

Расчет константы равновесия слабосвязанного комплекса $Ar - CO_2$

Выполнил: Финенко А. А.

Научные руководители:

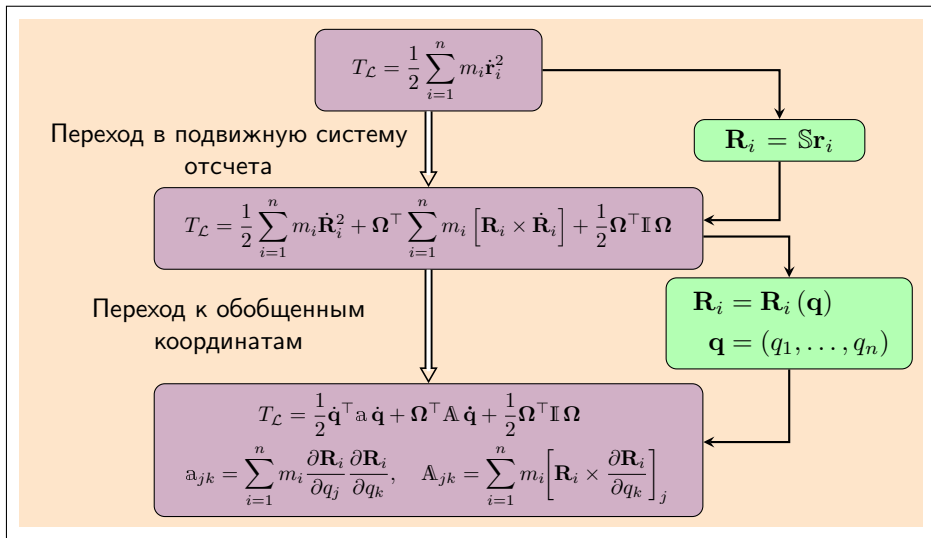
к.ф.-м.н., с.н.с. Петров С. В.

м.н.с. Локштанов С. Е.

д.ф.-м.н., в.н.с. Вигасин А. А.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, 2017

Классический колебательно-вращательный гамильтониан I



Классический колебательно-вращательный гамильтониан II

$$T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} [\Omega^{\top} \dot{\mathbf{q}}^{\top}] \mathbf{B} \begin{bmatrix} \Omega \\ \dot{\mathbf{q}} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{A} \\ \mathbf{A}^{\top} & \mathbf{a} \end{bmatrix}$$

Применение
теоремы Донкина

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \Omega} = \mathbf{I} \Omega + \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}} \\ \mathbf{p} &= \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \mathbf{A}^{\top} \Omega + \mathbf{a} \dot{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{bmatrix} = \mathbf{B} \begin{bmatrix} \Omega \\ \dot{\mathbf{q}} \end{bmatrix}$$

$$T_{\mathcal{H}} = [\Omega^{\top} \dot{\mathbf{q}}^{\top}] \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{bmatrix} - T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} [\mathbf{J}^{\top} \mathbf{p}^{\top}] \mathbf{G} \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{G} = \mathbf{B}^{-1}$$

$$T_{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \mathbf{J}^{\top} \mathbf{G}_{11} \mathbf{J} + \mathbf{J}^{\top} \mathbf{G}_{12} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^{\top} \mathbf{G}_{22} \mathbf{p}$$

$$\mathbf{G}_{11} = (\mathbf{I} - \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^{\top})^{-1}$$

$$\mathbf{G}_{12} = -\mathbf{I}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{G}_{22} = -\mathbf{G}_{11} \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1}$$

$$\mathbf{G}_{21} = -\mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^{\top} \mathbf{G}_{11} = \mathbf{G}_{22} \mathbf{A}^{\top} \mathbf{I}^{-1}$$

$$\mathbf{G}_{22} = (\mathbf{a} - \mathbf{A}^{\top} \mathbf{I}^{-1} \mathbf{A})^{-1}$$

Точный классический колебательно-вращательный гамильтониан системы $Ar - CO_2$ I

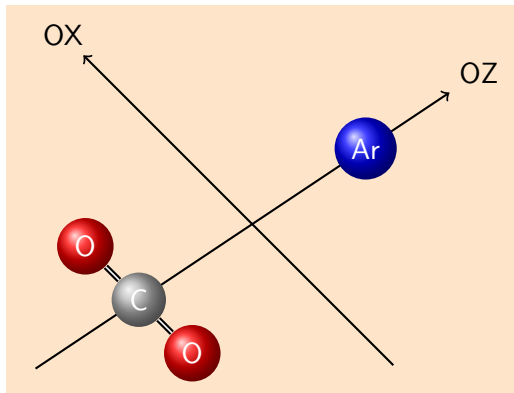


Рис.: Молекулярная система координат для системы $Ar - CO_2$

Точный классический колебательно-вращательный гамильтониан системы $Ar - CO_2$ II

Обозначим массы атомов: кислорода – m_1 , аргона – m_2 , углерода – m_3 , обозначим через l расстояние $O - O$ в молекуле CO_2 , расстояние от атома C до атома Ar – через R , угол между вектором $C - Ar$ и CO_2 – через θ . Пара переменных R, θ образуют систему внутренних координат.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2\mu_2} p_R^2 + \left(\frac{1}{2\mu_2 R^2} + \frac{1}{2\mu_1 l^2} \right) p_\theta^2 - \frac{1}{\mu_2 R^2} p_\theta J_y + \frac{1}{2\mu_2 R^2} J_y^2 + \frac{1}{2\mu_2 R^2} J_x^2 + \\ & + \frac{1}{2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2} \right) J_z^2 + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{\mu_2 R^2} J_x J_z + U(R, \theta) \\ \mu_1 = & \frac{m_1}{2}, \quad \mu_2 = \frac{m_2 (2m_1 + m_3)}{2m_1 + m_2 + m_3} \end{aligned}$$

Поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

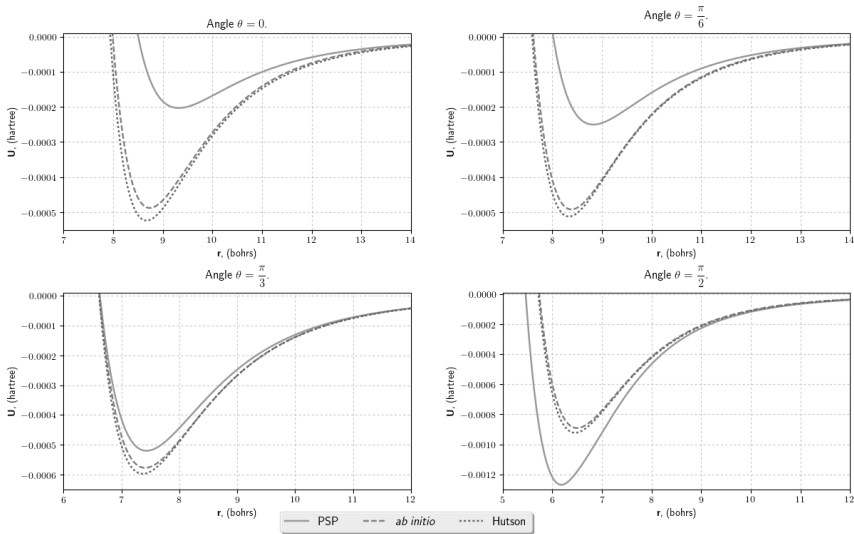


Рис.: Сечения поверхностей потенциальной энергии при разных углах θ в области потенциальной ямы

Расчет температурной зависимости второго вириального коэффициента для системы $Ar - CO_2$ II

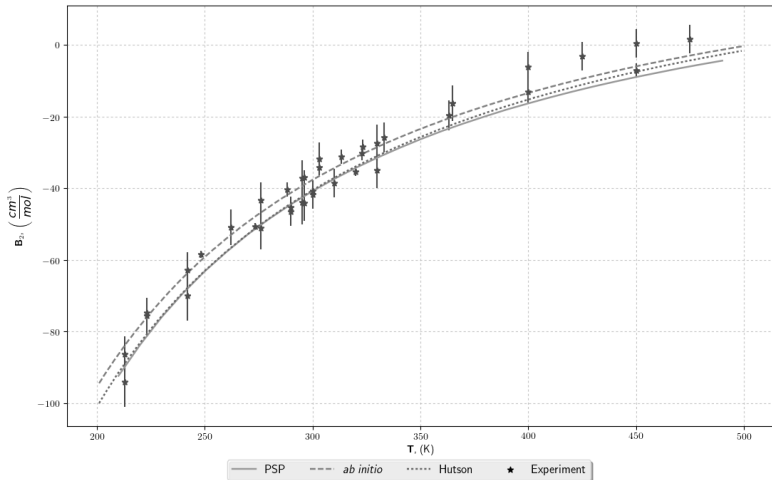


Рис.: Температурные зависимости вириальных коэффициентов для разных ППЭ