

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ФРАКТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2017 С. Ш. Рехвиашвили¹, З. В. Мурга²

¹Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,
ул. Шортанова 89А, 360000 Нальчик, КБР, Россия

²Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, 117198 Москва, Россия
e-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2017

Аннотация. Выведено общее выражение для потенциала дисперсионного взаимодействия Ван-дер-Ваальса нейтрального атома со структурой, характеризующейся дробной фрактальной размерностью. Получено выражение для частоты столкновений атомов водорода в квантовом (квазиклассическом) приближении с поверхностью с произвольной фрактальной размерностью структуры. При рассмотрении общего уравнения адсорбции с учетом фрактальной размерности поверхности адсорбента было показано, что эта величина определяет показатель степени в эмпирическом уравнении изотермы адсорбции Фрейндлиха.

Ключевые слова: фрактальная размерность поверхности, потенциал дисперсионного взаимодействия, адсорбция атомов водорода, уравнение Фрейндлиха.

1. ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция одно из самых распространенных явлений в физикохимии поверхностей конденсированных сред. Концентрирование вещества вблизи поверхности раздела фаз связано с тем, что поверхностные атомы адсорбента, не полностью окруженные соседними атомами, создают на поверхности силовое поле, которое и притягивает молекулы из другой фазы [1]. То есть всякий раз, когда мы видим поверхность (раздела фаз), мы знаем, что на ней присутствует некоторое количество адсорбированного вещества. Адсорбция имеет огромное практическое значение в современной промышленной технологии. Стадия адсорбции обязательно происходит в гетерогенном катализе.

В настоящее время проводятся активные поиски подходящих адсорбентов для хранения и транспортировки водорода в адсорбированном состоянии с целью реализации перехода на водородное топливо. К таким адсорбентам предъявляется ряд технологических требований, в том числе по адсорбционной емкости, по силе удерживания водорода на поверхности и по его десорбции. В работе [2] на основе опубликованных экспериментальных изотерм адсорбции в сверхкритической области получен критерий, позволяющий определить предельную адсорбцию водорода при разных температурах. Показано, что предельная адсорбция во-

дорода для модели одиночной графитовой плоскости составляет 5 mass% при 77 К, а при 293 К – 1 mass%. Возможные способы увеличения адсорбции связаны, во-первых, с увеличением адсорбционного потенциала путем модифицирования поверхности, во-вторых, с синтезом адсорбентов (не обязательно чисто углеродных) с более развитой удельной поверхностью, в том числе и с фрактальной структурой.

Теоретические работы на основе квантово-химических расчетов с привлечением теории функционала плотности, достаточно точно прогнозирующие свойства систем, широко используются с целью раскрытия механизмов адсорбции и для оценивания модифицирующих добавок на адсорбционную активность уже известных адсорбентов. В работе [3] показано, что промотирование фуллерена C₆₀ атомами щелочными металлами значительно усиливает его способность к адсорбции молекулярного водорода по сравнению другими известными комплексами фуллеренов с металлами. Наблюдаемый эффект в большей степени проявляется в присутствии атомов натрия, при этом содержание водорода составляет ~9.5 mass%. Таким образом, было показано, что молекулы фуллерена, легированные щелочными металлами, могут относиться к новому классу важных наноструктурных материалов, пригодных для использования при хранении

водорода. Модифицирование графена переходными металлами 8Б группы приводит к увеличению его адсорбционного потенциала, причем наибольший эффект проявляется в присутствии Os [4]. Результаты, полученные в работе [5], указывают на то, что Pd-графеновые системы, допированные NH-группой, весьма перспективны для использования при хранении водорода. При изучении влияния различных факторов (содержание металла, носителя, метода получения) на адсорбцию водорода на силикате SBA-15, модифицированном никелем [6], было показано, что высокодисперсное нанесение никеля увеличивает адсорбцию водорода. Подобные материалы, как правило, можно охарактеризовать как объемные фракталы, обладающие самоподобием структуры в различных пространственных масштабах.

Модельная адсорбция водорода проводилась также на сложных системах: нанотрубках нитрида бора – искусственно полученном аналоге углеродных нанотрубок, с добавлением Na в качестве модификатора [7], на цеолитных кластерах, содержащих щелочноземельные металлы (Be, Mg и Ca) [8], на нанокластерах гидроксिलированных пироксенах [9]. В качестве более простых по составу адсорбентов рассматривались металлы и их оксиды [10–13]. Было обнаружено, что адсорбция водорода на кластере Ru-19 вызывает изменение типа кристаллической решетки рутения и возможна только в атомарном виде [11].

Описание синтеза и свойств адсорбентов с более развитой удельной поверхностью можно найти в работах [14–17]. Металл-органический каркас (MOF) – микропористый материал, построенный из мостиковых металлических центров и органических лигандов – относительно новый и весьма перспективный материал для создания хранилищ водорода. Этот материал зачастую имеет фрактальную структуру. В [14] было предложено использовать MOF-177 в качестве стандартного адсорбента для водорода, поскольку его структура хорошо изучена и обладает высокой адсорбционной способностью. В экспериментальной работе [15] детально описаны синтез, характеристики и адсорбционные свойства MOF-177 по отношению к водороду. Полученный образец адсорбента обладал высокой адсорбционной способностью (11.0 mass% – избыточной адсорбции и 19.67 mass% – абсолютной адсорбции). Было показано, что изотермы адсорбции водорода, полученные в области как низких, так и высоких давлений, хорошо описываются уравнением Фрейндлиха.

Таким образом, возникает интерес к теоретическому рассмотрению процесса адсорбции водорода на фракталах с целью получения изотермы адсорбции и сопоставления результатов теории с имеющимися экспериментальными данными. Решению этой задачи посвящена настоящая статья.

2. ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМА С ФРАКТАЛЬНЫМ АГРЕГАТОМ

Фрактальные твердотельные структуры или агрегаты в объеме характеризуются дробной метрической размерностью D и обладают свойством самоподобия в нескольких пространственных масштабах. Такие структуры образуются в далеких от равновесия условиях. Примером может служить пористый кремний, который формируется путем электрохимического травления в спиртовом растворе плавиковой кислоты. Известно, в частности, что пористый кремний имеет четко выраженную объемную фрактальную структуру. Эта структура практически всегда выявляется экспериментально. Фрактальные поверхности твердых тел с нецелой размерностью d образуются в результате т. н. кинетического огрубления при высоких плотностях молекулярных потоков, когда степень осаждения достаточно велика.

Рассмотрим дисперсионное взаимодействие Ван-дер-Ваальса нейтрального атома с веществом фрактальной структуры. Предполагается, что потенциал парного межатомного взаимодействия имеет вид:

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6}, \quad (1)$$

где C_6 – константа Ван-дер-Ваальса. В области действия дисперсионных сил внешний атом достаточно далеко удален от вещества и взаимодействует не с отдельными ближайшими атомами, а со всем континуумом, структура которого характеризуется средней плотностью. С целью фрактального обобщения будем искать потенциал взаимодействия атома с полубесконечными пластиной, плоскостью и нитью, то есть с объектами размерности 3, 2 и 1 соответственно. Для этого воспользуемся нижеследующими усреднениями.

1. Взаимодействие «атом – пластина». Для потенциала взаимодействия атома с элементом объема пластины dV запишем:

$$dU_V = n_V U(r) dV, \quad (2)$$

где n_V – объемная плотность атомов пластины. Подставляя (1) в (2) и выполняя интегрирование, находим:

$$U_V(z) = 2\pi n_V \int_z^\infty (r^2 - zr)U(r)dr = -\frac{\pi n_V C_6}{6} \frac{1}{z^3}, \quad (3)$$

где z – ближайшее расстояние от атома до поверхности пластины.

2. Взаимодействие «атом – плоскость». Для потенциала взаимодействия атома с элементарной площадкой dS на плоскости имеем:

$$dU_S = n_S U(r) dS, \quad (4)$$

где n_S – поверхностная плотность атомов. Интегрируя (4) с учетом (1), находим:

$$U_S(z) = 2\pi n_S \int_z^\infty U(r)r dr = -\frac{\pi n_S C_6}{2} \frac{1}{z^4}, \quad (5)$$

где z – ближайшее расстояние от атома до плоскости.

3. Взаимодействие «атом – нить». Для потенциала взаимодействия атома с участком нити длиной dl примем:

$$dU_L = n_L U(r) dl, \quad (6)$$

где n_L – линейная плотность атомов. После интегрирования (6) с учетом (1) получим:

$$U_L(z) = n_L \int_{-\infty}^\infty U(\sqrt{l^2 + z^2}) dl = -\frac{3\pi n_L C_6}{8} \frac{1}{z^5}, \quad (7)$$

где z – ближайшее расстояние от атома до нити.

Из (3), (5) и (7) следует, что при изменении размерности структуры D от 3 до 1 степень потенциала взаимодействия меняется от 3 до 5. Причем сумма « D +показатель степени потенциала» всегда постоянна и равна 6. Полученные формулы могут быть обобщены в следующем виде:

$$U_D(z) = -\frac{\pi^{\frac{D-1}{2}} \Gamma\left(\frac{7-D}{2}\right) n_D C_6}{2(6-D)} \frac{1}{z^{6-D}} = -\frac{A}{z^{6-D}}, \quad (8)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция Эйлера, n_D – фрактальная плотность вещества, $[m^{-D}]$. В (3), (5) и (7) входит расстояние от атома до ближайшей точки тела, с которым происходит взаимодействие. Следовательно, в формуле (8) расстояние z нужно понимать, как минимальное расстояние от атома до границы фрактального континуума. Формула (8) применима лишь при достаточно больших расстояниях между атомом и веществом, когда отдельные детали рельефа поверхности не вносят вклад в результирующий потенциал взаимодействия, т. е. когда поверхность фрактального вещества можно считать плоской. По мере приближения атома к фрактальной поверхности будет уже превалировать его взаимодействие с отдельными мелкомасштабными (атомными) шероховатостями,

и формула (8) перестанет быть справедливой.

3. ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ НА ФРАКТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Адсорбцию атомов водорода вследствие их малой массы будем рассматривать в квантовом (квазиклассическом) приближении. В этом случае для потенциала (8) полное сечение рассеяния можно выписать сразу, используя известный результат [18, с. 608]:

$$\sigma(v) = Bv^{\frac{2}{D-5}}, \quad (9)$$

$$B = 2\pi^{\frac{6-D}{5-D}} \sin\left[\frac{\pi(3-D)}{2(5-D)}\right] \Gamma\left(\frac{3-D}{5-D}\right) \left[\frac{\Gamma\left(\frac{5-D}{2}\right) A}{\Gamma\left(\frac{6-D}{2}\right) \hbar}\right]^{\frac{2}{5-D}},$$

где \hbar – постоянная Планка, v – скорость. После раскрытия неопределенности при $D=3$ с учетом предела:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \sin(x)\Gamma(x) = 1$$

из (9) получается формула:

$$\sigma(v) = \frac{\pi^3 C_6 n_V}{3\hbar v}. \quad (10)$$

Частота столкновений атомов с поверхностью определяется с помощью интеграла [19, с.136]:

$$f = \frac{N}{V} \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{4kT}\right) \sigma(v) v^3 dv, \quad (11)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $m = 1.67 \cdot 10^{-27}$ кг – масса атома водорода. Подставляя (9) в (11) и выполняя интегрирование, получаем:

$$f = 2\pi \frac{pB}{kT} \left(\frac{m}{kT}\right)^{-\frac{1}{D-5} \frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{D-5} + 2\right). \quad (12)$$

где p – давление в газовой фазе. При записи (12) использовалось уравнение состояния идеального газа $p = NkT/V$. При $D = 3$ из (12) находим:

$$f = \frac{\pi^{9/2} C_6 n_V p}{3\hbar kT}. \quad (13)$$

В формулу (13) не входит масса атома водорода, что является следствием квантово-механического приближения. Для сравнения отметим, что в классическом случае для невзаимодействующих с поверхностью атомов газа частота столкновений равна $f = p / \sqrt{2\pi mkT}$.

Перейдем теперь к рассмотрению изотермы адсорбции атомов водорода на фрактальной поверхности при $D = 3$. Скорость десорбции атомов пропорциональна занятой поверхности S_1 :

$$v_1 = k_1 S_1^{d/2}, d \in [2, 3),$$

где d – фрактальная размерность поверхности, k_1 – коэффициент, зависящий от структуры поверхности и теплоты адсорбции. Скорость адсорбции будет определяться частотой f и площадью свободной поверхности S_2 :

$$v_2 = k_2 f S_2^{d/2} = k_3 p (S - S_1)^{d/2},$$

где k_2 и k_3 – коэффициенты, зависящие от структуры поверхности и константы взаимодействия Ван-дер-Ваальса, S – полная площадь, f – определяется формулой (13). Из условия адсорбционного равновесия $v_1 = v_2$ находим изотерму адсорбции:

$$\theta = \frac{S_1}{S} = \frac{(bp)^{2/d}}{1 + (bp)^{2/d}}, \quad (14)$$

где $b = k_3 / k_1$. Уравнение (14) по форме совпадает с уравнением адсорбции Брэдли (Н. Bradley, 1927) [20, с.39]. В литературе изотерму вида (14) иногда называют уравнением Ленгмюра–Фрейндлиха. При $d = 2$ из (14) следует уравнение Ленгмюра, которое имеет место для однородных поверхностей. При малых значениях давлений из (14) получается уравнение Фрейндлиха:

$$\theta = Kp^{1/n}, \quad (15)$$

где $K = b^{2/d}$ и $n = d / 2$. Для сплошных массивных образцов с фрактальной структурой поверхностных шероховатостей при $D = 3$ и $2 \leq d < 3$ типичные экспериментальные значения показателя степени $1/n$ в (15) составляют 0.6–0.8, что хорошо укладывается в рамки рассмотренной теоретической модели.

Из экспериментов следует (см., например, [15, 20]), что показатель степени в (14), (15) может зависеть от температуры. По нашему мнению, возможное изменение фрактальной размерности структуры d можно идентифицировать как фазовый переход второго рода на поверхности материала. Такие переходы всегда происходят раньше, чем объемные структурные превращения, и могут иметь место даже в том случае, когда фазовые переходы в объеме вообще отсутствуют [21].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предпринята попытка определить влияние фрактальных свойств объема и поверхности адсорбента на процесс адсорбции атомов водорода. Скорость адсорбции атомов вы-

числена в квазиклассическом приближении с учетом сил Ван-дер-Ваальса, величина и характер действия которых зависит от объемной фрактальной структуры адсорбента. Выведено общее уравнение изотермы адсорбции, которое учитывает поверхностную фрактальную структуру адсорбента. Показано, что показатель степени в эмпирическом уравнении Фрейндлиха определяется фрактальной размерностью поверхности. Остается открытым вопрос о влиянии фрактальной структуры объема сорбента на вид барической зависимости адсорбции. В связи с этим, представляет интерес теоретически и экспериментально выявить взаимосвязь между параметрами адсорбции и фрактальными размерностями объема и поверхности агрегата D и d . Конструктивную роль в исследованиях здесь может сыграть моделирование методами молекулярной динамики, Монте-Карло и клеточных автоматов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодковский В. Д. *Адсорбция*. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2015. 216 с.
2. Богданов А. А. // *ЖТФ*, 2005, т. 75, № 9, с. 139–142.
3. Chandrakumar K. R. S., Ghosh S. K. // *Nano Letters.*, 2008, vol. 8, №.1, pp. 13–19.
4. Tabtimsai Ch., Rakrai W., Wannoo B. // *Vacuum*, 2017, vol. 139, pp. 101–108.
5. Faye O., Szpunar J.A., Szpunar B., Beye A. Ch. // *Applied Surface Science*, 2017, vol. 392, pp. 362–374.
6. Carraro P. M., Garcia Blanco A. A., Chanquia C., Sapag K., Oliva M. I., Eimer G. A. // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 248, pp. 62–71.
7. Shafiei Gol H. A., Noura M. // *Phys. Chem. Res.*, 2017, vol. 5, № 3, pp. 447–463.
8. Fellah M. F. // *J. Mol. Model.*, 2017, vol. 184, pp. 1–9.
9. Kerkeni B., Bacchus-Montabonel M.-Ch., Bromley S. T. // *Molecular Astrophysics*, 2017, vol. 7, pp. 1–8.
10. Gomez E. V., Amaya-Roncancio S., Avalle L. B., Linares D. H., Gimenez M. C. // *Applied Surface Science*, 2017, vol. 420, pp. 1–8.
11. Bumüller D., Hehn A.-S., Waldt E., Ahlrichs R., Kappes M.M., and Schooss D. // *J.Phys.Chem. C*, 2017, vol. 121, pp. 10645–10652.
12. Yu L., Yuanchun H., Zhengbing X. // *Materials*, 2017, vol. 10, № 7, pp. 816.
13. Spreafico C., Karim W., Ekinici Y., Van Bokhoven J. A., Vondel J. V. // *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, pp. 17862–17872.
14. Furukawa H., Miller M. A., Yaghi O. M. // *J. Mater. Chem.*, 2001, vol. 17, pp. 3197–3204.
15. Saha D., Wei Z., Deng Sh. // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 7479–7488.

16. Lin X., Telepeni I., Blake A.J., Dailly A., Graig M. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, pp. 2159–2171.
17. Yang S., Lin X., Blake A. J., Walker G. S., Hubberstey P., Champness N. R., Schroder M. // *Nature Chemistry*, 2009, vol. 1, pp. 487–493.
18. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. М.: Наука, 1989, 768 с.
19. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика. Часть I*. М.: Наука, 1976, 584 с.
20. Rudzinski W., Everett D. H. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. London, Academic Press, 1992, 578 p.
21. Ипатов И. П., Китаев Ю. Э., Субашиев А. В. // *Письма в ЖЭТФ*, 1980, т. 32, № 10, с. 587–59.

ADSORPTION OF HYDROGEN ON FRACTAL SURFACES

© 2017 S. Sh. Rekhviashvili¹, Z. V. Murga²

¹*Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC RAS, 89A Shortanova str., 360000 Nalchik, KBR, Russia*

²*RUDN-University, 6 Miklukho-Maklaya str., 117198 Moscow, Russia*

e-mail: rsergo@mail.ru

Received 31.10.2017

Abstract. Solid-state fractal structures, or aggregates have fractional metric dimension values and have the property of self-similarity over multiple spatial scales. Such structures are formed in nonequilibrium conditions. Porous silicon, for instance, has a distinct fractal structure. Such structures are always observed in the analysis of experimental data.

Our study is focused on the dispersive interaction between a neutral atom and a substance with a fractal structure. We present a general analytical formula for the interaction potential that is defined as fractional power function of the distance. The paper demonstrates that the exponent of the potential depends on the volume fractal dimension.

The scattering cross-section and the collision frequency of hydrogen atoms with the fractal manifold were calculated in the quantum (quasiclassical) approximation with arbitrary value of the fractal dimension.

Considering three conditions – that the adsorption rate is equal to the desorption rate, the adsorption rate is determined by the frequency of collisions and effective surface area, and the desorption rate is proportional to the occupied surface area - we propose an isotherm equation for hydrogen adsorption on fractal surfaces. This equation is similar to the Freundlich equation. When the surface is smooth, the proposed equation yields the Langmuir adsorption isotherm. When the pressure is low, the equation yields the Freundlich adsorption isotherm, with the exponent depending on the fractal dimension of the surface. When the pressure is low and the surface is smooth, the equation yields Henry's adsorption isotherm.

Thus, the paper demonstrates that the exponent in the Freundlich empirical equation is determined by the fractal dimension of the surface. According to the experimental data, the exponent in Freundlich adsorption isotherm is also a temperature-dependent value. This means that possible alterations in the surface fractal dimension, caused by temperature changes, can be identified as the second order phase transition on the surface of the material. Such transitions always come before structural transformations in volume and can occur even when there are no phase transformations in the bulk.

Keywords: surface fractal dimension, potential of dispersion interactions, hydrogen adsorption, Freundlich equation.

REFERENCES

1. Yagodovsky V. D. *Adsorption*. Moscow, BINOM. Knowledge laboratory Publ., 2015, 216 p. (in Russian)
2. Bogdanov A. A. *Tech. Phys.*, 2005, vol. 50, no. 9, pp. 1246–1249. Available at: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1134%2F1.2051473.pdf>
3. Chandrakumar K. R. S., Ghosh S. K. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 1, pp. 13–19. DOI:10.1021/nl071456i
4. Tabtimsai Ch., Rakrai W., Wanno B. *Vacuum*, 2017, vol. 139, pp. 101–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.02.013>
5. Faye O., Szpunar J.A., Szpunar B., Beye A. Ch. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 392, pp. 362–374. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.032>
6. Carraro P. M., Garcia Blanco A. A., Chanquia C., Sapag K., Oliva M. I., Eimer G. A. *Microporous and Meso-*

- porous Materials*, 2017, vol. 248, pp. 62–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.057>
7. Shafiei Gol H. A., Noura M. *Phys. Chem. Res.*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 447–463. DOI: 10.22036/pcr.2017.72765.1351
8. Fellah M. F. *J. Mol. Model.*, 2017, vol. 184, pp. 1–9. DOI: 10.1007/s00894-017-3349-1
9. Kerkeni B., Bacchus-Montabonel M.-Ch., Bromley S. T. *Molecular Astrophysics*, 2017, vol. 7, pp. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molap.2017.04.001>
10. Gomez E. V., Amaya-Roncancio S., Avalle L. B., Linares D. H., Gimenez M. C. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 420, pp. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.032>
11. Bumüller D., Hehn A.-S., Waldt E., Ahlrichs R., Kappes M. M., and Schooss D. *J. Phys. Chem. C*, 2017, V. 121, P. 10645–10652. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09521
12. Yu L., Yuanchun H., Zhengbing X. *Materials*, 2017, vol. 10, no. 7, pp. 816. DOI:10.3390/ma10070816
13. Spreafico C., Karim W., Ekinici Y., Van Bokhoven J. A., Vondele J. V. *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, pp. 17862–17872. DOI:10.1021/acs.jpcc.7b03733
14. Furukawa H., Miller M.A., Yaghi O.M. *J. Mater. Chem.*, 2007, vol.17, pp. 3197–3204. DOI: 10.1039/b703608f
15. Saha D., Wei Z., Deng Sh. *International journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 7479–7488. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.053
16. Lin X., Telepeni I., Blake A. J., Dailly A., Graig M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, pp. 2159–2171. DOI: 10.1021/ja806624j
17. Yang S., Lin X., Blake A. J., Walker G. S., Hubberstey P., Champness N. R., Schroder M. *Nature Chemistry*, 2009, vol. 1, pp. 487–493. DOI: 10.1038/NCHEM.333
18. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Quantum Mechanics*. Moscow, Science Publ., 1989, 768 p. ISBN: 5020144215 (in Russian)
19. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Statistical Physics. Part 1*. Moscow, Science Publ., 1976, 584 p. ISBN: 5922100548 (in Russian)
20. Rudzinski W., Everett D. H. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. London: Academic Press, 1992, 578 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-601690-1.50001-1>
21. Ipatova I. P., Kitaev Yu. E., Subashiev A. V. *JETPhLetters*, 1980, vol. 32, no. 10, pp. 587–590. http://195.178.214.34/ps/477/article_7546.pdf (in Russian)

Рехвиашвили Серго Шотович – д. ф.-м. н., заведующий отделом теоретической и математической физики, Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН; тел.: 8(967) 4226083 (моб.), e-mail: rsergo@mail.ru

Мурга Зурида Владимировна – к. х. н., доцент кафедры физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов; тел.: +7(965) 2632144, e-mail: pskhu@mail.ru

Rekhviashvili Sergo – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Department of Theoretical and Mathematical Physics, Institute of Applied Mathematics and Automation, KBSC RAS; ph.: 8(967)4226083 (mobile), e-mail: rsergo@mail.ru

Murga Zurida V.I. – Cand. Sci. (Chem.), Department of Physical Chemistry of RUDN-University; ph.: +7(965) 2632144, e-mail: pskhu@mail.ru