

- [1] Кожевников В. Н. Тр. Центр. аэролог. обсерватории, 1970, вып. 98, с. 3.
 [2] Smith R. B. Adv. in Geophys., 1979, 21, p. 87. [3] Yih Ch-Sh. J. Fluid Mech., 1960, 9, N 2, p. 161. [4] Yih Ch-Sh. J. Fluid Mech., 1960, 9, N 1, p. 68. [5] Claus A. J. J. Fluid Mech., 1964, 19, N 2, p. 267. [6] Кожевников В. Н., Бибикова Т. Н., Журба Е. В. Изв. АН СССР. ФАО, 1977, 13, с. 451. [7] Скорер Р. Аэродинамика окружающей среды. М.: Мир, 1980.

Поступила в редакцию
14.02.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, т. 26, № 1

УДК 541.66

ВЫБОР ЦЕНТРА МОЛЕКУЛЫ ПРИ РАСЧЕТЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

А. Д. Охочимский, В. Г. Грязнов

(кафедра молекулярной физики)

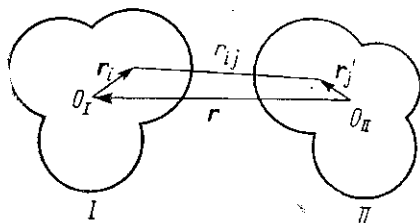
В работах [1—7] развита методика расчета свойств жидкостей и газов, которая, как показано в [7], позволяет надежно предсказывать комплекс термодинамических свойств неассоциированных веществ во всей области состояний жидко-газовой фазы, опираясь только на сведения о структуре молекулы. Ключевым этапом в методике [1—7] является расчет трех фундаментальных параметров вещества. Один из этих параметров — мольный критический объем $v_{кр}$ — в работах [2—4] предложено рассчитывать как величину, пропорциональную третьей степени среднего поперечника молекулы l :

$$l = \sum_i p_i (d_i + \sigma_i). \quad (1)$$

Здесь суммирование производится по всем наружным атомам молекулы; d_i — удвоенное расстояние от центра молекулы до ядра i -го наружного атома, σ_i — ван-дер-ваальсов диаметр последнего, p_i — веса, отвечающие различным наружным атомам ($\sum_i p_i = 1$) [4]. Физи-

ческий смысл величины l , как выяснено в [8], определяется тем, что l однозначно связана с равновесным расстоянием в эффективном центральном потенциале взаимодействия многоатомных молекул. Для центрально-симметричных молекул определение центра не вызывает трудностей. Цель данной работы — получение формулы, определяющей положение центра молекулы в случае отсутствия у нее центра симметрии.

Центром несимметричной молекулы будем считать точку, относительно которой межмолекулярный потенциал ближе всего к центральному. Пусть $\phi(r, \omega_I, \omega_{II})$ — межмолекулярный потенциал, где r — расстояние между центрами молекул, а ω_I и ω_{II} — совокупность угловых переменных, характеризующих ориентации двух одинаковых взаимодействующих молекул I и II (рисунок). Усредняя межмолекулярный потенциал по всем ориентациям молекул I и II, можно получить



центральный потенциал $\langle \varphi \rangle (r)$:

$$\langle \varphi \rangle (r) = \frac{\int \varphi(r, \omega_I, \omega_{II}) d\omega_I d\omega_{II}}{(\int d\omega)^2}. \quad (2)$$

Отличие усредненного потенциала $\langle \varphi \rangle (r)$ от полного потенциала можно охарактеризовать величиной

$$\langle (\Delta \varphi)^2 \rangle = \langle (\varphi - \langle \varphi \rangle)^2 \rangle = \langle \varphi^2 \rangle - \langle \varphi \rangle^2. \quad (3)$$

Здесь угловые скобки обозначают усреднение типа (2). Величина (3) зависит от выбора центра. Оптимальным центром будем считать точку, удовлетворяющую условию

$$\langle (\Delta \varphi)^2 \rangle = \min. \quad (4)$$

Для того чтобы изучить условие (4) в аналитической форме для произвольной жесткой молекулы, рассмотрим выражение (3) при больших r (по сравнению с размером молекул). Вид межмолекулярного потенциала конкретизируем согласно известному приближению атом-атомных потенциалов [9]:

$$\varphi(r, \omega_I, \omega_{II}) = \sum_{i,j} \varphi_{ij}(r_{ij}). \quad (5)$$

Здесь i — номер атома в молекуле I, j — номер атома в молекуле II, суммирование в (5) и далее осуществляется по всем атомам молекул I и II, r_{ij} — длина отрезка, соединяющего ядра атомов i и j (см. рисунок), $\varphi_{ij}(r_{ij})$ — центральные атом-атомные потенциалы. Для сил притяжения можно считать, что $\varphi_{ij} = -c_{ij}r_{ij}^{-6}$ [9], где c_{ij} — постоянная дисперсионного взаимодействия атомов i и j . Выразим r_{ij} с помощью следующих векторов: $\mathbf{r}$, соединяющего центры молекул I и II; $\mathbf{r}_i$, соединяющего центр молекулы I с ее i -м атомом; $\mathbf{r}_j'$, соединяющего центр молекулы II с ее j -м атомом:

$$r_{ij} = |\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j'|. \quad (6)$$

Учитывая (5) и (6), для притягивательной части потенциала можно записать

$$\varphi_{\text{прит}}(r, \omega_I, \omega_{II}) = - \sum_{i,j} \frac{c_{ij}}{|\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j'|^6}. \quad (7)$$

При $r \rightarrow \infty$ отношение $r_i/r \rightarrow 0$ для всех i . Нас интересует асимптотика $\langle (\Delta \varphi)^2 \rangle$ при $r \rightarrow \infty$. Подставим сумму (7) в (2) и разложим полученное выражение в ряд Тейлора по степеням малых параметров r_i/r , учитывая члены до четвертого порядка включительно. В результате усреднения по ω_I и ω_{II} , т. е. в данном случае по всем возможным ориентациям векторов $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j'$, получим

$$\begin{aligned} \langle \varphi \rangle = & - \frac{C}{r^6} \left[1 + \frac{10}{\sqrt{C} r^2} \sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i^2 + \frac{28}{\sqrt{C} r^4} \sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i^4 + \right. \\ & \left. + \frac{140}{3C r^4} \left(\sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i^2 \right)^2 + O\left(\frac{1}{r^6}\right) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $C = (\sum_i \sqrt{c_{ii}})^2$. При получении (8) использовалось комбинаторное правило [6].

$$c_{ij} = \sqrt{c_{ii} c_{jj}}. \quad (9)$$

Отметим, что выражение (8) с точностью до членов первого порядка по r_i^2/r^2 было получено в [1]. Аналогично можно рассчитать величину $\langle \varphi^2 \rangle$. Окончательный результат для выражения (3) имеет вид.

$$\begin{aligned} \langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = & \frac{24C}{r^{14}} \left(\sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i \right)^2 + \frac{C^2}{r^{16}} \left[\frac{3971}{15C} \left(\sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i^2 \right)^2 + \right. \\ & + \frac{192}{C} \left(\sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i^2 r_i, \sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i \right) - \frac{304}{C\sqrt{C}} \left(\sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i \right)^2 \left(\sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i^2 \right) + \\ & \left. + \frac{204}{C^2} \left(\sum_i \sqrt{c_{ii}} r_i \right)^4 + \frac{768}{5C} \sum_{i,j} c_{ij} (r_i, r_j)^2 \right] + O\left(\frac{1}{r^{18}}\right). \quad (10) \end{aligned}$$

Подробности вывода формул (8) и (10) см. в работе [10].

Рассмотрим такой центр молекулы, что векторы $\mathbf{r}_i$ удовлетворяют условию

$$\sum_i \sqrt{c_{ii}} \mathbf{r}_i = 0. \quad (11)$$

Для этого центра коэффициент при $1/r^{14}$ в (10) обратится в нуль. Можно показать, что коэффициент при $1/r^{16}$ минимизируется при выполнении условия (11). Равенство (11) по форме аналогично условию, определяющему центр масс молекулы, однако вместо масс в нем фигурируют атомные дисперсионные постоянные $\sqrt{c_{ii}}$ [6]. Центр, определяемый (11), и является искомым.

При получении формул (8) и (10) мы считаем молекулы I и II одинаковыми. Если взаимодействующие молекулы различны, то выражение (10) усложняется. Приведем основной член асимптотики $\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle$ для взаимодействия двух различных молекул:

$$\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = \frac{12C^I C^{II}}{r^{14}} \left[\left(\frac{\sum_i \sqrt{c_{ii}^I} r_i^I}{\sqrt{C^I}} \right)^2 + \left(\frac{\sum_i \sqrt{c_{ii}^{II}} r_i^{II}}{\sqrt{C^{II}}} \right)^2 \right] + O\left(\frac{1}{r^{16}}\right). \quad (12)$$

Здесь верхние индексы I и II обозначают величины, относящиеся к молекулам I и II соответственно. Видно, что оптимальные центры в обеих молекулах по-прежнему определяются условиями (11).

Центр (11) является оптимальным в смысле (4) при $r \gg r_i$. Изучение условия (4) при $r \sim r_i$ представляет значительные трудности. Был рассмотрен простейший пример — взаимодействие двухатомной несимметричной молекулы с одноатомной. Величины $\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle$ рассчитывались численно для потенциала вида (7). Оказалось, что центр (11) не является оптимальным в смысле (4) при $r \sim r_i$. При сближении молекул происходит сдвиг центра (4) в сторону середины отрезка, соединяющего ядра атомов двухатомной молекулы. При малых r критерий (4) теряет смысл, поскольку при соприкосновении молекул $\langle \varphi \rangle \rightarrow \infty$ и $\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle \rightarrow \infty$.

Так как основная роль сил отталкивания проявляется в существовании жесткого непроницаемого ядра молекулы, то для случая тесного сближения молекул вопрос об оптимальном центре следует, по-видимому, рассматривать с чисто геометрической точки зрения. В этом плане значительный интерес представляет приближительная пропорциональность следующего вида [10]:

$$\sqrt{c_{ii}} \sim \sigma_i^3.$$

Таким образом, условие (11) фактически определяет точку, близ-

кую к центру тяжести молекулы, атомы которой заполнены однородным веществом.

В работе [4] рассмотрена методика расчета критического объема жидкостей $v_{кр}$. Величина $v_{кр}$ имеет большое значение для расчета свойств жидкостей и газов [1, 7]. Методика [4] основана на пропорциональности вида (13), которая выполняется, как показано в [4], с точностью, соответствующей точности структурных данных:

$$v_{кр} = l^3 \cdot \text{const.} \quad (13)$$

Здесь l определяется согласно (1).

При получении закономерности (13) перебиралось несколько вариантов выбора центра. В [4] в качестве оптимального рекомендован центр, способ определения которого аналогичен (11), но $\sqrt{c_{ii}}$ заменены на σ_i^3 :

$$\sum_i \sigma_i^3 r_i = 0. \quad (14)$$

Здесь σ_i — ван-дер-ваальсов диаметр атома (см. (1)).

Уместно прокомментировать этот результат. Расчет для 22 галоидозамещенных метана при помощи центров (11), (14) и нескольких других, близких по способу определения, дает среднеквадратичную погрешность 2—2,5%; использование центрального атома углерода в качестве центра — 6%, использование центра масс — 8,5%. Аналогичные результаты были получены и для галоидозамещенных этана и этилена. Таким образом, центр (11) оказался одним из лучших при расчетах $v_{кр}$ для всего рассмотренного массива веществ (всего около 100 веществ).

Смысл центров (11), (14) со структурной точки зрения состоит в том, что для них значения $d_i + \sigma_i$ у разных наружных атомов близки между собой. В этом можно убедиться на конкретных примерах [10]. Центр масс молекулы, напротив, близок к ядру самого тяжелого атома и часто оказывается расположенным у периферии молекулы. Однако в первых работах, посвященных закономерности (13) (см., например, [2]) принималось само собой разумеющимся, что центр молекулы надо располагать в центре масс. Изложенные выше результаты показывают, что это не так. Этот вывод не вызывает удивления, поскольку с точки зрения классической статистической теории центр масс не является выделенной точкой молекулы. Обоснование этого утверждения приведено в работе [10].

Авторы выражают признательность Л. П. Филиппову за внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978.
[2] Филиппов Л. П. Журн. структ. химии, 1978, 19, № 2, с. 358. [3] Охочимский А. Д. Вести. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1979, 20, № 5, с. 106. [4] Филиппов Л. П., Охочимский А. Д. Журн. структ. химии, 1981, 22, № 4, с. 87.
[5] Охочимский А. Д. Журн. физ. химии, 1981, 55, с. 1313. [6] Филиппов Л. П., Охочимский А. Д. Журн. физ. химии, 1982, 56, с. 1370. [7] Филиппов Л. П. Инж.-физ. журн., 1983, 44, с. 839. [8] Толстунов Д. А., Филиппов Л. П. Журн. физ. химии, 1982, 56, с. 129. [9] Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. [10] Охочимский А. Д. Канд. дис. М. (МГУ), 1984.

Поступила в редакцию
24.02.84