

DOI: 10.18721/JPM.14306
 УДК 538.913

СРАВНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СОРБЦИИ МЕТАНА В СИЛИКАЛИТЕ

Д.С. Куцова, Е.В. Богатиков, А.Н. Шебанов, Е.Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет,
 г. Воронеж, Российская Федерация

С целью оптимального выбора, в работе исследованы два вида силового поля для оценки возможности их применения к моделированию процессов поглощения и переноса в системе силикалит (синтетический цеолит) – метан; для этого использован метод молекулярной динамики, реализованный в пакете LAMMPS. Приоритетными критериями выбора были сохранение целостности структур при длительных расчетах, стабильность системы, возможность моделирования отдельного кластера цеолита большого размера без использования периодических граничных условий для размножения решетки в пространстве. Для потенциала, удовлетворившего этим требованиям, проведен расчет структурных, термодинамических и транспортных характеристик системы. Рассчитаны радиальная и угловая функции распределения частиц для различных пар и троек атомов для чистого цеолита и для двухкомпонентной системы силикалит – метан. Достигнуто хорошее согласие всех полученных характеристик с литературными данными численных и натуральных экспериментов.

Ключевые слова: силикалит, цеолит ZSM-5, метан, молекулярная динамика, сорбция, потенциальная функция

Ссылка при цитировании: Куцова Д.С., Богатиков Е.В., Шебанов А.Н., Бормонтов Е.Н. Сравнение потенциальных функций для молекулярно-динамического моделирования сорбции метана в силикалите // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 3. С. 79–93. DOI: 10.18721/JPM.14306

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

A COMPARISON OF POTENTIAL FUNCTIONS FOR MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF METHANE SORPTION IN THE SILICALITE

D.S. Kutsova, E.V. Bogatikov, A.N. Shebanov, E.N. Bormontov

Voronezh State University,
 Voronezh, Russian Federation

In order to make the best choice, two types of a force field have been studied to access a possibility of application of one of them to simulation of adsorption and transport processes in the silicalite (synthetic zeolite)-methane system. To accomplish this, the molecular dynamic technique implemented in the LAMMPS package was used. Priority criteria of the choice were retention of the structure completeness during long simulation runs, the system's stability, the possibility of simulation of a separate good-sized zeolite cluster without using periodic boundary conditions for multiplying zeolite's lattice in space. For the force-field, which met these requirements, some structural, thermodynamic and transport characteristics of the system were calculated. Radial and angular distribution functions for different atom pairs and triplets were obtained for both the pure zeolite and the silicalite-methane system. A good agreement of all obtained characteristics with literature data of numerical and natural experiments was achieved.

Keywords: silicalite, ZSM-5 zeolite, methane, molecular dynamic, sorption, potential function

Citation: Kutsova D.S., Bogatkov E.V., Shebanov A.N., Bormontov E.N., A comparison of potential functions for molecular dynamic simulation of methane sorption in the silicalite, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (3) (2021) 79–93. DOI: 10.18721/JPM.14306

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Цеолитные материалы – это сорбенты, которые сегодня широко используются в нефтяной, строительной и химической отраслях промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Способность поглощать различные вещества обусловлена спецификой состава и каркасной структуры этих алюмосиликатов. Особый интерес представляют синтетические вещества, так как при их производстве можно получать образцы с четко воспроизводимыми характеристиками.

Силикалит – синтетический цеолит со структурой типа ZSM-5 – способен поглощать молекулы небольшого диаметра [1], в том числе углеводороды [2]. Такая особенность позволяет использовать силикалит в качестве материала газочувствительного слоя в сенсорах метана [3].

При разработке такого рода устройств необходимо знать закономерности процессов поглощения, испускания и транспорта сорбированных молекул. Изучение таких процессов на микроскопическом уровне особенно информативно, так как позволяет описать механизмы межчастичного взаимодействия и построить на их основе математические модели подобных явлений. В силу сложности геометрии цеолитных структур вместо классических теоретических методов все чаще используется компьютерное моделирование [4]. Метод молекулярной динамики (МД) хорошо зарекомендовал себя при моделировании самых разных физических процессов; в частности, с его помощью можно успешно исследовать поведение системы силикалит – метан при различных условиях [5 – 10].

Основным компонентом модели в методе МД выступает функция потенциального взаимодействия частиц. Выбор конкретного представления потенциала определяется кругом явлений, которые предполагается воспроизвести в ходе моделирования.

Цель настоящего исследования – выявить наиболее подходящий вид указанной функции для исследований сорбционно-десорбционных процессов в системе силикалит – метан.

Для решения поставленной задачи были выбраны две модели силового поля. Приоритетными критериями выбора выступали сохранение целостности структур при длительных расчетах, стабильность системы и возможность моделирования отдельного кластера цеолита, состоящего из большого числа элементарных ячеек, без использования периодических граничных условий для размножения решетки в пространстве. Кроме этого требовалось, чтобы конкретное силовое поле воспроизводило ряд основных характеристик системы и давало хорошее согласие с экспериментальными данными [11, 12].

Для рассматриваемой в работе системы основными оценочными параметрами выступали ее структурные, термодинамические и транспортные характеристики.

Параметры исследуемой системы

Объектом исследования служила система силикалит – метан. Каналы цеолита представлены двумя типами: синусоидальными и прямыми; они расположены вдоль кристаллографических направлений [100] и [010] соответственно. Каналы образованы 10-членными кольцами, диаметры которых составляют $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ для синусоидальных и $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$

для прямых типов. Каналы имеют взаимные пересечения, что обеспечивает возможность протекания трехмерной диффузии во внутреннем пространстве силикалита, несмотря на отсутствие каналов вдоль направления [001]. Максимальный диаметр сфер, вдоль которых может происходить диффузия, составляет 4,70 Å вдоль кристаллографического направления [100], 4,46 Å – вдоль направлений [010] и [001]. Для молекул метана критический диаметр составляет 3,8 Å, что позволяет им перемещаться во внутреннем пространстве силикалита во всех кристаллографических направлениях.

Исследование различных свойств системы проводилось для решеток разного размера, параметры которых приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры и состав цеолита ZSM-5 с разными размерами кристаллической решетки

Размер цеолита вдоль осей кристалла, в элем. ячейках	Размер цеолита вдоль оси, Å			Количество атомов		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Общее	Si	O
1 × 1 × 1	20,09	19,738	26,284	288	96	192
1 × 1 × 2	20,09	19,738	26,284	576	192	384
2 × 2 × 2	40,18	39,476	65,709	2304	768	1536
5 × 5 × 5	100,45	98,689	26,284	36000	12000	24000

Параметры вычислительных экспериментов

Эксперименты в работе проводились путем компьютерных вычислений с применением метода молекулярной динамики (МД). Реализация расчетов осуществлялась в свободном пакете LAMMPS (*англ.* Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [13]. Во всех экспериментах использовались периодические граничные условия, радиус отсечки потенциала r_c составлял 12,5 Å. В зависимости от задачи применялись микроканонический (NVE) и канонический (NVT) ансамбли моделирования (N – количество вещества, V – объем, E – энергия, T – температура). Средняя температура системы соответствовала 298 К. Шаг моделирования $dt = 1$ фс, количество шагов – от 1 до 2 млн. Начальное значение скоростей подчинялось нормальному распределению для среднего значения температуры 298 К. Перед запуском основных расчетов выполнялась процедура минимизации энергии методом сопряженных градиентов. После достижения желаемой точности энергии, проводилась процедура уравнивания системы – 100 пс расчетов (10^5 шагов моделирования) в NVE-ансамбле с использованием термостата Ланжевена для достижения системой температуры $T = 298$ К.

Проблемы модели силового поля

Процессы поглощения и переноса молекул внутри вещества сорбента часто хорошо описываются потенциалом, представленным в виде аддитивных функций межчастичного расстояния:

$$U(r) = U_{inter}(r) + U_{intra}(r), \quad (1)$$

где $U_{inter}(r)$ и $U_{intra}(r)$ описывают меж- и внутримолекулярные взаимодействия соответственно.

Ввиду неполярности молекулы метана и отсутствия катионов в решетке силикалита, молекула силикалита в целом электронейтральна, поэтому межмолекулярное взаимодействие несвязанных частиц можно описать потенциалом Леннарда – Джонса для взаимодействия несвязанных частиц, без использования потенциала Кулона.

В настоящей работе нами использовался потенциал Леннарда – Джонса в форме 12-6:

$$U_{inter}(r) = \sum 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где r_{ij} , Å, – расстояние между атомами i и j ; ε_{ij} , ккал/моль, – характеристическая энергия взаимодействия i -го и j -го атомов; σ_{ij} , Å, – характеристическая длина такого взаимодействия.

Внутримолекулярное взаимодействие часто описывается аддитивным потенциалом, состоящим из двух-, трех- и четырехчастичных членов:

$$U_{intra}(r) = U_{stretch}(r) + U_{bend}(r) + U_{tor}(\varphi), \quad (3)$$

$$U_{stretch}(r) = \sum k_r (r_{ij} - r_0)^2, \quad (4)$$

$$U_{bend}(\theta) = \sum k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (5)$$

$$U_{tor}(\varphi) = \sum k_\varphi [1 + d \cos(n\varphi_{ijkl})]. \quad (6)$$

Потенциалы $U_{stretch}(r)$ и $U_{bend}(\theta)$ являются гармоническими. Они описывают отклонение длины связи r между парой атомов относительно равновесного значения r_0 и угла θ , образованного тремя атомами, от своего равновесного значения θ_0 . Член $U_{tor}(\varphi)$ – торсионный потенциал, являющийся периодическим и моделирующий изменение величины двугранного угла φ , образованного четырьмя атомами одной молекулярной структуры. Параметры потенциалов k_r , k_θ , k_φ – константы жесткости линейной, угловой и двугранной связей соответственно; $d = \pm 1$ (зависит от конкретной реализации потенциала); n – коэффициент симметрии, представляется целым числом.

Первая модель силового поля представлена формулами (1) – (6) с коэффициентами, приведенными в табл. 2. В константы жесткости здесь уже включен множитель 1/2. Для атомов разного сорта коэффициенты ε и σ определялись по формулам среднего геометрического и среднего арифметического соответственно (правило смешивания Лоренца – Бертра).

В литературе обычно рассматриваются образцы цеолита, состоящие из 2 – 8 элементарных ячеек [6 – 8]; авторы используют периодические граничные условия, при которых границы ячейки моделирования совпадают с границами решетки, чтобы обеспечить бесконечную протяженность цеолитного каркаса в пространстве.

Чтобы воспроизвести процессы сорбции цеолитом из состояния полной свободы от молекул сорбата до максимальной заполненности при заданной температуре, а также дальнейшей десорбции до минимально возможной заполненности, нами рассматривалась система следующего состава и конфигурации. Цеолит типа ZSM-5 был представлен решеткой размером $5 \times 5 \times 5$ элементарных ячеек, и в начальный момент времени он окружен 10 тыс. молекул ме-

Таблица 2

Параметры функции взаимодействия частиц (1) – (6)

Вещество	Атом	σ , Å	ε , ккал/моль
ZSM-5	Si	4,009	0,1274
	O	2,890	0,1547
CH ₄	C	3,400	0,05565
	H	2,963	0,06618
–	Связи	k_r , ккал/(моль·Å ²)	r_0 , Å
ZSM-5	O – Si	298,75	1,649
CH ₄	C – H	170	1,09
–	–	k_θ , ккал/(моль·рад ²)	θ_0 , град
ZSM-5	O – Si – O	69,0897	109,47
	Si – O – Si	5,427	141,00
CH ₄	H – C – H	17,5	109,50
–	–	k_φ , ккал/моль	$d = +1$
ZSM-5	Si – O – Si – O	–0,35	$n = 3$

Примечание. Все параметры, относящиеся к цеолиту ZSM-5, взяты из работы [14], к метану CH₄ – из работы [15].

тана. В такой системе суммарное количество частиц на два порядка превосходит количество стандартно рассматриваемых.

Для данной системы применялась первая модель силового поля. В ходе экспериментальных расчетов взаимодействия частиц было обнаружено нестабильное поведение каркаса цеолита, при котором слишком большая амплитуда колебаний атомов решетки приводила к ее последующему распаду. Такое поведение было зафиксировано на длительных временах моделирования – 2 млн. шагов (при использовании NVT-ансамбля).

Второй потенциал состоит из членов (1) – (5). Его параметры совпадают со значениями, приведенными в табл. 2, за исключением констант, которые описывают связывающие потенциалы цеолита. Для них использовались следующие значения [16]:

$$k_r(\text{Si} - \text{O}) = 298,53 \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot \text{Å}^2),$$

$$r_0(\text{Si} - \text{O}) = 1,59 \text{ Å},$$

$$k_\theta(\text{O} - \text{Si} - \text{O}) = 69,03 \text{ моль} \cdot \text{рад}^2,$$

$$\theta_0(\text{O} - \text{Si} - \text{O}) = 109,5^\circ,$$

$$k_\theta(\text{Si} - \text{O} - \text{Si}) = 9,06 \text{ моль} \cdot \text{рад}^2,$$

$$\theta_0(\text{Si} - \text{O} - \text{Si}) = 149^\circ.$$

В таком виде силового поля уменьшено взаимное влияние атомов за счет ограничения моделируемых степеней свободы, а именно – путем исключения из рассмотрения четырехчленного потенциала взаимодействия. При этом реалистичность описания взаимодействия частиц системы сохраняется. Данная потенциальная функция носит название упрощенного общего валентного силового поля и использовалась в статье [16], где авторы изучали воспроизведение структурных характеристик нескольких типов цеолитов, в том числе силикалита, а также их инфракрасных и рамановских спектров.

При проведении аналогичных расчетов с использованием второго потенциала, проблем с сохранением целостности системы выявлено не было [17]. С учетом того, что в работе интерес представляют сорбционно-десорбционные и транспортные процессы в многокомпонентной системе, было необходимо убедиться не только в сохранении структуры решетки, но также в реалистичности динамики взаимодействия между частицами сорбата и сорбента внутри решетки сорбента, а также в воспроизведении процессов переноса вещества. Поэтому был проведен комплексный анализ данного потенциала для оценки возможности его применения в системе силикалит – метан, включающий расчет ее структурных, термодинамических и транспортных характеристик.

Расчет структурных характеристик чистого силикалита

В качестве оцениваемой структурной характеристики системы частиц выбраны радиальная (RDF) и угловая (ADF) функции распределения частиц в системе (*англ.* Radial and Angle Distribution Functions). Эти параметры оценивались как для чистой решетки силикалита, так и для двухкомпонентной системы силикалит – метан.

Расчет RDF и ADF был проведен отдельно для решетки силикалита разных размеров (в элементарных ячейках): $1 \times 1 \times 2$, $2 \times 2 \times 2$ и $5 \times 5 \times 5$. Состав указанных образцов силикалита представлен в табл. 1. Поскольку топология силикалита представлена сочленением тетраэдрических комплексов из кислорода и кремния, аргументами функций распределения выступали следующие пары и тройки атомов:



В данной серии расчетов различались только размеры образца цеолита ZSM-5, который в каждом эксперименте помещался в ячейку моделирования с границами, соответствующими границам цеолита. Использовался микроканонический ансамбль моделирования NVE.

Радиальная функция распределения частиц была построена для радиуса отсечения 10 \AA с точностью $0,01 \text{ \AA}$. Функция $g(r)$ для атомов Si и O рассчитывалась в предположении, что кремний является центральным атомом. Угловые функции распределения для комбинаций атомов Si – O – Si и O – Si – O были построены с точностью 1° .

Графики, полученные в результате расчетов, имеют характерные пики, соответствующие наиболее вероятному взаимному расположению атомов в структуре. Для радиальной функции (RDF) пар частиц Si – O пик на ее графике острый и узкий, что соответствует высокоупорядоченной системе. Его максимум приходится на расстояние между частицами, равное $1,59 \text{ \AA}$ (рис. 1). Данное значение согласуется со структурными данными, представленными в базе данных цеолитных материалов [18].

Для угловой функции распределения частиц (ADF), в случае троек атомов Si – O – Si и O – Si – O, максимумы соответствуют углам $\theta = 145,1^\circ$ и $109,5^\circ$ соответственно. Значения угла O – Si – O, образующего тетраэдрический комплекс, получены в работах [19, 20] и лежат в диапазонах $107,9 - 110,9^\circ$ и $107,1 - 111,5^\circ$ соответственно. Расположение первого пика на графике распределения троек Si – O – Si совпадает с точностью до целых с позицией пика в диапазоне $145,7 - 177,7^\circ$, полученной в экспериментальной работе [20], в то время как значения из статьи [19], в которой функции распределения рассчитывались теоретически, имеют гораздо больший разброс: от 140 до 180° . Отсюда можно заключить, что для разных размеров образцов силикалита стабильность и целостность решетки сохраняется.

Ряд наших численных экспериментов был проведен для оценки влияния границ моделирования на относительное положение решетки. А именно, границы либо устанавливались по габаритам моделируемой ячейки, либо брались с превышением ее размеров в 3, 5 и 7 раз

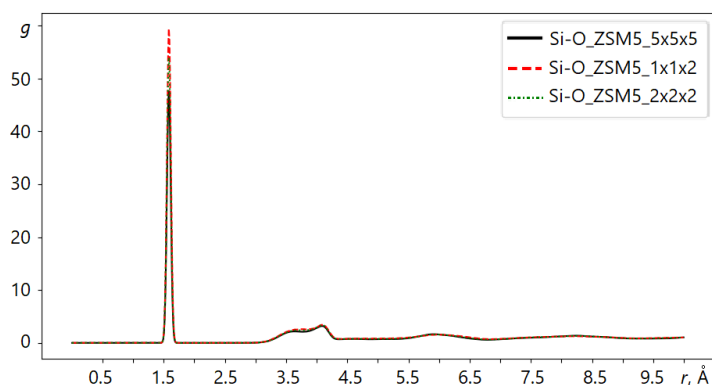


Рис. 1. Радиальная функция распределения (RDF) пар частиц Si – O для цеолита ZSM-5 с размерами кристаллической решетки $1 \times 1 \times 2$, $2 \times 2 \times 2$ и $5 \times 5 \times 5$ элементарных ячеек

соответственно. Поскольку было показано, что размеры решетки силикалита не влияют на воспроизведение его структурных характеристик, нами рассматривался образец ZSM-5 лишь с размером кристаллической решетки $2 \times 2 \times 2$ элементарные ячейки.

Расчетные результаты для функций RDF и ADF в случаях всех возможных двух- и трех-частичных взаимодействий показали, что положение границ моделирования относительно исследуемой структуры не влияет на позиции пиков. Наблюдались лишь изменения высоты максимумов на графиках функций, что обусловлено особенностями расчета RDF и ADF, а именно – их зависимостью от общего объема системы. Следовательно, можно проводить моделирование кластера цеолита, расположенного вдали от границы ячейки моделирования, без структурных искажений решетки.

Расчет структурных характеристик системы силикалит – метан

Для тестирования потенциала взаимодействия решетки силикалита с поглощенными молекулами метана были подготовлены следующие системы: силикалит размером $1 \times 1 \times 2$ элементарные ячейки с разным количеством молекул метана внутри: 8, 16, 24 и 32, что соответствует одной, двум, трем и четырем молекулам в расчете на пересечение каналов в силикалите. Такие размеры выбраны для сравнения с литературными данными [6 – 8].

В каждом случае цеолит ZSM-5 помещался в центр ячейки моделирования. Молекулы метана распределялись внутри цеолита случайным образом с помощью утилиты Packmol. Использовался микроканонический ансамбль моделирования (NVE). Аналогично случаю чистого силикалита, радиус отсечения и точность расчета радиальной функции распределения RDF частиц составили 10 и 0,01 Å соответственно.

Для оценки распределения молекул метана в цеолите рассчитывалась радиальная функция распределения RDF для пар атомов O – C, так как атомы углерода и кислорода являются центральными для молекулы метана и тетраэдрического комплекса решетки цеолита соответственно.

Полученный график имеет три пика. Первый приходится на диапазон расстояний между молекулами от 3,9 до 4,1 Å, второй соответствует диапазону 5,7 – 5,9 Å, третий лежит в интервале 8,1 – 8,3 Å. Такие величины близки к значениям радиусов каналов силикалита, что указывает на предпочтительное расположение молекул в центре каналов. Небольшое различие в положении пиков для разной степени загрузки цеолита вполне характерно и объясняется смещением минимума энергии при изменении количества поглощенных молекул. Наиболее

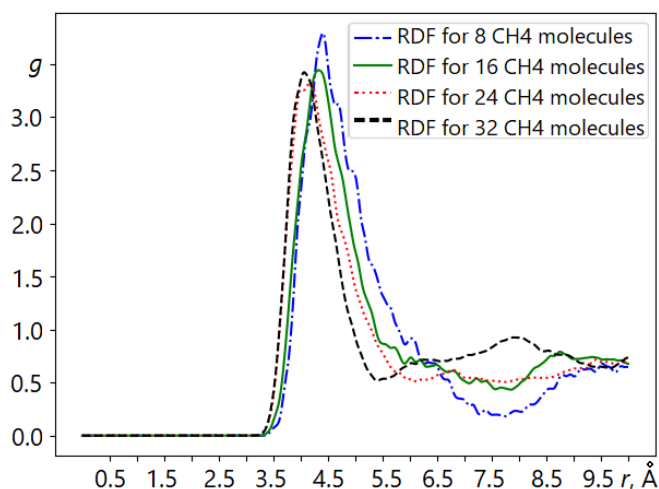


Рис. 2. Радиальная функция распределения пар атомов С – С для различного количества молекул метана внутри кристаллической решетки цеолита ZSM-5 размером $1 \times 1 \times 2$ элементарные ячейки

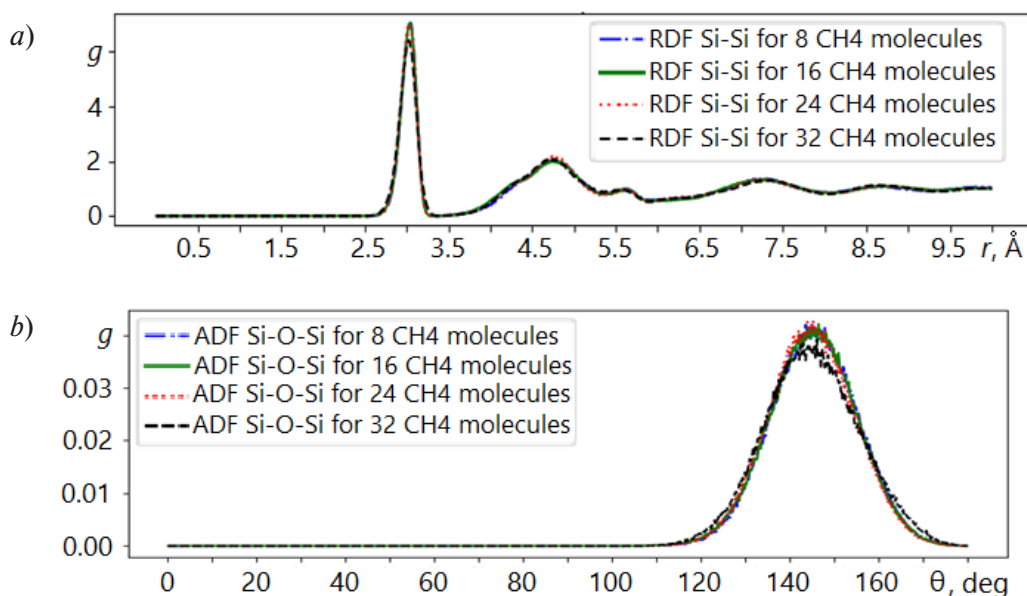


Рис. 3. Радиальная функция распределения (RDF) пары атомов Si – Si (a) и угловая функция распределения (ADF) тройки атомов Si – O – Si (b) с различным количеством молекул метана внутри кристаллической решетки цеолита ZSM-5 размером $1 \times 1 \times 2$ элементарные ячейки

заметно пики сдвигаются в сторону уменьшения расстояния при нагрузках, близких к предельным. Вид кривых согласуется с данными, полученными ранее в результате проведения компьютерного моделирования [6 – 8].

Радиальная функция распределения для пары атомов С – С (рис. 2) вычислялась для того, чтобы оценить особенности взаимного расположения молекул метана во внутреннем пространстве цеолита. На рис. 2 видно, что основной пик лежит в диапазоне от 4,1 до 4,4 Å. Смещение его позиции в сторону меньших расстояний происходит при увеличении заполнения цеолита молекулами адсорбата. Полученный нами результат согласуется с данными, полученными методом молекулярной динамики в работе [7]. Расположение первого пика

сильно зависит от концентрации молекул метана CH_4 , так как значение радиальной функции распределения, согласно данным статьи [7], существенно образом определяется леннард-джонсоновским взаимодействием между его молекулами.

Помимо вышеизложенных данных, были рассчитаны RDF и ADF для групп атомов метана $\text{C} - \text{H}$ и $\text{H} - \text{C} - \text{H}$, а также для комбинаций атомов силикалита $\text{Si} - \text{O}$, $\text{O} - \text{O}$, $\text{Si} - \text{Si}$, $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$, $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Единичные пики функций для атомов метана имеют острую форму, а их положение совпадает с равновесным значением длины связи $1,09 \text{ \AA}$ и угла $109,5^\circ$. Это позволяет сделать вывод, что гармонический потенциал с используемыми параметрами хорошо воспроизводит структуру молекулы метана.

Кривые зависимостей $g(r)$ и $g(\theta)$ для атомов цеолита, примеры которых приведены на рис. 3, показывают, что при рассмотренных величинах загрузки силикалита молекулами метана не происходит каких-либо структурных изменений в каркасе цеолита, а сам факт наличия молекул адсорбата не искажает топологию решетки. Таким образом, используемые потенциалы моделирования обеспечивают стабильность структуры решетки цеолита при протекании сорбционных процессов.

Расчет теплоты адсорбции

Корректность воспроизведения термодинамических свойств системы силикалит – метан оценивалась путем расчета теплоты адсорбции. Использовался метод, основанный на вычислении разности энергий между системой сорбент + единственная сорбированная молекула и системой чистый сорбент в каноническом ансамбле (NVT) [21]. Указанное вычисление теплоты адсорбции ΔH проводилось по следующей формуле:

$$-q = \Delta H = \langle U_1 \rangle - \langle U_0 \rangle - \langle U_g \rangle - \frac{1}{\beta}, \quad (7)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$ (k_B – постоянная Больцмана); U_0 , ккал/моль, – энергия сорбента в отсутствие молекулы-гостя; U_1 , ккал/моль, – полная энергия сорбента с одной молекулой-гостем; U_g , ккал/моль, – энергия изолированной молекулы-гостя в отсутствие сорбента; обозначение $\langle \dots \rangle$ соответствует усреднению по ансамблю при постоянных температуре и объеме.

Величина U_g зависит только от температуры T и может быть вычислена единожды. Уравнение (7) применяется в приближении нулевой заполненности, что подразумевает идеальное поведение газа.

Указанный метод требует проведения моделирования разных систем для получения величин энергий, используемых в формуле (7). Поэтому для расчетов использовались следующие системы:

- силикалит размером $1 \times 1 \times 2$ элементарные ячейки с одной молекулой метана внутри;
- силикалит того же размера в отсутствие других молекул;
- одна молекула метана, помещенная в ячейку моделирования, соответствующую по размерам используемому образцу силикалита.

Минимальное количество молекул метана соответствует требованию низкой степени загрузки цеолита (приближение нулевой заполненности). Границы ячейки моделирования соответствуют границам ячейки цеолита ZSM-5 указанного размера (остаются неизменными и для отдельной молекулы метана). Молекула метана помещалась в центр ячейки моделирования, совпадающий (с точностью 2 \AA) с расположением прямого канала цеолита и большой полости. Согласно исследованиям [7, 9, 22], такое положение является энергетически выгодным для системы метан – силикалит. Конфигурации создавались с помощью утилиты Packmol. Моделирование проводилось в каноническом ансамбле NVT. С целью минимизации

ции возможных неточностей вычислений проводилась серия статистических расчетов: для каждой системы по 5 экспериментов, различающихся начальными условиями (значениями скоростей).

Рассчитанное значение теплоты адсорбции составило $-6,7$ ккал/моль. В работах [7, 9] применялся вычислительный метод, аналогичный использованному в данной работе. Полученные авторами значения составили $-4,2$ и $-5,8$ ккал/моль соответственно. С помощью экспериментальных процедур, таких как калориметрический метод [22, 23] и метод вакуумного микробаланса в сочетании с использованием уравнения Клаузиуса – Клапейрона [23], были получены значения $-5,0$, $-6,1$ и $-6,7$ ккал/моль. Такой широкий диапазон значений величины объясняется применением разных методик, которые различаются своей точностью и имеют ряд особенностей, способных влиять на результат. Таким образом, рассчитанное в данной работе значение теплоты адсорбции согласуется с литературными данными и находится ближе к границе значений, полученных в натурном эксперименте. Следовательно, используемый потенциал силового поля корректно воспроизводит термодинамические характеристики системы силикалит – метан.

Расчет коэффициента самодиффузии

Стандартным параметром, характеризующим транспортные явления в системах сорбент – сорбат, выступает коэффициент самодиффузии сорбата в порах сорбента. В отличие от обычной диффузии, самодиффузия протекает в условиях равновесия в системе, в частности, без наличия градиента концентраций диффундирующего вещества. В настоящей работе был найден коэффициент самодиффузии D_s метана в силикалите с помощью метода, основанного на связи диффузии со среднеквадратическим отклонением:

$$D_s = \frac{1}{2dN} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left(\sum_{i=1}^N r_i(t + \Delta t) - r_i(t) \right)^2 \right\rangle, \quad (8)$$

где $r_i, \text{Å}$, – положение частицы i в определенный момент времени; $t, \text{с}$, – время; N – количество молекул; d – размерность системы.

Данный метод является общепринятым и обеспечивает хорошее согласие результатов с экспериментальными данными.

В эксперименте использовалась система, состоящая из силикалита размером $1 \times 1 \times 2$ элементарные ячейки с восемью молекулами метана внутри, что соответствует одной молекуле на пересечение. Молекулы размещались в цеолите случайным образом с помощью утилиты Packmol. Границы ячейки моделирования совпадали с границами решетки силикалита. Сохранение энергии в системе обеспечивалось за счет применения микроканонического ансамбля NVE.

Коэффициент самодиффузии метана в силикалите для указанных параметров системы определялся на временном промежутке от $2 \cdot 10^5$ до 10^6 шагов для гарантированного достижения стабильного режима течения диффузии в системе.

Полученное значение коэффициента D_s составило $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. С применением экспериментальных техник расчета D_s в работах [24 – 26] были получены значения $1,1 \cdot 10^{-8}$, $1,1 \cdot 10^{-10}$ и $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, при этом использовались метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП), мембранная техника и метод импульсной газовой хроматографии, соответственно. В работах [5, 27], где применялись компьютерные вычисления методом МД, диапазон полученных значений составил от $9,0 \cdot 10^{-10}$ до $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Следовательно, найденное нами значение коэффициента самодиффузии метана в силикалите находится в согласии с литературными данными, полученными как в натурном эксперименте, так и в результате



компьютерного моделирования. Такая малая величина коэффициента самодиффузии говорит о преобладании конфигурационного механизма переноса вещества в равновесных условиях, что характерно для пористых веществ, в которых размеры каналов сопоставимы с размерами поглощенных молекул.

Заключение и выводы

Наиболее вероятные взаимные расположения исследованных пар и троек атомов, рассчитанные через их радиальные и угловые функции распределения соответственно, дают согласие с теоретическими и экспериментальными значениями (в пределах погрешности). Это относится как к структуре решетки силикалита, так и к молекуле метана. Далее, в работе показано, что положение границ моделирования относительно решетки цеолита не влияет на целостность структур, а наличие молекул метана во внутреннем пространстве кристаллической решетки вносит лишь небольшие искажения при использовании предельных величин заполненности сорбента. Это подтверждает пригодность используемой в моделировании потенциальной функции взаимодействия между атомами решетки силикалита и метана. Кроме того, воспроизведение положения пиков на графиках функций RDF и ADF исключает влияние размеров ячейки моделирования и подтверждает стабильность выбранного потенциала моделирования с использованными параметрами.

Для данного силового поля показана возможность моделирования достаточно большого образца силикалита при положении границ моделирования, значительно превышающих границы цеолита.

Значение теплоты адсорбции метана из силикалита, рассчитанное в работе, составило $-6,7$ ккал/моль, что близко к известной, экспериментально полученной величине и находится в согласии с данными компьютерных вычислений. Таким образом, используемый потенциал силового поля хорошо воспроизводит термодинамические свойства рассматриваемой системы.

В данной работе была рассчитана такая важная характеристика транспортных процессов, как коэффициент самодиффузии D_s поглощенного вещества для системы силикалит – метан. Полученное значение $1,1 \cdot 10^{-10}$ м²/с не противоречит таковым, приведенным в научных статьях, и позволяет заключить, что для нормальных условий и заполненности цеолита, равной четырем молекулам на элементарную ячейку, транспортные процессы протекают преимущественно по конфигурационному механизму.

Таким образом, рассчитанные структурные, термодинамические и транспортные характеристики системы силикалит – метан с использованием потенциала упрощенного общего валентного силового поля согласуются с литературными данными, что позволяет сделать вывод о корректности использования выбранной нами потенциальной функции для моделирования процессов сорбции и десорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Berezovsky V., Öberg S.** Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed – Ehrlich model // Adsorption. 2018. Vol. 24. No. 4. Pp. 403–413.
2. **Gautam S., Liu T., Cole D.** Sorption, structure and dynamics of CO₂ and ethane in silicalite at high pressure: a combined Monte Carlo and molecular dynamics simulation study // Molecules. 2019. Vol. 24. No. 1. P. 99.
3. **Куцова Д.С., Богатиков Е.В., Шебанов А.Н., Смирнова К.Г., Глушков Г.И.** Анализ состава сложной газовой смеси сенсором на основе цеолита // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18. № 9. С. 589–591.

4. **Matera S., Schneider W.F., Heyden A., Savara A.** Progress in accurate chemical kinetic modeling, simulations and parameter estimation for heterogeneous catalysis // *ACS Catalysis*. 2019. Vol. 9. No. 8. Pp. 6624–6647.
5. **Goodbody S.J., Watanabe K., MacGowan D., Walton J.P.R.B., Quirke N.** Molecular simulation of methane and butane in silicalite // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991. Vol. 87. No. 13. Pp. 1951–1958.
6. **Bussai C., Fritzsche S., Haberlandt R., Hannongbua S.** A molecular dynamic (MD) study of methane in silicalite-1: A novel Møller – Plesset potential energy surface // *Studies in Surface Science and Catalysis. Book Series. Proc. of the 14th Intern. Zeolite Conf.; 25 – 30 April, 2000. Cape Town, South Africa.* 2004. Vol. 154. Part B. Pp. 2104–2109.
7. **Nicholas J.B., Trouw F.R., Mertz J.E., Iton L.E., Hopfinger A.J.** Molecular dynamics simulation of propane and methane in silicalite // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. No. 16. Pp. 4149–4163.
8. **Demontis P., Suffritti G.B., Fois E.S., Quartieri S.** Molecular dynamics studies on zeolites. 6. Temperature dependence of diffusion of methane in silicalite // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. No. 3. Pp. 1482–1490.
9. **June R.L., Bell A.T., Theodorou D.N.** Molecular dynamics study of methane and xenon in silicalite // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. No. 21. Pp. 8232–8240.
10. **Cheng X., Li Z., He Y.-L.** Effect of temperature and pore structure on the release of methane in zeolite nanochannels // *RSC Advances*. 2019. Vol. 9. No. 17. Pp. 9546–9554.
11. **Van Gunsteren W.F., Daura X., Hansen N., Mark A.E., Oostenbrink C., Riniker S., Smith L.J.** Validation of molecular simulation: an overview of issues // *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. Vol. 57. No. 4. Pp. 884–902.
12. **Merz P.T., Shirts M.R.** Testing for physical validity in molecular simulations // *PLoS ONE*. 2018. Vol. 13. No. 9. Pp. 1–22.
13. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Режим доступа: <https://lammps.sandia.gov> (Дата обращения: 06.05.2016).
14. **Choi S.G., Lee S.H.** Preliminary molecular dynamics simulation studies of H-Y zeolite in a non-rigid zeolite framework // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999. Vol. 20. No. 4. Pp. 445–450.
15. **Vela S., Huarte-Larrañaga F.** A molecular dynamics simulation of methane adsorption in single walled carbon nanotube bundles // *Carbon*. 2011. Vol. 49. No. 13. Pp. 4544–4553.
16. **Smirnov K.S., Bougeard D.** Molecular dynamics study of the vibrational spectra of siliceous zeolites built from sodalite cages // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. No. 37. Pp. 9434–9440.
17. **Кущова Д.С., Богатиков Е.В., Шебанов А.Н., Куликов Д.Г., Бормонтов Е.Н.** Моделирование процессов сорбции-десорбции метана силикалитом // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2017. Т. 13. № 5. С. 108–112.
18. **Baerlocher Ch., McCusker L.B.** Database of zeolite structures. Режим доступа: <http://www.iza-structure.org/databases> (Дата обращения 20.05.2016).
19. **Astala R., Auerbach S.M., Monson P.A.** Density functional theory study of silica zeolite structures: stabilities and mechanical properties of SOD, LTA, CHA, MOR, and MFI // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. No. 26. Pp. 9208–9215.
20. **Van Koningsveld H.** High-temperature (350 K) orthorhombic framework structure of zeolite H-ZSM-5 // *Acta Cryst. Section B*. 1990. Vol. B46. No. 6. Pp. 731–735.
21. **Vlugt T.J.H., Garcia-Perez E., Dubbeldam D., Ban S., Calero S.** Computing the heat of adsorption using molecular simulations: The effect of strong coulombic interaction // *J. Chem. Theory Comput.* 2008. Vol. 4. No. 6. Pp. 1007–1118.
22. **Vigne-Meader F., Auroux A.** Potential maps of methane, water and methanol in silicalite // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. No. 1. Pp. 316–322.
23. **Papp H., Hinsen W., Do N.T., Baerns M.** The adsorption on methane on H-ZSM-5 zeolite // *Thermochimica Acta*. 1984. Vol. 82. No. 1. Pp. 137–148.

24. **Caro J., Bulow M., Schirmer W., Karger J., Heink W., Preifer H., Zdanov S.P.** Microdynamics of methane, ethane and propane in ZSM-5 type zeolites // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Phys. Chem. in Cond. Phases*. 1985. Vol. 81. No. 10. Pp. 2541–2550.

25. **Hayhurst D.T., Paravar A.R.** Diffusion of C₁ to C₅ normal paraffins in silicalite // *Zeolites*. 1988. Vol. 8. No. 1. Pp. 27–29.

26. **Chiang A.S., Dixon A.G., Ma Y.H.** The determination of zeolite crystal diffusivity by gas chromatography – II. Experimental // *Chem. Eng. Sci.* 1984. Vol. 39. No. 10. Pp. 1461–1468.

27. **June R.L., Bell A.T., Theodorou D.N.** Molecular dynamics studies of butane and hexane in silicalite // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. No. 3. Pp. 1051–1060.

Статья поступила в редакцию 30.03.2021, принята к публикации 03.06.2021.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КУЦОВА Дарья Сергеевна – аспирантка кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация.

394006, Российская Федерация, г. Воронеж, Университетская пл., 1
 potanina.ds@gmail.com

БОГАТИКОВ Евгений Васильевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация.

394006, Российская Федерация, г. Воронеж, Университетская пл., 1.
 evbogatikov@yandex.ru

ШЕБАНОВ Александр Николаевич – ассистент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация.

394006, Российская Федерация, г. Воронеж, Университетская пл., 1.
 anshebanov@hotmail.com

БОРМОНТОВ Евгений Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация.

394006, Российская Федерация, г. Воронеж, Университетская пл., 1.
 me144@phys.vsu.ru

REFERENCES

1. **Berezovsky V., Öberg S.**, Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed – Ehrlich model, *Adsorption*. 24 (4) (2018) 403–413.

2. **Gautam S., Liu T., Cole D.**, Sorption, structure and dynamics of CO₂ and ethane in silicalite at high pressure: a combined Monte Carlo and molecular dynamics simulation study, *Molecules*. 24 (1) (2019) 99.

3. **Kutsova D.S., Bogatkov E.V., Shebanov A.N., et al.**, Analysis of the composition of a complex gas mixture by a sensor based on zeolite, *Journal of Nano- and Microsystem Technique*. 9 (2016) 591–592.

4. **Matera S., Schneider W.F., Heyden A., Savara A.**, Progress in accurate chemical kinetic modeling, simulations and parameter estimation for heterogeneous catalysis, *ACS Catalysis*. 9 (8) (2019) 6624–6647.

5. **Goodbody S.J., Watanabe K., MacGowan D., et al.**, Molecular simulation of methane and butane in silicalite, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (13) (1991) 1951–1958.

6. **Bussai C., Fritzsche S., Haberlandt R., Hannongbua S.**, A molecular dynamic (MD) study of methane in silicalite-1: A novel Møller – Plesset potential energy surface, *Studies in Surface Science and Catalysis, Book Series, Proc. of the 14th Intern. Zeolite Conf.*; 25 – 30 April, 2000, Cape Town, South Africa. 154 (Part B) (2004) 2104–2109.
7. **Nicholas J.B., Trouw F.R., Mertz J.E., et al.**, Molecular dynamics simulation of propane and methane in silicalite, *J. Phys. Chem.* 97 (16) (1993) 4149–4163.
8. **Demontis P., Suffritti G.B., Fois E.S., Quartieri S.**, Molecular dynamics studies on zeolites. 6. Temperature dependence of diffusion of methane in silicalite, *J. Phys. Chem.* 96 (3) (1992) 1482–1490.
9. **June R.L., Bell A.T., Theodorou D.N.**, Molecular dynamics study of methane and xenon in silicalite, *J. Phys. Chem.* 94 (21) (1990) 8232–8240.
10. **Cheng X., Li Z., He Y.-L.**, Effect of temperature and pore structure on the release of methane in zeolite nanochannels, *RSC Advances.* 9 (17) (2019) 9546–9554.
11. **Van Gunsteren W.F., Daura X., Hansen N., et al.**, Validation of molecular simulation: an overview of issues, *Angewandte Chemie International Edition.* 57 (4) (2018) 884–902.
12. **Merz P.T., Shirts M.R.**, Testing for physical validity in molecular simulations, *PLoS ONE.* 13 (9) (2018) 1–22.
13. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Access mode: <https://lammps.sandia.gov>, Application date: May 6, 2016.
14. **Choi S.G., Lee S.H.**, Preliminary molecular dynamics simulation studies of H-Y zeolite in a non-rigid zeolite framework, *Bull. Korean Chem. Soc.* 20 (4) (1999) 445–450.
15. **Vela S., Huarte-Larrañaga F.**, A molecular dynamics simulation of methane adsorption in single walled carbon nanotube bundles, *Carbon.* 49 (13) (2011) 4544–4553.
16. **Smirnov K.S., Bougeard D.**, Molecular dynamics study of the vibrational spectra of siliceous zeolites built from sodalite cages, *J. Phys. Chem.* 97 (37) (1993) 9434–9440.
17. **Kutsova D.S., Bogatikov E.V., Shebanov A.N., et al.**, Simulation of methane sorption and desorption in silicalite, *Bulletin of Voronezh State Technical University.* 13 (5) (2017) 108–112 (in Russian).
18. **Baerlocher Ch., McCusker L.B.**, Database of zeolite structures, Access mode: <http://www.iza-structure.org/databases>, Application date: May, 20, 2016.
19. **Astala R., Auerbach S.M., Monson P.A.**, Density functional theory study of silica zeolite structures: stabilities and mechanical properties of SOD, LTA, CHA, MOR, and MFI, *J. Phys. Chem. B.* 108 (26) (2004) 9208–9215.
20. **Van Koningsveld H.** High-temperature (350 K) orthorhombic framework structure of zeolite H-ZSM-5, *Acta Cryst.* B46 (6) (1990) 731–735.
21. **Vlugt T.J.H., Garcia-Perez E., Dubbeldam D., et al.**, Computing the heat of adsorption using molecular simulations: The effect of strong coulombic interaction, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (6) (2008) 1007–1118.
22. **Vigne-Meader F., Auroux A.**, Potential maps of methane, water and methanol in silicalite, *J. Phys. Chem.* 94 (1) (1990) 316–322.
23. **Papp H., Hinsen W., Do N.T., Baerns M.**, The adsorption on methane on H-ZSM-5 zeolite, *Thermochimica Acta.* 82 (1) (1984) 137–148.
24. **Caro J., Bulow M., Schirmer W., et al.**, Microdynamics of methane, ethane and propane in ZSM-5 type zeolites, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Phys. Chem. in Cond. Phases.* 81 (10) (1985) 2541–2550.
25. **Hayhurst D.T., Paravar A.R.**, Diffusion of C₁ to C₅ normal paraffins in silicalite, *Zeolites.* 8 (1) (1988) 27–29.
26. **Chiang A.S., Dixon A.G., Ma Y.H.**, The determination of zeolite crystal diffusivity by gas chromatography – II. Experimental, *Chem. Eng. Sci.* 39 (10) (1984) 1461–1468.
27. **June R.L., Bell A.T., Theodorou D.N.**, Molecular dynamics studies of butane and hexane in silicalite, *J. Phys. Chem.* 96 (3) (1992) 1051–1060.

Received 30.03.2021, accepted 03.06.2021.

THE AUTHORS

KUTSOVA Daria S.

Voronezh State University

1, Universitetskaya Sq., Voronezh, 394006, Russian Federation
potanina.ds@gmail.com

BOGATIKOV Evgenii V.

Voronezh State University

1, Universitetskaya Sq., Voronezh, 394006, Russian Federation
evbogatikov@yandex.ru

SHEBANOV Alexandr N.

Voronezh State University

1, Universitetskaya Sq., Voronezh, 394006, Russian Federation
anshebanov@hotmail.com

BORMONTOV Evgenii N.

Voronezh State University

1, Universitetskaya Sq., Voronezh, 394006, Russian Federation
me144@phys.vsu.ru