

Расчёт параметров уравнения Ван-дер-Ваальса методами квантовой механикиВ.В. Коваленко¹, А.В. Гелиев^{1,2}, Ю.Е. Маркачев²¹Московский физико-технический институт (государственный университет)²Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского

Ван-дер-ваальсовская молекула, ассоциат или слабосвязанный ассоциированный комплекс – структура, включающая в себя газовые атомы или молекулы, например: (Ar)₂, (N₂)₂, (CH₄)₂ и т.д. Связь в таких молекулах осуществляется за счёт ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Обменное взаимодействие в рассматриваемых молекулах, отвечающее перекрытию электронных оболочек взаимодействующих частиц, отвечает отталкиванию. Поэтому энергия разрыва связи в ван-дер-ваальсовской молекуле относительно невелика и составляет порядка 10⁻³-10⁻² эВ. Отсюда следует, что при нормальных условиях в газах доля ван-дер-ваальсовских молекул весьма мала, и они слабо влияют на свойства газа, сильное влияние проявляется при низких температурах и повышенных давлениях.

Настоящая работа посвящена изучению процессов образования простейших кластеров газов, моделируемых методами квантовой механики, и исследованию их влияния на термодинамические свойства равновесных газовых систем. В качестве изучаемого вещества взят аргон. Такой выбор обусловлен тем, что данная работа является отработкой математической модели кластеризации газовых сред, и простота потенциала взаимодействия атомов и простейших кластеров аргона удобна для поиска и последующего устранения недостатков представленной математической модели. В дальнейшем планируется переход на структурно более сложные газовые среды, такие как азот и кислород, используемые в аэродинамических трубах как рабочая среда. Так же аргон используется в химическом синтезе для создания инертной атмосферы при работе с нестабильными на воздухе соединениями, и его теплофизические свойства важны для описание подобных экспериментов.

В данной работе для вычисления возможных энергетических состояний кластеров аргона была использована модель квазиклассического приближения Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна (ВКБ) [1]. Метод, где собственные значения энергии частицы, удовлетворяющие стационарному уравнению Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \psi + U(r)\psi = E\psi,$$

определяются по правилу квантования Бора-Зоммерфельда [1]

$$\int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m(E_n - U(r))} dr = \hbar\pi(n_r + \frac{1}{2})$$

Здесь \hbar -приведенная постоянная Планка, m - масса частицы $U(r)$ - её потенциальная энергия, E_n - собственные значения энергии частицы, n_r - радиальное квантовое число, r_1 и r_2 - координаты точек поворота, определяемые из условия $E_n - U(r) = 0$.

Математическая модель и программа расчета были протестированы на кулоновском потенциале для атома водорода, где показали хорошее соответствие с аналитическим решением [1].

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Здесь m_e - масса электрона, e - его заряд.

В дальнейшем в качестве потенциала взаимодействия атомов аргона был взят потенциал Морзе с центробежным потенциалом [2].

$$U(r) = U_0(e^{-2\alpha r} - 2e^{-\alpha r}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}$$

U_0 , α - константы вычисленные для молекул аргона методами квантовой химии [3], l - орбитальное квантовое число, J - момент инерции димера аргона.

На основе полученных результатов были вычислены статистические суммы связанных и метастабильных димеров аргона и его термодинамические функции, такие как внутренняя энергия, энтальпия, теплоёмкость при постоянном объёме и давлении, второй вириальный коэффициент B и его составляющие B_f , B_b , B_m ($B = B_f + B_b + B_m$; B_f – учитывает взаимодействие двух свободных частиц, B_b - двух связанных в стабильный димер частиц. B_m - двух частиц, вращающихся около общего центра масс - метастабильный димер [4]).

Эмпирическое уравнение состояния реального газа, предложенное Ван-дер-Ваальсом в 1873 г., имеет вид [5]:

$$\left(P + \frac{a}{V_\mu^2} \right) (V_\mu - b) = RT$$

Здесь $V_\mu = V/n$ - молярный объем (n - число молей вещества в объеме V), a, b - постоянные Ван-дер-Ваальса.

В работе [6] было показано, что параметры a, b уравнения Ван-дер-Ваальса можно связать с составляющими второго вириального коэффициента B газа следующим образом:

$$a = -RT(B_b + B_m)$$

$$b = B_f$$

Отметим, что найденные таким образом параметры Ван дер Вальса a и b зависят только от температуры. На Рис. 1 приведены результаты расчета изотерм аргона по уравнению Ван-дер-Ваальса с зависящими от температуры параметрами a, b в сравнении с экспериментальными данными [7]. Жирная линия на Рис. 1 соответствует линии насыщения. Настоящая модель учитывает только процессы димеризации в реальном газе, дальнейшее развитие ее с учетом кластеров больших размеров, по-видимому, позволит продвинуться в область перехода в жидкое состояние.

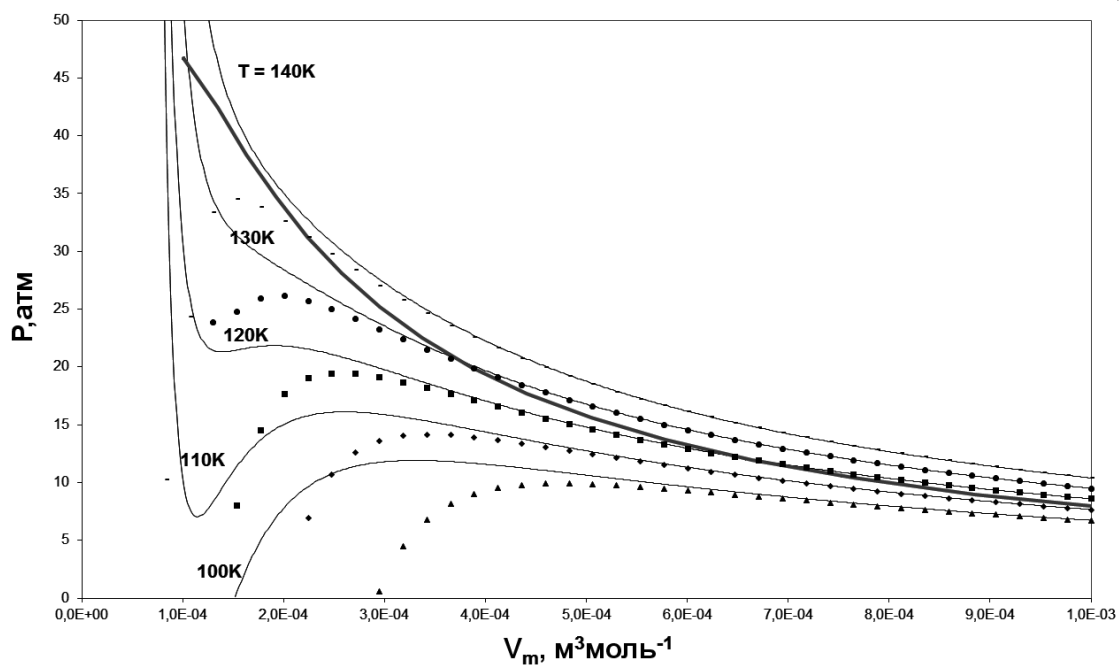


Рис. 1. Результаты расчета изотерм аргона по уравнению Ван-дер-Ваальса с зависящими от температуры параметрами a , b .

По результатам вычислений теплоёмкости кластерного аргона при постоянном давлении вышеизложенным методом было показано, что при давлении порядка одной атмосферы и температуре от 100 К обеспечивается хорошее соответствие с экспериментальными данными (Рис.2). При увеличении давления на порядок хорошее совпадение численных расчётов с экспериментом начинается с температур около 200 К (Рис. 3).

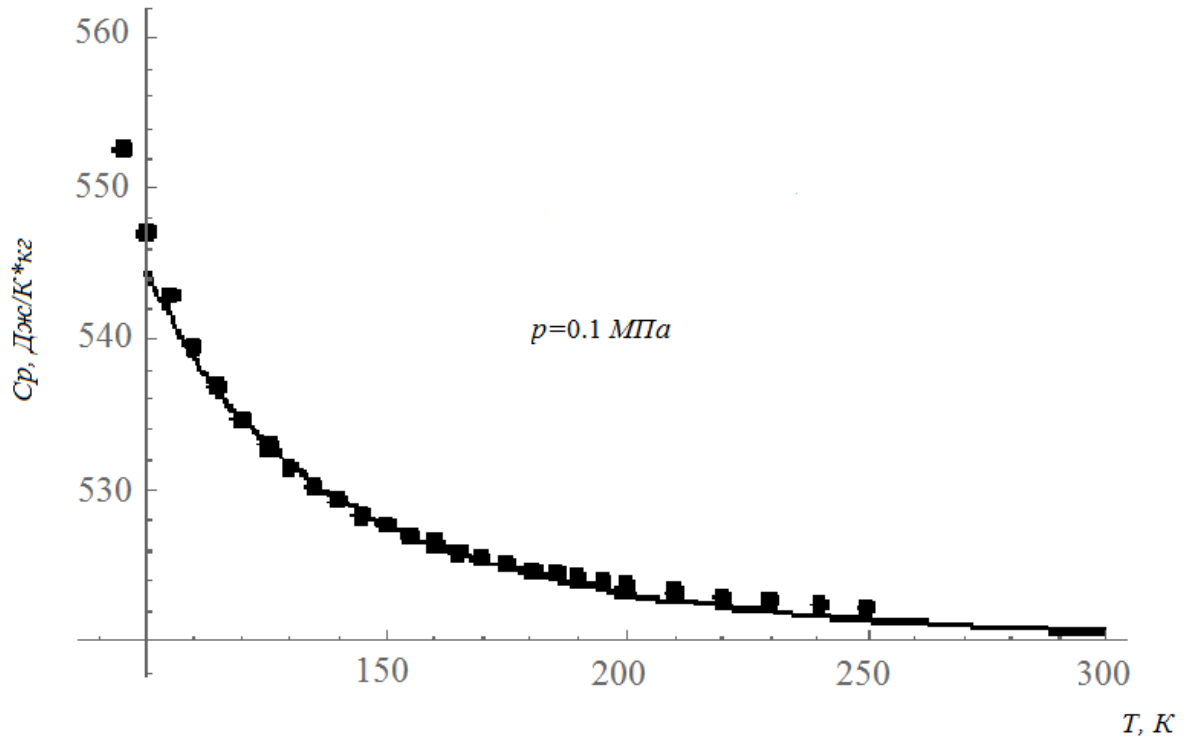


Рис. 2. Температурная зависимость теплоёмкости при постоянном давлении для кластерного аргона при давлении 1 атм с учетом образования димеров аргона.

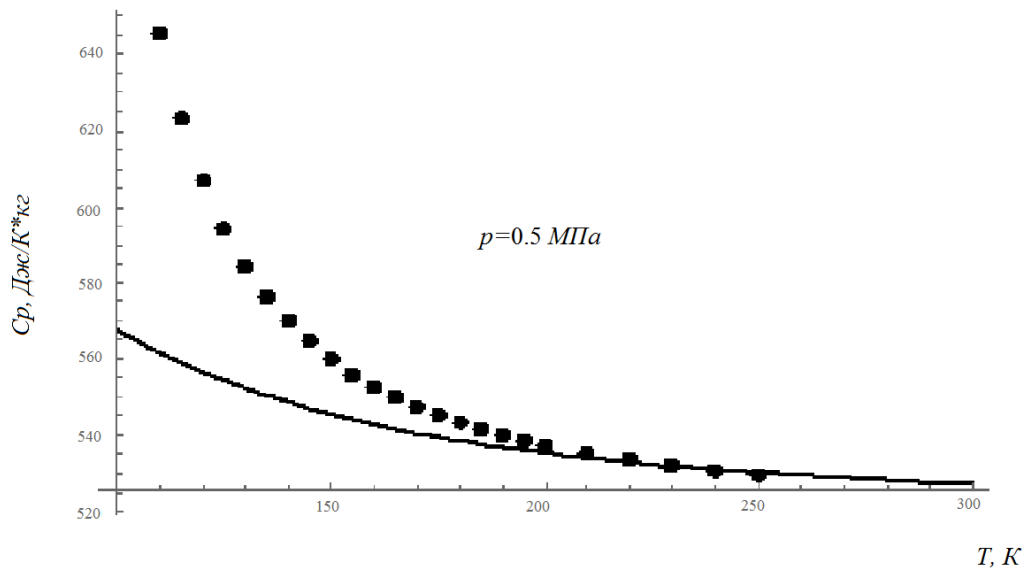


Рис. 3. Температурная зависимость теплоёмкости при постоянном давлении для кластерного аргона при давлении 5 атм с учетом образования димеров аргона.

Литература:

1. З. Флюгге, Задачи по квантовой механике -1, М.: Мир, 1974 стр. 313- 338.
2. Дорофеев Е. А., Колмаков Г.В, Одномерное движение в квантовой механике, М.: МФТИ, 2007, 68 стр.
3. Смирнов Б. М. и Яценко А. С. “Димеры” М., ”Наука” 1976 г 13 стр.
4. Stogrin D.E., Hirschfelder J.O. Contribution of bound, metastable and free molecules to the second virial coefficient and some properties of double molecules // J.Chem. Phys. – 1959. V. 31, N.6, P.1531-1545.
5. Van-der-Waals I.D. в книге Handbuch der Physik, Bd. X, 1927. (I.D.Van der Waals. Diss. Leiden, 1873)
6. Гелиев А.В., Маркачев Ю.Е., Егоров Б.В. “Квазихимическая кластерная модель реального газа и уравнение Ван-дер-Ваальса”, Труды 54-й научной конференции МФТИ Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе. 2011, с.120-121.
7. Tegeler Ch., Span R., Wagner W. A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data – 1999. - V.28, N.3, P.779-850.