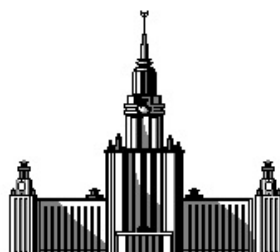


Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

---

Кафедра физической химии  
Лаборатория строения и квантовой механики молекул



Расчет константы равновесия слабосвязанного комплекса  
 $Ar - CO_2$ .

Курсовая работа студента 411 группы  
Финенко А.А.

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н., с.н.с. Петров С.В.

Москва  
2016

## Содержание

1	Константа равновесия в каноническом ансамбле	2
2	Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана.	4
3	Колебательно-вращательный гамильтониан системы $Ar - CO_2$	5
4	Поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия	6
5	Расчет второго вириального коэффициента и квантовых поправок	6
5.1	Групповое разложение . . . . .	6
5.2	$N$ -частичные графы . . . . .	7
	Список литературы	10

# 1 Константа равновесия в каноническом ансамбле

Канонический ансамбль представляет собой модель термодинамической системы, погруженной в тепловой резервуар постоянной температуры. В представленной системе резервуар играет роль термостата, поддерживая температуру исследуемой системы постоянной независимо от направления теплового потока. Канонический ансамбль (также называемый  $NVT$ -ансамблем) представляет собой систему из  $N$  частиц, находящихся в фиксированном объеме  $V$  при фиксированной температуре  $T$ . Отметим, что энергия  $NVT$ -ансамбля может принимать любые значения, согласующиеся с заданными условиями. Рассматривая совокупность резервуара и погруженной в него исследуемой системы как микроканонический ансамбль, 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  $U$ , таким образом получаем следующее выражение для функции распределения Гиббса через свободную энергию Гельмгольца (в квантовой и классической статистиках, соответственно):

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

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, одному и тому же физическому микросостоянию тела в фазовом пространстве соответствует целый ряд точек. При интегрировании распределения каждое состояние должно учитываться лишь однократно (статистический интеграл можно рассмотреть как предел квантовой статистической суммы, суммирование в которой производится по всем различным квантовым состояниям), то есть, интегрирование производится лишь по тем областям фазового пространства, которые соответствуют физически различным состояниям тела (штрих над

интегралом будет подчеркивать эту особенность классической статистической суммы).

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

Запишем свободную энергию Гельмгольца, используя молекулярную статистическую сумму  $q$ . (Слагаемое  $F(0)$  призвано подправить значение в правой части равенства, принимая во внимание свободу выбора начала отсчета для молекулярной суммы по состояниям.)

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

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 имеем  $G_m = F_m + pV_m = F_m + RT$ . Заметим, что  $F_m(0) = U_m(0)$ . Под  $q^\ominus = q_{NVT}^\ominus$  понимается значение суммы по состояниям, вычисленное при  $N = N_A$ , фиксированной температуре  $T$  и при фиксированном объеме  $V = \frac{RT}{p^\ominus}$ .

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

$$G^\ominus = U_m(0) - RT \ln \frac{q^\ominus}{N_A}$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r U_m(0) - RT \ln \prod_i \left( \frac{q_i^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_i}$$

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:

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

Получим выражение для газовой константы равновесия  $K_p$  слабосвязанного комплекса  $Ar - CO_2$ . В условиях совпадающего начала отсчета молекулярных сумм по состояниям для всех участников реакции, получаем следующее выражение:

$$K_p = \frac{N_A q_{Ar-CO_2}^\ominus}{p^\ominus q_{Ar}^\ominus q_{CO_2}^\ominus}$$

## 2 Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана.

Рассмотрим систему  $n$  материальных точек. Обозначим их массы через  $m_i$ , их радиус-векторы в системе отсчета, связанной с центром масс (такую систему в дальнейшем будем называть лабораторной), через  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ), в подвижной системе координат (также называемой молекулярной системой отсчета) – через  $\mathbf{R}_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ). После отделения энергии центра масс кинетическая энергия в лагранжевой форме имеет следующий вид:

$$T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\mathbf{r}}^2$$

Переход от лабораторной системы отсчета к подвижной системе может быть осуществлен при помощи углов Эйлера  $\varphi$ ,  $\theta$  и  $\psi$ . Ортогональная матрица  $\mathbb{S}$ , связывающая координаты векторов в лабораторной и молекулярной системах отсчета является произведением матриц поворота:

$$\mathbb{S} = \mathbb{S}_{\psi} \mathbb{S}_{\theta} \mathbb{S}_{\varphi} = \begin{bmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{a}_{\text{МСК}} = \mathbb{S} \mathbf{a}_{\text{ЛСК}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{R}_i = \mathbb{S} \mathbf{r}_i$$

В подвижной системе отсчета кинетическая энергия в лагранжевой форме имеет следующий вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \boldsymbol{\Omega}^{\top} \sum_{i=1}^n m_i [\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i] + \boldsymbol{\Omega}^{\top} \mathbb{I} \boldsymbol{\Omega}$$

Пусть исследуемая система содержит  $s$  внутренних степеней свободы, тогда  $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i(\mathbf{q})$ ,  $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_s)$ . Подставляя выражение для радиус-векторов  $\mathbf{R}_i$  через внутренние координаты, приходим к следующей форме кинетической энергии:

$$T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^{\top} \mathbf{a} \dot{\mathbf{q}} + \boldsymbol{\Omega}^{\top} \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}^{\top} \mathbb{I} \boldsymbol{\Omega},$$

где  $a_{jk} = \sum_{i=1}^n m_i \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_k}$  – матрица относительной кинетической энергии;

$\mathbb{A}_{jk} = \sum_{i=1}^n m_i \left[ \mathbf{R}_i \times \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_k} \right]_{\alpha}$  (здесь  $\alpha = x, y, z$  соответствуют  $j = 1, 2, 3$ ) – кориолисова матрица;

$\mathbb{I}$  – матрица тензора инерции.

Перепишем выражение для кинетической энергии в матричном виде, где матрица  $\mathbb{B}$  представляет собой блочную матрицу:

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

Запишем гамильтоновы переменные  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{J}$  как производные кинетической энергии в лагранжевом представлении. Заметим, что блочный вектор гамильтоновых переменных связан

с блочным вектором лагранжевых переменных матрицей  $\mathbb{B}$ .

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

Обращение блочной матрицы  $\mathbb{B}$  легче всего осуществить воспользовавшись формулами Фробениуса. Обозначим  $\mathbb{G} = \mathbb{B}^{-1} = \begin{bmatrix} \mathbb{G}_{11} & \mathbb{G}_{12} \\ \mathbb{G}_{21} & \mathbb{G}_{22} \end{bmatrix}$ :

$$\begin{aligned} \mathbb{G}_{11} &= (\mathbb{I} - \mathbb{A} \mathbf{a}^{-1} \mathbb{A}^{\top})^{-1} \\ \mathbb{G}_{12} &= -\mathbb{I}^{-1} \mathbb{A} \mathbb{G}_{22} = -\mathbb{G}_{11} \mathbb{A} \mathbf{a}^{-1} \\ \mathbb{G}_{21} &= -\mathbf{a}^{-1} \mathbb{A}^{\top} \mathbb{G}_{11} = \mathbb{G}_{22} \mathbb{A}^{\top} \mathbb{I}^{-1} \\ \mathbb{G}_{22} &= (\mathbf{a} - \mathbb{A}^{\top} \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A})^{-1} \end{aligned}$$

Кинетическую энергию в гамильтоновом представлении получаем в результате стандартной процедуры:

$$T_{\mathcal{H}} = [\boldsymbol{\Omega}^{\top} \ \dot{\mathbf{q}}] \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{bmatrix} - T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} [\mathbf{J} \ \mathbf{p}] \mathbb{G} \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \mathbf{J}^{\top} \mathbb{G}_{11} \mathbf{J} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^{\top} \mathbb{G}_{22} \mathbf{p} + \mathbf{J}^{\top} \mathbb{G}_{12} \mathbf{p}$$

### 3 Колебательно-вращательный гамильтониан системы $Ar - CO_2$

Введем молекулярную систему отсчета: направим ось  $OZ$  вдоль линии  $C - Ar$ , ось  $OX$  через центр масс перпендикулярно ей в плоскости системы, ось  $OY$  перпендикулярно плоскости системы. Обозначим массы атомом: кислорода –  $m_1$ , аргона –  $m_2$ , углерода –  $m_3$ ; обозначим  $l$  расстояние  $O - O$  в молекуле  $CO_2$ .

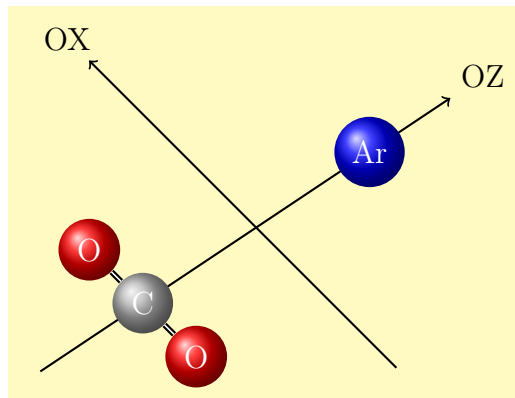


Рис. 1: Молекулярная система отсчета для системы  $Ar - CO_2$ .

Введем следующие обозначения:

$$\mu_1 = \frac{m_1}{2}, \quad \mu_2 = \frac{m_2 (2m_1 + m_3)}{2m_1 + m_2 + m_3}$$

Матрицы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{I}$ , определяющие вид кинетической энергии в лагранжевой форме (вектор  $\mathbf{q}$  используется в следующей форме  $[R \ \theta]$ ):

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} \mu_2 & 0 \\ 0 & \mu_1 l^2 \end{bmatrix} \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mu_1 l^2 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{bmatrix} \mu_1 l^2 \cos^2 \theta + \mu_2 R^2 & 0 & -\mu_1 l^2 \sin \theta \cos \theta \\ 0 & \mu_1 l^2 + \mu_2 R^2 & 0 \\ -\mu_1 l^2 \sin \theta \cos \theta & 0 & \mu_1 l^2 \sin^2 \theta \end{bmatrix}$$

Используя формулы Фробениуса, получаем матрицы  $\mathbb{G}_{11}$ ,  $\mathbb{G}_{12}$ ,  $\mathbb{G}_{22}$ , определяющие кинетическую энергию в гамильтоновой форме:

$$\mathbb{G}_{11} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\mu_2 R^2} & 0 & \frac{\operatorname{ctg} \theta}{\mu_2 R^2} \\ 0 & \frac{1}{\mu_2 R^2} & 0 \\ \frac{\operatorname{ctg} \theta}{\mu_2 R^2} & 0 & \frac{\operatorname{ctg}^2 \theta}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2 \sin^2 \theta} \end{bmatrix} \quad \mathbb{G}_{12} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\mu_2 R^2} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbb{G}_{22} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\mu_2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2} \end{bmatrix}$$

Получаем гамильтониан системы  $Ar - CO_2$  в заданной молекулярной системе координат:

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

## 4 Поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

Первая поверхность потенциальной энергии для системы  $Ar - CO_2$  была предложена в работе [1]. Авторы ввели масштабирующий фактор в области потенциальной стены, чтобы потенциал воспроизводил экспериментальные значения вириального коэффициента. Потенциал имеет потенциальную яму, которая резко выражена для Т-образной геометрии.

## 5 Расчет второго вириального коэффициента и квантовых поправок

### 5.1 Групповое разложение

Рассмотрим однокомпонентный классический газ, состоящий из  $N$  одинаковых частиц и занимающих объем  $V$ . Предположим, что парные взаимодействия частиц являются центральными, и общая потенциальная энергия  $U$  является суммой парных взаимодействий частиц  $u = u(r)$ . Конфигурационный интеграл газа  $Z_N$  запишется в виде:

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \int_V \cdots \int_V \exp \left( -\frac{\sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})}{kT} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \int_V \cdots \int_V \prod_{1 \leq i < j \leq N} \exp \left( -\frac{u(r_{ij})}{kT} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (1)$$

Функция Майера определена соотношением

$$\exp\left(-\frac{u(r_{ij})}{kT}\right) = 1 + f_{ij}. \quad (2)$$

Функция  $f = f(r)$  обладает следующими общими свойствами в зависимости от расстояния: при  $r \rightarrow 0 : f(r) \rightarrow -1$ , затем  $f(r)$  монотонно возрастает, проходит через максимум при расстоянии  $r = d_0$ , отвечающему минимуму потенциала  $u(r)$ , и при дальнейшем увеличении расстояния между частицами она монотонно убывает,  $f(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ , оставаясь положительной. Таким образом, функция Майера существенно отлична от нуля только при расстояниях, отвечающих достаточно близкому расположению частиц. Подставляя выражение (2) в выражение для конфигурационного интеграла (1), получаем

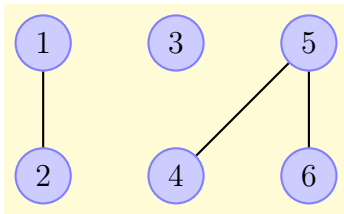
$$Z_N(T, V) = \int_V \cdots \int_V \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (3)$$

в которой подынтегральное выражение есть произведение  $\frac{N(N-1)}{2}$  функций  $(1 + f_{ij})$ , каждая из которых соответствует определенной паре частиц. Раскрывая произведение в (3), получаем

$$\begin{aligned} Z_N = \int_V \cdots \int_V \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i,j} \sum_{k,l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \int_V \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \\ + \sum_{i < j} \int_V \cdots \int_V f_{ij} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \sum_{i,j} \sum_{k,l} \int_V \cdots \int_V f_{ij} f_{kl} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

## 5.2 $N$ -частичные графы

Каждому члену в разложении (4) можно сопоставить  $N$ -частичный граф, состоящий из  $N$  пронумерованных вершин, соединенных ребрами в том случае, если в подынтегральном выражении функция Майера, содержащая индексы рассматриваемых вершин. Для 6-частичного графа имеем



$$\int \cdots \int f_{12} f_{45} f_{56} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_6$$

Рис. 2: Пример 6-частичного интеграла и соответствующего графа.

Назовем  $l$ -группой такой  $l$ -частичный граф, в котором к каждой вершине подходит по крайней мере одно ребро ( $l$ -группа – связный  $l$ -частичный граф). Очевидно

$$\sum_l l m_l = N \quad (5)$$

Обозначим через  $m_l$  число  $l$ -групп для данного  $N$ -частичного графа, являющегося членом разложения конфигурационного интеграла  $Z_N$ . Данному набор чисел  $\{m_l\} = \{m_1, m_2, \dots, m_N\}$ ,



$(m_l \geq 0)$  отвечает некоторая совокупность  $N$ -графов, сумму которых обозначим через  $S_N(\{m_l\})$ , тогда:

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}} S_N(\{m_l\}),$$

где суммирование проводится по всем наборам чисел  $\{m_l\}$ , удовлетворяющих условию (5).

Диаграммы, образующие  $S_N(\{m_l\})$ , отличаются, во-первых, способом распределения пронумерованных частиц по группам. Во-вторых,  $l$ -группы при  $l \geq 3$  могут быть составлены из данных пронумерованных частиц различными способами. Так, при  $N = 4$ ,  $m_1 = 1$ ,  $m_2 = 0$ ,  $m_3 = 1$ , при распределении пронумерованных частиц 1; 2 – 3 – 4 будут различными следующие четыре диаграммы:

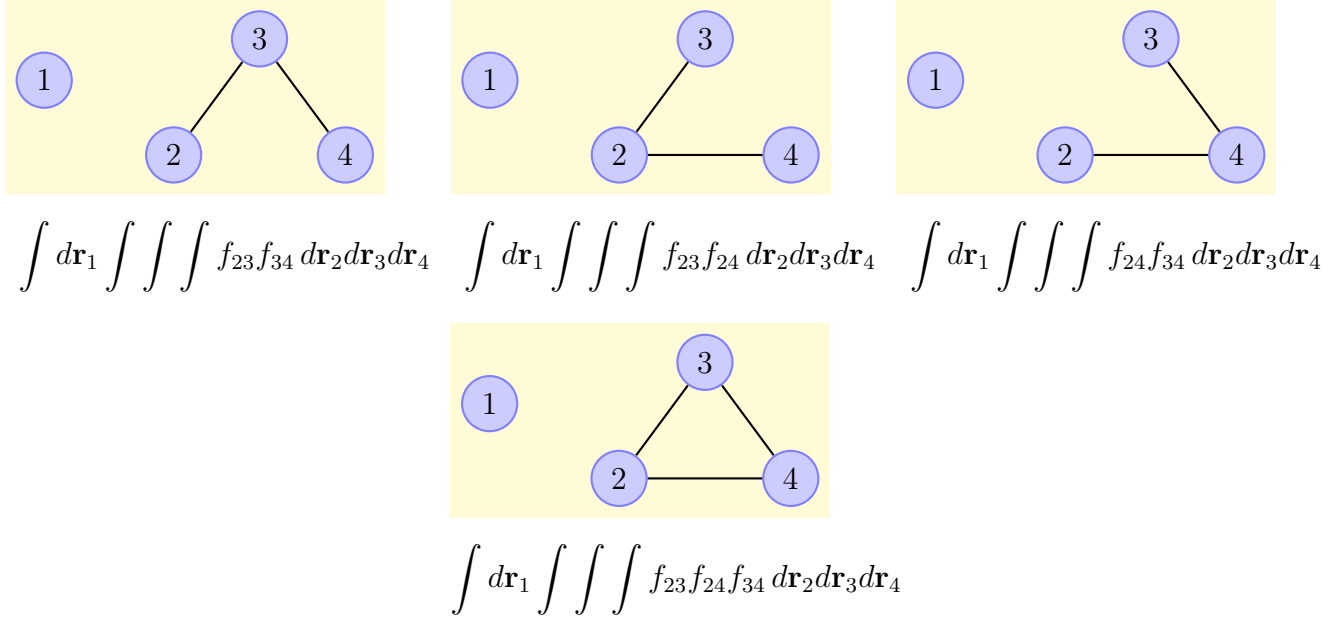


Рис. 3: Четыре варианта  $l$ -групп при  $N = 4$  и фиксированном распределении 1; 2, 3, 4 с соответствующими интегралами.

Если число  $l$ -групп равно  $m_l$ , то это дает сомножитель, который будем обозначать  $\left[ \text{сумма всех } l\text{-групп} \right]_l^m$ . Так 3-группы дают сомножитель  $\int dr_1 \int \int \int f_{23}f_{34} dr_2dr_3dr_4 +$   
 $+ \int dr_1 \int \int \int f_{23}f_{24} dr_2dr_3dr_4 + \int dr_1 \int \int \int f_{24}f_{34} dr_2dr_3dr_4 + \int dr_1 \int \int \int f_{23}f_{24}f_{34} dr_2dr_3dr_4$ .

Для оценки суммы  $S_N(\{m_l\})$  необходимо найти число способов распределения  $N$  частиц на  $l$ -группы так, чтобы число  $l$ -групп равнялось  $m_l$  ( $l = 1, 2 \dots N$ ). Из комбинаторных соображений искомое число способов равно

$$\frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} \cdot m_l!}$$

В итоге получаем следующий вид суммы  $S_N(\{m_l\})$ :

$$S_N(\{m_l\}) = \frac{N!}{(l!)^{m_l} \cdot m_l!} \prod_l \left[ \text{сумма всех } l\text{-групп} \right]_l^m \quad (6)$$

Групповые интегралы  $b_l$  вводятся посредством следующих выражений:

$$b_l = \frac{1}{l!V} \left[ \text{сумма всех } l\text{-групп} \right].$$

## Список литературы

- [1] G. A. Parker, R. L. Snow, and R.T.Pack. *J. Chem. Phys.*, 64:1668, 1976.