

набор очень тонких линий, возможно, дифракционного происхождения. Основные линии при этом несколько размыты. Затем с увеличением температуры побочные линии немного уширяются и становятся ярче. На их фоне возникают две промежуточные линии. Сначала существуют три линии — α -фазы и две промежуточные, последние несколько сдвигаются. На данном этапе перехода выделяется промежуточная линия, которую мы условно обозначили через x , и еще одна промежуточная линия, расположенная несколько левее. Можно различить до трех промежуточных линий.

При дальнейшем росте температуры все линии (побочные и промежуточные) образуют однородный размытый фон, на правом краю которого находится линия x . При повышении температуры интенсивность этого фона уменьшается, пока не остается одна единственная линия x , которая существует самостоятельно некоторое время и в некотором температурном интервале. Затем начинается почти такой же переход, как происходивший сначала. Опять справа от x -линии появляется набор побочных линий, которые уширяются. Правее побочных линий появляется диффузный фон, а побочные линии пропадают. На краю этого фона постепенно проявляется β -линия, которая с ростом температуры становится ярче. Наконец, все побочные линии, а также размытость исчезают, остаются только β -линии.

Сосуществование двойных и тройных линий имело место в температурном интервале $\sim 2^\circ$. Кривые температурной зависимости показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей зеленой линии ртути 5461 \AA для кварца с примесью 0.8 вес. % германия представлены на рисунке. Примеси алюминия и железа для данного вида кварца составляли соответственно 0.02 и 0.03 вес. %.

Мы полагаем, что обнаруженные нами промежуточные линии принадлежат некоторым новым кристаллографическим модификациям. По своим физическим свойствам они могут отличаться от α - и β -фаз. Изучение промежуточных фаз представляет научный, а возможно, и практический интерес.

Литература

- [1] A. J. Cohen. Phys. Chem. Sol., 13, № 34, 1960.
- [2] В. К. Семенченко, И. Т. Боднар. Опт. и спектр., 35, 98, 1973.
- [3] В. К. Семенченко, И. Т. Боднар. Опт. и спектр., 35, 575, 1973.
- [4] И. Т. Боднар, В. К. Семенченко. Опт. и спектр., 40, 954, 1976.

Поступило в Редакцию 21 июня 1976 г.

УДК 535.375

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ШИРИН ПОЛНОСТЬЮ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В. И. Снежков, С. А. Кириллов и В. Д. Присяжный

Введение

В теории Валиева показано, что температурная зависимость (ТЗ) ширин линий (δ) в спектрах комбинационного рассеяния (КР) жидкостей существенно зависит от степени деполяризации линий ρ , т. е. от соотношения между изотропной и анизотропной компонентами тензора поляризуемости [1]. Если считать, что наблюдаемая ширина линии складывается из суммарного диссипативного (изотропного) вклада δ_0 и броуновского ориентационного (анизотропного) вклада $\delta_{ор.}$, то можно заключить, что для линий с $\rho=0$ рассеянное излучение не будет модулироваться переориентацией тензора поляризуемости и $\delta = \delta_0$, т. е. обусловлена только диссипативными процессами.

Теория влияния диссипативных процессов на ширину линии предсказывает некоторую ТЗ δ_0 [2], однако в ряде работ [3-5] экспериментально обнаружено, что разумные значения времен корреляции ориентации можно получить в предположении, что $\delta_0 \neq f(T)$. Окончательную проверку этих наблюдений можно провести, исследуя ТЗ ширин линий, соответствующих полностью симметричным колебаниям молекул, которые принадлежат к одной из кубических точечных групп. В силу последнего обстоятельства ρ подобных линий строго равна нулю. Экспериментальные данные по этому вопросу в литературе практически отсутствуют [6]. Дело здесь, видимо, в том, что подбор объектов для исследования затруднен. Так, например, температурный интервал существования жидкого четыреххлористого углерода не превышает 100° . Поэтому в настоящей работе предпринята попытка выяснить характер ТЗ δ полностью поляризованных линий в спектрах КР таких объектов, как ионные жидкости. Это,

во-первых, гарантировало возможность охвата температурного интервала порядка 100° и более. Во-вторых, применяя ионные расплавы, одним из компонентов которых являлся перхлорат щелочного металла, мы могли фиксировать поведение линии ν_1 (A_1) перхлорат-иона ClO_4^- , принадлежащего к кубической точечной группе T_d , в целом ряде растворителей.

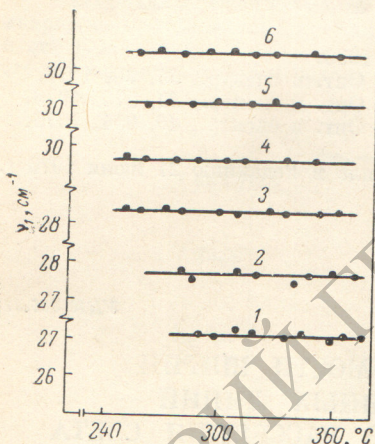
Методика эксперимента

Эксперимент проведен на приборе ДФС-12 со стандартной схемой регистрации. Спектры КР возбуждались линиями ионизированного аргона ($\lambda=488.0$ нм, ЛГ-106М) и ртути ($\lambda=435.8$ нм, ДРС-600А). В первом случае использованы печь и кювета, описанные в [7], во втором — методика работы аналогична принятой в [8]. Степени деполаризации определялись непосредственно с записей, без введения поправок на пропускание анализатора и т. п. Спектральные ширины щелей составляли $1.0 \div 1.5 \text{ см}^{-1}$ при наблюдаемых δ , равных $25 \div 30 \text{ см}^{-1}$, в связи с чем учет аппаратных искажений не был необходим. Исследовали расплавы бинарных перхлоратных и тройных взаимных перхлорат-нитратных смесей $\text{LiClO}_4\text{—CsNO}_3$ (1), $\text{LiClO}_4\text{—RbNO}_3$ (2), $\text{LiClO}_4\text{—KNO}_3$ (3), $\text{LiClO}_4\text{—KClO}_4$ (4), $\text{LiClO}_4\text{—RbClO}_4$ (5), $\text{LiClO}_4\text{—CsClO}_4$ (6). Мольная доля первого компонента во всех случаях равнялась 0.74. Изменение катионного и анионного состава смесей обеспечивало возможность вариации межчастичных взаимодействий в них, благодаря чему δ в изученных расплавах изменялись от 27.0 до 30.5 см^{-1} .

Результаты

Ранее было установлено, что в ионных жидкостях строение молекулярных ионов может отличаться от геометрически идеализированного из-за воздействия ионов противоположного заряда, вызывающего изменение длин связей и валентных углов [9-11].

Поэтому мы проанализировали контура всех КР активных линий во всех смесях и обнаружили, что они не расщеплены и практически симметричны. Коэффициент деполаризации линии ν_1 оказался достаточно близким к нулю: например, для смеси $0.3\text{KClO}_4\text{—}0.7\text{NaNO}_3$ $\rho_{\nu_1} = 0.015$. С учетом того, что специальные меры предосторожности при измерениях ρ не принимались, этот результат можно признать вполне удовлетворительным. Следовательно, имеются достаточные основания предполагать наличие в расплавах перхлорат-иона неискаженной тетраэдрической геометрии. Столь высокая «сопротивляемость»



Температурные зависимости ширины линий ν_1 в спектрах КР расплавленных перхлоратсодержащих смесей (нумерация кривых соответствует нумерации смесей в тексте).

перхлорат-иона искажающим катионным воздействиям, видимо, обусловлена близостью его оболочки отталкивания к сферической.

Обратимся теперь к данным измерений, иллюстрируемым рисунком. Видно, что ширины линий ν_1 перхлорат-иона в ионных жидкостях практически нечувствительны к изменению температуры. С учетом всего изложенного выше наиболее вероятной причиной такого явления представляется температурная независимость изотропного вклада в ширину полностью поляризованных линий КР. Совпадение результатов для всех исследованных смесей убеждает в реальности наблюдаемого эффекта и его принципиальной общности для перхлоратсодержащих расплавов.

Авторы благодарны В. Е. Погорелову за обсуждение работы.

Литература

- [1] К. А. Валиев, Л. Д. Эскин. Опт. и спектр., 12, 758, 1962.
- [2] К. А. Валиев. ЖЭТФ, 40, 1832, 1961; Опт. и спектр., 11, 465, 1961.
- [3] А. В. Раков. Тр. ФИАН, 27, 111, 1964.
- [4] F. J. Bartoli, T. A. Litovitz. J. Chem. Phys., 56, 404, 1972.
- [5] С. А. Кириллов, И. Я. Ривелис. Ж. прикл. спектр., 19, 934, 1973.
- [6] И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Хунь Хуэ. Опт. и спектр., 28, 680, 1970.
- [7] А. К. Егорычев, В. Д. Присяжный, С. П. Баранов. Ж. прикл. спектр., 18, 516, 1973.
- [8] С. А. Кириллов. Опт. и спектр., 38, 550, 1975.
- [9] Ю. К. Делимарский, С. А. Кириллов. ДАН УССР, сер. Б, 1017, 1972; 248, 1973; ТЭХ, 10, 201, 1974.

- [10] С. А. Кириллов, Ю. К. Делимарский. ТЭХ, 11, 124, 1975.
 [11] В. Д. Присяжный, С. А. Кириллов, В. И. Снежков. Ж. прикл. спектр., 25, 1058, 1976.

Поступило в Редакцию 17 сентября 1976 г.

УДК 539.194.01

ВЫЧИСЛЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ КОНСТАНТ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ НА ОСНОВЕ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В. В. Ильин, В. М. Пинчук и В. Е. Сорочинская

В работах [1-3] показано, что использование ограниченных базисных наборов гауссовых функций в неэмпирических расчетах приводит к удовлетворительным значениям геометрических параметров молекул. Базис $7s3p$ при расчете молекул, содержащих атомы второго периода, и $3s$ для атома водорода, входящего в состав молекулы, является именно таким ограниченным базисом.

В настоящей работе в рамках одноконфигурационного приближения Хартри—Фока—Ротана при использовании ограниченных базисов гауссовых функций были рассчитаны потенциальные кривые двухатомных молекул HF, LiH, VH и LiF и на основании этих данных определялись коэффициенты ангармонической потенциальной функции

$$V = \frac{1}{2} f_2 q^2 + f_3 q^3 + f_4 q^4, \quad (1)$$

где q — колебательная координата, представляющая собой изменение длины связи ΔR , f_2 — гармоническая потенциальная постоянная, f_3 и f_4 — кубическая и квартичная ангармонические потенциальные постоянные.

Динамические постоянные в (1) определялись как адиабатические производные полной энергии молекулы в состоянии равновесия

$$f_2 = \left(\frac{d^2 E}{dq^2} \right)_e = \left(\frac{d^2 E}{dR^2} \right)_e, \quad f_3 = \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 E}{dq^3} \right)_e = \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 E}{dR^3} \right)_e, \quad f_4 = \frac{1}{24} \left(\frac{d^4 E}{dq^4} \right)_e = \frac{1}{24} \left(\frac{d^4 E}{dR^4} \right)_e. \quad (2)$$

Расчеты потенциальных кривых проводились по программе ФУГА [4] с использованием следующих базисных наборов. Для атомов F и В были использованы базисы $7s3p$ [5], контрактированные до $3s1p$, для атома H — базис $3s$ [6], контрактированный до $1s$, для атома Li — базис $7s$ [7], контрактированный до $4s$.

При численном анализе потенциальных кривых возможно использование следующих методов [8]:

1. Метод интерполяционного полинома по степеням R и $1/R$. При этом возникает вопрос о выборе узловых точек, который можно обойти при применении метода наименьших квадратов.

2. Разложение по полиномам Чебышева. Однако в этом случае не получается более простой процедуры, чем в методе 1, а значения производных оказываются хуже.

Кроме методов 1 и 2, достаточно широко используется метод Данхема. В этом методе возникают трудности, связанные с выбором шага и числа членов в разложении.

3. Определение производных с помощью интерполяционной формулы Ньютона—Стерлинга, но не с обычными разностями, а со средним арифметическим из двух стоящих друг над другом разностей. Этот вариант проявляет высокую чувствительность к выбору исходных данных.

4. Разностные методы. Эти методы в основном пригодны лишь для оценки низших производных.

5. Дифференцирование с помощью парабол выравнивания [9, 10].

Этот метод дает следующие формулы для определения производных:

$$\left. \begin{aligned} E^I(R) &= \frac{1}{252\Delta R} [22E(R-3\Delta R) - 67E(R-2\Delta R) - 58E(R-\Delta R) + \\ &\quad + 58E(R+\Delta R) + 67E(R+2\Delta R) - 22E(R+3\Delta R)], \\ E^{II}(R) &= \frac{1}{132(\Delta R)^2} [-13E(R-3\Delta R) + 67E(R-2\Delta R) - 19E(R-\Delta R) - \\ &\quad - 70E(R) - 19E(R+\Delta R) + 67E(R+2\Delta R) - 13E(R+3\Delta R)], \end{aligned} \right\} \quad (3)$$