

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: $V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 - D_e$ (1) где L и D_e – параметры, характеризующие соответственно положение и глубину потенциальной ямы, k – крутизна ветки отталкивания. На больших расстояниях потенциал сменяется потенциалом Леннарда-Джонса: $V(r) = \frac{\epsilon}{r^{12}} - \frac{\sigma}{r^6}$ (2) где ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором потенциал равен нулю. В статье используются следующие безразмерные величины: температура, плотность, давление, глубина потенциальной ямы, расстояние, длина связи, энергия, параметр крутизны потенциальной ямы, где N – количество частиц в моделируемом объеме. Для обеспечения непрерывности потенциала используется функция смешения: $V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 - D_e \left[\frac{1}{1 + \frac{r - r_0}{R}} \right]^w$ (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: $V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 - D_e \left[\frac{1}{1 + \frac{r - r_0}{R}} \right]^w - \frac{\epsilon}{r^{12}} + \frac{\sigma}{r^6}$ (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 D_e^* 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 D_e^* , 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 D_e^* 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 D_e 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 *sfmcr* [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]:

$$V_{ij} = \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} \left[\exp\left(-\frac{r_{ij}}{\alpha}\right) - \frac{\beta}{r_{ij}} - \frac{\gamma}{r_{ij}^6} \right] \quad (5)$$

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: . (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: , (7) . (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: (9) Преобразуя уравнение (9) получаем: (10) С учетом выражения (6) для v можно получить неравенство: . (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: $A_2 \rightleftharpoons 2 A$ 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 $De/kBT \sim 20$, где kB – постоянная Больцмана. Анализ температурной зависимости доли диссоциированных молекул на основании расчета статистических сумм показывает [11], что при низкой температуре значение α при этом резко возрастает с повышением температуры. При высоких температурах, когда степень диссоциации значительна, доля свободных молекул пропорциональна плотности и значение меняется с температурой медленнее. В данной работе было проверена возможность описания подобных систем. Для этого использовалась программа `cfmcr` [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 полой. 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 скачек доли диссоциированных молекул, кривая имеет больший наклон. Исходя из выражения для определения теплоемкости, 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^* .

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 $n^*=0,5$.