

Ю. В. СОРОКИН, П. Г. МАСЛОВ

**ВЫВОД ФОРМУЛ ЯВНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КООРДИНАТ АТОМОВ
В МОЛЕКУЛАХ КАК ФУНКЦИЙ ИХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ
И УГЛОВ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 I 1971)

Изучение структуры и термодинамических свойств атомно-молекулярных систем приобрело в настоящее время громадное научное и практическое значение, особенно для молекул с асимметричными волчками и волчками на волчках. Между тем, в достаточно удовлетворительной форме развиты лишь методы расчета для молекул с симметричными волчками (¹⁻⁶), которые не применимы к молекулам с асимметричными волчками, так как в этом случае определитель $|A|$ матрицы кинетической энергии, входящий в выражение статсуммы молекулы

$$Q = \sigma^{-1} h^{-s} [2\pi kT]^{s/2} \int_{\alpha_1}^{\beta_1} \dots \int_{\alpha_s}^{\beta_s} |A|^{1/2} dq_1 \dots dq_s, \quad (1)$$

зависит от угла внутреннего вращения и его нельзя выносить за знак интеграла, как это делается применительно к симметричным волчкам. Соображения Питцера (^{1-3, 7}) о возможности вынесения определителя $|A|$ из-под знака интеграла (1) и использования метода Питцера и Гвина (²) также и для молекул с асимметричными волчками, послужившие затем толчком для широкого применения метода (²) в последних случаях (¹⁰) были, к сожалению, недостаточно аргументированы. Впрочем, Питцер (^{1, 2, 7}) и позже Годнев (^{3, 8}) подчеркивали, что, строго говоря, проблема может быть решена только при учете всех степеней свободы молекулы: поступательных, колебательных и всех вращательных, рассматриваемых во взаимодействии. Определенный прогресс в этом направлении — исследования (^{3, 8, 9, 12-14, 17-24}), однако вопрос о правомочности вынесения определителя $|A|$ из-под знака интеграла (1) применительно к молекулам с асимметричными волчками остался все-таки не решенным.

Одной из основных трудностей является то, что неизвестен характер зависимости координат атомов в молекулах от ее структурных параметров и углов внутреннего вращения (^{1-3, 8}). Выяснению этого посвящена настоящая работа.

В основе лежит следующая, по-видимому, впервые доказанная лемма: *если любые две плоскости, пересекающиеся в пространстве по прямой OZ и содержащие в себе соответственно прямые OA и OB, сходящиеся в точке O, а также составляющие между собой и с осью OZ углы γ , α и β , образуют двугранный угол τ_{AB} , то*

$$\cos \tau_{AB} = (\sin \alpha \sin \beta)^{-1} (\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta). \quad (2)$$

(Доказательство леммы будет опубликовано в другой работе.)

Не ограничивая общности задачи, рассмотрим одну из цепочек произвольной многоатомной молекулы, состоящей из вращающихся друг относительно друга асимметричных волчков и волчков на волчках. Пусть цепочки связаны с одной группой молекулы, условно принимаемой за

остов. Будем волчки цепочки нумеровать от остова и называть их волчками 2-го, 3-го, ..., $(l-1)$ -го, l -го, $m = (l+1)$ -го, $n = m+1 = (l+2)$ -го и т. д. порядка; длины связей, вокруг которых волчки испытывают внутренние вращения, обозначим через $r_{(l-2), (l-1)}$, $r_{(l-1), l}$, $r_{l, m}$, $r_{m, n}$ и т. п.; углы между связями — через $\theta_{i, j}$ (i и j — номера атомов, лежащие на различных связях, образующих данный угол); углы внутреннего вращения относительно связей $r_{(l-1), l}$, $r_{l, m}$ и $r_{m, n}$ — через τ_l , τ_m , τ_n и т. д. Условимся описывать поведение молекулы в лабораторной системе декартовых координат (0), неподвижной в пространстве. Пусть с остовом жестко связана произвольная, но удобно выбранная система координат (1), с каждым из волчков — местные, жестко скрепленные с соответствующими волчками системы координат (2), (3), ..., $(l-1)$, (l) , (m) , (n) и т. д. Положим, что начала их координат совпадают с одноименными атомами цепочки и одновременно волчков, а оси направлены вдоль связей $r_{(l-2), (l-1)}$, $r_{(l-1), l}$, $r_{l, m}$, $r_{m, n}$ и т. д. так, что плоскости $(XZ)_k$ ($k = l, m, n$) содержат оси z_{k-1} и z_k и атом k . Пусть, наконец, все системы будут либо левыми, либо правыми. Тогда, с учетом (2), нетрудно выразить координаты атома n , входящего в состав волчка m и одновременно являющегося началом системы (n) волчка n в системе координат (l) . Имеем

$$\begin{aligned} x_n^{(l)} &= s \sin \beta \cos(\tau_l + \tau') = s \sin \beta [\cos \tau_l \cos \tau' - \sin \tau_l \sin \tau'], \\ y_n^{(l)} &= s \sin \beta \sin(\tau_l + \tau') = s \sin \beta [\sin \tau_l \cos \tau' + \cos \tau_l \sin \tau'], \\ z_n^{(l)} &= s \cos \beta, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\tau' = \tau_{m', m} + \tau_{m, n}$ и, как легко показать с учетом той же леммы (2),

$$\cos \tau_{m', m} = (\sin \theta_{m', (l-1)} \sin \theta_{m, (l-1)})^{-1} (\cos \theta_{m', m} - \cos \theta_{m', (l-1)} \cos \theta_{m, (l-1)}), \quad (4)$$

$$\cos \tau_{m, n} = (\sin \theta_{m, (l-1)} \sin \beta)^{-1} (\cos \gamma + \cos \theta_{m, (l-1)} \cos \beta), \quad (4')$$

$$\cos \beta = -\cos \theta_{m, (l-1)} \cos \gamma = \sin \theta_{m, (l-1)} \sin \gamma \cos(\tau_m + \tau_{n', n}), \quad (5)$$

$$\cos \gamma = s^{-1}(r_{l, m} - r_{m, n} \cos \theta_{n, l}), \quad \sin \gamma = s^{-1} r_{m, n} \sin \theta_{n, l}, \quad (6)$$

$$\cos \tau_{n', n} = (\sin \theta_{n', l} \sin \theta_{n, l})^{-1} (\cos \theta_{n', n} - \cos \theta_{n', l} \cos \theta_{n, l}). \quad (7)$$

Подставив в (4') значение $\cos \beta$ из (5) и в полученный результат $\cos \gamma$ и $\sin \gamma$ из (6), нетрудно записать (4') в виде

$$\cos \tau_{m, n} = (s \sin \beta)^{-1} \{ [r_{l, m} - r_{m, n} \cos \theta_{n, l}] \sin \theta_{m, (l-1)} - r_{m, n} \sin \theta_{n, l} \cos \theta_{m, (l-1)} \cos \tau_m \}, \quad (4'')$$

$$\sin \tau_{m, n} = (s \sin \beta)^{-1} (r_{m, n} \sin \theta_{n, l} \sin \tau_m). \quad (8)$$

Подставив теперь в соотношение (3) величины $\cos \tau_{m, n}$ и $\sin \tau_{m, n}$ из (4'') и (8), мы находим в матричной записи искомые выражения для координат атома n в системе координат (l) как функции структурных параметров молекулы и ее углов внутреннего вращения τ_l и τ_m . Имеем

$$\begin{aligned} \hat{x}_n^{(l)} &= \begin{vmatrix} x_n^{(l)} \\ y_n^{(l)} \\ z_n^{(l)} \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} -\cos \theta_{m, (l-1)} \cos(\tau_l + \tau_{m', m}) - \sin(\tau_l + \tau_{m', m}) \sin \theta_{m, (l-1)} \cos(\tau_l + \tau_{m', m}) \\ -\cos \theta_{m, (l-1)} \sin(\tau_l + \tau_{m', m}) \cos(\tau_l + \tau_{m', m}) \sin \theta_{m, (l-1)} \sin(\tau_l + \tau_{m', m}) \\ -\sin \theta_{m, (l-1)} & 0 & -\cos \theta_{m, (l-1)} \end{vmatrix} \times \\ &\quad \times \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{l, m} \end{vmatrix} + \end{aligned}$$

$$+ \begin{vmatrix} -\cos \theta_{m, (l-1)} \cos(\tau_l + \tau_{m', m}) - \sin(\tau_l + \tau_{m', m}) \sin \theta_{m, (l-1)} \cos(\tau_l + \tau_{m', m}) \\ -\cos \theta_{m, (l-1)} \sin(\tau_l + \tau_{m', m}) \cos(\tau_l + \tau_{m', m}) \sin \theta_{m, (l-1)} \sin(\tau_l + \tau_{m', m}) \\ -\sin \theta_{m, (l-1)} \quad 0 \quad -\cos \theta_{m, (l-1)} \end{vmatrix} \times \\ \times \begin{vmatrix} -\cos \theta_{n, l} \cos(\tau_m + \tau_{n', n}) - \sin(\tau_m + \tau_{n', n}) \sin \theta_{n, l} \cos(\tau_m + \tau_{n', n}) \\ -\cos \theta_{n, l} \sin(\tau_m + \tau_{n', n}) \cos(\tau_m + \tau_{n', n}) \sin \theta_{n, l} \sin(\tau_m + \tau_{n', n}) \\ -\sin \theta_{n, l} \quad 0 \quad -\cos \theta_{n, l} \end{vmatrix} \times \\ \times \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ r_{n, m} \end{vmatrix}, \quad (3')$$

или в эквивалентной, но более компактной матричной форме

$$\hat{x}_n^{(l)} = \tilde{\alpha}_{m, l} \hat{r}_{m, l} + \tilde{\alpha}_{m, l} \tilde{\alpha}_{n, m} \hat{r}_{n, m}. \quad (3'')$$

Здесь матрицы из (3') для удобства обозначены через $\tilde{\alpha}_{m, l}$ и $\tilde{\alpha}_{n, m}$.

С другой стороны, матрицу-столбец $\hat{x}_n^{(l)}$ легко получить из других соображений. Введем в рассмотрение ортонормированные несимметричные матрицы $\alpha_{m, l}$ и $\hat{\alpha}_{n, m}$ направляющих косинусов $\alpha_{m, l}^{a, b}$ и $\alpha_{n, m}^{c, b}$ углов, образованных соответственно осями a и b систем координат m и l с осями c и b систем координат n и m . Тогда, как хорошо известно (7), матрица-столбец $\hat{x}_n^{(l)}$ может быть записана в виде

$$\hat{x}_n^{(l)} = \tilde{\alpha}_{m, l} \hat{r}_{m, l} + \tilde{\alpha}_{m, l} \tilde{\alpha}_{n, m} \hat{r}_{n, m}, \quad (9)$$

где $\tilde{\alpha}_{m, l}$ и $\tilde{\alpha}_{n, m}$ — матрицы, транспонированные относительно $\hat{\alpha}_{m, l}$ и $\hat{\alpha}_{n, m}$. Сравнивая правые части (3'') и (9), легко установить, что матрицы $\tilde{\alpha}_{m, l}$ и $\tilde{\alpha}_{n, m}$ в (3'), (3'') суть матрицы направляющих косинусов $\hat{\alpha}_{m, l}$ и $\hat{\alpha}_{n, m}$, а именно:

$$\hat{\alpha}_{n, m} = \begin{vmatrix} -\cos \theta_{n, l} \cos(\tau_m + \tau_{n', n}) - \cos \theta_{n, l} \sin(\tau_m + \tau_{n', n}) - \sin \theta_{n, l} \\ -\sin(\tau_m + \tau_{n', n}) \quad \cos(\tau_m + \tau_{n', n}) \quad 0 \\ \sin \theta_{n, l} \cos(\tau_m + \tau_{n', n}) \quad \sin \theta_{n, l} \sin(\tau_m + \tau_{n', n}) - \cos \theta_{n, l} \end{vmatrix}. \quad (10)$$

Заметим, что элементы матрицы (10) легко также получить из матрицы направляющих косинусов как функции углов Эйлера $\varphi_{m, n'}$, $\psi_{m, n'}$ и $\theta_{m, n'}$ (22). Для этого надо заменить углы Эйлера функциями параметров молекулы и углов внутреннего вращения:

$$\varphi_{m, n'} = -\pi/2, \quad \psi_{m, n'} = \pi/2 + (\tau_m + \tau_{n', n}), \quad \theta_{m, n'} = \pi - \theta_{n, l}.$$

Наконец, известно (7), что координаты атомов волчка n в системе (0) могут быть представлены как

$$\hat{x}_n^{(l)} = \hat{r}_{1,0} + \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{\alpha}_{j,0} \hat{r}_{j+1,j} + \tilde{\alpha}_{n,0} \hat{x}_n^{(n)},$$

где $\tilde{\alpha}_{j,0}$; $\tilde{\alpha}_{n,0}$ — матрицы, транспонированные относительно матриц направляющих косинусов типа (10), причем

$$\tilde{\alpha}_{j,0} = \tilde{\alpha}_{1,0} \tilde{\alpha}_{2,1} \dots \tilde{\alpha}_{j,j-1} \quad (j = 1, \dots, n).$$

Таким образом, поставленная задача решена. Теперь уже нетрудно доказать, можно ли выносить определитель $|A|$ матрицы кинетической энергии молекулы с асимметричными волчками за знак интеграла (1).

Ленинградский государственный педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
25 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 14, 239 (1946); 5, 469, 473 (1937).
- ² K. S. Pitzer, W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., 10, 428 (1942).
- ³ И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, М., 1956.
- ⁴ L. S. Kassel, J. Chem. Phys., 4, 276 (1936); 1, 576 (1936).
- ⁵ M. L. Eidinoff, J. G. Aston, J. Chem. Phys., 3, 379 (1935).
- ⁶ B. L. Crawford, J. Chem. Phys., 8, 273 (1940).
- ⁷ J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 17, 1064 (1949).
- ⁸ П. А. Власов, И. Н. Годнев, Сборн. научно-исслед. работ ИТИ, 4, 92 (1947).
- ⁹ А. А. Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Л., 1960.
- ¹⁰ Справочник. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. акад. В. П. Глушко, 1, 2, Изд. АН СССР, 1962.
- ¹¹ R. F. Pennington, K. A. Kobe, J. Chem. Phys., 22, 1442 (1954).
- ¹² П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов, ЖФХ, 32, 1715 (1958).
- ¹³ П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов, Оптика и спектроскопия, 3, 38 (1957).
- ¹⁴ Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, Тр. Всесоюзн. конф., Изд. АН СССР, в. 6, 1961, стр. 240.
- ¹⁵ P. G. Maslov, Acta Chim., acad. sci. hung., 40, 197 (1964).
- ¹⁶ П. Г. Маслов, А. А. Антонов, Ю. П. Маслов, ЖФХ, 40, 362 (1966); ТВТ АН СССР, 5, 278 (1967).
- ¹⁷ Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, А. С. Степанов, ЖОХ, 36, 1355 (1966).
- ¹⁸ Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, Термодинамические и термохимические константы, «Наука», 1970, стр. 242.
- ¹⁹ Ю. П. Маслов, А. А. Антонов, ЖФХ, 44, 329 (1970).
- ²⁰ А. А. Антонов, Диссертация, ЛГПИ им. Герцена, 1967.
- ²¹ Ю. П. Маслов, Б. В. Ромашко, П. Г. Маслов, ДАН, 192, № 5 (1970).
- ²² Э. Маделунг, Математический аппарат физики, М., 1968.