

УДК 539.2

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВЕЩЕСТВ С КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ СПЕКТРАМИ МАЛОЙ И НУЛЕВОЙ РАЗМЕРНОСТИ

В.М. Кузнецов*, К.Б Терешкина**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
(РХТУ им. Д.И. Менделеева), 125047, Москва, Россия, Миусская пл., 9

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (ИХФ РАН), 119991,
Москва, Россия, ул. Косыгина, 4

Аннотация. Обнаружено, что межмолекулярные колебательные спектры Ван-дер-Ваальсовых димеров, рассчитанные методами ab initio и состоящие из четырёх или шести частот, можно представить в виде степенных зависимостей с нулевой или близкой к нулю размерностью. Веществ с подобного рода спектрами раньше известно не было. Тем самым показано, что Ван-дер-Ваальсовы димеры можно рассматривать как континуальную среду, подобную кристаллической.

Ключевые слова: димеры, межмолекулярные спектры, нулевая размерность

Введённая в [1] фрактальная модель континуальной среды обобщает известную твердотельную модель Дебая с показателями размерности колебательного спектра $d_f = 1, 2, 3$ на весь диапазон их целых и дробных значений $0 \leq d_f \leq \infty$. Дополнительно в этой модели помимо дебаевской температуры $\theta_H = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B}$ (\hbar, k_B – постоянные Планка и Больцмана, ω_{\max} – максимальная частота) вводится ещё одна температура $\theta_N = \frac{\hbar \omega_{\min}}{k_B}$, связанная с нижней границей спектра (в модели Дебая $\theta_N = 0$). Температура θ_N существенна при исследованиях тепловых свойств кластеров и наноструктур. В данной работе основное внимание уделено веществам, имеющим размерность колебательных спектров, близких к значению $d_f = 0$. Таких веществ до сих пор обнаружено не было. Выражения для функции плотности частотного спектра $g(\omega)$ и температурной зависимости теплоёмкости $C(T)$ в случае $d_f = 0$ имеют вид [1]

$$g(\omega) = \frac{N^*}{\omega \ln(\omega_{\max}/\omega_{\min})}, \quad \frac{C(T)}{C_\infty} = \frac{1}{\ln(\theta_H/\theta_N)} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

где $x_{\min} = \theta_N/T$, $x_{\max} = \theta_H/T$, C_∞ – значение теплоёмкости, соответствующее закону Дюлонга и Пти, $N^* = 6N - 6$ – число межмолекулярных колебательных мод, N – число молекул в исследуемом кластере или наноструктуре.

В общем случае, когда $d_f \neq 0$, выражение для плотности частотного спектра $g(\omega)$, средней частоты $\langle \omega \rangle$ и теплоёмкости $C(T)/C_\infty$ имеют вид [2]:

$$g(\omega) = \frac{3N^* d_f \omega^{d_f-1}}{\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f}}, \quad \langle \omega \rangle = \frac{d_f}{d_f + 1} \frac{1 - \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^{d_f+1}}{1 - \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^{d_f}} \quad (2)$$

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

Как было установлено в работе [2], для многих димеров средняя частота межмолекулярных колебаний $\bar{\omega} = \frac{1}{N^*} \sum_{i=1}^{N^*} \omega_i$ близка или практически совпадает со средним значением частоты $\langle \omega \rangle_o$ непрерывного спектра при $d_f = 0$, т.е.

$$\bar{\omega} \approx \langle \omega \rangle_o = \frac{1}{N^*} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \omega g(\omega) d\omega = \frac{\omega_{\max} - \omega_{\min}}{\ln(\omega_{\max}/\omega_{\min})} \quad (3)$$

В нижеследующей таблице приведены расчётные данные межмолекулярных частот колебаний ряда Ван-дер-Ваальсовых димеров и их средние значения. Частоты ω_i можно преобразовать в температуры $\theta_i = \hbar \omega_i / k_B$ умножением на множитель 1,4388. Эти данные получены из решения соответствующих уравнений Шредингера методом Хартри-Фока с использованием универсального пакета квантово-химических программ FIREFLY с наборами базисных функций 6-311 G(d,p), 6-31 G(d) [3].

Таблица 1

Межмолекулярные колебательные частоты димеров

Димер	$\omega_i, \text{см}^{-1}$						$\bar{\omega}$	$\langle \omega \rangle_o$
(N ₂) ₂	20.0	27.5	40.0	55.0			35.0	35.0
(CO ₂) ₂	16.7	25.9	35.6	94.7			43.5	44.0
(H ₂ O) ₂	119.0	138.0	152.0	179.0	334.0	592.0	300.0	296.0
(CCl ₄) ₂	2.4	4.9	5.1	6.3	6.8	10.4	6.0	5.7
(SF ₆) ₂	7.5	15.1	15.1	17.4	17.4	29.8	17.0	15.7
[C ₇ H ₆ (OH) ₂] ₂	12.0	17.5	24.3	29.2	41.0	62.0	31.0	31.0
(C ₂ H ₆) ₂	8.3	9.7	10.1	18.2	22.6	26.8	15.9	15.7
(CH ₄ O) ₂	36.4	43.1	56.8	94.4	128.2	181.6	90.1	90.3

Следует отметить, что современные методы расчёта многоэлектронных атомных или молекулярных систем, часто именуемые *ab initio* [4], приводят к некоторому разбросу в конечных результатах, связанному с выбором тех или иных начальных геометрических конфигураций (например, относительного расположения молекул в кластере друг относительно друга), выбором различных моделей потенциалов взаимодействия молекул друг с другом и т.д. Так, приведённые в работе [5] данные шести вариантов расчёта колебательных спектров димеров воды в зависимости от выбора базисных функций приводят к различиям в значениях ω_i до десяти процентов.

Это относится также и к средним значениям $\bar{\omega}$ и $\langle \omega \rangle_o$. Поэтому важно выяснить, как сказывается разброс результатов численного эксперимента на величине показателя размерности спектра d_f . Выражение для средней частоты $\langle \omega \rangle$ спектра (2) имеет две неопределённости при значениях $d_f = 0$ и $d_f = -1$. При раскрытии неопределённостей в первом случае оно сводится к величине $\langle \omega \rangle_o$ (3), а во втором соответственно к значению

$$\langle \omega \rangle_{-1} = \frac{\omega_{\max} \cdot \omega_{\min}}{\langle \omega \rangle_o} . \quad (4)$$

В случае малых значений $d_f \ll 1$ выражение для $\langle \omega \rangle$ в (2) упрощается. Действительно, производя разложение знаменателя $\langle \omega \rangle$ при $d_f \approx \varepsilon \ll 1$, с учётом членов $\sim \varepsilon^2$ в результате получим

$$d_f = \frac{2 \left(1 - \frac{\langle \omega \rangle_o}{\bar{\omega}} \right)}{\ln \frac{\omega_{\max}}{\omega_{\min}}} . \quad (5)$$

Видно, что показатель размерности d_f в зависимости от величины отношения $\langle \omega \rangle_o / \bar{\omega}$ может быть как положительным, так и отрицательным, и равен нулю при $\langle \omega \rangle_o = \bar{\omega}$.

Как следует из таблицы, оба упомянутых случая имеют место в действительности. Поэтому интересно выяснить, насколько разница между значениями $\langle \omega \rangle_o$ и $\bar{\omega}$ и, соответственно, в d_f сказывается на величине теплоёмкости при различных температурах. На рис.1 приведены эти данные, полученные из соотношений (1-2) для диапазона $-0.1 < d_f < 0.1$ в зависимости от параметра θ_H / θ_N (при $\theta_H = 100K$). Из расчётов *ab initio* следует, что для многих ван-дер-ваальсовых димеров, в том числе указанных в таблице, отношение $\theta_H / \theta_N \approx 5$. При этом в указанном диапазоне изменения N^* значения теплоёмкости близки к тем, которые имеют место при $d_f = 0$. Открытым

остаётся вопрос о том, насколько непрерывная модель (1-2) применима к описанию колебательного спектра димеров, фактически являющегося дискретным. Формально спектр можно считать непрерывным, если для числа колебательных мод N^* выполняется условие $N^* \gg (\theta_H/T)^{d_f}$. Так, если кристаллическое вещество удовлетворяет непрерывному закону Дебая ($d_f = 3$), то при низких температурах $T \sim 1\text{K}$ и $\theta_H = 100\text{K}$ оно должно состоять не менее чем из $N \sim N^* \geq 10^5$ частиц. В кластерах число частиц значительно меньше, однако и размерности спектров невелики. Так, для кластеров воды с числом частиц $N=(10 \div 20)$ размерность $d_f \approx (0,3 \div 0,4)$ [1]. При таких значениях, а тем более при $d_f = 0$, условие непрерывности спектра принимает вид $N^* \gg 1$, и формально выполняется даже для димеров, однако нуждается в проверке.

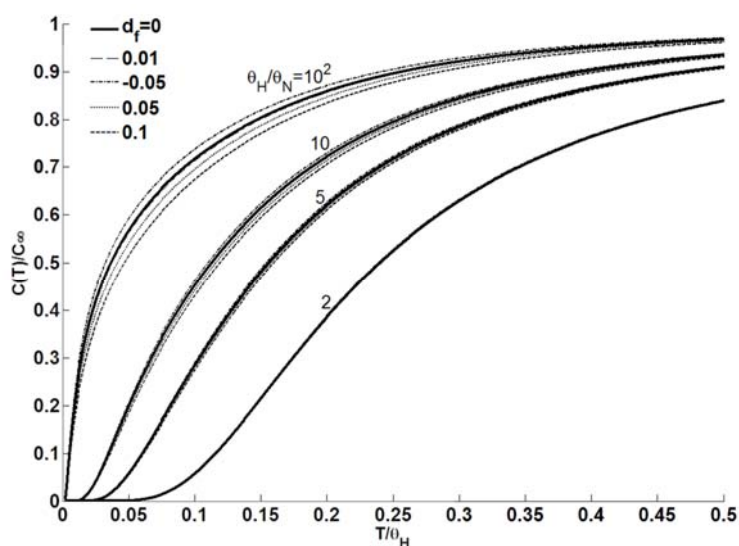


Рис.1 Влияние параметра θ_H/θ_N на теплоёмкость при $d_f \ll 1$

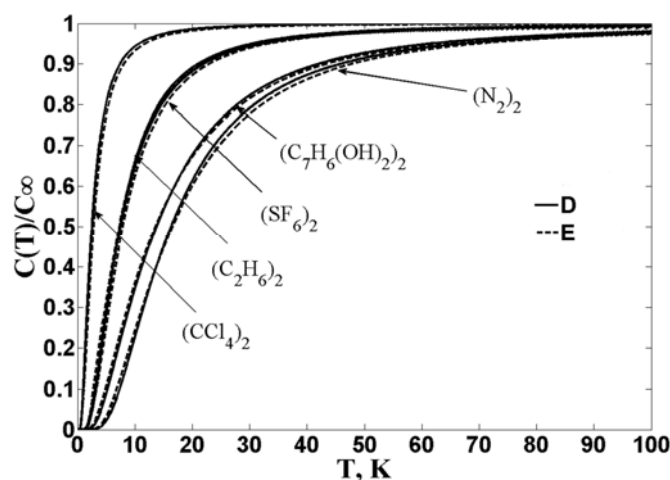


Рис. 2 Теплоёмкость димеров. E – дискретная модель (6), D – непрерывная модель (1).

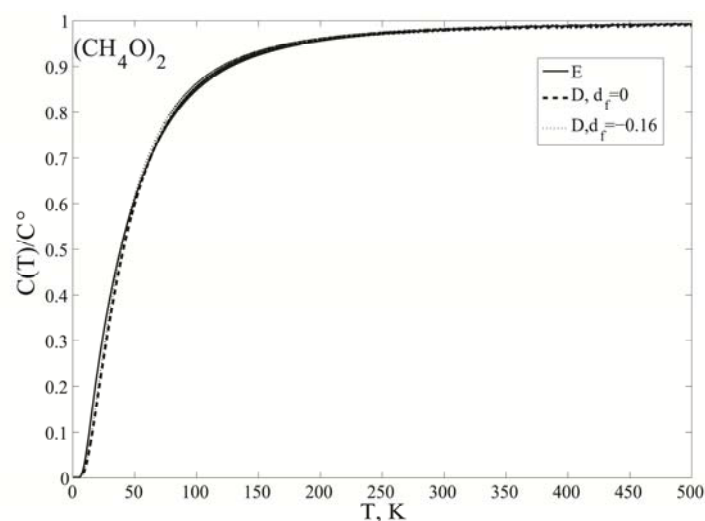


Рис. 3 Теплоёмкость димера метанола

С этой целью сравним температурные зависимости теплоёмкости различных димеров, рассчитанные по континуальной модели (1), с расчётными зависимостями полученными по дискретной модели, представляющий собой обычную сумму эйнштейновских осцилляторов ω_i

$$\frac{C_e(T)}{C_\infty} = \frac{1}{N^*} \sum_{i=1}^{N^*} \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2}, \quad (6)$$

где $\theta_i = h\omega_i/k_B$.

Результаты представлены на рис.2 и свидетельствуют о том, что расчёты по континуальной модели (1) с показателем $d_f = 0$ и дискретной модели (6) практически совпадают друг с другом. В случае димеров, для которых из расчётов *ab initio* следовало, что $\bar{\omega} \neq \langle \omega \rangle_0$, сравнение проводилось между зависимостями (2) и (6).

Результаты показаны на рис.3 и свидетельствуют о том, что разница в получающихся значениях теплоёмкости также невелика. Таким образом, из фрактальной теории теплоёмкости (1-5) следует, что континуальное представление о состоянии вещества возможно не только тогда, когда количество составляющих его атомов или молекул велико, но и когда оно незначительно, т.е. в наноструктурах, кластерах и даже для димеров, представляющих минимально возможное связанное состояние частиц в природе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Минобрнауки.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Kuznetsov V.M., Tereshkina K.B. Debye Limiting Law Violation in Clusters and Nanostructures.// Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Ap-

- plications and Properties. - 2013. - V.2. – N. 1. – С. 01PCSI02(2pp). - <http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2013/paper/view/898/339>
3. *Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>*
 4. *Попл А.Д. Квантово-химические модели // УФН. – 2002. – Т. 172. - № 3. - С. 348-356*
 5. *Y. Wang, X. Huang, B. Shepler, B.C. Braams and J.M. Bowman 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. Т. 134. - С. 094509*

HEAT CAPACITY OF MATERIALS WITH LOW AND ZERO-DIMENSIONAL VIBRATIONAL SPECTRA

V. Kuznetsov*, K. Tereshkina**

**D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miusskaya Pl., 125047 Moscow, Russia*

***Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences
4, Kosygina St., 119991 Moscow, Russia*

Abstract. It was found that Intermolecular vibrational spectra of Van der Waals dimers, calculated by ab initio methods and consisting of four or six frequencies can be represented in the form of power dependency with zero or close to zero dimension. Materials with such spectra was not known earlier. This shows that the Van der Waals dimers can be seen as a continual environment similar to crystal.

Keywords: dimers, intermolecular spectra, zero dimension