

имеет место. Для оценки использовалось предельное значение силы осциллятора (для сравнения: сила осциллятора перехода в первое возбужденное состояние в комплексе MoO_4^{2-} равняется 0.106 [5]). Поэтому переход в поглощении естественно связать с регулярной решеткой. Этот вывод представляет интерес, поскольку в PbMoO_4 край фундаментального поглощения смещен в длинноволновую область по сравнению с другими кристаллами со структурой шеелита и во всей полосе возбуждается фотопроводимость.

В заключение заметим, что влияние поверхности на квантовый выход люминесценции обнаружено в CdMoO_2 (максимальное ослабление на $\lambda = 254$ нм в ~ 2 раза) и в PbWO_4 . Спад на спектральной зависимости для этих кристаллов в области 300—250 нм, который наблюдался в работе [1], следует отнести за счет поверхности.

Литература

- [1] Е. Г. Реут. Изв. АН СССР, сер. физ., 46, 1186, 1979.
- [2] Van Loo. Phys. Stat. Sol. (a), 27, 565, 1975.
- [3] В. Н. Берhardt. Phys. Stat. Sol. (a), 40, 257, 1977.
- [4] М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель, 160. М., 1953.
- [5] A. Carrington, M. C. R. Symons. Chem. Rev., 63, 443, 1963.

Поступило в Редакцию 4 января 1981 г.

УДК 539.194.1

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНА H_2^+ С ВНЕШНИМИ ПОЛЯМИ

Н. С. Яковлева и А. И. Шерстюк

Задача о молекулярном ионе водорода в адиабатическом приближении, так называемая задача двух кулоновских центров с зарядами $Z_1 = Z_2 = 1$, является тестовой задачей в теории двухатомных молекул. Поэтому как можно более точный расчет параметров взаимодействия H_2^+ с внешними полями имеет принципиальное значение с точки зрения апробации различных приближенных методов расчета.

В настоящей работе на примере расчета различного рода параметров взаимодействия H_2^+ с внешними электрическими и магнитными полями продемонстрированы возможности принципиально нового метода [1], основанного на использовании разложения двухцентрковой функции Грина по полной системе функций ψ_n , являющихся собственными функциями штурмовского оператора S задачи двух кулоновских центров

$$S\psi_n = \lambda_n \rho \psi_n, \quad (1)$$

где $S = -(\Delta/2) - \epsilon$, $\rho = (1/r_1) + (1/r_2)$, ϵ — энергетический параметр, r_1, r_2 — радиус-векторы, проведенные из центров 1 и 2. Существенно, что при $\epsilon < 0$ оператор S имеет чисто дискретный спектр.

Поправки второго порядка к энергии состояния φ_0 при наличии одного или двух возмущающих операторов V_1 и V_2 можно представить в виде

$$\delta E = -(2 - \delta_{\alpha\beta}) \text{Re} \sum_n \frac{\langle \varphi_0 | V_\alpha | \psi_n \rangle \langle \psi_n | V_\beta | \varphi_0 \rangle}{\lambda_n(\epsilon) - \lambda_0}, \quad \alpha, \beta = 1, 2. \quad (2)$$

Ввиду отсутствия интегрирования по сплошному спектру точность результата определяется величиной последнего отброшенного слагаемого в формуле (2).

Нами вычислены значения δE , соответствующие следующим типичным возмущающим операторам V_1 и V_2 и параметру ε : 1) $\delta E_{\parallel}^{(\pm)} \rightarrow (V_1=V_2=z, \varepsilon=E_0 \pm \omega)$; 2) $\delta E_{\perp}^{(\pm)} \rightarrow (V_1=V_2=x, \varepsilon=E_0 \pm \omega)$; 3) $\delta E_{\sigma} \rightarrow (V_1=(1/r_1)-(1/r_2), V_2=z, \varepsilon=E_0)$.

Таблица 1

R	$\langle z^2 \rangle$	$\langle x^2 \rangle$	α_{\parallel}	δE_{σ}
1	2	3	4	5
1.00	0.5202512	0.4235268	1.119580	0.8320072
1.10	0.5649096	0.4456288	1.313601	0.9764150
1.20	0.6125087	0.4678134	1.538406	1.136960
1.30	0.6631284	0.4900156	1.798157	1.315259
1.40	0.7168618	0.5121783	2.097565	1.513099
1.50	0.7738128	0.5342505	2.441950	1.732456
1.60	0.8340950	0.5561855	2.837315	1.975522
1.70	0.8978301	0.5779400	3.290432	2.244723
1.80	0.9651473	0.5994736	3.808937	2.542750
1.90	1.036183	0.6207478	4.401438	2.872590
2.00	1.111078	0.6417259	5.077641	3.237555
2.10	1.189980	0.6623727	5.848481	3.641321
2.20	1.273042	0.6826548	6.726288	4.087971
2.30	1.360420	0.7025395	7.724954	4.582037
2.40	1.452275	0.7219959	8.860135	5.128550
2.50	1.548769	0.7409943	10.14948	5.733100
2.60	1.650067	0.7595060	11.61286	6.401893
2.70	1.756337	0.777504	13.27268	7.141825
2.80	1.867745	0.7949634	15.15418	7.96036
2.90	1.984459	0.8118596	17.28578	8.866590
3.00	2.106642	0.8281708	19.69950	9.869368
3.20	2.368063	0.8589597	25.52207	12.20829
3.60	2.963368	0.9127742	42.47675	18.59377
4.00	3.662201	0.9557874	70.04730	28.21326
4.40	4.470346	0.9880737	114.6663	42.72655
4.80	5.389989	1.010412	186.5543	64.63890
5.20	6.419548	1.024174	301.8742	97.7212
5.60	7.554282	1.031095	486.0786	147.6381
6.00	8.787490	1.033014	779.1097	222.8879
6.40	10.11191	1.031626	1243.471	336.2123
6.80	11.52088	1.028327		

Таблица 2

$\lambda, \text{\AA}$	$R = 1.6 \text{ a. e.}$		$R = 1.8 \text{ a. e.}$		$R = R_0$	
	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}
6000	2.886059	1.336041	3.897288	1.551446	5.215370	1.775262
5000	2.908043	1.341359	3.937477	1.558584	5.288039	1.784581
4000	2.949407	1.351269	4.014192	1.571907	5.427261	1.802004
3000	3.042939	1.373212	4.192339	1.601524	5.754629	1.840893
2000	3.346318	1.440257	4.788077	1.682993	6.953384	1.962373
1500	3.889888	1.546635	5.981013	1.841317	9.818683	2.163815
$\lambda, \text{\AA}$	$R = R_0 [^{\circ}]$		$R = 2.2$		$R = 2.4$	
	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}
6000	5.21538	1.77527	7.012097	2.014804	9.371756	2.257600
5000	5.28804	1.78459	7.145707	2.026786	9.616120	2.272638
4000	5.42726	1.80201	7.405494	2.049237	10.40106	2.300876
3000	5.75463	1.84090	8.036870	2.099563	11.33661	2.364457
2000	6.95336	1.96238	10.62668	2.258749	17.43531	2.568196
1500	9.81855	2.16382	19.37513	2.529533	70.98802	2.924279

Величины δE_{ζ}^{\pm} ($\zeta = \parallel, \perp$) определяют динамическую поляризуемость молекулы, а δE_{σ} отвечает производной от разности постоянных диамагнитного экранирования ядер, σ_1 и σ_2 , по продольной компоненте электрического поля \mathcal{E}_{\parallel} . Имеем

$$\alpha_{\zeta}(\omega) = -2(E_{\zeta}^{(+)} + E_{\zeta}^{(-)}); \delta E_{\sigma} = \frac{d}{d\mathcal{E}_{\parallel}}(\sigma_1 - \sigma_2). \quad (3)$$

В качестве базиса использовалось 10–15 функций ψ_n . Порядок отбрасываемых членов изменялся в пределах 10^{-5} – 10^{-7} ат. ед. Результаты представлены в табл. 1–3.

Для характеристики используемой нами функции основного состояния $1s_{\sigma}$ во 2-м и 3-м столбцах табл. 1 приведены значения матричных элементов $\langle z^2 \rangle$ и $\langle x^2 \rangle$, вычисленных на функциях φ_0 , в зависимости от межъядерного расстояния R . В 4-м и 5-м столбцах приведены значения $\alpha_{\perp}(R)$ при $\omega=0$ и $\delta E_{\sigma}(R)$ соответственно. В табл. 2 представлены значения $\alpha_{\parallel} | \omega |$ и $\alpha_{\perp}(\omega)$. При равновесном $R=R_0=1.997193320$ проведено сравнение с результатами работы [2]. В табл. 3 приведены значения $\alpha_{\parallel}(\omega)$ и $\alpha_{\perp}(\omega)$ при $R=R_0$ и частотах, лежащих вблизи первого резонанса и между первым и вторым резонансами. Все величины выражены в атомных единицах, а длины волн $\lambda=2\pi c/\omega$ — в ангстремах.

Таблица 3

		$\lambda, \text{Å}$					
		1200	1000	900	800	700	650
α_{\parallel}		20.90396	-54.76579	-14.47669	-7.129843	-4.090422	-3.164947
α_{\perp}		2.497230	3.089035	3.793256	5.639745	22.54770	-1.842387
		$\lambda, \text{Å}$					
		625	600	575	550	542,4254	541,1369
α_{\parallel}		-2.788457	-2.45543	-2.15500	-1.8477	-1.664	-1.589
α_{\perp}		-8.478179	-5.060085	-3.26075	-2.01186	-1.65016	-1.5861

Вследствие отсутствия интегрирования по сплошному спектру вычисление поправок теории возмущений в предложенном подходе сводится лишь к учету некоторого числа слагаемых в формуле (2), количество которых зависит от скорости сходимости и требуемой точности. Результаты расчета подтвердили быструю сходимость разложений типа (2) при вычислении различного рода физических величин. Показано, что при учете сравнительно небольшого числа базисных функций удается получить результаты с точностью, превышающей точность других, значительно более трудоемких методов.

Литература

- [1] А. И. Шерстюк. *Опт. и спектр.*, 38, 1040, 1975.
 [2] Н. Е. Montgomery, T. G. Rubenstein. *Chem. Phys. Lett.*, 58, 15, 1978.

Поступило в Редакцию 12 января 1981 г.