

видно, что при достаточно больших G^2 невозможно выделить какие-либо члены с характерной для Л или КР структурной резонансных знаменателей, и естественнее говорить о едином процессе радиационного распада уровня l по переходу $l \rightarrow n$ при наличии сильного внешнего поля на смежном $(m-n)$ -переходе [7, 8].

В заключение отметим, что большой круг сходных явлений предсказан [7-11], обнаружен и детально изучается на атомных системах (библиографию см., например, в обзоре [12]). Разумеется, структура уровней и релаксационные процессы в молекулярных системах значительно сложнее, чем в атомных, и с этим могут быть связаны многочисленные дополнительные явления. Однако указанная выше причина «негативизации» линий КР имеет общий, универсальный характер и должна остаться и в молекулярных системах.

Литература

- [1] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. *Опт. и спектр.*, 26, 1060, 1969.
- [2] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. *Письма в ЖЭТФ*, 11, 86, 1970.
- [3] А. В. Борткевич, Я. С. Бобович, Н. М. Беляевская. *Опт. и спектр.*, 28, 688, 1970.
- [4] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. *Усп. физ. наук*, 103, 3, 1971.
- [5] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов. *Опт. и спектр.*, 30, 1074, 1971.
- [6] V. Weisskopf. *Zs. Phys.*, 85, 451, 1933.
- [7] Г. Е. Ноткин, С. Г. Раутиан, А. А. Феоктистов. *ЖЭТФ*, 52, 1673, 1967.
- [8] Т. Я. Попова, А. К. Попов, С. Г. Раутиан, Р. И. Соколовский. *ЖЭТФ*, 57, 444, 1969.
- [9] В. М. Конторович, А. М. Прохоров. *ЖЭТФ*, 33, 1428, 1957.
- [10] A. Javan. *Phys. Rev.*, 107, 1579, 1957.
- [11] С. Г. Раутиан, И. И. Собельман. *ЖЭТФ*, 41, 456, 1961; 44, 934, 1963.
- [12] T. Hansch, P. Toschek. *Zs. Phys.*, 236, 213, 1970.

Поступило в Редакцию 7 июня 1972 г.

УДК 539.196.3

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕНЕНИИ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛ ПРИ ИЗОЛЯЦИИ В МАТРИЦАХ

К. С. Краснов и В. Г. Соломоник

Исследование спектров неорганических молекул и радикалов, изолированных в матрицах инертных газов, приобрело значительный размах в последние годы. Однако до сих пор не удается строго теоретически предсказать величину матричного сдвига частот и изменение геометрической конфигурации молекул при изоляции. Известно лишь, что различие между спектром молекул газа и молекул в матрицах становится особенно заметным для молекул с высокой полярностью связи. В связи с этим интересно появление работы [1], в которой рассматривается взаимодействие иона Be^{2+} с атомами He и Ne (расчет в приближении Хартри—Фока, кривая потенциальной энергии строилась по методу закрытых оболочек Рутана с базисом из гауссовых функций). Глубина потенциальной ямы для BeNe^{2+} равна 18,6, для $\text{BeNe}^{2+} - 13,2$ ккал. Анализ точности результатов указывает, по мнению авторов, что это лишь нижний предел, и, следовательно, в данном случае имеет место сильное взаимодействие. При изоляции молекулы с сильно полярными («ионными») связями, например MgF_2 , оно может оказаться достаточно, как считают авторы [1], чтобы изогнуть молекулу до положения, в котором усилится взаимодействие ион Mg^{2+} —атом матрицы. Поскольку в рассмотренном случае BeNe^{2+} и BeNe^{2+} основной вклад в энергию вносит взаимодействие ион—индуцированный диполь [1], представляет интерес выполнить аналогичный расчет в ион-дипольном приближении, тем более, что квантовомеханические расчеты более сложных и более важных систем затруднены.

Предпринимая подобный расчет в этой работе, мы ставим перед собой две задачи.

а. Выяснить, согласуются ли результаты такого и квантовомеханических расчетов.

б. Получить представление о величине сил, действующих между «ионной» молекулой и матрицей, и, следовательно, о возможности изменения конфигурации таких молекул.

Для расчета энергии взаимодействия ион—атом инертного газа мы используем трехчленный потенциал

$$W = -\frac{\alpha_1 z^2}{2r^4} - \frac{1}{1 - \frac{4\alpha_1 \alpha_2}{r^6}} - \frac{C}{r^6} + \frac{K}{r^8}, \quad (1)$$

где α_1 и α_2 — поляризуемости атома инертного газа и иона соответственно; z — заряд иона; C , K и s — параметры потенциала Ван-дер-Ваальса для притяжения и отталкивания; r — расстояние между частицами. Первый член потенциала передает энергию притяжения между ионом и нейтральной частицей, в которой индуцируется диполь [2], второй — дисперсионное взаимодействие, третий — квантовомеханическое отталкивание двух частиц.

При расчетах поляризуемостью катиона α_2 можно пренебречь ввиду ее малости. Поляризуемости атомов инертных газов определены по методу измерения диэлектрической проницаемости газа ([3], стр. 6). Константы C вычислены с использованием сил осцилляторов атомов ([3], стр. 9), параметры потенциала отталкивания K и s получены из экспериментов по рассеянию атомов инертных газов ([4], стр. 595). Они пригодны и для ионов M_1^+ , M_{II}^{2+} , M_{III}^{3+} , имеющих электронную конфигурацию благородных газов (M_I , M_{II} , M_{III} — атомы металлов Ia, IIa, IIIa групп периодической системы элементов). Все вышеупомянутые параметры парного взаимодействия сведены в табл. 1. В том случае, когда две взаимодействующие частицы имеют разное число электронов, например Ne—Ar, потенциал отталкивания может быть представлен как среднее геометрическое соответствующих потенциалов изоэлектронных пар, здесь Ne—Ne и Ar—Ar [4].

Путем минимизации W по параметру r с шагом в $0.01 \text{ \AA}$ была найдена глубина потенциальной ямы W_m и отвечающее ей равновесное расстояние r_m (табл. 2). Наиболее надежны результаты для изоэлектронных пар (в табл. 2 они выделены полужирным шрифтом). Результаты, где r_m выходят за пределы интервала применимости потенциала отталкивания, нами не рассматриваются ввиду ненадежности такой экстраполяции. Данные по энергии взаимодействия между частицами с разным числом электронов менее достоверны, так как неизвестны границы применимости потенциала отталкивания, в отличие от случая взаимодействия одинаковых частиц. На примере системы Mg^{2+} —Ne видно, что энергия взаимодействия пары согласуется с данными квантовомеханического расчета для Be^{2+} —Ne. Это позволяет рассматривать результаты расчета как близкие к реальности и использовать их для качественных выводов, а именно:

Т а б л и ц а 1
Численные значения констант уравнения (1)

	Ne	Ar	Kr	Xe
Ne, $\alpha_1 = 0.409 \text{ \AA}^3$	6.10 9.99 500	18.9 9.16 825	26.5 7.70 357	37.9 8.98 2376
Ar, $\alpha_1 = 1.64 \text{ \AA}^3$	—	62.6 8.33 1360	88.7 6.87 588	128 8.15 3919
Kr, $\alpha_1 = 2.49 \text{ \AA}^3$	—	—	126 5.42 255	185 6.70 1695
Xe, $\alpha_1 = 4.03 \text{ \AA}^3$	—	—	—	280 7.97 11300

Примечание. В первой строке C (в 10^{-12} эрг. $\text{\AA}^6$), во второй строке s , в третьей строке K (в 10^{-12} эрг.).

Т а б л и ц а 2
Результаты минимизации W

Система	$-W_m$, ккал./моль	r_m , $\text{\AA}$	Система	$-W_m$, ккал./моль	r_m , $\text{\AA}$
Na ⁺ — Ar	5.8	2.33	Ba ²⁺ —Ne	2.3	2.92
Na ⁺ — Kr	9.1	2.20	Ba ²⁺ —Ar	8.9	2.88
Na ⁺ — Xe	10.2	2.50	Ba ²⁺ —Kr	8.5	3.01
K ⁺ — Xe	3.8	3.12	Ba ²⁺ —Xe	14.0	3.18
Mg ²⁺ —Ne	11.3	1.97	Sc ³⁺ —Ne	21.8	2.03
Ca ²⁺ —Ne	5.8	2.33	Y ³⁺ —Ne	19.4	2.01
Ca ²⁺ —Ar	26.9	2.19	La ³⁺ —Ne	8.8	2.54
Sr ²⁺ —Ne	4.1	2.43	La ³⁺ —Ar	38.6	2.42

а. Во многих случаях взаимодействие ион—атом инертного газа рождает пару с понижением энергии, достигающим 10—20 ккал./моль.

б. Для одного и того же иона энергия взаимодействия с атомом матрицы возрастает в направлении Ne—Xe.

в. В одной и той же матрице энергия взаимодействия для ряда изоэлектронных ионов сильно возрастает с ростом заряда (см., например, пары Ca^{2+} —Ne и Sc^{3+} —Ne, Ba^{2+} —Ar и La^{3+} —Ar). Энергия также растет с уменьшением радиуса иона (см., например, системы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} с Ne; Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} с Ne).

Таким образом, результаты расчетов показывают, что энергия взаимодействия ионов с атомами матрицы достигает довольно больших значений, поэтому не исключена возможность изменения конфигурации «ионных» молекул (особенно с низкими деформационными силовыми постоянными) в результате такого взаимодействия.¹ Если допустить, что деформация валентного угла в трехатомной молекуле MX_2 или четырехатомной MX_3 тем значительнее, чем сильнее взаимодействие иона M^{n+} с атомом инертного газа, то следует ожидать различных значений отношения интенсивностей I_{ν_1}/I_{ν_3} полос, отвечающих колебаниям ν_1 и ν_3 , для одной и той же молекулы MX_2 или MX_3 в матрицах из разных инертных газов, а также различных значений валентного угла, получающихся при точном измерении изотопических сдвигов частот. Наиболее заметного изменения валентного угла следует ожидать при взаимодействии ионов малого радиуса (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sc^{3+}) с матрицами из крупных, сильно поляризующихся атомов (Kr, Xe).

Можно полагать, что экспериментальная проверка сделанных выше предположений даст некоторые сведения о возможности изменения конфигурации молекул при изоляции в матрицах.

Литература

- [1] E. F. Hayes. J. L. Gole. J. Chem. Phys., 55, 5132, 1971.
- [2] C. J. F. Böttcher. Theory of Electric Polarization. Amsterdam, 1952.
- [3] Б. М. Смирнов. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Атомиздат, М., 1968.
- [4] Э. Мэзон, Дж. Вандерслайс. Сб. «Атомные и молекулярные процессы» под ред. Д. Бейтса, 574. Изд. «Мир», М., 1964.

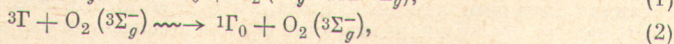
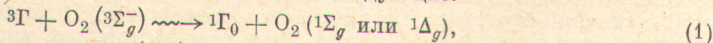
Поступило в Редакцию 14 июля 1972 г.

УДК 535.373.2

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ОТ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ К МОЛЕКУЛЯРНОМУ КИСЛОРОДУ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

В. Ф. Морина и Е. Б. Свешникова

Тушение триплетных состояний органических молекул кислородом в жидких растворах изучено в работах [1–6]. Анализ экспериментальных данных и сопоставление их с расчетными [4, 5] показал, что наиболее важными процессами в тушении триплетных состояний органических молекул являются следующие:



где $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ — молекула кислорода в основном триплетном состоянии, $^1\Sigma_g$ и $^1\Delta_g$ — синглетные возбужденные состояния O_2 ; $^3\Gamma$ и $^1\Gamma_0$ — триплетное возбужденное и синглетное основное состояние органической молекулы. Процесс (1) описывает тушение по механизму безызлучательного переноса энергии, процесс (2) — усиление спин-орбитального взаимодействия в молекуле в присутствии O_2 . В работе [4] показано, что процесс (1) осуществляется в 10^2 – 10^3 раз быстрее, чем процесс (2), т. е. наиболее важным и общим механизмом в тушении триплетных состояний органических молекул кислородом является безызлучательный перенос энергии.

В данной работе мы определили константы скорости тушения $^3\Gamma$ состояний ароматических кетонов молекулярным кислородом в ацетоне и метаноле. Изученные кетоны (см. таблицу) различались природой нижнего триплетного уровня ($n\pi^*$ или

¹ Поскольку в «ионных» молекулах разделение зарядов не может быть полным, энергия взаимодействия центра положительного электричества с атомом инертного газа должна быть несколько меньше рассчитанной для иона.