

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ СИЛОВЫМИ ПОСТОЯННЫМИ УГЛОВЫХ КООРДИНАТ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

А. А. Нелицкий

При расчете силового поля многоатомных молекул в ходе решения обратной спектральной задачи силовые постоянные и постоянные взаимодействия, соответствующие угловым координатам, часто можно получать лишь в виде линейных комбинаций. Ниже излагается способ оценки средних постоянных изменений валентных углов, который может быть применен при раскрытии линейных комбинаций последних.

Исходя из общих физических представлений о природе химической связи и квантовой теории силовых постоянных [1], естественно предположить, что существует возможность представления угловых средних постоянных K_{ij} как суммы слагаемых, соответствующих химическим связям i и j . К аналогичному заключению можно прийти, если принять во внимание соотношения [1]

$$A_{ij}^{ij} \approx K_{ij}(S_{ij})_i$$

$$A_{ij}^{ji} \approx K_{ij}(S_{ij})_j$$

Здесь A_{ij} и A_{ij}^{ij} — силовые постоянные взаимодействия координат растяжения i -й (j -й) связи и изменения валентного угла, образованного i -й и j -й связями, $(S_{ij})_i$ — изменение валентного угла, образованного i -й и j -й связями, происходящее при единичном растяжении (сжатии) связи с индексом i .

Имея в виду, что силовые постоянные K_{ij} должны быть по крайней мере двухкомпонентны и связаны с A_{ij}^{ij} и A_{ij}^{ji} математически симметрично, целесообразно проверить, выполняется ли простое соотношение

$$A_{ij}^{ij} + A_{ij}^{ji} \approx 2K_{ij} \quad (1)$$

где f — коэффициент пропорциональности. Расчет коэффициента f по экспериментальным данным для 31 соединения [2] по формуле (1) показал, что абсолютная величина f в большинстве случаев близка к единице. Коэффициент корреляции оказался равным 0,9, что свидетельствует о достоверности приближенной линейной зависимости между $A_{ij}^{ij} + A_{ij}^{ji}$ и K_{ij} .

Литература

- [1] Л. А. Грибов. Введение в молекулярную спектроскопию. «Наука», М., 1976.
[2] L. H. Jones, J. Mol. Spectry, 5, 133, 1960.

Поступило в Редакцию 23 июня 1977 г.

УДК 539.194+537.89+535

ЭФФЕКТ ШТАРКА НА МОЛЕКУЛАХ И АГРЕГАТАХ РОДАМИНА 6Ж

Н. В. Дубинин, Л. М. Блинов и С. В. Яблонский

В последнее время эффект Штарка с успехом применялся для исследования возбужденных состояний молекул и молекулярных кристаллов [1-3]. В то же время в литературе отсутствуют какие-либо данные о влиянии электрического поля на оптические переходы (эффект Штарка) в агрегатах — объектах, занимающих сейчас значительное место в традиционных спектроскопических исследованиях.

Настоящая работа посвящена изучению агрегации с помощью модуляционной Штарк-спектроскопии. В качестве объекта исследования был выбран родамин 6Ж — применяемый в лазерной технике краситель, молекулы которого имеют большую склонность к образованию ассоциатов.

Образцы представляли собой твердые полимерные растворы родамина 6Ж в полиметилметакрилате, которые готовились следующим образом. Раствор полимера и красителя в дихлорэтане наносился на подложку (плавленый кварц) с прозрачным электродом из SnO_2 . После медленного выпаривания растворителя получались однородные окрашенные пленки полимерного раствора красителя в полиметилметакрилате. Сверху на пленку напылялся в вакууме второй полупрозрачный электрод из Al.