

О программе аппроксимации низкотемпературной теплоемкости кристаллических веществ

Для расчета термодинамических функций кристаллических веществ предлагается аппроксимировать их теплоемкость как функцию температуры соотношением вида (1)

$$c_p(T) = \sum_{i=1}^k a_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), \quad (1)$$

где $C_{En}(x) = 3 R x^2 \frac{\exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}$; $x = \frac{\theta}{T}$, R – газовая постоянная, k – число членов разложения.

Для расчета аппроксимирующих коэффициентов используются результаты низкотемпературных измерений, затем полученная зависимость экстраполируется на 0К для расчета энтропии.

Аппроксимирующие коэффициенты вычисляются путем минимизации функции вида

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \frac{1}{w_j} \left[c_p(T_j) - \sum_{i=1}^k a_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T_j} \right) \right]^2,$$

где N – число экспериментальных точек, т.е. минимизируется сумма квадратов отклонений, w_j – весовые коэффициенты, в качестве которых могут выступать значения теплоемкостей $c_p(T_j)$, если минимизируется относительная погрешность аппроксимации. Энтропия вещества вычисляется с использованием соотношения

$$S(T) = \sum_i a_i S_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), \quad (2)$$

где $S_{En}(x) = 3 R \left[\frac{x}{\exp(x) - 1} - \ln(1 - \exp(-x)) \right]$, $x = \frac{\theta}{T}$.

Результаты расчета коэффициентов выводятся в следующей размерности: a_i – без размерности, θ_i – в К.

Подготовка исходных данных.

Исходные данные к расчету содержатся в текстовом файле, который имеет следующую структуру

Номер строки	Содержание строки	Комментарий
1	Heat capacity (IrO2)	Служебная информация
2	Temperature	Служебная информация
3	Ср	Служебная информация
4	58	Число значений для анализа
5	0	Число последних значений из списка, которые нужно исключить из рассмотрения
6	6.13 0.047	Пара значений Т-Ср (через пробел)
7	8.13 0.089	Пара значений Т-Ср
8	9.67 0.125	Пара значений Т-Ср
9	11.3 0.185	Пара значений Т-Ср
...

Предполагается, что температура задается в кельвинах, а теплоемкость – в Дж/(моль*К).

Пример файла исходных данных

Heat capacity (IrO2)

Temperature

Cp

58

0

6.13 0.047

8.13 0.089

9.67 0.125

11.3 0.185

12.67 0.235

14.06 0.287

15.37 0.351

16.45 0.409

17.74 0.472

...

Результаты расчета выводятся в окне программы. Пример выдачи результатов приводится ниже:

Solution:

```
a[1] = 1.19883E+000 ( 4.899)
Theta[1] = 1.22145E+002 ( 9.360) K
a[2] = 2.92002E+000 ( 3.241)
Theta[2] = 9.12515E+002 ( 44.444) K
a[3] = 2.95612E+000 ( 3.562)
Theta[3] = 3.12988E+002 ( 21.164) K
```

Здесь $a[i]$ – значения коэффициентов a_i , $\text{Theta}[i]$ – значения θ_i . В скобках приводятся значения погрешностей коэффициентов.

Расчет погрешностей коэффициентов производится следующим образом. После вычисления аппроксимирующих коэффициентов вычисляется матрица \mathbf{A} по формуле

$$\alpha_{ij} = \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sigma_k^2} \frac{\partial y(T_k, \beta)}{\partial \beta_i} \frac{\partial y(T_k, \beta)}{\partial \beta_j},$$

где β – аппроксимирующие коэффициенты (a_i, θ_i) , y – аппроксимирующая функция:

$$y = \sum_i a_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), \quad \sigma_k = c_p(T_k) - y_k,$$

$$\frac{\partial y(T_k, \beta)}{\partial a_i} = 3 R x^2 \frac{\exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}; \quad x = \frac{\theta_i}{T},$$

$$\frac{\partial y(T_k, \beta)}{\partial \theta_j} = \frac{3 a_j R x \exp(x)}{T [\exp(x) - 1]^2} \left[2 + x - \frac{2 x \exp x}{\exp(x) - 1} \right]; \quad x = \frac{\theta_j}{T}.$$

Затем вычисляется ковариационная матрица $\mathbf{C} = \mathbf{A}^{-1}$. Квадраты погрешностей аппроксимирующих коэффициентов равны значениям диагональных элементов матрицы \mathbf{C} , см. [1,2].

Выводится также таблица значений температур, заданных и рассчитанных значений теплоемкостей и разница этих значений:

T	Cp(exp)	Cp(calc)	delta
7.25	0.126	0.000	0.12551
8.76	0.228	0.005	0.22317
9.65	0.310	0.015	0.29419

Приводятся результаты экстраполяции на ноль кельвина и вычисленное значение энтропии при 298K.

Кроме того, приводятся погрешности аппроксимации

Approximation errors:

Root mean square (RMS) = 0.622

Mean error = 0.562

Maximum error = 0.943 at T = 500

Где

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (c_{pi, \text{модл}} - c_{pi, \text{расч}})^2},$$

$$\text{Mean absolute error} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |c_{pi, \text{модл}} - c_{pi, \text{расч}}|.$$

При написании текста программы использованы процедуры из библиотеки ALGLIB [3].

Работа с программой.

Главное окно программы имеет вид, изображенный на рисунке 1.

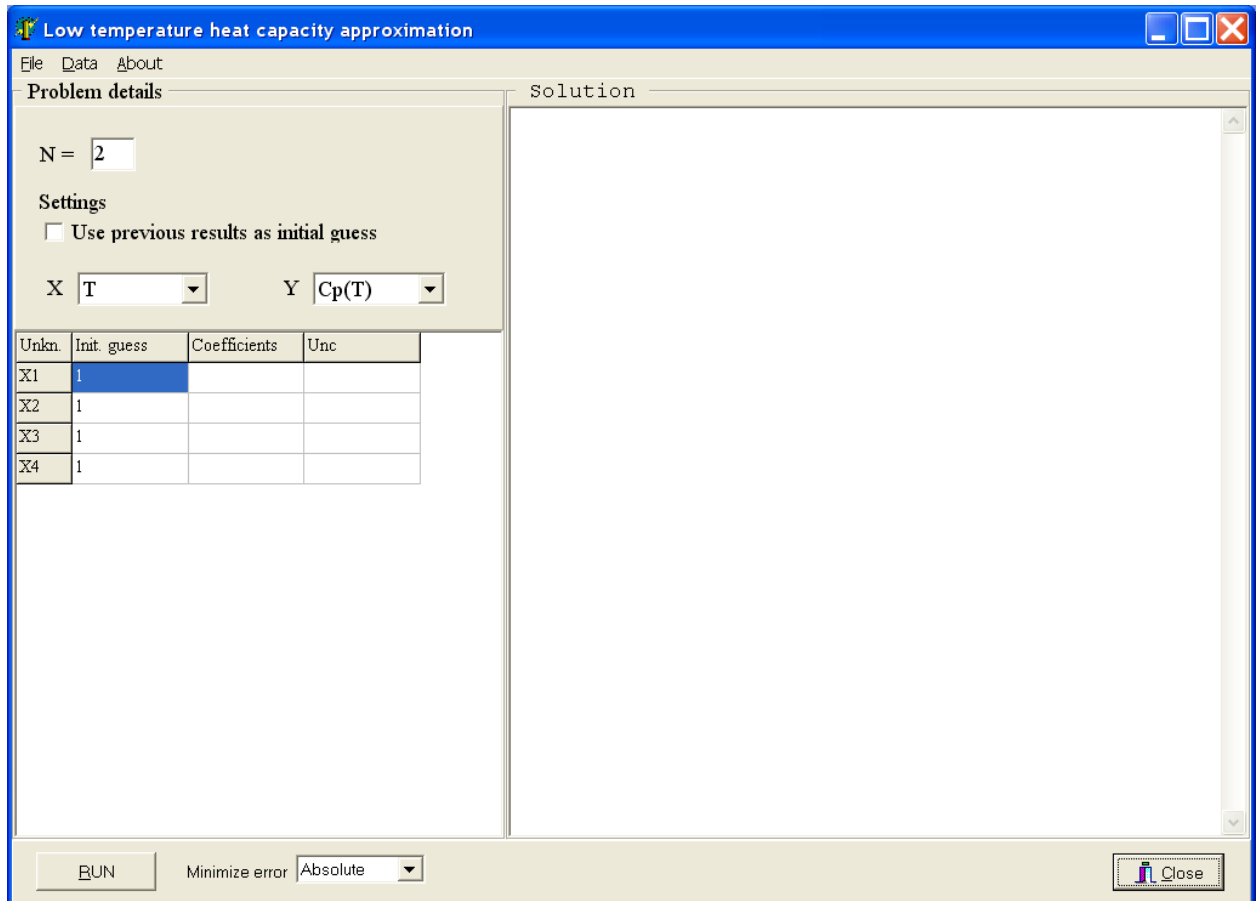


Рис. 1. Главное окно программы.

Для того, чтобы начать работу, нужно подготовить текстовый файл исходных данных по методике, описанной выше. Загрузка информации в программу осуществляется при помощи пункта меню **File|Open**.

Содержимое файла данных отображается в окне редактирования, рис. 2. При необходимости в этом окне данные можно отредактировать и сохранить. Для выполнения расчета нужно нажать кнопку **Close&RUN**.

После выполнения расчета появляется окно, в котором изображен график с данными эксперимента и аппроксимирующая кривая, рис. 3.

Тип графика можно выбрать при помощи выпадающего меню. По умолчанию строится график $c_p(T)$.

Более подробные данные о вычисленных коэффициентах приводятся в главном окне, рис. 4. В таблице содержатся значения коэффициентов и их погрешности. Эти же данные дублируются в текстовом окне справа, откуда их можно скопировать. Там же приводятся погрешности аппроксимации и вычисленное значение энтропии при 298K.

Если точность аппроксимации недостаточна, можно повторить расчет, увеличив число коэффициентов, которое задается в окне параметра **N** в главном окне. Тип аппроксимации, абсолютная или относительная, с использованием обратных значений температур в качестве весовых коэффициентов, задается при помощи окна выбора **Minimize error**.

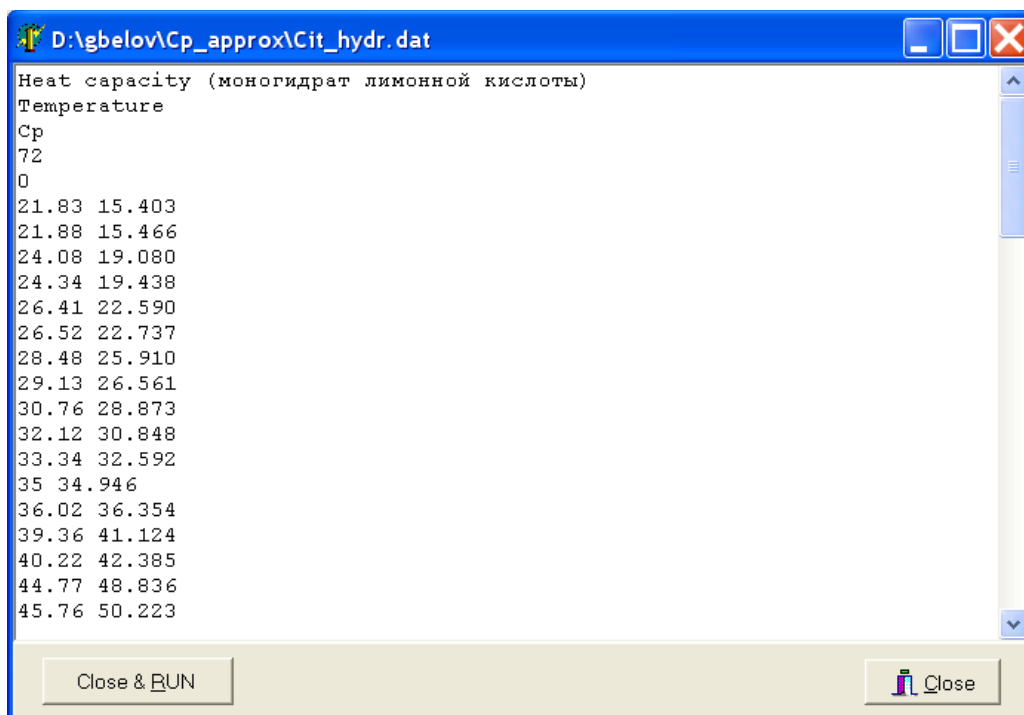


Рис. 2. Окно редактирования данных

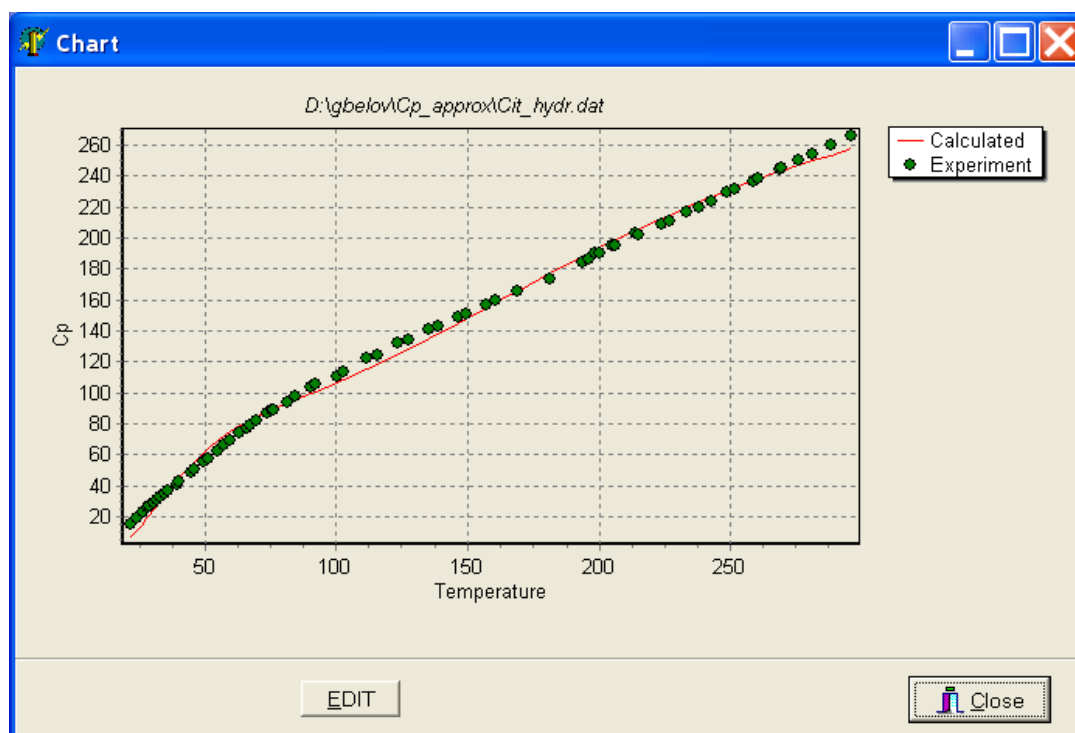


Рис. 3. Пример отображения результатов расчета

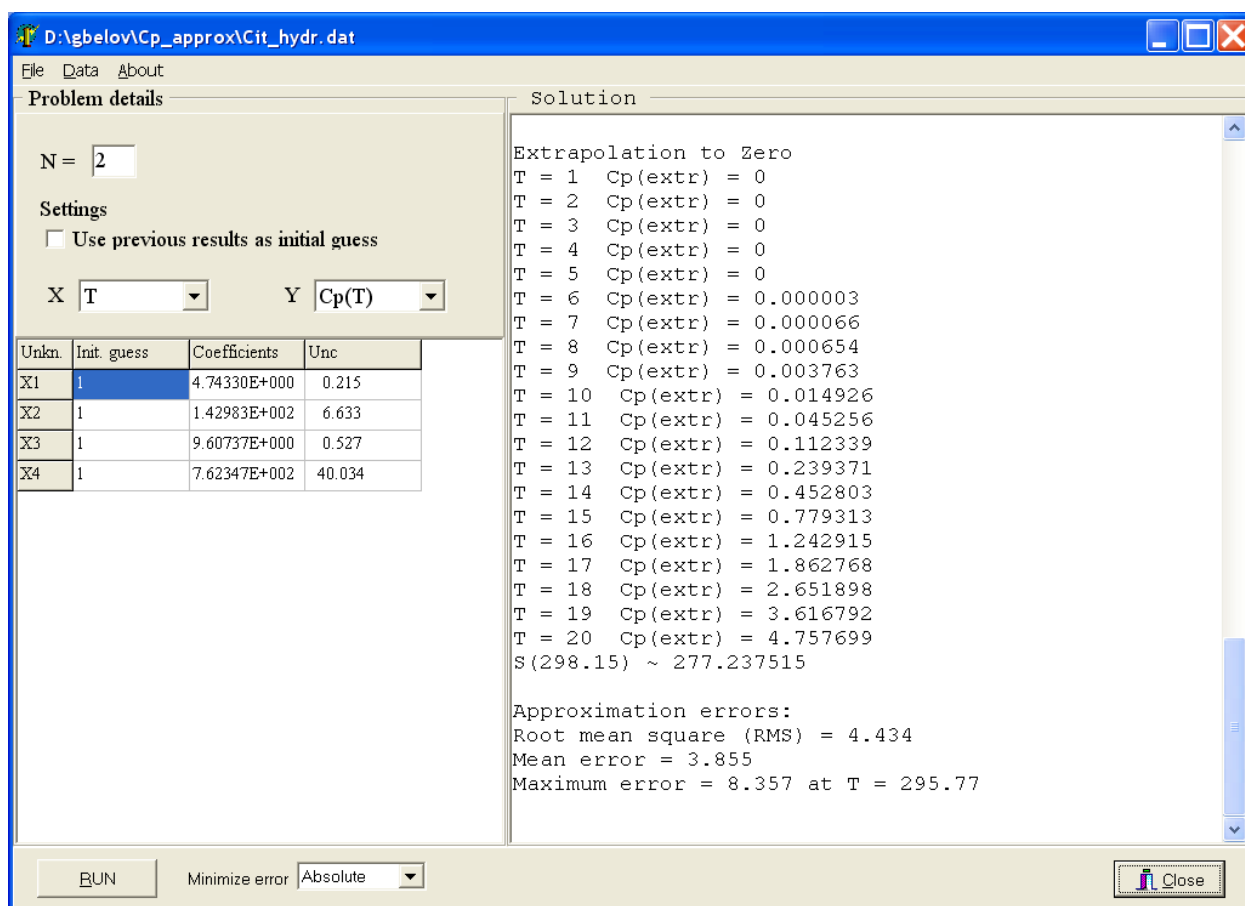


Рис. 4. Представление результатов расчета в главном окне

Литература

1. Press W.H., et al. Numerical Recipes.- Cambridge: Cambridge University Press, 2007.- 1235p.
2. Bevington P.R., Robinson D.K. Data reduction and error analysis for the physical sciences.-Boston: McGraw-Hill, 2003.-336p.
3. <http://alglib.sources.ru/>