

А.Е. Протасевич¹, В.И. Стариков^{1, 2}

Влияние колебательных возбуждений на критические параметры в газах полярных нежестких молекул

¹ Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Поступила в редакцию 8.02.2002 г.

Проведен расчет критических констант в газах полярных молекул аммиака и воды, допускающих колебание большой амплитуды. Расчет проведен через вириальные коэффициенты, определенные для различных концентраций молекул, в которых возбуждены нежесткие моды колебаний. Использовался модельный потенциал, учитывающий диполь-дипольное и диполь-квадрупольное (для водяного пара) взаимодействие. Показано, что изменение дипольного момента молекул вследствие возбуждения нежесткой моды колебаний ведет к зависимости критических констант газов от концентрации возбужденных молекул.

Введение

Молекулы аммиака и воды относятся к нежестким молекулам, допускающим колебание большой амплитуды. В аммиаке – это инверсионное движение, при котором атом азота туннелирует через плоскость, образованную атомами водорода. В молекуле воды – это деформационное (изгибное) колебание, связанное с изменением угла НОН. При возбуждении соответствующих мод колебаний ряд спектроскопических констант испытывает аномально резкие изменения [1], в том числе и дипольные моменты молекул [2–4].

Данная статья посвящена исследованию влияния возбуждений инверсионной (для аммиака) и изгибной (для воды) моды колебаний на критические константы соответствующих газов. Исследование основано на использовании вириального уравнения состояния газа

$$PV/RT = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + \dots, \quad (1)$$

где P – давление; V – молярный объем; T – температура; R – универсальная газовая постоянная. Второй $B(T)$ и третий $C(T)$ вириальные коэффициенты являются функциями только температуры и межмолекулярного потенциала. Обоснование использования этого уравнения для определения критических констант (точек) газов дано, например, в [5]. Для критических точек справедливо соотношение [5, 6]:

$$(\partial P / \partial V)_T = (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0. \quad (2)$$

Из (1) (при учете только слагаемых, содержащих $B(T)$, $C(T)$) и (2) следует, что

$$3C_{кр} = B_{кр}^2, \quad (3)$$

где $B_{кр}$, $C_{кр}$ – значения второго и третьего вириальных коэффициентов в критической точке. Это уравнение используется для определения критической температуры $T_{кр}$. Критические объем и давление вычисляются из (1) и (3):

$$V_{кр} = -B_{кр}; \quad (4)$$

$$P_{кр} = kT_{кр}/3V_{кр} \quad (5)$$

(k – постоянная Больцмана). Таким образом, для расчета критических констант необходимо определить второй и третий вириальные коэффициенты. Для случаев, когда внутримолекулярные движения не учитывались, расчеты B , C и критических констант проводились неоднократно (см., например, [5, 7, 8]).

1. Межмолекулярный потенциал

При расчетах вириальных коэффициентов использовался парный модельный потенциал

$$\phi_{12}(r, n, m) = 4\epsilon\{(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6\} - \mu_n^{(1)} \mu_m^{(2)} / r^3 g(\theta_1, \theta_2, \phi), \quad (6)$$

где σ и ϵ – силовые постоянные, характеризующие неполярную часть потенциала (потенциал Леннарда-Джонса [7, 9]); r – расстояние между молекулами; $\mu_n^{(1)}$ и $\mu_m^{(2)}$ – дипольные моменты молекул «1» и «2», находящиеся в колебательных состояниях (n) и (m) соответственно; вид функции $g(\theta_1, \theta_2, \phi)$, определяющей взаимное расположение диполей, хорошо известен [7, 9]. Потенциал (6) – это модельный потенциал Штокмайера [7, 8, 10], в котором дипольные моменты взаимодействующих молекул зависят от колебательных состояний. Значения дипольных моментов μ_n для разных инверсионных состояний аммиака ($n = v_2$ – инверсионное квантовое число) вычислены в [2], значения μ_n для воды ($n = v_2$ – изгибное квантовое число) – в [3, 4].

В [8] отмечено, что потенциал Штокмайера не совсем пригоден для расчета третьего вириального коэффициента молекулы воды, особенно при малых температурах. Это связывалось с тем, что такой потенциал не учитывает высших мультиполей, поэтому

нами наряду с потенциалом (6) для H_2O использовался потенциал

$$\begin{aligned} \varphi'_{12}(r, n, m) = & \varphi_{12}(r, n, m) - \\ & - (3/2\mu_n^{(1)} Q/r^3)h - (3/2\mu_m^{(2)} Q/r^3)h', \end{aligned} \quad (7)$$

учитывающий диполь-квадрупольное взаимодействие. Здесь Q – квадрупольный момент молекулы, одинаковый для всех колебательных состояний, функции h и h' представляют собой угловую зависимость взаимодействий диполя молекулы «1» – квадруполь молекулы «2» и диполя молекулы «2» – квадруполь молекулы «1» соответственно:

$$\begin{aligned} h = & h((\mathbf{n}_1, \mathbf{e}_{12}), (\mathbf{n}_2, \mathbf{e}_{12}), (\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)) = \\ = & \frac{1}{2} [5(\mathbf{n}_1, \mathbf{e}_{12})^2 (\mathbf{n}_2, \mathbf{e}_{12}) - \\ & - 2(\mathbf{n}_1, \mathbf{e}_{12}) (\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) - (\mathbf{n}_2, \mathbf{e}_{12})], \end{aligned} \quad (8)$$

где \mathbf{n}_1 и \mathbf{n}_2 – единичные векторы вдоль диполей молекул «1» и «2»; \mathbf{e}_{12} – единичный вектор вдоль r , направленный от молекулы «1» к молекуле «2»; $h' = -h((\mathbf{n}_2, \mathbf{e}_{12}), (\mathbf{n}_1, \mathbf{e}_{12}), (\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2))$.

2. Вириальные коэффициенты

Для данного газа параметры $T_{\text{кр}}$, $B_{\text{кр}}$ и $C_{\text{кр}}$ являются константами. Если распределение молекул по состояниям не является равновесным, то такой газ рассматривается как многокомпонентная газовая смесь с другими значениями критических параметров. Второй $B(T)$ и третий $C(T)$ вириальные коэффициенты для такой многокомпонентной газовой смеси вычисляются по формулам [7]:

$$B(T) = \sum_n \sum_m x_n x_m B_{nm}(T), \quad (9)$$

$$C(T) = \sum_n \sum_m \sum_s x_n x_m x_s C_{nms}(T), \quad (10)$$

где x_n – концентрация молекул, находящихся в состояниях (n); B_{nm} , C_{nms} – вторые и третьи вириальные коэффициенты для чистой компоненты, т.е. для газа, содержащего 100% возбужденных молекул. Если индексы не совпадают, то B_{nm} и C_{nms} – перекрестные вириальные коэффициенты, определяемые потенциалами (6) или (7) с $(n) \neq (m)$. Схема расчета второго вириального коэффициента изложена в [7] и третьего для полярных молекул – в [8]. Здесь использованы модификации этих схем с учетом того, что дипольные моменты молекул могут быть различными. Кроме того, расчет третьего вириального коэффициента был обобщен на случай, когда учитывается диполь-квадрупольное взаимодействие молекул.

В качестве контроля проводилось сравнение вычисленных значений вириальных коэффициентов для аммиака и воды, содержащих 100% молекул в основном колебательном состоянии с $\mu_0 = 1,47$ Д (для аммиака) и с $\mu_0 = 1,85$ Д (для воды) с результатами расчетов из [7, 8] (значения параметров σ и ϵ брались из соответствующих работ). Максимальное от-

личие получено для водяного пара при низких температурах: для $T = 373$ К отличие во втором вириальном коэффициенте $\Delta B = |(B - B')/B'|$ (B' – вычисленное в [7] значение второго вириального коэффициента) составило около 7%, в третьем – ($\Delta C = |(C - C')/C'|$) – около 13% при $T = 532$ К (C' вычислено в [8]). Вычисления второго вириального коэффициента для воды и аммиака, проведенные с более точным парным потенциалом и с различными значениями параметров σ и ϵ в потенциале Леннарда-Джонса, представлены в [13].

3. Аммиак

Внутримолекулярный потенциал молекулы аммиака содержит барьер к инверсионному движению, приблизительно равный 2000 см^{-1} [1]. Более всего потенциальным барьером «возмущена» инверсионная пара уровней энергий с $v_2 = 2$ (одна из инверсионных компонент находится под барьером к инверсии, другая – над барьером). Перевод молекулы в возбужденное инверсионное состояние с $v_2 = 2$ делает плоскую конфигурацию наиболее вероятной. На это же состояние приходится и минимальное значение дипольного момента $\mu_{v_2=2} \approx 0,95$ Д.

На рис. 1 показана зависимость приведенного третьего вириального коэффициента $C_n^* \equiv C_{nmm}/b_0$

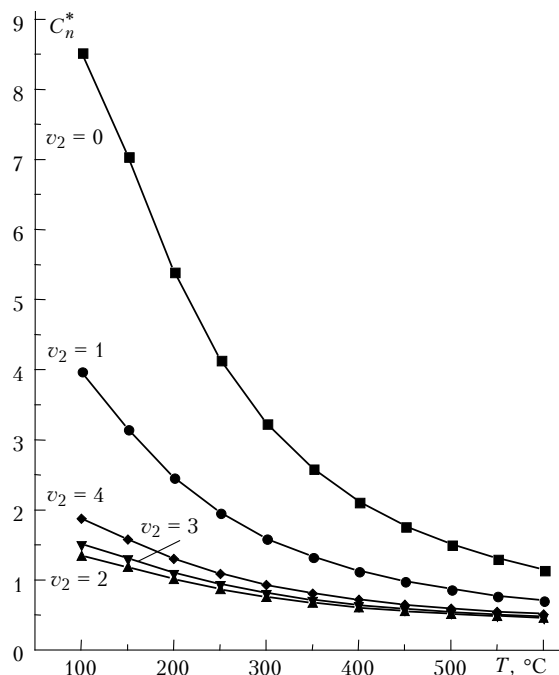


Рис. 1. Зависимость приведенного третьего вириального коэффициента аммиака от температуры при 100%-й концентрации инверсионно-возбужденных молекул

($b_0 = 22,12 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) от температуры для 100%-й концентрации возбужденных молекул ($\sigma = 2,60 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 320 \text{ К}$). Видно, что значение C_n^* минимально для $n = v_2 = 2$. Расчет критических точек по формулам (3) – (5) для газа, содержащего все молекулы в основном состоянии, приводит к значениям $T_{\text{кр}} = 428 \text{ К}$,

$V_{кр} = 100 \text{ см}^3/\text{моль}$, $P_{кр} = 116 \text{ атм}$. Экспериментальные значения: $T_{кр} = 405,5 \text{ К}$, $V_{кр} = 72,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, $P_{кр} = 111,5 \text{ атм}$ [11]. Расчет критических точек для бoльцмановского распределения молекул по энергиям ($x_n = g_n \exp(-E_n/kT)/Q_V$, g_n – вырожденность колебательного уровня с энергией E_n , Q_V – колебательная статсумма) приводит к значениям, мало отличающимся от приведенных выше.

Среди критических точек с изменением концентрации возбужденных молекул наиболее быстро меняется величина $V_{кр}$. На рис. 2 показана зависимость критического объема $V_{кр}$ от концентрации инверсионно-возбужденных молекул.

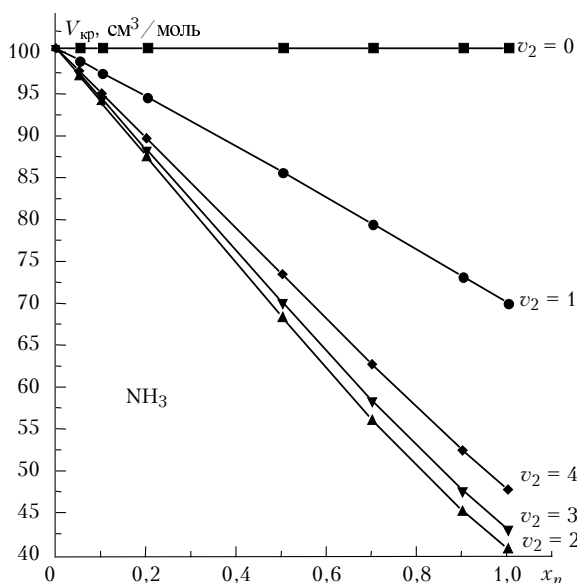


Рис. 2. Зависимость критического объема $V_{кр}$ для NH_3 от концентрации инверсионно-возбужденных молекул

Видно, что зависимость может быть существенной: перевод 10% молекул в первое возбужденное инверсионное состояние с $v_2 = 1$ изменяет величину $V_{кр}$ на 2,5%, в возбужденное состояние с $v_2 = 2$ – на 5%.

На рис. 3 представлена зависимость критического давления от концентрации инверсионно-возбужденных

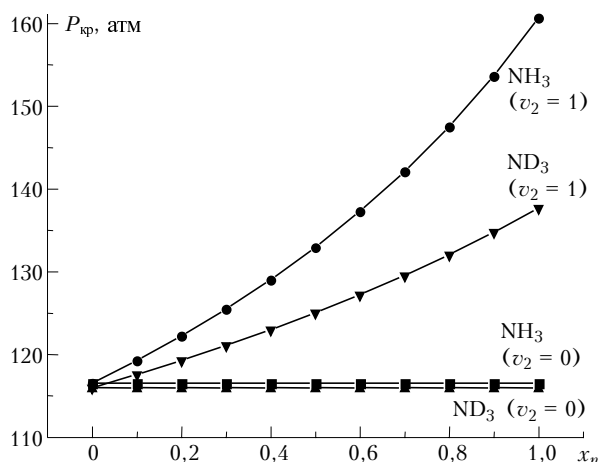


Рис. 3. Зависимость критического давления $P_{кр}$ для NH_3 и ND_3 от концентрации молекул, находящихся в состояниях с $v_2 = 0$ и 1

молекул NH_3 и ND_3 для инверсионных состояний с $v_2 = 0$ и 1. При возбуждении 10% молекул в состояние с $v_2 = 2$ ($(P_{кр})_{\text{NH}_3} - (P_{кр})_{\text{ND}_3} \approx 2,3 \text{ (атм)}$).

4. Водяной пар

С возбуждением изгибного квантового числа значение дипольного момента молекулы уменьшается. При $0 \leq v_2 \leq 4$ изменение $\Delta\mu = |(\mu_{v_2} - \mu_0)/\mu_0|$ составляет 7,5% [3, 4]. Это приводит к уменьшению вириальных коэффициентов с ростом концентрации возбужденных молекул. Для расчета вириальных коэффициентов использовались потенциалы (6) и (7). Включение диполь-квадрольного взаимодействия в (7) приводит к значительным изменениям величины третьего вириального коэффициента C_3 (в сравнении с расчетами при использовании потенциала (6)) при малых температурах: для $T = 484 \text{ К}$ изменения достигают 50%. С ростом температуры значения C_3 , вычисленные с помощью (6) и (7), практически совпадают: при $T = 650 \text{ К}$ различия в значениях C_3 всего 3,5%.

Для молекулы H_2O вычисленные изменения критических параметров с изменением концентрации возбужденных молекул при небольших возбуждениях квантового числа v_2 менее значительны, чем для аммиака. Так, для критического давления $P_{кр}$ при $0 \leq v_2 \leq 4$ и при изменении концентрации x_n от 0 до 20% изменение $P_{кр}$ не превышает 1%. При этом изменения $T_{кр}$ и $V_{кр}$ достигают 2%.

На рис. 4 представлен расчет зависимости критической температуры $T_{кр}$ от концентрации молекул x_n (экспериментальное значение $T_{кр} = 647 \text{ К}$ [11]). Расчет проведен с параметрами $\sigma = 2,713 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 350 \text{ К}$,

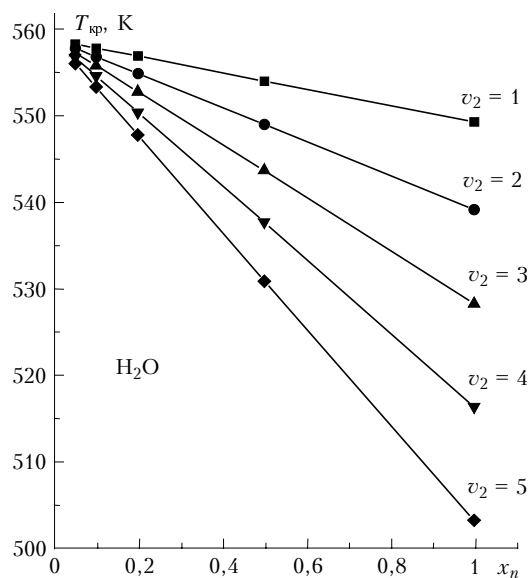


Рис. 4. Зависимость критической температуры водяного пара от концентрации молекул, в которых возбуждена изгибная мода колебаний

которые получены с помощью оптимизации методом наименьших квадратов расчетных значений второго вириального коэффициента с $\mu_0 = 1,85 \text{ Д}$, $Q = 1,83 \text{ Д} \cdot \text{\AA}$ и экспериментальных результатов [7].

В данной статье не ставилась цель определить оптимальные параметры σ и ϵ для потенциалов (6) или (7). Такие параметры определяются из экспериментальных данных по термодинамическим и транспортным характеристикам газа. Полученные значения зависят как от используемых экспериментальных данных, так и от метода восстановления параметров. Так, например, в [12] для потенциала (6) молекулы H_2O приведено три набора параметров для σ и ϵ , полученных из восстановления экспериментальных данных по вязкости различными методами. Значения σ в этих наборах меняются от 2,52 до 2,80 Å, а значения ϵ/k – от 260 до 775 К, т.е. наиболее сильно меняется значение параметра ϵ , определяющего глубину потенциала.

В нашем случае, например, экспериментальное значение $T_{\text{кр}} = 647$ К для наиболее часто используемого значения $\sigma = 2,65$ Å может быть достигнуто в потенциале (7) при $\epsilon/k = 480$ К (это один из вариантов; расчет соответствует случаю, когда все молекулы находятся в основном колебательном состоянии). Из рис. 4 видно, что большие изменения в $T_{\text{кр}}$ достигаются при больших концентрациях возбужденных молекул и при многократном возбуждении изгибной моды колебания. Аналогичное поведение получено и для $V_{\text{кр}}$.

Заключение

В работе проведен расчет зависимости критических констант аммиака и водяного пара от концентрации молекул, в которых возбуждено колебание большой амплитуды. Основные результаты показаны на рис. 1 – 4.

Возбуждение нежесткой моды колебания ведет к изменениям равновесной конфигурации молекулы и, как следствие, к изменению ее электрооптических параметров, что и приводит к изменению межмолекулярных сил взаимодействия. Наиболее существенными такие изменения должны быть для полярных нежестких молекул с большим значением дипольного мо-

мента в основном состоянии либо для молекул, вовсе не обладающих дипольным моментом в равновесной конфигурации, но приобретающих его при возбуждении какой-либо моды колебания.

Количественные расчеты, проведенные в работе для критических параметров аммиака и воды, показывают, что изменения этих параметров в ряде случаев могут быть значительны, более того, они могут быть разными для различных изотопических модификаций молекул.

1. Стариков В.И., Тютерев В.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Спектр, 1997. 230 с.
2. Špirko V., Čarský P. Ab initio study of the transition dipole moments of NH_3 and PH_3 in excited inversional states // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 87. № 2. P. 584–586.
3. Starikov V.I. and Michailenko S.N. Effective dipole moment operator for nonrigid H_2 -X-type molecules. Application to H_2O // J. Mol. Structure. 1992. V. 271. P. 119–131.
4. Mengel M. and Ensen P. A theoretical study of the Stark effect in triatomic molecules: Application to H_2O // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 169. N 1. P. 73–91.
5. Rowlinson J.S. The Critical Constants of Polar Gases // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 7. P. 831–833.
6. Куммель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.
7. Гуршфельдер Д.О., Куртис Ч.Ф., Берд Р. Межмолекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
8. Rowlinson J.S. The Third Virial Coefficients of Polar Cases // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. N 7. P. 827–831.
9. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
10. Stockmayer W.H. Second Virial Coefficients of Polar Cases // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. N 5. P. 398.
11. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1966. Т. 1. 1071 с.
12. Monchick L., and Mason E. A. Transport Properties in Polar Gases // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 5. P. 1676–1697.
13. MacRury T.B., Steele W.A. Calculations of the second virial coefficients for water and ammonia // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 8. P. 3366–3375.

A.E. Protasevich, V.I. Starikov. Effect of vibrational excitations on critical parameters in gases of polar nonrigid molecules.

Critical parameters in gases of polar molecules of ammonia and water, allowing vibrations of large amplitude, are calculated as functions of the concentration of vibrationally excited molecules. The calculation was conducted through virial coefficients. The model potential, taking into account dipole-dipole and dipole-quadrupole (for water vapor) interactions, was used. A change in the dipole moment of molecules caused by excitation of nonrigid vibrational mode is shown to lead to the dependence of critical constants of gases on the concentration of the excited molecules.