

Расчет константы равновесия слабосвязанного комплекса $Ar - CO_2$

Выполнил: Финенко А. А.

Научные руководители:

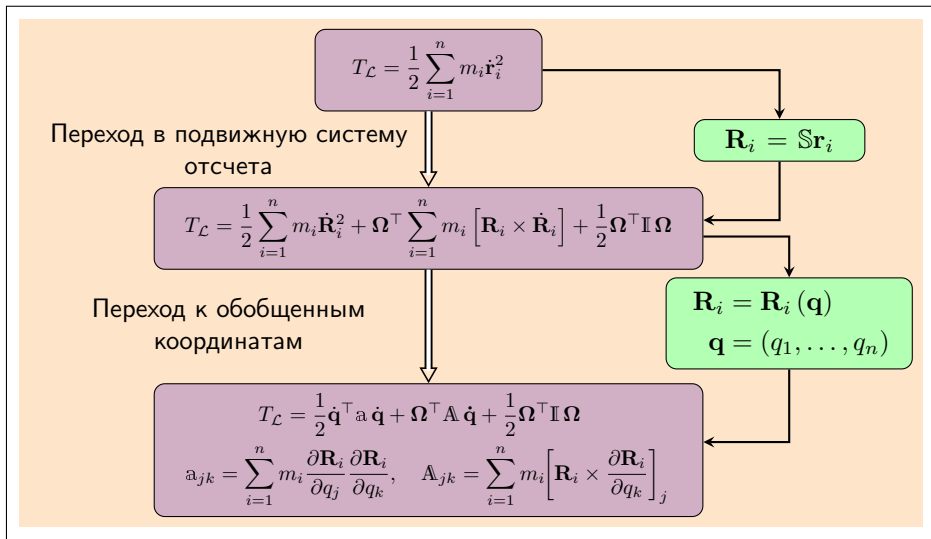
к.ф.-м.н., с.н.с. Петров С. В.

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

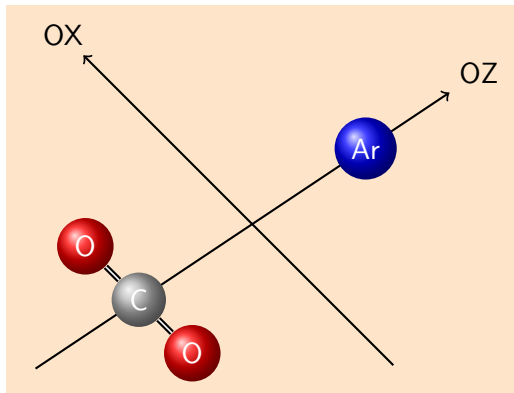


Рис.: Молекулярная система координат для системы $Ar - CO_2$

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

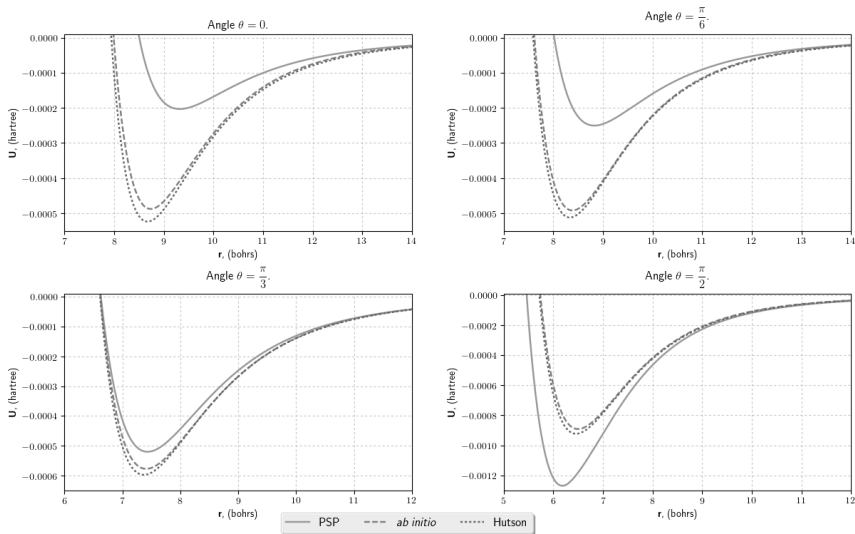


Рис.: Сечения поверхностей потенциальной энергии при разных углах θ в области потенциальной ямы

Второй вириальный коэффициент и первые квантовые поправки для системы $Ar - CO_2$ I

ВВК для молекулярных систем с внутренними степенями свободы

$$B_2 = \frac{N_A}{2V} \frac{\iint_{(\tau)} f_{12} d\tau_1 d\tau_2}{\int d\Omega_1 \int d\Omega_2}, \quad d\tau_i = d\mathbf{r}_i d\Omega_i$$

ВВК для системы $Ar - CO_2$

$$\begin{aligned} B_2 &= \frac{N_A}{2V} \frac{\iint_{(\tau)} (1 - \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \theta))) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sin \theta d\theta}{\int d\Omega_1} = \\ &= \pi N_A \int_0^\infty \int_0^\pi (1 - \exp(-\beta U(R, \theta))) R^2 dR \sin \theta d\theta \end{aligned}$$

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

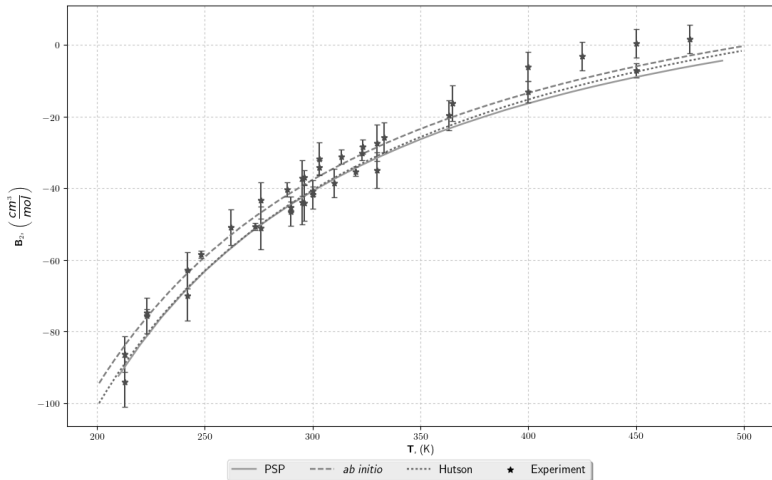


Рис.: Температурные зависимости вириальных коэффициентов для разных ППЭ

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

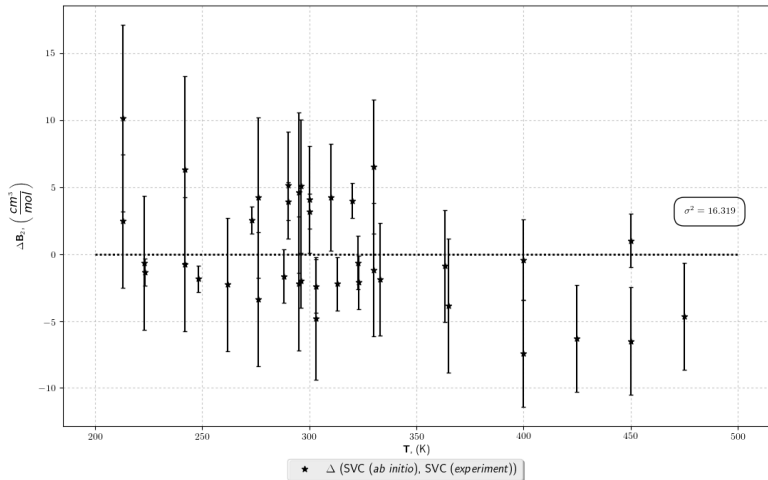


Рис.: Разница между экспериментальными значениями ВВК и значениями, рассчитанными для *ab initio* потенциала

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

Разложение Вигнера-Кирквуда

$$B = B_{\text{класс.}} + \frac{\hbar^2}{m} B_{t1} + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^2 B_{t2} + \dots + \frac{\hbar^2}{I} B_{r1} + \left(\frac{\hbar^2}{I}\right)^2 B_{r2} + \dots$$

Поправки в разложении Вигнера-Кирквуда для системы $Ar - CO_2$

$$B_{t1} = \frac{\pi N_A}{12 (kT)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)^2 R^2 dR \sin \theta d\theta$$
$$B_{r1} = \frac{\pi N_A}{24 (kT)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)^2 R^2 dR \sin \theta d\theta$$

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

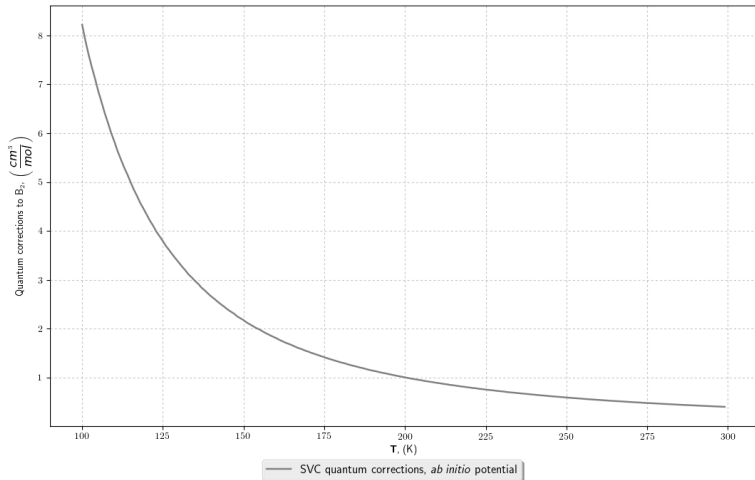


Рис.: Вклад квантовых поправок в температурную зависимость ВВК для *ab initio* потенциала

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

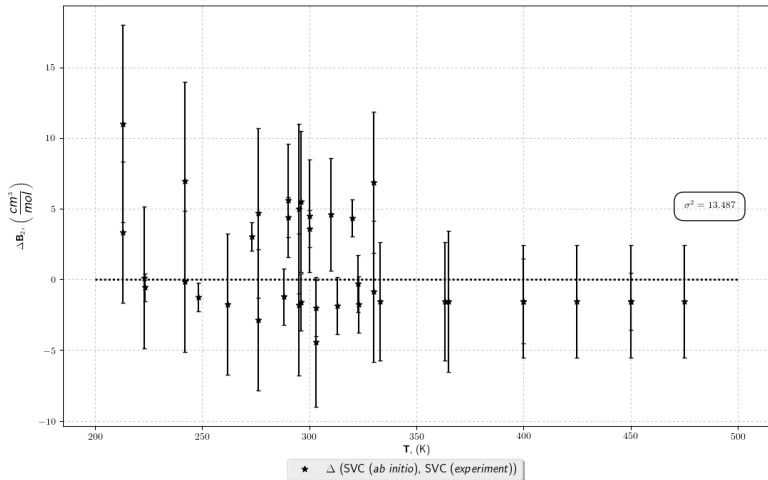


Рис.: Разница между экспериментальными значениями ВВК и значениями, рассчитанными для *ab initio* потенциала

Константа равновесия слабосвязанного комплекса $Ar - CO_2$ I

Газовая константа равновесия K_p

$$K_p = \frac{N_A}{p^\ominus} \frac{Q_{bound}^{pair}}{Q_{Ar} Q_{CO_2}}$$

Сумма по состояниям связанного димера

$$\begin{aligned} Q_{bound}^{pair} &= \frac{1}{h^8} \int_{H - P_{cm}^2/2M < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_{cm} dy_{cm} dz_{cm} dP_x dP_y dP_z dq_i dp_i = \\ &= \left(Q_{bound}^{pair}\right)_{tr} \frac{4\pi^2}{h^5} \int_{\mathcal{H} < 0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR d\theta dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z \end{aligned}$$

Гамильтониан как положительно определенная квадратичная форма

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

Константа равновесия слабосвязанного комплекса $Ar - CO_2$ II

Т. Фубини

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

$$\frac{1}{h^5} \iint dR d\theta \int \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{kT} \right) dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z$$

$$x_1^2 = \frac{p_R^2}{2\mu_2 kT}, \quad x_2^2 = \frac{p_\theta^2}{2\mu_1 l^2 kT}, \quad x_3^2 = \frac{(p_\theta - J_y)^2}{2\mu_2 R^2 kT}, \quad x_4^2 = \frac{(J_x + J_z \operatorname{ctg} \theta)^2}{2\mu_2 R^2 kT}, \quad x_5^2 = \frac{J_z^2}{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT}$$

$$\iint [J_{ac}] \cdot \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dR d\theta \times \int \cdots \int_{x_1^2 + \cdots + x_5^2 \leq -U/kT} \exp (-x_1^2 - \cdots - x_5^2) dx_1 \dots dx_5$$

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \cdots + x_n^2 \leq R} \exp (-x_1^2 - \cdots - x_n^2) = \pi^{n/2} \frac{\gamma \left(\frac{n}{2}, R^2 \right)}{\Gamma \left(\frac{n}{2} \right)}, \quad \gamma(a, b) = \int_0^b \omega^{a-1} \exp (-\omega) d\omega$$

$$\left(\frac{2\pi\mu_2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\mu_1 l^2 \pi kT}{h^2} \iint_{U < 0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \frac{\gamma \left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT} \right)}{\Gamma \left(\frac{5}{2} \right)} R^2 \sin \theta dR d\theta$$

Модифицированное выражение для константы равновесия

$$K_p = \frac{2\pi N_A}{RT} \iint_{U < 0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 dR \sin\theta d\theta$$

Общее выражение для константы равновесия

$$K_p = \frac{4\pi^2 N_A}{RT} \frac{(Q_{bound}^{pair})_{tr}}{Q_{Ar} Q_{CO_2}} \int_{\mathcal{H} < 0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR d\theta dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z$$

Константа равновесия слабосвязанного комплекса $Ar - CO_2$ IV

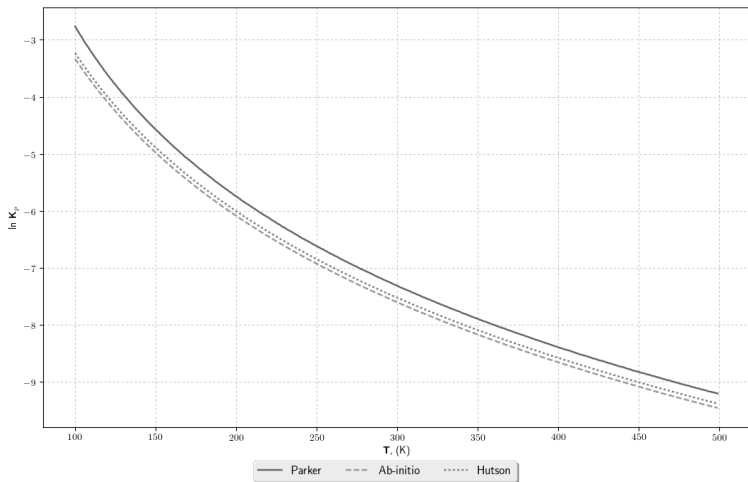


Рис.: Температурная зависимость логарифма константы равновесия

Выводы

- Описан метод получения точного классического колебательно-вращательного гамильтониана. Получен точный классический колебательно-вращательный гамильтониан системы $Ar - CO_2$.
- Выполнен расчет температурной зависимости второго вириального коэффициента с учетом первых квантовых поправок. Расчет проведен с использованием наиболее точной поверхности потенциальной энергии, полученной в [1] методом *ab initio*.
- Основываясь на методе, развитом в [2], выражение для константы равновесия системы $Ar - CO_2$ было сведено к двумерному интегралу по области $U < 0$.
- Была построена вычислительная схема, основанная на алгоритме адаптивного интегрирования по Монте-Карло [3, 4], позволяющая вычислять константу равновесия интегрированием по преобразованному фазовому пространству $\{\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{J}\}$, не используя упрощающих аналитических техник.
- Расчет температурной зависимости константы равновесия выполнен двумя способами, и показано, что результаты этих расчетов идентичны.

[1]: Ю. Н. Калугина. Готовится к печати. 2017.

[2]: I. Buryak and A. Vigasin. Classical calculation of the equilibrium constants for true bound dimers using complete potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, **143**, 2015.

[3]: G. P. Lepage. *J. Comput. Phys.*, **27**, 1978.

[4]: G. P. Lepage. Vegas. <https://github.com/gplepage/vegas>, 2013.

Спасибо за внимание!

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} \mu_2 & 0 \\ 0 & \mu_1 l^2 \end{bmatrix} \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mu_1 l^2 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

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