Функции распределения мономеров

Функция распределения Ar состоит только из трансляционной компоненты:

$$Q_{mon} = Q_{tr} = \frac{1}{h^3 N_0} \int_{\Omega} dV \int_{-\infty}^{\infty} dP_x \int_{-\infty}^{\infty} dP_y \int_{-\infty}^{\infty} dP_z \exp\left(-\frac{P_{cm}^2}{2mkT}\right) =$$
$$= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N_0}$$

Функция распределения CO_2 состоит из аналогичной трансляционной компоненты и вращательной компоненты:

$$Q_{mon} = Q_{tr} \times Q_{rot}$$
$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N_0}$$

Из статьи Андрея Алексеевича ($A7$):

$$Q_{rot} = \frac{2^n \pi^{n-1}}{s_{mon}} \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{n}{2}} \left(\prod I\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(где } n = 2 \text{ для линейной молекулы)}$$
$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} m_1 r_0^2,$$

где m_1 – масса O, r_0 – длина двойной связи $C = O$.

Итак, функция распределения для CO_2 имеет следующий вид:

$$Q_{mon} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} m_1 r_0^2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N_0}$$

Эйлеровы углы и сопряженные им импульсы

Рассмотрим следующий кратный интеграл, перейдем от переменных p_ϕ, p_θ, p_ψ к J_x, J_y, J_z.

$$\int d\phi \int d\theta \int d\psi \int dp_\phi \int dp_\theta \int dp_\psi = \int [\ Jac\ ]\, dJ_x \int dJ_y \int dJ_z$$

Якобиан замены переменных равен детерминанту следующей матрицы:

$$[\ Jac\ ] = \left|\frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{J}}\right| = \left| \det \begin{pmatrix} \sin\theta \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ \sin\theta\cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \cos\theta & 0 & 1 \end{pmatrix} \right| = \sin\theta$$

Переходя к сферическим координатам $(J_x, J_y, J_z) \to (J, \alpha, \beta)$, получим следующее интегральное выражение:

$$\int d\phi \int d\theta \int d\psi \int dp_\phi \int dp_\theta \int dp_\psi = \int d\phi \int \sin\theta d\theta \int d\psi \int J^2 dJ \int d\alpha \int \sin\beta d\beta$$

Если подынтегральная функция не зависит от эйлеровых углов, то интегральное выражение преобразуется к следующему виду:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\psi = 8\pi^2 \int_0^{\infty} J^2 dJ \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta$$

Функция распределения *истинно* связанного димера

$$Q_{pair}^{bound} = \frac{1}{s_b h^{3+n} N_0} \int_{H - \frac{P_{cm}^2}{2M} < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_{cm} dy_{cm} dz_{cm} dP_x dP_y dP_z dq_i dp_i =$$
$$= \frac{1}{s_b h^n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N_0} \int_{H<0} \exp\left(-\frac{H_{mol}}{kT}\right) dq_i dp_i,$$

где $n = 3 + t = 3 + n_1 + n_2 = 5$, n_1, n_2 – количество координат, описывающих вращением каждого из мономеров; $s_b = 2$ для гомомолекулярных пар, $s_b = 1$ для гетеромолекулярных пар; H_{mol} – гамильтониан, записанный в молекулярно-фиксированной системе координат:

$$H_{mol} = \frac{1}{2\mu 2}p_R^2 + \left(\frac{1}{2\mu_2 R^2} + \frac{1}{2\mu_1 l^2}\right)p_\Theta^2 - \frac{1}{\mu_2 R^2}p_\Theta J_y + \frac{1}{2\mu_2 R^2}J_y^2 + \frac{1}{2\mu_2 R^2}J_x^2 + \frac{1}{2\sin^2\Theta}\left(\frac{\cos^2\Theta}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2}\right)J_z^2 + \\ + \frac{\operatorname{ctg}\Theta}{\mu_2 R^2}J_x J_z + U(R, \Theta)$$

Интеграл по внутренним координатам и импульсам вычисляется в атомных единицах, затем конечное значение переводится в систему СИ. При этом интегрирование по каждой паре координата – сопряженный ей импульс дает вклад $\hbar$. Так как в исходный интеграл входит 5 пар координат и сопряженных им импульсов $((R, p_R), (\Theta, p_\Theta), (\phi, p_\phi), (\theta, p_\theta), (\psi, p_\psi))$, то с учетом предынтегрального множителя получаем $\frac{1}{(2\pi)^5}$.
Таким образом, выражение для константы равновесия преобразуется к следующему виду (где интеграл вычисляется в атомным единицах):

$$K_p = \frac{1}{p}\frac{Q_{pair}^{bound}}{Q_{Ar}Q_{CO2}} = \frac{N_0}{RT}\frac{\left(\frac{2\pi m_{complex}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{2\pi m_{Ar}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{8\pi^2 kT}{h^2}m_1 r_0^2\left(\frac{2\pi m_{CO2}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}} \times \\ \times \frac{1}{4\pi^3}\int\cdots\int_{H<0} J^2 \sin\beta \exp\left(-\frac{H_{mol}}{kT}\right) dJ\, d\alpha\, d\beta\, dR\, d\theta\, dp_R\, dp_\Theta$$