

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  $R, \theta$  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  $R, \theta$  и на интеграл по всему остальному, также как делается в статье Андрея Алексеевича (причем внутренний интеграл берется при фиксированных значениях  $R, \theta$ ):

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

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  $[Jac]$  равен следующему произведению радикалов:

$$\begin{aligned} [Jac] &= \left| \frac{\partial[p_R, p_\theta, J_x, J_y, J_z]}{\partial[x_1, x_2, x_3, x_4, x_5]} \right| = \det \begin{bmatrix} \sqrt{2\mu_2 kT} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} & -\sqrt{2\mu_1 l^2 \cos^2 \theta} \\ 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} & -\sqrt{2\mu_2 R^2 kT} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} \end{bmatrix} = \\ &= \sqrt{2\mu_2 kT} \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} = (2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}} 2\mu_1 l^2 kT R^2 \sin \theta \end{aligned}$$

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  $R, \theta$  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:

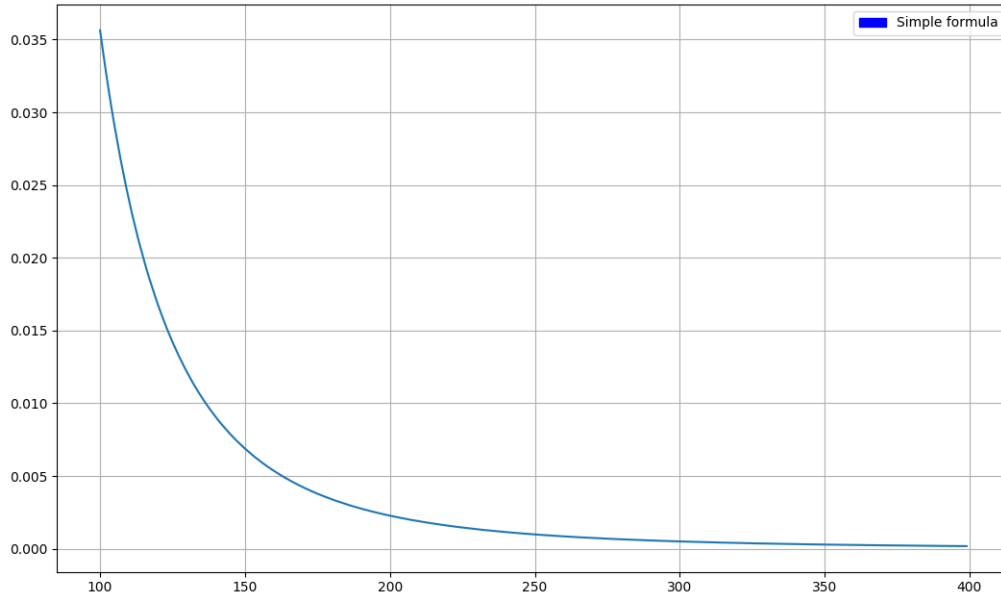
$$(1) : \int \int_{U < 0} \exp \left( -\frac{U}{kT} \right) \frac{\gamma \left( \frac{5}{2}, -\frac{U}{kT} \right)}{\Gamma \left( \frac{5}{2} \right)} R^2 \sin \theta dR d\theta$$

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

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:  $\frac{2\pi N_0}{RT}$ . Размерность –  $atm^{-1}$ .)



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

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:

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

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

## Расчет константы равновесия в каноническом ансамбле

Канонический ансамбль – модель термодинамической системы, окруженной полупроницаемой (пропускает энергию, но не материю == diathermal) жесткой стенкой, погруженной в тепловой резервуар постоянной температуры. Тепловой резервуар обеспечивает постоянство температуры внутри рассматриваемой системы независимо от того в какую сторону протекает тепловой поток между ними. Таким образом, канонический ансамбль – также называемый  $NVT$ -ансамблем – состоит из  $N$  частиц, находящихся в фиксированном объеме  $V$  при фиксированной температуре  $T$ . Рассматривая совокупность резервуара и погруженной в него исследуемой системы как микроканонической системы, получают каноническое распределение (распределение Гиббса) – вероятность нахождения системы в состоянии с энергией  $E_n$ :

$$\omega_n = A \times \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \Leftrightarrow \rho(p, q) = A \times \exp\left(-\frac{E(p, q)}{kT}\right)$$

Энтропия может быть выражена как среднее значение функции распределения:

$$\begin{aligned} S &= -\langle \ln \omega_n \rangle \\ S &= -\ln A + \frac{1}{T} \langle E_n \rangle = -\ln A + \frac{\bar{E}}{kT} \\ \ln A &= \frac{\bar{E} - TS}{kT} = \frac{F}{kT} \end{aligned}$$

Средняя энергия  $\bar{E}$  есть как раз то, что понимается в термодинамике под энергией, таким образом получаем следующие выражение для функций распределения Гиббса через свободную энергию Гельмгольца:

$$\omega_n = \exp\left(-\frac{F - E_n}{kT}\right) \Leftrightarrow \rho(p, q) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \exp\left(-\frac{F - E(p, q)}{kT}\right)$$

Условие нормировки для распределения  $\omega_n$ :

$$\begin{aligned} \sum_n \omega_n &= \exp\left(\frac{F}{kT}\right) \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = 1 \\ F &= -kT \ln \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = -kT \ln Z \end{aligned}$$

При записи аналогичной формулы в классической термодинамике следует учесть, что если, например, поменять местами два одинаковых атома, то после такой перестановки микросостояние тела будет изображаться другой фазовой точкой, получающейся из первоначальной заменой и импульсов одного атома координатами и импульсами другого. С другой стороны, ввиду одинаковости переставляемых атомов оба состояния тела физически тождественны. Таким образом, одну и тому же физическому микросостоянию тела в фазовом пространстве соответствует целый ряд точек. При интегрировании распределения каждое состояние должно учитываться лишь однократно (т.к. можно рассмотреть классический статинтеграл как предел квантовой статистической суммы. В последней суммирование производится по всем различным квантовым состояниям), то есть, интегрирование производится лишь по тем областям фазового пространства, которые соответствуют физически различным состояниям тела (отмечается штрихом).

$$F = -kT \ln \int' \exp\left(-\frac{E(p, q)}{kT}\right) d\Gamma, \quad d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}$$

Не совсем понятно в каком месте появляется  $F(0)$ , но короче говоря, для ансамбля частиц предлагается следующее выражение для свободной энергии Гельмгольца.

$$\begin{aligned} F &= F(0) - kT \ln Q = F(0) - kT \ln \frac{q^N}{N!} \\ F &= F(0) - NkT \ln q + NkT (\ln N - 1) \end{aligned}$$

Полагая  $N = N_A$ , приходим к мольному значению свободной энергии Гельмгольца:

$$F_m = F_m(0) - RT \ln \frac{q}{N_A} - RT$$

В приближении идеального газа  $G_m = F_m + pV_m = F_m + RT$ . Кроме того, заметим, что  $F_m(0) = U_m(0)$ . Под  $q^\circ = q_{NVT}^\circ$  понимается значение статсуммы, вычисленное при  $N = N_A$ , фиксированной температуре

$T$  и при фиксированном объеме  $V = \frac{RT}{p^\ominus}$ .

$$\begin{aligned}G_m &= F_m(0) - RT \ln \frac{q}{N_A} \\G^\ominus &= U_m(0) - RT \ln \frac{q^\ominus}{N_A} \\\Delta_r G^\ominus &= \Delta_r U_m(0) - RT \ln \prod_i \left( \frac{q_i^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_i}\end{aligned}$$

Используя равенство  $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ , получаем выражение для термодинамической константы равновесия:

$$K = \prod_{i=1}^r \left( \frac{q_i^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_i} \exp \left( -\frac{\Delta_r U_m(0)}{RT} \right)$$

Термодинамическая и газовая константы равновесия связаны между собой следующим соотношением:

$$K = \frac{K_p}{(p^\ominus)^{\sum_i \nu_i}}$$

Источники:

- Erno Keszei. Chemical Thermodynamics: An introduction. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012
- Ландау, Лифшиц. Том 5. Статистическая физика.