

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ

© 2024 г. М.Л. Стрекалов

Институт химической кинетики и горения, Сибирское отделение РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: strekalov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 26. 10. 2023 г.

После доработки 26. 10. 2023 г.

Принята к публикации 20. 01. 2024 г.

Дано аналитическое представление термодинамических функций нелинейных трехатомных молекул в замкнутой форме. Выведены аналитические формулы колебательных и вращательных статистических сумм. Приближения связанных нелинейных осцилляторов и асимметричного волчка используются для расчета этих статистических сумм. Верхние границы колебательных квантовых чисел и поведение термодинамических функций в зависимости от температуры даются на графиках и подробно обсуждаются для воды как тестовой системы. Надежность аналитического метода проверена сравнением с экспериментальными данными и с методом прямого суммирования, в котором используются теоретические значения энергетических уровней. Аналитический подход гораздо более эффективен, чем метод явного суммирования по состояниям.

Ключевые слова: статистическая сумма; термодинамические функции; теплоемкость; трехатомные молекулы

DOI: 10.31857/S0044453724080034, **EDN:** PKYKFQ

ВВЕДЕНИЕ

Чтобы рассчитать термодинамические свойства газов, необходимо знать их статистические суммы. Огромное количество литературы существует на эту тему. В настоящее время аналитические представления термодинамических функций стали представлять большой интерес при работе с двухатомными [1–10] и трехатомными [11–13] молекулами. При наличии информации об энергетических уровнях данной молекулы аналитические выражения статистической суммы можно использовать для расчета термодинамических функций в широком диапазоне температур также в аналитическом виде. Вращательно-колебательные уровни энергии двухатомных молекул могут быть получены путем решения уравнения Шредингера с использованием моделей внутримолекулярной потенциальной энергии [1–14]. Точные расчеты колебательно-вращательных уровней энергии становятся все более доступными в связи с увеличением вычислительных мощностей. В условиях значительного увеличения вычислительных ресурсов было предпринято много усилий по использованию методов из первых принципов для расчета энергетических уровней трехатомных молекул с высокой степенью точности [15,16]. Несмотря на это, расчеты, связанные с большими многоатомными молекулами,

сложны, а полное описание колебательно-вращательного движения для большинства таких молекул пока недостижимо.

Традиционный подход к прогнозированию термодинамических свойств газов включает большое количество эмпирических формул со многими коэффициентами и другими молекулярными константами. Например, экспериментальные величины теплоемкости, энтальпии, энергии Гиббса и энтропии представляются соотношениями с шестнадцатью численными коэффициентами в ограниченной температурной области [17]. Для осуществления процедуры, развитой здесь, необходимо знание только шести спектроскопических констант, поскольку гармонические частоты и вращательные постоянные трехатомных молекул общеизвестны. Когда информация об энергетических уровнях (или спектроскопических константах) доступна либо из уравнения Шредингера, либо из спектроскопических данных, настройка статистической суммы позволяет рассчитать термодинамические свойства при любой желаемой температуре. Здесь будем рассматривать температуры, при которых можно ограничиться основным электронным состоянием. Внутренняя статистическая сумма Q приобретает вид $Q_e Q_{ir} Q_{vr}$, где Q_e , Q_{ir} и Q_{vr} – электронная, поступательная и колебательно-вращательная статистические суммы. Поступательная

статистическая сумма рассчитывается с использованием формулы для идеального газа и $Q_e = g_e g_n$, где g_e, g_n – коэффициенты электронного и ядерного вырождения. В литературе доступны различные методы расчета колебательно-вращательной статистической суммы. Приближенные методы, основанные на развязке колебательных и вращательных движений, являются распространенной практикой [18,19]. Основная идея развязки заключается в фиксации вращательных постоянных таким образом, чтобы энергия вращения не зависела от колебательного состояния молекулы. Тогда Q_{vr} есть произведение колебательной Q_{vib} и вращательной Q_{rot} статистических сумм. Это еще одно из ограничений сверху по температуре, при которой средние колебательные квантовые числа значительно возрастают от их величин в среднем колебательном состоянии [10].

Однако, насколько нам известно, вопросы о том, какими должны быть эффективные аналитические представления термодинамических величин, таких как энтропия, энтальпия, свободная энергия Гиббса и теплоемкость, еще предстоит решить, исходя из первых принципов. Знание термодинамических свойств веществ необходимо для понимания многих физических явлений и для инженерного проектирования промышленных процессов. Обеспечение термодинамических величин трехатомных газов не теряет актуальности в физической химии, особенно, если эти представления эффективны и аналитические. Здесь мы предлагаем аналитический метод расчета четырех термодинамических функций для нелинейных трехатомных молекул и проверяем его надежность путем сравнения с экспериментальными данными и с тергетическими расчетами, используемыми методом прямого суммирования.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА

Колебательную статистическую сумму трехатомных молекул запишем в обычном виде

$$Q_{vib} = \sum_{v=0}^N g_d(v) \exp\left(-hc \frac{E_{vib}(v) - E_{vib}(0)}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где сокращенные обозначения таковы: $v = (v_1, v_2, v_3)$, $N = (N_1, N_2, N_3)$ и $g_d(v) = 1$, поскольку все три колебания невырожденные для нелинейной молекулы. Для расчета колебательной энергии обычно применяется разложение в ряд внутримолекулярного потенциала по смещениям колебательных координат [20]. В частности, простое выражение для $E_{vib}(v)$ (в см^{-1}) можно получить с помощью теории возмущений второго порядка, учитывающей члены четвертого порядка по этим координатам (без энергии нулевых колебаний):

$$hc \frac{\Delta E_{vib}(v)}{k_B T} = \sum_{i=1}^3 (q_i v_i - p_i v_i^2) + r(v), \quad (2)$$

где зависящие от температуры параметры q_i и p_i определяются через спектроскопические константы молекул [20]:

$$q_i = \frac{hc}{k_B T} \left(\omega_i + x_{ii} + \sum_{j \neq i} \frac{x_{ij}}{2} \right), \quad (3)$$

$$p_i = -\frac{hc x_{ii}}{k_B T}, \quad (4)$$

и $r(v)$ – вклад в колебательную энергию недиагональных членов

$$r(v) = \frac{hc}{k_B T} (x_{12} v_1 v_2 + x_{13} v_1 v_3 + x_{23} v_2 v_3). \quad (5)$$

Для нелинейных трехатомных молекул параметр p_i всегда положителен. Случай $r(v) = 0$ соответствует модели осцилляторов Морзе [7,8].

Трудности, возникающие при прямом суммировании, связаны со знанием спектроскопических констант и определением соответствующих критериев отсечки. Были предложены различные стратегии [10,21–23]. Суммирование должно включать все колебательные уровни вплоть до предела диссоциации. Будем рассматривать все значения (v_1, v_2, v_3) , для которых выполняется следующий критерий отсечения:

$$\begin{aligned} \Delta E_{vib}(v_1, 0, 0) &= D, \quad \Delta E_{vib}(0, v_2, 0) = D, \\ \Delta E_{vib}(0, 0, v_3) &= D, \end{aligned} \quad (6)$$

где D – энергия диссоциации для молекулы, у которой вращательный угловой момент равен нулю ($j = 0$). Это система трех уравнений, которую можно решить либо численно, либо графически. Ее решение позволяет найти граничные колебательные числа N_1, N_2 и N_3 . По-другому говоря, D есть величина $\Delta E(0, N_2, 0)$ для самого низкочастотного колебания (см. рис. 1).

Оглядываясь назад, замечаем, что ангармонические осцилляторы становятся связанной системой из-за слагаемого $r(v)$. Сначала рассмотрим систему, в которой каждое колебание можно рассматривать как изолированный осциллятор Морзе. Поскольку недиагональных членов нет, то вероятность найти i систему с энергией E_i при температуре T будет равна

$$P_i(v_i) = \frac{\exp(-q_i v_i + p_i v_i^2)}{Q_{vib}^{(i)}}, \quad (7)$$

где нормировочная постоянная $Q_{vib}^{(i)}$ есть статистическая сумма i системы

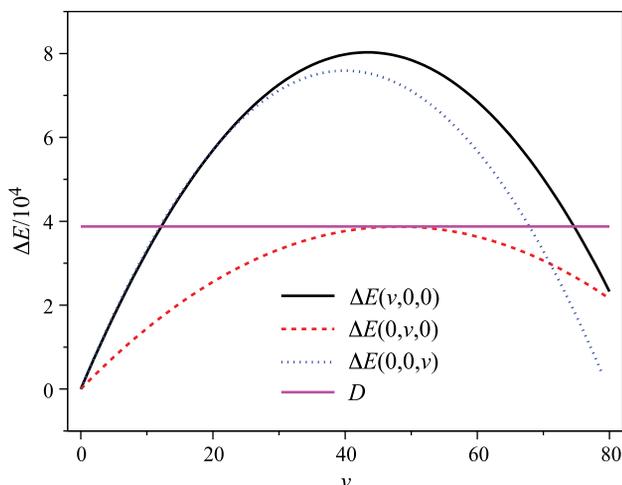


Рис. 1. Определение без вращательной энергии диссоциации D для воды. Вырожденные колебания отсутствуют. Верхние границы колебательных квантовых чисел составляют $N_1=12$, $N_2=47$, $N_3=11$; v – колебательное квантовое число, ΔE – колебательная энергия.

$$Q_{vib}^{(i)} = \sum_{v_i=0}^{N_i} \exp(-q_i v_i + p_i v_i^2). \quad (8)$$

Теперь уравнение (1) можно преобразовать таким образом, чтобы получить выражение для полной Q_{vib} , которое вместе с уравнениями (2) и (7) дает

$$Q_{vib} = Q_{vib}^{(1)} Q_{vib}^{(2)} Q_{vib}^{(3)} \delta Q, \quad (9)$$

где

$$\delta Q = \sum_{v=0}^N P_1(v_1) P_2(v_2) P_3(v_3) e^{-r(v)}. \quad (10)$$

Используя кумулянтное разложение, уравнение (10) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \delta Q_{vib} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \langle r(v)^n \rangle = \\ &= \exp \left[-\langle r(v) \rangle + \frac{1}{2} (\langle r(v)^2 \rangle - \langle r(v) \rangle^2) - \dots \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где средние $\langle r(v)^n \rangle$ равны

$$\begin{aligned} \langle r(v) \rangle &= \frac{hc}{k_B T} (x_{12} \langle v_1 \rangle \langle v_2 \rangle + x_{13} \langle v_1 \rangle \langle v_3 \rangle + \\ &+ x_{23} \langle v_2 \rangle \langle v_3 \rangle), \end{aligned} \quad (12)$$

и т.д. Приближение независимых осцилляторов из (7) примечательно тем, что статистическая сумма

Q_{vib} выражается через средние колебательные квантовые числа $\langle v_i^n \rangle$ ($n = 1, 2, \dots$), взятые для каждого колебания отдельно. Расчеты показывают, что второе слагаемое в экспоненте получается значительно меньше первого и можно ограничиться первым членом кумулянтного разложения.

Однако есть несколько причин, по которым целесообразно пересмотреть имеющиеся формулы для статистической суммы. Даже когда суммирование возможно при высоких температурах, аналитические выражения обычно оказываются быстрее и удобнее, если частоты колебаний меньше тепловой энергии, а параметр вращения исчезающе мал. Уместно отметить, что аналитические выражения позволяют исследовать различные предельные случаи, не поддающиеся анализу на основе определения статистической суммы как конечной суммы. Далее будут выведены точные аналитические выражения для колебательных статистических сумм и средних колебательных квантовых чисел.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ДЛЯ ОСЦИЛЛЯТОРА МОРЗЕ

Теперь рассмотрим статистическую сумму, подходящую для невырожденного колебания, описываемого моделью осциллятора Морзе

$$Q_{vib}^{(i)}(q, p) = \sum_{v=0}^N \exp(-qv + pv^2), \quad (13)$$

где номер колебательной моды опускаем для краткости. Основная идея вывода заключается в использовании полиномов Эрмита двух переменных

$$H_n(q, p) = n! \sum_{j=0}^{[n/2]} \frac{q^{n-2j} p^j}{j!(n-2j)!} \quad (14)$$

как набора коэффициентов производящей функции [24]

$$\exp(-qv + pv^2) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(q, p) \frac{(-v)^n}{n!}. \quad (15)$$

При $p > 0$ эти полиномы можно записать через преобразование Гаусса–Вейерштрасса [24]

$$H_n(q, p) = \frac{1}{2\sqrt{\pi p}} \int_{-\infty}^{\infty} q'^n \exp\left(-\frac{(q-q')^2}{4p}\right) dq'. \quad (16)$$

Затем уравнение (13) можно переписать более детально

$$Q_{vib}^{(i)}(q, p) = \sum_{v=0}^N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-v)^n}{n! 2\sqrt{\pi p}} \int_{-\infty}^{\infty} q'^n \exp\left(-\frac{(q-q')^2}{4p}\right) dq'. \quad (17)$$

Суммирование по n дает функцию $e^{-vq'}$ и конечную сумму по v вычислим с помощью формулы геометрической прогрессии, получая выражение для обрезанного гармонического осциллятора

$$Q(q) = \frac{1 - e^{-(N+1)q}}{1 - e^{-q}}. \quad (18)$$

Таким способом удается вывести аналитическое выражение статистической суммы осциллятора Морзе в виде интеграла

$$Q_{vib}^{(i)}(q, p) = \frac{1}{2\sqrt{\pi p}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(q - q')^2}{4p}\right) Q(q') dq'. \quad (19)$$

Полученная формула справедлива при всех значениях q - и p -параметров. В случае исчезающе малой ангармоничности колебаний ($p \rightarrow 0$) под интегралом появляется дельта-функция $\delta(q' - q)$ и результирующее выражение сводится к статистической сумме обрезанного гармонического осциллятора. Предел $N = \infty$ соответствует гармоническому осциллятору.

Аналогичным образом можно вывести аналитические выражения для средних колебательных квантовых чисел, записав ответ в виде интеграла

$$\langle v^n \rangle = \frac{1}{2Q_{vib}^{(i)}\sqrt{\pi p}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(q - q')^2}{4p}\right) \times \left[(-1)^n \frac{d^n Q}{dq'^n} \right] dq'. \quad (20)$$

Заметим, что производные $Q^{(n)}(q)$ можно вычислить в общем виде. Простые выкладки приводят к результату

$$(-1)^n \frac{d^n Q}{dq^n} = \sum_{k=1}^N k^n e^{-kq}. \quad (21)$$

Полученные аналитические выражения для средних колебательных квантовых чисел позволяют записать представляющие интерес термодинамические функции также в аналитическом виде, поскольку необходимые производные статистической суммы по температуре вычисляются следующим образом:

$$\frac{T}{Q_{vib}^{(i)}} \frac{dQ_{vib}^{(i)}}{dT} = q \langle v \rangle - p \langle v^2 \rangle, \quad (22)$$

$$\frac{T^2}{Q_{vib}^{(i)}} \frac{d^2 Q_{vib}^{(i)}}{dT^2} = (q^2 + 2p) \langle v^2 \rangle - 2q \langle v \rangle - 2qp \langle v^3 \rangle + p^2 \langle v^4 \rangle. \quad (23)$$

В частности, вклад i колебания в теплоемкость дается выражением

$$\frac{C_{vib}^{(i)}}{R} = q_i^2 \left(\langle v_i^2 \rangle - \langle v_i \rangle^2 \right) - 2q_i p_i \left(\langle v_i^3 \rangle - \langle v_i^2 \rangle \langle v_i \rangle \right) + p_i^2 \left(\langle v_i^4 \rangle - \langle v_i^2 \rangle^2 \right), \quad (24)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА

Нелинейные трехатомные молекулы вращаются как асимметричные волчки. Асимметричный волчок имеет различные вращательные постоянные A , B и C . Его энергетические уровни уже нельзя представить в замкнутом виде и, следовательно, невозможно получить точное аналитическое выражение для статистической суммы. Для асимметричного волчка Уотсон [25] вывел асимптотическую формулу вращательной статистической суммы:

$$Q_{rot}(T) = \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \times \quad (25)$$

$$\times e^{f_1(T)} (1 + f_2(T) + f_3(T) + \dots),$$

$$f_1(T) = \frac{hc}{12k_B T} \left(2 \sum A - \sum \frac{AB}{C} \right), \quad (26)$$

$$f_2(T) = \frac{1}{90} \left(\frac{hc}{k_B T} \right)^2 \sum \frac{AB(C - A)(C - B)}{C^2}, \quad (27)$$

$$f_3(T) = \frac{1}{2835} \left(\frac{hc}{k_B T} \right)^3 \sum \frac{(C - A)(C - B)}{C^3} \times \left[(A - B)^2 C^2 + 4(A + B)ABC - 8A^2 B^2 \right], \quad (28)$$

где каждая сумма пробегает три циклических перестановки (ABC) , (BCA) , (CAB) . Заметим, что эту статистическую сумму следует разделить на число симметрии σ , равное числу одинаковых конфигураций, возникающих при вращении молекулы.

Термодинамические функции получаются дифференцированием статистической суммы по температуре. Необходимые для этой цели первую и вторую производные находим сразу

$$\frac{T}{Q_{rot}} \frac{dQ_{rot}}{dT} = \frac{3}{2} - f_1(T) - \frac{2f_2(T) + 3f_3(T)}{1 + f_2(T) + f_3(T)}, \quad (29)$$

$$\frac{T^2}{Q_{rot}} \frac{d^2 Q_{rot}}{dT^2} = \frac{3}{4} + f_1(T)^2 - f_1(T) + \frac{2f_1(T)(2f_2(T) + 3f_3(T)) + 3f_3(T)}{1 + f_2(T) + f_3(T)}. \quad (30)$$

Уравнения (29) и (30) позволяют записать для вклада вращений в теплоемкость следующее выражение

$$\frac{C_{rot}}{R} = \frac{3}{2} + \frac{2f_2(T) + 6f_3(T)}{1 + f_2(T) + f_3(T)} - \left(\frac{2f_2(T) + 3f_3(T)}{1 + f_2(T) + f_3(T)} \right)^2. \quad (31)$$

В приближении идеального газа теплоемкость при постоянном давлении C_p равна $R + C_{rot}$. Первые слагаемые в уравнениях (29)–(31) представляют собой предел классической статистики для соответствующих выражений.

МЕТОД РАСЧЕТА

Используя развитый формализм для различных статистических сумм, запишем теперь развернутое выражение полной статистической суммы:

$$Q = \frac{1}{\sigma} Q_{tr} Q_{vib}^{(1)} Q_{vib}^{(2)} Q_{vib}^{(3)} e^{-r(\langle v \rangle)} Q_{rot}, \quad (32)$$

где $Q_e = 1$ (в 1Σ состоянии) и Q_{tr} – статистическая сумма поступательного движения

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{p}, \quad (33)$$

M – масса молекулы, p – давление. Имея в наличии статистическую сумму, будем рассчитывать термодинамические функции газов, используя для этой цели известные термодинамические соотношения.

Молярная энтальпия:

$$H = \frac{RT^2}{Q} \frac{dQ}{dT}. \quad (34)$$

Для удобства применения этой формулы распишем относительную производную по температуре более подробно

$$\frac{T}{Q} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{5}{2} + \frac{T}{Q_{rot}} \frac{dQ_{rot}}{dT} + \sum_{i=1}^3 \frac{T}{Q_{vib}^{(i)}} \frac{dQ_{vib}^{(i)}}{dT} - \frac{hcT}{k_B} \frac{d}{dT} \left(\frac{r(\langle v \rangle)}{T} \right), \quad (35)$$

где необходимые величины даются соотношениями (12), (22) и (29). Для того чтобы результаты, полученные здесь, можно было сравнить с литературными данными, необходимо масштабированное значение молярной энтальпии. Масштабированная величина записывается как $H(T) - H(298.15)$ [26], где $H(298.15)$ обозначает молярную энтальпию, рассчитанную при 298.15 K и давлении 0.1 МПа.

Молярная энтропия

$$S = R \ln Q + \frac{RT}{Q} \left(\frac{dQ}{dT} \right). \quad (36)$$

Свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS. \quad (37)$$

Для связи с наблюдаемыми данными масштабированная свободная энергия Гиббса определяется как $-(G - H(298.15))/T$ [26].

Молярная теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \frac{2RT}{Q} \frac{dQ}{dT} - R \left(\frac{T}{Q} \frac{dQ}{dT} \right)^2 + \frac{RT^2}{Q} \frac{d^2 Q}{dT^2} \quad (38)$$

или

$$C_p = \frac{5}{2} R + C_{rot} + \sum_{i=1}^3 C_{vib}^{(i)} - \frac{hcRT}{k_B} \frac{d^2}{dT^2} r(\langle v \rangle), \quad (39)$$

где входящие в (39) величины даются соотношениями (12), (24) и (31).

Развитый аналитический метод расчета термодинамических свойств как функции температуры и давления в качестве независимых переменных требует для своей реализации только шести спектроскопических констант, которые можно взять из экспериментальных данных или теоретических расчетов силового поля молекул. Три частоты колебаний и три вращательные постоянные можно взять из справочников или из этих расчетов. Метод не имеет подгоночных коэффициентов, которые находятся путем подгонки больших объемов экспериментальных калориметрических данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера нелинейной трехатомной молекулы рассмотрим молекулу H_2O в ее основном электронном состоянии. Вода обычно играет роль тестовой системы, как для расчета статистических сумм, так и при расчете термодинамических свойств. Из-за относительно простых и фундаментальных характеристик воды в литературе имеется множество расчетов статистических сумм и термодинамических свойств, в которых

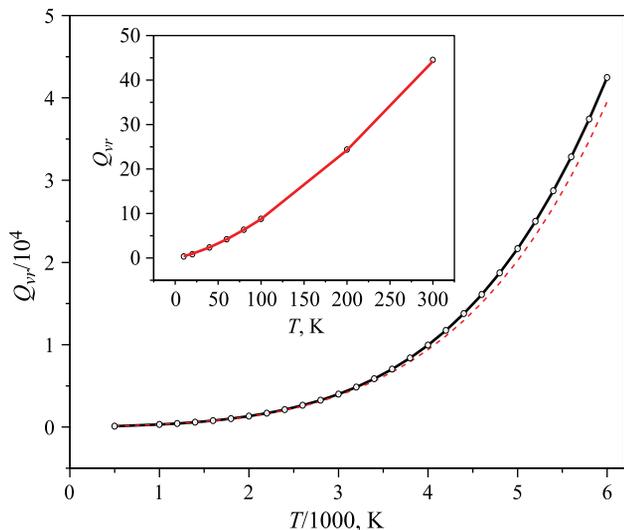


Рис. 2. Статистическая сумма Q_{vr} для воды как функция температуры в сравнении с рассчитанной Видлером и Теннисоном [29].

используются приближения различной степени сложности [15,27–29].

Проверку надежности метода начнем с главного – со статистической суммы. Колебательно-вращательная статистическая сумма, необходимая для сравнения, рассчитывалась для воды как произведение $Q_{vib}Q_{rot}$ по аналитическим формулам для невырожденных колебаний и асимметричного волчка (см. рис. 1 по поводу граничных N чисел). Необходимые спектроскопические постоянные взяты из работы [28]. Рассчитанные значения показаны на рис. 2. Для сравнения на этом рисунке приведены также результаты Видлера и Теннисона [29], полученные путем прямого суммирования с использованием экспериментальных и теоретических колебательно-вращательных уровней энергии. Принимая за основу результаты Видлера и Теннисона, мы видим, что наши значения согласуются с их значениями примерно до 4000 К. Заметная разница возникает при более высоких температурах, когда расчетные значения получаются меньше значений статистической суммы из [29]. Тщательный анализ этой ситуации показывает, что расхождение возникает только из-за способа оценки Q_{rot} , так как вклад вращений в статистическую сумму Q_{vr} становится определяющим при столь высоких температурах. Теоретический расчет уровней энергии E_{vj} становится проблематичным вблизи порога диссоциации, тогда как Q_{rot} из (25) стремится к классическому пределу при высоких температурах. В наших расчетах не учитывается раздельное суммирование по четным и нечетным значениям вращательного квантового числа, которое необходимо принимать во внимание при низких температурах. Сравнение с подходом [29], где такое суммирование

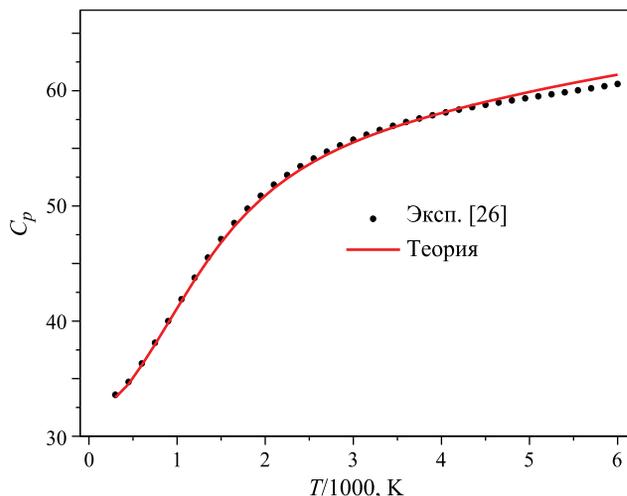


Рис. 3. Зависимость теплоемкости C_p (Дж/моль К) от температуры для воды. Прогнозируемые значения сравниваются с экспериментальными данными [26].

осуществлялось при 10–300 К, показывает незначительное влияние этого эффекта на вращательную статистическую сумму (см. вставку на рис. 2).

Среди всех термодинамических функций теплоемкость наиболее чувствительна к вводимым в расчет приближениям, главным образом, из-за ее связи со второй производной статистической суммы по температуре. Имея в наличии статистическую сумму из (32), мы рассчитали теплоемкость воды. Результаты представлены на рис. 3. Видно отличное согласие с экспериментальными данными [26]. Незначительное расхождение наблюдается вблизи 6000 К, которое не превышает 1.3%. С дальнейшим ростом температуры теплоемкость достигает максимума около 8500 К и далее убывает, стремясь к постоянному пределу. Эффект связан с конечностью колебательно-вращательного резервуара энергий. Следует отметить полезность аналитических формул для расчета теплоемкости. Для сравнения мы рассчитали несколько температурных точек на кривой зависимости $C_p(T)$ от T , используя формулы суммирования (9) и (10). По сравнению с прямым суммированием аналитические формулы экономят компьютерное время на два порядка и более.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по энтропии приведено на рис. 4. Энтропия, непрерывно возрастающая функция энергии. Во всем исследованном интервале температур расхождение с экспериментом не превышает 0.12%. Это свидетельство того, что как абсолютная величина статистической суммы, так и ее относительная производная по температуре адекватно отражают реальность в аналитическом подходе. Подтверждает этот вывод сравнение данных по

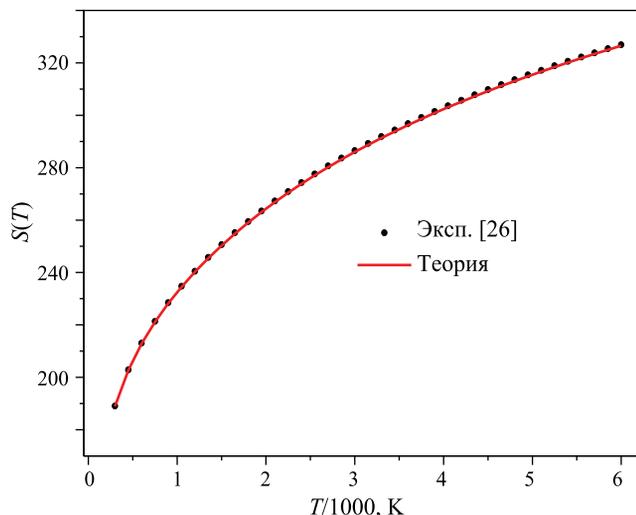


Рис. 4. Сравнение рассчитанных величин с экспериментальными данными [26] на графике молярной энтропии (Дж/(моль К)) от температуры.

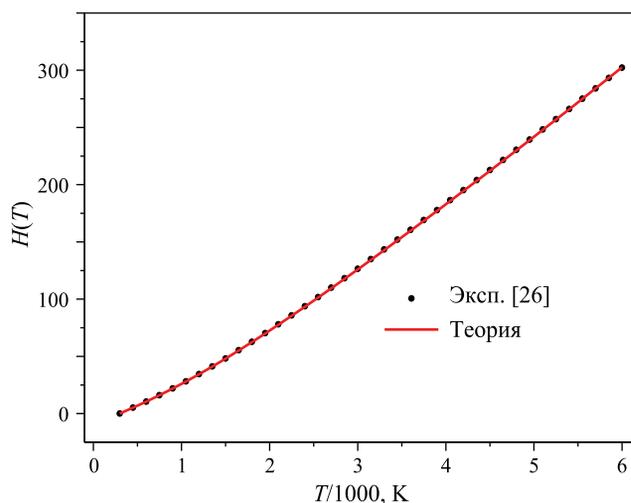


Рис. 5. Сравнение рассчитанных величин с экспериментальными данными [26] на графике молярной энтальпии $H(T) - H(298.15)$ (кДж/моль) от температуры.

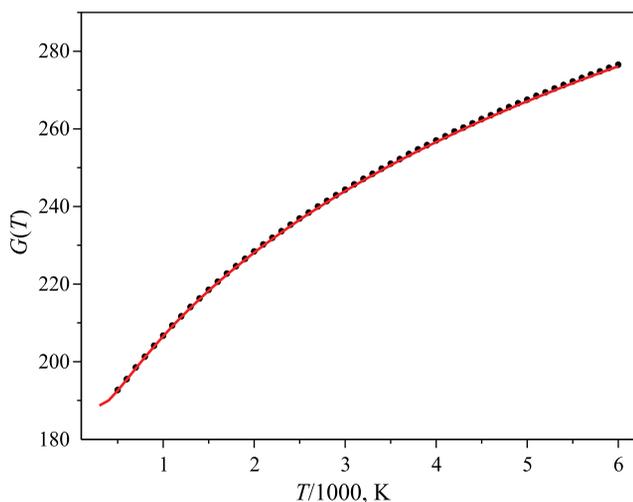


Рис. 6. Зависимость свободной энергии Гиббса $-(G(T) - H(298.15))/T$ (Дж/(моль К)) от температуры в сравнении с экспериментальными данными [26].

энтальпии, приведенное на рис. 5. Энтальпия зависит только от относительной производной Q по температуре, будучи растущей функцией температуры. Процентная разница не превышает 0.14% и в этом случае. Свободная энергия, которая линейно зависит от энтальпии и энтропии демонстрирует такой же уровень согласия с экспериментальными данными, что отражает рис. 6.

Подведем итоги. Для нелинейных трехатомных молекул разработан строгий аналитический подход к расчету вращательно-колебательной статистической суммы в основном электронном состоянии. На примере воды убедительно показано,

что процедура факторизации в виде произведения $Q_{vib}Q_{rot}$ хорошо работает, по крайней мере до 4000 К и дает удовлетворительные результаты при еще больших температурах. Колебательная статистическая сумма рассчитывается в приближении связанных осцилляторов Морзе и дает хорошие результаты для невырожденных колебаний. Для изгибных колебаний линейных молекул это приближение не применимо и требуются дополнительные исследования. Более широкое применение метода исследуется отсутствием спектроскопических констант возбужденных электронных состояний. При наличии такой информации расчеты можно проводить в более широком диапазоне температур, практически везде, где вещество существует в виде газа без диссоциации. Понятно, что вычисление верхних границ колебательных квантовых чисел в каждом из возбужденных электронных состояний остается сложной задачей. Полезность аналитического подхода особенно очевидна при расчете теплоемкостей. Расчеты с использованием аналитических формул экономят компьютерное время на два порядка и более по сравнению с прямым методом суммирования состояний. Хотя мы рассматривали только трехатомные молекулы, полученные уроки можно распространить и на более крупные молекулы с большим числом степеней свободы, включая изгибные колебания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song X.Q., Wang C.W., Jia C.S. // Chem. Phys. Lett. 2017. V.673. P. 50.
2. Jia C.J., Zhang L.H., Wang C.W. // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 667. P. 211.

3. *Tang B., Wang Y.T., Peng X.L., Zhang L.H., Jia C.J.* // J. Mol. Structure 2020. V. 1199. P. 126958.
4. *Louis H., Ita B.I., Nzeata N.I.* //Eur. Phys. J. Plus 2019. V. 134. P. 315.
5. *Diaf A., Hachama M., Ezzine M.M.* //Mol. Phys. 2023. V. 121. P. 2198045.
6. *Onate C.A., Onyeaju M.C., Okorie U.S., Ikot A.N.* // Results in Physics 2020. V. 16. P. 102959.
7. *Стрекалов М.Л.* //Журн. физ. Химии. 2005. Т. 79. С. 571. (*Strekalov M.L.* // Rus. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. P. 483).
8. *Strekalov M.L.* //Chem. Phys. Lett. 2007. V. 439. P. 209.
9. *Strekalov M.L.* //Ibid. 2021. V. 764. P. 138262.
10. *Strekalov M.L.* // Comput. Theor. Chem. 2021. V. 1202. P. 113337.
11. *Liu G.H., Ding Q.C., Wang C.W., Jia C.S.* //J. Mol. Structure 2023.V. 1294. P. 136543.
12. *Liu G.H., Ding Q.C., Wang C.W., Jia C.S.* //Chem. Phys. Lett. 2023.V. 830. P. 140788.
13. *Wang C.W., Wang J., Liu Y.S., et al.* // J. Mol. Liquids. 2021. V. 321. P. 114912.
14. *Dong Q., Garsía Hernández H.I., Sun G.H., Toutounji M., Dong S.H.* // Proc. Roy. Soc. A 2020. V. 476. P. 20200050.
15. *Sarkar P., Poulin N., Carrington T.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 10269.
16. *Osipov V.M.* // Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1785.
17. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
18. *Dardy P.S., Dahler J.S.* //J. Chem. Phys. 1990. V. 93.P. 3562.
19. *Prudente F.V., Riganelli A., Varandas A.J.C.* //J. Phys. Chem. A 2001.V. 105, P. 5272.
20. *Nielson H.H.* // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. P. 90.
21. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 1978. (*Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B.* Thermodynamic Properties of Individual Substances.V. 1. 4th edn. N.Y.: Hemisphere, 1991.
22. *Qin Z., Zhao J.M., Liu L.H.* // JQSRT 2018. V. 210. P. 1.
23. *Irwin A.W.* //Astron. Astrophys. 1987. V. 182. P. 348.
24. *Wolf K.B.* Integral Transforms in Science and Engineering N.Y.: Plenum Press, 1979.
25. *Watson J.K.G.* // Mol. Phys. 1988. V. 65. P. 1377.
26. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. 2017. <http://Webbook.nist.gov/chemistry>
27. *Martin J.M.L., François J.P., Gijbels R.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 7633.
28. *Harris G.J., Viti S., Mussa H., Tennyson J.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7197.
29. *Vidler M., Tennyson J.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9766.