

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ МЕТАНА И ЭТАНА НА ГРАФИТЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2024 г. С. Ю. Кудряшов

ФГБОУ ВО “Самарский государственный технический университет”, 443100 Самара, Россия

e-mail: kstasu@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2023 г.

После доработки 22.01.2024 г.

Принята к публикации 24.01.2024 г.

Методом Монте-Карло в “гиббсовском” ансамбле рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) метана и этана на базисной грани полубесконечного кристалла графита. Результаты, полученные с помощью описанного расчетного алгоритма, хорошо согласуются с литературными данными. Вычисления проводились в приближении аддитивности атом-атомных потенциалов (ААП), взятых в форме Леннарда–Джонса (6,12). При варьировании параметров ААП в качестве опорной использовали квазижесткую молекулу метана. Эти же параметры ААП позволяют проводить расчет адсорбции этана на графите при допущении, что высота барьера внутреннего вращения при адсорбции не изменяется, однако потенциальная энергия адсорбированной молекулы зависит от угла внутреннего вращения.

Ключевые слова: метан, этан, графит, термодинамические характеристики адсорбции, область Генри, энергия взаимодействия “адсорбат–адсорбент”, метод Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0044453724100031, EDN: NMKNHW

ВВЕДЕНИЕ

Для расчета структурных и термодинамических характеристик различных систем в настоящее время успешно используется компьютерное моделирование методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики [1–5]. Численные методы применяют и для исследования адсорбции [6–8]. В частности, результаты расчета ТХА при предельно малом заполнении поверхности молекулами адсорбата (т.е. в области Генри), могут быть использованы в адсорбционной газовой хроматографии при прогнозировании разделения и компонентов смесей, в том числе содержащих изомеры, и их идентификации [9].

Гетерогенные системы, например, “жидкость–пар”, моделируют методом МК в так называемом “гиббсовском” ансамбле [3, 10–12]. Этот подход был применен при расчете ТХА аргона в области Генри на графите и графите с преадсорбированным монослоем ксенона [13]. В данной работе он адаптирован для случая адсорбции многоатомных молекул — метана и этана. Приближенно можно считать, что молекулы этих адсорбатов либо квазижесткие, т.е. имеют фиксированные геометрические параметры, либо состоят из двух квазижестких фрагментов с одной степенью свободы внутреннего вращения. При этом были также определены

значения параметров полуэмпирических атом-атомных потенциалов (ААП) для вычисления потенциальной энергии адсорбированных молекул.

Системы “углеродный адсорбент — низкомолекулярный углеводород” не только изучались экспериментально, но также неоднократно являлись предметом теоретического анализа и молекулярного моделирования. В качестве примера можно привести работы [14–35]. Вместе с тем, сведения об экспериментальных значениях ТХА метана и этана в области Генри на макropористых графитоподобных адсорбентах с высокой степенью однородности поверхности (например, графитированных термических сажах), сравнительно немногочисленны. Для сопоставления с результатами, полученными методом МК, используются данные из [36–42].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Если метод МК применяется к системе с постоянным числом частиц при фиксированных значениях объема и температуры, то моделирование осуществляется в каноническом статистическом ансамбле с помощью хорошо известного алгоритма Метрополиса. Открытой, в частности, адсорбционной, системе соответствует большой канонический ансамбль [43]. Соответствующие алгоритмы известны и успешно используются на практике,

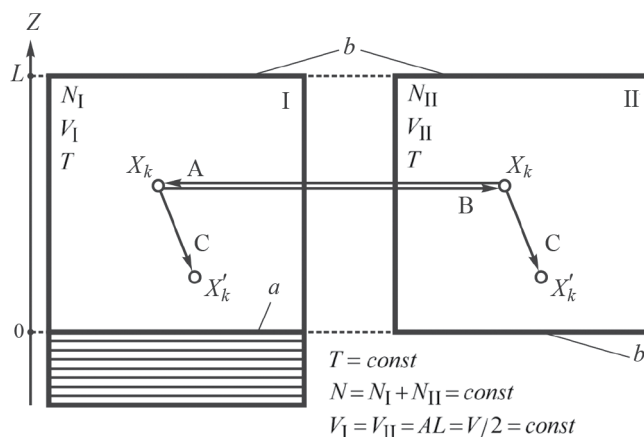


Рис. 1. Модельная адсорбционная система: I – адсорбционная подсистема, II – подсистема сравнения, *a* – плоская поверхность адсорбента, *A* – площадь поверхности, соответствующей объемам V_I и V_{II} , *b* – инертные стенки, **A**, **B** и **C** – способы изменения текущего состояния системы (см. табл. 1).

однако они сложнее, чем классический алгоритм Метрополиса.

Учитывая, что для определения избыточных термодинамических характеристик адсорбционной системы требуется ее сопоставление с системой сравнения, их можно объединить, допустив обмен молекулами только между ними, но не с окружающей средой (рис. 1), что и позволяет применить к такой объединенной системе алгоритм Метрополиса. В обеих подсистемах молекулы адсорбата заполняют щелевидную пору шириной L . В подсистеме I одна из стенок поры представляет собой плоскую поверхность адсорбента, вблизи которой на молекулы действует адсорбционное силовое поле, противоположная стенка поры инертна, т.е. не притягивает молекулы адсорбата и непроницаема для них, в подсистеме II обе стенки поры инертны. Ширина поры L должна быть много больше расстояния, на котором проявляется действие сил притяжения со стороны адсорбента. Плоскостями, параллельными оси z , в обеих подсистемах выделены ячейки одинакового объема $V_I = V_{II} = V/2 = LA$ (A – площадь поверхности). Устанавливающееся в системе равновесие соответствует области Генри, поскольку молекулы друг с другом не взаимодействуют. Площадь поверхности A можно при этом считать сколь угодно большой, чтобы заведомо выполнялось условие ее предельно малого (“нулевого”) заполнения молекулами адсорбата. Применение данного алгоритма была показана на примере расчета ТХА одноатомного газа (аргона) на адсорбентах с математически и физически однородной поверхностями [13].

В случае многоатомной молекулы нужно определить ее потенциальную энергию Φ с учетом зависимости от положения и ориентации молекулы относительно поверхности, а также, если молекула

нежесткая, еще и от внутренних координат (например, углов внутреннего вращения). Если X_k – совокупность координат k -ой молекулы, то ее потенциальная энергия в подсистемах I и II есть $\Phi_I(X_k)$ и $\Phi_{II}(X_k)$ соответственно, а вероятность реализации некоторого состояния системы с постоянным общим числом молекул $N = N_I + N_{II}$, заданным распределением молекул по подсистемам и их координатами, включая внутренние для нежестких молекул, можно представить как [3]:

$$P(N_I, N_{II}, X_k (k=1,2,\dots,N), T) = \text{const} \frac{N!}{N_I! N_{II}!} \times \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\sum_{k=1}^{N_I} \Phi_I(X_k) + \sum_{k=N_I+1}^N \Phi_{II}(X_k) \right) \right], \quad (1)$$

после чего определить так называемые переходные вероятности для разных способов изменения текущего состояния исследуемой системы (табл. 1).

Для построения последовательности состояний системы (образующих цепь Маркова) необходимо выполнить следующие действия:

1. Задать ее начальное состояние – суммарное число частиц N , число частиц в адсорбционной подсистеме N_I , координаты молекул X_k ($k = 1, 2, \dots, N$), ширину поры L и температуру T .
2. Выбрать равномерно распределенное случайное число $0 \leq q \leq 1/3$ и определить способ перехода из текущего состояния в следующее: **A**, если $q < 1/3$, **B**, если $1/3 \leq q < 2/3$ и **C**, если $q \geq 2/3$.
3. Выбрать случайным образом перемещаемую молекулу.
4. Если переход из текущего состояния в следующее будет осуществляться способом **C**, то

Таблица 1. Переходные вероятности для различных способов изменения текущего состояния модельной системы.

Способ изменения текущего состояния		Состояние		Переходная вероятность w
		текущее	предполагаемое следующее	
A	Перенос k -й молекулы без изменения ее координат из подсистемы I в подсистему II.	N_I, N_{II}, X_k	$N_I' = N_I - 1,$ $N_{II}' = N_{II} + 1,$ $X_k' = X_k$	$\min \left\{ 1, \frac{N_I}{N_{II} + 1} \exp \left(- \frac{\Phi_{II}(X_k) - \Phi_I(X_k)}{RT} \right) \right\}$
B	Перенос k -й молекулы без изменения ее координат из подсистемы II в подсистему I.		$N_I' = N_I + 1,$ $N_{II}' = N_{II} - 1,$ $X_k' = X_k.$	$\min \left\{ 1, \frac{N_{II}}{N_I + 1} \exp \left(- \frac{\Phi_I(X_k) - \Phi_{II}(X_k)}{RT} \right) \right\}$
C	Изменение координат k -й молекулы в подсистеме I ($1 \leq k \leq N_I$).		$N_I' = N_I,$ $N_{II}' = N_{II},$ $X_k' \neq X_k.$	$\min \left\{ 1, \exp \left(- \frac{\Phi_I(X_k') - \Phi_I(X_k)}{RT} \right) \right\}$
	Изменение координат k -й молекулы в подсистеме II ($N_I + 1 \leq k \leq N$).			$\min \left\{ 1, \exp \left(- \frac{\Phi_{II}(X_k') - \Phi_{II}(X_k)}{RT} \right) \right\}$

определить новые значения координат перемещаемой молекулы: $X_k \rightarrow X_k'$.

5. Рассчитать переходную вероятность w , соответствующую выбранному способу изменения состояния системы.

6. Выбрать равномерно распределенное случайное число $0 \leq q \leq 1$ и сравнить его с w . Если $q \leq w$, то переход в следующее новое состояние осуществляется, если $q > w$, то вместо нового состояния в цепи повторно появляется текущее.

7. Завершить процесс, если достигнуто заданное число звеньев цепи, иначе вернуться к шагу 2.

8. Начальный неравновесный участок цепи Маркова отбросить.

Константа Генри при линейной изотерме адсорбции, соответствующей предельно малым заполнениям поверхности, есть отношение избыточной гиббсовской адсорбции к равновесной концентрации адсорбата в объемной газовой фазе:

$$K_{1,c} = \frac{\Gamma}{c_G} = \frac{\langle N_I \rangle - \langle N_{II} \rangle}{A} \cdot \frac{AL}{\langle N_{II} \rangle} = \frac{2\langle N_I \rangle - N}{N - \langle N_I \rangle} \cdot L, (2)$$

где $\langle N_I \rangle$ и $\langle N_{II} \rangle$ – величины, усредненные по равновесному участку цепи Маркова, причем $N_I + N_{II} = \langle N_I \rangle + \langle N_{II} \rangle = N$, кроме того, видно, что площадь поверхности адсорбента A сокращается, а размерность константы Генри совпадает с размерностью ширины поры L и для сопоставления

с экспериментальными хроматографическими данными должна быть выражена в $\text{мкм} \equiv \text{см}^3/\text{м}^2$.

Расчет потенциальной энергии молекулы адсорбата проводили в атом-атомном приближении [36]:

$$\Phi_I^0 = \sum_i \sum_j \phi(r_{ij}) = \sum_i \Phi^0(x_i, y_i, z_i), \quad (3)$$

где $\phi(r_{ij})$ – ААП, зависящие только от расстояния r_{ij} между взаимодействующими i -м атомом молекулы и j -м атомом адсорбента, $\Phi^0(x_i, y_i, z_i)$ – результат суммирования ААП для i -го атома молекулы по всем атомам адсорбента, x_i, y_i и z_i – координаты i -го атома молекулы в связанной с адсорбентом лабораторной декартовой системе координат XYZ .

Если адсорбентом является кристалл графита, то потенциал Φ^0 можно рассчитать в приближении Крауэлла [36, 39, 44], приняв непрерывное распределение атомов углерода в равноотстоящих плоскостях, параллельных поверхности, т.е. базисной грани кристалла. Взяв ААП в форме Леннарда–Джонса (6,12), можно получить после интегрирования в каждой плоскости и суммирования по плоскостям кристаллической решетки, что

$$\Phi^0(z_i) = \pi \kappa_{C(\text{gr})} \varepsilon_{i,C(\text{gr})} \times \left[\frac{\sigma_{i,C(\text{gr})}^{12}}{5d^{10}} \zeta\left(\frac{z_i}{d}, 10\right) - \frac{\sigma_{i,C(\text{gr})}^6}{2d^4} \zeta\left(\frac{z_i}{d}, 4\right) \right], \quad (4)$$

где $\epsilon_{i,C(\text{gr})}$ (Дж/моль) и $\sigma_{i,C(\text{gr})}$ (нм) — параметры ААП, $\kappa_{C(\text{gr})} = 38.285 \text{ 1/нм}^2$ — количество атомов углерода, приходящихся на 1 нм^2 площади поверхности базисной грани кристалла графита, $d = 0.3354 \text{ нм}$ — межплоскостное расстояние в кристалле графита.

Следует отметить, что выбор ААП в форме Леннарда—Джонса (6,12) не является обязательным, могут применяться и другие модельные потенциалы [36, 39].

Использованная в уравнении (4) обобщенная дзета-функция $\zeta(x, p)$ может быть вычислена различными способами [45], например, с помощью интегрального представления, полигамма-функции $\psi^{(m)}(x) = \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} \ln \Gamma(x)$ [44, 46–51] ($\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} \exp(-t) dt$ — гамма-функция [47]), или по приближенной формуле при $K \geq 2$ [36, 39]:

$$\begin{aligned} \zeta(x, p) &= \sum_{k=0}^{\infty} (x+k)^{-p} = \frac{1}{\Gamma(p)} \int_0^\infty \frac{t^{p-1} \exp(-xt)}{1 - \exp(-t)} dt = \\ &= \frac{\psi^{(p-1)}(x)}{(-1)^p (p-1)!} \approx \sum_{k=0}^K (x+k)^{-p} + \frac{(x+K+1/2)^{1-p}}{p-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Координаты i -го атома молекулы адсорбата в лабораторной системе координат x_i, y_i, z_i можно найти, используя матрицы вращения:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x^0 \\ y^0 \\ z^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \\ &\times \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_i^0 \\ y_i^0 \\ z_i^0 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (6)$$

где x_i^0, y_i^0, z_i^0 — координаты атома в молекулярной системе координат, которые могут быть найдены из известных геометрических характеристик (рис. 2, табл. 2) рассматриваемых молекул [52] (см. также [53–62]), x_i^0, y_i^0, z_i^0 — координаты центра масс молекулы в лабораторной системе координат, φ, θ, ψ — углы Эйлера, с помощью которых описываются повороты молекулярной системы координат относительно лабораторной.

Приближение Крауэлла соответствует математически однородной (бесструктурной) поверхности модельного адсорбента. При этом потенциальная энергия Φ^0 взаимодействия каждого атома молекулы адсорбата с кристаллом адсорбента будет зависеть только от его координаты z_i , которую можно выразить через координату центра масс молекулы

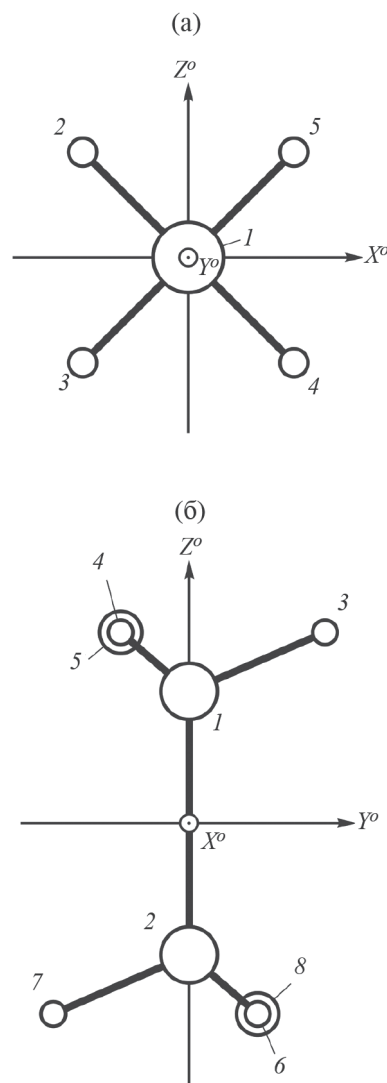


Рис. 2. Строение молекул метана (а) и этана (б), координаты x_i^0, y_i^0, z_i^0 атомов указаны в табл. 2.

z^0 и углы Эйлера θ и ψ [36], положив в соотношении (6) для всех молекул $x_i^0 = y_i^0 = 0, \varphi = 0$. Молекулу метана можно рассматривать как квазижесткую, а молекулу этана как состоящую из двух квазижестких фрагментов — метильных групп. При внутреннем вращении координаты x_i^0, y_i^0, z_i^0 атомов одной из них будут фиксированы, а координаты атомов водорода второй будут изменяться в зависимости от угла внутреннего вращения α (табл. 2), соответственно, от него также будет зависеть и потенциальная энергия адсорбированной молекулы. Вместе с тем, если некоторое значение α задано, и найдены соответствующие значения координат атомов в молекулярной системе, вычисление z_i выполняется так же, как и в случае квазижесткой молекулы по соответствующей формуле, вытекающей из соотношения (6).

Таблица 2. Координаты x_i^o, y_i^o, z_i^o атомов молекул адсорбатов

Тип атома	Номер атома (рис. 2)	x_i^o	y_i^o	z_i^o
Метан $\text{CH}_4, r_{\text{CH}} = 0.1087 \text{ нм}$				
$\text{C}(sp^3)$	1	0	0	0
H	2	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$
	3	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$
	4	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$
	5	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$
Этан $\text{C}_2\text{H}_6, r_{\text{CC}} = 0.1536 \text{ нм}, r_{\text{CH}} = 0.1091 \text{ нм}, \alpha - \text{угол внутреннего вращения}, \beta = 180^\circ - \angle\text{CCH} = 72^\circ, \gamma = 60^\circ$				
$\text{C}(sp^3)$	1	0	0	$\frac{r_{\text{CC}}}{2}$
	2	0	0	$-\frac{r_{\text{CC}}}{2}$
H	3	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin \alpha$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos \alpha$	$\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta$
	4	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin(2\gamma + \alpha)$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos(2\gamma + \alpha)$	$\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta$
	5	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin(4\gamma + \alpha)$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos(4\gamma + \alpha)$	$\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta$
	6	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin \gamma$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos \gamma$	$-\left(\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta\right)$
	7	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin(3\gamma)$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos(3\gamma)$	$-\left(\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta\right)$
	8	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin(5\gamma)$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos(5\gamma)$	$-\left(\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta\right)$

Внутреннее вращение в молекуле этана является, как известно, заторможенным. Для потенциальной функции внутреннего вращения можно приближенно принять, что

$$V(\alpha) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\alpha), \tag{7}$$

где потенциальные минимумы соответствуют заторможенным конформациям при $\alpha = 0, 120$ и 240° , барьер внутреннего вращения $V_0 = 12.175 \text{ кДж/моль}$ [63], причем при проведении расчетов было сделано допущение, что он одинаков для молекул этана как в газовой фазе, так и в адсорбированном состоянии.

Теперь после суммирования по атомам молекулы адсорбата с учетом взаимодействия i -го атома

молекулы с непроницаемыми инертными стенками, ограничивающими подсистемы I и II:

$$\Phi_w(z_i) = \begin{cases} 0, & z_i \geq 0 \\ \infty, & z_i < 0 \end{cases}, \tag{8}$$

получим для метана и этана соответственно:

$$\begin{cases} \Phi_{\text{I}} = \sum_i [\Phi^o(z_i) + \Phi_w(L - z_i)] + \begin{cases} 0 \\ V(\alpha) \end{cases} \\ \Phi_{\text{II}} = \sum_i [\Phi_w(z_i) + \Phi_w(L - z_i)] + \begin{cases} 0 \\ V(\alpha) \end{cases} \end{cases}. \tag{9}$$

Тем самым полностью решается задача определения потенциальной энергии молекул в модель-

Таблица 3. Параметры ААП $\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$

Атомы	ϵ/k , К	σ_0 , нм	$\sigma = \sigma_0 \sqrt[6]{2}$, нм
C(gr) – C(gr) [64]	28	0.34	0.3816
C(sp ³) – C(sp ³)	33.2 (33.2)	0.34 (0.35)	0.3816
H – H	15.2 (15.1)	0.27 (0.25)	0.3031
C(sp ³) – C(gr)	30.49	0.34	0.3816
H – C(gr)	20.63	0.305	0.3424

Примечания. В скобках приведены численные значения параметров для силового поля OPLS-AA [65, 66]. Правила комбинирования для нахождения параметров смешанных ААП: $\epsilon_{i,C(\text{gr})} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_{C(\text{gr})}}$, $\sigma_{i,C(\text{gr})} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_{C(\text{gr})})$.

ной системе, а, следовательно, становится возможным расчет ТХА рассматриваемых адсорбатов методом МК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для реализации описанного выше расчетного алгоритма нужно задать параметры ААП. Для ААП в форме Леннарда–Джонса (6,12) они приведены в табл. 3. Обычно параметры ААП находят, используя как минимум одну так называемую опорную молекулу, в состав которой входят соответствующие атомы. В случае алканов опорной естественно считать молекулу метана, содержащую атомы H и C(sp³). Выбирают математическую форму ААП, оценивают параметры по известным приближенным формулам и корректируют их, добиваясь совпадения результатов моделирования с экспериментальными данными (полуэмпирический характер ААП связан в первую очередь именно с такой “подгонкой”).

На предварительном этапе методом МК были рассчитаны константы Генри адсорбции метана на графите при варьировании параметров ААП путем умножения “базовых” потенциалов (параметры которых даны в табл. 3) на соответствующие коэффициенты $\chi_{(H)}$ и $\chi_{(C)}$: $\tilde{\phi}_{H,C(\text{gr})} = \chi_{(H)}\phi_{H,C(\text{gr})}$, $\tilde{\phi}_{C(sp^3),C(\text{gr})} = \chi_{(C)}\phi_{C(sp^3),C(\text{gr})}$. Результаты расчетов при трех температурах в сопоставлении с экспериментальными данными приведены в табл. 4. Видно, что во всем температурном интервале к экспериментальным значениям константы Генри ближе результаты расчетов именно в случае “базовых” ААП (т.е. при $\chi_{(H)} = \chi_{(C)} = 1,0$), эти потенциалы и использовались далее. Следует отметить, что они несколько отличаются от ААП, применявшихся Киселевым с сотр. [36, 69].

На основном этапе расчетов задавали не менее 10³ молекул при ширине поры в модельной системе не менее 20 нм (при понижении температуры ширину поры, а в некоторых случаях и число молекул в системе, увеличивали, чтобы среднее число

молекул в подсистеме сравнения было не слишком мало). При этом для достижения равновесия требовалось генерировать цепи длиной (в зависимости от температуры и числа молекул в системе) от 5 × 10⁷ до 10⁸ состояний. После достижения равновесия при каждой температуре реализовывали (как и на предварительном этапе) 10 циклов по 10⁶ состояний. После усреднения числа молекул вычисляли константу Генри адсорбции по формуле (2), строили температурные зависимости $K_{1,c}$ (рис. 3) и находили для обоих рассматриваемых адсорбатов (метана и этана) численные значения ТХА, предполагая, что в обоих случаях температурные зависимости следует аппроксимировать уравнением [70, 71]:

$$\ln K_{1,c} = \frac{q_{st,1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^o}{R} = \frac{q_{st,1}(T) - \Delta \tilde{c}_{1,p}(T - T)}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^o(T) + \Delta \tilde{c}_{1,v} \ln(T/T)}{R}, \quad (11)$$

где $q_{st,1} = -(\bar{U}_1^s - \tilde{H}_G)$ – изостерическая теплота адсорбции, $\Delta \tilde{c}_{1,p} = \tilde{c}_1 - \tilde{c}_{p,G}$ и $\Delta \tilde{c}_{1,v} = \tilde{c}_1 - \tilde{c}_{v,G}$ – изменения изобарной и изохорной теплоемкостей адсорбата при адсорбции, $\Delta \bar{S}_{1,c}^o = \bar{S}_1^o - \bar{S}_{c,G}^o$ – изменение стандартной энтропии адсорбата при адсорбции, $\bar{S}_1^o$ – дифференциальная стандартная (при избыточной гиббсовской адсорбции $\Gamma = 1$) энтропия адсорбированного вещества, $\bar{S}_{c,G}^o$ – стандартная (при концентрации в газовой фазе $c_G = 1$) энтропия идеального адсорбируемого газа, T – температура, которой соответствуют величины $q_{st,1}(T)$ и $\Delta \bar{S}_{1,c}^o(T)$.

Если принять, что $\Delta \tilde{c}_{1,p} = \Delta \tilde{c}_{1,v} - R \approx \text{const}$, то уравнение (11) можно привести к виду:

$$\ln K_{1,c} = \frac{\bar{q}_{dif,1}(\hat{T}) + \Delta \tilde{c}_{1,v} \hat{T}}{RT} + \frac{\Delta \tilde{c}_{1,v}}{R} \ln T + 1 - \frac{\Delta \tilde{c}_{1,v}}{R} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^o(\hat{T}) - \Delta \tilde{c}_{1,v} \ln \hat{T}}{R} = \frac{a_2}{T} + a_1 \ln T + a_0, \quad (12)$$

Таблица 4. Константы Генри адсорбции метана на графите (расчет методом МК при варьировании “базовых” ААП) и на графитоподобных адсорбентах – графитированных сажах (экспериментальные литературные данные)

Константа Генри адсорбции $K_{1,c}$, мкм = см ³ /м ²				
Расчет методом МК				
$\chi_{(H)}$	$\chi_{(C)}$	125 К	162.5 К	293.15 К
0.9	0.9	2.96 ± 0.03	0.152 ± 0.003	—
	1.0	3.01 ± 0.04	0.206 ± 0.008	—
	1.1	3.16 ± 0.05	0.256 ± 0.007	—
1.0	0.9	3.34 ± 0.06	0.233 ± 0.003	—
	1.0	3.78 ± 0.05	0.278 ± 0.006	0.0078 ± 0.0007
	1.1	3.96 ± 0.06	0.331 ± 0.009	—
1.1	0.9	3.51 ± 0.05	0.262 ± 0.005	0.0087 ± 0.0006
	1.0	4.05 ± 0.06	0.325 ± 0.009	—
	1.1	4.46 ± 0.06	0.459 ± 0.009	—
Литературные данные				
[36, 37]: ГТС Sterling MT-3100 (D4), 7.65 м ² /г; газовая хроматография		3.56 *	0.260 *	—
[38]: статические изотермы адсорбции		3.89 ** (4.52, 123.15 К)	0.342 ** (экстраполяция)	—
[39]: отдельные значения, газовая хроматография		(4.5, 123 К)	—	(0.008, 293 К)
[40]: отдельное значение; ГТС Sterling FTG. обр. Н ₂ при 1000°С, 12.5 м ² /г, газовая хроматография		—	—	0.0071
[41, 42]: ГТС P33 (2700°С), 12.5 м ² /г [67], 13 м ² /г [68], статические изотермы адсорбции		—	0.309 ** (экстраполяция)	0.0085 **

Примечания. Расчет методом МК: $L = 500$ нм (125 К), 50 нм (162.5 К) и 20 нм (293.15 К), $N = 10^3$, во всех случаях реализовано 10 циклов по 10^6 состояний в цепи, границы доверительного интервала (при доверительной вероятности 0.95) округлены до одной значащей цифры. По литературным данным приведены значения константы Генри адсорбции метана на ГТС различных марок, в том числе рассчитанные по уравнениям температурной зависимости: * – уравнения приведены непосредственно в [36, 37], ** – коэффициенты уравнения $\ln K_{1,c} = A + B/T$ найдены по экспериментальным данным.

где a_0 , a_1 и a_2 – константы, численные значения которых можно найти методом наименьших квадратов, $\bar{q}_{\text{dif},1} = -(\bar{U}_1^S - \bar{U}_G) = q_{\text{st},1} - RT$ – дифференциальная теплота адсорбции, при этом

$$\bar{q}_{\text{dif},1}(T) = \bar{q}_{\text{dif},1}(\hat{T}) - \Delta\tilde{c}_{1,v}(T - \hat{T}) = R(a_2 - a_1T),$$
$$\begin{aligned} \Delta\bar{S}_{1,c}^o(T) &= \Delta\bar{S}_{1,c}^o(\hat{T}) + \Delta\tilde{c}_{1,v} \ln(T/\hat{T}) = \\ &= R(a_0 - 1 + a_1(\ln T + 1)), \end{aligned} \tag{13}$$

Численные значения ТХА, найденные с помощью уравнений (12) и (13), приведены в табл. 5. Видно, что результаты, полученные методом МК, хорошо согласуются с экспериментальными данными из [36] и приведенными там же результатами молекулярно-статистических расчетов. Никаких

принципиальных затруднений при переносе расчетного алгоритма в методе МК на случай многоатомных молекул нет. При этом возможно применение ААП в форме Леннарда–Джонса (6,12) с параметрами, значения которых практически совпадают с приведенными в литературе (см. табл. 3), без введения дополнительных корректирующих поправок. Легко осуществляется и учет внутреннего вращения в случае нежестких молекул. Следует отметить, что в молекуле этана барьер внутреннего вращения довольно высокий, поэтому фактически оно будет существенно заторможенным как для свободных молекул в газе, так и для молекул, адсорбированных на поверхности графита. В связи этим при расчете методом МК и было принято допущение о том, что адсорбция на величину барьера внутреннего вращения не влияет. В [36], однако,

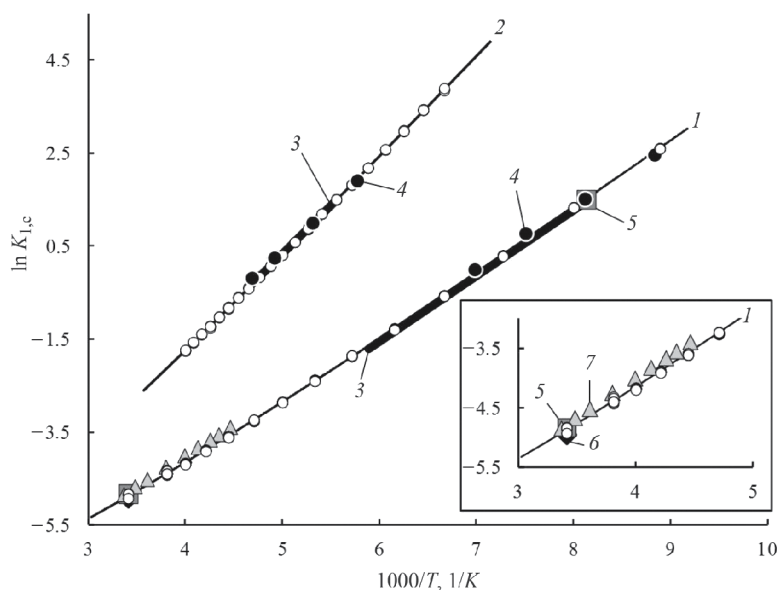


Рис. 3. Сопоставление рассчитанных методом МК и экспериментальных значений констант Генри адсорбции ($\text{см}^3/\text{м}^2$): 1 – метан, 2 – этан (точки – расчет, тонкие линии – аппроксимирующие температурные зависимости), 3 – температурные зависимости, построенные по уравнениям из [36] (жирные линии), 4–7 – литературные данные [37–42], на вставке показана зависимость для метана в высокотемпературной области.

Таблица 5. Термодинамические характеристики адсорбции метана и этана на графите (расчет методом МК и молекулярно-статистическим методом) и графитированных сажах (экспериментальные данные)

T, K	Расчет на основании констант уравнения (12) *			Молекулярно-статистический расчет [36]				Экспериментальные данные [36]	
	$\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль	$-\frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^o}{R}$	$\frac{\Delta\tilde{C}_{1,v}}{R}$	$\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль **		$-\frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^o}{R}$	$\frac{\Delta\tilde{C}_{1,v}}{R}$	$\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль	$-\frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^o}{R}$
				I	II				
Метан									
100	12.23	11.47	1.379	12.4	12.4	10.9	1.0	11.80	11.07
145.6	11.71	10.95		11.3	11.6				
150	11.66	10.91							
200	11.08	10.52							
250	10.51	10.21							
300	9.94	9.96		10.6	11.1	10.3	0.7		
Этан									
150	17.96	11.52	1.323	17.7	17.6	11.4	1.5	17.33	11.10
197.5	17.44	11.16		17.0	17.0	11.1	1.4		
200	17.41	11.14							
250	16.86	10.85							
300	16.31	10.61							

Примечание. * – Температурные зависимости константы Генри адсорбции (расчет методом МК, рис. 3) для метана: $\ln K_{1,c} = 1608.7/T + 1.379 \ln T - 18.201$, для этана: $\ln K_{1,c} = 2358.6/T + 1.323 \ln T - 18.477$, ** – теплота адсорбции была найдена с помощью численного интегрирования (I) и с использованием гармонического приближения (II).

указывается, что при переходе молекулы этана из газовой фазы в адсорбированное на базисной грани кристалла графита состояние величина барьера должна уменьшаться на 2.5 кДж/моль. Это уменьшение по сравнению с величиной самого барьера невелико, поэтому им можно пренебречь. Более того, молекулярно-статистический расчет Киселева с сотр., проведенный с учетом и без учета внутреннего вращения, дает для этана практически идентичные значения ТХА, поэтому молекулу этана вообще можно приближенно рассматривать как квазижесткую. Понятно, что такой подход в общем случае может оказаться ошибочным. При использовании метода МК внутреннее вращение в нежесткой молекуле необходимо учитывать, по-видимому, при любой величине барьера внутреннего вращения, т.к. при изменении координат атомов в молекуле может существенно меняться потенциальная энергия ее взаимодействия с адсорбентом.

Таким образом, результаты, полученные в работе, свидетельствуют о возможности расчета ТХА квазижестких и нежестких многоатомных молекул на графите с использованием метода МК в “гибсовском” ансамбле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. San Diego: Academic Press, 2002. 638 p.
2. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 387 p.
3. *Landau D.P., Binder K.* A guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 488 p.
4. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977. 228 с.
5. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science. / Ed. by Binder K. New York: Oxford University Press, 1995. 608 p.
6. *Nicholson D., Parsonage N.G.* Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption. London: Academic Press, 1982. 398 p.
7. *Steele W.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V.196. P. 3. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00038-7
8. *Bojan M.J., Steele W.A.* Monte Carlo and Molecular Dynamics. In: Adsorption by carbons. Eds.: Bottani E.J., Tascón J.M.D. Amsterdam: Elsevier Science Publishing, 2008. P. 77–101. DOI: 10.1016/B978-008044464-2.50008-0
9. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 788. (*Buryak A.K.* // Russian Chem. Reviews. 2002. V.71. P. 695–706.) DOI: 10.1070/RC2002v071n08ABEH000711
10. *Panagiotopoulos A.Z.* // Molec. Phys. 1987. V.61. P. 813. DOI: 10.1080/00268978700101491
11. *Panagiotopoulos A.Z.* // Mol. Simul. 1992. V.9. P. 1. DOI: 10.1080/08927029208048258
12. *Panagiotopoulos A.Z.* // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V.12. P.R25. DOI: 10.1088/0953-8984/12/3/201
13. *Кудряшов С.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 24. (*Kudryasov S. Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V.51. P. 57–65.) DOI: 10.7868/S0044185614060102
14. *Severin E.S., Tildesley D.J.* // Molec. Phys. 1980 V.41. P. 1401. DOI: 10.1080/00268978000103621
15. *Moller M.A., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1989. V.90. P. 1960. DOI: 10.1063/1.456038
16. *Jiang S., Gubbins K.E., Zollweg J.A.* // Molec. Phys. 1993. V.80. P. 103. DOI: 10.1080/00268979300102091
17. *Zhang H., Tan S.J., Prasetyo L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V.22. P. 17134–17144. DOI: 10.1039/D0CP02720K
18. *Kowalczyk P., Tanaka H., Kaneko K. et al.* // Langmuir. 2005. V.21. P. 5639. DOI: 10.1021/la050126f
19. *Do D.D., Do H.D.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V.109. P. 19288. DOI: 10.1021/jp052448y
20. *Albesa A.G., Llanos J.L., Vicente J.L.* // Langmuir. 2008. V.24. P. 3836. DOI: 10.1021/la7034938
21. *Do D.D., Do H.D.* // Ibid. 2004. V.20. P. 10889. DOI: 10.1021/la0486483
22. *Hansen F.Y., Taub H.* // Phys. Rev. B. 1979. V.19. P. 6542. DOI: 10.1103/PhysRevB.19.6542
23. *Lucena S.M.P., Frutuoso L.F.A., Silvino P.F.G. et al.* // Colloids. Surf. A. 2010. V.357. P. 53. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.12.015
24. *Razak M.A., Do D.D., Birkett G.R.* // Adsorption. 2011. V.17. P. 385. DOI: 10.1007/s10450-011-9335-5
25. *Razak M.A., Do D.D., Horikawa T. et al.* // Ibid. 2013. V.19. P. 131. DOI: 10.1007/s10450-012-9433-z
26. *Liu L., Zhang H., Do D.D. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V.19. P. 27105. DOI: 10.1039/C7CP04497F
27. *Marx R., Wassermann E.F.* // Solid State Commun. 1981. V.40. P. 959. DOI: 10.1016/0038-1098(81)90110-1
28. *Piper J., Morrison J.A.* // Phys. Rev. B. 1984. V.30. P. 3486. DOI: 10.1103/PhysRevB.30.3486
29. *Kim H.K., Zhang Q.M., Chan M.H.W.* // Ibid. 1986. V.34. P. 4699. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.4699

30. *Lysek M.J., LaMadrid M.A., Day P.K. et al.* // Ibid. 1993. V.47. P. 7389.
DOI: 10.1103/PhysRevB.47.7389
31. *Phillips J.M., Hammerbacher M.D.* // Ibid. 1984. V.29. P. 5859.
DOI: 10.1103/PhysRevB.29.5859
32. *Specovius J., Findenegg G.H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. V.82. P. 174.
DOI: 10.1002/bbpc.197800007
33. *Hamilton J.J., Goodstein D.L.* // Phys. Rev. B. 1983. V.28. P. 3838.
DOI: 10.1103/PhysRevB.28.3838
34. *Inaba A., Koga Y., Morrison J.A.* // J. Chem. Soc., Faraday trans. II. 1986. V.82. P. 1635.
DOI: 10.1039/F29868201635
35. *Zhu Z.W., Zheng Q.R.* // Appl. Therm. Eng. 2016. V.108. P. 605.
DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.07.146
36. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
37. *Kalaschnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S. et al.* // Chromatographia. 1971. V.4. P. 495.
DOI: 10.1007/BF02314899
38. *Avgul N.N., Bezus A.G., Dobrova E.S. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 1973. V.42. P. 486.
DOI: 10.1016/0021-9797(73)90034-9
39. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
40. *Vidal-Madjar C., Gonnord M.F., Goedert M. et al.* // J. Phys. Chem. 1975. V.79. P. 732.
DOI: 10.1021/j100574a014
41. *Constabaris G., Sams J.R., Halsey G.D.* // J. Phys. Chem. 1961. V.65. P. 367.
DOI: 10.1021/j100820a502
42. *Sams J.R.* // J. Chem. Phys. 1965. V.43. P. 2243.
DOI: 10.1063/1.1697117
43. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
44. *Crowell A.D.* // J. Chem. Phys. 1954. V.22. P. 1397.
DOI: 10.1063/1.1740404
45. *Керимов М.К.* // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 1980. Т. 20. С. 1580. (*Kerimov M.K.* // USSR Comput. Math. Math. Phys. 1980. V.20. P. 212.)
DOI: 10.1016/0041-5553(80)90015-4
46. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* Таблицы интегральных преобразований. Т. 1. Преобразования Фурье, Лапласа, Меллина. М.: Наука, 1969. 344 с.
47. *Справочник по специальным функциям.* / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган М.: Наука, 1979. 832 с.
48. *Crowell A.D.* // J. Chem. Phys. 1957. V.26. P. 1407.
DOI: 10.1063/1.1743554
49. *Crowell A.D.* // Ibid. 1958. V.29. P. 446.
DOI: 10.1063/1.1744507
50. *Crowell A.D., Steele R.B.* // Ibid. 1961. V.34. P. 1347.
DOI: 10.1063/1.1731743
51. *Crowell A.D.* // Ibid. 1968. V.49. P. 892.
DOI: 10.1063/1.1670157
52. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 22, May 2022, Editor: Russell D. Johnson III,
DOI: 10.18434/T47C7Z (<http://cccbdb.nist.gov/>)
53. *Bartell L.S., Kuchitsu K., deNeui R.J.* // J. Chem. Phys. 1961. V.35. P. 1211.
DOI: 10.1063/1.1732025
54. *Bartell L.S., Kuchitsu K.* // Ibid. 1978. V.68. P. 1213.
DOI: 10.1063/1.435840
55. *Hirota E.* // J. Mol. Spectrosc. 1979. V.77. P. 213. DOI:
56. *Gray D.L., Robiette A.G.* // Mol. Phys. 1979. V. 37. P. 1901.
DOI:
57. *Hirota E., Endo Y., Saito S. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1981. V.89. P. 285.
DOI: 10.1016/0022-2852(81)90024-2
58. *Hirota E., Matsumura K., Imachi M. et al.* // J. Chem. Phys. 1977. V.66. 2660.
DOI: 10.1063/1.434212
59. *Duncan J.L., McKean D.C., Bruce A.J.* // J. Mol. Spectrosc. 1979. V.74. P. 361.
DOI: 10.1016/0022-2852(79)90160-7
60. *Harmony M.D.* // J. Chem. Phys. 1990. V.93. P. 7522.
DOI: 10.1063/1.459380
61. *Bartell L.S., Higginbotham H.K.* // J. Chem. Phys. 1965. V.42. P. 851.
DOI: 10.1063/1.1696070
62. *Kuchitsu K.* // J. Chem. Phys. 1968. V.49. P. 4456.
DOI: 10.1063/1.1669897
63. *Илиел Э., Вайлен С., Дойл М.* Основы органической стереохимии. М.: БИНОМ, 2007. 703с.
64. *Steele W.A.* // Surf. Sci. 1973. V.36. P. 317.
DOI: 10.1016/0039-6028(73)90264-1
65. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V.118. P. 11225.
DOI: 10.1021/ja9621760
66. *Chen B., Martin M.G., Siepmann J.I.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V.102. P. 2578.
DOI: 10.1021/jp9801065
67. *Polley M.H., Schaeffer W.D., Smith W.R.* // J. Phys. Chem. 1953. V.57. P. 469.
DOI: 10.1021/j150505a019
68. *Schaeffer W.D., Smith W.R., Polley M.H.* // Ind. Eng. Chem. 1953. V.45. P. 1721.
DOI: 10.1021/ie50524a035
69. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 369 с.
70. *Лопаткин А.А.* // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. С. 5.
71. *Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 535.