

УДК 544.13

## СТАТИСТИЧЕСКИЕ ИНТЕГРАЛЫ СВЯЗАННЫХ И КВАЗИСВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ ГАЗОФАЗНЫХ ДИМЕРОВ

© 2008 г.

*С.К. Игнатов, О.А. Усачёва, А.Г. Разуваев*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

ignatov@ichem.unn.ru

*Поступила в редакцию 06.05.2008*

Получены аналитические формулы для расчета статистических интегралов связанных и квазисвязанных состояний слабых бинарных комплексов в газовой фазе на основе математического подхода, отличного от опубликованных ранее. В отличие от известных методов, новый подход позволяет описывать связанные и квазисвязанные состояния на основе единых математических выражений и допускает простое обобщение на случай неточечных масс, что не было сделано в рамках опубликованных ранее методов. Полученные формулы могут быть использованы для численной оценки термодинамических функций, констант равновесия и концентраций слабосвязанных комплексов в состоянии идеального газа.

*Ключевые слова:* молекулярные комплексы, термодинамические параметры, статистические интегралы.

### Введение

Изучение процессов образования молекулярных комплексов и кластеров в газовой фазе является сегодня одной из фундаментальных проблем физической химии. Интерес к ней обусловлен тем, что слабосвязанные комплексы и кластеры оказывают каталитическое действие во многих газофазных реакциях, являются основой процессов конденсации и играют важную роль в балансе энергии в атмосфере [1]. Реакции образования слабосвязанных бинарных комплексов (димеров)  $A + A \leftrightarrow A_2$  или, в более общем виде,  $A + B \leftrightarrow AB$  с этой точки зрения являются наиболее простыми моделями данных процессов. Влияние комплексов определяется их концентрацией, которая требует знания константы равновесия, т.е. термодинамических параметров реакции димеризации. Термодинамические параметры однозначно определяются методами статистической механики путем расчета статистической суммы (квантовомеханическая теория) или статистического интеграла (классическая механика)  $Z$ . Расчет  $Z$  достаточно прост для стабильных симметричных молекул, однако вызывает значительные трудности при рассмотрении слабосвязанных и нежестких молекул, внутримолекулярные движения которых не могут быть сведены к совокупности гармонических колебаний и внутренних вращений. В случае слабосвязанных димеров  $A_2$  или  $AB$  возникает дополнительная сложность, связанная с возникновением так называемых квазисвязанных состояний, т.е. состояний, в которых механическая энергия движения мономеров превы-

шает энергию диссоциации, однако движение мономеров в комплексе остается финитным (в классическом случае) вследствие закона сохранения момента импульса, препятствующего распаду изолированного комплекса на мономеры [2]. При энергиях комплекса, близких к энергии диссоциации, движение мономеров как в связанном, так и квазисвязанном состояниях может происходить на весьма далеких расстояниях друг от друга, в том числе превышающих длину свободного пробега. Таким образом, константы равновесия, определенные экспериментально, будут давать различные результаты в зависимости от способности используемого экспериментального метода учитывать слабосвязанные и квазисвязанные состояния [3]. С теоретической точки зрения возникают фундаментальные вопросы: что следует считать константой равновесия слабосвязанного комплекса в газовой фазе, какие состояния комплекса следует относить к димеру, а какие – к независимым мономерам, и как рассчитанная различными способами константа равновесия будет соотноситься с экспериментальными измерениями?

Ответы на поставленные вопросы могут быть получены путем проведения численного моделирования процессов димеризации, для которых требуются эффективные математические методы оценки статистических интегралов связанных и квазисвязанных состояний. Впервые формулы для расчета  $Z$  для связанных состояний были даны Хиллом [4], а для квазисвязанных состояний – Штогриным и Хиршфельдером [5, 6]. Однако до настоящего времени эти формулы ограничены случаем точечных мономеров. Исполь-

зование их для расчетов реальных многоатомных систем, как показывают численные оценки, дает значительную ошибку. Кроме того, метод Хилла не может быть прямо обобщен на случай квазисвязанных состояний, а вывод формулы Штогринна – Хиршфельдера основан на документах, не опубликованных в научных изданиях и недоступных широкому кругу исследователей. В данной работе мы приводим свой метод получения выражений для статистических интегралов связанных и квазисвязанных состояний. Этот метод отличается от опубликованных методов следующим: 1) способ получения формулы Хилла для связанных состояний может быть просто обобщен и на случай квазисвязанных состояний; 2) способ расчета  $Z$  квазисвязанных состояний приводится полностью и его адекватность может быть проверена путем анализа всех приводимых выражений; 3) предлагаемый метод вывода расчетных выражений может быть просто обобщен на случай неточечных мономеров.

#### Выражения $Z$ для связанных и квазисвязанных состояний двухатомной молекулы с межатомным потенциалом взаимодействия общего вида

Рассмотрим две материальные точки, называемые далее мономерами, которые взаимодействуют между собой с потенциалом  $U(r)$ , где  $r$  – расстояние между центрами масс мономеров. Будем рассматривать потенциалы общего вида с условием, что они 1) определены, дифференцируемы и интегрируемы при всех  $r > 0$ , 2) не имеют максимумов в области определения, 3) стремятся к нулю при  $r \rightarrow \infty$ .

Система изолирована от внешних воздействий. Начало координат лабораторной (инерциальной) системы координат помещено в центр масс и, таким образом, равномерное поступательное движение системы отделено от других видов движения. Система характеризуется приведенной массой  $m$  и может вращаться относительно центра масс. Поскольку система изолированная, вращение происходит в плоскости, перпендикулярной к сохраняющемуся вектору полного момента импульса  $g$ . Полную энергию системы можно записать в виде:

$$H(p, q) = T + U = \frac{p^2}{2m} + \frac{g_1^2}{2mr^2} + \frac{g_2^2}{2mr^2} + U(r). \quad (1)$$

Здесь  $p = dr/dt$  – импульс колебательного движения системы,  $g_1, g_2$  – проекции момента импульса на собственные оси молекулы. Поскольку  $g_1^2 + g_2^2 = g^2$  и  $g$  можно рассматривать как независимую переменную, можно ввести эффективный потенциал  $W(g, r)$ :

$$W(g, r) = U(r) + \frac{g^2}{2mr^2}. \quad (2)$$

Здесь  $g$  – модуль вектора момента импульса,  $r$  – расстояние между центрами масс мономеров. Тогда гамильтониан системы:

$$H(p, g, r) = \frac{p^2}{2m} + \frac{g^2}{2mr^2} + U(r) = \frac{p^2}{2m} + W(g, r). \quad (3)$$

Независимыми переменными являются пространственные координаты  $r, \vartheta, \varphi$ , колебательный импульс и момент импульса, причем угловые переменные не входят в гамильтониан (являются циклическими переменными).

В зависимости от вида  $U(r)$  эффективный потенциал  $W(g, r)$  имеет различные особенности. Если  $U(r)$  убывает на бесконечности медленнее, чем  $r^{-2}$ , зависимость  $W(g, r)$  при любом  $g$  имеет единственный минимум  $(r_m, W_m)$ , который при  $g = 0$  переходит в точку минимума потенциала  $(r_{m0}, U_m)$ . Зависимость  $W(g, r)$  при этом не имеет максимумов. Движение системы финитно при энергии системы  $W_m < E < 0$  и инфинитно при  $E > 0$ .

Если  $U(r)$  убывает на бесконечности быстрее, чем  $r^{-2}$ , эффективный потенциал  $W(g, r)$  при любом  $g > 0$  имеет кроме точки минимума также и точку максимума  $(r_b, E_b)$ , которая называется центробежным барьером. В этом случае система движется инфинитно при условиях  $E > 0, r > r_b$ . Если  $W_m < E < 0$ , движение системы финитно при любых допустимых значениях  $r$ . Однако за счет существования центробежного барьера имеется область финитного движения и при  $E > 0$  и  $r_{min} < r < r_b$ . Состояния финитного движения при  $E < 0$  называются связанными состояниями, состояния финитного движения (если они существуют) при  $E > 0$  называются квазисвязанными (метастабильными) состояниями. Любые состояния инфинитного движения системы называются несвязанными состояниями.

Задача данного раздела состоит в нахождении фазовых объемов и соответствующих статистических интегралов в случае связанных и квазисвязанных состояний.

Объем фазового пространства, которое система может занимать при условии  $E \leq H(p, g, r) \leq E + dE$ , есть:

$$d\Omega(E) = \frac{1}{\sigma} \int_{g_{min}(E)}^{g_{max}(E)} 2\pi g \int_{r_{min}(E, g)}^{r_{max}(E, g)} \int_{p_{min}}^{p_{max}} dp dr dg \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \times \quad (4)$$

$$\times \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4\pi}{\sigma} \int_{g_{min}(E)}^{g_{max}(E)} 2\pi g \int_{r_{min}(E, g)}^{r_{max}(E, g)} \int_{p_{min}}^{p_{max}} dp dr dg.$$

Интегрирование по  $g$  отражает возможность различных направлений и модулей момента импульса, величина  $\sigma$  – вращательное число симметрии – возможность совмещения положений молекулы в пространстве, неразличимых с

точки зрения квантовой механики. Пределы интегрирования по  $g$ ,  $r$  и  $p$  выбираются так, чтобы обеспечить выполнение условия  $E \leq H(p, g, r) \leq E + dE$ . Интегрируя по угловым переменным и принимая, что  $g(E)$  и  $r(E)$  – монотонно возрастающие функции от  $E$ , можно записать значение фазового объема, которое система может занимать при любых энергиях в интервале от 0 до  $E$  (т.е. при условии  $0 \leq H(p, g, r) \leq E$ ):

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{4\pi}{\sigma} \int_0^{g_{\max}(E)} 2\pi g \int_{r_1(E,g)-p_{\max}}^{r_2(E,g)} \int_{p_{\max}}^{p_{\max}} dp dr dg = \\ &= \frac{4\pi}{\sigma} \int_0^{g_{\max}(E)} 2\pi g \int_{r_1(E,g)}^{r_2(E,g)} 2 \int_0^{p_{\max}} dp dr dg. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $p_{\max} = \sqrt{2m(E - W(g, r))}$ ,  $r_1$  и  $r_2$  представляют собой два действительных корня уравнения  $W(g, r) = E$ , а значение  $g_{\max}$  определяется из условия равенства минимума  $W(g, r)$  энергии  $E$ :

$$\begin{cases} W'(g_{\max}, r_m) = 0 \\ W(g_{\max}, r_m) = E \end{cases}. \quad (6)$$

Статистическая сумма  $Z$  канонического ансамбля при данной температуре  $T$  есть

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^{\infty} \exp(-E/kT) d\Omega(E) = \\ &= \int_0^{\infty} \exp(-E/kT) \frac{d\Omega(E)}{dE} dE. \end{aligned} \quad (7)$$

Тогда для рассматриваемой системы:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{4\pi}{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \exp(-E/kT) \frac{d}{dE} \times \\ &\times \int_0^{g_{\max}} 2\pi g \int_{r_1(E,g)}^{r_2(E,g)} 2 \int_0^{p_{\max}} dp dr dg dE = \\ &= \frac{4\pi}{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \exp(-E/kT) \frac{d}{dE} \int_0^{g_{\max}} 2\pi g \times \\ &\times \underbrace{\int_{r_1(E,g)}^{r_2(E,g)} 2\sqrt{2m(E - W(g, r))} dr dg}_{F(E, g)} dE = \\ &= \frac{4\pi}{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \exp(-E/kT) \frac{d}{dE} \int_0^{g_{\max}} 2\pi g F(E, g) dg dE. \end{aligned} \quad (8)$$

Дифференцирование по  $E$  можно произвести по формуле Лейбница:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} \int_{u(\lambda)}^{v(\lambda)} f(x, \lambda) dx &= \int_{u(\lambda)}^{v(\lambda)} \frac{\partial}{\partial x} f(x, \lambda) dx + \\ &+ f(v(\lambda), \lambda) \frac{dv}{d\lambda} - f(u(\lambda), \lambda) \frac{du}{d\lambda}. \end{aligned} \quad (9)$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \int_0^{g_{\max}(E)} 2\pi g F(E, g) dg &= \\ &= \int_0^{g_{\max}(E)} 2\pi g \frac{d}{dE} F(E, g) dg + 2\pi g_{\max}(E) \times \\ &\times F(E, g_{\max}) \frac{dg_{\max}(E)}{dE}. \end{aligned} \quad (10)$$

Поскольку  $r_1$  и  $r_2$  выбраны так, чтобы при любых  $E$  и  $g$  выполнялись условия  $W(g, r_1) = E = W(g, r_2)$ , то

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} F(E, g) &= \frac{d}{dE} \int_{r_1(E, g)}^{r_2(E, g)} 2\sqrt{2m(E - W(g, r))} dr = \\ &= 2\sqrt{2m} \left[ \int_{r_1(E, g)}^{r_2(E, g)} \frac{d}{dE} \sqrt{E - W(g, r)} dr + \right. \\ &+ \left. \sqrt{E - W(g, r_2(E, g))} \frac{dr_2(E, g)}{dE} - \right. \\ &- \left. \sqrt{E - W(g, r_1(E, g))} \frac{dr_1(E, g)}{dE} \right] = \\ &= 2\sqrt{2m} \left[ \int_{r_1(E, g)}^{r_2(E, g)} \frac{d}{dE} \sqrt{E - W(g, r)} dr \right] = \\ &= 2\sqrt{2m} \int_{r_1(E, g)}^{r_2(E, g)} \frac{dr}{2\sqrt{E - W(g, r)}} = \\ &= \sqrt{2m} \int_{r_1(E, g)}^{r_2(E, g)} \frac{dr}{\sqrt{E - W(g, r)}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда выражение для  $Z$  есть

$$\begin{aligned} Z &= \frac{4\pi}{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \exp(-E/kT) \frac{d}{dE} \times \\ &\times \int_0^{g_{\max}} 2\pi g \sqrt{2m} \int_{r_1(E, g)}^{r_2(E, g)} \frac{dr}{\sqrt{E - W(g, r)}} dg dE + \\ &+ \frac{4\pi}{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \exp(-E/kT) 2\pi g_{\max}(E) \int_{r_1(E, g)}^{r_2(E, g)} \times \\ &\times 2\sqrt{2m} \sqrt{E - W(g_{\max}, r)} dr \frac{dg_{\max}(E)}{dE} dE. \end{aligned} \quad (12)$$

При  $g = g_{\max}$  уравнение  $W(g, r) = E$  принимает вид  $U(r) = U_{\min}$ . Таким образом,  $r_1(g_{\max}, E) = r_2(g_{\max}, E)$  для любого  $E$ . Поэтому интеграл по  $r$  во втором слагаемом в последнем выражении для  $Z$  всегда равен нулю и выражение упрощается:

$$Z = \frac{8\pi^2 \sqrt{2m}}{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \exp(-E/kT) \int_0^{g_{\max}(E)} \times$$

$$\times g \int_{r_1(E,g)}^{r_2(E,g)} \frac{dr}{\sqrt{E-W(g,r)}} dg dE = \quad (13)$$

$$= \frac{8\pi^2 \sqrt{2m}}{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \exp(-E/kT) S(E) dE.$$

Здесь

$$S(E) = \int_0^{g_{\max}(E)} g \int_{r_1(E,g)}^{r_2(E,g)} \frac{dr}{\sqrt{E-W(g,r)}} dg. \quad (14)$$

Вид зависимости  $g(r)$  показан на рис. 1. Изменяя порядок и пределы интегрирования в интеграле  $S(E)$  в соответствии с рисунком, получаем:

$$S(E) = \int_{r_1(E)}^{r_2(E)} \int_0^{g(E,r)} \frac{gdg}{\sqrt{E-W(g,r)}} dr, \quad (15)$$

здесь  $g(E,r) = \sqrt{2mr^2(E-U(r))}$ . Тогда

$$S(E) = \int_{r_1(E)}^{r_2(E)} \sqrt{2mr^2} \int_0^{\sqrt{2mr^2(E-U)}} \times$$

$$\times \frac{gdg}{\sqrt{2mr^2(E-U) - g^2}} dr. \quad (16)$$

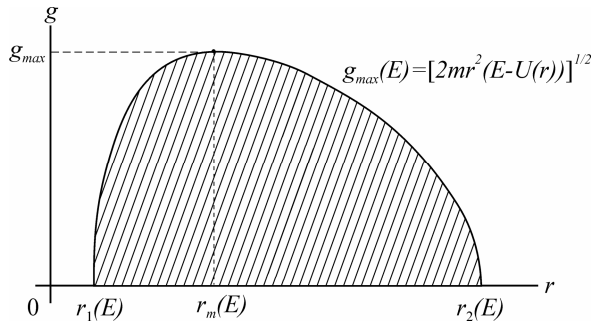


Рис. 1. Область интегрирования для интеграла  $S(E)$

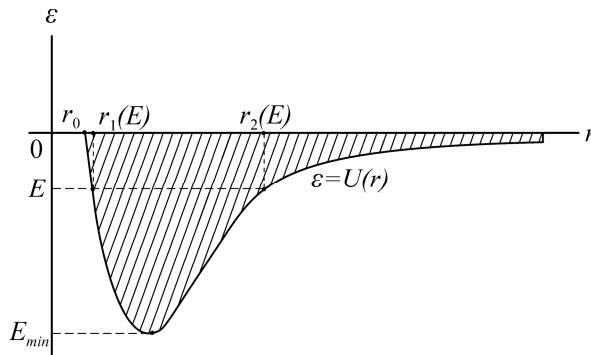


Рис. 2. Область интегрирования  $Z$  в случае связанных состояний

Поскольку  $\int \frac{xdx}{\sqrt{a^2-x^2}} = -\sqrt{a^2-x^2}$ , то

$$S(E) = \sqrt{2m} \int_{r_1(E)}^{r_2(E)} r \left[ \sqrt{2mr^2(E-U(r))} - 0 \right] dr =$$

$$= 2m \int_{r_1(E)}^{r_2(E)} r^2 \sqrt{E-U(r)} dr. \quad (17)$$

Отсюда выражение для  $Z$  есть

$$Z = \frac{8\pi^2 (2m)^{3/2}}{\sigma} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \exp(-E/kT) \times$$

$$\times \int_{r_1(E)}^{r_2(E)} r^2 \sqrt{E-U(r)} dr dE. \quad (18)$$

Для связанных состояний  $E_{\min} = -D_0$ ,  $E_{\max} = 0$ , а  $r_1$  и  $r_2$  есть корни уравнения  $U(r) = E$ . Изменяя порядок и пределы интегрирования в соответствии с рис. 2, получаем:

$$Z = \frac{8\pi^2 (2m)^{3/2}}{\sigma} \int_{r_0}^{\infty} \int_{U(r)}^0 \sqrt{E-U(r)} \times$$

$$\times \exp(-E/kT) dE dr = \frac{8\pi^2 (2m)^{3/2}}{\sigma} \times$$

$$\times \int_{r_0}^{\infty} r^2 \int_0^{-U(r)} \sqrt{E-U} \times \exp(-(E-U)/kT) \times$$

$$\times d(E-U) \exp(-U/kT) dr.$$

Пользуясь определением неполной гамма-функции  $\gamma(n, x) = \int_0^x t^{n-1} e^{-t} dt$ , внутренний интеграл запишем как

$$\int_0^{-U/kT} (\sqrt{kT})^3 \sqrt{t} e^{-t} dt = (kT)^{3/2} \gamma(3/2, -U/kT). \quad (20)$$

Окончательно выражение для  $Z$  связанных состояний таково:

$$Z = \frac{8\pi^2 (2mkT)^{3/2}}{\sigma} \int_{r_0}^{\infty} r^2 e^{-U(r)/kT} \times$$

$$\times \gamma(3/2, -U(r)/kT) dr. \quad (21)$$

Это выражение совпадает с тем, которое получено в [4] иным путем. Однако метод, использованный здесь, имеет то преимущество, что непосредственно обобщается и на случай метастабильных (квазисвязанных) состояний. Действительно, для квазисвязанных состояний интервал возможных энергий от 0 до  $E_c$ , где  $E_c$  – максимальная (критическая) энергия, при кото-

рой исчезает центробежный барьер (см. рис. 3). Эта величина удовлетворяет уравнению  $r_b(E) = r_m(E)$ , где  $r_b$  – координата вершины центробежного барьера,  $r_m$  – координата минимума на кривой эффективного потенциала. Следует отметить, что условие исчезновения центробежного барьера дает иной способ определения  $E_c$ , если рассматривать уравнение точки перегиба кривой  $W(g, r) = E$ . При определенном  $g = g_c$  точки максимума и минимума кривой превращаются в точку перегиба  $(r_c, E_c)$ , которая позволяет найти  $r_c, g_c, E_c$ :

$$\begin{cases} W''(g_c, r_c) = 0; \\ W'(g_c, r_c) = 0; \end{cases} \quad E_c = W(g_c, r_c), \quad (22)$$

интеграл  $S(E)$  в случае квазисвязанных состояний есть:

$$S(E) = \int_{g_{\min}(E)}^{g_{\max}(E)} g \int_{r_1(E, g)}^{r_2(E, g)} \frac{dr}{\sqrt{E - W(g, r)}} dg. \quad (23)$$

Пределы интегрирования  $g_{\min}, g_{\max}$  для каждого значения  $E$  находятся из уравнений координат вершины центробежного барьера ( $r_b$ ) и точки минимума эффективного потенциала ( $r_m$ ) (см. рис. 3):

$$\begin{cases} W'(g_{\min}, r_b) = 0 \\ W(g_{\min}, r_b) = E \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} U'(r_b) - \frac{g_{\min}^2(E)}{mr_b^3} = 0 \\ U(r_b) + \frac{g_{\min}^2(E)}{2mr_b^2} = E \end{cases} \quad (24)$$

$$\begin{cases} W'(g_{\max}, r_m) = 0 \\ W(g_{\max}, r_m) = E \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} U'(r_m) - \frac{g_{\max}^2(E)}{mr_m^3} = 0 \\ U(r_m) + \frac{g_{\max}^2(E)}{2mr_m^2} = E \end{cases}$$

Эти системы могут быть формально разрешены и нахождение пределов интегрирования требует решения единственного нелинейного уравнения

$$U(r) + \frac{U'(r)}{2} r = E, \quad (25)$$

два действительных корня которого  $r_1$  и  $r_2$  есть  $r_m$  и  $r_b$  при условии, что  $r_1 \leq r_2$ . Величины  $g_{\min}$  и  $g_{\max}$  находятся по формулам:

$$\begin{aligned} g_{\min} &= \sqrt{2mr_b^2(E - U(r_b))}; \\ g_{\max} &= \sqrt{2mr_m^2(E - U(r_m))}. \end{aligned} \quad (26)$$

Так же как и в случае связанных состояний (рис. 2), область интегрирования  $S(E)$  представляет собой криволинейную трапецию (рис. 4).

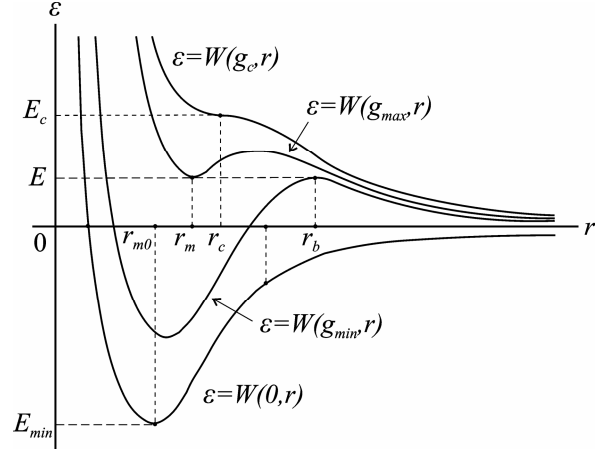


Рис. 3. Эффективный потенциал  $W(g, r)$  и его особые точки

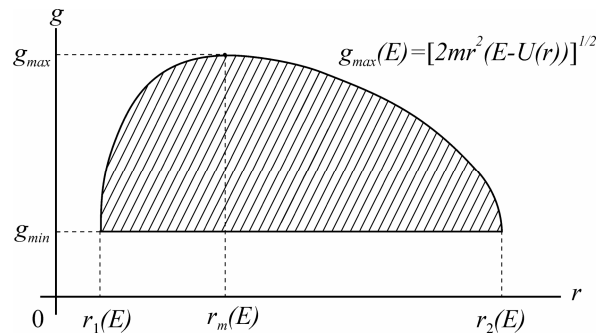


Рис. 4. Область интегрирования  $Z$  в случае квазисвязанных состояний

Ее верхняя граница  $g(E, r) = \sqrt{2mr^2(E - U(r))}$ . Верхняя граница переменной  $r$  удовлетворяет (25), т.е. равна  $r_b(E)$ . Нижняя граница по  $r$ , обозначаемая далее  $r_a(E)$ , определяется путем нахождения наименьшего действительного корня уравнения  $W(E, g_{\min}) = E$ :

$$U(r_a) + \frac{g_{\min}^2}{2mr_a^2} = E. \quad (27)$$

Изменяя порядок интегрирования в  $S(E)$ , получаем:

$$\begin{aligned} S(E) &= \int_{r_a(E)}^{r_b(E)} \int_{g_{\min}}^{\sqrt{2mr^2(E - U)}} \frac{gdg}{\sqrt{E - W(g, r)}} dr = \\ &= \int_{r_1(E)}^{r_2(E)} G(E, r) dr. \end{aligned} \quad (28)$$

Интеграл  $G(E, r)$  есть

$$G(E, r) = \sqrt{2mr^2} \int_{g_{\min}}^{\sqrt{2mr^2(E-U)}} \frac{gdg}{\sqrt{2mr^2(E-U) - g^2}} =$$

$$= \sqrt{2mr^2} \sqrt{2mr^2 E - U - g_{\min}^2} =$$

$$= 2mr^2 \sqrt{E - U - \frac{g_{\min}^2}{2mr^2}}. \quad (29)$$

Таким образом

$$S(E) = 2m \int_{r_a(E)}^{r_b(E)} r^2 \sqrt{E - U(r) - \frac{g_{\min}^2}{2mr^2}} dr. \quad (30)$$

Окончательно  $Z$  для квазисвязанных состояний получаем в виде:

$$Z = \frac{8\pi^2 (2m)^{3/2}}{\sigma} \int_0^{E_c} \exp(-E/kT) \times$$

$$\times \int_{r_a(E)}^{r_b(E)} r^2 \sqrt{E - U(r) - \frac{g_{\min}^2}{2mr^2}} dr dE. \quad (31)$$

Здесь  $E_c$  есть действительный корень уравнения  $r_b(E) = r_m(E)$ ,  $g_{\min}$  находится из уравнения (26), а  $r_a$ ,  $r_b$  – из уравнения (25).

Это выражение аналогично приведенному в статье [5] без вывода. Во всех формулах для  $Z$  необходимо учесть квантовый множитель, т.е. разделить полученные выражения  $Z$  на  $h^3$ .

Важно отметить, что существование полученных выражений для  $Z$  (как для связанных, так и для квазисвязанных состояний) обусловлено видом потенциала  $U(r)$ . Интегралы (21) и (31) сходятся только при условии, что асимптотика  $U(r \rightarrow \infty) > 1/r^2$ , т.е. притягивающая часть потенциала убывает на бесконечности быстрее, чем  $1/r^2$ . Кроме того, само существование квазисвязанных состояний также требует выполнения этого условия. В противном случае эффективный потенциал не имеет центробежного барьера и квазисвязанные состояния в системе отсутствуют.

Еще одно условие применимости описанной выше теории состоит в том, что хотя с точки зрения классической механики движение ква-

зисвязанных состояний финитно, с точки зрения квантовой механики такая система неустойчива в принципе. За счет подбарьерного туннелирования происходит «утечка» волновой функции в область меньших энергий (на бесконечность) и такие состояния обладают конечным временем жизни. Если время жизни квазисвязанных состояний с точки зрения квантовой механики существенно меньше времени между межмолекулярными столкновениями, система будет вести себя так, как если бы квазисвязанных состояний не было вообще.

Следует учитывать, что численное значение  $Z$  зависит от выбранного значения начала отсчета (нуля) энергии. Поэтому  $Z$ , рассчитанное при отсчете энергии от минимума потенциала (от точки  $(r_{m0}, -D_0)$ ), будет отличаться от  $Z$ , рассчитанного в предположении, что энергия равна нулю при бесконечном расстоянии между мономерами. Эти различия не приводят к различиям в окончательном значении константы равновесия, поскольку при ее расчете необходимо учитывать энергию димеризации. Однако абсолютные значения  $Z$  будут зависеть от выбора начала отсчета энергии, что необходимо иметь в виду при сравнении различных алгоритмов оценки  $Z$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-00390.

#### Список литературы

1. Sennikov P.G., Ignatov S.K., Schrems O. // ChemPhysChem. 2005. V. 6(3). P. 392–412.
2. Голдстейн Г. Классическая механика. М.: Наука, 1975. 416 с.
3. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 931 с.
4. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23(4). P. 617–622.
5. Stogryn D.E., Hirschfelder J.O. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31(6). P. 1531–1545.
6. Stogryn D.E., Hirschfelder J.O. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33(3). P. 942–943.

### STATISTICAL INTEGRALS FOR THE BOUND AND QUASI-BOUND STATES OF THE GAS-PHASE DIMERS

S.K. Ignatov, O.A. Usacheva, A.G. Razuvaev

On the basis of the new mathematical approach, mathematical formulas have been obtained to calculate statistical integrals of the bound and quasi-bound states of weak binary complexes in the gas phase. As contrasted to those methods published earlier, the new approach 1) allows deriving the formulas for both the bound and quasi-bound states on the unified basis and 2) allows a simple generalization to the case of non-point monomer masses. The formulas obtained can be used to estimate thermodynamic functions, equilibrium constants, and concentrations of the weakly bound complexes in an ideal gas state.