

УДК 541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. БАКАЕВ

**ЭНЕРГИЯ ОТТАЛКИВАНИЯ ПРИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ
НА ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ И ЦЕОЛИТАХ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 23 XII 1974)

В последнее время опубликовано несколько работ (1-4), в которых было показано, что каждому иону или атому благородного газа можно приписать параметр жесткости ρ_i и стандартный радиус R_i таким образом, что потенциал сил отталкивания для двух таких ионов определяется формулой

$$V_{ij}(r) = f_0 \rho_{ij} \exp[(R_{ij} - r)/\rho_{ij}]; \quad R_{ij} = R_i + R_j; \quad \rho_{ij} = \rho_i + \rho_j. \quad (1)$$

Здесь V_{ij} — потенциальная энергия отталкивания ионов i и j , находящихся на расстоянии r друг от друга, причем мы включаем в понятие ион также и атом благородного газа, считая, что заряд такого «иона» равен нулю. В формуле (1) f_0 является произвольным коэффициентом, который называется стандартной силой и определяет численное значение R_i (см. (2)). В работе (1) выбрано значение $f_0 = 11,7 \cdot 10^{-10}$ н, которое соответствует силе,

Таблица 1

Параметры потенциала отталкивания, $f_0 = 11,7 \cdot 10^{-10}$ н

	$\rho \cdot 10^2$, нм	$R \cdot 10$, нм	$R_{ВВ} \cdot 10$, нм		$\rho \cdot 10^2$, нм	$R \cdot 10$, нм	$R_{ВВ} \cdot 10$, нм
Li+	0,693	0,693	0,887	Ar	1,44	1,48	1,88
Na+	0,793	0,953	1,175	Kr	1,54	1,58	2,01
K+	1,06	1,244	1,541	Xe	1,71	1,76	2,24
Rb+	1,15	1,37	1,692	O ²⁻	3,06	1,76	2,62
Cs+	1,30	1,52	1,884	O _n ²⁻	2,52	1,39	2,095
Ne	1,08	1,10	1,402	O _n ¹⁻	1,801	1,389	1,92

сжимающей ионы в щелочно-галогидных соединениях. Значения ρ_i (1, 5) и R_i для щелочных ионов и благородных газов (1), соответствующие этому значению стандартной силы, представлены в табл. 1.

При другом значении стандартной силы f_0' новое значение R_i' находится по формуле:

$$R_i' = R_i + \rho_i \ln(f_0/f_0'). \quad (2)$$

Можно выбрать такое значение f_0' , при котором R_0' для Ar будет соответствовать его ван-дер-ваальсовому радиусу. Тогда получится система ионных радиусов, которую можно было бы назвать ван-дер-ваальсовыми радиусами ионов. Эти радиусы представлены в табл. 1. Если межатомные расстояния в ионных кристаллах оцениваются суммой кристаллических радиусов ионов, то при исследовании адсорбционных процессов на этих же кристаллах межатомные расстояния можно оценивать суммой ван-дер-ваальсовых радиусов ионов. Действительно, при оценке межатомных расстояний следует складывать радиусы двух ионов, полученные для одного и того же значения стандартной силы, причем значение этой силы должно быть близко значению силы, сжимающей ионы в рассматриваемом соедине-

нии. В кристаллах ионы сжаты в основном мощными кулоновскими силами, а при адсорбции — силами Ван-дер-Ваальса, поэтому при исследовании адсорбции кристаллические радиусы ионов следует заменить на ван-дер-ваальсовы радиусы.

Для количественных расчетов сил отталкивания, которые определяют межатомные расстояния, можно использовать выражение (1) с параметрами ρ_i и R_i , представленными в табл. 1.

Таблица 2

Коэффициенты уравнения $\rho_i = a \cdot R_i + b$, Q — заряд иона, ρ_i и R_i в нм

Q	$a \cdot 10^2$	$b \cdot 10^3$, нм
+1	8,78	-0,415
0	9,58	0,254
-1	11,65	1,83
-2	15,0	4,30

Три последние строки этой таблицы соответствуют свободному иону кислорода (O^{2-}), иону кислорода в цеолите с эффективным зарядом -2 ($O_{ц}^{2-}$) и иону кислорода в цеолите с эффективным зарядом -1 ($O_{ц}^{1-}$). Для того чтобы получить значения ρ и R , соответствующие этим ионам, заметим, что между параметрами ρ и R имеется линейная зависимость, коэффициенты которой определяются зарядом иона. Эти коэффициенты, вычисленные методом наименьших

квадратов по параметрам (1), для ионов с зарядом $Q = -1, 0, +1$ представлены в табл. 2. Нижняя строка этой таблицы, соответствующая значению $Q = -2$, получена путем экстраполяции с помощью квадратичной зависимости из трех верхних строк. В ряду изоэлектронных ионов хорошо выполняется зависимость $R_i = R_0(Z - S)$ (6), где R_0 и S — константы, а Z — атомный номер иона. Для ионов, изоэлектронных с Ne, по значениям R_i для Na^+ и F^- находим: $S = 4,437$, $R_0 = 0,6254$ нм. Отсюда для O^{2-} получим $R_i = 0,176$ нм, т. е. значение, соответствующее одновалентному радиусу этого иона (6). Теперь, воспользовавшись коэффициентами a и b для $Q = -2$ (табл. 2), получим для O^{2-} , $\rho = 0,306 \cdot 10$ м. Значения a и b для $Q = 0$ (табл. 2) дают возможность получить параметры R_i для Kг и Хе из значений ρ (5).

Природа химической связи в кремниево-алюминиевых тетраэдрах цеолита (см. (7)) характеризуется тем, что электронная плотность иона O^{2-} оттянута на $3p$ (σ -связь) и $3d$ (π -связь) орбитали иона Si^{4+} или Al^{3+} . Таким образом, можно представить себе распределение электронной плотности $O_{ц}$ в виде эллипсоида, вытянутого в направлении связи Si, Al—O. Ту часть этого эллипсоида, которая обращена в полость цеолита, можно аппроксимировать полусферой со значением $R(O_{ц})$, меньшим, чем $R(O^{2-})$. Для того чтобы найти параметры ρ и R для $O_{ц}$, предположим, что ион Na^+ в цеолите NaA связан с решеткой цеолита идеальной ионной связью. Тогда параметры ρ и R для Na^+ могут быть взяты из табл. 1. Ион Na^+ в цеолите NaA прижат к ионам $O_{ц}$, составляющим 6-членное окно цеолита, электростатическим полем, напряженность которого может быть определена по значению константы квадрупольной связи (к.к.с.) ядра 7Li в цеолите LiA (8). Напряженность этого поля, направленная вдоль оси C_3 , была вычислена при помощи АЛГОЛ-программы (8) (см. рис. 1). Кривые 1 и 2 на рис. 1 соответствуют модели точечных зарядов для цеолита, т. е. для них значение эффективной поляризуемости кислорода принято равным нулю. Кривая 1 соответствует структуре цеолита (9), пересчитанной в пространственную группу $Fm \bar{3}C$ (10), а кривые 2 и 3 соответствуют структуре (11). Кривая 3 относится к эффективной поляризуемости иона кислорода $\alpha = 9 \cdot 10^{-4}$ нм³. При значении $3 \cdot 10^{-4}$ нм³ $< \alpha < 7 \cdot 10^{-4}$ нм³ экспериментальные значения к.к.с. для ядер 7Li и ${}^{27}Al$ в цеолите совпадают с их расчетными значениями (8).

Значение напряженности электростатического поля на ядре иона Na^+ при $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-4}$ нм³ (см. рис. 1) определяет силу ($F_{эл} = -0,77 \cdot 10^{-9}$ н), с которой этот ион прижат к 6-членному окну в направлении оси C_3 и которая уравновешивается потенциалом отталкивания (1). Условие равновесия

может быть записано в виде:

$$\exp\left(\frac{R}{\rho}\right) 3f_0 \left[\exp\left(\frac{r_1}{\rho}\right) \cos \varphi_1 + \exp\left(\frac{r_2}{\rho}\right) \cos \varphi_2 \right] + F_{\text{эл}} = 0. \quad (3)$$

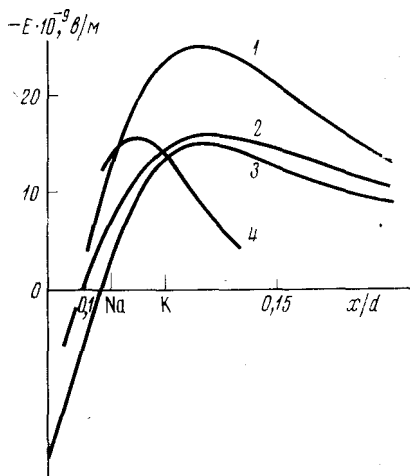
Здесь r_1 и r_2 представляют длины векторов, направленных из ядра иона Na^+ соответственно на ядра ионов O_1 и O_2 , φ_1 и φ_2 — углы между этими векторами и осью C_3 . Значения этих параметров определяются по координатам ионов (¹¹). Величины R и ρ определяются следующими выражениями (1):

$$R = R(\text{O}_n^{\ominus}) + R(\text{Na}^+); \quad \rho = \rho(\text{O}_n^{\ominus}) + \rho(\text{Na}^+); \quad \rho(\text{O}_n^{\ominus}) = aR(\text{O}_n^{\ominus}) + b. \quad (4)$$

Здесь $R(\text{O}_n^{\ominus})$ — стандартный радиус иона кислорода в цеолите, причем этому иону приписан эффективный заряд Q . Остальные параметры (4) берутся из табл. 1 и 2. Выбирая $Q = -1$, находим соответствующие значения a и b по табл. 2 и затем, решая уравнение (3), находим параметры $R(\text{O}_n^{-1})$ и $\rho(\text{O}_n^{-1})$, представленные в нижней строке табл. 1. Для $Q = -2$ получаем другие значения ρ и R (см. табл. 1).

В соответствии с упомянутыми выше представлениями о распределении электронной плотности вокруг ядра кислорода в цеолите ее эффективный заряд и размер должны быть меньше, чем для свободного иона кислорода. Таким образом, те значения параметров, которые представлены в нижней строке табл. 1, являются наиболее достоверными. Однако выбор $Q = -1$ и соответствующих коэффициентов из табл. 1 является произвольным предположением. Его можно было бы избежать, если бы наряду с координатами иона Na^+ в структуре цеолита NaA были бы известны координаты другого иона, например, K^+ в цеолите KA . Тогда значения $R(\text{O}_n)$ и $\rho(\text{O}_n)$ определялись бы из двух уравнений (3). Вообще, как видно из сравнения кривых 1 и 3, точное определение структуры цеолита является предварительным условием возможности приведенных выше расчетов.

Рис. 1. Напряженность электростатического поля на оси C_5 цеолита NaA . По оси абсцисс отложено значение координаты x в единицах параметра элементарной ячейки $d = 2,46$ нм, а по оси ординат отложено значение напряженности поля E в точке с координатами $X = Y = Z$.



Ввиду отсутствия рентгеноструктурных данных о положении иона K^+ в цеолите типа A , мы определим положение этого иона при помощи параметров, представленных в последней строке табл. 1. Кривая 4 на рис. 1 представляет силу отталкивания $\text{K}^+ - \text{O}_n$ (3), поделенную на заряд электрона, в зависимости от положения ядра иона на оси C_3 . Положение иона определяется по пересечению кривой 4 и кривой, лежащей между 2 и 3 и соответствующей поляризуемости $\alpha = 5 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^3$.

Таким образом, основной результат изложенной работы состоит в определении эффективных значений стандартного радиуса и параметра жест-

кости иона кислорода в цеолите. Эти параметры выражаются через соответствующие параметры иона Na^+ в предположении ионной связи последнего с решеткой цеолита и напряженность электростатического поля в полости цеолита.

Поступило
16 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Gilbert, J. Chem. Phys., v. 49, 2640 (1968). ² F. T. Smith, Phys. Rev., v. 5A, 1708 (1972). ³ P. Brumer, Phys. Rev., v. 10A, 1 (1974). ⁴ R. S. Yuen, R. M. Murrifitt, R. L. Collin, J. Chem. Phys., v. 61, 2383 (1974). ⁵ D. W. Hafemeister, J. Chem. Phys. Solids, v. 30, 117 (1969). ⁶ Л. Полинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947. ⁷ G. E. Brown, G. V. Gibbs, P. H. Gibbs, Am. Mineralogist, v. 54, 1044 (1969). ⁸ В. А. Бакаев, Электростатическое поле в цеолите типа А, Автореф. канд. дисс. Инст. физ. химии АН СССР, 1972. ⁹ L. B. Broussard, D. P. Shoemaker, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 1041 (1960). ¹⁰ В. А. Бакаев, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 10, 2156 (1967). ¹¹ V. Gramlich, W. W. Meier, Zs. Kristallogr., B. 133, 134 (1971).