

ГОСАГРОПРОМ СССР

Московская ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия им. К.А.Тимирязева

№3901-В90 УДК 621.039+539.194.01

Д.А.Князев, И.В.Шиманогова, А.В.Бочкарев

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЛОГАРИФМА β -ФАКТОРА В ВИДЕ СУММЫ ВКЛАДОВ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОЛЕКУЛЫ ДЛЯ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

МОСКВА-1990 г.

I. Общие замечания.

В работах [4, 5] было предложено новое представление колебательной составляющей термодинамических функций, их изотопных разностей и логарифма β -фактора в виде суммы вкладов структурных элементов молекулы (связей, валентных и двугранных углов), ассоциированных с соответствующими естественными колебательными координатами. Для $\ln \beta$ указанное представление имеет вид

$$\ln \beta = \sum_{(i,j)} a_{ij}, \quad (1)$$

где a_{ij} — элементы симметричной матрицы вкладов колебательных координат $A_{\ln \beta}$.

В общем случае с учетом ангармоничности (1) принимает вид

$$\ln \beta = \sum_{(i,j)} a_{ij} + \sum_{(i,j,k)} a_{ijk} + \sum_{(i,j,k,l)} a_{ijkl} + \dots, \quad (2)$$

то есть сумма попарных вкладов координат дополняется суммами вкладов троек, четверок и т.п. координат. При выводе соотношения (2) подразумевается, что потенциальная энергия (и среднее по времени значение полной энергии) разлагается в ряд Тейлора по естественным координатам. Это обстоятельство

делает возможным применение представления (2) для исследования особенностей поведения энергии молекулярной системы. Действительно, в окрестности указанных особенностей вклады троек, четверок и других членов высокого порядка должны резко возрасти по величине.

Для практического использования (2) необходимо получить формулы для конкретных форм представления данных по ангармоничности, приводимых в литературе. В литературе, как известно [3], ангармоничность обычно приводится в виде так называемых параметров ангармоничности $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, x , y и т.п. Указанные параметры связаны с представлением энергии колебательных уровней молекулы в виде ряда. Применяются эти параметры в основном для простых молекул с небольшим числом атомов, в первую очередь для двух- и трехатомных.

Для сложных многоатомных систем применение указанных параметров неудобно. Это связано в первую очередь с тем, что точность их определения для таких молекул мала. Для большинства многоатомных молекул они просто неизвестны или известны неполностью. Для систем с водородной связью гораздо легче описывать ангармонический потенциал непосредственно, используя расчеты *ab initio* или эмпирические потенциалы. Для небольших Н-связанных ассоциатов, в частности, для ассоциатов H_2O , с успехом была применена модель локальных мод, основанная на представлении потенциальной энергии молекулы суммой потенциалов типа Морзе [2].

Представляет интерес рассмотреть эту модель более подробно, тем более что примененный при ее рассмотрении подход применим и к общему случаю задания поверхности эмпирическими аналитическими потенциалами.

2. Учет ангармоничности для модели локальных мод.

Функция Морзе для одномерного потенциала имеет вид [1]:

$$U = D_e \{1 - \exp(-\beta x)\}^2, \quad (3)$$

где D_e — энергия диссоциации, отсчитываемая от минимума потенциальной кривой, $x = q - q_e$ представляет собой отклонение координаты q от ее равновесного значения, то есть в данном случае x есть с точки зрения колебательной

спектроскопии естественная колебательная координата. β представляет собой параметр ангармоничности. Для типичных двухатомных молекул, если x выражено в Å, величина β составляет от 1 до 3 Å⁻¹.

Функция (3) дает зависимость потенциальной энергии от координаты. Однако нам для получения разложения нужно знать полную энергию. С другой стороны, нет необходимости знать конкретное значение кинетической и потенциальной энергии в какой-то момент времени. Достаточно знать лишь их средние значения по времени. Это позволяет сделать следующий шаг — применить теорему вириала.

Теорема вириала имеет вид [6, стр.31]

$$\langle \bar{K} \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \langle \overline{\bar{r}_i \cdot \nabla_i U} \rangle, \quad (4)$$

где K — кинетическая энергия, \bar{r}_i — радиус-вектор i -й частицы, скобками обозначены вероятностные величины, а черта обозначает усреднение соответствующей величины по времени.

Для одномерного случая теорема (4) запишется как

$$\langle \bar{K} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \overline{x_i \frac{\partial U}{\partial x_i}} \right\rangle. \quad (5)$$

Так как $\langle \bar{E} \rangle = \langle \bar{K} \rangle + \langle \bar{U} \rangle$, то из (5) получаем

$$\langle \bar{E} \rangle = \langle \bar{U} \rangle + \frac{1}{2} \left\langle \overline{x \frac{\partial U}{\partial x}} \right\rangle = \left\langle \overline{U + \frac{x}{2} \frac{\partial U}{\partial x}} \right\rangle. \quad (6)$$

Для многомерного случая соответственно

$$\langle \bar{E} \rangle = \langle \bar{U} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \langle \overline{\bar{r}_i \cdot \nabla_i U} \rangle = \left\langle \overline{U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \bar{r}_i \left(\hat{x} \frac{\partial U}{\partial x_i} + \hat{y} \frac{\partial U}{\partial y_i} + \hat{z} \frac{\partial U}{\partial z_i} \right)} \right\rangle. \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) служат основными выражениями для построения разложения термодинамических функций, их изотопных разностей и β -фактора. Дифференцируя функцию Морзе (3), имеем

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 2D_e \beta \exp(-\beta x) \{1 - \exp(-\beta x)\}$$

и

$$\frac{1}{2}x \frac{\partial U}{\partial x} = D_e \beta x \exp(-\beta x) \{1 - \exp(-\beta x)\}.$$

Отсюда

$$\langle \bar{E} \rangle = D_e \left\langle \overline{1 - \exp(-\beta x) \{2 - \beta x\} + \exp(-2\beta x) \{1 - \beta x\}} \right\rangle. \quad (8)$$

Дальнейший шаг заключается в разложении потенциальной энергии (3) в ряд:

$$u = u_0 + u_1 x + u_2 x^2 + \dots, \quad (9)$$

где u_i — коэффициенты ряда Тейлора, то есть $u_0 = u(0)$, $u_1 = \frac{\partial u(0)}{\partial x}$, $u_2 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u(0)}{\partial x^2}$ и т.д. Разложение в ряд Тейлора, при всей своей ограниченности, позволяет перейти к рассмотрению среднеквадратичных амплитуд колебаний различных порядков.

Вычисление коэффициентов u_i в одномерном случае (3) дает

$$\left\{ \begin{array}{l} u_0 = 0 \\ u_1 = 0 \\ u_2 = D_e \beta^2 \\ u_3 = -D_e \beta^3 \\ u_4 = \frac{7D_e \beta^4}{12} \\ \dots \\ u_i = \frac{2D_e \beta^i [1 - 2^{i-1}] (-1)^{i+1}}{i!} \end{array} \right. \quad (10)$$

Использование теоремы вириала (10) позволяет записать ряд для энергии

$$\langle \bar{E} \rangle = \left\langle \overline{u + \frac{1}{2} x \frac{\partial U}{\partial x}} \right\rangle = \left\langle \overline{\frac{2}{2} u_0 + \frac{3}{2} u_1 x + \frac{4}{2} u_2 x^2 + \frac{5}{2} u_3 x^3 + \frac{6}{2} u_4 x^4 + \dots} \right\rangle \quad (11)$$

и, поскольку для заданной формы выражения потенциальной энергии все u_i являются постоянными величинами, сразу получаем представление энергии

$$\langle \bar{E} \rangle = \frac{2}{2} u_0 + \frac{3}{2} u_1 \langle \bar{x} \rangle + \frac{4}{2} u_2 \langle \bar{x}^2 \rangle + \frac{5}{2} u_3 \langle \bar{x}^3 \rangle + \frac{6}{2} u_4 \langle \bar{x}^4 \rangle + \dots + \frac{(i+2)}{2} u_i \langle \bar{x}^i \rangle + \dots \quad (12)$$

где $\langle \bar{x}^i \rangle$ — средние амплитуды, то есть средние величины i -й степени координаты x . В многомерном случае эти средние амплитуды принимают вид

$$\left\langle \overline{q_1^{i_{q_1}} q_2^{i_{q_2}} \dots q_N^{i_{q_N}}} \right\rangle.$$

Легко видеть, что в случае гармонического приближения (12) переходит в очевидное соотношение

$$\langle \bar{E} \rangle = F \langle \bar{x}^2 \rangle, \quad (13)$$

где F — силовая постоянная.

Подстановка значений (10) в (12) и дает искомое разложение энергии осциллятора Морзе по структурным элементам с учетом ангармонических поправок.

Практически расчет вкладов в уравнение (12) требует знания средних амплитуд колебаний различных порядков $\langle \bar{x}^i \rangle$. Как известно [7], если S_i, S_j, S_k — произвольные координаты, то средние произведения амплитуд определяются соотношениями:

$$\Sigma_i = \langle S_i \rangle, \quad \Sigma_{ijk} = \langle S_i S_j S_k \rangle, \quad \Sigma_{ijj} = \langle S_i S_j^2 \rangle \quad \text{и т.п.} \quad (14)$$

где скобки означают среднее статистическое при тепловом равновесии. В частности, среднеквадратичные амплитуды

$$\Sigma_{ii} = \langle S_i^2 \rangle, \quad \Sigma_{ij} = \langle S_i S_j \rangle \quad \text{и т.п.}$$

Для вычисления средних (14) следует иметь в виду, что [7]

$$\langle S_i S_j S_k \rangle = \frac{\sum_{L=0}^{LM} \langle S_i S_j S_k \rangle_L \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right)}{\sum_{L=0}^{LM} \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right)}, \quad (15)$$

где $\langle S_i S_j S_k \rangle$ есть среднее значение соответствующего произведения координат (в данном случае $S_i S_j S_k$) в квантовом состоянии L , LM — максимальный номер квантового состояния дискретного спектра для данной системы.

Вычисление $\langle S_i S_j S_k \rangle_L$ производится по известному соотношению для расчета среднего значения в квантовом состоянии:

$$\langle S_i S_j S_k \rangle_L = \iiint \dots \int_{(S_1, \dots, S_N)} \Psi_L^*(S_1, \dots, S_N) S_i S_j S_k \Psi_L(S_1, \dots, S_N) d\{S\}, \quad (16)$$

где интегрирование проводится по всему фазовому пространству координат $\{S\}$, Ψ_L — волновая функция L -го стационарного состояния.

Таким образом, для построения разложения (16) необходимо знать волновые функции стационарных состояний рассматриваемой системы Ψ_L . Это обстоятельство является существенным затруднением, поскольку волновая функция

известна в общем случае лишь приближенно. Именно в силу этого обстоятельства мы начинаем рассмотрение с потенциальной функции Морзе и связанной с ней модели локальных мод, для которых волновые функции стационарных состояний известны и задаются в аналитической форме. Отметим, что вычисление интегралов (16) является в общем случае непростой задачей и часто требует большого расхода машинного времени.

3. Построение представления для модельной молекулы HF

В качестве примера ниже приведены результаты модельного расчета вкладов в колебательную энергию (12) для двухатомной молекулы HF. При расчете использовались следующие значения параметров: $D_e=45265.7 \text{ см}^{-1}$, β (параметр функции Морзе) $=2.3234 \text{ \AA}^{-1}$, для HF: $\omega_e=4149.9 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e=95.1 \text{ см}^{-1}$, $\nu = \omega_e - 2\omega_e x_e=3959.7 \text{ см}^{-1}$, для DF: $\omega_e=3008.6 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e=50.0 \text{ см}^{-1}$, $\nu = \omega_e - 2\omega_e x_e=2908.6 \text{ см}^{-1}$. При указанных значениях параметров молекула HF имеет 21, а молекула DF — 30 колебательных уровней. При температуре 300K натуральный логарифм колебательной суммы по состояниям молекулы для ангармонического случая (прямое суммирование) равен -8.109, для гармонического -9.938. Выбор пределов интегрирования в формуле (16) осуществлялся так, чтобы обеспечить ортогональность и нормированность волновых функций с достаточной точностью. Следует отметить, что точность вычислений для высоких уровней недостаточна, но при 300 К эти уровни не вносят существенный вклад в термодинамические функции.

Величины средних амплитуд в квантовых состояниях молекулы HF приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, из-за ангармоничности средняя амплитуда $\langle x \rangle$ для нулевого уровня отлична от нуля.

Таблица 1. Величины средних амплитуд в конкретных квантовых состояниях для молекулы HF

Номер уровня L	$\langle x \rangle_L, \text{ \AA}$	$\langle x^2 \rangle_L, \text{ \AA}^2$	$\langle x^3 \rangle_L, \text{ \AA}^3$	$\langle x^4 \rangle_L, \text{ \AA}^4$
0	0.0156	0.0047	0.0002	0.0001
1	0.0463	0.0155	0.0020	0.0005
2	0.0794	0.0293	0.0052	0.0015

3	0.1146	0.0463	0.0111	0.0038
4	0.1521	0.0672	0.0197	0.0081
5	0.1922	0.0926	0.0338	0.0153
6	0.2352	0.1234	0.0529	0.0263
7	0.2816	0.1608	0.0794	0.0441
8	0.3318	0.2061	0.1156	0.0713
9	0.3866	0.2611	0.1647	0.1125
10	0.4467	0.3282	0.2316	0.1741
11	0.5129	0.4101	0.3221	0.2645
12	0.5819	0.5048	0.4366	0.3936
13	0.6256	0.5753	0.5315	0.5098
14	0.5651	0.5118	0.4620	0.4425
15	0.4960	0.4259	0.3560	0.3189
16	0.5193	0.4629	0.4058	0.3814
17	0.4999	0.4397	0.3767	0.3469
18	0.4641	0.3987	0.3271	0.2915
10	0.4751	0.4144	0.3490	0.3186
20	0.4876	0.4313	0.3702	0.3435

Величина средней амплитуды $\langle x^2 \rangle$ при 300 К по результатам расчета составляет для HF 0.0047 Å². Согласно литературным данным [7], для HF при 298.15 К $\langle x^2 \rangle = 0.0043$ Å², то есть ошибка находится в пределах точности определения амплитуд с учетом ангармоничности.

Использование приведенных выше значений амплитуд в формуле (16) дает разложение энергии

$$\left. \begin{aligned}
 \langle \bar{E} \rangle_{\text{HF}} &= \underbrace{2292.6 \text{ см}^{-1}}_{\text{гармонический вклад}} - \underbrace{309.4 + 131.8 - \dots}_{\text{ангармонические вклады}} \\
 \langle \bar{E} \rangle_{\text{DF}} &= 1600.2 - 180.6 + 77.3 - \dots \\
 &\quad (\text{значение } \nu/2 \text{ для HF равно } 1979.8 \text{ см}^{-1})
 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Теплоемкость и ее вклады рассчитывается затем путем дифференцирования вкладов в $\langle \bar{E} \rangle$ по температуре. От температуры зависят и дифференцируются

только величины средних амплитуд. Окончательное разложение теплоемкости:

$$\langle C \rangle_{\text{HF}} = 0.96 \cdot 10^{-6} - 0.13 \cdot 10^{-6} + 0.01 \cdot 10^{-6} - \dots \quad (18)$$

Для вычисления изотопной разности энтропии следует интегрировать соответствующие выражения для теплоемкости. Производная величины средней амплитуды по температуре имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{ijk}}{\partial T} &= \frac{1}{Q} \sum_L \frac{E_L}{kT^2} (\sigma_{ijk})_L \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right) - \frac{\sigma_{ijk}}{Q} \sum_L \frac{E_L}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right) = \\ &= \frac{1}{Q} \sum_L \frac{E_L}{kT^2} (\sigma_{ijk})_L \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right) - \sigma_{ijk} \frac{E_L}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right) = \\ &= \frac{1}{Q} \sum_L \frac{E_L}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right) [(\sigma_{ijk})_L - \sigma_{ijk}] \end{aligned} \quad (19)$$

и, таким образом, не может быть разделено на сумму отдельных вкладов по уровням энергии. Поэтому единственно реальным путем вычисления интеграла для изотопной разности энтропии

$$\Delta S_{ijk} = S_{ijk}^* - S_{ijk} = \int_0^T \left[\frac{\partial (\sigma_{ijk}^* - \sigma_{ijk})}{\partial T} \right] \frac{dT}{T} \quad (20)$$

(здесь знаком * обозначена соответствующая величина, относящаяся к тяжелой изотопной форме), является численное интегрирование.

При этом нужно учесть, что при температурах, близких к абсолютному нулю,

$$\begin{aligned} \sigma_{ijk} &= (\sigma_{ijk})_0, \\ \frac{\partial \sigma_{ijk}}{\partial T} &= \frac{\partial \sigma_{ijk}^*}{\partial T} = 0, \end{aligned} \quad (21)$$

то есть расходимости интеграла (20) на нижнем пределе не возникает. После нахождения вкладов в изотопную разность энтропии построение вкладов в изотопную разность свободных энергий и в $\ln \beta$ не вызывает никаких трудностей, поскольку

$$\Delta F_{ijk} = \Delta e_{ijk} - T \Delta S_{ijk} \quad (22)$$

и

$$(\ln \beta)_{ijk}^{vibr} = -\frac{\Delta F_{ijk}}{kT} \quad (23)$$

Для молекул HF и DF, имеющих высокие частоты колебаний, β -фактор при 300 К определяется исключительно энергетической составляющей. Соответственно для этих молекул расчет ΔS по формуле (23) приводит в пределах

точности к нулевой величине. Поэтому для этих молекул изотопная разность свободной энергии совпадает с изотопной разностью ΔE и представление $\ln \beta$ для молекулы HF имеет окончательно следующий вид:

$$\ln \beta = 3.16 - 0.81 + 0.38 - \dots \quad (24)$$

Печатается в соответствии с решением Ученого Совета факультета агрохимии и почвоведения Московской с.-х. академии им. К.А.Тимирязева от 11 декабря 1989 года.

Список литературы

- [1] *Morse P.M.* Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels // *Physical Review*. — 1929. — Vol. 34, no. 1. — Pp. 57–64.
- [2] *Reimers J.R., Watts R.O.* The structure and vibrational spectra of small clusters of water molecules // *Chemical Physics*. — 1984. — Vol. 85, no. 1. — Pp. 83–112.
- [3] *Глушко В.П.*, ред. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырех томах. — М.: Наука, 1978, 3 издание. — С. 497.
- [4] *Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В.* Точное представление логарифма β -фактора в виде матрицы вкладов структурных элементов молекулы // *Журнал физической химии*. — 1988. — Т. 62, № 11. — С. 3131–3133.
- [5] *Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В., Жаворонков Н.М.* Представление термодинамических функций изотопных форм в терминах молекулярного строения // *Теоретические основы химической технологии*. — 1987. — Т. 21, № 4. — С. 472–479.
- [6] *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния. пер. с англ. — М.: Мир, 1972. — С. 280.

- [7] *Сивин С.* Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. — М.: Мир, 1971. — С. 488.