

УДК 541.165

**ПРЕДСТАВЛЕНИЕ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ФУНКЦИЙ В ВИДЕ СУММЫ ВКЛАДОВ
СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОЛЕКУЛ**

**Д. А. КНЯЗЕВ, Н. Ф. МЯСОЕДОВ, А. В. БОЧКАРЕВ
(Кафедра неорганической и аналитической химии)**

Разработано точное математическое представление колебательных вкладов в термодинамические функции ($U_{\text{КОЛ}}$, $C_{V\text{КОЛ}}$, $S_{\text{КОЛ}}$) в виде суммы вкладов по естественным колебательным координатам, ассоциированным с геометрическими параметрами молекулы (связями, валентными и двугранными углами). Полученное представление позволяет однозначно интерпретировать указанные величины в содержательных терминах параметров молекулярного строения, не используя понятия частот колебаний.

В настоящей работе предлагается наглядное и точное в гармоническом приближении представление колебательных составляющих теплоемкости, внутренней энергии и энтропии идеального газа в виде суммы вкладов структурных элементов молекулы — связей между атомами, валентных и двугранных углов.

Для внутренней энергии в расчете на одну молекулу можно записать выражение:

$$U = U_0 + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V,$$

где Q — сумма по состояниям [4].

Принимая в соответствии с приближением Борна — Оппенгеймера $Q = Q_{\text{ном}} \cdot V_{\text{вращ}} \times Q_{\text{КОЛ}}$, а также используя приближение гармонический осциллятор — жесткий ротатор и выражение для $Q_{\text{КОЛ}}$, учитывающее нулевую энергию колебаний [4], имеем

$$U = U_{\text{пост. вращ}} + U_{\text{кол}} = \\ = U_{\text{пост. вращ}} + \sum_{i=1}^N \frac{h\nu_i}{2} \text{cth} \frac{h\nu_i}{2kT},$$

где ν_i — i -я колебательная частота молекулы; N — число колебательных степеней свободы; h — постоянная Планка; c — скорость света; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Введем систему естественных колебательных координат [2], соответствующих указанным выше геометрическим параметрам.

Колебательная энергия молекулы может быть представлена в виде [6]

$$U_{\text{кол}} = \text{tr} \Sigma F,$$

где F — матрица силовых постоянных; I — матрица среднеквадратичных амплитуд колебаний.

По теореме Бине — Коши [3] след произведения двух матриц A и B равен сумме попарных произведений соответствующих

элементов $\sum_{(i, j)} a_{ij} b_{ij}$. Поэтому $U_{\text{кол}}$ можно записать в виде

$$U_{\text{кол}} = \text{tr} \Sigma F = \sum_{(i, j)} \sigma_{ij} F_{ij}, \quad (4)$$

где σ_{ij} — элементы матрицы среднеквадратичных амплитуд в естественных координатах; F_{ij} — силовые постоянные.

Соотношение (4) можно представить в следующем наглядном виде. Запишем матрицу $A_{U_{\text{кол}}}$ элементы которой суть произведения соответствующих элементов матриц Σ и F :

$$A_{U_{\text{кол}}} = \\ = \begin{pmatrix} \sigma_{11} F_{11} & \sigma_{12} F_{12} & \dots & \sigma_{1N} F_{1N} \\ \sigma_{12} F_{12} & \sigma_{22} F_{22} & \dots & \sigma_{2N} F_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sigma_{1N} F_{1N} & \sigma_{2N} F_{2N} & \dots & \sigma_{NN} F_{NN} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Очевидно, что матрица $A_{U_{\text{кол}}}$ является симметричной. В соответствии с (4) сумма всех элементов матрицы (5) равна $U_{\text{кол}}$ молекулы. При этом на пересечении i -го столбца с j -й строкой матрицы (5) стоит вклад в колебательную энергию, обусловленный взаимодействием i -й и j -й колебательных координат. В частности, на диагонали матрицы (5) стоят вклады, обусловленные взаимодействием колебательных координат с собой.

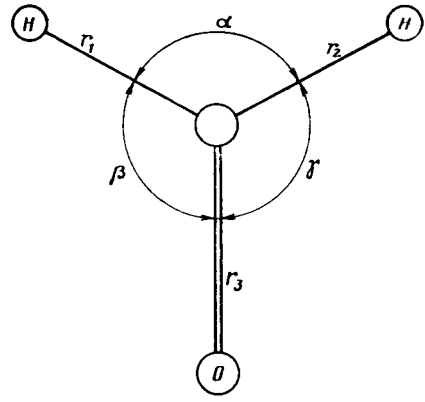
Для того чтобы получить аналогичное разложение по колебательным координатам теплоемкости $C_{\text{кол}}$ остается продифференцировать матрицу (5) по температуре. Это легко выполнить, учитывая, что матрица среднеквадратичных амплитуд колебаний

Σ представляется в виде $\Sigma = L\Delta\tilde{L}$, где L — матрица форм колебаний, знак \sim означает транспонирование; Δ — диагональная матрица с элементами

$$\delta_{ii} = \frac{h}{8\pi^2 c \nu_i} \text{cth} \frac{h\nu_i}{2kT} \quad [6].$$

Имеем

$$C_{\text{кол}} = \left(\frac{\partial U_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V = \text{tr} \left[\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T} \right) F \right], \quad (6)$$



Молекулярная модель, использованная при расчете.

где $\frac{\partial \Sigma}{\partial T} = L \frac{\partial \Delta}{\partial T} \tilde{L}$, $\frac{\partial \Delta}{\partial T}$ — диагональная матрица с элементами

$$\frac{\partial \delta_{ii}}{\partial T} = h^2 / 16\pi^2 T^2 k \text{sh}^2 \left(\frac{h\nu_i}{2kT} \right).$$

С помощью теоремы Бине — Коши след произведения двух матриц в (6) может быть представлен в виде матрицы $A_{C_{\text{кол}}}$, $>$ (i, j)-й, элемент которой суть произведение

(i, j)-го элемента матрицы $\frac{\partial \Sigma}{\partial T}$ на (i, j)-й

элемент матрицы силовых постоянных F . Матрица $A_{C_{\text{кол}}}$ и является представлением колебательной теплоемкости в виде суммы вкладов по координатам.

Из выражения для энтропии

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_V dT}{T} \quad (7)$$

следует

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_V dT}{T} = S_0 + \\ + \text{tr} \left\{ \left[\int_0^T \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T} \right) \frac{dT}{T} \right] F \right\}, \quad (8)$$

где

$$\int_0^T \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T} \right) \frac{dT}{T} = L \left\{ \int_0^T \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right) \frac{dT}{T} \right\} \tilde{L}.$$

Здесь $\int_0^T \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right) \frac{dT}{T}$ — диагональная матрица с элементами на диагонали

$$\frac{h\nu_i}{2T} \text{cth} \frac{h\nu_i}{2kT} - k \ln \text{sh} \frac{h\nu_i}{2kT}.$$

Поскольку вычисляется энтропия газа, нельзя полагать S_0 равной нулю. Так как выше в выражении (9) для энергии была учтена энергия нулевых колебаний, то нулевая колебательная энтропия входит не в S_0 , а во второй (интегральный) член формулы (8). Таким образом, член S_0 равен

Матрицы $A_{\text{кол}}$, $A_{\text{Скол}}$ и $A_{\text{Sкол}}$ для молекулы H_2CO

(верхнее, среднее и нижнее число в каждой клетке — элемент матрицы соответственно $A_{U_{\text{кол}}}$ в 10^{-22} Дж, $A_{\text{Скол}}$ и $A_{\text{Sкол}}$ в 10^{-22} Дж/К;

все термодинамические функции рассчитаны на одну молекулу; обозначения координат даны на рис. 1)

r_1	r_2	r_3	α	β	γ	ρ	
278,178	0	0	0	0	0	0	r_1
0,0001	0	0	0	0	0	0	
0,0957	0	0	0	0	0	0	
	278,178	0	0	0	0	0	r_2
	0,001	0	0	0	0	0	
	0,0957	0	0	0	0	0	
		176,492	0	-1,779	-1,779	0	r_3
		0,0026	0	0,0001	0,0001	0	
		0,0973	0	-0,0006	-0,0006	0	
$U_{\text{кол}} = 1128,961$			75,067	0	0	0	
$C_{\text{кол}} = 0,0352$			0,0022	0	0	0	α
$S_{\text{кол}} = 0,5809$			0,0463	0	0	0	
				105,502	0	0	β
				0,0070	0	0	
				0,0746	0	0	
					105,502		γ
					0,0070		
					0,0746		
						117,158	ρ
						0,0160	
						0,0990	

вкладу в S поступательного и вращательного движения.

Применение матриц $A_{U_{\text{кол}}}$, $A_{\text{Скол}}$ и $A_{\text{Sкол}}$ открывает возможность толкования термодинамических свойств веществ в содержательных понятиях колебательных координат, а не собственных частот колебаний, как это обычно делается. В качестве примера в таблице приведены матрицы

$A_{U_{\text{кол}}}$, $A_{\text{Скол}}$ и $A_{\text{Sкол}}$ для молекулы формальдегида H_2CO . Используемая при расчете молекулярная модель изображена на рисунке. В качестве колебательных координат введены изменения длин связей r_1 , r_2 и r_3 и всех валентных углов α , β и γ ,

а также неплоская координата ρ выхода связи из плоскости. При таком выборе одна из координат (валентный угол) является избыточной. Силовые постоянные и геометрия взяты из работы [7].

В заключение отметим, что выведенное в работе представление термодинамических функций может быть применено в химии изотопных эффектов и в любых других областях, где требуется осуществлять предсказание связи свойств системы с молекулярными характеристиками. Методы теории колебаний в жидкостях [1] и в кристаллах [5] позволяют использовать это представление не только для газовой фазы, но и в случае конденсированного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахшиев Н. Г. — Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. — Тр. Гос. оптич. института, 1979, т. 45, № 179, с. 3—46. — 2. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельшенин М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. 2-е изд. — М.: Наука, 1972. — 3. Гантмахер Ф. Р. Теория матриц. — М.: Наука, 1967. — 4. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. — М.: Высшая

школа, 1978. — 5. Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. — М.: Наука, 1984. — 6. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. — М.: Мир, 1971. — 7. Cossee P., Schachtschneider J. H. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, N 1, p. 97—111.

Статья поступила 21 февраля 1986 г.

SUMMARY

A definite mathematical presentation of vibratory contribution into thermodynamic functions has been developed as a sum of contributions by natural vibratory coordinates associated with geometrical molecule parameters (bonds, valence and dihedral angles).

vibratory contribution into thermodynamic functions has been developed as a sum of contributions by natural vibratory coordinates associated with geometrical molecule parameters (bonds, valence and dihedral angles).