

## Расчет константы равновесия $K_p(N_2-N_2)$

Первый вариант. По формуле из статьи I. Buryak, A. Vigasin (2015):

$$\begin{aligned} K_p^{bound} &= (RT)^{-1} \frac{N_0}{2s} \int \cdots \int_{U(R,\Omega)<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{7}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{7}{2}\right)} R^2 dR d\Omega = \\ &= \frac{N_0}{4RT} \int \cdots \int_{U(R,\theta_1,\theta_2,\varphi)<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{7}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{7}{2}\right)} R^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dR d\theta_1 d\theta_2 d\varphi \end{aligned}$$

Второй вариант. Интегрирование по полному фазовому пространству.

Классическая сумма по состояниям связанного димера представляет собой следующий фазовый интеграл

$$Q_{bound}^{pair} = \frac{1}{h^{10}} \int_{H - \frac{P_{cm}^2}{2M} < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_{cm} dy_{cm} dz_{cm} dP_x dP_y dP_z dq_i dp_i, \quad (1)$$

где  $q_i, p_i$  – набор внутримолекулярных координат и импульсов,  $H$  – гамильтониан, записанный в лабораторной системе координат,  $\mathbf{R} = (x_{cm}, y_{cm}, z_{cm})$ ,  $\mathbf{P}_R = (P_x, P_y, P_z)$  – векторы координат и импульсов центра масс, а  $M$  – его масса.

Гамильтониан  $H$  в лабораторной системе координат отличается от гамильтонианом  $\mathcal{H}$  в молекулярной системе координат на кинетическую энергию центра масс

$$H = \mathcal{H} + \frac{P_{cm}^2}{2M}$$

Интегрирование по координатам центра масс в (1) дает трансляционную статсумму

$$(Q_{bound}^{pair})_{tr} = \left(\frac{2\pi M kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

Интегрирование в (1) в том числе производится по эйлеровым углам и импульсам. Т.к. подынтегральное выражение не зависит от эйлеровых углов, то интегрирование по ним сводится к умножению на величину отрезка интегрирования. Осуществим замену от эйлеровых импульсов к компонентам углового момента. Представим вышесказанное в виде интегрального соотношения

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \int dp_\varphi \int dp_\theta \int dp_\psi = 8\pi^2 \int dJ_x \int dJ_y \int dJ_z$$

Однако в случае  $N_2-N_2$ , как и в случае  $CO_2-Ar$ , вращение на углы  $\psi$ , большие  $\pi$ , не приводит к новым состояниям системы из-за симметричности обоих молекулярных фрагментов. Поэтому интегральное соотношение сводится к следующему

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\psi \int dp_\varphi \int dp_\theta \int dp_\psi = 4\pi^2 \int dJ_x \int dJ_y \int dJ_z$$

Итак, с учетом описанной замены переменных статсумма связанного димера (1) принимает вид

$$Q_{bound}^{pair} = (Q_{bound}^{pair})_{tr} \frac{4\pi^2}{h^7} \int_{\mathcal{H}<0} \cdots \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR dp_R d\theta_1 dp_{\theta_1} d\theta_2 dp_{\theta_2} d\varphi dp_{\varphi} dJ_x dJ_y dJ_z$$

Константа равновесия вычислялась по следующему соотношению

$$K_p = \frac{N_A}{p} \frac{Q_{bound}^{pair}}{Q_{N_2}^2}, \quad Q_{N_2} = Q_{N_2}^{tr} Q_{N_2}^{rot} = \left(\frac{2\pi m_{N_2} RT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \frac{4\pi^2 kT}{h^2} \mu_1 l_{N_2}^2, \quad \mu_1 = \frac{1}{2} m_{N_2}$$

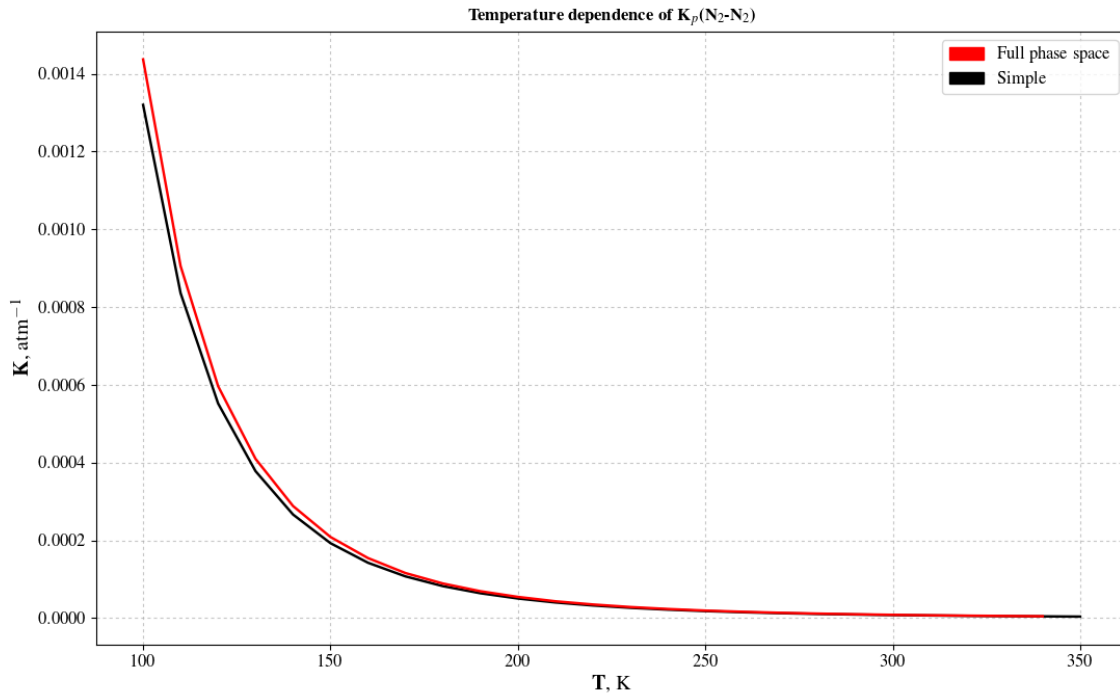


Рис. 1: Температурные зависимости констант равновесия, полученных двумя способами