

УДК 541.121

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ИОРИШ

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛ С ВНУТРЕННИМ ВРАЩЕНИЕМ

(Представлено академиком А. Е. Шейндлиным 26 III 1976)

Молекулы большого числа соединений имеют атомные группы, относительно свободно вращающиеся вокруг ординарных связей, соединяющих эти группы с молекулярным остовом ⁽¹⁾. Простейшая потенциальная функция

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos n\varphi), \quad (1)$$

где V_0 — потенциальный барьер, n — число минимумов, была использована Питчером и Гвинном при составлении известных таблиц, позволяющих вычислить вклад внутреннего вращения в термодинамические функции ⁽²⁾. В настоящее время актуальной задачей является разработка метода расчета термодинамических функций для потенциала произвольной формы ⁽³⁾.

Если учитывать потребности термодинамического расчета, наиболее рационален путь прямого вычисления статистической суммы через потенциал. Возможность такого расчета была обоснована в известных работах Фейнмана ⁽⁴⁾. Матрица плотности одномерного ангармонического осциллятора выражается через континуальный интеграл в виде:

$$\rho(X, X'; \beta) = E \left\{ \exp \left[- \int_0^\beta V[x(\tau) + X] d\tau \right] \right\} \Big| x(0) = 0; x(\beta) = X' - X \Big\}, \quad (2)$$

где $V(x)$ — потенциал взаимодействия; суммирование проводится по всем возможным путям, начинающимся в $x(0) = 0$ и заканчивающимся в $x(\beta) = X' - X$. Главное преимущество такого подхода состоит в том, что при определенных значениях параметров (высокая температура, большая масса, медленно изменяющийся потенциал) выражение для диагональных элементов матрицы плотности стремится к своему простому классическому пределу

$$\rho(x, x; \beta) \rightarrow \frac{1}{\lambda} e^{-\beta V(x)}, \quad (3)$$

где $\lambda = (\beta \hbar^2 / 2\pi m)^{1/2}$, m — масса частицы. Метод нахождения уровней энергии и непосредственного суммирования ⁽³⁾ при тех же значениях параметров требует значительно больших вычислений. В том случае, если параметры таковы, что вклад в статистическую сумму дают лишь несколько первых уровней, оба подхода требуют приблизительно одинаковых вычислительных затрат.

Настоящая работа посвящена разработке и реализации на ЭВМ принципиально нового алгоритма вычисления статистической суммы и термодинамических функций заторможенного ротатора непосредственно по данным о потенциале на основе вычисления континуального интеграла (2), обеспечивающего высокую точность во всей возможной области параметров. Предложенные ранее, в работах ⁽⁵⁾ и ⁽⁶⁾, методы прямого вычисле-

ния статистической суммы по потенциальной функции основаны на разложении по степеням $\hbar$ и работают в условиях, близких к классическим.

Матрица плотности и континуальный интеграл (2) могут быть записаны в виде обычного многомерного интеграла

$$\rho(x, x'; \beta) = \int \dots \int ds_1 ds_2 \dots ds_{N-1} \rho(x, s_1; \beta/N) \rho(s_1, s_2; \beta/N) \dots \rho(s_{N-1}, x'; \beta/N). \quad (4)$$

Выражение (4) приводит вычисление континуального интеграла на отрезке $(0, \beta)$ к вычислению его на отрезке, в N раз меньшем. Иначе говоря, для вычисления матрицы плотности при температуре $1/k\beta$ необходимо вычислить матрицу при температуре $N/k\beta$ и воспользоваться соотношением (4). Для вычисления матрицы плотности при высокой температуре можно применить классическое приближение (3), как это сделано Сторером (7). Кратность интегрирования (4) в этом случае будет очень велика. С целью ее уменьшения в недавней работе (8) было предложено использовать «осцилляторное» приближение для матрицы плотности. Для его получения представим гамильтониан одномерного осциллятора в виде:

$$H = H_0(\bar{x}, x) + H_1(\bar{x}, x), \quad (5)$$

$$\text{где } H_0(\bar{x}, x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V'(\bar{x})(x - \bar{x}) + \frac{V''(\bar{x})}{2}(x - \bar{x})^2 + V(\bar{x});$$

$$H_1(\bar{x}, x) = \frac{V'''(\bar{x})}{3!}(x - \bar{x})^3 + \frac{V''''(\bar{x})}{4!}(x - \bar{x})^4 + \dots =$$

$$= V(x) - V(\bar{x}) - V'(\bar{x})(x - \bar{x}) - \frac{V''(\bar{x})}{2}(x - \bar{x})^2,$$

$\bar{x}$ — некоторая средняя точка на отрезке (s_i, s_{i+1}) . Осцилляторное (или локально-гармоническое) приближение, введенное в работе (8), соответствует аппроксимации $H \simeq H_0(\bar{x}, x)$. Можно, однако, последовательно уточнять это приближение, следуя теории возмущений для экспоненциальных операторов (7):

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta(H_0 + H_1)} = e^{-\beta \frac{H_1}{2}} e^{-\beta H_0} e^{-\beta \frac{H_1}{2}} + o(\beta^2). \quad (6)$$

Используя точное выражение для матрицы плотности гармонического осциллятора (4) и уравнение (6), получим следующую формулу для элементов приближенной матрицы:

$$\rho_0(s_i, s_{i+1}; \beta) = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{u}{\text{sh } u} \right)^{1/2} \exp\{-\beta V_{\text{эф}}(\bar{x}, x)\} \times \\ \times \exp\left\{-\pi \left[\frac{u}{2 \text{th}(u/2)} - \frac{u^2}{4} \right] \left(\frac{s_i - s_{i+1}}{\lambda} \right)^2\right\}, \quad (7)$$

$$\text{где } V_{\text{эф}}(\bar{x}, x) = [V(s_i) + V(s_{i+1})]/2 + V'(\bar{x})^2 (2 \text{th}(u/2)/u - 1) / 2V''(\bar{x}); \\ u = u(\bar{x}) = \beta \hbar (V''(\bar{x})/m); \quad \lambda = (\beta \hbar^2 / 2\pi m)^{1/2}, \quad \bar{x} = (s_i + s_{i+1})/2.$$

Необходимо отметить, что диагональные элементы матрицы ρ_0 не отличаются от диагональных элементов осцилляторной матрицы (8) и большая точность приближения (7) приводит лишь к уменьшению кратности интеграла (4) за счет изменения недиагональных элементов.

Отличие задачи заторможенного ротатора от одномерного осциллятора состоит в учете условия периодичности движения и замене в гамильтониане (5) массы m на приведенный момент инерции I . Как показано в (9), учет периодичности приводит к следующему соотношению между матрицами ротатора и осциллятора

$$\rho_0(\varphi, \varphi'; \beta) = \sum_{c=-\infty}^{+\infty} \rho_0(\varphi, \varphi' + 2\pi c; \beta), \quad (8)$$

где $0 < \varphi, \varphi' < 2\pi$; c — целые числа. Рассмотрение выражения (7) показывает, что сходимость суммирования в формуле (8) зависит от соотношения величин длины волны Де-Бройля λ и 2π . Отношение $\lambda/2\pi$ является известным параметром $1/Q$, в таблицах Питцера и Гвинна (2) и не превосходит 1 для возможных молекулярных систем. Таким образом, в формуле (8) достаточно ограничиться суммированием по $c=0, \pm 1, \pm 2$.

Предлагаемый метод расчета статистической суммы заторможенного ротатора состоит в построении матрицы нулевого приближения по соотношениям (8), (7), вычислении матрицы $\rho(\varphi, \varphi'; \beta)$ по формуле (4), и завершается интегрированием:

$$Q_\beta = \int_0^{2\pi} \rho(\varphi, \varphi; \beta) d\varphi. \quad (9)$$

Вычислительный алгоритм, реализованный на ЭВМ БЭСМ-6, состоит в следующем.

Матрица нулевого приближения (8), (7) строится на отрезке $(0, 2\pi)$ с шагом Δ при некоторой температуре $\beta = 2^{-m}\beta$. Аппроксимируя интеграл (4) по правилу прямоугольников имеем (7):

$$\rho(i\Delta, j\Delta; 2\tilde{\beta}) = \sum_{k=1}^N \rho_0(i\Delta, k\Delta; \tilde{\beta}) \rho_0(k\Delta, j\Delta; \tilde{\beta}) \Delta; \quad (10)$$

$$\rho(i\Delta, j\Delta; 4\tilde{\beta}) = \sum_{k=1}^N \rho(i\Delta, k\Delta; 2\tilde{\beta}) \rho(k\Delta, j\Delta; 2\tilde{\beta}) \Delta;$$

$$\rho(i\Delta, j\Delta; \beta) = \sum_{k=1}^N \rho(i\Delta, k\Delta; 2^{-1}\beta) \rho(k\Delta, j\Delta; 2^{-1}\beta) \Delta;$$

$$Q = \sum_{k=1}^N \rho(k\Delta, k\Delta; \beta) \Delta,$$

где $N = 2\pi/\Delta$.

Необходимые для расчета термодинамических функций производные от Q по температуре вычисляются численно по известным формулам (10).

Т а б л и ц а 1

Вклад внутреннего вращения
в термодинамические функции
перекиси водорода

T, °K	C_p^0	Φ_T^*	S_T^0
	кал·мол ⁻¹ ·K ⁻¹		
100	0,5174	1,2538	1,5308
	0,517	1,254	1,531
200	1,1821	1,5418	2,1372
	1,182	1,542	2,137
298,15	1,3577	1,8258	2,6493
	1,359	1,826	2,650
400	1,4248	2,0897	3,0581
	1,425	2,090	3,059
800	1,5340	2,8564	4,0840
	1,534	2,858	4,089

П р и м е ч а н и е. Цифры над чертой — наш расчет, под чертой — данные работы (12).

Проблема вычисления нулевой энергии (основного состояния) торзионно-вращательного движения, существенная для функций Φ_r^* и $H_r^0 - H_0^0$, решается на основе того же вычислительного алгоритма (10), если учесть, что

$$Q_\beta \rightarrow e^{-\beta \varepsilon_0} \quad \text{при} \quad \beta \rightarrow \infty. \quad (11)$$

Откуда

$$-\varepsilon_0 = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \ln Q_\beta. \quad (12)$$

Результаты расчета термодинамических функций для простейшего потенциала (1) хорошо согласуются с данными Питцера и Гвинна⁽²⁾. Важно отметить при этом, что для значительной части параметров $1/Q_i$ и V_0/RT точный результат получается уже при $m=0$, т. е. когда расчет проводится по формуле (9) непосредственно по диагональным элементам матрицы нулевого приближения (7).

Для иллюстрации предложенного метода мы провели вычисление вклада внутреннего вращения в термодинамические функции H_2O_2 . Потенциальная функция была взята из работы⁽¹¹⁾. Результаты расчета для ряда температур сравниваются с недавним расчетом⁽¹²⁾ в табл. 1. Прекрасное согласие полученных результатов подтверждает надежность нового метода.

В заключение автор благодарит проф. Л. В. Гурвича и В. С. Юнгмана за постоянный интерес к работе, а также В. Ю. Зицермана за полезное обсуждение некоторых вопросов.

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, М., ИЛ, 1957.
- ² K. S. Pitzer, W. G. Gwinn, J. Chem. Phys., v. 10, 428 (1942).
- ³ J. D. Lewis, T. B. Malley et al., J. Mol. Struct., v. 12, 427 (1972).
- ⁴ Р. Фейнман, А. Хиббс, Квантовая механика и интегралы по траекториям, М., «Мир», 1968.
- ⁵ А. А. Зайцев, ЖФХ, т. 39, 1258 (1960).
- ⁶ G. Vojta, Ann. Phys., v. 9, 337 (1962).
- ⁷ R. G. Storer, Phys. Rev., v. 176, 326 (1968).
- ⁸ V. S. Jorish, V. Yu. Zitzerman, Chem. Phys. Letters, v. 34, 378 (1975).
- ⁹ A. Norcliffe, I. C. Percival, J. Phys., B, v. 1, 774 (1968).
- ¹⁰ И. С. Березин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, т. 1, гл. 3, М., «Наука», 1966.
- ¹¹ C. S. Ewig, D. O. Harris, J. Chem. Phys., v. 52, 6268 (1970).
- ¹² J. Chao, R. C. Wilhoit, B. J. Zwolinski, J. Chem. Thermodynamics, v. 3, 497 (1971).