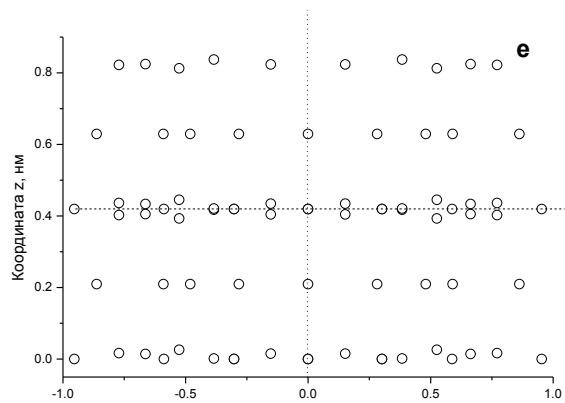
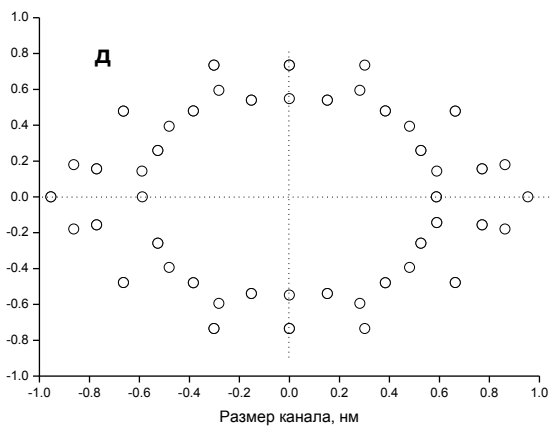
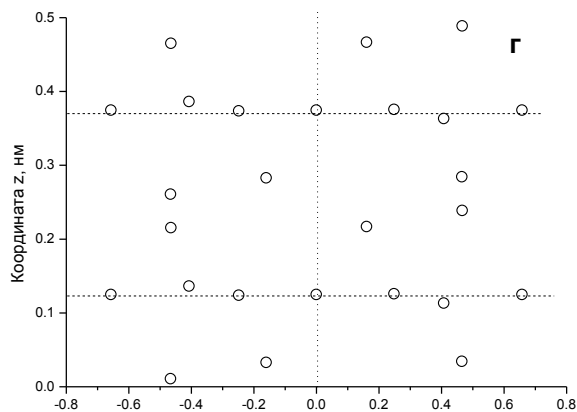
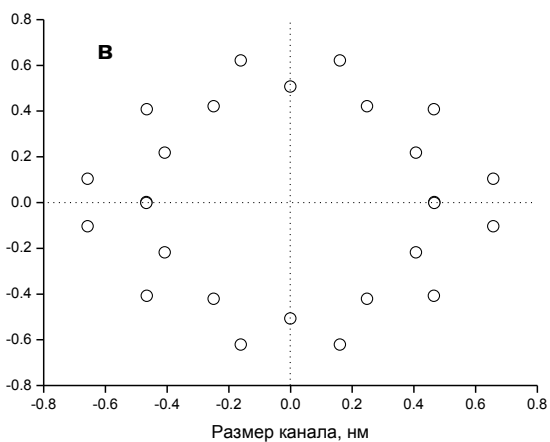
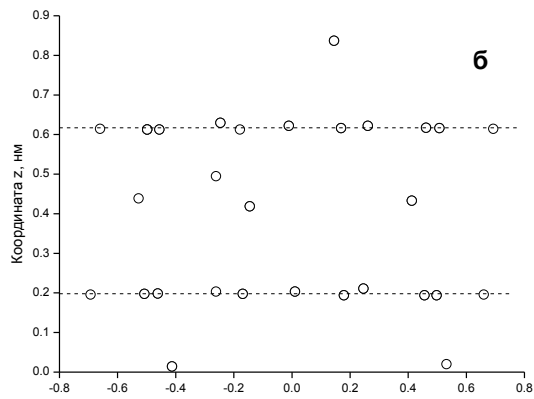
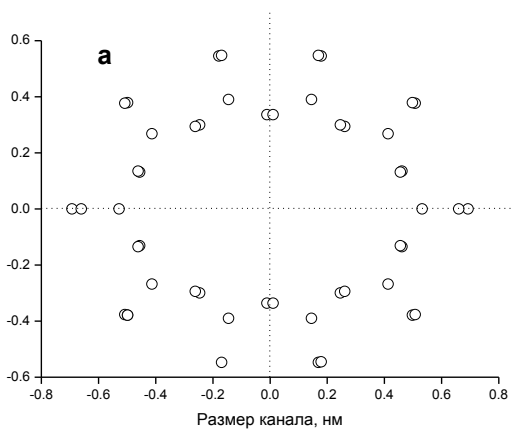


Рис. 42. Проекция расположения атомов кислорода: в ЕФК цеолита AIPO-11 на плоскость (001) (а) и на плоскость (010) (б), в ЕФК цеолита AIPO-36 на плоскость (001) (в) и на плоскость (010) (г), в ЕФК цеолита AIPO-8 на плоскость (001) (д) и на плоскость (010) (е)

В табл. 14 приведены характерные расчетные значения величин потенциала адсорбции H_2 в сечении $z = 0.4$ нм единичного фрагмента канала. Наряду с этим, потенциал в центре канала, как и в случае цеолита AIPO-5, практически постоянен по всей высоте ЕФК.

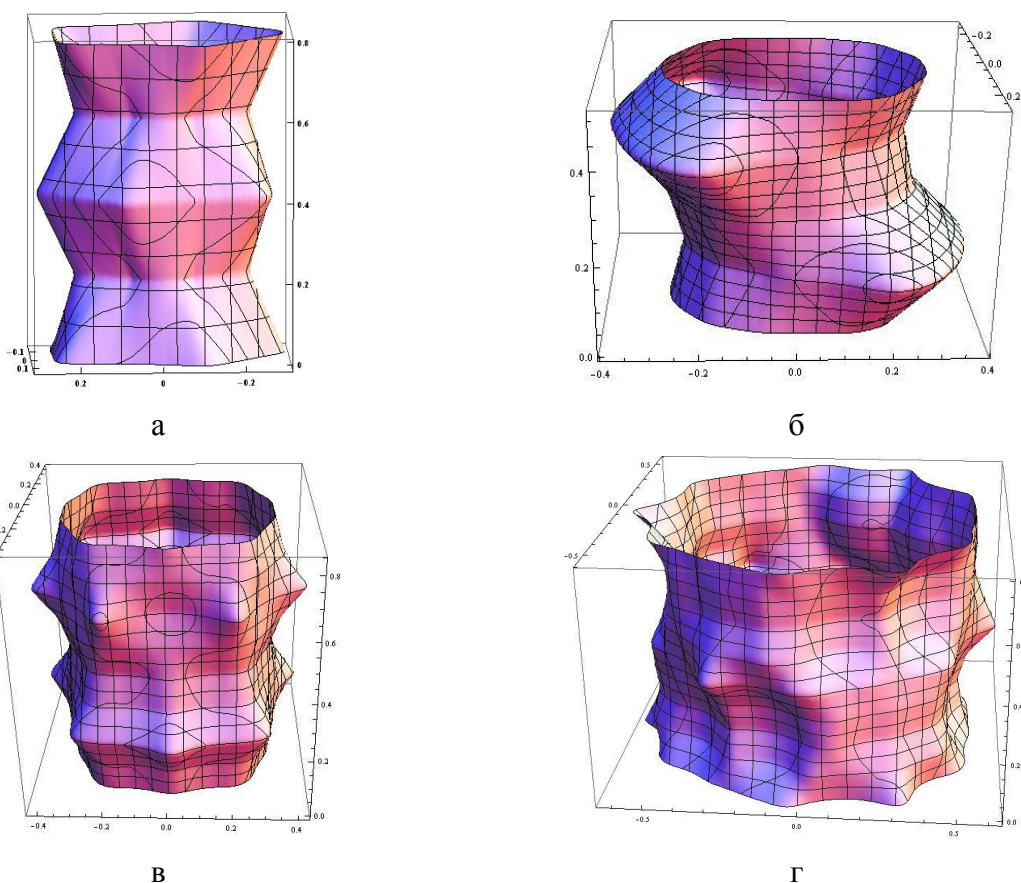


Рис. 43. Изопотенциальные поверхности нулевого потенциала Φ^0 для ЕФК цеолитов: AIPO-11 (а), AIPO-36 (б), AIPO-8 (в) и VPI-5 (г)

Построение аналогичных ЕФК и расчет соответствующих изопотенциальных поверхностей для цеолитов AIPO-8 и AIPO-36 (рис. 43б и в) позволяет установить форму микроканалов. Так же, как и в случае цеолитов AIPO-5 и AIPO-11, суммарный вклад взаимодействия водорода с Т-атомами на порядок меньше соответствующего вклада взаимодействия с атомами кислорода в структуре цеолита. На рис. 42в,г,д и е приведена схема размещения проекций атомов кислорода в ЕФК на плоскость (001) и на плоскость (010) для цеолитов AIPO-36 и AIPO-8. В табл. 14 приведены величины потенциалов адсорбции H_2 для характерных сечений ЕФК. Отмеченная ранее закономерность размещения участков с минимальным сорбционным взаимодействием Φ_{\min} (потенциальная яма) в сечении с наименьшей концентрацией атомов кислорода прослеживается и для данных образцов. Кроме того, потенциал в центре микроканалов также примерно постоянен по высоте структурного элемента в независимости от координаты z . Так же был рассчитан потенциал межмолекулярного взаимодействия для системы $H_2 - VPI-5$ и построена изопотенциальная поверхность Φ^0 (рис. 43г). Данный цеолит

крайне нестабилен в процессе дегазации, и поэтому получить достоверные экспериментальные данные не представляется возможным. Таким образом, расчет потенциала межмолекулярного взаимодействия позволяет предсказывать адсорбционные свойства алюмофосфатных цеолитов.

На рис. 44 приведены профили сечения каналов ЕФК в плоскости (001) соответствующие положению минимального адсорбционного потенциала Φ_{\min} для исследуемых алюмофосфатов. Видно, что эти профили значительно различаются между собой формой и размерами, что соответствует отличию устройства структурных элементов цеолитов. Кроме того, как отмечалось выше, форма каналов алюмофосфатных цеолитов не является цилиндрической.

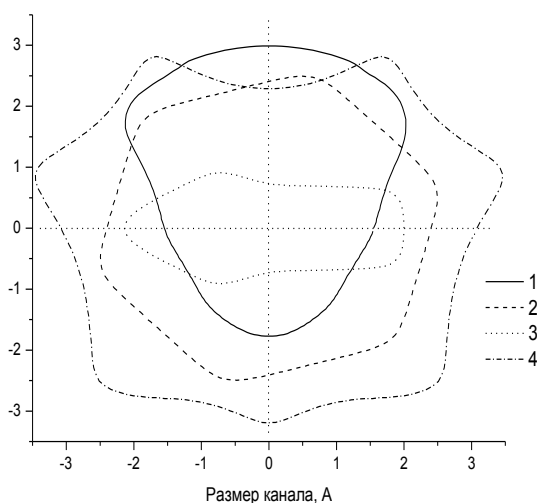


Рис. 43. Профиль сечения канала в плоскости (001) в положении минимального потенциала адсорбции Φ_{\min} для AIPO-36 (1), AIPO-5 (2), AIPO-11 (3), AIPO-8 (4)

В табл. 15 приведены расчетные значения доступных объемов микропор V_{acc} и доступных площадей поверхности каналов S_{acc} элементарной ячейки цеолита. Полученные значения доступных адсорбционных объемов V_{acc} хорошо согласуются с кристаллохимическими расчетными данными V_{acc}^{cryst} [119]. Значения V_{acc}^{cryst} рассчитаны на основе метода, описанного в разделе 1.2.7: центр молекулярного щупа случайным образом размещается в объеме элементарной ячейки структуры, затем происходит проверка условия перекрывания сфер молекулярного щупа и атомов структуры. Если перекрытия нет, то щуп находится в микропоре. Таким образом, доступный объем микроканала можно оценить по выражению $V_{acc}^{cryst} = (N_{in}/N_{all})V_{эл.яч.}$, где N_{in} — количество испытаний, при которых щуп лежит внутри канала цеолита, N_{all} — количество всех испытаний, $V_{эл.яч.}$ — объем элементарной ячейки.

Так же в табл. 15 приведены значения соответствующих доступных объемов микропор рассчитанные с помощью интегрального подхода V_{acc}^{int} для параметров определенных в разделе 3.2.2. На рис. 45 сопоставлены изопотенциальные поверхности нулевого потенциала Φ^0 для ЕФК полученные с помощью дискретного и интегрального подхода.

Т а б л и ц а 15

Расчетные параметры микропор цеолитов, значения теплот адсорбции и констант Генри адсорбции водорода на алюмофосфатах при 77К

Параметр	АIPO-11	АIPO-5	АIPO-36	АIPO-8
$S_{acc} [нм^2 / эл.яч.]$	1.92	1.35	1.91	3.80
$V_{acc} [нм^3 / эл.яч.]$	0.162	0.199	0.247	0.622
$V_{acc}^{cryst} [нм^3 / эл.яч.]$	0.141	0.199	0.233	0.510
$V_{acc}^{int} [нм^3 / эл.яч.]$	0.122	0.196	0.214	0.538
$V_{max} [см^3 / г]$	0.155	0.208	0.274	0.188
$K_H [\frac{Дж}{м(микропор)^3 \cdot Па}]$	2219	274	306	122
$q [Дж / моль]$	6020	4654	4951	4242

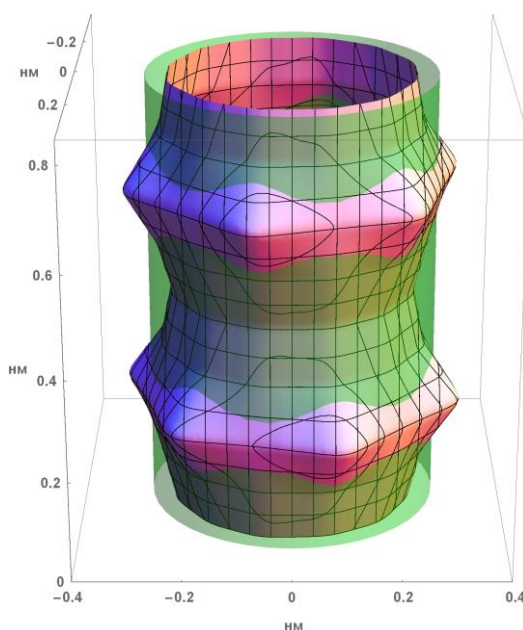


Рис. 45. Сопоставление изопотенциальных поверхностей нулевого потенциала Φ^0 для ЕФК АIPO-5, рассчитанных интегральным (цилиндр) и дискретным методами

В табл. 15 приведены также теоретические значения предельных геометрических объемов микропор (V_{max}) отнесенные к грамму скелета цеолита. Значения V_{max} определялись объемом, который ограничивает поверхность Коннолли (рис. 7), полученная из Φ^0 с учетом увеличения размера сечения в плоскости (001) на величину ван-дер-ваальсовского радиуса молекулы водорода. Сопоставление расчетных предельных значений V_{max} с экспериментально

измеренными значениями V_{μ} по данным адсорбции азота при 77К (табл. 5) показывают большое различие. Это может быть объяснено тем, что теоретический объем V_{\max} представляет собой предельную величину объемов микропор в идеальной структуре образцов, лишенных каких-либо дополнительных аморфных включений. Немало важную роль играет тот факт, что плотность сорбированного азота в микропорах при 77К может существенно отличаться от плотности жидкого азота, используемой при расчете V_{μ} , что показано в [189,190]. Сопоставление экспериментальных значений объемов микропор в цеолитах AIPO, определенных например по адсорбции паров азота при 77К, и предельных значений объемов позволяет оценить долю кристаллической фазы в реальных образцах.

Расчет общего потенциала взаимодействия $\Phi_{H_2-AIPO}^{FH}$ системы $H_2 - AIPO$ позволяет рассчитать величину константы Генри для адсорбции H_2 в микропорах цеолита при 77К по выражению (94), суммированием адсорбционных вкладов в единичных элементах объема микропор:

$$K_H = \frac{1}{V_{acc}} \sum_i^N Exp \left[\frac{-\Phi_{H_2-AIPO}^{FH}}{kT} \right] \Delta x \Delta y \Delta z \quad (126)$$

где V_{acc} – доступный объем микропор в ЕФК, N – число дискретных элементов объема микропор, в которых потенциал принимается постоянным. Размер такого единичного элемента объема микропор ($\Delta x \Delta y \Delta z$) в расчетах выбран с шагом $\Delta = 0.02$ нм, таким образом, в микроканале центрального структурного элемента цеолита существует более 10^4 единичных объемов. В каждом из этих единичных объемов проводился расчет потенциала межмолекулярного взаимодействия со всеми атомами структуры фрагмента структуры цеолита. Из выражения (126) следует, что расчет K_H очень чувствителен к величине потенциала $\Phi_{H_2-AIPO}^{FH}$ и, соответственно, расчет требует тщательного выбора и обоснования используемых параметров при определении $\Phi_{H_2-AIPO}^{FH}$.

Достоверность проведенных расчетов потенциала межмолекулярного взаимодействия и соответствующих величин константы Генри K_H можно, как и ранее, оценить при сопоставлении с экспериментальными данными по адсорбции H_2 . Из табл. 8 и 15 видно, что экспериментальные и расчетные значения констант Генри удовлетворительно совпадают, что свидетельствует об адекватности предложенной модели расчета адсорбционного потенциала взаимодействия сорбата в микропористом пространстве цеолитов AIPO-n.

Так же потенциал взаимодействия $\Phi_{H_2-AIPO}^{FH}$ системы $H_2 - AIPO$ позволяет оценить изостерическую теплоту адсорбции водорода в каналах алюмофосфатных цеолитов по следующему выражению [191]:

$$q = - \frac{\sum_i^N \Phi_{H_2-AIPO}^{FH} \text{Exp} \left[\frac{-\Phi_{H_2-AIPO}^{FH}}{kT} \right] \Delta x \Delta y \Delta z}{\sum_i^N \text{Exp} \left[\frac{-\Phi_{H_2-AIPO}^{FH}}{kT} \right] \Delta x \Delta y \Delta z} N_a + RT \quad (127)$$

где R – универсальная газовая постоянная, N_a – число Авагадро, N – число дискретных элементов объема микропор, в которых адсорбционный потенциал принимается постоянным. Размер единичного элемента объема микропор ($\Delta x \Delta y \Delta z$) как и ранее был выбран с шагом $\Delta = 0.02$ нм. Результаты расчетов по (127) приведены в табл. 15 и близки к значениям изостерических теплот адсорбции водорода в микропорах цеолитов полученных в работе [191].

Для оценки влияния квантовой природы взаимодействующих частиц на адсорбционные параметры были проведены расчеты констант Генри и теплот адсорбции для случая классического потенциала 6-12 (67). В результате сопоставления расчетных значений теплот адсорбции полученных с использованием моделей 6-12 и эффективного потенциала Фейнмана – Гиббса (табл. 15) установлено, что классический подход приводит к завышению значений теплот адсорбции в среднем на 5%. С другой стороны, значения констант Генри, рассчитанные с использованием классического потенциала Леннарда-Джонса, в среднем на 20% больше соответствующих значений полученных на основе потенциала (124). Таким образом, можно заключить, что для расчета адсорбционных параметров в системе $H_2 - AIPO$ при 77К необходимо учитывать квантовую природу взаимодействующих частиц даже в области предельно низких давлений, где взаимодействием сорбат – сорбат можно пренебречь.

3.4 Дискретный подход описания потенциала взаимодействия в системе $H_2 - ZSM-5$

Элементный состав элементарной ячейки цеолитов ZSM-5 (структурный тип MFI) в водородной форме может быть представлен, как $[H_n][Si_{96-n}Al_nO_{192}]$, причем соотношение кремния и алюминия (Si/Al) в структуре может варьироваться, задавая модуль цеолита. Цеолиты ZSM-5 обладают протонной кислотностью, которая обусловлена частичным замещением атомов кремния на алюминий, причем избыточный отрицательный заряд компенсируется протонами H^+ , которые локализованы на мостиковом кислороде. Локализация атомов алюминия в структуре цеолита в значительной степени определяет адсорбционные, ионообменные и каталитические свойства. Дискретный подход описания адсорбционного взаимодей-

ствия системы H_2 – ZSM-5 позволяет оценить влияние расположения атомов алюминия на адсорбционные свойства. Так как цеолит силикалит-1 имеет модуль Si/Al более 100, то можно принять, что в структуре цеолита не содержится алюминия. Тогда на основе системы H_2 – силикалит-1 возможно уточнить параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия сорбата с атомами структуры. Потенциал адсорбционного взаимодействия H_2 – ZSM-5 можно представить как сумму потенциала взаимодействия H_2 – силикалит-1 и индукционного взаимодействия, обусловленного замещением атомов кремния на алюминий. Дискретный подход, также как и в случае алюмофосфатов, позволяет детально описать микропористое пространство, в том числе форму, объем, площадь поверхности каналов и определить места преимущественной локализации молекул сорбата в канале цеолита. Рассмотрим применение дискретного подхода для описания системы H_2 – силикалит-1 [192].

3.4.1 Потенциал адсорбционного взаимодействия в системе H_2 – силикалит-1

Процедура расчета потенциала адсорбционного взаимодействия H_2 – силикалит-1 и изопотенциальных поверхностей адсорбции молекул H_2 в единичном фрагменте канала цеолитов проводилась аналогично методике, представленной в разделе 3.3.1. Единичный фрагмент канала цеолита силикалит-1 сложнее по сравнению с одномерными каналами AIPO, так как включает значительно больше атомов структуры, формируя двумерную пересекающуюся систему каналов. По объему ЕФК соответствует половине элементарной ячейки ZSM-5. Для расчета были использованы координаты атомов цеолита силикалит-1, установленные в работе [148]. Объем анализируемого фрагмента составляет около 144 нм^3 и включает 27 элементарных ячеек и 7776 атомов структуры.

Т а б л и ц а 16

Значения параметров, используемых для расчета межмолекулярного взаимодействия в системе H_2 – силикалит-1

Объекты взаимодействия	$\alpha, \text{ \AA}^3$	N_{eff}	$r_0, \text{ \AA}$
H_2	0.82	1.43	1.66
O	1.31	4.6	1.52
Si	0.04	3.52	2.1

Потенциал парного адсорбционного взаимодействия адсорбат – атомы структуры был рассчитан на основе модельного потенциала парного межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса 6-12. Константы дисперсионного притяжения C^6 определялись по выражению Слэтера – Кирквуда (33). Эффективное число электронов N_{eff} на внешней электронной оболочке для атома Si были рассчитаны по выражению (35), значение α_{Si} было выбрано в соответствии с данным [183,184], а в качестве значения r_0 использован эффективный радиус

Ван дер Ваальса, определенный в работе [171]. В качестве α_0 было выбрано значение 1.31 \AA^3 , близкое к используемым значениям в работах [101,111]. Значения α_0 для цеолитов силикалит-1 и AIPO имеют небольшое отличие, так как отличается локальное окружение атомов кислорода (атомы кислорода в этих двух случаях имеют различные корреляционные сферы). Численные значения параметров потенциала, используемые в дальнейших расчетах, приведены в табл. 16. В результате расчетов по уравнению (33) получены следующие значения констант дисперсионного взаимодействия: $C_{H_2-O}^6 = 2.095 \times 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{нм}^6$, $C_{H_2-Si}^6 = 9.6 \times 10^{-26} \text{ Дж} \cdot \text{нм}^6$.

Классический потенциал межмолекулярного взаимодействия молекулы водорода со всеми атомами структуры выбранного фрагмента структуры силикалита-1 можно представить в следующем виде:

$$\Phi_{H_2-Sil} = \left[- \sum_{i=1}^{2592} \frac{C_{H_2-Si}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Sii})^6} + \sum_{i=1}^{2592} \frac{B_{H_2-Si}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Sii})^{12}} \right] + \left[- \sum_{i=1}^{5184} \frac{C_{H_2-O}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Oi})^6} + \sum_{i=1}^{5184} \frac{B_{H_2-O}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Oi})^{12}} \right] \quad (128)$$

где константы C^6 и B являются константами парного межмолекулярного взаимодействия молекулы водорода с конкретными атомами структуры, \vec{r}_{H_2} – радиус-вектор молекулы водорода, \vec{r}_{Oi} и \vec{r}_{Sii} – радиус-вектора i -тых атомов кислорода и кремния. Для ускорения расчётов потенциал парного межмолекулярного взаимодействия 6-12 (67) обрывали на расстоянии 6σ . Как и в случае алюмофосфатных цеолитов, суммарный вклад взаимодействия водорода с атомами Si (Т-атомами) значительно меньше взаимодействия $H_2 - O$.

Повторим, что в данной модели расчета потенциала не учитывается возможность существования вклада электростатического взаимодействия, т.е. принимается отсутствие локальных эффективных электрических зарядов на атомах структуры. В то же время, в работе [55] рассмотрена возможность существования эффективных зарядов на ионах структуры силикатных материалов в результате образования межатомных ковалентных связей и смещения электронной плотности. Квантовохимические расчеты дают значения заряда -1 на кислороде и +2 на кремнии, что обеспечивает в целом нейтральный заряд ячейки.

Для учета квантовой природы взаимодействующих частиц системы $H_2 - \text{силикалит-1}$ использовался эффективный потенциал Фейнмана – Гиббса (123), а адсорбционный потенциал взаимодействия водорода с фрагментом цеолита $\Phi_{H_2-Sil}^{FH}$ записывается в следующем виде:

$$\Phi_{H_2-Sil}^{FH} = \Phi_{H_2-Sil} + \frac{\hbar^2}{24kT} \left[\frac{132}{\mu_{H_2-O}} \sum_{i=1}^{5184} \frac{B_{H_2-O}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{O_i})^{14}} - \frac{30}{\mu_{H_2-O}} \sum_{i=1}^{5184} \frac{C_{H_2-O}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{O_i})^8} + \frac{132}{\mu_{H_2-Si}} \sum_{i=1}^{2592} \frac{B_{H_2-Si}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Si_i})^{14}} - \frac{30}{\mu_{H_2-Si}} \sum_{i=1}^{2592} \frac{C_{H_2-Si}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Si_i})^8} \right] \quad (129)$$

Расчет потенциала по (129) позволяет установить конфигурацию любой изопотенциальной поверхности в том числе и с нулевым потенциалом Φ^0 , которая определяет доступную адсорбционную поверхность и доступный объем канала. На рис. 46 показаны фрагменты поверхности с нулевым адсорбционным потенциалом Φ^0 для системы H_2 – силикалит-1, причем фрагмент (а) соответствует ЕФК, а фрагмент (б) соответствует двум соседним элементарным ячейкам структуры цеолита. Поверхность нулевого потенциала очерчивает оба типа микроканалов: “прямой” и пересекающий его “зигзагообразный”, причем, что форма “прямого” канала лишь приблизительно соответствуют цилиндрической форме.

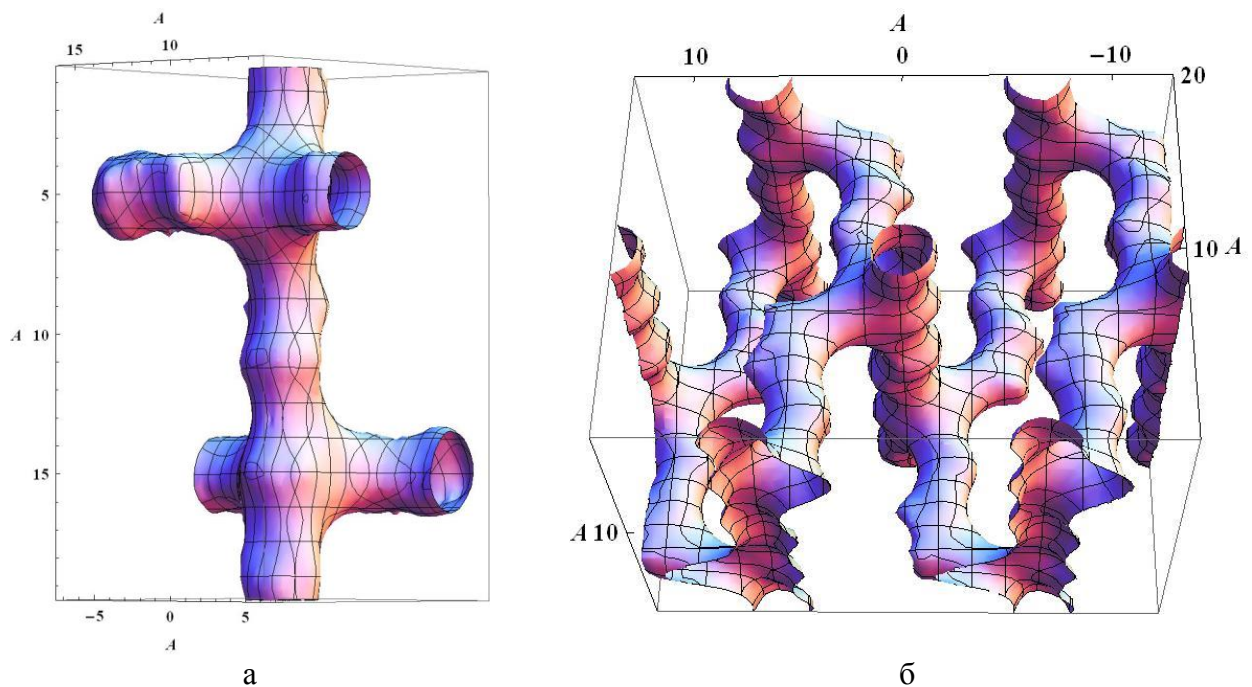


Рис. 46. Изопотенциальная поверхность Φ^0 ЕФК (а) и в элементе объема, соответствующий двум элементарным ячейкам структуры силикалита-1 (б)

Места преимущественной локализации молекул сорбата в структуре силикалита для области изотермы Генри связаны с местами минимального адсорбционного потенциала Φ_{min} . Для определения участков минимального адсорбционного потенциала в ЕФК силикалита-1 рассчитывался адсорбционный потенциал взаимодействия по (129) в каждом единичном элементе объема ($\Delta x \Delta y \Delta z$) с шагом $\Delta = 0.05$ нм. Оценить потенциал, соответствующий области преимущественной локализации центра молекул сорбата, можно по выражению $\Phi_{H_2-Sil}^{FH} < \Phi_{min} + kT$ (рис. 47). Как следует из расчетов, области преимущественной локализа-

ции молекул H_2 симметрично располагаются в местах, расположенных, как правило, в “зигзагообразных” каналах цеолита и в местах пересечения каналов. Однако следует учитывать тот факт, что молекула водорода обладает большой волной де Бройля по сравнению с другими традиционными сорбатами. Таким образом, области преимущественной локализации сорбата, с учетом его квантовых свойств, внутри микроканала увеличиваются в размерах.

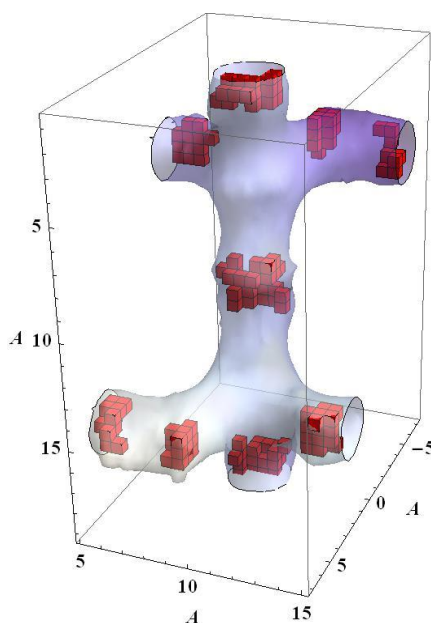


Рис. 46. Области преимущественной локализации центра молекул сорбата в ЕФК силикалита-1, соответствующие потенциалу $\Phi_{H_2-Sil}^{FH} < \Phi_{min} + kT$

На основе изопотенциальной поверхности Φ^0 рассчитаны доступный объем микропор $V_{acc} = 0.637 \text{ нм}^3$ и доступная площадь поверхности каналов $S_{acc} = 6.89 \text{ нм}^2$ на элементарную ячейку. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [119]. По процедуре, описанной в разделе 3.3.2, в частности по формулам (126) и (127), рассчитаны значения константы Генри $K_H = 2297 \text{ Дж/м}^3(\text{микропор}) \cdot \text{Па}$ и изостерической теплоты адсорбции $q = 6364 \text{ Дж/моль}$ для системы H_2 – силикалит-1. Рассчитанные и экспериментальные (табл. 8) значения констант Генри показывают хорошие согласие. Сравнение моделей потенциала Леннарда-Джонса 6-12 и эффективного потенциала Фейнмана – Гиббса для системы H_2 – силикалит-1 показывает, что классическая модель приводит к завышению значений константы Генри на 35%, а теплоты адсорбции на 5%.

3.4.2 Потенциал адсорбционного взаимодействия в системе H_2 – ZSM-5

В цеолите HZSM-5, в отличие от силикалита-1, присутствует структурно-некомпенсированный заряд, обусловленный наличием Т-атомов алюминия в структуре. При данных модулях исследуемых образцов это составляет 5.3 атома для H-ZSM-5(17) и 2.6 ато-

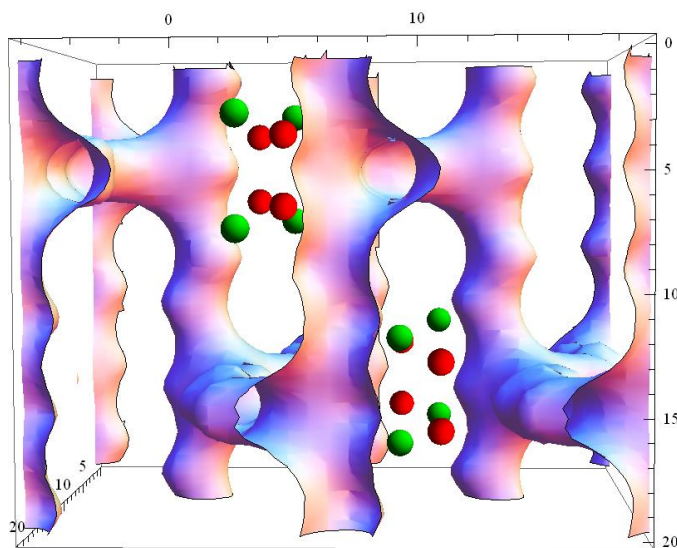
ма для H-ZSM-5(35.4) на элементарную ячейку. Компенсация избыточного заряда осуществляется протоном с образованием кислотной –ОН-группы (бренстедовский кислотный центр). Следовательно, при расчете суммарного потенциала межмолекулярного адсорбционного взаимодействия в классической модели 6-12 необходимо учитывать присутствие атомов алюминия и их вклад в дисперсионное взаимодействие, а также дополнительный потенциал индукционного взаимодействия:

$$\begin{aligned} \Phi_{H_2-ZSM-5} = & \sum_{i=1}^n \left(-\frac{C_{H_2-O}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{O_i})^6} + \frac{B_{H_2-O}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{O_i})^{12}} \right) + \sum_{i=1}^m \left(-\frac{C_{H_2-Si}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Si_i})^6} + \frac{B_{H_2-Si}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Si_i})^{12}} \right) + \\ & + \sum_{i=1}^k \left(-\frac{C_{H_2-Al}^6}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Al_i})^6} + \frac{B_{H_2-Al}}{(\vec{r}_{H_2} - \vec{r}_{Al_i})^{12}} \right) - \frac{\alpha_{H_2}}{2} |\vec{E}(\vec{r}_{H_2})|^2 \end{aligned} \quad (130)$$

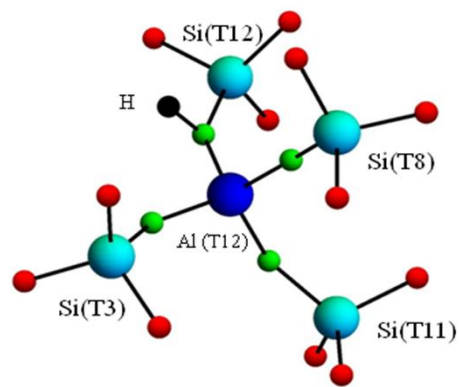
где n , m и k – количество атомов кислорода, кремния и алюминия в рассматриваемом фрагменте структуры, ε_0 – диэлектрическая постоянная, α_{H_2} – усредненная поляризуемость молекулы водорода, выраженная в $\alpha_{H_2} [Кл \cdot м^2 / В] = 4\pi\varepsilon_0 10^{-30} \alpha_{H_2} [А^3]$,

$\vec{E}(\vec{r}_{H_2}) = -grad[\sum_{i=1}^g Q_i / 4\pi\varepsilon_0 r_{H_2}]$ – напряженность электростатического поля в точке \vec{r}_{H_2} , создаваемая всеми зарядами в структуре цеолита, Q_i – заряд i -того иона, g – количество всех зарядов. Адсорбционный потенциал взаимодействия молекулярного водорода с фрагментом цеолита ZSM-5 $\Phi_{H_2-ZSM-5}^{FH}$ был построен на основе модели эффективного потенциала Фейнмана – Гиббса аналогично потенциалу $\Phi_{H_2-Si}^{FH}$.

Расчет $\Phi_{H_2-ZSM-5}^{FH}$ требует введения предположений о позициях размещения атомов алюминия в структуре цеолита. Расположение алюминия в структуре, а соответственно и избыточного заряда, определяет напряженность электрического поля в канале и, в результате, потенциал индукционного взаимодействия. В работах [193,194] рассмотрены модели бренстедовских кислотных центров и связанные с ними возможные позиции размещения алюминия в кластерах структуры H-ZSM-5. Квантовохимическими расчетами [193] показано, что наиболее предпочтительным является размещение атомов алюминия в кристаллографических позициях T12. Следующими по предпочтению размещения алюминия являются позиции T11. Отметим, что данные расчеты выполнены для кластеров $Si_4AlO_{16}H_{13}$, то есть в предположении, что в структуре присутствует только один атом алюминия. На рис. 48а показаны положения Т-атомов в позициях T12 и T11 во взаимосвязи с микроканальной структурой. Примем позиции кристаллографические T12 и T11 в структуре ZSM-5 как наиболее вероятные места размещения атомов алюминия.



а



б

Рис. 48. Позиции Т-атомов (красные T12, зеленые T11) в элементарной ячейке цеолита ZSM-5 (а). Фрагмент структуры цеолита с алюминием в позиции T12 (б). Синий цвет соответствует атому алюминия, голубой – кремнию, зеленый – кислороду, находящемуся в первой координационной сфере, черный – протону

В элементарной ячейке цеолита ZSM-5 содержится 8 позиций T12. Исключая возможность размещения атомов алюминия в ближайших соседних позициях, будем полагать, что 4 атома алюминия займут оставшиеся позиции. Таким образом, для цеолита H-ZSM-5(35.4), содержащего 2.6 атома алюминия на элементарную ячейку, позиции T12 можно принять единственными. Для цеолита H-ZSM-5(17), содержащего 5.3 атома алюминия на элементарную ячейку, в дополнении к позициям T12, добавляются позиции T11, причем в соответствии с работой [193] сначала занимают все доступные места T12, затем T11. Избыточный положительный заряд на ионе алюминия в позиции T12 компенсируется протоном, локализованным на структурном кислороде в позиции O24 (рис. 48б), для алюминия в позиции T11 компенсирующий протон локализуется на O22 [193]. Стоит отметить, что заряд протона, по результатам модельных расчетов [193], перераспределяется на атомы кислорода в первой координационной сфере и кремния. Эффективные заряды представлены в табл. 17.

Эффективные заряды в кластере, где атом алюминия находится в позиции T12 по данным [193]

Атом и его позиция	Эффективный заряд
Al (12)	-0.901
Si (12)	-0.013
Si (3)	-0.040
Si (11)	-0.047
Si (8)	-0.022
O (24)	0.416
O (20)	0.095
O (11)	0.123
O (12)	0.070
H	0.256

Для определения мест минимального адсорбционного потенциала в элементарной ячейке цеолита H-ZSM-5, который содержит 3 атома алюминия на элементарную ячейку, рассчитывался потенциал по (130) в каждом единичном элементе объема ($\Delta x \Delta y \Delta z$) с шагом $\Delta = 0.05$ нм. На рис. 49а показаны места преимущественной локализации центра молекул сорбата, определенные из условия $\Phi_{H_2-ZSM-5}^{FH} < \Phi_{\min} + kT$. По сравнению с силикалитом-1 (рис. 49б), Φ_{\min} обладает меньшим значением, а позиции с минимальным адсорбционным потенциалом размещаются рядом с местами локализации Т-атомов алюминия.

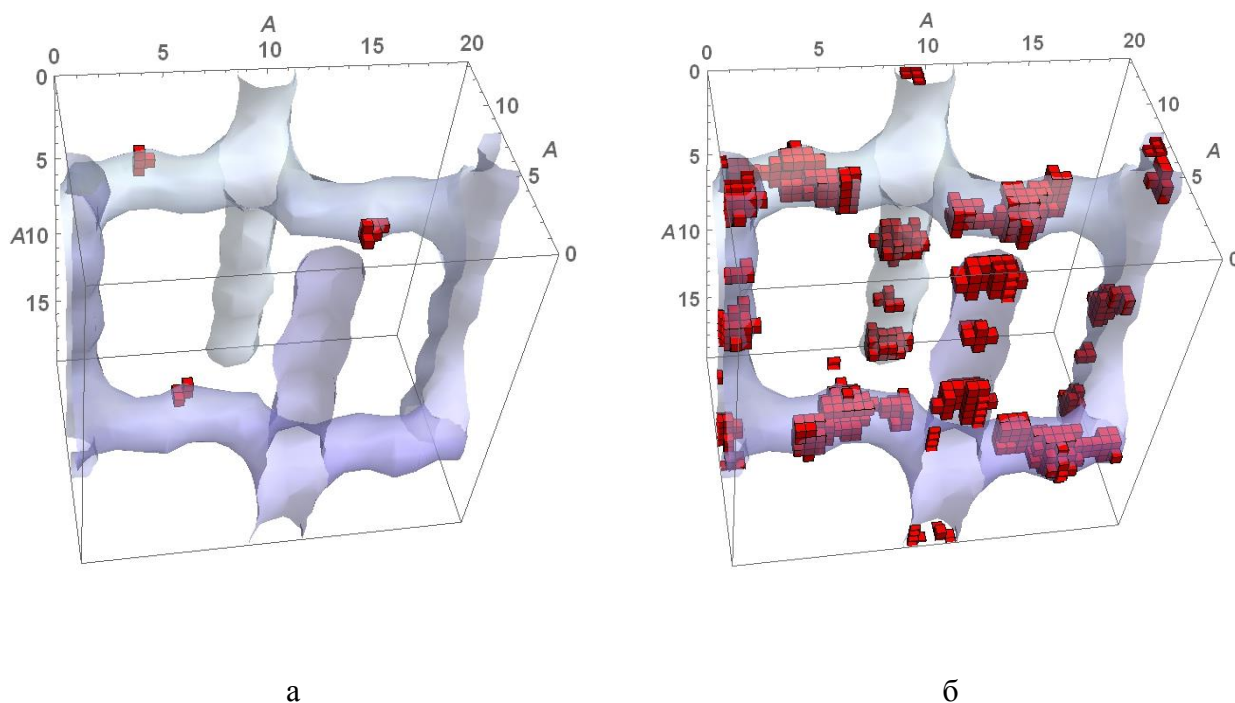


Рис. 49. Места преимущественной локализации центра молекул сорбата в элементарной ячейке цеолита H-ZSM-5, содержащим 3-х атомов алюминия на элементарную ячейку, (а) и в элементарной ячейке цеолита силикалит-1 (б)

Для расчета значений констант Генри адсорбции водорода K_H на цеолите H-ZSM-5(17), содержащего 5.3 атома алюминия на элементарную ячейку, предполагалось, что каждая третья элементарная ячейка обладает 6 атомами алюминия (4 позиции T12 и 2 позиции T11) и обладает значением K_H^{6Al} , а остальные имеют 5 атомами алюминия (4 позиции T12 и 1 позиция T11) и обладает значением K_H^{5Al} . В таком случае значение константы Генри адсорбции водорода на цеолите H-ZSM-5(17) будет являться средней величиной $K_H = (K_H^{6Al} + 2K_H^{5Al})/3$. Аналогично для цеолита H-ZSM-5(35.4): каждая третья элементарная ячейка обладала 3 атомами алюминия (3 позиции T12), а остальные имеют 2 атомами алюминия (2 позиции T12). По процедуре, описанной в разделе 3.3.2, в частности по формулам (126) и (127), рассчитаны значения констант Генри и изостерических теплот адсорбции для систем H₂ – ZSM-5 и представлены в табл. 18. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри показывает удовлетворительное соответствие. Имеющиеся различия могут быть связаны с использованной моделью выбора позиций размещения атомов алюминия в структуре цеолита. Реальные размещения нескольких атомов алюминия в элементарной ячейке цеолита, по-видимому, отличаются от предложенных в работе [193], где наиболее вероятные позиции Al определялись в кластере Si₄AlO₁₆H₁₃, то есть в предположении, что в структуре присутствует только один атом алюминия. Сравнение моделей классического потенциала 6-12 и эффективного потенциала Фейнмана – Гиббса для системы H₂ – ZSM-5 показывает, что модельный потенциал Леннарда-Джонса приводит к завышению значений констант Генри в среднем на 25%, а теплоты адсорбции на 3%.

Т а б л и ц а 18

Расчетные значения констант Генри и изостерических теплот адсорбции для систем H₂ – ZSM-5 при 77К

Адсорбционные параметры	H-ZSM-5(17)	H-ZSM-5(35.4)
$K_H \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}(\text{микропор})^3 \cdot \text{Па}} \right]$	4281	3918
$q \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$	7295	7254

На рис. 50 приведены результаты расчетов по (126) констант Генри адсорбции H₂ при 77К на модельном цеолите H-ZSM-5, содержащим в элементарной ячейке только один атом алюминия, но в разных кристаллографических позициях. Из рисунка видно, что изменение позиции размещения алюминия в структуре сопровождается заметным изменением адсорбционных свойств ячейки за счет изменения вклада индукционного взаимодействия молекул

H_2 с атомами структуры. В этом проявляется фундаментальная неаддитивность межатомного электростатического взаимодействия [53].

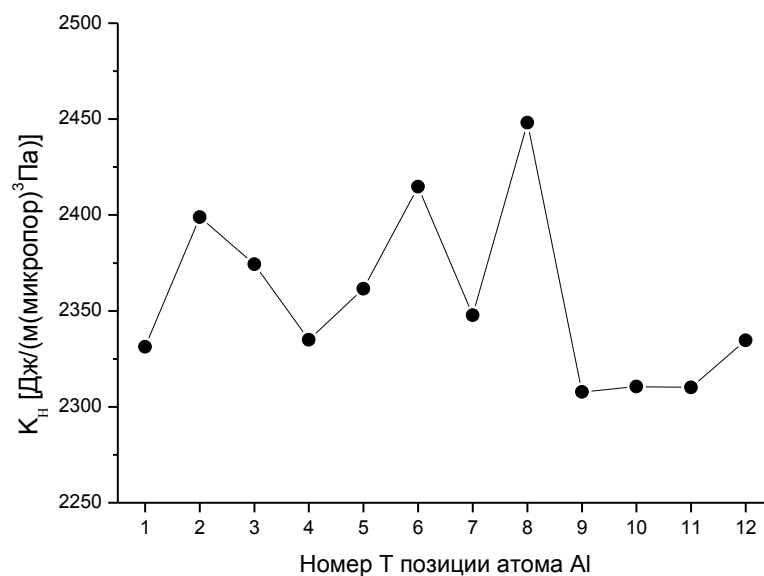


Рис. 50. Расчетная величина константы Генри адсорбции H_2 при 77K на гипотетическом цеолите H-ZSM-5, содержащем 1 атом Al в элементарной ячейке, но в разных кристаллографических позициях

Таким образом, расчет потенциала адсорбционного взаимодействия молекул H_2 с атомами структуры цеолита силикалит-1 позволил получить выражение для расчета адсорбционного потенциала систем $H_2 - ZSM-5$ с различным соотношением Si/Al. Такие расчеты требуют наличие предположений о размещении атомов алюминия в структуре цеолита и об их эффективном заряде, в том числе об эффективном заряде атомов, окружающих алюминий в первой и второй координационной сфере.

Заключение

Полученные в диссертационной работе результаты демонстрируют возможности применения дискретного и интегрального подходов к моделированию потенциала взаимодействия H_2 – канал цеолита. В интегральном способе анализа адсорбционной системы сорбат – цеолит микропористое пространство цеолита моделируется традиционной упрощенной моделью цилиндрического канала постоянного диаметра и бесконечной длины. Дискретный способ описания взаимодействия сорбат – сорбент использует более детальное описание структуры микропористого пространства на основе данных рентгеноструктурного анализа и расчет парных взаимодействий молекулы сорбата со всеми атомами фрагмента структуры. В работе данные подходы опробованы на серии алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах. Сравнение адсорбционных параметров, рассчитанных на основе дискретного и интегрального способов расчета адсорбционного потенциала взаимодействия, с экспериментальными значениями показывают хорошее согласие.

В работе представлены результаты адсорбционного исследования и рентгенофазового анализа ряда алюмофосфатных (AlPO-n) и алюмосиликатных (ZSM-5) цеолитов. По данным сорбции паров азота при 77К определены основные текстурные параметры исследуемых образцов. По данным адсорбции молекулярного водорода при 77К определены эффективные плотности адсорбированного H_2 $\beta^*(P)$ в микропорах цеолитов и соответствующие значения адсорбционных констант Генри.

На основе интегрального подхода, для систем H_2 – AlPO-n получено аналитическое выражение для адсорбционного потенциала Φ_{H_2} , описывающего взаимодействие молекулы водорода со стенками бесконечного цилиндрического канала, как функции от диаметра канала d , поверхностной плотности распределения атомов кислорода на стенке канала σ , констант парного межмолекулярного взаимодействия (C, r_0), расположения (r_{cm}) и углов ориентации молекулы водорода в канале (α, β). Сопоставление расчетных значений, полученных на основе потенциала Φ_{H_2} , и экспериментально измеренных констант Генри K_H адсорбции водорода в микропорах алюмофосфатов при 77К позволило определить эффективные значения констант межмолекулярного взаимодействия для системы H_2 – AlPO. В работе показано, что полученная расчетная зависимость $K_H(d)$ может быть использована для оценки массовой доли компонентов в механической смеси алюмофосфатов. Такой подход может быть использован для количественного фазового анализа при переходе одной формы цеолита в другую в

ходе синтеза и, соответственно, быть полезным дополнением к методу рентгенофазового анализа.

В рамках дискретного подхода рассчитаны параметры парного потенциала 6-12 взаимодействия молекулярного водорода с атомами структуры (O/Si/Al/P). Проведена оценка влияния квантовых свойств водорода на парное адсорбционное взаимодействие на основе сравнения классической модели потенциала 6-12 и модели эффективного потенциала Феймана – Гиббса. Рассчитаны адсорбционные потенциалы для систем $H_2 - AlPO_n$, определены изопотенциальные поверхности нулевого потенциала Φ^0 , форма которых описывает форму микроканалов цеолитов. Рассчитаны значения доступных и предельных геометрических объемов микропор, также рассчитаны площади изопотенциальных поверхностей Φ^0 , приходящиеся на элементарную ячейку. Определены места преимущественной локализации молекул сорбата в структуре цеолитов в случае предельно низких давлений, а также значения теплот адсорбции. Показано, что для расчета адсорбционных параметров в системе $H_2 - AlPO$ при 77К необходимо учитывать квантовую природу взаимодействующих частиц даже в области предельно низких давлений, где взаимодействием сорбат – сорбат можно пренебречь. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри для систем $H_2 - AlPO$ свидетельствует о применимости предложенной модели и использованных в расчетах констант межмолекулярного взаимодействия.

Для систем $H_2 - ZSM-5$, обладающих различным модулем Si/Al, определен адсорбционный потенциал с учетом вклада электростатического взаимодействия на основе дискретного подхода. Определены изопотенциальные поверхности Φ^0 , рассчитаны значения доступных объемов микропор. Показано, что места преимущественной локализации молекул сорбата в канале зависят от мест локализации Т-атомов алюминия в структуре. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри показывает их удовлетворительное соответствие. Таким образом, предложенный дискретный подход позволяет рассчитывать основные адсорбционные параметры для систем $H_2 -$ цеолит.

Совокупность экспериментальных и расчетных сорбционных методов исследования в случае микропористых цеолитов могут быть использованы для уточнения месторасположения катионов в структуре. Так как константа Генри чувствительна к расположению катионов в элементарной ячейке цеолита, то сопоставление экспериментального значения константы Генри с набором рассчитанных значений при вариации размещения катионов, позволяет делать обоснованные предположения о наиболее вероятном их размещении в структуре сорбента. Использование для этих целей констант Генри, вместо полных изотерм адсорбции, позволяет существенно снизить трудоемкость и повысить точность адсорбционных расчетов,

исключив взаимодействия сорбат – сорбат. В то же время, диапазон давлений сорбата, соответствующий изотерме Генри для адсорбции H_2 при 77К существенно шире, чем для традиционных сорбатов (N_2 , Ar) и может быть достоверно измерен экспериментально. Так на примере модельного цеолита ZSM-5, содержащего только один атом алюминия на элементарную ячейку, в работе продемонстрирована взаимосвязь адсорбционных свойств и расположения атомов алюминия в структуре.

Исследование потенциалов межмолекулярного взаимодействия сорбат – сорбент имеет широкие перспективы в различных областях физической химии поверхностных явлений. При изучении микропористых материалов с регулярной структурой (цеолиты, металл-органические координационные полимеры, графитированные углеродные материалы) сопоставление расчетных параметров, таких как константы Генри или величины адсорбции в более широком интервале давлений сорбата, с экспериментальными значениями величин адсорбции, в том числе и адсорбции H_2 при 77К, позволит выявить отклонения в структуре, обусловленные наличием дополнительных атомарных включений в микропорах сорбентов, например, зарядокompенсирующих катионов. Не исключена возможность установить и места размещения этих катионов в структуре цеолитов. Методика сорбционной диагностики мест локализации катионов в цеолитах, в совокупности с другими физическими методами, представляет значительный интерес при синтезе гетерогенных катализаторов.

Основные результаты и выводы

1. Предложены два подхода к моделированию потенциала взаимодействия H_2 – канал цеолита, различающиеся степенью детализации структуры цеолитов. Интегральный подход позволил получить аналитическое выражение для потенциала адсорбционного взаимодействия сорбата в модельном цилиндрическом канале. На основе сопоставления экспериментально измеренных и расчетных значений констант Генри K_H в микропорах алюмофосфатов AIPO-n при 77K определены эффективные значения констант межмолекулярного взаимодействия для системы H_2 – AIPO-n. Получена расчетная зависимость $K_H(d)$, которая позволила описать адсорбционные свойства ряда алюмофосфатных цеолитов. Показана принципиальная возможность использования адсорбционных методов для определения массовой доли компонент в смесях цеолитов AIPO-n.
2. Дискретный подход позволил рассчитать потенциал адсорбционного взаимодействия H_2 с атомами структуры алюмофосфатных цеолитов и определить изопотенциальную поверхность Φ^0 , которая описывает форму микроканалов. Рассчитаны значения доступных и предельных геометрических объемов микропор. Определены места преимущественной локализации молекул сорбата в канале цеолитов. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри для систем H_2 – AIPO свидетельствует о применимости предложенной модели и использованных в расчетах констант межмолекулярного взаимодействия.
3. Проведена оценка влияния квантовых свойств водорода на парное адсорбционное взаимодействие на основе сравнения классической модели потенциала 6-12 и модели эффективного потенциала Феймана – Гиббса. Показано, что для расчета адсорбционных параметров в системе H_2 – AIPO-n при 77K необходимо учитывать квантовую природу взаимодействующих частиц даже в области предельно низких давлений, где взаимодействием сорбат – сорбат можно пренебречь.
4. Для цеолитов H-ZSM-5 с модулем 35.4 и 17 проведен расчет адсорбционного потенциала взаимодействия атомов структуры с молекулой сорбата с учетом вклада электростатического взаимодействия и определена изопотенциальная поверхность Φ^0 . Показано, что места преимущественной локализации молекул сорбата в канале зависят от мест локализации Т-атомов алюминия в структуре. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри показывает их удовлетворительное соответствие. Показана взаимосвязь адсорбционных свойств элементарной ячейки ZSM-5 от расположения атомов алюминия в структуре. Полученные результаты могут быть использо-

ваны для уточнения месторасположения катионов, в том числе и кислых центров, в структуре цеолита.

Литература

1. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции / пер. с англ. А. А. Лопаткина; под ред. В. М. Грязнова. – Москва: Изд-во иностр. лит, 1962. – 290 с.
2. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. Физическая адсорбция / пер. с англ. Б. П. Беринга, В. П. Древинга; под ред. М.М. Дубинина. – Москва: Изд-во иностр. лит, 1948. Т. 1. – 784 с.
3. Джейкок М., Парфит Д. Химия поверхностей раздела фаз / пер. с англ. В.Ю. Гаврилова, В.Б. Фенелонова; под ред. А.П. Карнаухова. – Москва: Мир, 1984. – 269 с.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. А.П. Карнаухова. Изд. 2-е. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
5. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // Pure Appl. Chem. – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603-619.
6. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 414 с.
7. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
8. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 624 с.
9. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. – Москва: Химия, 1975. – 384 с.
10. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W., Unger K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) // Pure Appl. Chem. – 1994. – V. 66, N 8. – P. 1739-1758.
11. Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Y. Study of the effect of surface chemistry and adsorbent texture on adsorption isotherms by comparative method // Pure Appl. Chem. – 1989. – V. 61, N 11. – P. 1913-1920.
12. Gavrilov V.Y. Adsorption of Dihydrogen on Mesoporous Materials at 77 K // Kinet. Catal. – 2005. – V. 46, N 4. – P. 603-608.
13. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – V. 40, N 9. – P. 1361-1403.

14. Emmett P.H., Brunauer S. The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – V. 59, N 8. – P. 1553-1564.
15. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60, N 2. – P. 309-319.
16. Isirikyan A.A., Kiselev A.V. The absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and n-hexane, and the heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. // *J. Phys. Chem.* – 1961. – V. 65, N 4. – P. 601-607.
17. Meyer L. Some remarks about physical adsorption // *Z. Für Phys. Chem.* – 1958. – V. 16, N 3-6. – P. 331-338.
18. Bae Y.-S., Yazaydin A., Snurr R.Q. Evaluation of the BET method for determining surface areas of mofs and zeolites that contain ultra-micropores. // *Langmuir.* – 2010. – V. 26, N 8. – P. 5475-5483.
19. Walton K.S., Snurr R.Q. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, N 27. – P. 8552-8556.
20. Düren T., Millange F., Gerard F., Walton K.S., Snurr R.Q. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, N 42. – P. 15350-15356.
21. Parra J.B., De Sousa J.C., Bansal R.C., Pis J.J., Pajares J.A. Characterization of activated carbons by the bet equation — an alternative approach. // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 1995. – V. 12, N 1. – P. 51-66.
22. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2007. – V. 160. – P. 49-56.
23. Дубинин М.М., Радужкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей. // *Докл АН СССР.* – 1947. – Т. 55, N 4. – С. 331-334.
24. Основные проблемы теории физической адсорбции: Труды Первой Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции / под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского. – Москва: Наука, 1970. – 474 с.
25. Дубинин М.М., Полстянов Е.Ф. Об адсорбционных свойствах углеродных сорбентов. Теоретический анализ экспериментальных данных по равновесной адсорбции паров веществ на активных углях с различной микропористой структурой. // *Изв АН СССР Сер. Хим.* – 1966. – С. 610-620.

26. Дубинин М.М., Астахов В.А. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми сорбентами. Углеродные адсорбенты. // Изв АН СССР Сер. Хим. – 1971. – С. 5-11.
27. Дубинин М.М., Астахов В.А. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми сорбентами. Общие основы теории адсорбции газов и паров микропористыми сорбентами. // Изв АН СССР Сер Хим. – 1971. – С. 11-17.
28. Дубинин М.М., Полстянов Е.Ф. Об адсорбционных свойствах углеродных сорбентов. Исследование равновесной адсорбции паров в широком интервале температур на активных углях с различной микропористой структурой. // Изв АН СССР Сер Хим. – 1966. – С. 793-801.
29. Дубинин М.М. Современное состояние теории объемного заполнения микропористых сорбентов при адсорбции газов и паров на углеродных сорбентах. // Журн. физич. химии. – 1965. – Т. 39. – С. 1305-1317.
30. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. – Москва: Изд-во ВАХЗ, 1972. – 126 с.
31. Dubinin M.M., Stoeckli H.F. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents // J. Colloid Interface Sci. – 1980. – V. 75, N 1. – P. 34-42.
32. Stoeckli H.F., Kraehenbuehl F. The external surface of microporous carbons, derived from adsorption and immersion studies // Carbon. – 1984. – V. 22, N 3. – P. 297-299.
33. Дубинин М.М. Адсорбция паров воды и микропористые структуры углеродных сорбентов. // Изв АН СССР Сер Хим. – 1981. – С. 9-23.
34. Ustinov E.A., Fenelonov V.B., Yakovlev V.A., Eletsii P.I. Characterization of the porous structure of carbon materials by means of density functional theory // Kinet. Catal. 2007. – V. 48, N 4. – P. 589-598.
35. Tarazona P. Free-energy density functional for hard spheres // Phys. Rev. A. – 1985. – V. 31, N 4. – P. 2672-2679.
36. Tarazona P., Marconi U.M.B., Evans R. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids // Mol. Phys. – 1987. – V. 60, N 3. – P. 573-595.
37. Гаврилов В.Ю., Устинов Е.А. Анализ изотерм адсорбции молекулярного водорода при 77К на углеродных наноматериалах // Кинетика И Катализ. – 2011. – Т. 52, N 3. – С. 470-477.
38. Neimark A.V., Lin Y., Ravikovitch P.I., Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons // Carbon. – 2009. – V. 47, N 7. – P. 1617-1628.
39. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. Calculations of pore size distributions in nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2000. – V. 129. – P. 597-606.

40. Ravikovitch P.I., Wei D., Chueh W. T., Haller G.L., Neimark A.V. Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, N 19. – P. 3671-3679.
41. Ree F.H., Hoover W.G. Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 40, N 4. – P. 939-950.
42. Navascués G., Tarazona P. Surface tension of hard sphere fluid near a wall // *Mol. Phys.* – 1979. – V. 37, N 4. – P. 1077-1087.
43. Ustinov E.A. Effect of crystallization and surface potential on the nitrogen adsorption isotherm on graphite: A refined Monte Carlo simulation // *Carbon.* – 2016. – V. 100. – P. 52–63.
44. Agrawal K.V., Shimizu S., Drahusuk L.W., Kilcoyne D., Strano M. S. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes // *Nat. Nanotechnol.* – 2016. – V. 12, N 3. – P. 267–273.
45. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids.* – Oxford: Clarendon Press, 1989. – 412 p.
46. Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С. *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике.* – Москва: Наука, 1977. 228 с.
47. Frenkel D., Smit B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications.* – Bodmin: Academic Press, 2001. – 661 p.
48. Adams D.J. Grand canonical ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones fluid // *Mol. Phys.* 1975. – V. 29, N 1. – P. 307-311.
49. van den Berg A.W.C., Bromley S.T., Wojdel J.C., Jansen J.C. Adsorption isotherms of H₂ in microporous materials with the SOD structure: A grand canonical Monte Carlo study // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 87, N 3. – P. 235-242.
50. Rahmati M., Modarress H. Grand canonical Monte Carlo simulation of isotherm for hydrogen adsorption on nanoporous siliceous zeolites at room temperature // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 255, N 9. – P. 4773-4778.
51. Williams K.A., Eklund P.C. Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 320, N 3. – P. 352-358.
52. Darkrim F., Aoufi A., Malbrunot P., Levesque D. Hydrogen adsorption in the NaA zeolite: A comparison between numerical simulations and experiments // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112, N 13. – P. 5991-5999.
53. Каплан И.Г. *Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы.* – Москва: Бином, 2012. – 394 с.

54. Kawai S., Foster A. S., Björkman T., Nowakowska S., Björk J., Canova F. F., Gade L. H., Jung T. A., Meyer E. Van der Waals interactions and the limits of isolated atom models at interfaces // *Nat. Commun.* – 2016. – V. 7, N 11559. – P. 1-7.
55. Pellenq R.J.-M., Nicholson D. Intermolecular potential function for the physical adsorption of rare gases in silicalite // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, N 50. – P. 13339-13349.
56. London F. Zur theorie und systematik der molekularkräfte // *Z. Für Phys.* – 1930. – V. 63, N 3-4. – P. 245-279.
57. Slater J.C., Kirkwood J.G. The Van Der Waals forces in gases // *Phys. Rev.* 1931. – V. 37, N 6. – P. 682-697.
58. Spackman M.A. Time-dependent Hartree–Fock second-order molecular properties with a moderately sized basis set. II. Dispersion coefficients // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94, N 2. – P. 1295-1305.
59. Halgren T.A. The representation of van der Waals (vdW) interactions in molecular mechanics force fields: potential form, combination rules, and vdW parameters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114, N 20. – P. 7827-7843.
60. Cambi R., Cappelletti D., Liuti G., Pirani F. Generalized correlations in terms of polarizability for van der Waals interaction potential parameter calculations // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95, N 3. – P. 1852-1861.
61. Pitzer K.S. Inter- and intramolecular forces and molecular polarizability // *Adv. Chem. Phys.* – 1959. – V. 2. – P. 59-83.
62. Caillet J., Claverie P. Theoretical evaluations of the intermolecular interaction energy of a crystal: application to the analysis of crystal geometry // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 1975. – V. 31, № 4. – P. 448-461.
63. Fowler P.W. A user's guide to polarisabilities and dispersion coefficients for ions in crystals // *Mol. Simul.* – 1990. – V. 4, N 5. – P. 313-330.
64. Koutselos A.D., Mason E.A. Correlation and prediction of dispersion coefficients for isoelectronic systems // *J. Chem. Phys.* – 1986. – V. 85, N 4. – P. 2154-2160.
65. White J.C., Hess A.C. Periodic Hartree-Fock study of siliceous mordenite // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 24. – P. 6398-6404.
66. White J.C., Hess A.C. An examination of the electrostatic potential of silicalite using periodic Hartree-Fock theory // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 34. – P. 8703-8706.
67. Kirkwood J.G. Polarizabilities, susceptibilities and van der Waals forces of atoms with several electrons // *Phys. Z.* – 1932. N 33. – P. 57-60.

68. Muller A. The van der Waals potential and the lattice energy of a n-CH₂ chain molecule in a paraffin crystal // Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. – 1936. – V. 154, N 883. – P. 624-639.
69. Maitland G.C., Rigby M., Smith E.B., Wakeham W.A. Intermolecular forces: their origin and determination. – Oxford : Oxford University Press, 1981. – 616 p.
70. Bell R.J. The non-additive multipolar interaction of three hydrogen atoms // J. Phys. B At. Mol. Phys. – 1970. – V. 3, N 6. – P. L63.
71. Tang K.T. Dynamic polarizabilities and van der Waals coefficients // Phys. Rev. – 1969. – V. 177, N 1. – P. 108-114.
72. Claverie P. Theory of intermolecular forces. I. On the inadequacy of the usual Rayleigh-Schrödinger perturbation method for the treatment of intermolecular forces // Int. J. Quantum Chem. – 1971. – V. 5, N 3. – P. 273-296.
73. Born M., Mayer J.E. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle // Z. Für Phys. – 1932. – V. 75, N 1-2. – P. 1-18.
74. Abrahamson A.A. Born-Mayer-type interatomic potential for neutral ground-state atoms with $Z = 2$ to $Z = 105$ // Phys. Rev. – 1969. – V. 178, N 1. – P. 76.
75. Sherman J. Crystal energies of ionic compounds and thermochemical applications. // Chem. Rev. – 1932. – V. 11, N 1. – P. 93-170.
76. Холопов Е.В. Проблемы сходимости кулоновских и мультипольных сумм в кристаллах // Успехи Физических Наук. – 2004. – V. 174, N 10. – P. 1033-1060.
77. Tosi M.P. Cohesion of ionic solids in the born model. // Solid State Phys. – 1964. – Vol. 16. – P. 1-120.
78. Bródka A. Ewald type summation method for electrostatic interactions in computer simulations of a three-dimensional system periodic in one direction // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 363, N 5. – P. 604-609.
79. Блинов В.Н. Дальнодействующие взаимодействия в компьютерном моделировании систем в конденсированном состоянии. // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2014. – V. 10, N 1. – P. 5-27.
80. Prasanna T.R.S. Physical meaning of the Ewald sum method // Philos. Mag. Lett. – 2012. – V. 92, N 1. – P. 29-37.
81. Zanota M.L., Heymans N., Gilles F., Su B.L., De Weireld G. Thermodynamic study of LiNa-KLSX zeolites with different Li exchange rate for N₂/O₂ separation process // Microporous Mesoporous Mater. – 2011. – V. 143, N 2. – P. 302-310.

82. Wu C.-W., Kothare M.V., Sircar S. Equilibrium adsorption isotherms of pure N₂ and O₂ and their binary mixtures on LiLSX zeolite: experimental data and thermodynamic analysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V. 53, N 17. – P. 7195-7201.
83. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 97th edition / ed. Lide D.R., Bruno T.J. – Boca Raton: CRC Press, 2017. – 2652 p.
84. Graham C., Imrie D.A., Raab R.E. Measurement of the electric quadrupole moments of CO₂, CO, N₂, Cl₂ and BF₃ // *Mol. Phys.* – 1998. – V. 93, N 1. – P. 49-56.
85. Bündgen P., Grein F., Thakkar A.J. Dipole and quadrupole moments of small molecules. An ab initio study using perturbatively corrected, multi-reference, configuration interaction wave functions // *J. Mol. Struct.* – 1995. – V. 334, N 1. – P. 7-13.
86. Jones J.E. On the determination of molecular fields. II. from the equation of state of a gas. // *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* – 1924. – V. 106, N 738. – P. 463-477.
87. Квасов Б.И. Численные методы анализа и линейной алгебры. Учеб. пособие. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2012. – 262 с.
88. Foster M.D., Rivin I., Treacy M.M.J., Delgado Friedrichs O. A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 90, N 1-3. P. 32-38.
89. Mason E.A., Schamp H.W. Mobility of gaseous ions in weak electric fields // *Ann. Phys.* – 1958. – V. 4, N 3. – P. 233-270.
90. Klein M., Hanley H.J.M. m-6-8 potential function // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 53, N 12. – P. 4722-4723.
91. Hanley H.J.M., Klein M. Application of the m-6-8 potential to simple gases // *J. Phys. Chem.* – 1972. – V. 76, N 12. – P. 1743-1751.
92. Derrah R.I., Ruthven D.M. Sorption of the inert gases (Ar, Kr, and Xe) in type A zeolites // *Can. J. Chem.* – 1975. – V. 53, N 7. – P. 996-1006.
93. Bakaev V.A., Steele W.A. Computer simulation of the adsorption of argon on the surface of titanium dioxide. // *Langmuir.* – 1992. – V. 8, N 5. – P. 1372-1378.
94. Stan G., Cole M.W. Hydrogen Adsorption in Nanotubes // *J. Low Temp. Phys.* – 1998. – V. 110, N 1-2. – P. 539-544.
95. Jagiello J., Betz W. Characterization of pore structure of carbon molecular sieves using DFT analysis of Ar and H₂ adsorption data // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – V. 108, N 1-3. – P. 117-122.
96. Buckingham R.A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon // *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* – 1938. – V. 168, N 933. – P. 264-283.

97. Buckingham R.A. The present status of intermolecular potentials for calculations of transport properties // *Planet. Space Sci.* – 1961. – V. 3. – P. 205-216.
98. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – Москва: Наука, 1982. – 311 с.
99. Ahlrichs R., Penco R., Scoles G. Intermolecular forces in simple systems // *Chem. Phys.* – 1977. – V. 19, N 2. – P. 119-130.
100. Nicholson D., Pellenq R.J.-M. Adsorption in zeolites: intermolecular interactions and computer simulation // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1998. – V. 76. – P. 179-202.
101. Nicholson D., Boutin A., Pellenq R.J.-M. Intermolecular potential functions for adsorption in zeolites: state of the art and effective models // *Mol. Simul.* – 1996. – V. 17, N 4-6. – P. 217-238.
102. Lorentz H.A. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase // *Ann. Phys.* – 1881. – V. 248, N 1. – P. 127-136.
103. Hogervorst W. Transport and equilibrium properties of simple gases and forces between like and unlike atoms // *Physica.* – 1971. – V. 51, N 1. – P. 77-89.
104. Waldman M., Hagler A. New combining rules for rare gas van der waals parameters // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, N 9. – P. 1077-1084.
105. Tang K.T., Toennies J.P. New combining rules for well parameters and shapes of the van der Waals potential of mixed rare gas systems // *Z. Für Phys. At. Mol. Clust.* – 1986. – V. 1, N 1. – P. 91-101.
106. Kong C.L. Combining rules for intermolecular potential parameters. I. Rules for the Dymond-Alder potential // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 59, N 4. – P. 1953-1958.
107. Steele W.A. The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms // *Surf. Sci.* – 1973. – V. 36, N 1. – P. 317-352.
108. Steele W.A. The interaction of rare gas atoms with graphitized carbon black // *J. Phys. Chem.* – 1978. – V. 82, N 7. – P. 817-821.
109. Siderius D.W., Gelb L.D. Extension of the Steele 10-4-3 potential for adsorption calculations in cylindrical, spherical, and other pore geometries // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135, N 8. – No. 084703.
110. Бакаев Б.А., Власов А.Н., Дубинин М.М., Серпинский В.В. Определение объема микропор активного угля с однородной микропористой структурой из констант Генри на основе модели ограниченных щелевидных пор // *Изв АН СССР Сер Хим.* – 1981. – С. 23-31.
111. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. - Учеб. пособие для хим., биол. и хим.-технол. спец. вузов. – Москва: Высш. шк, 1986. – 360 с.

112. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 344 с.
113. Лопаткин А.А. Теория межмолекулярных взаимодействий и ее применение в адсорбции: Расшир. конспект лекций / под ред. К.В. Топчиева. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1972. – 115 с.
114. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / пер. с англ. А.Л. Клячко. – Москва: Мир, 1976. – 781 с.
115. Molecular sieves / ed. Meier W.M. – Washington, DC: American Chemical Soc, 1973. – 634 p.
116. Koningsveld H. van. Compendium of zeolite framework types: building schemes and type characteristics. – London: Elsevier, 2007. – 410 p.
117. Barrer R.M. Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites // Pure Appl Chem. – 1979. – V. 51. – P. 1091-1100.
118. Payra P., Dutta P.K. Zeolites: A Primer // Handbook of zeolite science and technology. – 1st ed. – New York: CRC Press, 2003. – 1204 p.
119. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. – Atlas of zeolite framework types. – 6th rev. ed. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 398 p.
120. Olson D.H., Khosrovani N., Peters A.W., Toby B.H. Crystal structure of dehydrated CsZSM-5 (5.8Al): evidence for nonrandom aluminum distribution. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104, N 20. – P. 4844-4848.
121. Kim C.W., Heo N.H., Seff K. Framework sites preferred by aluminum in zeolite ZSM-5. Structure of a fully dehydrated, fully Cs⁺ - exchanged ZSM-5 crystal (MFI, Si/Al = 24) // J. Phys. Chem. – C. 2011. – V. 115, N 50. – P. 24823-24838.
122. Литтл Л.Г. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / пер. с англ. А.А. Слинкина, В.И. Лыгина. – Москва: Мир, 1969. – 514 с.
123. Lercher J.A., Jentys A. Infrared and Raman Spectroscopy for Characterizing Zeolites // Studies in Surface Science and Catalysis. 3th Revised Edition / ed. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. – Elsevier, 2007. – V. 168. – P. 435-476.
124. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1992. – 255 с.
125. Grey C.P. Nuclear magnetic resonance studies of zeolites // Handbook of zeolite science and technology. 1st ed. – New York: CRC Press, 2003. – 1204 p.

126. Gedeon A., Fernandez C. *Solid-State NMR Spectroscopy in Zeolite Science // Studies in Surface Science and Catalysis*. 3th Revised Edition / ed. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. Elsevier, 2007. – V. 168. – P. 403-434.
127. Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104, N 4. – P. 1146-1147.
128. Flanigen E.M., Lok B.M., Patton R.L., Wilson S.T. Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table // *Pure Appl. Chem.* – 1986. – V. 58, N 10.
129. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. 1 edition / ed. Čejka J., Corma A., Zones S. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 918 p.
130. *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure* / ed. Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J. Chichester: Wiley, 2007. – 679 p.
131. Hedge S.G., Ratnasamy P., Kustov L. M., Kazansky V.B. Acidity and catalytic activity of SAPO-5 and AlPO-5 molecular sieves // *Zeolites*. – 1988. – V. 8, N 2. – P. 137-141.
132. Wei Y., Wang G., Liu Z., Xie P., He Y., Xu L. Mn-Containing AlPO-11 and SAPO-11 Catalysts for Simultaneous Isomerization and Dehydrogenation of n-Butane // *Catal. Lett.* 2003. – V. 91, N 1-2. – P. 35-40.
133. Wei W., Moulijn J.A., Mul G. Effect of steaming of iron containing AlPO-5 on the structure and activity in N₂O decomposition // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – V. 112, N 1. – P. 193–201.
134. Bennett J.M., Cohen J.P., Flanigen E.M., Pluth J.J., Smith J.V. Crystal Structure of Tetrapropylammonium Hydroxide—Aluminum Phosphate Number 5 // *Intrazeolite Chemistry*. American Chemical Society, 1983. – V. 218. – P. 109-118.
135. Bennett J.M., Kirchner R.M. The structure of calcined AlPO₄-31: A new framework topology containing one-dimensional 12-ring pores // *Zeolites*. – 1992. – V. 12, N 4. – P. 338-342.
136. Richardson J.W., Pluth J.J., Smith J.V. Rietveld profile analysis of calcined AlPO₄-11 using pulsed neutron powder diffraction // *Acta Crystallogr. B*. – 1988. – V. 44, – N 4. – P. 367-373.
137. Dessau R.M., Schlenker J.L., Higgins J.B. Framework topology of AlPO₄-8: the first 14-ring molecular sieve // *Zeolites*. – 1990. – V. 10, N 6. – P. 522-524.
138. Richardson J.W., Vogt E.T.C. Structure determination and rietveld refinement of aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-8 // *Zeolites*. – 1992. – V. 12, N 1. – P. 13-19.
139. Zahedi-Niaki M.H., Xu G., Meyer H., Fyfe C.A., Kaliaguine S. Synthesis and characterization of AlPO₄-36: a novel aluminophosphate molecular sieve with ATS structure // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1999. – V. 32, N 3. – P. 241-250.

140. Smith J.V., Pluth J.J., Andries K.J. The framework topology of magnesiumaluminophosphate structure type 36 // *Zeolites*. – 1993. – V. 13, N 3. – P. 166-169.
141. Davis M.E., Saldarriaga C., Montes C., Garces J., Crowder C. A molecular sieve with eighteen-membered rings // *Nature*. – 1988. – V. 331, N 6158. – P. 698-699.
142. Richardson J.W., Smith J.V., Pluth J.J. Theoretical nets with 18-ring channels: enumeration, geometrical modeling, and neutron diffraction study of aluminophosphate 54 // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93, N 25. – P. 8212-8219.
143. McCusker L.B., Baerlocher Ch., Jahn E., Bülow M. The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5 // *Zeolites*. – 1991. – V. 11, N 4. – P. 308-313.
144. Maesen T. The Zeolite Scene – An Overview // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 3th Revised Edition / ed. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. Elsevier, 2007. – V. 168. P. 1-12.
145. McCusker L.B., Baerlocher C. Zeolite Structures // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 3th Revised Edition / ed. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. Elsevier, 2007. – V. 168. – P. 13-37.
146. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила. // *Успехи Химии*. – 1983. Т. 52, N 12. – С. 1921-1973.
147. Olson D.H., Kokotailo G.T., Lawton S.L., Meier W.M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5 // *J. Phys. Chem.* – 1981. – V. 85, N 15. – P. 2238-2243.
148. van Koningsveld H., van Bekkum H., Jansen J.C. On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy // *Acta Crystallogr. B*. – 1987. – V. 43, N 2. – P. 127-132.
149. Hay D.G., Jaeger H. Orthorhombic-monoclinic phase changes in ZSM-5 zeolite/silicalite // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1984. – V. 21. – P. 1433-1433.
150. van Koningsveld H., Jansen J.C., van Bekkum H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5 // *Zeolites*. – 1990. – V. 10, N 4. – P. 235-242.
151. Deeg K.S., Gutiérrez-Sevillano J.J., Bueno-Pérez R., Parra J.B., Ania C.O., Doblaré M., Calero S. Insights on the Molecular Mechanisms of Hydrogen Adsorption in Zeolites // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117, N 27. – P. 14374-14380.
152. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – Москва: Академкнига, 2004. – 679 с.
153. Derouane E.G. New Aspects of Molecular Shape-Selectivity: Catalysis by Zeolite ZSM - 5 // *Studies in Surface Science and Catalysis* / ed. Imelik B., Naccache C., Taarit Y.B., Viedrine J.C., Coudurier G., Praliaud H. – Elsevier, 1980. – V. 5. – P. 5-18.

154. Barthomeuf D. Structural and Physicochemical Aspects of Acidic Catalysis in Zeolites // Studies in Surface Science and Catalysis / ed. Imelik B., Naccache C., Taarit Y.B., Viedrine J.C., Coudurier G., Praliaud H. – Elsevier, 1980. – V. 5. – P. 55-64.
155. Danilina N., Krumeich F., Castelanelli S.A., van Bokhoven J.A. Where Are the Active Sites in Zeolites? Origin of Aluminum Zoning in ZSM-5 // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, N 14. – P. 6640-6645.
156. Dessau R.M., Valyocsik E.W., Goeke N.H. Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal // Zeolites. – 1992. – V. 12, N 7. – P. 776-779.
157. von Ballmoos R., Meier W.M. Zoned aluminium distribution in synthetic zeolite ZSM-5 // Nature. – 1981. – V. 289. – P. 782-783.
158. Catlow R., Bell R., Cora F., Slater B. Molecular Modelling in Zeolite Science // Studies in Surface Science and Catalysis. 3th Revised Edition / ed. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. – Elsevier, 2007. – V. 168. – P. 659-700.
159. Gábová V., Dědeček J., Čejka J. Control of Al distribution in ZSM-5 by conditions of zeolite synthesis // Chem. Commun. – 2003. – V. 10. – P. 1196-1197.
160. Althoff R., Schulz-Dobrick B., Schüth F., Unger K. Controlling the spatial distribution of aluminum in ZSM-5 crystals // Microporous Mater. – 1993. – V. 1, N 3. – P. 207-218.
161. Dědeček J., Sklenak S., Li C., Wichterlová B., Gábová V., Brus J., Sierka M., Sauer J. Aluminum siting in the framework of silicon rich zeolites. A ZSM-5 study // Studies in Surface Science and Catalysis. 2th Revised Edition / ed. Gédéon A., Massiani P., Babonneau F. – Elsevier, 2008. – V. 174. – P. 781-786.
162. Wilson S.T., Lok B.M., Flanigen E.M. Crystalline Metallophosphate Compositions: pat. 4310440 USA. – Jan. 12, 1980.
163. Шутилов Р.А. Гренев И. В. Кихтянин О. В. Гаврилов В. Ю. Адсорбция молекулярного водорода на алюмофосфатных цеолитах при 77К // Кинетика и катализ. – 2012. Т. 53, N 1. – С. 141-149.
164. Keller E.B., Meier W.M., Kirchner R.M. Synthesis, structures of AlPO₄-C and AlPO₄-D, and their topotactic transformation // Solid State Ion. – 1990. – V. 43. – P. 93-102.
165. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. 5. rev. ed. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 485 p.
166. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. Система программ ПОЛИКРИСТАЛЛ для IBM/PC // Журн. структур. химии. – 1996. – Т. 37, № 2. – С. 379-382.

167. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73, N 1. – P. 373-380.
168. Grenev I.V., Gavrilov V.Y. Calculation of microchannel parameters in aluminophosphate zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – V. 208. – P. 36-43.
169. Гренев И.В., Гаврилов В.Ю. Расчет констант Генри адсорбции молекулярного водорода при 77К на алюмофосфатных цеолитах с различными размерами микроканалов. // *Журн. физ. химии.* – 2014. – Т. 88, N 1. – С. 98-105.
170. Magat M. Über die „Wirkungsradien“ gebundener Atome und den Orthoeffekt beim Dipolmoment // *Z. Für Phys. Chem.* – 2017. – V. 16B, N 1. – P. 1-18.
171. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68, N 3. – P. 441-451.
172. Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry. 3. ed. – Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 2000. – 644 p.
173. Zefirov Y.V., Zorkii P.M. Statistical mean values of the van der Waals radii of organogenic elements // *J. Struct. Chem.* – 1974. – V. 15, N 1. – P. 102-105.
174. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. – Москва: Изд-во Акад. наук СССР, 1955. – 559 с.
175. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – Москва: Наука, 1971. 424 с.
176. Crowell A.D. The solid-gas interface. 1st ed. / ed. Flood E.A. – New-York: Marcel Dekker Inc., 1967. – 175-201 p.
177. Grenev I.V., Gavrilov V.Y. Calculation of adsorption properties of aluminophosphate and aluminosilicate zeolites // *Adsorption.* – 2017. – V. 23, N 6. – P. 903-915.
178. Zhang Z., Liu X., Li H. The grand canonical Monte Carlo simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2017. – V. 42, N 7. – P. 4252-4258.
179. Song M.K., No K.T. Grand Canonical Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption on aluminophosphate molecular sieves // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2009. – V. 34, N 5. – P. 2325-2328.
180. Rahmati M., Modarress H. The effects of structural parameters of zeolite on the adsorption of hydrogen: a molecular simulation study // *Mol. Simul.* – 2012. – V. 38, N 13. – P. 1038-1047.
181. Kumar A.V., Jobic H., Bhatia S.K. Quantum Effects on Adsorption and Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Microporous Materials // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N 33. – P. 16666-16671.
182. Никольский Б.П. Справочник химика. 2-е изд. – Москва: Химия, 1966. – Т. 1. – 1072 с.

183. Dalgarno A. Atomic polarizabilities and shielding factors // *Adv. Phys.* – 1962. – V. 11, N 44. – P. 281-315.
184. Patil S.H. Susceptibility and polarizability of atoms and ions // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83, N 11. – P. 5764-5771.
185. Garberoglio G., Skoulidas A.I., Johnson J.K. Adsorption of Gases in Metal Organic Materials: Comparison of Simulations and Experiments // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N 27. – P. 13094-13103.
186. Kowalczyk P., Gauden P.A., Terzyk A.P., Bhatia S.K. Thermodynamics of Hydrogen Adsorption in Slit-like Carbon Nanopores at 77 K. Classical versus Path-Integral Monte Carlo Simulations // *Langmuir.* – 2007. – V. 23, N 7. – P. 3666-3672.
187. Feynman R.P., Hibbs A.R. *Quantum Mechanics and Path Integrals.* – McGraw-Hill. New York, 1965.
188. Гренев И.В., Гаврилов В.Ю. Адсорбционное взаимодействие в системе молекулярный водород–алюмофосфатный цеолит AlPO-5. // *Журн. физич. химии.* – 2015. – Т. 89, N 3. – С. 490-496.
189. Ravikovitch P.I., Vishnyakov A., Neimark A.V. Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores // *Phys. Rev. E.* – 2001. – V. 64, N 1. – P. 011602.
190. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. Density Functional Theory Model of Adsorption on Amorphous and Microporous Silica Materials // *Langmuir.* – 2006. – V. 22, N 26. – P. 11171-11179.
191. Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Shulga A.A. Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite // *Zeolites.* – 1985. – V. 5, N 4. – P. 261-267.
192. Grenev I.V., Gavrilov V.Y. Adsorption interaction in H₂-ZSM-5 system and calculation of the zeolite microchannel parameters // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 226. – P. 146-152.
193. Lonsinger S.R., Chakraborty A.K., Theodorou D.N., Bell A.T. The effects of local structural relaxation on aluminum siting within H-ZSM-5 // *Catal. Lett.* – 1991. – V. 11, N 2. – P. 209-217.
194. Barone G., Casella G., Giuffrida S., Duca D. H-ZSM-5 Modified Zeolite: Quantum Chemical Models of Acidic Sites // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, N 35. – P. 13033-13043.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Гаврилову Владимиру Юрьевичу за знания, опыт и наставления, полученные в ходе работы и научных дискуссий, за терпение и возможность проведения самостоятельных исследований. Автор благодарит к.х.н. Кихтянина Олега Владимировича за синтез микро- и мезопористых алюмофосфатов; к.х.н. Шутилова Романа Александровича за помощь в проведении адсорбционных экспериментов.