

# Расчет термодинамических функций идеальных двухатомных газов

М. А. Мальцев<sup>1,2</sup> и Е. Л. Осина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: maksim.malcev@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2018 г.

**Аннотация.** Представлен метод расчетов термодинамических свойств двухатомных идеальных газов, основанный на межатомном потенциале взаимодействия. На примере двухатомных соединений с аргоном показаны все этапы расчета таких основных термодинамических функций, как теплоемкость, энтропия и приведенная энергия Гиббса в диапазоне температур 298.15–10000 К. <https://doi.org/10.33849/2019108>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ играют важную роль в ядерной энергетике, химической промышленности, металлургии, при разработке различных видов топлив и т. д. Для систематизации обширного количества таких данных существует необходимость в активном развитии современных баз данных, примером которых является база данных Института стандартов США или информационная система ИВТАНТЕРМО, развиваемая в Термоцентре ОИВТ РАН [1].

Согласно базовым принципам, сформулированным при создании системы ИВТАНТЕРМО, информация в термодинамических базах данных должна регулярно пополняться и обновляться. Для решения этих задач необходима разработка новых методов расчета термодинамических свойств, а также создание программ, реализующих эти методы. В частности, использование последних достижений в области квантовой химии могут позволить получить новую информацию о структуре и энергетическом спектре молекул.

Расчет термодинамических свойств веществ в газовой фазе, как правило, ведется на основе принятых значений молекулярных постоянных. Эта методика описана, например, в справочнике [2] и используется во многих других работах. Здесь, однако, возникают две проблемы: а) не для всех веществ существуют надежные экспериментальные данные; б) использование молекулярных постоянных основано на определенной модели потенциала межатомного взаимодействия (потенциал Морзе), но для ряда веществ, например слабосвязанных молекул, имеющих малую энергию диссоциации, использование этой модели может быть некорректным и являться причиной заметных неточностей. Решить данную проблему возможно, используя для расчетов термодинамических функций кривые потенциальной энергии. Целью данной работы является разработать методику и программы для расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов на основе межатомного потенциала взаимодействия и применить разработанный подход к ряду слабосвязанных молекул, примером которых являются двухатомные соединения с аргоном (аргиды).

## 2. АППРОКСИМАЦИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ

Данные о потенциальной кривой межатомного взаимодействия можно получить как из прямых *ab initio* расчетов, так и из полуэмпирических расчетов, которые используют результаты спектральных исследований. В обоих случаях полученные данные необходимо аппроксимировать к заранее заданной модели межатомного взаимодействия. В первом случае это связано с обычно недостаточным количеством точек для численного решения уравнения Шредингера, при этом использование сплайновой интерполяции приводит к осцилляциям, которые могут вносить неточности в получаемый колебательно-вращательный спектр. Во втором случае необходимо иметь математическую модель потенциала межатомного взаимодействия, исходя из которой можно получить молекулярные параметры. В литературе представлено большое количество различных видов потенциальных кривых. Из этого обширного количества моделей можно выделить потенциал Гульбурта-Гиршфельдера [3], который является модификацией потенциала Морзе и имеет форму:

$$\begin{aligned} V(r) &= D_e[1 - \exp(-x)]^2 \\ &+ D_e[cx^3(1 + bx)\exp(-2x)], \\ x &= \frac{\omega_e}{2(B_e D_e)^{1/2}} \frac{r - r_e}{r_e}, \quad c = 1 - \frac{f}{\alpha_1}, \\ b &= 2 - \frac{1}{12c} \left[ 7 - \frac{1}{\alpha_1^2} \left( 15f^2 - 8 \frac{\omega_e x_e}{B_e} \right) \right], \quad f = 1 + \frac{\alpha_1 \omega_e}{6B_e^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $D_e$  — энергия диссоциации молекулы,  $\omega_e$  — колебательная постоянная молекулы,  $B_e$  — вращательная постоянная молекулы,  $r_e$  — равновесное межъядерное расстояние,  $\alpha_1$  — первая постоянная колебательно-вращательного взаимодействия,  $\omega_e x_e$  — постоянная ангармоничности.

По сравнению с потенциалом Морзе потенциал Гульбурта-Гиршфельдера имеет ряд преимуществ для описания ангармонических колебаний молекул, в том числе он воспроизводит локальный максимум функции потенциальной энергии.

Исходные численные значения потенциала межатомного взаимодействия возможно аппроксимировать к данной математической модели и, варьируя параметры потенциала, вычислить молекулярные параметры. Примером применения такой методики является работа [4], в которой авторы рассчитали энергии низколе-

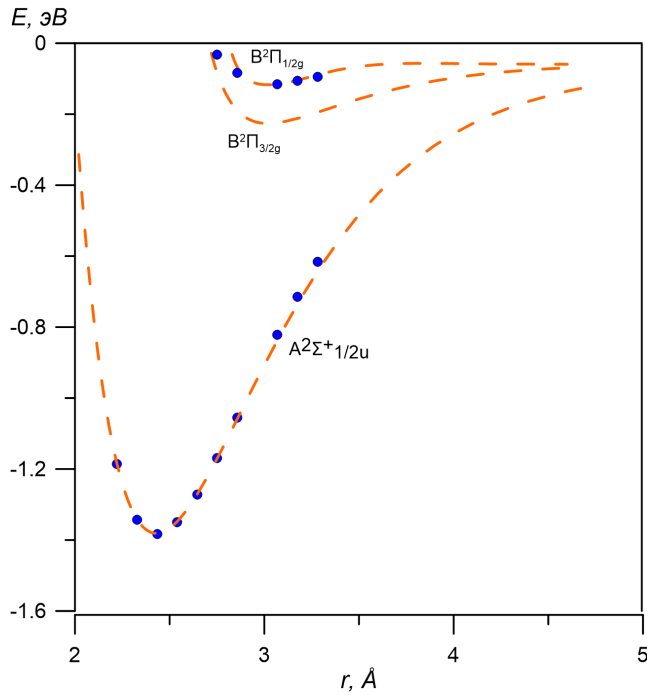


**Рисунок 1.** Зависимость потенциальной энергии взаимодействия для трех электронных состояний молекулы  $\text{Ag}_2^+$  от расстояния между атомами. Синие точки — данные квантово-химических расчетов [4], оранжевая курсивная линия — потенциал Гульбурта-Гиршфельдера [3].

жащих электронных состояний молекулы  $\text{Ag}_2^+$ . Далее для каждого состояния авторы провели сканирование значений потенциальной энергии и аппроксимировали полученные результаты к потенциалу (1). Полученные зависимости представлены на рисунке 1.

### 3. ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

Следующим этапом расчета термодинамических функций является численное решение радиального уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \Psi_{v,J}(r)}{dr^2} + V_J(r) \Psi_{v,J}(r) = E_{v,J}(r), \quad (2)$$

$$V_J(r) = V_0(r) + \left( \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu c} \right) J(J+1) \frac{1}{r^2}, \quad (3)$$

где  $\mu$  — приведенная масса молекулы,  $J$  — вращательное квантовое число,  $v$  — колебательное квантовое число,  $V_0(r)$  — безвращательный потенциал межатомного взаимодействия.

Для определения колебательно-вращательного спектра молекулы была использована программа LEVEL [5]. Данная программа позволяет рассчитать энергии колебательно-вращательных уровней и представляет их значения в виде:

$$\begin{aligned} E_{v,J} &= G(v) + B_v[J(J+1) - \Omega^2] \\ &\quad - D_v[J(J+1) - \Omega^2]^2 \\ &\quad + H_v[J(J+1) - \Omega^2]^3 + \dots \\ &= \sum_{m=0}^7 K_m(v)[J(J+1) - \Omega^2]^m, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Omega$  — проекция электронного углового момента на

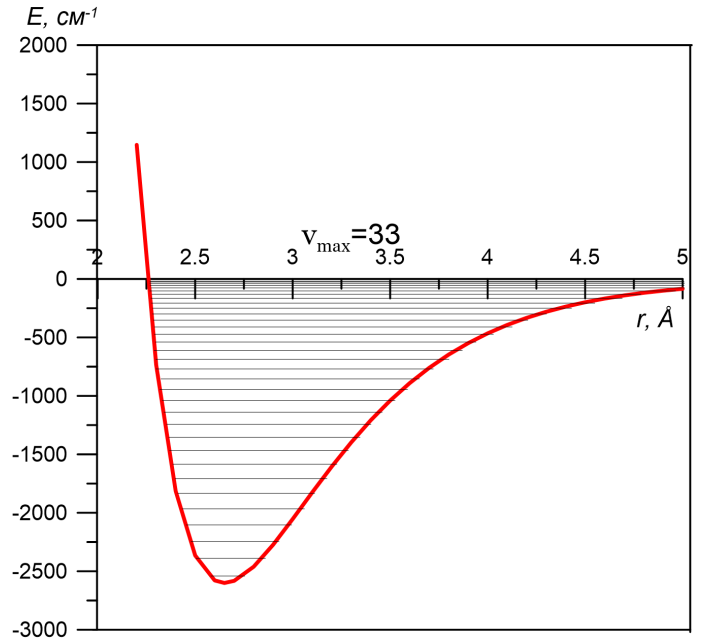


**Рисунок 2.** Колебательный энергетический спектр основного состояния  $\text{AgV}^+$ .

межатомную ось. Пример результата расчета колебательных уровней для потенциала Морзе основного электронного состояния аргиды ванадия ( $\text{ArV}^+$ ) представлен на рисунке 2.

Кроме того, программа LEVEL дает возможность рассчитать время жизни квазисвязанных состояний (состояния, которые по энергии лежат выше диссоционного предела). Данные уровни энергии могут давать серьезный вклад в статистическую сумму, поэтому учет этих состояний играет важную роль для более точного расчета термодинамических функций.

### 4. ОТБОР УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ

Результаты расчетов колебательно-вращательного спектра имеют вид (4), который является полиномом седьмой степени по переменной квантового числа  $J$ . Данная математическая форма разрешает понижение значения энергии с увеличением квантового числа  $J$ , поэтому при расчете статистической суммы необходимо производить отбор монотонности энергии, удовлетворяющих требованию монотонности энергии как по колебательному числу  $v$ , так и по вращательному числу  $J$ .

Второе требование для отбора уровней энергии исходит из вида эффективного потенциала (3). Изменение кривой потенциальной энергии с возрастанием вращательного числа  $J$  изображено на рисунке 3. Как показано на рисунке, для некоторых значений вращательного числа потенциал имеет локальный максимум (например  $J = 200$ ). Данный эффект так же не учтен в (4) и необходимо суммировать энергии только тех уровней, которые лежат ниже энергии локального максимума.

### 5. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

После выбора корректных колебательно-вращательных уровней для всех рассматриваемых

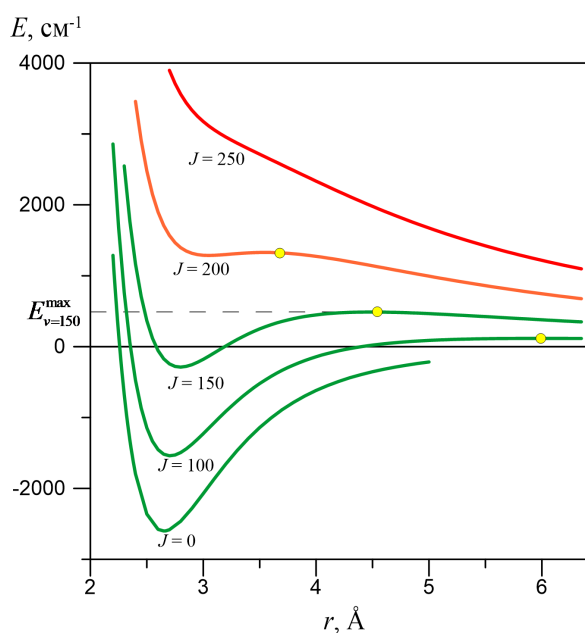


**Рисунок 3.** Зависимость эффективной потенциальной энергии от квантового вращательного числа  $J$  для основного состояния  $\text{ArV}^+$ . Желтыми точками отображены локальные максимумы потенциальных кривых.

электронных состояний возможно рассчитать внутреннюю статистическую сумму

$$Q_{\text{int}} = \sum_i g_i Q_{\text{vib-rot}}^i \exp^{-(E_{0,0}^i - E_{0,0}^1)/k_B T}, \quad (5)$$

$$Q_{\text{vib-rot}}^i = \sum_{v,J} \left[ (2J+1) e^{-(E_{v,J}^i - E_{0,0}^i)/k_B T} \right], \quad (6)$$

где  $i$  — номер электронного состояния, а  $g_i$  — статистический вес  $i$ -го электронного состояния. Получаемые из статистической суммы температурные зависимости энергии Гиббса аппроксимируются функциями, традиционно используемыми в базе данных ИВТАНТЕРМО [1]:

$$\Phi^\circ(T) = \phi_1 + \phi_2 \ln X + \phi_3 X^{-2} + \phi_4 X^{-1} + \phi_5 X + \phi_6 X^2 + \phi_7 X^3, \quad (7)$$

где  $X = T \times 10^{-4}$ .

## 6. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА

Основным требованием, которое устанавливается для современных баз данных, является периодическое пополнение и обновление данных с появлением новых экспериментальных данных и развитием новых теоретических методов расчетов. По этой причине необходимо автоматизировать процесс расчетов термодинамических функций идеальных газов, одновременно сохранив возможность валидации данных на каждом этапе расчетов. Для этих целей была разработана вычислительная процедура представленная на рисунке 4, а также программы Partition Function и Approx-graph. Программа Partition Function производит отбор уровней и вычисление статистической суммы по алгоритму, описанному ранее. Также программа рассчитывает температурную зависимость основных термодинамических функций. Модуль Approx-graph производит ап-

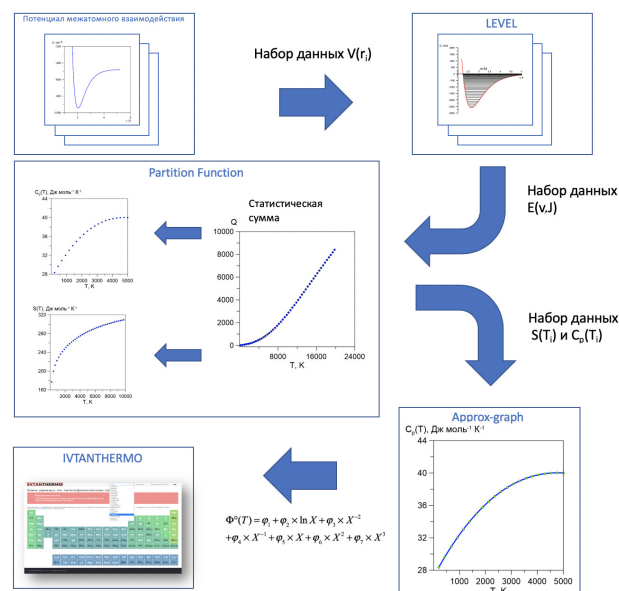


**Рисунок 4.** Вычислительная процедура термодинамических функций двухатомных идеальных газов.

проксимацию полученных данных полиномом (7). Также этот модуль позволяет выбрать температурные интервалы для лучшей аппроксимации. Данная вычислительная процедура была успешно применена для расчетов термодинамических свойств двухатомных соединений с аргоном, которые играют важную роль в масс-спектрометрических опытах с индуктивно-связанной плазмой ( $\text{ArV}^+$ ,  $\text{ArCo}^+$  [6],  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Ar}_2^+$  [7],  $\text{ArH}^+$  и  $\text{ArH}$  [8].

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Был описан алгоритм расчета термодинамических свойств двухатомных идеальных газов на основе использования потенциала межатомного взаимодействия. Разработаны вычислительные программы Partition Function и Approx-graph для расчета и аппроксимации основных термодинамических функций двухатомных газов. Рассмотренный метод был применен к ряду двухатомных соединений с аргоном ( $\text{ArCo}^+$ ,  $\text{ArV}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{ArH}$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belov G, Dyachkov S, Levashov P, Lomonosov I, Minakov D, Morozov I, Sineva M and Smirnov V 2018 *J. Phys. Conf. Ser.* **946** 012120
2. Gurvich L, Veyts I and Alcock C 1989 *Thermodynamic properties of individual substances* vol 1 (Hemisphere Publishing Corp.)
3. Hulburt H and Hirschfelder J 1941 *J. Chem. Phys.* **9** 61
4. Michels H, Hobbs R and Wright L 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 5151
5. Le Roy R 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **186** 167–178
6. Maltsev M, Kulikov A and Morozov I 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* **774** 012023
7. Мальцев М А, Осина Е Л и Морозов И В 2019 *TBT* **57** 42–46
8. Мальцев М А, Осина Е Л и Морозов И В 2019 *TBT* **58** 367–370