

УДК 539.194

А.М. ПАВЛОВ

ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ КЛАСТЕРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОДИНАКОВЫХ МОЛЕКУЛ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ НА НИХ

Ранее нами были определены частоты колебаний некоторых димеров [1, 2]. Определяются частоты колебаний вандерваальсовых комплексов большей размерности: тримеров и квадримеров. А также рассмотрено комбинационное рассеяние электромагнитных волн на этих комплексах. Использование комбинационного рассеяния должно расширить, на наш взгляд, экспериментальные возможности обнаружения и использования кластеров молекул.

Тример имеет две конфигурации: линейную и треугольную. Наши расчеты показывают, что даже при учете лишь парного взаимодействия линейная конфигурация имеет большую энергию связи по сравнению с треугольной. Неаддитивное слагаемое в энергии связи тримера, хотя оно на порядок меньше аддитивного, еще больше усиливает эту разницу. Для треугольной конфигурации оно положительное, для линейной – отрицательное.

Поскольку неаддитивная энергия на порядок меньше аддитивной и, следовательно, поправка, обусловленная этой энергией, будет в пределах погрешности опыта, учитывать ее не будем. В энергии взаимодействия будут только слагаемые, обусловленные парным взаимодействием.

Поскольку рассматриваются внутренние колебания молекул в комплексах, то потенциал взаимодействия молекул будем считать известным либо потенциал Леннарда-Джонса, либо Морзе. При этом для нахождения упругих постоянных следует разложить потенциал в ряд по малому отклонению системы от положения равновесия.

Ниже рассмотрим колебания тримера, состоящего из одинаковых частиц. При линейной конфигурации тримера возможны колебания с двумя частотами. В первом случае средняя частица остается на месте, а крайние то приближаются к ней, то удаляются от нее. В этом случае частота колебаний будет такая же, как у димера. При использовании потенциала Леннарда-Джонса частота равна:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{72\epsilon}{m\sigma^2 2^{\frac{1}{3}}}}. \quad (1)$$

Для аргона это дает

$$\omega_1 = 3,51 \cdot 10^{12}.$$

Если использовать потенциал Морзе, у которого σ и ϵ те же, что и у потенциала Леннарда-Джонса, то

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2a^{26}}{m}} = 3,72 \cdot 10^{12}, \quad (2)$$

$$\text{где } a = \frac{5,66}{\sigma}.$$

Вторая частота колебаний будет, когда все три частицы участвуют в колебательном движении: то сближаются частицы 1 и 3, 2 и 3 удаляются, то наоборот. В этом случае частота колебаний оказывается в 2 раза больше

$$\omega_2 = 7,44 \cdot 10^{12}.$$

В случае треугольной конфигурации возможны колебания как с изменением расстояния между частицами, так и с изменением угла. Положение частиц 1 и 2 определялись относительно частицы 3, а угол между связями отсчитывается от линии 2-3. Изменение расстояния между частицами 1-3 и 2-3 обозначены через q и q' и считаются малыми; изменение угла между связями 1-3 и 2-3 обозначено через γ и тоже считается малым.

При этих условиях кинетическая энергия системы записывается в виде

$$T = \frac{1}{2} \mu_{13} (\dot{q}_1^2 + r^2 \dot{\gamma}^2) + \frac{1}{2} \mu_{23} \dot{q}_2^2 - \frac{m_1 m_2}{M} \dot{q}_1 \dot{q}_2 \cos \Theta + \frac{m_1 m_2}{M} r \dot{\gamma} \dot{q}_2 \sin \Theta, \quad (3)$$

где $M = m_1 + m_2 + m_3$; $\mu_{13} = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M}$;
 $\mu_{23} = \frac{m_2(m_1 + m_3)}{M}$.

После разложения потенциальной энергии в ряд по малым величинам (потенциал Морзе) она представляется в виде:

$$\begin{aligned} U = U(0) + \frac{1}{2} [2\epsilon_{13}a_{13}^2 + \\ + 2\epsilon_{12}a_{12}^2 \left(\frac{r_{10} - r_{20} \cos \Theta}{r_{120}}\right)^2]q_1^2 + \frac{1}{2} [2\epsilon_{23}a_{23}^2 + \\ + 2\epsilon_{12}a_{12}^2 \left(\frac{r_{20} - r_{10} \cos \Theta}{r_{120}}\right)^2]q_2^2 + \\ + 2\epsilon_{12}a_{12}^2 \frac{(r_{10} - r_{20} \cos \Theta)(r_{20} - r_{10} \cos \Theta)}{r_{120}^2} q_1 q_2 + \\ + \frac{1}{2} (2\epsilon_{12}a_{12}^2 \frac{r_{10}^2 r_{20}^2 \sin^2 \Theta}{r_{120}^2})\gamma^2 + \\ + 2\epsilon_{12}a_{12}^2 \frac{r_{10}r_{20} \sin \Theta}{r_{120}} \cdot \frac{r_{10} - r_{20} \cos \Theta}{r_{120}} \gamma q_1 + \\ + 2\epsilon_{12}a_{12}^2 \frac{r_{10}r_{20} \sin \Theta}{r_{120}} \cdot \frac{r_{20} - r_{10} \cos \Theta}{r_{120}} \gamma q_2. \end{aligned} \quad (4)$$

В случае одинаковых частиц все равновесные расстояния равны, а угол $\Theta = 60^\circ$. Тогда

$$\begin{aligned} U = U(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2}\epsilon a^2\right) q_1^2 + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2}\epsilon a^2\right) q_2^2 + \frac{1}{2} \epsilon a^2 \cdot q_1 q_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2}\epsilon a^2 r_0^2\right) \gamma^2 + \\ + \frac{\sqrt{3}}{2} \epsilon a^2 r_0 \gamma q_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \epsilon a^2 r_0 \gamma q_2. \end{aligned} \quad (5)$$

Составив уравнения Лагранжа, получим:

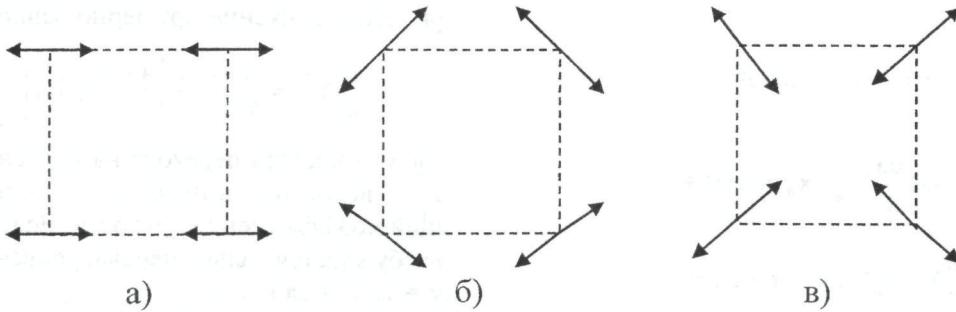


Рис. I

$$\begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -\frac{\epsilon a^2}{8m} [33q_1 + 15q_2 + 7\sqrt{3}q_3], (q_3 = \gamma r_0) \\ \ddot{q}_2 &= -\frac{\epsilon a^2}{2m} [3q_1 + 9q_2 + \sqrt{3}q_3] \\ \ddot{q}_3 &= -\frac{\epsilon a^2}{8m} [3\sqrt{3}q_1 + 3\sqrt{3}q_2 + 15q_3]. \end{aligned} \quad (6)$$

Система уравнений (6) дает следующий набор частот:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 7,12 \sqrt{\frac{\epsilon a^2}{8m}} = 9,36 \cdot 10^{12}; \\ \omega_2 &= 3,464 \sqrt{\frac{\epsilon a^2}{8m}} = 4,554 \cdot 10^{12}; \\ \omega_3 &= 4,6156 \sqrt{\frac{\epsilon a^2}{8m}} = 6,068 \cdot 10^{12}. \end{aligned}$$

Как видим, частоты колебаний тримера близки к частотам колебаний димера. Треугольная конфигурация имеет больший набор частот и эти частоты больше, чем у димера.

Рассмотрим колебания кластера из четырех частиц. Пусть все частицы одинаковые и находятся в одной плоскости. Тогда возможны колебания следующих видов (рис. 1 а), б, в):

Во всех этих случаях $k = 2a/\epsilon$.

Составим следующую систему уравнений:

$$m\ddot{x}_i = -k(x_i - x_{i-1}) - k(x_i - x_{i+1}), (i = 1, 2, 3, 4) \quad (7)$$

Так как

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0 \quad (8)$$

в системе координат, связанной с центром масс, то можно исключить x_4 . Тогда получается следующее характеристическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} 3\Omega_0^2 - \omega^2 & 0 & \Omega_0^2 \\ -\Omega_0^2 & 2\Omega_0^2 - \omega^2 & -\Omega_0^2 \\ \Omega_0^2 & 0 & 3\Omega_0^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

Отсюда находим набор частот:

$$\omega_1 = \sqrt{2}\Omega_0; \omega_2 = \sqrt{2}\Omega_0; \omega_3 = 2\Omega_0, \quad \text{где}$$

$\Omega_0 = \sqrt{\frac{2a^2\epsilon}{m}}$, т.е. совпадает с (2). Для кластера аргона Ar_4 это дает:

$$\omega_1 = \omega_2 = 5,261 \cdot 10^{12}; \omega_3 = 7,44 \cdot 10^{12}.$$

Кроме этого, колебания вида 1 а) происходят с частотой Ω_0 , равной:

$$\Omega_0 = \sqrt{\frac{2a^2\epsilon}{m}} = 3,72 \cdot 10^{12}.$$

Как видим, частоты колебаний димеров, тримеров и тетрамеров занимают область частот для аргона от $3 \cdot 10^{12}$ до $10 \cdot 10^{12}$. В см^{-1} это будет выглядеть следующим образом: у димера $v = 19,74 \text{ см}^{-1}$; у тримера — $9,74 \text{ см}^{-1}$; $27,92 \text{ см}^{-1}$ и $39,49 \text{ см}^{-1}$. Это дальняя инфракрасная область.

Если бы Ar обладал дипольным моментом, то эти колебания излучались бы, и их можно было бы зафиксировать. Но атомы аргона, а значит и кластеры аргона не обладают дипольным моментом и, следовательно, не излучают.

Однако, если подействовать на кластеры внешним электромагнитным полем, то он будет поглощать и излучать энергию, так как поляризуемость комплекса зависит от колебаний молекул в нем. Поскольку она у неполярных молекул пропорциональна объему, то поляризуемость комплекса будет примерно равна сумме поляризуемостей его частей.

При колебании молекул в комплексе поляризуемость будет меняться:

$$a(r) = a(r) + \left(\frac{da}{dr}\right)_{r=r_0} \cdot (r - r_0) + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2a}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot (r - r_0)^2 + \dots \quad (10)$$

Пусть

$$r = r_0 + x_0 \cos \omega t$$

Тогда

$$a = a(r_0) + \left(\frac{da}{dr}\right)_{r=r_0} \cdot x_0 \cos \omega t +$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{d^2a}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2 \cos^2 \omega t + \dots =$$

$$= [a(r_0) + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2a}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot x_0^2] + \left(\frac{da}{dr}\right)_{r=r_0} \cdot x_0 \cos \omega t + \quad (11)$$

$$+ \frac{1}{4} \left(\frac{d^2a}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot x_0^2 \cos 2\omega t.$$

Пусть на кластер падает световая волна

$$E = E_0 \cdot \cos \Omega t. \quad (12)$$

Она индуцирует в комплексе дипольный момент

$$P = a\epsilon_0 E = a\epsilon_0 E_0 \cos \Omega t. \quad (13)$$

Благодаря этому дипольному моменту электромагнитная волна будет рассеиваться (комбинационное рассеивание).

Если в (13) подставить (11), то получим

$$P = [a(r_0) + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2a}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot x_0^2] E_0 \cdot \cos \Omega t +$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{da}{dr}\right)_{r=r_0} \cdot x_0 E_0 [\cos(\Omega + \omega)t +$$

$$+ \cos(\Omega - \omega)t] +$$

$$+ \frac{1}{8} \left(\frac{d^2a}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot x_0^2 E_0 [\cos(\Omega + 2\omega)t +$$

$$+ \cos(\Omega - 2\omega)t]. \quad (14)$$

Отсюда видно, что в рассеянном излучении будут присутствовать несколько частиц: как частота падающей волны, так и полосы $\Omega + \omega$, $\Omega - \omega$, $\Omega + 2\omega$, $\Omega - 2\omega$.

Интенсивность излучения с частотой Ω за-

висит от $\frac{d^2a}{dr^2}$ и от интенсивности падающего излучения. От этих же величин зависит интенсивность линий $\Omega + 2\omega$ и $\Omega - 2\omega$. Интенсивность линий $\Omega + \omega$ и $\Omega - \omega$ зависит от квадрата произ-

водной $\left(\frac{da}{dr}\right)_{r=r_0}^2$. Согласно М.В. Волькенштейну

[4], это выражение примерно равно

$$\left(\frac{da}{dr}\right)_{r=r_0}^2 \approx \frac{4}{h^2} \left\{ \sum_i \frac{v_i^2 + \Omega^2}{v_i^2 - \Omega^2} P_i^2 k_i r_i \right\}_{r=r_0}^2, \quad (15)$$

где v — частота перехода на уровень энергии E_i , P_i^2 — вероятность перехода, k_i — соответствующий коэффициент упругости. Если считать, что возбуждается только первый уровень энергии, то $v = \omega$, $k = 2a^2\epsilon$, $r = r_0$.

Хотя по нашим представлениям интенсивность излучения с частотами $\Omega + \omega$ и $\Omega - \omega$ одинакова, на самом деле это не так. Как показано в [4], интенсивности этих полос относятся как

$$\frac{I_{\Omega+\omega}}{I_{\Omega-\omega}} = \left(\frac{\Omega + \omega}{\Omega - \omega} \right)^4 \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right). \quad (16)$$

Как видно из вышеприведенных расчетов, частоты колебаний кластеров молекул лежат в далекой инфракрасной области. С помощью комбинационного рассеяния можно получать спектры кластеров в ближней инфракрасной области, а возможно и в видимой части спектра. У неполярных кластеров частота колебаний ω не фиксируется. На этой частоте нет излучения. Но в комбинационно рассеянном излучении эту частоту можно зафиксировать.

Полярные молекулы имеют не равный нулю дипольный момент. Значит и комплексы будут иметь этот момент. Комплексы из таких молекул будут излучать частоту ω . Если по формуле (2) подсчитать, например, частоту колебаний димера воды, то она окажется равной $5,7 \cdot 10^{12}$. Следовательно, если рассматривать колебания всех комплексов, то их излучение будет принадлежать полосе частот $5 \cdot 10^{12} \div 12 \cdot 10^{12}$, т.е. той же далекой инфракрасной области. Это излучение можно фиксировать непосредственно, а можно через комбинационное рассеяние. По интенсивности тех или иных линий можно судить о концентрации комплексов разной размерности.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Павлов А.М. Известия МН-АН РК серия физико-математическая 1996. №2 стр. 46-51
- 2 Павлов А.М., Кудинов А.И. Оптика и спектроскопия. 1999 г. 8 в. №3. стр. 388-389
- 3 Гирифельдер Дж., Кертисс Ч. и Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.; ил. 1961, 929 с.
- 4 Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. — М-Л.; изд. АН СССР. 1955, 638 с.

Резюме

Электромагниттік толқының өсерінен молекулардың тримердердегі және тетramerдердегі меншікті тербелісі, қарастырылған. Электромагниттік сөүле шығаруда арасынан шашырау жиілігі мен меншікті жиілігі мен меншікті жиілік үшін формуласы жазылған. Біздің ойымызша берілген кластердің және олардың концентрациясын анықтау үшін көмектеседі.

Summary

Frequencies of fluctuations clusters consisting from identical molecules and combined dispersion on them

The own fluctuations of molecules in trimer and tetramer, and also fluctuation under action of an electromagnetic wave are considered. The formulas for frequencies of own fluctuations and frequencies of combinational dispersion of electromagnetic radiation are written down. On our sight it will help with detection of the data clusters and definition of their concentration.