

М.А. Булдаков, В.Н. Черепанов*, Н.С. Нагорнова*

Поляризуемость ван-дер-ваальсовских комплексов $N_2...Y$ и $O_2...Y$ ($Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$).

III. Частотная зависимость

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

* Томский государственный университет

Поступила в редакцию 8.07.2005 г.

Теоретически исследована зависимость динамической поляризуемости ван-дер-ваальсовских комплексов $X_2...Y$ от расстояния между сферически симметричным атомом Y и молекулой X_2 , межъядерного расстояния молекулы X_2 и ориентации молекулы X_2 в комплексе. В рамках модели индуцированных точечных диполей с учетом размеров молекулы X_2 получены аналитические выражения для компонентов и инвариантов тензора динамической поляризуемости комплекса $X_2...Y$. Проведены расчеты динамической поляризуемости комплексов $X_2...Y$, где $X_2 = N_2, O_2$ и $Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$.

Введение

Поляризуемость молекулярных ван-дер-ваальсовских комплексов в общем случае зависит от качественного состава комплекса, его пространственной структуры и от частоты внешнего электромагнитного поля. В работах [1, 2] проведено теоретическое исследование статической поляризуемости наиболее простых молекулярных комплексов типа $X_2...Y$ ($X_2 = N_2, O_2$ и $Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$) при их различной геометрической структуре. В данной статье проводится дальнейшее теоретическое исследование поляризуемости таких комплексов, направленное на изучение зависимости компонентов и инвариантов тензора поляризуемости комплексов от частоты внешнего электромагнитного поля.

Динамическая поляризуемость комплекса $X_2...Y$

Для расчета динамической поляризуемости атомно-молекулярных комплексов использовалась модифицированная модель индуцированных точечных диполей [3]. В рамках этой модели каждая молекула комплекса представляется в виде совокупности эффективных атомов, поляризуемость которых зависит от межъядерных расстояний в молекуле и от частоты электрического поля ω . При этом взаимодействие между эффективными атомами одной молекулы отсутствует, а их суммарная поляризуемость совпадает с поляризуемостью самой молекулы. В результате атомно-молекулярный комплекс может быть представлен в виде совокупности взаимодействующих реальных и эффективных атомов. При таком подходе тензор динамической поляризуемости комплекса определяется из системы уравнений, которая может быть решена различными методами [4].

Расчет динамической поляризуемости комплекса $X_2...Y$ проведем в декартовой системе координат X, Y, Z , связанной с комплексом (ось Z проходит через центр масс молекулы X_2 и атом Y). Будем полагать, что молекула X_2 расположена в плоскости XZ и ее ориентация в комплексе задается углом θ (рис. 1).

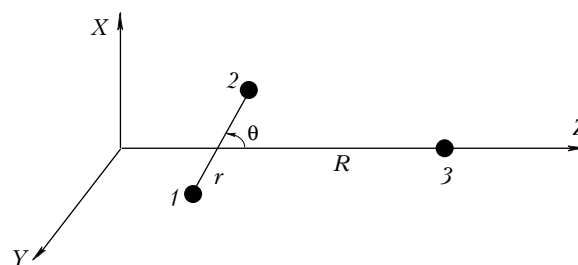


Рис. 1. Декартова система координат, связанная с комплексом: 1, 2 – атомы молекулы X_2 ; 3 – атом Y ; r – межъядерное расстояние молекулы X_2 ; R – межмолекулярное расстояние в комплексе. Угол θ определяет ориентацию молекулы X_2 в комплексе

В выбранной таким образом системе координат динамическая поляризуемость комплекса $X_2...Y$ зависит от расстояния R между атомом Y и центром масс молекулы X_2 , от расстояния r между ядрами молекулы X_2 , ориентации молекулы X_2 в комплексе (угол θ), а также от поляризуемости $\alpha(\omega)$ сферически симметричного атома Y и тензора поляризуемости молекулы $\alpha_{ij}^M(r, \omega)$ молекулы X_2 . Тензор поляризуемости молекулы $\alpha_{ij}^M(r, \omega)$ определен в декартовой системе координат x, y, z , связанной с молекулой X_2 (ось z совпадает с осью молекулы).

Аналитические выражения для компонентов тензора динамической поляризуемости $\alpha_{\text{эф}}(r, R, \theta, \omega)$

при произвольных конфигурациях комплекса $X_2\dots Y$ в данной статье не приводятся, поскольку они могут быть получены из соответствующих выражений $\alpha_{\text{эф}}(r, R, \theta, \omega)$ [1, 2], в которых надо положить $\varphi = 0$ и учесть частотную зависимость поляризуемостей молекулы и атома.

В задачах атмосферной оптики представляют интерес не отдельные компоненты тензора поляризуемости комплекса, а его инварианты, такие как средняя поляризуемость

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

и анизотропия поляризуемости

$$\begin{aligned} \gamma(r, R, \theta, \omega) = & \left\{ [\alpha_{xx}(r, R, \theta, \omega) - \alpha_{yy}(r, R, \theta, \omega)]^2 / 2 + \right. \\ & + [\alpha_{yy}(r, R, \theta, \omega) - \alpha_{zz}(r, R, \theta, \omega)]^2 / 2 + \\ & + [\alpha_{zz}(r, R, \theta, \omega) - \alpha_{xx}(r, R, \theta, \omega)]^2 / 2 + \\ & + 3[\alpha_{xy}(r, R, \theta, \omega)]^2 + 3[\alpha_{yz}(r, R, \theta, \omega)]^2 + \\ & \left. + 3[\alpha_{xz}(r, R, \theta, \omega)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (2) \end{aligned}$$

Расчет инвариантов тензора поляризуемости комплекса $X_2\dots Y$ проведен с точностью до членов R^{-7} включительно. В результате расчета получены следующие аналитические выражения:

$$\begin{aligned} \alpha(r, R, \theta, \omega) = & \alpha^M(r, \omega) + \alpha(\omega) + \frac{2\alpha(\omega)\gamma^M(r, \omega)}{3R^3}(3\cos^2\theta - 1) + \\ & + \frac{r^2\alpha(\omega)\gamma^M(r, \omega)}{4R^5}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) + \\ & + \frac{\alpha(\omega)}{3R^6} \left\{ 6[\alpha^M(r, \omega)]^2 + 6\alpha(\omega)\alpha^M(r, \omega) + \right. \\ & + \gamma^M(r, \omega)(2\alpha^M(r, \omega) + \alpha(\omega))(3\cos^2\theta - 1) + \\ & \left. + [\gamma^M(r, \omega)]^2(\cos^2\theta + 1) \right\} + \frac{5\alpha(\omega)r^4\gamma^M(r, \omega)}{64R^7} \times \\ & \times (231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5); \quad (3) \\ \gamma(r, R, \theta, \omega) = & \gamma^M(r, \omega) + \\ & + \frac{\alpha(\omega)}{R^3} (3\alpha^M(r, \omega) + \gamma^M(r, \omega))(3\cos^2\theta - 1) + \\ & + \frac{3r^2\alpha(\omega)}{8R^5} (3\alpha^M(r, \omega) + \gamma^M(r, \omega))(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) + \\ & + \frac{\alpha(\omega)}{2R^6\gamma^M(r, \omega)} \left\{ 36\alpha(\omega)[\alpha^M(r, \omega)]^2 + \alpha(\omega)[\gamma^M(r, \omega)]^2 \right\} \times \\ & \times (36\cos^4\theta - 33\cos^2\theta + 7) + 6\alpha^M(r, \omega)[\gamma^M(r, \omega)]^2(\cos^2\theta + 1) + \\ & + 3\alpha^M(r, \omega)\gamma^M(r, \omega)(5\alpha(\omega) + \alpha^M(r, \omega))(3\cos^2\theta - 1) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + [\gamma^M(r, \omega)]^3 (3\cos^2\theta + 1/3) - \\ & - 1/2\alpha^2(\omega)[3\alpha^M(r, \omega) + \gamma^M(r, \omega)]^2 (3\cos^2\theta - 1)^2 \Big\} + \\ & + \frac{15\alpha(\omega)r^4\gamma^M(r, \omega)}{128R^7} (3\alpha^M(r, \omega) + \gamma^M(r, \omega)) \times \\ & \times (231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5), \quad (4) \end{aligned}$$

где

$$\alpha^M(r, \omega) = 1/3[\alpha_{xx}^M(r, \omega) + \alpha_{yy}^M(r, \omega) + \alpha_{zz}^M(r, \omega)]$$

— средняя динамическая поляризуемость молекулы X_2 ; $\gamma^M(r, \omega) = \alpha_{zz}^M(r, \omega) - \alpha_{xx}^M(r, \omega)$ — анизотропия ее тензора поляризуемости.

Результаты расчета динамической поляризуемости комплексов

В данном разделе приведены частотные зависимости компонентов и инвариантов тензоров поляризуемости ван-дер-ваальсовских комплексов $X_2\dots Y$ ($X_2 = N_2, O_2, Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$). Поляризуемости исследуемых комплексов как функции частоты ω внешнего электромагнитного поля были рассчитаны для их наиболее устойчивых конфигураций ($R = R_e, r = r_e, \theta = 0^\circ$ и $\theta = 90^\circ$) по формулам [1]. При расчетах использовались функции динамической поляризуемости $\alpha_{yy}^M(r_e, \omega) = \alpha_{xx}^M(r_e, \omega)$ и $\alpha_{zz}^M(r_e, \omega)$ молекул N_2 и O_2 из работ [5, 6] и динамические поляризуемости $\alpha(\omega)$ атомов инертных газов из [7–9]. Результаты расчетов функций динамической поляризуемости рассмотренных комплексов представлены на рис. 2, 3.

Анализ полученных зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

1. При увеличении частоты ω внешнего электромагнитного поля диагональные компоненты тензора поляризуемости комплекса $X_2\dots Y$ плавно возрастают, причем такое возрастание более значительно для тяжелых атомов инертного газа. Это обусловлено снижением частоты первого резонансного перехода атома Y при увеличении заряда его ядра.

2. Различие частотных зависимостей компонентов тензора поляризуемости комплексов $X_2\dots Y$ связано с более сильной частотной зависимостью компоненты $\alpha_{zz}^M(r_e, \omega)$ молекулы O_2 по сравнению с α_{zz}^M молекулы N_2 . Это является следствием того, что частота резонансного электронного ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$ перехода (полоса Шумана–Рунге) молекулы O_2 значительно меньше соответствующей частоты перехода ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ молекулы N_2 .

3. Инварианты тензора поляризуемости комплекса $X_2\dots Y$ также увеличиваются с частотой внешнего электромагнитного поля. Однако следует обратить внимание на то, что анизотропия комплекса $X_2\dots Y$

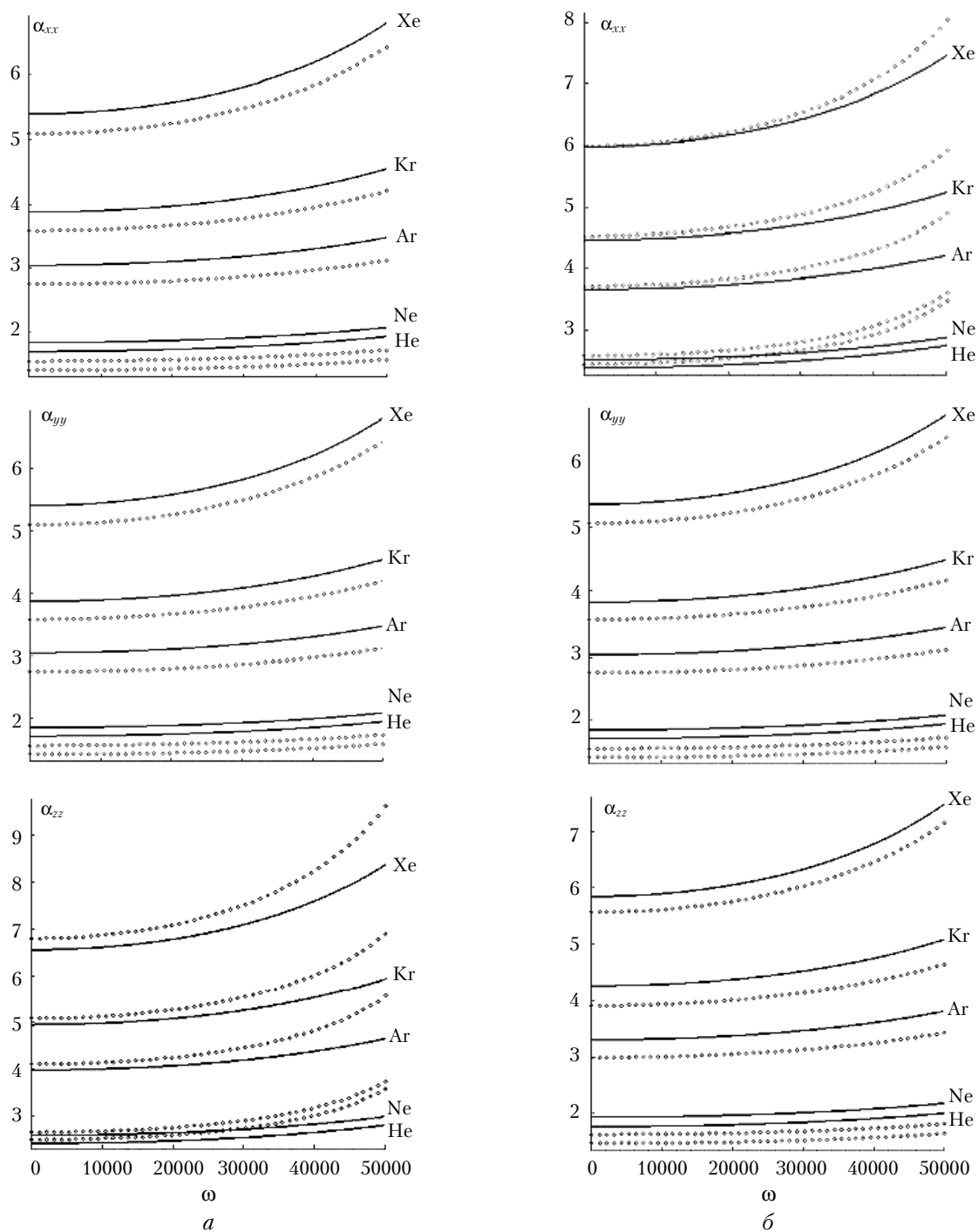


Рис. 2. Компоненты тензора динамической поляризуемости $\alpha_{\text{оп}}(r_e, R_e, \theta, \omega)$ (\AA^3) комплексов $\text{N}_2\text{...Y}$ (сплошные линии) и $\text{O}_2\text{...Y}$ (пунктирные линии). a – L-конфигурация ($\theta = 0^\circ$); b – T-конфигурация ($\theta = 90^\circ$). Частота ω приведена в см^{-1}

в T-конфигурации ($\theta = 90^\circ$) уменьшается при увеличении заряда ядра атома Y, тогда как в L-конфигурации ($\theta = 0^\circ$) она возрастает.

В более наглядной форме зависимость инвариантов тензора поляризуемости ван-дер-ваальсовских комплексов $\text{X}_2\text{...Y}$ от частоты электромагнитного поля и конфигурации комплекса можно представить в виде поверхности поляризуемости. Расчет таких поверхностей инвариантов тензора поляризуемости

ван-дер-ваальсовских комплексов $\text{X}_2\text{...Y}$ проводился по формулам (3), (4). В качестве примера на рис. 4 приведены поверхности инвариантов тензора поляризуемости для комплекса $\text{O}_2\text{...Ar}$. Поверхности поляризуемости других рассматриваемых комплексов имеют аналогичный вид. Очевидно, что при $\theta = 0$ и 90° эти поверхности вырождаются в функции динамической поляризуемости, приведенные на рис. 3.

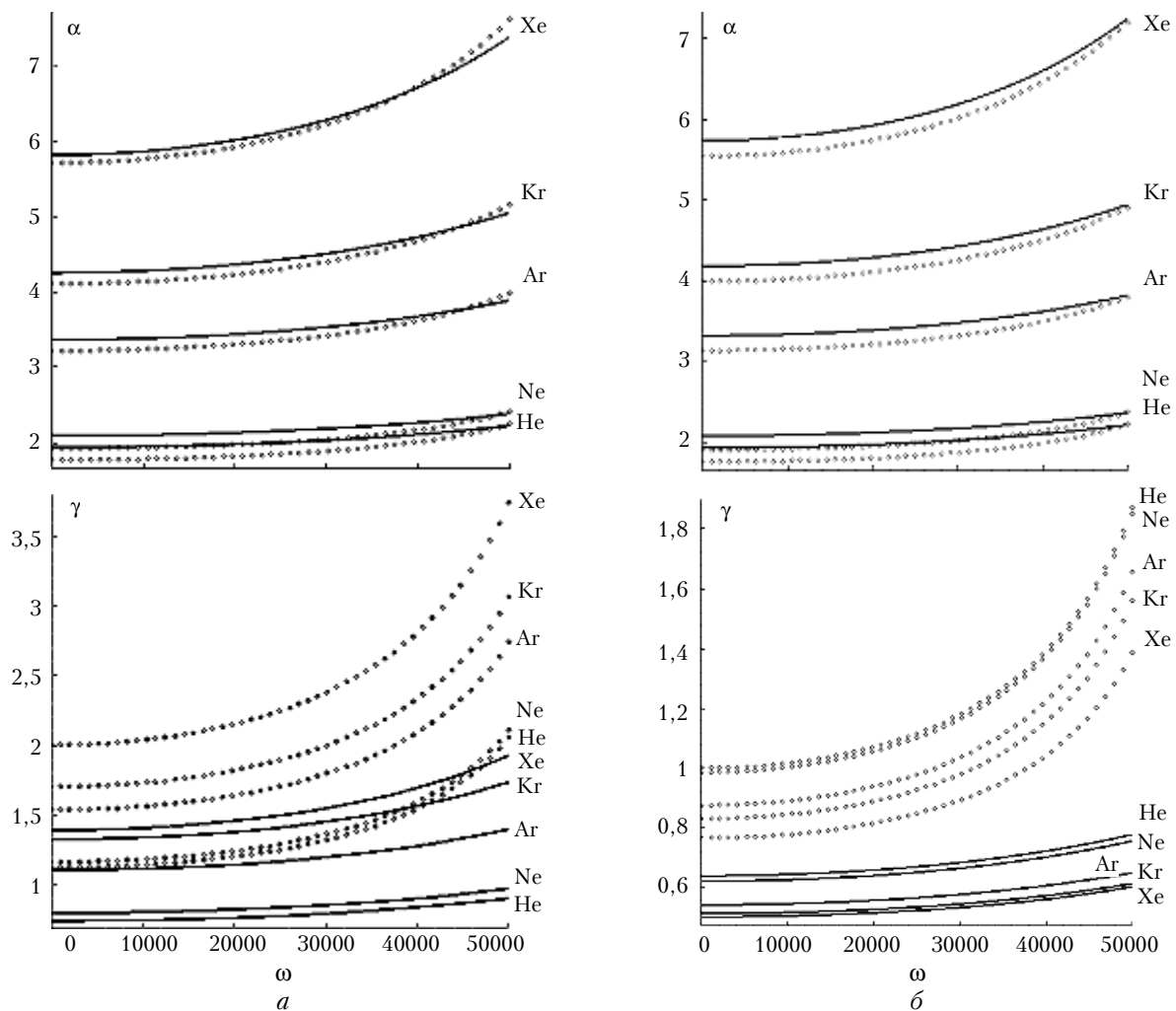


Рис. 3. Инварианты тензора динамической поляризуемости $\alpha(r_e, R_e, \theta, \omega)$ и $\gamma(r_e, R_e, \theta, \omega)$ (\AA^3) комплексов $\text{N}_2 \dots \text{Y}$ (сплошные линии) и $\text{O}_2 \dots \text{Y}$ (пунктирные линии). a – L-конфигурация ($\theta = 0^\circ$); b – T-конфигурация ($\theta = 90^\circ$). Частота ω приведена в см^{-1}

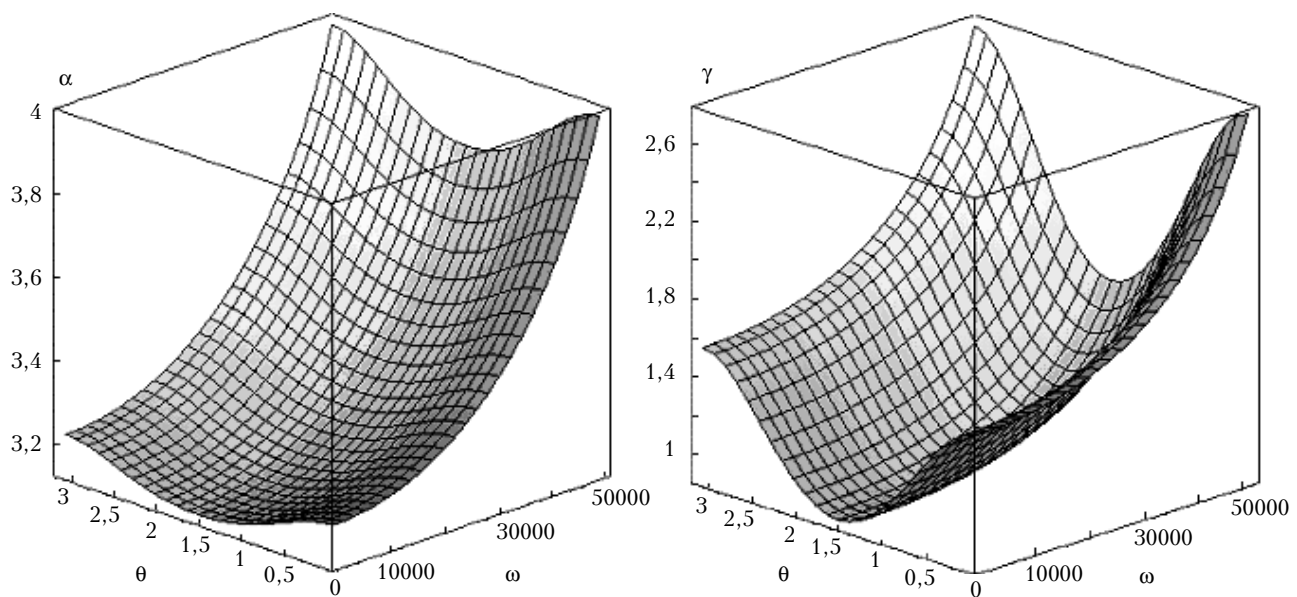


Рис. 4. Инварианты тензора динамической поляризуемости $\alpha(r_e, R_e, \theta, \omega)$ и $\gamma(r_e, R_e, \theta, \omega)$ (\AA^3) комплексов $\text{O}_2 \dots \text{Ar}$. Угол θ приведен в радианах, частота ω – в см^{-1}

Заключение

Данная статья завершает цикл статей [1, 2], посвященных аналитическому описанию поверхностей поляризуемости ван-дер-ваальсовских комплексов $X_2 \dots Y$ ($X_2 = N_2, O_2$ и $Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$) в зависимости от их геометрической структуры и частоты внешнего электромагнитного поля. Для расчета поверхностей поляризуемости комплекса $X_2 \dots Y$ использован модифицированный метод Зильберштейна [3], который позволил выразить их через динамическую поляризуемость атома Y , тензор динамической поляризуемости нежесткой молекулы X_2 и геометрические параметры комплекса.

Оправданием применимости данного метода расчета поляризуемости исследуемых комплексов может служить слабость ван-дер-ваальсовских взаимодействий между компонентами комплекса и достаточно большие расстояния между ними. Подтверждением работоспособности модифицированного метода Зильберштейна также является хорошее совпадение наших расчетов поляризуемости ван-дер-ваальсовского димера $N_2 \dots N_2$ [3] с *ab initio* расчетами [10].

1. Булдаков М.А., Черепанов В.Н., Нагорнова Н.С. Поляризуемость ван-дер-ваальсовских комплексов $N_2 \dots Y$ и $O_2 \dots Y$ ($Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$). I. Устойчивые конфигурации // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 1–2. С. 17–22.
2. Булдаков М.А., Черепанов В.Н., Нагорнова Н.С. Поляризуемость ван-дер-ваальсовских комплексов $N_2 \dots Y$

и $O_2 \dots Y$ ($Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$). II. Неустойчивые конфигурации // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 1–2. С. 23–27.

3. Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Черепанов В.Н. Поляризуемость двух взаимодействующих молекул N_2 и O_2 // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 2. С. 214–219.
4. Domene C., Fowler P.W., Jemmer P., Madden P.A. Dipole-induced-dipole polarizabilities of symmetric cluster // Mol. Phys. 2000. V. 98. N 18. P. 1391–1407.
5. Spelsberg D., Meyer W. *Ab initio* dynamic dipole polarizabilities for O_2 , its photoabsorption spectrum in the Schumann–Runge region, and long-range interaction coefficients for its dimer // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 22. P. 9802–9810.
6. Spelsberg D., Meyer W. Dynamic multipole polarizabilities, reduced spectra, and interaction coefficients for N_2 and CO // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. N 21. P. 9618–9624.
7. Thakkar A.J., Hettner H., Wormer P.E.S. *Ab initio* dispersion coefficients for interactions involving rare-gas atoms // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. N 5. P. 3252–3257.
8. Адамов М.Н., Малыханов Ю.Б., Мешков В.В., Чадин Р.М. Расчет оптических характеристик атомов с закрытой оболочкой методом Хартри–Фока–Рутана // Оптика и спектроскопия. 2004. Т. 96. № 2. С. 226–228.
9. Masili M., Starace A.F. Static and dynamic dipole polarizability of the helium atom using wave functions involving logarithmic terms // Phys. Rev. A. 2003. V. 68. 012508.
10. 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.

M.A. Buldakov, V.N. Cherepanov, N.S. Nagornova. Polarizability of the van der Waals complexes $N_2 \dots Y$ and $O_2 \dots Y$ ($Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$). III. Frequency dependence.

The dependence of the dynamic polarizability of the molecular complexes $X_2 \dots Y$ on the distance between the spherically symmetric atom Y and the molecule X_2 , internuclear separation of the molecule X_2 , and the orientation of the molecule X_2 in the complex has been investigated theoretically. The analytical expressions for components and invariants of the dynamic polarizability tensor of the complex $X_2 \dots Y$ have been obtained within the framework of DID model taking into account the sizes of the molecule X_2 . The calculations of dynamic polarizabilities of the complexes $X_2 \dots Y$, where $X_2 = N_2, O_2$ and $Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$, have been carried out.