

М.А. Булдаков

Поляризуемость димеров азота и кислорода: температурная зависимость

Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 1.07.2002 г.

В рамках модели индуцированных точечных диполей предложен метод расчета температурной зависимости поляризуемости димера, которая является следствием статистического усреднения электронной поляризуемости димера по колебательно-вращательным состояниям различных его конфигураций. При этом каждая молекула в димере рассматривается как эффективный атом, тензор поляризуемости которого совпадает с тензором поляризуемости этой молекулы, а взаимодействие между эффективными атомами описывается потенциалом Ленарда–Джонса. Предложенный метод использован для расчета температурной зависимости инвариантов поляризуемости димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$.

Введение

Хорошо известно, что все атомы и молекулы способны образовывать слабосвязанные комплексы. Такие комплексы присутствуют во всех газовых средах. Присутствуют они и в атмосфере Земли, принимая активное участие во всех физико-химических процессах. Благодаря тому что уровни энергии, дипольные моменты и поляризуемости комплексов заметно отличаются от аналогичных свойств образующих их молекул, присутствие комплексов в атмосфере Земли приводит к появлению ряда новых эффектов. Ярким примером этого является наличие поглощения длинноволнового излучения димерами азота за счет межмолекулярных колебательно-вращательных переходов в них, в то время как отдельные молекулы азота такое излучение не поглощают совсем. Однако несмотря на всю важность этого факта для изучения переноса лучистой энергии в земной атмосфере, в настоящее время нет надежных данных ни о концентрациях этих комплексов в атмосфере, ни об их электрооптических свойствах.

Определение электрооптических свойств молекулярных комплексов сопряжено с рядом трудностей, обусловленных особенностями их строения. Так, квантово-химические расчеты поверхности потенциальной энергии комплексов [1, 2] показывают, что они могут существовать в нескольких конфигурациях, причем энергии их диссоциации невелики, различаются для разных конфигураций и даже небольшое колебательно-вращательное возбуждение способно переводить комплексы из одной конфигурации в другую. Вследствие этого в реальной атмосфере молекулярные комплексы определенного химического состава представлены в виде ансамбля изомеров, находящихся между собой в состоянии динамического равновесия, а поляризуемость комплекса из-за статистического усреднения по колебательно-вращательным состояниям различных конфигураций комплекса является некой эффективной величиной, зависящей от температуры.

В данной статье представлены результаты теоретического исследования поляризуемостей димеров азота и кислорода, одних из наиболее распространенных в земной атмосфере молекулярных комплексов.

Метод расчета

Каждая молекула в димере рассматривается как модельный или эффективный атом, тензор поляризуемости которого совпадает с тензором поляризуемости этой молекулы, вследствие чего димер представляется как двухатомная молекула, ось которой совпадает с осью Z . Тензор поляризуемости димера является функцией расстояния R между эффективными атомами и углов Эйлера θ_1, φ_1 и θ_2, φ_2 , задающих соответственно ориентацию первой и второй молекул в димере [3]. Для описания тензора поляризуемости димера как функции расстояния R (при фиксированных углах Эйлера) привлечена классическая электростатическая теория индуцированных точечных диполей [4], которая физически корректно описывает поляризуемость вандер-ваальсовских комплексов на характерных для них межмолекулярных расстояниях [5, 6].

В рамках данной модели димера его тензор поляризуемости имеет две независимые компоненты $\alpha_{xx}(R) = \alpha_{yy}(R)$ и $\alpha_{zz}(R)$, которые могут быть записаны в виде

$$\alpha_{xx}(R) = \alpha_{xx}^{(1)} + \alpha_{xx}^{(2)} - \frac{2}{R^3} \alpha_{xx}^{(1)} \alpha_{xx}^{(2)} + \frac{1}{R^6} (\alpha_{xx}^{(1)} + \alpha_{xx}^{(2)}) \alpha_{xx}^{(1)} \alpha_{xx}^{(2)} + \dots \quad (1)$$

и

$$\alpha_{zz}(R) = \alpha_{zz}^{(1)} + \alpha_{zz}^{(2)} + \frac{4}{R^3} \alpha_{zz}^{(1)} \alpha_{zz}^{(2)} + \frac{4}{R^6} (\alpha_{zz}^{(1)} + \alpha_{zz}^{(2)}) \alpha_{zz}^{(1)} \alpha_{zz}^{(2)} + \dots, \quad (2)$$

где $\alpha_{ii}^{(1)}$ и $\alpha_{ii}^{(2)}$ – компоненты тензора поляризуемости первой и второй молекулы в димере, зависящие соответственно от углов Эйлера θ_1, φ_1 и θ_2, φ_2 . Для задач атмосферной оптики более важное значение имеют не компоненты тензора поляризуемости димера, а его инварианты: средняя поляризуемость димера

$$\alpha(R) = \frac{1}{3} [\alpha_{xx}(R) + \alpha_{yy}(R) + \alpha_{zz}(R)] \quad (3)$$

и квадрат анизотропии димера

$$\gamma^2(R) = \frac{1}{2} \left\{ [\alpha_{xx}(R) - \alpha_{yy}(R)]^2 + [\alpha_{xx}(R) - \alpha_{zz}(R)]^2 + [\alpha_{yy}(R) - \alpha_{zz}(R)]^2 \right\} + 3[\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2]. \quad (4)$$

Поскольку существенная доля димеров находится в возбужденных колебательно-вращательных состояниях разных конфигураций уже при сравнительно небольших температурах, то практически значение имеют усредненные величины инвариантов поляризуемости димера, например:

$$\alpha(T) = \frac{\sum_{i,v,J} g^{(i)}(2J+1) \langle v,J | \alpha^{(i)}(R) | v,J \rangle \exp\left[-\frac{hcE_{v,J}^{(i)}}{kT}\right]}{\sum_{i,v,J} g^{(i)}(2J+1) \exp\left[-\frac{hcE_{v,J}^{(i)}}{kT}\right]}, \quad (5)$$

где индекс i – конфигурация димера; $g^{(i)}$ – статистический вес конфигурации; $\langle v,J | \alpha^{(i)}(R) | v,J \rangle$ – матричный элемент поляризуемости димера в состоянии, задаваемом колебательным и вращательным квантовыми числами v и J , а колебательно-вращательные уровни энергии записываются в виде

$$E_{v,J}^{(i)} = \delta^{(i)} + \sum_{nm} Y_{nm}^{(i)} \left(v + \frac{1}{2}\right)^n J^m (J+1)^m, \quad (6)$$

$\delta^{(i)} = D_e^{(0)} - D_e^{(i)}$ – разность энергий диссоциации наиболее стабильной и i -й конфигураций димера. Усреднение по ансамблю конфигураций анизотропии поляризуемости димера проводится аналогичным образом.

В данной статье функция потенциальной энергии димера моделировалась потенциалом 6:12 Ленарда–Джонса, задаваемым всего двумя параметрами: равновесным расстоянием $R_e^{(i)}$ и энергией диссоциации $D_e^{(i)}$. Это позволило в рамках рассматриваемой модели димера для каждой конфигурации определить его молекулярные постоянные: гармоническую частоту колебаний $\omega_e^{(i)}$, вращательную постоянную $B_e^{(i)}$ и постоянные ангармоничности Данхема a_j , которые в свою очередь использовались для вычисления

спектроскопических констант $Y_{nm}^{(i)}$, колебательно-вращательных уровней энергии $E_{v,J}^{(i)}$ и матричных элементов поляризуемости. Расчет матричных элементов поляризуемости проводился с помощью их аналитических выражений, приведенных в [7]. Необходимые для этого производные поляризуемости находились путем разложения в ряд Тейлора инвариантов тензора поляризуемости димера (выражения (3) и (4)) по переменной $x^{(i)} = (R - R_e^{(i)})/R_e^{(i)}$ в точке $x^{(i)} = 0$.

Результаты расчетов и обсуждение

Расчеты поляризуемости димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ проведены для 169 возможных конфигураций, которые получались при изменении углов Эйлера $\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2$ с шагом 45° . Поскольку физически различны из них только 19 конфигураций, то именно они и использовались в расчетах, а вклад остальных учитывался посредством введения статистического веса конфигураций $g^{(i)}$. На рис. 1 соответствующим символом показаны некоторые из возможных конфигураций димеров. Пунктирная линия – ось Z , соединяющая центры молекул. Параметры данных конфигураций и характеристики димеров в этих конфигурациях приведены в таблице. Недостающие значения $R_e^{(i)}$ и $D_e^{(i)}$ для других конфигураций димеров оценивались с помощью линейной интерполяции.

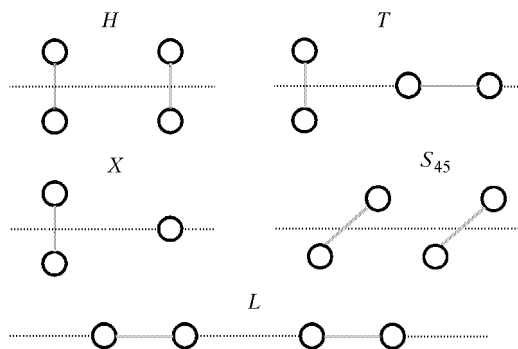


Рис. 1. Конфигурации димеров двухатомных молекул

Параметры димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ в некоторых конфигурациях

Конфигурация						$(N_2)_2$ [3]			$(O_2)_2$ [8]		
Символ	θ_1 , град	ϕ_1 , град	θ_2 , град	ϕ_2 , град	g	R_e , Å	D_e , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	R_e , Å	D_e , см ⁻¹	δ , см ⁻¹
L	0	0	0	0	1	5,22	6,83	73,96	4,55	45,18	83,42
T	0	0	90	0	8	4,15	75,97	4,82	4,02	61,86	66,84
H	90	0	90	0	4	3,70	44,30	36,49	3,33	128,6	0
X	90	0	90	90	4	3,63	52,01	28,78	3,28	123,0	5,6
S ₄₅	45	0	45	0	8	4,09	80,79	0	4,39	37,53	91,07

Вычисление усредненных величин инвариантов поляризуемости димера требует нахождения пределов суммирования в выражении (5), что само по себе является нетривиальной задачей. В данной статье для рассмотренных конфигураций димера максимальные значения квантовых чисел v_{\max} и J_{\max} (для каждого $v \leq v_{\max}$) определялись в соответствии с методикой, подробно изложенной в [9].

В рамках предложенного подхода проведен расчет поляризуемостей $\alpha(T)$ и $\gamma^2(T)$, усредненных по ансамблю

конфигураций димера, при этом в качестве поляризуемостей модельных атомов брались поляризуемости реальных молекул N_2 и O_2 [10]. Для анализа полученных результатов вычислены также поляризуемости $\alpha_i(T)$ и $\gamma_i^2(T)$ для отдельных конфигураций димеров (в этом случае суммирование в (5) по индексу i не проводится). Рассчитанные температурные зависимости поляризуемостей $\alpha(T)$ и $\gamma^2(T)$ (сплошные линии), а также $\alpha_i(T)$ и $\gamma_i^2(T)$ (штриховые линии) димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ представлены на рис. 2–5.

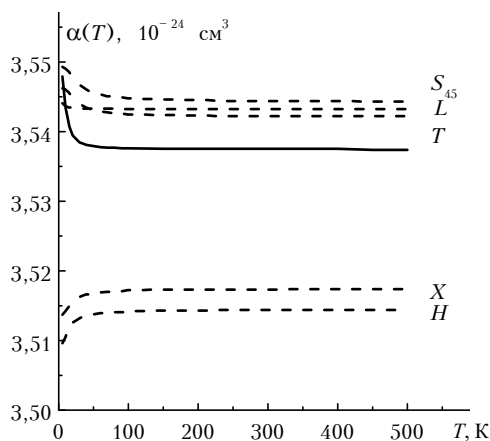


Рис. 2. Средние поляризуемости $\alpha(T)$ и $\alpha_i(T)$ димера N_2-N_2

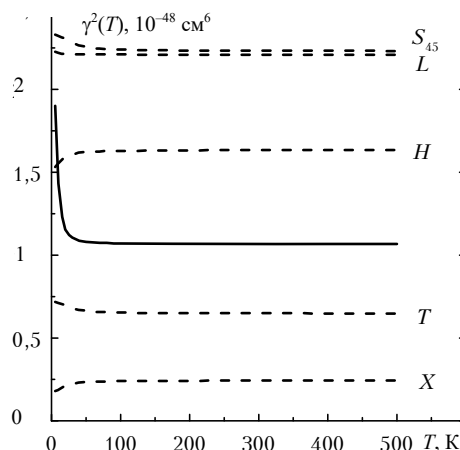


Рис. 3. Анизотропии поляризуемости $\gamma^2(T)$ и $\gamma_i^2(T)$ димера N_2-N_2

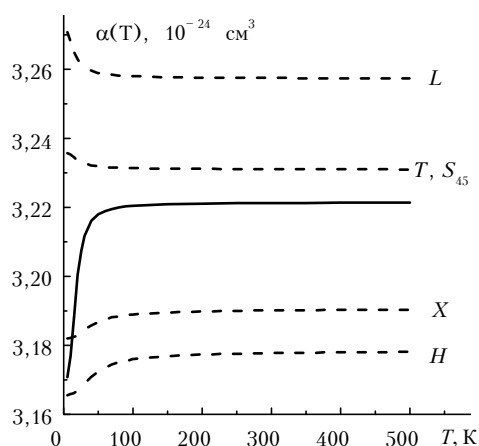


Рис. 4. Средние поляризуемости $\alpha(T)$ и $\alpha_i(T)$ димера O_2-O_2

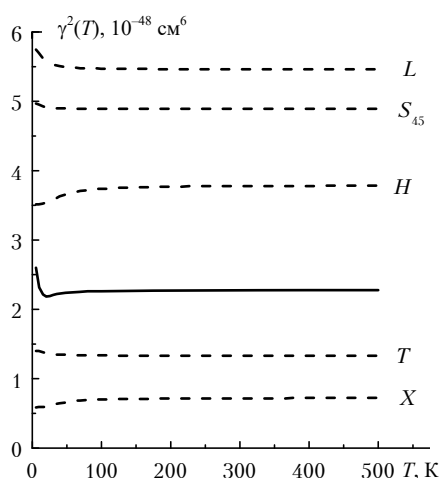


Рис. 5. Анизотропии поляризуемости $\gamma^2(T)$ и $\gamma_i^2(T)$ димера O_2-O_2

Анализ этих зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

– значительные изменения функций $\alpha(T)$, $\alpha_i(T)$, $\gamma^2(T)$ и $\gamma_i^2(T)$ имеют место для достаточно низких температур $T < 100$ К;

– при $T \rightarrow 0$ К функции $\alpha(T)$ и $\gamma^2(T)$ стремятся к значениям $\alpha_k(T)$ и $\gamma_k^2(T)$, где индекс k соответствует наиболее стабильной конфигурации димера;

– при $T > 100$ К функции $\alpha(T)$ и $\gamma^2(T)$ слабо зависят от температуры, стремясь к суммарной величине соответствующих инвариантов поляризуемости молекул, образующих димер.

Такое поведение температурных зависимостей $\alpha(T)$ и $\gamma^2(T)$ димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ может быть объяснено, исходя из следующих соображений. При очень низких температурах подавляющее большинство димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ находятся в низших колебательно-вращательных состояниях наиболее стабильных конфигураций димеров: S_{45} – для $(N_2)_2$ и H – для $(O_2)_2$. При возрастании температуры начинают заселяться другие конфигурации димеров, обладающие существенно отличающимися поляризуемостями, что приводит к значительным изменениям температурных зависимостей $\alpha(T)$ и $\gamma^2(T)$. Характер этих изменений различен для димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$, что обусловлено различным распределением конфигураций димеров по па-

раметру $\delta^{(i)}$. При достижении температуры $T \approx 100$ К димеры заселяют практически все колебательно-вращательные состояния всех конфигураций, и дальнейшее повышение температуры не приводит к перераспределению димеров по конфигурациям. Для этих температур большинство молекул в димерах свободно ориентированы, что и приводит к аддитивности инвариантов поляризуемости молекул в димере.

Заключение

Предложенный метод расчета температурных зависимостей поляризуемостей молекулярных димеров основан на использовании теории поляризуемости Зильберштейна и представлении молекул в димере в виде модельных атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Ленарда–Джонса.

Использование потенциала Ленарда–Джонса оправдано отсутствием надежных квантово-химических расчетов поверхностей потенциальной энергии димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ в достаточно широком диапазоне межмолекулярных расстояний в димере.

Однако несмотря на простоту этого потенциала, полученные результаты физически разумны для газовых сред, находящихся в термодинамическом равновесии, и

могут быть полезны в физике слабосвязанных молекулярных комплексов.

1. *Wormer P.E.S., van der Avoird A.* Intermolecular potential, internal motion, and spectra of van der Waals and hydrogen-bonded complexes // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 11. P. 4109–4143.
2. *Смирнов Б.М.* Ван-дер-ваальсовские молекулы // *Успехи физ. наук.* 1984. Т. 142. Вып. 1. С. 31–60.
3. *Wada A., Kanamori H., Iwata S.* Ab initio MO studies van der Waals molecule (N₂)₂: Potential energy surface and internal motion // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. N 21. P. 9434–9438.
4. *Келих С.* Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 672 с.
5. *Bounds D.G., Hinchliffe A., Spicer C.J.* The interaction polarizability of two nitrogen molecules // *Mol. Phys.* 1981. V. 42. N 1. P. 73–82.
6. *Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Korolev B.V., Matrosov I.I.* Interaction polarizability of N₂ and O₂ pair molecules // *Proc. SPIE.* 2001. V. 4678. P. 1–8.
7. *Bouanich J.P., Blumenfeld L.* On the vibration-rotational matrix elements for diatomic molecules // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1986. V. 36. N 2. P. 87–111.
8. *Bussery B., Wormer P.E.S.* Van der Waals intermolecular potential for (O₂)₂ // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. N 2. P. 1230–1239.
9. *Vigasin A.A.* Thermally averaged spectroscopic parameters of the weakly bound dimers // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 205. N 1. P. 9–15.
10. *Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Попова Т.Н.* Поляризуемость молекул N₂ и O₂ // *Оптика и спектроскопия.* 1987. Т. 62. Вып. 3. С. 519–523.

M.A. Buldakov. **Polarizability of nitrogen and oxygen dimers: temperature dependence.**

In the framework of DID model, the calculation method of temperature dependence of the dimer polarizability has been proposed. The temperature dependence is caused by the statistical averaging of the electronic polarizability over the vibrational-rotational states of different dimer configurations. In this way every molecule of the dimer is considered as an effective atom having the same polarizability tensor as the molecule. The interaction between the effective atoms in a dimer is taken in the form of Lennard–Jones function. The method proposed was applied to calculate the temperature dependence for (N₂)₂ and (O₂)₂ polarizability invariants.