

## Учет асимметрии колебаний молекул при расчете их термодинамических характеристик

Иванов А. А.

Белорусский национальный технический университет

Целью данной работы является апробация метода приближенного расчета термодинамических характеристик квантовых систем для расчета параметров молекул с выраженной асимметрией колебаний.

Рассматриваемый алгоритм состоит из двух важных частей: методики приближенного расчета энергетических спектров квантовых систем на основе операторного метода решения уравнения Шредингера и методики приближенного суммирования по квантовым состояниям, в качестве которого используется кумулянтное разложение, в первом порядке совпадающее с известным неравенством Боголобова-Йенсена-Фейнмана.

Специфика рассматриваемой задачи состоит в том, что колебания реальных молекул, как правило, асимметричны, в то время как большинство широко используемых приближенных методов описания атомных и молекулярных систем чаще всего аппроксимируют их ангармоническими осцилляторами: квантовой модельной системой, широко используемой для апробации методов приближенного решения уравнения Шредингера.

В работе рассматриваются две модели, описывающие асимметрию колебаний молекул: ангармонический осциллятор с асимметричным потенциалом, описываемый гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2) + \gamma\hat{x}^3 + \lambda\hat{x}^4 \quad (1)$$

и осциллятор с потенциалом Морзе, гамильтониан которого имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2} + D(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}). \quad (2)$$

Получены аналитические выражения для энергетических спектров данных осцилляторов, причем для системы с потенциалом Морзе спектр содержит конечное число энергетических уровней, что соответствует численным расчетам спектра такого осциллятора. Результаты обладают высокой точностью уже в нулевом приближении (более 80%) по сравнению с известными результатами, причем метод расчета является равномерно пригодным, то есть справедливым при любых значениях параметров системы.

С помощью кумулянтного разложения далее проводится приближенное суммирование по квантовым состояниям, позволяющее вычислить статистическую сумму и свободную энергию системы.