

ние, на которое обратил наше внимание Белоус. Измерения свечения относятся к 77 К, а измерения чувствительности и вуали — к 293 К; в первом случае процессы с участием ионов Ag^+ заморожены и конкуренция ионов Ag^+ с дырками за нейтрализацию электронов в ловушках исключена, а во втором конкуренция не только имеет место, но и протекает с явным преимуществом ионов Ag^+ как более подвижных. Поэтому при 293 К, вероятно, устранены каналы безызлучательной рекомбинации локализованных дырок, эффективные при 77 К и объясняющие отсутствие некоторых полос. Правда, такие полосы могли бы выявиться при нормировании кривых $I-5$ для одной длины волны и сопоставлении их не по абсолютным значениям, а по относительным, но в нашем случае и этот прием обработки кривых новых полос не выявил.

Литература

- [1] А. Л. Каргужанский, А. В. Борин, В. О. Иванов. Процессы старения и сохраняемость фотографических материалов. «Химия», Л., 1976.
- [2] К. В. Чибисов. Природа фотографической чувствительности. «Наука», М., 1980.
- [3] Т. Э. Кехва, В. М. Белоус, А. Л. Каргужанский, Б. Т. Плаченев. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 1294, 1974.
- [4] В. М. Белоус, Ю. А. Бреслав, В. И. Толстобров, В. П. Чурашов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 22, 452, 1977.
- [5] С. Т. Mumak. Photogr. Sci. a. Eng., 24, 77, 1980.
- [6] A. L. Kartuzhanski, T. E. Kehva, B. T. Plachenov. J. Signal—AM, 8, 265, 1980.
- [7] В. М. Белоус, В. И. Толстобров, В. В. Суворин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 25, 355, 1980.
- [8] В. М. Белоус, В. И. Толстобров. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 25, 299, 1980.

[Поступило в Редакцию 26 февраля 1981 г.]

УДК 535.34-12 : 539.19

СУБМИЛЛИМЕТРОВЫЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ДВАЖДЫ ВЫРОЖДЕННОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ν_8 МОЛЕКУЛЫ АЦЕТОНИТРИЛА

М. В. Москиенко, О. И. Баскаков и С. Ф. Дюбко

Молекула ацетонитрила — симметрический волчок, имеющий тип симметрии C_{3v} . Колебательное состояние ν_8 вырожденное, лежит сравнительно низко ($\nu_8 CH_3CN = 361 \text{ см}^{-1}$, $\nu_8 CD_3CN = 335 \text{ см}^{-1}$) и поэтому имеет легко наблюдаемый вращательный спектр. На спектрометре, описанном в [1], в этом состоянии было измерено 178, 180, 35 и 47 линий, принадлежащих соответственно молекулам CH_3CN , CD_3CN , $C^{13}H_3CN$, $C^{13}D_3CN$, причем максимальные значения j для измеренных линий поглощения равны соответственно 32, 42, 19 и 23.

Обработка экспериментальных данных показала, что обычно используемые формулы для частот вращательных переходов в вырожденном колебательном состоянии [2] не дают желательных результатов. Особенно плохо этими формулами описывались переходы с малыми k . На рис. 1 представлены зависимости разностей рассчитанных по стандартной формуле частот переходов и их измеренных значений от $kl - 1$. Налицо определенный закон поведения кривых, указывающий на наличие какого-то фактора, не учтенного при расчетах. Об этом говорит и величина отклонений, превосходящая точность измерений. Очевидно, в данном случае необходимо использовать точное матричное представление гамильтониана молекулы вместо приближенного, учитывающего лишь диагональные элементы и недиагональные во втором порядке теории возмущений. Однако всегда предпочтительнее вместо численного нахождения собственных значений матрицы вычислять энергию с помощью какого-либо алгебраического выражения. Нам удалось вывести подходящую формулу для частот вращательных переходов состояния ν_8 ацетонитрила.

Как показано в работе [3], полная матрица вращательной энергии вырожденного колебательного состояния молекулы симметрии C_{3v} распадается на три субматрицы, соответствующие различному типу симметрии волновых функций. Матрица A типа действует в пространстве волновых функций, у которых числа k и l удовлетворяют соотношениям $k - l = 3n$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Для двух других матриц (симметрия E) $k - l = 3n + \tau$, где τ — либо 1, либо 2. Для любой матрицы диагональный матричный элемент с точностью до членов шестой степени по вращательным квантовым числам равен

$$\langle j, k, l | H | j, k, l \rangle = Bg^2 + (A - B)p^2 - D_j g^4 - D_{jk} g^2 p^2 - D_k p^4 + H_j g^6 + H_{jk} g^4 p^2 + H_{kj} g^2 p^4 + H_k p^6 + p(\delta + \rho_k p^2 + \rho_j g^2 + \gamma_j g^4 + \gamma_{jk} g^2 p^2 + \gamma_k p^4),$$

$$g^2 = j(j+1), \quad p = kl - 1. \quad (1)$$

Из недиагональных матричных элементов наиболее существенные следующие:

$$\langle j, k, l | H | j, k \pm 2, l \pm 2 \rangle = \frac{1}{2} [q + \theta_j g^2 + \theta_k p^2] [(g^2 - p^2) - p^2]^{1/2}, \quad (2)$$

$$\langle j, k, l | H | j, k \mp 1, l \pm 2 \rangle = \pm i [\chi_1 (2p + 3) + \chi_2] [g^2 - (p + 1)(p + 2)]^{1/2}. \quad (3)$$

Матричные элементы (2) отвечают за так называемый l -резонанс «2, 2», а элементы (3) — за l -резонанс «2, -1». Анализ выражений (1)–(3) с учетом ранее полученных численных значений постоянных A, B и q [3] показывает, что колебательное состояние ν_8 молекулы ацетонитрила характеризуется сильным l -резонансом «2, 2» и для $j \geq 20$ учет этого взаимодействия с помощью теории возмущений становится недостаточным. Для получения подходящих соотношений l -резонанс «2, 2» учитывался точно, а «2, -1» — приближенно. Матрица вращательной энергии (A или E типа) разбивается на несколько частей,

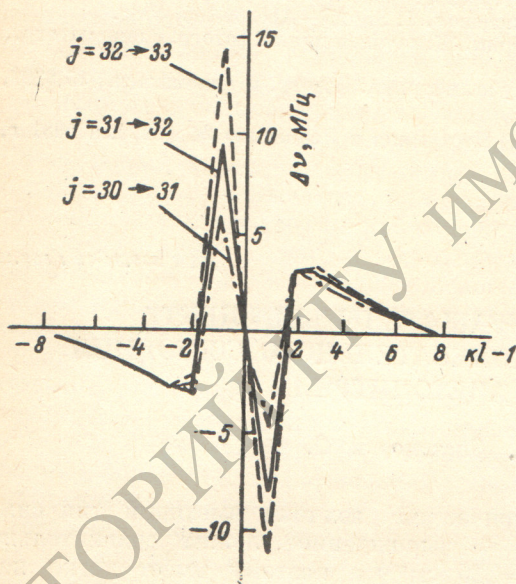


Рис. 1. Разности измеренных и рассчитанных частот.

Рис. 2. К вычислению энергии дважды вырожденного состояния ν_8 молекулы ацетонитрила.

как показано на рис. 2. Субматрица B , размером 2×2 , объединяет какие-либо два состояния, у которых числа k и l отличаются на 2. Остальные блоки дополняют ее до полной матрицы. На этом же рисунке показано разбиение собственного вектора на прямую сумму векторов a, b, c . Уравнения для собственного вектора в матричной форме имеют вид

$$\left. \begin{aligned} (A - \varepsilon)a + Fb + Hc &= 0, \\ Da + (B - \varepsilon)b + Rc &= 0, \\ Ga + Pb + (C - \varepsilon)c &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Исключая векторы a и c , приходим к уравнению

$$[D(\varepsilon_0 - A)^{-1}F + B + R(\varepsilon_0 - C)^{-1}P]b = \varepsilon b, \quad (5)$$

для получения которого принималось во внимание малость взаимодействия типа «2, -1». Здесь ε_0 — собственное значение матрицы B . Оно равно

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 = & Bg^2 + (A - B)p^2 - D_j g^4 - D_{jk} g^2 p^2 - D_k p^4 + H_j g^6 + H_{jk} g^4 p^2 + H_{kj} g^2 p^4 + \\ & + H_k p^6 \pm \{p^2 [\delta + \rho_j g^2 + \rho_k p^2 + \gamma_j g^4 + \gamma_{jk} g^2 p^2 + \gamma_k p^4]^2 + [q + \theta_j g^2 + \theta_k p^2] \times \\ & \times [(g^2 - p^2) - p^2]\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если в добавках $D(\varepsilon_0 - A)^{-1}F$ и $R(\varepsilon_0 - C)^{-1}P$ в (5) ограничиться лишь основными членами и в этом приближении найти ε , то по форме оно будет полностью совпадать с (6). Поэтому можно считать, что формула (6) и есть окончательное выражение для ε . Просто в ней произведено переопределение вращательных постоянных.

Обработка вращательного спектра состояния ν_3 различных изотопических разновидностей молекулы ацетонитрила с помощью выражения (6) привела к полному согласию рассчитанных и измеренных частот линий поглощения. Найденные постоянные приведены в таблице. В качестве оценки погрешностей пара-

Постоянные изотопических модификаций молекулы ацетонитрила (МГц)

Постоянные	CH ₃ CN	CD ₃ CN	C ¹³ H ₃ CN	C ¹³ D ₃ CN
B	9226.6571 (41)	7880.2072 (38)	8960.059 (92)	7717.157 (96)
$D_j \cdot 10^2$	0.39262 (22)	0.27994 (45)	0.328 (26)	0.297 (19)
D_{jk}	0.178417 (24)	0.1111500 (65)	0.16938 (79)	0.10768 (27)
$H_j \cdot 10^8$	1.00 (18)	-0.71 (13)	-42 (25)	16 (13)
$H_{jk} \cdot 10^5$	0.1038 (13)	0.05885 (19)	0.11 (10)	0.083 (16)
$K_{kj} \cdot 10^5$	0.5971 (93)	0.21154 (19)	0.69 (38)	0.232 (49)
δ	20282.1 (85)	17693.9 (89)	20476 (59)	18011 (40)
ρ	0.03321 (15)	0.035949 (59)	0.0319 (27)	0.0358 (14)
$\gamma_{kj} \cdot 10^5$	-1.109 (85)	-0.462 (22)	-1.16	-0.065
$\gamma_j \cdot 10^6$	-0.727 (85)	-0.456 (20)	1.37	-0.886
q	8.8993 (24)	7.0260 (18)	8.434 (29)	6.745 (23)
$\theta_j \cdot 10^4$	-0.324 (14)	-0.2259 (66)	-0.72 (39)	-0.30 (23)
σ	0.11	0.11	0.13	0.12

метров выбрано одно стандартное отклонение. В последней строке этой таблицы указано стандартное отклонение одного измерения — σ .

Литература

- [1] О. И. Баскаков, М. В. Москвенок, С. Ф. Дюбко. Ж. прикл. спектр., 23, 692, 1975.
- [2] M. L. Grenier-Besson, G. Amat. J. Mol. Spectr., 8, 22, 1962.
- [3] A. Bauer, G. Tarrago, A. Remy. J. Mol. Spectr., 58, 1 1, 1975.

Поступило в Редакцию 4 марта 1981 г.

УДК 535.52+535.341

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ АМОРФНЫХ СЛОЕВ CdP₂

И. В. Потыкевич, В. К. Максимов, В. В. Борц и А. И. Кривутенко

Слои CdP₂, толщиной 0.03—0.8 мкм для изучения оптических постоянных изготовлялись методом возгонки в вакууме порядка $2 \cdot 10^{-5}$ тор на подложках из стекла и кристаллов кварца, мусковита, NaCl, KBr. Измерения проводились при комнатной температуре в области длин волн 0.9—10 мкм.

Для определения оптических постоянных и их дисперсии использовался метод, предложенный в работе [1], который применим для материалов с показателем преломления n намного больше коэффициента экстинкции k . На одной