

прогрев кристалла после оптического обесцвечивания при 240° С приводит к восстановлению центров 660 и низкочастотной полосы локальных колебаний H_i^- .

Таким образом, мы видим, что условия создания и разрушения обеих полос одинаковы. Поскольку низкочастотная полоса локальных колебаний принадлежит ионам водорода, возмущенным ионами магния, эти данные указывают на то, что вблизи центров 660 нм находятся ионы водорода.

Изменение положения полосы локальных колебаний анионозамещающих ионов водорода H^- означает изменение возмущающего действия примеси на ион водорода [4], что связано с изменением постоянной решетки кристалла в области водородного центра. Сдвиг в сторону низких частот наблюдается при увеличении постоянной решетки. По отношению к междоузельному иону водорода увеличение амплитуды его колебаний означает, что увеличивается объем занимаемого им междоузлия, что может быть следствием уменьшения радиуса возмущающего его катионозамещающего иона магния. Поскольку ионы Mg^{++} не имеют полос поглощения в красной области спектра, а Mg^+ и Mg^0 -центры обладают значительно большим радиусом, чем ион Li^+ , вследствие чего около H_i^- возникли бы сжимающие напряжения, то это позволяет предположить, что новый центр $\lambda_m = 660$ нм включает в свой состав трехзарядный ион магния в ближайшей координационной сфере которого находится междоузельный ион водорода.

Литература

- [1] Б. Д. Лобанов, Н. Т. Максимова, В. М. Хулугуров, И. А. Парфианович. Ж. прикл. спектр., 32, 1079, 1980.
- [2] T. G. Stoebe. J. Phys. Chem. Sol., 31, 1291, 1970.
- [3] З. Т. Ахведиани. Автореф. канд. дисс., Тарту, 1971.
- [4] Д. Н. Мирлин, И. И. Решина. ФТТ, 1, 152, 1966.

Поступило в Редакцию 12 сентября 1980 г.

УДК 539.194.01

О ЗАВИСИМОСТИ ВИДА МОДЕЛЬНОГО ВРАЩАТЕЛЬНОГО ГАМИЛЬТониАНА МОЛЕКУЛЫ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА ОТ ЕЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА

Ю. С. Макушкин, О. В. Науменко и О. Н. Улеников

При решении задач, связанных с определением вращательных и центробежных постоянных молекулы типа асимметричного волчка, из ее энергетического спектра наряду с вопросом о корректном выборе нулевого приближения для параметров важное значение имеет вопрос о выборе модельного гамильтониана, используемого в обработке экспериментальных данных. В практических задачах в качестве гамильтониана молекулы асимметричного волчка обычно используется разложение по степеням операторов J_z^2 , $\sum_{\alpha} J_{\alpha}^2 \equiv J^2$, $J_x^2 - J_y^2 \equiv J_{xy}$ [1]

$$H = \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] J_z^2 + \frac{1}{2} (B + C) J^2 + \frac{1}{2} (B - C) J_{xy}^2 - \Delta_K J_z^2 - \Delta_{JK} J_z^2 J^2 - \\ - \Delta_J J^4 - \delta_K (J_z^2 J_{xy}^2 + J_{xy}^2 J_z^2) - 2\delta_J J_{xy}^2 J^2 + H_K J_z^6 + H_{KJ} J_z^4 J^2 + H_{JK} J_z^2 J^4 + \dots \quad (1)$$

Однако вопрос о том, какие именно члены разложения (1) следует учитывать при решении конкретной задачи, остается открытым. Вместе с тем неудачный выбор гамильтониана (в частности, использование в процессе минимизации оператора с сильно коррелирующими параметрами) может привести к физически некорректным значениям большинства центробежных постоянных. В связи

с этим определенный интерес представляет исследование вопроса о том, какие именно параметры следует учесть в гамильтониане (1) и какова должна быть при этом точность отдельных параметров, чтобы воспроизводить известный энергетический спектр (или отдельные его участки) с определенной заранее заданной точностью.

Для подобного анализа можно воспользоваться соотношением¹

$$\Delta E_\alpha = \sum_n C_{\alpha n} \Delta A_n, \quad (2)$$

если определить в явном виде величины $C_{\alpha n}$. Тогда, задавая изменение ΔA_n вращательных или центробежных постоянных A_n из (1), можно определить соответствующие изменения ΔE_α значений энергетических уровней. И, наоборот, задавая изменение конкретного энергетического уровня $\Delta E_{\alpha 0}$ (в качестве $\Delta E_{\alpha 0}$ можно, например, взять экспериментальную ошибку в значении уровня $E_{\alpha 0}$), определим, каким по величине изменением того или иного параметра A_n этого можно добиться.

Поскольку в практических задачах всегда известны порядки величин вращательных и центробежных постоянных, то можно указать разумные границы ΔA_n^0 , в которых может изменяться каждый из параметров A_n . Пусть при этом $\Delta E_{\alpha 0}$ — точность в определении некоторого энергетического уровня $E_{\alpha 0}$, а ΔA_n — изменение параметра A_n , которым можно добиться изменения значения $E_{\alpha 0}$ в пределах этой точности. Если при этом $|\Delta A_n| > |\Delta A_n^0|$, то можно считать, что в рамках заданной точности энергетический уровень слабо зависит от параметра A_n (т. е. значительное изменение параметра A_n приводит лишь к малому изменению значения $E_{\alpha 0}$, не выходящему за пределы экспериментальных погрешностей в его определении). Если среди совокупности исследуемых уровней E_α нет ни одного, для которого бы выполнялось условие

$$|\Delta A_n| < |\Delta A_n^0|, \quad (3)$$

то разумно в гамильтониане (1) такой параметр A_n вообще не варьировать (выбрав величины ΔA_n^0 достаточно большими, можно просто положить соответствующие A_n равными нулю). Проводя подобный анализ для каждого из параметров A_n гамильтониана (1), можно определить минимальное число отличных от нуля параметров, оценить точность, с которой должен быть рассчитан тот или иной параметр, и сделать вывод о конкретном виде вращательного гамильтониана, позволяющего рассчитать значения тех или иных групп энергетических уровней с наперед заданной точностью.

Анализ, о котором говорилось выше, возможен, если известны величины $C_{\alpha n}$. Для их определения воспользуемся тем, что задачу определения энергетических уровней E_α можно свести к решению ряда степенных уравнений типа

$$E^n + \beta_n E^{n-1} + \dots + \beta_2 E + \beta_1 = 0, \quad (4)$$

где параметры β_n можно определить в виде функций вращательных и центробежных постоянных A_n [2]. Формула (2) получается непосредственно из (4), если в (4) взять дифференциал левой части. При этом можно легко показать, что

$$C_{J\tau, n} = B_{KK, n}^{J\tau}, \quad (5)$$

где $J=1, \tau=0, \pm 1$; $J=2, \tau=0, \pm 1$; $J=3, \tau=0$, причем значениям $J=1, \tau=0$ соответствуют $K=1, \gamma=1$; $J=1, \tau=-1 \rightarrow K=0, \gamma=0$; $J=2, \tau=-1 \rightarrow K=1, \gamma=1$; $J=1, \tau=1 \rightarrow K=1, \gamma=0$; $J=2, \tau=1 \rightarrow K=2, \gamma=1$; $J=2, \tau=0 \rightarrow K=1, \gamma=0$; $J=3, \tau=0 \rightarrow K=2, \gamma=1$;

$$C_{J\tau, n} = \frac{(E_{J\tau} - W_{KK}^{J\tau}) B_{K+2K+2, n}^{J\tau} + (E_{J\tau} - W_{K+2K+2}^{J\tau}) B_{KK, n}^{J\tau} + 2W_{KK+2}^{J\tau} B_{KK+2, n}^{J\tau}}{2E_{J\tau} - W_{K+2K+2}^{J\tau} - W_{KK}^{J\tau}}, \quad (6)$$

¹ В том случае, если известны в аналитическом виде формулы, определяющие значения уровней энергии E_α в виде функций вращательных и центробежных постоянных, т. е. $E_\alpha = f_\alpha(A_1, \dots, A_n)$, то анализ легко может быть проведен с помощью этих формул. Однако для молекул типа асимметричного волчка получить формулы такого типа в большинстве случаев не удастся.

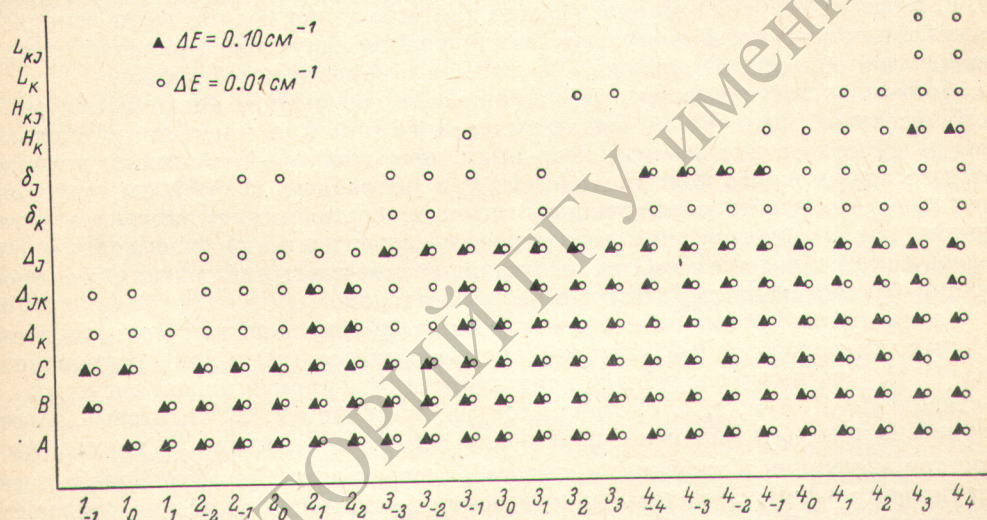
Точность (в см^{-1}) параметров гамильтониана (1), необходимая для воспроизведения энергетического спектра состояния (000) H_2O с точностью 0.01 см^{-1}

	$\Delta A \cdot 10^3$	$\Delta B \cdot 10^4$	$\Delta C \cdot 10^3$	$\Delta \Delta K \cdot 10^4$	$\Delta \Delta K J \cdot 10^5$	$\Delta \Delta J \cdot 10^5$	$\Delta \delta K \cdot 10^5$	$\Delta \delta J \cdot 10^5$	$\Delta H K \cdot 10^5$	$\Delta H K J \cdot 10^6$	$\Delta L K \cdot 10^7$	$\Delta L K J \cdot 10^7$
I	0.6	7.7	0.6	0.4	3.1	2.5	2.4	2.1	0.24	1.9	1.5	1.2
II	1.1	7.7	0.6	1.2	5.6	2.5	2.4	2.1	1.4	6.2	—	—
III	0.6	7.7	1.1	0.4	3.1	2.5	3.2	2.6	0.24	1.9	1.5	1.2
IV	2.4	7.7	0.6	3.5	12.0	2.5	2.4	2.1	3.7	—	—	—

где $J=2, \tau=\pm 2 \rightarrow K=0, \gamma=0; J=4, \tau=3, -1 \rightarrow K=2, \gamma=1; J=3, \tau=-3, 1 \rightarrow K=0, \gamma=0; J=4, \tau=\pm 2 \rightarrow K=1, \gamma=0; J=3, \tau=\pm 2 \rightarrow K=1, \gamma=1; J=4, \tau=1, -3 \rightarrow K=1, \gamma=1; J=3, \tau=-1, 3 \rightarrow K=1, \gamma=0; J=5, \tau=\pm 2 \rightarrow K=2, \gamma=1$ и так далее. Входящие в (6) и (5) величины $E_{J\tau}$ — экспериментальные значения уровней энергии; $B_{K'K,n}^{J\gamma}$ — коэффициенты в формулах

$$W_{K'K}^{J\gamma} = \sum_n B_{K'K,n}^{J\gamma} A_n; \quad (7)$$

величины $B_{K'K,n}^{J\gamma}$ и $W_{K'K}^{J\gamma}$ в явном виде приведены в работе [2] и здесь не воспроизводятся.



Параметры гамильтониана (1), которые необходимо учесть для восстановления энергетического спектра состояния (000) H_2O с точностью ΔE .

В качестве иллюстрации вышесказанного рассмотрим вращательный гамильтониан состояния (000) молекулы H_2O , принимая во внимание уровни энергий до $J=4$.² На рисунке отмечены те параметры гамильтониана (1), которые необходимо принять во внимание, чтобы воспроизвести энергетический спектр с точностью 0.10 и 0.01 см^{-1} соответственно. Видно, что вид гамильтониана существенно меняется в зависимости от того, какие именно уровни энергии учитываются и какова точность в их определении. Как уже отмечалось, анализ по описанной выше схеме позволяет также проследить, как изменяется точность в определении параметров A_n в зависимости от наличия тех или иных энергетических уровней. В таблице в качестве примера рассчитана точность, с которой должны определяться те или иные параметры A_n для воспроизведения энергетического спектра с точностью 0.01 см^{-1} . При этом рассмотрены случаи, когда

² Более подробный анализ проведен авторами в работе [3].

1) имеются все уровни до $J=4$ (I); 2) отсутствуют уровни 4_3 и 4_4 (II); 3) отсутствуют уровни 4_{-4} , 4_{-3} (III); 4) отсутствуют уровни 3_2 , 3_3 , 4_1 , 4_2 , 4_3 и 4_4 (IV). Из таблицы видно, что в различных ситуациях необходимая точность в определении параметров может изменяться в значительных пределах.

Литература

- [1] J. M. Flaud, C. Camy-Peyret. Mol. Phys., 26, 811, 1973.
- [2] Y. Y. Kwan. J. Mol. Spectrosc., 71, 260, 1978.
- [3] Ю. С. Макушкин, О. В. Науменко, О. Н. Улеников. Препринт ИОА СО АН СССР, Томск, 1981.

Поступило в Редакцию 29 декабря 1980 г.

УДК 535.37 : 539.19

О ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВАХ МОЛЕКУЛ НАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Г. Плотников

Обсуждение люминесцентных свойств молекул насыщенных соединений (т. е. молекул без π -электронов) важно для выяснения возможности использования таких соединений для получения генерации излучения в далекой ультрафиолетовой области, а также для фотохимии и радиационной химии.

Долгое время считалось, что насыщенные соединения имеют электронно-возбужденные термы только отталкивательного типа и не могут иметь сколько-нибудь заметного выхода люминесценции, поскольку фотохимически распадаются за время одного колебания ($\leq 10^{-14}$ с). В работах [1, 2, 3], однако, было показано, что термы многоатомных молекул, состоящих из большого числа однотипных фрагментов, имеют связывающий характер и их распад должен протекать заметно медленнее. Отсюда следует возможность наблюдения люминесценции (флуоресценции), хотя и с малым выходом.

Такая люминесценция была действительно обнаружена для молекул насыщенных углеводородов (молекул орбитального класса (σ)) в конденсированной фазе [4-6]. Она имеет следующие характеристики: 1) время жизни свечения (τ) составляет $\sim 10^{-9}$ с, т. е. оно является флуоресценцией; 2) квантовый выход флуоресценции (Q_f) мал и не превышает $\sim 10^{-2}$; 3) величина Q_f уменьшается с ростом энергии возбуждения; 4) полоса флуоресценции бесструктурна и имеет полуширину ~ 1 эВ; 5) полосы флуоресценции и поглощения не перекрываются и энергетический интервал между их максимумами составляет 1—2 эВ; 6) радиационное время жизни (τ_R) флуоресцирующего состояния, определенное по обычной формуле $\tau_R = \tau Q_f^{-1}$, составляет $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ с, что на 2—3 порядка больше, чем время ($\sim 10^{-8}$ с), вычисленное с использованием значений (экспериментального или теоретического [7]) силы осциллятора первого электронного $S_0 \rightarrow S_{\sigma\sigma^*}$ -перехода.

Нетрудно заметить, что значение τ и факт зависимости Q_f от энергии возбуждения противоречат друг другу. Действительно, из этой зависимости следует, что распад (фотохимический) $S_{\sigma\sigma^*}$ -состояний должен протекать за время, меньшее времени колебательной релаксации или внутренней конверсии, которое не превышает $\sim 10^{-11}$ с [8, 9]. Кроме того, значение $\tau_R \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ с должно соответствовать $S-S$ -переходу, запрещенному по симметрии, что исключено для молекул углеводородов, не имеющих элементов симметрии.

Непротиворечивая интерпретация люминесцентных свойств молекул насыщенных углеводородов может быть построена следующим образом.

1. Время жизни $S_{\sigma\sigma^*}$ -состояний, возникающих при поглощении молекулой кванта излучения, составляет $\leq 10^{-11}$ с и определяется временем протекания