

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 539.194.01

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭЙНШТЕЙНА
НОВЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ CO₂

Заворуев С. М., Пивовар В. А., Ракаускас Р. И., Шулькус Ю. К.

Важнейшими характеристиками колебательных спектров являются положения энергетических уровней и вероятности переходов между ними. Их теоретическое определение связано с решением следующих задач: 1) расчет потенциальной поверхности исследуемого электронного состояния; 2) определение вращательно-колебательных волновых функций; 3) вычисление вероятностей спонтанных переходов.

Для основного электронного состояния молекулы CO₂ методом Хартри—Фока—Рутана были рассчитаны электронные волновые функции 51 различной геометрической конфигурации с использованием базисного набора, составленного следующим образом: (9s5p)-набор примитивных гауссовых функций Хузинаги [1] был контрактирован, согласно схеме Даннинга [2], в [4s2p]. К последним были добавлены для каждого атома по одной 5-компонентной поляризационной функции *d*-типа ($\xi_d(C)=0.75$, $\xi_d(O)=0.85$) и *s*, *p* и *d* диффузной функции ($\xi_s(C)=0.05$, $\xi_s(O)=0.09$, $\xi_p(C)=0.04$, $\xi_p(O)=0.07$, $\xi_d(C)=0.11$, $\xi_d(O)=0.21$), которые в дальнейшем не контрактировались. Таким образом, расчет производился с использованием базисного набора контрактированных функций [5s3p2d] для каждого атома.

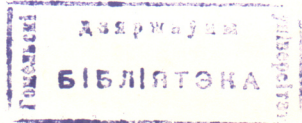
Длины связей O—C варьировались от 2.0 до 2.4 а. е., а углы O—C—O — от 140° до равновесного значения 180°, причем наиболее высоко лежащие конфигурации энергетически отстают от положения минимума на 0.085 а. е. Теоретически определенное равновесное расстояние O—C равно 1.1457 Å, что на 0.014 Å меньше экспериментального значения 1.1597 Å [3]. Полная энергия для равновесной конфигурации равна —187.6784 а. е. и превышает полную энергию, близкую к хартри-фовскому пределу [4] на 0.0456 а. е. (в последнем случае для целей сравнения расстояние O—C принималось равным 1.1619 Å).

Рассчитанная численно потенциальная поверхность аппроксимировалась аналитически по методу наименьших квадратов с целью получения значений частных производных по внутренним координатам (силовых постоянных) до четвертого порядка включительно.

Прямая колебательная задача в ангармоническом приближении была решена вариационным методом, предложенным независимо в [5, 6]. Решение данной задачи с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial q_i} t_{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} + U(q), \quad (1)$$

где t_{ij} — элементы матрицы *T* кинематических коэффициентов, а *U*(*q*) — потенциальная функция естественных колебательных координат *q*, разбивается на следующие этапы: 1) формирование матрицы *T*, первых и вторых производных по колебательным координатам, 2) определение базисных гармонических функций, 3) формирование кинематической части гамильтониана в нормальных



координатах с использованием выбранного базиса, 4) диагонализация матрицы гамильтониана, предварительно разбитой на блоки симметрии.

Рассчитанные таким образом собственные числа матрицы, определяющие положения колебательных уровней, приведены в табл. 1. При расчетах использовалось 900 базисных функций.

Особенностью решения задачи является введение двух колебательных координат изгиба молекулы CO_2 во взаимно перпендикулярных направлениях,

Таблица 1
Положение и интерпретация колебательных уровней

Расчет		Эксперимент [°]	
частота, см^{-1}	интерпретационные числа	частота, см^{-1}	уровень
631.0	0.968 (0100) 0.062 (1100)	667.4	01 ¹⁰
631.0	0.968 (0010) 0.062 (1010)		
1245.8	0.455 (0200) 0.45 (0020)	1285.42 1335.16	02 ⁰⁰ 02 ²⁰
1258.6	0.473 (0200) 0.478 (0020)		
1254.8	0.951 (0110) 0.087 (1110)		
1485.3	0.863 (1000) 0.095 (2000)	1388.15	10 ⁰⁰
1855.0	0.522 (0300) 0.326 (0120)	1932.45 2003.28	03 ¹⁰ 03 ³⁰
1855.0	0.325 (0210) 0.523 (0030)		
1877.5	0.344 (0300) 0.583 (0120)		
1877.5	0.583 (0210) 0.344 (0030)		
2448.9	0.237 (0040) 0.229 (0400)	2548.24	04 ⁰⁰
2465.5	0.398 (0400) 0.392 (0040)		
2493.0	0.164 (0400) 0.574 (0220) 0.162 (0040)		
2455.2	0.396 (0310) 0.396 (0130)	2672.8	04 ⁴⁰
2492.3	0.45 (0310) 0.45 (0130)		
2507.3	0.923 (0001) 0.121 (1001)	2349.16 2797.19	00 ⁰¹ 20 ⁰⁰
2964.5	0.711 (2000) 0.161 (3000)		
3037.0	0.215 (0500) 0.179 (0140) 0.28 (0320)	3181.33	05 ¹⁰
3037.0	0.182 (0410) 0.29 (0230)		
3062.5	0.404 (0500) 0.307 (0140)		
3062.5	0.407 (0050) 0.304 (0410)	3241.5	05 ³⁰
3102.3	0.498 (0320) 0.285 (0140)		
3102.3	0.286 (0410) 0.498 (0230)		
	0.102 (1230)		
3615.0	0.20 (0420) 0.20 (0240)	3792.45	06 ⁰⁰
3708.7	0.377 (0420) 0.376 (0240)		
3662.0	0.213 (0600) 0.125 (0420) 0.126 (0240)		
3637.8	0.268 (0600) 0.268 (0060)	3898.65	06 ⁴⁰
3708.2	0.180 (0510) 0.180 (0150) 0.48 (0330)		
3658.1	0.344 (0510) 0.344 (0150)	3714.74 4224.1	10 ⁰¹ 30 ⁰⁰
3617.8	0.167 (0510) 0.167 (0150) 0.278 (0330)		
3964.5	0.672 (1001) 0.232 (2001)	5667.7	40 ⁰⁰
4443.0	0.544 (3000) 0.226 (4000)		
4977.4	0.822 (0002) 0.219 (1002)	6972.5	00 ⁰³
5948.2	0.154 (3000) 0.408 (4000) 0.29 (5000)		
7414.9	0.696 (0003) 0.308 (1003)		

Примечание. В скобках указаны наборы квантовых чисел: первое — симметричного, второе и третье — изгиба в перпендикулярных плоскостях, четвертое — асимметричного колебаний. В качестве интерпретационных чисел приняты величины $\beta_{ki} = C_{ki}^2 E_k^{(0)} / E_k$, где C_{ki} — коэффициенты линейных комбинаций базисных функций; $E_k^{(0)}$ и E_k — энергии k гармонического и ангармонического уровней соответственно. Для каждой вычисленной частоты приведены главные члены интерпретационного ряда. Ввиду невозможности представить состояние $(0v_2^0)$ по вращениям в принятой здесь интерпретации [1-3] при сравнении для уровней с квантовым числом v_2 и угловым моментом l приведены группы близких (вырожденных) частот, полученных в данном расчете.

что позволяет избежать расчета функций, описывающих вращение изогнутой при деформационных колебаниях молекулы [7, 8]. Для нахождения вероятностей переходов с уровня v на v' рассчитывались величины дипольных моментов переходов

$$d_{v \rightarrow v'} = \int \psi_{v'}^*(s) \hat{d} \psi_v(s) ds. \quad (2)$$

Искомые коэффициенты Эйнштейна $A_{v \rightarrow v'}$, выражаются через дипольные моменты $d_{v \rightarrow v'}$ и энергии $\hbar \omega_{vv'}$ переходов следующим образом:

$$A_{v \rightarrow v'} = \frac{4\omega_{vv'}^3 d_{v \rightarrow v'}^2}{3\hbar c^3}. \quad (3)$$

Функция дипольного момента была определена аналитической аппроксимацией значений компонент дипольного момента в координатах симметрии с учетом членов до третьего порядка включительно и последующим представлением в нормальных координатах.

Таблица 2
Значения квадратов моментов дипольных переходов $d_{v \rightarrow v'}^2 (D^2)$ и коэффициентов Эйнштейна $A_{vv'}$ (c^{-1})

Переход	Эксперимент [10]	Расчет	
	$d_{v \rightarrow v'}^2$	$d_{v \rightarrow v'}^2$	$A_{vv'}$
00 ⁰ 1 — 00 ⁰ 0	9.51 · 10 ⁻²	1.57 · 10 ⁻¹	7.74 · 10 ²
10 ⁰ 1 — 00 ⁰ 0	1.30 · 10 ⁻³	2.20 · 10 ⁻³	4.29 · 10 ¹
00 ⁰ 1 — 10 ⁰ 0	1.72 · 10 ⁻³	7.40 · 10 ⁻³	2.48
00 ⁰ 2 — 010			1.26 · 10 ⁻⁴
00 ⁰ 2 — 030			1.05 · 10 ⁻⁶
00 ⁰ 2 — 050			7.44 · 10 ⁻⁸
00 ⁰ 3 — 020			1.6 · 10 ⁻⁵
00 ⁰ 3 — 040			2.31 · 10 ⁻⁴
00 ⁰ 3 — 060			7.6 · 10 ⁻³
00 ⁰ 3 — 10 ⁰ 0		6.56 · 10 ⁻⁸	4.29 · 10 ⁻³
00 ⁰ 3 — 20 ⁰ 0		9.65 · 10 ⁻⁷	2.67 · 10 ⁻²
00 ⁰ 3 — 30 ⁰ 0		6.78 · 10 ⁻⁷	5.58 · 10 ⁻³
00 ⁰ 3 — 40 ⁰ 0		1.18 · 10 ⁻⁸	1.16 · 10 ⁻⁵

Примечание. Если при указании перехода не приводится вращательное квантовое число, то для этого перехода приводится интегральный коэффициент Эйнштейна (просуммированный по всем возможным колебательно-вращательным квантовым числам).

В табл. 2 приведены для сравнения значения как известных экспериментально [10] величин квадратов моментов дипольных переходов, так и других, по которым определены и коэффициенты Эйнштейна для новых переходов. В случае переходов на уровни с ненулевым квантовым числом колебания изгиба в табл. 2 приводятся интегральные коэффициенты Эйнштейна.

Резюмируя сказанное, отметим, что, хотя расчетные величины несколько завышены по сравнению с экспериментальными, порядок их одинаков. Это указывает на достоверность расчетных значений коэффициентов Эйнштейна для новых, еще не изученных экспериментально переходов с высоко лежащих колебательных уровней. Указанные переходы могут иметь особое значение в спектроскопии сильно нагретой или возбужденной в электронном разряде двуокиси углерода.

Литература

- [1] Husinaga S. — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, N 4, p. 1293—1302.
- [2] Dunning T. H. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2823—2833.
- [3] Геометрическая конфигурация ядер и межъядерные расстояния молекул и ионов в газовой фазе. II. Трехатомные молекулы и ионы в основном и возбужденных состояниях. ГСССД 10-80/Госстандарт, ГСССД. М., 1980, с. 120.

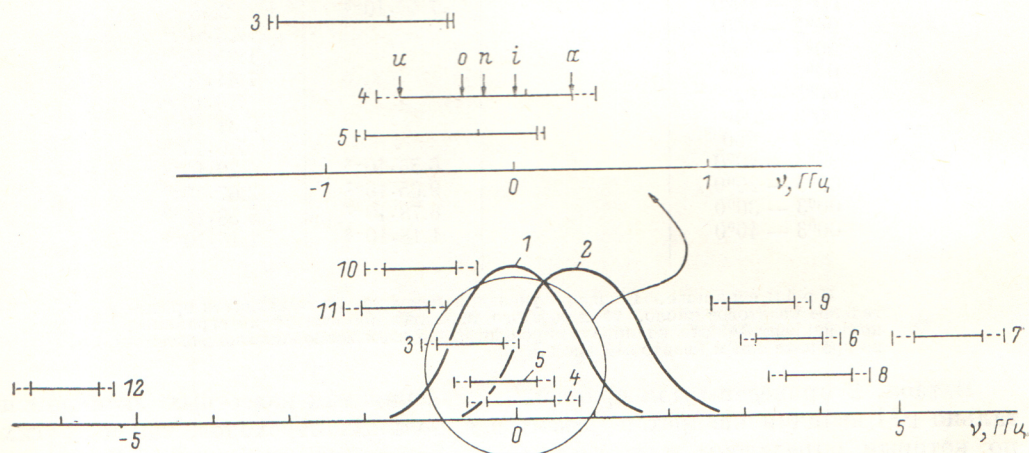
- [4] McLean A. D., Yoshimine M. — J. Des. Rev., Suppl., 1967, v. 11, p. 2—13.
 [5] Грибов Л. А. — Опт. и спектр., 1971, т. 31, в. 5, с. 842—845.
 [6] Suzuki I. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 48, p. 3565—3572.
 [7] Грибов Л. А., Павлючко А. И., Лозенко Г. Ф. — ЖПС, 1982, т. 36, с. 89—93.
 [8] Павлючко А. И., Грибов Л. А. — Деп. в ВИНТИ № 2495-81 деп.
 [9] Courtoy C. P. — Canad. J. Phys., 1957, v. 35, p. 608—648.
 [10] Statz H., Tang C. L., Koster G. F. — J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 4278—4284.

Поступило в Редакцию 27 марта 1986 г.

О СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОДА-127 НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 633 НМ И ЕГО ВЛИЯНИИ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ЧАСТОТЫ He—Ne/I₂-ЛАЗЕРА

Голикова Е. В., Миронов А. В., Привалов В. Е.

Новое определение метра выдвинуло He—Ne/I₂-лазеры в число эталонных [1]. Необходимо полное изучение возмущающих факторов, способных оказывать влияние на их воспроизводимость. Одним из таких факторов явля-



Совмещение линий поглощения иода-127 с линиями усиления He—Ne-лазера в диапазоне 633 нм (расчет).

1, 2 — линии усиления изотопов ²⁰Ne и ²²Ne соответственно, 3 — линия P (33) 6—3, 4 — R (127) 11—5, 5 — R (80) 1—0, 6 — R (39) 6—3, 7 — P (119) 9—4, 8 — R (99) 3—1, 9 — P (64) 16—8, 10 — R (111) 19—9, 11 — P (55) 18—9, 12 — R (124) 15—7.

ется перекрытие контуров узких резонансов на оси частот, вносящее дополнительную ошибку в сигнал обратной связи стабилизированного лазера.

Мы сообщаем о проведенной нами расчетной проверке идентификации линий поглощения иода-127 в окрестности линии 633 нм He—Ne-лазера. Расчет показал, что традиционные представления [2] о совпадении частот линий R (127) 11—5 и P (33) 6—3 с линией этого лазера неполны: имеется еще линия R (80) 1—0, центр тяжести которой смещен на ~180 МГц в красную сторону от центра линии изотопа ²⁰Ne. По-видимому, эта линия очень слаба из-за малости фактора Франка—Кондона [3], однако ее присутствие может повлиять на воспроизводимость частоты через примесь к сигналу обратной связи при стабилизации по более сильным линиям R (127) и P (33).