УДК 539.194

**Погрешности расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов на примере молекулы ArN+**

***С. А. Аксенова1,2, М. А. Мальцев1,2, И. В. Морозов1,2***

1Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

2Объединенный институт высоких температур

Данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ используются во многих наукоёмких отраслях промышленности, таких как металлургия, ракетостроение, ядерная энергетика и т.д. Для систематизации большого количества таких данных необходимо активно развивать современные методы анализа и хранения данных о термодинамических функциях. Примером подобной системы является информационная база данных “ИВТАНТЕРМО” [1], развиваемая в Термоцентре им. В.П. Глушко ОИВТ РАН.

Создание новых методов расчета термодинамических функций, а также разработка новых программ для реализации созданных методов необходимы для регулярного обновления информации в современных термодинамических базах данных. Для расчета термодинамических функций веществ в газовой фазе, как правило, используют метод молекулярных постоянных, он описан в справочнике [2] и также используется в других работах. Однако отсутствие точных данных о молекулярных постоянных и экспериментальных данных о высоких колебательно-вращательных уровнях энергии может привести к уменьшению точности расчетов. Альтернативная методика расчёта термодинамических свойств двухатомных газов представлена в работах [3-6]. В данных работах зависимость потенциальной энергии от межатомного расстояния рассчитывается квантово-химическими методами или определяется исходя из экспериментальных данных, далее проводится аппроксимация потенциальной кривой к выбранной модели и расчёт колебательно-вращательных уровней. Но в представленных работах не исследовалось влияние точности первоначальной аппроксимации на итоговую температурную зависимость термодинамических функций.

В результате данной работы был разработан метод для расчёта погрешностей термодинамических функций, связанных с подбором параметров аппроксимации потенциальной кривой межатомного взаимодействия. Исследование проводилось на примере основного и возбуждённых состояний молекулы ArN+. Для аппроксимации зависимости потенциальной энергии от межатомного состояния был выбран расширенный потенциал осциллятора Морзе:



здесь  - глубина потенциальной ямы,  - равновесное расстояние,  - набор параметров, варьируемых совместно с  и  при помощи нелинейного метода наименьших квадратов при фиксированных значениях  и , опреляющих форму модельного потенциала.

На рис. 1а представлены примеры аппроксимаций квантово-химических расчётов с разными значениями  и . Для всех представленных вариантов аппроксимации были определены колебательно-вращательного спектры и термодинамические свойства ArN+ (рис. 1б). Разработанный алгоритм, основанный на варьировании ,  и , позволил определить влияние ключевых параметров потенциала  и  на погрешность рассчитанной теплоемкости, которая в представленном случае оказалась минимальной для , .

В результате работы были определены термодинамические свойства молекулы ArN+ с учетом основного и первого возбужденного состояния. Также был разработан алгоритм, позволяющий подбирать ключевые параметры модельного потенциала взаимодействия и оценивать погрешность, связанную с аппроксимацией результатов квантово-химических расчётов, которая в данном подходе является основной.

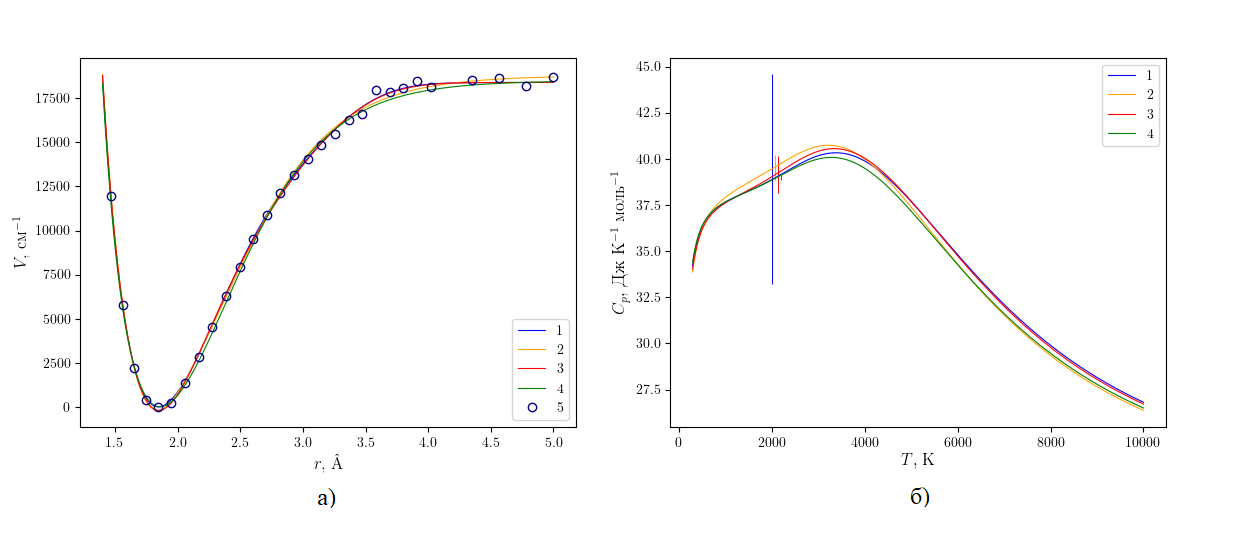


Рис. 1. Потенциал межатомного взаимодействия ArN+ (а) и рассчитанная на его основе зависимость теплоёмкости от температуры (б) для различных параметров модели расширенного осциллятора Морзе: 1 – , ; 2 – , ; 3 –, ; 4 –, ; 5 – исходные данные квантово-химических расчётов.

**Литература**

1. *Belov G, Dyachkov S, Levashov P, Lomonosov I, Minakov D, Morozov I, Sineva M and Smirnov V* The IVTANTHERMO-Online database for thermodynamic properties of individual substances with web interface // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012120

2. *Gurvich L, Veyts I and Alcock C* Thermodynamic properties of individual substances // Hemisphere Publishing Corp. 1989. V. 1

3. *Мальцев М.А., Осина Е. Л.* Расчет термодинамических функций идеальных двухатомных газов // Вестник ОИВТ РАН. Т.2. с. 41

4. *Maltsev M.A., Kulikov A.N., Morozov I.V* Thermodynamic properties of vanadium and cobalt argide ions, VAr+ and CoAr+ // J. Phys.: Conf. Ser. 2016 V. 774. P. 012023

5. *Мальцев М.А., Осина Е.Л., Морозов И.В.* Термодинамические свойства димеров аргона Ar2+ и Ar2 // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57 С. 42

6. *Мальцев М.А., Осина Е.Л., Морозов И.В.* Термодинамические свойства ArH+ и ArH // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 58. С. 367