

ВЛИЯНИЕ СИММЕТРИИ НА ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

С.Ю. Епифанов, В.Н. Файзулаев

С учетом симметрии молекулы воды проведен расчет спектра заторможенного вращения в комплексах $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (D_2O). Использовалось конфигурационное приближение для модели атом – асимметричный волчок. Показано, что наблюдающийся эффект спин-селективной конденсации паров воды может быть объяснен различием в энергиях связи для пара- и ортомодификаций молекул H_2O (D_2O).

Одна из особенностей слабосвязанных (ван-дер-ваальсовых) комплексов – возможность сохранения внутреннего вращения входящих в объединение молекул. Вследствие анизотропии взаимодействия внутреннее вращение является как правило заторможенным. При фиксированных электронном и колебательном состояниях молекул их вращение можно описать в базе, учитывающим симметрию каждой молекулы. Если в системе имеются молекулы с тождественными ядрами, то симметрия вращательной волновой функции определенным образом должна коррелировать с симметрией спиновой функции. Таким образом, система реагирует и на спиновое состояние молекулы. Благодаря этому, например, для систем H_2 (D_2) – HF влияние анизотропии на характер внутреннего вращения приводит к заметной разнице в энергиях связи для пара- и ортомодификаций димеров /1, 2/. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место и при конденсации /3/, а также адсорбции /4, 5/ молекул воды. Исследованию этого эффекта с учетом влияния симметрии на заторможенное вращение молекул воды и посвящена настоящая работа.

При фиксированных электронном и колебательном состояниях молекул расчет энергетического спектра комплекса сводится к диагонализации матрицы полного гамильтониана \hat{H} в базе из собственных функций углового и радиального пространств /6, 7/. Выберем систему отсчета (x, y, z), жестко связанную с комплексом. В качестве квантовых чисел углового базиса можно выбрать набор $\gamma = (j, \tau, \Omega)$, где j – квантовое число вращательного момента асимметричного волчка, состояние которого характеризуется целым индексом $-j \leq \tau \leq j$; Ω – квантовое число проекции полного момента J системы на ось z , направленную вдоль вектора \mathbf{R} , соединяющего атом с центром масс молекулы /6, 7/. Рассмотрим правила отбора для переходов между состояниями асимметричного волчка в потенциале атомно-молекулярного взаимодействия $V(\mathbf{R}, \omega)$ /8/, где набор эйлеровых углов $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ определяет ориентацию осей (abc), жестко связанных с молекулой, относительно осей (x, y, z). В выбранных системах координат потенциал V не зависит от угла α и выражается через сферические функции $Y_{\nu m}(\beta, \gamma)$. Тождественность атомов водорода приводит к инвариантности V относительно поворота на угол π вокруг оси симметрии c и отражений в плоскостях bc и ac . Действие указанных операций на функцию $Y_{\nu m}$ приводит к функциям $(-1)^m Y_{\nu m}$, $Y_{\nu -m}$ и $(-1)^m Y_{\nu -m}$ соответственно /9/. Поэтому в разложении потенциала V отличны от нуля лишь члены с четными m . Тогда, используя обозначения неприводимых представлений для группы D_2 , изоморфной группе симметрии молекулы воды C_{2v} , в разложении потенциала V можно выделить слагаемые, соответствующие представлениям типов A (четные ν) и B_1 (нечетные ν). В отличие от слагаемых в потенциале полносимметричного типа, слагаемые типа B_1 приводят к перемешиванию состояний различной симметрии и правила отбора для них имеют следующий вид: $A \leftrightarrow B_1$, $B_2 \leftrightarrow B_3$. Для переходов $B_2 \leftrightarrow B_3$ и $A \leftrightarrow B_1$ между состояниями с различной (+, -) четностью по отношению к операции отражения в плоскости, проходящей через ось c , $j + j' - \text{четное}$ /9/. Слагаемые в потенциале V , вызывающие эти переходы, имеют тип B_1 (нечетные ν), следовательно, $\nu + j + j' - \text{нечетное}$ для переходов между состояниями с различной четностью /10, 11/. Таким образом, все комплексы можно разделить по симметрии вращательной волновой функции молекулы воды на четыре группы, обозначаемые индексом $\mu = p+, o-, p-, o+$, где символы p, o означают соответственно пара- и ортомодификации, а знаки +, - указывают на четность симметризованных собственных функций волчка /9/.

Остановимся на построении базисных функций R-пространства. Для этого воспользуемся методом [6, 7], в котором все радиальные зависимости в разложении потенциала по сферическим гармоникам аппроксимируются функциями типа Морзе. При этом сам потенциал можно представить в следующем виде [8]:

$$V(R, \beta, \gamma) = v_{00}(R) Y_{00}(\beta\gamma) + \lambda \sum_{\nu \geq m \geq 0, \nu > 0} v_{\nu m}(R) \cdot [Y_{\nu m}(\beta\gamma) + Y_{\nu - m}(\beta\gamma)] (1 + \delta_{m0})^{-1}, \quad (1)$$

$$v_{\nu m}(R) = A_{\nu m} e^{-2\alpha R} + B_{\nu m} e^{-\alpha R} + C_{\nu m},$$

где $A_{\nu m}$, $B_{\nu m}$, $C_{\nu m}$, α и λ — константы. Рассматривая учитываемые каналы γ , находим решения из дискретного спектра одномерного уравнения Шредингера с гамильтонианом $\langle \gamma | \hat{H} | \gamma \rangle = \hat{H}(R)$. Совокупность всех учитываемых каналов и соответствующих им квадратично интегрируемых в R-пространстве функций определяют размерность матрицы гамильтониана \hat{H} , после диагонализации которой находятся все спектральные характеристики исследуемой системы.

Исследование заторможенного вращения молекулы воды в анизотропном потенциале проводилось на примере комплексов H_2O (D_2O)— CO_2 , в которых молекула CO_2 рассматривалась как бесструктурная частица (атом). Квантовое число полного момента $J = 1$. Параметр λ в (1) варьировался в широких пределах, при этом изотропное взаимодействие ($\nu = 0$) выбиралось в соответствии с потенциалом Леннарда — Джонса $4\epsilon((\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6)$ с параметрами $\epsilon = 216 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 3,2 \text{ \AA}$ [12], а анизотропное ($\nu = 1$) — в соответствии с диполь-квадрупольным взаимодействием $1,5DQ/R^4$ вблизи $R = 2^{1/6}\sigma$, где значения дипольного (D) и квадрупольного (Q) моментов для системы D_2O — CO_2 составляют $D = 1,85 \times 10^{-18}$ ед. СГС, $Q = 4,3 \cdot 10^{-26}$ ед. СГС [13].

На рис. 1 приведены результаты расчетов энергий связи комплекса $\epsilon_\mu(\lambda) = E_\mu^0 - E_\mu(\lambda)$; $E_\mu(\lambda)$ — энергия основного состояния комплекса, E_μ^0 — вращательная энергия основного состояния для различных модификаций μ молекулы H_2O . Для молекул D_2O вид зависимостей $\epsilon_\mu(\lambda)$ аналогичен. На рис. 2 представлены зависимости $\Delta_{\mu\mu'} = \epsilon_\mu - \epsilon_{\mu'}$ для молекул H_2O , D_2O . Существенным является выполнение неравенств $\epsilon_{p+} > \epsilon_{o-}$ (H_2O), $\epsilon_{o+} > \epsilon_{p-}$ (D_2O). Физической причиной этого является то, что для потенциала с $\nu \neq 0,1$ наиболее устойчивой является конфигурация с $\Omega = 0$. Для этой конфигурации торможение вращения способствует преимущественной ориентации диполя вдоль межмолекулярной оси и, следовательно, увеличению энергии связи в комплексе. Для систем с положительной четностью уровней выше, чем с отрицательной, и для них эффект торможения выражен сильнее. Причем при реальной анизотропии ($\lambda = 1$) значения $\Delta_{p+o-} \approx 37 \text{ см}^{-1}$ (H_2O), $\Delta_{o+p-} = 25 \text{ см}^{-1}$ (D_2O) могут оказаться достаточными для обнаружения в экспериментах по конденсации.

Для оценки неравновесности распределения молекул воды по спиновым модификациям в газовой фазе воспользуемся выражением для отношения концентраций комплексов к концентрациям компонентов при термодинамическом равновесии через соответствующие отношения для статистических сумм [14]. При этом в последние следует включать совместно состояния + и —, поскольку установление равновесия между ними происходит быстрее, чем установление фазового равновесия в системе. Кроме того, как показывают расчеты, при температурах $T = 50 - 300 \text{ К}$ различие в статсуммах для пара- и оргомодификаций как молекул, так и комплексов определяется в основном различием в статистических весах g^μ ($\mu = p, o$), спиновых состояний [9]. В результате приходим к следующему соотношению для концентрации n^μ комплексов H_2O (D_2O)— CO_2 :

$$\frac{n^o}{n^p} = \frac{g^o}{g^p} \eta, \quad (2)$$

$$\eta = \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \Delta = -\Delta_{p+o-}(H_2O), \Delta = \Delta_{o+p-}(D_2O).$$

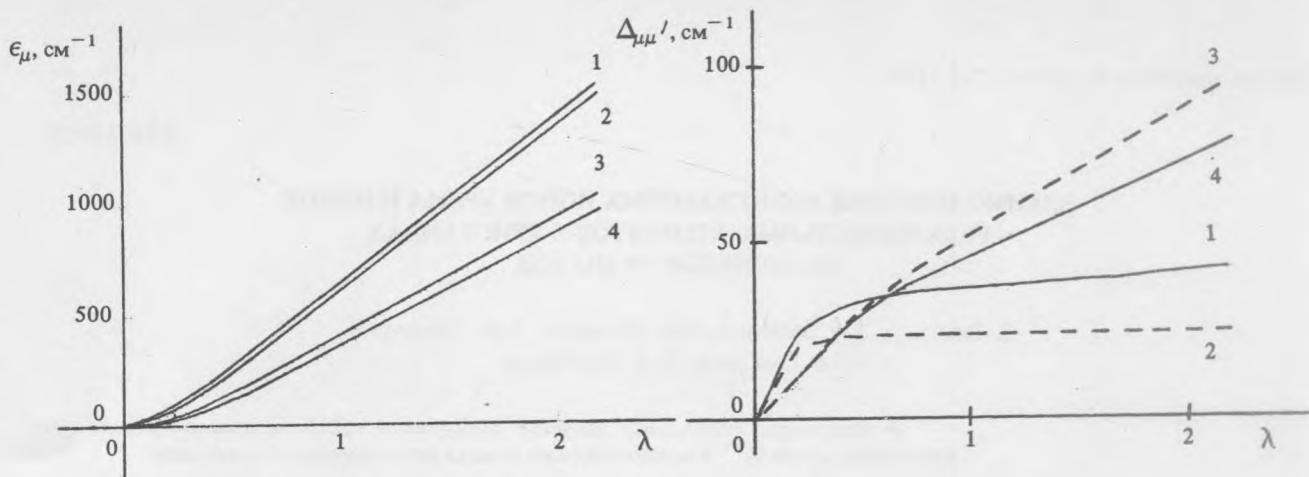


Рис. 1. Зависимость от анизотропии λ энергии связи ϵ_{μ} комплекса $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Кривые соответствуют следующим модификациям: 1 - p+, 2 - o-, 3 - o+, 4 - p-.

Рис. 2. Зависимость от анизотропии λ разности энергий связи Δ для комплексов $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O(D}_2\text{O)}$: Δ_{p+o-} (кривые 1,3), Δ_{o+p-} (кривые 2,4). Сплошные линии соответствуют молекуле H_2O , пунктирные - D_2O .

Неравновесность распределения молекул по спиновым модификациям наблюдалась при конденсации паров в струе углекислого газа. Предполагалось, что испарение молекулы воды из кластеров происходит для обеих модификаций одинаковым образом (неселективно). Однако, как следует из соотношения (2), неравновесность распределения по спиновым модификациям ($\eta \neq 1$) может быть связана с преимущественной десорбцией одной из них. Используя расчетные данные для величин Δ в (2) для тяжелой воды, адсорбируемой на поверхности охлажденной углекислоты ($T = 70 \text{ K}$), получим $\eta = 1,6$, для H_2O ; адсорбируемой на поверхности керамики ($T = 300 \text{ K}$) - $\eta^{-1} = 1,2$. Это примерно соответствует и опытным данным /4, 5/, хотя в последнем случае (для керамики) согласие является качественным.

Авторы признательны Конюхову В.К. за плодотворное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lovejoy C.M., Nelson D.D., Nesbit D.J. J. Chem. Phys., 87, 5621 (1987).
2. Lovejoy C.M., Nelson D.D., Nesbit D.J. J. Chem. Phys., 89, 7180 (1988).
3. Конюхов В.К. и др. Письма в ЖЭТФ, 43, 65 (1986).
4. Конюхов В.К., Тихонов В.И., Тихонова Т.Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 12, 18 (1988).
5. Конюхов В.К., Тихонов В.И., Тихонова Т.Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 12 (1988).
6. Gianturco F.A. et al. Int. Rev. Phys. Chem., 7, 1 (1988).
7. Епифанов С.Ю., Файзулаев В.Н. Препринт ИОФАН № 89, М., 1989.
8. Green S. Astrophys. J., 42, 103 (1980).
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, М., Наука, 1974.
10. Селяков В.И. ПМТФ, № 3, 10 (1980).
11. Конюхов В.К. Труды ИОФАН, 12, 110 (1988).
12. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
13. Calo J.M., Brown J.H. J. Chem. Phys., 61, 3931 (1974).
14. Bratoz S., Martin M.L. J. Chem. Phys., 42, 1051 (1965).