

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.375:539.194

М.А. Булдаков*, В.Н. Черепанов

Комбинационное рассеяние света димерами $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск
Томский государственный университет

Поступила в редакцию 11.08.2003 г.

В рамках модифицированной теории Зильберштейна проведен расчет сечений рассеяния и степеней деполаризации рассеянного света для основной колебательной полосы молекул N_2 и O_2 в спектрах комбинационного рассеяния димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ при различных расстояниях между молекулами в димере. Вычислены сечения рассеяния и степени деполаризации рассеянного света для некоторых равновесных конфигураций димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$.

Введение

Слабосвязанные комплексы присутствуют в любых молекулярных газах, в том числе и в атмосфере Земли, где они наряду с компонентами атмосферы участвуют во всех атмосферных процессах. В последнее время проводятся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования различных свойств слабосвязанных молекулярных комплексов [1, 2]. Одной из важнейших характеристик комплексов является их тензор поляризуемости, который определяет вклад комплексов в показатель преломления газовых сред и параметры рэлеевского и комбинационного рассеяния света.

Колебательное комбинационное рассеяние света молекулярными комплексами возникает при наличии в последних колебательных движений ядер. Спектр колебательного комбинационного рассеяния комплексов сложен и состоит из отдельных колебательных полос, которые обусловлены или внутримолекулярными колебаниями (колебаниями ядер внутри отдельной молекулы в комплексе), или межмолекулярными колебаниями (относительными колебаниями и вращениями молекул в комплексе). Интенсивность и поляризационные характеристики отдельной колебательной полосы в спектрах комбинационного рассеяния комплекса определяются его тензором первой производной поляризуемости по соответствующей колебательной координате.

В частности, для комплексов $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ характеристики полос, связанные с внутримолекулярными колебаниями в молекулах N_2 и O_2 , определяются тензорами первой производной поляризуемости комплексов по межъядерному расстоянию этих молекул. В настоящее время в научной литературе отсутствует информация о тензоре первой производной поляризуемости димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ по межъядерному расстоянию молекул N_2 и O_2 . В связи с этим представляет интерес для различных конфигураций димеров азота и кислорода рассчитать тензоры первой производной поляризуемо-

сти и на этой основе определить сечения и степени деполаризации соответствующих полос в спектрах комбинационного рассеяния.

Метод расчета

Димеры азота и кислорода относятся к классу ван-дер-ваальсовских молекулярных комплексов. Поскольку энергия связи молекул в димерах $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ примерно на три порядка меньше энергии диссоциации этих молекул [3], то данные димеры можно рассматривать как пару слабосвязанных молекул, с высокой точностью сохраняющих свои механические свойства, но отличающихся своими электрическими свойствами. Спектр комбинационного рассеяния таких комплексов будет состоять из двух групп колебательных полос: первая группа включает в себя две полосы, обусловленные внутримолекулярными колебаниями ядер в молекулах димера, а вторая — четыре (или пять в случае линейных димеров) полосы, связанные с относительными колебаниями и вращениями молекул в димере. При этом в спектре комбинационного рассеяния колебательные полосы первой группы практически совпадают с колебательной полосой свободной молекулы. Колебательные полосы второй группы имеют комбинационные частоты, значительно отличающиеся от частот колебательных полос первой группы и в данной работе не рассматриваются.

Будем рассматривать димер свободно ориентированным в пространстве, возбуждающее лазерное излучение линейно-поляризованным, а наблюдение рассеянного света проводящимся под углом 90° к направлению вектора напряженности возбуждающего электрического поля. Вследствие того, что колебательные полосы первой группы практически неразличимы, дифференциальное сечение рассеяния димера σ представляет собой сумму дифференциальных сечений рассеяния димера σ_i ($i = 1, 2$) для этих полос:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (1)$$

Дифференциальное сечение рассеяния σ_i в гармоническом приближении может быть записано в виде [4]:

$$\sigma_i = 16\pi^4 (\omega_0 - \omega_i)^4 \left[(\alpha'_i)^2 + \frac{7}{45} (\gamma_i)^2 \right], \quad (2)$$

где ω_0 — частота возбуждающего излучения, см^{-1} , и ω_i — частота комбинационного колебательного перехода, см^{-1} , i -й молекулы в димере. Инварианты тензора первой производной поляризуемости димера по колебательной координате i -й молекулы в (2) выражаются через его компоненты $(\alpha'_{km})_i$ в декартовой системе координат следующим образом:

$$\alpha'_i = \frac{1}{3} \left[(\alpha'_{xx})_i + (\alpha'_{yy})_i + (\alpha'_{zz})_i \right] \quad (3)$$

и

$$(\gamma_i)^2 = \frac{1}{2} \{ [(\alpha'_{zz})_i - (\alpha'_{xx})_i]^2 + [(\alpha'_{zz})_i - (\alpha'_{yy})_i]^2 + [(\alpha'_{yy})_i - (\alpha'_{xx})_i]^2 + 6[(\alpha'_{xz})_i^2 + (\alpha'_{xy})_i^2 + (\alpha'_{yz})_i^2] \}. \quad (4)$$

Степень деполаризации рассеянного света для димера можно представить в виде

$$\rho = (\sigma_1^\perp + \sigma_2^\perp) / (\sigma_1^\parallel + \sigma_2^\parallel), \quad (5)$$

где

$$\sigma_i^\perp = 16\pi^4 (\omega_0 - \omega_i)^4 \frac{1}{15} (\gamma_i)^2 \quad (6)$$

и

$$\sigma_i^\parallel = 16\pi^4 (\omega_0 - \omega_i)^4 \left[(\alpha'_i)^2 + \frac{4}{45} (\gamma_i)^2 \right]. \quad (7)$$

Расчет инвариантов α'_i и $(\gamma_i)^2$ проведем в рамках модифицированной теории Зильберштейна [5]. Следуя этой модели, каждая молекула (N_2 или O_2) в димере представляется в виде двух эффективных атомов, поляризуемость которых равна половине поляризуемости самой молекулы. При таком определении эффективная поляризуемость атомов анизотропна и зависит от межъядерного расстояния молекулы. В результате компоненты тензора поляризуемости димера примут вид

$$\alpha_{km}(r_1, r_2, R) = c_{km}^{(0)}(r_1, r_2) + \frac{c_{km}^{(3)}(r_1, r_2)}{R^3} + \frac{c_{km}^{(5)}(r_1, r_2)}{R^5} + \frac{c_{km}^{(6)}(r_1, r_2)}{R^6} + \frac{c_{km}^{(7)}(r_1, r_2)}{R^7} + \frac{c_{km}^{(8)}(r_1, r_2)}{R^8} + \frac{c_{km}^{(9)}(r_1, r_2)}{R^9} + \dots, \quad (8)$$

где R — расстояние между центрами масс взаимодействующих молекул, а коэффициенты $c_{km}^{(l)}(r_1, r_2)$ зависят от внутримолекулярных межъядерных расстояний r_1 и r_2 и взаимной ориентации молекул в димере. Компоненты тензора первых производ-

ных поляризуемости могут быть получены из (8) дифференцированием по $\xi_i = (r_i - r_i^0)/r_i^0$:

$$\alpha'_{km}(R) = \left[\partial \alpha_{km}(r_1, r_2, R) / \partial \xi_i \right]_{r_1=r_1^0, r_2=r_2^0}, \quad (9)$$

где r_1^0 и r_2^0 — равновесные межъядерные расстояния первой и второй молекулы.

Анализ параметров комбинационного рассеяния димеров $\sigma(R)$ и $\rho(R)$ удобно провести путем сравнения с аналогичными параметрами комбинационного рассеяния свободных молекул σ_0 и ρ_0 . Для этой цели введем фактор сечения рассеяния

$$F_\sigma(R) = \sigma(R) / (2\sigma_0) \quad (10)$$

и фактор степени деполаризации рассеянного света

$$F_\rho(R) = \rho(R) / \rho_0. \quad (11)$$

Введенные факторы отражают относительные изменения $\sigma(R)$ и $\rho(R)$ димера по отношению к паре свободных молекул, образующих димер.

Результаты расчета

В данной работе проведен расчет факторов $F_\sigma(R)$ и $F_\rho(R)$ для ряда конфигураций (рис. 1) взаимодействующих молекул в димерах $(\text{N}_2)_2$ и $(\text{O}_2)_2$. При расчетах использовались значения компонентов тензора первой производной поляризуемости эффективных атомов N и O:

$$\alpha'_{xx}^{(N)} = \alpha'_{yy}^{(N)} = 0,558 \text{ \AA}^3, \quad \alpha'_{zz}^{(N)} = 1,673 \text{ \AA}^3, \\ \alpha'_{xx}^{(O)} = \alpha'_{yy}^{(O)} = 0,348 \text{ \AA}^3, \quad \alpha'_{zz}^{(O)} = 1,943 \text{ \AA}^3,$$

которые вычислялись из соответствующих компонентов тензоров первых производных поляризуемости молекул N_2 и O_2 [6] (здесь x, y, z — декартовы координаты, связанные с молекулами N_2 и O_2).

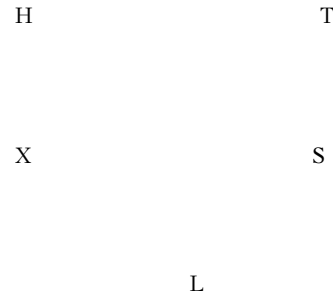


Рис. 1. Некоторые конфигурации димеров двухатомных молекул

На рис. 2 приведены факторы $F_\sigma(R)$ и $F_\rho(R)$ при различных межмолекулярных расстояниях R для конфигураций H, T, X, S и L взаимодействующих молекул в димерах $(\text{N}_2)_2$ и $(\text{O}_2)_2$. Анализ

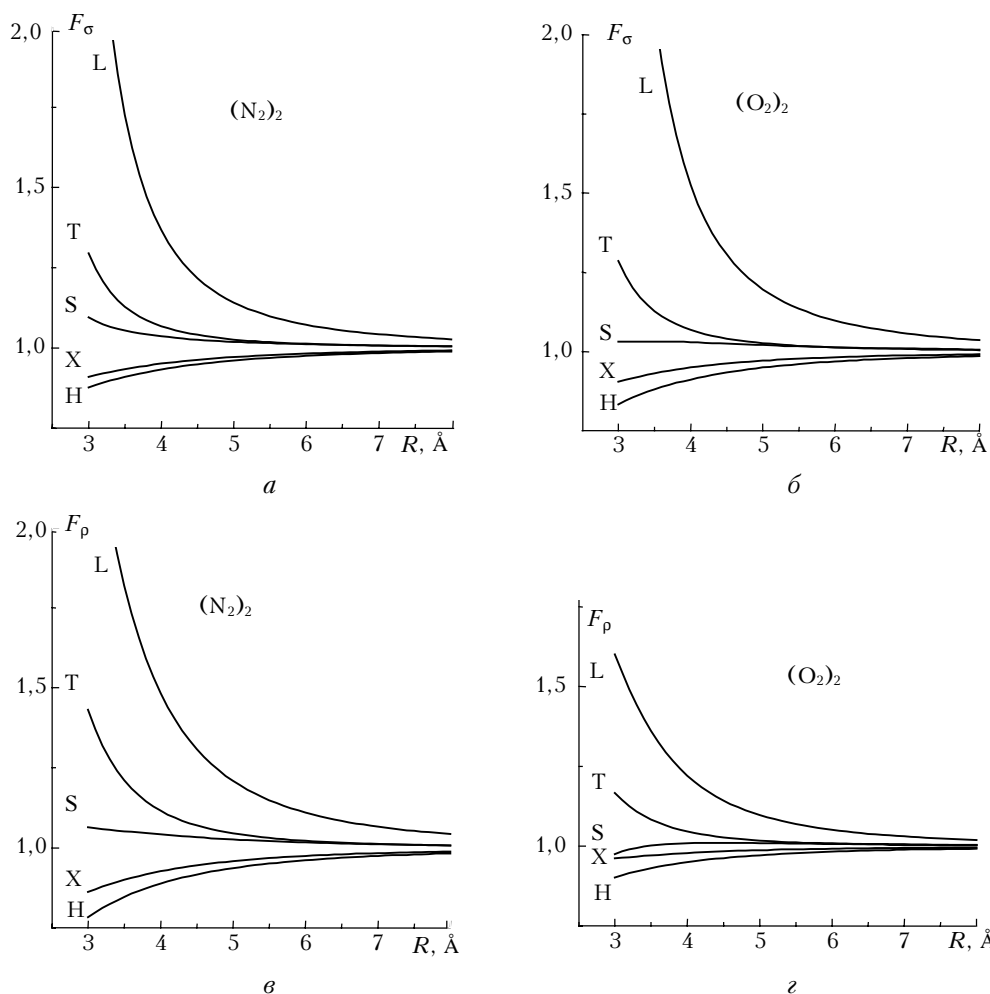


Рис. 2

полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

– отклонение факторов $F_{\sigma}(R)$ и $F_{\rho}(R)$ от единицы по мере сближения молекул в димерах, как правило, увеличивается;

– факторы $F_{\sigma}(R)$ и $F_{\rho}(R)$ с уменьшением R для Т- и L-конфигураций димеров монотонно возрастают, для Н- и X-конфигураций димеров монотонно уменьшаются, а для S-конфигурации димеров имеют более сложный характер;

– факторы $F_{\sigma}(R)$ для димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ близки друг к другу, а факторы $F_{\rho}(R)$ для димера $(O_2)_2$ заметно меньше, чем для димера $(N_2)_2$.

Наибольший интерес представляют величины факторов $F_{\sigma}(R_e)$ и $F_{\rho}(R_e)$ для равновесных положений различных конфигураций димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$. В таблице приведены рассчитанные значения этих факторов для конфигураций Н, Х, Т, S и L, равновесные межмолекулярные расстояния R_e , которых взяты из *ab initio* расчетов работ [7, 8]. Видно, что для рассмотренных конфигураций значения факторов $F_{\sigma}(R_e)$ лежат в интервалах 0,92–1,12 и 0,86–1,29, а значения факторов $F_{\rho}(R_e)$ в интервалах 0,86–1,18 и 0,92–1,14 для димеров

$(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ соответственно. Значения факторов $F_{\sigma}(R_e)$ и $F_{\rho}(R_e)$ для других возможных конфигураций димеров лежат внутри указанных интервалов, поскольку конфигурации L- и H-димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ обладают предельными значениями факторов.

Факторы F_{σ} и F_{ρ} для димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$

Кон- фи- гура- ция	$(N_2)_2$				$(O_2)_2$			
	$D_e,$ см ⁻¹	$D_e,$ Å	$F_{\sigma}(R_e)$	$F_{\rho}(R_e)$	$D_e,$ см ⁻¹	$D_e,$ Å	$F_{\sigma}(R_e)$	$F_{\rho}(R_e)$
	[7]	[7]			[8]	[8]		
T	75,97	4,15	1,057	1,098	61,86	4,02	1,067	1,045
X	52,01	3,63	0,939	0,908	123,0	3,28	0,920	0,967
H	44,30	3,70	0,920	0,865	128,6	3,33	0,867	0,923
L	6,83	5,22	1,120	1,179	45,18	4,55	1,291	1,137
S	80,79	4,09	1,033	1,039	37,53	4,39	1,026	1,010

Как видно из таблицы, энергии диссоциации димеров D_e невелики и различны для разных конфигураций. Поэтому в реальных газовых средах димеры существуют в различных конфигурациях, и только при очень низких температурах димеры находятся в наиболее стабильных конфигурациях: S – для $(N_2)_2$ и H – для $(O_2)_2$. В соответствии с этим по мере возрастания температуры газа практическое значение приобретают факторы, усредненные по

конфигурациям димеров с учетом их заселения. Температурное поведение этих факторов будет аналогично показанному в [9] для инвариантов тензора поляризуемости димеров $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$, т.е. при очень низких температурах они будут совпадать с факторами $F_\sigma(R_e)$ и $F_\rho(R_e)$ для наиболее стабильных конфигураций димеров, а при повышении температуры газа они будут стремиться к факторам для димеров, в которых молекулы находятся на некотором расстоянии \bar{R}_e и практически свободно ориентированы.

Приведенные в данной работе факторы $F_\sigma(R)$ и $F_\rho(R)$ рассчитаны для всей колебательной полосы $0 \rightarrow 1$ спектров комбинационного рассеяния димеров. Однако полученные результаты в целом справедливы и для отдельной Q -ветви этой колебательной полосы.

Заклучение

Предложенный нами в работе [5] метод расчета тензора поляризуемостей пары взаимодействующих двухатомных молекул развит для вычисления тензора первой производной поляризуемости димера по межъядерной координате отдельной молекулы в димере. Данный метод позволил проследить за изменениями сечений рассеяния и степеней деполаризаций рассеянного света для основных колебательных полос в спектре спонтанного комбинационного рассеяния света молекул N_2 и O_2 при их димеризации. Пренебрежение изменением механических свойств молекул при их сближении может

привести к небольшим изменениям полученных результатов. Несмотря на это, мы полагаем, что найденные закономерности в первом приближении справедливы.

1. *Wormer P.E.S., van der Avoird A.* Internuclear potentials, internal motions, and spectra of van der Waals and hydrogen-bonded complexes // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 11. P. 4109–4143.
2. *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.
3. *Смирнов Б.М.* Ван-дер-ваальсовские молекулы // *Успехи физ. наук.* 1984. Т. 142. Вып. 1. С. 31–60.
4. *Шрёттер Х., Клёкнер Х.* Сечения комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях // *Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях.* М.: Мир, 1982. С. 154–202.
5. *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.
6. *Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Попова Т.Н.* Поляризуемость молекул N_2 и O_2 // *Оптика и спектроскопия.* 1987. Т. 62. Вып. 3. С. 519–523.
7. *Wada A., Kanamori H., Iwata S.* Ab initio MO studies van der Waals molecules $(N_2)_2$: Potential energy surface and internal motion // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. N 21. P. 9434–9438.
8. *Bussery B., Wormer P.E.S.* A van der Waals intermolecular potential for $(O_2)_2$ // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. N 2. P. 1230–1239.
9. *Булдаков М.А.* Поляризуемость димеров азота и кислорода: температурная зависимость // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15. № 9. С. 834–837.

M.A. Buldakov, V.N. Cherepanov. Raman scattering by the $(N_2)_2$ and $(O_2)_2$ dimers.

In the frame of the modified DID theory, the cross sections and depolarization degrees of scattered light for the ground vibrational band of N_2 and O_2 molecules in Raman spectra of the $(N_2)_2$ and $(O_2)_2$ dimers for different intermolecular distances have been calculated. The cross sections and depolarization degrees of scattered light for some equilibrium configurations of the $(N_2)_2$ and $(O_2)_2$ dimers have been calculated as well.