



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



К.Г. Тохадзе, Р.Е. Асфин, И.К. Тохадзе

СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

УДК 543.422

ББК 22.344

Т63

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, проф. *Г. С. Денисов*,
д-р физ.-мат. наук, проф. *Н. А. Тимофеев* (С.-Петербург. гос. ун-т)

*Печатается по решению
методической комиссии физического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета*

Т63 **Тохадзе К. Г., Асфин Р. Е., Тохадзе И. К.**
Спектроскопия молекулярных комплексов. — СПб.: Изд-во С.-Петербург.
ун-та, 2019. — 188 с.

ISBN 978-5-288-05978-0

В учебном пособии подробно рассмотрены вопросы спектроскопии молекулярных комплексов и освещено современное состояние их исследования. Обсуждаются общие характеристики межмолекулярных взаимодействий, основные причины изменения частот и интенсивностей спектральных переходов, анализируются спектральные изменения, вызванные появлением комплексов. Рассматриваются спектры различных комплексов, в том числе спектры водородной связи. Основное внимание уделено изучению простейших систем, способных участвовать в образовании комплексов в газе и в простейших монокатомных растворителях.

Пособие может быть использовано в учебном процессе в магистратуре и аспирантуре физического факультета по образовательной программе «Физика».

УДК 543.422

ББК 22.344

ISBN 978-5-288-05978-0

- © Санкт-Петербургский
государственный
университет, 2019
- © К. Г. Тохадзе, Р. Е. Асфин,
И. К. Тохадзе, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
ЧАСТЬ I. Межмолекулярные взаимодействия в газовой и жидкой фазах	8
Глава 1. Качественная картина межмолекулярных взаимодействий	—
1.1. Природа межмолекулярных сил	—
1.2. Классификация межмолекулярных взаимодействий	10
1.3. Дальнодействующие взаимодействия	11
1.3.1. Представление энергии взаимодействия в виде разложения по мультипольным моментам	—
1.3.2. Мультипольные взаимодействия двух молекул	13
1.3.3. Поляризационные взаимодействия	16
1.3.4. Дисперсионные взаимодействия	18
1.4. Силы отталкивания	23
1.5. Полуэмпирические модельные потенциалы. Определение параметров модельных потенциалов	24
Глава 2. Межмолекулярные взаимодействия в жидкости	32
2.1. Физические свойства жидкостей	—
2.2. Ячеечная модель жидкости	35
2.3. Парная функция распределения	39
2.4. Влияние среды на наблюдаемые спектры молекул	44
2.4.1. Модель Лорентца	46
2.4.2. Модель Онзагера	47
2.5. Изменение интенсивности полос поглощения в конденсированных средах	48
2.5.1. Галоидоводороды в растворе	50
2.5.2. Комплексный показатель преломления	55
2.6. Сдвиги полос поглощения	59
2.7. Компьютерное моделирование конденсированных систем	62
2.7.1. Ансамбли и размер системы	—
2.7.2. Метод молекулярной динамики	65
2.7.3. Метод Монте-Карло	67

2.7.4. Потенциалы в компьютерном моделировании. Распределенные центры взаимодействия	69
2.7.5. Моделирование молекулярных систем	72
2.7.6. Расчеты спектров с использованием теоремы Винера — Хинчина	81
2.7.7. Растворы HCl в сжиженных благородных газах	82
ЧАСТЬ II. Спектральные проявления комплексообразования	85
Глава 3. Процессы образования молекулярных комплексов	—
3.1. Кинетика образования комплексов	86
3.2. Эффективный потенциал взаимодействия	88
3.3. Экспериментальное исследование спектральных характеристик комплексов	89
3.3.1. Низкая температура → малые давления → большие оптические слои → высокое разрешение	90
3.3.2. Большие давления → пониженные температуры → многоходовые кюветы → низкое разрешение	—
3.3.3. Отсутствие равновесия → предельно низкие температуры → высокое разрешение	91
3.3.4. Вращательная спектроскопия комплексов в молекулярных пучках	—
3.3.5. Низкотемпературная матричная изоляция	92
3.3.6. Криогенная молекулярная спектроскопия	93
3.4. Двухатомные комплексы	94
3.4.1. Димеры инертных газов	95
3.4.2. Комплексы атомов инертных газов с галогенами	100
3.5. Трехатомные комплексы	102
3.5.1. Изотропное взаимодействие	103
3.5.2. Слабое взаимодействие	—
3.5.3. Сильное взаимодействие	106
3.5.4. Полу жесткая конфигурация	107
3.6. Комплексы галогидоводородов с атомами инертного газа Rg—HHal _n	—
3.6.1. Геометрическое строение комплексов	—
3.6.2. Спектральные характеристики комплексов	110
3.6.3. Функция дипольного момента простейших комплексов	118
Глава 4. Водородная связь	122
4.1. Общие характеристики комплексов с водородной связью	—
4.2. Измерение энергии комплексов с водородной связью	126
4.3. Расчеты систем с водородной связью	132
4.3.1. Квантово-механические расчеты характеристик комплексов с водородной связью	133
4.3.2. Метод Хартри — Фока	134
4.3.3. Базисные наборы	135
4.3.4. Учет электронных корреляций	136
4.3.5. Теория функционала плотности	138

4.3.6. Энергия связи комплекса	140
4.3.7. Равновесная геометрия комплекса	143
4.3.8. Спектральные характеристики комплексов	144
4.3.9. Электронное строение комплексов с водородной связью	149
4.4. Спектральные проявления водородной связи	151
4.4.1. Вращательные спектры	—
4.4.2. Характеристики комплексов	153
4.4.3. ИК-спектры поглощения	154
4.5. Формирование колебательных спектров систем с водородной связью	156
4.5.1. Комплекс $^{16}\text{O}^{19}\text{F}$	161
4.5.2. Комплекс $\text{HCN}\cdots\text{HF}$	162
4.5.3. Комплекс $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$	168
4.5.4. Спектральные моменты полос	170
4.5.5. Комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HF}$	171
4.6. Проявление водородной связи в электронных спектрах	176
4.7. Влияние среды на спектры поглощения комплексов	179
Литература	185

Часть I

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ

Глава 1

КАЧЕСТВЕННАЯ КАРТИНА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Начнем рассмотрение спектральных проявлений комплексообразования с анализа общей картины межмолекулярных взаимодействий. В большинстве систем изменения в спектрах, связанные с появлением молекулярных комплексов, возникают на фоне изменений в спектрах свободных молекул, причиной которых являются именно межмолекулярные взаимодействия. Возмущения молекул за счет столкновений с партнерами в газовой фазе и взаимодействий со средой в конденсированных системах приводят к существенным изменениям в спектрах. Меняется характер вращательного движения, регистрируются сдвиги полос, наблюдается уширение линий, изменяются интенсивности. Поскольку образование комплексов также приводит к тем или иным (зачастую в зависимости от энергии комплексов) изменениям в спектрах, необходимо качественно и количественно отделить образование комплексов от обычного влияния взаимодействий между молекулами.

1.1. ПРИРОДА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

Рассмотрим общие вопросы физики межмолекулярных взаимодействий на примере двух атомов или молекул **a** и **b**. Энергия системы на бесконечном расстоянии равна

$$E_{tot}(\infty) = E_a + E_b,$$

энергия системы на расстоянии R :

$$E_{tot}(R) = E_a + E_b + U(R),$$

т. е. энергия межмолекулярного взаимодействия (потенциал взаимодействия)

$$U(R) = E_{tot}(R) - E_{tot}(\infty)$$

равна работе, которую надо затратить на то, чтобы развести частицы **a** и **b** с расстояния R на ∞ :

$$U(R) = \int_R^{\infty} F(R') dR', \text{ где сила } F(R) = -dU/dR.$$

Если $F(R)$ — положительная величина, то это отталкивание, если отрицательная — притяжение.

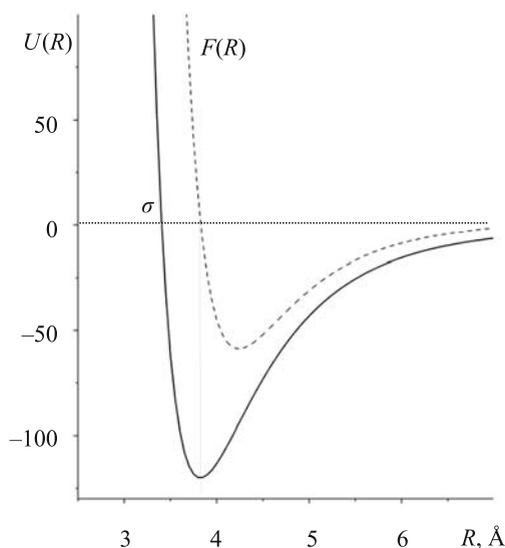


Рис. 1.1. Потенциал взаимодействия $U(R)$ двух атомов аргона (глубина ямы $\epsilon = 119.8$ К, $\sigma = 3.4$ Å) и зависимость силы $F(R)$ от межмолекулярного расстояния

В простейших случаях рассматриваются изотропные, адиабатические потенциалы (например, рис. 1.1), причем критерием применимости адиабатического приближения является большая величина так называемого параметра Мессе:

$$\xi_{mn} = \frac{a}{v} \omega_{mn} \gg 1,$$

где v — скорость движения частиц, ω_{mn} — частота перехода, a — расстояние, на котором заметно меняется волновая функция, время столкновения должно быть много больше времени перехода между адиабатическими термами.

В реальных системах число аргументов, от которых зависит потенциал взаимодействия, растет. Для описания взаимодействия атома с двухатомной

молекулой используются три аргумента $U(R, \theta, r)$, r — внутримолекулярное расстояние, θ — угол между осью двухатомной молекулы и линией, соединяющей центры тяжести взаимодействующих частиц. Для описания взаимодействия двух двухатомных молекул, обозначенных цифрами 1 и 2, используются 6 параметров $U(R, \theta_1, \theta_2, r_1, r_2, \varphi)$, здесь φ — угол поворота между осями двух двухатомных молекул.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Потенциал для взаимодействия двух молекул может быть представлен потенциальной кривой от одной переменной $U(R)$, если усреднить взаимодействие по внутримолекулярным координатам и ориентациям молекул в пространстве и откладывать по оси абсцисс расстояние R между центрами масс молекул. За счет относительно быстрого вращения двух частиц после усреднения можно рассматривать только изотропное взаимодействие.

В природе известны 4 вида межчастичных взаимодействий:

- 1) сильные ядерные взаимодействия;
- 2) слабые ядерные взаимодействия;
- 3) гравитационные взаимодействия;
- 4) электромагнитные взаимодействия.

Взаимодействия 1 и 2 характерны для области расстояний $\sim 10^{-3} \text{ \AA}$. Гравитационные взаимодействия слишком малы — так энергия взаимодействия двух атомов Ag на расстоянии $R = 4 \text{ \AA}$ составляет $U(R) = 7 \cdot 10^{-52} \text{ Дж} = 5.1 \cdot 10^{-29} \text{ К}$, а определяющую роль в межмолекулярных взаимодействиях (на расстоянии $1 \div 20 \text{ \AA}$) играют электромагнитные взаимодействия.

На рис. 1.2 изображен типичный вид межмолекулярного потенциала, для которого условно выделены три области межмолекулярных расстояний:

I — область близких расстояний, где потенциал имеет отталкивательный характер, здесь существен электронный обмен;

II — область минимума потенциала, положение минимума определяется балансом сил притяжения и отталкивания;

III — область больших расстояний, где межмолекулярные силы имеют характер притяжения, а обменом электронов можно пренебречь.

Для каждой из областей расстояний характерен свой тип межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и соответствующая зависимость потенциала $U(R)$ от расстояния.

В области *III* действуют электростатические мультипольные взаимодействия, индукционные взаимодействия и дисперсионные взаимодействия. По-

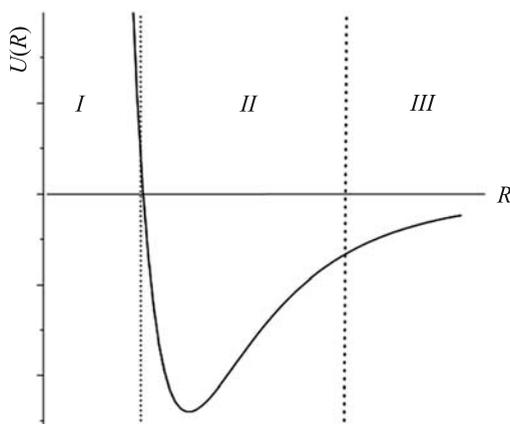


Рис. 1.2. Классификация межмолекулярных взаимодействий

следние имеют квантовую природу и действуют между любыми молекулами. Энергия индукционных и дисперсионных взаимодействий может быть определена во втором порядке теории возмущений.

Магнитные взаимодействия учитываются только в редких случаях.

Очевидно, что предлагаемая классификация приближенна и условна, но она, безусловно, полезна и позволяет проводить оценки потенциалов, не прибегая к сложным расчетам.

1.3. ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1.3.1. Представление энергии взаимодействия

в виде разложения по мультипольным моментам

Для описания межмолекулярных взаимодействий микросистем в первом приближении не существенна их квантово-механическая природа, поэтому они могут быть описаны классически как системы с определенным распределением электрических зарядов.

В простейшем случае можно рассмотреть систему с двумя зарядами (q' и q''), ось системы ориентирована вдоль оси Z (рис. 1.3). Если центр тяжести системы находится в начале координат $Z = 0$, то координаты зарядов равны $-Z'$ и Z'' . Рассмотрим потенциал в точке наблюдения P на расстоянии R от начала координат 0 и под углом θ . Электростатические свойства системы будем описывать в предположении, что ее линейные размеры малы по сравнению с расстоянием до точки наблюдения R .

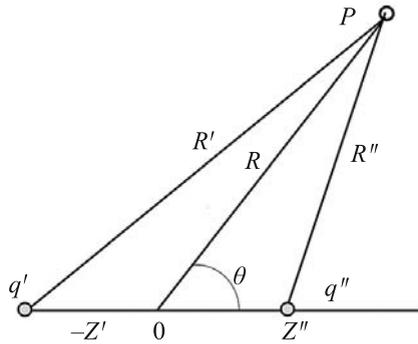


Рис. 1.3. Система с двумя зарядами

Электростатический потенциал, создаваемый электрическими зарядами в точке P , можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 U(R) &= \frac{q'}{R'} + \frac{q''}{R''} = \frac{q'}{\sqrt{R^2 + Z'^2 + 2Z'R \cos \theta}} + \\
 &+ \frac{q''}{\sqrt{R^2 + Z''^2 - 2Z''R \cos \theta}} = \frac{q' + q''}{R} + \\
 &+ \frac{q''Z'' - q'Z'}{R^2} \cos \theta + \frac{q'Z'^2 + q''Z''^2}{2R^3} (3 \cos^2 \theta - 1) + \dots = \\
 &= \frac{q}{R} + \frac{\mu \cos \theta}{R^2} + \frac{Q}{2} \cdot \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{R^3} + \dots
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Здесь использованы условия $Z' \ll R'$, $Z'' \ll R''$, $Z', Z'' \ll R$ и разложение в ряд по степеням R до n -й степени включительно. Таким образом, в случае системы зарядов с осевой симметрией получаем для потенциала $U(R)$ разложение (1.1), в котором вклад n -х мультипольных моментов последовательно уменьшается с ростом R . Также введены обозначения: $q = q' + q''$ — полный заряд системы; $\mu = q''Z'' - q'Z'$ — дипольный момент; $Q = q'Z'^2 + q''Z''^2$ — квадрупольный момент. Потенциал (1.1) зависит только от расстояния R от центра тяжести молекулы до точки наблюдения и называется *одноцентровым*.

В общем случае показано, что для цилиндрически симметричной (линейной) молекулы поле $U(R)$ на расстоянии R под углом θ (от 0 до π) к оси может быть представлено в виде

$$\begin{aligned}
 U(R) &= \frac{q}{R} + \frac{\mu}{R^2} P_1(\cos \theta) + \\
 &+ \frac{Q}{R^3} P_2(\cos \theta) + \frac{\Omega}{R^4} P_3(\cos \theta) + \frac{\Phi}{R^5} P_4(\cos \theta) + \dots,
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

где Ω , Φ — октупольный и гексадекапольный моменты; $P_k(\cos \theta)$ — соответствующие полиномы Лежандра: $P_1 = \cos \theta$, $P_2 = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$, $P_3 = \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$ и т. д. Представление энергии взаимодействия в виде суммы различных членов позволяет выделить члены, дающие наибольший вклад в данной области расстояний.

1.3.2. Мультипольные взаимодействия двух молекул

Рассмотрим простейший случай взаимодействия двух молекул (рис. 1.4), первая описывается зарядами q'_1 и q''_1 , вторая — q'_2 и q''_2 . Молекулы находятся на расстоянии R между центрами тяжести молекул при условии

$$R \gg Z'_1, Z''_1, Z'_2, Z''_2,$$

где Z'_k, Z''_k — расстояния между центром тяжести k -й молекулы и q'_k, q''_k соответственно.

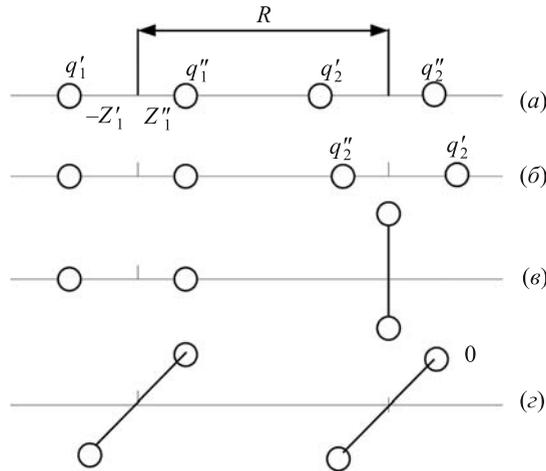


Рис. 1.4. Варианты модельного взаимодействия двух молекул

В данном случае энергия взаимодействия двух молекул равна

$$U_{el}(R) = q'_2 U(R(1)) + q''_2 U(R(2)),$$

где $R(1)$ — расстояние между центром тяжести первой молекулы и q'_2 ; $R(2)$ — расстояние между центром тяжести первой молекулы и q''_2 . В случае (a) $\theta_1 = 0$

и $\theta_2 = 0$, тогда $R(1) = R - Z'_2$ и $R(2) = R + Z''_2$. В результате получим

$$U_{el}(R) = \frac{q_1 q_2}{R} + \frac{\mu_1 q_2 - \mu_2 q_1}{R^2} - \frac{2\mu_1 \mu_2}{R^3} + \frac{q_1 Q_2 + q_2 Q_1}{R^3} + \frac{3Q_2 \mu_1 - 3Q_1 \mu_2}{R^4} + \frac{6Q_1 Q_2}{R^5} + \dots \quad (1.3)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к первой и второй молекулам и $q_k = q'_k + q''_k$.

Для оценки зависимости взаимодействия мультипольных компонент от расстояния можно использовать следующую таблицу

	q	μ	Q	Ω
q	$1/R$	$1/R^2$	$1/R^3$	$1/R^4$
μ	$1/R^2$	$1/R^3$	$1/R^4$	$1/R^5$
Q	$1/R^3$	$1/R^4$	$1/R^5$	$1/R^6$
Ω	$1/R^4$	$1/R^5$	$1/R^6$	$1/R^7$

Для электрически нейтральных частиц ($|q_1| = |q_2|$) основной вклад в энергию ММВ вносит диполь-дипольное взаимодействие, зависимость соответствующего члена от расстояния пропорциональна R^{-3} , т. е. в случае (а), когда $\theta_1 = 0$ и $\theta_2 = 0$, энергия взаимодействия отрицательна:

$$U_{el}(R) = -\frac{2\mu_1 \mu_2}{R^3}, \quad (1.4)$$

при повороте второй молекулы на $\theta_2 = 180^\circ$ (случай (б)) энергия становится положительной:

$$U_{el}(R) = \frac{2\mu_1 \mu_2}{R^3}. \quad (1.4a)$$

И наконец, при $\theta_1 = 0$ и $\theta_2 = 90^\circ$ (случай (в)) энергия взаимодействия $U_{el}(R) = 0$. То есть энергия диполь-дипольного взаимодействия зависит от ориентации молекул, при $\theta_2 = 0$ (а) — притяжение, при $\theta_2 = 180^\circ$ (б) — отталкивание. При произвольной ориентации молекул (случай (з)) энергия определяется по формуле

$$U_{el}(R) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi), \quad (1.4б)$$

где φ — угол поворота осей двух молекул в объеме.

По мере уменьшения межмолекулярного расстояния R возрастает вклад высших мультиполей. Учет только диполь-дипольного взаимодействия является уже грубым приближением, очевидно также, что по

мере уменьшения расстояния становится проблематичным использование одноцентрового приближения. И надо иметь в виду, что при описании взаимодействий в комплексах влияние этих проблем будет возрастать, поскольку молекулы в этих системах находятся на достаточно малых расстояниях.

При рассмотрении влияния взаимодействий на характеристики молекулярных систем необходимо усреднить энергию по всем возможным ориентациям. Поскольку молекулы вращаются, то энергия взаимодействия зависит от взаимной ориентации партнеров. Если все ориентации молекул равновероятны, то среднее значение энергии диполь-дипольных взаимодействий будет равно нулю. Однако вероятность реализации определенной конфигурации должна зависеть от энергии взаимодействия, можно считать, что вероятность реализации конфигурации с энергией U будет пропорциональна $\exp(-U/kT)$. Тогда среднее значение энергии электростатических взаимодействий при изменении углов θ_1 и θ_2 от 0 до 180° может быть записано как

$$\langle U_{el}(R) \rangle = \frac{\iint U(\theta_1, \theta_2) \exp(-U/kT) \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2}{\iint \exp(-U/kT) \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2}. \quad (1.5)$$

В общем случае провести такое усреднение достаточно сложно, поэтому для примера можно рассмотреть ситуацию, при которой $kT \gg U$, тогда ($\langle U \rangle = 0$):

$$\begin{aligned} \langle U_{el}(R) \rangle &= \frac{\iint (U - U^2/kT + \dots) d\theta_1 d\theta_2}{\iint (1 - U/kT + \dots) d\theta_1 d\theta_2} = \\ &= \left(\langle U \rangle - \frac{\langle U^2 \rangle}{kT} + \dots \right) \cdot \left(1 + \frac{\langle U \rangle}{kT} + \dots \right). \end{aligned}$$

Если оставить только первый ненулевой член разложения, то

$$\begin{aligned} \langle U_{el}(R) \rangle &= -\frac{\langle U^2 \rangle}{kT} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT \cdot R^6} \langle 4 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \varphi - \\ &- 4 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \varphi \rangle = -\frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 kT} \cdot \frac{1}{R^6}, \end{aligned}$$

поскольку $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$, $\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1/2$, $\langle \cos \theta \rangle = 0$, $\langle \sin \theta \rangle = 0$, $\langle \sin \theta \cos \theta \rangle = 0$. (При усреднении φ изменяется от 0 до 360° .) Видно, что среднее значение ориентационных диполь-дипольных взаимодействий пропорционально R^{-6} и уменьшается с ростом температуры:

$$\langle U_{el}(R) \rangle_{\mu\mu'} = -\frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 kT} \cdot \frac{1}{R^6}. \quad (1.6)$$

Также можно усреднить и взаимодействия с участием более высоких мультиполей, — например, диполь-квадрупольные и квадруполь-квадрупольные взаимодействия, средние значения которых пропорциональны R^{-8} и R^{-10} соответственно и уменьшаются при повышении температуры, будут выглядеть как:

$$\langle U_{el}(R) \rangle_{\mu Q} = -\frac{(\mu_1^2 Q_2^2 + \mu_2^2 Q_1^2)}{kT} \cdot \frac{1}{R^8}, \quad (1.7)$$

$$\langle U_{el}(R) \rangle_{QQ'} = -\frac{14 Q_1^2 Q_2^2}{5 kT} \cdot \frac{1}{R^{10}}. \quad (1.8)$$

1.3.3. Поляризационные взаимодействия

До сих пор обсуждались жесткие характеристики систем, которые не изменяются в результате взаимодействия или под влиянием внешнего электрического поля. На самом деле каждая система электрических зарядов претерпевает изменения в электрическом поле, может происходить поляризация под влиянием внешнего электрического поля. Можно говорить, что в системе возникает индуцированный диполь (или, в определенных условиях, индуцированные монополи высших порядков). В поле \vec{E} молекула приобретает дипольный момент

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}, \quad (1.9)$$

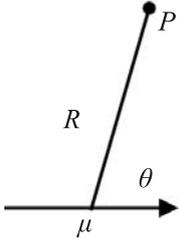
где α — поляризуемость молекулы. Для постоянного поля рассматривается статическая (не зависящая от частоты) изотропная поляризуемость $\alpha(0)$. Энергия индукционного взаимодействия может быть определена как

$$U_{ind} = -\int_0^E \mu dE,$$

тогда с учетом (1.9)

$$U_{ind} = -\int_0^E \alpha(0) E dE = -\frac{1}{2} \alpha(0) E^2. \quad (1.10)$$

Большинство молекулярных систем имеют асимметричное распределение зарядов, и составляющие наведенного дипольного момента в общем случае различны. Поэтому необходимо вместо векторного уравнения (1.9) использовать тензорное уравнение, в котором электрическая поляризуемость системы описывается тензором второго ранга α_{ij} .



Рассмотрим поле, которое создает дипольный момент μ в точке P на расстоянии R под углом θ к дипольному моменту (см. рис.). Зная потенциал в точке P

$$U = \frac{\mu \cos \theta}{R^2},$$

можно рассчитать напряженность поля

$$E = -\frac{dU}{dR},$$

в сферических координатах

$$E = \left[\left(-\frac{dU}{dR} \right)^2 + \left(-\frac{1}{R} \frac{dU}{d\theta} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Отсюда

$$E = \left[\frac{4\mu^2 \cos^2 \theta}{R^6} + \frac{\mu^2 \sin^2 \theta}{R^6} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\mu}{R^3} \cdot (4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.11)$$

Используя выражение (1.10) для энергии индукционных (поляризационных) взаимодействий, получим

$$U_{ind} = -\frac{1}{2} \alpha(0) \frac{\mu^2}{R^6} (3 \cos^2 \theta + 1). \quad (1.12)$$

После усреднения по всем ориентациям с учетом $\exp(-U_{ind}/kT)$, используя (1.5), получим

$$\langle U_{ind} \rangle = -\frac{2\mu^2 \alpha}{R^6} \text{ в случае двух одинаковых молекул,} \quad (1.13)$$

$$\langle U_{ind} \rangle = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{R^6} \text{ в случае двух разных молекул,} \quad (1.13a)$$

где α_1 , α_2 , μ_1 , μ_2 — поляризуемости и дипольные моменты взаимодействующих молекул соответственно.

1.3.4. Дисперсионные взаимодействия

В общем случае кроме электростатической и индукционной энергией необходимо учесть и дисперсионную энергию U_{disp} :

$$U = \langle U_{el} \rangle + \langle U_{ind} \rangle + \langle U_{disp} \rangle.$$

Дисперсионная энергия не имеет классического аналога и определяется квантовомеханическими флуктуациями электронной плотности. Мгновенный дипольный момент (и последующие мультипольные моменты) одной молекулы индуцирует мультипольный (дипольный) момент другой молекулы. Взаимодействие этих моментов и определяет дисперсионную энергию. Для молекул, находящихся в основном электронном состоянии, она всегда отрицательна, т. е. отвечает притяжению. Дисперсионные взаимодействия действуют между любыми молекулами.

Некоторое представление о характеристиках дисперсионного взаимодействия можно получить в рамках простейшей модели Друде.

Модель Друде

Рассмотрим взаимодействие двух молекул a и b на расстоянии R (рис. 1.5). В каждой молекуле имеются два заряда: $+q$ — стационарный заряд и $-q$ — заряд, осциллирующий в направлении координаты Z с частотой ω_0 . В каждой из молекул возникают дипольные моменты $\mu_a = qZ_a(t)$, $\mu_b = qZ_b(t)$, где Z_a , Z_b — амплитуды колебаний, $\omega_0 = \sqrt{k/M}$, M — приведенная масса осциллятора, k — силовая постоянная.

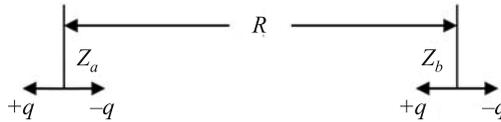


Рис. 1.5. Модель Друде

Запишем уравнение Шредингера на волновые функции Ψ и стационарные энергии E молекулы a при $R = \infty$:

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi_a}{\partial Z_a^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E_a - \frac{1}{2} k Z_a^2 \right) \Psi_a = 0. \quad (1.14)$$

Решение этого уравнения известно:

$$E_a = (n_a + 1/2) \hbar \omega_0,$$

точно так же

$$E_b = (n_b + 1/2) \hbar \omega_0.$$

Если $n_a = 0$ и $n_b = 0$ (нижнее состояние системы двух изолированных молекул), то

$$E(\infty) = E_a + E_b = \hbar \omega_0. \quad (1.15)$$

Уравнение Шрёдингера для осцилляторов, находящихся на расстоянии R , может быть записано как

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_a^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_b^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} k Z_a^2 - \frac{1}{2} k Z_b^2 - \frac{2 Z_a Z_b q^2}{R^3} \right) \Psi = 0. \quad (1.16)$$

Если ввести новые переменные

$$Z_1 = \frac{Z_a + Z_b}{\sqrt{2}}, \quad Z_2 = \frac{Z_a - Z_b}{\sqrt{2}}, \quad \text{т. е. } Z_a = \frac{Z_1 + Z_2}{\sqrt{2}}, \quad Z_b = \frac{Z_1 - Z_2}{\sqrt{2}},$$

получим новое уравнение:

$$\frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_1^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z_2^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} k_1 Z_1^2 - \frac{1}{2} k_2 Z_2^2 \right) \Psi = 0, \quad (1.17)$$

где $k_1 = k + \frac{2q^2}{R^3}$, $k_2 = k - \frac{2q^2}{R^3}$.

В новых координатах Z_1 и Z_2 имеем два независимых осциллятора, их суммарная энергия равна

$$E = (n_1 + 1/2) \hbar \omega_1 + (n_2 + 1/2) \hbar \omega_2,$$

т. е. за счет диполь-дипольного взаимодействия частота ω_0 расщепляется на две частоты $\omega_1 = \sqrt{k_1/M}$ и $\omega_2 = \sqrt{k_2/M}$. В нижнем состоянии $n_1 = n_2 = 0$, тогда

$$E = \frac{1}{2} \hbar (\omega_1 + \omega_2),$$

и

$$\omega_1 = \omega_0 \sqrt{1 + 2q^2/R^3k} \quad \text{и} \quad \omega_2 = \omega_0 \sqrt{1 - 2q^2/R^3k}. \quad (1.18)$$

Частоты ω_1 и ω_2 можно разложить в ряд, и тогда

$$E(R) = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left\{ 1 + \frac{q^2}{R^3k} - \frac{1}{2} \frac{q^4}{R^6k^2} + \dots + 1 - \frac{q^2}{R^3k} - \frac{1}{2} \frac{q^4}{R^6k^2} + \dots \right\}. \quad (1.19)$$

Энергию дисперсионных взаимодействий можно определить как разность двух энергий: на расстоянии R (1.19) и при $R = \infty$ ($E(\infty) = \hbar \omega_0$). Если ограничиться первыми членами разложения, получим

$$U_{disp} = E(R) - E(\infty) = -\frac{q^4 \hbar \omega_0}{2R^6 k^2}.$$

В общем случае рассматриваются колебания осцилляторов по трем координатам X , Y , Z , в результате получим

$$U_{disp} = -\frac{3 q^4 \hbar \omega_0}{4 R^6 k^2}. \quad (1.20)$$

В рамках этой модели силовую постоянную k можно связать с поляризуемостью молекулы. Сила, действующая на заряд q в поле E , будет равна

$$kZ_a = qE,$$

и тогда

$$\mu_{ind} = qZ_a = \frac{q^2 E}{k} = \alpha E.$$

Отсюда следует, что $\alpha = q^2/k$, и в выражении (1.20) можно выполнить замену $q^4/k^2 = \alpha^2$. Таким образом, в рамках простейшей модели получим, что величина дисперсионной энергии U_{disp} пропорциональна R^{-6} и зависит от поляризуемости партнеров:

$$U_{disp} = \frac{C_6}{R^6}, \quad \text{где } C_6 = -\frac{3}{4} \alpha^2 \hbar \omega_0, \quad (1.21)$$

здесь сохраняется параметр теории — $\hbar \omega_0$.

В более общем случае молекула рассматривается в виде набора виртуальных дипольных моментов μ_{ki} , частота колебаний которых ω_{ki} , тогда поляризуемость молекулы, находящейся в состоянии k , на частоте ω будет определяться как

$$\alpha_k(\omega) = \frac{2}{3} \sum_i \frac{\mu_{ki}^2 \omega_{ki}}{\omega_{ki}^2 - \omega^2}. \quad (1.22)$$

Пусть другая молекула, которая находится в состоянии ρ , создает поле $E_{\rho\sigma}$, напряженность которого, согласно (1.12),

$$E_{\rho\sigma} = \frac{\mu_{\rho\sigma}}{R^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_{\rho\sigma}}. \quad (1.23)$$

Поле $E_{\rho\sigma}$ на частоте $\omega_{\rho\sigma}$ индуцирует в первой молекуле с поляризуемостью α_k дипольный момент $\mu_{\rho\sigma}^k = \alpha_k(\omega_{\rho\sigma}) E_{\rho\sigma}$, который взаимодействует с этим полем, и в результате энергия взаимодействия

$$U_{\rho\sigma}^k = -\frac{\alpha_k(\omega_{\rho\sigma})}{2} E_{\rho\sigma}^2 = -\frac{2 \mu_{\rho\sigma}^2}{6 R^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_{\rho\sigma}) \sum_i \frac{\mu_{ki}^2 \omega_{ki}}{\omega_{ki}^2 - \omega_{\rho\sigma}^2}. \quad (1.24)$$

Просуммируем по всем σ и усредним по всем ориентациям:

$$\langle U_{\rho\sigma} \rangle = -\frac{2}{3R^6} \sum_{i\sigma} \frac{\mu_{ki}^2 \mu_{\rho\sigma}^2}{\omega_{ki}^2 - \omega_{\rho\sigma}^2} \omega_{ki}. \quad (1.24a)$$

Очевидно, что реализуется и обратная ситуация: μ_{ki} создает поле, молекула в состоянии ρ , поляризуемость при этом α_ρ , тогда

$$\begin{aligned} \langle U_{\rho k} \rangle &= -\frac{2}{3R^6} \sum_{i\sigma} \mu_{ki}^2 \mu_{\rho\sigma}^2 \left(\frac{\omega_{ki}}{\omega_{ki}^2 - \omega_{\rho\sigma}^2} + \frac{\omega_{\rho\sigma}}{\omega_{\rho\sigma}^2 - \omega_{ki}^2} \right) = \\ &= -\frac{2}{3R^6} \sum_{i\sigma} \mu_{ki}^2 \mu_{\rho\sigma}^2 \cdot \frac{1}{\omega_{ki} + \omega_{\rho\sigma}}, \end{aligned}$$

отсюда следует, что

$$C_6 = -\frac{2}{3} \sum_{i\sigma} \frac{\mu_{ki}^2 \mu_{\rho\sigma}^2}{\omega_{ki} + \omega_{\rho\sigma}}. \quad (1.25)$$

Наконец, можно сделать следующий шаг: если считать, что $|\mu_{ki}| = \langle \Psi_k | \mu | \Psi_i \rangle$, а силы осцилляторов для квантовых переходов $0 \rightarrow n$ в изолированных молекулах $f_{n0} = (2/3) \cdot \omega_{n0} |\mu_{n0}|^2$, то

$$|C_6| = \frac{3}{2} \sum_{nm} \frac{f_{n0}^A f_{m0}^B}{\omega_{n0}^A \omega_{m0}^B (\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B)}. \quad (1.26)$$

Для расчета по этой формуле необходимо знать все силы осцилляторов и все частоты переходов как в дискретном, так и в непрерывном спектрах.

Осуществить такой расчет достаточно трудно, поэтому можно предположить, что сила осциллятора одного из переходов значительно больше сил остальных осцилляторов (используем понятие *эффективной силы осциллятора* \bar{f}), тогда сумму в (1.26) можно заменить только одним членом:

$$|C_6| = \frac{3}{2} \frac{\bar{f}_{n0}^A \bar{f}_{m0}^B}{\bar{\omega}_{n0}^A \bar{\omega}_{m0}^B (\bar{\omega}_{n0}^A + \bar{\omega}_{m0}^B)},$$

здесь $\bar{\omega}_{n0}^A, \bar{\omega}_{m0}^B$ — средние частоты переходов. Если рассматривать среднюю статическую (на частоте $\omega = 0$) поляризуемость, то из (1.22) следует

$$\alpha_0 = \sum \frac{\bar{f}_{n0}}{\omega_{n0}^2}.$$