

УДК 636.7:539.196

АДЕКВАТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ИНФОРМАЦИИ – ВЫБОР И АПРОБИРОВАНИЕ

Г.Г. Петрик

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН
367030, Дагестан, Махачкала, пр. Шамиля, 39а
galina_petrik@mail.ru*

Аннотация: Представлены результаты, полученные благодаря новому подходу к описанию формы потенциальных кривых, установленным связям координат особых точек кривых с критическими параметрами и аналитико-расчетным возможностям молекулярной модели сферических оболочек. Показано, что адекватный потенциал сферических оболочек формируется однозначно наиболее общим управляющим фактором модели – жесткостью оболочки. Предложен способ выбора в семействе потенциалов M_i ($n - m$) адекватного потенциала-аналога.

Ключевые слова: *межмолекулярное взаимодействие, взаимодействующие точечные центры, сферические оболочки, адекватные потенциалы, параметры, особые точки кривых.*

1. Введение

Проблема построения молекулярно-обоснованных уравнений состояния считается одной из самых сложных и пока нерешенных задач теории. В своих работах [1-16] мы предлагаем и реализуем системный подход при конструировании адекватных, т.е. наиболее оптимальных моделей, относящихся к двум уровням моделирования, - молекулярному и термодинамическому.

В предыдущих выпусках сборника [17-20] нами были представлены результаты исследования нового термического уравнения состояния (УС). Если бы это УС было получено как обычно, эмпирической модификацией самых известных уравнений, например, ван-дер-Ваальса и Редлиха - Квонга, то оно могло бы только пополнить множество уже сконструированных, с имеющимся к ним комплексом вопросов без ответов. Однако новое УС было получено нами исходя из «доваальсовой» информации и представляет физически обоснованное УС, в основе которого лежит самая простая, но достаточно реалистичная молекулярная модель взаимодействующих точечных центров (ВТЦ). В то же время пока УС ВТЦ учитывает сам факт проявления сил притяжения и отталкивания между точечными центрами и результат влияния их на эффективные размеры модельных объектов. Конкретика, связанная с описанием межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на языке потенциалов, в рассмотренной модели отсутствует. В настоящей работе частично представлены результаты, полученные нами на молекулярном уровне. Они должны послужить, в том числе и при создании более реалистичного УС.

2. Модель взаимодействующих точечных центров

Самая простая модель реальной молекулы – точечный силовой центр, материальная точка, не имеющая собственных геометрических характеристик. Взаимодействие ТЦ (с учетом отталкивания и притяжения) определяется только расстоянием между ними, его моделируют центральные потенциалы (ЦП).

2.1. Возможности стандартного подхода

Самым известным является семейство потенциалов Ми ($n-m$) [21]:

$$U_{n-m}(r) = a/r^n - b/r^m, \quad (1)$$

где $n > m > 3$, a, b – неопределенные коэффициенты, r – расстояние между центрами взаимодействующих объектов. От вида (1) обычно переходят к другой форме, где коэффициенты a, b выражены через координаты точки M – минимума потенциальной кривой (ПК) – ($U(r_m) = -\varepsilon_m$, экстремум $U'(r_m) = 0$; $U''(r_m) > 0$):

$$U_{n-m}(r) = \frac{\varepsilon_m}{n-m} \left(m \left(\frac{r_m}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_m}{r} \right)^m \right). \quad (2)$$

Взаимодействие пары конкретных молекул должно описываться наиболее точно какой-то одной ПК из семейства (2) U_{n-m} , определяемой набором четырех характеристик. Как ее выбрать? Задача выбора сохраняет актуальность еще и потому, что в литературе имеются обширные расчетные таблицы, с помощью которых могут быть найдены равновесные и переносные свойства веществ, для молекул которых известен вид наиболее оптимальных ПК семейства Ми ($n-m$).

Доминирующим является утверждение о том, что решить эту задачу выбора, пользуясь только молекулярными представлениями, невозможно. Потому стандартным является следующий подход: форма потенциальной кривой (ПК) (т.е. индексы n, m) – как правило – задается априори; параметры r_m, ε_m стандартно рассматриваются как подгоночные и находятся по свойствам вещества. (Задача сильно усложняется, если индексы n, m также считаются подгоночными параметрами). Вплоть до настоящего времени самым применяемым МП является частный случай МП Ми ($n-m$) с индексами $n=12, m=6$ – потенциал Леннарда – Джонса.

Сформулируем ряд вопросов, которые логично задать в рамках стандартного подхода. Является ли корректным сам подход, при котором форма потенциала задается априори? К чему ведет априорный выбор формы? Связаны ли (и как?) форма ПК и параметры ПК или они являются независимыми величинами? Является ли набор параметров (r_m, ε_m) единственным? Связаны ли между собой энергетические и r -параметры?

Как перейти от одной ПК к другим? Что формирует ПК? Можно ли рассчитать значения параметров?

Мы считаем, что отсутствие решения определено не только истинным недостатком информации и сложностью задачи, но и частично нашим неумением распорядиться тем, что мы уже имеем на данном этапе. В следующей части работы мы демонстрируем новый нестандартный подход к проблеме выбора адекватных потенциалов ММВ.

2.2. Возможности нового взгляда на проблему

Будем исходить из допущения, что при переходе на модельный уровень описания, когда поверхность потенциальной энергии взаимодействия многоатомных молекул (расчет которой – сложная задача квантовой химии) заменяется своим отображением – соответствующей потенциальной кривой, а «реальная» энергия ММВ – модельным потенциалом, этот потенциал должен сохранить наиболее фундаментальную информацию о ММВ, в которой должны отразиться наиболее общие характеристики реальных молекул. В том числе ПК должна сохранить те особенности, которыми характеризуется указанная поверхность. Если допустить, что ПК, полученная при таком переходе, – это не грубая, но адекватная модель ММВ, можно предположить, что этого достаточно для обоснованного поиска корреляций между «фундаментальными» свойствами веществ и координатами «фундаментальных» особенностей межмолекулярных кривых. И потому - на наш взгляд - описанию формы ПК, определению ее параметров и их связи с фундаментальными свойствами вещества должно уделяться гораздо больше внимания, чем это имеет место сейчас, когда в рассмотрение включается только точка минимума ПК, с координатами которой связывают все фундаментальные характеристики вещества – в том числе и критические параметры.

2.3. Точка перегиба ПК. Факторы формы ПК. ПК-аналоги из разных семейств

Очередная особая точка ПК, о существовании которой упоминает ряд авторов [22-23], в явное описание впервые была введена нами в [3]. В этой точке $P(r_p, \varepsilon_p)$, выполняются необходимые и достаточные условия перегиба функции [24]: $U(r_p) = -\varepsilon_p$, $U''(r_p) = 0$, $U'''(r_p) \neq 0$.

Выражение для МП семейства Ми $(n-m)$ через координаты r_p, ε_p точки P перегиба:

$$U(r) = \frac{\varepsilon_p}{n(n+1) - m(m+1)} \left\{ m(m+1) \left(\frac{r_p}{r} \right)^n - n(n+1) \left(\frac{r_p}{r} \right)^m \right\}.$$

Пять координат трех особых точек ПК (нуль, минимум, перегиб) позволяют ввести понятия о характеристиках, названных нами факторами формы (ФФ) ПК [25,13] – крутизна (r_0/r_m), кривизна (r_p/r_m), относительная глубина ($\varepsilon_p/\varepsilon_m$), степень асимметрии, относительная ширина потенциальной ямы, - довольно подробно описывающих форму конкретной ПК. Очевидно, что такие факторы формы характеризуют ПК любых семейств, если эти ПК характеризуются наличием указанных особых точек. Логично предположить, что чем точнее совпадают значения соответствующих ФФ двух ПК в двух семействах, тем точнее совпадают формы этих ПК, т.е. мы имеем дело с ПК-аналогами. Приведем выражения для трех основных ФФ ПК семейства Ми ($n-m$) (они легко получаются из набора выражений для потенциалов в особых точках):

$$\begin{aligned} \frac{r_0}{r_m} &= \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{n-m}} - \text{крутизна,} \\ \left(\frac{r_p}{r_m}\right)^{n-m} &= \frac{n+1}{m+1} - \text{кривизна,} \\ \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} &= \left(1 + \frac{m}{n+1}\right) \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{m}{n-m}} - \text{относительная глубина.} \end{aligned} \quad (3)$$

2.4. Общй критерий связи всех параметров ПК

Приведем несколько выражений для еще одного уравнения, которое связывает все параметры ПК. Его можно рассматривать как уравнение, связывающее параметры потенциальной кривой, т. е. координаты двух особых точек, $r_m, \varepsilon_m, r_p, \varepsilon_p$ и индексы n, m (в виде (4)) либо как уравнение, связывающее индексы n, m с факторами формы (в виде (5)) либо как уравнение, связывающее две характерные «площади» в координатах r, U (в виде (6)):

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \left(\frac{r_p^u}{r_m}\right)^m \left(\frac{n+1}{m+n+1}\right) = 1, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}\right) \left(\frac{r_p^u}{r_m}\right) = \left(1 + \frac{m}{n+1}\right) \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{m-1}{n-m}}, \quad (5)$$

$$\frac{(\varepsilon_p^u r_p^u)}{(\varepsilon_m r_m)} = \left(1 + \frac{m}{n+1}\right) \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{m-1}{n-m}}. \quad (6)$$

Независимо от конкретной формы полученное уравнение представляет собой математическое соотношение, удовлетворяя которому две точки – P и M – с конкретными координатами $r_p, \varepsilon_p, r_m, \varepsilon_m$ лежат на

конкретной потенциальной кривой семейства $M_i (n-m)$. Из полученных выражений следует важный вывод, что параметры ПК и индексы не могут считаться независимыми величинами и не могут задаваться произвольно.

Проанализируем, к чему приведет априорное задание формы ПК, т.е. индексов. Если для произвольно заданных значений n и m все четыре параметра каким-либо образом будут найдены из экспериментальных данных и они будут удовлетворять условиям (4) (или (5), или (6)), это будет означать, что априори заданное значение индексов и определяет форму ПК, наиболее пригодной для описания энергии ММВ конкретной пары молекул. Представляется, что вероятность такого совпадения весьма мала, с учетом огромного числа уже известных молекул. Кроме того, весьма трудную задачу представляет одновременное определение по экспериментальным данным о свойствах вещества четырех параметров ПК. Это усугубляется тем, что изначально совсем не ясно, с какими свойствами вещества необходимо связывать координаты точки перегиба ПК. Казалось бы, мы зашли в тупик, и полученные выше соотношения оказываются неким артефактом, который не может быть использован в практических целях. Однако это не так. Выход есть, как будет показано в работе.

Подведем предварительный итог. Очевидно, что полученные для ФФ уравнения открывают возможность решения проблемы выбора адекватной ПК в семействе $M_i (n-m)$ в том случае, если значения факторов форм для реальных молекул будут известны. Очередные вопрос и задача – можем ли мы найти факторы формы и как это сделать? Мы считаем: так же как характер ММВ определяется наиболее общими свойствами реальных молекул, так форма МП (а, следовательно, ФФ) должна определяться наиболее общими характеристиками (или одной характеристикой) взаимодействующих модельных объектов. В рассматриваемом случае центральных потенциалов модельный объект – точечный силовой центр. Какие-либо геометрические характеристики у него отсутствуют. Следовательно, для такой модели просто нечему проявляться во взаимодействии, а потому для такого класса моделей намеченный подход реализован быть не может. Необходимо уточнить модель объекта, приблизив его по свойствам к реальным молекулам. Первый шаг в намеченном направлении можно сделать, если учесть размеры реальных молекул. Очевидно, что простейшим среди подобных модельных объектов является сфера. В то же время выбор подходящего потенциала представляет гораздо более сложную задачу. Для описания взаимодействий сферических объектов в литературе предложены различные функции. К ним, например, относятся известные потенциалы Кихары [26], Смита-Тэккера [27] и Незбеды [28]. Однако в них индексы n ,

m фиксированы (12-6, как в потенциале Леннарда-Джонса), т.е. тем самым ФФ ПК заданы некими значениями. В то же время теперь у модельного объекта есть собственные характеристики – форма и размер, с которыми и должны быть связаны ФФ ПК.

3. Модель сферических оболочек

3.1. Динамическая модель молекулы. Потенциал сферических оболочек

Допущение свободного вращения «твердой» многоатомной молекулы, положение каждого из атомов-ТЦ которой характеризуется своей длиной химической связи ρ_i , приводит к динамической модели молекулы в виде пакета сферических оболочек диаметров d_i , каждая из которых рассматривается как связанный атом.

Взаимодействие пары связанных в молекулах атомов-оболочек отличается от потенциала, моделирующего взаимодействие пары свободных атомов-ТЦ (предполагается, что это МП (12-6), с параметрами σ, ε) и описывается потенциалом сферических оболочек [29,30,31] (подробности и новые результаты - в наших работах [1-3, 10,12-15]):

$$U_{ss}^{(n)} = U(r^*, d) = \frac{A_n P^{*(9)}}{r^*} - \frac{B_n P^{*(3)}}{r^*}. \quad (7)$$

Здесь r^* - приведенное, в единицах d , расстояние между центрами молекул, $P^{*(N)}(r^*) = (r^* + 1)^{-N} + (r^* - 1)^{-N} - 2r^{-N}$, A_n, B_n – коэффициенты. Индекс n вводится нами специально и указывает на то, что для коэффициентов A и B может быть получено несколько выражений, что, в конечном счете, и позволило получить новые результаты.

Именно в модели сферических оболочек нам [3,9,10] удалось найти наиболее общую характеристику объекта. Она обозначена g_s и названа жесткостью оболочки. Было установлено, что она отражает универсальный факт электронно-ядерного устройства молекул. Впервые были получены расчетные формулы для параметров трех особых точек потенциала сферических оболочек (ПСО). Эти результаты дали возможность утверждать, что первый и пока единственный претендент на роль физически обоснованного МП – это ПСО (g_s), все параметры и ФФ которых определяются заданием единственного фактора g_s , значения которого рассчитываются по минимальной информации об устройстве молекулы, $g_s = \sigma/d$. Некоторые расчетные выражения приведены ниже и будут использованы в работе.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением симметричных глобулярных молекул (типа CCl_4 , SF_6 , и т.п.), которые лучше всего

вписываются в модель динамических оболочек и значения жесткости g_s которых близки к единице.

3.2. Выбор ПК-аналогов

Вернемся к семейству потенциалов $Ми(n-m)$. Реализуем намеченные в первом разделе возможности при выборе ПК-аналогов в двух семействах, когда одно из них – физически обоснованные ПК из ПСО. Приведем полученные расчетные формулы для прямых переходов между ПК-аналогами двух семейств – ПСО и $Ми(n-m)$:

- связь индекса n ПК $Ми$ с определяющим фактором g_s ПСО:
 через крутизну r_0/r_m для $m=6$: $n = 51.87158 - 24.41306 g_s$, (8)
 через кривизну r_p/r_m для $m=6$: $n = 50.8262 - 23.91401 g_s$. (9)
- различие в значениях прогнозируемого индекса
 $\Delta n = 1.045 - 0.5165 g_s$. Для g_s , близкого к 1, $\Delta n \approx 0.5$.
- связь факторов формы с индексом n
 для $m=6$: $r_0/r_m = 0.89336 + 0.00139 n$; $r_p/r_m = 1.10709 - 0.00143 n$. (10)

3.3. Апробирование методики

Применим эту методику и проверим степень адекватности прогнозируемых ПК из семейства $Ми(n-m)$ для ряда глобулярных молекул. Приведенная ниже Таблица 1 содержит в первых четырех столбцах для найденных значений g_s конкретных молекул результаты прогноза индекса n (найденного по кривизне при $m=6$, формула (9)) и двух ФФ, которые им определяются (10) и (3).

Таблица 1. Параметры модели.

Молекула	g_s	n	r_p/r_m	$\varepsilon_p/\varepsilon_m$	$C_g(P)$	T_c, K	V_c	$C_g(K)$
CF_4	1,043	25,88	1,0699	0,814	0,9979	227	153	1,01
CCl_4	0,935	28,466	1,0662	0,8199	1,0005	556,4	276	0,93
SiF_4	0,933	28,5194	1,0661	0,82004	1,0006	259	–	–
SF_6	0,88	29,78 по кривизне	1,0643	0,8223	1,0001	318,7	194/ 199	0,93
SF_6	0,88	30,388 по крутизне	1,0636	0,8234	1,0009	–	–	–

Если прогноз n окажется достаточно точным, а найденные формулы достаточно оптимальными, то расчет по общему уравнению связи (4) должен будет дать значения, близкие к 1, и хорошее совпадение с 1 будет означать, что найденные значения параметров (ФФ) точно ложатся на прогнозируемую ПК, найденную в семействе функций Ми ($n-m$) в качестве ПК-аналога единственно возможной ПК из семейства ПСО, задаваемой значением g_s . Величины $C_g(P)$ в таблице 1 – это результат соответствующих расчетов и они весьма близки к 1. Выберем в качестве объекта молекулу SF_6 и проверим, изменится ли и насколько изменится совпадение, если индекс n прогнозируемой ПК будет находиться по крутизне. Результат приведен в последней строке Таблицы 1 и мало отличается от найденного «по кривизне» (О последних трех столбцах см. в разделе 3.7 настоящей работы).

3.4. Проверка априорного задания формы ПК Ми ($n-m$).

В качестве следующего шага проверим на конкретном примере молекулы SF_6 , для которой $g_s = 0,88$, к чему приведет априорное задание индексов. В Таблице 2 приведены результаты расчетов для трех произвольных наборов индексов. Проанализируем первый из них. Пусть $n = 24$ (при $m = 6$) вместо прогнозируемого ($n = 29,78$, см. Таблицу 1). По формулам (10) и (3) получим для этого значения индекса следующие ФФ: $r_p / r_m = 1,07271$, $\varepsilon_p / \varepsilon_m = 0,81122$. Тогда значение универсального критерия (4) $C_g(P)$ равно 0,9968. Налицо неплохое совпадение. Правда, в этом случае точность совпадения меньше и разница составляет 0,32% по сравнению с 0,01% для прогнозируемого значения индекса – т. е. более чем на порядок хуже. Для двух других случаев априорного задания индексов получена разница на два и более порядков (см. Таблицу 2, последний столбец).

Таблица 2. Параметры модели.

SF_6	m	n	r_p / r_m	$\varepsilon_p / \varepsilon_m$	$C_g(P)$	$\Delta, \%$
Для $m = 6$	6	24	1,07271	0,81122	0,9968	0,32
$n = 29,78$	7	20	1,07549	0,79296	0,9888	1,02
$\Delta = 0,01\%$	6	15	1,08309	0,79242	0,93452	6,548

Казалось бы, на этом аналитические возможности нового подхода исчерпаны. Однако напомним еще раз об идее, положенной в основу нашей работы – адекватная потенциальная кривая ММВ должна хранить ту «генетическую» информацию о свойствах молекул, которая отражается в конкретных свойствах веществ. Именно это служит основанием для

поиска корреляций между «фундаментальными» свойствами веществ и «фундаментальными» особенностями адекватных ПК, т.е. координатами особых точек. Именно эта идея открывает новые направления работы благодаря аналитико-расчетным возможностям модели оболочек. Если первым шагом стала возможность расчета параметров ММ ПК, то следующим и даже более значимым стала выявленная связь координат двух точек перегиба – $P(r_p, \varepsilon_p)$ на ПК и $K(V_c, T_c)$ на критической изотерме.

За неимением места мы не приводим простые физические обоснования установленных совпадений, но отсылаем к нашим работам. Весьма подробно связь V_c с координатами особых точек ПК была исследована нами в [14] (о некоторых результатах мы скажем позже). Возможность расчета и прогноза критической температуры T_c были показаны в [15]. Очевидно, что прямой расчет межмолекулярных кривых, подтверждающий связь координат точки перегиба ПК с критическими параметрами V_c и T_c , служит подтверждением получения адекватной физически обоснованной ПК и решением в первом приближении задачи выбора адекватного потенциала. Здесь мы, приняв в качестве доказательства получения АПК приведенную выше информацию, сосредоточимся на изучении того, как априорное задание формы ПК влияет на качество прогноза фундаментальных характеристик.

Из (4-6) следует, что априорное задание формы ПК Ми $(n-m)$, т.е. индексов, должно привести к определенному произволу в задании ФФ и/или непосредственно параметров МП, т.е. координат особых точек ПК. В свою очередь, в реализуемой модели это должно привести к отклонению при прогнозе фундаментальных характеристик вещества, образованного из этих модельных объектов, поскольку именно в этих значениях должна проявляться наиболее общая физическая характеристика реальной молекулы. Проверим это. Воспользуемся возможностью рассчитать ФФ для модели оболочек.

3.5. О результате априорного задания формы ПК при прогнозе V_c .

Используем с целью апробации методики установленную нами [10,14,32] связь r – координаты точки перегиба АПК с критическим молярным объемом вида: $V_c = r_p^3$ (соответствующие размерности: $см^3/моль$ и Å^3). Выберем в качестве объекта исследования молекулу SF_6 и положим априори $n=24$. Найдем по формуле (9), связывающей значения g_s и индекса n , что $g_s=1,12$. Для двух значений жесткости рассчитаем значения приведенной r -координаты точек перегиба двух ПК: «априорной» $n=24$ ($g_s=1,12$): $r_p=2,115$ и прогнозируемой с $n=29,78$

($g_s = 0,88$): $r_p = 1,899$ (применяем формулы работы [14]). Отношение двух расчетных (в приведенных величинах) величин V_C : $9,468/6,842 = 1,38$. Тогда, с учетом того, что для SF_6 (при $g_s = 0,88$) прогноз дает $V_C = 198 \text{ см}^3/\text{моль}$, что практически совпадает с известными значениями (199 [33] и 194 [34]), прогноз для SF_6 (при $g_s = 1,12$) должен дать значение $V_C = 273,24$, что на 38% больше корректного прогноза и весьма далеко от известных экспериментальных значений. Еще большее расхождение прогноза и эксперимента для критического молярного объема получается (больше 100%), если произвольно задать $n = 15$.

3.6. О результате априорного задания формы ПК при прогнозе T_C .

В модели оболочек было показано, что для глобулярных молекул имеет место совпадение с точностью до нескольких процентов ε -параметра этой точки с критической температурой T_C флюидов из этих молекул. Здесь оценим, к чему приведет априорное задание формы ПК при прогнозе критической температуры SF_6 . (Нами в [15] опробованы два способа расчета энергетической координаты точки перегиба ПК CO , применение которых дает: для SF_6 – $\Delta T_C = 0,1\%$; $1,8\%$; первые цифры – расчет по результирующей ПК; вторые – по предложенным в работе формулам). Выберем, как в предыдущем разделе, $n = 24$ (вместо 29,8, см. таблицу 1). Показали расчетом, что такое значение индекса n будет получено, если жесткость $g_s = 1,12$.

Оценив только основной вклад в значение параметра ε_p (по формуле работы [15]), который дает $462,4K$, получим, что различие между экспериментальным значением T_C и значением ε_p – координаты точки перегиба ПК составит отнюдь не 2% (как для случая $g_s = 0,88$), но не менее 50%. И это даже без учета поправки со стороны взаимодействия типа оболочка – центр (формулы приведены в той же работе), что увеличит результат.

Установленные соотношения можно рассматривать как подтверждение высказанного нами предположения о связи фундаментальных свойств «реальной» поверхности потенциальной энергии ММВ и адекватных ПК, которые проявляются в фундаментальных характеристиках вещества. Поскольку для модели оболочек все параметры могут быть рассчитаны, рассмотренный метод выбора формы адекватных ПК является чисто прогностическим, отличаясь от стандартного, который опирается на информацию о свойствах вещества, но не молекул.

3.7. Апробирование проверочного критерия – включение информации о критических параметрах.

Вернемся к полученному выше универсальному проверочному критерию (4-6) и покажем, как еще он может быть использован. Будем исходить из выявленной связи координат двух особых точек двух уровней описания свойств: точки перегиба ПК (согласно математическому определению) и точки K на критической изотерме, в которой имеет место равенство нулю двух первых производных давления по объему (в физической литературе она стандартно называется точкой перегиба). Применим найденные соотношения следующим образом. Заменим в (4) значения двух параметров - координат точки перегиба на критические параметры. Проведем расчет критерия по формуле (4) или (5). Результаты – в последнем столбце таблицы 1. Налицо близость к 1. Обе методики себя оправдывают.

3.8. Объяснение антибатной зависимости для значений ε, r – параметров потенциалов, восстановленных по свойствам веществ

Многие авторы отмечают, что если значения параметров МП восстанавливаются по свойствам вещества, то – для заданного потенциала – между данными разных авторов имеет место вполне определенная зависимость. Укажем, что в математике она называется антибатной и для рассматриваемого случая выглядит следующим образом. Если для разницы между двумя одноименными параметрами двух МП имеет место знак плюс, то для разницы значений другого параметра имеет место знак минус. Т.е. если $(r_m(1) - r_m(2)) > 0$, то $(\varepsilon_m(1) - \varepsilon_m(2)) < 0$. В рамках новой модели такое поведение вполне объяснимо и даже предсказуемо – по крайней мере, на качественном уровне. Покажем это.

Обратимся к одному из уравнений, связывающих параметры и индексы (n, m) ПК – в форме (6). Если форма МП не меняется, правая часть (6) значения не меняет. Воспользуемся установленной связью критических параметров с координатами точки перегиба ПК и произведем соответствующую замену в числителе в левой стороне (11). Т.к. вещество одно и то же, этот набор также остается неизменным. Отсюда следует, что произведение параметров $\varepsilon_m r_m$ также должно остаться неизменным. Это возможно только в случае антибатной зависимости, о которой идет речь. Если авторы по свойствам вещества восстановят значение r_m , которое будет больше, чем параметр сравнения, то значение другого параметра ε_m должно оказаться меньше, чтобы общее уравнение связи не нарушилось.

В заключение приведем дополнительные подтверждения возможностей новой модели.

Корреляция, впервые выявленная нами между критическим молярным объемом V_C и элементарным критическим молекулярным объемом $(r_p^u)^3$, дала возможность выстроить иерархию связей между V_C и эффективными собственными объемами модельных объектов, соответствующих особым точкам ПК (нуль, минимум, перегиб) [14]. Для конкретного случая глобулярных молекул с g_s , близким к единице, получили $V_C = 2,87b(r_0) = 2,33b(r_m) = 1,91b(r_p^u)$. (Обратим внимание, что коэффициенты весьма близки к тем значениям, которые дают известные УС: Ван-дер-Ваальса – 3; Дитеричи – 2; значение 2,5 приводит в [35] Смирнов Б.М., с опорой на идеи скейлинга). При конкретном прогнозе эти значения будут варьировать – в зависимости от значения фактора g_s .

Из предположения об адекватности модельного потенциала, сделанного нами в начале работы, логично вытекает допущение об адекватности сил взаимодействия модельных объектов. Это дает основания ввести в рассмотрение силовую кривую $F(r) = -dU/dr$ и ее точку перегиба – новую особую точку межмолекулярных кривых.

Из полученного для второй производной силовой кривой (для МП Ми($n-m$)) выражения и условия обращения его в нуль в точке с координатой r_p^f следует связь между r – координатами двух точек перегиба P^U и P^F – соответственно потенциальной и силовой кривых:

$$\frac{r_p^u}{r_p^f} = \left(\frac{m+2}{n+2} \right)^{\frac{1}{n-m}}.$$

Это соотношение позволяет дополнить [14] приведенный выше ряд иерархии новой связью критического объема с очередным собственным объемом объекта, определяемым значением новой координаты:

$$V_C = 1,51b(r_p^f). \quad (11)$$

Проведенный анализ позволил получить весьма интересный результат. Авторам, имеющим дело с проблемами прогнозирования свойств веществ, хорошо известен цикл работ Л.П. Филиппова [34, 36-37], основанный на идеях теории термодинамического подобия. В качестве основы расчетных алгоритмов в них широко применялось эмпирически установленное Л.П.Филипповым соотношение между критическим объемом V_C (в $см^3/моль$) вещества и величиной, пропорциональной собственному объему молекул,

$$V_C = 0,792(d + \sigma)^3. \quad (12)$$

(Надо отметить, что автор всюду применяет нестандартное обозначение и у него σ – это ван-дер-ваальсов размер атома, т.е. $u(\sigma) = -\varepsilon$, а не $u(\sigma) = 0$). В монографии [34] указывается, что среднее квадратичное отклонение

данных от формулы (12) для сотни веществ лишь немногим превышает процент. Приведем цитату из этой книги: «Заслуживает внимания и требует объяснения тот факт, что при равных $d + \sigma$ одинаковый критический объем имеют вещества с молекулами очень разной формы: и компактными сферически-симметричными, и вытянутыми, и существенно асимметричными». И далее автор рассуждает: «Это утверждение, конечно, должно иметь свой «уровень точности» и в принципе нельзя думать, что более тонкие детали структуры вообще не сказываются на величине критического объема. Указанный «уровень точности» (один процент) однако довольно высок». Величина $d + \sigma$ рассматривалась как поперечник модельной молекулы (и измерялась в ангстремах).

Проведенный нами анализ привел к выводу, что после привлечения в модель точки перегиба силовой кривой и соответствующего эффективного объема модельного объекта эмпирическое соотношение Филиппова (12) совпадает с найденным нами расчетом выражением (11). Отсюда следует, что в свое время в соотношении (12) Л.П. Филиппов эмпирически вышел на очередную особую точку межмолекулярных кривых, а именно – на точку перегиба P^f силовой кривой с координатой r_p^f . Последнее же может рассматриваться как еще одно доказательство адекватности прогнозируемых межмолекулярных потенциалов, подтверждаемое связью макро- и микрохарактеристик.

4. Заключение

Для двух молекулярных моделей: взаимодействующих точечных центров и сферических оболочек (СО) представлены новые результаты. Из общего уравнения, которое связывает 6 параметров потенциальной кривой (ПК) Ми ($n-m$): четыре координаты точек минимума и перегиба и два индекса, следует, что индексы не могут задаваться произвольно. Этот вывод подтвержден результатами ряда проверок, основанных на расчетных возможностях второй модели, в которой ПК СО идентифицируется однозначно управляющим параметром g_s (жесткость оболочки). Этот фактор имеет физический смысл и определяется из минимума информации об устройстве молекулы. Физически обоснованной ПК из семейства ПСО отвечает ПК-аналог в семействе Ми ($n-m$), значения индексов которой удастся найти.

В то же время, априорному выбору индексов n, m отвечает соответствующий произвол в модели оболочек, когда физически определенное значение жесткости g_s объекта заменяется (на основании полученных расчетных выражений) другим – неадекватным значением. Показано, что эта замена ведет к ошибкам при прогнозе критического

молярного объема и критической температуры, который осуществляется на основе расчетной информации о координатах точки перегиба ПК.

Полученные в работе результаты, апробированные для глобулярных молекул, являются, несомненно, весьма обнадеживающими и требуют продолжения исследований.

Библиографический список:

1. Алибеков, Б.Г. Расчет параметров потенциала сферической оболочки молекул. Учет взаимодействий с центральным атомом / Б.Г. Алибеков, Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59. – № 8. – С. 1974-1978.
2. Петрик, Г.Г. Связь потенциала сферической оболочки с потенциалом Ми ($m-n$). Критерий выбора индексов ($m-n$). Расчет параметров/ Г.Г. Петрик, Б.Г. Алибеков // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61. – № 5. – С. 1228-1234.
3. Петрик, Г.Г. Потенциал сферической оболочки. Общие соотношения между параметрами потенциалов взаимодействия свободных и связанных атомов/ Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62. – № 12. – С. 3257-3263.
4. Петрик, Г.Г. В поисках адекватных моделей. О новом подходе к получению термических уравнений состояния и его возможностях / Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева// Вестник ДНЦ РАН. – 2007. – № 27. – С. 5-12.
5. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1. Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик// Мониторинг. Наука и технологии. – 2009. – № 1. – С. 43-59.
6. Петрик, Г.Г. Однопараметрическое семейство уравнений состояния на основе модели точечных центров и его связь с однопараметрическим законом соответственных состояний / Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – №1. – С. 67-78.
7. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 2. Поиски оптимальной функциональной формы притягивательного вклада / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 2. – С. 79-92.
8. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 3. Поиски оптимальной формы отталкивательного вклада / Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 3. – С. 84-97.
9. Петрик, Г.Г. О системном подходе к моделированию объектов и их свойств на молекулярном и термодинамическом уровнях / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 2 (7). – С. 86-101.
10. Петрик, Г.Г. О возможности расчета критических параметров (T_c, V_c) вещества на основе информации о взаимодействии образующих его молекул/ Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский, З.Р. Гаджиева // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Специальный выпуск № 10. – С. 301-304.
11. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния для модели взаимодействующих точечных центров и управляющем параметре молекулярного уровня / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – №4 (9). – С. 81-90.

12. **Петрик, Г.Г.** О некоторых возможностях модели сферических оболочек в атом-атомном приближении / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 1 (10). – С. 86-98.
13. **Петрик, Г.Г.** К вопросу о выборе формы потенциалов межчастичного взаимодействия на основе молекулярной информации / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 2 (11). – С. 71-83.
14. **Петрик, Г.Г.** Об иерархии связей критического молярного объема веществ с эффективными собственными объемами молекул в особых точках межмолекулярных кривых / Г.Г.Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 4 (13). – С. 80-92.
15. **Петрик, Г.Г.** Выбор межмолекулярной потенциальной кривой и расчет критической температуры флюида на основе молекулярной информации / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2013. – № 1 (14). – С. 77-89.
16. **Петрик, Г.Г.** О смысле и связи управляющих параметров моделей молекулярного и термодинамического уровней / Г.Г.Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2013. – № 3 (16). – С. 43-60.
17. **Петрик, Г.Г.** О некоторых возможностях простой молекулярной модели на термодинамическом уровне / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2009. – Вып. 1. – С. 90-96.
18. **Петрик, Г.Г.** Об однопараметрическом семействе уравнений состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2010. – Вып. 2. – С. 112-118.
19. **Петрик, Г.Г.** О двух управляющих параметрах модели взаимодействующих точечных центров и их смысле / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 181-187.
20. **Петрик, Г.Г.** Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и его модификации в модели взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2012. – Вып. 4. – С. 235-247.
21. **Mie, G.** Zur Kinetischen Theorie der einatomigen Korper / G. Mie // Annalen der Physik. – 1903. – № 11. – S. 657-672.
22. **Борн, М.** Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь. – М.: ИЛ, 1958. – 488 с.
23. **Недоступ, В.И.** Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых / В.И. Недоступ, Е.П. Галькевич. – Киев: Наукова Думка, 1986. – 196 с.
24. **Никольский, С.М.** Курс математического анализа / С.М. Никольский. – Москва: Наука, 1983. – 464 с.
25. **Петрик, Г.Г.** Моделирование взаимодействий многоатомных молекул для расчета теплофизических свойств жидкостей и газов: автореферат дисс...канд. физ.-мат.наук : 01.04.14 / Петрик Галина Георгиевна. – Махачкала, 1998. – 23 с.

26. **Kihara, T.** Virial coefficients and models of molecules in gases / T. Kihara // *Reviews of Modern Physics*. – 1953. – V. 25. – № 4. – P. 831-843.
27. **Thakkar, A.Z.** Atomic interactions in the heavy Noble gases / A.Z. Thakkar, V.A. Smith // *Molecular Physics*. – 1977. – V. 27. – № 1. – P. 191-208.
28. **Nezbeda, I.** Simple pair potential model for real fluids. III. Parameter determination and a revised model for spherical molecules / I. Nezbeda // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 1981. – V. 31. – № 6. – P. 563-572.
29. **De Rocco, A.G.** Second virial coefficient for the spherical shell potential / A.G.de Rocco, W.G. Hoover // *Journal of Chemical Physics*. – 1962. – V. 36. – I. 4. – P.916-926.
30. **Lambert, J.A.** The potential between pairs of quasi-spherical molecules / J.A. Lambert // *Australian Journal of Chemistry*. – 1959. – V. 12. – P.109-113.
31. **McKinley, M.D.** Intermolecular potential-energy functions for pairs of simple polyatomic molecules / M.D. McKinley, T.M. Reed III // *Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 42. – I. 11. – P. 3891-3899.
32. **Петрик, Г.Г.** О прогнозировании значений критического объема молекулярных соединений на основе адекватного потенциала межмолекулярного взаимодействия / Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева // *Международная конференция «Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах»: Тезисы докладов, Махачкала (6-9 сентября 2000)*. – Махачкала: ИФ ДНЦ РАН. – 2000. – С. 296-297.
33. **Рид, Р.** Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд. – Л.: Изд-во Химия. Ленинградское отделение, 1971. – 701с.
34. **Филиппов, Л.П.** Подобие свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1978. – 255 с.
35. **Smirnov, B.M.** *Statistical Physics and Kinetic Theory of Atomic Systems* / B.M. Smirnov. – М.: Institute for High Temperature of RAS, 2001. – 330p.
36. **Филиппов, Л.П.** Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П.Филиппов. – М.: Московский университет, 1988. – 252 с.
37. **Филиппов, Л.П.** Закон соответственных состояний / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1983. – 87 с.