

- [1] L. N. Hadley, D. M. Dennison. J. Opt. Soc. Am., 37, 451, 1947; 38, 483, 1948.
 [2] Н. Коч. Optik und Spektroskopie aller Wellenlängen. Akademie-Verlag, Berlin, S. 139, 1962.
 [3] П. Г. Кард. Опт. и спектр., 18, 684, 1965.
 [4] J. F. Osantowski, A. R. Toft. Appl. Opt., 6, 1128, 1973.
 [5] Ю. В. Троицкий. Автометрия, № 6, 91, 1962.
 [6] Ю. В. Троицкий. Сб. «Диспергированные металлические пленки», 214. Киев, ИФ АН УССР, 1972.
 [7] Ю. В. Троицкий. Опт. и спектр., 30, 544, 1971.

Поступило в Редакцию 24 июля 1974 г.

УДК 539.194.01

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НЕЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Ю. С. Макушкин и О. Н. Уленikov

В работах [1, 2] была предложена процедура, позволяющая, не прибегая к введению внутренних колебательных координат, выразить колебательно-вращательные гамильтонианы различных изотопов нелинейной молекулы через равновесные расстояния, углы и константы ангармоничности $k_\lambda \dots \mu$ одного из них. В качестве примера был получен ряд соотношений между гармоническими частотами, вращательными и колебательно-вращательными постоянными симметричных изотопов нелинейной молекулы X_2Y .

В данном сообщении приводятся соотношения типа

$$\nu'_\lambda = f_\lambda(\nu_\mu), \quad (1)$$

позволяющие выразить гармонические частоты ν'_λ несимметричных изотопов нелинейной молекулы X_2Y через частоты основной молекулы ν_λ .¹ В качестве исходного, так же как и в работе [2], используется уравнение

$$\begin{pmatrix} A_{11}W_1 - W' & A_{12}W_2 & A_{13}W_3 \\ A_{21}W_1 & A_{22}W_2 - W' & A_{23}W_3 \\ A_{31}W_1 & A_{32}W_2 & A_{33}W_3 - W' \end{pmatrix} = 0, \quad (2)$$

где

$$A_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu} - \sum_{K\alpha} \frac{m'_K - m_K}{m'_K} l_{K\alpha\lambda} l_{K\alpha\mu}. \quad (3)$$

Обозначения остальных величин те же, что и в работах [1, 2]. Из анализа выражений (3) для случая несимметричных замещений ядер можно видеть, что константа $A_{12} = A_{21}$ достигает максимального значения для молекулы H_2O при замещении $H_2O \rightarrow D_2O$ (при этом $|A_{12}| \sim 0.03$). Константа $A_{23} = A_{32}$ принимает максимальное значение также для молекул H_2Y , содержащих атомы водорода, причем $|A_{23}| \sim (1/3)|\zeta_{13}^y|$. Как известно [3], для таких молекул константа ζ_{13}^y близка к нулю, а все известные молекулы, для которых ζ_{13}^y не мала, содержат только атомы элементов значительно тяжелее водорода. В этом случае $|A_{23}|$ мал из-за малости отношения $(m'_K - m_K)/m'_K$. Константы $A_{\lambda\lambda}$ во всех случаях более чем в десять раз больше, чем A_{12} и A_{23} .

В связи с вышесказанным уравнение (2) в первом приближении будет иметь вид

$$\begin{pmatrix} A_{11}W_1 - W' & 0 & A_{13}W_3 \\ 0 & A_{22}W_2 - W' & 0 \\ A_{31}W_1 & 0 & A_{33}W_3 - W' \end{pmatrix} = 0. \quad (4)$$

¹ Нужно отметить, что в настоящее время в литературе нет соотношений типа (1) для таких молекул.

Из решения этого уравнения получаем

$$W'_2/W_2 = A_{22}, \quad (5)$$

$$W'_3 = \frac{A_{11}W_1 + A_{33}W_3}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(A_{11}W_1 - A_{33}W_3)^2 + 4A_{13}^2W_1W_3} \quad (6)$$

и

$$W'_1 = \frac{A_{11}W_1 + A_{33}W_3}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(A_{11}W_1 - A_{33}W_3)^2 + 4A_{13}^2W_1W_3}. \quad (7)$$

Соотношения (5)—(7) позволяют практически точно рассчитывать гармонические частоты несимметричных изотопов молекул типа X_2Y по частотам основной молекулы. В таблице приведены рассчитанные по формулам (5)—(7) частоты несимметричных изотопов молекулы H_2O и для сравнения частоты, полученные в работе [4]. Из таблицы можно видеть, что согласие между приведенными результатами довольно хоро-

Частоты гармонических колебаний
не симметричных изотопов молекулы H_2O

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3
HD ¹⁶ O	2823.19	1444.60	3888.63
	2822.992	1444.849	3888.627
	2823.106	1444.545	3888.655
HD ¹⁷ O	2814.74	1440.50	3881.98
	2814.561	1440.657	3882.050
	2814.765	1440.566	3882.067
HD ¹⁸ O	2807.23	1436.83	3876.14
	2807.070	1436.936	3876.227
	2807.105	1436.841	3876.236
HT ¹⁶ O	2367.90	1370.17	3887.44
	2367.483	1370.762	3887.476
	2367.855	1370.065	3887.530
HT ¹⁷ O	2357.64	1366.00	3880.88
	2357.325	1366.348	3880.956
	2357.579	1365.798	3880.993
HT ¹⁸ O	2348.57	1362.19	3875.08
	2348.289	1362.419	3875.187
	2348.457	1362.059	3875.207
DT ¹⁶ O	2359.26	1115.65	2833.00
	2358.107	1118.939	2832.622
	2359.279	1115.573	2832.973
DT ¹⁷ O	2349.59	1110.84	2823.35
	2348.641	1113.521	2823.058
	2349.589	1110.778	2823.350
DT ¹⁸ O	2340.96	1106.52	2814.85
	2340.191	1108.703	2814.603
	2340.960	1106.462	2814.845

Примечание. В первых строках таблицы приведены результаты работы [4], во вторых и третьих — соответственно расчет по формулам (5)—(7) и (12).

шее. Максимальная величина отклонения наблюдается для частоты ν_2 молекул DT¹⁶, ¹⁷, ¹⁸O и не превышает 0.3% от величины самой частоты. Среднее же различие между данными работы [4] и расчетом по формулам (5)—(7) порядка 0.02—0.03%. Если точность расчета по формулам (5)—(7) недостаточна, то последние можно использовать для получения величин W'_1 , W'_2 и W'_3 во втором приближении. Для этого уравнение (2) представим в виде

$$(W' - W'_{11})(W' - W'_{21})(W' - W'_{31}) = A_{12}W_2C(W') + A_{23}W_2D(W'), \quad (8)$$

$$C(W') = \begin{pmatrix} A_{31}W_1 & A_{33}W_3 - W' \\ A_{21}W_1 & A_{23}W_3 \end{pmatrix} \quad (9)$$

² Нужно заметить, что формулы (5)—(7), совпадая по форме с соответствующими формулами работы [2], существенно отличаются от них по содержанию, так как в (5)—(7) входят другие коэффициенты $A_{\lambda\mu}$.

$$D(W') = \begin{pmatrix} A_{21}W_1 & A_{23}W_3 \\ A_{11}W_1 - W' & A_{13}W_3 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

$W'_{\lambda 1}$ — квадраты частот изотопа в первом приближении [формулы (5)–(7)].³ Если при этом выполняется

$$\frac{A_{12}W_2C(W'_{\lambda 1}) + A_{23}W_2D(W'_{\lambda 1})}{W'_{\lambda 1}(W'_{\lambda 1} - W'_{\mu 1})(W'_{\lambda 1} - W'_{\nu 1})} \ll 1 \quad (11)$$

[для рассматриваемого случая молекул X_2Y симметрии C_{2v} , условие (11) выполняется всегда], где индексы λ , μ и ν принимают неравные друг другу значения 1, 2, и 3, то во втором приближении получим

$$W'_{\lambda 2} = W'_{\lambda 1} + \frac{A_{12}W_2C(W'_{\lambda 1}) + A_{23}W_2D(W'_{\lambda 1})}{(W'_{\lambda 1} - W'_{\mu 1})(W'_{\lambda 1} - W'_{\nu 1})}. \quad (12)$$

В выражении (12) в силу (11) второй член много меньше первого и может рассматриваться как малая поправка к формулам (5)–(7).

В качестве примера в третьих строках таблицы приведены результаты расчета по формуле (12). Видно, что согласие с результатами работы [4] практически полное. Вместе с тем поправки к результатам расчета по формулам (5)–(7) почти во всех случаях пренебрежимо малы.

Литература

- [1] Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. *Опт. и спектр.*, 39, 629, 1975.
 [2] Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. *Опт. и спектр.*, 40, 452, 1976.
 [3] K. Kuchitsu, Y. Morino. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 814, 1965.
 [4] Г. А. Хачкурузов. *Тр. ГИПХ*, вып. 42, 96, 1959.

Поступило в Редакцию 13 декабря 1974 г.

УДК 539.196.3

ОБ УШИРЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ

Ю. Т. Мазуренко

Межмолекулярные взаимодействия в жидких растворах приводят не только к сдвигу, но и к уширению электронных спектров сложных молекул [1–10]. При этом вследствие большой собственной ширины спектров сложных молекул уширение, обусловленное влиянием растворителя, оказывается в значительной степени скрытым и проявляется косвенно в виде зависимости спектрального состава люминесценции и проявляется в виде зависимости спектров возбуждения [3, 4, 5, 9]. Для количественного объяснения косвенных проявлений уширения необходимы независимые предположения о форме спектральной полосы, ответственной за размытие спектра молекулы в растворе. В настоящей работе вопрос о контуре полосы уширения рассмотрен на примере растворов, в которых уширение обусловлено ориентационным диполь-дипольным взаимодействием.

Выделим в полярном растворе некоторый объем, содержащий одну молекулу активатора и количество молекул растворителя, достаточное для того, чтобы полностью учесть взаимодействие активатора с окружением. Энергия H' (q, μ) ориентационного взаимодействия молекулы активатора с окружением для некоторой произвольной совокупности q ядерных координат молекул растворителя может быть записана в виде

$$H'(q, \mu) = -E(q)\mu, \quad (1)$$

где μ — дипольный момент активатора, $E(q)$ — электрическое поле, создаваемое диполями среды в области расположения молекулы активатора (ради краткости изложения мы не учитываем электронную поляризуемость молекул активатора и среды, что, однако, не влияет на окончательные результаты). При квантовом электронном переходе в молекуле активатора ядерные координаты (q) и поле $E(q)$ не изменяются, поэтому если при электронном переходе изменяется дипольный момент μ , то полоса поглощения или излучения оказывается сдвинутой в шкале частот на величину ξ , определяемую изменением энергии взаимодействия H'

$$\xi = \pm \hbar^{-1}E(q)\Delta\mu = \pm \hbar^{-1}E_{\Delta}(q)\Delta\mu. \quad (2)$$

³ Если в (8) положить $C=D=0$, то получим формулы (5)–(7).