

УДК 541.12.011

И. П. Анашкин, А. В. Клинов

ТРЕХЧАСТИЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МОДЕЛИ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ

Ключевые слова: модель центральных сил, трехчастичное взаимодействие, потенциал Аксильрода–Теллера, диссоциация.

Были исследованы свойства систем с межмолекулярным взаимодействием на основе модели центральных сил и трехчастичного взаимодействия. Показано, что модельный потенциал Аксильрода–Теллера имеет ограниченное применение для описания свойств двухцентровых молекул. Использование кусочной функции для описания трехчастичного взаимодействия позволило добиться фиксированного координационного числа при низких температурах. Было показано, что данная модель межмолекулярного взаимодействия способна описывать высокотемпературную диссоциацию двухатомных молекул.

Keywords: central forces model, three-body interaction, Axilrod-Teller potential, dissociation.

The properties of systems with intermolecular interactions based on the model central forces with three-body interaction was studied. It is shown that the Axilrod-Teller potential is of limited use to describe the properties of two-center molecules. Use step function to describe the three-particle interaction led to a fixed coordination number at low temperatures. It has been shown that this model of intermolecular interaction is able to describe the high-temperature dissociation of diatomic molecules.

В данной работе рассматривается применение модели центральных сил для описания свойств многоатомных молекул. Для описания двухчастичного взаимодействия используется предложенный в работе [1] потенциал. Основной его особенностью является наличие двух потенциальных ям, что достигается использованием комбинации из двух функций. В области расстояний, на которых действуют силы, обуславливающие химическую связь, используется гармонический потенциал:

$$U_{\text{inter}}(r) = \frac{1}{2} k \cdot (r - L)^2 - De, \quad (1)$$

где L и De – параметры, характеризующие соответственно положение и глубину потенциальной ямы, k – крутизна ветки отталкивания.

На больших расстояниях потенциал сменяется потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{\text{intra}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором потенциал равен нулю. В статье используются следующие безразмерные величины:

температура $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$, плотность $n^* = n\sigma^3$,

давление $P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon}$, глубина потенциальной ямы

$De^* = \frac{De}{\epsilon}$, расстояние $r^* = \frac{r}{\sigma}$, длина связи $L^* = \frac{L}{\sigma}$,

энергия $E^* = \frac{E}{\epsilon N}$, параметр крутизны

потенциальной ямы $k^* = \frac{k\sigma^2}{\epsilon}$, где N – количество частиц в моделируемом объеме.

Для обеспечения непрерывности

потенциала используется функция смешения:

$$l(r) = \frac{1}{2} \left(1 + \text{th} \left(\frac{r - R}{w} \right) \right), \quad (3)$$

где R – расстояние смены функций, w – параметр, характеризующий быстроту смены потенциалов. В связи с тем, что смена между функциями происходит в области высоких значений потенциала, значения параметров R и w будут влиять на термодинамические свойства незначительно. В данной работе значения использовались значения параметров из работы [1]: $R = 0,75\sigma$, $w = 0,015\sigma$.

Итоговая функция имеет вид:

$$U(r) = (1 - l(r))U_{\text{intra}} + l(r)U_{\text{inter}}(r). \quad (4)$$

В работах [1-3] уже была показана возможность описания термодинамических свойств реальных веществ с использованием модели центральных сил и проведено сравнение с флюидами, межмолекулярное взаимодействие описывается двумя Леннарда-Джонсовскими центрами. Для соответствия используемой модели двухцентровым молекулам варьировалось значение параметра De^* в зависимости от плотности и температуры таким образом, чтобы координационное число равнялось единице. Однако в соответствии с теорией, потенциал межмолекулярного взаимодействия строго должен зависеть только от пространственных координат молекул. При фиксированном значении параметра De^* , координационное число меняется. Молекулы реальных веществ имеют сравнительно жесткую структуру и изменение плотности и температуры для химически стойких веществ не влияет на взаимное расположение атомов в молекуле.

Примечательно также, что значение De^* в представленных работах не превышает 20, в то время как энергия химической связи на несколько порядков превышает энергию межмолекулярного взаимодействия. Например, глубина потенциальной

ямы при описании межмолекулярного взаимодействия азота потенциалом Карра-Коновалова 95,73 К [4], а энергия химической связи 113751 К [5].

При использовании значений параметра De на основе данных об энергии химической связи возникает проблема высоких координационных чисел. Моделирование методом Монте-Карло показало, что молекулы собираются в единые структуры, состоящие из различного количества частиц (рисунок 1). Для решения данной проблемы в данной работе предлагается дополнить данную модель трехчастичным взаимодействием. Подбором вида потенциала и значением параметров можно фиксировать размер ассоциатов, что позволит моделировать реальные многоатомные вещества.

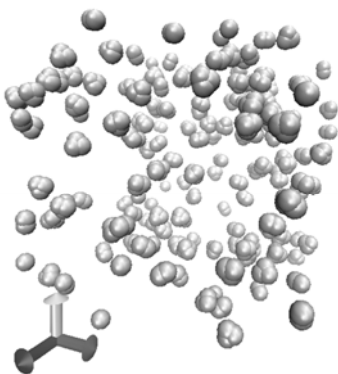


Рис. 1 – Конфигурация молекул после 1 млн. шагов Монте-Карло при $T^*=1,5$ и $n^*=0,2$. Моделирование проводилось с использованием программы cfmcr [6]; параметры потенциала: $T^*=1,5$, $n^*=0,2$, $De^*=1000$, $k^*=1600000$, $L^*=0,3$

Широкое распространение для описания трехчастичного взаимодействия получил потенциал Аксилрод-Теллера [7-10]:

$$\psi = v \frac{1 - \cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma)}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3}, \quad (5)$$

где r_{ij} – расстояние между i и j частицей, α, β, γ – углы между взаимодействующими частицами, v – параметр взаимодействия.

Рассмотрим возможность дополнения двухчастичного взаимодействия с модельным потенциалом (4) потенциалом Аксилрод-Теллера (5) для описания двухцентровых молекул. На рисунке 2 представлены схемы взаимодействия трех частиц. Частицы 1 и 2 ассоциированы (находятся в минимуме потенциальной ямы). Для фиксации значения координационного числа трехчастичное взаимодействие должно быть больше двухчастичного.

В случае если третий атом находится в положении 3, потенциал Аксилрод-Теллера обращается в ноль. Это позволяет частицам образовывать линейные ассоциаты различной длины. Таким образом, в этом случае потенциал Аксилрод-Теллера не позволит получить требуемое координационное число и зафиксировать структуру ассоциатов.

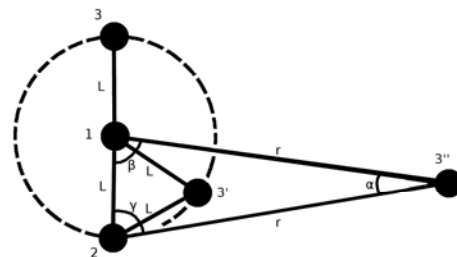


Рис. 2 – Схематическое изображение взаимодействия частиц

Рассмотрим случай, когда третья молекула находится в положении 3' (рисунок 2). Для того чтобы трехчастичное взаимодействие перекрывало двухчастичное и их суммарное значение было положительным, должно выполняться условие:

$$v > 2,285De L^9. \quad (6)$$

Для описания свойств реальных веществ потенциал межмолекулярного взаимодействия должен иметь область притяжения, т.к. модельные флюиды не имеющие притягивающей части (например потенциал жесткой сферы) не имеют фазового перехода пар-жидкость. Таким образом, к модельному потенциалу предъявляется еще одно требование: в области второй потенциальной ямы сумма потенциальных взаимодействий должна быть отрицательной.

Для этого рассмотрим случай, когда третья молекула находится в положении 3'' (рисунок 2). Значения косинусов углов будут равны:

$$\cos(\alpha) = 1 - \frac{L^2}{2r^2}, \quad (7)$$

$$\cos(\beta) = \cos(\gamma) = \frac{L}{2r}. \quad (8)$$

Анализ выражений (7) и (8) показал, что для значений $r > \sigma$ произведение косинусов углов незначительно отличается от нуля и вкладом косинусов можно пренебречь. На расстояниях больших R можно пренебречь гармоническим потенциалом, тогда общее значение межмолекулярного потенциала взаимодействия частиц 1 и 3'', 2 и 3'' можно записать:

$$U(r) = 8\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) + \frac{v}{r^6 L^3} \quad (9)$$

Преобразуя уравнение (9) получаем:

$$U(r) = 8\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \left(\sigma^6 - \frac{v}{8\epsilon L^3} \right) \right) \quad (10)$$

С учетом выражения (6) для v можно получить неравенство:

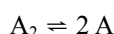
$$De^* > \frac{3,543}{L^{*6}}. \quad (11)$$

Если выполняется неравенство (11), суммарный потенциал не имеет минимума и, следовательно, данная модель межмолекулярного взаимодействия не способна описывать свойства

реальных веществ. Таким образом, потенциал Аксильрод-Теллера имеет ограниченное применение к задачам, поставленным в данной работе. Для адекватного описания свойств реальных веществ необходимо использовать трехчастичный модельный потенциал, затухающий быстрее, чем потенциал Аксильрод-Теллера.

В данной работе для описания трехчастичного взаимодействия использовался наиболее простой тип потенциала, обеспечивающий самоорганизацию частиц попарно. Потенциал равен бесконечности, если одновременно два расстояния рассматриваемых молекул меньше R , и нулю в противном случае.

Наибольший интерес представляет возможность с помощью подобной модели межмолекулярного взаимодействия исследования реакций диссоциации вида:



где A – один из элементов, способных образовывать двухатомные молекулы (H , Cl , O и т.д.). Подобные системы имеют ряд отличительных особенностей. С увеличением доли диссоциированных молекул α (здесь и далее по тексту под α подразумевается доля диссоциированных молекул) значительно увеличивается полная энергия молекул, что значительно влияет на теплоемкость [11].

Из экспериментальных данных известно, что диссоциация заметна уже при $De/k_B T \sim 20$, где k_B – постоянная Больцмана. Анализ температурной зависимости доли диссоциированных молекул на основании расчета статистических сумм показывает [11], что при низкой температуре

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{-De}{k_B T}\right) / \sqrt{n}. \text{ Значение } \alpha \text{ при этом резко}$$

возрастает с повышением температуры. При высоких температурах, когда степень диссоциации значительна, доля свободных молекул

$$\text{пропорциональна плотности } \alpha \sim 1 - n \exp\left(\frac{De}{k_B T}\right) \text{ и}$$

значение меняется с температурой медленнее.

В данной работе было проверена возможность описания подобных систем. Для этого использовалась программа `sfmsr` [6]. Данная программа специально была создана для расчета термодинамических свойств с использованием модели центральных сил методом Монте-Карло. Отличительной особенностью данной программы является расчет распределения доли молекул по координационным числам, что позволяет получать долю диссоциированных молекул. Использовались стандартные алгоритмы для NVT ансамбля, хорошо изложенные в литературе [12,13]. На равновесие отводилось 2 млн. шагов Монте-Карло. Статистическая ошибка определялась по 5-ти блокам по 2 млн. шагов Монте-Карло в каждом.

Была исследована система со следующими параметрами межмолекулярного взаимодействия: $De^*=1000$, $k^*=1600000$, $L^*=0,3$. На рисунке 3 представлена температурная зависимость доли диссоциированных молекул. Из представленной

зависимости видно, что диссоциация начинается при $T^* \approx 50$, и значительно возрастает в диапазоне температур от 80 до 150. Выше $T^*=300$ зависимость становится более пологой. Полученные результаты согласуются с теоретическими представлениями и экспериментальными данными.

В таблице 1 представлены зависимости доли диссоциированных молекул от плотности для двух температур. Видно, что с разрежением доля диссоциированных молекул увеличивается. Для температур ниже 50 диссоциация не происходит во всем диапазоне плотностей, таким образом, в данной области все частицы находятся в парах.

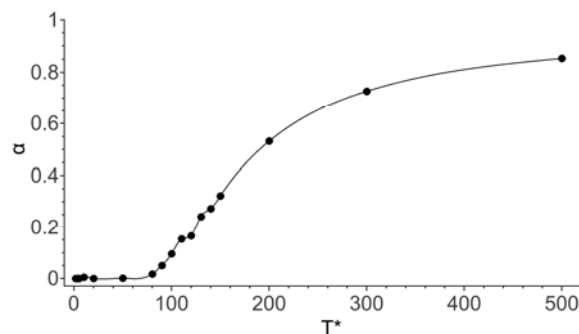


Рис. 3 – Температурная зависимость доли диссоциированных молекул при $n^*=0,5$

На рисунке 4 представлена зависимость полной энергии в зависимости от температуры. Видно, что в диапазоне температур от 80 до 200, где происходит скачок доли диссоциированных молекул, кривая имеет больший наклон. Исходя из выражения

$$\text{для определения теплоемкости } C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \text{ можно}$$

сделать вывод, что в данной области теплоемкость имеет максимум.

Представленные расчеты показывают, что использование предлагаемой модели межмолекулярного взаимодействия позволяет описывать свойства двухцентровых молекул при высоких температурах. Представленные расчеты качественно согласуются с теоретическими представлениями и экспериментальными данными.

Таблица 1 – Зависимость доли диссоциированных молекул от плотности

n^*	$T^*=100$	$T^*=200$
0,1	0,213	0,831
0,2	0,143	0,736
0,3	0,134	0,667
0,4	0,093	0,583
0,5	0,093	0,531
0,6	0,064	0,463
0,7	0,058	0,418
0,8	0,058	0,377
0,9	0,042	0,333
1	0,031	0,288

Достоинством представленной модели

является возможность независимой подстройки параметров. Параметры первой потенциальной ямы легко можно рассчитать квантово-химическими методами или на основании экспериментальных данных об энтальпии образования. Параметры второй потенциальной ямы оказывают наибольшее влияние на термодинамические свойства в области низких температур. Их корректировку можно производить например с использованием предлагаемой ранее методики [4,14].

Выбором вида потенциала трехчастичного взаимодействия и значений его параметров можно изменять структуру ассоциатов.

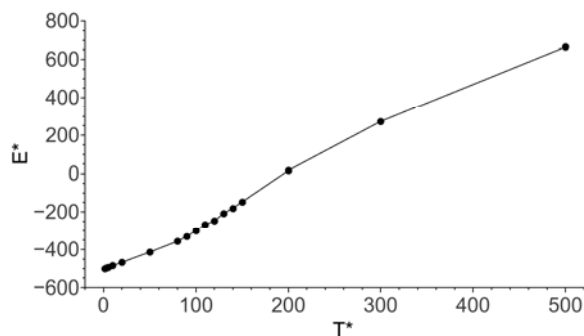


Рис. 4 – Температурная зависимость полной энергии при $p^*=0,5$

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №10-08-01024-а.

© И. П. Анашкин – асп. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, anashkin.ivan@gmail.com; А. В. Клинов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru

Литература

- 1) F. Bresme, J. L. F. Abascal, E. Lomba, J. *Chem. Phys.*, **105**, 22, 10008-10021 (1996)
- 2) Der-Ming Duh, Donna N. Perera, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.*, **102**, 9, 3736-3746 (1995)
- 3) И.П. Анашкин, А.В. Клинов, *Вест. Казан. технол. ун-та.*, **14**, 3, 272-273 (2011)
- 4) И.П. Анашкин, А.В. Клинов, *Вест. Казан. технол. ун-та.*, **15**, 8, 273-276 (2012)
- 5) <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html>
- 6) <https://github.com/KSTU/cfmcp>
- 7) В.М. Axilrod, E.J. Teller, *Chem. Phys.*, **11**, 6, 299 (1943)
- 8) L. Wang, diss. PhD deg. Swinburne University of Technology, 2005, 161 p.
- 9) G. Marcelli, diss. PhD deg. Swinburne University of Technology, 2001, 158 p.
- 10) А.В. Клинов, А.В. Малыгин, Л.Р. Минибаева, *ТВТ*, **49**, 1, 56-63 (2011)
- 11) Я.Б. Зейльдович, Ю.П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидромеханических явлений*. Наука, Москва, 1966, 688 с.
- 12) M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, Oxford, 1987, 385 p.
- 13) D. Frenkel, B. Smit *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002, 638 p.
- 14) И.П. Анашкин, А.В. Клинов, Г.С. Дьяконов *Вест. Казан. технол. ун-та.* **11**, 18-23 (2010).