

М.А. Булдаков¹, В.Н. Черепанов², Н.С. Нагорнова²

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

¹ *Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск*

² *Томский государственный университет*

Поступила в редакцию 5.10.2004 г.

В рамках модифицированного метода индуцированных точечных диполей получены аналитические выражения для компонент тензора поляризуемости ван-дер-ваальсовских комплексов $X_2...Y$ ($Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$, а $X = N, O$), находящихся в устойчивых конфигурациях. Рассчитаны значения поляризуемостей данных комплексов для этих конфигураций. Проведена оценка изменения тензора поляризуемости комплекса при сближении молекулы и атома инертного газа.

Введение

Ван-дер-ваальсовский комплекс — связанное состояние небольшого числа атомов и молекул, возникающее за счет ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Такие комплексы характеризуются небольшой энергией связи, объединяющей атомы и молекулы в комплекс (много меньше энергии связи в обычных молекулах) и большими расстояниями между частицами в комплексе (значительно превышают межатомные расстояния в молекулах). По этой причине входящие в состав комплекса компоненты в первом приближении сохраняют свою индивидуальность. Несмотря на это, свойства комплекса не являются простой суммой аналогичных свойств образующих его компонент. Прежде всего необходимо отметить изменение моментов инерции, правил отбора и появление дополнительных степеней свободы компонент за счет межмолекулярных колебаний и вращений, которые приводят к появлению новых спектральных полос и некоторому искажению полос, относящихся к спектрам его компонент.

Другой характерной чертой ван-дер-ваальсовских комплексов является нежесткость их строения. Так, квантово-химические расчеты поверхности потенциальной энергии комплексов [1, 2] показывают, что они могут существовать в нескольких конфигурациях, причем энергии диссоциации различаются для разных конфигураций и даже небольшое колебательно-вращательное возбуждение способно перевести комплексы из одной конфигурации в другую.

Содержание ван-дер-ваальсовских комплексов в газе при нормальных условиях относительно невелико, но с понижением температуры газа их содержание заметно увеличивается и становится весьма существенным при низких температурах.

Присутствуя во всех газовых средах, комплексы активно участвуют во всех физико-химических процессах и заметно влияют на свойства газов. Так, наличие комплексов в газе существенно меняет скорости релаксации колебательно-вращательной энергии и, соответственно, время установления термодинамического равновесия в газе. С другой стороны, присутствие комплексов в газах приводит к более эффективному протеканию в них химических и фотохимических реакций [3, 4].

Вместе с тем ван-дер-ваальсовские комплексы к настоящему времени изучены недостаточно полно. Основные успехи достигнуты в области квантово-химических расчетов поверхностей потенциальной энергии относительно простых молекулярных комплексов. В результате таких исследований с высокой степенью надежности определены параметры устойчивых конфигураций таких комплексов. Электрические характеристики ван-дер-ваальсовских комплексов (дипольные моменты и поляризуемость) исследованы значительно хуже.

Целью данной работы является теоретическое исследование поляризуемости наиболее простых молекулярных комплексов $X_2...Y$ в их устойчивых конфигурациях, где X_2 — двухатомная гомоядерная молекула, а Y — атом инертного газа.

Метод расчета поляризуемости молекулярных комплексов

Для расчета поляризуемости молекулярных комплексов воспользуемся моделью индуцированных точечных диполей, сформулированной Зильберштейном для системы N взаимодействующих атомов [5, 6]. В рамках этой модели индуцированный дипольный момент μ^m атома m может быть записан в виде

$$\mu_\alpha^m = \alpha_{\alpha\beta}^m \left(E_\beta^m - \sum_{n \neq m} T_{\beta\gamma}^{mn} \mu_\gamma^n \right), \quad (1)$$

где $\alpha_{\alpha\beta}^m$ – тензор поляризуемости атома m ; E_β^m – внешнее электрическое поле, приложенное к атому m ; $T_{\beta\gamma}^{mn} \mu_\gamma^n$ – электрическое поле на атоме m , вызванное индуцированным диполем атома n . Индексы α, β, γ принимают значения X, Y, Z декартовой системы координат (здесь и далее по повторяющимся индексам β и γ подразумевается суммирование). Тензор $T_{\beta\gamma}^{mn}$ имеет вид

$$T_{\beta\gamma}^{mn} = -\frac{1}{(r^{mn})^5} [3r_\beta^{mn} r_\gamma^{mn} - (r^{mn})^2 \delta_{\beta\gamma}], \quad (2)$$

где r^{mn} – расстояние между атомами m и n ; r_β^{mn} – компоненты вектора \mathbf{r}^{mn} . Выражение в круглых скобках в (1) представляет собой действующее на атом m полное электрическое поле, которое состоит из внешнего поля и полей индуцированных диполей всех остальных атомов.

Для решения системы уравнений (1) воспользуемся методом, предложенным в работе [7] и получившим дальнейшее развитие в работе [8]. В результате выражение (1) примет вид

$$\mu_\alpha^m (\alpha_{\alpha\beta}^m)^{-1} + \sum_{n \neq m} T_{\beta\gamma}^{mn} \mu_\gamma^n = E_\beta^m, \quad (3)$$

что эквивалентно системе $3N$ уравнений

$$\begin{bmatrix} \alpha_1^{-1} & T_{12} & \dots & T_{1N} \\ T_{21} & \alpha_2^{-1} & \dots & T_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ T_{N1} & T_{N2} & \dots & \alpha_N^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \vdots \\ \mu_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \vdots \\ E_N \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Здесь для компактной формы записи введены обозначения: $\alpha_m \equiv \alpha_{\alpha\beta}^m$; $T_{mn} \equiv T_{\beta\gamma}^{mn}$; $\mu_m \equiv \mu_\gamma^m$ и $E_m \equiv E_\beta^m$. Матрицы α_m и T_{mn} имеют размерность 3×3 , а μ_m и E_m – размерность 3×1 .

Решение системы уравнений (4) может быть представлено в виде

$$\begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \vdots \\ \mu_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_1^{-1} & T_{12} & \dots & T_{1N} \\ T_{21} & \alpha_2^{-1} & \dots & T_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ T_{N1} & T_{N2} & \dots & \alpha_N^{-1} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \vdots \\ E_N \end{bmatrix} \quad (5)$$

или

$$\mu_\alpha^m = \sum_n B_{\alpha\beta}^{mn} E_\beta^n, \quad (6)$$

где явный вид матрицы $B_{\alpha\beta}^{mn}$ задан в (5). Поскольку внешнее поле одинаково для всех атомов ($E_\beta^n \equiv E_\beta$), то полный дипольный момент всех атомов может быть записан как

$$\mu_\alpha = \sum_m \mu_\alpha^m = E_\beta \sum_{n,m} B_{\alpha\beta}^{mn}. \quad (7)$$

В результате выражение для тензора поляризуемости системы взаимодействующих атомов примет вид

$$\alpha_{\alpha\beta} = \sum_{n,m} B_{\alpha\beta}^{mn}. \quad (8)$$

Полученное выражение для тензора поляризуемости системы взаимодействующих атомов является точным в рамках данной модели.

Для расчета поляризуемости молекулярных комплексов рассмотренный выше метод был модифицирован в работе [9]. В рамках этого модифицированного метода каждая молекула комплекса представляется в виде совокупности эффективных атомов, поляризуемость которых зависит от межъядерных расстояний в молекуле. При этом суммарная поляризуемость эффективных атомов каждой молекулы совпадает с поляризуемостью этой молекулы, а взаимодействие между эффективными атомами одной молекулы отсутствует. Введение эффективных атомов позволяет учесть размеры взаимодействующих молекул и использовать изложенный выше математический аппарат для расчета поляризуемости молекулярных комплексов.

Поляризуемость комплекса $X_2 \dots Y$

Расчеты поверхностной потенциальной энергии комплексов $N_2 \dots Y$ и $O_2 \dots Y$ ($Y = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$) показали, что комплексы $N_2 \dots Y$ существуют в одной устойчивой конфигурации (Т-конфигурация) [10–23], а комплексы $O_2 \dots Y$ – в двух устойчивых конфигурациях (L- и Т-конфигурации) [24–28], причем наиболее устойчивой является Т-конфигурация. Вид устойчивых конфигураций этих комплексов приведен на рис. 1, на котором цифрами 1 и 2 обозначены атомы молекулы X_2 , а цифрой 3 – атом Y .

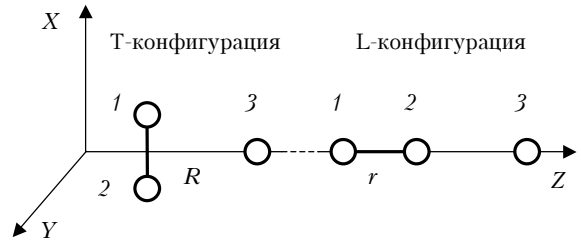


Рис. 1. Устойчивые конфигурации комплексов $X_2 \dots Y$

Атом 3 является атомом инертного газа в основном состоянии, и поэтому его тензор поляризуемости α изотропен. Атомы 1 и 2 в рамках модифицированного метода не взаимодействуют между собой ($T_{\beta\gamma}^{12} = T_{\beta\gamma}^{21} = 0$) и являются эффективными одинаковыми атомами, поляризуемость которых задается тензором

$$\alpha_{\alpha\beta}^0(r) = \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta}^N(r),$$

где $\alpha_{\alpha\beta}^m(r)$ — тензор поляризуемости молекулы X_2 в системе координат комплекса (см. рис. 1), а r — расстояние между атомами в молекуле.

В дальнейших расчетах удобнее использовать тензор поляризуемости молекулы $\alpha_{ij}^m(r)$, записанный в молекулярной системе координат ($i, j = x, y, z$). В этой системе координат (ось z совпадает с осью молекулы) тензор $\alpha_{ij}^m(r)$ имеет только три отличных от нуля компоненты — $\alpha_{xx}^m(r) = \alpha_{yy}^m(r)$ и $\alpha_{zz}^m(r)$.

Поляризуемость комплекса $X_2...Y$ в L-конфигурации

В данном случае система координат комплекса (см. рис. 1) является главной для тензора поляризуемости комплекса, и поэтому в такой системе координат он имеет диагональный вид $\alpha_{\alpha\beta}(r, R)$. Особенностью L-конфигурации комплекса $X_2...Y$ является то, что выбранная система координат совпадает с молекулярной системой координат молекулы X_2 , вследствие чего

$$\alpha_{XX}^m(r) = \alpha_{YY}^m(r) = \alpha_{xx}^m(r) = \alpha_{yy}^m(r)$$

$$\text{и } \alpha_{ZZ}^m(r) = \alpha_{zz}^m(r).$$

Следуя изложенной выше схеме расчета, мы получим следующие выражения для компонент тензора поляризуемости комплекса $X_2...Y$ в L-конфигурации:

$$\begin{aligned} \alpha_{XX}(r, R) &= \alpha_{YY}(r, R) = \\ &= \left\{ \alpha_{xx}^m(r) + \alpha - \alpha \alpha_{xx}^m(r) \left(\frac{1}{R_{13}^3} + \frac{1}{R_{23}^3} \right) - \frac{1}{4} \alpha \left[\alpha_{xx}^m(r) \right]^2 \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{1}{R_{13}^3} - \frac{1}{R_{23}^3} \right)^2 \right\} / \left\{ 1 - \frac{1}{2} \alpha \alpha_{xx}^m(r) \left(\frac{1}{R_{13}^6} + \frac{1}{R_{23}^6} \right) \right\}, \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{ZZ}(r, R) &= \left\{ \alpha_{zz}^m(r) + \alpha + 2\alpha \alpha_{zz}^m(r) \left(\frac{1}{R_{13}^3} + \frac{1}{R_{23}^3} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \alpha \left[\alpha_{zz}^m(r) \right]^2 \left(\frac{1}{R_{13}^3} - \frac{1}{R_{23}^3} \right)^2 \right\} / \left\{ 1 - 2\alpha \alpha_{zz}^m(r) \left(\frac{1}{R_{13}^6} + \frac{1}{R_{23}^6} \right) \right\}, \quad (10) \end{aligned}$$

где

$$R_{13} = R + \frac{r}{2}, \quad R_{23} = R - \frac{r}{2},$$

а R — расстояние между атомом Y и центром масс молекулы X_2 .

Поляризуемость комплекса $X_2...Y$ в T-конфигурации

В этом случае выбранная система координат (см. рис. 1) также является главной для тензора поляризуемости комплекса, но не совпадает с молекулярной системой координат молекулы X_2 . Одна-

ко для компонент тензора поляризуемости молекулы X_2 в этих системах координат существует однозначное соответствие

$$\alpha_{XX}^m(r) = \alpha_{zz}^m(r) \text{ и } \alpha_{YY}^m(r) = \alpha_{ZZ}^m(r) = \alpha_{xx}^m(r).$$

В результате, расчет компонент тензора поляризуемости комплекса $X_2...Y$ в T-конфигурации дает следующие аналитические выражения:

$$\begin{aligned} \alpha_{XX}(r, R) &= \\ &= \left\{ \alpha_{zz}^m(r) + \alpha + 2\alpha \alpha_{zz}^m(r) \left[\left(\frac{r^2}{2} - R^2 \right) / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^{5/2} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{9}{4} \alpha \alpha_{xx}^m(r) \alpha_{zz}^m(r) \left[r^2 R^2 / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^5 \right] \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ 1 - \alpha \alpha_{zz}^m(r) \left[\left(\frac{r^2}{2} - R^2 \right)^2 / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^5 \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{9}{4} \alpha \alpha_{xx}^m(r) \left[r^2 R^2 / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^5 \right] \right\}^{-1}, \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{YY}(r, R) &= \left\{ \alpha_{xx}^m(r) + \alpha - 2\alpha \alpha_{xx}^m(r) / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^{3/2} \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ 1 - \alpha \alpha_{xx}^m(r) / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^3 \right\}^{-1}, \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{ZZ}(r, R) &= \\ &= \left\{ \alpha_{xx}^m(r) + \alpha + 2\alpha \alpha_{xx}^m(r) \left[\left(2R^2 - \frac{r^2}{4} \right) / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^{5/2} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{9}{4} \alpha \alpha_{xx}^m(r) \alpha_{zz}^m(r) \left[r^2 R^2 / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^5 \right] \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ 1 - \alpha \alpha_{xx}^m(r) \left[\left(2R^2 - \frac{r^2}{4} \right)^2 / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^5 \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{9}{4} \alpha \alpha_{zz}^m(r) \left[r^2 R^2 / \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right)^5 \right] \right\}^{-1}. \quad (13) \end{aligned}$$

Таким образом, поляризуемость устойчивых конфигураций комплекса $X_2...Y$ задается тензором поляризуемости молекулы X_2 , зависящей от ее межъядерного расстояния r , поляризуемостью атома инертного газа и расстоянием R .

Отметим, что при $r = 0$ выражения (9) — (13) совпадают с соответствующими выражениями для компонент тензора поляризуемости двух взаимодействующих анизотропных атомов в классической теории Зильберштейна.

Результаты расчетов и обсуждение

Расчет компонент тензора поляризуемости комплексов $N_2...Y$ и $O_2...Y$ ($Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe$) как функций расстояний r и R проведен по формулам (9) – (13) для Т- и L-конфигураций комплексов. При расчетах использовались компоненты тензора поляризуемости $\alpha_{yy}^M(r) = \alpha_{xx}^M(r)$ и $\alpha_{zz}^M(r)$ молекул N_2 и O_2 из работы [29] и значения поляризуемости атомов инертных газов: $\alpha(He) = 0,205 \text{ \AA}^3$ [30], $\alpha(Ne) = 0,352 \text{ \AA}^3$, $\alpha(Ar) = 1,594 \text{ \AA}^3$ [31], $\alpha(Kr) = 2,488 \text{ \AA}^3$, $\alpha(Xe) = 4,114 \text{ \AA}^3$ [33]. На рис. 2 приведены результаты расчета поверхностей компонент тензора поляризуемости комплекса $N_2...Ar$ (Т-конфигурация) для диапазонов расстояний: $0 \leq r \leq 5 \text{ \AA}$, $3 \text{ \AA} \leq R \leq 5 \text{ \AA}$.

Поверхности компонент тензоров поляризуемости других $X_2...Y$ комплексов (Т-конфигурация) имеют аналогичный вид. Как и следовало ожидать,

поляризуемость комплексов сильно меняется при изменении межъядерного расстояния молекулы r и слабо зависит от изменения межмолекулярного расстояния R . Данное заключение справедливо и для $O_2...Y$ -комплексов в L-конфигурации.

Представляет интерес рассмотреть характер изменения тензора поляризуемости комплекса $X_2...Y$ при сближении молекулы X_2 и атома инертного газа. Для этой цели выделим неаддитивную часть тензора поляризуемости комплекса

$$\Delta\alpha_{\beta\beta}(r, R) = \alpha_{\beta\beta}(r, R) - \alpha_{\beta\beta}(r, \infty), \quad (14)$$

где $\alpha_{\beta\beta}(r, \infty)$ – тензор поляризуемости комплекса, когда атом и соответствующим образом ориентированная молекула разведены на большое расстояние. С помощью выражения (14) были рассчитаны зависимости неаддитивных частей тензора поляризуемости от расстояний r и R для Т- и L-конфигураций исследуемых комплексов.

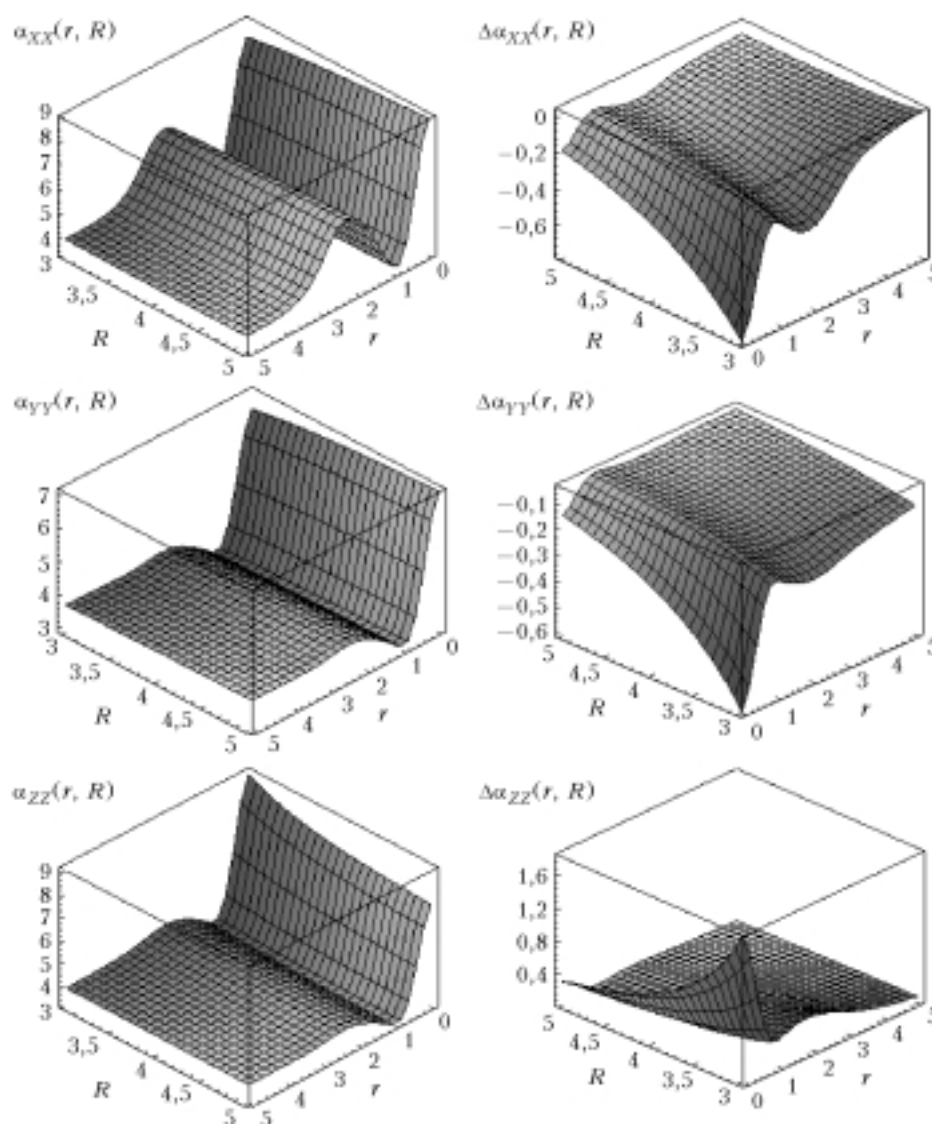


Рис. 2. Компоненты $\alpha_{\beta\beta}(r, R)$ тензора поляризуемости и их неаддитивные части $\Delta\alpha_{\beta\beta}(r, R)$ комплекса $N_2...Ar$ в Т-конфигурации (в \AA^3). Расстояния r и R приведены в \AA

Тензоры поляризуемости $\alpha_{\beta\beta}$ (Å^3) и их неаддитивные части $\Delta\alpha_{\beta\beta}$ (Å^3) комплексов $N_2\dots Y$ и $O_2\dots Y$ ($Y = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$) в их устойчивых конфигурациях

Комплекс	Конфигурация		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha_{xx}$	$\Delta\alpha_{yy}$	$\Delta\alpha_{zz}$	
	Вид	$\Delta E_e, \text{см}^{-1}$							$R_e, \text{Å}$
$N_2\dots\text{He}$	T	23,2 [10]	3,39 [10]	2,43	1,72	1,77	-0,02	-0,02	0,03
$N_2\dots\text{Ne}$		53,3 [10]	3,37 [10]	2,56	1,86	1,94	-0,04	-0,03	0,05
$N_2\dots\text{Ar}$		104,8 [10]	3,70 [10]	3,71	3,04	3,32	-0,12	-0,09	0,19
$N_2\dots\text{Kr}$		138,2 [22]	3,74 [22]	4,55	3,89	4,32	-0,19	-0,14	0,30
$N_2\dots\text{Xe}$		91,2 [23]	4,22 [23]	6,14	5,49	5,99	-0,22	-0,16	0,35
$O_2\dots\text{He}$	T	27,9 [24]	3,18 [24]	2,51	1,44	1,48	-0,03	-0,02	0,03
$O_2\dots\text{Ne}$		58,1 [26]	3,36 [26]	2,65	1,58	1,65	-0,04	-0,02	0,04
$O_2\dots\text{Ar}$		117,0 [27]	3,55 [27]	3,78	2,76	3,01	-0,14	-0,08	0,18
$O_2\dots\text{Kr}$		127,8 [28]	3,72 [28]	4,63	3,63	3,98	-0,19	-0,11	0,24
$O_2\dots\text{Xe}$		144,1 [28]	3,87 [28]	6,16	5,20	5,73	-0,28	-0,16	0,36
$O_2\dots\text{He}$	L	25,6 [24]	3,65 [24]	1,44	1,44	2,58	-0,01	-0,01	0,05
$O_2\dots\text{Ne}$		27,6 [26]	4,03 [26]	1,59	1,59	2,74	-0,02	-0,02	0,06
$O_2\dots\text{Ar}$		104,0 [27]	4,02 [27]	2,78	2,78	4,21	-0,07	-0,07	0,28
$O_2\dots\text{Kr}$		87,1 [28]	4,13 [28]	3,64	3,64	5,23	-0,10	-0,10	0,41
$O_2\dots\text{Xe}$		104,4 [28]	4,30 [28]	5,22	5,22	7,05	-0,14	-0,14	0,60

Из рис. 2 видно, что все компоненты тензора поляризуемости $\Delta\alpha_{\beta\beta}(r, R)$ имеют сложную зависимость от расстояний r и R , причем компонента $\Delta\alpha_{zz}(r, R)$ — положительна, а компоненты $\Delta\alpha_{xx}(r, R)$ и $\Delta\alpha_{yy}(r, R)$ отрицательны. Таким образом, при формировании комплекса происходят увеличение компоненты $\alpha_{zz}(r, R)$ и уменьшение компонент $\alpha_{xx}(r, R)$ и $\alpha_{yy}(r, R)$ по сравнению с суммой соответствующих компонент поляризуемости не взаимодействующих атома и молекулы. Это справедливо и для других комплексов $X_2\dots Y$ в T- и L-конфигурациях.

Поляризуемость $\alpha_{\beta\beta} \equiv \alpha_{\beta\beta}(r_e, R_e)$ и неаддитивная часть поляризуемости $\Delta\alpha_{\beta\beta} \equiv \Delta\alpha_{\beta\beta}(r_e, R_e)$ для устойчивых конфигураций рассматриваемых комплексов рассчитаны по формулам (9) — (14). Энергии диссоциации ΔE_e и равновесные расстояния R_e устойчивых конфигураций этих комплексов приведены в таблице.

При расчетах использованы также значения равновесных межъядерных расстояний r_e молекул N_2 и O_2 из [34]. Полученные величины $\alpha_{\beta\beta}$ и $\Delta\alpha_{\beta\beta}$ представлены в таблице. Анализ этих данных показывает увеличение значений $\alpha_{\beta\beta}$ и $|\Delta\alpha_{\beta\beta}|$ комплексов $X_2\dots Y$ при возрастании поляризуемости атома инертного газа, несмотря на увеличение равновесного расстояния R_e в комплексах.

Заключение

В рамках модифицированного метода Зильберштейна получены аналитические выражения для компонент тензора поляризуемости простейших молекулярных комплексов $X_2\dots Y$ в их устойчивых конфигурациях. При этом поляризуемость комплекса задается поляризуемостью атома, тензором поляризуемости нежесткой молекулы и геометрией комплекса. Выражения для тензора поляризуемости комплекса $X_2\dots Y$ получены для изотропно поляризуемого атома, однако эти выражения могут быть легко модифицированы для случая атома с анизотропной поляризуемостью.

1. *Van der Avoird A., Wormer P.E.S., Moszynski R.* From intermolecular potentials to the spectra of van der Waals molecules, and vice versa // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. N 7. P. 1931–1974.
2. *Wormer P.E.S., van der Avoird A.* Intermolecular potentials, internal motions, and spectra of van der Waals and hydrogen-bonded complexes // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 11. P. 4109–4143.
3. *Смирнов Б.М.* Ван-дер-ваальсовские молекулы // *Успехи физ. наук.* 1984. Т. 142. Вып. 1. С. 31–60.
4. *Vigasin A.A.* Слабосвязанные молекулярные комплексы в атмосфере // *Оптика атмосф.* 1989. Т. 2. № 10. С. 1069–1088.
5. *Silberstein L.* Molecular refractivity and atomic interaction. 1. // *Phil. Mag.* 1917. V. 33. N 193. P. 92–128.
6. *Silberstein L.* Molecular refractivity and atomic interaction. 2. // *Phil. Mag.* 1917. V. 33. N 198. P. 521–533.
7. *Appelquist J., Carl J.R., Kwok-Keung Fung.* An atom dipole interaction model for molecular polarizability. Application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. N 9. P. 2952–2960.
8. *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.
9. *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.
10. *Patel K., Butler P.R., Ellis A.M., Wheeler M.D.* Ab initio study of Rg– N_2 and Rg– C_2 van der Waals complexes (Rg=He, Ne, Ar) // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. N 2. P. 909–920.
11. *Ching-Han Hu, Thakkar A.J.* Potential energy for interaction between N_2 and He: Ab initio calculations, analytic fits, and second virial coefficients // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. N 7. P. 2541–2547.
12. *Bowers M.S., Tang K.T., Toennies J.P.* The anisotropic potentials of He– N_2 , Ne– N_2 and Ar– N_2 // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. N 9. P. 5465–5474.
13. *Beneventi L., Casavecchia P., Volpi G.G., Wong C.C.K., McCourt F.R.W., Corey G.C., Lemoine D.* On the N_2 –He potential energy surface // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. N 8. P. 5827–5845.
14. *Salazar M.C., Paz J.L., Hernandez A.J.* Ab initio test study of the $N_2\dots H_2$ and $N_2\dots He$ van der Waals dimers

- // J. Mol. Struct.: TEOCHEM. 1999. V. 464. N 1–3. P. 183–189.
15. *Dham A.K., Meath W.J.* Exchange-Coulomb potential energy surfaces and related physical properties for Ne–N₂ // Mol. Phys. 2001. V. 99. N 12. P. 991–1004.
 16. *Jager W., Xu Y., Armstrong G., Gerry M.C.L., Naumkin F.Y., Wang F., McCourt F.R.W.* Microwave spectra of the Ne–N₂ Van der Waals complex: Experiment and theory // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 13. P. 5420–5432.
 17. *Fernandez B., Koch H., Makarewicz J.* Accurate intermolecular ground state potential of the Ar–N₂ complex // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 17. P. 8525–8532.
 18. *Jaeger W., Gerry M.C.L., Bissonnette C., McCourt F.R.W.* Pure rotational spectrum of, and potential-energy surface for, the Ar–N₂ van der Waals complex // Faraday Discuss. 1994. V. 97. P. 105–118.
 19. *Dham A.K., McCourt F.R.W., Meath W.J.* Exchange-Coulomb model potential energy surface for the N₂–Ar interaction // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. N 19. P. 8477–8491.
 20. *Naumkin F.Y.* Molecular versus atom-atom interaction anisotropy in the case of the Ar–N₂ van der Waals system // Mol. Phys. 1997. V. 90. N 6. P. 875–888.
 21. *Beneventi L., Casavecchia P., Volpi G.G., Wong C.C.K., McCourt F.R.W.* Multiproperty determination of a new N₂–Ar intermolecular interaction potential energy surface // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 10. P. 7926–7939.
 22. *Ter Horst M.A., Jameson C.J.* Classical trajectories on simple model potentials and other data // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. N 11. P. 4431–4446.
 23. *De Dios A.C., Jameson C.J.* The ¹²⁹Xe nuclear shielding surfaces for Xe interacting with linear molecules CO₂, N₂ and CO // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. N 11. P. 4253–4270.
 24. *Groenenboom G.C., Struniewicz I.M.* Three-dimensional ab initio potential energy surface for He–O₂ // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 21. P. 9562–9566.
 25. *Cybulski S.M., Burcl R., Szczesniak M.M., Chalasinski G.* Ab initio study of the O₂(X³Σ_g⁻) + He (¹S) van der Waals cluster // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. N 20. P. 7997–8002.
 26. *Beneventi L., Casavecchia P., Pirani F., Vecchiocattivi F., Volpi G.G., Brocks G., van der Avoird A., Heijmen B., Reuss J.* The Ne–O₂ potential energy surface from high-resolution diffraction and glory scattering experiments and from the Zeeman spectrum // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. N 1. P. 195–204.
 27. *Cybulski S.M., Kendall R.A., Chalasinski G., Severson M.W., Szczesniak M.M.* Ab initio study of the O₂(X³Σ_g⁻) + Ar (¹S) van der Waals interaction // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 18. P. 7731–7737.
 28. *Aquilanti V., Ascenzi D., Cappelletti D., De Castro M., Pirani F.* Scattering of aligned molecules. The potential energy surfaces for the Kr–O₂ and Xe–O₂ systems // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 10. P. 3898–3910.
 29. *Булдаков М.А., Черепанов В.Н.* Электронная поляризуемость молекул N₂ и O₂: роль обменных взаимодействий // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 11. С. 1015–1020.
 30. *Bishop D.M., Pipin J.* Static electric properties of H and He // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 236. N 1–2. P. 15–18.
 31. *Bishop D.M., Cybulski S.M.* Calculation of electromagnetic properties of the noble gases // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 211. N 2–3. P. 255–258.
 32. *Kumar A., Meath W.J.* Integrated dipole oscillator strengths and dipole properties for Ne, Ar, Kr, Xe, HF, HCl and HBr // Can. J. Chem. 1985. V. 63. N 7. P. 1616–1630.
 33. *Maroulis G., Thakkar A.J.* Quadrupole polarizabilities and hyperpolarizabilities of Kr and Xe from fourth-order many-body perturbation theory calculations // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 12. P. 7320–7323.
 34. *Радицг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.

M.A. Buldakov, V.N. Cherepanov, N.S. Nagornova. **Polarizability of the van der Waals complexes N₂...Y and O₂...Y (Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe). I. Stable configurations.**

In the framework of the modified DID theory, the analytical expressions for the polarizability tensor components of the van der Waals complexes X₂...Y (Y = He, Ne, Ar, Kr, Xe, and X = N, O), being in stable configurations were obtained. Polarizability values of these complexes for the stable configurations were calculated. Changes of the complex polarizability tensor were estimated for the molecule approaching a noble atom of inert gas.