

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

Р. М. Kessel'man, Теоретический расчет второго
вириального коэффициента для взаимодействия
свободных атомов,
TVT, 1968, Volume 6, Issue 3, 427–431

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt5514>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that
you have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.91

May 18, 2025, 01:28:50



УДК 533.75+539.196.6

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВТОРОГО ВИРИАЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ДЛЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВОБОДНЫХ АТОМОВ

И. М. Кессельман

Излагается метод теоретического расчета второго вириального коэффициента для системы, состоящей из свободных атомов, который базируется на использовании двухчастичных статистических сумм для «несвязанной» части фазового пространства.

При исследовании свойств диссоциированной смеси, состоящей из молекул и свободных атомов, кроме данных по молекулярным компонентам необходимо знать термодинамические величины, определяемые парным взаимодействием атомов с незаполненными электронными оболочками.

Потенциальная энергия такого взаимодействия зависит от взаимной ориентации спинов электронов сталкивающихся атомов. В зависимости от этого два атома могут взаимодействовать по нескольким потенциальным кривым, соответствующим различным электронным состояниям молекулы (кривые отталкивательного и притягательного типа). Если известны кривые потенциальной энергии $U_{\alpha_j} = U_{\alpha_j}(r)$ для каждого α_j -го электронного состояния молекулы, то в принципе можно рассчитать соответствующие величины второго вириального коэффициента $B_{\alpha_j}(T)$ по формуле

$$B_{\alpha_j}(T) = 2\pi N \int_0^{\infty} (1 - e^{-U_{\alpha_j}/kT}) r^2 dr \quad (1)$$

и полученные значения усреднить в соответствии с формулой

$$B_{\text{ур}}(T) = \sum_{\alpha_j} g_{\alpha_j} B_{\alpha_j}(T), \quad (2)$$

где g_{α_j} — статистический вес электронного состояния.

Здесь следует остановиться на некоторых особенностях. Эти особенности характеризуются тем, что при взаимодействии по кривой с минимумом два атома могут находиться в «связанных» состояниях, приводящих к образованию стабильной двухатомной молекулы, и могут оставаться «несвязанными», сохраняя после взаимодействия все свои степени свободы.

Таким образом, полный «атом-атомный» вириальный коэффициент, вычисленный для кривой притягательного типа, учитывает как взаимодействия свободных атомов, так и димеризацию. В частности, в работе [1] приводятся значения этого вириального коэффициента для систем Н — Н, О — О, F — F, Cl — Cl, Br — Br и J — J.

Между тем при расчете свойств диссоциированных смесей с помощью уравнения состояния необходимо знать именно те значения второго вириального коэффициента $B_{\text{ат}}(T)$, которые соответствуют взаимодействиям свободных атомов. Ясно, что при вычислении этого вириального коэффициента необходимо учитывать взаимодействия атомов как по чисто отталкивательным кривым, так и по кривым с минимумом. Однако в последнем

случае необходимо учитывать лишь «несвязанные» состояния сталкивающихся атомов, что сопряжено с определенными трудностями.

В настоящей работе разработан метод теоретического расчета второго вириального коэффициента $B_{\text{несв}}(T)$ для кривой притягательного типа, соответствующего «несвязанным» состояниям атомов. Этот метод исходит из рассмотрения физических групп Хилла [2]. Сущность его заключается в следующем.

Второй вириальный коэффициент может быть вычислен с помощью статистических сумм Q_1 и Q_2 :

$$B(T) = -N\lambda^6 Q_2 / V + N\lambda^6 Q_1^2 / 2V, \quad (3)$$

где N — число Авогадро, $\lambda = h / (2\pi mkT)^{1/2}$, а Q_1 и Q_2 — соответственно одночастичная и двухчастичная статистические суммы.

Статистическая сумма системы двух частиц, как известно, может быть записана в виде

$$Q_2 = \frac{V}{2\lambda^6} \int_V e^{-U/kT} 4\pi r^2 dr, \quad (4)$$

где $U(r)$ — потенциал взаимодействия между частицами.

Статсумма единичного атома вычисляется по формуле

$$Q_1 = V / \lambda^3. \quad (5)$$

Если (4) и (5) подставить в (3), то получится обычное классическое выражение (1) для второго вириального коэффициента

$$B(T) = 2\pi N \int_0^\infty (1 - e^{-U/kT}) r^2 dr. \quad (6)$$

Если рассмотреть систему из двух атомов, взаимодействующих по кривой с минимумом, для которой возможно образование связи, то общая статистическая сумма может быть представлена в виде

$$Q_2 = Q_{2\text{связ}} + Q_{2\text{несв}}, \quad (7)$$

где в $Q_{2\text{связ}}$ вносят вклад лишь связанные состояния системы, а в $Q_{2\text{несв}}$ — несвязанные.

Чтобы раздельно вычислить каждое из слагаемых в (7), необходимо установить условие связи. Оно заключается в том, что сумма относительной кинетической энергии двух сталкивающихся атомов и потенциальной энергии их притяжения отрицательна, т. е.

$$W_{\text{отн}} + U(r) \leq 0. \quad (8)$$

Чтобы в выражении для статсуммы Q_2 явно использовать условие связи (8), представим кинетическую энергию рассматриваемой системы как сумму кинетической энергии центра масс ($W_{\text{ц.м}}$) и кинетической энергии частиц относительно центра масс ($W_{\text{отн}}$).

Тогда гамильтониан системы будет равен

$$H = W_{\text{ц.м}} + W_{\text{отн}} + U(r) \quad (9)$$

и соответствующая статсумма примет вид

$$Q_2 = \frac{1}{2h^6} \int e^{-\frac{W_{\text{ц.м}} + W_{\text{отн}} + U(r)}{kT}} d\bar{q} d\bar{p}, \quad (10)$$

где $d\bar{q}$ и $d\bar{p}$ — соответственно элементы пространства координат и пространства импульсов, h — постоянная Планка. В соответствии с (10) в $Q_{2\text{связ}}$ интегрирование ведется по той части фазового пространства, в ко-

торой выполняется условие связи (8), а в $Q_{2\text{несв}}$ — по остальной части фазового пространства, где это условие не выполняется.

Если (7) подставить в (3), получим

$$B(T) = -N\lambda^6 Q_{2\text{связ}}/V - N\lambda^6 Q_{2\text{несв}}/V + N\lambda^6 Q_1^2/2V, \quad (11)$$

где первое слагаемое по своему смыслу определяет $B_{\text{связ}}$, а сумма остальных двух слагаемых — $B_{\text{несв}}$:

$$B_{\text{связ}} = -N\lambda^6 Q_{2\text{связ}}/V, \quad (12)$$

$$B_{\text{несв}} = -N\lambda^6 Q_{2\text{несв}}/V + N\lambda^6 Q_1^2/2V. \quad (13)$$

Таким образом,

$$B(T) = B_{\text{связ}}(T) + B_{\text{несв}}(T). \quad (14)$$

Выражение для $B_{\text{несв}}$ можно привести к классической формуле (6) для второго вириального коэффициента, если статсумму $Q_{2\text{несв}}$ удастся представить в виде, аналогичном выражению (4). Этого можно добиться, если, следуя Хиллу, произвести в (10) интегрирование по несвязанной части фазового пространства двух частиц.

Мы опускаем соответствующие математические выкладки, так как они подробно изложены у Хилла. Целесообразно привести лишь интересующее нас выражение для статсуммы $Q_{2\text{несв}}$:

$$Q_{2\text{несв}} = \frac{V}{2\lambda^3} \left\{ \int_{U>0} e^{-U/kT} 4\pi r^2 dr + \int_{U\leq 0} e^{-U/kT} 4\pi r^2 [1 - F(r)] dr \right\}. \quad (15)$$

В (15) первое слагаемое соответствует вкладу отталкивательных состояний рассматриваемой системы (отталкивательные участки кривой $U(r)$), а второе слагаемое — вкладу притягательных состояний, не приводящих к связи. Функция $F(r)$ дается зависимостью

$$F(r) = \Gamma\left(\frac{3}{2}, -\frac{U(r)}{kT}\right) / \Gamma\left(\frac{3}{2}\right), \quad (16)$$

где $\Gamma\left(\frac{3}{2}, -\frac{U(r)}{kT}\right)$ — неполная гамма-функция.

Выражение (15) легко привести к обычному виду типа (4), если ввести эффективный потенциал $U_{\text{эф}}$, определяемый следующим образом:

$$\begin{aligned} U_{\text{эф}} &= U(r) && \text{для } U(r) > 0; \\ U_{\text{эф}} &= U(r) - kT \ln [1 - F(r)] && \text{для } U(r) \leq 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Тогда на основании (17) и (15) получим

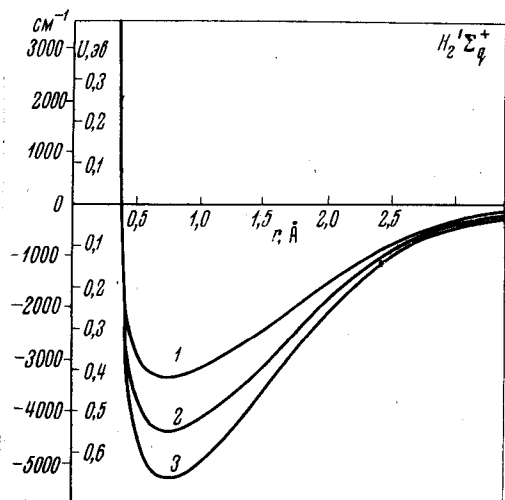
$$Q_{2\text{несв}} = \frac{V}{2\lambda^6} \int_V e^{-U_{\text{эф}}/kT} 4\pi r^2 dr. \quad (18)$$

Нетрудно видеть, что формула (18) совпадает с выражением для обычной статсуммы (4), с той лишь разницей, что под знаком интеграла вместо $U(r)$ стоит эффективный потенциал $U_{\text{эф}}$.

Используя теперь (13), (5) и (18), мы приходим по аналогии с предыдущим к обычной формуле для второго вириального коэффициента $B_{\text{несв}}$:

$$B_{\text{несв}} = 2\pi N \int_0^{\infty} (1 - e^{-U_{\text{эф}}/kT}) r^2 dr. \quad (19)$$

Мы пришли к выводу, позволяющему решить поставленную задачу. Заключается он в том, что для расчета $B_{\text{несв}}(T)$ следует пользоваться классическим выражением для второго вириального коэффициента, в котором вместо полного «атом-атомного» потенциала $U(r)$ следует использовать эффективный потенциал, связанный с $U(r)$ соотношением (17). Та-



Кривые эффективного потенциала $U_{\text{эф}}$ для основного состояния водорода:
1 — 3000; 2 — 4500; 3 — 6000° К

ким образом, задача сводится к определению эффективного потенциала $U_{\text{эф}}$ по известной потенциальной функции $U(r)$, соответствующей рассматриваемому электронному состоянию молекулы.

Нетрудно видеть, что этот эффективный потенциал зависит не только от r , но и от температуры T .

В качестве иллюстрации на рисунке показаны кривые эффективного потенциала, рассчитанные нами для основного состояния молекулы водорода ($1\Sigma_g^+$). Таким образом, зная $U_{\text{эф}}$, можно вычислить второй вириальный коэффициент, соответствующий рассматриваемому электронному состоянию молекулы водорода. Указанным путем нами были вычислены значения

второго вириального коэффициента $B_{\text{несв}}(T)$ для всех притягательных кривых, соответствующих различным электронным состояниям водорода, кислорода, фтора, брома, хлора и йода.

Необходимо отметить, что полученные значения для $B_{\text{несв}}(T)$ такого же порядка, что и для молекулярных газов. Расчет второго вириального коэффициента для взаимодействия атомов по кривым отталкивательного типа может быть выполнен обычным путем по классической формуле (1).

В таблице приводятся значения второго вириального коэффициента $B_{\text{несв}}$ для всех 18 электронных состояний молекулы кислорода. Первые шесть представляют состояния притягательного типа, остальные 12 — отталкивательного. В скобках указаны статистические веса $g_{\alpha j}$ каждого электронного состояния молекулы O_2 . По формуле (2), в которую подставлялись данные по $B_{\text{несв}}(T)$ из таблицы, вычислен второй вириальный коэффициент B_{O-O} , соответствующий взаимодействиям свободных атомов кислорода.

Отметим, что мы явным образом не учитывали метастабильные молекулы, введенные в рассмотрение в [3], относя их по сути дела к свободным атомам. В [3] авторы рассматривают отдельные вклады в $B(T)$ от свободных молекул, связанных и метастабильно связанных (вращающаяся пара), так что

$$B = B_{\text{своб}} + B_{\text{связ}} + B_{\text{мет}}. \quad (20)$$

Введение метастабильно связанных молекул позволяет полнее раскрыть смысл второго вириального коэффициента при рассмотрении общего случая межмолекулярного взаимодействия. Однако в случае химически реагирующих атомов метастабильно связанную пару следует отнести к свободным атомам, а не к прочно связанным. Объясняется это тем, что для таких взаимодействий, происходящих по кривым с глубоким миниму-

Второй вириальный коэффициент для взаимодействия свободных атомов кислорода
 B (см³/моль)

$T, ^\circ K$	${}^2\Sigma_g^-(\frac{1}{27})$	${}^1\Delta_g(\frac{2}{81})$	${}^3\Sigma_g^+(\frac{1}{81})$	${}^3\Delta_u(\frac{2}{27})$	${}^3\Sigma_u^+(\frac{1}{27})$	${}^1\Sigma_u^-(\frac{1}{81})$	${}^3\Pi_u(\frac{2}{27})$	${}^3\Pi_g(\frac{2}{27})$	${}^3\Pi_g(\frac{2}{81})$	${}^3\Sigma_u^-(\frac{5}{81})$	${}^1\Sigma_g^+(\frac{1}{81})$	${}^3\Delta_g(\frac{10}{81})$	${}^3\Sigma_g^+(\frac{5}{81})$	${}^3\Sigma_g^+(\frac{5}{81})$	${}^3\Pi_u(\frac{10}{81})$
2000	-53,05	-41,60	-34,70	-13,07	-10,41	-10,52	16,26	20,99	23,67	25,57	26,04	29,16	30,45	29,16	30,45
2200	-50,77	-39,55	-32,98	-10,02	-9,585	-9,686	15,73	20,36	22,98	24,85	25,31	28,36	29,65	28,36	29,65
2400	-48,54	-37,58	-31,36	-7,557	-8,875	-8,955	15,25	19,78	22,37	24,20	24,64	27,64	28,90	27,64	28,90
2600	-46,35	-35,69	-29,82	-5,638	-8,270	-8,330	14,81	19,26	21,82	23,61	24,04	26,99	28,21	26,99	28,21
2800	-44,20	-33,92	-28,40	-3,972	-7,745	-7,775	14,42	18,78	21,31	23,08	23,49	26,41	27,61	26,41	27,61
3000	-42,09	-32,28	-27,06	-2,637	-7,280	-7,292	14,06	18,36	20,84	22,60	22,99	25,87	27,05	25,87	27,05
3200	-40,02	-30,80	-25,82	-1,5994	-6,859	-6,856	13,73	17,97	20,41	22,15	22,52	25,35	26,54	25,35	26,54
3400	-38,00	-29,48	-24,64	-0,825	-6,484	-6,476	13,42	17,60	20,01	21,72	22,09	24,90	26,06	24,90	26,06
3600	-36,10	-28,29	-23,56	-0,281	-6,138	-6,115	13,14	17,26	19,63	21,34	21,68	24,47	25,61	24,47	25,61
3800	-34,45	-27,21	-22,66	0,064	-5,820	-5,790	12,88	16,95	19,29	20,96	21,30	24,07	25,20	24,07	25,20
4000	-33,00	-26,21	-21,82	0,4672	-5,534	-5,494	12,64	16,65	18,96	20,64	20,96	23,69	24,80	23,69	24,80
4200	-32,75	-25,29	-21,09	0,964	-5,273	-5,220	12,40	16,36	18,65	20,32	20,64	23,33	24,43	23,33	24,43
4400	-31,70	-24,47	-20,37	1,466	-5,030	-4,972	12,19	16,10	18,36	20,00	20,34	23,00	24,09	23,00	24,09
4600	-30,83	-23,68	-19,70	1,923	-4,809	-4,743	11,99	15,84	18,09	19,71	20,06	22,68	23,76	22,68	23,76
4800	-30,05	-22,93	-19,07	2,3705	-4,600	-4,531	11,79	15,60	17,83	19,43	19,78	22,37	23,44	22,37	23,44
5000	-29,35	-22,22	-18,48	2,509	-4,404	-4,334	11,60	15,39	17,59	19,18	19,51	22,07	23,15	22,07	23,15
5200	-28,70	-21,55	-17,96	2,324	-4,224	-4,150	11,42	15,20	17,35	18,93	19,26	21,80	22,89	21,80	22,89
5400	-28,09	-20,92	-17,45	2,162	-4,056	-3,976	11,26	15,05	17,13	18,69	19,02	21,55	22,66	21,55	22,66
5600	-27,53	-20,41	-16,99	2,014	-3,895	-3,812	11,10	14,93	16,91	18,46	18,79	21,31	22,45	21,31	22,45
5800	-27,09	-19,86	-16,53	1,870	-3,747	-3,658	10,94	14,82	16,71	18,25	18,57	21,07	22,27	21,07	22,27
6000	-26,75	-19,35	-16,13	1,742	-3,607	-3,516	10,80	14,74	16,52	18,05	18,36	20,84	22,07	20,84	22,07

мом ($\epsilon \gg kT$), вычисление отдельных составляющих в (20) следует производить квантовомеханически. С позиций квантовой механики рассматриваемая метастабильная пара может диссоциировать на свободные атомы, так что $B_{мет}$ следует отнести к первому слагаемому правой части (20); при этом вычисление можно проводить на основе классической физики с учетом квантовой поправки. В подавляющем большинстве случаев эта поправка невелика даже в случае расчета полной величины $B(T)$ [1]. Поэтому при расчете $B_{нссв}$ можно рекомендовать описанный выше метод, а в случае необходимости следует учитывать квантовые поправки по общепринятым формулам [4].

Одесский технологический институт

Поступила в редакцию 9 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Кессельман, А. С. Бестужев, Ю. И. Блакк, С. А. Щекатолкина. Теплофизика высоких температур, 4, № 6, 861, 1966.
2. Т. Хилл. Статистическая механика. Изд. иностр. лит., 1960.
3. D. E. Stogryn, J. O. Hirschfelder. J. Chem. Phys., 31, 1531, 1959.
4. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Бёрд. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд. иностр. лит., 1961.