

- [11] В. П. Капралов. Метрология, 2, 58, 1978.
 [12] J. M. Chartier, D. Ayrons. PMB-Me-17. Mai, 133, 1977.
 [13] J. M. Chartier et al. IEEE Transact. instr. measur., 25, 450, 1976.

Поступило в Редакцию 19 апреля 1979 г.

УДК 539.194.01

О ЧИСЛЕННОМ РАСЧЕТЕ ДИПОЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

С. Г. Гагарин и Д. И. Словецкий

В численных расчетах матричных элементов колебательно-вращательных переходов между двумя состояниями (v', J') и (v'', J'') двухатомной молекулы матричный элемент дипольного момента

$$A_{v', J'; v'', J''} = \langle \Psi_{v', J'} | \mu(r) | \Psi_{v'', J''} \rangle \quad (1)$$

определяется решением радиального уравнения Шредингера методом Нумерова [1]. Обычно в таких расчетах адиабатический потенциал $U(r)$ представляется численно на основе обработки спектроскопических данных по методу Ридберга—Клайна—Риса (РКР). Хотя потенциал РКР считается наиболее точным, его использование в расчетах нельзя признать полностью удовлетворительным по следующим причинам.

1. Энергия и вращательные постоянные известны, как правило, лишь для ряда нижних колебательных уровней. Поэтому при малых и больших значениях r необходима экстраполяция потенциала.

2. Задание $U(r)$ на численной сетке классических точек поворота требует проведения интерполяции для промежуточных точек шкалы, что приводит к дополнительным погрешностям.

3. Получаемые численным методом собственные значения $E_{v, J}$ соответствуют квантовомеханическому решению задачи, а так как РКР является полуклассическим методом, то $E_{v, J}$ не должны совпадать с экспериментальными энергиями уровней, на основе которых строится потенциал РКР [2].

Эти обстоятельства наряду с другими причинами породили, как известно, многочисленные попытки подбора аналитических выражений потенциальной функции, которые удовлетворяли бы радиальному уравнению со спектроскопической точностью (см., например, появившиеся недавно работы [3, 4]).

Цель данного сообщения — показать возможность использования аналитического потенциала, предложенного в [5], для численного расчета матричных элементов (1). Расчет проведен на примере СО.

Потенциал Маррелла—Сорби [5]

$$U(x) = -D_e(1 + a_1x + a_2x^2 - a_3x^3) \exp(-a_1x), \quad (2)$$

где $x = r - r_e$. Для СО ($X^1\Sigma^+$) $r_e = 1.1282 \text{ \AA}$, $D_e = 11.2245 \text{ эВ}$, $a_1 = 3.7102 \text{ \AA}^{-1}$, $a_2 = 1.5944 \text{ \AA}^{-2}$, $a_3 = 1.5422 \text{ \AA}^{-3}$.

Для выбора входящей в (1) зависимости $\mu(r)$ есть две возможности: либо на основе эмпирического подхода

$$\mu(r) = \sum_{i=0}^n m_i (r - r_e)^i, \quad (3)$$

либо на основе неэмпирических квантовомеханических расчетов. В первом случае коэффициенты m_i находятся подгонкой матричных элемен-

тов (1), рассчитываемых с учетом (3), под экспериментальные значения интенсивностей ИК переходов. Разброс опытных данных и различия в процедуре определения волновой функции, подставляемой в (1), приводят к тому, что результаты разных авторов для одной и той же молекулы обычно несколько различаются (табл. 1). Наибольшие различия характерны для коэффициентов при высоких степенях разности $r-r_e$ в (3), что обусловлено малым вкладом этих членов в матричные элементы переходов между нижними колебательными уровнями, по которым и производится подгонка. Отсутствие опытных данных об интенсивностях переходов с участием верхних уровней резко сужает диапазон применимости уравнений (3), а их модификация с учетом экспоненциального снижения дипольного момента при увеличении межъядерного расстояния накладывает существенную неопределенность при больших значениях r [8].

По-видимому, наиболее приемлемым выходом в этой ситуации является использование данных неэмпирических расчетов дипольных моментов при варьировании r в широком диапазоне, проводимых в последнее время многоконфигурационным методом ССП [9, 10]. Адекватный учет корреляционных эффектов в этих расчетах приводит к существенным поправкам в зависимость $\mu(r)$ [9] в сравнении с результатами более ранних расчетов ab initio [11], что видно на примере $\text{CO} (X^1\Sigma^+)$.

r , а. е.	μ , D [9]	μ , D [11]
2.132	-0.319	0.276
3.0	0.804	2.716
3.5	1.116	3.379
4.0	1.096	2.700

Для расчета матричных элементов (1) зависимость $\mu(r)$ по [9], представленная таблично в диапазоне 0.5—4 Å, была аппроксимирована кубическим сплайном. Радиальное уравнение Шредингера решали численно с шагом 0.002 Å на ЭВМ БЭСМ-6 по программе [12]. Расчеты выполнены для состояний с J' , $J''=0$, результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сопоставление дипольных матричных элементов ($|A|$, D) для колебательных переходов молекулы $\text{CO} (X^1\Sigma^+)$

Переход v' v''	Данная работа	Расчет [9]	Эксперимент	
			[7]	[8]
0 1	0.100	0.100	0.1040	0.1055
0 2	0.0062	0.0061	0.0064	0.0064
0 3	0.00054	0.00036	0.00038	0.00042
1 3	0.0110	0.0107	0.0114	0.0126
2 4	0.0147	0.0153	0.0164	0.0148
3 5	0.0184	0.0201	0.0214	0.0230
4 5	0.223	0.223		
5 6	0.244	0.244		
6 7	0.263	0.262		
7 8	0.280	0.280		
8 9	0.296	0.296		
9 10	0.311	0.311		

Сопоставление полученных данных с результатами расчета [9] и экспериментальными значениями показывает, что потенциал Маррелла—Сорби [5] и примененный способ аппроксимации кривой $\mu(r)$ вполне пригодны для квантовомеханического расчета дипольных матричных элементов. Численный расчет обладает определенным удобством в случае, когда вид потенциала не позволяет провести аналитическое интегрирование уравнения Шредингера для осциллятора, а зависимость дипольного момента от межъядерного расстояния имеет произвольный вид.

Литература

- [1] Б. Нумеров. Тр. центр. астрофиз. лаб., 2, 188, 1933.
- [2] S. M. Kirschner, J. K. G. Watson. J. Molec. Spectr., 51, 321, 1974.
- [3] Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. Опт. и спектр., 44, 73, 1978.
- [4] J. N. Huffaker. J. Molec. Spectr., 71, 160, 1978.
- [5] J. N. Murrell, K. S. Sorbie. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 70, 1552, 1974.
- [6] C. Chackerian, Jr. J. Chem. Phys., 65, 4228, 1976.
- [7] J. P. Bouanich. J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 16, 1119, 1976.
- [8] S. M. Kirschner, R. J. LeRoy, J. F. Ogilvie, R. H. Tipping. J. Molec. Spectr., 65, 306, 1977.
- [9] K. Kirby-Docken, B. Liu. J. Chem. Phys., 66, 4309, 1977.
- [10] K. Kirby, B. Liu. J. Chem. Phys., 69, 200, 1978.
- [11] S. Green. J. Chem. Phys., 52, 3100, 1970.
- [12] С. Г. Гагарин. Ж. структ. химии, 16, 906, 1975.

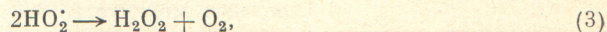
Поступило в Редакцию 3 мая 1979 г.

УДК 535.37 : 548.0

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ СПЕКТРАЛЬНО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr

А. Ю. Азмеров, В. М. Белоус и Б. И. Шапиро

Молекулы кислорода, адсорбированные на поверхности микрокристаллов фотографических эмульсий, могут захватывать электроны из зоны проводимости галогенида серебра [1, 2]. При наличии влаги происходят следующие реакции [3]:



— существенно влияющие на процессы образования скрытого изображения, старения и сохраняемости фотографических материалов [4]. Совершенно ясно, что указанное выше уменьшение концентрации электронов в зоне проводимости микрокристаллов AgBr должно приводить к падению интенсивности низкотемпературной рекомбинационной люминесценции.

Известно также [5, 6], что молекулярный кислород в основном состоянии эффективно тушит как флуоресценцию, так и фосфоресценцию органических молекул. Поэтому свечение некоторых сенсibiliзирующих красителей, адсорбированных на поверхности микрокристаллов фотографических эмульсий, частично погашено кислородом.

Из приведенных фактов следует, что, если изолировать поверхность эмульсионных микрокристаллов от взаимодействия с кислородом и влагой, то можно ожидать увеличения концентрации электронов в зоне проводимости галогенида серебра и на возбужденных уровнях адсорбированных красителей, и как следствие этого — возрастания интенсивности низко-