

УДК 539.194.01

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. С. МАЯНЦ

О СВЯЗИ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ АМПЛИТУД С СИЛОВЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 31 V 1971)

Матрицу среднеквадратичных амплитуд Σ , введенную Сивиным (вся литература по этому вопросу содержится в ⁽¹⁾), можно записать в виде

$$\Sigma = \frac{\hbar}{2} \sum_{l=1}^n \omega_l^{-1} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_l}{2kT} q^{(l)} \tilde{q}^{(l)}, \quad (1)$$

где ω_l — круговая частота l -го нормального колебания; $q^{(l)}$ — нормированная столбцовая матрица, описывающая форму этого колебания; n — число нормальных колебаний. Нормированные $q^{(l)}$ должны удовлетворять условиям

$$\tilde{p}^{(j)} q^{(l)} = \delta_{jl} \quad (j, l = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

где в случае независимых координат (которые только и будут использованы здесь)

$$p^{(j)} = T_q q^{(j)}. \quad (3)$$

(T_q — симметрическая матрица кинетической энергии в координатах q).
Используя полученное в ⁽²⁾ соотношение

$$\frac{\partial \omega_l}{\partial U} \equiv \left\| \frac{\partial \omega_l}{\partial u_{ij}} \right\| = (2\omega_l)^{-1} q^{(l)} \tilde{q}^{(l)}, \quad (4)$$

где U — симметрическая матрица силовых коэффициентов u_{ij} (матрица потенциальной энергии), и выражение для колебательной части молярной свободной энергии (в гармоническом приближении)

$$F_{\text{кол}} = N \sum_{l=1}^n \left[\frac{\hbar \omega_l}{2} + kT \ln (1 - \exp(-\hbar \omega_l/kT)) \right] \quad (5)$$

(N — число Авогадро), получим, прежде всего, любопытное соотношение, выражающее Σ через производную от $F_{\text{кол}}$ по U , а именно:

$$\Sigma = \frac{2}{N} \frac{\partial F_{\text{кол}}}{\partial U} \quad (6)$$

(см. также ^(3, 4)).

Установим теперь связь между матрицей Σ и матрицей колебаний $W = T_q^{-1}U$. Из известного соотношения

$$WL = \Lambda, \quad (7)$$

в котором $L = \|q^{(1)} : q^{(2)} : \dots : q^{(n)}\|$ и $\Lambda = \|\omega_l^2 \delta_{ij}\|$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$), следует

$$W = \Lambda \Lambda^{-1} L. \quad (8)$$

Далее, на основании (2) $\tilde{L}^{-1} = \|p^{(1)} : p^{(2)} : \dots : p^{(n)}\|$, а потому (8) можно записать в виде

$$W = \sum_{l=1}^n \omega_l^2 q^{(l)} \tilde{p}^{(l)} = \sum_{l=1}^n \omega_l^2 Z_l, \quad (9)$$

где, очевидно,

$$Z_l = q^{(l)} \tilde{p}^{(l)} \quad (l = 1, 2, \dots, n). \quad (10)$$

Матрицы Z_l называются компонентами матрицы W ⁽⁵⁾. При их помощи можно определить любую функцию от матрицы W , а именно, если $f(x)$ — произвольная функция от x , то

$$f(W) = \sum_{l=1}^n f(\omega_l^2) Z_l. \quad (11)$$

Отметим попутно, что

$$Z_l Z_m = Z_l \delta_{lm} \quad (12)$$

(это следует из (2));

$$\sum_{l=1}^n Z_l = E, \quad (13)$$

где E — единичная матрица (это следует из (11)).

Помножив (1) справа на матрицу T_q и учитывая (3), получим

$$\Sigma T_q = \frac{\hbar}{2} W^{-1/2} \operatorname{cth} \frac{\hbar W^{1/2}}{2kT}. \quad (14)$$

Далее, так как $U q^{(l)} = \omega_l^2 T_q q^{(l)} = \omega_l^2 p^{(l)}$, то помножив (1) справа на матрицу U , получим

$$\Sigma U = \frac{\hbar}{2} W^{1/2} \operatorname{cth} \frac{\hbar W^{1/2}}{2kT}. \quad (15)$$

Равенства (14) и (15) устанавливают искомую связь между матрицами Σ и W . Поскольку ΣT_q и ΣU являются функциями от W и T , то любая функция $\Phi(\Sigma T_q, \Sigma U, W)$ также является функцией от W и T . Поэтому любые такие функции, во-первых, перестановочны, во-вторых, имеют те же собственные столбцы $q^{(l)}$ ($l = 1, 2, \dots, n$), что и W , причем собственным числом функции $\Phi(\Sigma T_q, \Sigma U, W)$, соответствующим ее собственному столбцу $q^{(l)}$, является $\Phi\left(\frac{\hbar}{2} \omega_l^{-1} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_l}{2kT}, \frac{\hbar}{2} \omega_l \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_l}{2kT}, \omega_l^2\right)$. Различные уравнения, полученные Сивиным и другими (см., например, (1)) являются частными результатами, вытекающими из указанного обстоятельства. Рассмотрим еще некоторые следствия из него.

Из (14) и (15) непосредственно следует

$$\Sigma U \Sigma T_q = \Sigma T_q \Sigma U = \frac{\hbar^2}{4} \operatorname{cth}^2 \frac{\hbar W^{1/2}}{2kT}. \quad (16)$$

При $T = 0$ из (14), (15) и (16) получается, соответственно,

$$\Sigma_0 = \frac{\hbar}{2} W^{-1/2} T_q^{-1}, \quad (14a)$$

$$\Sigma_0 = \frac{\hbar}{2} W^{1/2} U^{-1}, \quad (15a)$$

$$\Sigma_0 U \Sigma_0 T_q = \Sigma_0 T_q \Sigma_0 U = \hbar^2 / 4. \quad (16a)$$

Записав (15) в виде

$$\Sigma U = kT \left(\frac{\hbar W^{1/2}}{2kT} \operatorname{cth} \frac{\hbar W^{1/2}}{2kT} \right) \quad (15b)$$

и воспользовавшись известным ⁽⁶⁾ разложением $x \operatorname{cth} x$ в ряд по степеням x , получим справедливое при условии

$$(\hbar \omega_{\max} / 2kT) < \pi \quad (17)$$

равенство

$$\Sigma U = kT \left(E + \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s-1} \frac{B_s \hbar^{2s}}{(2s)! (kT)^{2s}} W^s \right) \quad (18)$$

(B_s — числа Бернулли), откуда следует известное выражение для Σ ⁽¹⁾

$$\Sigma = kT \left(U^{-1} + \frac{\hbar^2}{12(kT)^2} T_q^{-1} - \frac{\hbar^4}{720(kT)^4} W T_q^{-1} + \dots \right). \quad (19)$$

Вычисляя производную от обеих частей (14) по T , найдем, используя (16),

$$\frac{\partial \Sigma T_q}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \Sigma T_q \Sigma U - \frac{\hbar^2}{4kT^2} E, \quad (20)$$

откуда

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \Sigma U \Sigma - \frac{\hbar^2}{4kT^2} T_q^{-1}. \quad (21)$$

Путем повторного дифференцирования можно из (21) получить любые высшие производные от Σ по T .

Теперь можно снова вернуться к связи среднеквадратичных амплитуд с силовыми коэффициентами. Равенства (16а) и (21) позволяют установить непосредственную связь между этими величинами

$$U = \frac{\hbar^2}{4} \Sigma_0^{-1} T_q^{-1} \Sigma_0^{-1}; \quad (22)$$

$$U = \Sigma^{-1} \left(kT^2 \frac{\partial \Sigma}{\partial T} + \frac{\hbar^2}{4} T_q^{-1} \right) \Sigma^{-1}. \quad (23)$$

Приближенная связь между этими величинами (см. ⁽¹⁾) может быть получена из (19) и, при достаточно высокой температуре, записана в виде

$$U \cong kT \Sigma^{-1} \left(E + \frac{\hbar^2}{12kT} T_q^{-1} \Sigma^{-1} \right). \quad (24)$$

Формулы (22) — (24) можно было бы использовать для приближенного непосредственного вычисления силовых коэффициентов, если возможно определение всех элементов матрицы Σ при различных температурах с достаточной точностью из эксперимента. Если были бы известны все элементы матрицы Σ при одной температуре, то матрицу U ⁽¹⁾ можно было бы получить, найдя нужным образом нормированные собственные столбцы $q^{(i)}$ матрицы ΣT_q , составив из них матрицу L и воспользовавшись вытекающим из (8) соотношением

$$U = \tilde{L}^{-1} \Lambda L^{-1} \quad (25)$$

(при этом в принципе частоты ω_i также могут быть получены из собственных чисел матрицы ΣT_q).

Указанные до сих пор возможные способы вычисления матрицы U требуют, по крайней мере, экспериментального определения с достаточной точностью всех элементов матрицы Σ . Можно, однако, указать теоретически возможный способ вычисления матрицы U , исходя из достаточно точно определенных экспериментальных значений только всех диагональных элементов матрицы Σ . Действительно, если известны значения всех n диагональных элементов матрицы Σ при n различных температурах, то при условии, что частоты всех нормальных колебаний также достаточно точно

известны, (1) позволяет вычислить $|q_j^{(2)}|^2$. Тем самым оказываются известными абсолютные величины элементов матрицы L . Знаки этих элементов определяются тем, что должны выполняться все условия (2) и вытекающие из них условия $T_q^{-1/2} L L T_q^{-1/2} = E$. Матрица U вычисляется затем по формуле (25). При наличии вырождения расчет, конечно, усложняется, но это не принципиально.

Быть может, дальнейшее развитие электронографического эксперимента позволит серьезно подумать о практическом использовании указанной принципиальной возможности вычисления матрицы U , по крайней мере, для не очень больших молекул. При этом следует, конечно, иметь в виду также и то, что все изложенное здесь справедливо при условии достаточности гармонического приближения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean-Square Amplitudes*, Oslo, 1968.
² Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд. АН СССР, 1960. ³ Л. С. Маянц, ДАН, **151**, 624 (1963). ⁴ Л. С. Маянц, ЖФХ, **38**, 623 (1964). ⁵ Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц, «Наука», 1966. ⁶ Э. Т. Уиттекер, Дж. Н. Ватсон, Курс современного анализа, 1963.