

РАСЧЕТ ТРЕТЬЕГО И ЧЕТВЕРТОГО ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ НЕИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

*Михаил Ушкац, *Сергей Коваль, **Станислав Коваль

* Николаевский национальный университет кораблестроения им. адмирала
Макарова

54025, г. Николаев, пр. Героев Сталинграда, 9

** Николаевский государственный аграрный университет

** 54030, г. Николаев, ул. Крылова 17 а

Аннотация. Представлена методика вычисления третьего и четвертого вириальных коэффициентов неидеального газа для различных потенциалов молекулярного взаимодействия. Получены значения этих вириальных коэффициентов для потенциала Леннарда-Джонса (12-6) и потенциала Морзе в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: конфигурационный интеграл, потенциал межмолекулярного взаимодействия, вириальный коэффициент, неприводимый интеграл, вириальное уравнение состояния.

ВВЕДЕНИЕ

И термическое и калорическое уравнения состояния системы взаимодействующих частиц в статистической физике полностью определяются конфигурационным интегралом (конфигурационной частью статистической суммы) [1,2]. Майер [1], используя групповое разложение этого интеграла для случая парноаддитивного потенциала межмолекулярного взаимодействия, получил вириальное уравнение состояния, степенные коэффициенты которого выражаются через неприводимые интегралы для групп соответствующего числа частиц.

Как правило, вычисление второго вириального коэффициента, даже для сложных потенциалов взаимодействия, не представляет значительных трудностей [2]. Вычисление вириальных коэффициентов высших порядков, в большинстве случаев, имеющих практический интерес, возможно уже только численными методами. Поэтому в физике давно сложилась ситуация, когда неидеальность газа и параметры межмолекулярного взаимодействия связывают только со вторым вириальным коэффициентом.

Некоторые исследователи [3-7] пытались уточнить уравнение состояния с учетом третьего и четвертого вириальных

коэффициентов, а в отдельных (значительно упрощенных) случаях даже пятого, шестого и седьмого коэффициентов [8-10]. Однако, некоторые результаты противоречат друг другу в области низких температур [3-5]. Большинство данных имеют ограничения, как количественные (связанные с техническими трудностями), так и по диапазону температур (связанные с попытками упростить интегрирование).

С другой стороны, возможности современной вычислительной техники позволяют решать задачи, которые 50, 20 и даже 10 лет назад считались технически невозможными или слишком сложными. Целью данной работы было вычисление третьего и четвертого вириальных коэффициентов для различных потенциалов молекулярного взаимодействия в широком интервале температур, что позволило бы в дальнейшем точнее описать поведение неидеального газа.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Третий вириальный коэффициент связан со вторым (трехчастичным) неприводимым интегралом β_2 :

$$\beta_2 = \frac{1}{2!} \iint_{V \rightarrow \infty} f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})d\mathbf{r}_{12}d\mathbf{r}_{13},$$

где: функция Майера $f(r) = \exp(-u(r)/kT) - 1$ определяется видом потенциала парного взаимодействия $u(r_{ij})$.

Замена переменных позволяет получить удобное для разных потенциалов взаимодействия выражение β_2 в безразмерной форме:

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2}{b^2} = \left(\frac{3}{4}\right) \int_0^{\infty} f(D\sqrt{s}) \chi_2^2 \int_{\frac{s}{4}}^{\infty} f(D\sqrt{s_2}) \chi_2^2 \int_{(\sqrt{s_2}-A)^2}^{\infty} f(D\sqrt{s_1}) \chi_1^2, \quad (1)$$

где: имеющая размерность объема величина b связана с параметром D потенциала взаимодействия (диаметр молекулы или равновесное расстояние между парой молекул – параметр, присущий всем потенциалам) и является первым неприводимым интегралом для твердых сфер $b = \frac{4}{3} \pi D^3$.

Интегрирование по $s \sim r^2$ возможно по любым отрезкам без дополнительных сложных вычислений, что особенно важно для кусочно-непрерывных потенциалов (например, твердых сфер и Са-зерленда). При этом проблема бесконечных пределов численного интегрирования легко решается простой заменой переменной $t = 1/s$, как для s , так и для s_1 и s_2 . Любой парный потенциал имеет точку x_0 , в которой он обращается в 0, поэтому отрезок интегрирования на каждом этапе разбивается на два отрезка: интегрирование по s при $s < (x_0/D)^2$ и интегрирование по t при $s > (x_0/D)^2$, что положительно сказывается на точности вычислений.

В четвертом вириальном коэффициенте $B_4 = -\frac{3}{4} \beta_3$ третий (четырёхчастичный) неприводимый интеграл β_3 определяется тремя различными интегралами: четырех связным β_{34} (рис. 1 а), пяти связным β_{35} (рис. 1 б) и шести связным β_{36} (рис. 1 в):

$$\beta_3 = \frac{1}{3!} (3\beta_{34} + 6\beta_{35} + \beta_{36}).$$

Ввиду того, что в β_{34} и β_{35} интегрирование для молекул 3 и 4 взаимно

независимо, их вычисление мало отличается от вычисления β_2 .

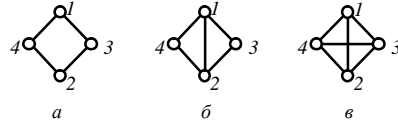


Рис. 1. Четырехчастичные графы.
Fig. 1. Irreducible graphs of four particles.

Ввиду того, что в β_{34} и β_{35} интегрирование для молекул 3 и 4 взаимно независимо, их вычисление мало отличается от вычисления β_2 . Используя аналогичную замену переменных, получаем:

$$\alpha_{34} = \frac{\beta_{34}}{b^3} = \frac{27}{16} \int_0^{\infty} dA \cdot [\Psi(A)]^2, \quad (2)$$

$$\alpha_{35} = \frac{\beta_{35}}{b^3} = \frac{27}{16} \int_0^{\infty} f(DA) dA \cdot [\Psi(A)]^2,$$

где

$$\Psi(A) = \int_{\frac{A^2}{4}}^{\infty} F(s_2) ds_2 \int_{(\sqrt{s_2}-A)^2}^{s_2} F(s_1) ds_1.$$

Интеграл β_{36} является значительно более сложным для вычислений, но такая же как в (1) и (2) замена переменных позволяет и для него получить следующее выражение:

$$\alpha_{36} = \frac{\beta_{36}}{b^3} = \frac{27}{32\pi} \int_0^{\infty} f(Da) da \int_{\frac{a^2}{4}}^{\infty} f(D\sqrt{s_{14}}) ds_{14} \int_{(\sqrt{s_1}-a)^2}^{s_1} f(D\sqrt{s_1}) ds_1 \times \int_0^{\infty} f(D\sqrt{s_{24}}) ds_{24} \int_{(\sqrt{s_2}-a)^2}^{(\sqrt{s_2}+a)^2} f(D\sqrt{s_{23}}) ds_{23} \cdot \Phi(s_0, \Delta s) \quad (3) \quad \text{функция}$$

$\Phi(s_0, \Delta s) = \int_0^{\pi} f(D\sqrt{s_0 - \Delta s \cdot \cos \phi}) d\phi$ связывает между собой интегралы по парам переменных $(s_{13}; s_{14})$ и $(s_{23}; s_{24})$, но сама определяется всего двумя переменными $s_0(s_{13}, s_{14}, s_{23}, s_{24})$ и $\Delta s(s_{13}, s_{14}, s_{23}, s_{24})$, что позволяет значительно сократить вычислительные затраты с помощью ее предварительного табулирования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Для исследования были выбраны четыре различных потенциала межмолекулярного взаимодействия: однопараметрический потенциал твердых сфер, двухпараметрические потенциал

Сазерленда и потенциал Леннард-Джонса (12–6), а также трехпараметрический потенциал Морзе. Первые два потенциала использовались, скорее для проверки адекватности полученных выражений, а выбор последних двух обусловлен их широким применением в науке [11]. Все потенциалы содержат параметр D (диаметр молекулы или равновесное расстояние между парой молекул). Потенциалы Сазерленда, Леннард-Джонса и Морзе включают параметр ϵ_0 (энергия диссоциации парной связи), а потенциал Морзе содержит еще и безразмерный параметр α .

Для численного интегрирования выражений (1, 2, 3) в широком диапазоне значений температуры (безразмерной величины $\tau = kT/\epsilon_0$) использовался метод Гаусса, как оптимально сочетающий точность и простоту. С этой целью, предварительно были созданы таблицы узлов и весов интегрирования для различных значений числа узлов n [12]. При этом значительные затраты машинного времени занимали (вполне ожидаемо) вычисления только α_{36} в (3). Однако применение технологии Compute shader библиотеки DirectX 11 позволяет в десятки раз ускорить вычисления благодаря использованию ресурсов графического процессора вместе с ЦП. Так в системе на базе Intel Core i5 2.67 GHz расчеты одного значения α_{36} ($n = 30$) занимали в среднем около 1,5 мин (немного отличаясь для разных потенциалов), а при дополнительном использовании графического процессора NVIDIA GeForce GTS 450 это время сокращалось до величины порядка одной секунды.

Выполненные для проверки, вычисления с помощью метода Симпсона показали те же результаты, но при значительно больших затратах машинного времени.

Расчеты по (1) третьего вириального коэффициента для твердых сфер при $n = 30$ показали отклонение 0,001162% от известного теоретического [13]. Разница значений третьего вириального коэффициента при $n = 25$ и $n = 30$, для всех других потенциалов не превышает сотых долей процента. Увеличение числа

узлов до 40 и 60 уменьшает отклонение на порядок.

Вычисление составляющих α_{34} и α_{35} четвертого вириального коэффициента с помощью (2) не отличается от расчетов третьего вириального коэффициента вычислительными затратами и дает практически такую же точность.

Что же касается интеграла α_{36} в (3), то большое число этапов интегрирования приводит не только к большому вычислительным затратам, но и к значительному снижению точности. Однако, несмотря на малую (относительно абсолютных значений α_{34} и α_{35}) величину α_{36} , пренебрегать его вкладом в четвертый вириальный коэффициент нельзя (из-за отличия знаков α_{34} и α_{35}).

С другой стороны, вычисление α_{36} для $n = 25$ и $n = 30$ в случае потенциала Леннард-Джонса приводит к максимальной разнице всего в 1,425% (в случае потенциала Морзе – 2,326%). Отклонение четвертого вириального коэффициента для твердых сфер от известного теоретического [13] при $n = 30$ составляет 0,009093%.

Кроме того, были проведены сравнения результатов расчета α_{36} и B_4 с данными, полученными в [3] и [5] (к сожалению, очень ограниченными), которые, с одной стороны, продемонстрировали достаточно хорошее совпадение, а с другой – показали существование особенностей в поведении α_{36} (существование высокого максимума в области $\tau = 0,47$), не отраженных в известных источниках.

Расчеты для потенциала Сазерленда показывают стремление B_3 и B_4 при больших температурах к соответствующим значениям для твердых сфер, что также указывает на адекватность выбранной методики интегрирования.

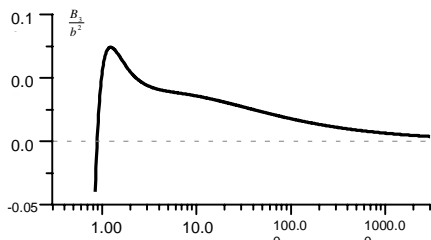


Рис.2. Зависимость B_3 потенциала Леннарда-Джонса от температуры
Fig.2. Dependence of B_3 of the Lennard-Jones potential on the temperature

На рис. 2, 3 приводятся зависимости третьего вириального коэффициента от температуры (параметра τ) для потенциалов Леннарда-Джонса и Морзе, полученные при $n = 30$.

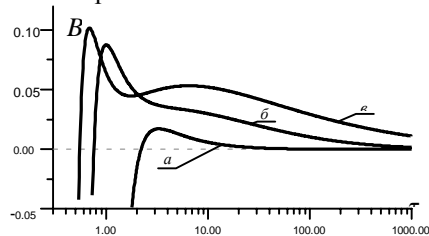


Рис.3. Зависимость B_3 потенциала Морзе от температуры для разных значений параметра αD : $a - 3.0$; $b - 6.0$; $c - 9.0$

Fig.3. Dependence of B_3 of the Morse potential on the temperature for different values of the parameter αD : $a - 3.0$; $b - 6.0$; $c - 9.0$

Аналогичные зависимости (при $n = 30$) для четвертого вириального коэффициента показаны на рис. 4 и 5.

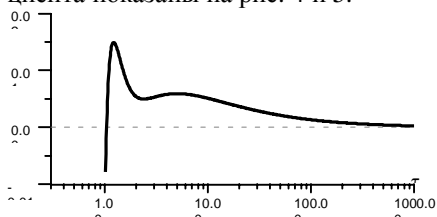


Рис.4. Зависимость B_4 потенциала Леннарда-Джонса от температуры
Fig.4. Dependence of B_4 of the Lennard-Jones potential B_4 on the temperature

Рис. 3 и 5 показывают принципиально значительное влияние параметра α потенциала Морзе на зависимости от температуры, как третьего, так и чет-

вертого вириальных коэффициентов, что расширяет область применения этого потенциала для описания различных межчастичных взаимодействий.

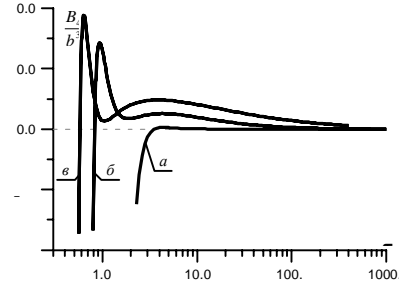


Рис.5. Зависимость B_4 потенциала Морзе от температуры для разных значений параметра αD : $a - 3.0$; $b - 6.0$; $c - 9.0$

Fig.5. Dependence of B_4 of the Morse potential on the temperature for different values of the parameter αD : $a - 3.0$; $b - 6.0$; $c - 9.0$

Используя значения B_3 и B_4 при различных температурах, на базе вириального уравнения для безразмерного давления $p = P/P_0$ и объема $v = V/V_0$:

$$p = \frac{\tau}{v} \left(1 + \frac{B_2}{b} \frac{1}{v} + \frac{B_3}{b^2} \frac{1}{v^2} + \frac{B_4}{b^3} \frac{1}{v^3} + \dots \right),$$

где $P_0 = \epsilon_0/b$, $V_0 = Nb$, были получены соответствующие изотермы неидеального газа для потенциала Леннарда-Джонса (рис. 6).

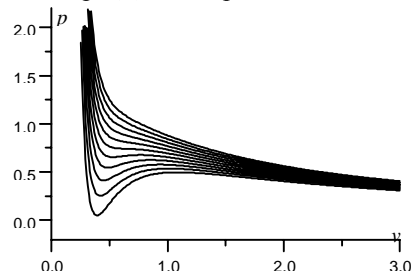


Рис.6. Изотермы вириального уравнения со вторым, третьим и четвертым коэффициентами (потенциал Леннарда-Джонса) для $\tau = 1.18 \div 1.43$ ($\Delta\tau = 0.025$)

Fig.6. Isotherms of the virial equation of state with the second, third and fourth coefficients (Lennard-Jones potential) for: $\tau = 1.18 \div 1.43$ ($\Delta\tau = 0.025$)

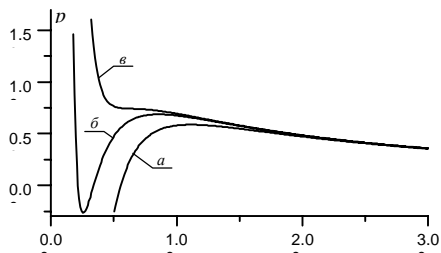


Рис. 7. Изотермы вириального уравнения ($\tau = 1.305$) для потенциала Леннарда-Джонса со вторым (*a*), вторым и третьим (*b*), вторым, третьим и четвертым (*c*) коэффициентами

Fig. 7. Isotherms of the virial equation of state ($\tau = 1.305$) for the Lennard-Jones potential with the second (*a*), second and third (*b*), second, third and fourth (*c*) coefficients

На рис. 7 показаны изотермы вириального уравнения со вторым (*a*), вторым и третьим (*b*), вторым, третьим и четвертым (*c*) коэффициентами. Из рисунка видно, что учет третьего и четвертого вириальных коэффициентов принципиально изменяет ход изотерм (на изотермах уравнения со вторым коэффициентом отсутствуют точки перегиба). Кроме того, наличие в уравнении четвертого вириального коэффициента заметно уменьшает критические значения температуры и давления, увеличивает критический объем и расширяет температурные границы области метастабильности (по сравнению с соответствующим уравнением со вторым и третьим коэффициентами).

ВЫВОДЫ

Были получены выражения третьего и всех составляющих четвертого вириальных коэффициентов через интегральные функции, которые применимы для потенциалов парного взаимодействия различного вида (как гладких, так и кусочно-непрерывных). В будущем возможно использование подобных выражений для вычисления вириальных коэффициентов больших порядков.

Выбранная методика численного интегрирования полученных выражений

демонстрирует оптимальное сочетание точности и скорости вычислений, что доказывают расчеты, произведенные с использованием других методов и выражений.

Проведенные сравнения с имеющимися данными показывают достаточно хорошее совпадение результатов. Кроме того, в работе были получены значения третьего и четвертого вириальных коэффициентов в тех областях температур, сведения по которым отсутствуют в доступной для изучения литературе.

Проведенные исследования вириального уравнения демонстрируют значительный вклад, как третьего, так и четвертого вириальных коэффициентов, что указывает на невозможность пренебрегать ими при описании поведения неидеального газа.

Результаты работы могут использоваться в дальнейшем для уточнения уравнения состояния неидеальных газов, а так же для решения обратной задачи – определения вида и параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Майер, М. Гепперт-Майер. 1980. Статистическая механика. М.: Мир 544.
2. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч. Берд Р. 1961. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Издательство иностранной литературы, 931.
3. Rowlinson J. S. Limits 1963. of the fourth virial coefficient at low and high temperatures for a Lennard-Jones potential. *Molecular Physics*, vol. 6, Issue 4, 429-439
4. Katsura Shigetoshi 1959. Fourth Virial Coefficient for the Square Well Potential. *Phys. Rev*, 115, 1417-1426
5. Barker J. A., Monaghan J. J. 1962. Fourth Virial Coefficients for the 12-6 Potential. *J. Chem. Phys.* 36, 2558-2564.
6. Barker J. A., Leonard P.J., Pompe A. 1966. Fifth Virial Coefficients. *J. Chem. Phys.* 44, 4206-4211.

7. Вовченко А.И., Муленко И.А., Соловей В.Б. 1998. Расчет термодинамических величин плотных газов и слабо ионизованной плазмы с учетом трехчастичных взаимодействий. ЖТФ, Т.68, №7, 130-132.
8. Saija F. 2011. The fourth virial coefficient of a nonadditive hard-disc mixture. Phys. Chem. Chem. Phys, 13, 11885-11891.
9. Francis H. Ree, William G. Hoover. 1964. Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks. J. Chem. Phys. Vol. 40, №4, 939-950.
10. Kenneth M. Benjamin, Andrew J. Schultz, David A. Kofke. 2009 Fourth and Fifth Virial Coefficients of Polarizable Water. J. Phys. Chem. B, 113 (22), 7810-7815.
11. Julio G. Briano, Eduardo D. Glandt. 1980. Fifth virial coefficient for the lennard-jones fluid in two dimensions. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 76, 812-821.
12. Baxter R.J. 1968. Percus-Yevick Equation for Hard Spheres with Surface Adhesion. J. Chem. Phys., 49, 2770-2774.
13. Baxter R.J. 1980. Hard hexagons: exact solution. J. Phys. A : Math. Gen, 13, L61-L70.
14. G.S. Joyce, 1988. On the hard hexagon model and the theory of modular functions, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A325. 643-702.
15. E. Lieb, 1963. New method in the theory of imperfect gases and liquids, J. math. Phys. 4. 671-678.
16. Walas S. M. 1985. Phase equilibrium in Chemical Engineering. Stoneham, MA: Butterworth, 671.
17. А.М.Кривцов, Н.В.Кривцова. 2002. Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела. Дальневосточный математический журнал ДВО РАН, Т.3, №2, 254-276
18. Крылов В.И. 1967. Приближенное значения ϵ интегралов. М.: Наука, 500.
19. Pathria R.K. 1996. Statistical mechanics. Butterworth-Heinemann., 529.
20. Вячеслав Шебанин 2010. Полиномиальный стохастический алгоритм распознавания на базе аппарата канонических

разложений / Вячеслав Шебанин, Игорь Атаманюк // Motrol, motorization and power industry in agriculture, – Volume 12 A, 78 – 83.

CLUSTER EXPANSION OF THE CONFIGURATIONAL PARTITION FUNCTION OF A NON-IDEAL GAS FOR HIGH PRESSURE STATES

Abstract. Technique of calculation of the third and fourth virial coefficients of non-ideal gas has been represented which is applicable for different types of interaction potential function. The values of the coefficients for the Lennard-Jones (12-6) potential and the Morse potential have been computed in wide range of temperatures.

Key words: configuration integral, interaction potential, virial coefficient, irreducible integral, virial equation of state.