Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 636.7:539.196

КРИТЕРИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ: ИХ ИСТОЧНИКИ И ПРОГНОЗ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

Г.Г. Петрик

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН»
367030, Россия, Махачкала, проспект Шамиля, 39а
galina_petrik@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.363

Аннотация. К ряду известных критериев термодинамического подобия добавлен еще один – управляющий фактор нового однопараметрического семейства уравнений. Установлена его связь с характеристиками молекулярного уровня. Результаты, полученные ранее на атомно-молекулярном уровне моделирования объектов и взаимодействий, дают возможность прогнозировать значения ряда критериев на основе минимума информации о молекулах.

Ключевые слова: модель взаимодействующих центров, критерии подобия, управляющий фактор, модель сферических оболочек, жесткость объекта, критический фактор сжимаемости, прогноз критериев подобия.

1. Определяющие критерии термодинамического подобия

Известно, что в области исследований, связанной с идеями термодинамического подобия и законом соответственных состояний, наибольший интерес вызывает однопараметрическое приближение:

$$Z = Z(\tau, \varphi, \pi, a),$$

где $Z = PV/RT$ – фактор сжимаемости, $\tau = T/T_c$, $\varphi = V/V_c$, $\pi = P/P_c$ – приведенные температура, объем, давление (относительно критических параметров T_c , V_c , P_c), a – определяющий критерий термодинамического подобия (ОКТП). Вещества с одинаковым значением ОКТП образуют группы термодинамически подобных. Самыми известными ОКТП являются: критический фактор сжимаемости (КФС) Z_c , ацентрический фактор ω_p Питцера и критерий α_R Риделя. По причинам, которые станут понятны, мы дополним этот перечень критерием А Л.П. Филиппова [1]. Три последних ОКТП были определены по давлению насыщенных паров при температуре, достаточно близкой к температуре кипения. Согласно [1-3], вид ОКТП А:

$$A = 100\pi \text{ при } \tau = 0,625. \quad (1)$$

Все шкалы ОКТП могут быть связаны между собой, как показано в [2-3]. Например, соотношения между тремя ОКТП и Z_c имеют вид:

$$\begin{aligned} \lg A &= 18,697Z_c - 4,790, \quad Z_c = 0,2563 + 0,05351 \lg A, \\ \omega_p &= 3,5851 - 12,422Z_c, \quad \alpha_R = 23,1776 - 61,08Z_c. \end{aligned} \quad (2)$$

Экспериментальные значения КФС принадлежат интервалу: 0,30–0,20 [4]. КФС большинства веществ попадает в еще более узкий

интервал – 0,285–0,25. Объяснений этому в литературе мы пока не встретили. Напомним, что обратная КФС величина – критический коэффициент $K_c = RT_c / P_c V_c$ применялась на раннем этапе (соответствующие значения K_c : 3,33–4,0).

Сравним определения трех критериев подобия – A , Z_c и K_c :

$$A = 100\pi_{\tau=0,625} = 100 \left(\frac{P}{P_c^R} \right)_{\tau=0,625}, \quad K_c = \frac{1}{Z_c} = \frac{P_c^{id.gas}}{P_c^R}, \quad Z_c = \frac{P_c^R}{P_c^{id.gas}}.$$

Обозначение критического давления P_c снабжено нами верхним индексом « R », чтобы подчеркнуть разницу между «реальным» и идеально-газовым состоянием. В одинаковых единицах – P_c^R – выражены именно K_c и A (определение для $P_c^{id.gas} = \frac{RT_c}{V_c}$ следует из УС идеального газа $PV = RT$). Поэтому искать корреляцию более логично не между величинами A и Z_c , но между A и K_c (это же относится к ω_p). При $Z_c = 0,289$ (оно очень близко к значению Z_c для веществ из одноатомных молекул) получаем равные значения $A = 3,45$ и $K_c = 3,45$ и это значит, что для выбранного вещества приведенное давление насыщающих паров при заданной температуре в 100 раз меньше приведенного давления «идеального» газа при T_c .

Зафиксируем первую цепочку-иерархию ОКТП (управляющих параметров): $A - Z_c - K_c$.

Вопрос о форме УС в общем виде не решен вследствие сложности. На наш взгляд, проблема заключается как в определении формы приведенного УС, так и выборе такого ОКТП, который был бы явно связан с межмолекулярным взаимодействием. С этой целью обратимся к самым простым молекулярно-термодинамическим моделям (термин Путилова К.А. [5]).

2. Модель точечных центров. Трехпараметрическое УС

Самая простая из моделей – это «молекулы» в виде точечных центров (материальных точек) с притяжением и отталкиванием. Можно ожидать, что на ее основе имеется множество УС (как множество модификаций УС Ван-дер-Ваальса (ВДВ), предложенного для сфер). Однако в литературе обсуждается только УС идеального газа, когда в системе отсутствует взаимодействие, связанное с наличием у частиц потенциальной энергии.

Трехпараметрическое УС для системы взаимодействующих ТЦ (ВТЦ) было получено нами на основе «доваальсовой» информации и исследовано в цикле работ (см. [6-9] и библиографию в них).

Взаимодействие ТЦ таково: отталкивание жесткое, притяжение оптимизировано по сравнению с моделью ВДВ (снято условие слабости). Параметры b и c , имеющие подобный смысл, позволили ввести фактор, связанный с действующими силами притяжения и отталкивания, и сравнивающий их проявления в отношении доступного для ТЦ объема:
 $\chi = c/b$

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (3)$$

2.1. Управляющий параметр χ термодинамического уровня

Выражения для всех параметров УС ВТЦ получены [9] в виде явных функций χ (при условии $\chi = const$ использован метод из [10]): α , β , σ , $Z_c = f_i(\chi)$. В результате трехпараметрическое УС ВТЦ (в форме (3)) превращается в однопараметрическое семейство УС ВТЦ, а параметр χ – в управляющий параметр термодинамического уровня модели. Эти результаты могут рассматриваться как подтверждение в рамках весьма простой модели – однопараметрического закона (или принципа) соответственных состояний [6], а сам управляющий параметр χ – претендовать на роль нового ОКТП. При этом форма УС в отличие от первого подхода (на основе идей подобия) получена раньше, чем установлен критерий подобия.

Формула для расчета Z_c имеет вид:

$$Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi+1)(\chi-1)+2\chi+1}}.$$

Показано, что в семействе УС ВТЦ (3) имеется множество УС с «реалистичными» значениями КФС 0,28–0,25, которые отвечают интервалу значений χ – 2,5–10. В работе [7] показано, что такие значения вполне обоснованы для конденсированного состояния вещества. Два важнейших аспекта этой проблемы рассмотрены в [8, 11].

Вопрос, требующий решения – чем определяется значение фактора χ , являющегося новым ОКТП и явно связанного с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ)?

2.2. Управляющий параметр θ молекулярного уровня модели

Во все выражения, полученные в [9] для параметров УС ВТЦ (3), входит величина, для которой мы ввели обозначение θ :

$$\sqrt[3]{1+\chi} = \theta, \quad \chi+1 = \theta^3. \quad (4)$$

Вид параметров УС [12] как функций переменной θ еще более прост:

$$Z_c = \frac{1 + \theta + \theta^2}{(1 + \theta)^3}.$$

Значения параметра θ , определяющие весь спектр реалистичных значений КФС, лежат в интервале: 2,2–1,5. Интервал 2,0–1,7 дает самые вероятные «экспериментальные» значения КФС. Что касается критического коэффициента, то имеются значения, для которых практически точно $K_c/2 = \theta$. Интересно, что этому отвечает «самое среднее» значение КФС $Z_c = 0,275$. Эти факты также подталкивают к поиску смысла определяющего параметра θ модели.

Было найдено [12], что управляющий параметр θ связан с проявлением сил на молекулярном уровне и равен отношению диаметров двух сферических эффективных собственных объемов – один из них проявляет ТЦ в результате жесткого отталкивания, и второй – результирующий эффективный собственный объем, который проявляется у ТЦ в результате действия обеих сил – отталкивания и притяжения:

$$\theta = (1 + \chi)^{1/3} = \frac{d^h}{d^{ES}}. \quad (5)$$

Зафиксируем вторую цепочку-иерархию связей между управляющими параметрами (ОКТП): $\theta - \chi - Z_c - (K_c)$.

3. Модель сферических оболочек (молекулярный уровень)

Ограниченность модели молекулы в виде точечного центра заставляет переходить к более реалистичной модели. Первые результаты для модели сферических оболочек применительно к описанию межмолекулярных взаимодействий были получены нами более четверти века назад [13]. Главным оказалось то, что удалось найти наиболее общую характеристику объекта, отражающую универсальный факт электронно-ядерного устройства молекул. Мы назвали ее жесткостью g_s . Поскольку именно она формирует характер взаимодействия оболочек, т.е. определяет абсолютные значения параметров и форму потенциальной кривой (потенциала сферических оболочек), мы идентифицировали ее как управляющий параметр модели или максимально информативный фактор (МИФ).

3.1. Управляющий параметр модели сферических оболочек. ММВ

Приведем основную информацию о МИФе модели. Подробности в [14]. Новый параметр (жесткость) g_s был введен на основании представления многоатомной молекулы в виде свободно вращающейся электронно-ядерной системы, характеризуемой двумя размерами: d_g

(размер остова, формируемого конфигурацией точечных ядер) и d_{EH} (размер объекта в целом, включая электронные оболочки):

$$g_s = (d_{EH} - d_g) / d_g.$$

Для другой модели молекулы – как организованной системы атомов – конкретизировали эту характеристику следующим образом:

$$g_s = [(d + \sigma) - d] / d = \sigma / d,$$

где σ – эффективный размер свободного атома (иначе, параметр потенциала Ми(12–6), который предположительно моделирует энергию взаимодействия пары свободных атомов), d – удвоенная длина химической связи атома, входящего в молекулу (диаметр соответствующей этому атому оболочки, на которой центр этого атома зафиксирован).

Теоретически интервал значений g_s может меняться от 0 до ∞ . Однако уже на первом этапе он был нами существенно ограничен: 0,3–3,5 (подробнее в [13, 14]). Формально общий интервал значений МИФа g_s можно разделить на три, в которых $g_s < 1$, $g_s \approx 1$, $g_s > 1$. Оказывается, что в таком разделении есть смысл. Анализ доступных нам для потенциала сферических оболочек данных [15] позволил увидеть, что в эти три интервала попадают молекулы различных типов. Например, значения фактора g_s для двухатомных молекул оказываются больше 1 (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Значения фактора g_s для двухатомных молекул

Молекула	H_2	N_2	O_2	F_2	Cl_2	C_2H_6
g_s	3,45	2,52	2,29	1,95	1,72	2,47

Для симметричных молекул-глобул все рассчитанные значения g_s группируются в области, центром которой является 1 (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Значения фактора g_s для симметричных молекул-глобул

Молекула	CF_4	CCl_4	SF_6	UF_6	SiF_4	$Si(CH_3)_4$	$C(CH_3)_4$
g_s	1,043	1,265	0,88	0,78	0,935	1,0057	1,258

3.2. Параметр, формирующий жесткость индивидуального объекта

Подробный анализ модели оболочек показал, что жесткость индивидуального модельного объекта, которая определяет характер ММВ, определяется величиной области перекрывания атомных оболочек (АО) в молекуле. Эту величину можно связать с подгоночным параметром различных квантово-механических моделей [16, 17] β – степенью

перекрывания АО, которая, очевидно, теоретически может меняться от 0 до 100% $\beta = \Delta_n, \% = [\sigma - d] / \sigma \cdot 100\% = (1 - 1/g_s) \cdot 100\%$.

В общем случае этот параметр зависит от соотношения между размерами атомов, образующих молекулу. Допущение, что АО имеют одинаковые размеры и что области перекрывания одинаковы, упрощает полученную расчетную формулу для жесткости многоатомной «молекулы»:

$$g_s = \frac{1}{(n-1)(1-\beta)}. \quad (6)$$

Здесь n – число атомов в направлении, в котором молекула имеет наибольшую длину, что определяет линейный размер «жесткого» модельного объекта (М/О), вращающегося как целое, т.е. общий его диаметр, складывающийся из эффективных размеров n (2,3,4,...) атомов. Последний можно оценить, учтя, что атом, входя в молекулу, меняет свои свойства, в том числе и размер [18]:

$$g_s = \frac{g_s^* + 0,08}{0,8235}, \quad g_s^* = \frac{1}{(n-1)(1-\beta_a^m)}. \quad (7)$$

Зафиксируем третью цепочку-иерархию связей управляющих параметров (молекулярные уровни): $(\beta_a^m, n) - g_s^* - g_s$.

4. Об упущенной возможности связать управляющие параметры термодинамического и молекулярного уровней

Вернемся к началу нашей статьи и критерию подобия A . На работы Л.П. Филиппова, основанные на идеях термодинамического подобия, до сих пор ссылаются теплофизики. Однако с позиций развиваемого нами подхода гораздо больший интерес представляет то направление работ известного автора, которое подключало к полученным им эмпирическим «термодинамическим» результатам «молекулярные» соображения.

На наш взгляд, самое важное – это то, что на основе анализа массива доступных структурных данных о размерах молекул и атомов им было эмпирически найдено [1-3] выражение для ОКТП A , определенного на термодинамическом уровне в виде (1) (для $A \geq 1$):

$$A = 4 - 8(d/(d + \sigma))^2. \quad (8)$$

Приведем цитату из последнего параграфа монографии [1] 1978 года: «Явный вид связи ОКТП A со структурными характеристиками молекул дает возможность рекомендовать ввести видоизмененный критерий подобия:

$$\Omega = (4 - A)/8 = (d/(d + \sigma))^2,$$

который (для $A \geq 1$) более просто и непосредственно связан с

микроскопическими параметрами. Критерий Ω удобен тем, что обращается в нуль для одноатомных веществ. Использование буквы Ω отражает идейную связь этого критерия с «ацентрическим фактором» Питцера ω . (При малых ω имеется прямая пропорциональность $\omega \sim \Omega$).

Мы хотели бы подчеркнуть другое. К сожалению, переход к критерию Ω не состоялся. В то же время, при переходе он мог бы быть записан в виде:

$$\Omega = \left(\frac{1}{1 + \sigma/d} \right)^2.$$

Очевидно, это означало бы отказ от ОКТП А и замену его новым критерием. Возможно, что был бы сделан следующий шаг и заново поставлен вопрос о смысле величины σ/d , определяющей этот критерий. И, может быть, уже 40 лет назад исследования на этом уровне привели бы к выявлению параметра g_s , который впоследствии нами был назван МИФом объекта, жесткостью сферической оболочки, и связанными с ним знаниями.

В то же время, очевидно, что из этого соотношения прямо следует возможность замены так и неиспользованного автором параметра Ω на введенный нами – и оказавшийся для модели управляющим – параметр g_s .

Реализованная цепочка-иерархия связей параметров: $(\sigma, d + \sigma) - A$. Нереализованная цепочка связей (переход от А к g_s): $(\sigma, d + \sigma) - A - \Omega - \sigma/d - g_s$.

5. От индивидуальной молекулы – к УС вещества

В этом разделе вернемся к выявленным управляющим параметрам, о которых шла речь в статье, и объединим возможности двух цепочек связей: $(\beta_a^m, n) - g_s^* - g_s$ и $A - Z_c - K_c$.

Из соотношения (8) и определения МИФа в виде $g_s = \sigma/d$ получим выражение, связывающее управляющие параметры термодинамического уровня – ОКТП А – и молекулярного уровня – g_s :

$$A = 4 - 8/(1 + g_s)^2. \quad (9)$$

При этом нужно учесть, что параметр σ в работах Филиппова – это Ван-дер-Ваальсов размер свободного атома ($U(\sigma) = -\varepsilon$, а не $U(\sigma) = 0$). Тогда:

$$A = 4 - 8/(1 + 1,12g_s)^2. \quad (10)$$

Как результат расчетов по полученным выше формулам мы представляем сводную Таблицу 3 для управляющих параметров двух уровней – молекулярного и термодинамического.

Согласно [2], индивидуальность вещества однозначно характеризуется безразмерным параметром A . Наибольшее значение A для неметаллических веществ – у инертных газов ($A \approx 4$). Вопреки распространенному мнению, члены гомологических рядов не образуют группы термодинамически подобных, каждый из членов ряда имеет отличное от других значение A .

Таблица 3. Значения управляющих параметров двух уровней – молекулярного и термодинамического

θ	χ	Z_c	K_c	$K_c / 2$	lgA	A	g_s	g_s^*
1	0	0,375	2,666	1,333	2,219	165,46	-	-
1,2	0,73	0,34	2,941	1,4705	1,564	36,68	-	-
1,2599	1	0,333	3,000	1,500	1,439	27,49	-	-
1,3	1,197	0,328	3,049	1,5245	1,340	21,89	-	-
1,47	2,176	0,307	3,254	1,627	0,9533	8,98	-	-
1,5	2,375	0,304	3,289	1,6445	0,8916	7,791	-	-
1,6	3,096	0,294	3,401	1,705	0,7046	5,066	-	-
1,64	3,41	0,289	3,452	1,726	0,6112	4,085	-	-
1,65	3,49	0,288	3,47	1,735	0,5925	3,913	7,66	-
1,68	3,74	0,286	3,508	1,7504	0,555	3,590	2,5	-
1,7	3,912	0,284	3,521	1,7605	0,5177	3,294	2,1059	1,654
1,76	4,45	0,279	3,58	1,79	0,4271	2,674	1,19	0,9
1,792	4,754	0,276	3,623	1,8110	0,3682	2,334	1,063	0,750
1,8	4,834	0,275	3,636	1,8175	0,3495	2,236	1,008	0,748
1,9	5,86	0,267	3,745	1,8725	0,200	1,585	0,7298	0,521
2,0	7,00	0,259	3,861	1,9305	0,0505	1,123	0,5941	0,409
2,1	8,26	0,252	3,966	1,983	0	1	0,565	
2,15	8,93	0,249	4,02	2,01	-0,144	0,718	0,501	
2,2	9,65	0,245	4,081	2,0405	-0,2112	0,615	0,4782	0,3138
2,3	11,17	0,239	4,184	2,082	-0,3228	0,475	0,4507	0,2911

Отказавшись от идеи перехода к другому, связанному с A , критерию подобия, в дальнейшем Л.П. Филиппов занимался исследованием связи A с составом и структурой молекул и пришел к заключению, что A определяется общим числом периферийных атомов молекулы, причем в конечную формулу входят некоторые структурные инкременты атомов – меньшие или равные единице.

Заметим однако, что такой подход не продвигает нас на следующий – атомный уровень, поскольку не включает информации об устройстве атомов.

В нашей же простой модели такая возможность появляется благодаря тому, что жесткость модельного объекта рассчитывается на основе сведений о его устройстве и степени перекрывания АО в молекуле.

(Очевидно, что последнее зависит от внутреннего устройства атомов. В рамках системного подхода, на который мы опираемся, следующим – очередным – шагом должно стать привлечение того минимума информации об устройстве атома, который заложен в ПСЭМ). Привлечем к анализу последний из введенных параметров – β . Предположим, что степень перекрытия β АО в молекуле может меняться от 0 до 50%.

Возьмем предельные значения $\beta = (0-1/2)$ и оценим для разных значений n в зависимости от степени перекрытия атомов в молекуле интервалы, в которых могут изменяться факторы g_s М/О, ОКТП вещества A (по формуле (10)) и КФС Z_c по (2):

1) $n = 2$,

$$g_s^* = \frac{1}{1-\beta_a^m} = \begin{cases} 1, \beta = 0 (g_s = \sigma/d = 1,3); \\ 3/2, \beta = 1/3 (g_s = 1,918); A = (2,67 \div 3,19 - 3,45), Z_c = 0,27 - 0,283 - 0,285; \\ 2, \beta = 1/2 (g_s = 2,5). \end{cases}$$

2) $n = 3$,

$$g_s^* = \frac{1}{2(1-\beta_a^m)} = \begin{cases} 0,5, \beta = 0 (g_s = 0,7); \\ 0,75, \beta = 1/3 (g_s = 0,92); A = (1,5 \div 2,06 - 2,67), Z_c = 0,266 - 0,273 - 0,279; \\ 1, \beta = 1/2 (g_s = 1,3). \end{cases}$$

3) $n = 4$,

$$g_s^* = \frac{1}{3(1-\beta_a^m)} = \begin{cases} 1/3, \beta = 0 (g_s = 0,5); \\ 0,5, \beta = 1/3 (g_s = 0,7); A = (0,7 \div 1,5 - 2,02), Z_c = 0,248 - 0,266 - 0,275; \\ 2/3, \beta = 1/2 (g_s = 0,9). \end{cases}$$

4) $n = 5$,

$$g_s^* = \frac{1}{4(1-\beta_a^m)} = \begin{cases} 1/4, \beta = 0 (g_s = 0,4); \\ 1/2, \beta = 1/2 (g_s = 0,7). \end{cases} A = (0,19 \div -0,95 - 1,5), Z_c = 0,255 - 0,266.$$

В модель Л.П. Филиппова включены вещества типа благородных газов из одноатомных молекул. Для них по формуле (8) при $d=0$ и $\sigma \neq 0$ получается $A=4$. В нашу модель включены только многоатомные молекулы. Формально можно подключить одноатомные, применив те же условия: $d=0$ и $\sigma \neq 0$, при этом должно быть $\beta=1$. Для них по той же формуле при $g_s = \infty$ $A=4$.

Если обратиться к справочной таблице, приводимой в монографии [1], и провести анализ данных по ОКТП A , то можно убедиться, что такое деление веществ на группы (в зависимости от числа атомов, определяющих линейный размер объекта) имеет место. Так, например, для таких веществ как углекислый газ (1,9(6)), закись азота (2,6), сернистый газ

(1,65), трехфтористый бор (2,10), треххлористый бор (2,13), четыреххлористый кремний (1,71), четыреххлористое олово (1,67), четыреххлористый углерод (2,06), четырехфтористый углерод (2,19) все значения КТП A принадлежат интервалу 1,5–2,67 для $n=3$.

Каковы наши возможности на данном этапе? Что мы можем?

Если мы будем иметь минимум информации о степени перекрывания атомных оболочек в конкретной молекуле и ее устройстве, полученные нами соотношения позволят следующее: 1) рассчитать жесткость (МИФ) модельной молекулы – сферической оболочки; 2) найти ОКТП A (как функцию жесткости); 3) рассчитать КФС (связанный с A); 4) найти управляющий фактор θ (по КФС); 5) найти управляющий фактор χ (через связь с θ); 5) найти приведенные параметры УС ВТЦ – α , β , σ . Этот набор параметров выделит УС в однопараметрическом семействе. Правда, оно не общее. Характер отталкивания – жесткий. И, кроме того, формулы для расчета параметров были получены при лимитирующем условии – c , $b = const$. Возможно, это условие задаст вполне определенное направление работ.

Собственно, в наших построениях критерий A – лишний, т.к. мы не намерены применять корреляции, основанные на нем, найденные в [1-3]. Мы уже выражали сожаление по поводу, что намеченный переход от A к другому критерию Ω не состоялся. При этом переходе мы имели бы корреляции термодинамических свойств непосредственно с жесткостью молекулы. По крайней мере, одно такое соотношение можно получить легко. Вернемся к расчетам и полученным оценкам КФС. В зависимости от числа атомов, определяющих размер модельного объекта, можно предложить несколько однотипных формул, связывающих КФС с управляющими молекулярными параметрами – и жесткостью. Далее мы концентрируем внимание на критическом коэффициенте (обращаем внимание – оба критерия – A и K – величины одного порядка).

Результаты расчетов КФС и K для разных значений θ приведены в Таблице 3. Оказалось, что параметры, относящиеся к двум уровням описания, могут быть связаны простой зависимостью:

$$K_C / 2 = 1,333 + (\theta - 1) \cdot 0,615, \quad 0,615 = \langle \operatorname{tg} \alpha \rangle.$$

Здесь α – угол наклона на графике зависимости $K_C / 2$ от θ (см. рис. 1).

Подобные формулы связывают K_C и g_s , их легко получить, воспользовавшись оценкой интервалов g_s и K_C для разного числа атомов, определяющих размер «молекулы». Заметим, что формула для жесткости получена в предположении, что размеры всех атомов в цепочке одинаковы. В то же время учет различия в размерах возможен и оказывает весьма существенное дифференцированное влияние на значение g_s . Кроме того,

возможно, было бы интересно исследовать отдельно случаи, когда число атомов в М/О четное и нечетное.

Рис. 1. Вид зависимости, связывающей критический коэффициент и управляющий параметр θ молекулярного уровня.

6. Заключение

Полученные результаты, связывающие управляющие параметры – критерии подобия – двух уровней и возможность их прогноза на основе информации о молекулах должны послужить основой для продолжения работ по конструированию физически обоснованных моделей термодинамического и молекулярного уровня.

Библиографический список:

1. Филиппов, Л.П. Подобие свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1978. – 255 с.
2. Филиппов, Л.П. Закон соответственных состояний / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1983. – 87 с.
3. Филиппов, Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1988. – 252 с.
4. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд. – Л.: Изд-во Химия. Ленинградское отделение, 1971. – 701 с.
5. Путилов, К.А. Термодинамика простейших жидкостей. Исследования по термодинамике / К.А. Путилов. – М.: Наука, 1973. – С. 105-120.
6. 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.
7. 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.

8. **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.
9. **Петрик, Г.Г.** О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 3. Поиски оптимальной формы отталкивательного вклада / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 3. – С. 84-97.
10. **Уэйлес, С.** Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – 304 с.
11. **Петрик, Г.Г.** О термических уравнениях состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости / Г.Г. Петрик // Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 7-10 сентября 2009: сборник трудов конференции. – Махачкала: Институт Физики ДНЦ РАН, 2009. – С. 270-273.
12. **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.
13. **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.
14. **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.
15. **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.
16. **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.
17. **Слэтер, Дж.** Электронная структура молекул / Дж. Слэтер. – М.: Мир, 1965. – 587 с.
18. **Тополь, И.А.** Электронное строение атомных кластеров металлов. Расчет Cr_2 методом ССП- X_α -рассеянных волн / И.А. Тополь, М.Т. Кузьминский, А.В. Багатурьянц // Журнал физической химии. – 1980. – Т. 54. – № 5. – С. 1142-1146.