Vu Ngoc Thiokol, I. D. Feranchuk, Analytical approximation for the thermodynamic characteristics of diatomic gases, *TVT*, 1989, Volume 27, Issue 2, 258–261

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
Том 27 1989 № 2

УДК 539.194.01

АНАЛИТИЧЕСКАЯ АППРОКСИМАЦИЯ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ

Ву Нгок Тьок, Феранчук И. Д.

Предложен операторный метод аналитической оценки статистической суммы, позволяющий получать равномерно пригодное приближение во всем диапазоне температур. В рамках модели Морзе для потенциала межатомного взаимодействия построена аналитическая аппроксимация для термодинамических характеристик двухатомных идеальных газов.

Значительное расширение возможностей вычислительной техники не уменьшает интерес к приближенному аналитическому описанию различных характеристик физических систем в широком диапазоне изменения внешних параметров. Такое описание необходимо как для качественного анализа физических явлений, так и в задачах оптимизации параметров для различных кинетических процессов, протекающих в системе. В частности, недавно появился ряд работ [1—3], в которых рассматривается аналитическое описание термодинамических свойств двухатомных идеальных газов с выходом за рамки гармонического приближения при рассмотрении взаимодействия атомов в молекуле [4]. При этом в [1] учитывались только первые ангармонические поправки к потенциалу взаимодействия, а в [2, 3] использовался потенциал Морзе [5], причем оценка для статистической суммы была найдена с помощью обобщенного квазиклассического приближения, которое не дает достаточной точности во всем интервале изменения температуры системы.

В [6] предложен операторный метод приближенного решения уравнения Шредингера, который дает хорошую оценку для собственных значений во всем диапазоне параметров гамильтониана. Аналогичный подход использован в [7] для получения равномерно пригодной оценки интегралов. В данной статье на примере идеального газа осцилляторов Морзе показано, что на основе операторного метода можно получить аналитическую аппроксимацию для статсуммы и других термодинамических характеристик, которая имеет достаточно высокую точность во всем интервале изменения температуры системы.

Рассмотрим выражение для статистической суммы отдельной молекулы идеального газа

$$Z=\sum_{n=0}^{n_0}\exp(-\beta E_n)=\sum_{n=0}^{n_0}\langle\psi_n|\exp(-\beta\hat{H})|\psi_n\rangle,\qquad \beta=\frac{1}{kT},\tag{1}$$

где $|\psi_n\rangle$ — собственные векторы гамильтониана молекулы

$$\hat{H}|\psi_n\rangle=E_n|\psi_n\rangle,\tag{2}$$

k — постоянная Больцмана; T — температура системы. Суммирование в (1) выполняется по состояниям с квантовыми числами $n\leqslant n_0$, соответствующими связанным состояниям молекулы.

По аналогии с [7] представим статсумму в виде среднего от некоторого оператора. Для этого определим нормированный вектор $|v\rangle$, зависящий от произвольного пока параметра v

$$|v\rangle = C^{1/2}\sum_{n=0}^{n_0} v^{n/2}|\varphi_n\rangle, \qquad 0\leqslant v\leqslant 1,$$

$$\langle v|v\rangle = 1, \quad C(v) = (1-v)/(1-v^{n_0+1}). \tag{3}$$

Тогда формулу (1) без каких-либо приближений можно представить в следующей операторной форме:

$$Z = \langle v|\exp(-\hat{R})|v\rangle, \quad \hat{R} = \beta\hat{H} + \hat{k}\ln v + \ln C(v), \tag{4}$$

причем оператор $\hat{k}$ определяется уравнением

$$\hat{k}|\psi_k\rangle = k|\psi_k\rangle, \quad k = 0; 1; 2; \ldots .$$

Для приближенного вычисления статсуммы при различных значениях параметра β используем для оценки среднего (4) неравенство Боголюбова [8]

$$\langle v|\exp(-\hat{R})|v\rangle \geqslant \exp(-\langle v|\hat{R}|v\rangle), \tag{5}$$

которое в рассматриваемом случае приводит к следующей формуле:

$$Z \geqslant \exp\left\{-\beta C(v)\sum_{n=0}^{n_0} v^n E_n - \left[\frac{v}{1-v} - \frac{(n_0+1)v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}}\right]\ln v - \ln\frac{1-v}{1-v^{n_0+1}}\right\} \equiv$$

$$\equiv \exp\{\varphi(\beta, v)\}. \tag{6}$$

Оценка (6) зависит от двух факторов: точности неравенства (5) при оптимальном выборе свободного параметра v и точности вычисления собственных значений E_n гамильтониана молекулы. В данной работе рассматривается только влияние приближенного усреднения (5), поэтому для гамильтониана молекулы выбирается точно решаемая модель Морзе, которая, как известно [5], хорошо описывает энергетические уровни реальных молекул с учетом ангармонизма и верхней границы спектра. В этом случае собственные значения гамильтониана молекулы определяются следующей формулой:

$$E_n = \left[\hbar\varkappa\sqrt{\frac{2D}{m}} - \frac{\hbar^2\varkappa^2}{2m}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]\left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{7}$$

где D и $\varkappa$ — параметры потенциала Морзе

$$U(x) = D(1-e^{-\varkappa x})^2,$$

причем координата $x = R - R_0$ отсчитывается от равновесного расстояния между атомами.

Тогда функцию $\varphi(\beta, v)$ в (6) можно вычислить в явном виде

$$\varphi(\beta, v) = -\beta\varkappa\hbar\sqrt{\frac{2D}{m}}\left[\frac{1+v}{2(1-v)} - \frac{(n_0+1)v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}}\right] +$$

$$+\beta\frac{\varkappa^2\hbar^2}{2m}\left[\frac{2v}{(1-v)^2} + \frac{1}{4} - \frac{(1+v)(n_0+1)v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}} - \frac{(n_0+1)^2v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}}\right] -$$

$$-\left[\frac{v}{1-v} - \frac{(n_0+1)v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}}\right]\ln v - \ln\frac{1-v}{1-v^{n_0+1}} \tag{8}$$

и найти параметр v из условия экстремума правой части неравенства (6), т. е.

$$\partial\varphi(\beta, v)/\partial v = 0. \tag{9}$$

Формулы (8), (9) определяют искомую аналитическую оценку для функции $Z(\beta)$ в параметрической форме. Следует отметить, что так же, как и при вычислении интегралов [7], операторный метод позволяет построить регулярную процедуру улучшения оценки (5), однако оказывается, что уже нулевое приближение (6) дает достаточно высокую точ-

Таблица 1

Сравнение различных приближений при оценке статсуммы

T, K	25	100	400	1000
$v(5, T)$	$9{,}471\cdot10^{-14}$	$5{,}548\cdot10^{-4}$	$1{,}553\cdot10^{-1}$	$4{,}822\cdot10^{-1}$
$v(\infty, T)$	$9{,}471\cdot10^{-14}$	$5{,}548\cdot10^{-4}$	$1{,}553\cdot10^{-1}$	$4{,}841\cdot10^{-1}$
$Z_{n_0=5}$	$2{,}535\cdot10^{-7}$	$2{,}245\cdot10^{-2}$	0,458	1,292
$Z_{n_0=\infty}$	$2{,}535\cdot10^{-7}$	$2{,}245\cdot10^{-2}$	0,458	1,311
$Z^{n_0=5}_{\text{осц}}$	$2{,}377\cdot10^{-7}$	$2{,}209\cdot10^{-2}$	0,453	1,280
$Z_{\text{точн}}$	$2{,}535\cdot10^{-7}$	$2{,}245\cdot10^{-2}$	0,458	1,289

Таблица 2

Термодинамические характеристики идеального газа

T, K	1000	2000	5000	10 000	20 000
$v(\infty, T)$	0,035	0,189	0,521	0,732	0,868
$Z_{n_0=\infty}$	0,191	0,529	1,474	3,053	6,423
$Z_{\text{точн}}$	0,191	0,529	1,474	3,053	6,431
$Z_{\text{осц}}$	0,190	0,525	1,447	2,935	5,891
$\frac{E_\infty}{hc\omega_e}-0{,}5$	0,035	0,228	1,059	2,608	5,977
$\frac{E_{\text{точн}}}{hc\omega_e}-0{,}5$	0,035	0,228	1,059	2,607	5,987
$\frac{E_{\text{осц}}}{hc\omega_e}-0{,}5$	0,035	0,225	1,031	2,477	5,410
$c_{V\ n_0=\infty}$	0,424	0,807	1,002	1,081	1,253
$c_{V\ \text{точн}}$	0,425	0,807	1,004	1,091	1,254
$c_{V\ \text{осц}}$	0,414	0,791	0,963	0,990	0,997
$\langle x\rangle\ 10^{-3}$ Å	9,287	12,696	27,610	57,462	135,12

ность. При этом в области $n_0\gg1$, соответствующей реальным молекулам, численные значения параметра $v(n_0, \beta)$ уже при $n_0\geqslant5$ практически совпадают с предельным значением $v(\infty, \beta)$, когда уравнения (8), (9) существенно упрощаются

$$\varphi(\beta, v)=\beta\frac{\varkappa\hbar}{2}\sqrt{\frac{2D}{m}\frac{v+1}{v-1}}+\beta\frac{\varkappa^2\hbar^2}{2m}\left[\frac{2v}{(1-v)^2}+\frac{1}{4}\right]-\frac{v}{1-v}\ln v-\ln(1-v),$$

$$\varkappa\hbar\sqrt{\frac{2D}{m}}+\frac{1}{\beta}\ln v=\frac{\varkappa^2\hbar^2}{m}\frac{1+v}{1-v}. \tag{10}$$

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты вычислений вклада в статсумму от одного из типов колебаний молекулы CCl_4, рассмотренной в [2], который моделируется осциллятором Морзе с параметрами [2]: m=11,565 а.е.; $\varkappa=7{,}0\cdot10^7$ см$^{-1}$; D=98289,065 см$^{-1}$; $n_0=5$. В табл. 1 приведены точные значения $Z_{\text{точн}}(\beta)$, найденные по формуле (1), приближенные значения Z_{n0} и Z_∞, вычисленные соответственно по формулам (8), (9) и формулам (10), а также в рамках модели гармонического осциллятора ($Z_{\text{осц}}$). Как видно, аналитическая формула (10) дает точность $\simeq2\%$ во всем интервале температур.

Естественно, что в рамках найденной аппроксимации для $Z(\beta)$ можно получить приближенные аналитические формулы и для других термодинамических характеристик системы, которые также оказываются равномерно пригодными во всем интервале температур. В частности, для случая $n_0 \gg 1$ приведем явные формулы для энергии двухатомного идеального газа, приходящейся на одну молекулу

$$E(\beta)=-\frac{\partial\varphi}{\partial\beta}=\frac{\hbar\varkappa}{2}\sqrt{\frac{2D}{m}}\frac{1+v}{1-v}-\frac{\hbar^2\varkappa^2}{2m}\left[\frac{2v}{(1-v)^2}+\frac{1}{4}\right], \tag{11}$$

для удельной теплоемкости этой же системы

$$\begin{gathered} c_V(\beta)=v\ln^2 v\left[(1-v)^2+\frac{4x_e v\ln v}{1-2x_e(1+v)/(1-v)}\right]^{-1}, \\ x_e=\frac{\hbar\varkappa}{2\sqrt{2mD}}, \end{gathered} \tag{12}$$

а также для среднего отклонения атомов от равновесного положения вследствие ангармонизма реального межатомного потенциала

$$\langle x\rangle=\frac{\hbar}{4\sqrt{2mD}}\frac{1+v}{1-v}. \tag{13}$$

Параметр $v(\beta)$ в (11)–(13) является решением второго из уравнений (10).

В табл. 2 приведены термодинамические характеристики идеального газа, состоящего из молекул N_2 в нормальном электронном состоянии, вычисленные с помощью описанной выше аппроксимации. Использовались следующие значения параметров [5]: m=7,0038 а.е.; $\varkappa$=4,2785·10^7 см$^{-1}$; D=79 890 см$^{-1}$; n_0=56; $\omega_e=\frac{\varkappa}{2\pi c}\sqrt{\frac{2D}{m}}=2358$ см$^{-1}$; $\omega_e x_e=\frac{\hbar\varkappa^2}{4\pi mc}=$ =14,14 см$^{-1}$; $T_{кол}$=3391 К. Здесь ω_e – спектроскопическая частота первого колебательного перехода; x_e – параметр ангармонизма; $T_{кол}$ – температура, определенная условием $kT_{кол}=2\pi\hbar c\omega_e$.

Приведенные результаты показывают, что погрешность предложенной аналитической аппроксимации достаточно мала в широком интервале температур и существенно меньше, чем в рамках гармонического приближения для межатомного потенциала.

Белорусский государственный университет

Поступила в редакцию 9.XI.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. *Feynman R. P., Kleinert H. K.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. N. 6. P. 5080.
2. *Stanton J. F.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 132. N. 3. P. 311.
3. *Cooper J. F.* // Chem. Phys. 1987. V. 112. N. 1. P. 67.
4. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
5. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949.
6. *Feranchuk I. D., Komarov L. I.* // J. Phys. A.: Math. and Gen. 1984. V. 17. N 16. P. 311.
7. *Feranchuk I. D., Komarov L. I.* // Phys. Lett. A. 1984. V. 106. N 3. P. 109.
8. *Боголюбов И. Н.* Избранные труды. Т. 3. Киев: Наукова думка, 1971.