

Здесь $D(\lambda)$ — удвоенная оптическая плотность пленки, $\epsilon=2$ — статическая диэлектрическая постоянная (измеренная по емкости образца), h и c — постоянная Планка и скорость света. В уравнениях внутреннее поле входит с лорентцевой поправкой.

Решая совместно эти два уравнения для длинноволновой полосы дублета, получим $\Delta\mu_{K_1} \approx (0.08 \pm 0.02) D$; $\gamma \approx 0.13$. Для коротковолновой полосы, используя найденное значение γ , по кривой линейного электрооптического эффекта можно оценить величину $\Delta\mu_{K_2} = (0.01 \pm 0.02) D$. Эта величина близка к значению $\Delta\mu_K$ для полосы ОН 2,6-изопропилфенола, вычисленному нами по данным [10] и равному $(0.015 \pm 0.005) D$.

Результаты работы позволяют сделать следующие выводы.

1. Метод измерения электропропускания твердых органических пленок в ряде случаев может оказаться более тонким спектральным методом, чем измерение обычных спектров ИК поглощения (богаче структура спектра при одной и той же температуре).

2. Описанная методика может служить полезным инструментом для исследования колебательно-возбужденных состояний. На примере ДОДН показано, насколько различаются дипольные моменты (μ_{K_1}) двух близких по энергии колебаний (по-видимому, различна степень ангармонизма колебаний вследствие образования межмолекулярной водородной связи одной из групп ОН молекулы ДОДН).

3. Исследование сигнала линейного электропоглощения в зависимости от условий приготовления тонких пленок дает возможность делать выводы об их анизотропии и других структурных особенностях.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Титову и З. З. Моисеевой за предоставление ряда химических соединений и М. И. Барнику за помощь при подготовке эксперимента.

Литература

- [1] О. А. Осипов, В. И. Минкин. Справочник по дипольным моментам, Изд. «Высшая школа», М., 1965.
- [2] В. Липтэй. Сб. «Современная квантовая химия», т. 1, стр. 274. Изд. «Мир», М., 1968; W. Liptay. Angew. Chem., 87 J, 195, 1969.
- [3] Н. Г. Бахшиев, М. И. Княжанский, В. И. Минкин, О. А. Осипов, Г. В. Сайдов. Усп. химии, 38, 1644, 1969.
- [4] H. Sauter, A. C. Albrecht. Chem. Phys. Letts., 2, 8, 1968.
- [5] R. M. Hochstrasser, L. G. Noe. J. Chem. Phys., 50, 1684, 1969.
- [6] G. R. Lombardi. J. Chem. Phys., 50, 3780, 1969.
- [7] R. M. Hochstrasser, L. G. Noe. J. Chem. Phys., 48, 514, 1968.
- [8] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1959.
- [9] A. Landman. J. Appl. Phys., 38, 3668, 1967.
- [10] P. Handler, D. E. Aspnes. J. Chem. Phys., 47, 473, 1967.
- [11] Б. П. Беспалов, Л. М. Блинов. ФТТ, 11, 1032, 1969.

Поступило в Редакцию 25 мая 1971 г.

УДК 539.184

ПРИМЕНЕНИЕ ГАУССОВЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ УЧЕТА МЕЖЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В РАМКАХ МЕТОДА ЛОКАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

А. Я. Биктимиров и И. Ц. Ляст

Для прямого учета межэлектронной корреляции в волновую функцию желательно вводить межэлектронные расстояния, что, однако, резко усложняет проблему расчета. Эта трудность отсутствует в методе локальных энергий, в котором энергия определяется по значениям в дискретном наборе точек p [1-3]

$$E_{\text{лок.}} = \frac{\hat{H}\Psi(p)}{\Psi(p)}.$$

Основная ограниченность метода заключается в быстром росте числа точек p с ростом числа электронов, поэтому обычно ограничиваются рассмотрением двухэлектронных задач [4, 5]. В то же время существует обширный класс систем, волновая функция которых может быть представлена как антисимметризованное произведение двухэлектронных орбиталей (геминалей) [6, 7]. Проблема учета корреляции внутри каждой геминиалы сводится к двухэлектронной задаче, для решения которой предлагается привлечь метод локальных энергий. Следует, однако, иметь в виду, что, описывая волновую функцию с помощью геминалей, учитывают только ту часть корреляции,

которая обусловлена взаимодействием между электронами, относящимися к одной геминиали. Вклад отбрасываемой при этом межгеминиальной составляющей энергии корреляции зависит от конкретного строения системы [8, 9].

Задача значительно упрощается, если ограничиться учетом корреляции только в одной выделенной геминиали Ψ_k , а для описания всех остальных геминиалей Ψ_l использовать одноэлектронное приближение

$$\Psi_l(12) = \chi_l(1) \chi_l(2); \quad l \neq k, \quad (2)$$

где χ_l — атомная или молекулярная орбиталь, соответствующая l -у-состоянию. Такое приближение допустимо, поскольку учет корреляции в одних электронных парах практически не сказывается на строении остальных электронных пар [10].

Другим упрощением является предположение об ортогональности геминиалей. Введение межэлектронных расстояний приводит обычно к нарушению ортогональности [11, 12]. Оценки, однако, показывают, что по крайней мере в атомах отклонения от ортогональности малы.

В рамках сделанных упрощений гамильтон $\hat{H}_k$ k -й электронной пары приобретает следующий вид:

$$\hat{H}_k(12) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} + \sum_{l \neq k} [\mathcal{U}_{kl}(12) + \mathcal{U}_{kl}(21)], \quad (3)$$

где $\hat{h}(1)$ — обычный одноэлектронный оператор, а $\mathcal{U}_{kl}$ — оператор межгеминиальных взаимодействий, включающий в себя кулоновские и обменные потенциалы

$$\mathcal{U}_{kl}(12) \Psi_k(12) = 2 \int \frac{1}{r_{13}} [\chi_l(3)]^2 d(3) \Psi_k(12) - \chi_l \int \frac{1}{r_{13}} \chi_l(3) \Psi_k(23) d(3). \quad (4)$$

Расчет потенциалов резко упрощается при использовании гауссовых функций (ГФ), интегралы от которых имеют аналитические выражения [13, 14]

$$\Psi_k(12) = \sum_i A_i \chi_i^{(k)}(1) \chi_i^{(k)}(2) e^{-\lambda_i r_{12}^2} = \sum_i A_i \Psi_i^{(k)}(12), \quad (5)$$

где $\chi_i^{(k)}$ — базисные орбитали, имеющие вид линейных комбинаций ГФ, $e^{-\lambda_i r_{12}^2}$ — ГФ, учитывающие корреляцию [15]. Оператор (4) при подстановке выражения (5) распадается на ряд одноэлектронных интегралов от ГФ, вычисление которых не требует больших затрат машинного времени. В простейшем случае в выражении (5) можно ограничиться двумя членами

$$\Psi_k(12) = \chi_k(1) \chi_k(2) [1 - q e^{-\lambda r_{12}^2}]. \quad (6)$$

В методе локальных энергий желательно по возможности ограничить число точек p , в которых вычисляется энергия (1). В атомах удастся заметно сократить число точек, выделяя периферийную область ($r > R$), в которой матричные элементы могут быть сосчитаны приближенно в интегральной форме

$$H_{ij} \simeq (H_{ij})_{\text{лок.}} + 2 \int_0^\infty d(1) \int_R^\infty \Psi_i^{(k)}(12) \hat{H} \Psi_j^{(k)}(12) d(2). \quad (7)$$

Интеграл разлагается в ряд Тейлора, если выполняются следующие условия: а) при $r > R$ в χ_k исчезает все ГФ, кроме самой диффузной с минимальным экспоненциальным множителем $b_1(b_1 R^2 \gg 1, t > 1)$; б) $\lambda > b_1$; в) $b_1^2 R^2 \ll \lambda$. Оценки показали, что при разумном выборе граничного радиуса R ряд сходится быстро и в нем достаточно ограничиться двумя первыми членами. Вследствие громоздкости получающихся выражений в статье они не приводятся.

Для иллюстраций возможностей предлагаемого варианта метода локальных энергий осуществлен расчет атома He в $(1s)^2$ - и $(2s)^2$ -состояниях. Для основного состояния получены следующие результаты: $\lambda = 1.2$, $q = 0.4272$, энергия корреляции $E = -0.0398$ ат. ед. (94% полной энергии корреляции). Без учета периферийной области ($r > R$) получается лишь 82% энергии корреляции.

Для автоионизационного состояния $(2s)^2$ получены следующие результаты: $\lambda = 0.2$, $q = 0.9661$, $E = -0.0273$ ат. ед. Нам не удалось найти в других работах данных по энергии корреляции $(2s)^2$ -состояния He, хотя этому состоянию и посвящена обширная литература [16].

Энергия корреляции E равна разности между энергией, соответствующей оптимальным q и λ в волновой функции (6), и энергией, соответствующей одноэлектронному приближению ($q = 0$). Поскольку оба значения энергии определяются при одинаковом наборе точек p , то точность определения энергии корреляции E не падает столь же быстро с уменьшением числа точек p , как точность определения энергетических уровней. Именно поэтому нами получены неплохие результаты для энергии корреляции, несмотря на то что расчет осуществлялся с малым набором точек p . Для энергетических уровней были получены значения, заметно уступающие по своей точности результатам

обычных интегральных расчетов. Однако это не является принципиальным недостатком метода локальных энергий, поскольку при использовании больших наборов точек P энергетические уровни удается вычислять с высокой точностью [4, 5]. В дальнейшем предполагается осуществить расчет ряда четырехэлектронных атомных систем.

Литература

- [1] A. A. Frost, R. E. Kellog, E. C. Curtis. *Revs. Modern Phys.*, **32**, 313, 1960.
- [2] A. A. Frost, R. E. Kellog, B. M. Gimarc, J. D. Seargle. *J. Chem. Phys.*, **35**, 827, 1961.
- [3] J. Goodisman. *J. Chem. Phys.*, **45**, 3659, 1966.
- [4] D. K. Harris, A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, **40**, 204, 1964.
- [5] M. H. Lloyd, L. M. Delves. *Proc. Roy. Soc.*, **B1**, 632, 1968.
- [6] В. А. Фок. *ДАН СССР*, **73**, 735, 1950.
- [7] A. C. Hurley, J. Lennard-Jones, J. A. Pople. *Proc. Roy. Soc.*, **A220**, 446, 1953.
- [8] F. W. Byron, Jr., C. J. Joachain. *Phys. Rev.*, **157**, 7, 1967.
- [9] O. Sinanoglu, B. Skutnik. *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 699, 1968.
- [10] О. Синаноглу. *Многоэлектронная теория атомов и молекул*. Изд. «Мир», М., 1966.
- [11] И. Ц. Ляст. *Ж. структ. химии*, **5**, 92, 1964.
- [12] E. Karay J. *Chem. Phys.*, **44**, 956, 1966.
- [13] S. F. Boys. *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 542, 1950.
- [14] И. Ц. Ляст, В. Г. Кашицина. *Ж. структ. химии*, **10**, 1133, 1969.
- [15] W. A. Lester, M. Krauss. *J. Chem. Phys.*, **41**, 1407, 1964.
- [16] C. S. Sharma, R. G. Wilson. *J. Phys.*, **B3**, 1279, 1970.

Поступило в Редакцию 31 мая 1971 г.

УДК 621.373.535

ВЛИЯНИЕ АНТРАЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭНЕРГИЮ ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ

А. В. Аристов и Ю. С. Маслюков

В нашей предыдущей статье [1] приведены результаты исследования уменьшения наведенного под действием импульсных ламп поглощения в этанольных растворах флуоресцеина-Na, незамещенного родамина и родола при добавлении в эти растворы антрацена до концентрации 10^{-3} М. Наблюдавшееся понижение наведенного поглощения было объяснено дезактивацией метастабильных молекул исследованных органолюминофоров молекулами антрацена в результате триплет-триплетного переноса энергии. В настоящей статье показано, что уменьшение наведенного поглощения может быть достигнуто при применении не только антрацена (А), но и ряда его производных. На примере этанольных растворов флуоресцеина-Na с помощью предложенного нами метода [2] исследованное действие следующих добавок: 1,3-диметил-А, 2-метил-А, 9-метил-А, 9-ацетокси-А, 1-хлор-А, 2-хлор-А, 9-хлор-А и 9-бром-А. Было установлено, что в выбранных условиях опыта [2] последовательное добавление этих веществ ($C=10^{-3}$ М) сопровождается уменьшением наведенного поглощения исследуемых растворов в 2 ÷ 3 раза в спектральной области $\lambda_e=590$ нм.

Влияние антраценовых соединений на уменьшение наведенных потерь было более подробно исследовано (см. таблицу) на примере зависимости энергии вынужденного излучения (Q) этанольных растворов флуоресцеина-Na, незамещенного родамина и 3-ацетиламино-6-амино-N-метилфталимида от концентрации антрацена и 9-ацетил-А. Испытания проводились по методике, приведенной в работе [1]. Из таблицы следует, что для каждого раствора, содержащего определенный органолюминофор и добавку антраценового соединения, имеется оптимальная концентрация этой добавки, соответствующая наибольшей энергии вынужденного излучения. Далее, в случае применения антрацена численное значение оптимальной концентрации добавки всегда заметно меньше по сравнению с 9-ацетил-А. Необходимо обратить внимание на существенное улучшение генерационных характеристик этанольных растворов флуоресцеина-Na в случае применения антраценовых добавок. Действительно, в условиях достаточно «пологих» им-

¹ Для предотвращения возможности прямого возбуждения антраценовых соединений светом модулирующего импульса или светом импульса накачки между лампами и кюветой помещались светофильтры из стекла ЖС-11.