

Константа равновесия $K_p(\text{CO}_2\text{-Ar})$

Классическая сумма по состояниям связанного димера представляет собой следующий фазовый интеграл

$$Q_{\text{bound}}^{\text{pair}} = \frac{1}{h^5} \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V \int_{\mathcal{H} < 0} \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{k T} \right) dq_i dp_i, \quad (1)$$

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.

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

$$Q_{\text{bound}}^{\text{pair}} = \frac{8\pi^2}{h^5} \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V \int_{\mathcal{H} < 0} \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{k T} \right) dR d\Theta dp_R dp_\Theta dJ_x dJ_y dJ_z \quad (2)$$

Гамильтониан $\text{CO}_2\text{-Ar}$ может быть разложен на сумму квадратов следующим образом:

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

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

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

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

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

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

С учётом теоремы Фубини интеграл (2) может быть представлен в виде повторного интеграла, в котором сначала интегрирование ведется по переменным $p_R, p_\theta, J_x, J_y, J_z$, а затем – по переменным R, θ . Таким образом, во внутреннем интеграле переменные R, θ являются постоянными, что позволяет осуществить приготовленную замену:

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

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

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

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

$$Q_{bound}^{pair} = \frac{8\pi^2}{h^5} \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V (2\mu_2 k T)^{3/2} 2\mu_1 l^2 k T \pi^{5/2} \iint_{U < 0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -U/kT\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin \Theta dR d\Theta$$

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

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

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

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

Заметим, что $\mu_2 = \frac{1}{M} m_{Ar} m_{CO_2}$, следовательно произведение второй и третьей скобки даст части трансляционных сумм Ar и CO₂:

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

Классическая вращательная сумма по состояниям для молекулы CO_2 равна

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{4\pi^2 I k T}{h^2} = \frac{4\pi^2 k T}{h^2} \mu_1 l^2$$

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

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

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

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

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

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

Константа равновесия N_2-N_2

Классическая сумма по состояниям связанного димера двух палочек имеет следующий вид

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

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:

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

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

$$\begin{aligned} [Jac]_{ham} &= 2^{7/2} (kT)^{7/2} \mu_1 l_1^2 \mu_2 l_2^2 \mu_3^{3/2} R^2 \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \\ Q_{bound}^{pair} &= \frac{8\pi^2}{sh^7} \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} V \int_{U<0} \dots \int [Jac]_{ham} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dR d\Theta_1 d\Theta_2 d\varphi \\ &\quad \times \int \dots \int \exp(-x_1^2 - \dots - x_7^2) dx_1 dx_2 \dots dx_7 = \\ &\quad x_1^2 + \dots + x_7^2 + U/kT < 0 \\ &= \frac{8\pi^2}{sh^7} \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} V \int_{U<0} \dots \int [Jac]_{ham} \pi^{7/2} \frac{\gamma(7/2, -U/kT)}{\Gamma(7/2)} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dR d\Theta_1 d\Theta_2 d\varphi \end{aligned}$$

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 статсумах 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

$$\begin{aligned} Q_{bound}^{pair} &= \frac{2}{s} \frac{Q_{mon_1} Q_{mon_2}}{V} \int_{U<0} \dots \int \frac{\gamma(7/2, -U/kT)}{\Gamma(7/2)} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dR d\Theta_1 d\Theta_2 d\varphi, \\ K_p &= \frac{2}{s} \frac{N_A}{RT} \int_{U<0} \dots \int \frac{\gamma(7/2, -U/kT)}{\Gamma(7/2)} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dR d\Theta_1 d\Theta_2 d\varphi. \end{aligned}$$

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 мономерами местами (итого: $s = 2 \times 2 \times 2 = 8$).

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

Константа равновесия $\text{CH}_4\text{--Ar}$

Классическая сумма по состояниям связанного димера метан-аргон имеет вид:

$$Q_{bound}^{pair} = \frac{8\pi^2}{sh^6} \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} V \int_{\mathcal{H}<0} \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{kT} \right) dR d\Theta d\Phi dp_R dp_\Theta dp_\Phi dJ_x dJ_y dJ_z,$$

где s – число симметрии комплекса, M – совокупная масса димера метан-аргон.

Применяя теорему Фубини, разделяем кратный интеграл на два, где первый – по координатам, а второй – по импульсам:

$$Q_{bound}^{pair} = \frac{8\pi^2}{sh^6} \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} V \int \dots \int dR d\Theta d\Phi \int \dots \int \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{kT} \right) dp_R dp_\Theta dp_\Phi dJ_x dJ_y dJ_z$$

Переходим в импульсном интеграле к переменным $x_1, x_2 \dots x_6$. Якобиан этого перехода, как было показано в другом документе, равен:

$$\begin{aligned} [Jac]_{ham} &= 2^{6/2} (kT)^{6/2} \sqrt{(2\mu_4 + \mu_2)l^2} \sqrt{(2\mu_3 + \mu_2)l^2} \sqrt{(2\mu_4 + 2\mu_3)l^2} \mu_1^{3/2} R^2 \sin \Theta \\ &= (2kT)^3 (2m_H l^2)^{3/2} \mu_1^{3/2} R^2 \sin \Theta \\ Q_{bound}^{pair} &= \frac{8\pi^2}{sh^6} \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} V \int \dots \int_{U<0} [Jac]_{ham} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dR d\Theta d\Phi \\ &\quad \times \int \dots \int_{x_1^2 + \dots + x_6^2 + U/kT < 0} \exp(-x_1^2 - \dots - x_6^2) dx_1 dx_2 \dots dx_6 = \\ &= \frac{8\pi^2}{sh^6} \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} V \int \dots \int_{U<0} [Jac]_{ham} \pi^3 \frac{\gamma(3, -U/kT)}{\Gamma(3)} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) dR d\Theta d\Phi \end{aligned}$$

Рассмотрим отдельно коэффициент C перед интегралом. Имеем в виду, что $\mu_4 = \mu_3 = m_H/2$, $\mu_2 = m_H$:

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

Приведенная масса μ_1 равна произведению масс метана и аргона, деленная на их сумму, поэтому $\mu_1 \cdot M = m_{mon_1} \cdot m_{mon_2}$, где m_{mon_1}, m_{mon_2} – массы аргона и метана соответственно. Следовательно, произведение первых двух скобок даст скобки, фигурирующие в трансляционных статсуммах мономеров. Затем принимая во внимание, как выглядит вращательная статсумма сферического волчка, получаем следующее выражение.

$$C = \frac{1}{s} \left(\frac{2\pi m_{mon_1} kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi m_{mon_2} kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (2ml^2)^{3/2} V = \frac{1}{s} \frac{Q_{tr}^{CH_4} Q_{tr}^{Ar} Q_{rot}^{CH_4}}{V}$$

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

$$\begin{aligned} Q_{bound}^{pair} &= \frac{1}{s} \frac{Q_{mon_1} Q_{mon_2}}{V} \int \dots \int_{U<0} \frac{\gamma(3, -U/kT)}{\Gamma(3)} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) R^2 \sin \Theta dR d\Theta d\Phi \\ K_p &= \frac{1}{s} \frac{N_A}{RT} \int \dots \int_{U<0} \frac{\gamma(3, -U/kT)}{\Gamma(3)} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) R^2 \sin \Theta dR d\Theta d\Phi \end{aligned}$$