

М.В. УШКАЦ, С.Ю. УШКАЦ, О.О. МОЧАЛОВ

Національний університет кораблебудування ім. Адмірала Макарова
(Просп. Героїв Сталінграду, 9, Миколаїв 54025; e-mail: mykhailo.uscats@nuos.edu.ua)

УДК 533.75+536.4+
+536.92

ВІРІАЛЬНІ КОЕФІЦІЄНТИ ПОТЕНЦІАЛУ МОРЗЕ

Із використанням квадратурних методів числового інтегрування у поєднанні з нещодавно запропонованим модифікованим методом вибірки Майєра були розраховані віріальні коефіцієнти відомого трипараметричного потенціалу Морзе до сьомого порядку включно для різних значень параметра цього потенціалу αD : 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0. В області низьких температур була виявлена певна закономірність у поведінці віріальних коефіцієнтів усіх порядків (починаючи з коефіцієнта третього порядку) при різних значеннях αD . Ця закономірність може бути апроксимована рівнянням, аналогічним тому, що було одержано раніше для потенціалу Ленард-Джонса (12-6) і модифікованого потенціалу Ленард-Джонса.

Ключові слова: потенціал Морзе, віріальний коефіцієнт, груповий незвідний інтеграл, вибірка Майєра.

1. Вступ

Одним з відомих теоретичних підходів до опису цільних станів речовини є віріальне рівняння стану [1–3]. Нещодавно на базі точного групового розкладання конфігураційного інтеграла був запропонований інший підхід [4–8], в якому рівняння стану також включає в себе так звані групові незвідні інтеграли β_k або пов'язані з ними віріальні коефіцієнти [1]:

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1}\beta_k. \quad (1)$$

Відповідні рівняння стану можуть бути точними тільки коли вони містять повну сукупність коефіцієнтів ($k \rightarrow \infty$). На жаль, задача обчислення незвідних інтегралів великих порядків пов'язана зі значними технічними труднощами, навіть для найпростіших модельних потенціалів міжмолекулярної взаємодії. Використання найсучасніших обчислюваних методів дозволило в обмеженому інтервалі температур з певною точністю визначити

незвідні інтеграли до шостого і, навіть, сьомого порядків (віріальні коефіцієнти в (1) до сьомого і восьмого порядків відповідно) для відомого потенціалу Ленард-Джонса (LJ) [9–11] та його модифікованої версії (mLJ) [12–14], що є більш адаптована до числових експериментів [15–17]. Результати цих обчислень навіть зробили можливою першу спробу апроксимації нескінченного віріального ряду для LJ та mLJ потенціалів в області низьких температур [18]. Однак, потенціал Ленард-Джонса, так саме, як і його модифікації, достатньо добре моделює взаємодію частинок тільки в інертних газах.

Ефективна іонна взаємодія в різних металах найчастіше моделюється [19, 20] трипараметричним потенціалом Морзе [21]:

$$U(r) = \varepsilon \left[e^{-2\alpha(r-D)} - 2e^{-\alpha(r-D)} \right], \quad (2)$$

де ε – енергія дисоціації; D – рівноважна відстань між частинками. Наявність третього параметра α в (2) розширює коло застосовності цього потенціалу, але, одночасно, і значно ускладнює його теоретичні та числові дослідження. На сьогодні, ін-

формація по віріальним коефіцієнтам потенціалу Морзе є доволі уривчастою – були проведені обчислення незвідних інтегралів до четвертого порядку (віріальних коефіцієнтів до п'ятого порядку) в обмеженому інтервалі температур і для трьох значень параметра αD [22].

Метою цієї роботи було обчислення віріальних коефіцієнтів потенціалу Морзе до сьомого порядку включно. Особлива увага при цьому приділялась низькотемпературному інтервалу для перевірки можливості апроксимації віріального ряду моделі Морзе, подібної до тої, що була запропонована нещодавно для LJ та mLJ моделей [18].

2. Методика обчислень

Незвідний інтеграл k -го порядку β_k визначається як ділений на $k!V$ інтеграл суми усіх можливих добутоків функцій Майєра ($f(r) = \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) - 1$) для $(k + 1)$ молекул у межах конфігураційної частини їх фазового простору, що не виражається через незвідні інтеграли нижчих порядків [1]. Різні комбінації таких добутоків графічно зображають на відповідних діаграмах [23]. Для незвідних інтегралів першого і другого порядків (віріальних коефіцієнтів в (1) другого і третього порядків) існує тільки по одній подібній діаграмі на кожного. Однак визначення віріальних коефіцієнтів четвертого, п'ятого, шостого та сьомого порядків вже означає обчислення 3-х, 10-ти, 56-ти та 468-ми різних інтегралів відповідно [23].

Значна кількість з усіх цих інтегралів є достатньо простими і можуть бути обчислені квадратурними методами, так, як це було запропоновано в роботі [12]. Таким чином, можуть бути цілком обчислені коефіцієнти до четвертого порядку, а також, частково, інші коефіцієнти.

Для обчислення більш складних інтегралів може бути використаний модифікований метод вибірки Майєра, детально описаний в роботах [11, 13, 14]. Суть цього метода полягає в такому.

Шуканий інтеграл (або певна сукупність інтегралів) Γ визначається за вже відомим (еталонним) інтегралом Γ_0 :

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{\langle \gamma/\pi \rangle_\pi}{\langle \gamma_0/\pi \rangle_\pi}. \quad (3)$$

Символами γ і γ_0 в (3) позначені підінтегральні вирази (певні комбінації добутоків функцій Майєра) для шуканого та еталонного інтегралів відповідно. Функція π в (3) являє собою густину ймовірності, згідно з якою приймається або відкидається дана конфігурація (точка в конфігураційному просторі молекул) згідно зі звичайним алгоритмом Метрополіс Монте-Карло [24]. У ролі цієї густини ймовірності π використовується сума абсолютних значень γ і γ_0 . Дужки (3) означають усереднення по всьому ансамблю конфігурацій.

Цей метод принципово відрізняється від оригінальної вибірки Майєра тим, що у ролі еталонних, замість складних інтегралів для потенціалу твердих сфер, використовуються прості інтеграли для шуканого потенціалу, попередньо визначені квадратурними методами. Такий підхід дозволяє значно скоротити обчислювальні витрати і підвищує точність розрахунків віріальних коефіцієнтів.

3. Результати обчислень

Із використанням описаної вище методики були проведені розрахунки віріальних коефіцієнтів (1) у безрозмірній формі $B_{k+1}^* = B_{k+1}/D^{3k}$ для потенціалу Морзе (2), також приведеного до безрозмірної форми [25]:

$$\frac{U(r)}{\varepsilon} = e^{-2\alpha^*\left(\frac{r}{B}-1\right)} - 2e^{-\alpha^*\left(\frac{r}{B}-1\right)},$$

при різних температурах $T^* = k_B T/\varepsilon$ та таких значеннях приведенного параметра $\alpha^* = \alpha D$: 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0.

Інтегралі коефіцієнтів B_2^* , B_3^* та B_4^* обчислювались методом квадратур Гаусса. Подібним же чином (не складніше B_4^*) обчислювались 9 з 10 інтегралів B_5^* , 41 з 56 інтегралів B_6^* та 206 з 468 інтегралів B_7^* . Похибка оцінювалась процесом Ейткена для 30, 60 і 120 вузлів інтегрування.

Усі інші (більш складні) інтегралі обчислювались вибіркою Майєра. Результуюча похибка складалась із похибки квадратурного інтегрування та стандартної похибки середнього вибірки Майєра.

Результати обчислень для віріальних коефіцієнтів з третього по сьомий порядків наведені на рис. 1 та в Додатку. Осі температур T^* і віріаль-

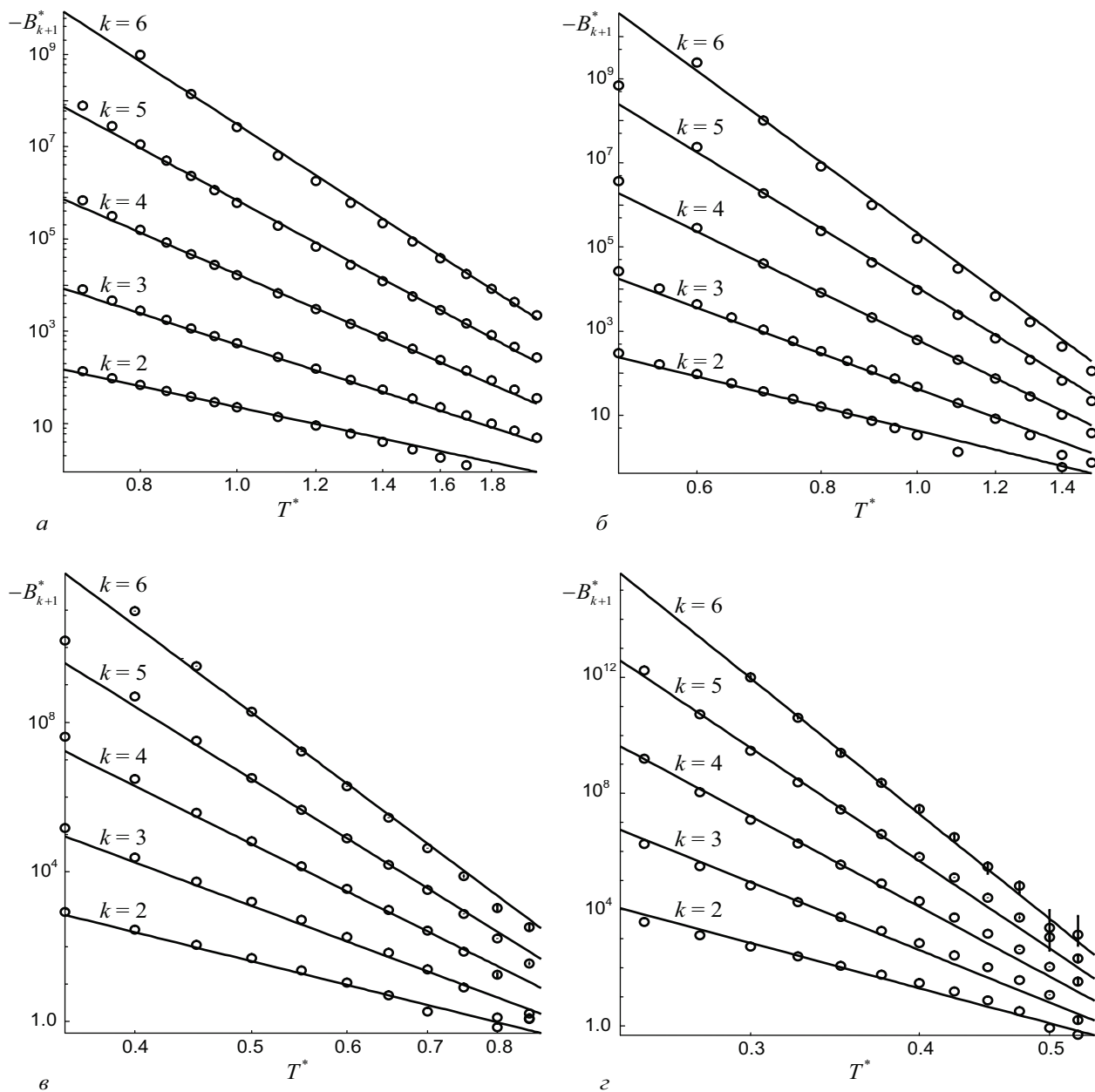


Рис. 1. Вірйальні коефіцієнти потенціалу Морзе B_{k+1}^* (символи \circ з вертикальними відрізками, що показують 67% довірчий інтервал) та їх апроксимація (4) з функцією (5) для різних значень параметра α^* : а - 3,0; б - 4,0; в - 6,0; г - 10,0

них коефіцієнтів B_{k+1}^* на рис. 1 мають логарифмічний масштаб. Завдяки такому масштабу можна наочно побачити певну закономірність в поведінці коефіцієнтів при різних k і α^* .

Незважаючи на принципову відмінність потенціалу Морзе від LJ та mLJ потенціалів, в області

низьких температур поведінка вірйальних коефіцієнтів для усіх цих моделей виявляється якісно схожою.

В роботі [18] було показано, що для LJ і mLJ моделей вірйальний коефіцієнт будь-якого порядку, починаючи з $k = 2$, може бути приблизно ви-

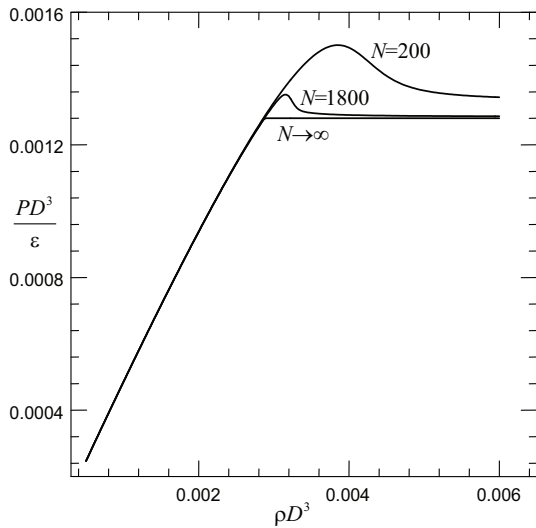


Рис. 2. Ізотерми системи з потенціалом Морзе ($\alpha^* = 3,0$; $T^* = 0,5$) при різній кількості частинок N , отримані на основі точного групового розкладання конфігураційного інтегралу [4–6] із використанням апроксимації (4)

значений рівнянням

$$B_{k+1}^* = -\frac{a}{k(k-1)}[b(T^*)]^k. \quad (4)$$

Аналіз результатів обчислень, проведених в даній роботі, свідчить про те, що рівняння (4) залишається справедливим і для коефіцієнтів потенціалу Морзе. Більше того, навіть стала величина $a \approx 1/100$ в (4) при абсолютно різних значеннях параметра α^* залишається такою самою, як для LJ і mLJ потенціалів [18].

Пошук функції $b(T^*)$ в (4) дещо ускладнюється впливом параметра α^* . Проведені розрахунки показують, що у першому наближенні ця функція може мати такий вигляд:

$$b(T^*) = e^{5.25 - 0.825\alpha^*} T^{* - \frac{6+5\alpha^*}{9}}, \quad (5)$$

і якісно теж не відрізняється від $b(T^*)$, що була отримана в роботі [18] для LJ і mLJ потенціалів. Поведінку апроксимації (4) з функцією (5) у порівнянні зі справжніми залежностями $B_{k+1}^*(T^*)$ проілюстровано на тому самому рис. 1.

Екстраполяція рівняння (4) на коефіцієнти вищих порядків дозволяє отримати рівняння стану на основі точного групового розкладання конфігураційного інтеграла [4–6] для будь-якої кількості частинок у системі (рис. 2). Як було показано

в роботі [18], в термодинамічній границі ($N \rightarrow \infty$) відповідне рівняння стану набуває вигляду

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \rho(1-a+B_2\rho) + a\rho[1-b(T)\rho] \times \\ \times [1 - \ln\{1-b(T)\rho\}]; & \rho < \rho_0, \\ \rho_0(1-a+B_2\rho_0); & \rho \geq \rho_0, \end{cases} \quad (6)$$

де $\rho_0 = [b(T)]^{-1}$. Ізотерми рівняння (6) мають розрив похідної в точці конденсації ρ_0 (рис. 2), що робить їх якісно схожими на ізотерми реальних речовин.

4. Висновки

Вперше були обчислені віріальні коефіцієнти потенціалу Морзе до сьомого порядку включно для різних значень температури і параметра цього потенціалу α^* : 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0. Ці дані дозволяють зробити більш точним теоретичний опис розрідженого стану відповідних речовин з використанням віріального рівняння стану або точного групового розкладання конфігураційного інтеграла [4–8].

Крім того, дослідження отриманих результатів вказують на певну закономірність (4) у поведінці віріальних коефіцієнтів в області низьких температур, яка була виявлена раніше тільки для потенціалу Ленард-Джонса та його модифікованої версії [18].

З одного боку, наявність подібної закономірності робить можливою інтерполяцію віріальних коефіцієнтів на базі мінімальної інформації для обмеженого набору значень параметра α^* . З іншого боку, існує можливість екстраполяції залежності (4) на коефіцієнти вищих порядків (навіть до $k \rightarrow \infty$), як це було запропоновано в роботі [18]. Усе це може значно полегшити і зробити більш точними дослідження різних речовин із використанням потенціалу Морзе з будь-якими α^* .

Звісно, загальна залежність (4), особливо з урахуванням досить специфічної функції (5), є у значній мірі наближеною і потребує подальшого уточнення по мірі накопичення нових даних по віріальним коефіцієнтам вищих порядків, а також коефіцієнтам для інших потенціалів. Найімовірніше, таке уточнення повинне більше стосуватись самої функції $b(T^*)$ в (5), ніж всієї залежності (4), а це буде означати суттєві кількісні, але не якісні, зміни у відповідному рівнянні стану (6).

ДОДАТОК

Віріальні коефіцієнти для потенціалу Морзе в безрозмірній формі $B_{k+1}^* = B_{k+1}/D^{3k}$ для різних значень приведеної температури $T^* = k_B T/\varepsilon$ і параметра $\alpha^* = \alpha D$ (у дужках вказано величину 67% довірчого інтервалу, порядок якого відповідає розряду останньої значущої цифри)

T^*	B_3^*	B_4^*	B_5^*	B_6^*	B_7^*
$\alpha^* = 3,0$					
0,20	$-2,7653799926 (5) \cdot 10^6$	$-3,530 (4) \cdot 10^{11}$	$-3,868 (7) \cdot 10^{17}$	$-3,43 (8) \cdot 10^{24}$	–
0,25	$-2,0332541089 (7) \cdot 10^5$	$-2,4205 (13) \cdot 10^9$	$-1,3530 (19) \cdot 10^{14}$	$-3,28 (3) \cdot 10^{19}$	–
0,30	$-3,57307380 (3) \cdot 10^4$	$-9,781 (3) \cdot 10^7$	$-8,438 (9) \cdot 10^{11}$	$-2,123 (10) \cdot 10^{16}$	–
0,35	$-1,011113912 (6) \cdot 10^4$	$-1,0220 (2) \cdot 10^7$	$-2,5317 (19) \cdot 10^{10}$	$-1,414 (2) \cdot 10^{14}$	–
0,40	$-3,81685889 (8) \cdot 10^3$	$-1,8718 (3) \cdot 10^6$	$-1,9149 (11) \cdot 10^9$	$-3,710 (3) \cdot 10^{12}$	$-1,3192 (18) \cdot 10^{16}$
0,45	$-1,73887308 (5) \cdot 10^3$	$-4,9076 (5) \cdot 10^5$	$-2,5921 (13) \cdot 10^8$	$-2,3079 (14) \cdot 10^{11}$	–
0,50	$-902,19850 (2)$	$-1,64200 (14) \cdot 10^5$	$-5,176 (2) \cdot 10^7$	$-2,5405 (12) \cdot 10^{10}$	$-1,8618 (15) \cdot 10^{13}$
0,55	$-514,297757 (5)$	$-6,5386 (5) \cdot 10^4$	$-1,3582 (5) \cdot 10^7$	$-4,1486 (18) \cdot 10^9$	–
0,60	$-314,6353616 (3)$	$-2,96279 (18) \cdot 10^4$	$-4,3523 (16) \cdot 10^6$	$-9,017 (4) \cdot 10^8$	$-2,5100 (18) \cdot 10^{11}$
0,65	$-203,286948244 (16)$	$-1,48217 (8) \cdot 10^4$	$-1,6227 (6) \cdot 10^6$	$-2,4273 (10) \cdot 10^8$	–
0,70	$-137,142540 (5)$	$-8,0146 (4) \cdot 10^3$	$-6,807 (3) \cdot 10^5$	$-7,701 (4) \cdot 10^7$	$-1,1046 (8) \cdot 10^{10}$
0,75	$-95,8007209 (7)$	$-4,6132 (2) \cdot 10^3$	$-3,1369 (13) \cdot 10^5$	$-2,7839 (14) \cdot 10^7$	–
0,80	$-68,860670 (3)$	$-2,79460 (17) \cdot 10^3$	$-1,5595 (8) \cdot 10^5$	$-1,1177 (5) \cdot 10^7$	$-9,793 (8) \cdot 10^8$
0,85	$-50,684286 (3)$	$-1,76637 (14) \cdot 10^3$	$-8,261 (4) \cdot 10^4$	$-4,891 (2) \cdot 10^6$	–
0,90	$-38,055437 (7)$	$-1,15696 (13) \cdot 10^3$	$-4,614 (2) \cdot 10^4$	$-2,2999 (8) \cdot 10^6$	$-1,3682 (16) \cdot 10^8$
0,95	$-29,058112 (7)$	$-781,28 (9)$	$-2,6947 (12) \cdot 10^4$	$-1,1490 (4) \cdot 10^6$	–
1,00	$-22,507884 (8)$	$-541,58 (6)$	$-1,6356 (7) \cdot 10^4$	$-6,0453 (18) \cdot 10^5$	$-2,618 (3) \cdot 10^7$
1,10	$-13,983687 (8)$	$-277,80 (3)$	$-6,630 (2) \cdot 10^3$	$-1,9028 (4) \cdot 10^5$	$-6,312 (7) \cdot 10^6$
1,20	$-9,004922 (11)$	$-152,886 (16)$	$-2,9782 (10) \cdot 10^3$	$-6,8694 (11) \cdot 10^4$	$-1,8120 (18) \cdot 10^6$
1,30	$-5,948947 (14)$	$-88,939 (9)$	$-1,4506 (5) \cdot 10^3$	$-2,7621 (3) \cdot 10^4$	$-5,960 (5) \cdot 10^5$
1,40	$-3,99718 (3)$	$-54,100 (6)$	$-754,0 (2)$	$-1,21057 (8) \cdot 10^4$	$-2,1854 (18) \cdot 10^5$
1,50	$-2,70974 (4)$	$-34,128 (4)$	$-413,43 (12)$	$-5,6951 (9) \cdot 10^3$	$-8,757 (6) \cdot 10^4$
1,60	$-1,83780 (4)$	$-22,187 (3)$	$-236,98 (7)$	$-2,8403 (8) \cdot 10^3$	$-3,777 (2) \cdot 10^4$
1,70	$-1,23425 (3)$	$-14,7892 (18)$	$-141,01 (4)$	$-1,4882 (6) \cdot 10^3$	$-1,7322 (9) \cdot 10^4$
1,80	$-0,80891 (3)$	$-10,0668 (13)$	$-86,62 (2)$	$-813,1 (4)$	$-8,373 (3) \cdot 10^3$
1,90	$-0,50473 (2)$	$-6,9735 (9)$	$-54,691 (14)$	$-460,61 (14)$	$-4,2330 (11) \cdot 10^3$
2,00	$-0,284624 (19)$	$-4,9017 (7)$	$-35,360 (8)$	$-269,18 (6)$	$-2,22539 (15) \cdot 10^3$
$\alpha^* = 4,0$					
0,20	$-1,10370525 (4) \cdot 10^6$	$-6,075 (8) \cdot 10^{10}$	–	–	–
0,25	$-7,9303916 (3) \cdot 10^4$	$-4,281 (3) \cdot 10^8$	–	–	–
0,30	$-1,35595699 (3) \cdot 10^4$	$-1,7473 (6) \cdot 10^7$	$-5,325 (13) \cdot 10^{10}$	$-3,289 (16) \cdot 10^{14}$	$-3,59 (3) \cdot 10^{18}$
0,35	$-3,71992629 (3) \cdot 10^3$	$-1,8114 (3) \cdot 10^6$	–	–	–
0,40	$-1,357093184 (7) \cdot 10^3$	$-3,2485 (3) \cdot 10^5$	$-1,3655 (12) \cdot 10^8$	$-8,784 (9) \cdot 10^{10}$	$-8,030 (18) \cdot 10^{13}$
0,45	$-595,71793241 (7)$	$-8,2628 (5) \cdot 10^4$	–	–	–
0,50	$-296,884718 (3)$	$-2,66429 (11) \cdot 10^4$	$-3,6530 (13) \cdot 10^6$	$-6,812 (3) \cdot 10^8$	$-1,623 (2) \cdot 10^{11}$
0,55	$-161,9971019 (16)$	$-1,01713 (3) \cdot 10^4$	–	–	–
0,60	$-94,486646 (4)$	$-4,39918 (10) \cdot 10^3$	$-2,8619 (6) \cdot 10^5$	$-2,3857 (7) \cdot 10^7$	$-2,406 (3) \cdot 10^9$
0,65	$-57,927680 (4)$	$-2,09213 (4) \cdot 10^3$	–	–	–
0,70	$-36,870595 (4)$	$-1,071184 (17) \cdot 10^3$	$-4,0356 (6) \cdot 10^4$	$-1,8770 (5) \cdot 10^6$	$-1,0232 (9) \cdot 10^8$
0,75	$-24,130265 (4)$	$-581,426 (8)$	–	–	–
0,80	$-16,108022 (4)$	$-330,677 (4)$	$-8,1465 (11) \cdot 10^3$	$-2,4085 (10) \cdot 10^5$	$-8,173 (6) \cdot 10^6$
0,85	$-10,888504 (6)$	$-195,269 (2)$	–	–	–
0,90	$-7,399287 (7)$	$-118,8451 (14)$	$-2,0790 (3) \cdot 10^3$	$-4,251 (2) \cdot 10^4$	$-9,835 (11) \cdot 10^5$
0,95	$-5,013694 (9)$	$-74,0915 (9)$	–	–	–

Продовження

T^*	B_3^*	B_4^*	B_5^*	B_6^*	B_7^*
1,00	-3,351857 (9)	-47,0599 (6)	-622,07 (9)	$-9,345 (14) \cdot 10^3$	$-1,5625 (19) \cdot 10^5$
1,10	-1,333852 (17)	-19,6821 (3)	-207,51 (4)	$-2,390 (5) \cdot 10^3$	$-3,020 (5) \cdot 10^4$
1,20	-0,27977 (2)	-8,33902 (18)	-74,34 (3)	-681 (2)	$-6,732 (17) \cdot 10^3$
1,30	0,28552 (2)	-3,37079 (12)	-27,72 (2)	-208,8 (10)	$-1,639 (9) \cdot 10^3$
1,40	0,59043 (2)	-1,12537 (8)	-10,40 (3)	-67,3 (5)	-426 (3)
1,50	0,751403 (15)	-0,10557 (6)	-3,776 (16)	-21,7 (3)	-113,6 (14)
1,60	0,830713 (10)	0,34241 (4)	-1,231 (10)	-7,27 (15)	-28,9 (7)
1,70	0,862934 (7)	0,51839 (3)	-0,290 (6)	-2,35 (10)	-6,5 (4)
1,80	0,867856 (6)	0,56497 (3)	0,015 (4)	-0,82 (6)	-1,30 (19)
1,90	0,857079 (5)	0,55169 (2)	0,077 (2)	-0,42 (4)	-0,12 (11)
2,00	0,837521 (4)	0,51294 (2)	0,0550 (15)	-0,33 (3)	-0,12 (12)
$\alpha^* = 6,0$					
0,20	$-3,03377 (5) \cdot 10^5$	$-5,272 (8) \cdot 10^9$	$-2,674 (11) \cdot 10^{14}$	$-2,86 (14) \cdot 10^{19}$	-
0,25	$-2,08200 (5) \cdot 10^4$	$-3,784 (5) \cdot 10^7$	$-1,482 (4) \cdot 10^{11}$	$-9,83 (9) \cdot 10^{14}$	-
0,30	$-3,35696 (9) \cdot 10^3$	$-1,512 (3) \cdot 10^6$	$-1,210 (2) \cdot 10^9$	$-1,433 (5) \cdot 10^{12}$	$-2,31 (6) \cdot 10^{15}$
0,35	-857,68 (2)	$-1,484 (2) \cdot 10^5$	$-4,068 (8) \cdot 10^7$	$-1,516 (8) \cdot 10^{10}$	$-7,23 (9) \cdot 10^{12}$
0,40	-287,430 (8)	$-2,452 (3) \cdot 10^4$	$-3,056 (14) \cdot 10^6$	$-4,90 (2) \cdot 10^8$	$-9,51 (16) \cdot 10^{10}$
0,45	-113,960 (3)	$-5,613 (7) \cdot 10^3$	$-3,794 (15) \cdot 10^5$	$-3,204 (17) \cdot 10^7$	$-3,15 (5) \cdot 10^9$
0,50	-50,1404 (14)	$-1,5904 (19) \cdot 10^3$	$-6,54 (2) \cdot 10^4$	$-3,280 (17) \cdot 10^6$	$-1,91 (3) \cdot 10^8$
0,55	-23,3605 (8)	-518,9 (7)	$-1,404 (5) \cdot 10^4$	$-4,55 (2) \cdot 10^5$	$-1,66 (3) \cdot 10^7$
0,60	-11,0245 (4)	-184,9 (3)	$-3,498 (13) \cdot 10^3$	$-7,84 (5) \cdot 10^4$	$-1,95 (4) \cdot 10^6$
0,65	-4,9527 (3)	-68,67 (12)	-955 (4)	$-1,550 (13) \cdot 10^4$	$-2,84 (8) \cdot 10^5$
0,70	-1,82545 (19)	-25,08 (6)	-271,1 (13)	$-3,32 (4) \cdot 10^3$	$-4,35 (18) \cdot 10^4$
0,75	-0,17036 (13)	-8,02 (3)	-74,7 (5)	-757 (14)	$-7,7 (5) \cdot 10^3$
0,80	0,71314 (10)	-1,301 (17)	-17,7 (19)	-165 (5)	$-1,08 (13) \cdot 10^3$
0,85	1,17771 (8)	1,217 (10)	-1,62 (6)	-36 (2)	-330 (70)
0,90	1,40908 (7)	1,999 (6)	1,781 (18)	-9,9 (12)	-10 (30)
0,95	1,50875 (6)	2,075 (4)	1,682 (3)	-6,7 (6)	-31 (15)
1,00	1,53380 (6)	1,886 (3)	-	-4,6 (4)	0,9 (104)
$\alpha^* = 8,0$					
0,20	$-1,21513770 (17) \cdot 10^5$	$-9,585 (7) \cdot 10^8$	$-1,826 (3) \cdot 10^{13}$	$-5,4 (10) \cdot 10^{17}$	-
0,25	$-7,984743 (6) \cdot 10^3$	$-6,891 (14) \cdot 10^6$	$-1,0873 (14) \cdot 10^{10}$	$-2,54 (2) \cdot 10^{13}$	-
0,30	$-1,2115570 (13) \cdot 10^3$	$-2,637 (7) \cdot 10^5$	$-9,059 (8) \cdot 10^7$	$-4,15 (4) \cdot 10^{10}$	$-2,48 (16) \cdot 10^{13}$
0,35	-285,38390 (13)	$-2,388 (7) \cdot 10^4$	$-2,864 (7) \cdot 10^6$	$-4,31 (5) \cdot 10^8$	$-8,0 (4) \cdot 10^{10}$
0,40	-85,67025 (3)	$-3,507 (13) \cdot 10^3$	$-1,903 (13) \cdot 10^5$	$-1,26 (2) \cdot 10^7$	$-9,5 (6) \cdot 10^8$
0,45	-29,002901 (13)	-681 (3)	$-1,962 (16) \cdot 10^4$	$-6,71 (16) \cdot 10^5$	$-2,7 (2) \cdot 10^7$
0,50	-9,890321 (9)	-151,6 (11)	$-2,58 (3) \cdot 10^3$	$-5,18 (19) \cdot 10^4$	$-1,34 (15) \cdot 10^6$
0,55	-2,717772 (7)	-33,3 (4)	-366 (5)	$-4,7 (3) \cdot 10^3$	$-6,2 (17) \cdot 10^4$
0,60	0,125016 (5)	-4,56 (19)	-42,7 (14)	-370 (60)	$-6 (3) \cdot 10^3$
0,65	1,249978 (4)	2,02 (9)	1,39 (13)	-44 (15)	$-1,3 (6) \cdot 10^3$
0,70	1,653371 (4)	2,91 (5)	3,32 (8)	-10 (4)	-100 (220)
0,75	1,745775 (4)	2,44 (3)	0,844 (12)	-11,1 (19)	-300 (1200)
0,80	1,705933 (4)	1,797 (16)	-0,745 (6)	-8,2 (10)	-30 (40)
0,85	1,614401 (4)	1,260 (10)	-1,361 (4)	-4,8 (5)	9 (14)
0,90	1,507964 (4)	0,870 (7)	-1,428 (3)	-2,3 (3)	14 (8)
0,95	1,403163 (4)	0,605 (4)	-	-	6 (4)
1,00	1,306951 (4)	0,433 (3)	-	-	2 (2)

T^*	B_3^*	B_4^*	B_5^*	B_6^*	B_7^*
$\alpha^* = 10,0$					
0,20	$-5,9702448 (11) \cdot 10^4$	$-2,5949 (5) \cdot 10^8$	$-2,503 (12) \cdot 10^{12}$	$-2,4 (9) \cdot 10^{16}$	–
0,25	$-3,761185 (5) \cdot 10^3$	$-1,84565 (11) \cdot 10^6$	$-1,542 (9) \cdot 10^9$	$-1,69 (2) \cdot 10^{12}$	–
0,28	$-1,3235601 (3) \cdot 10^3$	$-3,064256 (13) \cdot 10^5$	$-1,115 (4) \cdot 10^8$	$-5,31 (7) \cdot 10^{10}$	–
0,30	$-535,41698 (11)$	$-6,6966 (3) \cdot 10^4$	$-1,2381 (13) \cdot 10^7$	$-2,90 (4) \cdot 10^9$	$-9,8 (12) \cdot 10^{11}$
0,33	$-239,28227 (7)$	$-1,7846 (12) \cdot 10^4$	$-1,8688 (18) \cdot 10^6$	$-2,44 (5) \cdot 10^8$	$-4,1 (4) \cdot 10^{10}$
0,35	$-114,69715 (5)$	$-5,485 (12) \cdot 10^3$	$-3,528 (10) \cdot 10^5$	$-2,76 (6) \cdot 10^7$	$-2,5 (2) \cdot 10^9$
0,38	$-57,56067 (4)$	$-1,872 (6) \cdot 10^3$	$-7,84 (4) \cdot 10^4$	$-3,94 (11) \cdot 10^6$	$-2,3 (3) \cdot 10^8$
0,40	$-29,56351 (3)$	$-686 (3)$	$-1,960 (15) \cdot 10^4$	$-6,5 (2) \cdot 10^5$	$-2,9 (3) \cdot 10^7$
0,42	$-15,13540 (3)$	$-262 (2)$	$-5,30 (6) \cdot 10^3$	$-1,27 (5) \cdot 10^5$	$-3,1 (6) \cdot 10^6$
0,45	$-7,41754 (2)$	$-101,1 (12)$	$-1,49 (2) \cdot 10^3$	$-2,51 (14) \cdot 10^4$	$-3,0 (12) \cdot 10^5$
0,47	$-3,182838 (17)$	$-37,3 (7)$	$-414 (11)$	$-5,2 (4) \cdot 10^3$	$-6 (3) \cdot 10^4$
0,50	$-0,827546 (15)$	$-11,6 (5)$	$-106 (5)$	$-1,14 (13) \cdot 10^3$	$2 (12) \cdot 10^3$
0,53	$0,482324 (13)$	$-1,5 (3)$	$-33 (8)$	$-210 (50)$	$-1 (5) \cdot 10^3$
0,55	$1,197215 (11)$	$2,1 (2)$	$1,8 (13)$	$-40 (20)$	$-1 (2) \cdot 10^3$
0,57	$1,568194 (9)$	$3,10 (14)$	$4,3 (6)$	$19 (16)$	$3 (3) \cdot 10^3$
0,60	$1,738859 (8)$	$3,04 (10)$	$2,7 (3)$	$-7 (6)$	$1,8 (9) \cdot 10^3$
0,63	$1,793061 (8)$	$2,62 (7)$	$0,76 (4)$	$-13 (5)$	$-100 (400)$
0,65	$1,780540 (7)$	$2,12 (5)$	$-0,568 (10)$	$-7 (4)$	$10 (120)$
0,68	$1,731128 (7)$	$1,66 (4)$	$-1,321 (5)$	$-9,6 (18)$	$120 (80)$
0,70	$1,662797 (6)$	$1,27 (3)$	$-1,640 (3)$	$-5,7 (14)$	$20 (40)$

- J.E. Mayer and M.G. Mayer, *Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1977).
- R.K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997).
- N.N. Bogoliubov, *Problems of Dynamic Theory in Statistical Physics* (InterScience, New York, 1962).
- М.В.Ушкац, Вісник Харківського Національного Університету ім. В.Н. Каразіна №1020, 6 (2012).
- M.V. Ushcats, Phys. Rev. Lett. **109**, 040601 (2012).
- M.V. Ushcats, J. Chem. Phys. **138**, 094309 (2013).
- M.V. Ushcats, Phys. Rev. E **87**, 042111 (2013).
- V.M. Bannur, Physica A **419**, 675 (2015).
- A.J. Schultz and D.A. Kofke, Mol. Phys. **107**, 2309 (2009).
- A.J. Schultz, N.S. Barlow, V.Chaudhary, and D.A. Kofke, Mol. Phys. **111**, 535 (2013).
- M.V. Ushcats, Ukr. J. Phys. **59**, 737 (2014).
- M.V. Ushcats, Ukr. J. Phys. **59**, 172 (2014).
- М.В. Ушкац and К.Д. Евфимко, Вісник Одеського Національного Університету. Mat. Mex. **19**, 37 (2014).
- M.V. Ushcats, J. Chem. Phys. **140**, 234309 (2014).
- J.Q. Broughton and G.H. Gilmer, J. Chem. Phys. **79**, 5095 (1983).
- T. Sakagami and K. Fuchizaki, J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 012123 (2010).
- Y. Asano and K. Fuchizaki, J. Chem. Phys. **137**, 174502 (2012).
- M.V. Ushcats, J. Chem. Phys. **141**, 101103 (2014).
- J. K. Singh, J. Adhikari, and S. K. Kwak, Fluid Phase Equilib. **248**, 1 (2006).
- E.M. Apfelbaum, J. Chem. Phys. **134**, 194506 (2011).
- P.M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
- М.В. Ушкац and А.А. Гайша, Вісник Харківського Національного Університету ім.В.Н. Каразіна **18**, 67 (2013).
- W G. Hoover and A.G. De Rocco, J. Chem. Phys. **36**, 3141 (1962).
- D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications* (Academic Press, New York, 2002).
- S.S. Xantheas and J.C. Werhahn, J. Chem. Phys. **141**, 064117 (2014).

Одержано 20.04.15

М.В. Ушкал, С.Ю. Ушкал, А.А. Мочалов

ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ
ПОТЕНЦИАЛА МОРЗЕ

Резюме

С использованием квадратурных методов численного интегрирования, в сочетании с недавно предложенным модифицированным методом выборки Майера, были рассчитаны вириальные коэффициенты известного трехпараметрического потенциала Морзе до седьмого порядка, включительно, для разных значений параметра этого потенциала αD : 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0. В области низких температур была обнаружена определенная закономерность в поведении вириальных коэффициентов всех порядков (начиная с коэффициента третьего порядка) при разных значениях αD . Эта закономерность может быть аппроксимирована уравнением, аналогичным полученному ранее для

потенциала Леннарда-Джонса (12–6) и модифицированного потенциала Леннарда-Джонса.

M.V. Ushcats, S.J. Ushcats, A.A. Mochalov

VIRIAL COEFFICIENTS OF MORSE POTENTIAL

S u m m a r y

Using the numerical quadrature integration method and a modification of the Mayer sampling Monte Carlo technique proposed recently, the virial coefficients of the known three-parameter Morse potential have been calculated to the seventh order inclusive for potential parameter, αD , values of 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, and 10.0. At low temperatures, a certain regularity in the behavior of the virial coefficients of all orders (beginning from the third one) is revealed for various αD -values. This regularity can be approximated by an equation similar to that previously obtained for the Lennard-Jones (12–6) and modified Lennard-Jones models.