

В. Г. ДАШЕВСКИЙ, Г. Н. САРКИСОВ

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМ-АТОМ-ПОТЕНЦИАЛОВ К РАСЧЕТАМ СВОЙСТВ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 16 VI 1971)

Межмолекулярные потенциалы широко используются для расчетов вириальных коэффициентов и свойств переноса простых и многоатомных однородных газов (¹). Эти потенциалы имеют один серьезный недостаток: они не универсальны. Так, потенциальную кривую $\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_2$ можно использовать только для расчета второго вириального коэффициента или вязкости газообразного хлора, но уже нельзя применять для предсказания тех же свойств других газообразных хлорсодержащих газов — HCl , CCl_4 и др.

Атомное приближение, рассматривающее каждую молекулу как систему взаимодействующих центров, свободно от этого недостатка. Более того, атом-атом-потенциалы, получаемые из анализа свойств молекулярных кристаллов или на основании расчетов конформаций молекул, в принципе могут быть использованы для предсказания свойств многоатомных газов.

Попытки рассматривать молекулу газа как систему взаимодействующих центров делались уже много лет назад (²⁻⁵). В последнее время интерес к этой проблеме вновь возрос (⁶⁻⁹), причем Конг (⁹) получил приближенные выражения для второго вириального коэффициента двухцентровых молекул. Что же касается приложений, то Конг рассмотрел лишь молекулы CH_3F и CF_3H , считая, что каждая из них имеет лишь два взаимодействующих центра. Такая точка зрения, разумеется, не согласуется с атом-атомным подходом.

В данной работе атомное приближение используется для расчета эффективного межмолекулярного потенциала и второго вириального коэффициента двухатомных молекул. К сожалению, применение подобного подхода к свойствам переноса уже не может быть столь простым, поскольку неясно, как можно вычислить интегралы столкновений (¹⁰).

Эффективный межмолекулярный потенциал. Задачу определения эффективного межмолекулярного потенциала $X_2 \dots X_2$ при условии, что известны потенциалы $X \dots X$, можно решить следующим образом. Пусть длина связи $X-X$ равна $2l^*$; взаимное положение двух молекул в пространстве описывается четырьмя угловыми параметрами θ_1 , θ_2 , φ_1 и φ_2 и расстоянием между их центрами тяжести R (рис. 1). Выражая расстояния r_{ij} между атомами i и j через θ_1 , θ_2 , $(\varphi_1 - \varphi_2)$ и R (в целях экономии места мы не приводим соответствующих формул) и предполагая, что все ориентации равновероятны, запишем для эффективного межмолекулярного потенциала $f(R)$ его выражение через атом-атом-потенциалы $f(r_{ij})$

$$f(R) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi [f(r_{13}) + f(r_{14}) + f(r_{23}) + f(r_{24})] d\theta_1 d\theta_2 d\varphi, \quad (1)$$

где $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$.

* В приведенных ниже расчетах использованы следующие значения: $l_{\text{Cl-Cl}} = 0,99$ Å, $l_{\text{O-O}} = 0,60$ Å, $l_{\text{N-N}} = 0,505$ Å.

Для описания атом-атом-взаимодействий будем использовать следующие потенциалы с эмпирическими параметрами A , B и C

$$f(r) = -Ar^{-6} + B \exp(-Cr). \quad (2)$$

В табл. 1 приведены параметры потенциальных кривых для атомов хлора, кислорода и азота. Отметим, что кривая $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ (1) была найдена из расчетов конформаций «перегруженных» органических молекул ⁽¹¹⁾ и нет никаких оснований ожидать, что она даст удовлетворительные результаты для расстояний, близких к равновесным. Кривая (2) получена из данных Абрахамсона ⁽¹²⁾ с учетом того, что равновесное расстояние $r_0 = 3,6 \text{ \AA}$; расчет Абрахамсона основывался на приближении Томаса — Ферми — Дирака, а поскольку это приближение в области больших межатомных расстояний неадекватно, то и в этом случае не следует думать, что кривая (2) даст удовлетворительное описание межмолекулярных взаимодействий. Кривые же для кислорода и азота были получены из расчета параметров элементарных ячеек кристаллов и теплот сублимации ⁽¹³⁾, и потому от них можно ожидать лучших результатов.

Проведем вычисление интеграла (2) для заданного значения R , заменяя интегрирование суммированием на сетке. На рис. 2 показаны эффективные потенциалы $\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_2$, рассчитанные по межатомному потенциалу $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ (1) с интервалами 0,5, 0,4 и 0,3 радиана, начиная от значений углов θ_1 , θ_2 и φ , ровно вдвое меньших этих интервалов (кривые 1, 2 и 3). Для сравнения приведена кривая 4, полученная с интервалом 0,5 радиана при начале отсчета $\theta_1 = \theta_2 = \varphi = 0$ (учтена самая невыгодная ориентация). Кривые 1—4 показывают, что эффективный потенциал зависит от интервала разбиения, однако для приближенных оценок можно ограничиться интервалом 0,3—0,5 радиана.

Усреднение было проведено и для потенциала $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ (2) — ему соответствует кривая 5. «Экспериментальная» кривая $\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_2$ ⁽¹⁾, основанная на данных по вязкости (кривая 6), близка к усредненным межмолекулярным потенциалам, полученным в атом-атомном приближении.

Интеграл (2) может быть вычислен и методом Монте-Карло с равномерным распределением по θ_1 , θ_2 и φ . Кривая 7, полученная обработкой 15 000 испытаний для взаимодействий $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ (1), точнее, чем результаты интегрирования на сетке (было проведено несколько серий испытаний). Этот метод удобен тем, что усреднение проводится «попутно» с расчетом второго вирального коэффициента.

Кривые 8 и 10, найденные методом Монте-Карло для взаимодействий $\text{O}_2 \dots \text{O}_2$ и $\text{N}_2 \dots \text{N}_2$, практически совпадают с «экспериментальными» межмолекулярными кривыми 9 и 11 ⁽¹⁾. Это очень отрадный факт, поскольку он лишний раз доказывает универсальность атом-атом-потенциалов.

Заметим, что если взаимодействия четырех атомов, показанных на

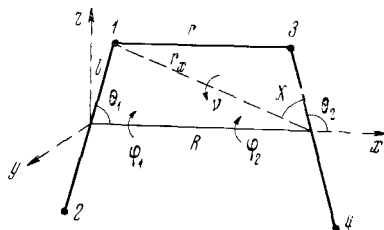


Рис. 1. Параметры, описывающие взаимное расположение двух атомных молекул в пространстве

Таблица 1

Взаимодействие	A , ккал· моль ⁻¹ · $\text{\AA}^6$	$B \cdot 10^{-4}$, ккал/моль	C , $\text{\AA}^{-1}$
$\text{Cl} \dots \text{Cl}$ (1)	2900	22,9	3,513
$\text{Cl} \dots \text{Cl}$ (2)	1450	14,78	3,637
$\text{O} \dots \text{O}$	259,4	7,77	4,18
$\text{N} \dots \text{N}$	259,4	4,2	3,777

рис. 1, некоррелированы, для (2) можно записать приближенное выражение

$$f(R) \cong f_1(R) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} f(r) d\theta_1 d\theta_2 d\rho. \quad (3)$$

Этот интеграл вычисляется в квадратуре, если воспользоваться преобразованием, предложенным в работе (14): в выражения для телесных углов следует ввести γ и χ (см. рис. 1, на котором также обозначены r и r_x). Тогда, вводя другие переменные интегрирования, получим

$$f_1(R) = \frac{1}{4Rl^2} \int_{R-l}^{R+l} dr_x \int_{x-l}^{x+l} f(r) dr \quad (4)$$

и подставляя выражение (2), окончательно найдем

$$f_1(R) = -(A/48Rl^2) [(R-2l)^{-3} - 2R^{-3} + (R+2l)^{-3}] + (B/4Rl^2) \times \\ \times \{ (1/C^2) [(C(R-2l)-1) \exp[-C(R-2l)) + C(R+2l)-1] \times \\ \times \exp(-C(R+2l)) - 2(CR-1) \exp(-CR)] - (1/C^2) [1/(R-2l) \times \\ \times \exp(-C(R-2l)) + 1/(R+2l) \exp(-C(R+2l)) - (2/R) \exp(-CR)] \}. \quad (5)$$

Преимущество такого представления заключается в том, что удается избежать машинных расчетов. Кривая 12 рис. 2 показывает результат приближенного усреднения для потенциала Cl...Cl(1). Совпадение с результатами машинных расчетов не вполне удовлетворительно, т. е. корреляция взаимодействий играет важную роль и, следовательно, применение выражения (5) годится лишь для грубых оценок.

Второй вириальный коэффициент. Для сферически симметричных межмолекулярных потенциалов второй вириальный коэффициент $B(T)$ дается выражением (1)

$$B(T) = 2\pi N \int_0^{\infty} \{ \exp[-(6) - f(R)/kT] - 1 \} R^2 dR,$$

где N — число Авогадро, T — абсолютная температура.

Если молекула представляется системой центров, интегрирование необходимо провести и по телесным углам. Усреднение по ориентациям проводилось методом Монте-Карло с равномерным распределением,

Рис. 2. Эффективные межмолекулярные потенциалы: 1-7, 12 — кривые Cl₂...Cl₂; 8, 9 — O₂...O₂; 10, 11 — N₂...N₂

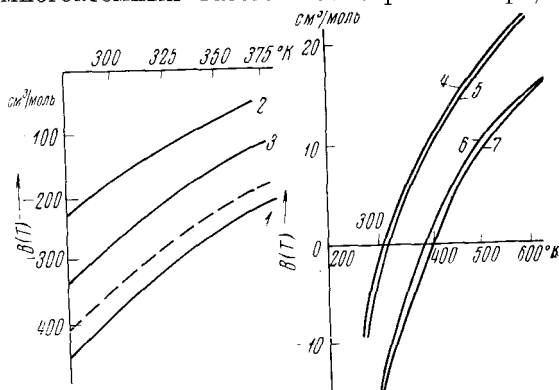
после чего требовалось лишь интегрирование по R . Для каждого значения R подынтегральная функция испытывалась 5000 раз.

Кривые $B(T)$ приведены на рис. 3а для двух потенциалов Cl...Cl и на рис. 3б — для потенциалов O...O и N...N. Как и следовало ожидать,

рассчитанные кривые $B(T)$ для молекул хлора существенно отличаются от экспериментальной (¹⁵). Мы не ставили задачу подобрать потенциалы $\text{Cl} \dots \text{Cl}$, наилучшим образом удовлетворяющие эксперименту: цель этой работы — показать принципиальную возможность расчета в многоцентровом приближении.

Мы указывали, что эффективные парные потенциалы полезны для расчетов свойств переноса многоатомных газов. Посмотрим теперь, как

Рис. 3. Температурный ход второго вириального коэффициента: *a* — для Cl_2 : 1 — с атом-потенциалом Дашевского (пунктир — расчет с предусреднением), 2 — с потенциалом Абрахамсона, 3 — экспериментальная кривая; *b*: 4, 5 — для O_2 , 6, 7 — для N_2 ; пунктир — экспериментальные значения



сказывается предусреднение на втором вириальном коэффициенте. Аппроксимируем кривую 7, рис. 2 потенциалом Леннарда-Джонса $f(r) = 4\epsilon[(r_0/R)^{12} - (r_0/R)^6]$ и, применяя метод наименьших квадратов, найдем $\epsilon = 0,75$ ккал/моль и $r_0 = 4,6$ Å. Значения $B(T)$, рассчитанные с этим потенциалом, приведены на рис. 3а пунктиром. Видно, что предусреднение дает совсем небольшую погрешность.

Изменение второго вириального коэффициента кислорода и азота с температурой вполне удовлетворительно передается расчетом — теоретические и экспериментальные (¹⁶) кривые близки. Следовательно, потенциалы, полученные в работе (¹³) из расчетов свойств кристаллов, вполне пригодны для описания свойств газов.

Авторы выражают благодарность проф. А. И. Китайгородскому за постановку задачи и постоянный интерес к работе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11 VI 1971

Институт биологической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961. ² J. N. de Boer, Trans. Farad. Soc., **32**, 10 (1936). ³ A. Müller, Proc. Roy. Soc. A, **154**, 624 (1936). ⁴ F. London, J. Phys. Chem., **46**, 305 (1942). ⁵ J. Corner, Proc. Roy. Soc. A, **192**, 275 (1948). ⁶ J. L. de Coen, G. Elefante et al., Nature, **216**, 910 (1967). ⁷ J. R. Sweet, W. A. Steele, J. Chem. Phys., **47**, 3022, 3029 (1967). ⁸ Y. D. Chen, W. A. Steele, J. Chem. Phys., **50**, 1428 (1968). ⁹ C. I. Kong, J. Chem. Phys., **53**, 1516 (1970). ¹⁰ С. Чепмен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960. ¹¹ В. Г. Дашевский, А. И. Китайгородский, Теоретич. и эксп. хим., **3**, 42 (1967). ¹² А. А. Абрахамсон, Phys. Rev., **178**, 76 (1969). ¹³ А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, В. В. Научитель, Кристаллография, **14**, 900 (1969); К. В. Мирская, В. В. Научитель, Кристаллография, **17**, № 1 (1972). ¹⁴ M. B. Milleur, M. Tverdohlil, J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., **45**, 13 (1966). ¹⁵ C. M. Beeson, D. M. Vost, J. Chem. Phys., **7**, 44 (1939). ¹⁶ J. N. Dymond, E. B. Smith, The Virial Coefficients of Gases. A Critical Compilation, Oxford, 1969.