

12. Башкин В.А., Егоров И.В. Численное моделирование динамики вязкого совершенного газа / М.: Физматлит. – 2012. – 372 с.

УДК 539.2

В.М. Кузнецов¹, К. Б.Терешкина^{1,2}

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева)*

²*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (ИХФ РАН)*

О ВЕЩЕСТВАХ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Аннотация. Обнаружено, что межмолекулярные колебательные спектры малых ван-дер-ваальсовых кластеров, рассчитанные методами *ab initio*, имеют степенную зависимость от частоты, подобно кристаллическим телам. Однако показатели d_f их пространственной размерности, в отличие, например, от трёхмерного волнового пространства $d_f=3$ (закон Дебая), принимают значения $d_f<1$, $d_f=0$ и даже могут быть отрицательными. Спектров с размерностью $d_f<0$ у веществ ранее обнаружено не было.

Ключевые слова: димеры, тримеры, межмолекулярные спектры, отрицатель

V. Kuznetsov¹, K. Tereshkina^{1,2}

¹*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

²*Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences*

ABOUT MATERIALS WITH NEGATIVE DIMENSION OF VIBRATIONAL SPECTRA

Abstract. It was found that intermolecular vibrational spectra of Van der Waals clusters, calculated by *ab initio* methods have power-law dependence on the frequency, like crystalline bodies. However, the argument d_f of their spatial dimension, in contrast, for example, from the three-dimensional wave space $d_f = 3$ (the Debye law), take the values $d_f<1$, $d_f=0$, and may even be negative. Substances with dimension of spectra $d_f<0$, previously were not found.

Keywords: dimers, trimers, intermolecular spectra, negative dimension

Введённая в [1,2] фрактальная модель континуальной среды, использовалась ранее для решения задач низкотемпературной решёточной теплоёмкости и устойчивости твёрдотельных структур по Линдемману в

предположении, что показатель пространственной размерности колебательного спектра веществ d_f может изменяться в диапазоне $0 < d_f < +\infty$, включая целые и дробные значения. Функции плотности состояний колебательного спектра в этой модели имеют вид:

$$g(\omega) = \frac{N^*}{\omega \ln(\omega_{\max}/\omega_{\min})} \quad \text{для } d_f = 0 \quad (1)$$

$$g(\omega) = \frac{N^* d_f \omega^{d_f-1}}{\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f}} \quad \text{для } d_f \neq 0$$

где N^* – число межмолекулярных колебательных мод, а ω_{\max} и ω_{\min} – частотные границы колебательного спектра. В случае кластеров $N^* = 6N - 6$ либо $N^* = 5N - 6$, соответственно для нелинейных или линейных молекул в кластере, N – число молекул в исследуемом кластере или наноструктуре.

Для расчёта решёточной теплоёмкости используется выражение:

$$\frac{C(T)}{C_\infty} = \frac{d_f}{\left(\frac{\theta_H}{T}\right)^{d_f} - \left(\frac{\theta_N}{T}\right)^{d_f}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{d_f+1} e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (2)$$

где $x_{\min} = \theta_N/T$, $x_{\max} = \theta_H/T$, C_∞ – значение теплоёмкости, соответствующее закону Дюлонга и Пти, $\theta_H = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B}$, $\theta_N = \frac{\hbar \omega_{\min}}{k_B}$, \hbar , k_B – постоянные

Планка и Больцмана.

Малые размерности колебательного спектра $d_f \sim 0.3-0.4$ были обнаружены ранее в кластерах воды $(\text{H}_2\text{O})_{10}-(\text{H}_2\text{O})_{22}$ ($N = 10-22$) [2], а нулевая размерность $d_f=0$ в димерах: $(\text{N}_2)_2$, $(\text{CCl}_4)_2$, $(\text{SF}_6)_2$ и др. [3]. Что касается отрицательных значений d_f , то они не противоречат модели (1-2), но ранее на них не обращалось внимания в связи с малыми ожиданиями существования в природе веществ с подобными спектрами. И хотя фрактальные волновые пространства и пространства с отрицательной размерностью не обладают привычной наглядностью, как одно, двух или трёхмерные, соответствующие им функции $g(\omega)$ – это привычные степенные зависимости, которые приведены на рис. 1 (в условных единицах, когда $N^*/\omega_{\max} = 1$, $\omega_{\min} = 10$; $\omega_{\max} = 100$). Обладают ли такими спектрами реальные вещества, можно установить по данным расчёта небольших молекулярных систем методами *ab initio*, основанных на решении уравнения Шрёдингера методом Хартри-Фока. При этом сначала решаются уравнения для многоэлектронных волновых функций, именуемых базисными, и определяется поверхность потенциальной энергии молекулярной системы, которая затем используется как эффективный потенциал для

ядерного гамильтониана. Этот гамильтониан содержит информацию о колебательных, вращательных и поступательных состояниях ядер.

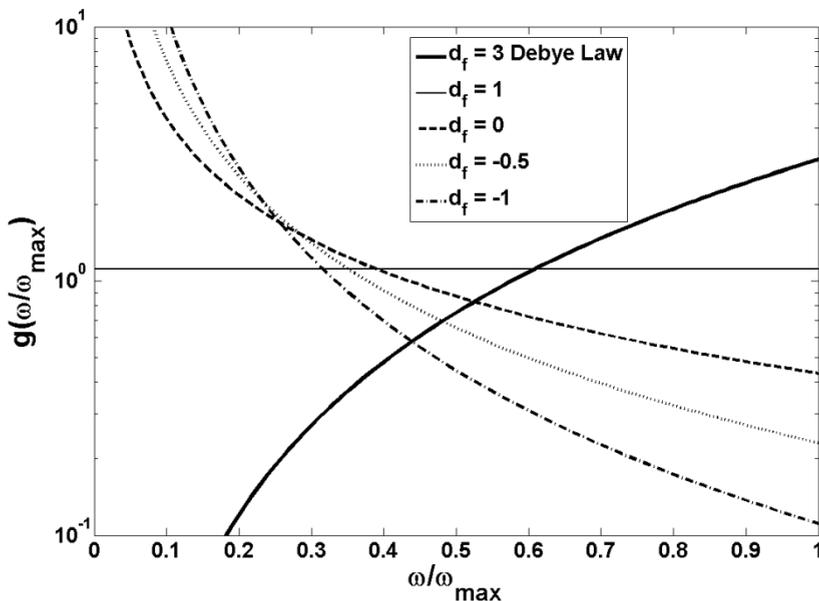


Рис. 1 Функции плотности состояний колебательных спектров

В данной работе для расчёта структуры кластеров использовался универсальный пакет квантово-химических программ FIREFLY с наборами базисных функций 6-311 G(d,p), 6-31 G(d) [4]. Для димеров, тримеров и более крупных кластеров воды использовались частотные спектры, полученные ранее методом *ab initio* в работе [5]. Результаты расчётов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Частоты и структурные параметры спектров
межмолекулярных колебаний димеров и тримеров

Димер	ω_i, cm^{-1}						$\langle \omega \rangle$	d_f	θ_H/θ_N
(H ₂ O) ₂ [4]									
CCSD(T)/aVTZ	131	146	157	186	360	622	268	-0.7	4.75
CCSD(T)/aVQZ	130	146	152	186	354	619	265	-0.7	4.75
LCCSD(T)/aVTZ	117	139	143	167	325	577	245	-0.7	4.95

LCCSD(T)/aVQ Z	119	138	152	179	334	592	252	-0.7	4.95
HBB2	125	140	149	181	352	611	260	-0.7	4.9
WHBB	127	140	150	181	351	610	260	-0.7	4.8
(H ₂ O) ₃ [4] LCCSD(T)/aVQ Z	136	169	175	183	207	210			
	321	334	415	530	630	799	335	-0.5	5.9
(D ₂ O) ₂	81	98	107	163	261	439	191	-0.61	5.5
(C ₂ H ₅ OH) ₂	31	35	42	67	81	144	67	-0.66	4.5
(CO ₂) ₂	17	26	36	95			44	-0.3	5.6

Данные для димеров воды (H₂O)₂ указаны с учётом различных вариантов базисных наборов, которые в результате приводят к разбросу в значениях частот колебаний ω_i в несколько процентов. Размерность спектров определялась из условия приравнивания среднеарифметической частоты $\bar{\omega} = 1/N^* \sum_{i=1}^{N^*} \omega_i$ к средней частоте непрерывного спектра $\langle \omega \rangle$ в континуальной модели среды [1, 2]:

$$\bar{\omega} = \langle \omega \rangle = \frac{1}{N^*} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \omega g(\omega) d\omega = \omega_{\max} \frac{d_f}{d_f + 1} \frac{1 - \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^{d_f + 1}}{1 - \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^{d_f}} \quad (3)$$

Для всех димеров и тримеров, приведённых в таблице, показатель размерности спектра d_f оказался отрицательным. Отметим, то условие непрерывности спектра $N^* \gg (\theta_H / T)^{d_f}$, необходимое для корректного введения понятия его размерности, выполняется при низких температурах $T \ll \theta_H$ для малых, а тем более отрицательных значений d_f даже для димеров ($N^*=4$ или 6). Проверить это условие можно, например, сопоставлением температурных кривых решёточной теплоёмкости, рассчитанных по континуальной модели (1,2) и дискретной модели, представляющей собой обычную сумму эйнштейновских осцилляторов:

$$\frac{C_E(T)}{C_\infty} = \frac{1}{N^*} \sum_{i=1}^{N^*} \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} \quad (4)$$

где $\theta_i = h\omega_i / \kappa_B$

Результаты расчётов теплоёмкости димеров воды и спирта приведены на рис. 2.

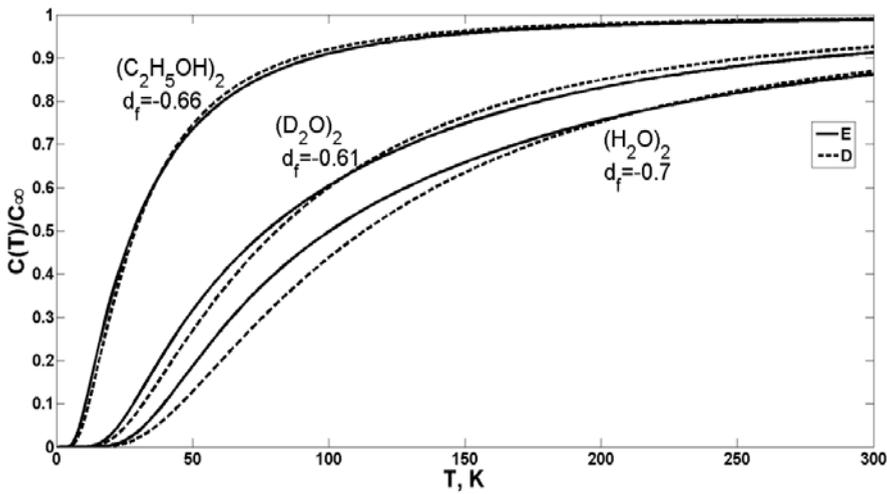


Рис.2. Температурная зависимость теплоёмкости димеров воды и спирта.
E – дискретная модель (4), D – континуальная модель (1,2).

Близость кривых во всей температурной области свидетельствует о том, что континуальное приближение можно применять к структурам, состоящим из небольшого количества частиц.

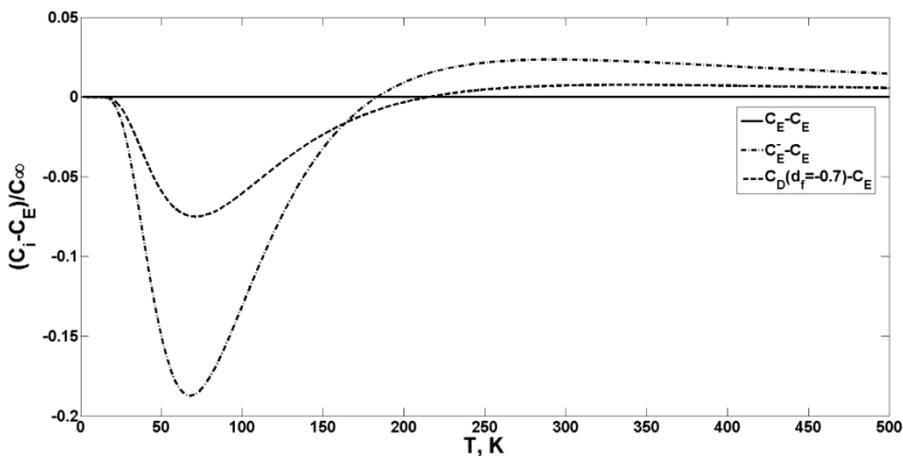


Рис. 3. Сравнение различных моделей решёточной теплоёмкости на примере димеров воды.

Отметим, что сравнительно небольшое число колебаний в кластерах позволяет сравнить результаты расчётов температурных зависимостей

теплоёмкости согласно (4) как с континуальным приближением (1,2) так и традиционным эйнштейновским по одной характерной частоте спектра, в качестве которой обычно выбирается $\bar{\omega}$ [6]. На рис. 3 приведено это сравнение для димеров воды по относительной разности значений теплоёмкостей относительно модели (4). При этом разность $C_E - C_E$ означает, что модель (4) сравнивается сама с собой, $C_D - C_E$ - это сравнение (4) с континуальной моделью (1,2), а $C'_E - C_E$ - сравнение (4) с традиционной моделью Эйнштейна.

Размерность колебательного спектра d_f возрастает по мере увеличения частиц в кластере и переходу в макроскопическую кристаллическую фазу. Соответствующие данные для воды приведены в табл. 2.

Таблица 2.
Параметры колебательных спектров различных состояний воды

Basis set	(H ₂ O) ₂	(H ₂ O) ₃	(H ₂ O) ₁₀₋₂₂	...	(H ₂ O) _{ice}
d_f	-0.7	-0.3	0.3-0.4		1.4
θ_H/θ_N	5	5	20-50		∞

В заключение отметим, что начальное положительное, равное нулю или отрицательное значение d_f в молекулярных димерах, представляющих собой минимально возможное связанное состояние частиц в природе, зависит от ряда факторов, в частности от типа конформации, то есть, взаимного расположения молекул друг относительно друга. Так, например, у димеров метана, имеющих 12 устойчивых начальных конфигураций [7], имеются как положительные, так и отрицательные значения d_f спектров межмолекулярных колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.М., Хромов В.И. Фрактальная модификация континуального приближения квантовой теории решёточной теплоемкости. // ПЖТФ. – 2010. - Т. 36. - № 11. - С. 98-103.
2. Кузнецов В.М., Хромов В.И. О существовании макро и наноструктур с фоновыми спектрами малой фрактальной размерности. // ПЖТФ. – 2012. - Т. 38. - № 11. - С. 11-18.
3. Kuznetsov V., Tereshkina K. Fractal Continual Model of Matter for Classification of Nanostructures, Clusters and Massive Bodies. // Nanomaterials: Application & Properties, North America, 2014. <http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2014/paper/view/1447/686>

4. Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
5. Wang Y., Huang X., Shepler B., Braams B.C. and Bowman J.M. Flexible, ab initio potential, and dipole moment surfaces for water. I. Tests and applications for clusters up to the 22-mer. // J. Chem. Phys. - 2011. - V. 134. - P. 094509
6. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела М.: Мир, 1975, 382 с.
7. Chao S.W., Li A.H., Chao S.D. Molecular dynamics simulations of fluid methane properties using ab initio intermolecular interaction potentials. // J. Comput Chem. - 2009. - V.12. - P. 1839-49.

УДК 538.953

А.В. Гелиев, Ю.Е. Маркачев

*Центральный аэрогидродинамический институт
имени проф. Н.Е.Жуковского (ЦАГИ)*

КВАЗИХИМИЧЕСКАЯ КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ РЕАЛЬНОГО ГАЗА И УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Аннотация. В рамках квазихимической кластерной модели реального газа получено выражение эмпирических параметров уравнения состояния реального газа Ван-дер-Ваальса через константы равновесия реакций димеризации мономеров газа. Проведено сравнение полученных таким образом теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными для аргона.

Ключевые слова: уравнение Ван-дер-Ваальса, вириальное уравнение состояния, квазихимическая кластерная модель, димеризация

A. Geliev, Yu. Markachev

Central aerohydrodynamic institute named after prof. N.E.Zhukovsky (TsAGI)

QUASICHEMICAL CLUSTER MODEL OF REAL GAS AND VAN-DER-VAALS EQUATION

Abstract. Within quasicheical cluster model of real gas empirical parameters of Van der Waals equation of state are derived in terms of equilibrium constants of reactions of dimerization of gas monomers. Comparison of the theoretical results received with the available experimental data for argon is carried out.

Keywords: Van der Waals's equation, virial equation of state, quasicheical cluster model, dimerization