

В. С. ПАРБУЗИН, Н. И. МАЛЯВСКИЙ

**КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ
ИЗОТОПНОГО И ОРТО-ПАРА-РАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ ИЗОТОПНЫХ МОЛЕКУЛ
ВОДОРОДА ЦЕОЛИТОМ NaA**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 19 IX 1974)

В последнее время проявляется заметный интерес исследователей, как теоретиков, так и экспериментаторов, к изучению изотопных эффектов при адсорбции. Здесь по перспективности и обилию экспериментальных данных выделяются случаи сорбции водорода молекулярными ситами. Однако пока еще не существует метода описания изотопных эффектов в таких системах, который бы учитывал главные особенности структуры данных сорбентов. Объемный характер сорбции ставит под сомнение корректность использования здесь известных теорий изотопного разделения при адсорбции на плоской поверхности⁽¹⁻³⁾.

В настоящей работе предлагается квантомеханический подход к описанию разделения изотопных и спин-изомерных молекул водорода при объемной сорбции с учетом размера и строения ячеек сорбента, а также рельефа потенциальной энергии сорбированных молекул. В качестве примера будет рассмотрена система водород — цеолит NaA, которая выбрана по причине хорошей изученности, а также из-за ярко выраженного ячеечного строения. Для сорбированных молекул последовательно вычислены потенциальная энергия, трансляционные и вращательные энергетические уровни, суммы по состояниям и коэффициенты разделения. Расчеты проводились при следующих главных допущениях: а) можно пренебречь взаимодействием между молекулами как в газе, так и в сорбате; б) потенциалы взаимодействия сорбат — сорбент для изотопных молекул одинаковы; в) все виды движения молекул в обеих фазах (электронное, колебательное, ядерно-спиновое, вращательное и трансляционное) независимы и г) межъядерные колебания в газообразных и сорбированных молекулах одинаковы.

Потенциальная энергия молекулы водорода в ячейке цеолита вычислялась суммированием парных потенциалов по атомам решетки:

$$V = \sum (V_{i, \text{rep}} - V_{i, \text{disp}} - V_{i, \text{ind}} - V_{i, \text{or}}), \quad (1)$$

где члены в правой части обозначают соответственно отталкивательную, диполь-дипольную дисперсионную, дипольную индукционную и квадрупольную ориентационную составляющие парного потенциала, рассчитанные по известным формулам⁽⁴⁾. Подробности расчета потенциальных параметров и потенциального поля будут приведены в другом месте. Координаты атомов решетки взяты из работы⁽⁵⁾. Полученное потенциальное поле (для равновесных положений оси молекулы относительно стенок полости цеолита) аппроксимировано сферически симметричным потенциалом вида

$$V - V_0 = \varepsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^N - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^M \right], \quad (2)$$

со следующими значениями параметров: $V_0=1,2 \cdot 10^{-14}$ эрг, $\varepsilon=18,1 \cdot 10^{-14}$ эрг, $\sigma=3,87$ А, $N=22$, $M=6$. Физический смысл величин V_0 , ε и σ ясен из рис. 1. Трансляционные энергетические уровни изотропных моле-

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений α

| Система | T, °К | $\alpha_{\text{расч}}$ | $\alpha_{\text{эксп}}$ | α , см ³ /г |
|------------------------------------|-------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| e-H ₂ -e-D ₂ | 62 | 4,17 | 4,03 ⁽¹²⁾ | 46 |
| | 77,4 | 2,98 | 3,05 ⁽¹²⁾ | 40 |
| | 90,4 | 2,47 | 2,37 ⁽¹²⁾ | 40 |
| | 169 | 1,39 | 1,27 ⁽¹³⁾ | — |
| n-H ₂ -n-D ₂ | 219 | 1,22 | 1,13 ⁽¹³⁾ | — |
| | 40 | 7,60 | 7,1 ⁽¹⁴⁾ | — |
| | 55 | 4,31 | 4,3 ⁽¹⁴⁾ | — |
| e-H ₂ -HD | 62 | 1,80 | 1,78 ⁽¹²⁾ | 46 |
| | 77,4 | 1,56 | 1,59 ⁽¹²⁾ | 40 |
| | 90,4 | 1,43 | 1,43 ⁽¹²⁾ | 40 |
| | 169 | 1,16 | 1,11 ⁽¹³⁾ | — |
| | 219 | 1,10 | 1,06 ⁽¹³⁾ | — |

кул водорода найдены из соответствующего волнового уравнения с потенциалом (2) с помощью прямой диагонализации матрицы гамильтониана. В качестве ортонормированного базиса были выбраны собственные функции R_{nl} сферического гармонического осциллятора с потенциалом $V=Kr^2$ (6). Выражение для матричных элементов можно записать тогда следующим образом:

$$H_{nl, n'l'} = \hbar\omega(2n+l+3/2)\delta_{nn'} - K \int_0^\infty R_{n'l'} r^2 R_{nl} r^2 dr + \int_0^\infty R_{n'l'} V(r) R_{nl} r^2 dr, \quad (3)$$

где $\omega = \sqrt{2K/m}$, m — масса молекулы. Два последних члена в этом выражении можно вычислить, используя рекуррентные соотношения для определенных интегралов от гипергеометрических функций (7). Диагонализация матрицы гамильтониана с матричными элементами (3) проводилась на ЭВМ «БЭСМ-6» с помощью стандартной процедуры.

Обнаружено, что при достаточно больших значениях потенциальных параметров N и M ($N \geq 10$, $M \geq 4$) для фиксированного значения n зависимость энергетических уровней от l может быть с хорошей точностью (ошибка порядка 1% и ниже) аппроксимирована формулой

$$E_{nl} = E_{n0} + B_n l(l+1), \quad (4)$$

где B_n — параметр, зависящий только от n . С учетом выражения (4), а также формулы Эйлера — Маклорена (8) было найдено выражение для трансляционной статистической суммы q^{TP} (при $kT \gg B_n$):

$$q^{\text{TP}} \approx \sum_n \left[e^{-E_{n0}/kT} \left(\frac{kT}{B_n} e^{B_n/kT} + \frac{B_n}{12kT} + \frac{1}{3} \right) \right]. \quad (5)$$

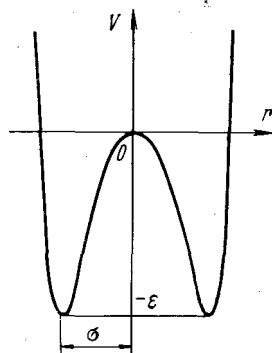


Рис. 1. Общий вид потенциальной функции (2)

В качестве вращательного потенциала сорбированных молекул был использован октаэдрический потенциал Девоншира (9):

$$V' = -1/8 V_0' (3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta + 5 \sin^4 \theta \cdot \cos 4\varphi), \quad (6)$$

где V_0' — параметр, а θ и φ — сферические координаты. Из экспериментального значения коэффициента орто-пара-разделения дейтерия при 25° К (3,25 (10)) величина V_0' для гомоядерных молекул была найдена равной $9,12 \cdot 10^{-14}$ эрг. Для HD в величину V_0' была внесена поправка, учитывающая перемещение силового центра при вращении ($V_0' = 9,82 \cdot 10^{-14}$ эрг).

Вращательные энергетические уровни сорбированных молекул были найдены интерполяцией таблиц Зауэра (11).

Коэффициенты разделения α рассчитывались для различных изотопных и спин-изомерных пар при $T = 20-220^\circ$ К по обычной формуле:

$$\alpha = \quad (7)$$

$$= \left(\frac{M_l}{M_t} \right)^{1/2} \frac{(q_t^{TP})_{\text{сорб}} (q_l^{\text{BP}})_{\text{газ}} (q_t^{\text{BP}})_{\text{сорб}}}{(q_l^{TP})_{\text{сорб}} (q_t^{\text{BP}})_{\text{газ}} (q_l^{\text{BP}})_{\text{сорб}}}$$

где M — молекулярный вес, q^{BP} — вращательная статистическая сумма,

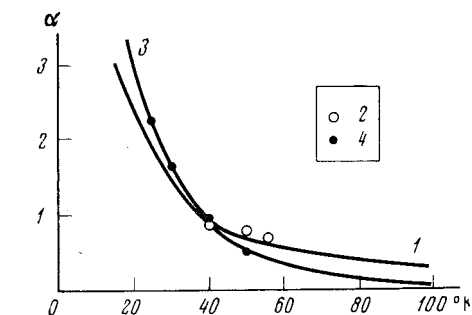


Рис. 2. Температурная зависимость α_{o-H_2} (1, 2) и α_{n-D_2} (3, 4). 1, 3 — расчетные кривые, 2, 4 — экспериментальные значения (10, 14)

а индексы л и т относятся соответственно к легкому и тяжелому изотопам (в случае спин-изомеров — к вращающемуся и невращающемуся изомерам соответственно).

Проведено сравнение рассчитанных величин коэффициентов разделения с экспериментальными. Ряд таких сопоставлений приведен в табл. 1, а также на рис. 2 (для величин α , измеренных циркуляционным методом, даны соответствующие значения сорбции a). Видно хорошее согласие расчета и эксперимента при всех температурах, кроме области 160—220° К, где расчетные величины α несколько завышены. Следует особо отметить достижение согласованного описания коэффициентов разделения для различных изотопных пар, а также для спиновых изомеров H_2 и D_2 с одним набором потенциальных параметров.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. White, E. N. Lassetter, J. Chem. Phys., v. 32, 72 (1960). ² A. Evett, J. Chem. Phys., v. 33, 789 (1960). ³ A. Katorski, D. White, J. Chem. Phys., v. 40, 3183 (1964).
⁴ Дж. Гиршфельдер, Ч. Кеппус, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961. ⁵ J. V. Smith, L. G. Dowell, Zs. Kristallogr., В. 126, 135 (1968). ⁶ А. С. Давыдов, Квантовая механика, М., 1963. ⁷ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. 1, 1948. ⁸ Э. Маделунг, Математический аппарат физики, «Наука», 1968.
⁹ A. Devonshire, Proc. Roy. Soc. (London), A153, 601 (1936). ¹⁰ Г. Г. Жунь, Ю. П. Благой, Тр. Физико-технич. инст. АН УССР, 15, 114 (1971). ¹¹ P. Sauer, Zs. Phys., В. 194, 360 (1966). ¹² В. С. Парбузин, Канд. дисс. МГУ, 1966. ¹³ P. L. Gant, K. Yang et al., J. Phys. Chem., v. 74, 1985 (1970). ¹⁴ Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь, Тр. Физико-технич. инст. АН УССР, т. 16, 98 (1971).