

Следствие. Для ядра ρ_A числа $A \in D_n$ имеет место формула

$$\rho_A = \sigma(A) p_n - \bar{\rho}_A. \quad (11)$$

В работе [4] для вычисления нормированного ранга v_A числа $A \in D_n$ получена формула

$$v_A = \left\lceil \frac{1}{p_n} \sum_{i=1}^n \left\lceil \frac{p_n \alpha_{i,n}}{p_n} \right\rceil \right\rceil - \sigma(A) \quad (12)$$

через $\lceil x \rceil$ обозначается наименьшее целое число, не меньшее x .

Сопоставление формул (8) и (11) с формулой (12) показывает, что для определения ρ_A или $\bar{\rho}_A$ можно использовать устройства, незначительно отличающиеся от устройства определения нормированного ранга числа [5]. При этом устройство определения нормированного ядра является более простым, так как для вычисления величины

$\left\lceil \frac{1}{p_n} \sum_{i=1}^n \left\lceil \frac{p_n \alpha_{i,n}}{p_i} \right\rceil \right\rceil$ требуется больше аппаратных и временных затрат, чем для вычисления $\bar{\rho}_A$ или ρ_A .

Исследования, проведенные в настоящей работе позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Нормированное ядро числа в СОК имеет более простую структуру и более узкий диапазон изменения, чем ядро числа. Благодаря этому по временным и аппаратным затратам, необходимым для вычисления указанных характеристик, первая из них имеет существенные преимущества перед другой.

2. После незначительных изменений устройства определения нормированного ранга числа в СОК могут быть использованы для вычисления нормированного ядра числа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акушский И. Я., Бурцев В. И., Пак И. Т. О новой позиционной характеристике непозиционного кода и ее применении: Теория кодирования и оптимизация сложных систем.— Алма-Ата, 1977, с. 8.
2. Коляда А. А.— Кибернетика, 1982, № 2, с. 123.
3. Коляда А. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. I, физ., мат. и мех., 1980, № 1, с. 6.
4. Коляда А. А., Пилиповец Ф. С.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. I, физ., мат. и мех., 1982, № 3.
5. Коляда А. А., Ивашкова Л. Ж. А. с. 800989 (СССР). Устройство для определения ранга числа.— Оpubл. в БИ, 1981, № 4.

Поступила в редакцию
02.02.82.

НИИ ПФП

УДК 535.33

А. М. ПРИМА, Д. С. УМРЕЙКО

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ИК ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПО МОДЕЛИ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время выполнено большое количество работ, посвященных расчету электрооптических параметров и интенсивностей в спектрах соединений различных классов на основе валентно-оптических представлений [1—5] и теории Маянца — Авербуха [6, 7]. Результаты ряда работ представлены в обзоре [5]. Трудности выполнения полуэмпирических расчетов заключаются в неоднозначности выбора знаков производных дипольного момента молекулы по нормальным координатам и большим числом параметров. Все это вызывает необходимость применения разно-

образных методов исследования и схем расчета. Большое значение при разрешении упомянутых неопределенностей имеет применение методов квантовой механики для вычисления, по крайней мере, части параметров, определяющих интенсивности. Вместе с тем основное значение имеют все же полуэмпирические методы расчета электрооптических параметров по экспериментальным значениям интенсивностей. В работе [8] получена формула для дипольного момента молекулы на основе схемы молекулярных орбит в рамках приближенного метода *NDDO*, из которой следует полуэмпирический способ расчета интенсивностей по модели эффективных зарядов. Представляет интерес рассмотреть схему расчета производных дипольного момента молекулы по нормальным координатам по модели эффективных зарядов применительно к *sp* гибридизации. В частности, применительно к органическим соединениям такой подход будет более точно отражать свойства электронной плотности молекулы с использованием базисных функций типа Фока — Петрашень. Ставится задача вычислить интегралы, определяющие электрооптические параметры, и численно оценить соотношение и знак основных параметров валентно-оптической теории интенсивностей ИК полос.

1. Метод расчета производных дипольного момента молекулы по нормальным координатам. Характерные особенности интенсивностей ИК полос определяются производными дипольного момента молекулы $\vec{\mu}$ в основном электронном состоянии по нормальной координате Q_s , который выражается формулой [8]

$$\vec{\mu} = \sum_k e (Z_k - w_k) \vec{R}_k - 2e \sum_v \int \varphi_v(\vec{r}) \vec{r} \varphi_v(\vec{r}) dv, \quad (1)$$

где \vec{R}_k — радиус-вектор k -го ядра с порядковым номером Z_k ; w_k — число электронов на внутренних оболочках этого ядра; φ_v — валентная орбиталь однодетерминантной волновой функции молекулы; \vec{r} — радиус-вектор электрона. Целесообразно функции φ_v представить в виде разложения по базисным атомным орбиталям $\chi_{uk}(\vec{r}_k)$ как функций координат с началом на k -ом ядре

$$\varphi_v(\vec{r}) = \sum_k \sum_u c_{vuk} \chi_{uk}(\vec{r}_k). \quad (2)$$

Подстановка выражения (2) в (1), пренебрежение двухатомным дифференциальным переключением в рамках приближенного метода и применение подстановки $\vec{r} = \vec{R}_k + \vec{r}_k$, где \vec{r}_k — радиус-вектор электрона относительно k -го ядра, приводят при наличии *sp* гибридизации в молекулярных орбиталях к выражению для дипольного момента молекулы в виде суммы двух слагаемых

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2. \quad (3)$$

Первое слагаемое составляют члены с эффективными зарядами

$$\vec{\mu}_1 = \sum_k \zeta_k \vec{R}_k. \quad (4)$$

Вводя обозначение электронной плотности на k -ом атоме, обусловленной валентными электронами $Q_k = \sum_u 2 \sum_v \bar{c}_{vuk} c_{vuk}$, эффективные заряды принимают следующее выражение: $\zeta_k = e (Z_k - w_k - Q_k)$. Второе слагаемое в (3) представляет собой вектор

$$\vec{\mu}_2 = - \frac{4e}{\sqrt{3}} \sum_k \sum_v c_{v, ns, k} \begin{pmatrix} c_{v, np_x, k} \\ c_{v, np_y, k} \\ c_{v, np_z, k} \end{pmatrix} \cdot \int R_{n0}(r_k) r_k^3 R_{n1}(r_k) dr_k, \quad (5)$$

где $R_{nl}(r_k)$ — радиальные функции базисных орбиталей χ_{uk} при главном квантовом числе n . Коэффициенты $c_{\nu, np_x, k}$, $c_{\nu, np_y, k}$, $c_{\nu, np_z, k}$ выражают направленность ν -ой молекулярной орбитали в равновесной конфигурации молекулы. Известно, что для σ связей они пропорциональны направляющим косинусам вектора, направленного вдоль связи. Предположим теперь, что каждая валентная орбиталь $\varphi_{\nu}(r)$ принадлежит определенной связи и направлена вдоль этой связи. В общем плане проблема изменения собственной функции молекулы при нормальных колебаниях поставлена в работах Ковнера и сотрудников [9, 10]. На основании этих предположений рассматриваем векторы

$$\vec{d}_{kl} = \sum_{\nu'} -\frac{4e}{\sqrt{3}} c_{\nu', ns, k} \begin{pmatrix} c_{\nu', np_x, k} \\ c_{\nu', np_y, k} \\ c_{\nu', np_z, k} \end{pmatrix} \int R_{n0} r_k^3 R_{n1} dr, \quad (6)$$

где индекс ν' включает только орбитали, принадлежащие одной связи между атомами k, l . В результате получим, что сумма по ν в выражении (5) представляет собой сумму векторов, направленных вдоль связей, соединяющих k -ый атом с другими атомами l , $\vec{M}_2 = \sum_k \sum_l \vec{d}_{kl} = \sum_{(kl)} (\vec{d}_{kl} + \vec{d}_{lk})$, где суммирование производится по сочетаниям атомов, образующих связь. Векторы \vec{d}_{kl} и \vec{d}_{lk} коллинеарны и составляют вектор $\vec{d}_{kl} = \vec{d}_{kl} + \vec{d}_{lk}$, направленный вдоль связи атомов k и l . Нумеруя связи индексом m и обозначая единичные векторы связей \vec{l}_m , имеем $\vec{d}_{kl} = \delta_m \vec{l}_m$, поэтому дипольный момент молекулы выражается формулой

$$\vec{\mu} = \sum_k \zeta_k \vec{R}_k + \sum_m \delta_m \vec{e}_m. \quad (7)$$

Можно принять в достаточно высоком приближении, что модули векторов \vec{d}_{kl} , определяемых выражением (6), не изменяются при нормальных колебаниях. В случае водородоподобных базисных функций χ_{2s} и χ_{2p} , имеющих одинаковый показатель экспоненты $Z'/2$, имеем

$$\int R_{20} r_k^3 R_{21} dr_k = -\frac{3\sqrt{3}}{Z'} a_0. \quad (8)$$

Аналогичное выражение дают функции Слетера [11]. Более точное описание электронной структуры создают функции типа Фока — Петрашень:

$$R_{20}(r) = \sqrt{\frac{3}{8}} a_0^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{Z_2^5}{4Z_1^2 - 2Z_1 Z_2 + Z_2^2}} \left[2 - \left(\frac{2Z_1 + Z_2}{3} \right) \rho \right] e^{-\frac{Z_2}{2} \rho}, \quad (9, a)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z_p}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} Z_p \rho e^{-\frac{Z_p}{2} \rho}, \quad (9, б)$$

где $\rho = r a_0^{-1}$, Z_1 — показатель экспоненты в функции R_{10} . Интеграл типа (8) от функций (9а, 9б) дает более сложное, но аналогичное выражение

$$\int R_{20} r^3 R_{21} dr = \sqrt{\frac{Z_2^5 Z_p^5}{4Z_1^2 - 2Z_1 Z_2 + Z_2^2}} \cdot \left(\frac{2}{Z_2 + Z_p} \right)^6 [3Z_p - 2Z_2 - 10Z_1] a_0. \quad (10)$$

В соответствии с теорией малых колебаний изменения длин связей при колебаниях молекул малы в сравнении с длинами связей. Применяя вариационный квантовомеханический метод расчета параметров Z_i и длин связей можно заключить, что показатели экспонент базисных функций сохраняют постоянное значение при колебаниях. Поэтому интегралы (8), (10) не изменяются при растяжениях связей. В общем случае изменение коэффициентов $c_{\nu, u, k}$ при нормальных колебаниях вызывает изменение эффективных зарядов ζ_h . Учитывая условие нормировки орби-

талей, получаем $\sum_k Q_k = N$, где N — число валентных электронов. Поэтому эффективные заряды подчинены следующему условию:

$$\sum_k \zeta_k = 0. \quad (11)$$

Предположим, что направленность орбиталей φ_v вдоль соответствующих связей сохраняется при смещениях ядер из положения равновесия [9]. Тогда коэффициенты $c_{v, np_x, k}$, $c_{v, np_y, k}$, $c_{v, np_z, k}$, подчиненные условию нормировки функции φ_v , подобно компонентам вектора при повороте сохраняют сумму квадратов при смещении ядер. Согласно (7), изменение дипольного момента молекулы состоит из трех частей $\Delta \vec{\mu} = \sum_k \zeta_k^{(0)} \Delta \vec{R}_k + \sum_k \Delta \zeta_k \vec{R}_k^{(0)} + \sum_m \delta_m \Delta \vec{e}_m$, так как модули постоянных поляризацій связей δ_m не изменяются при колебаниях. В работе [12] дипольный момент молекулы рассматривается только как сумма произведений эффективных зарядов на радиусы-векторы ядер, и изменение дипольного момента состоит из двух частей. Обозначая x_1, x_2, \dots естественные колебательные координаты и вводя в качестве параметров производные эффективных зарядов по колебательным координатам, получаем формулу расчета производной дипольного момента молекулы по Q_s

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_s} = \sum_k \zeta_k^{(0)} \frac{\partial \vec{R}_k}{\partial Q_s} + \sum_k \left(\sum_j \frac{\partial \zeta_k}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial Q_s} \right) \vec{R}_k^{(0)} + \sum_m \delta_m^{(0)} \frac{\partial \vec{e}_m}{\partial Q_s}, \quad (12)$$

которая вместе с условием (11) дает расчетную схему полуэмпирического метода расчета интенсивностей.

Рассмотрим частный случай, когда в молекуле один l -ый атом имеет связь со всеми остальными атомами m . Согласно условию (11), при колебаниях выполняется равенство

$$\Delta \zeta_l + \sum_m \Delta \zeta_m = 0, \quad (13)$$

что приводит к равенству

$$\sum_j \frac{\partial \zeta_l}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial Q_s} = - \sum_m \sum_j \frac{\partial \zeta_m}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial Q_s}. \quad (14)$$

Условия типа (13) также необходимо учитывать при решении колебательных задач. Вторая часть производной дипольного момента в (12) с учетом (14) принимает следующий вид: $\sum_k \left(\sum_j \frac{\partial \zeta_k}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial Q_s} \right) \vec{R}_k^{(0)} = \sum_m \left(\sum_j \frac{\partial \zeta_m}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial Q_s} \right) (\vec{R}_m^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})$, причем $\vec{R}_m^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)} = \vec{l}_m S_m^{(0)}$, где $S_m^{(0)}$ — длина связи. Учитывая, что параметры δ_m могут в определенной мере зависеть от колебательных координат x_j , производная дипольного момента молекулы по Q_s принимает вид

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_s} = \sum_m \zeta_m^{(0)} \frac{\partial \vec{R}_m}{\partial Q_s} + \sum_m \left[\sum_j \left(S_m^{(0)} \frac{\partial \zeta_m}{\partial x_j} + \frac{\partial \delta_m}{\partial x_j} \right) \frac{\partial x_j}{\partial Q_s} \right] \vec{e}_m + \sum_m \delta_m^{(0)} \frac{\partial \vec{e}_m}{\partial Q_s}. \quad (15)$$

Таким образом, более общий случай также дает сумму трех частей. Естественно предполагать при полуэмпирических расчетах параметров по экспериментальным данным, что эффективные заряды значительно превышают по величине их производные по колебательным координатам, умноженным на длину связи. Поэтому знак производной дипольного момента молекулы по Q_s определяется прежде всего суммой произведений эффективных зарядов на смещение ядер.

2. Расчет параметров ζ_H и δ_{CH} метана при описании электронной плотности молекулы минимальным одноцентровым базисом с варьируемым положением центров базисных орбиталей. Метод одноцентрового

приближения [13] представляет ценность тем, что все базисные орбитали центрированы на тяжелом ядре с наибольшим Z . Это исключает многоцентровые интегралы и позволяет определить по вариационному методу оптимальные значения показателей экспонент базисных функций (9, а), (9, б). При этом полностью отсутствуют пренебрежения и ввод эмпирических величин. Основная цель расчета: оценить соотношение величин ζ_H и δ_{CH} . Близкие значения данных расчета и эксперимента можно получить только при достаточно точной модели описания электронной плотности. В результате расчета получено $Z_1 = 5,704$, $Z_2 = 3,515$ и $Z_p = 2,596$. Рассмотрим одну орбиталь, соответствующую одной связи, что по формуле (6) дает δ_{CH} . Все коэффициенты $c_{v,u,h}$ известны:

$$c_{v, 2s} = c_{v, 2p_x} = c_{v, 2p_y} = c_{v, 2p_z} = \frac{1}{2}. \quad (16)$$

Подстановка значений Z_i и (16) в (6) дает вектор

$$\vec{\delta}_{CH}^{(0)} = -e \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \int R_{20} r^3 R_{21} dr, \quad (17)$$

величина интеграла которого равна 0,9098.

Для вычисления эффективного заряда ζ_H , близкого к значению e , согласно одноцентровому приближению, рассматриваем часть изменения дипольного момента μ_e , обусловленную смещением базисных функций χ_{1s} , χ_{2s} , χ_{2p_z} на величину g и функций χ_{2p_x} , χ_{2p_y} на величину h вдоль оси симметрии колебания OZ , когда ядра водорода смещаются вдоль направления связей по типу симметрии F . На основании вычисленных $dg/dq^F = 0,002$ и $dh/dq^F = 0,0249$ имеем

$$\frac{\partial \mu_e}{\partial q^F} = - \left(6 \frac{dg}{dq^F} + 4 \frac{dh}{dq^F} \right) = -0,112e. \quad (18)$$

Дальнейшее вычисление эффективного заряда атома H с учетом (18) приводит к значению основного параметра валентно-оптической схемы

$$\frac{\partial \mu_{CH}}{\partial q} = \zeta_H^{(0)} = 0,92e, \quad (19)$$

поэтому второй основной параметр на основании (17) и (19)

$$\frac{1}{S_{CH}^{(0)}} \mu_{CH}^{(0)} = \zeta_H^{(0)} + \frac{1}{S_{CH}^{(0)}} \delta_{CH}^{(0)} = 0,09e. \quad (20)$$

Таким образом, учет третьей части в производной дипольного момента молекулы по Q_s по формуле (12) необходим и объясняет различие в значении основных электрооптических параметров $\partial \mu / \partial q$ и μ . Можно полагать, что значения этих параметров взаимосвязаны и для насыщенных углеводородов на основании расчета второй параметр имеет малую величину. Изменение знака параметра μ по отношению к $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ возможно только в том случае, согласно формуле (20), когда величина δ превышает ζ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.— М.—Л., 1949, т. 2.
2. Волькенштейн М. В.— Докл. АН СССР, 1941, т. 32, с. 185.
3. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.— М., 1972.
4. Свердлов Л. М.— Опт. и спектр., 1961, т. 10, с. 76; 1961, т. 10, с. 371.

5. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.— М., 1972.
6. Маянц Л. С., Авербух Б. С. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул.— М., 1971.
7. Maunats L. S., Averbukh B. S.— J. Mol. Spectrosc., 1967, v. 22, p. 197.
8. Прима А. М., Прима В. М., Ковриков А. Б., Умрейко Д. С.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1981, № 1, с. 89.
9. Ковнер М. А., Цимринг Ш. Е.— Докл. АН СССР, 1951, т. 79, с. 949.
10. Ковнер М. А., Цимринг Ш. Е.— Ж. физ. химии, 1961, т. 25, с. 438.
11. Pople J. C., Segal L. A.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 136.
12. Decius J. C.— J. Mol. Spectrosc., 1975, v. 57, p. 348.
13. Gáspár, Tamássy-Lentei, Kruglak Y.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 740.

Поступила в редакцию
25.02.82.

НИИ ПФП

УДК 535 : 530.182

ГИЕРМО ДЕ ЛЯ КРУЗ, А. Л. ТОЛСТИК, А. В. ЧАЛЕЙ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ОТРАЖЕНИЯ ОБРАЩЕННОЙ ВОЛНЫ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ

Впервые явление обращения волнового фронта (ОВФ) наблюдалось в растворах органических красителей [1]. В дальнейшем фазовое сопряжение реализовано на различных средах. Однако обращающие элементы на основе растворов красителей имеют ряд преимуществ. Обращение в этих средах достигается при относительно невысоком уровне накачки. Контролируемое изменение характеристик растворов дает возможность оптимизировать условия обращения.

В данной работе изучены спектральные особенности коэффициента отражения обращенной волны в полиметиновом красителе № 4568 и в родамине 6Ж. Обращение осуществлялось в результате четырехволнового вырожденного смешения (рис. 1). Система зеркал Z_2, Z_3, Z_5 формирует в кювете К волны накачки, распространяющиеся навстречу друг другу. Угол между волнами накачки и сигнальной волной обеспечивал перекрытие волн по всей длине кюветы.

В полиметиновом красителе исследовалось ОВФ на двух длинах волн: $\lambda = 694$ нм (рубиновый ОКГ) и $\lambda = 532$ нм (вторая гармоника ОКГ на алюмоиттриевом гранате). Первая из них совпадает с максимумом полосы поглощения красителя, вторая сдвинута в коротковолновую область относительно максимума примерно на три полуширины.

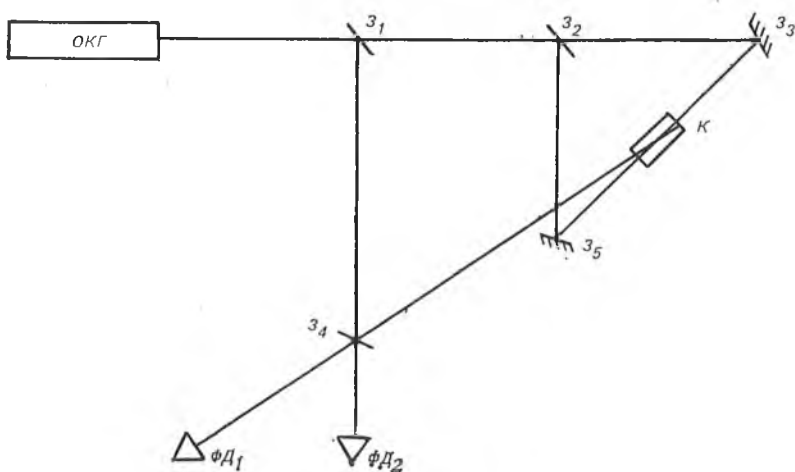


Рис. 1. Схема экспериментальной установки