

# РАСЧЕТ СТАТИСТИЧЕСКИХ СУММ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

В.С. Голощук<sup>1</sup>, С.Т. Суржиков<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, 141700, МО, г. Долгопрудный, ул. Институтский переулок, 9

<sup>2</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, 119526, проспект Вернадского 101-1

## Аннотация

Приведен анализ проблемы расчета статистических сумм двухатомных молекул при высоких температурах. Представлены результаты расчетов статистической суммы и термодинамических потенциалов молекулы N<sub>2</sub> в температурном диапазоне  $T = 300 \div 50000$  К. Выполнено сравнение с расчетными данными других авторов.

## CALCULATION OF PARTIONS FUNCTIONS OF ATOMS AND MOLECULES IN THE WIDE REGION OF TEMPERATURES

The analysis of a problem of calculation of the statistical sums of two-nuclear molecules is resulted at high temperatures. Results of calculations of the statistical sum and thermodynamic potentials of molecule N<sub>2</sub> in temperature range  $T = 300 \div 50000$  K is presented. The comparison with data executed by other authors is carried out.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Расчет статистических сумм атомов и молекул при высоких температурах остается до настоящего времени до конца не решенной проблемой статистической термодинамики и физической механики, связанной с неполнотой наших знаний о реализуемых энергетических состояниях атомов и молекул и с проблемой расходимости формально рассчитываемых статистических сумм при высоких температурах.

Несмотря на то, что существование двухатомных молекул при экстремально высоких температурах ( $T \sim 50\,000$  К) возможно лишь в неравновесных условиях, например за фронтом сильной ударной волны, и на весьма коротких промежутках времени ( $t \leq 1 \div 10$  мкс) для них необходимо знание термодинамических потенциалов, статистических сумм и констант равновесия.

Одно из последних исследований по вычислению высокотемпературных термодинамических свойств газов, составляющих атмосферу Марса, изложено в работах [3,4], выполненных группой итальянских ученых, возглавляемой профессором М. Капителли.

В указанных работах приведены результаты расчетов статистических сумм двухатомных молекул и термодинамических потенциалов вплоть до температур  $T = 50\,000$  К.

В настоящей работе выполнен анализ основных проблем расчета статистических сумм двухатомных молекул при столь высоких температурах, а также представлены результаты собственных расчетов.

## 2. ТЕОРИЯ РАСЧЕТА СТАТИСТИЧЕСКИХ СУММ

Статистическая сумма  $Q$  является базовой функцией для статистической термодинамики. Термодинамические свойства высокотемпературной газовой смеси могут быть получены, если известна статистическая сумма каждой компоненты. В данной статье внимание уделяется внутренней статистической сумме, которая может быть определена как

$$Q_{\text{вн}} = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $g_n$  и  $E_n$  представляют собой статистический вес и энергию  $n$ -го внутреннего квантового уровня рассматриваемой молекулы; сумма берется по всем возможным уровням. Вычисление  $Q_{\text{вн}}$  является прямым, когда параметры  $g_n$  и  $E_n$  известны; в принципе, они могут быть определены квантово-механическими методами. Однако, зачастую это достаточно сложная задача. Поэтому для практических нужд необходимо использовать ряд допущений и приближенных моделей.

Основными являются: критерий усечения количества квантовых состояний и допущение Борна-Оппенгеймера о том, что внутренняя энергия расщепляется на электронную, колебательную и вращательную. Первое касается расходимости ряда в случае изолированного атома. Для изолированного атома существует бесконечное число уровней, лежащих ниже ионизационного предела. В случае водородоподобного атома величина  $g_n$  задается выражением:  $g = 2n^2$ . А для двухатомных молекул сложности возникают при корректной оценке количества вращательных и колебательных уровней для различных электронных состояний. Что касается приближения Борна – Оппенгеймера, то строгий квантово-механический расчет не дает права такого строго разделения, что сильно усложняет задачу.

### 2.1. Приближение Борна – Оппенгеймера

Статистическая сумма по внутримолекулярным состояниям двухатомных молекул является суммой по их электронным, колебательным и вращательным состояниям  $E_{\text{вн}} = E_{\text{el}}(n) + E_{\text{rot}}(n, \nu) + E_{\text{vib}}(n, \nu, J)$

В общем случае статистическая сумма вычисляется по формуле:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_n \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} \sum_{J_{\text{min}}}^{J_{\text{max}}, \nu} g(n, J) \times$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{hc}{k_B T} \left[ T_e^{(n)} + G^{(n)}(v) + F_v^{(n)}(J) - G^{(X)}(0) - F_0^{(X)}(J_{\min}) \right] \right\} \quad (2)$$

### 2.2. Расчет вращательной статсуммы

Энергию колебательных и вращательных состояний в каждом связанном электронном состоянии принято аппроксимировать полиномами как функции колебательного числа  $v$  и квантового числа полного момента количества движения  $J$  (спины ядер атомов, образующих молекулу учитываются отдельно в статистическом весе). Связано это, как правило, с очень большими значениями  $v_{\max}$  и  $J_{\max}$ .

Для вращательной статсуммы используется следующее выражение:

$$Q_{ep,v}^{(n)} = \sum_{J_{\min}}^{J_{\max,v}} g(n, J) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \left[ F_v^{(n)}(J) - F_v^{(n)}(J_{\min}) \right] \right\} \quad (3)$$

Вращательная энергия аппроксимируется выражением

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2,$$

где

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_1(v+0.5) \\ D_v &= D_e - \beta_1(v+0.5) \\ B_e &= \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}, \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \\ \alpha_1 &= \frac{6\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e} \end{aligned} \quad (4)$$

При этом суммирование по  $J$  проводится так же по определенным правилам, в зависимости от состояния симметрии. Эти правила определяют статистический вес квантового состояния. И в случае гомоядерных молекул

$$\begin{aligned} g_{\text{чет}} &= \frac{1}{\sigma} (2J+1)(2s+1)(s+1), \text{ в случае } J = 0, 2, 4, 6... \\ g_{\text{неч}} &= \frac{1}{\sigma} (2J+1)s(2s+1), \text{ в случае } J = 1, 3, 5... \end{aligned} \quad (5)$$

При  $s=0$  в случае симметричного электронного состояния  $g_{\text{неч}}=0$ . В случае антисимметричного электронного состояния  $g_{\text{чет}}=0$  [2]

Здесь  $\sigma$ -фактор геометрической симметрии (для гомоядерных молекул  $\sigma=2$ , для гетероядерных молекул  $\sigma=1$ ) [1]

### 2.3. Расчет колебательно-вращательной статсуммы

Колебательно-вращательная статсумма вычисляется напрямую, если известны энергии каждого колебательного уровня в данном электронном состоянии. Выражение для энергии аппроксимируется формулой:

$$G(v) = w_e(v+0.5) - w_e x_e(v+0.5)^2 + w_e y_e(v+0.5)^3 - w_e z_e(v+0.5)^4 + \dots \quad (6)$$

Если энергия колебательных состояний отнесена не к минимуму потенциальной кривой, а к состоянию с  $v=0$ , справедливо уравнение  $G_0(v) = G(v) - G(0)$ . Тогда

$$Q_{\text{кол. ep}}^{(n)} = \sum_{v=0}^{v_{\max}} \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max,v}} g(n, J) \exp \left\{ -\frac{hc}{k_B T} \left[ G^{(n)}(v) + F_v^{(n)}(J) - G^{(n)}(0) - F_0^{(n)}(J_{\min}) \right] \right\} \quad (7)$$

### 2.4. Вклад электронной статсуммы во внутреннюю статсумму

Расчет вклада электронной статсуммы во внутреннюю не представляет сложности, если известно количество электронных состояний молекулы и разность энергий  $E_n$  между уровнями  $v=0, J=J_{\min}$  в  $n$ -м и основном электронном состоянии:

$$Q_{en} = \sum_{i=X}^{n_{\max}} Q_{\text{кол. ep}}^{(n)} \exp \left( -\frac{hc}{k_B T} E_n \right) \quad (8)$$

### 2.5. Аппроксимация колебательно-вращательной энергии на область больших значений квантовых чисел

Перейдем к наиболее сложному вопросу в расчете статсумм. Как было видно из предыдущих пунктов, значительные погрешности в расчет вносят спектроскопические постоянные, взятые из таблиц и, поскольку зависимости экспоненциальные, то, при использовании различных таблиц данных, результаты могут заметно отличаться. В данной работе использовались данные [1] и данные [3,4]. Заметим, что данные [1] отвечают  $T < 20000$  К.

Следует так же учесть, что экспериментальные данные доступны лишь в переходах, связанных только с небольшими числами  $v$  и  $J$ , которые значительно меньше величин  $v_{\max}$  и  $J_{\max}$ . Значения последних, за редким исключением вообще не удается определить экспериментально. Таким образом, план решения этой проблемы состоит из 2 подзадач:

1. Определение на основании имеющихся экспериментальных данных  $v_{\max}$  и  $J_{\max}$ .
2. Аппроксимация колебательных и вращательных энергий уровней на область больших значений  $v$  и  $J (> 10)$

#### Условия, определяющие $v_{\max}$

Один из способов был предложен в работе [1]. Он основывается на том, что полная энергия аппроксимируется полиномом  $m$ -й степени по  $v$ , при чем значение  $v_{\max}$  ищется из условия того, что кривая соответствующая полной колебательно-вращательной энергии данного состояния должна касаться кривой диссоциации

$$G_0(v_{\max}) = D_0, \quad \left[ \frac{\partial G_0(v)}{\partial v} \right]_{v=v_{\max}} = 0 \quad (9)$$

Здесь  $D_0$  – энергия диссоциации молекулы в данном электронном состоянии. Соответствующие значения  $v_{\max}$  затабулированы в известных таблицах [1].

#### Условия, определяющие $J_{\max}$

Экстраполяция уравнения  $F_v(J)$  в область высоких значений  $J$ , а так же определение значений  $J_{\max}$  является существенно более сложной задачей. Дело в том, что помимо связанных колебательно-вращательных уровней с энергиями ниже диссоционного предела для данного электронного состояния, для которого выполняется условие  $G(v) + F_v(J) \leq D_0(AB) + G(0)$ , молекула  $AB$  имеет квазисвязанные состояния, для которых

$$[D_0(AB) + G(0)] < [G(v) + F_v(J)] < V_J(r_h), \quad (10)$$

где  $V_J(r)$  – эффективная потенциальная энергия невращающейся молекулы, описываемая выражением

$$V_J(r) = V_0(r) + h \frac{J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2 c}, \quad (11)$$

где  $V_0(r)$  – потенциальная энергия (в  $\text{см}^{-1}$ ) невращающейся молекулы;  $J$  – квантовое число полного момента количества движения.

При  $J > 0$  функция  $V_J(r)$  проходит через экстремум в области  $r_e < r < \infty$ , который имеет место при  $r = r_h$  (см. рис. 1.)

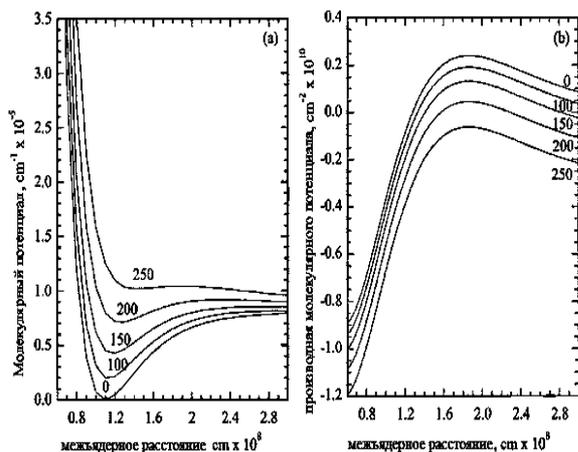


Рис. 1. Потенциальные кривые и их производные для основного состояния  $N_2$  (числа в скобках соответствуют различным значениям  $J$ )

С увеличением значения квантового числа  $J$  величина  $r_h$  и глубина потенциальной ямы уменьшаются, а величина  $r_{min}$  увеличивается, пока при некотором значении  $J_{lim}$  минимум на потенциальной кривой не исчезнет вообще. Значение  $J_{lim}$  может быть определено из условий

$$\left(\frac{\partial V_J(r)}{\partial r}\right)_{J_{lim}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 V_J(r)}{\partial r^2}\right)_{J_{lim}} = 0. \quad (12)$$

Очевидно  $J_{max, v} < J_{lim}$ . Однако, вероятность диссоциации молекул из квазисвязанных состояний в результате туннельного прохождения атома сквозь барьер настолько мала, что даже у соединений водорода эти состояния практически не отличаются от связанных состояний и, как последние, должны быть учтены

Проблема экстраполяции  $F_v(J)$  к предельной кривой диссоциации распадается на две части, это связано с:

1) необходимостью экстраполяции уравнения для  $F_v(J)$  на область больших значений  $v$ , существенно больших, чем те, о которых имеются экспериментальные данные о постоянных  $B_v$ ,  $D_v$  и т.д.

2) необходимостью экстраполяции уравнения  $F_v(J)$  на область значений  $J \rightarrow J_{max, v}$ .

Эта экстраполяция должна удовлетворять, в свою очередь, трем условиям:

а) энергия неколеблущегося ротатора ( $v = -1/2$ ) при  $J \rightarrow J_{lim}$  должна приближаться к энергии в точке перегиба на эффективной потенциальной кривой ротатора с  $J = J_{lim}$ , т.е. должно выполняться условие  $F_e(J_{lim}) \sim V_{J_{lim}}(r_h)$ ;  $F_e(J_{lim}) \sim V_{J_{lim}}(r_h)$ ;

б) кривые  $G(v) + F_v(J)$  должны пересекаться с предельной кривой диссоциации при  $J_{max, v}$ ;

в) с ростом  $v$  пересечение кривых  $G(v) + F_v(J)$  и предельной кривой диссоциации должно происходить при монотонно уменьшающихся значениях  $J_{max, v}$  (см. рис. 2.)

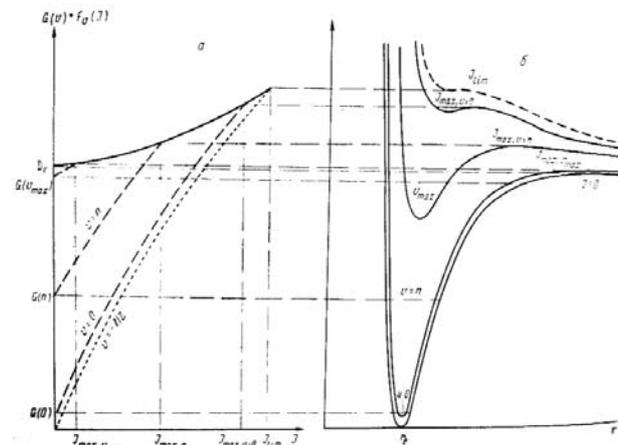


Рис. 2. Соответствие между эффективными потенциальными кривыми и уровнями колебательно-вращательной энергии  $G(v) + F_v(J)$ . а – предельная кривая диссоциации и колебательно-вращательные уровни энергии для  $v = -1/2, 0, n, v_{max}$ ; б – эффективные потенциальные кривые для разных значений  $J$

Значения  $J_{max}$  рассчитываются по простой линейной формуле:

$$J_{max, v} = J_{lim} \left(1 - \frac{v + 1/2}{v_{max} + 3/2}\right), \quad (13)$$

где  $J_{lim}$  приведено в таблицах [1].

Другой способ предложила группа профессора Капителли. Здесь для расчета  $v_{max}$  не учитывать условие касания колебательно-вращательной энергии данного электронного состояния кривой диссоциации. И кроме того, не учитывается равенство нулю 2й производной  $\left(\frac{\partial^2 V_J(r)}{\partial r^2}\right)_{J_{lim}} = 0$  при определении  $J_{max}$ . Одна-

ко, по всей видимости в своих расчетах эта группа ученых брала приближение, что количество вращательно-колебательных состояний для каждого электронного состояния одинаково (примерно 30 колебательных и 130 вращательных уровней). Вообще говоря, предположение о том, что каждому электронному состоянию соответствует фиксированные значения колебательных и вращательных квантовых чисел, является весьма грубой оценкой. Но в температурном диапазоне до 20 000 К наблюдается весьма хорошее совпадение.

### 3. РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Расчет термодинамических потенциалов проводился по известным формулам статистической термодинамики. В данной работе рассчитаны энтропия и свободная энергия Гиббса:

$$S^0(T) = R \ln \frac{Q(T)}{N} + RT \frac{\partial \ln Q(T)}{\partial T}$$

$$\Phi^0(T) = R \ln \frac{Q(T)}{N} \quad (14)$$

$$\frac{d \ln Q}{dT} = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dT},$$

$$\frac{d^2 \ln Q}{dT^2} = \frac{1}{Q} \frac{d^2 Q}{dT^2} - \frac{1}{Q^2} \left( \frac{dQ}{dT} \right)^2;$$

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{hc}{kT} \frac{1}{\sigma T^2} \sum_n \sum_v^{v_{max}} \sum_j^{j_{max}} g_n (2j+1) \times$$

$$\times [G_0^n(v) + F_v^n(j) + T_e] \times$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [G_0^n(v) + F_v^n(j) + T_e] \right\};$$

$$\frac{d^2 Q}{dT^2} = \left( \frac{hc}{kT} \right)^2 \frac{1}{\sigma T^4} \sum_n \sum_v^{v_{max}} \sum_j^{j_{max}} (g_n (2j+1) \times$$

$$\times [G_0^n(v) + F_v^n(j) + T_e] \times$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [G_0^n(v) + F_v^n(j) + T_e] \right\} \left. \right) - \frac{2}{T} \frac{dQ}{dT} \quad (15)$$

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Вычисления статистических сумм проводились в программе, написанной в среде Microsoft Visual Fortran (Fortran 70), с использованием представленных выше формул.

##### 4.1. Результаты вычислений равновесных статсумм и термодинамических потенциалов

Расчеты статистических сумм проводились для двухатомной молекулы N<sub>2</sub>. В качестве v<sub>max</sub> и j<sub>max</sub> брались данные из [1]. Результаты вычислений представлены на рис. 3 и 4.

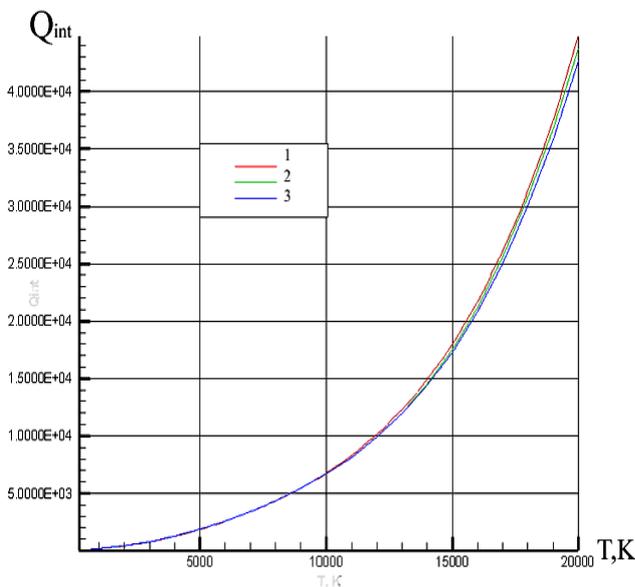


Рис. 3. Статистическая сумма для молекулы N<sub>2</sub> до 20 000 К. Кривая 1 построена по данным Капителли [3]; кривая 2 построена по аппроксимационным полиномам Гурвича[1]; кривая 3 построена по расчетным результатам программы

Для сравнения используются данные, предоставленные в работе [3] и данные, рассчитанные по аппроксимационным полиномам [1].

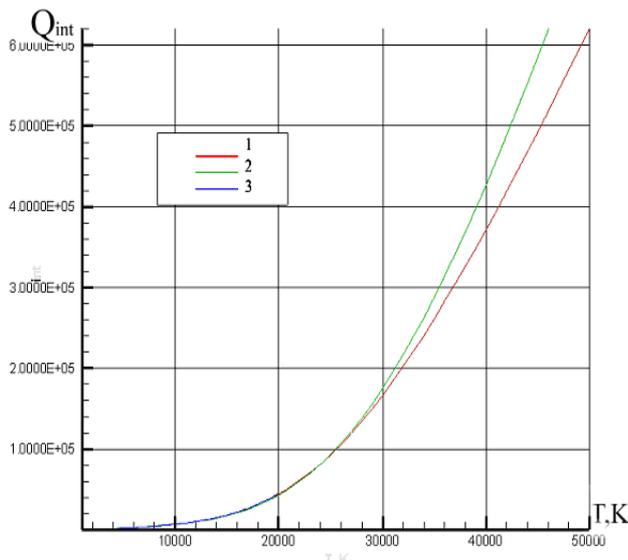


Рис. 4. Статистическая сумма для молекулы N<sub>2</sub> до 50 000 К. Кривая 1 построена по расчетным результатам программы; кривая 2 построена по данным Капителли [3]; кривая 3 построена по аппроксимационным полиномам Гурвича[1]

Из графика видно, что те незначительные отличия в статистической сумме, которые наблюдаются при 20000 К выливаются в ошибку примерно в 16% при 50 000 К, а значит это скажется и на расчете основных термодинамических характеристик.

На рис. 5 и 6 представлено сравнение результатов расчетов термодинамических потенциалов. Сравнения имеет смысл проводить до 20 000 К, поскольку при более высоких температурах данные Гурвича отсутствуют.

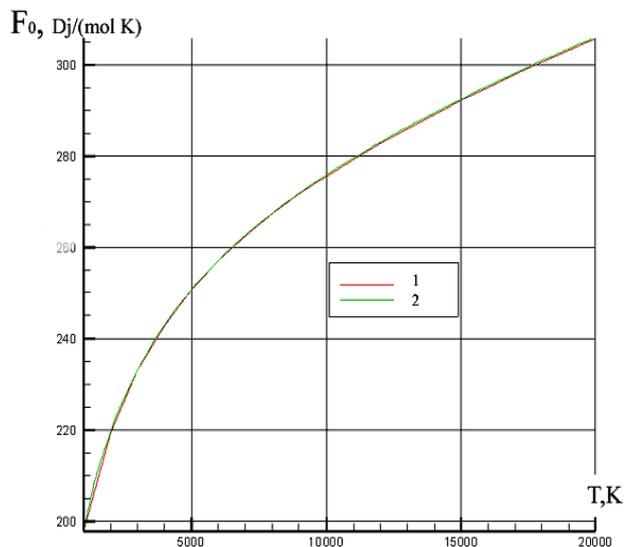


Рис. 5. Свободная энергия Гиббса для молекулы N<sub>2</sub> до 20000 К

Кривая 1 построена по расчетным результатам программы; кривая 2 построена по аппроксимационным полиномам Гурвича[1]

Из графиков видно хорошее совпадение результатов [1] и построенной численной модели в данной работе. Небольшие отклонения для энтропии, по всей видимости, являются следствием более грубой аппроксимации колебательной и вращательной энергий на области больших значений квантовых чисел в численной модели.

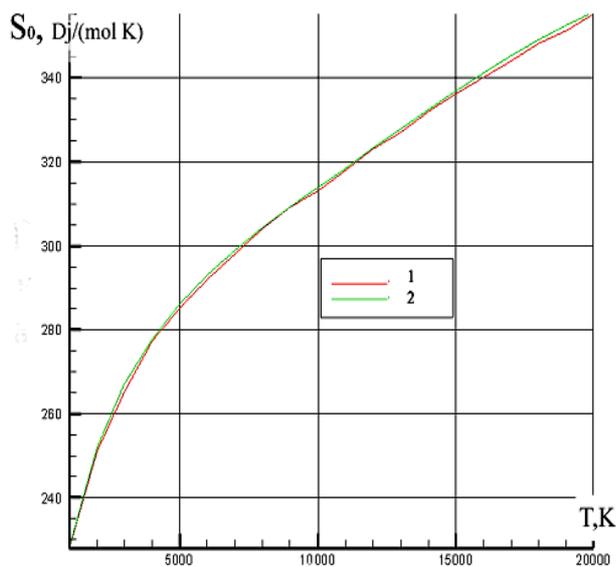


Рис. 6. Энтропия для молекулы  $N_2$  до 20 000 К. Кривая 1 построена по расчетным результатам программы; кривая 2 построена по аппроксимационным полиномам Гуревича [1]

#### 4.2. Особенности поведения функции статсуммы в области высоких температур

При низких температурах наблюдается достаточно хорошее совпадение, тогда как для высоких температур для различных 2х методов подсчета заметно расхождение. Что связано с несколькими факторами. Во-первых, с различием количества электронных уровней в работах [1] и [3]. Кроме того, отсутствие данных в таблицах о значениях максимального колебательного и вращательных чисел приводит к тому, что фактически для уровней с неизвестными  $\nu_{max}$  и  $J_{lim}$  вычисляется только электронная часть суммы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены расчеты статистических сумм молекул  $N_2$  в диапазоне температур 300 К ÷ 50 000 К. Показано, что разработанный компьютерный код позволяет проводить расчеты статистических сумм в хорошем соответствии с данными [1] и [3] в диапазоне температур  $T < 20\,000$  К. При больших температурах показано заметное расхождение с данными [3]. Показано, что главной причиной этого расхождения является неопределенность в задании наибольших колебательного и вращательного квантовых состояний, реализуемых при высоких температурах.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 07-01-00133 (разработка пространственной модели движения химически реагирующего газа), а также в рамках Программы фундаментальных исследований РАН (создание моделей физико-химической кинетики высокотемпературных газовых потоков) и Программы министерства образования и науки Российской Федерации РНПВШ 2.1.1/4693 (создание гибридных радиационно-столкновительных моделей аэрофизики).

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $B_e$  – вращательная постоянная молекулы;
- $D_e$  – постоянная центробежного растяжения;
- $\alpha_k, \beta_k$  – постоянные колебательно-вращательного взаимодействия;
- $Q_{en}$  – внутренняя статистическая сумма;
- $Q_{ep,v}^{(n)}$  – статистическая сумма по вращательным состояниям  $n$ -го электронного и  $v$ -го колебательного состояний;
- $Q_{kol, ep}^{(n)}$  – статистическая сумма по колебательно-вращательным состояниям  $n$ -го электронного состояния;
- $T_e^{(n)}$  – энергия  $n$ -го электронного состояния, равная разности энергии минимумов потенциальных кривых в  $n$ -м и основном состоянии молекулы;
- $G^{(n)}(\nu)$  – уравнение, описывающее колебательную энергию молекулы в  $n$ -м электронном состоянии как функцию квантового числа  $\nu$ ;
- $F_v^{(n)}(J)$  – уравнение, описывающее вращательную энергию молекулы в  $n$ -м электронном и  $v$ -м колебательном состояниях как функцию квантовых чисел  $\nu$  и  $J$ ;
- $g(n, J)$  – статистический вес данного квантового состояния;
- $X$  – символ основного состояния молекулы;
- $w_e$  – частота колебаний молекулы;
- $w_e x_e, w_e y_e, w_e z_e$  – постоянные ангармоничности;
- $J$  – вращательное квантовое число;
- $\nu$  – колебательное квантовое число;
- $n$  – главное квантовое число;
- $\mu$  – приведенная масса;
- $c$  – скорость света;
- $r$  – межъядерное расстояние;

#### Индексы:

- $n$  — номер электронного уровня;
- $J$  - номер вращательного уровня;
- $\nu$  - номер колебательного уровня;

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л.В. Гурвич, И.В. Вейтс, К.Б. Алкок, Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Москва 1962.
2. И.Н. Годнев Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГТТИ, 1956.
3. M. Capitelli, G. Colonna, C. Gorse. D. Giordano, "Tables of internal Partition Function and Thermodynamic Properties of High-Temperature Mars-Atmosphere Species from 50K to 50000K", ESA STR-236, 2005.
4. M. Capitelli, G. Colonna, C. Gorse. D. Giordano, "Survey of methods of calculating high-temperature thermodynamic properties of air species", ESA STR-2'36, 1994.
5. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, Inc., New York, 1963.