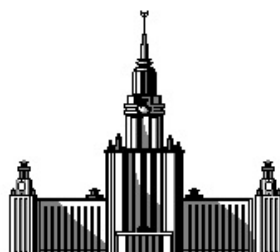


Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

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	Схема получения классического колебательно-вращательного гамильтониана.	2
2	Колебательно-вращательный гамильтониан системы $Ar - CO_2$	3
3	Поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия	4
4	Расчет второго вириального коэффициента и квантовых поправок	6
4.1	Групповое разложение [1, 2]	6
4.2	N -частичные графы [3]	7
4.3	Групповые интегралы [3]	9
4.4	Связь вириальных коэффициентов и групповых интегралов [3, 4]	10
4.5	Второй вириальный коэффициент [2, 4]	11
4.6	Расчет температурной зависимости второго вириального коэффициента для системы $Ar - CO_2$	12
4.7	Квантовые поправки ко второму вириальному коэффициенту	12
5	Расчет константы равновесия системы $Ar - CO_2$.	16
5.1	Константа равновесия в каноническом ансамбле	16
5.2	Статистическая сумма связанного димера	18
5.3	Эйлеровы углы и сопряженные им импульсы	18
5.4	Упрощенный вид статической суммы по состояниям связанного димера	19
	Список литературы	22
A	Интегрирование экспоненциальной функции по объему многомерного шара	23
B	Адаптивное интегрирование методом Монте-Карло	24

1 Схема получения классического 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 φ , θ и ψ [5, 6]. Ортогональная матрица \mathbb{S} , связывающая координаты векторов в лабораторной и молекулярной системах отсчета является произведением матриц поворота:

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

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

В подвижной системе отсчета кинетическая энергия в лагранжевой форме имеет следующий вид [5]:

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

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 [7]:

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

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 [8]. 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 [7]:

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

2 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 . Обозначим 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 (вектор \mathbf{q} при формировании матриц, определяющих кинетическую форму в лагранжевом и гамильтоновых представлениях, используется в форме $[R \ \theta]$).

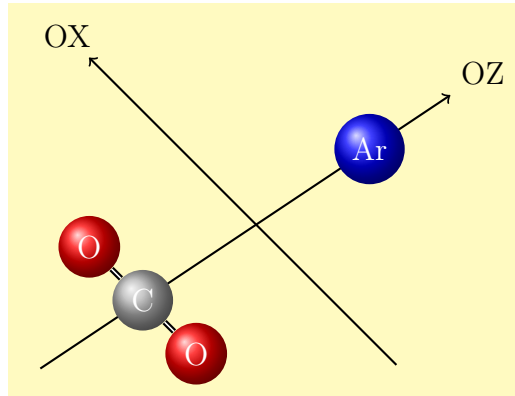


Рис. 1: Молекулярная система отсчета для системы $Ar - CO_2$.

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:

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

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

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

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

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

3 Поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

Первая поверхность потенциальной энергии (обозначаемая далее Р.-Parker) для системы $Ar - CO_2$ была предложена в работе [9]. Потенциал Р. имеет потенциальную яму, которая резко выражена для Т-образной геометрии. Аналитическая форма потенциала реализована в виде разложения по полиномам Лежандра:

$$U(r, \theta) = \sum_{n=0,2,\dots} v_n(r) P_n(\cos \theta),$$

в котором появляются только четные n из-за $D_{\infty h}$ симметрии молекулы CO_2 . Функции $v_n(r)$ при малых расстояниях представляют собой экспоненциальные функции (описывают резкое возрастание потенциальной поверхности), при больших расстояниях – полиномиальные функции (описывающие Ван-дер-Ваальсово притяжение).

$$v_n^{HF} = A_{n1} \exp(A_{n2}r + A_{n3}r^2), \quad v_n^{COR} = \begin{cases} -B'_{n1} \exp(B_{n2} + B_{n3}r^2), & r \leq r_n \\ -C_6(n)r^{-6} - C_8(n)r^{-8}, & r \geq r_n \end{cases}$$

$$v_n(r) = v_n^{HF} + v_n^{COR}$$

Вторая поверхность потенциальной энергии была взята из работы [10] (Н. - Hutson). Т.к. эта работа была выполнена практически спустя 20 лет после первой, экспериментальные данные,

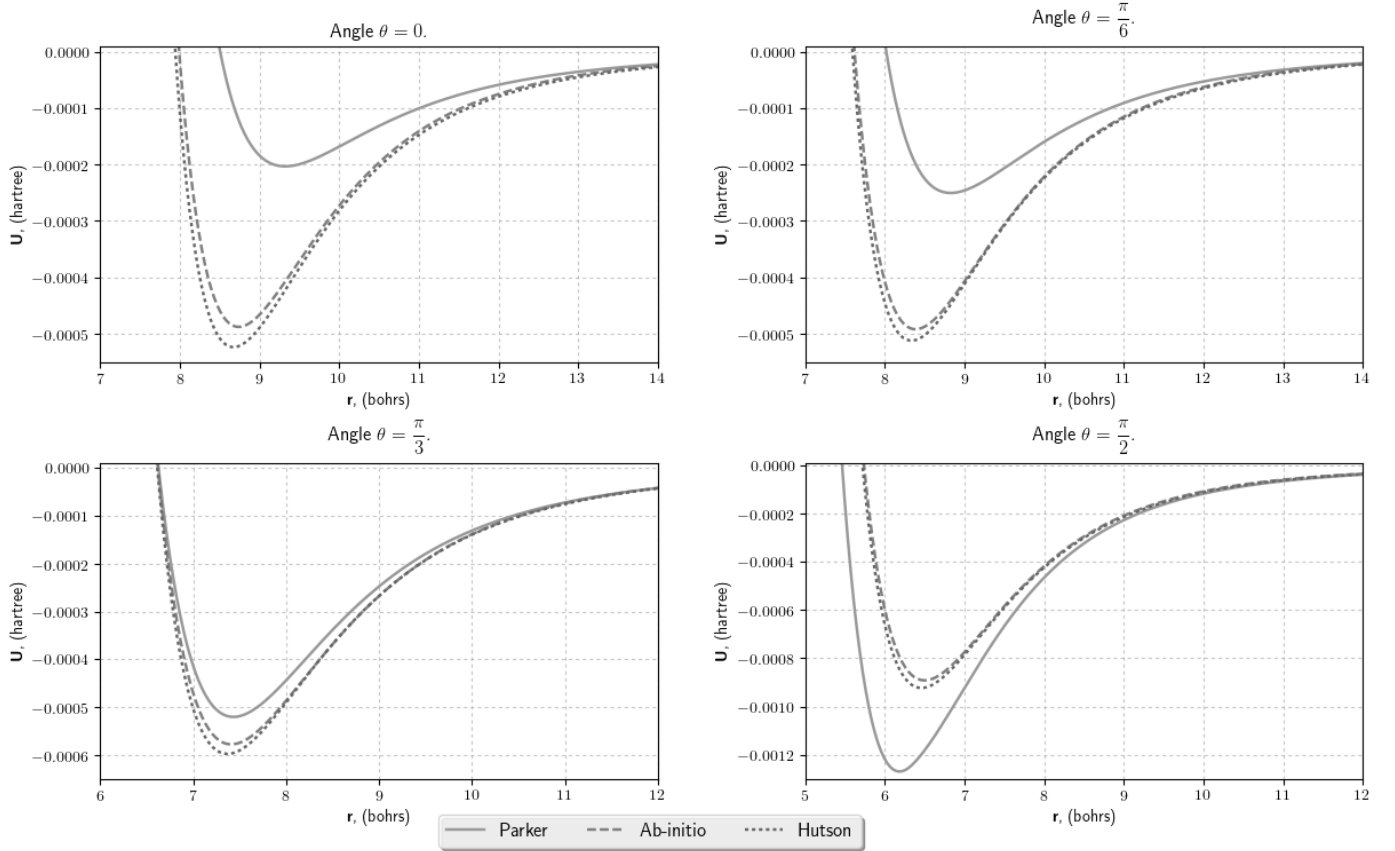


Рис. 2: Сечения поверхностей потенциальной энергии при разных углах θ в области потенциальной ямы.

на которые опирались авторы при построении потенциальной поверхности, в значительной степени пополнились. Построенная ППЭ опирается на спектроскопические данные высокого разрешения и на температурную зависимость вириального коэффициента. Аналитическое форма потенциала Лежандра.

Наконец, третья поверхность была получена Калугиной Ю. в рамках *ab-initio* расчета методом CCSD(T) в базисе *aug-cc-pvqz*.

Профили потенциальной энергии при T -образной геометрии комплекса (соответствуют $\theta = \frac{\pi}{2}$) показывают, что потенциал Р. имеет существенно большую яму чем другие два потенциала (Рис. 2). При уменьшении угла θ видно, что разница между потенциалами Н. и *ab-initio* также остается небольшой, в то время как потенциальная яма Р. резко изменяет свою величину с уменьшением угла θ (понятно, что потенциалы симметричны относительно плоскости, соответствующей углу $\theta = \frac{\pi}{2}$). Однако интегральная величина потенциальной ямы (усредненная по угловой координате) оказывается близка для потенциалов Н. и Р. [10].

В отталкивательной области значения потенциалов отличаются достаточно существенно (Рис. 3).

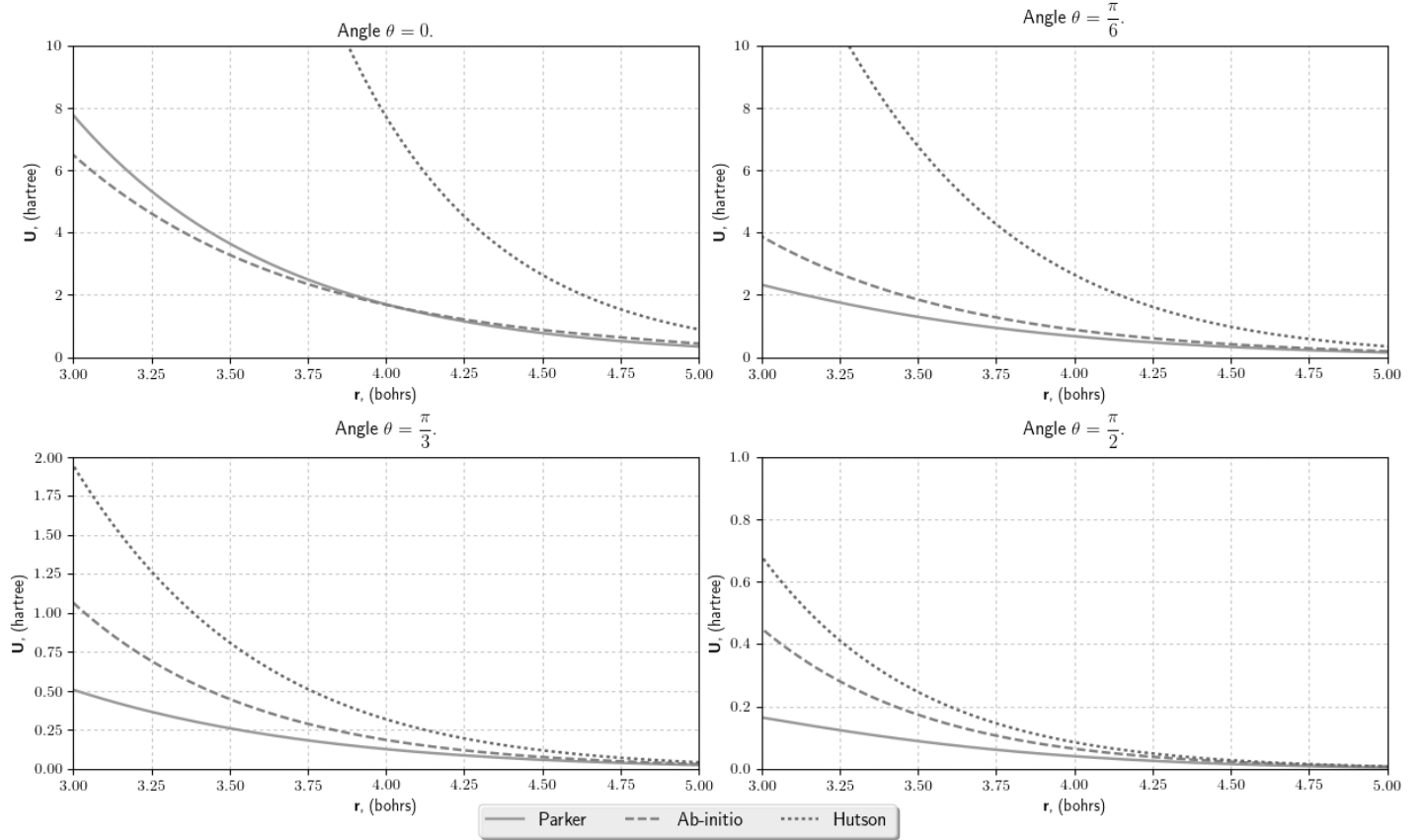


Рис. 3: Сечения поверхностей потенциальной энергии при разных углах θ в отталкивательной области.

4 Расчет второго вириального коэффициента и квантовых поправок

4.1 Групповое разложение [1, 2]

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 $u = u(r)$. В таком случае полная потенциальная энергия системы может быть записана в виде $U(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij}$, где u_{ij} – потенциал взаимодействия для изолированной пары молекул

(Это предположение справедливо, за исключением случаев молекул, имеющих тенденцию к

ассоциированию.). 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

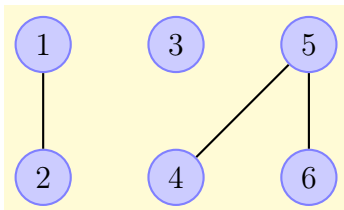
$$Z_N(T, V) = \int_V \cdots \int_V \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (3)$$

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

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

4.2 N -частичные графы [3]

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.



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

Рис. 4: 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:

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}} S_N(\{m_l\}), \quad (6)$$

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:

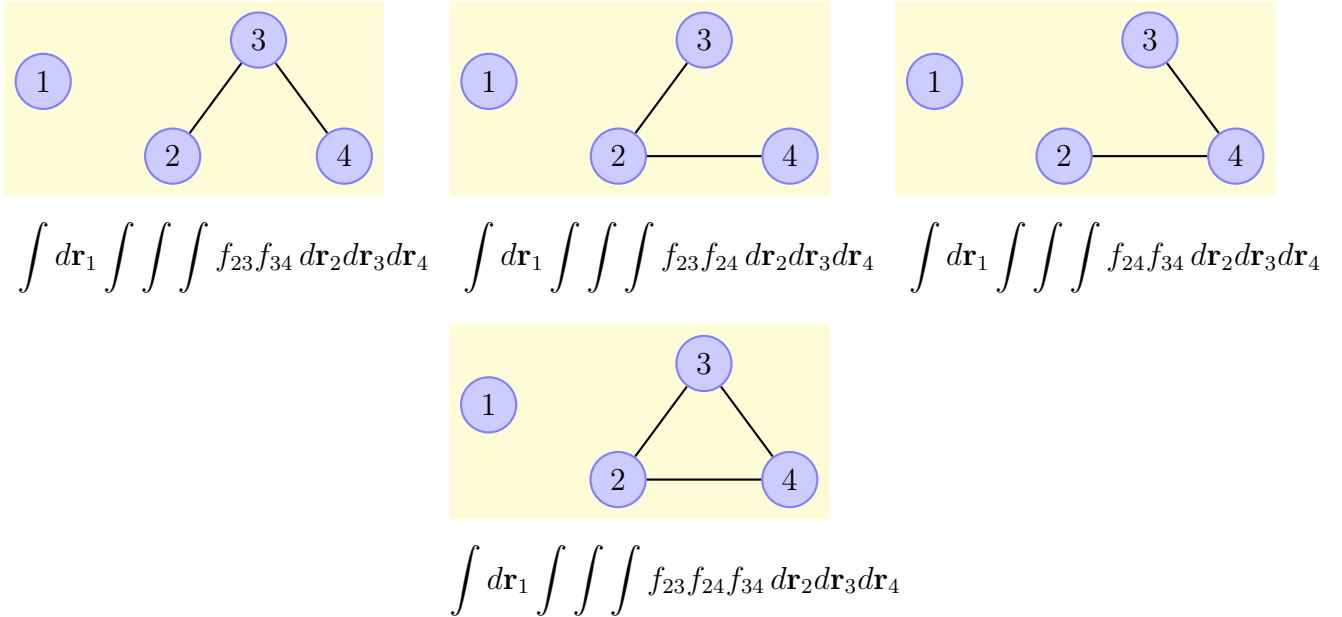


Рис. 5: Четыре варианта 3-групп при $N = 4$ и фиксированном распределении $\{\{1\}, \{2, 3, 4\}\}$ с соответствующими интегралами.

Если число l -групп равно m_l , то они дают множитель, дающий вклад в $S_N(\{m_l\})$, который будем обозначать $\left[\text{сумма всех } l\text{-групп} \right]_l^m$. Так 3-группы дают множитель

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r}_1 \int \int \int f_{23} f_{34} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \int d\mathbf{r}_1 \int \int \int f_{23} f_{24} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \int d\mathbf{r}_1 \int \int \int f_{24} f_{34} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \\ & + \int d\mathbf{r}_1 \int \int \int f_{23} f_{24} f_{34} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4. \end{aligned}$$

Для оценки суммы $S_N(\{m_l\})$ необходимо найти число способов распределения N частиц на l -групп 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 $S_N(\{m_l\})$:

$$S_N(\{m_l\}) = \frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} \cdot m_l!} \prod_l \left[\text{сумма всех } l\text{-групп} \right]_l^m \quad (7)$$

4.3 Групповые интегралы [3]

Групповые интегралы b_l вводятся посредством следующих выражений:

$$b_l = \frac{1}{l!V} \left[\text{сумма всех } l\text{-групп} \right]_l^m. \quad (8)$$

Рассмотрим первые групповые интегралы:

$$b_1 = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r}_1 = 1, \\ b_2 = \frac{1}{2V} \int_V \int_V f(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \int_V f(r) d\mathbf{r} = -2\pi \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) r^2 dr \quad (9)$$

Т.к. f_{ij} зависит только от расстояния между частицами r_{ij} , но не от положения группы, то интегрирование можно выполнить в два шага: сначала по координатам одной из частиц, что дает множитель V , и перейти к относительным координатам для всех остальных частиц групп, что и сделано в преобразованиях b_2 (9). При дальнейшем преобразовании b_2 в (9) введены сферические координаты для второй частицы, r, φ, θ , интегрирование по сферическим переменным дает множитель 4π . Выбор в качестве верхнего предела интегрирования за бесконечность предполагает, что частицы находятся вдалеке от стенок, и в силу быстрого убывания $f(r)$ нет необходимости учитывать геометрические параметры сосуда. Поэтому групповые интегралы не зависят от объема системы и являются функциями только температуры.

Используем определение групповых интегралов (8) в выражении (7):

$$S_N(\{m_l\}) = \frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} \cdot m_l!} \prod_l (b_l l! V)^{m_l} = N! \prod_l \frac{1}{m_l!} (V b_l)^{m_l} \quad (10)$$

Используя полученный результат в выражении (6) для конфигурационного интеграла Z_N , получаем

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}} S_N(\{m_l\}) = N! \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{1}{m_l!} (V b_l)^{m_l}. \quad (11)$$

4.4 Связь вириальных коэффициентов и групповых интегралов [3, 4]

Системы, в которых протекают химические реакции или изменения физического состояния, считаются открытыми системами. Химические и физические превращения могут протекать и в закрытых системах, однако при подобных превращениях число частиц определенного вида (т.е. число частиц данной химической компоненты или число частиц вещества в данном агрегатном состоянии) является переменным. Поэтому такие системы независимо от того, являются ли они открытыми или закрытыми, описывают с помощью большого канонического ансамбля Гиббса [2].

Рассмотрим выражение для большой статистической суммы [4]:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N \exp\left(\frac{N\mu}{kT}\right) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Z_N \exp\left(\frac{N\mu}{kT}\right),$$

где Z_N – функция распределения для канонического ансамбля, μ – химический потенциал. Основной термодинамической функцией, связанной с Ξ , является pV :

$$pV = kT \ln \Xi \quad (12)$$

Для представления помощью степенного ряда Ξ удобно выбрать действительное число плотности [11], определяемое как:

$$z = \frac{Z_1}{V} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

Тогда большая статистическая сумма Ξ может быть представлена в следующем виде

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Q_N}{N!} z^N,$$

где Q_N определены соотношениями

$$Z_N = \left(\frac{Z_1}{V}\right)^N \frac{Q_N}{N!}.$$

Несложно показать [4], что коэффициенты в разложении давления по степеням действительного числа плотности есть рассмотренные выше групповые интегралы b_l :

$$p = kT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j$$

Большой термодинамический потенциал есть:

$$J(T, V, \mu) = -kT \ln \Xi = -kT \left(V \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \right)$$

Для вывода термического уравнения состояния в вириальной форме необходимо найти выражение для фактора сжимаемости. Найдем среднее число частиц исходя из большого термодинамического потенциала:

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \frac{z}{kT} \left(\frac{\partial J}{\partial z} \right)_{T,V} = V \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l.$$

Тогда для фактора сжимаемости имеем

$$\frac{pV_m}{RT} = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l}{\sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \right)^{l-1} \quad (13)$$

Приравнивая коэффициенты в (13) при одинаковых степенях активности z и вспоминая вириальное разложение коэффициента сжимаемости, получаем связь вириальных коэффициентов с групповыми интегралами:

$$B_2(T) = -N_A b_2 = -2\pi N_A \int_0^{\infty} \left(1 - \exp \left(-\frac{u(r)}{kT} \right) \right) r^2 dr$$

$$B_3(T) = N_A^2 (4b_2^2 - 2b_3) = -\frac{N_A^2}{3} \int_V \int_V f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23}) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

4.5 Второй вириальный коэффициент [2, 4]

При достаточно низких температурах выполняется условие $kT \ll \varepsilon$, где ε – глубина потенциальной ямы, поэтому $\exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \gg 1$ и основной вклад (обуславливающий отрицательное значение второго вириального коэффициента) вносят расстояния близи потенциальной ямы. С ростом температуры изменяется соотношение между kT и ε , достигая таких, что выполнено $kT > \varepsilon$. В этом случае $\frac{u(r)}{kT} \ll 1$ и обоснованным становится Тейлоровское разложение, дающее следующую оценку подынтегрального выражения: $\exp \left(\frac{u(r)}{kT} \right) - 1 \approx -\frac{u(r)}{kT}$. Определяющей значения интеграла является область $r < \sigma$ (σ – положение минимума потенциала). В этом случае

$$B_2(T) \approx 2\pi N_A \int_0^{\sigma} r^2 dr = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 = b > 0,$$

Согласно [4], если молекулы имеют внутренние степени свободы и взаимодействие рассматривается как нецентральное, то полученные выше результаты могут быть использованы с учетом переинтерпретации используемых символов. Внутренние степени свободы можно включить в $d\mathbf{r}^N$, обозначение дифференциала заменил на $d\tau^N$. В связи выражение для Q_N превращается в

$$Q_N = \frac{\int_{(\tau)} \exp \left(-\frac{U_N}{kT} \right) d\tau^N}{\left(\int d\Omega \right)^N}$$

где Ω – набор внутримолекулярных угловых координат, а интегрирование распространяется на все конфигурационное пространство.

Вывод осуществляется аналогичным образом, однако необходимо учесть зависимость U_N от внутренних координат. Таким образом, для второго вириального коэффициента имеем выражение

$$B = -\frac{N_0}{2V} \frac{\int \int_{(\tau)} f_{12} d\tau_1 d\tau_2}{\int d\Omega_1 \int d\Omega_2} \quad (14)$$

где Ω_1, Ω_2 – внутримолекулярные угловые координаты первой и второй молекулы, соответственно.

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

Набор внутримолекулярных угловых координат Ω в случае системы $Ar - CO_2$ сводится к углу θ , описывающему вращение CO_2 . Следовательно, имеем следующее выражение для расчета второго вириального коэффициента

$$\begin{aligned}
 d\Omega_1 &= \sin \theta d\theta, \quad \int d\Omega_1 = 2 \\
 d\tau_1 &= d\mathbf{r}_1 \sin \theta d\theta, \quad d\tau_2 = d\mathbf{r}_2 \\
 B &= \frac{N_0}{2V} \frac{\int_{(\tau_1)} \int_{(\tau_2)} \left(1 - \exp \left(-\frac{U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \Omega_1)}{kT} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sin \theta d\theta \right)}{\int d\Omega_1} = \\
 &= \pi N_0 \int_0^\infty \int_0^\pi \left(1 - \exp \left(-\frac{U(r, \theta)}{kT} \right) \right) r^2 dr \sin \theta d\theta \quad (15)
 \end{aligned}$$

Интегрирование в (15) производилось при помощи адаптивного метода Монте-Карло [12], реализованного в рамках пакета *Vegas* на языках *Python/Cython* [13] (приложение В). Температурные зависимости рассчитанных вириальных коэффициентов приведены на Рис. 6 (экспериментальные точки из [14]).

4.7 Квантовые поправки ко второму вириальному коэффициенту

Оценка вириальных коэффициентов чисто квантовомеханическими методами существенно сложнее классических методов, поэтому был развит метод расчета квантовомеханических эффектов на основе классического приближения [4]. Существует довольно большое количество математических методов, реализующих полуклассический подход, идея которого состоит в получении разложения вириального коэффициента по степеням постоянной Планка \hbar . Метод, предложенный Вигнером, позднее модифицированный Кирквудом, известен как разложение Вигнера-Кирквуда. Особенностью этого разложения является то, что в нем имеются только четные степени \hbar , и, таким образом, выражения для вириальных коэффициентов представляют собой ряды по \hbar^2 . Разложение Вигнера-Кирквуда, включая квантовые поправки на поступательное и вращательное движение (обозначаемые соответственно индексами t и r), имеет вид

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

Строго разложение применимо только к существенно линейным молекулам, т.к. содержит только один момент инерции. Поправки в разложении Вигнера-Кирквуда имеют вид (для

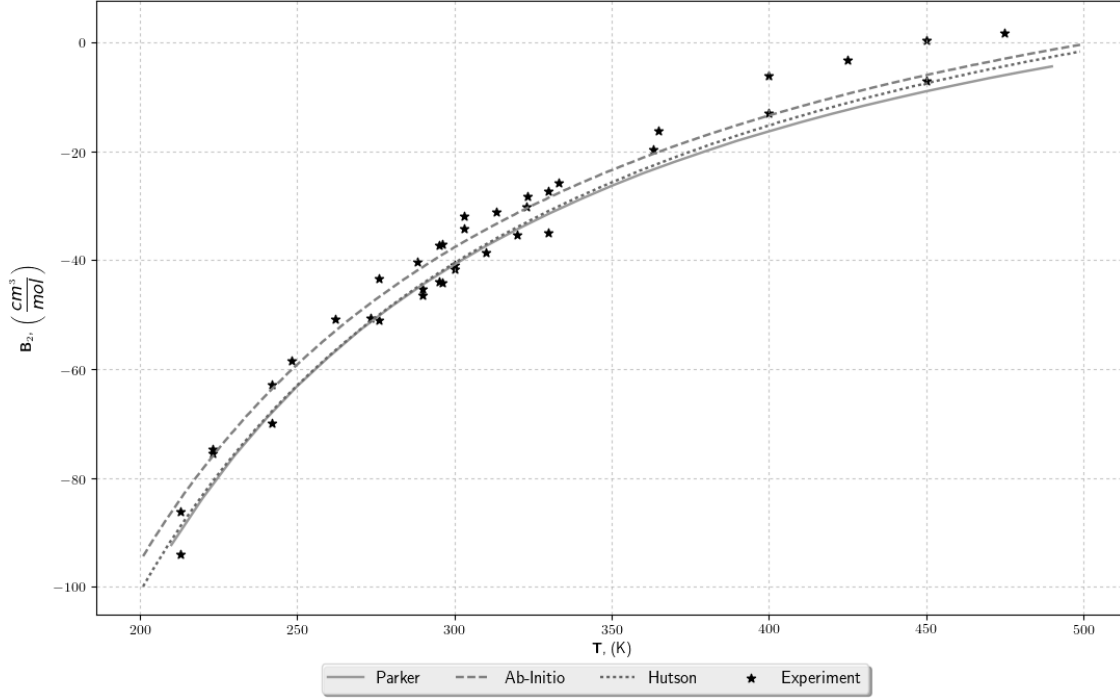


Рис. 6: Температурные зависимости вириальных коэффициентов для разных поверхностей потенциальной энергии.

потенциала $U = U(r, \theta_1, \theta_2, \phi_2 - \phi_1)$

$$B_{t1} = \frac{N_0}{48 (kT)^3} \int_0^\infty \int_{(\Omega)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)^2 r^2 dr d\Omega,$$

$$B_{r1} = \frac{N_0}{96 (kT)^3} \int_0^\infty \int_{(\Omega)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial \theta_2}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_1} \left(\frac{\partial U}{\partial \phi_1}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_2} \left(\frac{\partial U}{\partial \phi_2}\right)^2 \right] r^2 dr d\Omega,$$

где

$$\int_{(\Omega)} d\Omega = \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d(\phi_2 - \phi_1).$$

(В первом столбце представлены значения вириальных коэффициентов, рассчитанные по классической формуле. Применительно к системе $Ar - CO_2$ получаем следующие выражения для квантовых поправок:

$$B_{1t} = \frac{\pi N_0}{12 (kT)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)^2 r^2 \sin \theta dr d\theta, \quad (16)$$

$$B_{1r} = \frac{\pi N_0}{24 (kT)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)^2 r^2 \sin \theta dr d\theta. \quad (17)$$

Поправки более высокого уровня учитывать не будем, таким образом значение вириального коэффициента с учетом поправок первого порядка будем вычисляться следующим образом

$$B = B_{\text{класс.}} + \frac{\hbar^2}{m} B_{t1} + \frac{\hbar^2}{I} B_{r1} = B^{(0)} + B_{tr}^{(1)} + B_{rot}^{(1)}$$

Поскольку значения квантовых поправок для системы $Ar - CO_2$ имеют достаточно малые значения, представим их только для *ab-initio* потенциала. Производные $\frac{\partial U}{\partial r}$, $\frac{\partial U}{\partial \theta}$, входящие в подынтегральные выражения (16) и (17) соответственно, были вычислены аналитически. Интегрирование также производилось при помощи адаптивного метода Монте-Карло. Результаты расчета для *ab-initio* потенциала суммированы в таблице на следующей странице. (В первом столбце представлены значения вириальных коэффициентов, рассчитанные по классической формуле (15), во втором и третьем столбцах – квантовые поправки, полученные по формулам (16), (17) соответственно, затем посчитано значение вириального коэффициента с учетом поправок, в последнем столбце представлено экспериментальное значение вириального коэффициента с ссылкой на публикацию).

$T(K)$	$B^{(0)}$	$B_{tr}^{(1)}$	$B_{rot}^{(1)}$	B	B_{exp}
213.0	-83.79	0.72	0.14	-82.93	$\left\{ \begin{array}{l} -86.3 \pm 5.0^a \\ -94.0 \pm 7.0^b \end{array} \right.$
223.0	-76.09	0.65	0.13	-75.13	-75.5 ± 5.0^a
233.0					-74.8 ± 1.0^c
242.0	-63.68	0.54	0.11	-63.03	$\left\{ \begin{array}{l} -62.9 \pm 5.0^a \\ -70.0 \pm 7.0^b \end{array} \right.$
248.2	-60.16	0.51	0.10	-59.55	-58.4 ± 1.0^c
262.0	-53.06	0.45	0.09	-52.52	-50.8 ± 5.0^a
273.2	-47.96	0.41	0.08	-47.47	-50.6 ± 1.0^c
276.0	-46.75	0.40	0.08	-46.27	$\left\{ \begin{array}{l} -43.4 \pm 5.0^a \\ -51.0 \pm 6.0^b \end{array} \right.$
288.2	-41.89	0.37	0.07	-41.45	-40.3 ± 2.0^d
290.0	-41.21	0.36	0.07	-40.78	$\left\{ \begin{array}{l} -45.2 \pm 1.4^e \\ -46.4 \pm 4.0^f \end{array} \right.$
295.0	-39.37	0.35	0.07	-38.95	$\left\{ \begin{array}{l} -37.2 \pm 5.0^a \\ -44.0 \pm 6.0^b \end{array} \right.$
296.0	-39.02	0.35	0.07	-38.60	-37.0 ± 2.0^d
296.15	-38.97	0.35	0.07	-38.55	-44.1 ± 5.0^b
300.0	-37.63	0.34	0.07	-37.22	$\left\{ \begin{array}{l} -40.8 \pm 1.3^e \\ -41.7 \pm 4.0^f \end{array} \right.$
303.15	-36.55	0.33	0.06	-36.16	-31.8 ± 4.6^g
303.2	-36.55	0.33	0.06	-36.16	-34.2 ± 2.0^d
310.0	-34.34	0.32	0.06	-33.96	-38.6 ± 4.0^f
313.2	-33.34	0.31	0.06	-32.97	-31.2 ± 2.0^d
320.0	-31.30	0.30	0.06	-30.94	-35.3 ± 1.3^e
322.85	-30.48	0.29	0.06	-30.13	-30.1 ± 2.0^h
323.1	-30.40	0.29	0.06	-30.05	-28.3 ± 2.0^d
330.0	-28.48	0.28	0.05	-28.15	$\left\{ \begin{array}{l} -27.3 \pm 5.0^a \\ -35.0 \pm 5.0^b \end{array} \right.$
333.15	-27.63	0.27	0.05	-27.95	-25.8 ± 4.2^g
363.15	-20.46	0.23	0.04	-20.19	-19.6 ± 4.2^g
365.0	-20.06	0.23	0.04	-19.79	-16.2 ± 5.0^a
400.0	-13.39	0.19	0.04	-13.16	$\left\{ \begin{array}{l} -6.0 \pm 4.0^a \\ -13.0 \pm 3.0^b \end{array} \right.$
425.0	-9.42	0.17	0.03	-9.22	-3.1 ± 4.0^a
450.0	-5.97	0.16	0.03	-5.78	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5 \pm 4.0^a \\ -7.0 \pm 2.0^b \end{array} \right.$
475.0	-2.94	0.14	0.03	-2.77	1.7 ± 4.0^a

^aSchmiedel, H.; Gehrman, R.; Schramm, B.; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **84** (1980) 721.^bSchramm, B.; Mueller, W.; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **86** (1982) 110.^cBrewer, J.; Air Force Off.Sci. Res., [Tech. Rep.] AFOSR-TR 67-2795, (1967).^dLichtenthaler, R. N.; Schaefer, K.; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **73** (1969) 42.^eMartin, M.L.; Trengove, R.D.; Harris, J.R.; Dunlop, P.J.; Aust. J. Chem. **35** (1982) 1525.^fBell, T. N.; Bignell, C.M.I Dunlop, P.J.; Physica A: (Amsterdam) **181** (1992) 221.^gCottrell, T.L.; Hamilton R. A.; Taubinger, R.P.; Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 1310.^hBose, T.K.; Cole, R.H.; J. Chem. Phys. **52** (1970) 140.

5 Расчет константы равновесия системы $Ar - CO_2$.

5.1 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 ω_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 $q^\circ = q_{NVT}^\circ$ понимается значение суммы по состояниям, вычисленное при $N = N_A$, фиксированной температуре T и при фиксированном объеме $V = \frac{RT}{p^\circ}$.

$$\begin{aligned} G_m &= F_m(0) - RT \ln \frac{q}{N_A} \\ G^\circ &= U_m(0) - RT \ln \frac{q^\circ}{N_A} \\ \Delta_r G^\circ &= \Delta_r U_m(0) - RT \ln \prod_i \left(\frac{q_i^\circ}{N_A} \right)^{\nu_i} \end{aligned}$$

Используя равенство $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, получаем выражение для термодинамической константы равновесия:

$$K = \prod_{i=1}^r \left(\frac{q_i^\circ}{N_A} \right)^{\nu_i} \exp \left(-\frac{\Delta_r U_m(0)}{RT} \right)$$

Термодинамическая и газовая константы равновесия связаны между собой следующим соотношением:

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

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:

$$K_p = \frac{N_A q_{Ar-CO_2}^\circ}{p^\circ q_{Ar}^\circ q_{CO_2}^\circ} \quad (18)$$

5.2 Статистическая сумма связанного димера

Связанным димером называют пару мономеров, энергия которых меньше чем у пары мономеров на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Следовательно, классическая сумма по состояниям связанного димера представляет собой следующий фазовый интеграл

$$Q_{bound}^{pair} = \frac{1}{h^8} \int_{H - \frac{P_{cm}^2}{2M} < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_{cm} dy_{cm} dz_{cm} dP_x dP_y dP_z dq_i dp_i, \quad (19)$$

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.

Отметим, что гамильтониан, фигурирующий в выражении (19), связан с гамильтонианом в молекулярно-фиксированной системе отсчета соотношением

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

Интегрирование по векторам центра масс \mathbf{R}, \mathbf{P}_R в выражении (19) дает трансляционную статистическую сумму димера:

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

5.3 Эйлеровы углы и сопряженные им импульсы

Рассмотрим кинетическую энергию в лагранжевой форме

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

Вектор угловой скорости $\boldsymbol{\Omega}$ связан с вектором эйлеровых скоростей $\dot{\mathbf{e}}$ при помощи матрицы \mathbb{V} [6]:

$$\boldsymbol{\Omega} = \mathbb{V} \dot{\mathbf{e}} = \begin{bmatrix} \sin \theta \sin \psi & \cos \varphi & 0 \\ \sin \theta \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \cos \theta & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\varphi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\psi} \end{bmatrix}$$

По определению построим вектор эйлеровых импульсов:

$$\mathbf{p}_e = \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \dot{\mathbf{e}}} = \mathbb{V}^T \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{V}^T \mathbb{I} \mathbb{V} \dot{\mathbf{e}} = \mathbb{V}^T \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{V}^T \mathbb{I} \boldsymbol{\Omega}$$

Несложно показать, что вектор углового момента в подвижной системе отсчета равен

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

Таким образом, получаем следующую связь между вектором эйлеровых импульсов и вектором углового момента:

$$\mathbf{J} = (\mathbb{V}^T)^{-1} \mathbf{p}_e$$

Интегрирование в (19) в том числе ведется по эйлеровым углам и импульсам. В связи с этим рассмотрим следующий кратный интеграл и осуществим в нем замену переменных $p_\varphi, p_\theta, p_\psi \rightarrow J_x, J_y, J_z$. (В этом подразделе θ – один из эйлеровых углов, а не внутренняя система координата системы $Ar - CO_2$. Эта замена нам интересна по той причине, что в выражение гамильтониана входят именно компоненты углового момента, а не эйлеровы импульсы; так выражение получается намного более компактным.)

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

Якобиан замены переменных равен

$$[Jac] = \left| \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{J}} \right| = \left| \det(\mathbb{V}^\top) \right| = \sin \theta$$

Если подынтегральное выражение не зависит от эйлеровых углов (как в случае со статической суммой связанного димера), то интегральное выражение преобразуется к виду

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

Однако, в случае системы $Ar - CO_2$ вращение на углы ψ большие чем π не приводит к новым состояниям системы (из-за симметричности молекулы CO_2), следовательно для рассматриваемой системы интегральное выражение имеет вид

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

5.4 Упрощенный вид статической суммы по состояниям связанного димера

Заменяя эйлеровы импульсы на компоненты углового момента и интегрируя по переменным центра масс, сводим интеграл (19) к следующему:

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

Рассмотрим гамильтониан системы $Ar - CO_2$ в молекулярно-фиксированной системе координат:

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

Заметим, что форма гамильтониана \mathcal{H} позволяет представить его в виде положительно определенной квадратичной формы:

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

Дальнейшие преобразования основаны на анализе фазового интеграла, представленном в работе [?]. Подготовим следующую линейную замену переменных $p_R, p_\theta, J_x, J_y, J_z \rightarrow x_1, x_2, x_3, x_4, x_5$ (причем R, θ считаем постоянными при осуществлении замены), упрощающую подэкспоненциальное выражение (впервые предложена в [?]):

$$\begin{cases} x_1^2 = \frac{p_R^2}{2\mu_2 kT} \\ x_2^2 = \frac{p_\theta^2}{2\mu_1 l^2 kT} \\ x_3^2 = \frac{(p_\theta - J_y)^2}{2\mu_2 R^2 kT} \\ x_4^2 = \frac{(J_x + J_z \operatorname{ctg} \theta)^2}{2\mu_2 R^2 kT} \\ x_5^2 = \frac{J_z^2}{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} \end{cases} \implies \begin{cases} dx_1 = \frac{dp_R}{\sqrt{2\mu_2 kT}} \\ dx_2 = \frac{dp_\theta}{\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}} \\ dx_3 = \frac{dp_\theta - dJ_y}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ dx_4 = \frac{dJ_x + \operatorname{ctg} \theta dJ_z}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ dx_5 = \frac{dJ_z}{\sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT}} \end{cases} \implies \begin{cases} dp_R = \sqrt{2\mu_2 kT} dx_1 \\ dp_\theta = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} dx_2 \\ dJ_y = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} dx_2 - \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} dx_3 \\ dJ_x = \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} dx_4 - \sqrt{2\mu_1 l^2 \cos^2 \theta kT} dx_5 \\ dJ_z = \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} dx_5 \end{cases}$$

Для упрощения выражений откинем на время трансляционную статистическую сумму димера и $4\pi^2$. Основываясь на теореме Фубини, интеграл (19) может быть представлен в виде повторного интеграла, в котором сначала интегрирование ведется по переменным $p_R, p_\theta, J_x, J_y, J_z$, а затем – по переменным R, θ . Таким образом, во внутреннем интеграле переменные R, θ являются постоянными, что позволяет осуществить приготовленную замену:

$$\begin{aligned} \frac{1}{h^5} \int_{H < 0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR dp_R d\theta dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z &= \frac{1}{h^5} \iint dR d\theta \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z = \\ &= \frac{1}{h^5} \iint [Jac] \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dR d\theta \times \int \cdots \int_{x_1^2 + \cdots + x_5^2 + \frac{U}{kT} < 0} \exp(-x_1^2 - \cdots - x_5^2) dx_1 \dots dx_5, \end{aligned}$$

где якобиан замены переменных $[Jac]$ равен следующему произведению радикалов:

$$\begin{aligned} [Jac] &= \left| \frac{\partial[p_R, p_\theta, J_x, J_y, J_z]}{\partial[x_1, x_2, x_3, x_4, x_5]} \right| = \det \begin{bmatrix} \sqrt{2\mu_2 kT} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} & -\sqrt{2\mu_1 l^2 \cos^2 \theta} \\ 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} & -\sqrt{2\mu_2 R^2 kT} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} \end{bmatrix} = \\ &= \sqrt{2\mu_2 kT} \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta kT} = (2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}} 2\mu_1 l^2 kT R^2 \sin \theta \end{aligned}$$

Интеграл функции $\exp(-x_1^2 - x_2^2 - \cdots - x_n^2)$ по объему n -мерного шара с радиусом R есть (доказательство этого соотношения приведено в приложении (А))

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \cdots + x_n^2 \leq R^2} \exp(-x_1^2 - x_2^2 - \cdots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n = \pi^{\frac{n}{2}} \frac{\gamma\left(\frac{n}{2}, R^2\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)},$$

где $\gamma(a, b)$ – неполная гамма-функция:

$$\gamma(a, b) = \int_0^b \omega^{a-1} \exp(-\omega) d\omega$$

Применяя общее соотношение для 5-мерного случая, получаем:

$$\int_{x_1^2 + \dots + x_5^2 \leq -\frac{U}{kT}} \dots \int \exp(-x_1^2 - \dots - x_5^2) dx_1 \dots dx_5 = \pi^{\frac{5}{2}} \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}$$

Итак, фазовый интеграл представлен в виде интеграла по переменным R, θ и интеграла по объему 5-мерного шара, радиус которого определяется значением потенциальной функции $U(R, \theta)$. Заметим, что радиус шара является ненулевым только при отрицательных значениях потенциальной функции $U(R, \theta)$, следовательно фазовый интеграл принимает ненулевые значения только в том случае, если переменные R, θ лежат в области $U < 0$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{h^5} \iint dR d\theta \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z = \\ = \left(\frac{2\pi\mu_2 kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\mu_1 l^2 \pi kT}{h^2} \iint_{U < 0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin \theta dR d\theta \end{aligned}$$

Итак, выражение для статистической суммы связанного димера принимает вид:

$$Q_{bound}^{pair} = 4\pi^2 \left(\frac{2\pi M kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \left(\frac{2\pi\mu_2 kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\mu_1 l^2 \pi kT}{h^2} \iint_{U < 0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin \theta dR d\theta$$

Заметим, что предынтегральные множители могут быть выражены через статистические суммы мономеров:

$$\begin{aligned} Q_{CO_2} &= Q_{CO_2}^{tr} Q_{CO_2}^{rot} = \left(\frac{2\pi m_{CO_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \frac{4\pi^2 kT}{h^2} \mu_1 l^2 \\ Q_{Ar} &= Q_{Ar}^{tr} = \left(\frac{2\pi m_{Ar} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \\ Q_{bound}^{pair} &= 2\pi Q_{Ar} Q_{CO_2} \iint_{U < 0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin \theta dR d\theta \end{aligned}$$

Подставляя полученное выражение для статистической суммы димера в (18), получаем

$$K_p = \frac{2\pi N_A}{RT} \iint_{U < 0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin \theta dR d\theta \quad (20)$$

Список литературы

- [1] Н.Е. Кузьменко В.В. Еремин, С.И. Каргов. *Реальные газы*. Москва, 1998.
- [2] Р. Берд. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. ИЛ, 1961.
- [3] Дж. Майер. *Статистическая механика*. Мир, 1980.
- [4] Т. Сперлинг Э. Мейсон. *Виртуальное уравнение состояния*. Мир, 1972.
- [5] Лифшиц Е. Ландау Л. *Теоретическая физика. Том I. Механика*. Физматлит, 2007.
- [6] Голдстейн Г. *Классическая механика*. Наука, 1975.
- [7] S.V.Petrov and S.E.Lokshtanov. Trajectory analysis of the rotational dynamics of molecules. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 121:186, 2015.
- [8] Ф.Р. Гантмахер. *Теория матриц*. Москва, 1966.
- [9] G. A. Parker, R. L. Snow, and R.T.Pack. *J. Chem. Phys.*, 64:1668, 1976.
- [10] J. M. Hutson, A. Ernesti, M.M. Law, C. F. Roche, and R. Wheatley. *J. Chem. Phys.*, 105:9130, 1996.
- [11] Rowlinson J.S. *Mol. Phys.*, 7:593, 1964.
- [12] G. P. Lepage. *J. Comput. Phys*, 27:192, 1978.
- [13] G. P. Lepage. Vegas. <https://github.com/gplepage/vegas>, 2013.
- [14] J.D. Dymond, K.N. Marsh, and R.C. Willhoit. *Virial coefficients of pure gases and mixtures*. Springer, 2002.
- [15] T. Tsuda. *Numer. Math*, 20:377, 1973.
- [16] C. B. Haselgrove. *Math. Comp.*, 15:323, 1961.

А Интегрирование экспоненциальной функции по объему многомерного шара

Исходя из соображений размерности объем n -мерного гипершара должен быть пропорционален n -ой степени радиуса R :

$$V_n(R) = \int \cdots \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n = C_n R^n \quad (21)$$

Объем шара $V_n(R)$ может быть получен путем интегрирования площади сферических слоев $S_{n-1}(R)$ по радиусу шара:

$$V_n(R) = \int_0^R S_{n-1}(r) dr \implies S_{n-1}(R) = \frac{dV_n(R)}{dR} = nC_n R^{n-1} \quad (22)$$

В n -мерном пространстве могут быть введены гиперсферические координаты аналогично сферическим координатам в 3-мерном случае. Набор гиперсферических координат состоит из радиальной переменной r и $n - 1$ угловых координат $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}$, где углы $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-2}$ принимают значения на отрезке $[0, \pi]$, а ϕ_{n-1} — на $[0, 2\pi]$. Декартовы координаты связаны с гиперсферическими следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} x_1 &= r \cos \phi_1 \\ x_2 &= r \sin \phi_1 \cos \phi_2 \\ x_3 &= r \sin \phi_1 \sin \phi_2 \cos \phi_3 \\ &\dots \\ x_{n-1} &= r \sin \phi_1 \cdots \sin \phi_{n-2} \cos \phi_{n-1} \\ x_n &= r \sin \phi_1 \cdots \sin \phi_{n-2} \sin \phi_{n-1} \end{aligned}$$

Элемент n -мерного объема в гиперсферических координатах может быть выражен через якобиан замены переменных:

$$\begin{aligned} d^n V &= \left| \frac{\partial [x_1, x_2, \dots, x_n]}{\partial [r, \phi_1, \dots, \phi_n]} \right| dr d\phi_1 \dots d\phi_{n-1} = r^{n-1} \sin^{n-2} \phi_1 \sin^{n-3} \phi_2 \dots \sin \phi_{n-2} dr d\phi_1, \dots, d\phi_{n-1} = \\ &= r^{n-1} dr d\Omega_{n-1}, \end{aligned}$$

где за $d\Omega_{n-1}$ обозначено произведение дифференциалов угловых переменных.

Осуществим гиперсферическую замену переменных в (21):

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n = \int \cdots \int d\Omega_{n-1} \int_0^R r^{n-1} dr$$

Учитывая (22), очевидно:

$$\int \cdots \int d\Omega_{n-1} = nC_n$$

Для того, чтобы получить численное выражение для C_n рассмотрим интеграл функции $f(x_1, \dots, x_n) = \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2)$ по объему n -мерного пространства. Осуществим гипersферическую замену переменных:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n &= \int_0^{\infty} \exp(-r^2) r^{n-1} dr \int d\Omega_{n-1} = \\ &= nC_n \int_0^R r^{n-1} \exp(-r^2) dr = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) nC_n \end{aligned}$$

Одновременно с этим, многомерный интеграл представим в виде произведения одномерных интегралов Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x_1^2) dx_1 \right]^n = \pi^{\frac{n}{2}}$$

Получаем следующее выражение для C_n

$$C_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\frac{n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$$

Теперь рассмотрим интеграл функции $f(x_1, \dots, x_n) = \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2)$ по объему n -мерной сферы:

$$\begin{aligned} \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n &= \int_0^R r^{n-1} \exp(-r^2) dr \int \dots \int d\Omega_{n-1} = \\ &= \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_0^R r^{n-1} \exp(-r^2) dr = [t = r^2] = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_0^{R^2} t^{\frac{n}{2}-1} \exp(-t) dt = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \gamma\left(\frac{n}{2}, R^2\right), \end{aligned}$$

где γ – неполная гамма-функция:

$$\gamma(a, b) = \int_0^b \omega^{a-1} \exp(-\omega) d\omega$$

В Адаптивное интегрирование методом Монте-Карло

Рассмотрим интеграл некоторой функции n переменных $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ по некоторой области $\Omega \subset \mathbb{R}^n$:

$$I = \int_{\Omega} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (23)$$

Будем оценивать интеграл (23) задавая некоторое случайное распределение M точек по Ω с плотностью вероятности $\rho(\mathbf{x})$:

$$S^{(1)} = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{x}} \frac{f(\mathbf{x})}{\rho(\mathbf{x})} \longrightarrow I, \text{ при } M \longrightarrow \infty.$$

Построенная оценка интеграла $S^{(1)}$ также является случайной величиной, ей дисперсия равна:

$$\sigma^2 = \frac{1}{M} \left[\int_{\Omega} \frac{f^2(\mathbf{x})}{\rho(\mathbf{x})} d\mathbf{x} - \left(\int_{\Omega} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right)^2 \right]$$

При больших M дисперсия аппроксимируется следующим выражением:

$$\sigma^2 \simeq \frac{1}{M-1} \left(S^{(2)} - (S^{(1)})^2 \right), \quad S^{(2)} = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{x}} \left(\frac{f(\mathbf{x})}{\rho(\mathbf{x})} \right)^2.$$

Среднеквадратичное отклонение σ показывает насколько точно величина $S^{(1)}$ оценивает интеграл I (23). Существует несколько техник уменьшения СКО σ при фиксированном M :

- Выборка по значимости (*Importance sampling*). Идея метода заключается в том, что некоторые значения случайной величины имеют бóльшую значимость (вероятность) для оцениваемой функции чем другие. Если более значимые значения будут вносить больший вес в оценку интеграла, то дисперсия уменьшится. Несложно убедиться, что оптимальное распределение $\rho(\mathbf{x})$ есть

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{|f(\mathbf{x})|}{\int_{\Omega} |f(\mathbf{x})| d\mathbf{x}}$$

То есть, идея метода заключается в "концентрировании" плотности $\rho(\mathbf{x})$ в тех областях Ω , где $|f(\mathbf{x})|$ максимально.

- Стратифицированная выборка (*Stratified sampling*). Идея этого метода заключается в разбиении объема Ω на N более маленьких объемов разных размеров. Интегрирование методом Монте-Карло выполняется в каждом из маленьких объемов с использованием $\frac{M}{N}$ точек. Изменяя относительный размер и расположение маленьких объемов, мы изменяем их вклад как в значение интеграла, так и в дисперсию. Общее значение дисперсии становится минимальным, когда вклад каждого объема одинаков и равен $\frac{\sigma^2}{N}$.

В чистом виде эти методики не применимы для general purpose алгоритмов интегрирования (т.е. для таких алгоритмов, которые не используют априорного знания о поведении подынтегральной функции), однако разработаны итеративные алгоритмы, позволяющие использовать информацию о подынтегральной функции, полученной в ходе одной итерации, для улучшения оценки в следующей. [12, 15, 16]