

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

© 2023 г. Ю. К. Товбин*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: tovbinyk@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 08.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

Обсуждается обобщение процедуры расчета локальных механических модулей многокомпонентных пористых материалов в процессе адсорбционной деформации смесью адсорбированных молекул. Пористая система моделируется двухуровневой структурной моделью, состоящей из связанных между собой системы глобул/зерен и системы пор, внутри которых происходит адсорбция. Адсорбат одновременно влияет на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента, меняя объем образца с фиксированным количеством адсорбента. На основе двухуровневых структурных моделей деформируемых пористых тел в рамках модели решеточного газа сформулированы уравнения, обеспечивающие самосогласованное описание изменения их объема и парциальных изотерм адсорбции как функции внешнего давления адсорбата при фиксированной температуре. Для простоты изложения схемы расчета принята соизмеримость размеров атомов твердого тела и компонентов мобильной фазы адсорбата. Молекулярный уровень отражает собственный объем молекул и их латеральное взаимодействие в квазимикроскопическом приближении. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде зерна пористого материала с заданной функцией распределения связанных между собой пор разного типа и размера. На примере модуля сжатия рассмотрена методика расчета средних локальных механических модулей, характеризующих механические свойства твердых тел.

Ключевые слова: термодинамика твердого тела, механические модули, адсорбция, микроскопическая теория, смеси, модель решеточного газа, неинертные адсорбенты, деформация твердого тела

DOI: 10.31857/S0044185623700511, **EDN:** VYVC0V

1. ВВЕДЕНИЕ

В теории адсорбции очень длительное время основополагающей считалась работа [1], в которой адсорбент полагался инертным. Это положение постепенно оспаривалось под влиянием экспериментальных работ (см. обзор этих работ [2], а также ссылки в [3–7]). Постановка задачи об учете деформируемости адсорбента в ходе процесса адсорбции связывает состояние физико-химических свойств адсорбата с изменением механического состояния адсорбента. Переход адсорбтива в связанное состояние меняет состояние приповерхностной области адсорбента. При наличии деформации адсорбент не может считаться полностью инертным и необходимо учитывать, как изменение плотности адсорбата меняет упругие характеристики твердого адсорбента и его колебательный спектр. В общем случае происходят более значительные изменения адсорбента, меняющего поверхностный состав и структуру. Адсорбат одновременно влияет на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента, меняя объ-

ем образца с фиксированным количеством адсорбента. Это обстоятельство требует совместного и равноточного описания состояния адсорбата и адсорбента при текущих значениях величин температуры системы и внешнего давления. (В общем случае дополнительно нужно требовать учет возможных механических нагрузок на зерна адсорбента [8].)

Наиболее полное термодинамическое рассмотрение процесса адсорбционной деформации сформулировано в работе [8], в которой учитывается сложный характер пористых материалов, структуру которых можно моделировать с помощью двухуровневой модели на надмолекулярном и молекулярном уровнях [9, 10]. В этом подходе используется единый способ описания пространственного распределения компонентов твердого адсорбента и мобильного флюида адсорбата с помощью модели решеточного газа (МРГ) [10–12]. В работе [2] на основе МРГ были рассмотрены слоевые модели плоских границ раздела фаз для любого числа компонентов в твердом теле и в ад-

сорбате. В рамках двухуровневой модели были построены уравнения для двухкомпонентных твердых адсорбентов и однокомпонентного адсорбата. В данной работе обсуждается вопрос о переходе на описание адсорбционной деформации в многокомпонентных твердых адсорбентах и в смесях молекул адсорбата в рамках двухуровневой модели. Ряд положений общего термодинамического подхода при этом не меняется. В первую очередь это относится к совместному учету изменения механического состояния системы за счет повышенного внешнего давления или путем механических нагрузок на зерна адсорбента, рассмотренного в работе [8]. Он требует дополнительных микроскопических моделей для контактов зерен адсорбента и внешнего источника деформаций. Обсуждаемая модификация уравнений за счет многокомпонентности самого адсорбента или адсорбата не зависит от этого фактора и здесь не обсуждается.

С многокомпонентными адсорбентами и смесями молекул адсорбата приходится иметь дело при обсуждении влияния реального многокомпонентного состава паров и жидкостей в пористых и дисперсных материалах, которые редко бывают однокомпонентными, и в которых происходят сложные процессы перераспределения компонентов, особенно на границах раздела фаз. Это приводит к поверхностной сегрегации компонентов, или даже к их объемному расслаиванию в своих фазах, что может влиять на процессы транспорта и на протекание стадий химических превращений внутри пространства пор [13–16].

Основное внимание данной работы уделяется учету локальных микроскопических характеристик колебательного движения компонентов, ответственных за изменение среднего параметра решеточной системы, при изменении плотности и состава смесей адсорбционного флюида и твердого тела. Для описания микроскопических распределений в многокомпонентных конденсированных системах необходимо введение кластерных ФР [2], чтобы учесть разные связанные ассоциаты и их колебания [17], а также как эти коэффициенты упругости колебательных движений входят в средние локальные механические модули.

2. СТРУКТУРНЫЕ ФУНКЦИИ

В МРГ объем системы V делится на ячейки порока размера твердой сферы частицы. Такой выбор величины $v_0 = \gamma_s \lambda^3$ (γ_s – фактор формы) накладывает условие однократного заполнения объема ячейки при помещении в нее молекулы; λ – среднее расстояние между молекулами в плотной фазе. Учитывая явный вид потенциала Леннард–Джонса (Л–Д) [18], имеем, что $\lambda = 2^{1/2} \sigma$, где σ – размер твердой сферы. Всего имеется три шкалы

размеров: молекулярный (L_1), надмолекулярный (L_2) и размер образца (L_3).

Пусть объем системы $V = L_3^3$ разбит на два типа фаз m : 1) пространство пор, и 2) пространство твердого тела. Каждая из областей включает в себя также области границ раздела твердое – пора, относящиеся к данной фазе в силу не смешивания контактирующих фаз (это условие допускает наличие шероховатых границ раздела фаз). Символ $q \in m$ означает, что данная группа узлов на мезо-уровне L_2 относится к указанным областям. Тогда символ (m, q) указывает на характерные подобласти типа q в области m .

Обозначим, соответственно, через $t(m)$ и $t(m, q)$ число типов узлов в области m и в подобласти q области m ; причем должно быть $\sum_q t(m, q) = t(m)$. Введем ниже везде символ f – символ типа узлов в подобласти (m, q) , и будем предполагать слоевое или квази-слоевое расположение узлов типа f . Кроме того, между соседними порами есть области сочленения со своими номерами типа узлов $f \in t_m(qp)$ [9, 10], что по инверсии фаз соответствует также твердой фазе в области сочленения пор.

В двухуровневой структурной модели объема пористого тела [9, 10] будем моделировать пористую структуру с помощью участков пор некоторого характерного размера L_2 ($L_3 \gg L_2 \gg \lambda$), где λ – размер адсорбата. Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером H определенной геометрии (шелевидные, цилиндрические и сферические), где H – ширина для щелей или диаметр для сфер и цилиндров, либо элементарные объемы структуры твердого тела в случае глобулярных систем (тогда геометрия пор задается через характеристики глобул). В общем случае $H \leq L_2$. При $H = L$ пора занимает весь рассматриваемый участок. При $H = 0$ пора отсутствует, что позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком q .

Будем отражать символом $m = 1$ объем пор и $m = 2$ область твердого тела. Символ H_m означает, что элементарные объемы пор и областей твердых тел характеризуются характерными размерами H_m . Для каждой фазы m зададим надмолекулярную структуру функциями распределений (ФР) F_q – характеризующих долю участков типа q , и F_{qp} – характеризующих вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p , $\sum_p F_{qp} = F_q$, $1 \leq q, p \leq t(m)$, где $t(m)$ – число типов рассматриваемых участков пористого тела. Также введем функцию H_{qp} – условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении), $F_{qp} = F_q H_{qp}$, причем $\sum_p H_{qp} = 1$.

(Если формально допустить, как в работе [2], что символ q может иметь отрицательные значения для твердого тела, и положительные значения для области пор, то символ m можно опустить.)

Аналогично для молекулярного уровня можно составить балансовые связи для внутренних типов узлов f и g , где $F_{q,f}$ — доля узлов типа f для поры типа q , $\sum_f^{t(m,q)} F_{q,f} = F_q$. Функции $H_{q,f;p,g}$ характеризуют вероятность нахождения пары узлов q, f и p, g . Условные распределения узлов разного типа могут быть выражены через условную парную корреляционную функцию $H_{q,f;p,g} = F_{q,f;p,g}/F_{q,f}$ и $\sum_{g=1}^{t(m,p)} H_{q,f;p,g} = H_{qp}$. Таким образом, в каждой области $m = 1$ и 2 , есть свои числа узлов типа $f \in t(m, q)$.

3. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ

На молекулярном уровне МРГ учитывает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение ячейки (узла) разными молекулами, и взаимодействия между ними (ниже используется квазихимическое приближение (КХП) учет взаимодействия). МРГ применима в широких диапазонах изменений концентраций флюида и температур [10–12]. В рассматриваемой модели для каждого узла типа f , $1 \leq f \leq t(1, q)$, участка q имеется своя вероятность заполнения $\theta_{q,f}$. Узел q, f характеризуется локальной парциальной константой Генри $a_{q,f}^i = a_{q,f}^{i0} \exp(bE_{q,f}^i)$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, $E_{q,f}^i$ — энергия связи молекулы i с атомами стенки поры, она выражается через параметры атом-атомного взаимодействия адсорбат–адсорбент (см. подробнее [10]), k_B — константа Больцмана.

Другими параметрами теории являются параметры парных потенциальных функций взаимодействий между компонентами. Латеральное взаимодействие компонентов ij будем описывать потенциалом Ми: $\epsilon_{q,f;p,g}^{ij} = 4\epsilon_{q,f;p,g}^{ij0} \{(\sigma_{ij}/r_{q,f;p,g}^{ij})^n - (\sigma_{ij}/r_{q,f;p,g}^{ij})^m\}$, где $r_{q,f;p,g}^{ij}$ — расстояния между частицами i и j в разных узлах q, f и p, g ; $\epsilon_{q,f;p,g}^{ij0}$ и σ_{ij} — параметры парного потенциала, n и m — параметры потенциала Ми (значения $n = 12$ и $m = 6$ отвечают потенциалу Л–Д) [18, 19]. Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю: $\epsilon_{q,f;p,g}^{iV} = \epsilon_{q,f;p,g}^{Vj} = \epsilon_{q,f;p,g}^{VV}$ [10, 12].

Концентрационные распределения будем задавать локальными концентрациями $\theta_{q,f}^i$ [2, 8], характеризующими вероятность заполнения узла q, f частицей i , $1 \leq i \leq s_{q,f}$, $s_{q,f}$ — число компонентов в узле q, f ; $\sum_{i=1}^{s_{q,f}} \theta_{q,f}^i = 1$, и парными функциями

$\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, характеризующими вероятность нахождения компонентов i и j в ближайших узлах q, f и p, g .

Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид: $\sum_{i=1}^{s_{q,f}} \theta_{q,f;p,g}^{ij} = \theta_{p,g}^j$, и

$\sum_{j=1}^{s_{p,g}} \theta_{q,f;p,g}^{ij} = \theta_{q,f}^i$. Величина $\theta_{q,f}^i$ представляет собой локальную числовую плотность частиц i в узле q, f , где $f \in t(m, q)$ или $t_m(qp)$. Для всей системы величина $\theta_i = N_i/M$ определяет концентрацию компонента i (N_i — число частиц сорта i , M — число узлов). Ее связь с общепринятой концентрацией n_i (число частиц сорта i в единице объема) запишется как $\theta_i = n_i v_0$, где v_0 — средний объем узла.

Равновесное распределение компонентов системы по пространству описывается функциями $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, подчиняющимися, использованному в теории [2, 8] и в данной работе, уравнению КХП:

$$\theta_{q,f;p,g}^{ii} \theta_{q,f;p,g}^{jj} = \theta_{q,f;p,g}^{ij} \theta_{q,f;p,g}^{ji} \times \exp\{\beta[\epsilon_{q,f;p,g}^{ii} + \epsilon_{q,f;p,g}^{jj} - \epsilon_{q,f;p,g}^{ij} - \epsilon_{q,f;p,g}^{ji}]\}, \quad (1)$$

иначе эволюция парных функций должна рассчитываться по кинетическим уравнениям [2, 8]. С помощью парных функций введем также кластерные функции распределений, которые характеризуют вероятность реализации кластеров вокруг центрального узла q, f с компонентом i :

$$\Lambda_{q,f;p,g}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}) = C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}} \prod_{j=1}^{s_{p,g}} [t_{q,f;p,g}^{ij}]^{k_{q,f;p,g}^{ij}}, \quad (2)$$

здесь $t_{q,f;p,g}^{ij}$ — условная вероятность нахождения компонента j на узле p, g рядом с компонентом i на узле q, f ; $\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}$ — полная совокупность чисел соседей, означающих число соседних компонентов j на узлах p, g — эти числа характеризуют состав локального кластера/ассоциата который определяет колебательный вклад в рамках квази-димерной модели колебаний [10, 17]. Здесь $C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}}$ есть число сочетаний, характеризующее статвес конфигурации с заданным числом связей $k_{q,f;p,g}^{ij}$; причем для числа соседних вакансий имеем $k_{q,f;p,g}^{iV} = z_{qp} - \sum_{j=1}^{s_{p,g}-1} k_{q,f;p,g}^{ij}$.

4. ЛОКАЛЬНЫЕ ПАРЦИАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ

Для расчета парциальных изотерм адсорбции $\theta_i(P)$ для локальных заполнений узлов разных групп $\theta_{q,f}^i$ используем выражения работы [8–10, 12], учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между ближайшими частицами. Парциальные изотермы

как функции внешнего давления молекул адсорбтива $\{P_j\}$ записываются в виде взвешенных составляемых от локальных парциальных изотерм для каждого типа узла в виде

$$\theta_i(\{P_j\}) = \sum_{q,f=1}^{i_{l,q}} F_{q,f} \theta_{q,f}^i(\{P_j\}), \quad (3)$$

$$\exp(\beta \mu_{q,f}^{is}) = \beta v_{q,f}^0 \exp(\beta E_{q,f}^i) P_i = \theta_{q,f}^i \Lambda_{q,f}^i / \theta_{q,f}^s,$$

где величина $\mu_{q,f}^{is} = \mu_{q,f}^i(\text{con}) - \mu_{q,f}^s(\text{con})$ есть разность между конфигурационными составляющими химических потенциалов компонента i и вакансии (индекс s относится к вакансиям), опре-

деляющими локальное равновесие в узле q, f ; параметр $E_{q,f}^i$, входящий в локальную константу Генри $a_{q,f}^i$, может быть функцией температуры и локального состава вокруг узлов q, f и p, g ; $\Lambda_{q,f}^i$ — функции неидеальности, учитывающие латеральные взаимодействия $\epsilon_{q,f;p,g}^{ij}$ между частицами j , находящимися в соседних узлах p, g и частицей i в узле q, f , и отражающая влияние соседей компонента i в узле q, f на ее внутренние движения. Для мобильной фазы и для адсорбента имеем, соответственно:

$$\Lambda_{q,f}^i = \prod_{p,g} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \int_{\lambda_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}^-}^{\lambda_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}^+} \frac{\theta_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\}) S(\lambda_{q,f;p,g}) d\lambda_{q,f;p,g}}{Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})}, \quad (4)$$

$$\Lambda_{q,f}^i = \prod_{p,g} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \frac{\theta_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})}{Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})}.$$

Для перебора всех конфигураций компонентов смеси введено сокращенное обозначение в виде суммы по $\mathbf{k}(q, f; p, g)$: $\sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \equiv \sum_{k_{q,f;p,g}^{i1}=0}^{z_{q,f;p,g}} \sum_{k_{q,f;p,g}^{i2}=0}^{z_{q,f;p,g}-k_{q,f;p,g}^{i1}} \dots \sum_{k_{q,f;p,g}^{is}=0}^{z_{q,f;p,g}-k_{q,f;p,g}^{i1}-\dots-k_{q,f;p,g}^{i{s-1}}}$, здесь $k_{q,f;p,g}^{i*} = \sum_{j=1}^{s_{p,g}-2} k_{q,f;p,g}^{ij}$, символ $k_{q,f;p,g}^{ij}$ означает множество частиц j в узле p, g , значения которых меняются $0 \leq k_{q,f;p,g}^{ij} \leq z_{q,f;p,g}$, рядом с центральной частицей сорта i в узле q, f . В КХП функция $\theta_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})$ в (4) запишется как $\theta_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\}) = \prod_{j=1}^{s_{p,g}} C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}} \times [t_{q,f;p,g}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{q,f;p,g}^{ij})]^{k_{q,f;p,g}^{ij}}$.

В функциях $\Lambda_{q,f}^i$ введены обозначения для $Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})$ — статсуммы внутренних движений компонента i в узле q, f ; для жидкости $Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\}) = Q_{q,f,lr}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})$ (подробнее см. [20]), а для твердого тела $Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\}) = Q_{q,f,vib}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})$. Отличия во внутренних движениях компонента i в узле слоя q, f отражает наличие двух ветвей изотерм на химический потенциал компонента в разных фазах [21]. Отличия для твердого тела и жидкости проявляются в процедурах усреднений по колебаниям и по смещениям центров масс с функциями $S(\lambda_{q,f;p,g})$, где $\lambda_{q,f;p,g}$ — расстояние между центрами ячеек находящимися в соседних слоях q, f и p, g (см. [20, 22]).

В работах [2, 8] указано, что для локальных парциальных изотерм для атомов твердого адсорбента имеются аналогичные выражения, в которых вместо соседних компонент флюида фигурируют компоненты адсорбента. С учетом инверсии фаз в рамках данного подхода нет необходимости дублировать уравнения. При описании адсорбента в формулах (3) отсутствуют вклады $E_{q,f}^i = 0$. Указанные выше условия нормировок на унарные и парные функции одинаково выписываются для объемных областей, содержащих поры и зерна адсорбента. Однако при записи уравнений (3) следует учитывать, что движения компонентов в указанных фазах различаются: в выражениях для предэкспонент $a_{q,f}^{i0}$ входят поступательное и колебательные движения для мобильных компонентов и только колебательные движения для атомов адсорбента.

Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}^i$ находится из системы уравнений (3), задавая θ_i итерационным методом Ньютона. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз адсорбата определялись с помощью построения Максвелла [10–12].

Объем и локальные связи. В ходе изменения состояния системы адсорбент–адсорбат меняются эти длины связей. Зная локальные парциальные вклады $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ от соседних пар молекул ij и характер распределения компонентов по пространству $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, можно, как указано выше, рассчитать

среднее значение постоянной решетки $\lambda_{q,f;p,g}$, где $\lambda_{q,f;p,g} = \sum_{ij} \lambda_{q,f;p,g}^{ij} \theta_{q,f;p,g}^{ij}$.

Определим средний объем ячейки системы через связи $V = \bar{v}_{q,f}^0 M$, $\bar{v}_{q,f}^0 = v_0$, где M есть число частиц системы, включая вакансии, или полное число узлов.

Обозначим локальное значение объема ячейки $\bar{v}_{q,f}^0$ с номером q, f через $v_{q,f}^0 = \gamma_s \lambda_{q,f;p,g}^2 \times [\lambda_{q,f;p,g-1} + \lambda_{q,f;p,g+1}]/2$, здесь условно символы $p, g \pm 1$ можно заменить на символы $q, f \pm 1$; ω , относящиеся к соседним узлам g в направлении оси $\omega = x, y, z$, от узла q, f . Локальный объем ячейки связан с полным объемом системы V через номер пар соседних узлов q, f и q, g как

$$V(\{\lambda_{q,f;p,g}\}) = \sum_{f=1}^M v_{q,f} = \gamma_s \sum_{q,f=1}^M \prod_{\omega} \lambda_{q,f;\omega}, \quad (5)$$

$$\lambda_{q,f;\omega} = [\lambda_{q,f;q,f-1;\omega} + \lambda_{q,f;q,f+1;\omega}]/2.$$

Величины средних длин связей между узлами $\lambda_{q,f;p,g;\omega}$ относятся к ближайшим соседям, определяющим объемы $v_{q,f}$ ячеек с номером q, f . Сами длины связей находим из указанного ниже условия локального механического равновесия.

Это позволяет сохранить всю микроскопическую информацию о системе. То есть связь между величиной макроскопического элементарного объема V_e (этот объем обычно подразумевается в уравнениях теории упругости и обозначается как dV) и локальными объемами компонентов системы дается в виде $V_e = V_e(\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}_\tau)$, как функция тех же самых микроскопических распределений и длин конкретных связей, как это следует из указанных выше структурных функций двухуровневой модели и заселенности узлов q, f внутри этого объема. Нижний индекс τ указывает характерный интервал времени, к которому относятся указанные величины. На больших временах при достижении фазового равновесия это будет равновесное состояние элементарного объема. Вопросы эволюции и связи рассматриваемой модели с кинетическими уравнениями, описывающими эволюцию адсорбента разбираются в работах [2, 8] и здесь не дублируются.

5. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Свободная энергия многокомпонентной смеси F складывается из трех слагаемых $F = F_{lat} + F_{vib} + F_{tr} = \sum_{q,f} F_{q,f} \Psi_{q,f} (F_{q,f}^{lat} + F_{q,f}^{vib} + F_{q,f}^{tr})$, описывающих решеточные вклады F_{lat} межчастичных взаимодействий и вклады колебательного F_{vib} и поступательного F_{tr} (отсутствующего для адсорбента) движения компонентов в каждом из узлов пере-

ходной области [2]. Функция $\Psi_{q,f} = v_{q,f}^0 / \bar{v}_{q,f}^0$ явным образом отражает локальное изменение длин решетки, отсчитанное от начального недеформированного состояния [23]. Данная запись свободной энергии должна быть уточнена для двухуровневой модели за счет учета влияния соседних частиц на колебательные степени свободы. Это реализуется если использовать перебор всех конкретных локальных окружений $\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}$ вокруг центральной частицы i .

Потенциальная энергия и энтропия неоднородных слоев в $F_{q,f}^{lat} = E_{q,f}^{pot} - TS_{q,f}^{lat}$ имеют вид

$$E_{q,f}^{pot} = \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i (E_{q,f}^i + \tilde{E}_{q,f}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\})/2),$$

$$S_{q,f}^{lat} = S_{q,f}^{(1)} + S_{q,f}^{(2)}, \quad \text{где} \quad (6)$$

$$S_{q,f}^{(1)} = k_B \sum_{i=1}^s \theta_{q,f}^i \ln \theta_{q,f}^i,$$

где $E_{q,f}^i$ — энергия компонента i в слое q , находящегося в поле адсорбента [10, 24]; $S_{q,f}^{(1)}$ и $S_{q,f}^{(2)}$ — одно- и двухчастичные вклады в энтропию; t — число монослоев в переходной области границы.

Здесь и ниже сумма по сортам частиц в $E_{q,f}^{pot}$ исключает нулевые слагаемые от вакансий, тогда как в энтропию входят статвеса, отражающие наличие вакансий. Вклады латеральных взаимодействий в $\tilde{E}_{q,f}^i$ для компонентов i в узлах q, f идентичные по структуре выражения для адсорбента и мобильной фазы

$$\tilde{E}_{q,f}^i = \sum_{p,g} \sum_{k(q,f;p,g)} \sum_{j=1}^{s_{p,g}-1} \int_{\lambda_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}}^{\lambda_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}} \epsilon_{q,f;p,g}^{ij} \times$$

$$\times (\lambda_{q,f;p,g}^{ij} k_{q,f;p,g}^{ij} \Lambda_{q,f;p,g}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}(\lambda_{q,f;p,g}^{ij})\}) \times S_n(\lambda_{q,f;p,g}^{ij}) d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}, \quad (7)$$

здесь используются кластерные функции распределений вкладов, введенные выше.

Выражение для энтропии через кластерные распределения запишется как

$$S_{q,f}^{(2)} = \frac{k_B}{2} \sum_{p,g} \sum_{k(q,f;p,g)} \sum_{i,j=1}^{s_{p,g}-1} \int_{\lambda_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}}^{\lambda_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}} \theta_{q,f}^i \times$$

$$\times [k_{q,f;p,g}^{ij} [\ln \theta_{q,f}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)) \Lambda_{q,f;p,g}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}) - \ln(\theta_{q,f}^i \theta_{p,g}^j) \Lambda_{q,f;p,g}^{i*}(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\})] S(\lambda_{q,f;p,g}^{ij}) d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}. \quad (8)$$

Структура вклада S_2 такова, что парные функции $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$ и $\Lambda_{q,f;p,g}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\})$ относятся к коррелированному распределению частиц по узлам решетки, а символ $\Lambda_{q,f;p,g}^{i*}(\{k(q,f;p,g)\})$ относится к хаотическо-

му распределению частиц: $\Lambda_{q,f;p,g}^{i*}(\{k(q,f;p,g)\}) = \prod_{p,g} (\theta_{p,g}^i)^{k_{q,f;p,g}^{ij}}$.

Колебательный вклад F_{vib} в свободную энергию неоднородных смесей адсорбента и мобильной фазы запишется как:

$$F_{q,f}^{vib} = -kT \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \Lambda_{q,f}^i \times (\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}) \ln Q_{q,f,vib}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}), \quad (9)$$

$$F_{q,f}^{vib} = -kT \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \times \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \sum_{j=1}^{s_{p,g}-1} \int_{r_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}^-}^{r_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}^+} \Lambda_{q,f}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}) \ln Q_{q,f,vib}^i \times (\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{qp}^{ij}\}) S_n(\lambda_{qp}^{ij}) d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}, \quad (10)$$

где индекс $\mathbf{k}(q,f;p,g)$ фиксирует состояние ближайших соседей сорта $1 \leq j \leq s_{p,g}$ вокруг центральной частицы i в узле q,f , поэтому в (10) интегрирование ведется по соответствующим смещениям $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$, как и в формуле (7). Расчет частоты колебательного движения проводится при фиксированном расположении всех соседей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ [20, 21].

Свободная энергия поступательного движения молекул мобильной фазы равна:

$$F_{q,f}^{tr} = -kT \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \sum_{j=1}^{s_{p,g}-1} \int_{r_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}^-}^{r_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}^+} \Lambda_{q,f}^i \times (\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}) \ln Q_{q,f,tr}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \lambda_{qp}^{ij}) \times S_n(\lambda_{qp}^{ij}) d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}, \quad (11)$$

где статистическая сумма поступательного движения функция $Q_{q,f,tr}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \lambda_{q,f;p,g}^{ij})$, зависит от переменных, содержащих варьируемые длины между компонентами смеси $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$ (подробнее см. в [20]).

Уравнения (6)–(10) выписаны однотипно для твердого тела и мобильной фазы. Потеря в адсорбенте поступательной степени свободы частиц в мобильной фазе приводит к снятию интеграла, как это указано выше для функции неидеальности, входящей в формулу (3) [20]. Отличие уравнений (6)–(11) по сравнению с выражениями [20] связано с переходом на более детальное описание распределения пар соседей ij в $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$, оперирующим средними размерами ячеек $\lambda_{q,f;p,g}$. Отметим, что в общем случае необходимо учитывать влияние колебательного движения на изменение па-

раметров латерального взаимодействия в виде [10, 24]:

$$\tilde{\epsilon}_{qp}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)) = \int_{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}-b}^{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}+b} \epsilon_{q,f;p,g}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)|\xi_\chi) \times \theta_{q,f;p,g}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)|\xi_\chi) S_{q,f;p,g}^{ij}(\xi_\chi) d\xi_\chi / \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \quad (12)$$

где процедура усреднения зависит от способа расчета колебательного спектра. Даже в простейшем случае учета движения центральной частицы в поле неподвижных соседей получается учет ангармонических эффектов. Перенормированные значения $\tilde{\epsilon}_{q,f;p,g}^{ij}$ должны входить во все выражения, выписанные выше в формулах (3), (4) и (6)–(11) и используемые ниже.

Локальные механические равновесия. Выписанные выражения для равновесной свободной энергии системы адсорбат–адсорбент $F(\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\})$ используются для нахождения множества длин связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ из микроскопических условий на локальное механическое равновесие всех частиц системы при постоянной температуре T [25, 26]:

$$\frac{\partial F}{\partial v_{q,f}} = \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} \frac{\partial F}{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = -P_{q,f}, \quad (13)$$

где $F_{q,f;p,g}^{ij} = \partial F / \partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}$, $P_{q,f}$ – полное локальное механическое давление в ячейке слоя q,f , включающее в себя учет изменения количества вакансий за счет деформации ячейки q,f системы и за счет изотермического обмена частицами разного сорта с резервуаром. Микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема [25, 26] дает следующее выражение:

$$P_{q,f} = \int_0^{\theta_q} \frac{1}{v_{q,f}} \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i d(\mu_{q,f}^{is}), \quad (14)$$

где $\mu_{q,f}^{is}$ есть разность между конфигурационными составляющими химических потенциалов компонента i и вакансии – выражаемая уравнением локальной парциальной изотермы (3). Верхний предел интегрирования (14) представляет собой брутто плотность заполнения ($\theta_{q,f} = \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i$) локальной ячейки q,f . В равновесном состоянии интегрирование по плотности может проводиться по изотермическим связям в любом порядке до одновременного достижения, как суммарного значения $\theta_{q,f}$, так и тех значений парциальных заполнений $\theta_{q,f}^i$, которые отвечают данному равновесному состоянию при заданных величинах хи-

мических потенциалов $\mu_{q,f}^{is}$, $1 \leq i \leq s_{q,f} - 1$, зависящих от парциального давления компонента i в термостате P_i^0 (в идеальном газе). Величины объемов ячеек, отвечающие текущему значению θ_i , $1 \leq i \leq s_{q,f} - 1$, меняются по мере изменения степени заполнения решетки согласно (5). Выражение для $P_{q,f}$ можно записать по аналогии с (13) как $P_{q,f} = \sum_{q,g} z_{q,f;p,g} P_{q,f;p,g} = \sum_{q,g} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} P_{q,f;p,g}^{ij}$, что дает уравнения на длины связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$:

$$\begin{aligned} F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} &= -P_{q,f;p,g}^{ij} = \\ &= -\beta^{-1} \int_0^{\theta_{q,f}} \frac{1}{v_{q,f}} \times \\ &\times \left[\Delta_{ij} \theta_{q,f}^i \frac{d(\ln(\theta_{q,f}^i / \theta_{q,f}^s))}{d\theta_{q,f}} + \frac{d \ln \Lambda_{q,f}^i}{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{d\theta_{q,f}} \right] d\theta_{q,f}. \end{aligned} \quad (15)$$

Число уравнений (15) совпадает с числом неизвестных длин связей $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$. Способы упрощения расчета $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$ обсуждаются в работе [25].

6. МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДУЛИ И УПРУГИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Уравнения на локальные изотермы (3), (4) и свободной энергии (6)–(11) для сильно неоднородной системы построены в рамках кластерного подхода [12]. В нем рассматриваются все локальные конфигурации соседних частиц при фиксированном состоянии занятости центрального узла любым из s компонентов смеси. Все отдельные кластеры (кластер = центр + соседи) зацепляются друг за друга посредством связей между соседними частицами и ищется общее самосогласованное решение на распределение компонентов смеси для всей неоднородной решетки. Этот подход удобен для учета внутренних локальных движений. Для поступательного движения такое описание приводит к геометрической модели [10, 27], а для колебательного движения к использованию квази-димерной модели, введенной в работах [10, 28]. Эта модель отражает произвольные локальные плотности сильно неоднородных систем и средние значения частот частиц, находящихся в поле неподвижных соседей (она аналогична модели Эйнштейна для твердых и модели Ми для плотной жидкости [19]). Модель дает аналитическое выражение на частоту колебаний для каждого локального окружения центральной частицы. Она была введена в силу практической невозможности учета всех конфигураций в многокомпонентной смеси и расчета для них полного колебательного спектра [2, 30]. Для расчета термодина-

мических свойств системы замена полного колебательного спектра на среднее значение частоты приводит к относительно небольшим отличиям [31]. Другим удобством данной модели является возможность учета с ее помощью эффектов ангармонизма (12).

Кластерный подход позволяет упростить процедуру построения связи между механическими модулями и упругими коэффициентами. В работе [8] было показано, что структура локального и среднего механического модуля $C_{q,f}^{wk}$ и $C_{\omega k}$ выражается как:

$$C_{q,f}^{\omega k} = \frac{\partial^2 F_{q,f}(v)}{\partial \lambda_{q,f;\omega} \partial \lambda_{q,f;k}}, \quad C_{\omega k} = \sum_{q,f=1}^{l(L_n)} F_{q,f} C_{q,f}^{\omega k}, \quad (16)$$

который соответствует микроскопическому уровню рассматриваемой структурной модели (где $F_{q,f}(v)$ определено в (6)–(11), v – средний объем ячейки). По аналогии с уравнениями (3), (4) и (6)–(11) для средних величин, механический модуль системы $C_{\omega k}$ запишется через взвешивание локальных вкладов $C_{q,f}^{\omega k}$, где $F_{q,f}$ есть статвес узлов типа q, f в адсорбенте. Усреднение проводится по области $M(L_n)$, индекс $n = 1, 2, 3$ – относится к трем пространственным шкалам, символ $M(L_n)$ означает число узлов области размера L_n . По этой области проводится усреднение локального механического модуля, и соответственно для нее имеется свое число типов узлов $l(L_n)$ в верхнем пределе.

Ограничимся рассмотрением модуля сжатия вдоль главных осей ($\omega = k$) и будем использовать для учета колебаний квази-димерную модель. Используя метод однородной деформации [32], в котором определяется плотность энергии при произвольной деформации элементарного объема из состояния равновесия, и проводится сравнение с аналогичным выражением для макроскопического выражения в теории упругости, получим выражение для механического модуля сжатия $C_{q,f}^{\omega k}$ в направлении i (при $k = \omega$) через локальные упругие коэффициенты:

$$\begin{aligned} C_{q,f}^{\omega \omega} &= U_{q,f;\omega} / (2\lambda_{q,f;\omega}), \\ U_{q,f;\omega} &= \partial^2 E_{q,f}(v) / \partial \lambda_{q,f;\omega}^2, \end{aligned} \quad (17)$$

где $E_{q,f}(v)$ определяется формулами (6) и (7). Эта структура аналогична известной связи [32], и она в нее переходит для однородной решетки. В рассматриваемой задаче формула (16) дает способ расчета локального модуля после решения сложной системы уравнений на неоднородное распределение ФР разделов 3 и 4. Оба выражения (16) и (17) являются усредненными выражениями по вкладам компонентов i и по их локальному окружению соседними частицами $\{k(q, f; p, g)\}$. Это

позволяет записать локальные коэффициенты упругости через локальные парциальные $U_{q,f}^{i\omega}$ и кластерные $U_{q,f;p,g}^{ij\omega}$ коэффициенты упругости в виде:

$$C_{q,f}^{\omega\omega} = \sum_{i=1}^{s_{q,f}} U_{q,f;\omega}^i / (2\lambda_{q,f;\omega}^i) = \sum_{i=1}^{s_{q,f}} \sum_{p,g} \sum_{j=1}^{s_{p,g}} U_{q,f;p,g;\omega}^{ij} / (2\lambda_{q,f;p,g;\omega}^{ij}), \quad (18)$$

которые связаны с характеристиками потенциального взаимодействия в микроскопической модели через соответствующие вторые производные $U_{q,f;\omega}^i = \partial^2 E_{q,f}^i(v) / \partial \lambda_{q,f;\omega}^{i2}$ (энергия $E_{q,f}^i(v)$, приходящаяся на узел q, f , определена в формуле (7)) и $U_{q,f;p,g;\omega}^{ij} = \partial^2 \tilde{E}_{q,f;p,g}^{ij}(v) / \partial \lambda_{q,f;p,g;\omega}^{ij2}$ (энергетический вклад парного взаимодействия в формуле (7)); здесь $\lambda_{q,f;\omega}^i = \sum_{p,g} \sum_{j=1}^{s_{p,g}} \lambda_{q,f;p,g;\omega}^{ij}$.

Квази-димерная модель дает следующее выражение для локальных частот в виде $v_{q,f;\omega}^i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{d(\mathbf{k}) U_{q,f;\omega}^i}{\mu_{q,f;\omega}^i} \right)^{1/2}$, где $\mu_{q,f;\omega}^i$ — приведенная локальная масса квази-димера, коэффициент упругости $U_{q,f;\omega}^i$ и $d(\mathbf{k})$ — корректировочная функция для паро-жидкостного адсорбата [10, 21], обеспечивающая переход от плотной жидкости к димеру в паре, т.е. чтобы при малых плотностях $U_{q,f;\omega}^i$ и $\mu_{q,f;\omega}^i$ переходили в коэффициент упругости и приведенную массу димера.

Знание локальных упругих коэффициентов дают возможность рассчитать локальные частоты и статсумму локальных колебаний молекулы i в окружении с частотой $v_{q,f;\omega}^i$ в направлении ω : $Q_{q,f}^{i,vib}(\mathbf{k}) = \prod_{\omega} (2\text{sh}[\beta \hbar v_{q,f;\omega}^i(\mathbf{k})/2])^{-\Phi_{q,f;\omega}^i}$. Если использовать усредненную по осям величину частоты $v_{q,f}^i$ то $Q_{q,f}^{i,vib}(\mathbf{k}) = (2\text{sh}[\beta \hbar v_{q,f}^i(\mathbf{k})/2])^{-\Phi_{q,f}^i}$, где функция $\Phi_{q,f}^i$ характеризует среднее число степеней колебательной свободы молекулы i в узле q, f [10, 33] (выше $\Phi_{q,f;\omega}^i$ есть аналогичное число для фиксированного направления ω).

Для паро — жидкостных систем в щели имеем следующие коэффициенты упругости. Для простоты ограничимся двумя ситуациями: адсорбат в узле f образует с атомом h адсорбента “димер” $ih(s)$, либо адсорбат в узле f не имеет соседних атомов адсорбента, тогда он образует димер ij с одной из молекулой j , находящейся в узле g с наибольшей энергией связи, чтобы сформировать свободный димер. К первому случаю относятся соот-

ношения $U_{q,f;\omega}^i > 1.5 - 2.0\epsilon_0$ — это так называемая сильная адсорбция [12], при $U_{q,f;\omega}^i < 1.5\epsilon_0$ — слабая адсорбция — ситуация относится ко второму случаю.

В первом случае коэффициент упругости $U_{q,f;\omega}^i$ описывается формулой

$$U_{q,f;\omega}^i = \sum_{h \in z_{q,f}} \frac{4\epsilon_{Ash}^i}{\lambda_{q,f;s,h}^2} (D_{q,f;s,h;\omega}^{in_s} - D_{q,f;s,h;\omega}^{im_s}) + 4 \sum_{g \in z_{q,f}} \sum_j \epsilon_{ij0} \frac{k_{q,f;p,g}^{ij}}{\lambda_{q,f;p,g}^2} (D_{q,f;p,g;\omega}^{ijn} - D_{q,f;p,g;\omega}^{ijm}), \quad (19)$$

в которой вклад латеральных взаимодействий стремится к нулю при уменьшении плотности и остаются только вклады от поверхности. Здесь введены параметры модели потенциала Ми ($q, f; p, g$ — любые узлы системы, i, j — сорта частиц): $\epsilon_{q,f;p,g}^{ij} = 4\epsilon_{q,f;p,g}^{ij0} \times \{(\sigma_{ij}/r_{q,f;p,g}^{ij})^{n_s} - (\sigma_{ij}/r_{q,f;p,g}^{ij})^{m_s}\}$ для стенки $h(s)$ — адсорбат i с коэффициентами n_s и m_s , а также ϵ_{Ash} и σ_{Ash} — параметры потенциала молекула — стенка, по аналогии с обычными параметрами потенциала Л—Д [10, 34–37]. В первой сумме индекс h пробегает по соседним атомам адсорбента, а во втором слагаемом суммирование идет по соседним молекулам адсорбата. Структура обоих вкладов аналогична, т.к. используется один тип потенциальных функций. Атомы твердого тела фиксированы, и по ним нет усреднения, а соседи адсорбата в узле f распределены статистически и вклад локальной конфигурации $\mathbf{k}$ отражается множеством чисел $k_{q,f;p,g}^{ij}$.

Здесь использованы следующие обозначения (аналогично для степеней m)

$$D_{q,f;p,g;\omega}^{ij} = \{n[(n+2)\psi_{q,f;p,g}^{\omega 2} - 1]\} (\sigma_{ij}/\lambda_{q,f;p,g}^i)^n, \\ D_{q,f;s,h;\omega}^{in_s} = \{n_s[(n_s+2)\psi_{q,f;s,h}^{\omega 2} - 1]\} (\sigma_{ish}/\lambda_{q,f;s,h}^i)^{n_s}, \\ \psi_{q,f;p,g}^{\omega 2} = [\psi_{q,f;p,g}^{\omega}]^2, \quad \psi_{q,f;p,g}^{\omega} = \Delta\omega_{q,f;p,g}/\lambda_{q,f;p,g} = \frac{(\omega_{q,f;p,g} - \omega_{q,f})}{\lambda_{q,f;p,g}} = -\frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}}{\partial \omega}. \quad (20)$$

Последняя производная характеризует косинус угла между осью ω ($= x, y, z$) и связью между центром узла q, f и координатой соседней частицы внутри ячейки p, g . Во втором выражении (20) для взаимодействия адсорбата с атомами поверхности h введено аналогичное обозначение для производной по смещению центральной частицы в направление α от поверхностного потенциала на расстоянии $\lambda_{q,f;s,h}$. В производной от потенциала стенки учтено, что адсорбат находится в фиксированном поле атома h адсорбента на расстоянии $\lambda_{f;s,h}$. Для паро-жидкостной системы предполагается симметризация вкладов от всех соседей,

что означает $\psi_{f;s,h}^{\omega 2} = [\psi_{f;s,h}^{\omega}]^2 = 1/3$. Символ ω указывает на направление оси относительно направления связи $q, f; p, g$.

Формуле (19) соответствует приведенная масса равна (здесь $m_{s,h}$ — масса атома (или группа атомов) твердого тела)

$$\mu_{q,f;\omega}^{i-1} = m_i^{-1} + \left(\sum_{h \in z_f(1)} m_{s,h} + \sum_{g \in z_f(1)} \sum_j k_{q,f;p,g}^{ij} m_j \right)^{-1}. \quad (21)$$

Здесь учтено, что q, f относится к номеру узла, находящегося рядом, как минимум, с одним узлом поверхности h . Остальная часть “димера” отражает увеличение его размера по мере увеличения плотности адсорбата, попадающего внутрь сферы латеральных взаимодействий $g \in z_f$ на расстоянии первых соседей.

Во втором случае вклад от поверхностных атомов проявляется на расстоянии вторых и более далеких соседей, а среди других адсорбатов молекула i в узле p, g обладает наибольшей энергией связи

$$U_{q,f;\omega}^i = \sum_{h \in z_f} \frac{4\epsilon_{ish}}{\lambda_{q,f;s,h}^2} (D_{q,f;s,h;\omega}^{ins} - D_{q,f;s,h;\omega}^{ims}) + \sum_{p,g} \sum_j \frac{4\epsilon_{ij0}}{\lambda_{q,f;p,g}^2} (D_{q,f;p,g;\omega}^{ijn} - D_{q,f;p,g;\omega}^{ijm}) + \quad (22)$$

$$+ \sum_{\xi \in z_{q,f;p,g}} \frac{4\epsilon_0 k_{q,f;q,\xi}^{ij}}{\lambda_{q,f;q,\xi}^{ij2}} [D_{q,f;q,\xi;\omega}^{ijn} - D_{q,f;q,\xi;\omega}^{ijm}],$$

$$\mu_{q,f;\omega}^{i-1} = m_i^{-1} + [m_j + \sum_{\xi \in z_{q,f;p,g}} \sum_n m_j k_{q,f;q,\xi}^{in}]^{-1}. \quad (23)$$

В формулах (22) и (23) символ $\xi \in z_{q,f;p,g}$ означает, что узел пробегает все соседние узлы вокруг узла f , исключая узел g в первой к.с., занятый частицей j , образующий димер ij .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неравновесное состояние адсорбента описывается неравновесными аналогами термодинамических функций [38]. Для этого надо перейти к анализу свойств изучаемых систем с помощью кинетических уравнений типа [2, 8, 12]. Тогда обеспечивается микроскопическая трактовка не только термодинамических функций, но и самосогласованно с ними всех механических модулей. Такой путь открывает возможность количественного анализа большинства изучаемых систем с твердофазными подсистемами. Становятся возможными пути описания эволюции пористых материалов и процессов их формирования, появляется возможность учета релаксационных процессов и их гистерезисов, протекающих при повторных измерениях с нагрузкой (которые очень часто невоспроизводимы), а также выход на вопросы

устойчивости свойств материалов и их долговечности. Этот вопрос аналогичен материалу, изложенному в работе [8] — здесь он не повторяется.

Отметим только, что для трех введенных характерных шкал размеров (образец, зерно, локальный объем твердого тела) могут быть разные значения механических модулей. Они отражают средние вклады локальных коэффициентов упругости в приближении квази-димерной модели. Внутри одной шкалы размера предполагается идентичность внутреннего строения и свойств системы. На каждом рассматриваемом уровне шкалы размеров реализуется пространственное распределенное аналогичных локальных областей. Размеры соседних уровней могут отличаться от 1 до 3 порядков. На границе размеров между “зерном” L_2 и “локальный объем адсорбата” L_1 возникает широкий спектр промежуточных размеров, которые формально относятся к малым системам, но в силу макроскопического характера всего образца для них можно опускать учет размерных флуктуаций [39].

Использованные в работе уравнения для смесей допускают для простоты соизмеримость размеров компонентов в пространствах пор и адсорбента. Переход на произвольные соотношения между компонентами мобильной фазы и их соотношение к размеру атомов твердого тела относится к традиционному типу моделей МРГ с так называемой многоцентривой блокировкой молекулами узлов решеточной структуры [10, 40–42]. Учет несоизмеримости размеров компонентов усложняет выражения для расчета статистических весов, но не меняет общей структуры построенных выражений для всех термодинамических функций и для кинетических уравнений, описывающих эволюцию конденсированных фаз [43].

В работе учитываются ангармонические вклады колебательного движения, которое меняет длины связей между всеми компонентами системы, как функция температуры и концентраций компонентов [14]. Напомним, что плотность адсорбата может меняться во всем диапазоне плотностей от полного отсутствия в адсорбенте до полного заполнения объема пор. Влияние ангармонизма на параметры межчастичного взаимодействия проявляется во всех равновесных и кинетических характеристиках. Важным моментом настоящего построения механических модулей в сильно неоднородной системе является традиционное положение из однородных макро-фаз, что размер связей определяется только вкладами акустических колебаний (а не оптическими колебаниями).

В работе не обсуждается вопрос о соотношения вкладов поступательного и колебательных движений компонентов в мобильной фазе, связанного с фиксированным числом степеней свободы каждой компонента. Выше через $\phi_{q,f}^i$ обо-

значено число колебательных степеней свободы компонента i (они рассмотрены в работе [33]), тогда число поступательных степеней свободы $b_{q,f}^i$ находится из условия $b_{q,f}^i = 3 - \varphi_{q,f}$, которое должно выполняться для любой плотности системы. Эти числа степеней свободы указанных движений входят в выражения для статсумм компонентов.

Наконец, используемое КХП, отражающее эффекты прямых корреляций, обеспечивает важное свойство моделей микроскопического уровня при учете межмолекулярных взаимодействий — оно обеспечивает самосогласованное описание равновесных и кинетических свойств систем, которое отсутствует в приближении молекулярного поля и других одночастичных приближениях (поэтому их использование некорректно) [12, 39, 43].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хилл Т. // Катализ, вопросы теории и методы исследования: Пер. с англ. М.: Изд-во ин. лит. 1955. С. 276.
2. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453.
3. Gor G.Yu., Neimark A.V. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 6926.
4. Gor G.Yu., Huber P., Bernstein N. // *Applied Physics Reviews*. 2017. V. 4. P. 011303.
5. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Simonov V.N., Fomkin A.A. // *J. Chem. Eng. Data*. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00904>
6. Neimark A.V., Grenev I. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. P. 749.
7. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A. // *Adsorption*. <https://doi.org/10.1007/s10450-022-00370-y>
8. Товбин Ю.К. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. Т. 57. № 1. С. 3.
9. Товбин Ю.К. // *Изв. АН. Сер. химич.* 2003. № 4. С. 827.
10. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
11. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
12. Товбин Ю.К., Теория физико-химических процессов на границе газ—твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
13. Черемской П.Г. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
14. Borowkow M., Zagorski R. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 5397.
15. Forni D., Molinari D., Rossetti I., Pernocine N. // *Appl. Catalysis A: General*. 1999. V. 185. P. 269.
16. Kowalczyk Z., Jodzis S., Sentek J. // *Appl. Catalysis A: General*. 1996. V. 138. P. 83.
17. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
18. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
19. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1. и 2. 1148 с.
20. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
21. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097.
22. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 2. С. 201.
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
24. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 6. С. 1032.
25. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
26. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 8. С. 1135.
27. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
28. Товбин Ю.К. // *Химич. физика*. 2002. Т. 21. № 1. С. 83.
29. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир. 1968. 432 с.
30. Дин П. // *Вычислительные методы в теории твердого тела*. М.: Мир, 1975. С. 209.
31. Товбин Ю.К., Титов С.В., Комаров В.Н. // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. № 2. С. 342.
32. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963. 313 с.
33. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1666.
34. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
35. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
36. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
37. Steele W. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford etc.: Pergamon Press, 1974. 349 p.
38. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788.
39. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
40. Guggenheim E.A. Mixture. Oxford: Univer. Press, 1952. 271 p.
41. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
42. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 4. С. 788.
43. Tovbin Yu.K. // *Progress in Surface Science*. 1990. V.34. № 1–4. P. 1–235.