

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ КАНАЛЫ ИНДУКЦИИ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В ПАРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

А. П. Коузов^{1*}, Н. И. Егорова¹, М. Кризос², Ф. Раше²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Университет г. Анже, Анже, Франция

*alex@ak1197.spb.edu

PACS 31.15.-p, 33.20.Ea, 33.20.Fb, 33.15.Kr, 33.15.-e, 34.20.-b, 95.30.Ky

Межмолекулярные взаимодействия приводят к появлению дополнительных слагаемых поляризуемости молекулярного ансамбля и разрешают колебательные переходы в спектрах комбинационного рассеяния, запрещенные правилами отбора для изолированных частиц. На основе диаграммной техники выявлен новый дальнедействующий канал индукции парной поляризуемости, при которой внешнее поле и электрическое поле одной из молекул нелинейным образом поляризуют частицу-партнер. Показано, что учет этого канала есть необходимое условие успешной количественной интерпретации КР-полосы ν_3 CO₂, индуцированной столкновениями CO₂-CO₂ и CO₂-Ar.

Ключевые слова: спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, комбинационное рассеяние, нелинейная поляризация молекул.

1. Введение

Индукцированные спектры поглощения (ИСП) и комбинационного рассеяния (ИСКР) наблюдаются вблизи частот переходов, запрещенных правилами отбора для свободных молекул [1]. Возникновение этих спектров целиком обусловлено процессами межмолекулярных взаимодействиях (ММВ). Более конкретно, ММВ изменяют молекулярные электрооптические характеристики, а именно, дипольных моментов (ИСП) и поляризуемостей (ИСКР), так что для реальных систем правила отбора становятся отличными от таковых для идеального газа. В свою очередь, индуцированные ММВ характеристики сильнейшим образом зависят от трансляционной геометрии взаимодействий, так что по сравнению с обычными разрешенными спектрами динамика относительного трансляционного движения дает в индуцированных спектрах несравнимо более рельефный и легче интерпретируемый отпечаток. Благодаря этому, исследования ИСП и ИСКР привели к качественно новой картине ММВ в реальных газах, жидкостях и твердых телах. Фундаментальное значение таких исследований подчеркивается тем обстоятельством, что ММВ являются основным каналом установления теплового равновесия.

В ряде случаев индукция дипольных моментов и поляризуемостей может быть интерпретирована в терминах электрооптических характеристик изолированных молекул. Благодаря этому, анализ спектров ИСП и ИСКР привел к новым уникальным сведениям о весьма необычных свойствах молекул, характеризующих их реакцию на сильные и неоднородные электрические поля. Помимо очевидного значения таких сведений для нелинейной оптики, получение новых электрооптических характеристик дает возможность дополнительной проверки точности методов квантовой химии, тем самым стимулируя их прогресс.

Заметим также, что с точки зрения получения новых данных о молекулярной электрооптике спектры ИСКР более информативны, чем спектры ИСП. Справедливость такого утверждения может быть проиллюстрирована сравнением индуцированных спектров чистой двуокиси углерода. После первых исследований ИСП в чисто вращательной области [2] инфракрасного спектра и на основной полосе симметричного колебания ν_1 [3] стало ясно, что подавляющая часть интенсивности обусловлена линейным откликом одного из партнеров по взаимодействию на однородное электрическое квадрупольное поле, окружающее молекулу-индуктор a (квадрупольная индукция). В результате наведенная поляризация оказывается пропорциональной произведению квадрупольного момента Q_{2a} на диполь-дипольную поляризуемость α_b партнера. Обе эти характеристики достаточно хорошо известны как из опыта, так и *ab initio*. Спектры ИСКР возникают на месте полос ν_2 и ν_3 антисимметричных колебаний CO_2 , запрещенных в спектрах обычного комбинационного рассеяния. Уже первая попытка [4] количественной интерпретации спектров ИСКР двуокиси углерода [5] показала, что значительная часть интенсивности может быть объяснена на основе модели «диполь-индуцированный квадруполь» (DIQ), в которой фигурируют колебательный матричный элемент тензора диполь-квадрупольной поляризуемости. Эта характеристика не может быть получена из данных других экспериментов.

Исследование свойств двуокиси углерода актуально по многим причинам. Так, ее присутствие в атмосферах Земли и Венеры сильнейшим образом влияет на перенос лучистой энергии, определяя тепловой баланс и, в частности, парниковый эффект в этих атмосферах. Двуокись углерода находит разнообразные применения в химической технологии и лазерной технике. Отметим также последние работы по когерентной антистоксовской спектроскопии жидкой CO_2 , помещенной в нанопоры стеклянной матрицы [6,7]. Такие исследования весьма перспективны для изучения динамики ММВ как внутри наноструктур, так и на их поверхности.

2. Молекулы, как источники неоднородных электрических полей

Представление о молекулах, как источниках однородных электрических полей было сформулировано еще в первых работах по теории ИСП для газов, состоящих из двухатомных симметричных молекул. Модель получила название квадрупольной индукции, поскольку наименьший ранг ненулевого собственного (или переходного) мультиполя такой молекулы равен 2. Для дипольного момента $\vec{\mu}_{a \rightarrow b}$, наводимого на буферной частице b , имеем $\mu_{a \rightarrow b} \sim Q_{2a} \alpha_b R^{-4}$.

Обе характеристики (Q_2 и α) не меняются при инверсии относительно молекулярных центров и поэтому в ИСП становятся активными колебательные переходы g-g типа. Далее, в рассмотрение было введено слагаемое, связанное с наличием мультиполей более высокого ранга, в первую очередь гексадекаполя, что приводит к поляризации, убывающей как R^{-6} . Наконец, было учтено, что размер молекул соизмерим с радиусом действия мультипольных полей, а значит надо учитывать неоднородность полей в пределах молекулярного объема. Учет неоднородности квадрупольного поля дал поправочное слагаемое, пропорциональное диполь-октупольной поляризуемости $\hat{E}$ и которое убывало с ростом расстояния по закону R^{-6} .

В нашей недавней работе мы показали крайне малую роль слагаемых R^{-6} в индукции вращательного ИСП в чистой двуокиси углерода [8]. Это не оставляет шансов на получение достоверной экспериментальной информации о тензоре $\hat{E}$.

Рассмотрим теперь механизмы индукции поляризуемости в системе двух взаимодействующих молекул. Первым приближением является так называемая модель «диполь-индуцированный диполь» (DID). Схема DID первого порядка предполагает, что дипольный

момент, наводимый полем падающей волны $\vec{E}_0$ на молекуле a , сам является источником нового поля $\Delta\vec{E}_{a \rightarrow b}$, которое затем поляризует партнер b . Реакция партнера на $\Delta\vec{E}_{a \rightarrow b}$ оказывается таким образом линейной и по $\vec{E}_0$, а соответствующий коэффициент пропорциональности следует трактовать как вклад $\Delta\hat{\alpha}_{a \rightarrow b}$ в индуцированную поляризуемость $\Delta\hat{\alpha}_{ab}$. Так как молекулы равноправны, то для получения полной DID-поляризуемости $\Delta\hat{\alpha}_{ab}$ нужно учесть вклад $\Delta\hat{\alpha}_{b \rightarrow a}$, когда $\vec{E}_0$ вначале поляризует b . Это рассмотрение дает $\Delta\hat{\alpha}_{ab} = \Delta\hat{\alpha}_{a \rightarrow b} + \Delta\hat{\alpha}_{b \rightarrow a}$, причем $\Delta\hat{\alpha}_{ab}$ оказывается пропорциональной произведению собственных диполь-дипольных поляризуемостей $\hat{\alpha}_a$ и $\hat{\alpha}_b$: $\Delta\alpha_{ab}^{DID,1} \sim \alpha_a \alpha_b R^{-3}$.

Поскольку собственные поляризуемости четны по отношению к инверсии, DID-схема не разрешает переходы с изменением четности внутреннего состояния молекул. К этому же выводу можно придти, рассматривая случаи, когда поляризация передается по схемам $a \rightarrow b \rightarrow a$ и $b \rightarrow a \rightarrow b$ (DID второго порядка) или по очевидным обобщениям на более высокие порядки. Таким образом, DID не может объяснить индукцию переходов с изменением четности, как это имеет место с полосами ν_2 и ν_3 Раман-спектра CO_2 . В работе [4] было предложено учесть неоднородность поля $\Delta\vec{E}_{b \rightarrow a}$ в объеме, занимаемом частицей a , что приводит к индуцированной поляризуемости $\Delta\alpha_{ab}^{DIQ} \sim A_a \alpha_b R^{-4}$, где A_a есть тензор диполь-квадрупольной поляризуемости (модель DIQ). Поскольку рассматривалась ситуация, когда только одна молекула совершает колебательный переход $i \rightarrow f$ (в данном случае $0 = \nu_3 \rightarrow \nu_3 = 1$), а ее партнер остается в основном колебательном состоянии, то симметризацию выражения $\Delta\alpha_{ab}^{DIQ}$ можно не проводить. Итак, при отсутствии других вкладов применение модели DIQ дает возможность получения матричного элемента $\langle i|A|f \rangle$ из измерений ИСКР. Обобщение этой модели может быть проведено при помощи диаграммного метода [9].

3. Диаграммный подход к расчету индуцированных характеристик

Изложим вкратце предложенный нами диаграммный подход [9], который является обобщением метода диаграмм Фейнмана, используемого в теории межмолекулярного потенциала [10]. Будем пренебрегать эффектами запаздывания, несущественными для решения нашей задачи. В случае ИСКР для получения матричного элемента взаимодействия две вертикальные линии, изображающие временную эволюцию партнеров по взаимодействию, нужно дополнить парой горизонтальных фотонных стрелок, оканчивающимися на одной из молекулярных линий (поглощение падающего фотона частоты ω_1) или исходящими из нее (испускание вторичного фотона частоты ω_2). Узлам взаимодействий фотон-молекула соответствуют операторы $-(\vec{e}_1, \vec{\mu}_n)$ и $-(\vec{e}_2^*, \vec{\mu}_n)$, где $\vec{e}_k$ ($k = 1, 2$) есть орты поляризации фотонов, а $\vec{\mu}_n$ ($n = a, b$) оператор дипольного момента молекулы n . ММВ изображается горизонтальными линиями, соединяющими линии эволюции молекул. Вклады теории возмущений, графически изображаемые диаграммами, рассчитываются на системе вибранных волновых функций и позволяют рассчитывать слагаемые индуцированной поляризуемости при замороженной трансляционно-вращательной геометрии молекулярной пары. Для получения слагаемого, отвечающего конкретной диаграмме нужно применить стандартные правила учета вкладов от виртуальных вибранных состояний, возникающих при пересечении узлов взаимодействий [11] с течением времени.

Здесь будем рассматривать случай дальнедействующей индукции, для чего оператор ММВ W раскладывается в ряд по мультиполь-мультипольным слагаемым $W_{l_a l_b}$ [12], где l_a и l_b есть ранги молекулярных мультиполей. Примером может служить одна из диаграмм, отвечающая модели DID (рис. 1). Полное представление получается перечислением всех

диаграмм, получаемых всевозможными перестановками порядка взаимодействий и различными комбинациями прикрепления фотонных стрелок, и насчитывает в нашем случае $2 \cdot 3! = 12$ диаграмм. Модели DID отвечает диполь-дипольное взаимодействие (т.е. слагаемое W с $l_a = l_b = 1$) между электронными оболочками молекул, причем поглощенный и испущенный фотоны взаимодействуют с разными молекулами.

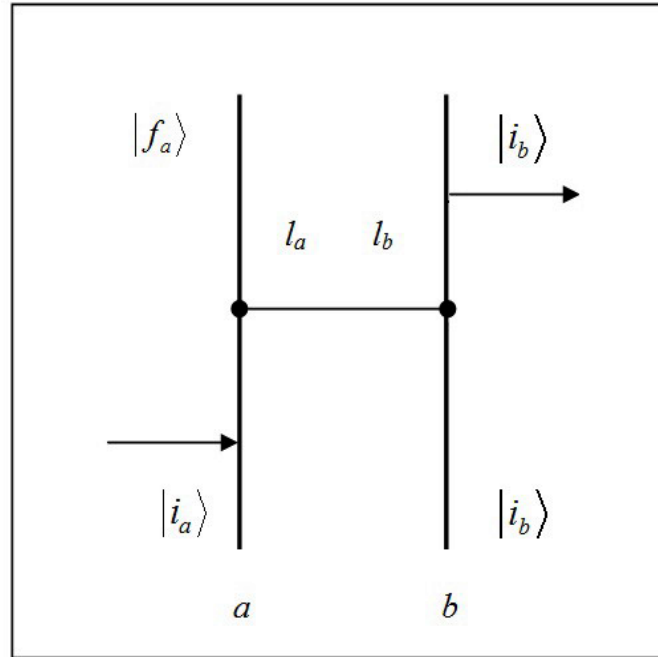


РИС. 1. Пример диаграммы Фейнмана, отвечающей схемам DID и DIQ индукции поляризуемости. Колебательный переход $|i_a\rangle \rightarrow |f_a\rangle$ совершает молекула a , буферная молекула b колебательного состояния не меняет. Модели DID соответствует диполь-дипольное взаимодействие с $l_a = l_b = 1$, модели DIQ — квадруполь-дипольный потенциал ($l_a = 2, l_b = 1$)

DIQ-диаграммы строятся аналогично случаю DID, но для них в качестве потенциала нужно взять квадруполь-дипольное слагаемое W_{21} , убывающее как R^{-4} . При этом будем считать, что колебательный переход с изменением четности происходит внутри молекулы a . В работе [4] был учтен также механизм (NLQ) нелинейной поляризации полем собственного квадруполя молекулы b и электромагнитными полями $\vec{E}_1$ и $\vec{E}_2$. Пример такой диаграммы дает рис. 2А. Оценки работы [4] показывают, что вклад NLQ, хотя и убывает с ростом R так же, как и DIQ-слагаемое, оказывается для взаимодействия $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ пренебрежимо малым. В случае же атомарного партнера NLQ слагаемое просто равно нулю.

Пропущенный в работе [4] нелинейный NLD вклад носит более универсальный характер и не исчезает в случае взаимодействия молекула-атом. Типичная диаграмма для такого вклада приведена на рис. 2В. Она учитывает тот факт, что переход с изменением четности разрешен в поглощении, где ему отвечает дипольный момент перехода $\langle i|\mu_a|f\rangle$. Для получения NLD слагаемого нужно использовать диполь-квадрупольный потенциал W_{12} . Виртуальные возбуждения возникают лишь для буферной молекулы b . Можно показать, что их сумма отлична от нуля даже и для атомов в S-состояниях. Из картины взаимодействия следует, что NLD слагаемое возникает как нелинейная (по полю $\vec{E}_1$ и по градиенту поля колеблющегося диполя) поляризация партнера. Так как последняя линейна по $\vec{E}_1$, то ее

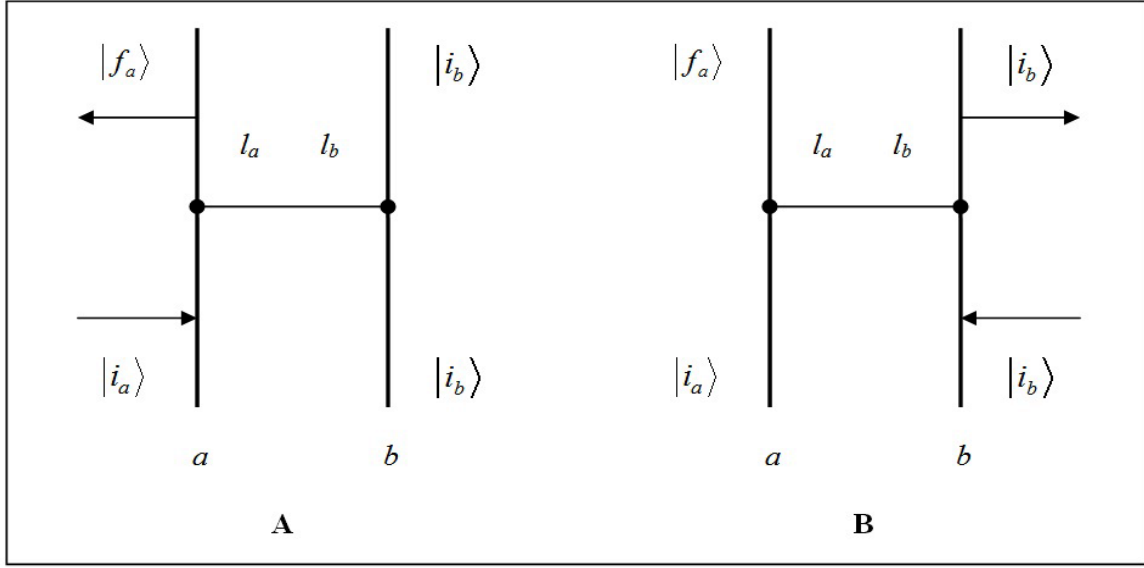


РИС. 2. Примеры диаграмм Фейнмана, отвечающих нелинейным механизмам индукции поляризуемости с $l_a = 1$, $l_b = 2$. А — схема NLQ; В — схема NLD

можно связать с индуцированной поляризуемостью. Подобно DIQ и NLQ составляющим, NLD слагаемое убывает, как R^{-4} .

В заключении заметим, что результатом суммирования диаграмм является поправка к энергии, которая в нормировке $E_1 = E_2 = 1$ является скалярным произведением $(\vec{e}_1, \Delta\hat{\alpha}_{fi}\vec{e}_2)$, где $\Delta\hat{\alpha}_{fi}$ есть матричный элемент индуцированной поляризуемости. В следующем разделе мы покажем, как при помощи техники неприводимых сферических тензоров (НСТ) можно выделить неприводимые компоненты тензора $\Delta\hat{\alpha}_{fi}$.

4. Техника неприводимых сферических тензоров

Все физические характеристики рассматриваемых здесь изотропных систем можно рассматривать как НСТ, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы $O^+(3)$ [13]. Так, орты поляризации при вращении координатной системы преобразуются по неприводимому представлению ранга 1, а тензор индуцированной поляризуемости в нерезонансном случае разбивается на неприводимые компоненты $\Delta\alpha_{fi}^{(0)}$ и $\Delta\alpha_{fi}^{(2)}$ рангов 0 и 2, соответственно. Для сокращения записи колебательные квантовые числа f и i , а также номера компонент НСТ, будем опускать. Свертка двух НСТ $A^{(p)}$ и $B^{(q)}$ рангов p и q в НСТ ранга r будет обозначаться через фигурные скобки $\{A^{(p)} \otimes B^{(q)}\}^{(r)}$. В случае взаимодействия двух линейных молекул, инвариантная (т.е. независимая от выбора координатной системы) форма записи тензора индуцированной поляризуемости имеет вид

$$\Delta\alpha^{(r)} = \sum B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda, \lambda; R) \{ \{ C^{(\lambda_a)}(\Omega_a) \otimes C^{(\lambda_b)}(\Omega_b) \}^{(\Lambda)} \otimes C^{(\lambda)}(\Omega) \}^{(r)} \quad (1)$$

где Ω_k ($k = a, b$) и Ω есть сферические углы, определяющие ориентацию молекулярных осей и вектора $\vec{R}$ относительно лабораторной системы отсчета. НСТ $C^{(l)}$ образован набором $2l+1$ сферических функций ранга l в нормировке Ракá [13], а суммирование в правой части (1) ведется по $\lambda_a, \lambda_b, \Lambda$ и λ .

Изменение порядка свертывания трех и четырех НСТ приводит к выражениям, являющимися линейными комбинациями сверток в НСТ промежуточных рангов. Техника таких перегруппировок есть эффективное средство для получения компактных выражений

для индуцированных характеристик. Применительно к матричному элементу взаимодействия $(\vec{e}_1, \Delta\hat{\alpha}\vec{e}_2)$ она дает

$$(\vec{e}_1, \Delta\hat{\alpha}\vec{e}_2) = (e_1^{(1)}, e_2^{(1)})\Delta\alpha^{(0)} + \left(\{e_1^{(1)} \otimes e_2^{(1)}\}^{(2)}, \Delta\alpha^{(2)} \right) \quad (2)$$

Таким образом, рассчитав этот элемент с помощью диаграммного метода и приведя его к виду (2), мы находим обе компоненты НСТ индуцированной поляризуемости.

Опишем эту процедуру для NLD-индукции. Эта процедура затрагивает лишь тензорные перегруппировки в числителях спектральных разложений теории возмущений, но не их скалярные знаменатели. Опуская квантовые числа, отвечающие виртуальным вибранным переходам, числитель, порождаемый диаграммой рис. 3, может быть записан как $W_{12}(e_1^{(1)}, \mu_b^{(1)})(e_2^{(1)}, \mu_b^{(1)})$, а остальные пять диаграмм дают аналогичные числители, отличающиеся лишь порядком взаимодействий. Спаривая орты поляризации друг с другом, получим следующую сумму по диаграммам

$$\Delta\alpha^{(r)} \sim \sum_P W_{12} \{ \mu_b^{(1)} \otimes \mu_b^{(1)} \}^{(r)} / \Delta E_P \Delta E'_P \quad (3)$$

где через ΔE_P и $\Delta E'_P$ обозначены скалярные энергетические знаменатели, возникающие в рассматриваемом порядке теории возмущений. Далее используем явное выражение [12] для энергии диполь-квадрупольного взаимодействия

$$W_{12} = \sqrt{15} \left(\mu_a^{(1)}, \{Q_b^{(2)} \otimes C^{(3)}(\Omega)\}^{(1)} \right) R^{-4}$$

и свяжем в (3) операторы дипольного и квадрупольного моментов молекулы b в новый НСТ. Эти преобразования приводят к следующему результату

$$\Delta\alpha^{(r)} = -\frac{\sqrt{105}}{\Pi_r} \sum_{\Lambda, \lambda_b} (-1)^{\Lambda+\lambda_b} \Pi_{\lambda_b \Lambda} \left\{ \begin{matrix} 1 & 3 & 2 \\ r & \lambda_b & \Lambda \end{matrix} \right\} \left\{ \{ \mu_a^{(1)} \otimes B_b^{(\lambda_b)}(r) \}^{(\Lambda)} \otimes C^{(3)}(\Omega) \right\}^{(r)} \quad (4)$$

где использовано стандартное обозначение для $6j$ -символа,

$\Pi_{ab\dots c} = \sqrt{(2a+1)(2b+1)\dots(2c+1)}$, а НСТ $B_b^{(\lambda_b)}(r)$ есть неприводимые компоненты тензора диполь-диполь-квадрупольной поляризуемости $B_{ik,jl}$. Для линейной молекулы любой НСТ, диагональный в координатном представлении, может быть записан как произведение гармоник Ракá на амплитудный фактор, выражающийся через декартовы компоненты рассматриваемого тензора в молекулярной системе координат с осью OZ , направленной вдоль оси молекулы. Тогда из (4) следует окончательная формула для отличных от нуля коэффициентов B_r модели NLD

$$B_r^{NLD}(1, \lambda_b, \Lambda, 3; R) = -\frac{\sqrt{105}}{\Pi_r} \sum_{\Lambda, \lambda_b} (-1)^{\Lambda+\lambda_b} \Pi_{\lambda_b \Lambda} \left\{ \begin{matrix} 1 & 3 & 2 \\ r & \lambda_b & \Lambda \end{matrix} \right\} \mu_a B_{b\lambda_b}(r) R^{-4} \quad (5)$$

где через μ_a обозначена величина дипольного момента, направленного вдоль оси OZ молекулы a , а амплитуды $B_\lambda(r)$, характеризующие тензор B молекулы-партнера, равны

$$B_0(2) = \sqrt{2/15}(B_{ZZ,ZZ} + B_{XX,ZZ} + 4B_{XX,XX} + 4B_{XZ,XZ}), B_2(0) = -(B_{ZZ,ZZ} + 2B_{XX,ZZ})/\sqrt{3},$$

$$B_2(2) = 2(-B_{ZZ,ZZ} + 3B_{XX,ZZ} + 4B_{XX,XX} - 2B_{XZ,XZ})/\sqrt{21}$$

$$B_2(2) = 2(3B_{ZZ,ZZ} - 2B_{XX,ZZ} + 2B_{XX,XX} - 8B_{XZ,XZ})/\sqrt{105}.$$

Если партнер сферически симметричен, то из этого набора не нулевым остается лишь коэффициент $B_0(2)$, вносящий вклад только в анизотропную часть индуцированной поляризуемости. Для такого случая имеем $B_2^{NLD}(1, 0, 1, 3; R) = \frac{\sqrt{14}}{5} \mu_a B_{b0}(r) R^{-4}$. Рассмотрение

аналогичного DIQ-вклада приводит к формуле

$$B_r^{DIQ}(\lambda_a, 0, \lambda_a, 3; R) = 10\sqrt{105}A_{a\lambda_a}\bar{\alpha}_b\frac{1}{\Pi_{\lambda_a}}\left\{\begin{matrix} 2 & 3 & 1 \\ r & 1 & \lambda_a \end{matrix}\right\}R^{-4},$$

в которой амплитуды НСТ диполь-квадрупольной поляризуемости $A^{(\lambda)}$ суть $A_1 = A_{Z,ZZ} + 2A_{X,ZX}$; $A_3 = A_{Z,ZZ} - \frac{4}{3}A_{X,ZX}$. Механизм DIQ, таким образом, индуцирует как анизотропную ($r=2$), так и изотропную ($r=0$) часть парной поляризуемости. Более того, оба ведущих NLD и DIQ вклада в анизотропный спектр КР имеют одинаковую угловую зависимость, характеризуемую коэффициентами $B_2^{NLD}(1, 0, 1, 3; R)$ и $B_2^{DIQ}(1, 0, 1, 3; R)$. Этот факт означает, что при формировании наблюдаемой интенсивности, пропорциональной квадрату поляризуемости, эти два вклада должны интерферировать. Для оценки этого эффекта, равно как и величин относительных вкладов обоих механизмов, могут быть использованы, как результаты экспериментов, так и данные *ab initio*. Так, матричный элемент дипольного момента перехода при возбуждении основного колебания ν_3 хорошо известен из данных по ИК-поглощению [14], а поляризуемость — из рефрактометрических измерений. Для основного электронного состояния ряда молекул имеются весьма надежные данные *ab initio* для тензора B . Колебательные матричные элементы компонент тензора диполь-квадрупольной поляризуемости поддаются квантово-химическому расчету с бóльшим трудом [4,15], но их знаки можно считать вполне установленными. Наиболее достоверные данные сведены в Таблицу 1. Из нее легко найти, что отношение η ведущих амплитуд $B_2(1, 0, 1, 3; R)$ для NLD и DIQ механизмов равно $\eta(CO_2 - Ar) = -0.35$; $\eta(CO_2 - CO_2) = -0.33$. Хотя DIQ-индукция и является ведущим механизмом, но полная интенсивность анизотропной полосы ν_3 , пропорциональная $(1 + \eta)^2$, оказывается сильно затронутой эффектом NLD. Учет NLD-вклада уменьшает рассчитанную интенсивность для чистой двуокиси углерода примерно в два раза и даже несколько сильнее для случая CO_2-Ar . Количественная интерпретация, таким образом, требует одновременного учета обоих конкурирующих механизмов.

ТАБЛИЦА 1. Электрооптические параметры молекулы CO_2 (в атомных единицах), использованные при расчете моментов

α_{ZZ} [18]	α_{XX} [18]	Q_{ZZ} [19]	$B_{ZZ,ZZ}$ [18]	$B_{XZ,XZ}$ [18]	$B_{XX,ZZ}$ [18]	$B_{XX,XX}$ [18]
27.0	13.0	-3.19	-315	-223	81	-155
$(\mu_Z)_{fi}$ [14]	$(A_{Z,ZZ})_{fi}$ [18]	$(A_{X,ZX})_{fi}$ [18]	$(\beta_{ZZZ})_{fi}$ [18]	$(\beta_{ZXX})_{fi}$ [18]		
0.1264	-2.11	-1.66	-4.69	2.38		

Для полноты картины следует упомянуть NLQ-индукцию, обусловленную нелинейной поляризацией молекулы a внешним полем и полем собственного квадрупольного момента партнера Q_{2b} . Результатом является отклик, пропорциональный $Q_{2b}\beta_a^{(\lambda_a)}R^{-4}$ [4], где через $\beta_a^{(\lambda_a)}$ обозначены НСТ-компоненты тензора нелинейной диполь-диполь-дипольной поляризуемости. Для атомарного партнера (Ar) все собственные мультиполи исчезают, обращая в ноль для такого случая вклад канала NLQ. Основываясь на результатах последних расчетов *ab initio* [18], мы пришли к выводу, что роль NLQ в индукции анизотропной полосы ν_3 в чистом углекислом газе крайне мала, что находится в качественном согласии с результатами работы [4].

5. Расчет ведущих моментов запрещенной полосы ν_3

Аппарат НСТ является незаменимым инструментом, позволяющим выводить теоретические выражения для моментов индуцированных полос. Основной проблемой при этом является учет анизотропии потенциала ММВ, что особенно сложно для случая взаимодействий двух сильно анизотропных линейных молекул (CO_2). Отметим, что в предыдущей работе, не учитывающей NLD эффект, потенциал $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ считался изотропным. Последнее приближение, сильно упрощая расчет, делает ненадежной количественную интерпретацию данных опыта. Именно из-за такого упрощения авторы [4] сделали вывод об адекватности DIQ-модели результатам наблюдений. По сути, он стал возможным в результате взаимной компенсации двух ошибок.

Фундаментальными характеристиками измеряемого на опыте распределения интенсивности $I(\Delta\omega)$ внутри полосы являются центральные моменты M_n :

$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta\omega) \Delta\omega^n d\Delta\omega$, для которых расстройку частоты принято отсчитывать от частоты ω_0 , относительно которой момент M_1 обращается в ноль.

С точки зрения теории нулевой момент (т.е. интегральная интенсивность полосы) есть статистически среднее значение скалярного произведения $\langle(\Delta\alpha^{(r)}, \Delta\alpha^{(r)})\rangle$, а второй момент – аналогичная характеристика временной производной $d\Delta\alpha^{(r)}/dt$. Моменты M_0 и M_2 полосы ν_3 рассчитывались нами в классическом приближении, достаточно точно описывающим вращательно-трансляционную динамику молекулы CO_2 при столкновениях. При этом бинарная функция распределения $G(\Omega_a, \Omega_b, \Omega; R)$, будучи скалярной величиной, может быть разложена в ряд, аналогичный (1) для случая $r = 0$. Техника перегруппировок НСТ приводит к выражению усредняемых характеристик через тернарные произведения гармоник Ракá, так что интегрирование по всем угловым переменным становится элементарным. Окончательные выражения для ведущих моментов имеют вид линейных комбинаций набора радиальных интегралов. Подынтегральные функции для таких интегралов определяются всевозможными произведениями $B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda, \lambda; R)$ друг на друга и коэффициентами неприводимого разложения бинарной функции распределения G . Веса, с которыми радиальные интегралы входят в выражения для моментов, даются стандартными наборами 3j-, 6j- и 9j-символов, независимыми от ранга момента n . Несмотря на то, что взаимодействие между вращениями молекул и трансляционными переменными может быть произвольной силы, вклады во второй момент от всех типов движения остаются строго аддитивными.

Формулы значительно упрощаются для взаимодействий «молекула-атом», для которых ранг λ_b обращается в ноль, а 9j-символы редуцируются к 6j-символам. Кроме того, в случае изотропного потенциала (для которого и функция G становится изотропной) интерференция между амплитудами $B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda, \lambda; R)$ с разными наборами тензорных рангов исчезает и полученные нами выражения сводятся к известным из литературы.

Предварительное заключение об адекватности выбранной модели результатам опыта можно сделать на основании сравнения экспериментальных и вычисленных нулевых моментов. Если расхождение мало, то дальнейшее подтверждение модели можно получить, сравнивая вторые моменты. Более того, величина $\sqrt{M_2/M_0}$ характеризует ширину полосы. Если контур полосы можно аппроксимировать гауссовой кривой с полушириной на половине высоты $\Gamma_{1/2}$, то $\Gamma_{1/2} = \sqrt{2 \ln 2 M_2/M_0}$. С другой стороны, ширина полосы определяется скоростью убывания индуцированной поляризуемости с ростом R , а также скоростью изменения угловых переменных. Таким образом, сравнение рассчитанной $\Gamma_{1/2}$ с опытным значением может подтвердить общий характер вращательно-трансляционной зависимости НСТ $\Delta\alpha^{(r)}$. Из опыта [15] имеем $\Gamma_{1/2}(\text{CO}_2 - \text{CO}_2) = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{1/2}(\text{CO}_2 - \text{Ar}) = 28$

см^{-1} , в то время как расчет дает, соответственно, 39 см^{-1} и 32 см^{-1} . Уже эти данные свидетельствуют о том, что общий характер зависимости $\Delta\alpha^{(r)}$ от вращательно-трансляционных переменных модель DIQ+NLD предсказывает качественно верно.

ТАБЛИЦА 2. Моменты полосы ν_3 CO_2 спектра анизотропного комбинационного рассеяния, индуцированного столкновениями $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ и $\text{CO}_2 - \text{Ar}$. Нулевые моменты приведены в атомных единицах (a_0^9), частоты измерены в волновых числах

	Эксперимент			Amos <i>et al.</i> (SCF) [4]		Haskopoulos-Maroulis (SCF) [18]		Haskopoulos-Maroulis (MP2) [18]	
	M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{см}^{-2}$		M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{см}^{-2}$	M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{см}^{-2}$	M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{см}^{-2}$
$\text{CO}_2 - \text{CO}_2$	25(2)	1040 (200)	DIQ+NLQ	14.8	1002	40.6	1176	42	977
			DIQ+NLQ+NLD	4.85	1163	18.1	1149	22.6	1092
$\text{CO}_2 - \text{Ar}$	3.7(6)	710 (180)	DIQ	2.17	747	6.02	750	8.18	746
			DIQ+NLD	0.27	1070	2.11	754	3.45	756

На более точном уровне эти результаты подтверждаются данными Таблицы 2, где приведены величины измеренных и рассчитанных моментов. В качестве потенциалов взаимодействий $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ и $\text{CO}_2\text{-Ar}$ использовались модели [16] и [17], наиболее точные из известных к настоящему времени. Величина колебательного матричного элемента дипольного момента бралась из обзора [14]. Амос и соавторы [4] впервые рассчитали колебательную зависимость тензора A в приближении самосогласованного поля (SCF). Эти результаты были существенно улучшены Марулисом и Хаскопулосом [18], которые использовали расширенный базис и учли эффекты электронной корреляции. Видим, что DIQ-приближение для $\text{CO}_2\text{-Ar}$, даже поправленное на эффект NLQ для случая $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, не позволяет добиться согласия с опытом. Лишь включение механизма NLD устраняет разницу между теорией и опытом. Из данных Таблицы 2 также видно, что уточнение входных данных положительно сказывается на сходимости результатов расчета к измеренным значениям моментов.

6. Выводы

Установлен новый дальнедействующий канал индукции парной поляризуемости, обусловленный нелинейной поляризацией буферной молекулы электрическим полем активной молекулы и полем падающей волны. Учет этого эффекта позволяет добиться адекватного описания ведущих моментов полосы антисимметричного колебания CO_2 в спектре индуцированного комбинационного рассеяния в сжатой двуокиси углерода и ее смеси с аргоном. Дальнейшие исследования таких спектров могут уточнить картину индукции парной поляризуемости. Это открывает возможность получения новых данных о молекулярных электрооптических характеристиках, не поддающихся измерению другими методиками.

А.П. Коузов благодарит РФФИ за финансовую поддержку в рамках проектов 11-03-01245а и 11-03-00448а.

Литература

- [1] Frommhold L. Collision-Induced Absorption in Gases. — Cambridge, England: Cambridge University Press, 1993. — 436 p.
- [2] Ho W., Birnbaum G., Rosenberg, A. Far-infrared collision-induced absorption in CO₂. I. Temperature dependence // Journal of Chemical Physics. — 1971. — 55. — P. 1028-1038.
- [3] Welsh H.L., Crawford M.F., Locke J.L. Infrared absorption of hydrogen and carbon dioxide induced by intermolecular forces // Physical Review. — 1949. — 76. — 580.
- [4] Amos R.D., Buckingham A.D., Williams J.H. Theoretical studies of the collision-induced Raman spectrum of carbon dioxide // Molecular Physics. — 1980. — 39. — P. 1519 -1526.
- [5] Holzer W., Ouillon R. Collision-induced Raman scattering in CO₂ at the frequencies of the ν_2 and ν_3 inactive vibrations // Molecular Physics. — 1978. — 36. — P. 817-826.
- [6] Arakcheev V. G., Bagratashvili V. N., Dubyanskiy S. A., Morozov V. B., Olenin A. N., Popov V. K., Tunkin V. G., Valeev A. A., Yakovlev D. V. Vibrational line shapes of liquid and subcritical carbon dioxide in nano-pores // Journal of Raman Spectroscopy. — 2008. — 39. — P. 750-755.
- [7] Andreeva O. V., Arakcheev V. G., Bagratashvili V. N., Morozov V. B., Popov V. K., Valeev A. A. CARS diagnostics of fluid adsorption and condensation in small mesopores // Journal of Raman Spectroscopy. — 2011. — 42. — P. 1747-1753.
- [8] Kouzov A. P., Chrysos M. Collision-induced absorption by CO₂ in the far infrared: Analysis of leading-order moments and interpretation of the experiment // Physical Review A. — 2009. — 80. — 042703:1-7.
- [9] Kouzov A. P., Chrysos M., Rachet F., Egorova N. I. Collision-induced spectroscopy with long-range intermolecular interactions: A diagrammatic representation and the invariant form of the induced properties // Physical Review A. — 2006. — 74. — 012723:1-8.
- [10] Craig D., Thirunamachandran T. Molecular Quantum Electrodynamics. — Dover, Mineola, NY, 1998, 336 p.
- [11] Киселев А. А., Ляпцев А.В. Квантово-механическая теория возмущений (диаграммный метод). — Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1989. — 358 с.
- [12] Gray C.G., Gubbins K. Theory of Molecular Fluids. — Oxford: Clarendon Press, 1984. — 625 p.
- [13] Варшалович Д.А., Москалев В.К., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. — Ленинград: Наука, 1975.
- [14] Коломийцова Т. Д. , Ляпцев А. В., Щепкин Д. Н. Определение параметров дипольного момента молекулы CO₂ // Оптика и спектроскопия. — 2000. — 88. — P. 719-732.
- [15] Егорова Н.И. Исследование полос антисимметричных колебаний диоксида углерода в спектрах комбинационного рассеяния, индуцированного столкновениями в чистом углекислом газе и в его смеси с аргоном // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. — Санкт-Петербургский государственный университет, 2007 г.
- [16] Bukowski R., Sadlej J., Jeziorski B., Jankowski P., Szalewicz K., Kucharski S. A., Williams H. L., Rice B. M. Intermolecular potential of carbon dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory // Journal of Chemical Physics. — 1999. — 110. — P. 3785-3803.
- [17] Hutson J.M., Ernesti A., Law M.M., Roche C.F., Wheatley R.J. The intermolecular potential energy surface for CO₂-Ar: Fitting to high-resolution spectroscopy of Van der Waals complexes and second virial coefficients // Journal of Chemical Physics. — 1996. — 105. — P. 9130-9140.
- [18] Haskopoulos A., Maroulis G. Dipole and quadrupole (hyper)polarizability for the asymmetric stretching of carbon dioxide: Improved agreement between theory and experiment // Chemical Physics Letters. — 2006. — 417. — P. 235-240.
- [19] Maroulis G. A note on the electric multipole moments of carbon dioxide // Chemical Physics Letters. — 2004. — 396. — P. 66-68.