

КОЭФФИЦИЕНТЫ $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ МОЛЕКУЛ $(\text{CH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

В. С. Тимошинин

В настоящее время для молекул $(\text{CH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) симметрии C_{2v} получен ряд новых данных по частотам колебаний и силовым постоянным [1-3].

Для молекул $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ [4] и $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ [5] из анализа микроволнового спектра получены экспериментальные значения некоторых коэффициентов $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [7, 9]. Но эти данные не являются полными.

Представляет интерес произвести вычисление коэффициентов $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ для всех молекул $(\text{CH}_3)_2\text{X}$.

Нами была применена методика Алиева—Алексаияна [6]

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \frac{1}{2I_{\alpha\alpha}^0 I_{\beta\beta}^0 I_{\gamma\gamma}^0 I_{\delta\delta}^0} N_{\alpha\beta} T F^{-1} T N_{\gamma\delta}, \quad (1)$$

где F — матрица силовых постоянных, T — матрица кинетической энергии, $I_{\alpha\alpha}^0$ — главные моменты инерции, матрицы $N_{\alpha\beta}$ вычисляются при помощи матриц B (B_x, B_y, B_z) и $\alpha^\circ, \beta^\circ, \gamma^\circ$ столбцовых матриц декартовых координат атомов в равновесных положениях.

Элементы матрицы B (B_x, B_y, B_z) вычислялись сначала в естественных координатах, а затем в координатах симметрии по s -векторам [8] при помощи ортогональной матрицы C .

Координаты симметрии для молекул приведены в [2].

Для данных молекул были получены также формулы для элементов матрицы кинематических коэффициентов A и матрицы силовых постоянных F в координатах симметрии.

Необходимые при вычислениях значения силовых постоянных приведены в работе [3] для молекул $(\text{CH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Коэффициенты $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ были вычислены для молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ по силовым постоянным, рассчитанным нами.

Продоланные вычисления показали, что основной вклад в значения коэффициентов $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ дают колебания группы атомов $\text{C}-\text{X}-\text{C}$.

Коэффициенты $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ молекул $(\text{CH}_3)_2\text{X}$ (в Мгц)

Постоянные центробежного растяжения	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$		$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$		$(\text{CH}_3)_2\text{Te}$
	наш расчет	эксперимент [4]	наш расчет	эксперимент [3]	наш расчет	наш расчет
τ_{xxxx}	-1.400	-0.448	-0.470	-0.242	-0.220	-0.180
τ_{yyyy}	-0.020	-0.055	-0.025	-0.060	-0.040	-0.015
τ_{zzzz}	-0.012	-0.010	-0.008	—	-0.005	-0.003
τ_{xxyy}	0.031	—	0.040	0.072	0.053	0.044
τ_{xyyy}	-0.049	—	-0.019	—	-0.011	-0.012
τ_{xxzz}	-0.041	—	-0.007	—	-0.006	-0.003
τ_{yyzz}	-0.011	—	-0.020	-0.010	-0.014	-0.013
τ_{xyxy}	-0.057	—	-0.020	—	-0.0004	-0.0004
τ_{xxzz}	-0.0004	—	-0.0004	—	-0.00001	-0.00001
τ_{yyzz}	-0.0001	—	-0.00001	—	-0.00001	-0.00001

Из данных таблицы видно, что согласие вычисленных по силовым постоянным работы [3] значений коэффициентов $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ молекул $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ с экспериментальными значениями [4, 5] достаточно удовлетворительное. В этой же таблице приведены новые данные по коэффициентам $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ для молекул $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$.

Выражаю благодарность И. Н. Годневу за интерес к работе и ценные замечания.

Литература

- [1] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [2] G. Geiseler, G. Hauschmann. J. Mol. Struct., 8, 293, 1971.
- [3] O. Gebhardt, S. J. Cyvin. J. Mol. Struct., 12, 205, 1972.
- [4] G. O. Sorensen. J. Mol. Spectr., 22, 325, 1967.
- [5] J. F. Beecher. J. Mol. Spectr., 21, 414, 1966.
- [6] М. Р. Алиев, В. Т. Алексаиян. Опт. и спектр., 24, 461, 1968.

- [7] Н. С. Аллен, Р. С. Гросс. *Molecular Vib-rotors*. Wiley, New York, London, 1963.
 [8] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
 [9] В. С. Тимошинин, И. Н. Годнев. *Изв. вузов, физика*, № 12, 141, 1972.

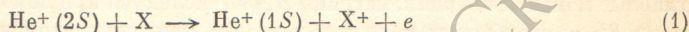
Поступило в Редакцию 27 июня 1973 г.

УДК 537.564

ЭФФЕКТ ПЕННИНГА ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С ВОЗБУЖДЕННЫМ ИОНОМ ГЕЛИЯ. II

В. А. Келивидзе, Н. В. Лактионов и П. А. Светин

В работе [1] была предложена общая модель в задаче пеннинговской ионизации



на примере, когда партнером X является атом водорода. В предлагаемой работе в качестве партнера X будет рассмотрена вся гамма атомов инертных газов, т. е. He, Ne, Ar, Kr и Xe.

Область энергии столкновения составляет $0.5 \div 30$ эв, так что движение ядер предполагается классическим и используется метод прицельного параметра. Система координат выбирается связанной с осью квазимолекулы и уравнение амплитуд для прямолинейного движения имеет вид¹

$$i \frac{dC_n}{dt} = \sum_{k=1}^4 \left[V_{n,k} + W_{nk} - \frac{i}{2} \Gamma_n \delta_{nk} + \omega (\hat{L}_x)_{nk} \right] C_k; \quad nk = 1, 2, 3, 4, \quad (2)$$

описанный в [1]. Ниже мы по возможности остановимся на характерных особенностях данной задачи, отсылая за деталями общего характера к [1].

Амплитуды C_n соответствуют нахождению атома He в одном из состояний $2S$, $2P_z$, $2P_y$ и $2P_x$ и атома инертного газа в основном состоянии. Матричные элементы прямых переходов V_{nk} экспоненциально малы и не учитывались в расчетах. Действительно, все члены разложения взаимодействия атомов по степеням R^{-1} обращаются в нуль при усреднении по основному состоянию атома инертного газа, в то время как матричные элементы второго порядка W_{nk} содержат члены $\sim R^{-6}$, R^{-5} и R^{-4} , если ограничиться диполь-дипольным, диполь-квадрупольными членами разложения. Методика вычисления W_{nk} приводилась в [1], отметим, что значения осцилляторных сумм $S_n = \sum_k f_{0k} / (E_0 - E_k)^n$ брались из

работы [2].

Отличными от нуля оказываются лишь недиагональный элемент $W_{12} = \gamma_{12}/R^5$ и диагональные элементы $W_{nn} = -(\beta/2R^4) - (\gamma_n/R^6)$, где β — поляризуемость, а вычисленные значения γ_n приведены в табл. 1.

Ширина уровней $\Gamma_n = 2\pi |\langle \varphi_n | V | \psi \rangle|^2 g$ вычислялась в приближении диполь-дипольного взаимодействия частиц. В этом случае Γ_n можно выразить, как известно [3], через матричные элементы дипольного перехода иона гелия и сечение фотоионизации.

Диагональные матричные элементы $\Gamma_2 = 4\Gamma_3 = 4\Gamma_4 = \alpha/R^6$, где $\alpha = |\langle 2P_z | z | 1S \rangle|^2 \varphi_0 C / 2\pi E$ и составляют 1.6, 1.22 и 0.431 для He, Ne и Ar соответственно. Γ_1 , соответствующая $2S \rightarrow 1S$ -переходу, экспоненциально мала и не учитывается.

Вращение оси квазимолекулы учитывается членом $\omega (\hat{L}_x)_{nk}$ и связывает состояния $2P_z$ и $2P_y$.

При низких энергиях относительного движения осуществляется захват частиц на орбиту на достаточно больших расстояниях, поэтому, как и в [1], вся область прицельных параметров разбивалась на две части: одна, соответствующая орбитированию, другая — прямолинейным траекториям.

¹ В уравнении (2) учтено, что недиагональные элементы \hat{L} , как отмечено в [1], равны нулю.