

Г. А. ЗАЙЦЕВ

НОВЫЙ МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 V 1954)

Для молекулы с n колебательными степенями свободы колебательная часть статистической суммы имеет вид (1)

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{h=1}^n \frac{e^{-\lambda \nu_h/2}}{1 - e^{-\lambda \nu_h}}. \quad (1)$$

Здесь $\lambda = \frac{1,4324}{T}$, если ν_h выражаются в см^{-1} ; $\nu_h^2 = x_h$ — корни векового уравнения

$$|xE - D| = x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n = 0, \quad (2)$$

где D — матрица коэффициентов полного взаимодействия (1), причем из положительности всех корней уравнения следует, что $(-1)^k a_k \geq 0$.
Из (1) и (2)

$$\ln Q_{\text{кол}} = \sum_{h=1}^n \ln \frac{2}{\text{sh} \frac{\lambda \nu_h}{2}} - n \ln \lambda - \ln \sqrt{(-1)^n a_n}. \quad (3)$$

причем (2)

$$\sum_{h=1}^n \ln \frac{2}{\text{sh} \frac{\lambda \nu_h}{2}} = - \sum_{h=1}^n \sum_{s=1}^{\infty} \ln \left(1 + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 s^2} x_h \right) = - \sum_{s=1}^{\infty} \text{Sp} \left[\ln \left(E + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 s^2} D \right) \right], \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \text{Sp} \left[\ln \left(E + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 s^2} D \right) \right] &= \text{след матрицы } \ln \left(E + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 s^2} D \right) = \\ &= \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^{r-1} \frac{\left(\frac{\lambda^2}{4\pi^2 s^2} D \right)^r}{r}. \end{aligned}$$

Для нахождения членов в разложении (4) введем функцию

$$\psi(z) = \sum_{m=1}^{\infty} c_m z^m \quad (5)$$

и полином с действительными корнями

$$P(z) = |zE - B| = z^n + b_1 z^{n-1} + \dots + b_n, \quad (6)$$

а также число

$$\Phi = \sum_{k=1}^n \psi(z_k) = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \operatorname{Sp} B^m = \operatorname{Sp} \left(\sum_{m=1}^{\infty} c_m B^m \right). \quad (7)$$

Пусть C — контур, внутри которого лежат все корни $P(z)$ и нет ни одного полюса функции $\psi(z)$. Используя известные формулы теории функций комплексного переменного ⁽²⁾, получим, согласно (5), (6), (7):

$$\Phi = \frac{1}{2\pi i} \int_C \psi(z) \frac{d \ln P(z)}{dz} dz = -\frac{1}{2\pi i} \int_C \psi(z) \left(n - z \frac{d \ln P(z)}{dz} \right) \frac{dz}{z}. \quad (8)$$

Переходя от переменной z к $y = 1/z$, проводя интегрирование в положительном направлении (для этого у интеграла надо переменить знак) и обозначая

$$u = b_1 y + b_2 y^2 + \dots + b_n y^n, \quad (9)$$

получим:

$$\begin{aligned} \Phi &= -\frac{1}{2\pi i} \int_C \psi\left(\frac{1}{y}\right) \frac{du}{dy} \frac{dy}{1+u} = \\ &= -\sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_m}{2\pi i} \int_C \frac{1}{y^m} \frac{du}{dy} \frac{du}{1+u} = \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_m}{2\pi i} \int_C u^{p-1} \frac{du}{dy} \frac{dy}{y^m} = \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \sum_{k_1+k_2+\dots+k_p=p} \frac{(p-1)!(k_1+2k_2+\dots+nk_n)}{k_1! k_2! \dots k_n!} b_1^{k_1} b_2^{k_2} \dots \\ &\quad \dots b_n^{k_n} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_m}{2\pi i} \int_C y^{k_1+2k_2+\dots+nk_n-1-m} dy \end{aligned} \quad (10)$$

(мы не выписываем выражения для отдельных промежуточных членов и опускаем доказательства сходимости).

Окончательно будем иметь:

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \sum_{k_1+k_2+\dots+k_n=p} (k_1+2k_2+\dots \\ &\quad \dots + nk_n) c_{k_1+2k_2+\dots+nk_n} \frac{(k_1+k_2+\dots+k_n-1)!}{k_1! k_2! \dots k_n!} b_1^{k_1} b_2^{k_2} \dots b_n^{k_n}. \end{aligned} \quad (11)$$

Полагая $c_m = 1/m$, т. е. $\psi = -\ln(1-z)$, согласно (11) получим

$$\operatorname{Sp} \ln(E - B) = \ln \left(1 + \sum_k^n b_k \right). \quad (12)$$

Заменяя по (12) $\operatorname{Sp} \ln \left(E + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 S^2} D \right)$ на $\ln \left[1 + \sum_{k=1}^n (-1)^k \left(\frac{\lambda}{2\pi S} \right)^{2k} a_k \right]$, мы из (3) и (4) будем иметь:

$$\ln Q_{\text{кол}} = -n \ln \lambda - \ln \sqrt{(-1)^n a_n} - \sum_{s=1}^{\infty} \ln \left[1 + \sum_{k=1}^n (-1)^k \left(\frac{\lambda}{2\pi S} \right)^{2k} a_k \right]. \quad (13)$$

Если же воспользоваться тем, что, в соответствии с (2):

$$1 + \sum_{k=1}^n (-1)^k \left(\frac{\lambda}{2\pi s} \right)^{2k} a_k = \left| E + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 s^2} D \right|, \quad (14)$$

то мы можем записать (13) в виде

$$\ln Q_{\text{кол}} = -n \ln \lambda - \frac{1}{2} \ln |D| - \sum_{s=1}^{\infty} \ln \left| E + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 s^2} D \right|. \quad (15)$$

Формулы (15) и (13) позволяют непосредственно вычислять колебательные части термодинамических функций многоатомных молекул, минуя решение векового уравнения, если только известна матрица D . Они могут быть использованы также для исследования зависимости термодинамических функций от параметров молекул.

Ивановский
химико-технологический институт

Поступило
13 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1 и 2, 1949. ² В. И. Смирнов, Курс высшей математики, 3, 4-е изд., ч. 1 и 2 (1949).