

## Вириальные коэффициенты для термодинамических систем с псевдопотенциалом Хилла

А.Н. Жорова<sup>1</sup>, Л.Г. Козлова<sup>2</sup>, И.А. Муленко<sup>2</sup>, А.С. Середя<sup>2</sup>, А.Л. Хомкин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Николаевский национальный аграрный университет, ул. Парижской коммуны, 3а, 54020 Николаев, Украина

<sup>2</sup> Николаевский национальный университет им. В.О. Сухомлинского,  
ул. Никольская, 24, 54023, Николаев, Украина

<sup>3</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13/19, 125412, Москва, Россия

(Получено 01.07.2014; опубликовано online 25.03.2015)

Проанализированы температурные зависимости 2-х, 3-х и 4-х вириальных коэффициентов для химически активных сред. Выполнен их расчет для нескольких различных парных потенциалов взаимодействия и построенных на них псевдопотенциалов Хилла. Использование парного псевдопотенциала Хилла, ограничивающего объем фазового пространства, доступный для классического движения свободных частиц, позволяет расширить температурную область сходимости вириального разложения.

**Ключевые слова:** Вириальные коэффициенты, Псевдопотенциал, Термодинамические свойства

PACS number: 73.43. – f

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Для вычисления термодинамических свойств химически активных сред, прежде всего требуется корректно разделить связанные и свободные атом-атомные (ион-атомные и др.) состояния. Наиболее последовательный способ такого разделения был в свое время предложен Хиллом [1], но в дальнейшем он не получил своего развития видимо из-за значительных трудностей вычислительного характера, возникающих при расчете вириальных коэффициентов. Нами было показано, что предложенный Хиллом способ разделения свободных и связанных двухчастичных атом-атомных и атом-ионных состояний оказывается весьма плодотворным при вычислении термодинамических свойств многокомпонентных химически реагирующих газов и неидеальной химически активной плазмы. В [2] нами были вычислены температурные зависимости вириальных коэффициентов для некоторых простейших парных потенциалов (потенциалы Леннарда-Джонса 12-6 и 12-4) и построенных на их основе псевдопотенциалов Хилла. Полученные в [2] результаты в дальнейшем [3] были использованы для построения широкодиапазонной модели неидеальной химически реагирующей плазмы. Модель использовалась для расчета параметров плазмы широкого класса чистых веществ и смесей [4]. В частности, предложенная модель уравнения состояния предсказала появление в сверхплотной плазме молекулярных газов диссоциативного фазового перехода первого рода [4-6], сопровождающегося скачкообразным изменением термодинамических функций и состава плазмы. Результаты расчетов, полученные в рамках развитой модели уравнения состояния для сверхплотной плазмы, качественно согласуются с данными работ [7-8], полученными в рамках квантового метода Монте-Карло.

Для получения более точных численных значений термодинамических величин плазмы требуется дальнейшее уточнение вкладов в термодинамические функции, обусловленных различными типами взаимодействий частиц. Центральной проблемой построения вириальных уравнений состояния на основе разложения по физическим и математическим группам

является расчет вириальных коэффициентов на основе исходных потенциалов взаимодействия и построенных на их основе псевдопотенциалов. При этом можно выделить два (достаточно тесно взаимосвязанных) аспекта этой проблемы: расширение номенклатуры исходных парных потенциалов взаимодействия с целью более широкого охвата различных сортов частиц и вычисление вириальных коэффициентов (групповых интегралов) высших порядков. Целью работы является расчет и анализ температурных зависимостей 2-х, 3-х и 4-х вириальных коэффициентов для четырех различных парных потенциалов взаимодействия и построенных на их основе псевдопотенциалов Хилла. Расчет вириальных коэффициентов выполнен в широкой области значений приведенной температуры  $T^* = T/\varepsilon$ , ( $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы).

### 2. ОБОСНОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПО ФИЗИЧЕСКИМ ГРУППАМ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕД С ПАРНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В плотном газе и жидкости в состоянии равновесия всегда присутствуют различные конфигурации из  $s$  частиц, образующие достаточно компактные группы такие, что все частицы внутри каждой группы взаимодействуют друг с другом. Полное число частиц в термодинамической системе можно представить в виде следующего разбиения по группам:

$$N = \sum_{l=1}^{s-1} l m_l, \quad (1)$$

где  $l$  – число групп содержащих по  $m_l$  частиц.

Разбиение (1) носит чисто конфигурационный характер и называется разбиением по математическим группам. Все взаимодействия частиц внутри группы должны учитываться единым образом. Причем в самом разбиении параметры, характеризующие взаимодействия частиц отсутствуют. Поэтому взаимодействия необходимо вводить дополнительно и независимо от способа разбиения, что можно рассматривать как недостаток модели. В частном случае в предполо-

жении о парной аддитивности потенциальной энергии взаимодействия частиц можно воспользоваться другим способом разбиения [1], приводящим к возникновению свободных и связанных состояний в многочастичных комплексах.

Приведем доказательство возможности введения парного псевдопотенциала, описывающего взаимодействие частиц, не связанных в группе, на примере нескольких первых малых групп частиц по 2-, 3-, 4. Рассмотрим несколько первых групповых интегралов или что, то же самое, несколько первых вириальных коэффициентов. При разложении по математическим группам  $k$ -й вириальный коэффициент выражается через  $(k - 1)$ -й групповой интеграл по следующей формуле:

$$B_k T = -\frac{k-1}{k} \beta_{k-1} T, \quad (2)$$

Получим в рамках предположения о парной аддитивности потенциальной энергии взаимодействия частиц внутри группы разложение по физическим группам из разложения по математическим группам.

Рассмотрим первый неприводимый групповой интеграл Майера, описывающий парные взаимодействия и характеризующий математическую группу из 2 частиц. Он имеет следующий вид [9]:

$$\beta_1 T = \frac{1}{V} \int f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3)$$

где:  $f_{12} = e^{-\frac{u_{12}}{T}} - 1$  – функция Майера,  $u_{12} = u_{12}$  – потенциальная энергия взаимодействия пары частиц (1 и 2).

Введем следующее представление [1]:

$$e^{-u_{12}/T} = e^{-u_{12}^d/T} + e^{-u_{12}^f/T} \quad (4)$$

где:  $u_{12}^d$  – потенциальная энергия взаимодействия пары частиц в связанных состояниях,  $u_{12}^f$  – то же – в свободных состояниях.

Подставляя (4) в (3), получим:

$$\beta_1(T) = \frac{1}{V} \int e^{-u_{12}^d/T} + e^{-u_{12}^f/T} - 1 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (5)$$

Введем теперь модифицированную функцию Майера  $f_{12}^* = e^{-u_{12}^d/T} - 1$ , что после подстановки в (5), дает:

$$\beta_1(T) = \frac{1}{V} \int e^{-u_{12}^d/T} + f_{12}^* d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (6)$$

или

$$\beta_2 T = \frac{1}{2!V} \int e^{-\frac{u_{12}^d + u_{23}^d + u_{31}^d}{T}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 + \frac{3}{2!V} \int f_{12}^* e^{-\frac{u_{23}^d + u_{31}^d}{T}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 + \frac{3}{2!V} \int f_{12}^* f_{23}^* e^{-\frac{u_{31}^d}{T}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 + \frac{1}{2!V} \int f_{12}^* f_{23}^* f_{31}^* d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3. \quad (12)$$

$$\beta_1(T) = \frac{1}{V} \int e^{-u_{12}^d/T} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \beta_1^*, \quad (7)$$

где:  $\beta_1^*(T) = \frac{1}{V} \int f_{12}^* d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$  – модифицированный первый неприводимый групповой интеграл, характеризующий «несвязанное» взаимодействие двух частиц в физической группе Хилла [1]. Он получается из (3) заменой  $f_{12} \rightarrow f_{12}^*$ . Соответственно для второго вириального коэффициента с учетом (2) имеем:

$$B T = \frac{1}{2V} \int e^{-u_{12}^d/T} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + B^* T, \quad (8)$$

где:

$$B^* T = \frac{1}{2} \beta_1^*(T). \quad (9)$$

Т. е., формальная связь между модифицированным 2-м вириальным коэффициентом и 1-м неприводимым групповым интегралом для физической группы остается тот же, что и для исходной математической группы. Представленное в настоящем пункте доказательство приведено в [1]. Здесь оно воспроизводится в деталях с целью дальнейшего его распространения на старшие вириальные коэффициенты.

Введение модельного представления (4) приводит физически к возникновению в системе новых сортов частиц – молекул и молекулярных ионов. Как видно из предыдущего доказательства, двухчастичная задача при переходе от разбиения по математическим группам к разбиению по физическим группам решается точно.

Рассмотрим теперь группу из 3 взаимодействующих частиц, по-прежнему считая потенциальную энергию попарно аддитивной. Второй неприводимый групповой интеграл Майера, характеризующий математическую группу из 3-частиц, имеет следующий вид [10]:

$$\beta_2 T = \frac{1}{2!V} \int f_{12} f_{23} f_{31} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3. \quad (10)$$

Используя опять представление (4) из (10) получим:

$$\beta_2 T = \frac{1}{2!V} \int e^{-u_{12}^d/T} + f_{12}^* e^{-u_{23}^d/T} + f_{23}^* \times e^{-u_{31}^d/T} + f_{31}^* d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3. \quad (11)$$

Группируя отдельно взаимодействия в связанных состояниях, описывающиеся множителем вида  $e^{-u_{ik}^d/T}$ , взаимодействия в свободных состояниях –  $f_{ik}^*$  и их различные комбинации, получим:

Как видно из (11), майеровский 2-й неприводимый групповой интеграл также содержит в качестве аддитивной добавки модифицированный хилловский групповой интеграл:

$$\beta_2^* T = \frac{1}{2!V} \int f_{12}^* f_{23}^* f_{31}^* d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3, \quad (13)$$

описывающий взаимодействие всех свободных состояний трехчастичной системы в непрерывном спектре, оставшихся после выделения всех связанных состояний и их различных комбинаций со свободными.

Рассмотрим теперь группу из 4 частиц. Дальнейшее проведение аналитических расчетов для старших групповых интегралов в рамках использованного до сих пор подхода представляется неэффективным. Процесс расчета может быть значительно упрощен в рамках диаграммной техники Майера-Хилла. Отметим, что диаграммная техника позволяет более детально представить физическую картину взаимодействия частиц в рамках группы, а также картину образования различных ассоциатов (молекул, кластеров, комплексных ионов и т.д.).

### 3. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ ХИЛЛА

Двухчастичная задача по разделению спектра связанных и свободных состояний решается точно [1]. После выделения дискретной части спектра, соответствующей связанным состояниям молекулы (молекулярного иона и т. д.), область классического доступного объема фазового пространства, соответствующая взаимодействию в непрерывном спектре, заметно изменяется. Для второго вириального коэффициента вместо выражения:

$$B_M T = -2\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr \quad (14)$$

следует использовать выражение [1]:

$$B_P(T) = -2\pi \int_0^\infty \left[ e^{-U(r)/T} \frac{\Gamma(3/2, -U(r)/T)}{\Gamma(3/2)} - 1 \right] r^2 dr, \quad (15)$$

где:  $U = U(r)$  – потенциал парного взаимодействия исходных частиц,  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ ,

$$\Gamma(3/2, -U/T) = \int_{-U/T}^\infty x^{1/2} e^{-x} dx. \quad (16)$$

индексы  $M$  и  $P$  означают соответственно вириальные коэффициенты для разложения по математическим и физическим группам. Интегрирование в (16) выполняется по состояниям, для которых  $-U/T > 0$ , то есть по состояниям непрерывного спектра системы двух тел. Корреляции 3-х и более частиц можно учитывать согласно методике описанной в предыдущем разделе, если ввести псевдопотенциал Хилла. Вириальный коэффициент (14) выражается через функцию Майера  $f(r) = e^{-U(r)/T} - 1$ . Если ввести модифицированную функцию Майера в виде:

$$f^*(r) = e^{-U(r)/T} \frac{\Gamma(3/2, -U(r)/T)}{\Gamma(3/2)} - 1, \quad (17)$$

то второй вириальный коэффициент (15) можно записать как:

$$B_P T = -2\pi \int_0^\infty f^*(r) r^2 dr. \quad (18)$$

Далее, если первое слагаемое в (17) представить в виде:

$$e^{-U(r)/T} \frac{\Gamma(3/2, -U(r)/T)}{\Gamma(3/2)} = e^{-U(r)/T} \Gamma(3/2, -U(r)/T) / \Gamma(3/2), \quad (19)$$

то можно ввести парный псевдопотенциал  $U^*(r, T)$ , который является функцией радиальной координаты, а также температуры среды. Вводя безразмерные потенциалы  $V(r, T) = U(r)/T$  и  $V^*(r, T) = U^*(r, T)/T$ , можно  $V^*(r, T)$  выразить как функцию независимой переменной  $V(r, T)$  согласно соотношению:

$$V^* = \begin{cases} V, & \text{при } V > 0 \\ V - \ln \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{-V} e^{-t} \sqrt{t} dt \right], & \text{при } V < 0 \end{cases} \quad (20)$$

Таким образом, в химически реагирующей среде потенциал взаимодействия свободных частиц существенно отличается от исходного затравочного потенциала, по которому взаимодействовали бы эти частицы в отсутствие связанных состояний. В области отрицательных значений исходного потенциала зависимость (20) аппроксимируется простым выражением:

$$V^*(V) = -a \ln(1 - bV), \quad (21)$$

где  $a = 0,4494$ ,  $b = 1,674$ .

### 4. РАСЧЕТ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

В работе выполнен расчет температурных зависимостей 2-го, 3-го и 4-го вириальных коэффициентов для указанных типов потенциалов взаимодействия частиц и построенных на их основе псевдопотенциалов. Расчет вторых вириальных коэффициентов вычислялся по формулам (14) и (18) для истинного потенциала и псевдопотенциала соответственно. Для вычисления 3-х и 4-х вириальных коэффициентов для истинных потенциалов и псевдопотенциалов используются формулы (10) и (13), а также (15) соответственно.

С целью уменьшения области интегрирования и, соответственно – количества необходимых операций, вычисление вириальных коэффициентов выполнялось путем перехода в формулах (10), (13), (15) к интегрированию по межчастичным расстояниям, согласно [11,12]. Кроме того, процедура вычисления оптимизирована посредством учета характера поведения подынтегральной функции в различных областях интегрирования. Тогда, например, формулы для расчета 4-го вириального коэффициента принимают вид:

$$J_1 = 54 \int_0^\infty \left[ \int_0^{r_{12}+r_{13}} \int_0^{|r_{12}-r_{13}|} f(r_{13})f(r_{23})r_{13}r_{23}dr_{13}dr_{23} \right]^2 dr_{12} \quad (22)$$

$$J_2 = 54 \int_0^\infty \left[ \int_0^{r_{12}+r_{13}} \int_0^{|r_{12}-r_{13}|} f(r_{13})f(r_{23})r_{13}r_{23}dr_{13}dr_{23} \right]^2 f(r_{12})dr_{12} \quad (23)$$

$$J_3 = \frac{54}{\pi} \int_0^\infty dr_{12} \int_{r_{12}/2}^{r_{12}} dr_{13} \int_{r_{12}-r_{13}}^{r_{13}} dr_{23} \int_0^{r_{14}} dr_{14} \int_{r_{12}-r_{14}}^{r_{12}+r_{14}} dr_{24} \int_{r_{34}^{\min}}^{r_{34}^{\max}} \left( \frac{f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})f(r_{14})f(r_{24})f(r_{34})S}{x_2y_3z_4} \right) dr_{34}, \quad (24)$$

$$y_3 = \sqrt{r_{13}^2 - \left( \frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}} \right)^2},$$

где:  $S = r_{12}r_{13}r_{14}r_{23}r_{24}r_{34}$ ,  $x_2 = r_{12}$ ,

$$z_4 = \sqrt{r_{14}^2 - \left( \frac{r_{12}^2 + r_{14}^2 - r_{24}^2}{2r_{12}} \right)^2 - \left( \frac{r_{13}^2 + r_{14}^2 - r_{34}^2 - \frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}} \cdot \frac{r_{12}^2 + r_{14}^2 - r_{24}^2}{2r_{12}}}{r_{13}^2 - \left( \frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}} \right)^2} \right)^2}. \quad (25)$$

Величины  $r_{34}^{\min}$  и  $r_{34}^{\max}$  в (24), определяющие конфигурации при которых все частицы расположены в одной плоскости ( $z_4 = 0$ ) имеют вид:

$$\begin{aligned} r_{34}^{\min} &= \sqrt{\xi^2 + (y_3 - \eta)^2}, \\ r_{34}^{\max} &= \sqrt{\xi^2 + (y_3 + \eta)^2}, \\ \xi &= \frac{r_{13}^2 - r_{23}^2 - r_{14}^2 + r_{24}^2}{2r_{12}}, \end{aligned} \quad (26)$$

где:

$$\eta = \sqrt{r_{14}^2 - \left( \frac{r_{12}^2 + r_{14}^2 - r_{24}^2}{2r_{12}} \right)^2}. \quad (27)$$

Для численного расчета всех интегралов использовались квадратурные формулы Гаусса.

Графические данные приводятся в дальнейшем для приведенных вириальных коэффициентов: 2-й вириальный коэффициент нормирован на величину:

$$b = 2\pi\sigma^3/3, \quad (28)$$

где  $\sigma$  – эффективный диаметр частицы, 3-й и 4-й вириальные коэффициенты нормированы соответственно, на величины  $b^2$  и  $b^3$ .

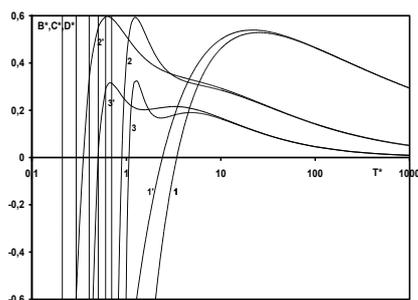
Численный расчет проводился на компьютере Pentium 4 с тактовой частотой 2,6 ГГц. Программный пакет для расчета вириальных коэффициентов составлен на языке Delphi. Тестирование результатов проводилось по известным данным работ [13-18]. Вычисление старших вириальных коэффициентов требует значительных временных затрат. Дальнейшее использование результатов их расчета при вычислении термодинамических функций и состава газовых смесей и плазмы сложного состава может быть осуществлено лишь на основе интерполяции имеющихся численных данных. Поэтому результаты

расчетов подробно затабулированы: в интервале приведенных температур  $T^* = 0,1 \div 10$  с шагом 0,1; в интервале  $T^* = 10 \div 100$  с шагом 1 и в интервале  $T^* = 100 \div 1000$  с шагом 10. К сожалению, ввиду ограниченного объема статьи, подробные таблицы здесь привести невозможно. Точность вычисления 2-го и 3-го вириальных коэффициентов составляет соответственно  $10^{-6}$  и  $10^{-5}$ . Причем, из-за увеличения кратности интегралов в 2 раза, а числа шагов интегрирования соответственно в 2 и  $2^3$  раз, добиться той же точности для вириальных коэффициентов, рассчитанных на основе псевдопотенциалов, значительно сложнее. Вычисление одной температурной точки для 3-го вириального коэффициента с псевдопотенциалом Хилла, построенного на затравочном потенциале *exp\_6* в некоторых температурных диапазонах, требует порядка 100 минут (при указанной точности).

Программный пакет был адаптирован для использования системы распределенных вычислений. Вычисления выполнялись на компьютерной сети из 12 компьютеров типа Athlon с тактовой частотой 1400 МГц, что позволило получить приемлемую скорость вычислительного процесса. Однако, даже в этом случае погрешность вычислений 4-го вириального коэффициента для псевдопотенциала при приемлемых затратах машинного времени (порядка суток на весь массив точек для одного потенциала) составляет  $\sim 1\%$ . Увеличение точности на порядок приводит к росту затрат машинного времени более, чем на два порядка.

Зависимость приведенных 2-го, 3-го и 4-го вириальных коэффициентов от температуры для потенциала Леннарда-Джонса 12-6 и соответствующего псевдопотенциала приведена на рис. 1.

Из графиков видно, что разложение по физическим группам дает значительно меньшие по абсолютной величине значения вириальных коэффициентов при низких температурах, что и позволило значительно расширить границы применимости



**Рис. 1** – Зависимость второго  $B(T)$ , третьего  $C(T)$  и четвертого  $D(T)$  вириальных коэффициентов от температуры для потенциала Леннарда-Джонса 12-6 и соответствующего псевдопотенциала: 1 –  $B(T)$  для потенциала, 1' –  $B(T)$  для псевдопотенциала, 2 –  $C(T)$  для потенциала, 2' –  $C(T)$  для псевдопотенциала, 3 –  $D(T)$  для потенциала, 3' –  $D(T)$  для псевдопотенциала

вириального уравнения состояния [3] в область низких температур. Абсолютное значение максимумов вириальных коэффициентов.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе выполнен широкодиапазонный численный расчет первых трех вириальных коэффициентов для нескольких различных потенциалов взаимодействия и построенных на них псевдопотенциалов Хилла. Для неидеальных химически реагирующих газовых смесей и неидеальной многокомпонентной плазмы разложение по физическим группам с учетом выделения связанных состояний позволяет существенно расширить границы применимости построенных на его основе термодинамических моделей в область низких температур и высоких концентраций частиц. Дальнейшее уточнение модели уравнения состояния, а также отыскание возможных фазовых переходов аналогичных [5, 6] и определение их положения на диаграмме состояний может быть осуществлено путем учета вклада старших вириальных коэффициентов, частности 4-го, в рамках модели [3].

## Virial Coefficients for Thermodynamic Systems with Hill Pseudopotential

A.N. Zhorova<sup>1</sup>, L.G. Kozlova<sup>2</sup>, I.A. Mulenko<sup>2</sup>, A.L. Homkin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Mykolaiv National Agrarian University, 3a, Paryzhskoy komuny Str., 54020 Mykolaiv, Ukraine

<sup>2</sup> Mykolaiv V.O. Suhomlynsky National University, 24, Nikolska Str., 54023 Mykolaiv, Ukraine

<sup>3</sup> Joint Institute for High Temperatures (JIHT), RAS, 13/19, Izhor'skaya Str., 125412 Moscow, Russia

Temperature dependences of the 2-nd, 3-d and 4-th virial coefficients for chemically aggressive environments are analyzed. Their calculation is performed for several different pair interaction potentials and built on them Hill pseudopotentials. Use of a pair Hill pseudopotential, limiting the scope of the phase space available for the classical motion of free particles, allows to extend the domain of convergence of the virial temperature of decomposition.

**Keywords:** Virial coefficients, Pseudopotential, Thermodynamic properties.

## Віриальні коефіцієнти для термодинамічних систем з псевдопотенціалом Хіла

А.М. Жорова<sup>1</sup>, Л.Г. Козлова<sup>2</sup>, І.О. Муленко<sup>2</sup>, А.Л. Хомкін<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Миколаївський національний аграрний університет, вул. Паризької комуні, 3а, 54020 Миколаїв, Україна

<sup>2</sup> Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського, вул. Нікольська, 24, 54023 Миколаїв, Україна

<sup>3</sup> Об'єднаний інститут високих температур РАН, вул. Іжорська, 13/19, 125412 Москва, Росія

Проаналізовані температурні залежності 2-х, 3-х і 4-х віриальних коефіцієнтів для хімічно активних середовищ. Виконано їх розрахунок для декількох різних парних потенціалів взаємодії та побудованих на них псевдопотенціалів Хіла, що обмежує об'єм фазового простору, доступного для класичного руху вільних частинок, дозволяє розширити температурну область збіжності віриального розкладання.

**Ключові слова:** Віриальні коефіцієнти, Псевдопотенціал, Термодинамічні властивості.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Т. Хилл, *Статистическая механика* (М.: Изд-во иностр. лит.: 1960) (T. Hill, *Statisticheskaya mekhanika* (M.: Izd-vo inostr. lit.: 1960)).
2. И.А. Муленко, В.Б. Соловей, А.Л. Хомкин, В.Н. Цуркин, *ТВТ* **37** № 3, 518 (1999) (I.A. Mulenko, V.B. Solovey, A.L. Khomkin, V.N. Tsurkin, *TVT* **37** No 3, 518 (1999)).
3. И.А. Муленко, Е.Н. Олейникова, В.Б. Соловей, А.Л. Хомкин, *ТВТ* **39** № 1, 13 (2001) (I.A. Mulenko, E.N. Oleynikova, V.B. Solovey, A.L. Khomkin, *TVT* **39** No 1, 13 (2001)).
4. И.А. Муленко, *Развитие теории термодинамических и кинетических свойств неидеальной химически реагирующей системы* (М.: Наука, 1999).

- рующей плазмы на основе асимптотических и групповых разложений и метода кинетического уравнения. Дис. докт. физ.-мат. наук (М.: 2001) (I.A. Mulenko, *Razvitiye teorii termodinamicheskikh i kineticheskikh svoystv neideal'noy khimicheskoi reagiruyushchey plazmy na osnove asimptoticheskikh i gruppykh razlozheniy i metoda kineticheskogo uravneniya*. Dis. dokt. fiz.-mat. nauk (M.: 2001)).
5. М. Бониц, И.А. Муленко, Е.Н. Олейникова, В.С. Филинов, В.Е. Фортов, А.Л. Хомкин, *Физика плазмы* **27** № 12, 1085 (2001) (M. Bonitz, I.A. Mulenko, E.N. Oleynikova, V.S. Filinov, V.E. Fortov, A.L. Khomkin, *Plasma Phys. Rep.* **27**, 1025 (2001)).
  6. I.A. Mulenko, E.N. Olejnikova, A.L. Khomkin, V.S. Filinov, M. Bonitz, V.E. Fortov, *Phys. Lett. A* **289**, 141 (2001).
  7. V.S. Filinov, M. Bonitz, V.E. Fortov, *JETP Lett.* **72** No 5, 361 (2000).
  8. D.J. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 331 (1992).
  9. Е.С. Якуб, *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ* № 5 (43), (1983) (E.S. Yakub, *Obzory po teplofizicheskim svoystvam veshchestv* № 5 (43), (1983)).
  10. Г. Эккер, *Теория полностью ионизованной плазмы* (М.: Мир: 1974) (G. Ekker, *Teoriya polnost'yu ionizovannoy plazmy* (M.: Mir: 1974)).
  11. В.Ю. Лунин, А.М. Семенов, *TBT* **23** № 3, 456 (1985) (V.Yu. Lunin, A.M. Semenov, *TVT* **23** No 3, 456 (1985)).
  12. J.A. Barker, J.J. Monaghan, *J. Chem. Phys.* **36**, 2558 (1962).
  13. М.Б. Беккер, Л.С. Турчинская, *TBT* **25** № 5, 1012 (1987) (M.V. Bekker, L.S. Turchinskaya, *TVT* **25** No 5, 1012 (1987)).
  14. В.Ю. Лунин, А.М. Семенов, *TBT* **23** № 3, 456 (1985) (V.Yu. Lunin, A.M. Semenov, *TVT* **23** No 3, 456 (1985)).
  15. В.А. Кригер, В.Ю. Лунин, А.М. Семенов, *TBT* **24**, № 3, 474 (1986) (V.A. Kriger, V.Yu. Lunin, A.M. Semenov, *TVT* **24**, No 3, 474 (1986)).
  16. J.A. Barker, J.J. Monaghan, *J. Chem. Phys.* **36**, 2558 (1962).
  17. J.A. Barker, J.J. Monaghan, *J. Chem. Phys.* **36**, 2564 (1962).
  18. J.S. Rowlinson, *Mol. Phys.* **6**, 429 (1963).