

Рассмотрим гамильтониан системы $Ar - CO_2$ в молекулярно-фиксированной системе координат:

$$\mathcal{H}_{mol} = \frac{1}{2\mu_2} p_R^2 + \left(\frac{1}{2\mu_2 R^2} + \frac{1}{2\mu_1 l^2} \right) p_\theta^2 - \frac{1}{\mu_2 R^2} p_\theta J_y + \frac{1}{2\mu_2 R^2} J_y^2 + \frac{1}{2\mu_2 R^2} J_x^2 + \frac{1}{2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2} \right) J_z^2 + \frac{\text{ctg } \theta}{\mu_2 R^2} J_x J_z + U(R, \theta)$$

Выделяя полные квадраты, приходим к следующему выражению:

$$\mathcal{H}_{mol} = \frac{p_R^2}{2\mu_2} + \frac{p_\theta^2}{2\mu_1 l^2} + \frac{1}{2\mu_2 R^2} (p_\theta - J_y)^2 + \frac{1}{2\mu_2 R^2} (J_x + J_z \text{ctg } \theta)^2 + \frac{J_z^2}{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta} + U(R, \theta)$$

Произведем следующую линейную замену координат, позволяющую представить отношение гамильтониана к kT в предельно простой форме ($p_R, p_\theta, J_x, J_y, J_z \rightarrow x_1, x_2, x_3, x_4, x_5$, причем R, θ считаем постоянными при осуществлении замены):

$$\begin{cases} x_1^2 = \frac{p_R^2}{2\mu_2 kT} \\ x_2^2 = \frac{p_\theta^2}{2\mu_1 l^2 kT} \\ x_3^2 = \frac{(p_\theta - J_y)^2}{2\mu_2 R^2 kT} \\ x_4^2 = \frac{(J_x + J_z \text{ctg } \theta)^2}{2\mu_2 R^2 kT} \\ x_5^2 = \frac{J_z^2}{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dx_1 = \frac{dp_R}{\sqrt{2\mu_2 kT}} \\ dx_2 = \frac{dp_\theta}{\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}} \\ dx_3 = \frac{dp_\theta - dJ_y}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ dx_4 = \frac{dJ_x + \text{ctg } \theta dJ_z}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ dx_5 = \frac{dJ_z}{\sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dp_R = \sqrt{2\mu_2 kT} dx_1 \\ dp_\theta = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} dx_2 \\ dJ_y = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} dx_2 - \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} dx_3 \\ dJ_x = \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} dx_4 - \sqrt{2\mu_1 l^2 \cos^2 \theta kT} dx_5 \\ dJ_z = \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} dx_5 \end{cases}$$

Разобьем фазовый интеграл на две части (основываясь на теореме Фубини?) – на интеграл по R, θ и на интеграл по всему остальному, также как делается в статье Андрея Алексеевича (причем внутренний интеграл берется при фиксированных значениях R, θ):

$$\frac{1}{h^5} \int_{H < 0} \exp \left(-\frac{H_{mol}}{kT} \right) dR dp_R d\theta dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z = \frac{1}{h^5} \int \int dR d\theta \int \exp \left(-\frac{H_{mol}}{kT} \right) dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z$$

Применим приготовленную замену:

$$\begin{aligned} \frac{1}{h^5} \int \int dR d\theta \int \exp \left(-\frac{H_{mol}}{kT} \right) dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z &= \frac{1}{h^5} \int \int [Jac] \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dR d\theta \times \\ &\times \int_{x_1^2 + \dots + x_5^2 + \frac{U}{kT} < 0} \exp(-x_1^2 - \dots - x_5^2) dx_1 \dots dx_5, \end{aligned}$$

где $[Jac]$ представляет собой следующее выражение (основываясь на представлении о том, что конструкцию $dx_1 dx_2 dx_3 dx_4 dx_5$ можно воспринимать как дифференциальную форму $dx_1 \wedge dx_2 \wedge dx_3 \wedge dx_4 \wedge dx_5$, зануляя интегралы, которые содержат пару одинаковых dx_i ; короче говоря, пара одинаковых dx_i будет означать вырожденность элемента объема, что автоматически зануляет интеграл):

$$\begin{aligned} [Jac] &= \frac{\partial[p_R, p_\theta, J_x, J_y, J_z]}{\partial[x_1, x_2, x_3, x_4, x_5]} = \sqrt{2\mu_2 kT} \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} = \\ &= kT (2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}} 2\mu_1 l^2 R^2 \sin \theta \end{aligned}$$

Применим формулу (A13) к интегралу по многомерному шару:

$$\int_{x_1^2 + \dots + x_5^2 + \frac{U}{kT} < 0} \exp(-x_1^2 - \dots - x_5^2) dx_1 \dots dx_5 = \pi^{\frac{5}{2}} \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}$$

Итак, фазовый интеграл сводится к следующему интегралу по двумерной области, где $U(R, \theta) < 0$ (не имеет смысла интегрировать по R, θ вне нее, т.к. радиус шара, по которому берется внутренний интеграл, положителен, только в случае отрицательного значения потенциала):

$$\frac{1}{h^5} \int_{H < 0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z = \left(\frac{2\pi\mu_2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\mu_1 l^2 \pi kT}{h^2} \int \int_{U < 0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin \theta dR d\theta$$

Преобразуем второй множитель к виду вращательной статсуммы CO_2 :

$$\begin{aligned}
 l &= 2r_{C-O}, \mu_1 = \frac{m_O}{2} \\
 Q_{rot} &= \frac{8\pi^2 kT}{h^2} m_O r_{C-O}^2 = \frac{4\pi^2 kT}{h^2} \mu_1 l^2 \\
 \frac{2\mu_1 l^2 \pi kT}{h^2} &= \frac{1}{2\pi} Q_{rot} \\
 Q_{CO_2} &= \frac{1}{\sigma} Q_{tr} Q_{rot} = \frac{1}{2} Q_{tr} Q_{rot}
 \end{aligned}$$

Итак, статсумма связанного димера $Ar - CO_2$ преобразуется к следующему виду:

$$\begin{aligned}
 Q_{pair}^{bound} &= \left(\frac{2\pi M kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \frac{1}{h^5} \int_{H<0} \exp \left(-\frac{H_{mol}}{kT} \right) dR dp_R d\theta dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z d\Phi d\Theta d\Psi = \\
 &= 4\pi Q_{Ar} Q_{CO_2} \int \int_{U<0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \frac{\gamma \left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT} \right)}{\Gamma \left(\frac{5}{2} \right)} R^2 \sin \theta dR d\theta
 \end{aligned}$$

Приходим к следующему выражению для константы равновесия:

$$K_p = \frac{4\pi N_0}{RT} \int \int_{U<0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \frac{\gamma \left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT} \right)}{\Gamma \left(\frac{5}{2} \right)} R^2 \sin \theta dR d\theta$$

Сравним значения получаемые при интегрировании гамильтониана по области фазового пространства с интегралом по потенциальной области следующим образом:

$$(1) : \int \int_{U < 0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \frac{\gamma \left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT} \right)}{\Gamma \left(\frac{5}{2} \right)} R^2 \sin \theta dR d\theta$$

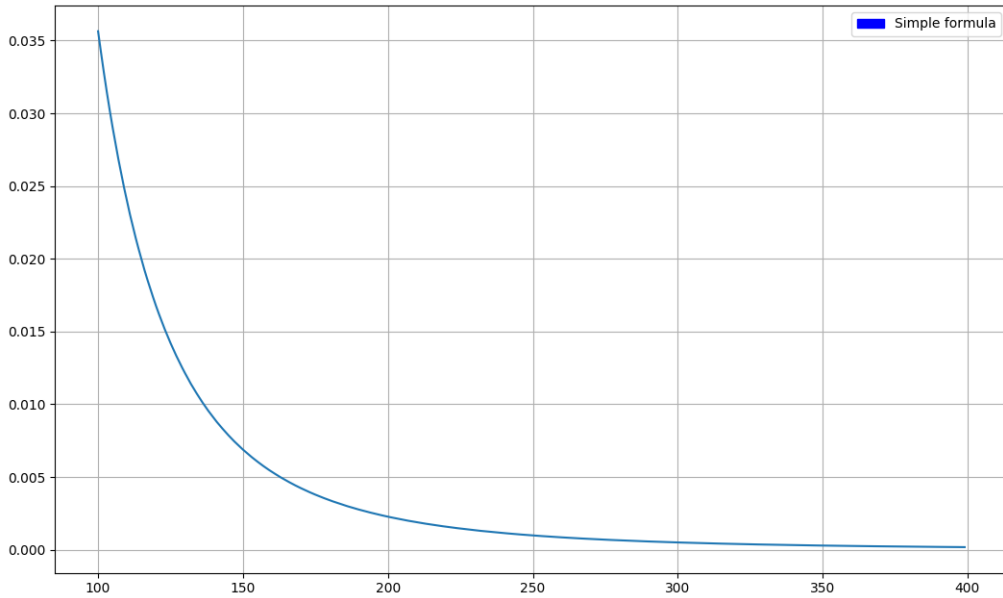
$$(2) : \frac{1}{(2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{2\mu_1 l^2 kT} \int_{H < 0} \exp \left(-\frac{H_{mol}}{kT} \right) dR dp_R d\theta dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z$$

Температура	(1)	(2)
100K	521.833	521.392
150K	151.053	151.121
200K	66.442	66.376
250K	35.884	35.802

С точностью до погрешности Монте-Карло формулы (2) и (3) дают одинаковый результат. (Интеграл в (3) имеет порядок примерно $1 \cdot 10^8$, так что погрешности там могут быть достаточно существенными.)

(При построении графика предполагаю, что потерял 2ку в предынтегральном множителе, то есть следующий его вид: $\frac{2\pi N_0}{RT}$.)

Температурная зависимость константы равновесия в обратных атмосферах; Simple formula – (1), General formula – (2) = (3).



$$\begin{aligned}
\frac{1}{(2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}}} &= V \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{Q_{complex}^{tr}}{Q_{CO_2}^{tr} Q_{Ar}^{tr}} \\
\frac{1}{2\mu_1 l^2 kT} &= \frac{2\pi^2}{h^2} \frac{1}{Q_{CO_2}^{rot}} \\
\frac{1}{(2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}}} \times \frac{1}{2\mu_1 l^2 kT} &= \frac{2\pi^{\frac{7}{2}}}{h^5} V \frac{Q_{complex}^{tr}}{Q_{CO_2}^{tr} Q_{CO_2}^{rot} Q_{Ar}^{tr}} = \frac{4\pi^{\frac{7}{2}}}{h^5} V \frac{Q_{complex}^{tr}}{Q_{CO_2} Q_{Ar}} \\
K_p &= \frac{2\pi N_0}{RT} \int \int_{U<0} \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) R^2 \sin\theta dR d\theta \\
K_p &= \frac{2\pi N_0}{RT} \frac{1}{(2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{2\mu_1 l^2 kT} \times \int_{H<0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dR dp_R d\theta dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z = \\
&= \frac{N_0}{p} \frac{Q_{complex}^{tr}}{Q_{CO_2} Q_{Ar}} \pi^{\frac{5}{2}} \frac{1}{h^5} \int_{H<0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dR dp_R d\theta dp_\theta d\Theta d\Phi d\Psi dp_\Theta dp_\Psi dp_\Theta
\end{aligned}$$

Рассмотрим n -мерную гиперболу (гипершар). Исходя из соображений размерности (dimensional analysis) объем гиперболы должен быть пропорционален n -ой степени R :

$$V_n(R) = \int \cdots \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n = C_n R^n$$

Объем сферы $V_n(R)$ может быть получен путем интегрирования площади сферических слоев $S_{n-1}(R)$ по радиусу сферы:

$$V_n(R) = \int_0^R S_{n-1}(r) dr$$

$$S_{n-1}(R) = \frac{dV_n(R)}{dR} = nC_n R^{n-1}$$

Таким образом, очевидно, что интеграл по гиперсферическим координатам дает nC_n :

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n = nC_n \int_0^R r^{n-1} dr = \int \cdots \int d\Omega_{n-1} \int_0^R r^{n-1} dr$$

$$\int \cdots \int d\Omega_{n-1} = nC_n$$

Для того, чтобы получить численное выражение для C_n рассмотрим интеграл функции $f(x_1, \dots, x_n) = \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2)$ по всему объему n -мерного пространства. Сразу же осуществим переход к гиперсферическим координатам, учитывая вышеизложенные факты:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n = \int_0^{\infty} \exp(-r^2) r^{n-1} dr \int d\Omega_{n-1} = nC_n \int_0^{\infty} r^{n-1} \exp(-r^2) dr =$$

$$= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) nC_n$$

Одновременно, многомерный интеграл представим в виде произведения одномерных интегралов Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x_1^2) dx_1 \right]^n = \pi^{\frac{n}{2}}$$

Итак, получаем следующее выражение для C_n :

$$C_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\frac{n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$$

Рассмотрим интеграл все той же экспоненты, но уже по объему n -мерной гиперболы. Как и раньше, перейдем к гиперсферическим координатам:

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n = \int_0^R r^{n-1} \exp(-r^2) dr \int d\Omega_{n-1} =$$

$$= \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_0^R r^{n-1} \exp(-r^2) dr = [t = r^2] = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_0^{R^2} t^{\frac{n}{2}-1} \exp(-t) dt = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \gamma\left(\frac{n}{2}, R^2\right)$$