Константа равновесия $\mathbf{K}_p(\mathbf{CO}_2\text{-}\mathbf{Ar})$

Классическая сумма по состояниям связанного димера представляет собой следующий фазовый интеграл

$$Q^{pair}_{bound} = \frac{1}{h^5}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \int\limits_{\mathcal{H}<0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dq_i\, dp_i, \tag{1}$$

где q_i, p_i – набор внутримолекулярных координат и импульсов, $\mathcal{H}$ – гамильтониан в молекулярной системе отсчета.

Интегрирование в (1) в том числе производится по эйлеровым углам и импульсам. Т.к. подынтегральное выражение не зависит от эйлеровых углов, то интегрирование по ним сводится к умножению на величину отрезка интегрирования. Осуществим замену от эйлеровых импульсов к компонентам углового момента.

$$\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} d\theta \int\limits_0^{2\pi} d\psi \int dp_\varphi \int dp_\theta \int dp_\psi = 8\pi^2 \int dJ_x \int dJ_y \int dJ_z$$

$$Q^{pair}_{bound} = \frac{8\pi^2}{h^5}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \int\limits_{\mathcal{H}<0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR\, d\Theta\, dp_R\, dp_\Theta\, dJ_x\, dJ_y\, dJ_z \tag{2}$$

Гамильтониан CO2$-$Ar может быть разложен на сумму квадратов следующим образом:

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

Рассмотрим замену переменных, приводящую кинетическую энергию в гамильтониане к сумме квадратов:

$$\mathcal{H} = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + U(R,\Theta)$$

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

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

$$= \sqrt{2\mu_2 kT}\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}\sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2\theta kT} = (2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}} 2\mu_1 l^2 kT R^2 \sin\theta$$

С учётом теоремы Фубини интеграл (2) может быть представлен в виде повторного интеграла, в котором сначала интегрирование ведется по переменным p_R, p_θ, 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:

$$\begin{gathered}
Q^{pair}_{bound} = \frac{8\pi^2}{h^5}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \int\limits_{\mathcal{H}<0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR\, dp_R\, d\Theta\, dp_\Theta\, dJ_x\, dJ_y\, dJ_z = \\
= \frac{8\pi^2}{h^5}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \iint dR\, d\Theta \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dp_R\, dp_\Theta\, dJ_x\, dJ_y\, dJ_z = \\
= \frac{8\pi^2}{h^5}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \iint [Jac] \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dR\, d\Theta \times \int\limits_{x_1^2+\dots+x_5^2+\frac{U}{kT}<0} \cdots \int \exp\left(-x_1^2 - \dots - x_5^2\right) dx_1 \dots dx_5.
\end{gathered} \tag{3}$$

Интеграл функции $\exp\left(-x_1^2 - x_2^2 - \dots - x_n^2\right)$ по объему n-мерного шара с радиусом R равен

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

Подставляя выражение якобиана и интеграл по объему 5-мерного шара в (3), получаем:

$$Q^{pair}_{bound} = \frac{8\pi^2}{h^5}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \left(2\mu_2 kT\right)^{3/2} 2\mu_1 l^2 kT \pi^{5/2} \iint\limits_{U<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -U/kT\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\Theta\, dR\, d\Theta$$

Отдельно рассмотрим множитель C перед интегралом, перераспределим π между множителями следующим образом:

$$C = \frac{8\pi}{h^5}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \left(2\pi\mu_2 kT\right)^{3/2} \left(2\pi^2 \mu_1 l^2 kT\right)$$

Распределим h^5 между вторым и третьим множителями, кроме того из 8π сделаем 4π, перенеся множитель 2 в третью скобку:

$$C = 4\pi \left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \left(\frac{2\pi\mu_2 kT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{4\pi^2 kT}{h^2}\mu_1 l^2\right)$$

Заметим, что $\mu_2 = \dfrac{1}{M} m_{Ar} m_{CO_2}$, следовательно произведение второй и третьей скобки даст части трансляционных сумм Ar и CO_2:

$$C = 4\pi \left(\frac{2\pi m_{Ar} kT}{h^2}\right)^{3/2} V \left(\frac{2\pi m_{CO_2} kT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{4\pi^2 kT}{h^2}\mu_1 l^2\right)$$

Классическая вращательная сумма по состояниям для молекулы CO_2 равна

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{4\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{4\pi^2 kT}{h^2}\mu_1 l^2$$

Итак, коэффициент C перед интегралом следующим образом связан с классическими суммами по состояниям мономеров:

$$C = \frac{4\pi}{V} Q_{tr}^{Ar} Q_{tr}^{CO_2} Q_{rot}^{CO_2} = \frac{4\pi}{V} Q^{Ar} Q^{CO_2}$$

$$Q_{bound}^{pair} = \frac{4\pi}{V} Q^{Ar} Q^{CO_2} \iint\limits_{U<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -U/kT\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\Theta\, dR\, d\Theta$$

Подставляя полученную сумму по состояниям для связанных состояний в выражение для константы равновесия, получаем:

$$K_p = \frac{N_0}{p} \frac{Q_{bound}^{pair}}{Q^{Ar} Q^{CO_2}} = \frac{4\pi N_0}{pV} \iint\limits_{U<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -U/kT\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\Theta\, dR\, d\Theta =$$

$$= \frac{4\pi N_0}{RT} \iint\limits_{U<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -U/kT\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\Theta\, dR\, d\Theta$$

Константа равновесия $\mathbf{N}_2$–$\mathbf{N}_2$

Классическая сумма по состояниям связанного димера двух палочек имеет следующий вид

$$Q^{pair}_{bound} = \frac{8\pi^2}{sh^7}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \int_{\mathcal{H}<0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR\, d\Theta_1 d\Theta_2\, d\varphi\, dp_R\, dp_{\Theta_1} dp_{\Theta_2} dp_\varphi\, dJ_x\, dJ_y\, dJ_z,$$

где s – число симметрии димера, M – совокупная масса димера.
Применяя теорему Фубини, разделяем кратный интеграл на два, где первый – по координатам, а второй – по импульсам:

$$Q^{pair}_{bound} = \frac{8\pi^2}{sh^7}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \int\cdots\int dR\, d\Theta_1 d\Theta_2\, d\varphi \int\cdots\int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dp_R\, dp_{\Theta_1} dp_{\Theta_2} dp_\varphi\, dJ_x\, dJ_y\, dJ_z$$

Переходим в импульсном интеграле к переменным $x_1, x_2 \dots x_7$. Якобиан этого перехода, как было показано в другом документе, равен:

$$[\,Jac\,]_{ham} = 2^{7/2}\,(kT)^{7/2}\,\mu_1 l_1^2\,\mu_2 l_2^2\,\mu_3^{3/2} R^2 \sin\Theta_1 \sin\Theta_2$$

$$Q^{pair}_{bound} = \frac{8\pi^2}{sh^7}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \underset{U<0}{\int\cdots\int} [\,Jac\,]_{ham} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dR\, d\Theta_1 d\Theta_2\, d\varphi$$

$$\times \underset{x_1^2+\ldots+x_7^2+U/kT<0}{\int\cdots\int} \exp\left(-x_1^2 - \ldots - x_7^2\right) dx_1\, dx_2 \ldots dx_7 =$$

$$= \frac{8\pi^2}{sh^7}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V \underset{U<0}{\int\cdots\int} [\,Jac\,]_{ham} \frac{\gamma\,(7/2, -U/kT)}{\Gamma\,(7/2)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dR\, d\Theta_1 d\Theta_2\, d\varphi$$

Рассмотрим отдельно коэффициент C перед интегралом:

$$C = \frac{8\pi^2}{s}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi\mu_3 kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2\pi\mu_1 l_1^2 kT}{h^2}\frac{2\pi\mu_2 l_2^2 kT}{h^2} V$$

Приведенная масса μ_3 равна произведению масс палочек, деленная на их сумму, поэтому $\mu_3 \cdot M = m_{mon_1} \cdot m_{mon_2}$, где m_{mon_1}, m_{mon_2} – массы отдельных палочек. Следовательно, произведение первых двух скобок даст скобки, фигурирующие в трансляционных статсуммах мономеров. Затем распределим $4\pi^2$ (из первой дроби) по 2π между третьей и четвертой дробями.

$$C = \frac{2}{s}\left(\frac{2\pi m_{mon_1} kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi m_{mon_2} kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{4\pi\mu_1 l_1^2 kT}{h^2}\frac{4\pi\mu_2 l_2^2 kT}{h^2} V = \frac{2}{s}\frac{Q_{mon_1} Q_{mon_2}}{V}$$

Итак, получаем следующие выражения для статсуммы связанных димеров и константы равновесия

$$Q^{pair}_{bound} = \frac{2}{s}\frac{Q_{mon_1} Q_{mon_2}}{V} \underset{U<0}{\int\cdots\int} \frac{\gamma\,(7/2, -U/kT)}{\Gamma\,(7/2)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dR\, d\Theta_1 d\Theta_2\, d\varphi,$$

$$K_p = \frac{2}{s}\frac{N_A}{RT} \underset{U<0}{\int\cdots\int} \frac{\gamma\,(7/2, -U/kT)}{\Gamma\,(7/2)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dR\, d\Theta_1 d\Theta_2\, d\varphi.$$

В случае N_2–N_2 число симметрии димера s равно 8, т.к. в фазовом пространстве существует по 2 эквивалентных области, отвечающих вращениям каждого из мономеров, а также 2 эквивалентных области, отвечающих повороту, меняющему местами мономеры местами (итого: $s = 2 \times 2 \times 2 = 8$).

$$K_p(N_2 - N_2) = \frac{N_A}{4RT} \int \cdots \int_{U<0} \frac{\gamma\,(7/2, -U/kT)}{\Gamma\,(7/2)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dR\, d\Theta_1 d\Theta_2\, d\varphi.$$