

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

ТЕРМОДИНАМИКА И ПРОБЛЕМЫ УЧЕТА ДЕФОРМАЦИЙ ПОРИСТЫХ АДсорБЕНТОВ

© 2021 г. Ю. К. Товбин*

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

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

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 01.03.2020 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

Адсорбат может одновременно влиять на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента, меняя объем образца с фиксированным количеством адсорбента. Этот процесс обсуждается с позиций механики сплошных сред, термодинамики и молекулярных моделей. Микроскопическая теория твердых тел выделяет внешние и внутренние деформации, что позволяет связать механические характеристики с адсорбционными. На основе модели решеточного газа сформулированы основы двухуровневых структурных моделей деформируемых пористых тел, которые обеспечивают самосогласованное описание изменения их объема и 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 квазихимическом приближении. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде гранулы/зерна пористого материала с заданной функцией распределения связанных между собой пор разного типа и размера. Показана взаимосвязь внутренних деформаций и неравновесности состояния твердого тела. На примере модуля сжатия рассмотрена методика расчета локальных механических модулей с учетом внутренних и внешних деформаций, характеризующих механические свойства твердых тел. Методика учитывает влияние неравновесности адсорбента на изотермы и величину объема адсорбента. Предложенный подход может быть также применен к родственным системам, в которых поглощение высокодисперсными веществами активных мобильных растворов приводит к изменению их объема.

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

DOI: 10.31857/S0044185621010198

1. ВВЕДЕНИЕ

Внутри пористых адсорбентов затруднены прямые наблюдения и измерения всех характеристик, поэтому требуется разработка достаточно точной теории, обеспечивающей надежное моделирование свойств системы адсорбент–адсорбат. До настоящего времени моделирование ограничено ориентацией на адсорбционные свойства адсорбатов в предположении практической инертности адсорбента. Во многом это обусловлено отсутствием теории способной отразить характеристики адсорбента, связанные с процессом его формирования и изменения в ходе процесса адсорбции, в том числе и с его деформацией. Моделирование равновесных и динамических процессов распределения адсорбата в полидисперсных материалах (адсорбентах, абсорбентах, катализаторах, мембранах, композитах и т.д.),

обладающих широкой степенью неоднородности, вызванных пористой, зеренной и смешанной пористо-зеренной структурой реальных материалов [1–9], должно строиться на основе методов статистической термодинамики.

Ниже обсуждается подход на базе современной молекулярно-кинетической теории, описывающей трехагрегатные системы, включающую в себя уравнения состояния адсорбентов, и как частный случай, упругость твердых тел, а также их границ, совместно с описанием распределения мобильных фаз внутри адсорбента. Эта теория построена на базе дискретной модели решеточного газа (МРГ) [10–13]. Теория учитывает межмолекулярные взаимодействия соизмеримых по размеру компонентов и изменение средних длин связей между частицами плотной фазы в квазихимическом приближении (КХП), описывающем

прямые корреляций. Теория является единственной, которая гарантирует равноточное описание как самих трех агрегатных состояний, так и их границ раздела фаз. Это позволило сопоставить концепции механики и термодинамики при рассмотрении твердых тел и их границ [14, 15].

Напомним положения механики сплошных сред [16, 17], согласующиеся с термодинамикой [18]. “В исходном недеформированном теле расположение молекул отвечает его тепловому равновесию. При этом все его части находятся в механическом равновесии друг с другом. При деформировании тела расположение молекул меняется, и тело выводится из состояния исходного равновесия. При деформировании тела в нем возникают силы, стремящиеся вернуть его в первоначальное состояние равновесия. Эти внутренние силы, возникающие при его деформировании, называются внутренними напряжениями. Если тело не деформировано, то внутренние напряжения отсутствуют [16, 17]”.

В работе [14] показано, что этот исходный постулат механики приводит к исключению самого понятия о неравновесном состоянии твердого тела. (У Гиббса есть понятие о “пассивных силах”, которое исключает понятие о временах релаксации реальных систем [13], и этим исключается возможность учета эволюции системы.) Исключение понятия “внутренних” напряжений и, соответственно, деформаций твердого тела до внешней механической нагрузки, делает невозможным корректное описание любых внутренних деформаций в механике и термодинамике. Формально всегда подразумевается, что точкой отсчета напряжений и деформаций служит *равновесное недеформированное* состояние твердого тела [16–18]. Однако это не соответствует реальному состоянию твердых тел: в цитате выше речь идет только о достижении механического и теплового равновесия, тогда как химическое равновесие, связанное с полным выравниванием концентраций в твердых растворах, как правило, заморожено из-за очень больших времен релаксаций диффузионного перераспределения компонентов [13, 19–22]. В результате, отсутствие полного локального равновесия всегда порождает эффекты локальной деформации, т.к. по исходному определению “деформаций” они отсчитываются от равновесного недеформированного состояния системы.

Ключевой вывод работы [14] состоит в том, что основные положения равновесной термодинамики и механики взаимно исключают друг друга. Это следует из следующих положений:

1) основными рабочими понятиями механики являются напряжения ($\sigma_{k\omega}$) и деформации ($u_{k\omega}$), которые представляют собой избыточные величины по отношению к равновесному давлению (P_e) и

длинам связей (λ), соответственно, используемыми в термодинамике, и

2) в теории упругости формальное разложение свободной энергии F по степеням малости деформаций $u_{k\omega}$: $F = F_0 + \lambda_m u_{kk}^2/2 + \mu_m u_{k\omega}^2$, заменяют на выражение $F_{\text{упр}} = \mu_m (u_{k\omega} - \delta_{k\omega} u_{ll}/3)^2 + K_m u_{ll}^2/2$ [16], где F_0 – свободная энергия недеформированного тела. Величины λ_m и μ_m называют коэффициентами Ламэ (нижний индекс m означает механическую характеристику), или вводят величины $K_m = \lambda_m + 2\mu_m/3$ и μ_m называемые, соответственно, модулем всестороннего сжатия и модулем сдвига. В итоге, под F подразумевают одну только свободную энергию деформации или, как говорят, упругую свободную энергию [16], после удаления постоянного члена F_0 (причем здесь F_0 это не термодинамическая характеристика равновесного состояния тела).

Данное обстоятельство имеет принципиальное значение для термодинамической трактовки всех деформируемых систем. Все такие работы используют неявное допущение Гиббса, что любое твердое тело считается равновесным, независимо от его реального химического равновесия. Тогда как согласно фазовому принципу Гиббса [18]: гетерогенная система находится в полном равновесии, если только выполняются три частных равновесия: по давлению, температуре и химическому потенциалу. В цитате выше реализация равновесия по температуре и по давлению в механике принимается за полное термодинамическое равновесие. Введение понятия “свободная энергия” твердого тела относится только к его упругой составляющей, что автоматически исключает из рассмотрения все неравновесные состояния твердого тела по распределению его компонентов. Данный недостаток относится к термодинамическим трактовкам любых процессов с внешними нагрузками/деформациями, в том числе, и к задачам адсорбционной деформации (ссылки на такие работы приведены, например, в [23–25]). В такого рода работах есть экспериментальные данные по зависимости объема адсорбента от степени его заполнения, но нет корректной термодинамической интерпретации.

Изначально механика и термодинамика одинаково трактовали механическую систему как квазиоднородную среду, на которую накладываются внешние нагрузки [16–18]. Впоследствии вопрос об учете внутренних напряжений и деформаций до внешней механической нагрузки методами механики обсуждался на примере перехода к учету внутренних неоднородностей в виде точечных дефектов или макроскопических включений [26–29]. Для ограниченных по объему систем эти методы приводят к ряду особенностей: внутренняя неоднородность порождает на *границах*

искусственные внешние напряжения (при отсутствии их в реальности) [26–29]. Для макросистем такой подход допустим – он дает описание внутренних деформаций вокруг неоднородностей в силу обнуления этих напряжений и деформаций на бесконечных расстояниях. Но он не пригоден для целей данной работы, рассматривающей ограниченные гранулированные тела со сложной внутренней системой механических взаимодействий. В механике также разрабатывались новые подходы для учета неоднородности поликристаллов твердых тел [30] и протекания процессов в пористых телах [31], но они также были рассогласованы с фазовыми представлениями термодинамики.

В данной работе рассмотрен процесс адсорбции на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента (с одновременным изменением объема образца) при его фиксированном количестве. В системе возможно два типа деформаций объема адсорбента при его контакте с адсорбатом: 1) действие адсорбата на адсорбент изнутри по всему объему пористой подсистемы, влияющего на всю внутреннюю приповерхностную область между твердым телом и флюидом, и 2) внешнее давление адсорбата и внешняя механическая нагрузка. Двойное действие адсорбата приводит к сложной структуре распределений нагрузок и деформаций по объему системы даже в отсутствие внешнего механического воздействия. В реальных адсорбентах внешняя поверхность тела много меньше внутренней поверхности, и здесь ее присутствие связано с микроскопическим анализом учета внешних механических нагрузок.

Общая система уравнений, самосогласованно описывающих процессы адсорбции в деформируемых адсорбентах (в общем смысле, в высокодисперсных твердых телах: адсорбенты, катализаторы, мембраны, и т.д. [32]) и изменение их объема в ходе такого заполнения (или освобождения) должна состоять из уравнений адсорбции и уравнений, описывающих изменения длин связей. Уравнения, описывающие изотермы адсорбции в разных пористых материалах, многократно публиковались [12], поэтому основное внимание ниже уделяется описанию изменения объема системы, поглощающей адсорбат, которые вызывает его деформацию. Локальное механическое равновесие при адсорбционных деформациях обсуждалось в работе [25]. В данной работе оно обобщается на весь объем пористой системы. Уравнения [25] получены в рамках МРГ. Для простоты изложения схемы расчета в МРГ принята соизмеримость размеров атомов твердого тела и компонентов мобильной фазы адсорбата. Также для простоты ограничимся взаимодействием ближайших соседей и бинарной смесью компонентов в каждой из фаз. (Близкая картина относится к моделям с поглощением пористыми материала-

ми любого активного вещества, влияющего на состояние дисперсной фазы [32] – этот вопрос обсуждается в конце работы.)

Для описания молекулярных распределений сначала необходимо сформулировать общий подход к построению структурных моделей пористых тел, чтобы конкретизируя структуру можно было описать широкий класс пористых систем [33–36].

2. СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Понятие “пористость” связывают с наличием в объеме твердого тела V свободного объема V_p , не заполненного элементарными структурными частицами. Термин “структура” подразумевает расположение и взаимосвязь составляющих элементов рассматриваемой системы в пространстве, т.е. понятие “структура” подразумевает набор четко разграниченных структурных элементов, обладающих ограниченной автономностью. Сами структурные элементы могут иметь кристаллическое строение (микроструктуры) или быть аморфными или стеклообразными частицами, характерными для таких искусственных материалов, как ткани и сетки регулярного плетения, высокоупорядоченные полимерные системы, и т.д. [1–9]. В общем случае дисперсные материалы могут состоять из структурных элементов обоего типа, как, например, в пористом углероде разного происхождения [2]. Тогда $V = V_p + V_m$, где V_m – объем твердого скелета или матрицы. Пористость F_p определяют как долю объема твердого тела, занятого этим свободным объемом $F_p = V_p/V = 1 - F_m$, $F_m = V_m/V$ [3].

Организация пористой структуры непосредственным образом связана с организацией структуры твердой части. Ей также могут быть свойственны и регулярность, и иерархия в построении структурных элементов. Соответственно, и привлекаемые модели по-разному отражают механические характеристики материалов и их адсорбционные свойства [4–9]. В данном подходе используется единый способ описания пространственного распределения компонентов твердого адсорбента и мобильного флюида адсорбата с помощью МРГ. В этом подходе объем системы V делится на ячейки порядка 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 [12], 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 задан объем системы $V = L_3^3$. Этот объем 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 (если формально допустить, как в работе [25], что символ q может иметь отрицательные значения для твердого тела, и положительные значения для области пор, то символ m можно опустить).

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 область сочленения со своими номерами типа узлов $f \in t_m(qp)$ [12, 37], что по инверсии фаз соответствует также твердой фазе в области сочленения пор.

Структурные функции. Используем введенную ранее двухуровневую структурную модель пористого объема [12, 37], обеспечивающую описание внутренне пространства пор и характер распределения внутри них адсорбата. Пористую структуру будем моделировать с помощью участков пор дисперсного тела некоторого характерного размера $L_2 \gg \lambda$, где λ – размер адсорбата. Масштаб L_2 относится к надмолекулярному уровню ($L_2 \ll L_3$), а масштаб λ – к молекулярному уровню L_1 . 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 .

Расширим модель [12, 37] в отношении того, что требуется дать соответствующую двухуровневую структурную модель адсорбента, которые, как указано выше, должны дополнять друг друга. Это будет отражаться символом $m = 1$ для пор и $m = 2$ для твердого тела. Для каждой фазы m зададим надмолекулярную структуру функциями распределений (ФР) F_q – характеризующих долю участков типа q , и F_{qp} – характеризующих вероят-

ность 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 $\sum_p H_{qp} = 1$.

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 , $\sum_f^{t(1,q)} F_{q,f} = F_q$. 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 $\sum_{g=1}^{t(1,p)} H_{q,f;p,g} = H_{qp}$. Таким образом, в каждой области $m = 1$ и 2 , есть свои числа узлов типа $f \in t(m, q)$.

Введенные структурные ФР позволяют взвешивать вероятности реализаций последовательностей конкретных типов пор с помощью парных функций распределений, которые являются известными аналогами парных функций на молекулярном уровне, в том числе, и аналогами радиальных парных функций в рентгеноструктурном анализе. (Так, функция H_{qp} является полным аналогом функций $d_{fg}(1)$ для ближайших узлов неоднородной системы на молекулярном уровне [11], определяющей условную вероятность нахождения узла типа g рядом с узлом типа f .) Информация о структурных функциях следует из структурных измерений или моделей эволюции изучаемой системы в ходе формирования пористых тела при их синтезе [1–9].

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ УРОВЕНЬ

На молекулярном уровне МРГ учитывает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение ячейки (узла) разными молекулами, и взаимодействия между ними (ниже используется КХП). МРГ применима в широких диапазонах изменений концентраций флюида и температур [11, 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 константой Генри $a_{q,f} = a_{q,f}^0 \exp(bQ_{q,f})$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, $Q_{q,f}$ – энергия связи молекулы с атомами стенками поры, она выражается через параметр атом-атомного взаимодействия адсорбат–адсорбент ϵ_{AB} (см. подробнее [25]), k_B – константа Больцмана.

Локальные изотермы. Для расчета изотермы адсорбции $\theta(P)$ и локальных заполнений узлов разных групп $\theta_{q,f}$ используем выражения работы [12, 37], учитывающих энергетическую неоднород-

ность узлов решетки и взаимодействия между ближайшими частицами:

$$\begin{aligned} \theta(P_A) &= \sum_{q,f=1}^{t(1)} F_{q,f} \theta_{q,f}(P_A), \\ a_{q,f} P_A &= \theta_{q,f} \Lambda_{q,f} / (1 - \theta_{q,f}), \\ \Lambda_{q,f} &= \prod_{p,g \in z_{q,f}} (1 + x_{q,f;p,g} t_{q,f;p,g}^{AA}), \\ x_{q,f;p,g} &= \exp(-\beta \epsilon_{q,f;p,g}^{AA}) - 1, \\ t_{q,f;p,g}^{AA} &= 2\theta_{p,g} / [\delta_{q,f;p,g} + b_{q,f;p,g}], \\ \delta_{q,f;p,g} &= 1 + x_{q,f;p,g} (1 - \theta_{q,f} - \theta_{p,g}), \\ b_{q,f;p,g} &= (\delta_{q,f;p,g}^2 + 4x_{q,f;p,g} \theta_{q,f} \theta_{p,g})^{1/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где P_A – давление адсорбтива, функция $\Lambda_{q,f}$ учитывает неидеальность адсорбционной системы в КХП (подробнее в [12]). Параметр $Q_{q,f}^A$, входящий в локальную константу Генри $a_{q,f}$, может быть функцией температуры и локального состава вокруг узлов q, f и p, g . Индекс p, g пробегает всех соседей $z_{q,f}$ узла q, f внутри поры. Функции $t_{q,f;p,g}^{AA}$ – условная вероятность нахождения частицы A в узле и p, g рядом с частицей A в узле q, f , рассчитанная в КХП.

Формула (1) описывает детальное поузельное распределение всех соседей $z_{q,f}$ каждого узла q, f . Это детальное описание можно загрузить, если функция неидеальности $\Lambda_{q,f}$ может быть переписана в усредненном виде с помощью функции $F_{q,f;p,g}$, характеризующей вероятность нахождения пары ближайших узлов q, f и p, g . Так, если все распределения узлов разного типа могут быть аппроксимированы через парную корреляционную функцию $H_{q,f;p,g}$ при реализации слоевых распределений узлов, то получим следующее выражение

$$\Lambda_{q,f} = \prod_{p,g} (1 + x_{q,f;p,g} t_{q,f;p,g}^{AA})^{d_{q,f;p,g}},$$

где $d_{q,f;p,g} = z_{q,f} H_{q,f;p,g}$.

Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{qp,fg}^{AA} + \theta_{qp,fg}^{AV} = \theta_{qf} \equiv \theta_{q,f}^A$ и $\theta_{qp,fg}^{VA} + \theta_{qp,fg}^{VV} = \theta_{q,f}^V = 1 - \theta_{q,f}$ (индекс V означает вакансию – свободный узел); а также $\theta_{q,f}^A + \theta_{q,f}^V = 1$. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}$ находилось из системы уравнений (1), задавая θ 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].

Отличие построенных уравнений (4)–(9) по сравнению с выражениями [38] связано с переходом на более детальное описание распределение

пар соседей ij в $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ (расстояние между атомами сорта i и j , находящимися в узлах слоев q, f и p, g), оперирующим средними размерами ячеек $\{\lambda_{q,f;p,g}\}$, где $\lambda_{q,f;p,g} = \sum_{ij} \lambda_{q,f;p,g}^{ij} \theta_{q,f;p,g}^{ij}$. Энергетические параметры являются функциями расстояний между компонентами.

В работе [25] показано, что локальные распределения компонентов обеих контактирующих фаз описываются одинаковыми уравнениями на локальные изотермы. С учетом инверсии фаз в рамках данного подхода нет необходимости дублировать уравнения. Уравнения для адсорбента относятся к двум состояниям занятости узлов $s = 2$, которым могут отвечать компонент B и вакансии V , либо два компонента B и C . Тогда для равновесного распределения компонентов в уравнениях (1), (2) вместо индекса A должен использоваться, например, индекс B для атома адсорбента. Однако при записи уравнений (1) следует учитывать, что движения компонентов в указанных фазах различаются: в выражения для предэкспонент $a_{q,f}^0$ входят поступательное и колебательные движения для мобильных компонентов и только колебательные движения для атомов адсорбента.

Объем и локальные связи. В ходе изменения состояния системы адсорбент–адсорбат меняются эти длины связей. Зная 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 $\lambda_{q,f;p,g}$.

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 $v_{q,f}^0 = \gamma_s \lambda_{q,f;q,f}^2 \times [\lambda_{q,f;q,f-1} + \lambda_{q,f;q,f+1}] / 2$. Он связан с полным объемом системы V через номера пар связанных узлов q, f и q, g как

$$\begin{aligned} V(\{\lambda_{q,f;p,g}\}) &= \sum_{f=1}^M v_{q,f} = \gamma_s \sum_{q,f=1}^M \prod_{\omega} \lambda_{q,f;\omega}, \\ \lambda_{q,f;\omega} &= [\lambda_{q,f;q,f-1;\omega} + \lambda_{q,f;q,f+1;\omega}] / 2, \end{aligned} \quad (3)$$

где символы $f \pm 1; \omega$ относятся к соседним узлам g в направлении оси $\omega = x, y, z$. Величины средних длин связей между узлами $\lambda_{q,f;p,f \pm 1; \omega}$ 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. Т.е. 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.

4. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ НЕОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ В ДВУХУРОВНЕВОЙ МОДЕЛИ

Выражение для свободной энергии в двухуровневой модели имеет вид

$$F = F_{lat} + F_{vib} + F_{tr} = \sum_{q,f=1}^l F_{q,f} F_{q,f}(v), \quad (4)$$

$$F_{q,f}(v) = F_{q,f}^{lat} + F_{q,f}^{vib} + F_{q,f}^{tr},$$

где $F_{q,f}(v)$ – локальная свободная энергия ячейки $v_{q,f}$, ее слагаемые описывают решеточные вклады F_{lat} и вклады колебательного F_{vib} и поступательно-го F_{tr} (отсутствующего для адсорбента) движения компонентов в каждом из слоев неоднородной области q, f (здесь $t = t(1) + t(2)$). Потенциальная энергия и энтропия неоднородных слоев в $F_{q,f}^{lat} = E_{q,f}^{pot} - TS_{q,f}^{lat}$ имеют вид

$$E_{q,f}^{pot} = \theta_{q,f}^A (W_{q,f}^A + E_{q,f}^A / 2),$$

$$S_{q,f}^{lat} = S_{q,f}^{(1)} + S_{q,f}^{(2)}, \quad \text{где} \quad (5)$$

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

где $W_{q,f}^A$ – энергия компонента A в слое q, f , находящегося поле неравновесного адсорбента; $S_{q,f}^{(1)}$ и $S_{q,f}^{(2)}$ – одно- и двухчастичные вклады в энтропию. 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 $E_{q,f}^A$ для компонентов A в узлах слоя q

идентичные по структуре выражения для адсорбента и мобильной фазы

$$E_{q,f}^A = \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \epsilon_{q,f;p,g}^{AA} \times \quad (6)$$

$$\times (\lambda_{q,f;p,g}^{AA}) k_{q,f;p,g}^{AA} \Lambda_{q,f;p,g}^A (\{k_{q,f;p,g}^{AA}\} | \lambda_{q,f;p,g}^{AA})$$

здесь используются кластерные функции распределений соседних частиц относительно центральной частицы A в узле q, f : $\Lambda_{q,f;p,g}^A (\{k_{q,f;p,g}^{AA}\}) = C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{AA}\}} \prod_{j=1}^s [t_{q,f;p,g}^{Aj}]^{k_{q,f;p,g}^{Aj}}$, остальные обозначения введены выше. Для наглядности в формуле (6) в явном виде (ниже она опущена) указана зависимость энергетических параметров от расстояния между частицами $\epsilon_{q,f;p,g}^{AA} (\lambda_{q,f;p,g}^{AA})$ и зависимость кластерных функций распределений через условные вероятности ($t_{q,f;p,g}^{Aj}$) от энергетических параметров.

Введем сокращенную запись множества чисел $k_{q,f;p,g}^{ij}$ – число частиц сорта j , находящихся в ближайших узлах p, g от центральной частицы сорта i в узле q, f через символ $\mathbf{k}(q, f; p, g)$. Он фиксирует состояние ближайших соседей сорта A вокруг центральной частицы A в узле слоя q, f . Из этого множества чисел для пар в энергии (6) используются только пары между частицами AA .

Выражение для энтропии через кластерные распределения запишется как

$$S_{q,f}^{(2)} = \frac{k_B}{2} \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \sum_{i,j=1}^s \theta_{q,f}^i k_{q,f;p,g}^{ij} \times \quad (7)$$

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

Структура вклада $S^{(2)}$ такова, что парные функции $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$ и $\Lambda_{q,f;p,g}^i (\mathbf{k}(q, f; p, g))$ относятся к коррелированному распределению частиц по узлам решетки, а символ $\Lambda_{q,f;p,g}^{i*} (\mathbf{k}(q, f; p, g))$ относится к хаотическому распределению частиц:

$$\Lambda_{q,f;p,g}^{i*} (\mathbf{k}(q, f; p, g)) = C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}} \prod_{j=1}^s [\theta_{p,g}^j]^{k_{q,f;p,g}^{ij}}.$$

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

$$F_{q,f}^{vib} = -kT \theta_{q,f}^A \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \Lambda_{q,f}^A \times \quad (8)$$

$$\times (\{k_{q,f;p,g}^{AA}\}) \ln Q_{q,f,vib}^A (\{\mathbf{k}(q, f; p, g)\}).$$

Расчет частоты колебательного движения проводится при фиксированном расположении всех соседей $\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}$ (см. ниже).

Свободная энергия поступательного движения молекул мобильной фазы равна

$$F_{q,f}^{tr} = -kT\theta_{q,f}^A \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \Lambda_{q,f}^A(\{k_{q,f;p,g}^{AA}\}) \times \ln Q_{q,f,ir}^A(\mathbf{k}(q,f;p,g)), \quad (9)$$

где $Q_{q,f,ir}^A(\mathbf{k}(q,f;p,g))$ – статистическая сумма поступательного движения функция (подробнее см. в [25]).

Локальные механические равновесия. Для каждого узла системы необходимо иметь уравнения на локальное механическое равновесие. 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 [38, 39]

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial v_{q,f}} &= \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} \frac{\partial F}{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = \\ &= \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = -P_{q,f}, \end{aligned} \quad (10)$$

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 , включающего в себя учет изменения количества вакансий за счет деформации ячейки q, f системы и за счет изотермического обмена частицами разного сорта с резервуаром. Используя микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема [39] правая часть выражения (10) запишется как $P_{q,f} = \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} z_{q,f;p,g} P_{q,f;p,g} = \sum_{p,g=q,f-1}^{q,f+1} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} P_{q,f;p,g}^{ij}$, что дает уравнения на длины связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$:

$$\begin{aligned} F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} &= -P_{q,f;p,g}^{ij} = -\beta^{-1} \int_0^{\theta_q} \frac{1}{v_{q,f}} \times \\ &\times \left[\Delta_{ij} \theta_{q,f}^i \frac{d(\ln(\theta_{q,f}^i / \theta_{q,f}^s))}{d\theta_{q,f}} + \right. \\ &\left. + \frac{d \ln \Lambda_{q,f}^i}{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{d\theta_{q,f}} \right] d\theta_{q,f}. \end{aligned} \quad (11)$$

Число уравнений (11) совпадает с числом неизвестных длин связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$. При решении уравнения (11) используется очевидное равенство локальных длин связей $\lambda_{q,f;p,g}^{ij} = \lambda_{p,g;q,f}^{ji}$. Эти длины появляются в разных уравнениях для соседних узлов, т.к. микроскопическая модель оперирует с

конкретными длинами связей вместо их приращений (или деформаций) в механике.

В общем случае при изучении изменения объема системы необходимо учитывать влияние колебательного движения на изменение параметров латерального взаимодействия в виде [12, 40]

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

где процедура усреднения зависит от способа расчета колебательного спектра. Даже в простейшем случае учета движения центральной частицы в поле неподвижных соседей можно учесть ангармонические эффекты колебательного движения атомов адсорбента и молекул адсорбата. Перенормированные значения $\tilde{\epsilon}_{q,f;p,g}^{ij}$ входят во все выражения (4)–(11) и используемые ниже. Вид функции усреднения $S_{q,f;p,g}^{ij}(\xi)$ и диапазон смещений $b \sim 0.1\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$ при таких усреднениях указан в работе [41].

5. СОСТОЯНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Решение системы уравнений (1) и (2) на локальное равновесное распределение компонентов концентраций $\theta_{q,f}^i$ и парных функций $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, совместно с поиском длин связей $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$ из (11) позволяет полностью описать равновесное состояние системы при заданных T и P . Для нахождения механических модулей, отвечающих равновесной свободной энергии, нужно воспользоваться исходным определением механики и рассмотреть производные от свободной энергии по локальным смещениям. Изменение внешнего давления P приводит к новому решению указанной полной системы уравнений (1), (2), (11) на множество значений $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}_P$ по сравнению с исходным равновесным состоянием P_e , описываемым значениями $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}_{e}$ в отсутствие внешних механических возмущений.

Отказ в механике оперировать равновесными свободными энергиями означает переход к работе с неравновесными состояниями [14]. Микроскопическая теория в этом случае позволяет оперировать с неравновесными аналогами равновесных функций [13, 14]. Теоретическое описание на микроскопическом уровне в МРГ приводит к тому, что все термодинамические потенциалы одинаково выражаются через унарные и парные функции распределения (Φ) вне зависимости от

состояния системы. Отличие между равновесием и динамикой заключается в способе расчета самих унарных и парных ФР. Построенные выше уравнения для равновесных распределений через унарные и парные функции сохраняют свой вид в неравновесных состояниях. Поэтому выражения для свободной энергии (4)–(12) дают запись для неравновесной энергии Гельмгольца в любой момент времени, включая и равновесное состояние системы.

Эволюция концентраций $\theta_{q,f}^i$ и парных функций $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$ определяется из решения кинетических, а не равновесных уравнений. МРГ обеспечивает построение кинетических уравнений на всех временных шкалах. В рамках КХП все вероятности многочастичных конфигураций, описывающие влияние окружающих частиц на скорости элементарных процессов, выражаются через локальные концентрации $\theta_{q,f}^i$ и парные функции $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$.

Структура замкнутой системы уравнений для унарных и парных корреляторов, относящихся к ближайшим соседям, записывается (здесь символ α относится к номеру стадии многостадийного процесса) в виде [11–14, 42]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \theta_{q,f}^i &= \sum_{\alpha} P_{q,f}^i(\alpha) (U_{q,f}^i(\alpha), U_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha)), \\ \frac{d}{dt} \theta_{q,f;p,g}^{ij} &= \sum_{\alpha} P_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha) (U_{q,f}^i(\alpha), U_{q,f;p,g}^{in}(\alpha)). \end{aligned} \quad (13)$$

Правые части уравнений (13) содержат вклады $P_{q,f}^i(\alpha)$ и $P_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha)$ от скоростей элементарных стадий: $U_{q,f}^i(\alpha) = U_{q,f}^i(\alpha | \theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{in})$ – скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$ на узлах типа f , $U_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha) = U_{q,f;p,g}^{ij}(\alpha | \theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{in})$ – скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_{\alpha} \leftrightarrow b + d_{\alpha}$ на парах соседних узлов q, f, p, g . Выражения для системы (13) и ее слагаемых в правых частях изложены в работах [11–13, 42] и здесь не дублируются.

Наличие парных функций позволяет учесть предысторию процесса, которая задается не только начальными распределениями концентраций, но и начальными значениями парных функций распределения. Парные функции играют ключевую роль в кинетических уравнениях: они не только обеспечивают описание влияния предыстории процесса в динамике, но и самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий в равновесном состоянии [11–13].

Теория позволяет ввести понятия внутренних деформаций для ненагруженного извне тела и выполнить моделирование реальных твердофазных объектов [14]. Будем строго следовать опре-

делению любых деформаций по отношению к равновесному, т.е. недеформированному, состоянию системы [16]. Тогда в отсутствие внешней нагрузки разность расстояний $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}(\tau)$ между компонентами i и j в момент времени τ и $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}(e)$ в состоянии равновесия есть величина $\Delta \lambda_{q,f;p,g}^{ij}(\tau) = \lambda_{q,f;p,g}^{ij}(\tau) - \lambda_{q,f;p,g}^{ij}(e)$, определяющая локальные внутренние деформации системы. Неравновесное состояние характеризуется набором полным величин $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}_{\tau}$, определенных в момент времени τ . Отклонение от равновесия складывается из неравновесного распределения массы $\theta_{q,f}^i(\tau)$ по объему системы и неравновесного распределения пар $\theta_{q,f;p,g}^{ij}(\tau)$ по отношению к локальной плотности в любой точке системы. Величины $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}(\tau)$ в силу быстрой релаксации импульса находятся из алгебраических (а не кинетических) связей согласно уравнениям (10), (11). В обсуждаемой ситуации эти уравнения относятся к неравновесным аналогам термодинамических связей.

Соответственно, обозначим значения локальной свободной энергии (4) в момент τ как $F_{ne}(\tau)$ и в состоянии равновесия как F_e , тогда разность между этими величинами отражает отличие локальной свободной энергии $\Delta F(\tau) = F_{ne}(\tau) - F_e$ за счет неравновесности распределения компонентов, где обе величины $F_{ne}(\tau)$ и F_e понимаются как средние по элементарному объему V_e : $F(V_e) = \sum_{q,f \in V_e} F_{q,f} \psi_{q,f} F_{q,f}(v)$.

Внешние деформации. В общем случае для описания внешних деформаций при любом начальном состоянии твердого тела следует явным образом ввести относительные изменения длин связей за счет приложенной внешней нагрузки. Параметрами деформированного состояния являются величины $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d)\}_{\tau}$, где $\lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d|\tau) = \lambda_{q,f;p,g}^{ne} + \delta \lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d|\tau)$. Здесь должны быть использованы текущие средние значения длин связей между парами узлов q, f, p, g : $\lambda_{q,f;p,g}^{ne} \equiv \lambda_{q,f;p,g}(\tau)$. Минимизация $F_{ne}(d|\tau) = F_{ne}(\tau) + \delta F_{pp}^{ne}$ по механическим переменным $\delta \lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d|\tau)$ осуществляется при фиксированных функциях $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}\}_{\tau}$.

Разложение свободной энергии относительно текущего значения локальной свободной энергии $F_{ne}(\tau)$ по внешним деформациям запишется как

(использована макроскопическая форма записи [16] и из раздела 1 данной работы)

$$F_{ne}(d|\tau) = F_{ne}(\tau) + 1/2 \sum_{k,\omega} \frac{d^2 F_{ne}(\tau)}{du_k du_\omega} du_k du_\omega + \dots \quad (14)$$

так как речь идет о механических смещениях для фиксированного состава и ближнего порядка в момент τ , что отражается символом (τ) . Связь между разложениями свободной энергии на макроскопической и микроскопической шкалами осуществляется с учетом взвешивания вкладов каждой из связей, согласно структурным ФР раздела 2: $du_k = L_2 d \sum_f F_{q,f;p,g}^k \lambda_{q,f;p,g}^k$, где $F_{q,f;p,g}^k$ – аналогии одномерных весов областей разного типа в направлении оси k , так как формально объем можно представить в виде $V = M \prod_{k=x,y,z} \gamma_s(k) \times F_{q,f;p,g}^k \lambda_{q,f;p,g}^k = M \sum_{f \in V} \nu_{q,f} F_{q,f}$. В частном случае деформации исходной равновесной системы с величиной F_e механические смещения также происходят при неизменном составе и локальной структуре. Параметрами деформированного состояния являются величины $\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}(d)\}_e$, где $\lambda_{q,f;p,g}(d|e) = \lambda_{q,f;p,g}^e + \delta \lambda_{q,f;p,g}^e$. Поиск $\delta \lambda_{q,f;p,g}^e$ происходит минимизацией $F_e(d) = F_e + \delta F_{def}$ по длинам связей. Выражение (14) сохраняет свою структуру при замене $F_{ne}(\tau)$ на F_e и $\lambda_{q,f;p,g}^{ne}(d|\tau)$ на $\lambda_{q,f;p,g}(d|e)$. Переход между $F_{ne}(d)$ и $F_e(d)$ и обратно, это не механическое возмущение, а диффузионный процесс перераспределения атомов смеси [19–22].

6. МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДУЛИ И УПРУГИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Уравнения на локальные изотермы (1), (2) и свободной энергии (4) для сильно неоднородной системы построены в рамках кластерного подхода [11]. В нем рассматриваются все локальные конфигурации соседних частиц при фиксированном состоянии занятости центрального узла любым из s компонентов смеси (мы ограничились $s = 2$ в каждой фазе). 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 [12, 43], а для колебательного движения к использованию квазидимерной модели, введенной в работах [12, 44]. Эта модель отражает произвольные локальные плотности сильно неоднородных систем и сред-

ние значения частот частиц, находящихся в поле неподвижных соседей (она аналогична модели Эйнштейна для твердых и модели Ми для плотной жидкости [45]). 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 [46, 47]. Для расчета термодинамических свойств системы замена полного колебательного спектра на среднее значение частоты приводит к относительно небольшим отличиям [48]. Другим удобством данной модели является возможность с ее помощью учета эффектов ангармонизма (12).

Кластерный подход позволяет упростить процедуру построения связи между механическими модулями и упругими коэффициентами. В литературе активно применяются следующие методы: однородной деформации, медленно меняющейся деформации и метод длинных волн [49, 50]. Суть метода однородной деформации основана на определении плотности энергии при произвольной деформации элементарного объема из состояния равновесия, которая сравнивается с аналогичным выражением для макроскопического выражения в теории упругости. В методе медленно меняющейся деформации исходят из того, что при упругой деформации смещения соседних атомов должны лишь незначительно отличаться друг от друга. В таком подходе сопоставляются уравнения движения и упругие коэффициенты теории с упругими постоянными механики сплошных сред. В методе длинных волн волны в теории упругости соответствуют волнам в теории решетки при малых значениях волновых числах (длинные волны). Упругие постоянные определяются сравнением секулярных уравнений теории упругости и теории решетки. (Речь идет об атомах акустической подрешетки или о смещениях кристаллической ячейки целиком.) Как правило, использование каждого из методов обусловлено удобством его применения, но в данном случае при использовании кластерного подхода с квазидимерной моделью колебаний все три метода приводят к одному выражению для связи механического модуля с упругими коэффициентами. Эта идентичность основана на том, что выражения для упругих коэффициентов не связаны с конкретными частотами (или длинами волн) и они находятся из разложения формулы (4).

Введем локальный и средний механический модуль $C_{q,f}^{\omega k}$ и $C_{\omega k}$ в виде

$$C_{q,f}^{\omega k} = \frac{\partial^2 F_{q,f}(v)}{\partial \lambda_{q,f;\omega} \partial \lambda_{q,f;k}}, \quad C_{\omega k} = \sum_{q,f=1}^{(L_n)} F_{q,f} C_{q,f}^{\omega k}, \quad (15)$$

который соответствует микроскопическому уровню рассматриваемой структурной модели (где $F_{q,f}(v)$ определено в (4)). По аналогии с уравнениями (1) и (4) 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 . 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 $t(L_n)$ в верхнем пределе.

Ограничимся рассмотрением модуля сжатия вдоль главных осей ($\omega = k$) и будем использовать для учета колебаний квазидимерную модель. В нашей задаче механический модуль сжатия $C_{q,f}^{\omega k}$ в направлении i (при $k = \omega$) выражается через локальные упругие коэффициенты в виде

$$\begin{aligned} C_{q,f}^{\omega\omega} &= U_{q,f}^{\omega} / (2\lambda_{q,f;\omega}), \\ U_{q,f}^{\omega} &= \partial^2 E_{q,f}(v) / \partial \lambda_{q,f;\omega}^2, \end{aligned} \quad (16)$$

где $E_{q,f}(v)$ определяется формулами (5) и (6). Эта структура аналогична известной связи [49], 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.

Квазидимерная модель дает следующее выражение для локальных частот в виде

$$\nu_{q,f;\omega} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{d(\mathbf{k})U_{q,f;\omega}}{\mu_{q,f;\omega}} \right)^{1/2}, \quad \text{где } \mu_{q,f;\omega} \text{ – приведенная локальная масса квазидимера, коэффициент упругости } U_{q,f;\omega} \text{ и } d(\mathbf{k}) \text{ – корректировочная функция для паро-жидкостного адсорбата [12, 40], обеспечивающая переход от плотной жидкости к димеру в паре, т.е. чтобы при малых плотностях } U_{q,f;\omega} \text{ и } \mu_{q,f;\omega} \text{ переходили в коэффициент упругости и приведенную массу димера.}$$

Знание локальных упругих коэффициентов дают возможность рассчитать локальные частоты и статсумму локальных колебаний молекулы i в окружении с частотой $\nu_{q,f;\omega}^i$ в направлении ω :

$$Q_{q,f}^{i,vib}(\mathbf{k}) = \prod_{\omega} \left(2\text{sh}[\beta h \nu_{q,f;\omega}^i(\mathbf{k})/2] \right)^{-\phi_{q,f;\omega}^i}. \quad \text{Если использовать усредненную по осям величину частоты } \nu_{q,f}^i \text{ то } Q_{q,f}^{i,vib}(\mathbf{k}) = \left(2\text{sh}[\beta h \nu_{q,f}^i(\mathbf{k})/2] \right)^{-\phi_{q,f}^i}, \text{ где функция } \phi_{q,f}^i \text{ характеризует среднее число степеней колебательной свободы молекулы } i \text{ в узле } q, f$$

[12, 51] (выше $\phi_{q,f;\omega}^i$ есть аналогичное число для фиксированного направления ω).

Для парожидкостной системы в щели имеем следующие упругие коэффициенты. Для простоты ограничимся двумя ситуациями: адсорбат в узле f образует с атомом h адсорбента “димер” $Ah(s)$, либо адсорбат в узле f не имеет соседних атомов адсорбента, тогда он образует димер AA с одной из молекулой A , находящейся в узле g с наибольшей энергией связи, чтобы сформировать свободный димер. К первому случаю относятся соотношения $U_{q,f;\omega} > 1.5-2.0\epsilon_0$ – это так называемая сильная адсорбция [12], при $U_{q,f;\omega} < 1.5\epsilon_0$ – слабая адсорбция – ситуация относится ко второму случаю.

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

$$\begin{aligned} U_{q,f;\omega} &= \sum_{h \in z_{q,f}} \frac{4\epsilon_{Ash}}{\lambda_{q,f;s,h}^2} \left(D_{q,f;s,h;\omega}^{n_s} - D_{q,f;s,h;\omega}^{m_s} \right) + \\ &+ 4\epsilon_0 \sum_{g \in z_{q,f}} \frac{k_{fg}^{AA}}{\lambda_{fg}^2} \left(D_{q,f;p,g;\omega}^n - D_{q,f;p,g;\omega}^m \right), \end{aligned} \quad (17)$$

в которой вклад латеральных взаимодействий стремится к нулю при уменьшении плотности и остаются только вклады от поверхности. Здесь введены параметры модели потенциала Ми (f, g – любые узлы системы, i, j – сорта частиц): $\epsilon_{fg}^{ij} = 4\epsilon_{fg}^{ij0} \{ (\sigma_{ij}/r_{fg}^{ij})^{n_s} - (\sigma_{ij}/r_{fg}^{ij})^{m_s} \}$ для стенки $h(s)$ – адсорбат A с коэффициентами n_s и m_s , а также ϵ_{Ash} и σ_{Ash} – параметры потенциала молекула – стенка, по аналогии с обычными параметрами потенциала Леннард–Джонса (при $n = 12, m = 6$) [12, 36, 52, 53]. 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 числами $k_{q,f;p,g}^{AA}$.

Здесь использованы следующие обозначения (аналогично для степеней m)

$$\begin{aligned} D_{q,f;p,g;\omega}^n &= \{ n! (n+2) \Psi_{q,f;p,g}^{\omega 2} - 1 \} \times \\ &\times (\sigma_{AA}/r_{q,f;p,g})^n, \\ D_{q,f;s,h;\omega}^{n_s} &= \{ n_s! (n_s+2) \Psi_{q,f;s,h}^{\omega 2} - 1 \} \times \\ &\times (\sigma_{Ash}/r_{q,f;s,h})^{n_s}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{q,f;p,g}^{\omega 2} &= [\Psi_{q,f;p,g}^{\omega}]^2, \\ \Psi_{q,f;p,g}^{\omega} &= \Delta\omega_{q,f;p,g} / r_{q,f;p,g} = \\ &= \frac{(\omega_{q,f;p,g} - \omega_{q,f})}{r_{q,f;p,g}} = - \frac{\partial r_{q,f;p,g}}{\partial \omega}. \end{aligned}$$

Последняя производная характеризует косинус угла между осью ω ($= x, y, z$) и связью между центром узла в слое f и координатой соседней частицы внутри ячейки g . Во втором выражении (18) для взаимодействия адсорбата с атомами поверхности h введено аналогичное обозначение для производной по смещению центральной частицы в направлении α от поверхностного потенциала на расстоянии $r_{q,f;s,h}$: $\Psi_{q,f;s,h}^{\omega} = \Delta\omega_{q,f;s,h} / r_{q,f;s,h}$ и $\Psi_{q,f;s,h}^{\omega 2} = [\Psi_{q,f;s,h}^{\omega}]^2$. В производной от потенциала стенки учтено, что адсорбат находится в фиксированном поле атома h адсорбента на расстоянии $r_{f;s,h}$. 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 (17) соответствует приведенная масса равна (здесь $m_{s,h}$ – масса атома (или группа атомов) твердого тела)

$$\mu_{q,f;\omega}^{-1} = m_A^{-1} + \left(\sum_{h \in z_f(1)} m_{s,h} + \sum_{g \in z_f(1)} k_{q,f;p,g}^{AA} m_A \right)^{-1}. \quad (19)$$

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 A в узле p, g обладает наибольшей энергией связи

$$\begin{aligned} U_{q,f;\omega} &= \sum_{h \in z_f} \frac{4\epsilon_{Ash}}{\lambda_{q,f;s,h}^2} (D_{q,f;s,h;\omega}^{n_s} - D_{q,f;s,h;\omega}^m) + \\ &+ \frac{4\epsilon_0}{\lambda_{q,f;p,g}^2} (D_{q,f;p,g;\omega}^n - D_{q,f;p,g;\omega}^m) + \quad (20) \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\xi \in z_{q,f;p,g}} \frac{4\epsilon_0 k_{q,f;q,\xi}^{AA}}{\lambda_{q,f;q,\xi}^2} [D_{q,f;q,\xi;\omega}^n - D_{q,f;q,\xi;\omega}^m],$$

$$\mu_{q,f;\omega}^{-1} = m_A^{-1} + \left[m_A \left(1 + \sum_{\xi \in z_{q,f;p,g}} k_{q,f;q,\xi}^{AA} \right) \right]^{-1}. \quad (21)$$

В формулах (20) и (21) 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 A , образующий димер AA .

7. ОБСУЖДЕНИЯ

Структура пористых тел. Очевидно, что сложно дать общее описание структуры пористых тел, которые имеют разный генезис своего происхождения. Приведенное формальное представление о типах областей пористого тела можно конкретизировать на следующем примере. Пусть в объем вписаны зерна/глобулы с эффективным радиусом (R). Обозначим область их соприкосновения через $S_g(R)$ и объем (сплюснутых) областей соприкосновения через $V_g(R) = h_g(R)S_g(R)$, где $h_g(R)$ – высота этой области соприкосновения/контакта. Остальная часть поверхности глобулы ($S(R) - z_g S_g(R)$) доступна для контакта с флюидом. Число z_g предполагает регулярную упаковку, хотя более строго его следует трактовать как некоторое среднее число контактов при нерегулярной упаковке. Межзеренное пространство обычно представляет собой макропоры. На внешней границе образца числа z_g относятся к области зерна, и требуется доопределение связей с внешними телами.

Считаем, что объем зерна порядка $[4\pi R^3/3 - z_g S_g(R)h_g(R)/2]$ равномерно заполнен пористым материалом с заданной функцией распределения пор по размерам определенной геометрии. В качестве таких модельных геометрий пор могут быть цилиндры, сферы, сфероцилиндры, параллелепипеды и т.д. Их долю объема обозначим через $F_q(R)$, q – символ типа поры. Остальная часть зерна есть решетка твердого тела (адсорбента).

В этом случае все функции распределений раздела 2 должны иметь дополнительный символ – размер R . Это размер зерна представляют собой второй уровень размеров, как и область между зернами (которую можно обозначать $q = 0$).

Область контакта или перекрытия зерен $S_g(R)$ может меняться за счет частичной перекристаллизации в ходе поверхностной подвижности атомов твердого тела. При этом естественно меняется и сама форма зерен. В пределе она может быть от минимального контакта для выпуклых тел (это описывается в механике моделями контактного взаимодействия [54–57]) до максимального контакта в случае формирования микрокристаллов произвольной формы в поликристаллах (в этом случае область межзеренного пространства минимальна).

В такой постановке возможно обсуждение нового вопроса о типах моделей, описывающих на микроуровне внешнее воздействие при наложении внешней нагрузки. Фактор модели внешнего давления, создаваемого собственным давлением

адсорбата или наложением извне механической нагрузки (как контакт с другим материалом), до настоящего времени не обсуждался. Очевидно, что на микро-уровне необходимо использовать атомистические модели для внешних возмущений, реализуемых на внешней границе твердого тела. Так, справа в уравнениях (1) (и во всех других уравнениях модели) следует различать при расчете функции неидеальности, что для поверхностных слоев внешнего зерна $z_g = z_g^{inn} + z_g^{out}$, где z_g^{inn} и z_g^{out} есть средние числа контактов зерен с другими зернами системы и с внешними контактами. Для z_g^{out} должны быть введены условия на связи от внешнего контакта. Иначе внешние условия на атомном уровне не определены. В данной ситуации, видимо, природа внешнего атома возмущающего тела не важна (важно расстояние между ним и атомом зерна, которое генерирует внешнее давление). В уравнениях (11) следует также различать эти два случая. Если обозначить фактор присутствия внешнего дополнительного давления через $\sigma_{ik}(surf)$, то сами уравнения (11) относятся к области z_g^{inn} . Выражения для локального давления на самой поверхности должно включать действие ниже лежащих атомов (это отражается символом $q \in glob$) и атомов от внешнего контакта $\sigma_{ik}(surf)$. Это дает вместо (11) следующее уравнение (с учетом различия в знаках давления и напряжения)

$$F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = -P_{q,f;p,g}^{ij}(glob) + \sigma_{ik}(surf) =$$

$$= -\beta^{-1} \int_0^{\theta_{q,f}} \frac{1}{v_{q,f}} \left[\Delta_{ij} \theta_{q,f}^i \frac{d(\ln(\theta_{q,f}^i / \theta_{q,f}^s))}{d\theta_{q,f}} + \right. \quad (22)$$

$$\left. + \frac{d \ln \Lambda_{q,f}^i}{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{d\theta_{q,f}} \right] d\theta_{q,f}(glob).$$

Здесь важно отметить, что слева механическая компонента уравнения содержит оба вклада для локального механического равновесия от связей поверхностного атома с внутренними атомами зерна $q \in glob$ и внешнее механическое влияние $\sigma_{ik}(surf)$, которое (никак не связано с химическим равновесием внутри зерна). Справа в локальное микроскопическое уравнение Гиббса—Дюгема входят только вклады только от внутренних атомов $q \in glob$. Данная структура уравнений для границы позволяет объяснить традиционное использование условия в термодинамике $\partial F / \partial V = -P$ или механике $\sigma_{ik}(surf) = -P \delta_{ik}$ тем, что для большинства твердых тел (металлы, сплавы, и т.д.) равновесное давление насыщенных паров компонентов P_e ничтожно мало и основной вклад дает внешняя нагрузка. (Хотя для многих

сложных соединений (оксиды, гидриды и т.д.) это допущение неверно уже при обычных условиях.)

Таким образом, сформулированная теория системы адсорбент—адсорбат в отсутствие внешнего давления $P_0 = 0$ или для равновесного пара P_e , выявляет внутренние деформации, как результат процесса формирования твердого тела. Для учета внешнего давления $P > P_e$ надо строить модели внешнего контакта.

Микроскопический уровень. Сформулированный подход допускает для простоты соизмеримость размеров компонентов в пространствах пор и адсорбента, причем каждая фаза состоит из двух компонентов. Эти два ограничения могут быть сняты. Случай произвольного числа компонентов соизмеримых размеров в каждой из фаз рассмотрен в работе [25].

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 многоцентровой блокировкой молекулами узлов решеточной структуры [12, 58–60]. 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 [61]. Вопрос о соизмеримости реальных длин связей между атомами и молекулами может быть важен при переходе к твердым телам, обладающими разными подрешетками, т.к. речь будет идти не о размере атомов, а о размере элементарной кристаллической решетки, формирующей акустическую компоненту вкладов в свободную энергию.

В работе для простоты не обсуждается вопрос о соотношения вкладов поступательного и колебательных движений компонентов в мобильной фазе, связанного с фиксированным числом степеней свободы каждого компонента. Выше через $\phi_{q,f}^i$ обозначено число колебательных степеней свободы компонента i (они рассмотрены в работе [51]), тогда число поступательных степеней свободы $b_{q,f}^i$ находится из условия $b_{q,f}^i = 3 - \phi_{q,f}^i$, которое должно выполняться для любой плотности системы. Эти числа степеней свободы указанных движений входят в выражения для статсумм компонентов.

В работе используется подход к учету ангармонических вкладов колебательного движения, которое меняет длины связей между всеми компонентами системы, как функция температуры и концентраций компонентов. Напомним, что плотность адсорбата может меняться во всем диапазоне плотностей от полного отсутствия в адсорбенте до полного заполнения объема пор. Влия-

ние ангармонизма на параметры межчастичного взаимодействия проявляется во всех равновесных и кинетических характеристиках.

В качестве ограничения принято условие о взаимодействии ближайших соседей для всех компонентов системы. Для процессов адсорбции традиционными считаются более далекие взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом [12, 36, 51, 52]. Это связано с тем, что в преобладающем числе систем адсорбент не находится в состоянии полного равновесия с адсорбатом, а является внешним полем притягивающим адсорбат. Величина $W_{q,f}^A$ – энергия компонента A в слое q, f , находящегося в поле неравновесного адсорбента (в системе без зарядов), может простираться до 4–5 параметров решетки. Вопросы перехода на указанные расстояния для потенциала $W_{q,f}^A$ давно решены.

Следует отметить важное обстоятельство микроскопического уровня при учете межмолекулярных взаимодействий – качество использованного приближения. КХП вместо традиционного приближения молекулярного поля, отражает эффекты прямых корреляций, ответственных не только за величины функций неидеальности при расчете локальных изотерм и других термодинамических функций, но и играют важную роль в кинетических уравнениях (13). Наличие эффектов корреляции ближнего порядка обеспечивает самосогласованное описание равновесных и кинетических свойств систем. Приближение молекулярного поля, как и другие одночастичные приближения, эти свойством не обладают, и их использование некорректно [11–13, 61].

Учет неравновесности системы. Несовместность основных положений механики и термодинамики [14, 15], что приводит к систематическим некорректным трактовкам всех механо-химических процессов с помощью термодинамических подходов. Теория позволяет решить эту проблему с помощью введенных понятий о неравновесных аналогах термодинамических функций [19]. Для этого надо отказаться от использования равновесных соотношений термодинамики и перейти к анализу свойств изучаемых систем с помощью кинетических уравнений типа (13). В этом случае обеспечивается микроскопическая трактовка не только термодинамических функций, но и самосогласованно с ними всех механических модулей. Это открывает путь к количественному анализу 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.

Неравновесность адсорбента влияет не только на механические модули, но и на коэффициенты Генри. Знание реальной структуры важно при интерпретации измеренных данных, т.к. неопределенность по структуре не позволяет провести термодинамическую интерпретацию измерений, даже при введении поправок на неидеальность адсорбтива при высоких давлениях. Согласно положениям механики при этом фиксируется только изменение объема образца на уровне шкалы L_3 при полной неопределенности состояния структуры на уровнях L_2 и L_1 , включая ее внутренние деформации до проведения измерений. Изменение длин связей на уровне L_1 непосредственно влияет на локальные коэффициенты Генри. Поэтому имеющиеся работы по адсорбционной деформации в лучшем случае дают корреляции между измеренными степенями заполнения и изменения объема адсорбента. Единственным, видимо, случаем, когда можно относительно надежно судить о внутренней структуре адсорбента являются монокристаллы цеолитов [62], но и то, с учетом их внутренней релаксации при адсорбции.

Фактор времени может играть роль при микроскопическом анализе механических характеристик. В общем случае не исключена зависимость от времени релаксации верхнего предела в формуле (15). Так на малых временах жидкость ведет себя подобно твердому телу, тогда, как на больших временах у нее отсутствует модуль сдвига. Тогда мобильная фаза не дает вклада, и верхний предел относится только к твердому телу $t = t(2)$. Этот фактор может влиять на построения среднего по системе модуля сдвига. Условно величины $C_{q,f}^{ok}$ можно считать микроскопическими аналогами коэффициента Ламе, который связан с упругими коэффициентами теории используемой модели вещества. Для трех введенных характерных шкал размеров (образец, зерно, локальный объем твердого тела) могут быть разные значения механических модулей. Они отражают средние вклады локальных силовых коэффициентов, извлеченных из локальных уравнений движений в приближении квазидимерной 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 [13].

В случае разного фазового состава областей твердого тела их неравновесность может по-разному влиять на взаимодействия с активной мобильной фазой. Поэтому важно знание реальных составов в соседних контактирующих фазах (в том числе и при нагрузке), т.к. состав непосредственно связан с химпотенциалом, и он может быть разным в соседних областях твердых тел. Такого рода ситуации возможны в случае формирования механической смеси при эвтектических и близких к нему составах, композитах и других смесях разных по составу фаз. Эти вопросы неизбежно должны возникать в твердофазных системах даже при обычных давлениях — везде, где есть границы между зернами с разным химическим составом (например, коррозионные процессы).

Родственные системы. Важная роль фактора неравновесности расширяет рассмотренную структуру уравнений для описания адсорбционной деформации на большинство механо-химических процессов. Формулировка задачи для адсорбционной деформации оказывается удобной для микроскопического анализа родственных систем. В первую очередь это относится к задачам анализа измерений ртутной порометрией [33, 34]. Для них давления по 500 МПа являются рабочими величинами, что заметно превосходит давления при исследовании обычной адсорбционной деформации (до 150 МПа [23, 24]). Эффекты влияния внешнего давления на состояние изучаемой пористой матрицы ртутной порометрией хорошо известны, и их учет является необходимой процедурой [33, 34], хотя и связанной с проблемами воспроизводимости измеряемых величин.

Другими близкими системами являются системы в процессах порошковой металлургии [63–67], при наличии композитов в полимерных матрицах [68] и т.д. Для них характерна чуть менее сложная ситуация, связанная с отсутствием переменного по составу активного флюида, однако сложность задачи по расчету распределений механических полей в этих микронеоднородных системах такого же порядка. То же касается указанных выше коррозионных систем [69], с взаимодействием металлов и сплавов с активными растворами даже при атмосферном давлении.

Все это указывает на необходимость общего пересмотра существующих положений о возможности привлечения термодинамических подходов к формированию пористых тел [70] и необходимость кинетического описания состояния пористых материалов и процессов механического воздействия на них. Построенные уравнения ориентированы на относительные слабые связи между адсорбатом и адсорбентом. Более сильные изменения объемов возможны в случае хемосорб-

ции, для которых энергии взаимодействия адсорбата и адсорбента на порядок больше энергии физической адсорбции. При хемосорбции возможны процессы переноса заряда, и это требует учета эффектов их перераспределения, а также влияния внешних полей. Такие задачи являются типовыми в химической кинетике и электрохимии, но в данном сообщении эти вопросы не рассматриваются.

Уравнения модели сложнее, чем уравнения механики, основанные на законе Гука. Построенные уравнения взаимосвязанно описывают изменения заполнения адсорбента адсорбатом и его объема. Такие уравнения, отражающие термодинамические связи, являются нелинейными, и это требует их численного анализа. Эта сложность компенсируется возможностью сохранения реальных свойств системы без введения нефизических допущений. В частности, при более простом анализе, основанном на механических и термодинамических подходах к деформационным состояниям поверхности, длительное время используется допущение о независимости деформаций от степени заполнения поверхности [71], что противоречит всем имеющимся экспериментальным данным.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сформулирован подход на основе кластерного метода в МРГ для самосогласованного расчета изотерм адсорбции и изменения объема адсорбента в ходе процесса адсорбции. Идеи МРГ используются, как на микроскопическом уровне, так и на надмолекулярном уровне. Для простоты изложения схемы расчета принята соизмеримость размеров атомов твердого тела и компонентов мобильной фазы адсорбата. Модель отражает одновременное влияние адсорбата на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента. Рассмотрены отличия в трактовке данной системы в рамках микроскопического подхода и на основе методов механики сплошных сред и термодинамики. Несмотря на то, что механика и термодинамика трактуют систему как квази-однородную среду, их основные положения взаимно исключают друг друга. В теории упругости оперируют избыточными величинами напряжениями и смещениями, по отношению к недеформированному телу. Такая же ориентация на недеформированное исходное состояние твердого тела (но с привязкой к полной свободной энергии системы) была перенесена в термодинамику, что противоречит базовой термодинамической концепции полного фазового равновесия для многофазных систем. Оба континуальных подхода не выявляют неравновесные состояния как источник внутренних деформаций в отсутствие внешних возмущений.

Микроскопическая теория твердых тел выделяет внутренние деформации, что позволяет связать механические характеристики с адсорбционными. Молекулярный уровень отражает собственный объем молекул и их латеральное взаимодействие в КХП. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде гранулы/зерна пористого материала с заданной функцией распределения связанных между собой пор разного типа и размера. В используемом подходе непосредственно оперируют с изменением состава твердого тела и длинами связей между всеми параметрами компонентов, связанными с их удельными объемами. Этот подход аналогичен обычным парожидкостным растворам, в которых эффекты изменения парциальных объемов компонентов играют важную роль. В данном подходе дополнительно учитываются эффекты прямых корреляций между взаимодействующими компонентами системы в КХП и ангармонизма.

Показана взаимосвязь внутренних деформаций и неравновесности состояния твердого тела. На примере модуля сжатия рассмотрена методика расчета локальных механических модулей с учетом внутренних деформаций, которые определяют механические свойства твердых тел. Это позволяет учесть влияние неравновесности адсорбента на изотермы и величину объема адсорбента. Для учета внешнего давления $P > P_e$ надо строить модели внешнего контакта.

Показана некорректность привлечения термодинамических подходов к описанию процесса формирования пористых тел и необходимость кинетического описания состояния пористых материалов и процессов механического воздействия на них. Предложенный подход может быть также применен к задачам ртутной порометрии и к описанию процессов поглощения высокодисперсными веществами активных мобильных растворов, меняющих их объем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
2. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 513 с.
3. *Радушкевич Л.В.* Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
4. Моделирование пористых материалов. Новосибирск: СО АН СССР, 1976. 190 с.
5. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
6. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. 158 с.
7. *Черемской П.Г.* Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
8. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
9. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.
10. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (*Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.)
11. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (*Tovbin Yu.K.* Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.)
12. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (*Tovbin Yu.K.* Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.)
13. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (*Tovbin Yu.K.* Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.)
14. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 2. С. 204.
15. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
16. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
17. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М.: Наука. 1970. Т. 1. 492 с.
18. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
19. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ 2014. Т. 88. № 11. С. 1788. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 11. P. 1965.]
20. *Мерер Х.* Диффузия в твердых телах. Долгопрудный: Изд. дом "Интеллект", 2011. 536 с.
21. *Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А.* Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Metallurgiya, 1974. 280 с.
22. *Гуров Б.А., Карташкин Ю.Э., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
23. *Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А.* // Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. С. 6–40.
24. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. Ред. Цивадзе А.Ю. М.: Граница, 2011. 496 с.
25. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453.
26. *Теодосиу К.* Упругие модели дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1985. 352 с.
27. *Смирнов А.А.* Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 365 с.
28. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
29. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: изд-во МГУ, 1987. 333 с.

30. *Онами М., Ивасимидзу С., Генка К, Сиодзава К., Танака К.* Введение в микромеханику. М.: Металлургия. 1987. 280 с.
31. *Coussy O.* Poromechanics. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, 2004. 315 p.
32. *Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. с. 416.
33. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (*Adamson A.W.* Physical chemistry of surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
34. *Грег К, Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир. 1984. [*Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press. 1982.]
35. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
36. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
37. *Товбин Ю.К.* // Изв. АН, сер. химич., 2003. № 4. С. 827.
38. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 11 С. 1704. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 11. P. 1971.]
39. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 8. С. 1135. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 8. P. 1507.]
40. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 7. P. 1083.]
41. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 2. С. 201. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 2. P. 190.]
42. *Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
43. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
44. *Товбин Ю.К.* // Химич. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 83.
45. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: изд-во иностр.лит., 1962. Кн. 1. и 2. 1148 с. (*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961.)
46. *Марадудин А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир. 1968. 432 с. (*Maradudin A.A.* Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disordered on the Vibrations of Crystals. New York–London. Academic Press., 1966.)
47. *Дин П.* Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 209.
48. *Товбин Ю.К., Титов С.В., Комаров В.Н.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 2. С. 342.
49. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963. 313 с.
50. *Косевич А.М.,* Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972. 253 с.
51. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1666.
52. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
53. *Steele W.* The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford etc.: Pergamon Press, 1974. 349 p.
54. *Попов В.Л.* Механика контактного взаимодействия и физика трения. М.: Физматлит, 2013. 351 с.
55. *Айзикович С.М., Александров В.М., Белоконь А.В., Крнев Л.И., Трубчик И.С.* Контактные задачи теории упругости для неоднородных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 240 с.
56. *Александров В.М., Чебаков М.И.* Введение в механику контактных взаимодействий. Ростов-на-Дону: Изд-во ООО “ЦВВР”, 2007. 114 с.
57. *Johnson K.L.* Contact mechanics. Cambridge Univer. Press, Cambridge London, New York, New Rochelle, 1985.
58. *Guggenheim E.A.* Mixture. Oxford: Univer. Press, 1952. 271 p.
59. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
60. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 4. С. 788.
61. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
62. *Брег Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: “Мир”, 1976. 781 с.
63. *Mackenzie J.K.* // Proc. Phys. Soc. (B), 1950. P. 63.
64. *Herring C.,* in *The Physics of Power Metallurgy* / Ed. by Kingston W.E. (McGraw-Hill, New York, 1951).
65. *Лифшиц И.М.* Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. М.: Наука, 1986. 552 с.
66. *Скорород В.В.* Реологические основы теории спекания. Киев: Наукова Думка, 1972. 152 с.
67. *Гегузин Я.Е.* Макроскопические дефекты в металлах. М.: Металлургиздат, 1962.
68. *Manevitch L.I., Andrianov I.V., Oshmyan V.G.* Mechanics of Periodically Heterogeneous Structures. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002. 266 p.
69. *Fischer-Cripps A.C.* Introduction to contact mechanics. 2ed., Springer Science + Business Media, LLC. 2007.
70. *Черемской П.Г.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
71. *Гохштейн А.Я.* Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 400 с.