

гий R - и N -квантов, что еще раз свидетельствует о необоснованности объяснения температурного тушения N -линий обратной передачей энергии к одиночным ионам хрома. В то же время разность энергий активации для N_1 - и N_2 -линий хорошо совпадает с разностью энергий N_1 - и N_2 -квантов (64 см^{-1}), и это указывает на единый характер механизма тушения линий N_1 и N_2 . Из вышеизложенного вытекает вполне правдоподобное предположение, что таким механизмом является передача энергии к центрам, ответственным за полосу 7800 \AA ; дальнейшие исследования в этом направлении позволят, возможно, получить определенные сведения о природе этих центров.

Литература

- [1] G. F. Imbush. Phys. Rev., 153, 326, 1967.
 [2] R. C. Powell, B. Di Bartollo, B. Birang, C. S. Naiman. Phys. Rev., 155, 296, 1967.
 [3] Н. А. Толстой. Опт. и спектр., 4, 279, 1958.
 [4] Н. А. Толстой, А. П. Абрамов. Опт. и спектр., 20, 345, 1966.

Поступило в Редакцию 14 июля 1969 г.

УДК 539.194.01

ЗАВИСИМОСТЬ КВАДРУПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА ОТ МЕЖЪЯДЕРНОГО РАССТОЯНИЯ

М. Н. Адамов и В. П. Бульчев

Знание квадрупольного момента молекулы водорода и его производных по межъядерному расстоянию необходимо при изучении интенсивностей квадрупольных колебательно-вращательных переходов изолированной молекулы и индуцированных дипольных переходов [1]. В теории столкновений квадрупольный момент играет важную роль при расчетах сечений реакций взаимодействия электронов с гомоядерными двухатомными молекулами. Для изучения ротационного возбуждения достаточно ограничиться знанием величины квадрупольного момента при равновесном межъядерном расстоянии R_e . В случае реакций колебательного возбуждения и возбуждения, приводящего к диссоциации молекулы, требуется знание его величины при различных значениях R [2, 3]. На основе сделанного ранее [4] уточненного расчета молекулы водорода с функцией Вейнбаума

$$\psi = \psi_{\text{гом.}} + \mu\psi_{\text{ион.}} \quad (1)$$

нами вычислен квадрупольный момент при значениях R от 0.2 до 8.0 а. е. Для проведения численного дифференцирования вблизи R_e шаг по R был выбран равным 0.03 а. е. В атомных единицах квадрупольный момент молекулы

$$Q = R^2 - Q_{\text{эл.}} \quad (2)$$

$$Q_{\text{эл.}} = 4(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) = \frac{R^2 [2.4\mu S + (1 + \mu^2)(1 + 0.2S^2)]}{(1 + S^2)(1 + \mu^2) + 4\mu S} \quad (3)$$

где μ — коэффициент при ионном члене функции (1), S — интеграл перекрытия $1s$ -орбиталей атомов водорода. При экспериментальном значении $R_e = 1.4014$ найденно $Q = 0.5867$, $\frac{dQ}{dR} = 0.66$. При теоретическом значении $R_e = 1.431$ $Q = 0.6049$,

$\frac{dQ}{dR} = 0.66$. Экспериментальное значение $Q = 0.7854$ [5]. Наиболее точный теоретический расчет [6] дает $Q = 0.9325$. Численно дифференцируя функцию $Q(R)$, полученную в [6], находим $\frac{dQ}{dR} = 1.08$. Заметим, что вычисленные величины $\langle x^2 \rangle$ и $\langle z^2 \rangle$

важны в теоретических расчетах поляризуемости молекул. Кроме того, в таких расчетах нужно знать величину $\langle z_1 z_2 \rangle$, характеризующую корреляцию электронов вдоль оси молекулы (см., например [7]). Используя функцию вида (1), получаем

$$\langle z_1 z_2 \rangle = \frac{0.25R^2(\mu^2 - 1)}{(1 + S^2)(1 + \mu^2) + 4\mu S} \quad (4)$$

Наиболее точное теоретическое значение $\langle z_1 z_2 \rangle$ равно -0.1769 [8]. Функция Гайтлера—Лондона, преувеличивая эффект корреляции электронов, дает -0.313 . С функцией (1) нами найдено -0.211 . Любая волновая функция метода МО дает нуль. Вычисленные нами при различных межъядерных расстояниях значения величин

$\langle x^2 \rangle$, $\langle z^2 \rangle$ и $\langle z_1 z_2 \rangle$ приведены в таблице. Результаты, полученные со сравнительно простой функцией (1), содержащей ионный член с оптимальным весом, хорошо согласуются с экспериментальными данными и с более точными теоретическими расчетами.

R	$\langle x^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\langle z_1 z_2 \rangle$	R	$\langle x^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\langle z_1 z_2 \rangle$
0.2	0.3768	0.3832	-0.0151	2.0	0.8863	1.6480	-0.5079
0.4	0.4262	0.4513	-0.0250	2.2	0.9273	1.8750	-0.6658
0.6	0.4839	0.5414	-0.0405	2.4	0.9621	2.1215	-0.8578
0.8	0.5453	0.6497	-0.0634	2.6	0.9899	2.3883	-1.0866
1.0	0.6079	0.7748	-0.0959	2.8	1.0107	2.6764	-1.3541
1.1	0.6391	0.8437	-0.1166	3.0	1.0250	2.9862	-1.6601
1.2	0.6698	0.9164	-0.1406	3.2	1.0339	3.3182	-2.0025
1.28	0.6941	0.9775	-0.1626	3.4	1.0378	3.6718	-2.3782
1.30	0.7001	0.9932	-0.1685	3.6	1.0382	4.0464	-2.7826
1.31	0.7032	1.0011	-0.1715	3.8	1.0357	4.4408	-3.2114
1.34	0.7121	1.0251	-0.1808	4.0	1.0323	4.8547	-3.6599
1.37	0.7210	1.0494	-0.1905	4.2	1.0283	5.2875	-4.1249
1.40	0.7298	1.0741	-0.2006	4.4	1.0241	5.7374	-4.6049
1.43	0.7386	1.0992	-0.2111	4.6	1.0199	6.2052	-5.0988
1.46	0.7472	1.1246	-0.2221	4.8	1.0161	6.6905	-5.6060
1.49	0.7558	1.1504	-0.2335	5.0	1.0128	7.1936	-6.1273
1.50	0.7586	1.1591	-0.2374	5.5	1.0072	8.5300	-7.4948
1.52	0.7643	1.1766	-0.2453	6.0	1.0037	9.9818	-8.9639
1.6	0.7866	1.2483	-0.2792	6.5	1.0020	11.5530	-10.5437
1.7	0.8134	1.3416	-0.3267	7.0	1.0009	13.2452	-12.2404
1.8	0.8390	1.4393	-0.3803	7.5	1.0005	15.0603	-14.0576
1.9	0.8633	1.5414	-0.4406	8.0	1.0004	16.9985	-15.9976

Литература

- [1] T. C. James. *Astrophys. J.*, 146, 572, 1966.
- [2] A. Dalgarno, R. J. W. Henry. *Proc. Phys. Soc.*, A85, 679, 1965.
- [3] М. Н. Адамов, В. Д. Обьедков. *Опт. и спектр.*, 21, 106, 1966.
- [4] М. Н. Адамов, В. П. Булычев. *ТЭХ*, 11, № 5, 1966.
- [5] N. J. Harric, N. F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 88, 228, 1952.
- [6] W. Kolos, C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 32, 219, 1960.
- [7] М. Г. Веселов, М. Н. Адамов. *ДАН СССР*, 57, № 3, 1947.
- [8] W. Kolos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 41, 3674, 1964.

Поступило в Редакцию 23 августа 1969 г.

УДК 539.194

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ БЕНЗОЛА В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

А. В. Лузанов, Ю. Б. Малыханов и М. М. Местечкин

Интерес к теоретическим исследованиям электрических свойств молекул в основном и возбужденном состояниях в последнее время заметно возрос. С появлением мощных источников излучения (лазеров) возникла необходимость изучения поведения молекул в сильном неоднородном поле. Расчет поляризуемостей возбужденных молекулярных систем также приобрел актуальность в связи с созданием методов экспериментального измерения этих величин [1]. Для больших органических молекул подобные расчеты проводились Швайгом [2-4], использовавшим весьма трудоемкий метод конечных возмущений [5].

В данной работе мы применим теорию возмущений в терминах матрицы плотности «связанного» приближения Хартри-Фока для расчета поляризуемостей основного и возбужденного состояний бензола [6, 7]. В рамках этой схемы π -электронные поляризуемости молекулы бензола удастся выразить аналитически через исходные параметры теории.