

**THE FORMATION OF THE BOUNDARY LAYER OF GAS MOLECULES
IN A NARROW RECTANGULAR CHANNEL,
PROVIDED ADHESION MOLECULES ON THE SURFACE**

A. Titov

*Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
9, Institutsky pereulok, Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russia*

Abstract: In the paper considered is the formation of the boundary layer of gas molecules inside a narrow rectangular channel. As assumed the gas molecules stick to the surface or to the build-up layers with a sticking coefficient. The growth of the boundary layer is proportional to the number of the trapped molecules which is found by Monte Carlo methods. The surface at the closure of the channel is constructed, self-similar variables and formulas by which the surface can be approximated are found.

Keywords: boundary layer of gas molecules, rectangular channel, build-up layers, sticking coefficient, growth of the boundary layer Monte Carlo methods, surface at the closure of the channel.

УДК 530.1

**ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ В НИХ ПРОСТЕЙШИХ КЛАСТЕРОВ**

А.В. Гелиев

*Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н.Е. Жуковского,
Московский физико-технический институт
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9*

Аннотация. Основываясь на ab-initio методах квантовой химии, изучаются физико-химические свойства простейших ван-дер-ваальсовых кластеров азота, метана и углекислого газа. Рассчитываются структуры и энергетические характеристики димеров (кластеров, содержащих две молекулы): энергии диссоциации, вращательные постоянные, частоты межмолекулярных колебаний. По данным расчётов определяются суммы по квантовым состояниям различных видов движений, константы равновесия реакций образования димеров. Используя константы равновесия реакций, на основе предложенной газокинетической кластерной модели определяются мольные доли димеров газов, показывается существенное влияние димеров на теплоёмкость газообразного азота, метана и углекислого газа.

Ключевые слова: кластер, димер, ассоциаты, константа равновесия, квазихимическая кластерная модель, молекулярная орбиталь, гамильтониан, уравнение Шрёдингера.

Употребление термина "кластер" в современной научной литературе становится все более частым. В работе речь пойдет об ассоциатах, состоящих из двух молекул, которые могут существовать в газовой фазе и которые принято называть ван-дер-ваальсовыми кластерами. Часто под ван-дер-ваальсовыми силами подразумевают силы

межмолекулярного взаимодействия, поэтому данным названием подчеркивается, что именно эти взаимодействия удерживают частицы в ассоциате, а не сильные химические связи. Интерес к ван-дер-ваальсовым кластерам возрастает. В книге [1] приведен список примерно 100 кластеров, строение которых было установлено к 1988 году. По некоторым оценкам, число надежно экспериментально исследованных кластеров за десятилетие возросло на порядок и близко к 1000. Кластеры могут формироваться при впуске сверхзвуковой газовой струи в вакуум [2]. В результате расширения пучка поступательная температура уменьшается до чрезвычайно низких значений, и поскольку в расширяющемся пучке количество столкновений между частицами становится малым, в нем сохраняются слабо связанные комплексы-ассоциаты. Поведение кластеров, как и молекул, описывается законами квантовой механики, в нерелятивистской основе которой лежит уравнение Шрёдингера. Это уравнение легко решается для атома водорода, однако для систем, состоящих из нескольких атомов, найти точное решение не удаётся, что вызвало известное замечание Дирака 1929 года: «Таким образом, фундаментальные законы, необходимые для математического описания значительной части физики и всей химии, полностью известны, и проблема заключается только в том, что применение этих законов приводит к уравнениям, слишком сложным, чтобы их можно было решить».

1. Методы квантовой химии. В настоящее время в квантовой химии созданы теории, использующие только фундаментальные физические постоянные, и разработаны численные методы решения уравнения Шрёдингера небольших молекулярных систем. Про такие теоретические модели, не содержащие эмпирических поправок, обычно говорят, что они построены *из первых принципов* (*ab initio*-методы). Рассмотрим простейшие из них.

Стационарное уравнение Шрёдингера для кластера выглядит следующим образом:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{r_{iI}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \right) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) . \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое есть оператор суммарной кинетической энергии всех частиц кластера (ядер и электронов), остальные слагаемые соответствуют кулоновскому притяжению электронов с ядрами, электрон-электронному отталкиванию и ядерному отталкиванию между собой соответственно. При использовании атомной системы единиц уравнения упрощаются. За атомную единицу длины принимается борковский радиус

$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, энергия измеряется в единицах *Хартри*, определяемая как

кулоновская энергия отталкивания двух электронов, расположенных на расстоянии a_0 , масса измеряется в единицах массы электрона.

Одним из основных допущений, используемых для нахождения решения уравнения Шрёдингера, является приближение Борна-Оппенгеймера. Предполагается, что ядра атомов в кластере движутся медленно по сравнению с движением электронов, поскольку масса электрона в тысячи раз меньше массы ядра, что позволяет заключить, что распределение электронов внутри молекулярной системы зависит от расположения ядер и не зависит от скоростей ядер. Таким образом, в уравнении (1) можно пренебречь оператором кинетической энергии ядер и записать оператор Гамильтона в атомной системе единиц как:

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^{electrons} \nabla_i^2 - \sum_i^{electrons} \sum_I^{nuclei} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_i^{electrons} \sum_{j < i}^{electrons} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_I^{nuclei} \sum_J^{nuclei} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} . \quad (2)$$

Гамильтониан (2) затем используется в уравнении Шрёдингера, описывающем движение электронов в поле фиксированных ядер:

$$\hat{H}^{elec} \psi^{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{eff}(\vec{R}) \psi^{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3)$$

Решая уравнение для электронной волновой функции, находим эффективную ядерную потенциальную функцию E^{eff} . Она зависит от координат ядер и описывает поверхность потенциальной энергии системы. Соответственно, E^{eff} также используется как эффективный потенциал для ядерного Гамильтониана:

$$\hat{H}^{nucl} = \hat{T}^{nucl}(\vec{R}) + E^{eff}(\vec{R}) . \quad (4)$$

Этот Гамильтониан используется в уравнении Шрёдингера для ядерного движения, описывающего колебательные, вращательные и поступательные состояния ядер.

Так как волновая функция интерпретируется как плотность вероятности нахождения частицы в пространстве, то она должна удовлетворять условию нормировки. Помимо этого, она должна быть антисимметричной относительно перестановки двух электронов системы, поскольку последние являются фермионами:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) . \quad (5)$$

Как известно, волновая функция простейшей атомной системы - водородоподобного атома зависит от трёх квантовых чисел (без учёта спина электрона). Такую волновую функцию, соответствующую определённому набору квантовых чисел называют атомной орбиталью (АО). По теории молекулярных орбиталей волновая функция системы строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами. Простейшей волновой функцией, являющейся комбинацией этих молекулярных орбиталей есть волновая функция Хартри $\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_n(\vec{r}_n)$, форма которой предполагает взаимонезависимость функций $\phi_i(\vec{r}_i)$ и, следовательно, независимость движения каждого электрона в кластере от всех остальных. Однако, такая функция не является антисимметричной и не учитывает спиновую составляющую электрона. Для двухэлектронной системы функция Хартри примет вид $\psi_a(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)$. Операция перестановки электронов ведёт к функции $\psi_b(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)$. Антисимметричную волновую функцию можно получить в

виде линейной комбинации $\psi(\vec{r}) = \psi_a(\vec{r}) - \psi_b(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1) = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix}$.

Можно определить спиновые функции α и β следующим способом:

$$\alpha(\uparrow) = 1, \alpha(\downarrow) = 0, \beta(\uparrow) = 0, \beta(\downarrow) = 1 . \quad (6)$$

Спиновые функции $\alpha=1$ и $\beta=0$ если проекция спина электрона на избранную ось $s_z = \frac{\hbar}{2}$ и $\alpha=0$, $\beta=1$ если $s_z = -\frac{\hbar}{2}$. Произведение молекулярной орбитали на спиновую функцию называют спин-орбиталью. Слэтер [3] показал, что единственной возможной формой построения антисимметричной волновой функции n -электронной системы из независимых ортонормированных спин-орбиталей отдельных электронов является определитель n -го порядка:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) \dots & \phi_{n/2}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{n/2}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) \dots & \phi_{n/2}(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_{n/2}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_1(\vec{r}_n)\beta(n) & \phi_2(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_2(\vec{r}_n)\beta(n) \dots & \phi_{n/2}(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_{n/2}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Следующее приближение включает представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации ранее определённых одноэлектронных функций, известных как базисные функции. Эти базисные функции обычно центрированы на атомных ядрах и поэтому схожи с атомными орбиталями. Каждая молекулярная орбиталь разлагается в ряд:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (8)$$

Базисные функции χ_1, \dots, χ_N выбираются нормированными и принадлежащими к классу гауссовых функций:

$$G(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l \exp\{-\alpha r^2\}; \quad \int G^2(\alpha, \vec{r}) d\vec{r} = 1. \quad (9)$$

Линейные комбинации гауссовых функций используются для образования базисного набора функций. В итоге молекулярная орбиталь (8) имеет вид:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} G_p \right). \quad (10)$$

В методе Хартри есть существенный недостаток - не учитывается корреляция между движениями электронов в молекулярной системе, в особенности это касается движения электронов с противоположными спинами. Одним из способов преодоления этой трудности является применение теории возмущений Меллера-Плессе. Теория основывается на разделении Гамильтониана системы на две части $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$. $\lambda \hat{V}$ - есть возмущение, налагаемое на Гамильтониан \hat{H}_0 , малое по сравнению с \hat{H}_0 . Предположение, что \hat{V} - есть малое возмущение \hat{H}_0 позволяет возмущённую волновую функцию и энергию разложить в ряд по λ :

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя возмущённую волновую функцию и энергию в уравнение Шрёдингера, и используя ортонормированность функций $\psi^{(i)}$, а также разложение $\psi^{(1)} = \sum_s a_s \psi_s$ по собственным функциям оператора \hat{H}_0 и эрмитовость оператора Гамильтона, получаем выражение для первой поправки к возмущённой волновой функции системы:

$$\psi^{(1)} = \sum_t \frac{\langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \psi_t . \quad (12)$$

Используя функцию $\psi^{(1)}$, можно определить вторую поправку к энергии системы $E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle$. Таким образом, волновая функция и энергия системы принимает вид:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \sum_t \frac{\langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \psi_t + \dots \\ E &= \langle \psi^{(0)} | \hat{H} | \psi^{(0)} \rangle - \sum_t \frac{|\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Среди базисных наборов наибольшую популярность получил базис 6-31G(d). Это базис, в котором атомная орбиталь (АО) внутренней оболочки представлена шестью гауссовыми функциями. Валентные АО представлены соответственно тремя и одной функциями. В базисный набор включаются также 5 или 6 гауссовых функций *d*-типа. Если есть необходимость учета поляризации для атомов водорода, то в базисный набор добавляют 3 гауссовы функции *p*-типа. Такой базис обозначается как 6-31G** или 6-31G(d,p).

2. Результаты квантово-химических расчётов структур димеров азота, метана и углекислого газа. Для определения геометрии и энергетических характеристик кластеров $(N_2)_2$, $(CO_2)_2$, $(CH_4)_2$ использовался универсальный пакет квантово-химических программ GAMESS. Расчёт проводился методом теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка в базисе функций 6/31 G(d,p) для димеров азота и углекислого газа, а для определения свойств димера метана использовался базис *aug-cc-pVDZ* [4]. Равновесные геометрические характеристики $(N_2)_2$, $(CO_2)_2$ и $(CH_4)_2$, соответствующие минимуму потенциальной энергии димеров представлены на рис.1,2,3 соответственно.



Рис.1. Конфигурация димера азота $(N_2)_2$.



Рис.2. Конфигурация димера углекислого газа $(CO_2)_2$.



Рис.3. Конфигурация димера метана $(CH_4)_2$.

Необходимые для определения мольных и массовых долей димеров при принятой модели кинетики кластеров энергии диссоциации, вращательные постоянные и характеристические температуры межмолекулярных мод колебаний представлены в табл.1.

Таблица 1

Энергетические характеристики димеров $(N_2)_2$, $(CO_2)_2$, $(CH_4)_2$

Димер	$(N_2)_2$	$(CO_2)_2$	$(CH_4)_2$
$E_{dis}(K)$	170.25	535.07	133.58
Вращательные постоянные (1/см)	1.8833	0.2817	2.6035
	0.0747	0.0565	0.1545
	0.0718	0.047	0.1545
$T_{vib}(K)$	28.47	36.69	44.11
	39.47	44.89	93.02
	57.82	66.03	93.43
	79.59	153.46	118.99
	-	-	122.79
	-	-	122.96

Как видно из табл.1, характеристические колебательные температуры и энергии диссоциации димеров сильно отличаются от соответствующих величин для молекул, из которых состоят димеры. Это приводит к уникальным физико-химическим свойствам кластеров, что и позволяет рассматривать их как отдельные частицы.

3. Квазихимическая кластерная модель газа (КХКМ). Предполагается, что простейшие кластеры-димеры могут в газовой фазе образовываться в результате тройного столкновения молекул и разрушаться при столкновении с другой частицей газа, а рост и разрушение кластеров больших размеров (тримеров, четырёхмеров и т.д.) происходит за счёт присоединения и отрыва одиночного мономера (молекулы газа). Тогда цепочка элементарных процессов образования и гибели кластеров A_n может быть записана в виде:



Здесь M -любая молекула или кластер газовой фазы. Таким образом, рассматриваемая система представляет собой реагирующий кластерный газ, статистическую сумму которого можно представить в виде [5]:

$$Q = \prod_{i=1}^k \left\{ \frac{[Q(i) (2\pi m_i k T)^{\frac{3}{2}}]^N}{h^3 N(i)!} \right\} \int \exp\left[-\frac{H_{\text{int}}}{kT}\right] d^3 R_{11} \dots d^3 R_{1N(1)} \dots d^3 R_{kN(k)} , \quad (15)$$

где H_{int} - гамильтониан взаимодействия молекул с молекулами и молекул с кластерами, $R_{i\mu}$ - радиус-вектор центра масс μ -го i -мера, $Q(i)$ - статистическая сумма внутренних движений i -го кластера. В дальнейшем будем пренебрегать гамильтонианом взаимодействия между мономерами и кластерами.

При установлении термохимического равновесия скорости прямой и обратной реакции связаны между собой константой равновесия, которая в случае реакции образования димера принимает вид:

$$K_p(T) = \frac{V}{kT} \frac{Z_{\text{dim}}}{Z_{\text{mon}}^2} , \quad (16)$$

где Z_{dim} - сумма по квантовым состояниям димера, Z_{mon} - сумма по квантовым состояниям мономера (молекулы), V - объём газа, T - температура. Согласно приближению Борна-Оппенгеймера, можно разделить энергию кластера на электронную и ядерную. Энергию ядерного движения можно, в свою очередь, разделить на энергию вращения ядер вокруг центра масс кластера и на энергию колебаний атомов около центра масс. При таких допущениях статистическая сумма кластера представляет собой произведение статистических сумм его отдельных видов движений $Z_n = Z_n^{\text{tr}} Z_n^{\text{el}} Z_n^{\text{rot}} Z_n^{\text{vib}} Z_n^{\text{nucl}}$. Поскольку образование кластеров характеризует стадию предконденсации газа [6], то при невысоких температурах можно ограничиться основным электронным уровнем энергии. Данных таблицы 1 достаточно для определения статистических сумм всех видов движений димеров. Используя кинетическую модель (14), можно определить мольную долю димеров в зависимости от температуры и давления $\alpha_2(p, T) = 1 - \frac{\sqrt{1 + 4PK_p(T)} - 1}{2PK_p(T)}$.

4. Теплоёмкость кластерного газа. Используя связь термодинамических функций частиц с их статистическими суммами, можно определить температурную зависимость молярной колебательной теплоёмкости димеров при постоянном объёме от температу-

ры рис.4,5,6 $C_{vib} = R \frac{\partial}{\partial T} (T^2 (\frac{\partial \ln Z_{vib}}{\partial T})_V)$, где Z_{vib} - колебательная сумма по квантовым состояниям димера.

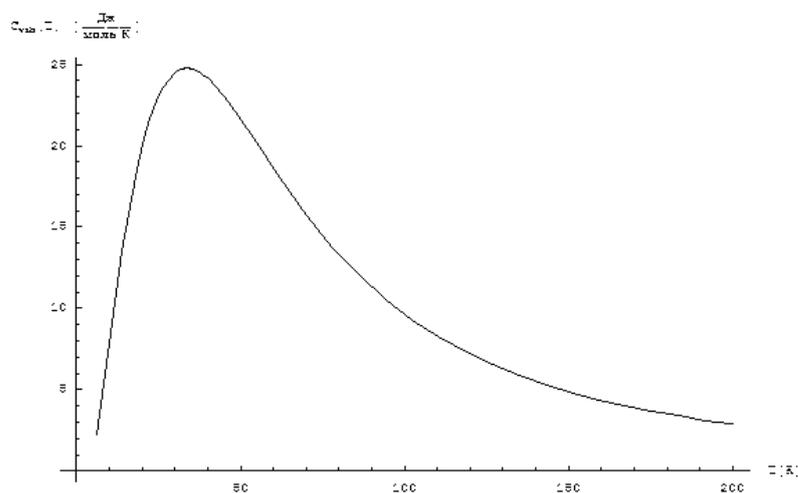


Рис. 4. Колебательная теплоёмкость димера азота

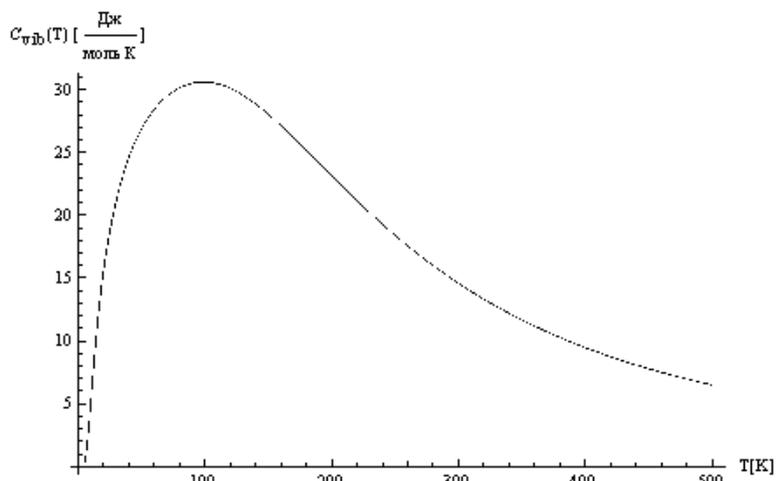


Рис. 5. Колебательная теплоёмкость димера углекислого газа.

Из рис.4,5,6 видно, что отличительными особенностями колебательных теплоёмкостей слабосвязанных комплексов, в отличие от теплоёмкости молекул азота, углекислого газа и метана являются наличие максимума при низких температурах и стремление теплоёмкости к нулю при высоких температурах, что обусловлено малым количеством колебательных уровней такой системы на каждую колебательную моду. Такое поведение теплоёмкости систем с конечным числом квантовых уровней было отмечено ещё В.Г. Левичем в 1962г. [7].

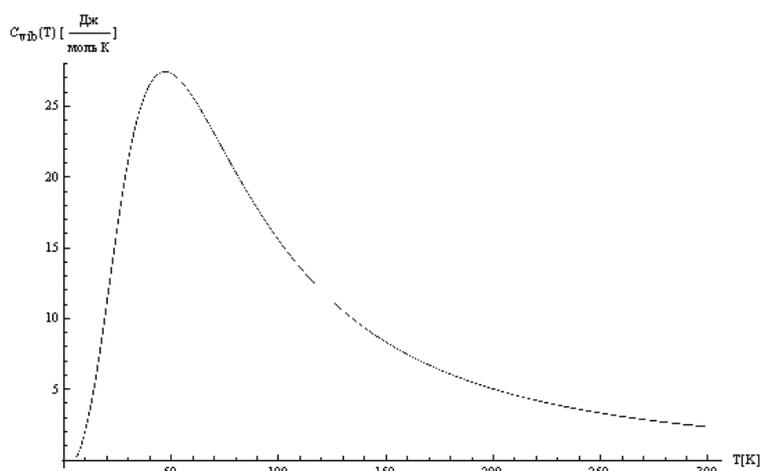


Рис. 6. Колебательная теплоёмкость димера метана.

Далее будем предполагать, что исследуемые газы можно представить в виде идеальной химически реагирующей бинарной смеси, состоящей из мономеров и димеров. Тогда к системе применим закон Дальтона:

$$p = \sum_{i=1}^2 p_i = \sum_{i=1}^2 \frac{\rho_i}{\mu_i} RT = \rho RT \sum_{i=1}^2 \frac{c_i}{\mu_i} = \frac{1+c_1}{2} \frac{\rho}{\mu_1} RT .$$

где c_i - массовая доля кластера i -го размера, μ_1 - молярная масса мономера. Удельная теплоемкость при постоянном давлении находится дифференцированием удельной энтальпии по температуре. Однако существенным моментом является то обстоятельство, что доли кластеров также являются функциями температуры и давления системы, и поэтому теплоемкость системы не есть аддитивная величина и представима в виде:

$$C_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{c_i}{m_i} kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_i}{\partial T} \right)_V \right) \right)_p + \frac{R}{2\mu_1} \frac{\partial}{\partial T} (T(1+c_1))_p . \quad (17)$$

Сравнение экспериментальных данных изобарной удельной теплоёмкости углекислого газа [8] и метана [9] с теоретической зависимостью (17) при различных давлениях отображают рис. 7,8.

При определении молярной теплоёмкости азота при постоянном давлении (рис. 9.) следует учесть то обстоятельство, что экспериментальные данные [10] обрабатывались, пользуясь предположением о том, что газ состоит только из молекул. Поэтому для определения этой термодинамической величины следует умножить выражение (17) на молярную массу молекулы азота.

Из рис. 7 и 8 видно, что при давлении 2 бар расчет теоретической удельной теплоёмкости не соответствует экспериментальному значению, в то время как при 0.5 бар совпадение теории и эксперимента хорошее; тоже самое можно сказать и о поведении молярной теплоёмкости азота при давлениях 0.1 МПа и 0.5 МПа. Такое расхождение результатов при давлениях, выше 1 атм. по-видимому вызвано не учётом образования в газе кластеров более крупных размеров, чья колебательная теплоёмкость становится существенно выше, поскольку при увеличении размера кластера от n до $n+1$ количе-

ство колебательных межмолекулярных степеней свободы увеличивается на 6 для $(CO_2)_n$ и $(CH_4)_n$ и на 5 для $(N_2)_n$. Возбуждение энергетических уровней межмолекулярных мод колебаний при температурах, меньших 100К (таблица 1) ведёт к росту теплоёмкости. Вклад в суммарную теплоёмкость кластера могут дать также и вращательные степени свободы, т.к. при увеличении размера кластера энергетически более выгодными по сравнению с колебательными могут быть степени свободы, характеризующие внутреннее вращение отдельных молекул в нём.

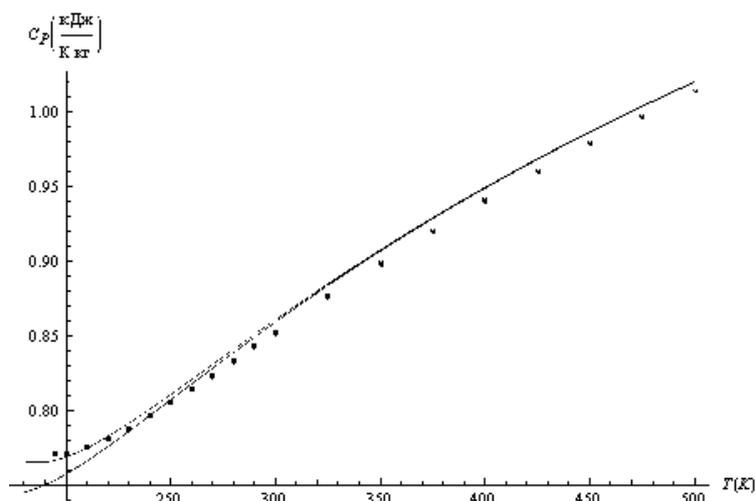


Рис.7. Зависимость удельной изобарной теплоёмкости углекислого газа от температуры при давлениях 0,5 Бар, 1 Атм и 2 Бар.

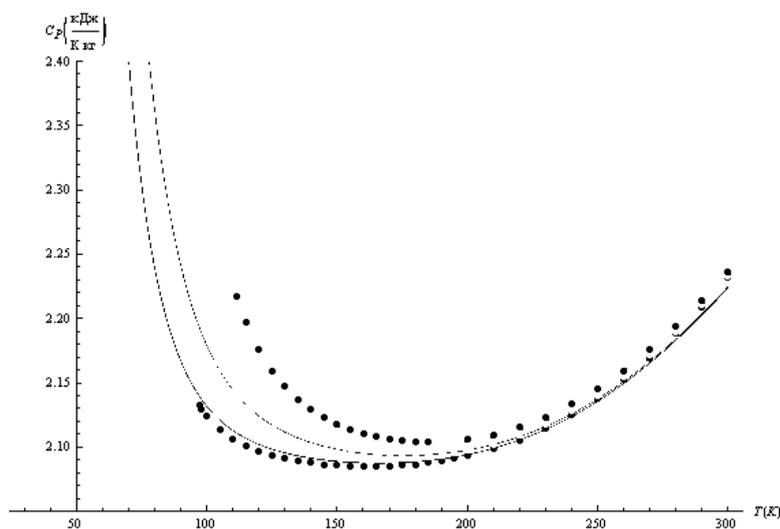


Рис.8. Зависимость удельной изобарной теплоёмкости метана от температуры при давлениях 0,25 Бар, 0,5 Бар, 1 Атм и 2 Бар.

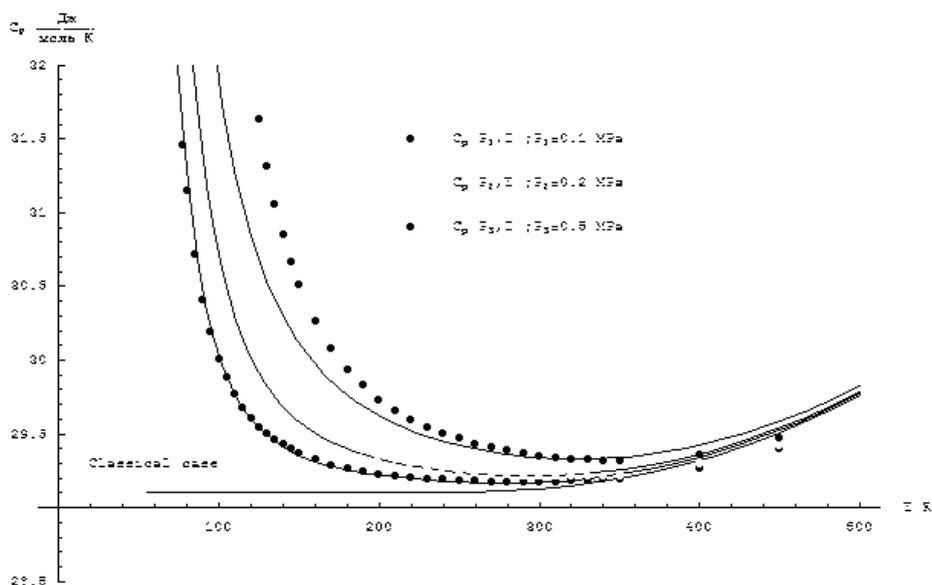


Рис. 9. Молярная изобарная теплоёмкость азота 0,1 МПа, 0,2 МПа и 0,5 МПа.

Следует отметить, что для замкнутых равновесных систем, какой представляется рассматриваемая смесь, физический смысл имеет именно удельная теплоёмкость при постоянном давлении, поскольку общая масса смеси является постоянной величиной, не зависящей от температуры и давления. При экспериментальном же определении величины молярной теплоёмкости, следует учитывать зависимость молярной массы реагирующего газа от давления и температуры.

5. Заключение.

Предложенная газокINETическая кластерная модель позволяет получать сведения о поведении термодинамических функций, уравнении состояния газов. Полученные в работе теоретические зависимости теплоёмкостей газообразных азота, метана и углекислого газа дали хорошее согласие с экспериментом в диапазоне давлений от 0.2 до 2 атм. Кластерный подход успешно применялся для объяснения термодинамических характеристик свойств паров воды [6].

Простые кластеры азота интенсивно изучаются в качестве возможных кандидатов для создания новых ракетных топлив, характеризующихся большой удельной энергией, высвобождаемой при распаде кластеров азота на молекулы азота. Кластерная модель газа универсальна относительно природы молекул, входящих в его состав - модель позволяет определять вклад как гомогенных, так и гетерогенных кластеров в термодинамические свойства газов. Это позволяет предсказывать термодинамические и $P-V-T$ свойства газовых смесей особенно в области низких температур, когда количество ассоциированных комплексов молекул становится большим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: Роль ван-дер-ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах. М.: Мир, 1989.
2. Chadwick K.H. Hypersonic Shock Tunnel Measurements and Simulation with a Generic Re-entry Vehicle Configuration // AIAA-Paper, 2000, N2000-2441, 10 p.

3. Джон А. Полл, Квантово-химические модели. «УФН», том 172, № 3, 2002.
4. Arvin Huang - TeLi and Sheng D. Chao. Intermolecular potentials of the methane dimer calculated with Moller-Plesset perturbation theory and density functional theory //The Journal of Chemical Physics 125, 094312 (2006)
5. Kobraei H.R. and Anderson B.R. Extension of microscopic theory of nucleation to macroscopic clusters//The Journal of Chemical Physics 94(1), 1 January (1991)
6. Артюхин А.С., Егоров Б.В., Забабурин Е.А. и др. Кинетика формирования ультра-легкой фракции нейтральных и заряженных кластеров в газодинамических потоках летательного аппарата// ХФ, 2004, т. 24, с. 28-46.
7. Левич В.Г. Курс теоретической физики, т. 1, 1962г., М.: Физматлит.
8. Span R. and Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa// J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 25, № 6, 1996.
9. Setzmann U. and Wagner W. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa// J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 20, № 6, 1991.
10. Span et al. A Reference of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000K and Pressures to 2200 MPa // J. Phys. Ref. Data — 2000. — Vol. 29, No. 6. — P. 1407-1413.

CHANGING OF GASES THERMODYNAMIC PROPERTIES PRODUCED BY SIMPLEST CLUSTERS FORMATION

A. Geliev

*Central Aerohydrodynamic Institute,
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
9, Institutsky pereulok, Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russia*

Abstract. The physicochemical properties of the simplest nitrogen, methane and carbon dioxide van der Waals clusters have been investigated on the basis of ab initio quantum chemistry methods. Dimers (clusters including two molecules) structure and energy characteristics such as the dissociation energy, rotational constants, intermolecular vibrational frequencies have been calculated. Various kinds of motion partition functions, equilibrium constants for the dimerization reactions have been determined with the use of the calculations results. The mole fraction of gas dimers have been determined and significant influence of the dimers on the thermal capacity of gaseous nitrogen, methane and carbon dioxide have been shown on the basis of the introduced gas-kinetic cluster model with the use of the reactions equilibrium constants.

Key words: cluster, dimer, associates, equilibrium constant, quasi-chemical cluster model, molecular orbital, Hamiltonian, Schrödinger equation.