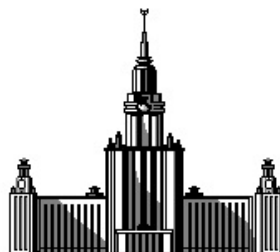


Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

---

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.

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.

Москва  
2017

# Содержание

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Введение</b>   | <b>2</b>  |
| <b>2</b> | <b>Схема получения классического колебательно-вращательного гамильтониана.</b>                      | <b>2</b>  |
| <b>3</b> | <b>Колебательно-вращательный гамильтониан системы <math>Ar - CO_2</math></b>                        | <b>4</b>  |
| <b>4</b> | <b>Поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия</b>                            | <b>5</b>  |
| <b>5</b> | <b>Расчет второго вириального коэффициента и квантовых поправок</b>                                 | <b>7</b>  |
| 5.1      | Групповое разложение . . . . .  | 7         |
| 5.2      | $N$ -частичные графы . . . . .  | 8         |
| 5.3      | Групповые интегралы . . . . .   | 9         |
| 5.4      | Связь вириальных коэффициентов и групповых интегралов . . . . .                                     | 10        |
| 5.5      | Второй вириальный коэффициент . . . . .   | 12        |
| 5.6      | Расчет температурной зависимости второго вириального коэффициента для системы $Ar - CO_2$ . . . . . | 12        |
| 5.7      | Квантовые поправки ко второму вириальному коэффициенту . . . . .                                    | 14        |
| <b>6</b> | <b>Константа равновесия системы <math>Ar - CO_2</math></b>  | <b>17</b> |
| 6.1      | Константа равновесия в каноническом ансамбле . . . . .  | 17        |
| 6.2      | Статистическая сумма связанного димера . . . . .  | 19        |
| 6.3      | Эйлеровы и сопряженные им импульсы . . . . .  | 20        |
| 6.4      | Упрощенный вид суммы по состояниям связанного димера . . . . .                                      | 21        |
| 6.5      | Расчет константы равновесия системы $Ar - CO_2$ . . . . .   | 23        |
| <b>7</b> | <b>Выводы</b>   | <b>24</b> |
|          | <b>Список литературы</b>  | <b>25</b> |
| <b>A</b> | <b>Интегрирование экспоненциальной функции по объему многомерного шара</b>                          | <b>27</b> |
| <b>B</b> | <b>Адаптивное интегрирование методом Монте-Карло</b>  | <b>28</b> |

# 1 Введение

Развитие квантовой химии в последние десятилетия позволяет проводить *ab-initio* расчеты по построению надежных поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента (ПДМ) для слабосвязанных молекулярных пар. Используя методы статистической термодинамики подобные квантовохимические данные позволяют оценить термодинамические характеристики слабосвязанных комплексов, такие как второй вириальный коэффициент, который часто используется для оценки достоверности построенной ППЭ. Второй вириальный коэффициент проявляет высокую чувствительность к различным элементам ППЭ, что и обуславливает его использование в качестве тестовой характеристики.

Помимо исследования влияний межмолекулярных сил на отклонения от идеальности в поведении газов, существенную ценность имеет рассмотрение эффекта ассоциации молекулярных пар. В спектроскопии для оценки влияния вклада слабосвязанных комплексов необходимо иметь данные об их количестве. Это обуславливает интерес к расчету термодинамических констант равновесия для таких систем. Традиционные методы расчета констант равновесия в рамках статистической термодинамики, основанные на приближении “жесткий волчок - гармонический осциллятор”, могут быть применены лишь с большой осторожностью [1].

В работе [2] был предложен систематический подход к рассмотрению равновесия мономер-димер в рамках классической механики. В рамках предложенного подхода используются определенные допущения при классическом анализе сумм по состояниям, что делает результаты приближенными. Однако следует иметь в виду, что любой подход, основанный на классическом рассмотрении константы равновесия, несет приближенный характер.

В рамках настоящей работы рассматривается слабосвязанная молекулярная пара  $Ar - CO_2$ . Для анализа термодинамических характеристик используется ППЭ, рассчитанная Ю. Н. Калугиной [3]. На основе метода, предложенного в [2], рассматривается константа равновесия системы  $Ar - CO_2$ . Кроме аналитического пути, мы развиваем вычислительную схему, основанную на адаптивном методе Монте-Карло [4, 5], для расчета константы равновесия интегрированием по фазовому пространству системы.

## 2 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  $\varphi$ ,  $\theta$  и  $\psi$  [6, 7]. Ортогональная матрица  $\mathbb{S}$ , связывающая координаты векторов в лабораторной и молекулярной системах отсчета является произведением матриц

поворотов:

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

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

В подвижной системе отсчета кинетическая энергия в лагранжевой форме имеет следующий вид [6]:

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

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 [8]:

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

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  $\mathbb{B}$ .

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

Обращение блочной матрицы  $\mathbb{B}$  традиционно осуществляется [8] при помощи формул Фробениуса [9]. Обозначим  $\mathbb{G} = \mathbb{B}^{-1} = \begin{bmatrix} \mathbb{G}_{11} & \mathbb{G}_{12} \\ \mathbb{G}_{21} & \mathbb{G}_{22} \end{bmatrix}$ :

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

Кинетическую энергию в гамильтоновом представлении получаем в результате стандартной процедуры [8]:

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

### 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  $CO_2$ . Обозначим расстояние от атома  $C$  до атома  $Ar$  через  $R$ , угол между вектором  $C - Ar$  и  $CO_2$  – через  $\theta$ . Пара переменных  $R, \theta$  образуют систему внутренних координат (вектор  $\mathbf{q}$  при формировании матриц, определяющих кинетическую форму в лагранжевом и гамильтоновых представлениях, используется в форме  $[R \ \theta]$ ). Внутримолекулярные колебания  $CO_2$  происходят существенно быстрее молекулярных движений рассматриваемой системы  $Ar - CO_2$  и в среднем не взаимодействуют с ними. Поэтому будем считать молекулу  $CO_2$  жесткой в рамках дальнейшего рассмотрения.

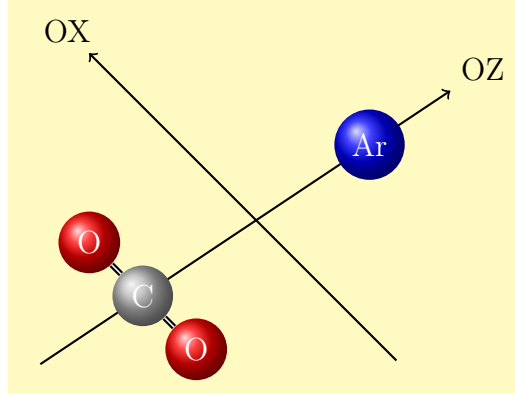


Рис. 1: Молекулярная система отсчета для системы  $Ar - CO_2$ .

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  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbb{A}$ ,  $\mathbb{I}$ , определяющие вид кинетической энергии в лагранжевой форме:

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

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

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

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

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

## 4 Поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

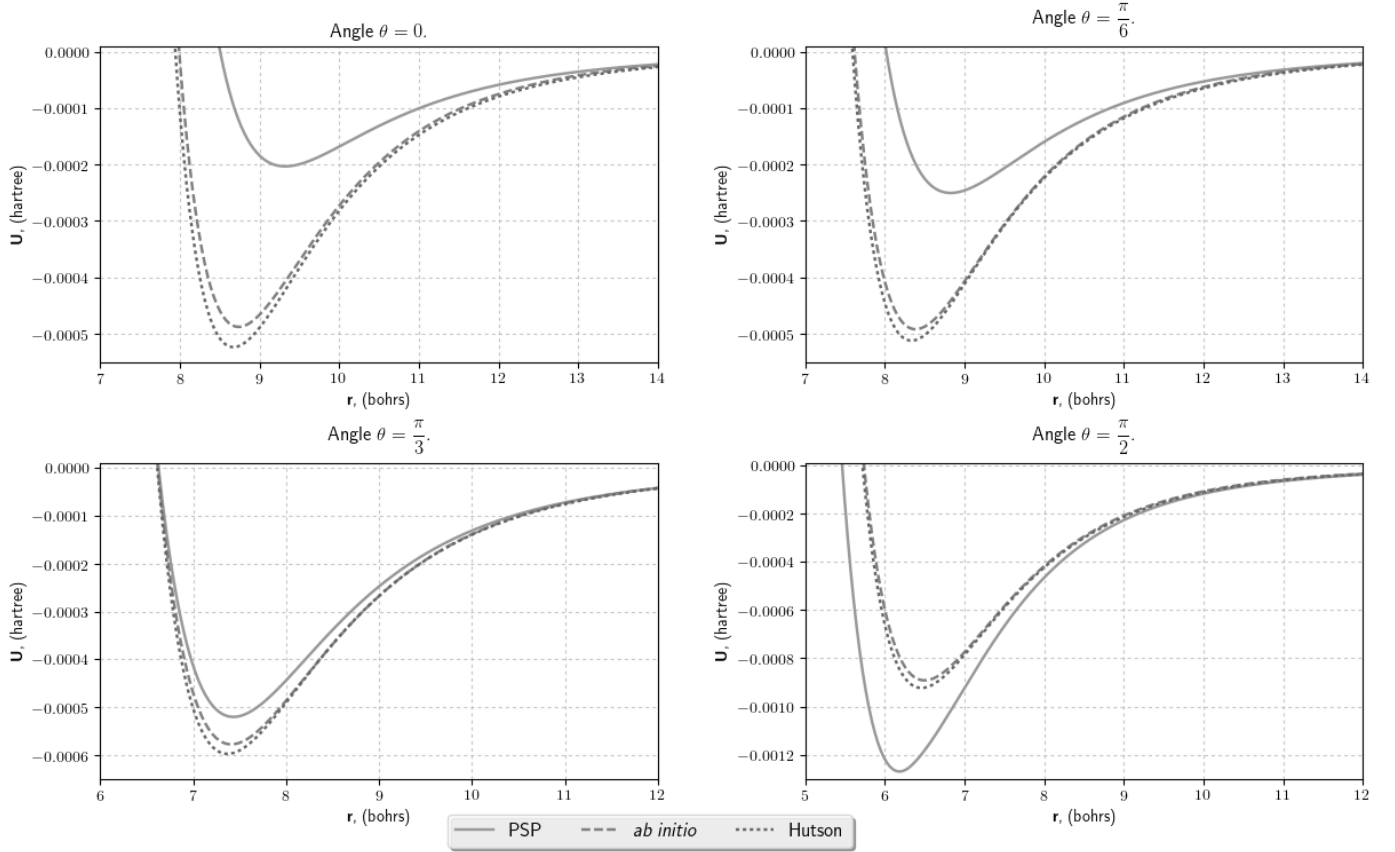


Рис. 2: Сечения поверхностей потенциальной энергии при разных углах  $\theta$  в области потенциальной ямы.

Первая поверхность потенциальной энергии (обозначаемая далее PSP) для системы  $Ar - CO_2$  была предложена в работе [10]. Потенциал имеет потенциальную яму, резко выраженную 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

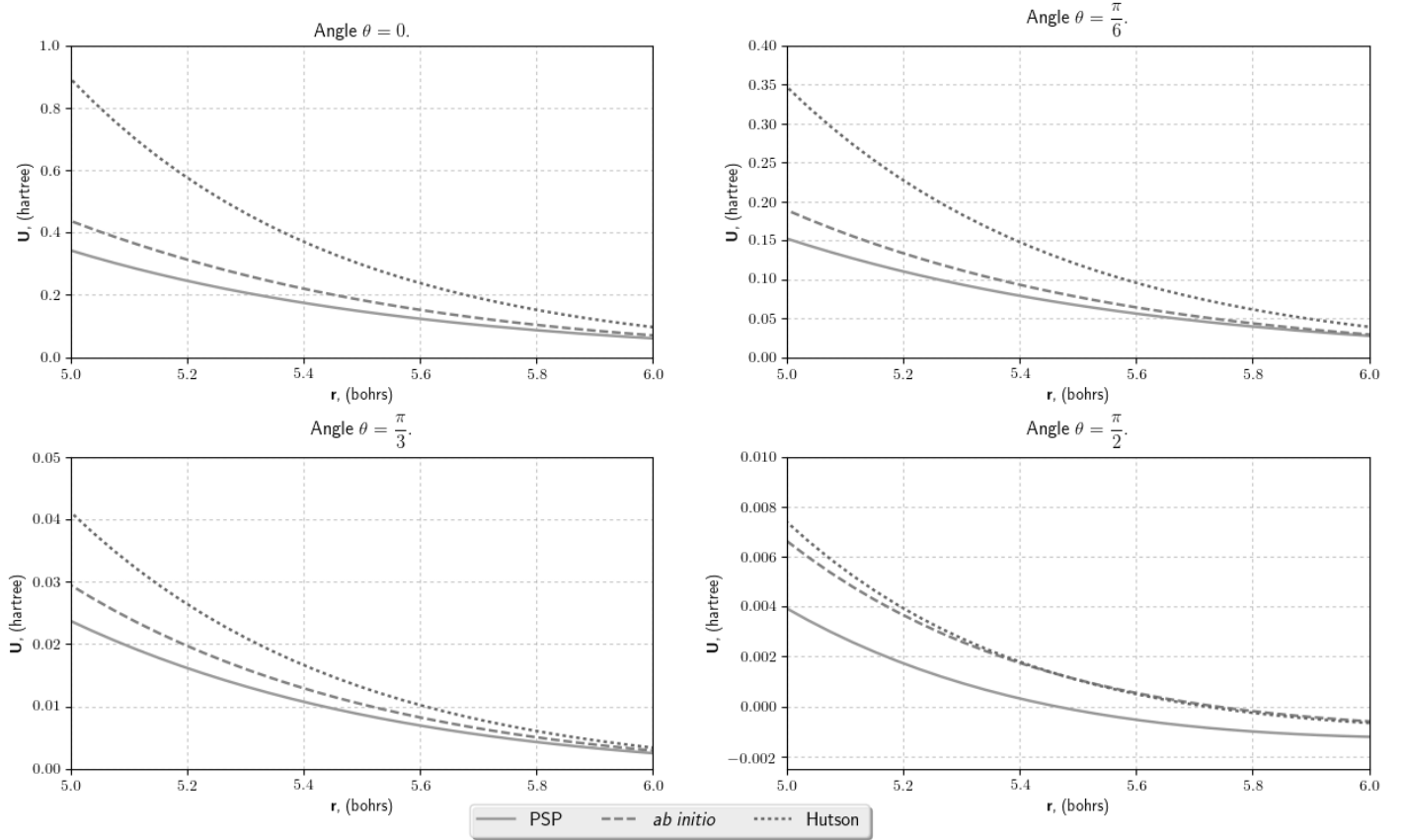


Рис. 3: Сечения поверхностей потенциальной энергии при разных углах  $\theta$  в отталкивательной области.

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 [11] (обозначаемая далее Hutson). Т.к. эта работа была выполнена практически спустя 20 лет после первой, экспериментальные данные, на которые опирались авторы при построении потенциальной поверхности, в значительной степени пополнились. При построении ППЭ Hutson использовались спектроскопические данные высокого разрешения и значения второго вириального коэффициента. Аналитическая форма потенциала также реализована разложением по полиномам Лежандра.

Наконец, третья поверхность была получена Ю. Н. Калугиной в рамках *ab initio* расчета методом CCSD(T) в базисе *aug-cc-pvqz* [3] (обозначается *ab initio*).

Профили потенциальной энергии при  $T$ -образной геометрии комплекса (соответствуют  $\theta = \pi/2$ ) показывают, что потенциал PSP имеет существенно большую яму чем другие два потенциала (Рис. 2). При уменьшении угла  $\theta$  видно, что разница между потенциалами Hutson и *ab initio* остается небольшой, в то время как глубина потенциальной ямы PSP резко изменяется с уменьшением угла  $\theta$  (понятно, что потенциалы симметричны относительно плоскости, соответствующей углу  $\theta = \pi/2$ ). Однако интегральная глубина потенциальной ямы (усредненная по угловой координате) оказывается близка для потенциалов Hutson и PSP [11].

Отметим, что в отталкивательной области значения потенциалов отличаются достаточно существенно (Рис. 3).

## 5 Расчет второго вириального коэффициента и квантовых поправок

### 5.1. Групповое разложение [12, 13]

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  $u = u(r_{ij})$ . 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  $\{i, j\}$ .

(Это предположение справедливо, за исключением случаев молекул, имеющих тенденцию к ассоциированию.). Конфигурационный интеграл газа  $Z_N$  запишется в виде:

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \int_V \cdots \int_V \exp \left( -\frac{\sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})}{kT} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \int_V \cdots \int_V \prod_{1 \leq i < j \leq N} \exp \left( -\frac{u(r_{ij})}{kT} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (3)$$

Функция Майера определена соотношением

$$\exp \left( -\frac{u(r_{ij})}{kT} \right) = 1 + f_{ij}. \quad (4)$$

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 (4) в выражение для конфигурационного интеграла (3), получаем

$$Z_N(T, V) = \int_V \cdots \int_V \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (5)$$

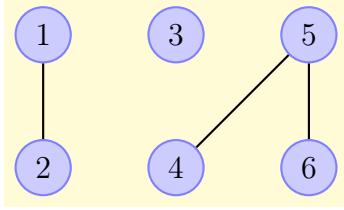
в которой подынтегральное выражение есть произведение  $\frac{N(N-1)}{2}$  функций  $(1 + f_{ij})$ , каждая из которых соответствует определенной паре частиц. Раскрывая произведение в (5), получаем

$$\begin{aligned} Z_N &= \int_V \cdots \int_V \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i,j} \sum_{k,l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \int_V \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \\ &+ \sum_{i < j} \int_V \cdots \int_V f_{ij} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \sum_{i,j} \sum_{k,l} \int_V \cdots \int_V f_{ij} f_{kl} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \dots \end{aligned} \quad (6)$$



## 5.2. $N$ -частичные графы [14]

Каждому члену в разложении (6) можно сопоставить  $N$ -частичный граф, состоящий из  $N$  пронумерованных вершин, соединенных ребрами, если в подынтегральном выражении есть 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

$$\sum_l l m_l = N \quad (7)$$

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:

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}} S_N(\{m_l\}), \quad (8)$$

где суммирование проводится по всем наборам чисел  $\{m_l\}$ , удовлетворяющих условию (7).

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 (Рис. 5).

Члены разложения, в которых одни и те же молекулы связаны друг с другом в групп, обладают тем общим свойством, что они отличны от нуля лишь в той области конфигурационного пространства, в которой молекулы одной группы находятся близко друг к другу.

Если число  $l$ -групп равно  $m_l$ , то они дают сомножитель, дающий вклад в  $S_N(\{m_l\})$ , который будем обозначать  $\left[ \text{сумма всех } l\text{-групп} \right]_l^m$ , называемый групповой функцией (*cluster function* [14]). Так 3-группы дают сомножитель

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

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

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

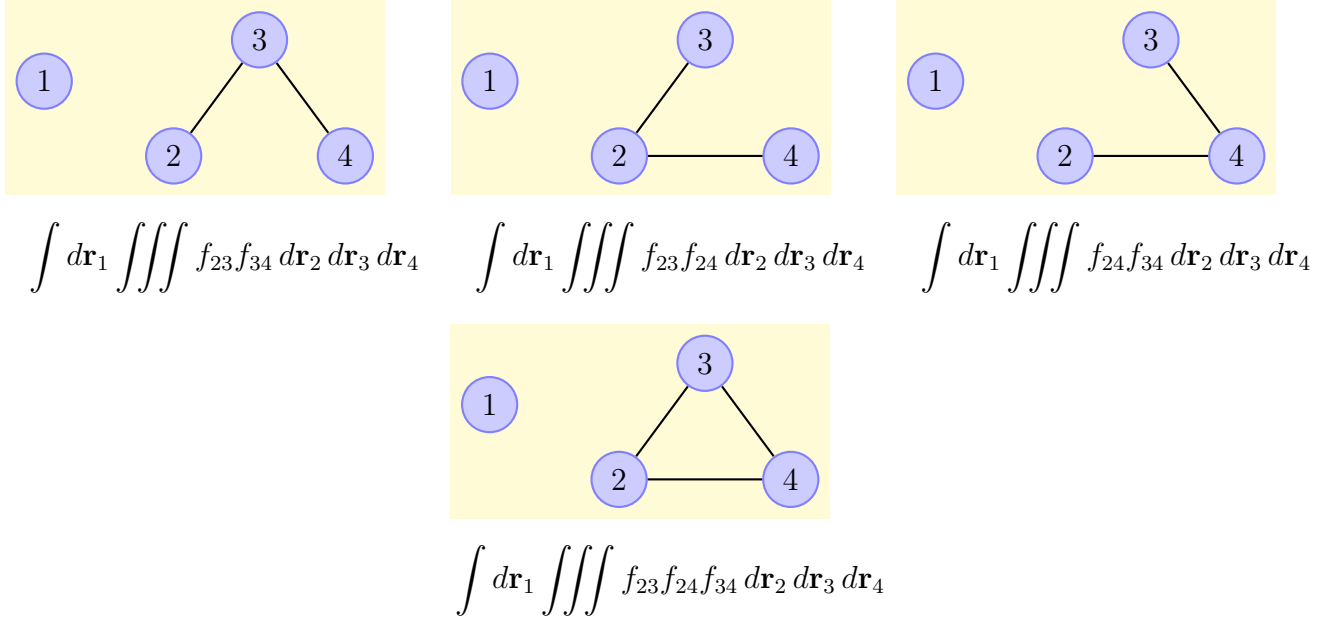


Рис. 5: Четыре варианта 3-групп при  $N = 4$  и фиксированном распределении  $\{\{1\}, \{2, 3, 4\}\}$  с соответствующими интегралами.

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

$$S_N(\{m_l\}) = \frac{N!}{(l!)^{m_l} \cdot m_l!} \prod_l \left[ \text{сумма всех } l\text{-групп} \right]_l^m \quad (9)$$

### 5.3. Групповые интегралы [14]

Групповые интегралы  $b_l$  вводятся посредством следующих выражений:

$$b_l = \frac{1}{l!V} \left[ \text{сумма всех } l\text{-групп} \right]_l^m. \quad (10)$$

Рассмотрим первые групповые интегралы:

$$b_1 = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r}_1 = 1,$$

$$b_2 = \frac{1}{2V} \iint_V f(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \int_V f(r) d\mathbf{r} = -2\pi \int_0^\infty \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) r^2 dr \quad (11)$$

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  $b_2$  (11). При дальнейшем преобразовании  $b_2$  в (11) введены сферические координаты для второй частицы,  $r, \varphi, \theta$ ; интегрирование по сферическим переменным дает множитель  $4\pi$ .

Используем определение групповых интегралов (10) в выражении (9):

$$S_N(\{m_l\}) = \frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} \cdot m_l!} \prod_{l=1}^N (b_l l! V)^{m_l} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} (V b_l)^{m_l} \quad (12)$$

Используя полученный результат в выражении (8) для конфигурационного интеграла  $Z_N$ , получаем

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}} S_N(\{m_l\}) = N! \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{1}{m_l!} (V b_l)^{m_l}. \quad (13)$$

#### 5.4. Связь вириальных коэффициентов и групповых интегралов [14, 15]

В теории плотного газа естественно получать термодинамические характеристики в форме такого ряда, что первый член соответствует случаю идеального газа, а последующие члены описывали эффекты взаимодействия молекул в порядке возрастания сложности. Рассмотрим соотношение для большого канонического ансамбля открытых равновесных систем с заданными значениями  $V$ ,  $T$  и  $\mu$ :

$$\exp(\beta p V) = \sum_{N \geq 0} \exp(N \beta \mu) \int \cdots \int_V \frac{d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{h^{3N} N!} \exp(-\beta H_N), \quad (14)$$

где  $H_N$  – гамильтониан  $N$  молекул:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{p_{\alpha i}^2}{2m} + U_N. \quad (15)$$

Потенциальная энергия  $U_N$  в (15) также полагается суммой парных взаимодействий. Таким образом, все интегралы под знаком суммы в (14) содержат  $3N$  одинаковых множителей, знаменатель каждого из которых мы умножим на  $h$ :

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{\alpha i}^2}{2mkT}\right) dp_{\alpha i} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \lambda^{-1}.$$

Определив величины

$$z = \lambda^{-3} \exp(\beta \mu), \quad Q_\tau(N, V, T) = V^{-N} \int \cdots \int_V \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}^N,$$

приводим выражение (14) к виду

$$\exp(\beta p V) = \sum_{N \geq 0} \frac{(zV)^N}{N!} Q_\tau(N, V, T). \quad (16)$$

Заметим, что  $Q_\tau(N, V, T)$  связан с  $Z_N$ , исследуемым ранее, соотношением

$$Q_\tau(N, V, T) = V^{-N} Z_N.$$

Используя выражение (13), находим

$$\frac{(zV)^N}{N!} Q_\tau(N, V, T) = \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_n} \prod_n \frac{(V z^n b_n)^{m_n}}{m_n!}, \quad (17)$$

где индексы  $m_1, \dots, m_n$  удовлетворяют соотношению  $\sum_n m_n = N$ . Подставим результат (17) в выражение (16). Суммирование по всем  $N$  от нуля до бесконечности снимает ограничение  $\sum_n m_n = N$ , поэтому индексы суммирования  $m_n$  становятся независимыми.

$$\exp(\beta p V) = \prod_n \left[ \sum_{m_n \geq 0} \frac{(V z^n b_n)^{m_n}}{m_n!} \right] = \prod_n \exp(V b_n z^n) = \exp \left( V \sum_{n \geq 1} b_n z^n \right) \quad (18)$$

Т.к.  $(dG)_{N,T} = V dp$  и  $(d\mu)_T = \frac{1}{N} (dG)_N = \rho^{-1} dp$ , то

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T = \rho = \left( \frac{\partial p}{\partial \ln z} \right)_T \left( \frac{\partial \ln z}{\partial \mu} \right)_T = \beta \left( \frac{\partial p}{\partial \ln z} \right)_T = \beta z \left( \frac{\partial p}{\partial z} \right)_T. \quad (19)$$

Подставляя в (19) давление, выраженное из (18), получим:

$$\rho = \sum_{n \geq 1} n b_n z^n \quad (20)$$

Пока ряд (20) сходится быстро, можно записать разложение  $z = \sum \alpha_n \rho^n$ , подставить его в ряд (20) и, приравняв коэффициенты при плотностях, выразить таким образом коэффициенты  $\alpha_n$  через  $b_n$ . Опуская выкладки, приведем выражения первых коэффициентов  $\alpha_n$ :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -2b_2, \\ \alpha_2 &= -3b_3 + 8b_2^2, \\ \alpha_3 &= -4b_4 + 30b_2b_3 - 40b_2^3. \end{aligned}$$

Используя полученный результат, переразложим давление  $p$  по степеням плотности:

$$\begin{aligned} \beta p &= \sum_n b_n z^n = \rho \left( 1 - \sum_k c_k \rho^k \right) \\ c_1 &= b_2, \\ c_2 &= 2b_3 - 4b_2^2. \end{aligned}$$

Вспоминая, что  $\beta^{-1} = kT$ , получаем выражения для первых вириальных коэффициентов:

$$\begin{aligned} B_2(T) &= -N_A b_2 = -2\pi N_A \int_0^\infty \left( 1 - \exp \left( -\frac{u(r)}{kT} \right) \right) r^2 dr \\ B_3(T) &= N_A^2 (4b_2^2 - 2b_3) = -\frac{N_A^2}{3} \iiint_V f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23}) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \end{aligned}$$

### 5.5. Второй вириальный коэффициент [13, 15]

При достаточно низких температурах выполняется условие  $kT \ll \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы, поэтому  $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \gg 1$  и основной вклад (обуславливающий отрицательное значение второго вириального коэффициента) вносит область близости потенциальной ямы. С ростом температуры изменяется соотношение между  $kT$  и  $\varepsilon$ , 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:  $\exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) - 1 \approx -\frac{u(r)}{kT}$ . В этом предельном случае значение интеграла определяется областью  $r < \sigma$  ( $\sigma$  – положение минимума потенциала)

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

Согласно [15], если молекулы имеют внутренние степени свободы и взаимодействуют нецентрально, то полученные выше результаты могут быть использованы с учетом переинтерпретации используемых символов. Внутренние степени свободы можно включить в  $d\mathbf{r}^N$  (изменим обозначение дифференциала на  $d\tau^N$ ). 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  $\Omega$  – набор внутримолекулярных угловых координат, а интегрирование распространяется на все конфигурационное пространство.

Вывод осуществляется аналогичным образом, однако необходимо учесть зависимость  $U_N$  от внутренних координат. Получают следующее выражение для второго вириального коэффициента [14]

$$B = -\frac{N_0}{2V} \frac{\iint_{(\tau)} f_{12} d\tau_1 d\tau_2}{\int d\Omega_1 \int d\Omega_2} \quad (21)$$

где  $\Omega_1, \Omega_2$  – внутримолекулярные угловые координаты первой и второй молекулы, соответственно.

### 5.6. Расчет температурной зависимости второго вириального коэффициента для системы $Ar - CO_2$

Набор внутримолекулярных угловых координат  $\Omega$  в случае системы  $Ar - CO_2$  сводится к углу  $\theta$ , описывающему вращение  $CO_2$ . Следовательно, имеем следующее выражение для расчета

второго вириального коэффициента

$$\begin{aligned}
 d\Omega_1 &= \sin \theta d\theta, \quad \int d\Omega_1 = 2 \\
 d\tau_1 &= d\mathbf{r}_1 \sin \theta d\theta, \quad d\tau_2 = d\mathbf{r}_2 \\
 B &= \frac{N_0}{2V} \frac{\int_{(\tau_1)} \int_{(\tau_2)} \left( 1 - \exp \left( -\frac{U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \Omega_1)}{kT} \right) \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sin \theta d\theta}{\int d\Omega_1} = \\
 &= \pi N_0 \int_0^\infty \int_0^\pi \left( 1 - \exp \left( -\frac{U(r, \theta)}{kT} \right) \right) r^2 dr \sin \theta d\theta \quad (22)
 \end{aligned}$$

Интегрирование в (22) производилось при помощи адаптивного метода Монте-Карло [4], реализованного в рамках пакета *Vegas* на языках *Python/Cython* [5] (приложение В). Температурные зависимости рассчитанных вириальных коэффициентов приведены на Рис. 6 (экспериментальные точки из [16]). Вириальный коэффициент, рассчитанный с использованием потенциале *ab initio*, существенно лучше описывает экспериментальные данные.

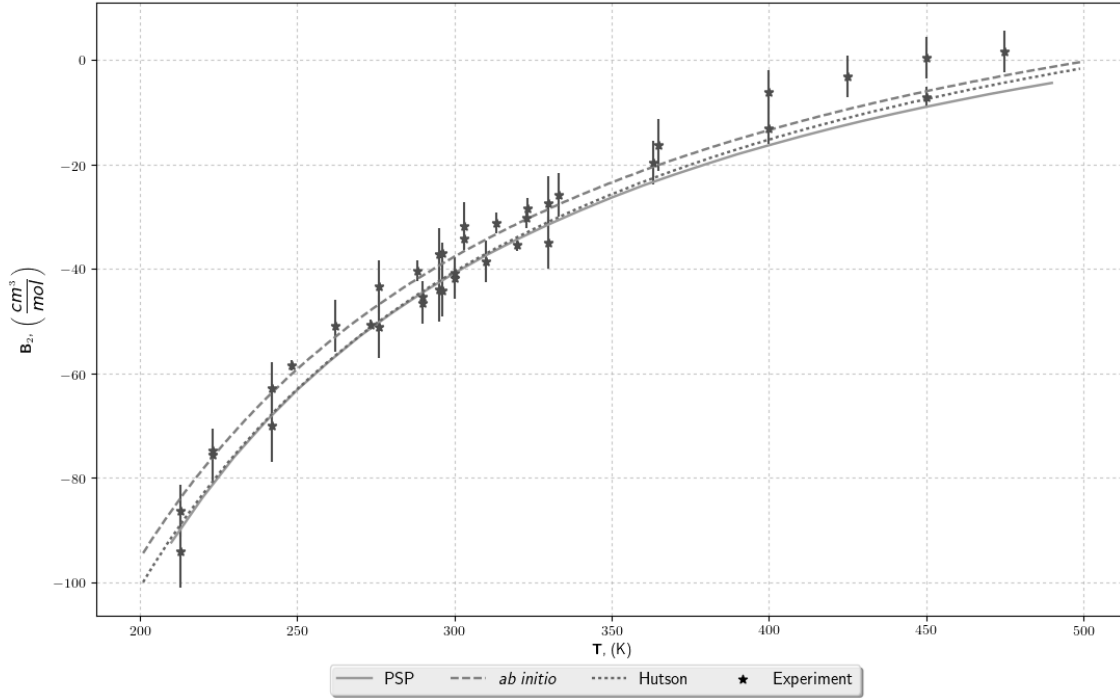


Рис. 6: Температурные зависимости вириальных коэффициентов (без квантовых поправок) для разных поверхностей потенциальной энергии.

## 5.7. Квантовые поправки ко второму вириальному коэффициенту

Термодинамические свойства ансамбля частиц могут быть рассчитаны с использованием суммы по состояниям

$$\sigma = \sum_n \exp(-\beta E_n). \quad (23)$$

Если устремить постоянную Планка  $\hbar$  к нулю, то сумма по состояниям (23) может быть преобразована в интеграл по фазовому пространству ансамбля:

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \hbar^N \sigma = Z = \iint \exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (24)$$

где  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  – классическая функция Гамильтона, а  $N$  – число степеней свободы системы.

Для квантовомеханических систем вычисление суммы по состояниям (23) значительно более трудоемко. Для облегчения этой задачи была предложена процедура, позволяющая свести сумму по состояниям к интегралу по фазовому пространству, аналогичному Гиббсову интегралу (24) [17].

Рассмотрим ансамбль, состоящий из  $N$  одинаковых частиц с массами  $m$ . Пусть потенциальная энергия системы  $V(q_1, \dots, q_{3N})$  определяется только  $3N$  координатами частиц (положением фигуративной точки в конфигурационном пространстве ансамбля). Уравнение Шредингера такой системы

$$(\hat{H} - E_n) \psi_n = 0, \quad \hat{H} = - \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k + V(q_1, \dots, q_{3N}),$$

где  $\psi_n$  – нормированные волновые функции, соответствующие уровням  $E_n$ . Рассмотрим следующее выражение с оператором  $\exp(-\beta \hat{H})$ :

$$\psi_n^* \exp(-\beta \hat{H}) \psi_n = \psi_n^* \sum_l \frac{(-\beta)^l}{l!} \hat{H}^l \psi_n = \psi_n^* \sum_l \frac{(-\beta)^l}{l!} E_n^l \psi_n = \psi_n^* \exp(-\beta E_n) \psi_n \quad (25)$$

Таким образом, сумма по состояниям (23) сводится к следующему интегралу по конфигурационному пространству:

$$\sigma = \sum_n \exp(-\beta E_n) = \sum_n \int \dots \int \psi_n^* \exp(-\beta H) \psi_n dq_1 \dots dq_{3N}. \quad (26)$$

Конфигурационный интеграл (26) может быть преобразован к фазовому интегралу, который оказывается существенно сложнее классического. Для систем, проявляющих классические свойства, было показано, что такой интеграл может быть разложен в виде ряда по степеням приведенной постоянной Планка  $\hbar$  (аналог приближения ВКБ [18]), причем первым членом этого разложения является Гиббсов интеграл (24) [19, 17].

Аналогичное разложение второго вириального коэффициента по степеням постоянной Планка  $\hbar$  получило название разложения Вигнера-Кирквуда [17] (т.к. первым членом в разложении суммы по состояниям  $\sigma$  является классический фазовый интеграл, то первым членом в разложении вириального коэффициента является классический вириальный коэффициент).

Оказалось, что в ряд входят только те слагаемые, которые содержат  $\hbar^2$ . Разложение Вигнера-Кирквуда имеет вид (трансляционная и вращательная поправки обозначаются индексами  $t$  и  $r$  соответственно)

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

Строго разложение применимо только к линейным молекулам, т.к. содержит только один момент инерции. Поправки в разложении Вигнера-Кирквуда имеют вид (для потенциала  $U = U(r, \theta_1, \theta_2, \phi_2 - \phi_1)$ ) [15, 13]

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

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

где

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

Применительно к системе  $Ar - CO_2$  получаем следующие выражения для квантовых поправок:

$$B_{t1} = \frac{\pi N_0}{12 (kT)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)^2 r^2 \sin \theta dr d\theta, \quad (27)$$

$$B_{r1} = \frac{\pi N_0}{24 (kT)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)^2 r^2 \sin \theta dr d\theta. \quad (28)$$

Учитывая только квантовые поправки первого порядка вириальный коэффициент вычисляется следующим образом

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

В таблице (1) представлены значения квантовых поправок для системы  $Ar - CO_2$ , рассчитанные с использованием *ab initio* потенциала. Производные  $\frac{\partial U}{\partial r}$ ,  $\frac{\partial U}{\partial \theta}$ , входящие в подынтегральные выражения (27) и (28) соответственно, были вычислены аналитически. Интегрирование производилось при помощи адаптивного метода Монте-Карло. (В первом столбце представлены значения вириальных коэффициентов, рассчитанные по классической формуле (22), во втором и третьем столбцах – квантовые поправки, полученные по формулам (27), (28) соответственно, затем посчитано значение вириального коэффициента с учетом поправок, в последнем столбце представлено экспериментальное значение вириального коэффициента с ссылкой на публикацию). Вклад первых квантовых поправок в температурную зависимость второго вириального коэффициента для *ab initio* потенциала представлен на Рис. 7.



Таблица 1: Квантовые поправки для вириального коэффициента системы  $Ar - CO_2$ .

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

<sup>a</sup>Schmiedel, H.; Gehrmann, R.; Schramm, B.; Ber. Bunsen-Gest. Phys. Chem. **84** (1980) 721.<sup>b</sup>Schramm, B.; Mueller, W.; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **86** (1982) 110.<sup>c</sup>Brewer, J.; Air Force Off.Sci. Res., [Tech. Rep.] AFOSR-TR 67-2795, (1967).<sup>d</sup>Lichtenthaler, R. N.; Schaefer, K.; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **73** (1969) 42.<sup>e</sup>Martin, M.L.; Trengove, R.D.; Harris, J.R.; Dunlop, P.J.; Aust. J. Chem. **35** (1982) 1525.<sup>f</sup>Bell, T. N.; Bignell, C.M.; Dunlop, P.J.; Physica A: (Amsterdam) **181** (1992) 221.<sup>g</sup>Cottrell, T.L.; Hamilton R. A.; Taubinger, R.P.; Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 1310.<sup>h</sup>Bose, T.K.; Cole, R.H.; J. Chem. Phys. **52** (1970) 140.

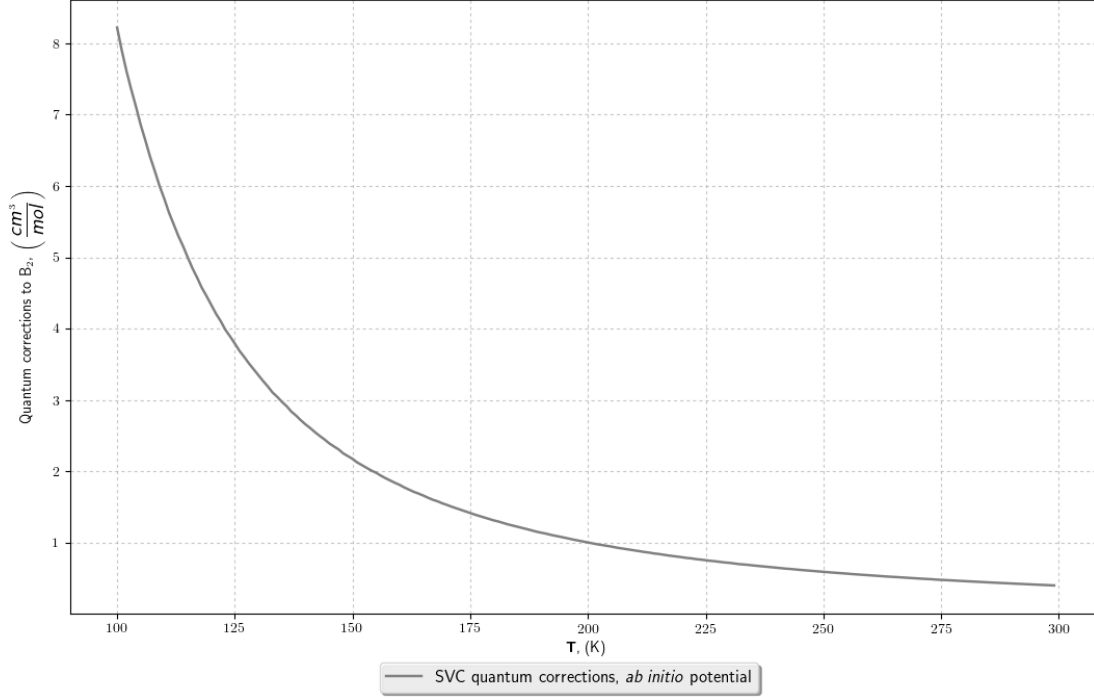


Рис. 7: Вклад первых квантовых поправок в температурную зависимость второго вириального коэффициента для *ab initio* потенциала.

## 6 Константа равновесия системы $Ar - CO_2$

### 6.1. Константа равновесия в каноническом ансамбле [20, 21]

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  $E_n$ :

$$\omega_n = A \times \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad \Leftrightarrow \quad \rho(p, q) = A \times \exp\left(-\frac{E(p, q)}{kT}\right)$$

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

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

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:

$$K_p = \frac{N_A}{p^\ominus} \frac{q_{Ar-CO_2}^\ominus}{q_{Ar}^\ominus q_{CO_2}^\ominus} \quad (29)$$

## 6.2. Статистическая сумма связанного димера

Связанным димером называют такое состояние пары мономеров, при котором энергия меньше чем у мономеров, разведенных на бесконечно большое расстояние. Классическая сумма по состояниям связанного димера представляет собой следующий фазовый интеграл

$$Q_{bound}^{pair} = \frac{1}{h^8} \int_{H - \frac{P_{cm}^2}{2M} < 0} \exp \left( -\frac{H}{kT} \right) dx_{cm} dy_{cm} dz_{cm} dP_x dP_y dP_z dq_i dp_i, \quad (30)$$

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 (30), 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 (30) дает трансляционную сумму по состояниям димера: по состояниям  $h$

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

### 6.3. Эйлеровы углы и сопряженные им импульсы

Рассмотрим кинетическую энергию в лагранжевой форме

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

Вектор угловой скорости  $\boldsymbol{\Omega}$  связан с вектором эйлеровых скоростей  $\dot{\mathbf{e}}$  при помощи матрицы  $\mathbb{V}$  [7]:

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

По определению построим вектор эйлеровых импульсов:

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

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

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

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

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

Интегрирование в (30) в том числе ведется по эйлеровым углам и импульсам. В связи с этим рассмотрим следующий кратный интеграл и осуществим в нем замену переменных  $p_{\varphi}, p_{\theta}, p_{\psi} \longrightarrow J_x, J_y, J_z$ . (В этом подразделе  $\theta$  – 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  $\psi$  большие чем  $\pi$  не приводит к новым состояниям системы (из-за симметричности молекулы  $CO_2$ ), следовательно для рассматриваемой системы интегральное выражение имеет вид

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

## 6.4. Упрощенный вид суммы по состояниям связанного димера

Заменяя эйлеровы импульсы на компоненты углового момента и интегрируя по переменным центра масс, сводим интеграл (30) 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:

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

Дальнейшие преобразования основаны на анализе фазового интеграла, представленном в работе [2]. 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  $R, \theta$  считаем постоянными при осуществлении замены), упрощающую подэкспоненциальное выражение (впервые предложена в [22]):

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

Для упрощения выражений откинем на время трансляционную сумму по состояниям димера и  $4\pi^2$ . Основываясь на теореме Фубини, интеграл (30) 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  $R, \theta$ . Таким образом, во внутреннем интеграле переменные  $R, \theta$  являются постоянными, что позволяет осуществить подготовленную замену:

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

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

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

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

Интеграл функции  $\exp(-x_1^2 - x_2^2 - \dots - x_n^2)$  по объему  $n$ -мерного шара с радиусом  $R$  есть (доказательство этого соотношения приведено в приложении (7))

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

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:

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

Итак, фазовый интеграл представлен в виде интеграла по переменным  $R, \theta$  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  $R, \theta$  лежат в области  $U < 0$ .

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

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

Итак, выражение для статистической суммы связанного димера принимает вид:

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

Заметим, что предынтегральные множители могут быть выражены через статистические

суммы мономеров:

$$Q_{CO_2} = Q_{CO_2}^{tr} Q_{CO_2}^{rot} = \left( \frac{2\pi m_{CO_2} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \frac{4\pi^2 kT}{h^2} \mu_1 l^2$$

$$Q_{Ar} = Q_{Ar}^{tr} = \left( \frac{2\pi m_{Ar} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_{bound}^{pair} = 2\pi Q_{Ar} Q_{CO_2} \iint_{U < 0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\theta dR d\theta$$

### 6.5. Расчет константы равновесия системы $Ar - CO_2$

Подставляя полученное выражение для статистической суммы димера в (29), получаем

$$K_p = \frac{2\pi N_A}{RT} \iint_{U < 0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\theta dR d\theta \quad (31)$$

Расчет константы равновесия по формуле (31) проводился при помощи адаптивного метода Монте-Карло [4, 5]. Полученная температурная зависимость константы равновесия представлена на Рис. 8. Результат этого расчета использовался в дальнейшем в качестве реперного для более сложных расчетов.

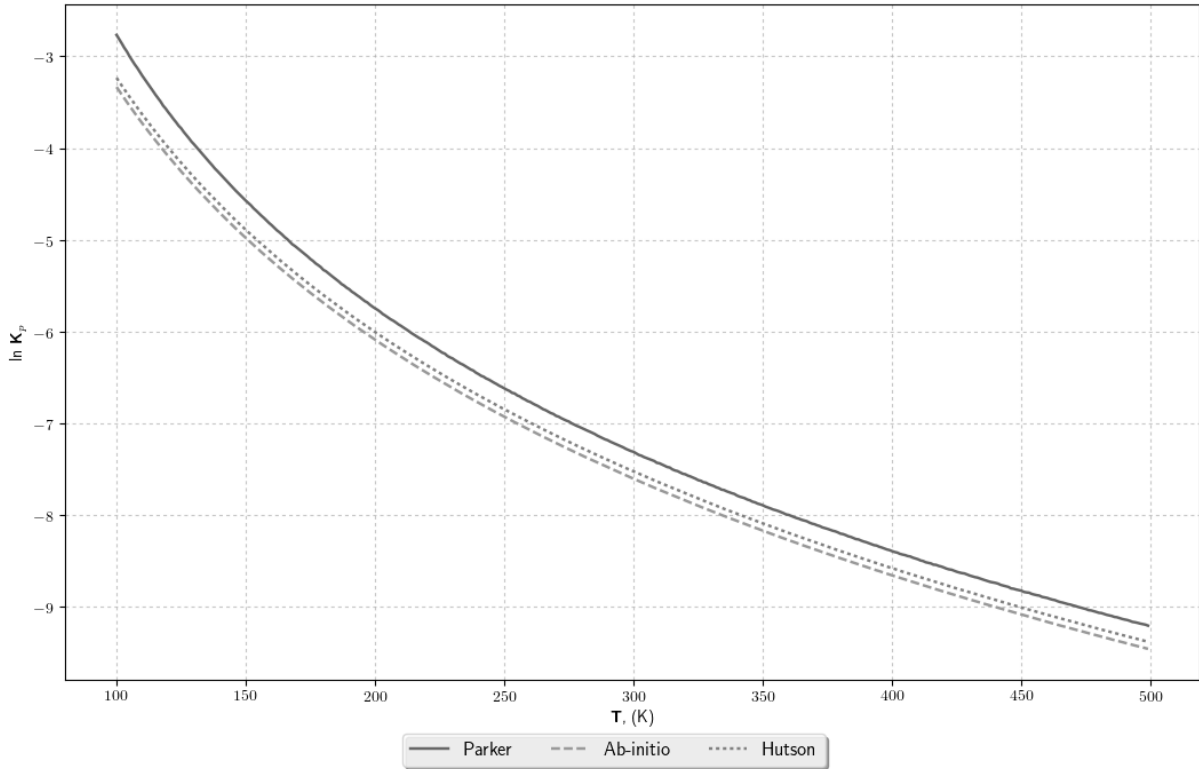


Рис. 8: Зависимость логарифма константы равновесия от температуры



Следующим шагом стал расчет константы равновесия по выражению

$$K_p = \frac{4\pi^2 N_A}{RT} \frac{(Q_{bound}^{pair})_{tr}}{Q_{Ar} Q_{CO_2}} \int_{\mathcal{H} < 0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dR d\theta dp_R dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z \quad (32)$$

Расчет константы по выражению (32) требует значительно большего компьютерного ресурса, однако позволяет рассчитывать константы равновесия для более сложных систем, для которых невозможно использовать техники, существенно уменьшающие размерность интеграла. Значения констант, получаемые этим способом, идентичны полученным по выражению (31).

В рамках следующего этапа мы отказались от аналитической формы гамильтониана. Расчет производился по тому же выражению (32), но гамильтониан  $\mathcal{H}$  в подынтегральном рассчитывался через матрицы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbb{A}$ ,  $\mathbb{I}$ , определяющие лагранжиан. При вычислении значения гамильтониана в точке преобразованного фазового пространства  $\{R_0, \theta_0, p_{R,0}, p_{\theta,0}, J_{x,0}, J_{y,0}, J_{z,0}\}$ , значения  $\mathbf{q}_0 = \{R_0, \theta_0\}$  используются для получения численных значений матриц  $\mathbf{a}_0$ ,  $\mathbb{A}_0$ ,  $\mathbb{I}_0$ . Полученные матрицы используются для численного расчета матриц  $\mathbb{G}_{11,0}$ ,  $\mathbb{G}_{12,0}$ ,  $\mathbb{G}_{22,0}$  по формулам (1). Затем эти матрицы используются для расчета значения гамильтониана по выражению (2).

Описанная вычислительная процедура была реализована на *C++* (пакет оптимизированных процедур линейной алгебры *Eigen*). Для портирования собранной процедуры на *Python* была написана тонкая обертка в *Cython*. Расчет многомерного интеграла осуществлялся адаптивным методом Монте-Карло [4, 5].

В результате построена вычислительная схема, позволяющая получать температурную зависимость константы равновесия по матрицам, задающим лагранжиан, для существенно более сложных систем. Данная процедура проверена на системе  $Ar - CO_2$ , для которой константа равновесия может быть рассчитана по существенно более простому выражению (31).

## 7 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 [3] 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 [4, 5], 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.

## Список литературы

- [1] C. Camy-Peyret and A. A. Vigasin. *Weakly interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere*. NATO ARW Series, Kluwer, Dordrecht, 2003.
- [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] Ю. Н. Калугина. Готовится к печати. 2017.
- [4] G. P. Lepage. *J. Comput. Phys*, 27:192, 1978.
- [5] G. P. Lepage. Vegas. <https://github.com/gplepage/vegas>, 2013.
- [6] Е. М. Лифшиц Л. Д. Ландау. *Теоретическая физика. Том I. Механика*. Физматлит, 2007.
- [7] Г. Голдстейн. *Классическая механика*. Наука, 1975.
- [8] S. V. Petrov and S. E. Lokshtanov. Trajectory analysis of the rotational dynamics of molecules. *J. Exp. Theor. Phys.*, 121:186, 2015.
- [9] Ф.Р. Гантмахер. *Теория матриц*. Физматлит, 2004.
- [10] G. A. Parker, R. T. Pack, and R. L. Snow. *J. Chem. Phys.*, 64:1668, 1976.
- [11] J. M. Hutson, A. Ernesti, M.M. Law, C. F. Roche, and R. Wheatley. *J. Chem. Phys.*, 105:9130, 1996.
- [12] Н.Е. Кузьменко В.В. Еремин, С.И. Каргов. *Реальные газы*. Москва, 1998.
- [13] Р. Берд Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. ИЛ, 1961.
- [14] М. Генперт-Майер Дж. Майер. *Статистическая механика*. Мир, 1980.
- [15] Т. Сперлинг Э. Мейсон. *Виральное уравнение состояния*. Мир, 1972.
- [16] J.D. Dymond, K.N. Marsh, and R.C. Willhoit. *Virial coefficients of pure gases and mixtures*. Springer, 2002.
- [17] J. G. Kirkwood. Quantum statistics of almost classical assemblies. *Phys. Rev.*, 44, 1933.
- [18] А. Мессиа. *Квантовая механика. Том 1*. Наука, 1978.
- [19] E. Wigner. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium. *Phys. Rev.*, 40:749, 1932.
- [20] E. Keszei. *Chemical thermodynamics: an Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [21] Е. М. Лифшиц Л. Д. Ландау. *Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика*. Физматлит, 2007.

- [22] Y. Ozaki, K. Murano, K. Izumi, and T. Fukuyama. Dimer concentrations in supersonic molecular beams of argon and carbon dioxide. *J. Chem. Phys.*, 89, 1985.
- [23] G. Huber. Gamma function derivation of n-sphere volumes. 89, 1982.
- [24] T. Tsuda. *Numer. Math.*, 20:377, 1973.
- [25] C. B. Haselgrove. *Math. Comp.*, 15:323, 1961.

## А Интегрирование экспоненциальной функции по объему многомерного шара [23]

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

$$V_n(R) = \int \cdots \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n = C_n R^n \quad (33)$$

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

$$V_n(R) = \int_0^R S_{n-1}(r) dr \quad \Longrightarrow \quad S_{n-1}(R) = \frac{dV_n(R)}{dR} = nC_n R^{n-1} \quad (34)$$

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  $\phi_{n-1}$  — 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 (33):

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

Учитывая (34), 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 гипертсферическую 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  $\gamma$  – неполная гамма-функция:

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

## В Адаптивное интегрирование методом Монте-Карло [4]

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

$$I = \int_{\Omega} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (35)$$

Будем оценивать интеграл (35) задавая некоторое случайное распределение  $M$  точек по  $\Omega$  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  $\sigma$  показывает насколько точно величина  $S^{(1)}$  оценивает интеграл  $I$  (35). Существует несколько техник уменьшения СКО  $\sigma$  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  $\Omega$ , где  $|f(\mathbf{x})|$  максимально.

- Стратифицированная выборка (*Stratified sampling*). Идея этого метода заключается в разбиении объема  $\Omega$  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. [4, 24, 25]