

Квантовая теория термодинамических функций молекулярного газа в приближении колебательного потенциала в виде гауссовой экспоненты

© Грибов*⁺ Лев Александрович и Новосадов Борис Константинович

Лаборатория молекулярного моделирования и спектроскопии. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). ул. Косыгина, 19. г. Москва, 119991. Россия.

Тел.: (499) 137-63-71. E-mail: l_gribov@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантовая теория молекул, молекулярные спектры, термодинамические свойства веществ.

Аннотация

Построен общий метод решения уравнения Блоха для статистической матрицы плотности молекулярного газа в произвольном интервале температур. В основе метода лежит использование функции Грина для гармонического осциллятора и модель колебательного потенциала молекулы в виде гауссовой функции от квадратичного силового поля.

Статистическая матрица плотности или статистическая сумма ансамбля молекул является основополагающей функцией квантовой теории термодинамических свойств вещества, в которой учитывается не только поступательное движение молекул газа, но и внутренние квантовые состояния молекул. Определяющие термодинамические свойства вещества частью спектра оказываются низко-частотные участки электромагнитного спектра, которым отвечают колебательные состояния атомов молекул, что связано с экспоненциальной зависимостью статистической суммы от собственных частот решения уравнения Шрёдингера.

В нашем методе используется статистическое уравнение Блоха, преобразованное в интегральное уравнение, решение которого осуществляется методом итераций. Последний оказался весьма плодотворным методом при решении задачи вычисления термических средних степеней колебательных координат, моделирующих колебательный потенциал молекулы. Начальное приближение итераций выбирается в виде волновых функций гармонических осцилляторов. Вычисление ядер интегральных операторов существенно облегчается гауссовским видом функции Грина интегрального уравнения. Именно это обстоятельство оказывается решающим при выборе обобщенной модели ангармонического колебательного потенциала в виде экспоненты от гармонического потенциала, что привело к вычислению в конечном виде всех матричных элементов итерационной схемы при любых значениях абсолютной температуры.

Важным свойством предложенного метода вычисления статистической суммы молекулярного газа является регулярное поведение всех вычисленных средних величин в зависимости от комбинаций собственных частот колебаний. Прежние полуэмпирические и полуклассические методы вычисления термических средних величин приводили к выражениям, расходящимся при резонансах Ферми. В нашей работе получены формулы статистической суммы и термодинамических функций молекулярных газов до второй итерации включительно, что обеспечивает теоретический анализ и предсказание теплофизических свойств многоатомных молекулярных газов при любых температурах газа.