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

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

$$\mathbf{R}_i = \mathbb{S}\mathbf{r}_i$$

Переход в подвижную систему отсчета

$$T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \boldsymbol{\Omega}^\top \sum_{i=1}^{n} m_i \left[\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i\right] + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Omega}^\top \mathbb{I}\, \boldsymbol{\Omega}$$

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i\left(\mathbf{q}\right)$$
$$\mathbf{q} = \left(q_1, \ldots, q_n\right)$$

Переход к обобщенным координатам

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

$$\mathbb{a}_{jk} = \sum_{i=1}^{n} m_i \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_j}\frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_k}, \quad \mathbb{A}_{jk} = \sum_{i=1}^{n} m_i \left[\mathbf{R}_i \times \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_k}\right]_j$$

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

$$\mathbf{J} = \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \mathbf{\Omega}} = \mathbb{I}\,\mathbf{\Omega} + \mathbb{A}\,\dot{\mathbf{q}}$$

$$\mathbf{p} = \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \mathbb{A}^\top\Omega + \mathbb{a}\,\dot{\mathbf{q}}$$

$$\begin{bmatrix}\mathbf{J}\\ \mathbf{p}\end{bmatrix} = \mathbb{B}\begin{bmatrix}\mathbf{\Omega}\\ \dot{\mathbf{q}}\end{bmatrix}$$

Применение теоремы Донкина

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

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

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

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

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

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

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

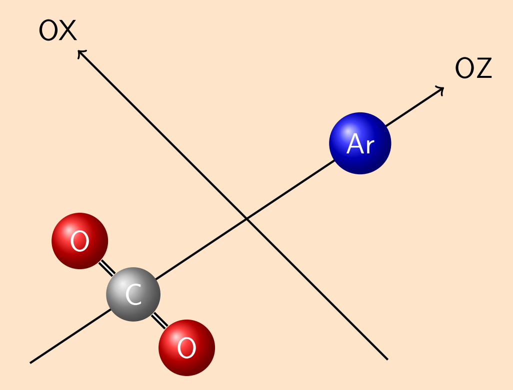

Рис.: Молекулярная система координат для системы $Ar - CO_2$

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.

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

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

Поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

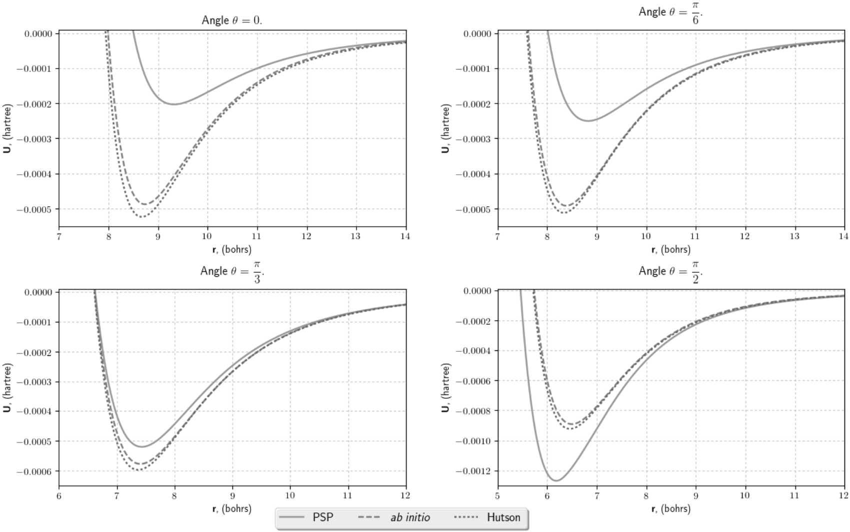

Рис.: Сечения поверхностей потенциальной энергии при разных углах θ в области потенциальной ямы

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 $Ar - CO_2$

$$B_2 = \frac{N_A}{2V} \frac{\iint_{(\tau)} \left(1 - \exp\left(-\beta U\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \theta\right)\right)\right)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, \sin\theta d\theta}{\int d\Omega_1} =$$

$$= \pi N_A \int\limits_0^{\infty} \int\limits_0^{\pi} \left(1 - \exp\left(-\beta U\left(R, \theta\right)\right)\right) R^2 dR\, \sin\theta\, d\theta$$

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

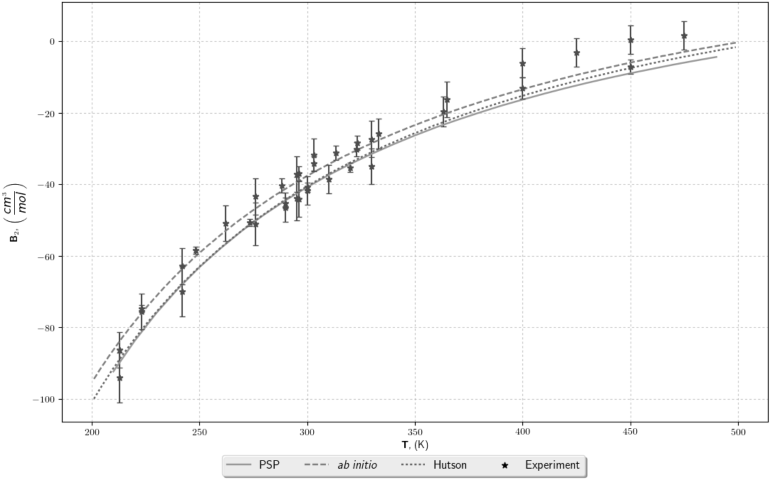

Рис.: Температурные зависимости вириальных коэффициентов для разных ППЭ

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

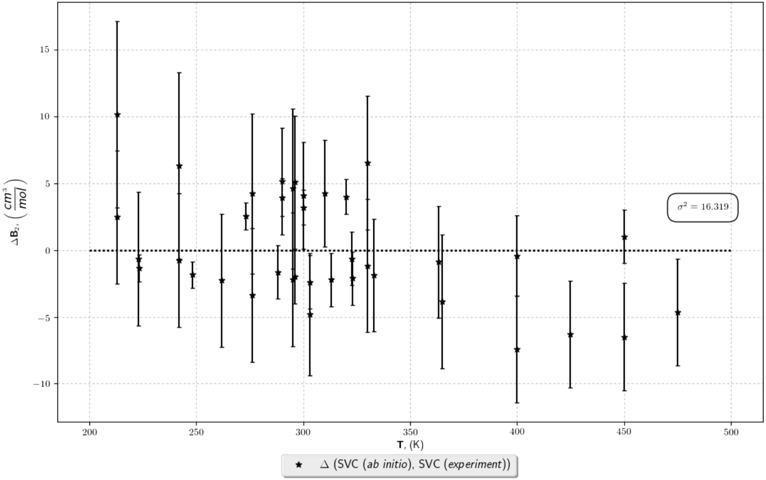

Рис.: Разница между экспериментальными значениями ВВК и значениями, рассчитанными для *ab initio* потенциала

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

Разложение Вигнера-Кирквуда

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

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

$$B_{t1} = \frac{\pi N_A}{12\,(kT)^3} \int\limits_0^{\infty} \int\limits_0^{\pi} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)^2 R^2\, dR \sin\theta \, d\theta$$

$$B_{r1} = \frac{\pi N_A}{24\,(kT)^3} \int\limits_0^{\infty} \int\limits_0^{\pi} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)^2 R^2 dR \sin\theta \, d\theta$$

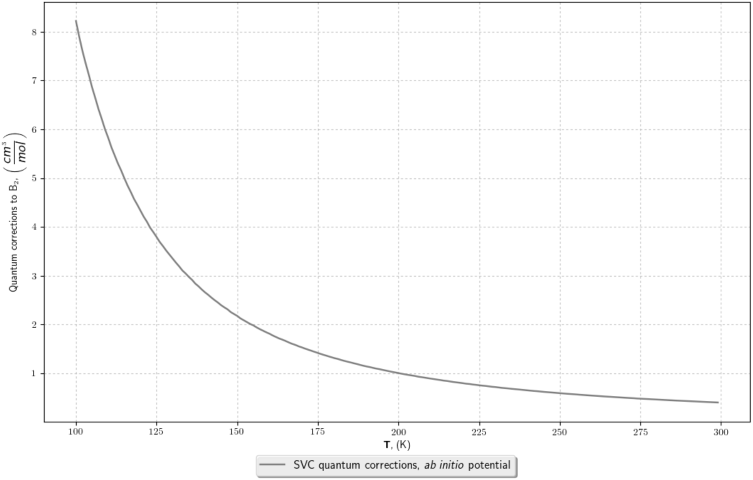

Рис.: Вклад квантовых поправок в температурную зависимость ВВК для *ab initio* потенциала

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

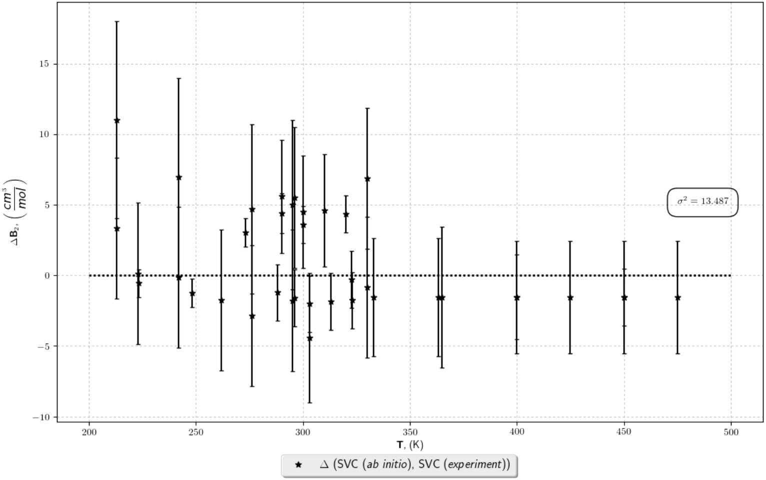

Рис.: Разница между экспериментальными значениями ВВК и значениями, рассчитанными для *ab initio* потенциала

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

$$Q_{bound}^{pair} = \frac{1}{h^8} \int_{H - P_{cm}^2/2M < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_{cm}\, dy_{cm}\, dz_{cm}\, dP_x\, dP_y\, dP_z dq_i dp_i =$$

$$= \left(Q_{bound}^{pair}\right)_{tr} \frac{4\pi^2}{h^5} \int_{\mathcal{H}<0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR\, d\theta\, dp_R\, dp_\theta\, dJ_x\, dJ_y\, dJ_z$$

Гамильтониан как положительно определенная квадратичная форма

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

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

Т. Фубини

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

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

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

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \cdots + x_n^2 \leqslant R} \exp\left(-x_1^2 - \cdots - x_n^2\right) = \pi^{n/2} \frac{\gamma\left(\frac{n}{2}, R^2\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}, \quad \gamma(a,b) = \int\limits_0^b \omega^{a-1} \exp\left(-\omega\right) d\omega$$

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

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

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

Константа равновесия слабосвязанного комплекса $Ar - CO_2$ IV

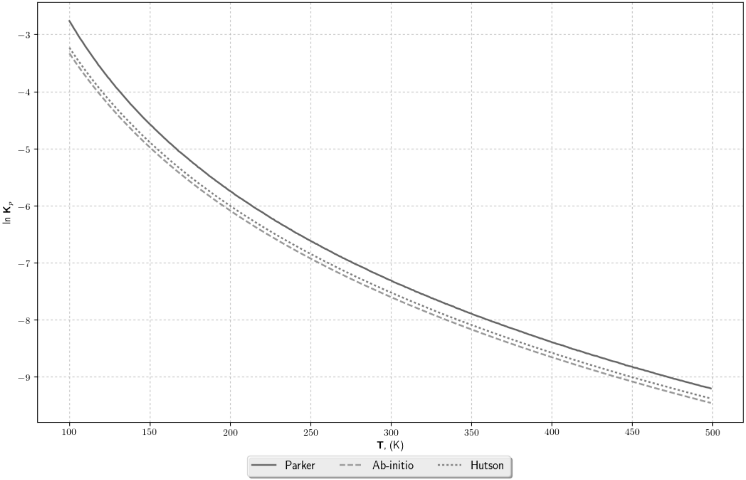

Рис.: Температурная зависимость логарифма константы равновесия

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!

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

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