

01;02

## К определению энергии отталкивания разнородных частиц

© В.И. Недоступ

Физико-химический институт АН Украины,  
65080 Одесса, Украина  
e-mail: physchem@paso.net

(Поступило в Редакцию 22 ноября 2011 г.)

Получено уравнение для энергии отталкивания разнородных молекул по данным об энергиях отталкивания однородных молекул, не связанное с видом потенциала. В основу уравнения положена „модель деформируемых атомов“ и теоретически обоснованное допущение о связи расстояния максимального сближения с координатой максимума распределения энергии парного взаимодействия. Обсуждена применимость полученного соотношения для известных форм потенциала отталкивания.

Для различных газодинамических и термодинамических процессов с использованием газообразных и жидких смесей необходимо знать энергию взаимодействия разнородных частиц. В существующей практике эта задача решается для конкретных форм потенциалов межмолекулярного взаимодействия комбинированием потенциальных параметров. При этом имеется в виду, что компоненты и смесь взаимодействуют по одному и тому же потенциалу. Но при этом предлагаемые *a priori* соотношения для комбинирования потенциальных параметров являются результатом весьма приближенных рассуждений.

Модель деформируемых атомов [1] основана на строгих положениях, главные из которых следующие.

Физическая природа отталкивания основана на принципе „запрета Паули“; энергия отталкивания есть результат главным образом искажения электронных оболочек двух атомов, каждая из которых ограничивается условной плоскостью, разделяющей деформируемые атомы. Положение этой плоскости определяется минимизацией общей энергии деформации и условием, что деформирующие силы каждого из атомов равны и противоположны по знаку. Для столкновения молекул одного сорта разделяющая плоскость эквидистантна относительно центра молекул. Для разнородных взаимодействий расстояния от молекул 1 —  $r_1$  и от молекул 2 —  $r_2$  до плоскости определяется условием

$$\frac{dU_1(r)}{dr} = \frac{dU_2(r)}{dr}, \quad (1)$$

где  $U(r)$  — энергия взаимодействия. Одновременно с этим очевидно, что

$$r_{12} = \frac{r_1 + r_2}{2}. \quad (2)$$

Ограничиваясь парным взаимодействием, радиальную функцию распределения [2] можно представить в виде формулы

$$g(r) = \exp\left[-\frac{U(r)}{kT}\right] \quad (3)$$

и соответственно распределение энергии взаимодействия пар молекул, расположенных на расстоянии от  $r$

до  $r + dr$ , имеет вид

$$P_U = U(r) \exp\left[-\frac{U(r)}{kT}\right] r^2. \quad (4)$$

В выражении (4) опущен множитель  $N^2/2V^2$ . Из этого распределения можно проследить, как влияет температура на вклады короткодействующих (отталкивание) и длиннодействующих (притяжение) частей потенциала в энергию системы. Детальное исследование этого вопроса показало [3], что при низких температурах основной вклад в энергию системы вносит притяжение главным образом в районе минимума потенциала. И наоборот, при температуре  $T^* = kT/\varepsilon > 7$  вклад отталкивания становится основным.

На основании уравнения (4) и различных потенциалов, обычно применяемых для практических расчетов — Леннарда-Джонса и Букингема —  $\exp(-6)$ , были исследованы по уравнению (4) кривые распределения энергии взаимодействия  $P_U$  и соотношения вкладов отталкивания  $r < \sigma$  и притяжения  $r > \sigma$ . При этом обнаружили следующие, важные для дальнейших рассуждений факты:

а) при  $r < \sigma$  кривая  $P_U$  (4) дважды обращается в нуль — при  $r = \sigma$  ( $U(r) = 0$ ) и при  $r \rightarrow 0$ , т.е. в этом промежутке расстояний кривая  $P_U$  имеет  $\max$ , который экспоненциально растет с ростом температуры;

б) при  $r > \sigma$  кривая  $P_U$  имеет  $\min$  при  $r = r_e$ , т.е. в точке  $U = -\varepsilon$ . Глубина минимума стремится к  $\infty$  при  $T \rightarrow 0$ , но при  $T^* \geq 5-7$  глубина  $\min$  практически постоянна и равна  $\varepsilon$ ;

в) распределение значений  $\max$  и  $\min$  при различных температурах косвенно отображает распределение вкладов притяжения и отталкивания. Для  $n = 10$  в интервале температур от  $T^* = 1.5$  до 10  $P_{U\max}$  меняется от 1 до 7,  $P_{U\min}$  от  $-0.4$  до  $-0.25$ . Для  $n = 12$  в том же интервале температур  $P_{U\max} = 1.6-11$ ,  $P_{U\min} = -0.52-0.33$ ; для  $n = 18$   $P_{U\max} = 5.7-134$  и  $-0.5-0.7$ . Из сопоставления этих величин видно, что отталкивание вносит в свойство больший вклад, чем притяжение, причем этот вклад быстро возрастает с ростом температуры и крутизны потенциала отталкивания.

Для дальнейшего важно то обстоятельство, что  $P_{u \max}$  возрастает с ростом  $T$ , и координата  $r_{\max}$  смещается при этом в область малых значений. Координата  $r_{\max}$  определяет число пар молекул, энергия взаимодействия которых вносит основной вклад в энергию системы. Эта вероятностная характеристика одновременно соответствует максимальному сближению, определяемому в теории деформируемых атомов условием (1). Положив  $dP_u/dr = 0$ , найдем, что в точках  $\max$

$$r \frac{dU}{dr} = - \frac{2U(r)}{1 - \frac{U(r)}{kT}}. \quad (5)$$

Все величины, входящие в уравнение (5), являются функциями температуры. В дальнейшем будем иметь в виду, что все рассуждения относятся к точкам  $\max$ , для которых выполняется уравнение (5). Из (5) после несложных преобразований с учетом соотношения (2) получим

$$\frac{2U_{12}(r_{12})}{\frac{dU_{12}(r_{12})}{dr} \left(1 - \frac{U_{12}(r_{12})}{kT}\right)} = \frac{1}{2} \left[ \frac{(2U_1 r_1)}{\frac{dU_1(r_1)}{dr} \left(1 - \frac{U_1(r_1)}{kT}\right)} + \frac{(2U_2 r_2)}{\frac{dU_2(r_2)}{dr} \left(1 - \frac{U_2(r_2)}{kT}\right)} \right]. \quad (6)$$

В соотношении (6) все величины взяты при одинаковых температурах с учетом условия (1)  $dU/dr = \text{idem}$ , определяющим расстояние максимального сближения. Отсюда получаем

$$U_{12}(r_{12}) = \frac{U_1(r_1) \left(1 - \frac{U_2(r_2)}{kT}\right) + U_2(r_2) \left(1 - \frac{U_1(r_1)}{kT}\right)}{\left(1 - \frac{U_1(r_1)}{kT}\right) + \left(1 - \frac{U_2(r_2)}{kT}\right)}. \quad (7)$$

Уравнение (7) в общем виде связывает энергию отталкивания разнородных молекул с энергией отталкивания однородных. Не задаваясь видом потенциала, на основании расчетов, выполненных по определению координат  $\max$  чистых веществ, вычисляются значения  $U_{12}$  для  $r_{12}$ , соответствующих условию (2). Применительно к потенциалам отталкивания конкретного вида уравнения (7) позволяет получить точные выражения для потенциала разнородного взаимодействия.

Для степенного потенциала отталкивания  $U \approx r^{-n}$  из уравнения (5) зависимость  $U(T)$  и  $r(T)$  для точек максимума имеет вид

$$U = \left(1 - \frac{2}{n}\right) T, \quad (8)$$

$$r = \left[ \left(1 - \frac{2}{n}\right) T \right]^{-1/n}. \quad (9)$$

Подстановка этих выражений в (6) дает точное выражение для параметра крутизны отталкивания  $n_{12}$ :

$$n_{12} = \frac{n_1 + n_2}{2}. \quad (10)$$

Для потенциала  $U \approx \exp(-ar)$  из уравнения (5) имеем

$$U = \left(1 - \frac{2}{ar}\right) T, \quad (11)$$

а  $r$  в точках максимума находится из решения уравнения

$$\exp(-ar) = \left(1 - \frac{2}{ar}\right) T. \quad (12)$$

Из уравнения (7) следует, что для потенциала разнородного взаимодействия

$$\alpha_{12} = \frac{\alpha_1 r_1 + \alpha_2 r_2}{r_1 + r_2}. \quad (13)$$

Совместное решение уравнений (11)–(13) позволяет получить значение  $\alpha_{12}$ , которое в общем случае зависит от  $r$ .

Расчеты, выполненные для различных потенциалов, показали, что для  $r$  в точках  $\max$  хорошей аппроксимацией будет зависимость

$$r(T) = aT^{-b}. \quad (14)$$

Для степенного потенциала эта зависимость является строгой (9), и в этом случае решением дифференциального уравнения (5) будет

$$U = GkT, \quad (15)$$

$$G = (1 - 2b). \quad (16)$$

Уравнение (14), как было показано в [4], с высокой точностью описывает интегралы столкновений различных потенциалов, включая потенциал Морзе, потенциал (12-6-3), а также интегралы столкновений, полученные из данных о вязкости разреженных газов при высоких температурах. Причем в расчетах использовались данные как одноатомных, так и многоатомных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.). С точки зрения приведенных ранее рассуждений о физическом смысле максимумов распределения  $P_u$  правомерно отождествить координату максимума  $r$  с эффективным сечением рассеяния, непосредственно связанным с интегралом столкновений. Эти соображения позволяют, с одной стороны, использовать данные о вязкости разреженных газов для восстановления потенциала отталкивания, чтобы затем по изложенной выше схеме рассчитать энергию отталкивания разнородных молекул. Но с другой стороны, опираясь на полученные соотношения для взаимодействия разнородных молекул, можно получить интеграл столкновений  $\Omega_{12}^{2,2}$ .

Из соотношений (8) и (9) для степенного потенциала для коэффициентов уравнения (14) находим

$$\left. \begin{aligned} a &= \left(1 - \frac{2}{n}\right)^{-1/n} \\ b &= \frac{1}{n} \end{aligned} \right\}. \quad (17)$$

Для интеграла столкновений  $\Omega^{2,2}(T)$

$$\Omega^{2,2}(T) = r^2(T) = a^2 T^{-2b}, \quad (18)$$

а также

$$\Omega_{12}^{2,2}(T) = \left(1 - \frac{4}{n_1 + n_2}\right)^{4/(n_1+n_2)} T^{-4/(n_1+n_2)}. \quad (19)$$

Проведенные расчеты показали, что уравнение (19) находится в согласии с результатами измерений вязкости смесей разреженных газов.

## Список литературы

- [1] *Smith F.T.* // Phys. Rev. 1972. Vol. 5. № 4. P. 1708–1713.
- [2] An introduction to thermodynamics and statistical mechanics / Storer K.S. Cambridge University Press, 2007. 556 p.
- [3] *Недоступ В.И.* // Прямые методы определения энергии межмолекулярного взаимодействия по теплофизическим данным. АН СССР. Институт высоких температур. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1983. № 1 (39). С. 73–122.
- [4] *Недоступ В.И., Машуров А.В.* // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 10. С. 2124–2126.