



УДК 541.183:530.145

**М.Г. Зиганшин** – кандидат технических наук, доцент  
Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

## АНАЛИЗ УПРОЩЕНИЙ В ЗАДАЧАХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗА И ПОВЕРХНОСТИ

### АННОТАЦИЯ

Рассматривается межмолекулярное взаимодействие при адсорбции. Традиционно используемое в задаче о взаимодействии квантовых осцилляторов разложение иррационального результата в степенной ряд вносит заметную погрешность. Полученные уточнения результатов теоретического определения энергии межмолекулярного взаимодействия позволяют использовать их в практических расчетах.

**M.G. Jihanshin** – candidate of technical sciences, associate professor  
Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)

## THE ANALYSIS OF SIMPLIFICATIONS IN PROBLEMS OF GAS AND A SURFACE INTERMOLECULAR INTERACTION

### ABSTRACT

The problem of intermolecular interaction for a model of physical adsorption is considered. Traditionally used in decision of a problem on quantum oscillators' interaction the decomposition of irrational result in exponential series brings an appreciable error. The received specifications allow to improve results of theoretical definition of effective energy of intermolecular interaction and to use them for practical calculations.

Адсорбционное взаимодействие структурных элементов на границах раздела твердой, жидкой и газообразной сред имеет место во многих природных явлениях и производственных циклах. В сфере санитарной очистки газовых выбросов адсорбция – основной, зачастую единственный способ обезвреживания. Однако процесс изучен недостаточно. Практические расчеты основаны на его макроскопических параметрах, а адсорбция осуществляется за счет избыточной энергии молекул, атомов, ионов на границах фаз. Существенного усовершенствования промышленных адсорбционных систем также можно достичь на уровне элементов адсорбента и адсорбата, для чего в практике расчетов необходимо использовать квантовомеханические методы. Однако пока их результаты могут отличаться от опытных данных на сотни процентов.

Оценим целесообразность упрощений, используемых в квантовых расчетах адсорбции. Основным из исходных является допущение о разграничении моделей физической и химической адсорбции. В данной работе рассматривается модель чисто физической адсорбции, т.е. принято, что частицы газа и поверхности при сближении сохраняют прежние связи и свойства, а силы обменного взаимодействия электронов не учитываются. Оценить величину неточности («неустранимой погрешности»), вызванной расхождением природного процесса с его физико-математической моделью, невозможно до тех

пор, пока не найдется способ более точного описания явления, т.к. истинные параметры и отклонения от них неизвестны. Однако исходные упрощения целесообразны, как минимум, в силу того, что без них не начать изучение явления.

Последующими причинами неточности квантового описания физической адсорбции могут быть допущения, используемые при постановке и решении положенной в его основу задачи о взаимодействии квантовых осцилляторов. Модель процесса представляется в виде двух диполей, совершающих нулевые колебания, которые, сближаясь, изменяют частоты и амплитуды колебаний друг друга (см. рис.), в итоге приходя к отличиям от исходных гармонических связанных колебаниям. При постановке задача сводится к максимально упрощенному варианту – обособленному взаимодействию пары диполей, содержащих по одному протону и электрону и совершающих простейшие (слабые одномерные гармонические) колебания. Эти допущения принципиально необходимы для создания модели. Далее в ходе решения задачи используются упрощения не принципиального характера. Они необходимы для удобства вычислений и интерпретации результатов. Оценим величины погрешностей, вносимых двумя упрощениями. Сначала остановимся на погрешности упрощения модуля вектора напряженности мгновенного электростатического поля  $\vec{F}_{21}$ ,

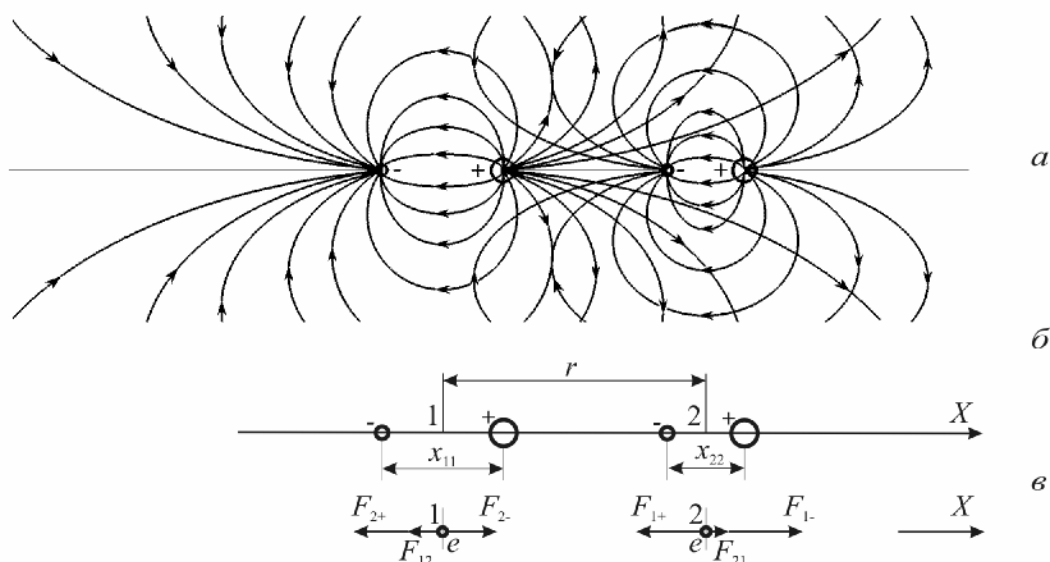


Рис. Мгновенные распределения силовых линий взаимодействующих диполей (а) и схемы взаимодействия зарядов (б, в).  
 $x_{11}, x_{12}$  – мгновенные смещения диполей 1, 2;  $F_{1+}, F_{1-}$  – напряженности, созданные зарядами диполя 1 в точке 2;  
 $F_{2+}, F_{2-}$  – то же, диполя 2 в точке 1;  $F_{21}$  – результирующая напряженность в точке 2 от диполя 1;  
 $F_{12}$  – то же, в точке 1 от диполя 2

определяемого по принципу суперпозиции (модуль  $F_{12}$  определяется аналогично):

$$F_{21} = F_{1+} - F_{1-} = \frac{2ex_{11}}{4\pi\epsilon_0 \left[ r^3 - x_{11}^2 r/2 + x_{11}^4/(16r) \right]} \quad (1)$$

Допуская, что расстояние  $r$  между диполями значительно больше их плеч  $x$ , пренебрегают в знаменателе (1) слагаемыми с  $x^2$  и  $x^4$  ввиду их малости по сравнению с  $r^3$ . Допущение  $r \gg x$  может быть корректно для физической адсорбции, при отсутствии химической связи между диполями. Здесь это условие уместно и согласуется с сутью явления, так как рассматривается область температуры, близкая к абсолютному нулю.

Проведем количественную оценку порядка величины  $x$ . В основном состоянии наиболее вероятная амплитуда колебаний электрона возле протона (область его нахождения у ядра атома водорода) ограничивается первым боровским радиусом  $r_B = 0,53 \cdot 10^{-10}$  м. По [1], энергии вандерваальсовых колебаний соответствует плечо диполя порядка  $0,2 \cdot 10^{-10}$  м. При оценке порядка величины  $x$  этот размер можно принять за базовый. Равновесное расстояние  $r$  между диполями оценим по известному факту: внешние электроны атомов начинают взаимодействия на расстоянии 2...3 электронных облаков между ядрами. Для атомов водорода это  $r_H = (4...6)r_B = (2,12...3,18) \cdot 10^{-10}$  м. Равновесное расстояние  $r_{vdw}$  между диполями должно быть не больше.

Воспользуемся еще сведениями об энергетике и длине «водородных» молекулярных связей  $H---F, H---O, H---N$ , возникающих в группах молекул  $HF, H_2O, NH_3$  с постоянными электростатическими нековантовыми дипольными моментами. По [1], энергия «водородных» связей между молекулами  $E_H H \approx 20$  кДж/моль, а длина связи  $l = (1,6...1,9) \cdot 10^{-10}$  м. Те же авторы оценивают энергию вандерваальсовых сил  $E_{vdw} H \approx 4$  кДж/моль. По [2]  $E_H$  может ориентировочно составлять от 5 до 150 кДж/моль. Ряд источников указывает, что для разрыва водородной связи может потребоваться до 100 кДж/моль, расстояние  $r_H$  между ядром атома кислорода одной молекулы и протоном другой молекулы может составлять порядка  $1,6 \cdot 10^{-10}$  м, а энергию дисперсионного взаимодействия оценивают в  $1...20$  кДж/моль. Поэтому в среднем  $E_H/E_{vdw} \approx (5...10)$ , а  $r_H H \approx 1,7 \cdot 10^{-10}$  м. Оценочно можно принять, что энергии межмолекулярных взаимодействий обратно пропорциональны шестым степеням  $r_H$  и  $r_{vdw}$ ; тогда  $r_{vdw} = r_H \sqrt[6]{E_H/E_{vdw}} \approx (2,22...2,49) \cdot 10^{-10}$  м.

Нижний предел  $r_{vdw}$  не противоречит предыдущей оценке расстояния  $r_H$ . Он более чем на порядок превосходит плечо диполя. При соотношении  $r/x \geq 10$  упрощение уравнения (1) вносит погрешность менее 0,5%, что, безусловно, допустимо. Если амплитуда возрастет до  $r_B$ , то соотношение  $r/x$  уменьшится до 4, и погрешность достигнет 3%, т.е. корректность еще сохраняется. Необходимость подробного анализа его допустимости диктуется тем, что из напряженностей  $F_{01} = 2\mu_{01}/4\pi\epsilon_0 r^3, F_{02} = 2\mu_{02}/4\pi\epsilon_0 r^3$  мгновенных полей



при максимальных смещениях  $x_{01}, x_{02}$  и моментах  $\mu_{01}, \mu_{02}$ , полученных на основе (1), непосредственно формируется уравнение энергии взаимодействия двух диполей. Следовательно, допущение  $x \ll r$  не может вызвать некорректности при ее вычислении в виде потенциальной энергии одного диполя в поле другого ( $E_{p12}$  или  $E_{p21}$ ):

$$E_{p12} = E_{p21} = -\mu_{01}F_{02} = -\mu_{02}F_{01} = -2e^2x_{01}x_{02}/(4\pi\epsilon_0r^3). \quad (2)$$

Энергию двух связанно колеблющихся диполей складывают из потенциальных энергий  $E_{p1}, E_{p2}$  каждого диполя и потенциальной энергии их взаимодействия  $E_{p12} = E_{p21}$ :

$$E = m\omega_0^2(x_{01}^2 + x_{02}^2)/2 - 2e^2x_{01}x_{02}/(4\pi\epsilon_0r^3). \quad (3)$$

Уравнение слабых негармонических колебаний (3) с интерференционным членом  $x_{01}x_{02}$  представляют через набор гармонических колебаний с разделенными амплитудами  $x_1, x_2$  и частотами  $\omega_1, \omega_2$ , модифицированными так, чтобы (3) приняло форму уравнения гармонических колебаний:

$$E = m\omega_1^2x_1^2/2 + m\omega_2^2x_2^2/2, \quad (4)$$

$$x_{1,2} = (x_{01} \pm x_{02})/\sqrt{2}, \quad (5)$$

$$\omega_{1,2} = \omega_0(\pm\sqrt{1 \mp \lambda}), \quad (6)$$

$$\text{где } \lambda = 2e^2/(4\pi\epsilon_0r^3m\omega_0^2).$$

Проведенный выше анализ позволяет утверждать, что решение (6) математически точно, а введенные до сих пор допущения физически корректны и не могут служить причиной расхождений теоретических и опытных результатов. Однако преобразования продолжают с целью избавления от иррационального выражения, традиционно разлагая его в степенной ряд. При разложении произвольной функции  $f(x)$  по правилу Тейлора последнее слагаемое  $R_n(x)$ , называемое остаточным членом ряда, свидетельствует о невозможности ее полного разложения. Вносится и неточность, относимая к «погрешностям метода», вследствие ограничения числа принимаемых во внимание членов ряда. Известно, что сумма каково-нибудь конечного числа членов разложения  $n$  в ряд Тейлора не обязательно будет хорошим приближением функции  $f(x)$  (см., например, [3]). Погрешность, вносимую неточностью математического выражения, в данной задаче следует классифицировать как «неустранимую», т.к. погрешность, присущую используемым методам разложения, вычислить принципиально невозможно. В этом заключается одна из причин утраты точности.

Разложением биномов  $(1-\lambda)^{1/2}$  и  $(1+\lambda)^{1/2}$  в ряд Маклорена получают обобщенное выражение для модифицированных частот обоих диполей:

$$\omega_{1,2} = \omega_0 \left[ 1 \mp \lambda/2 - \lambda^2/8 \mp \lambda^3/16 - 5\lambda^4/128 \mp \dots + R_n(\lambda) \right]. \quad (7)$$

Принимая во внимание свойства осциллирующих атомов как микрообъектов, энергии которых могут принимать только дискретные значения, и используя значения модифицированных частот  $\omega_{1,2}$  и амплитуд  $x_{1,2}$ , можно далее получить приближенное решение уравнения энергии  $E_{bnd}$  совместных нулевых колебаний двух диполей:

$$E_{bnd} = \hbar\omega_0 \left[ 1 - e^4/(32\pi^2\epsilon_0^2m^2\omega_0^4r^6) - 5e^8/(2048\pi^4\epsilon_0^4m^4\omega_0^8r^{12}) + \dots \right]. \quad (8)$$

Энергия нулевых колебаний двух несвязанных диполей  $E_{fr} = \hbar\omega_0$ . Разность между ней и  $E_{bnd}$  – эффективная энергия их взаимодействия  $E_{eff}$ , которая затрачивается на согласование параметров колебаний (амплитуд, частот). С использованием результата (8), содержащего «погрешность метода» и «неустранимую погрешность»,

$$E_{eff} = E_{fr} - E_{bnd} = \hbar\omega_0 \left[ e^4/(32\pi^2\epsilon_0^2m^2\omega_0^4r^6) + 5e^8/(2048\pi^4\epsilon_0^4m^4\omega_0^8r^{12}) + \dots \right]. \quad (9)$$

В данной задаче потеря точности сопровождается еще искажением физического смысла решения. Разложение может стать адекватным исходному выражению при использовании всех членов ряда, включая остаточный. Однако даже в теоретических расчетах пользуются, как правило, первым, редко – двумя слагаемыми, и не учитывают остаточный член разложения. Пренебрежение им может не вызывать большой ошибки в расчетах отвлеченных величин. Положение меняется, когда надо сравнивать слагаемые разложения с измеренными параметрами реальных объектов. Алгоритм расчетов, адекватный реальному процессу сближения диполей, должен был бы отражать асимметричный характер изменения самосогласующихся без остатка параметров диполей с начала взаимодействия до состояния связанных колебаний. Разложенный без остатка бином имел бы форму, отличную от ряда Маклорена.

Проведем количественную оценку погрешности, вносимой в решение задачи о нулевых колебаниях микрообъектов при разложении уравнения (6) в ряд Маклорена. Завершим задачу так, чтобы сопутствующие разложению неустраняемые и методическая погрешности были исключены, используя для этого непосредственно (6):

$$E_{bnd} = \hbar\omega_1/2 + \hbar\omega_2/2 = \hbar\omega_0(\pm\sqrt{1-\lambda} \pm \sqrt{1+\lambda})/2 \quad (10)$$

Из области определения  $E$  по (10) в пределах действительных значений  $-1 \leq \lambda \leq 1$  следует исключить недопустимое для микрообъектов значение  $E = 0$  при  $\lambda = 0$  и разных знаках корней в (10). Должны быть также исключены результаты, полученные при участии хотя бы одного отрицательного корня: по (6) выражения



$-\sqrt{1-\lambda}$  и  $-\sqrt{1+\lambda}$  дают отрицательные значения частот, которые здесь физически нереальны.

Функция  $E=f(\lambda)$  по (10) имеет максимум при  $\lambda=0$  и два одинаковых минимума на границах области при  $\lambda = \pm 1$ . Введем безразмерные энергетические функции  $\Lambda$ :

$$\Lambda = E/(\hbar\omega_0) = (\sqrt{1-\lambda} + \sqrt{1+\lambda})/2, \quad (11)$$

При  $\lambda = 0$   $\Lambda = E/(\hbar\omega_0) = 1$ ;  $E = \hbar\omega_0$ . Это суммарная энергия двух несвязанных диполей  $E_{ff}$ , или  $\Lambda_{ff}$ , чему соответствует и определение  $\lambda$  по (6):  $\lambda = 0$ , если  $m \rightarrow \infty$ ;  $e \rightarrow 0$ ;  $r \rightarrow \infty$ . Первое условие есть признак макрообъекта, второе и третье указывают на отсутствие взаимодействия между электрическими полями колеблющихся диполей. При  $\lambda = \pm 1$  значения

$\Lambda = E/\hbar\omega_0 = \sqrt{2}/2$ ;  $E = \sqrt{2}\hbar\omega_0/2$  минимальны в области реальных  $\lambda$ . Они соответствуют минимуму энергии системы из двух взаимодействующих диполей – энергии их связанных колебаний  $E_{bnd}$  (в безразмерном виде  $\Lambda_{bnd}$ ). Поэтому граничное условие  $\lambda = \pm 1$  оказывается еще условием образования максимально прочной связи

$$E_{eff} = \hbar\omega_0 \left(1 - \sqrt{2}/2\right), \quad (12)$$

Решение (12) следует непосредственно из (6). Сопоставим (12) с результатом (9), полученным посредством разложения подкоренного выражения в ряд Маклорена:

$$\begin{aligned} & e^4 r^{-6} / \left(32\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 \omega_0^4\right) + 5e^8 r^{-12} / \\ & / \left(2048\pi^4 \epsilon_0^4 m^4 \omega_0^8\right) + \dots = 1 - \sqrt{2}/2 \end{aligned} \quad (13)$$

Ряд должен сходиться к  $1 - \sqrt{2}/2$ . С остаточным членом в полном виде:

$$\begin{aligned} & \lambda^2/8 + 5\lambda^4/128 + 21\lambda^6/1024 + 429\lambda^8/ \\ & /32768 + \dots + R_n (\mathbf{m}\lambda)^n = 1 - \sqrt{2}/2 \end{aligned} \quad (14)$$

Определим величину методической погрешности при ограничении числа используемых членов ряда. Если ограничиться в расчетах только первым слагаемым, то  $\lambda^2/8 = 1 - \sqrt{2}/2$ , и  $\lambda = \pm 1,5307$ .

Как видим, ошибка составляет 53%, и при этом решение оказывается в области физически нереальных значений – за пределами определения  $\lambda$  для выражений (10, 11). Следует обратить особое внимание на этот приближение, т.к. оно широко распространено в квантовомеханических расчетах. Многие общепринятые потенциалы (Леннарда-Джонса и др.) для вычисления энергии взаимодействия и связей атомов, ионов и т.д. составляются подобным образом.

При использовании двух членов разложения (13) решение задачи о взаимодействии диполей уходит за физически реальные пределы на 25%, а решения с 3, 4 и 5 первыми слагаемыми дают погрешность, соответственно, в 16,5%, 12,5% и 10%. Устранять ее путем увеличения числа используемых членов разложения нецелесообразно, поскольку ее уменьшение замедляется.

Таким образом, решение задачи о нулевых колебаниях квантовых осцилляторов, полученное методом разложения в степенной ряд, оказывается в области физически реальных величин, если учтены все члены ряда, включая остаточный. Но даже многочленные потенциалы принципиально затрудняют квантовомеханические расчеты. Полученные в работе уточнения позволяют избежать подобных затруднений и сделать результаты теоретического определения эффективной энергии межмолекулярного взаимодействия применимыми для практических расчетов процессов адсорбции.

### Литература

1. Жданов Г.С., Хунджва А.А. Лекции по физике твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.
2. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001. – 519 с.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1978. – 831 с.