

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ПО АТОМАМ

Нгуен Тхе Кыонг

Распределение потенциальной энергии нормального колебания по координатам, введенное в [1], широко используется при теоретическом анализе отнесения колебаний и характеристичности. Имеются, однако, два обстоятельства, несколько ограничивающие применение такого метода анализа колебаний. Во-первых, при вычислении распределения потенциальной энергии учитываются лишь диагональные силовые постоянные, во-вторых, на практике получают распределение энергии не по естественным колебательным координатам, а по их линейным комбинациям — координатам симметрии.

В настоящей работе предлагается новый метод анализа распределения потенциальной энергии (РПЭ) нормального колебания — распределение по атомам при этом в равной степени учитываются все силовые постоянные и результаты оказываются инвариантными относительно выбора системы колебательных координат.

Пусть G — матрица кинематических коэффициентов, F — матрица силовых постоянных, L — матрица форм колебаний, Λ — диагональная матрица квадратов частот; тогда имеют место следующие соотношения:

$$L^{-1}GL^{-1} = E, \tag{1}$$

и, умножив (1) на (2),
$$\tilde{L}FL = \Lambda, \tag{2}$$

$$L^{-1}GFL = \Lambda. \tag{3}$$

Используя, как и в [2], разложение матрицы G по атомам

$$G = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i H_i, \tag{4}$$

где N — число атомов, ε_i — обратная масса атома i , H_i — матрица, зависящая только от геометрической структуры молекулы, и, подставляя (4) в (3), имеем

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i L^{-1} H_i F L = \Lambda.$$

Пусть $U_j = \lambda_j/2$ — потенциальная энергия j -того нормального колебания, L_j — форма этого колебания (j -тый столбец матрицы L), \tilde{L}_j^{-1} — j -тая строка матрицы L^{-1} , тогда

$$2U_j = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \tilde{L}_j^{-1} H_i F L_j = \lambda_j,$$

и доля потенциальной энергии колебания с частотой ν_j , приходящаяся на атом a

$$\text{РПЭ}(\nu_j, a) = \frac{\varepsilon_a \tilde{L}_j^{-1} H_a F L_j}{\lambda_j}. \tag{5}$$

В качестве иллюстрации в таблице приведено атомное распределение потенциальной энергии при плоских колебаниях молекул муравьиной кислоты НСООН. Как видно на примерах заведомо характеристических колебаний $\nu_{\text{ОН}}$, $\nu_{\text{СН}}$ и $\nu_{\text{С=O}}$, в атомном распределении эта характеристичность легко обнаруживается. Результаты, полученные для колебаний $\nu_{\text{ХН}}$, а также простейший пример двухатомной молекулы показывают, что атомное РПЭ отражает, в частности, амплитуды смещений атомов; с дру-

Атомные РПЭ для колебаний молекулы НСООН

Форма колебаний [°]	$\nu_{\text{внч.}}, \text{см}^{-1}$	H (из СН)	O=	=C<	-O-	H (из OH)
q OH	3570	0.00	0.00	0.00	0.06	0.94
q CH	2943	0.87	0.00	0.13	0.00	0.00
q C=O	1779	0.02	0.30	0.63	0.03	0.01
β OCH	1404	0.81	0.10	0.08	0.01	0.00
β COH, q CO	1228	0.11	0.07	0.40	0.15	0.26
q CO, β COH	1100	0.08	0.10	0.11	0.42	0.28
γ OCO	635	0.01	0.29	0.08	0.20	0.41

гой стороны, пример, $\nu_{\text{C=O}}$ показывает, что атомное распределение чувствительно также к особенностям силового поля и топологии молекулы. На внутренний атом С приходится две трети, а на периферийный атом O — одна треть потенциальной энергии колебания $\nu_{\text{C=O}}$.

По-видимому, атомное РПЭ может найти применение при интерпретации результатов расчетов колебаний молекул наряду с обычным координатным РПЭ.

Автор благодарит Д. С. Быстрова за помощь в работе над текстом статьи.

Литература

- [1] Y. Morino, K. Kuchitsu. J. Chem. Phys., 20, 1809, 1952.
- [2] Нгуен Тхе Кыонг, Д. С. Быстров. Опт. и спектр., 35, 1055, 1973.
- [3] М. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.

Поступило в Редакцию 14 марта 1974 г.

УДК 535.37 : 548.0

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ФОСФОРА CsCl-Ag И СОЕДИНЕНИЙ mCsCl-nAgCl

И. С. Бобкова и Н. И. Иванова

В спектрах люминесценции щелочно-галогидных фосфоров с ростом концентрации активатора появляются так называемые дополнительные полосы, более длинноволновые, чем полосы основных центров люминесценции, характерные для фосфоров с малыми концентрациями того же активатора. Центры люминесценции, ответственные за длинноволновые полосы излучения, по-видимому, разнообразны по своей природе [1], при их исследовании необходимо учитывать физикохимические свойства системы основание-активаторная соль. В этой связи нам представляется интересным сопоставление люминесценции активированных серебром щелочных хлоридов. В ряду таких фосфоров с изменением катиона основания заметно изменяются растворимость серебра и устойчивость его галогидных комплексов [2, 3]. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования крайнего члена ряда — фосфора CsCl-Ag, для которого наиболее отчетливо проявляется комплексообразование. Известно, что в системе CsCl-Ag образуются комплексные соединения [4, 5]. Люминесценция фосфора CsCl-Ag и соединений mCsCl-nAgCl до настоящего времени не исследовалась.

При медленном охлаждении горячих концентрированных водных растворов мы получили два соединения: Cs_2AgCl_3 , кристаллизующееся в виде иголок, и CsAgCl_2 , кристаллизующееся в виде пластинок. Состав соединений определялся при помощи спектрального анализа. Кристаллики соединений бесцветны, оптически анизотропны, не темнеют на свету, устойчивы при хранении на воздухе. Оба соединения люминесцируют при возбуждении ультрафиолетовым светом. Спектры люминесценции, возбуждения и поглощения приведены на рисунке а, б.

Спектр люминесценции CsAgCl_2 представляет собой широкую неэлементарную полосу. Форма полосы зависит от температуры образца и длины волны возбуждающего света; максимум при комнатной температуре приходится на 640 нм. Заметное поглощение начинается при 300 нм. Короче 270 нм поглощение сильно растет; удается наблюдать слабо выраженную структуру в виде ступенек или небольших максимумов. В спектре возбуждения наблюдаются минимумы, соответствующие максимумам и