



УДК 004.4:541

## Моделирование процесса физической адсорбции методом вероятностного клеточного автомата

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.

*ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)», Самара*

Поступила в редакцию 18.07.2012 г.

### Аннотация

Методом вероятностного клеточного автомата проведено моделирование процесса физической адсорбции с описанием межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент. Предложены подходы к определению размера молекул многокомпонентной системы с учётом водородной связи.

**Ключевые слова:** физическая адсорбция, вероятностный клеточный автомат, межмолекулярное взаимодействие, водородная связь, моделирование.

The physical adsorption process modelling with adsorbate-adsorbate and adsorbate-adsorbent intermolecular interactions description has been carried out by the probabilistic cellular automaton method. The approaches have been proposed to define the molecules of the multi-component system size accounting the H-bond.

**Keywords:** physical adsorption, probabilistic cellular automaton intermolecular interaction, H-bond, modelling

### Введение

Одним из методов моделирования процесса физической адсорбции, который на сегодняшний день способен решить ряд актуальных задач, является метод вероятностного клеточного автомата (ВКА) [1]. Указанный метод основан на прямом имитационном моделировании элементарных поверхностных процессов, таких как адсорбция, десорбция, поверхностная диффузия и др., на реальных поверхностях.

В рамках метода ВКА поверхность адсорбента представляется в виде сети дискретных ячеек, каждая из которых может быть занята адсорбированной частицей или оставаться пустой. Изменение состояний ячеек ВКА производится синхронно, через дискретные промежутки времени в соответствии с вероятностями реализации индивидуальных элементарных поверхностных процессов. Вычисление указанных вероятностей, производится с учетом локальной конфигурации адсорбированных молекул. Такой подход позволяет задавать, на основании известных физических моделей, энергию активации десорбции и поверхностной диффузии для каждой

адсорбированной частицы как функцию от числа ближайших соседей [2]. Результаты моделирования наглядно представляются в виде структуры распределения адсорбированных молекул на поверхности адсорбента в каждый момент времени (рис. 1). Для удобства практического использования разработаны программные продукты, представляющие результаты моделирования методом ВКА в традиционном виде, например изотермы адсорбции.

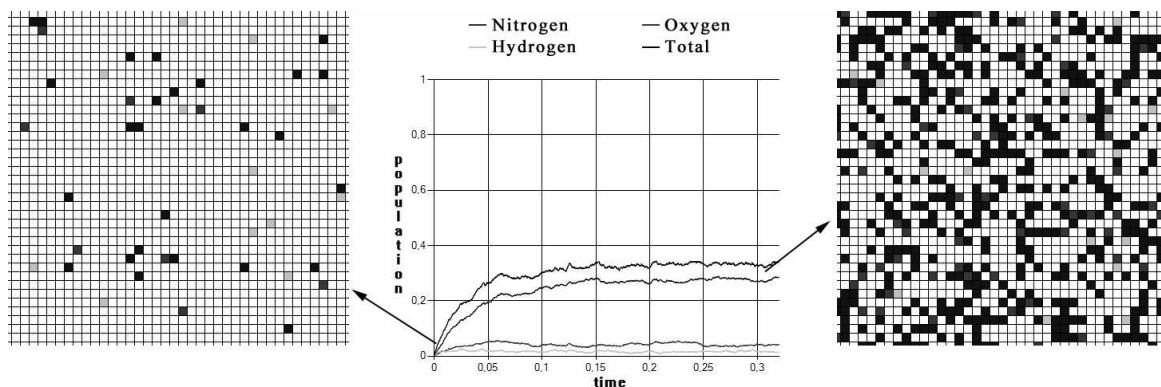


Рис. 1. Изотермы адсорбции для системы газ – твёрдое тело.  
Распределение молекул адсорбата на однородном сорбенте, в начальный момент времени (слева) и после достижения равновесия (справа)

Целесообразность использования метода ВКА связана с наличием молекулярных структур на поверхности сорбента. С помощью вычислительных экспериментов можно исследовать индивидуальные конформеры молекулы, межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент, а также совокупность протекающих элементарных физико-химических процессов. Это существенно расширяет круг научно-практических задач инженерной направленности.

Решение каждой практической задачи зависит от многочисленных входных переменных и параметров. При выборе подходящих параметров, появляется возможность адекватно моделировать реальные процессы. В качестве таковых могут выступать структурно-энергетические параметры конформационных изомеров молекул, стабильных в газовой фазе и адсорбированном состоянии, молекулярная площадка, характеристики сорбента и др. Задача осложняется наличием в адсорбционной системе внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей. Специфические взаимодействия существенно усложняют практические инженерные расчеты адсорбционных процессов.

Моделирование процесса физической адсорбции методом ВКА позволит предсказывать поведение исследуемого объекта в условиях, где эксперименты пока не проводились. Это дает возможность инженеру (исследователю) экспериментировать в тех случаях, когда делать это на реальном объекте практически невозможно или нецелесообразно. Например, работа с меркаптанами.

В задачах исследования, анализа и расчета отдельных технологических процессов, в частности адсорбции, используются два направления:

- работа не с самим процессом, а с его моделью дает возможность относительно быстро и без существенных затрат исследовать его поведение в любых возможных ситуациях (преимущества теории);
- вычислительные (имитационные) эксперименты с моделью элементарных поверхностных процессов позволяют подробно и глубоко изучать

процессы в достаточной полноте, недоступной чисто теоретическим подходам (преимущества эксперимента).

Целью настоящей работы является нахождение подходов к определению размера молекулы на поверхности сорбента. Интерес связан с определением межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат. С этой точки зрения описание поверхностных явлений на границе раздела газ – твердое тело, с участием водородных связей, не относится к решённым вопросам.

### Проблема выбора молекулярной площадки и учёта поверхностной диффузии

Сегодня нет единого подхода для определения размеров площадок молекул, занимаемых ими в «плотном монослое». Литературные данные для них обширны и противоречивы [3]. Дополнительные трудности возникают при изменении размеров молекулярных площадок, когда образуется водородная связь. Кроме того, для различных адсорбатов (конформационных изомеров) необходимо учитывать разницу площадок молекул и их структурно-энергетические характеристики в адсорбированном состоянии.

Метод ВКА предполагает случайный принцип заполнения поверхности. За клетку ВКА принимается молекулярная площадка  $S$ . Площадка молекулы играет роль некоторой «масштабной единицы». При решении задач, не требующих значительной точности, можно усреднить молекулярные площадки всех соразмерных конформационных изомеров. Если в смеси присутствуют соединения, значительно различающиеся по размеру (рис. 2а, 2b), например, бензол ( $S \approx 50 \text{ \AA}^2$  [4]) и кислород ( $S \approx 16 \text{ \AA}^2$  [5]), то используемая физическая модель не может быть оправдана. Причина в невозможности учёта различий размеров молекул при задании размеров ячейки ВКА.

В методе ВКА используются лишь квадратные ячейки. Это не оправданно для систем, содержащих молекулы адсорбата с разным соотношением сторон, как в случае *n*-пропанола (рис. 2с). Кроме того, не возможен учёт изменения размеров молекулярной площадки при образовании водородных связей. Например, молекулу *n*-пропанола при учёте ван-дер-ваальсовых радиусов не получается вписать в экспериментально найденную молекулярную площадку даже с учётом соотношения сторон (рис. 2d). Это связано с перекрыванием ван-дер-ваальсовых радиусов при образовании ассоциатов (рис. 2е).

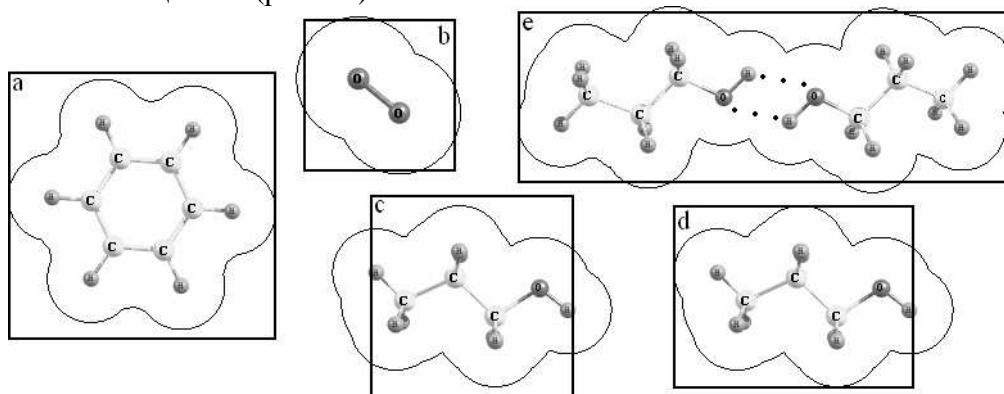


Рис. 2. Сопоставление размеров молекул бензола (а), кислорода (b) и *n*-пропанола (с–е) с учётом ван-дер-ваальсовых радиусов с размерами молекулярных площадок

Отметим, что учёт уменьшения площади молекулярной площадки в результате действия водородной связи с помощью поправок, не повысит предсказательную способность метода. Это связано с разнообразием возможных межмолекулярных образований: различные по структуре димеры; многомoleкулярные образования. Количественное соотношение этих ассоциатов будет зависеть не только от природы адсорбата, но и от концентрации. ВКА рассматривает динамическую адсорбцию. Концентрация адсорбата будет различна на каждом шаге расчёта. Поэтому введение общей поправки на образование водородной связи нецелесообразно даже в однокомпонентной системе.

Для устранения перечисленных недостатков мы увеличили дискретность поля. В этом случае при моделировании молекула описывается совокупностью ячеек (рис. 3). Это позволяет учитывать размеры молекулы и упразднить понятие молекулярной площадки и перейти к индивидуальным компонентам.

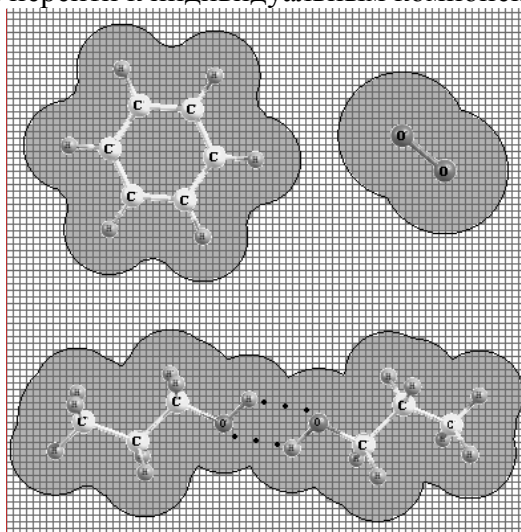


Рис. 3. Молекулярные площадки кислорода, бензола и *n*-пропанола, представленные совокупностью ячеек

Такое представление позволяет учесть диффузию в приповерхностном слое. Она, как правило, возникает в результате действия дисперсионных сил и при образовании межмолекулярных водородных связей. Потенциалы, описывающие дисперсионное взаимодействие и энергию водородной связи могут быть заданы в различной форме. Для описания дисперсионного взаимодействия можно использовать классические потенциалы Леннарда-Джонса, зависящие от расстояния. Для учёта водородной связи необходимо использовать потенциалы, которые кроме расстояния учитывают и направленность, например [6]:

$$E_{\text{НВ}} = e_{\text{НВ}} \left[ 1.84 \cdot 10^5 \exp \left( -12.0 \frac{R_{\text{НВ}}}{l_{0,\text{НВ}}} \right) - f(\theta_{\text{Н-А-В}}, \theta_{\text{Н-В-Н}}, R_{\text{АН}}) \cdot 2.25 \left( l_{0,\text{НВ}} / R_{\text{НВ}} \right)^6 / D \right],$$

где  $E_{\text{НВ}}$  – энергия водородной связи;  $e_{\text{НВ}}$  и  $l_{0,\text{НВ}}$  – оптимальные энергия и длина водородной связи, параметризованные в методе ММ4;  $R_{\text{НВ}}$  и  $R_{\text{АН}}$  – расстояния между атомом водорода Н и атомами электронодатора В или электроноакцептора А;  $\theta_{\text{Н-А-В}}$  и  $\theta_{\text{Н-В-Н}}$  – углы между атомами Н, В, А и Н, В и неподеленной парой электронов, соответственно;  $D$  – диэлектрическая постоянная.

Применение потенциала Эллинджера оправдано для расчета больших систем с учетом соотношения «точность – вычислительные затраты». Его использование

позволяет количественно оценить энергию водородной связи для различных пар (электронодонор–электроноакцептор), а также учесть зависимость этой энергии от расстояния и направленности. Это особенно важно для дальнейшего усовершенствования метода ВКА, так как позволит рассматривать процессы образования и разрушения водородной связи в совокупности с процессами поверхностной диффузии.

Строго говоря, не все компоненты используемых потенциалов имеют теоретическое обоснование. Например, обменная энергия в потенциале Леннарда-Джонса [4] и некоторые коэффициенты в потенциале Эллинджера определяются чисто эмпирически. Кроме того, различна форма этих потенциалов: потенциал Леннарда-Джонса представляет собой функцию расстояния, а потенциал Эллинджера – функцию расстояния и двух углов. Этим обусловлена необходимость гибкой настройки потенциалов. Поэтому был разработан «редактор потенциалов» – модуль, позволяющий задавать потенциал или группу потенциалов в произвольной форме для каждого атома определенной молекулы. Таким образом, у исследователя есть возможность уточнять расчет, задавая потенциалы ориентационного взаимодействия (например, потенциал Штокмайера) для сильнополярных молекул или учитывать Кулоновское взаимодействие для молекул с большой величиной индуцированного диполя.

### **Точность и вычислительные затраты при расчёте межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент, адсорбат-адсорбат и барьеров внутреннего вращения**

Разработанная нами методика представления задачи в рамках ВКА ставит своей целью разбиение большой общей задачи на множество мелких. Тогда формулировка задачи для одной расчетной системы одновременно является формулировкой всей задачи для всех исследуемых систем. Это является не только способом решения задачи, но и способом управления решением задачи. Поставленная таким образом проблема, ранее никем не ставилась и не рассматривалась.

Взаимодействие адсорбат-адсорбент. Расчёт межмолекулярного взаимодействия адсорбат-адсорбент, с помощью классических потенциалов парного взаимодействия, связан со значительным увеличением вычислительных затрат. Это обусловлено необходимостью учёта взаимодействия каждого атома молекул адсорбатов с ближайшим окружением сорбента при каждом временном шаге. Причем, с каждым шагом время расчёта будет возрастать из-за увеличения концентрации адсорбата. Для учёта специфических взаимодействий требуется использование других потенциалов и дополнительных расчётов.

Для упрощения задачи и увеличения точности расчёта предлагается использовать аддитивную схему. Где взаимодействие каждой молекулы адсорбата с поверхностью рассчитывается отдельно с помощью стандартных квантово-химических программных продуктов (Gaussian, GAMESS US, FireFly etc.) [7]. Необходимо получить контурные карты потенциальной энергии (ППЭ) исследуемой молекулы при движении вдоль поверхности сорбента. На основании контурных карт может быть составлена база данных энергии взаимодействия различных адсорбатов на разных сорбентах. Такие расчёты проводятся однократно на подготовительном этапе. Поэтому можно использовать более точные методы

расчёта, которые количественно учитывают неспецифические и специфические виды взаимодействий, например PBE0/aug-cc-pVDZ.

Взаимодействие адсорбат-адсорбат. Такой подход можно применить и для увеличения точности при расчете взаимодействий адсорбат-адсорбат. В этом случае можно провести расчёт ППЭ для каждой пары молекул [8]. Учитывая взаимодействие каждой пары молекулы адсорбата, мы заменяем расчёт множества парных атом-атомных потенциалов ААП одной функцией межмолекулярного взаимодействия, зависящей от двух координат по осям X и Y. Такая замена существенно упрощает расчёт и сокращает вычислительные затраты.

Изменение конформации при адсорбции. В большинстве систем представляющих практический интерес в роли адсорбатов могут выступать нежесткие молекулы [9–11]. Они способны менять конформацию при переходе из газовой фазы на поверхность сорбента. Причем, изменение конформации молекулы будет зависеть от действия силового поля сорбента и от окружающих её молекул адсорбатов. В этом случае, необходимо провести расчёт барьеров внутреннего вращения во всём возможном диапазоне конформационных переходов. Полученные данные, в сочетании с ППЭ межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбат, позволят учитывать внутримолекулярные эффекты при адсорбции.

Многослойная адсорбция. В перспективе планируются адаптировать метод ВКА для расчёта многослойной адсорбции. В этом случае может быть востребована комбинированная схема:

- барьеры внутреннего вращения, взаимодействие адсорбат-адсорбат и наиболее распространённые типы взаимодействий адсорбат-адсорбат на поверхности сорбента (в двумерном пространстве), рассчитывать точными методами на подготовительном этапе;
- менее распространённые типы взаимодействий адсорбат-адсорбат (в трёхмерном пространстве) считать с помощью классических ААП.

## **Заключение**

В промышленной практике, наиболее распространены процессы физической адсорбции. Участие водородной связи в некоторых технологических процессах, в частности адсорбции и экстракции, исключительно важно.

Найденные подходы к рассмотрению индивидуального участника процесса, с учетом внутримолекулярных взаимодействий в одной молекуле и её размера, также парных межмолекулярных взаимодействий, дают возможность описывать реальные процессы и проводить расчеты. Опираясь на аддитивность энергии межмолекулярного взаимодействия с поверхностью, можно исследовать влияние силового поля сорбента на геометрию нежестких молекул адсорбата.

Предложенные подходы решают не все проблемы. Но они могут минимизировать использование поправок для различных параметров. Так мы пришли к описанию поведения конкретного конформационного изомера на поверхности раздела газ – твёрдое тело.

Несмотря на замену большого количества парных ААП на функции двух координат, увеличение дискретности поля резко повышает требование к вычислительным ресурсам. В этой связи мы адаптировали программу проведения расчетов к работе на многоядерных и многопроцессорных вычислительных комплексах, каковым является суперкомпьютер «Сергей Королев».

## Список литературы

1. Varfolomeeva V.V., Konygin S.B., Sanoyan A.G. Modelling of monomolecular adsorption kinetics using the method of probabilistic cellular automation // 8th International conference on fundamentals of adsorption, May 2004, USA, pp. 87.
2. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Основы теории сложных систем. М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2007, 620 с.
3. Лопаткин А.А. Термическая составляющая энтропии некоторых галогензамещенных углеводородов, адсорбированных на графитированной термической саже // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1718–1719.
4. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
5. Gregg S.J., Sing K.S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. London: Academic press, 1982, 303 p.
6. Lii J.-H., Allinger N.L. The important role of lone-pairs in force field (MM4) calculations on hydrogen bonding in alcohols // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112. No 46. P. 11903–11913.
7. Varfolomeeva V.V., Terent'ev A.V. Intermolecular and intramolecular interaction at adsorption on the surface of graphitized thermal carbon black. // ed. col. «Carbon black: production, properties and uses». New York: Nova Publishers, 2011. P. 91–114.
8. Варфоломеева В.В. Квантовохимическое исследование соединений с внутримолекулярной водородной связью O–H...O=C // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 9. С. 1473–1478.
9. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В., Буряк А.К. Влияние внутримолекулярной водородной связи на хроматографическое поведение фенилалкиламинов // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 655–660.
10. Terent'ev A.V., Varfolomeeva V.V., Buryak A.K. Calculation of Henry constants for the adsorption of isomeric phenylenediamines on graphitized thermal carbon black // Rus. J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 83. No. 13. P. 2331–2335.
11. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. Адсорбция бензилового спирта и 1-фенилэтанола на графитированной термической саже // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 9. С. 1744–1749.

**Варфоломеева Вера Васильевна** – доцент, к.х.н., кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королева (национальный исследовательский университет)», Самара

**Терентьев Алексей Владимирович** – ассистент, кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королева (национальный исследовательский университет)», Самара

**Varfolomeeva Vera V.** – the senior teacher, candidate of chemical sciences (postdoctoral studies and research), Chair of the ecology and life safety, FSFEI HVE «Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University)», Samara, e-mail: [varf2@ssau.ru](mailto:varf2@ssau.ru)

**Terent'ev Alexey V.** – assistant, Chair of the ecology and life safety, FSFEI HVE «Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University)», Samara