

УДК 533.93

ОСОБЕННОСТИ УЧЕТА АТОМ-АТОМНОГО И ИОН-АТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГАЗАХ ПРИ НАЛИЧИИ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ

© 2019 г. А. Л. Хомкин¹, *, А. С. Шумихин¹, **

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: alhomkin@mail.ru

**E-mail: shum_ac@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2018 г.

После доработки 15.05.2018 г.

Принята к печати 05.06.2018 г.

Рассмотрена проблема выбора потенциала взаимодействия “свободных” частиц и расчета вириальных поправок на межатомное и ион-атомное взаимодействие в химических моделях с реакциями диссоциации. Проведен критический анализ используемых в литературе потенциалов. Предложены простые формулы для расчета вириальных поправок с учетом ограничений фазового пространства двух частиц. Даны некоторые рекомендации по их использованию.

DOI: 10.1134/S0040364419010307

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени достигнут большой прогресс в статистической теории неидеальных (плотных) газов и плазмы [1, 2]. Одним из распространенных методов расчета уравнения состояния, равновесного состава и на их основе кинетических коэффициентов стал метод смеси и построенные на его основе химические, многокомпонентные газоплазменные модели. Возникает вопрос, почему такое разнообразие химических моделей [3], например, для водорода, инертных газов и паров металлов [4–10], если все они строятся на достаточно строгих и общих теоретических результатах. Большинство различий между моделями обусловлено выбором межчастичных потенциалов и способом расчета поправок на взаимодействие “свободных” частиц как нейтральных, так и заряженных. И следует признать, что единое мнение в этом вопросе до настоящего времени отсутствует.

Происхождение этой проблемы давно установлено и связано с переходом от физической к химической модели (модели смеси) [11]. Действительно, в физической модели рассмотрение начинается с ансамбля “исходных” частиц, например электронов и ядер для плазмы. Потенциал взаимодействия между ними известен – это кулоновский потенциал. Атомы возникают как результат взаимодействия электронов и ядер. А как будут взаимодействовать электроны и ядра в модели смеси, будучи продуктами ионизации атомов? Аналогичный вопрос возникает, конечно, и при рассмотрении атомарно-молекулярной смеси. Потенциал взаимодействия двух атомов водо-

рода хорошо известен, он рассчитывается квантово-механически [1]. Но в многочисленных реализациях модели смеси для газоплазменных состояний потенциал взаимодействия диссоциированных или ионизованных частиц (иногда называются “свободными”) атомов, электронов и ионов, как правило, отличается от потенциала взаимодействия исходных частиц [3–10]. Если в атомарно-молекулярной смеси решить уравнения диссоциативного равновесия для “свободных” атомов, взаимодействующих с исходным потенциалом, вновь получим существенное количество молекул.

Последовательный расчет термодинамических функций атомарной плазмы в рамках метода исходных частиц выполнен в пионерской работе Веденова и Ларкина [12], а для частично диссоциированных молекулярных газов в работе Семенова [13]. Однако использование полученных результатов в расчетах при переходе к высоким плотностям и к большому числу компонент оказалось затруднительным. Дело в том, что численные методы и весьма популярная жидкостная теория возмущений применительно к атомарно-молекулярным и газоплазменным смесям требует для своей реализации аналитические потенциалы взаимодействия продуктов ионизации и диссоциации. Основы последовательной теории, формально приводящей к такому потенциалу, заложены в работах [14, 15], но конкретные аналитические соотношения до сих пор не получены в связи со сложностью потенциала и его зависимостью от импульса относительного движения частиц.

Проблема существует уже в простейшем варианте модели смеси – в идеальном приближении, когда взаимодействие между частицами смеси отсутствует. Рассмотрим идеальную атомарную плазму, состоящую из электронов, ионов и атомов. Это неплохое приближение для экспресс-расчетов, но в нем содержится парадокс: атомы существуют в результате кулоновского взаимодействия электронов и ядер, но оно отсутствует между свободными ионами и электронами. Аналогичный парадокс характерен и для частично диссоциированного молекулярного водорода, да и для других молекулярных газов.

Речь в данной ситуации может идти лишь о псевдопотенциале, и таковой был предложен Хиллом в [16] для описания взаимодействия “свободных” атомов в атомарно-молекулярной смеси. Зависимость псевдопотенциала “по Хиллу” от температуры ограничила область его применения. При переходе к большим плотностям, возникающим при сжатии частично диссоциированных молекулярных газов, весьма популярным стал потенциал “экспонента-6”, предложенный еще в [17]. Он “получен” как сумма синглетного и триплетного термов межатомного потенциала при усреднении по суммарному спину. Этот потенциал, хотя и не имеет строгого теоретического обоснования, получил довольно широкое распространение [4, 5, 18, 19]. В некоторых работах для учета ион-атомного взаимодействия вириальные поправки рассчитываются с использованием классического вириального коэффициента для поляризационного потенциала, обрезанного на “размере” атома, несмотря на наличие в смеси связанных ион-атомных частиц (молекулярных ионов водорода, например) [20]. Как возможный выбор псевдопотенциалов в [7] предложен оригинальный феноменологический способ расчета поправки на взаимодействие тяжелых частиц в виде степенной функции объема, зависящей от нескольких параметров. Этот способ требует “настройки” – подборки параметров для каждой рассматриваемой газоплазменной смеси. К псевдопотенциальной группе можно отнести и известный потенциал “с полочкой” (см. [2]) для описания взаимодействия “свободных” электронов и ионов в частично ионизованной плазме. В серии работ [21, 22] для водорода предложено учитывать межатомное взаимодействие как коллективное, когезионное, не зависящее от температуры и зависящее только от плотности.

В настоящей работе выполнен сравнительный анализ вышеупомянутых подходов для учета межатомного и ион-атомного взаимодействий на примере частично диссоциированного и ионизованного водорода. Предложены простые расчетные формулы для вириальных поправок “по Хиллу”. На основе анализа поправок в достаточно широком диапазоне реальных плотностей и тем-

ператур сформулированы конкретные рекомендации для их использования в химических моделях. Проблема электрон-ионного псевдопотенциала рассмотрена в [23].

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Ограничим рассмотрение атом-атомным и ион-атомным взаимодействиями. В принципе соответствующие потенциалы взаимодействия или их компоненты (например, дальнедействующие ветви) можно вычислить аналитически, но чаще используются феноменологические потенциалы, среди которых наиболее популярны потенциалы Леннарда-Джонса

$$V_{n,m}(\Delta E, \sigma, r) = \frac{\Delta E (n/m)^{n/(n-m)}}{1 - (m/n)} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (1)$$

зависящие от двух параметров: значения потенциала в минимуме ΔE и радиуса σ , при котором (1) обращается в нуль. Константа n описывает отталкивательную ветвь потенциала, m – ее притягивательную часть. Потенциал (1) может приводить к образованию связанных, составных частиц – молекул и молекулярных ионов, например. Притягивательная составляющая (второе слагаемое) для межатомного и ион-атомного взаимодействий может быть вычислена аналитически, и в литературе [1] можно найти соответствующие константы (постоянные Ван-дер-Ваальса и поляризуемости атомов). Отталкивательная часть потенциала во многом феноменологическая. Она формирует энергию диссоциации и значение равновесного расстояния между частицами в молекуле или молекулярном ионе. Последние можно измерить в эксперименте, а также иногда рассчитать теоретически. Таким образом, существует некоторый избыток известных величин (три) для определения двух констант потенциала (1). В дальнейшем обсудим эту ситуацию более подробно.

Введем межатомный $V_{aa}(r) = V_{12,6}(\Delta E_{aa}, \sigma_{aa}, r)$ и ион-атомный $V_{ia}(r) = V_{12,4}(\Delta E_{ia}, \sigma_{ia}, r)$ потенциалы взаимодействия. Первая поправка на взаимодействие частиц определяется вторым вириальным коэффициентом. Вводя безразмерные переменные $\varepsilon_{aa} = \beta \Delta E_{aa}$, $x = r/\sigma_{aa}$ ($\beta = 1/kT$ – обратная температура), для межатомного взаимодействия, например, имеем

$$B_{aa}(\sigma_{aa}, \varepsilon_{aa}) = \frac{4\pi\sigma_{aa}^3}{3} F_{aa}(\varepsilon_{aa}), \quad (2)$$

где

$$F_{aa}(\varepsilon_{aa}) = 3 \int_0^{\infty} x^2 \left[\exp\left(-4\varepsilon_{aa} \left(\frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6}\right)\right) - 1 \right] dx. \quad (3)$$

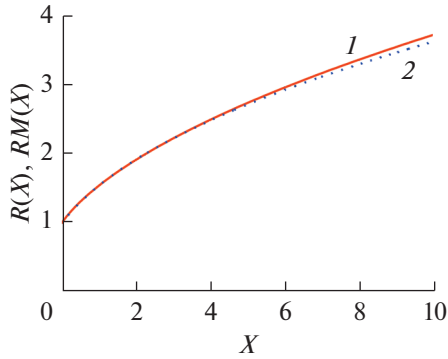


Рис. 1. Зависимость притягивательной ветви псевдопотенциала от исходного потенциала X : 1 – расчет по точной формуле (9), 2 – по формуле Муленко (10).

Аналогично можно факторизовать вириальный коэффициент и для ион-атомного взаимодействия.

В работах Хилла показано, что в газах, в которых возможны химические реакции, вместо (2), (3) необходимо использовать модифицированный второй вириальный коэффициент:

$$B_{aa}^H(\sigma_{aa}, \varepsilon_{aa}) = \frac{4\pi\sigma_{aa}^3}{3} F_{aa}^H(\varepsilon_{aa}), \quad (4)$$

$$F_{aa}^H(\varepsilon_{aa}) = 3 \int_0^1 x^2 dx [\exp(-\beta V_{aa}(x)) - 1] + 3 \int_1^\infty x^2 dx \left[\exp(-\beta V_{aa}(x)) \frac{\Gamma((3/2) - \beta V_{aa}(x))}{\Gamma(3/2)} - 1 \right]. \quad (5)$$

Первое слагаемое в (5) описывает вклад отталкивательной ветви потенциала, а второе – вклад его притягивательной ветви. Отличие (5) от (3) состоит в том, что для области, где потенциал $V_{aa}(r)$ отрицательный, интегрирование во втором слагаемом проводится по ограниченному фазовому пространству, соответствующему положительным энергиям относительного движения атомов, т.е. состояниям непрерывного спектра движения двух тел. Вклады отталкивательных ветвей (3), (5) не меняются.

В [24] на основе формулы (5) рассмотрен псевдопотенциал “по Хиллу”. Его отталкивательная ветвь ($V_{aa}(r) > 0$) не меняется и совпадает с исходной, а притягивательная ветвь вводится с помощью соотношений:

$$X = -\beta V_{aa}, -\beta V_{ia}, \quad (6)$$

$$e^Y = e^X \frac{\Gamma(3/2, X)}{\Gamma(3/2)}, \quad (7)$$

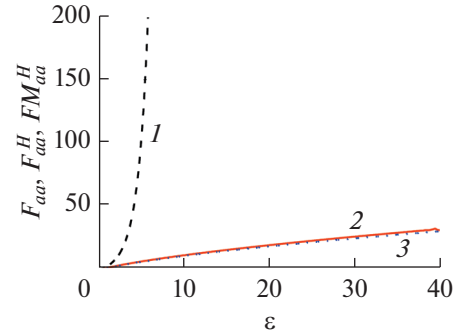


Рис. 2. Температурный множитель второго вириального коэффициента: 1 – $F_{aa}(\varepsilon)$ по (3), 2 – $F_{aa}^H(\varepsilon)$ “по Хиллу” (5), 3 – $FM_{aa}^H(\varepsilon)$, приближенная формула (11).

$$Y = X - \ln \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-t} \sqrt{t} dt \right]. \quad (8)$$

В (6)–(8) X – исходный безразмерный потенциал с обратным знаком, а Y – соответствующий псевдопотенциал “по Хиллу”.

В [24] предложена приближенная, но весьма точная формула, которую будем называть формулой Муленко. Для притягивательной ветви потенциала она имеет вид

$$Y = a \ln(1 + bX), \quad a = 0.4494, \quad b = 1.674.$$

На рис. 1 сравниваются расчеты по (7) и соответствующему приближенному выражению

$$R(X) = e^Y = \exp(X) \Gamma\left(\frac{3}{2}, X\right) / \Gamma\left(\frac{3}{2}\right), \quad (9)$$

$$RM(X) = (1 + 0.674X)^{0.4494}. \quad (10)$$

Для температурного множителя вириального коэффициента “по Хиллу” (5) можно предложить простую аналитическую формулу. Переходя к безразмерным переменным в (5), получим для межатомного потенциала (1) при $n = 12, m = 6$

$$F_{aa}^H(\varepsilon) = 1.2\varepsilon(1 - 0.01\varepsilon) \quad (11)$$

и соответственно для ион-атомного при $n = 12, m = 4$

$$FM_{ia}^H(\varepsilon) = 4.29\varepsilon(1 - 0.0063\varepsilon). \quad (12)$$

Графики функций $F_{aa}(\varepsilon)$, $F_{aa}^H(\varepsilon)$, $FM_{aa}^H(\varepsilon)$, представленные на рис. 2, демонстрируют отличие вириального коэффициента “по Хиллу” от вириального коэффициента (2), (3), а также его близость к расчету по приближенной формуле (11). Аналогично выглядят зависимости и для ион-атомного взаимодействия.

Два варианта выбора параметров потенциала взаимодействия

Атом–атом	
$\varepsilon = \beta D_{aa}$	
$\sigma = r_{\min}/2^{1/6}$	$\sigma = a_0 \left(\frac{C_{vdW} Ry}{2D_{aa}} \right)^{1/6}$
Ион–атом	
$\varepsilon = \beta D_{ia}$	
$\sigma = r_{\min}/3^{1/8}$	$\sigma = a_0 \left(\frac{2\alpha_D Ry}{3\sqrt{3}D_{ia}} \right)$

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

Для использования формул (4), (5) в расчетах необходимо выбрать константы ε и σ . Константа ε связана с энергией диссоциации молекулы водорода в расчетах $B_{aa}^H(\sigma_{aa}, \varepsilon)$ или молекулярного иона в расчетах $B_{ia}^H(\sigma_{ia}, \varepsilon)$. Для выбора константы σ есть два варианта. В [24] предложено определить ее через равновесное расстояние атомов в молекуле или молекулярном ионе r_{\min} . Однако возможен и другой вариант, предложенный Ликальтером в [25]. Им для описания ион-атомного вириального коэффициента “по Хиллу” использован поляризационный потенциал притяжения без отталкивания

$$V_p(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4}. \quad (13)$$

Для такого потенциала интеграл в (6) сходится, и приходим к формуле Ликальтера для ион-атомного вириального коэффициента “по Хиллу”

$$B_L^H(\beta) = 4\pi C_1 \left(\frac{\alpha \beta e^2}{2} \right)^{3/4}.$$

Ликальтером получено $C_1 = 1.61$, авторами в [10] рекомендовано $C_1 = 1.2$ для приближенного учета отталкивания. Представляется, что для учета взаимодействия частиц в непрерывном спектре разумно связать параметр σ с притягивательной веткой потенциала, тем более что она может быть рассчитана теоретически. Для ион-атомного потенциала она определяется формулой (13), а для межатомного можно воспользоваться соотношением

$$V_{vdW}(r) = \frac{C}{r^6} = 4D_{aa} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6,$$

где C – константа Ван-дер-Ваальса. Результаты выкладок приведены в таблице. В первой колонке приводится вариант выбора параметров потенциала, использованный в [24], а во второй колонке – предлагаемый в настоящей работе. Здесь C_{vdW} – константа Ван-дер-Ваальса, α_D – поляризуемость атома в атомных единицах, для водорода

они равны 6.5 и 4.5 соответственно; a_0 – борковский радиус, Ry – потенциал ионизации атома водорода.

Использование приближенных формул (11), (12) сводит расчет вириальных поправок “по Хиллу” к алгебраическим вычислениям, хотя в исходном виде они содержали двойное интегрирование.

Для описания взаимодействия “свободных” частиц химически реагирующей смеси часто используется потенциал

$$\Phi(\Delta E, \sigma, r) = \frac{\Delta E}{\alpha - 6} \left\{ 6 \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{\sigma} \right) \right] - \alpha \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}. \quad (14)$$

В (14) отталкивательный член описывается экспоненциальной функцией, а притягивательный – степенной аналогично (1). Для краткости такой потенциал называется “экспонента-6”. Для межатомных, атом-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий в частично диссоциированном водороде [4, 5] $\alpha = 13-11$,

$\Delta E = (20-36) \times 10^{-4}$ эВ. Для азота [18] и кислорода [19] константы α близки к водородным, а ΔE намного выше, $\Delta E = (600-700) \times 10^{-4}$ эВ, но все равно на порядки величины меньше реальной энергии диссоциации молекул, составляющих от нескольких эВ для водорода до десятка эВ для азота. Поправки на взаимодействие рассчитываются с использованием классического вириального коэффициента (2), (3). Весьма популярны они и в жидкостной теории возмущений при интегрировании с корреляционными функциями базовой системы твердых шаров [4, 5]. По мнению авторов, такая популярность этих потенциалов неоправданна, так как теоретическое обоснование у них слабое. Сумма триплетной и синглетной ветвей потенциала в реальных условиях не реализуется. Складываются соответствующие вириальные коэффициенты, тогда притягивательный терм “по Больцману” всегда дает больший вклад. Формально, можно говорить о сложении термов лишь в пределе высоких температур, где поправки малы. Главная особенность и достоинство потенциала “экспонента-6”, на взгляд авторов, – преимущественно отталкивательный характер взаимодействия “свободных” частиц при практически полном отсутствии притяжения в диапазоне существования частичной диссоциации. Это – область температур порядка 1 эВ.

Возможен еще один способ учета межатомного взаимодействия – когезионные силы сцепления, характерные для жидких щелочных металлов. В [26] на основе теории Бардина в решеточном приближении рассчитана когезия атомарного водорода $E_{coh}(y)$, где $y = ((3/4)\pi n_a)^{1/3}/a_0$ – радиус атомарной ячейки Вигнера–Зейтца в борковских радиусах, n_a – концентрация атомов. Для атомар-

ного водорода она может быть аппроксимирована универсальной функцией UBER [27] (в эВ):

$$E_{\text{coh}}(y) = -2.5 \left(1 + \frac{y-1.55}{0.42} \right) \exp \left(-\frac{y-1.55}{0.42} \right). \quad (15)$$

С использованием (15) в [26] предсказан фазовый переход пар–жидкость в гипотетическом водорододе – атомарном без молекул. Воспользуемся этой величиной для предельных оценок роли межатомного взаимодействия при переходе к высоким плотностям.

Проведем классификацию подходов, используемых для учета эффектов неидеальности. Рассмотрим использование метода исходных частиц (МИЧ) и метод смеси (МС) в каноническом (КА) и большом каноническом (БКА) ансамблях.

МИЧ в КА. Нет проблем в теории молекулярных и инертных газов без химических реакций. Потенциалы взаимодействия достаточно хорошо известны. Возможно теоретическое рассмотрение флюидных, жидкостных и твердотельных состояний с использованием жидкостной теории возмущений и численных методов. Последовательный учет образования связанных состояний практически невозможен. Сюда можно отнести теорию электролитов Дебая–Хюккеля с кулоновским потенциалом взаимодействия между зарядами [2], но без учета бьерумовских пар (в плазме атомов). По мнению авторов, именно это обстоятельство создает известные проблемы при переходе к большим плотностям.

МИЧ в БКА. С использованием потенциала взаимодействия между “исходными” частицами получены первые члены разложения большого термодинамического потенциала по степеням активности, которое описывает образование связанных состояний и взаимодействие частиц в непрерывном спектре. Получены фундаментальные результаты для атомарной плазмы [12] и диссоциированных молекулярных газов [13]. Использование результатов в многокомпонентных моделях смеси практически невозможно. Аналитически выйти за рамки полученных соотношений трудно. Часть квантового вириального коэффициента, связанная с взаимодействием частиц в непрерывном спектре, рассмотрена Хиллом [16] и может быть использована в моделях смеси в качестве первой поправки на взаимодействие “свободных” частиц [9].

МС в КА. Теоретический метод расчета термодинамических функций, состава, а на их основе электрофизических и оптических характеристик газоплазменных систем в широком диапазоне параметров [3] считается в настоящее время наиболее распространенным. Последовательный вывод модели смеси фактически отсутствует. Имеются нерешенные до настоящего времени вопросы, и среди них главный – выбор потенциалов и учет взаимодействия “свободных” частиц. Учету взаимодействия “свободных” заряженных частиц посвящены сотни статей, но эта тема не закрыта до

сих пор и исследования продолжаются [2]. Особенно остро встает вопрос об учете кулоновского взаимодействия при переходе в область ионизованного флюида [28]. Нет единого мнения и при расчете поправок на межатомное и ион-атомное взаимодействия.

РАСЧЕТЫ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вириальные коэффициенты имеют размерность объема, а безразмерные поправки к свободной энергии и другим термодинамическим функциям описываются соотношениями вида $n_a B_{aa}$ или $n_a B_{ia}$. Для когезионной поправки имеем $n_a \beta E_{\text{coh}}(y)$.

На рис. 3 нанесены вириальные поправки “по Хиллу” для двух вариантов их расчета (см. таблицу) в зависимости от y . Они отрицательны, что отвечает притяжению “свободных” частиц. Температура равна 0.45 эВ, $\epsilon = 10$. Интервал значений $y = 25-2.5$ соответствует диапазону плотности атомов $10^{20}-10^{23}$ см⁻³, $y = 3-5$ – твердотельным концентрациям. Можно сделать вывод, что в газовой и даже в области флюида межатомные поправки, рассчитанные “по Хиллу”, невелики. Значительно меньше поправка, вычисленная с потенциалом “экспонента-6” (14) (на рис. 3 не показана). Обращает на себя внимание близость поправок “по Хиллу” между собой и с когезионной. Видно большое отличие от классической (2), (3). Весьма важно подчеркнуть плавный переход поправок “по Хиллу” в когезионную, что может служить определенным обоснованием ее использования в предложенной ранее модели “3+” [28].

На рис. 4 $\epsilon = 0.1$, что соответствует высокой температуре ~ 45 эВ. При высоких температурах вириальные поправки, рассчитанные “по Хиллу” (первый вариант), и прямые совпадают, что обусловлено определяющим влиянием отталкива-

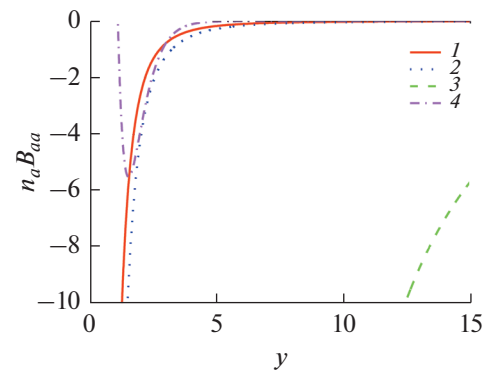


Рис. 3. Вириальные поправки $n_a B_{aa}$ для межатомного взаимодействия при $\epsilon = 10$: 1 – расчет “по Хиллу”, первый вариант; 2 – то же по второму варианту; 3 – прямой классический вариант; 4 – когезионная поправка.

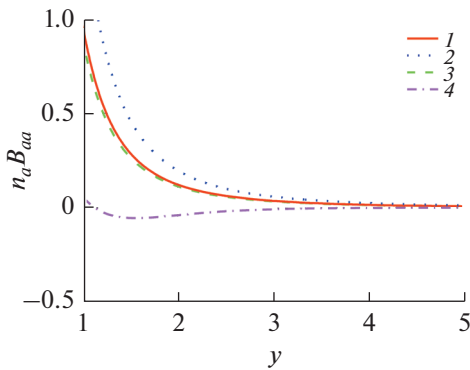


Рис. 4. Вириальные поправки $n_a B_{aa}$ для межатомного взаимодействия при $\varepsilon = 0.1$: обозначения те же, что и на рис. 3.

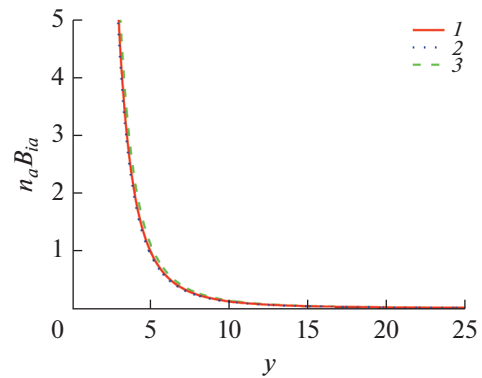


Рис. 6. Вириальные поправки на ион-атомное взаимодействие для водорода при $\beta D_{ia} = 5$: обозначения те же, что и на рис. 5.

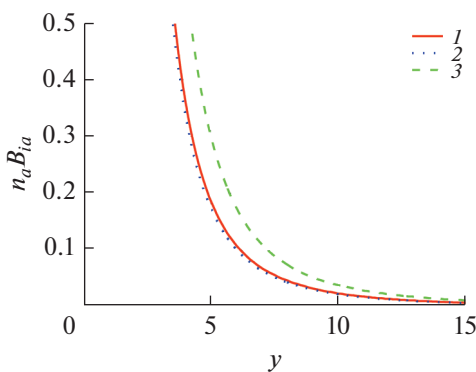


Рис. 5. Вириальные поправки на ион-атомное взаимодействие для водорода (второй вариант) при $\beta D_{ia} = 1$: 1 – расчет “по Хиллу” (5), 2 – по формуле Муленко (16), 3 – по (17).

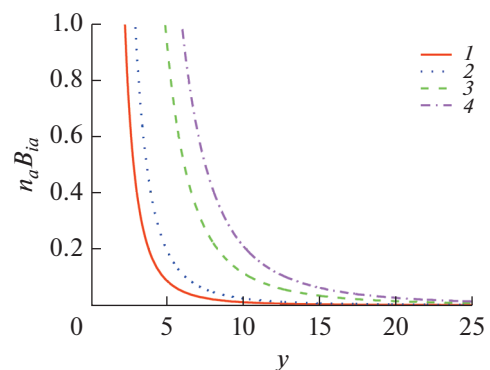


Рис. 7. Зависимости ион-атомных вириальных поправок “по Хиллу” для различных температур: 1 – $\beta D_{ia} = 0.5$, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10.

ния. Некоторое отклонение расчета по второму варианту понятно. Точно описывая дальнедействующую часть потенциала, он вносит погрешность в отталкивательную ветвь, главную при высоких температурах. Все поправки невелики и связаны с межатомным отталкиванием. Когезионная энергия этот эффект не описывает. Заметим, что при таких температурах вопрос о межатомных поправках вообще не очень актуален. В смеси практически нет молекул, да и атомов тоже.

Общая картина для ион-атомных поправок схожая. Выпишем аналитические формулы для атом-атомной $n_a B_{aa}^H$ и ион-атомной $n_a B_{ia}^H$ поправок, рассчитанных по второму варианту:

$$n_a B_{aa}^H(\varepsilon, y) = \frac{1}{y^3} \left[\frac{C_{vdW} R y}{2 D_{aa}} \right]^{1/2} 1.213 \varepsilon (1 - 0.01 \varepsilon),$$

$$\varepsilon = \beta D_{aa};$$

$$n_a B_{ia}^H(\varepsilon, y) = \frac{1}{y^3} \left[\frac{2 \alpha_D R y}{3 \sqrt{3} D_{ia}} \right]^{3/4} 4.29 \varepsilon (1 - 0.0063 \varepsilon),$$

$$\varepsilon = \beta D_{ia}.$$
(16)

Удивительно, что расчетные формулы для вириальных коэффициентов “по Хиллу” заметно проще классических вириальных (2), (3). Расчетная формула Ликальтера для $n_a B_{ia}^H$ имеет следующий вид:

$$n_a B_{ia}^H = \frac{3.6}{y^3} (\alpha_D \beta R y)^{3/4}. \quad (17)$$

На рис. 5 представлены зависимости от плотности ион-атомных вириальных поправок “по Хиллу” (5) с использованием приближенной формулы Муленко (16), а также по формуле Ликальтера (17). Для расчета параметров ε, σ выбран второй вариант. Расчеты близки. Некоторое отличие расчета по формуле Ликальтера связано с влиянием отталкивания при высоких температурах. С уменьшением температуры результаты расчетов сближаются (рис. 6). Важно подчеркнуть, что ион-атомные поправки “по Хиллу” в газовой области ($y > 5$) невелики и для экспресс-расчетов их вполне можно определять по приближенной формуле (16).

На рис. 7 представлены ион-атомные поправки для различных температур в зависимости от плотности. При низких температурах они значи-

тельны, но надо иметь в виду, что в термодинамические функции атомарной компоненты эти поправки входят с множителем n_i (концентрации ионов). Это существенно уменьшает их вклад в связи с исчезновением ионов при уменьшении температуры.

НЕКОТОРЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Выполненные в настоящей работе расчеты межатомных и ион-атомных вириальных поправок “по Хиллу” показывают, что их можно использовать в достаточно широкой области состояний, не прибегая к малообоснованным псевдопотенциалам [5]. Для продвижения в область больших плотностей следует учитывать когезионные силы сцепления. К сожалению, когезионная энергия не рассчитана напрямую для атомарных газов, образующих устойчивые молекулярные состояния. К такому относятся кислород, азот и т.д. Расчет когезионной энергии для них весьма важен для интерпретации экспериментов по ударному сжатию. В водороде и дейтерии когезионная связь между “свободными” атомами приводит к диссоциативному фазовому переходу [21, 22] из молекулярного газа в атомарную жидкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены вириальные поправки на межатомное и ион-атомное взаимодействия “по Хиллу”, т.е. рассчитанные в фазовом пространстве состояний непрерывного спектра двух частиц. Представлены простые, но достаточно точные формулы для расчета этих поправок. Обсуждаются различные подходы, используемые в литературе для расчета этих поправок. Даны практические рекомендации для учета атом-атомных и ион-атомных эффектов неидеальности в плотных газоплазменных состояниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Byron B.R.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley, 1954.
2. *Фортв В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. М.: Физматлит, 2010.
3. *Иосилевский И.Л.* Общая характеристика термодинамического описания низкотемпературной плазмы (НТП) // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводн. т. I. М.: Наука, 2000. С. 275.
4. *Saumon D., Chabrier G.* Fluid Hydrogen at High Density: Pressure Ionization // *Phys. Rev. A.* 1992. V. 46. P. 2084.
5. *Juranek H., Redmer R.* Self-consistent Fluid Variational Theory for Pressure Dissociation in Dense Hydrogen // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 8. P. 3780.
6. *Potekhin A.Y.* Ionization Equilibrium of Hot Hydrogen Plasma // *Phys. Plasmas.* 1996. V. 3. P. 4156.
7. *Грязнов В.К.* Термодинамика низкотемпературной плазмы в квазихимическом представлении // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводн. т. I. М.: Наука, 2000. С. 299.
8. *Анфельбаум Е.М.* Расчет теплофизических свойств плазмы титана и цинка // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 1. С. 3.
9. *Муленко И.А., Олейникова Е.Н., Хомкин А.Л.* Широкодиапазонная модель неидеальной плазмы сложного состава // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. III-1. М.: Наука, 2000. С. 277.
10. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Уравнение состояния, состав и проводимость плазмы паров металлов // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 3. С. 335.
11. *Гейфтер В.М., Мика В.И., Семенов А.М.* Расчет состава и термодинамических свойств неидеальных химически реагирующих газов // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.* № 3. М.: ИВТАН, 1976.
12. *Веденов А.А., Ларкин А.И.* Уравнение состояния плазмы // *ЖЭТФ.* 1959. Т. 36. С. 1139.
13. *Семенов А.М.* Расчет термодинамических свойств пара натрия из первых принципов // *ДАН СССР.* 1984. Т. 278. № 4. С. 866.
14. *Воробьев В.С., Хомкин А.Л.* Метод канонического преобразования в термодинамике частично ионизованной плазмы // *Теор. и матем. физика.* 1971. Т. 8. С. 109.
15. *Girardeau M.D.* Second-Quantization Representation for Systems of Atoms, Nuclei, and Electrons // *Phys. Rev. Lett.* 1971. V. 27. P. 1416.
16. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
17. *Ross M., Ree F.H.* Repulsive Forces of Simple Molecules and Mixtures at High Density and Temperature // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 6146.
18. *Chen Q.F., Cai L.C., Zhang Y., Gu Y.J., Jing F.Q.* Self-consistent Fluid Variational Theory for the Dissociation of Dense Nitrogen // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 074510.
19. *Chen Q.F., Cai L.C., Zhang Y., Gu Y.J.* The Dissociation and Equation of State of Dense Fluid Oxygen at High Pressures and High Temperatures // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 104512.
20. *Redmer R., Ropke G., Beule D., Ebeling W.* Electrical Conductivity in Dense Hydrogen Fluid and Metal Plasmas // *Contrib. Plasma Phys.* 1999. V. 39. P. 25.
21. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Диссоциация и диссоциативный фазовый переход в плотном водороде // *ЖЭТФ.* 2012. Т. 141. С. 101.
22. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Аномальная сжимаемость и металлизация дейтерия и водорода при высоких давлениях // *ЖЭТФ.* 2014. Т. 146. С. 518.
23. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Степень ионизации в окрестности критических точек классических кулоновских систем // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 5. С. 645.
24. *Муленко И.А., Соловей В.Б., Хомкин А.Л., Цуркин В.Н.* О температурной зависимости вириальных коэффициентов в химически реагирующих системах // *ТВТ.* 1999. Т. 37. № 3. С. 518.
25. *Ликальтер А.А.* Взаимодействие атомов с электронами и ионами в плазме // *ЖЭТФ.* 1969. Т. 56. С. 240.
26. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Фазовый переход в металлическое состояние в плотном атомарном водороде (гипотетическом, без молекул) // *Физика плазмы.* 2013. Т. 39. С. 958.
27. *Banerjia A., Smith J.R.* Origins of the Universal Binding-Energy Relation // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 6632.
28. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Особенности расчета уравнения состояния, состава и проводимости плотных, закритических паров металлов — плазменного флюида // *ЖЭТФ.* 2017. Т. 152. С. 1393.