

В предыдущих работах были получены параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия метана [1], этана, этена [2]. Для определения значений параметров использовались свойства в критической точке и линия Zeno. Использование данного подхода для углеводородов показало хорошее описание термодинамических свойств на линии фазового равновесия [3]. В настоящей работе аналогичный подход был использован для определения параметров межмолекулярного взаимодействия 2,2-диметилпропана. Использовался модельный потенциал Карра-Коновалова: (1) где ϵ – параметр, характеризующий глубину потенциальной ямы, r_m – координата минимума потенциальной ямы, α – параметр, характеризующий крутизну отталкивания. Для описания центров взаимодействия различных типов использовалось правило смещения Лоренца-Бертло. В рамках анизотропного потенциала молекулу 2,2-диметилпропана можно описать пятью центрами: 4 CH₃ группы, и четвертичный атом углерода. При описании межмолекулярного взаимодействия часто применяется подход, в рамках которого для описания одинаковых функциональных групп и атомов в разных веществах используются центры с одинаковыми параметрами. В данной работе для описания взаимодействия метиловых групп использовались такие же параметры как в предыдущей работе [2]. Центры взаимодействия CH₃ групп располагались в вершинах тетраэдра на расстоянии 1,697 Å. Таким образом задача сводилась к определению параметров потенциала центра, соответствующего центральному атому углерода. Для определения значений параметров потенциала использовались следующие экспериментальные данные: критическая температура 433,7 К, температура Бойля — 1028 К, плотность Бойля — 12,028 моль/л [4]. Основные этапы моделирования представлены в работе [2]. Значения параметров потенциала определенные для центрального атома и метильной группы представлены в таблице 1. Таблица 1 – Параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия

Центр взаимодействия	α , Å	r_m , Å	ϵ , kВ	К
CH ₃	8,408	121,072	0,975	0,15

Наиболее интересным результатом проведенной параметризации оказалось нулевое значение параметра α . В отличие от потенциала Букингема и модификаций, в которых присутствует максимум потенциальной функции в области маленьких расстояний, потенциал Карра-Коновалова имеет физически адекватное поведение для всех положительных значений α . При параметре α равном нулю выражение (1) преобразуется к виду: (2) Параметр α характеризует крутизну ветки отталкивания и притяжения. Сравнивая значения параметров групп CH₃ и C можно выделить определенные тенденции: снижение значения α и ϵ , увеличение значения r_m . Связанно это с уменьшением вклада данных групп в суммарное межмолекулярное взаимодействие. Грубую оценку величины вклада можно сделать по значению параметра ϵ . Так, рассматривая молекулу 2,2-диметилпропана можно сделать вывод, что центр взаимодействия на четвертичном атоме углерода вносит

незначительный вклад и можно его исключить. Был проведен расчет термодинамических свойств без учета данного центра взаимодействия. Сравнение с экспериментальными данными показало, что центр на четвертичном атоме углерода вносит корректирующий вклад, и позволяет лучше описывать термодинамические свойства в плотной фазе. Расчет термодинамических свойств производился методом Монте-Карло с использованием пакета towhee [5]. Свойства в однофазной области определялись в NVT ансамбле [6], свойства на линии фазового равновесия с использованием ансамбля Гиббса [7]. Моделируемые системы содержали 500 молекул. Использовались периодические граничные условия с радиусом обрезания 15 Å. На рисунке 1 представлено сравнение результатов расчета давления в однофазной области с экспериментальными значениями. Рис. 1 Зависимость давления от плотности в однофазной области; линии экспериментальные данные [4], геометрические фигуры результаты моделирования Средняя относительная ошибка расчета давления составляет 10%. Большой вклад в отклонение от экспериментальных значений вносят расчеты при низкой температуре в плотной фазе, где давление сильно зависит от потенциала межмолекулярного взаимодействия. Максимальная ошибка определения давления не превышает 15%. На рисунке 2 представлены результаты расчета фазового равновесия. На рисунке 3 представлено сравнение расчета энтальпии испарения с экспериментальными данными. Расчет энтальпии производился по давлению паров [9]. Среднее отклонение энтальпии испарения от экспериментальных значений 3,7 %. Значительное расхождение (11,4 %) с экспериментальными значениями наблюдается при температуре 400 К. Из рисунка 2 также видно, что при температуре 400 К рассчитанные значения равновесной плотности отличаются от экспериментальных. Рис. 2 Фазовое равновесие; линии экспериментальные данные [4], геометрические фигуры результаты моделирования Рис. 3 Энтальпия испарения; линии экспериментальные данные [4], геометрические фигуры результаты моделирования На рисунке 4 представлено сравнение расчета давления насыщенных паров с экспериментальными значениями. Рис. 4 Давление насыщенных паров; линии экспериментальные данные [4], геометрические фигуры результаты моделирования Выводы Были найдены значения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия 2,2-диметилпропана. Использование полученной модели межмолекулярного взаимодействия позволяет с приемлемой для практического применения точностью рассчитывать PVT свойства в однофазной области и свойства на линии фазового равновесия. Отмечено что в области критической точки расхождения с экспериментальными значениями равновесных свойств возрастает до 10-15 %, однако в оставшейся области ошибка составляет порядка 2-5%.