



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

Vu

Ngoc

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

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that  
you have read and agreed to these terms of use  
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.85

January 18, 2025, 09:58:52



УДК 539.194.01

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ АППРОКСИМАЦИЯ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ

*Ву Нгок Тьок, Феранчук П. 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 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

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

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

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad (2)$$

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

$$|v\rangle = C^{1/2} \sum_{n=0}^{n_0} v^{n/2} |\varphi_n\rangle, \quad 0 \leq v \leq 1, \quad (3)$$

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

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

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

причем оператор  $\hat{k}$  определяется уравнением

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

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

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

которое в рассматриваемом случае приводит к следующей формуле:

$$\begin{aligned} Z &\geq \exp\left\{-\beta C(v) \sum_{n=0}^{n_0} v^n E_n - \left[\frac{v}{1-v} - \frac{(n_0+1)v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}}\right] \ln v - \ln \frac{1-v}{1-v^{n_0+1}}\right\} = \\ &= \exp\{\varphi(\beta, v)\}. \end{aligned} \quad (6)$$

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:

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

где  $D$  и  $\kappa$  — параметры потенциала Морзе

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

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

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

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, v) &= -\beta \kappa \hbar \sqrt{\frac{2D}{m}} \left[ \frac{1+v}{2(1-v)} - \frac{(n_0+1)v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}} \right] + \\ &+ \beta \frac{\kappa^2 \hbar^2}{2m} \left[ \frac{2v}{(1-v)^2} + \frac{1}{4} - \frac{(1+v)(n_0+1)v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}} - \frac{(n_0+1)^2 v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}} \right] - \\ &- \left[ \frac{v}{1-v} - \frac{(n_0+1)v^{n_0+1}}{1-v^{n_0+1}} \right] \ln v - \ln \frac{1-v}{1-v^{n_0+1}} \end{aligned} \quad (8)$$

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

$$\partial \varphi(\beta, v) / \partial v = 0. \quad (9)$$

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-

Сравнение различных приближений при оценке статсуммы

T, K	25	100	400	1000
$v(5, T)$	$9,471 \cdot 10^{-14}$	$5,548 \cdot 10^{-4}$	$1,553 \cdot 10^{-1}$	$4,822 \cdot 10^{-1}$
$v(\infty, T)$	$9,471 \cdot 10^{-14}$	$5,548 \cdot 10^{-4}$	$1,553 \cdot 10^{-1}$	$4,841 \cdot 10^{-1}$
$Z_{n_0=5}$	$2,535 \cdot 10^{-7}$	$2,245 \cdot 10^{-2}$	0,458	1,292
$Z_{n_0=\infty}$	$2,535 \cdot 10^{-7}$	$2,245 \cdot 10^{-2}$	0,458	1,311
$Z_{\text{осц}}^{n_0=5}$	$2,377 \cdot 10^{-7}$	$2,209 \cdot 10^{-2}$	0,453	1,280
$Z_{\text{точн}}$	$2,535 \cdot 10^{-7}$	$2,245 \cdot 10^{-2}$	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
$\langle x \rangle 10^{-3} \text{ \AA}$	9,287	12,696	27,610	57,462	135,12

ность. При этом в области  $n_0 \gg 1$ , соответствующей реальным молекулам, численные значения параметра  $v(n_0, \beta)$  уже при  $n_0 \geq 5$  практически совпадают с предельным значением  $v(\infty, \beta)$ , когда уравнения (8), (9) существенно упрощаются

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

$$\kappa \hbar \sqrt{\frac{2D}{m}} + \frac{1}{\beta} \ln v = \frac{\kappa^2 \hbar^2}{m} \frac{1+v}{1-v}. \quad (10)$$

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты вычислений вклада в статсумму от одного из типов колебаний молекулы  $\text{CCl}_4$ , рассмотренной в [2], который моделируется осциллятором Морзе с параметрами [2]:  $m=11,565$  а.е.;  $\kappa=7,0 \cdot 10^7$  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  $Z_{n_0}$  и  $Z_{\infty}$ , 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  $\approx 2\%$  во всем интервале температур.

Естественно, что в рамках найденной аппроксимации для  $Z(\beta)$  можно получить приближенные аналитические формулы и для других термоди-

намических 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

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

для удельной теплоемкости этой же системы

$$c_v(\beta) = v \ln^2 v \left[ (1-v)^2 + \frac{4x_e v \ln v}{1-2x_e(1+v)/(1-v)} \right]^{-1}, \quad (12)$$

$$x_e = \frac{\hbar \kappa}{2\sqrt{2mD}},$$

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

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

Параметр  $\nu(\beta)$  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.;  $\kappa=4,2785 \cdot 10^7$  см<sup>-1</sup>;

$D=79\,890$  см<sup>-1</sup>;  $n_0=56$ ;  $\omega_e = \frac{\kappa}{2\pi c} = \sqrt{\frac{2D}{m}} = 2358$  см<sup>-1</sup>;  $\omega_e x_e = \frac{\hbar \kappa^2}{4\pi m c} = 14,14$  см<sup>-1</sup>;  $T_{\text{кол}}=3391$  К. Здесь  $\omega_e$  – спектроскопическая частота первого колебательного перехода;  $x_e$  – параметр ангармонизма;  $T_{\text{кол}}$  – температура, определенная условием  $kT_{\text{кол}}=2\pi\hbar c\omega_e$ .

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.