

Р. И. АРТЫМ

ТРЕТИЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ ВУЛЛИ

(Представлено академиком В. А. Кириллин 25 IV 1974)

Для расчета термодинамических свойств диссоциирующих, а также обычных газов значительный интерес представляет определение трехатомных взаимодействий. В настоящей статье сообщается об аналитическом вычислении аддитивного третьего вириального коэффициента C для реалистической потенциальной функции, способной передавать сильные взаимодействия обменного характера ⁽¹⁾. Ранее такие вычисления производились лишь для потенциальной функции Леннарда — Джонса (6, 12) ⁽²⁻⁴⁾. Кроме того, в настоящей работе предлагается новая, более мощная по сравнению с существующими, техника вычисления C , основанная на использовании гипергеометрических функций Гаусса. Исходным для вычисления C является выражение

$$\begin{aligned} C/b_0^2 = & -6i_1^2 - 18(i_1 i_3 - i_2^2) - 3i_3/4 + \\ & + 18 \int_0^\infty \bar{r}_1 f_1 d\bar{r}_1 \int_0^{\bar{r}_1} (1+f_2) \bar{r}_2 d\bar{r}_2 \int_0^{\bar{r}_1-\bar{r}_2} (1+f_3) \bar{r}_3 d\bar{r}_3, \\ b_0 = & 2^2/3 \pi N r_e^3, \quad \bar{r}_i = r_i/r_e, \quad \bar{u}_i = u_i/\epsilon, \quad \alpha = h c \epsilon / k T; \\ f_i = & e^{-\alpha \bar{u}_i} - 1, \quad i_n = \int_0^\infty \bar{r}_i^n f_i d\bar{r}_i, \end{aligned} \quad (1)$$

(обозначения общепринятые).

В качестве потенциальной функции двухчастичного взаимодействия используется потенциальная функция Вулли с одной постоянной e_1 ⁽¹⁾

$$\bar{r} = \varphi^{-1/e} e^{-e_1(\varphi-1)}. \quad (2)$$

Проделав соответствующие вычисления в формуле (1) с учетом (2) (производится замена $\bar{r}_i$ на φ_i , а затем вводится $\chi = \varphi_1/\varphi_2$), получим следующее выражение для C :

$$\begin{aligned} \frac{C}{b_0^2} = & e^{6e_1} \left\{ \frac{3}{4} \left[\alpha^{1/6} \Gamma\left(\frac{5}{6}\right) - \frac{1}{6} Q\left(\lambda_1, \frac{3i-1}{6}\right) \right]^3 - \right. \\ & - \frac{9}{4} \left[\alpha^{1/6} \Gamma\left(\frac{5}{6}\right) - \frac{1}{6} Q\left(\lambda_1, \frac{3i-1}{6}\right) \right] \left[\alpha^{1/3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) - \frac{1}{3} Q\left(\lambda_3, \frac{3i-2}{6}\right) \right] + \\ & + 2 \left[\alpha^{1/4} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4} Q\left(\lambda_2, \frac{2i-1}{4}\right) \right]^2 + \frac{1}{8} \left[\alpha^{1/2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} Q\left(\lambda_5, \frac{i-1}{2}\right) \right] - \\ & - \frac{1}{16} [(6e_1)c + c_1 \alpha^{1/2} + (2\alpha)c_2] + \frac{1}{16} \left[Q\left(\lambda_1, \frac{3i-1}{6}, \frac{3j-2}{6}\right) + \right. \\ & \left. + Q\left(\lambda_1, \frac{3j-2}{6}, -\frac{1}{6}\right) + Q\left(\lambda_1, \frac{3i-1}{6}, -\frac{2}{6}\right) \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\alpha^{1/2}b\left[\lambda_1\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)-Q\left(\lambda_1,\frac{3i-1}{6}\right)\right]+\frac{(6e_1)}{16}\left[Q\left(\lambda_1,\frac{3i-1}{6},\frac{3j+1}{6}\right)+\right. \\
& +Q\left(\lambda_1,\frac{3j+1}{6},-\frac{1}{6}\right)+Q\left(\lambda_1,\frac{3i-1}{6},\frac{1}{6}\right)\left]-\frac{(6e_1)}{48}\left[b_n^{(1)}+\Delta Q\left(\lambda_1,\frac{i+j}{2}\right)+\right.\right. \\
& +\Delta Q\left(\lambda_1,\frac{j}{2}\right)+\Delta Q\left(\lambda_1,\frac{i}{2}\right)\left]+\frac{(6e_1)^2}{48}\left[b_n^{(2)}+\Delta Q\left(\lambda_1,\frac{i+j+1}{2}\right)+\right. \\
& \left.+\Delta Q\left(\lambda_1,\frac{j+1}{2}\right)+\Delta Q\left(\lambda_1,\frac{i+1}{2}\right)\right]+\dots\}, \quad (3)
\end{aligned}$$

$$\frac{B}{b_0}=e^{2e_1}\left[\alpha^{1/2}\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)-\frac{1}{4}Q\left(\lambda_2,\frac{2i-1}{4}\right)\right]. \quad (4)$$

Для сравнения приведена также формула для второго вириального коэффициента B . В формулах (3) — (4) приняты следующие обозначения:

$$Q(\lambda_n, \mu_i) = \sum_{i=i_0}^{\infty} \frac{\lambda_n^{i-1}}{i!} q_{ni} \alpha^{-\mu_i} \Gamma(\mu_i),$$

$$Q(\lambda_1, \mu_j, \nu_i) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\lambda_1^{i+j-2}}{i!j!6\mu_j} q_{1i} p_{ij} \alpha^{-(\mu_j+\nu_i)} \Gamma(\mu_j+\nu_i),$$

$$\bar{Q}(\lambda_1, \mu_0, \nu_i) = \sum_{i=2}^{\infty} \frac{\lambda_1^{i-2}}{i!6\nu_i} q_{1i} \tilde{p}_{i0} \alpha^{-(\mu_0+\nu_i)} \Gamma(\mu_0+\nu_i),$$

$$\Delta Q(\lambda_1, \mu_{ij}) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\lambda_1^{i+j-2}}{i!j!} q_{1i} \Delta p_{ij} \alpha^{-\mu_{ij}} \Gamma(\mu_{ij}),$$

$$\lambda_n = 2\alpha - (n+1)e_1, \quad q_{ni} = \lambda_n + 6e_1 i, \quad i_0 = [2(\mu_i - \mu_0)]_{\min} \quad \text{для } \mu_i > 0,$$

$$p_{ij} = \lambda_1 (b_{ij}^{(j)} - c_{ij}^{(j)}) + 6e_1 j (b_{ij}^{(j-1)} - c_{ij}^{(j-1)}), \quad \tilde{p}_{i0} = \lambda_1 \tilde{b}_{i0};$$

$$\Delta p_{ij} = \lambda_1 (\Delta b_{ij}^{(j)} - \Delta c_{ij}^{(j)}) + 6e_1 j (\Delta b_{ij}^{(j-1)} - \Delta c_{ij}^{(j-1)}),$$

$$c_{ij}^{(j)} = \sum_{k=i}^j c_j^k \lambda^k b_{ijk}^{(j)}, \quad c_{ij}^{(j-1)} = \sum_{k=1}^{j-1} c_{j-1}^k \lambda^k b_{ijk}^{(j-1)}, \quad \lambda \lambda_1 = 2e_1;$$

$$\Delta c_{ij}^{(j)} \text{ и } \Delta c_{ij}^{(j-1)} \text{ определяются аналогично через } \Delta b_{ijk}^{(j)} \text{ и } \Delta b_{ijk}^{(j-1)};$$

$$b_{ij}^{(j)} = \int_0^1 t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} t_1^{-p} [(1+\chi)^j (1+t\chi^2)^{-(\mu_j+\nu_i)} \times$$

$$\times F(1, \mu_j+\nu_i; 1+\mu_j; t+z-tz) - F(1, \mu_j+\nu_i; 1+\mu_j; t)] dt,$$

$$\begin{aligned}
\tilde{b}_{i0} = & \int_0^1 t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} t_1 \left[(1+t\chi^2)^{-(\mu_0+\nu_i)} F\left(1, \mu_0+\nu_i; 1+\nu_i; \frac{1-t}{1+t\chi^2}\right) - \right. \\
& \left. - F(1, \mu_0+\nu_i; 1+\nu_i; 1-t) \right] dt,
\end{aligned}$$

$$\Delta b_{ij}^{(j)} = \int_0^1 h_0(\mu_{ij}) t_1^{-p} [(1+\chi)^j (1+t\chi^2)^{-\mu_{ij}-1}] dt.$$

Формулы для $b_{ij}^{(j-1)}$ и $\Delta b_{ij}^{(j-1)}$ получаются из формул для $b_{ij}^{(j)}$ и $\Delta b_{ij}^{(j)}$ заменой $(1+\chi)^j$ на $(1+\chi)^{j-1}$ и соответствующим выбором μ, ν, p .

$$b_{ijk}^{(j)} = \int_0^1 t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} t_1^{-p} F(1, \mu_j + \nu_i; 1 + \mu_j; t) dt,$$

$$b_{ijk}^{(j)} = \int_0^1 \frac{t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1}}{t_1^p (1+t\chi^2)^{\mu_j + \nu_i}} F(1, \mu_j + \nu_i; 1 + \mu_j; t + z - tz) dt,$$

$$\Delta b_{ijk}^{(j)} = \int_0^1 h_k(\mu_{ij}) t_1^{-p} dt, \quad b_n^{(1)} = \int_0^1 h_0(\mu_{00}) t_1 \ln(1+t\chi^2) dt,$$

$$b_{ijk}^{(j-1)} = b_{ij(k+1)}^{(j)}, \quad \Delta b_{ijk}^{(j-1)} = \Delta b_{ij(k+1)}^{(j)}, \quad b_{ij} = b_{ij}^{(0)}, \quad \bar{b}_{ijk} = \bar{b}_{ijk}^{(j)},$$

$$b_{ijk}(1) = \int_0^1 t^{\mu-1} v^{\nu-1} t_1^{-p} \ln(1+t\chi^2) dt, \quad b_{011}(2) = \int_0^1 t^{-3/4} v^{-3/4} t_1^{-5} \ln t dt,$$

$$\Delta b = \int_0^1 t^{-5/4} v^{-3/4} t_1 [(1+t\chi^2)^{1/2} - 1] dt, \quad b = \int_0^1 \chi^{-4/3} [(1+t\chi^2)^{1/3} - 1] d\chi;$$

$$b_1 = b_{01}(1) + b_{10}(1) + b_{011}(1), \quad b_2 = b_{03} + \sum_{k=1}^3 \bar{b}_{03k}, \quad b_3 = b_{12} + \bar{b}_{122},$$

$$c = -^{4/3}(b_1 - ^{1/2}b_{10}(1)) - ^{5/7}(b_2 - ^{1/2}b_{031}) - ^{3/4}b_3,$$

$$c_1 = \Gamma(^{1/2}) [^{3/4}(b_{02} + 2\bar{b}_{022}) - \Delta b], \quad c_2 = 19 + b_1 + ^{6/7}b_2 - b_{011}(2) - ^{3/4}b_3;$$

$$\chi t_1^{-6} = v^{1/2}, \quad v = 1 - t, \quad t_1 = t^6 + v^6, \quad z = t\chi^2 / (1 + t\chi^2), \quad \sigma = ^{1/12};$$

$$h_k \left(\frac{i+j}{2} \right) = t^{\mu-1} v^{\nu+\sigma-1} t_2, \quad t_2 = (t\chi^2)^{5\sigma} - t^{5\sigma} - v^{5\sigma},$$

$$h_k \left(\frac{i+j+1}{2} \right) = t^{\mu-1} v^{\nu+\sigma-1} [t_2 (v^{1/2} - t^{1/2} + v t_2 v^{\sigma}) + \sigma t^{10\sigma} (1 - \chi)^2].$$

Для всех интегралов $\mu = \mu_j + \sigma$ (для Δb интегралов $\mu_j = \mu_{ij} - \nu_i$), $\nu = \nu_i - 2\sigma$,

$p = -1$ для $b_{ij}^{(j)}$ и $\Delta b_{ij}^{(j)}$; $\nu = \nu_i - 2\sigma + ^{1/2}$, $p = 5$ для $b_{ij}^{(j-1)}$ и $\Delta b_{ij}^{(j-1)}$, $\nu = \nu_i - 2\sigma + k/2$, $p = 6k - 1$ для $b_{ijk}^{(j)}$ и $\Delta b_{ijk}^{(j)}$.

Из формулы (3) с учетом принятых обозначений следует, что нами получено аналитическое разложение для вычисления C , коэффициенты которого содержат не зависящие от температуры и потенциальных постоянных однократные интегралы, подлежащие численному или аналитическому вычислению (возможность последнего следует из их записи).

Приведем пример на применение формул (3)–(4). С этой целью на рис. 1 и 2 изображены вычисленные значения C и B для газообразного гелия (кривые 1) и дано сравнение с имеющимися экспериментальными данными, взятыми из (5). При вычислениях использованы значения параметров $r = 3.024$ Å, $\epsilon = 7.472$ см⁻¹, $e_1 = 0.00942$, полученные из результатов квантово-механических расчетов до 1970 г. (их сводку см., например, в (6)). Недавно Мак-Лафлин и Шефер сделали предварительное сообщение о новом расчете потенциальной кривой для гелия (7). Кривая 3 на рис. 2 соответствует потенциальным постоянным их работы. Как и следовало ожи-

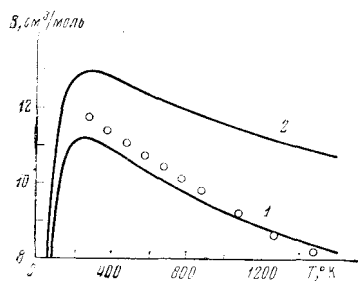


Рис. 1

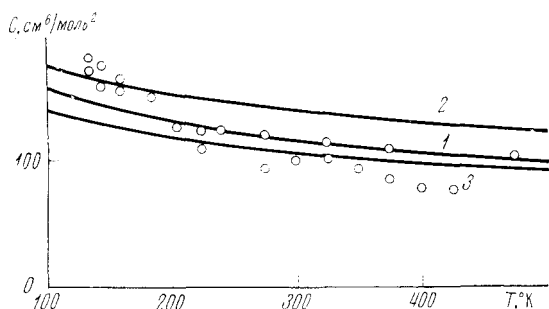


Рис. 2

дать, для потенциальной функции Вулли имеет место превосходное совпадение с экспериментальными данными (расхождения находятся в пределах квантовых поправок, так как для сравнения используются классические C и B). Из рисунков также видна невозможность молекулярной интерпретации C и B с помощью потенциальной функции Леннарда — Джонса (кривые 2).

Московский энергетический
институт

Поступило
11 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. W. Woolley, J. Chem. Phys., v. 37, 1307 (1962). ² T. Kihara, Rev. Mod. Phys., v. 25, 831 (1953). ³ J. S. Rowlinson, Mol. Phys., v. 6, 75 (1963). ⁴ D. E. Stogryn, J. Chem. Phys., v. 48, 4474 (1968). ⁵ J. H. Dymond, E. B. Smith, The Virial Coefficients of Gases, Oxford, 1969. ⁶ L. W. Bruch, I. J. McGee, J. Chem. Phys., v. 52, 5884 (1970). ⁷ D. R. McLaughlin, H. F. Schaefer, Chem. Phys. Lett., v. 12, 244 (1971).