

А. Д. Смирнов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ ДЛЯ ОСНОВНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ СМЕШАННЫХ ДИМЕРОВ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ¹

Проведен расчет молекулярных постоянных для основных и возбужденных электронных состояний молекул CuAg и CuAu. Расчет проведен квантово-химическим методом. Необходимые для расчета волновые функции и колебательные энергии получены в результате решения радиального волнового уравнения на основе потенциальной функции Морзе. Рассчитанные колебательные, вращательные и центробежные постоянные сравнены с экспериментальными данными.

Кластеры переходных металлов широко применяются как эффективные катализаторы гетерогенных процессов, а также являются важными компонентами высокочувствительных сенсорных систем. С теоретической точки зрения интерес к электронной структуре кластеров связан с изучением вопроса об участии *d*-электронов в образовании химической связи между атомами переходных металлов. Наиболее простыми с точки зрения электронного строения являются малые кластеры (димеры) переходных металлов.

Для понимания электронного строения димеров важны данные о потенциалах взаимодействия между атомами. Каждый потенциал взаимодействия (потенциальная кривая) содержит информацию о прочности молекулы, находящейся в данном электронном состоянии, о продуктах ее диссоциации и равновесном межъядерном расстоянии. На основе потенциальной кривой для молекулы, находящейся в устойчивом электронном состоянии, можно рассчитать молекулярные постоянные. Сравнивая рассчитанные и экспериментальные молекулярные постоянные, можно сделать вывод об эффективности использования выбранной модели потенциальной кривой для аппроксимации реального потенциала молекулы.

¹Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №03-03-32805).

В предыдущих работах автора [1–5] были рассчитаны молекулярные постоянные для основных и возбужденных электронных состояний димеров переходных металлов первой группы периодической таблицы элементов (Cu_2 , Ag_2 , Au_2). Расчеты проведены на основе полуэмпирических потенциальных кривых для молекул. Сравнение рассчитанных и экспериментальных колебательных, вращательных и центробежных постоянных показало высокую точность использованного метода расчета молекулярных постоянных. Эффективность метода расчета также подтверждена расчетом молекулярных постоянных для димеров и смешанных димеров атомов щелочных металлов (Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2 , NaLi , NaK , NaRb , NaCs , KCs , CsRb) [6–10]. В настоящей работе рассчитаны молекулярные постоянные для основных и возбужденных электронных состояний смешанных димеров переходных металлов первой группы периодической таблицы элементов ($^{63}\text{Cu}^{107}\text{Ag}$ и $^{63}\text{Cu}^{197}\text{Au}$).

Впервые экспериментальные исследования электронных спектров CuAg и CuAu в газовой фазе в печи Кинга были проведены в работах [11]. Были получены только колебательные постоянные для электронных состояний $X^1\Sigma^+$, $A0^+$, $B0^+$ молекулы CuAg и состояний $X^1\Sigma^+$, $A0^+$, $B0^+$, $C1$, $D0^+$ молекулы CuAu . Использование спектральной техники низкого разрешения не позволило авторам получить вращательные постоянные. Их анализ и уточнение колебательных постоянных оказались возможными при использовании лазерных методик и спектральной техники высокого разрешения [12, 13].

Выбор полуэмпирической модели потенциальной кривой. В настоящее время наиболее точными считаются потенциальные кривые, рассчитанные с помощью метода Ридберга–Клейна–Риса (РКР) и его модификаций [1–10, 14–16].

Потенциальная кривая РКР не имеет аналитического вида, она строится в виде набора классических поворотных точек для каждого экспериментально наблюдаемого колебательного уровня энергии. Основной причиной, ограничивающей использование потенциалов РКР, является отсутствие достаточного количества спектроскопических данных, необходимых для их построения, особенно вблизи диссоционного предела. Наряду с потенциальными кривыми РКР широко используются различные аналитические потенциалы, среди которых наибольшее распространение получил трехпараметрический потенциал Морзе [14, 15]:

$$U(r) = D_e(1 - \exp(-\alpha q))^2, \quad (1)$$

где D_e — энергия диссоциации молекулы,

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}; \quad (2)$$

$q = r - r_e$, r — межъядерное расстояние, r_e — равновесное межъядерное расстояние;

$$\alpha = \left(\frac{\omega_e x_e}{B_e r_e^2} \right)^{1/2};$$

$\omega_e, \omega_e x_e, B_e$ — колебательные и вращательная постоянные.

Известных к настоящему времени экспериментальных данных для основных и возбужденных состояний CuAg и CuAu недостаточно для построения потенциальных кривых РКР в широкой области изменения межъядерного расстояния, поэтому для аппроксимации потенциалов рассматриваемых молекул использована функция Морзе. На рис. 1, 2 приведены построенные в настоящей работе потенциальные кривые для основных и возбужденных электронных состояний CuAg и CuAu. Расчет молекулярных постоянных проведен методом возмущений для модели вращающегося осциллятора двухатомной молекулы.

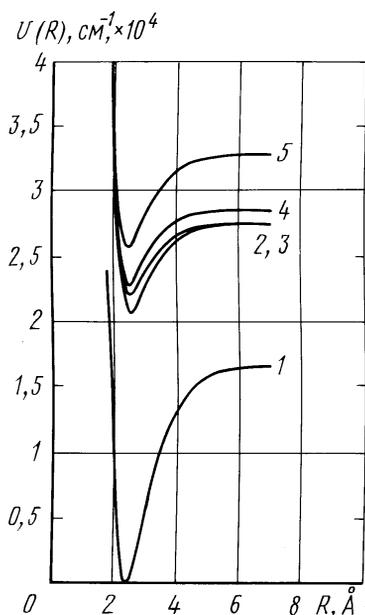


Рис. 1. Потенциальные функции Морзе для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAg:
 1 — $X^1\Sigma^+$, 2 — $A0^+$, 3 — $A1$,
 4 — B^10^+ , 5 — $B0^+$

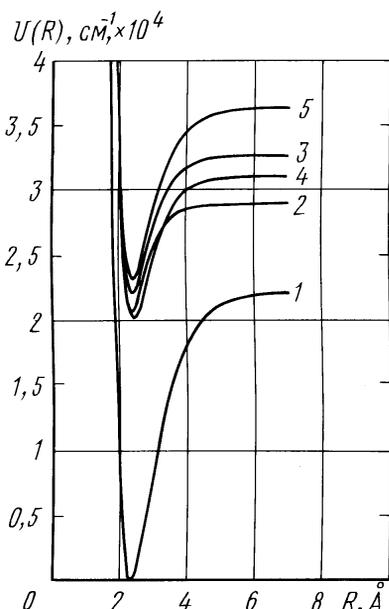


Рис. 2. Потенциальные функции Морзе для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAu:
 1 — $X^1\Sigma^+$, 2 — A^11 , 3 — $B0^+$,
 4 — $C1$, 5 — $D1$

Расчет молекулярных постоянных. Колебательно-вращательная энергия $E_{v,J}$ и волновая функция $\Psi_{v,J}(r)$ двухатомной молекулы являются решениями радиального волнового уравнения

$$\left(-\beta \frac{d^2}{dr^2} + U_{v,0}(r) + \frac{\beta J(J+1)}{r^2}\right) \Psi_{v,J}(r) = E_{v,J} \Psi_{v,J}(r); \quad (3)$$

здесь $U_{v,0}(r)$ — потенциальная кривая молекулы без учета вращения; v, J — колебательное и вращательное квантовые числа.

В спектроскопии широко используется энергетическая шкала с размерностью в см^{-1} . В этой шкале константа β из уравнения (3) определяется выражением

$$\beta = \frac{h}{8\pi^2 c \mu},$$

где μ — приведенная масса молекулы; c — скорость света.

Колебательно-вращательную энергию $E_{v,J}$ двухатомной молекулы для данного колебательного уровня v можно представить в виде ряда по степеням $J(J+1)$:

$$E_{v,J} = E_{v,0} + B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 + H_v(J(J+1))^3 + \dots, \quad (4)$$

где $E_{v,0}$ — энергия невращающейся молекулы; B_v — вращательная постоянная; D_v, H_v — константы центробежного растяжения.

Рассматривая вращательную энергию как малое возмущение по отношению к колебательной энергии молекулы, выражение (4) можно представить в виде

$$E_{v,J} = E_{v,J}^{(0)} + E_{v,J}^{(1)} + E_{v,J}^{(2)} + E_{v,J}^{(3)} + \dots, \quad (5)$$

где $E_{v,J}^{(1)} + E_{v,J}^{(2)} + E_{v,J}^{(3)}$ — поправки первого, второго и третьего порядка к колебательной энергии молекулы $E_{v,J}^{(0)} = E_{v,0}$.

Используя результаты теории возмущений Релея–Шредингера для случая невырожденных состояний [17], можно определить выражения для расчета вращательной и центробежных постоянных молекулы:

$$B_v = \beta \langle v | r^{-2} | v \rangle, \quad (6)$$

$$D_v = \beta^2 \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | r^{-2} | v \rangle^2}{(E_{u,0} - E_{v,0})}, \quad (7)$$

$$H_v = \beta^3 \sum_{t \neq v} \sum_{u \neq v} \frac{\langle v | r^{-2} | u \rangle \langle u | r^{-2} | t \rangle \langle t | r^{-2} | v \rangle}{(E_{u,0} - E_{v,0})(E_{t,0} - E_{v,0})} - \beta^2 B_v \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | r^{-2} | v \rangle^2}{(E_{u,0} - E_{v,0})^2}, \quad (8)$$

где

$$\langle u|r^{-2}|v\rangle = \int_0^{\infty} \Psi_{u,0}(r)r^{-2}\Psi_{v,0}(r)dr.$$

Необходимые для расчета колебательные энергии и волновые функции были найдены автором в настоящей работе в результате численного решения радиального волнового уравнения (3) на основе потенциала Морзе методом Нумерова–Кули [18]. Конкретный алгоритм и программа решения одномерного волнового уравнения на основе полуэмпирических потенциальных кривых для ЭВМ предложены автором в работе [19]. В дальнейшем этот алгоритм был модернизирован автором путем введения процедуры численного интегрирования с переменным шагом, что позволило значительно повысить точность решения уравнения (3) [20]. В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные значения колебательных энергий и вращательных постоянных для основных и возбужденных состояний CuAg и CuAu. На рис. 3–6 представлены рассчитанные значения центробежных постоянных.

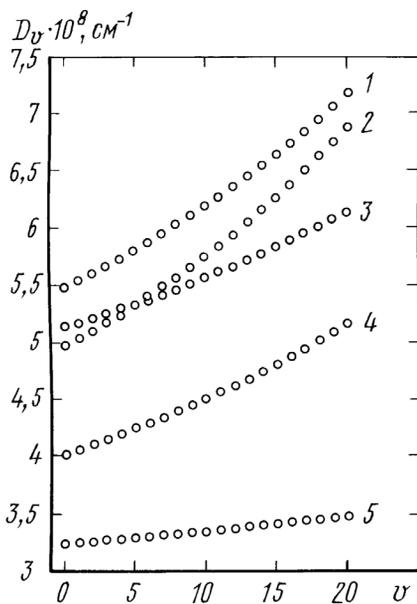


Рис. 3. Центробежные постоянные D_v , рассчитанные по выражению (7), для основного и возбужденных электронных состояний CuAg:
1 — $A1$, 2 — B^10^+ , 3 — $B0^+$, 4 — $A0^+$, 5 — $X^1\Sigma^+$

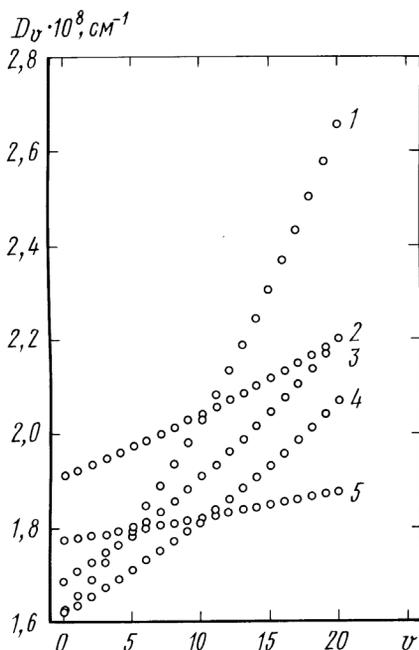


Рис. 4. Центробежные постоянные D_v , рассчитанные по выражению (7), для основного и возбужденных электронных состояний CuAu:
1 — $B0^+$, 2 — D^11 , 3 — $C1$, 4 — A^11 , 5 — $X^1\Sigma^+$

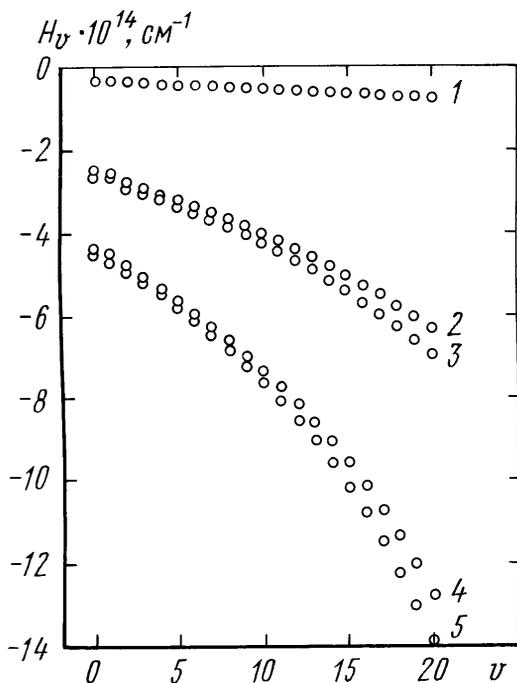


Рис. 5. Центробежные постоянные H_v , рассчитанные по выражению (8), для основного и возбужденных электронных состояний CuAg: 1 — $X^1\Sigma^+$, 2 — $B0^+$, 3 — $A0^+$, 4 — $A1$, 5 — $B'0^+$

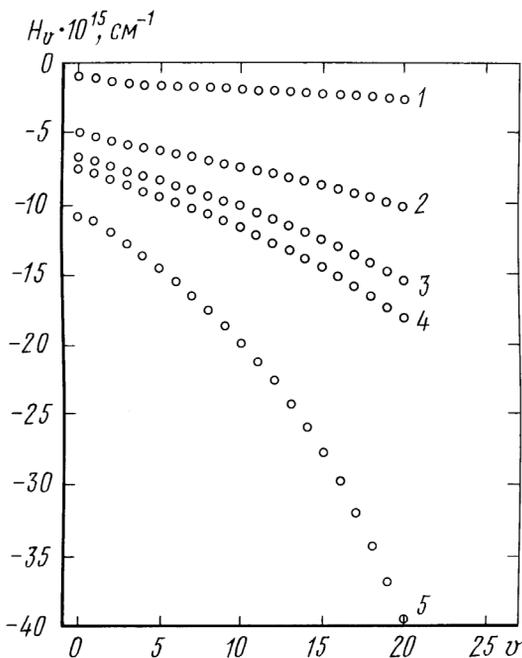


Рис. 6. Центробежные постоянные H_v , рассчитанные по выражению (8), для основного и возбужденных электронных состояний CuAu: 1 — $X^1\Sigma^+$, 2 — $D'1$, 3 — $A'1$, 4 — $C1$, 5 — $B0^+$

Таблица 1

Расчитанные на основе потенциалных кривых Морзе значения колебательной энергии и вращательной постоянной для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAg (колебательная энергия и вращательная постоянная приведены в см^{-1})

v	$X^1\Sigma^+$		$A0^+$		$A1$		B^00^+		$B0^+$	
0	115,18	7,541	86,30	6,667	76,11	6,799	83,29	6,988	81,49	6,969
1	344,35	7,507	257,22	6,619	226,71	6,745	247,98	6,930	243,07	6,921
2	571,922	7,473	425,91	6,570	375,15	6,690	410,15	6,872	402,77	6,873
3	797,89	7,440	592,36	6,522	521,43	6,634	569,80	6,813	560,59	6,824
4	1022,26	7,406	756,58	6,473	665,56	6,578	726,93	6,755	716,53	6,776
5	1245,03	7,372	918,57	6,423	807,52	6,522	881,54	6,696	870,59	6,727
6	1466,20	7,338	1078,32	6,374	947,32	6,466	1033,63	6,636	1022,77	6,678
7	1685,77	7,304	1235,83	6,325	1084,96	6,409	1183,19	6,577	1173,07	6,630
8	1903,74	7,270	1391,12	6,275	1220,44	6,352	1330,24	6,516	1321,49	6,579
9	2120,10	7,236	1544,17	6,225	1353,76	6,295	1474,77	6,456	1468,03	6,529
10	2334,87	7,202	1694,98	6,174	1484,92	6,237	1616,78	6,397	1612,68	6,481
11	2548,04	7,167	1843,57	6,123	1613,92	6,179	1756,27	6,333	1755,46	6,429
12	2759,61	7,133	1989,91	6,072	1740,76	6,121	1893,24	6,271	1896,36	6,379
13	2969,58	7,099	2134,03	6,021	1865,44	6,062	2027,69	6,209	2035,38	6,328
14	3177,95	7,064	2275,91	5,969	1987,96	6,600	2159,62	6,146	2172,52	6,279
15	3384,72	7,029	2415,55	5,917	2108,32	5,943	2289,03	6,083	2307,78	6,227

Окончание таблицы 1

v	$X^1\Sigma^+$		$A0^+$		$A1$		B^0^+		$B0^+$	
16	3589,89	6,995	2552,96	5,865	2226,52	5,883	2415,92	6,019	2441,16	6,175
17	3793,46	6,960	2688,14	5,812	2342,57	5,823	2540,29	5,954	2572,66	6,124
18	3995,43	6,925	2821,09	5,759	2456,45	5,762	2662,14	5,889	2702,28	6,073
19	4195,80	6,891	2951,80	5,706	2568,17	5,701	2781,47	5,824	2830,02	6,020
20	4394,56	6,856	3080,27	5,652	2677,73	5,639	2898,28	5,759	2955,88	5,968
21	4591,73	6,821	3206,52	5,598	2785,13	5,577	3012,57	5,691	3079,86	5,915
22	4787,30	6,785	3330,52	5,544	2890,37	5,514	3124,34	5,624	3201,96	5,862
23	4981,27	6,750	3452,30	5,488	2993,45	5,451	3233,59	5,556	3322,18	5,809
24	5173,64	6,715	3571,84	5,433	3094,37	5,387	3340,32	5,487	3440,51	5,756
25	5364,41	6,679	3689,14	5,377	3193,13	5,323	3444,53	5,418	3556,97	5,702
26	5553,58	6,644	3804,22	5,321	3289,73	5,258	3546,22	5,347	3671,55	5,649
27	5741,15	6,608	3917,06	5,267	3384,17	5,192	3645,39	5,278	3784,25	5,594
28	5927,12	6,574	4027,66	5,210	3476,45	5,126	3742,04	5,206	3895,07	5,538
29	6111,49	6,539	4136,03	5,152	3566,57	5,059	3836,17	5,133	4004,01	5,484
30	6294,26	6,501	4242,17	5,094	3654,53	4,993	3927,78	5,061	4111,07	5,429

Таблица 2

Расчитанные на основе потенциальных кривых Морзе значения колебательной энергии и вращательной постоянной для основного и возбужденных электронных состояний молекулы SiAu (колебательная энергия и вращательная постоянная приведены в см⁻¹)

<i>v</i>	$X^1\Sigma^+$		A^1		$B0^+$		$C1$		D^1	
	E_v	$B_v \cdot 10^2$	E_v	$B_v \cdot 10^2$	E_v	$B_v \cdot 10^2$	E_v	$B_v \cdot 10^2$	E_v	$B_v \cdot 10^2$
0	124,70	6,499	116,77	6,025	129,05	6,435	118,25	6,158	110,17	6,131
1	373,05	6,476	348,41	5,991	384,08	6,390	352,73	6,123	329,11	6,101
2	620,00	6,452	577,52	5,957	635,04	6,344	584,52	6,087	546,19	6,071
3	865,55	6,429	804,09	5,923	881,92	6,298	813,62	6,051	761,39	6,041
4	1109,70	6,406	1028,13	5,889	1124,72	6,252	1040,02	6,015	974,73	6,011
5	1352,45	6,382	1249,63	5,855	1363,45	6,206	1263,74	5,978	1186,20	5,981
6	1593,80	6,359	1468,59	5,820	1598,11	6,159	1484,77	5,942	1395,80	5,950
7	1833,75	6,335	1685,01	5,786	1828,68	6,111	1703,11	5,905	1603,53	5,920
8	2072,30	6,312	1898,91	5,751	2055,18	6,063	1918,76	5,868	1809,40	5,889
9	2309,45	6,288	2110,26	5,718	2277,61	6,015	2131,72	5,831	2013,39	5,859
10	2545,20	6,265	2319,08	5,681	2495,96	5,966	2341,99	5,794	2215,52	5,828
11	2779,55	6,241	2525,36	5,645	2710,23	5,920	2549,57	5,759	2415,78	5,797
12	3012,51	6,217	2729,11	5,610	2920,43	5,887	2754,46	5,718	2614,18	5,766
13	3244,06	6,193	2930,32	5,574	3126,55	5,817	2956,66	5,680	2810,70	5,735
14	3474,21	6,170	3128,99	5,538	3328,60	5,766	3156,17	5,642	3005,36	5,704
15	3702,96	6,146	3325,13	5,502	3526,57	5,714	3352,99	5,6047	3198,15	5,673

v	$X^1\Sigma^+$		A^1		$B0^+$		$C1$		D^1	
	E_v	$B_v \cdot 10^2$	E_v	$B_v \cdot 10^2$	E_v	$B_v \cdot 10^2$	E_v	$B_v \cdot 10^2$	E_v	$B_v \cdot 10^2$
16	3930,31	6,122	3518,74	5,465	3720,46	5,662	3547,12	5,565	3389,07	5,641
17	4156,26	6,098	3709,80	5,429	3910,28	5,610	3738,55	5,526	3578,12	5,610
18	4380,81	6,074	3898,34	5,394	4096,02	5,557	3927,30	5,487	3765,31	5,578
19	4603,96	6,050	4084,33	5,355	4277,69	5,503	4113,36	5,448	3950,63	5,549
20	4825,71	6,026	4267,79	5,320	4455,28	5,448	4296,73	5,408	4134,07	5,219
21	5046,06	6,002	4448,71	5,282	4628,79	5,393	4477,41	5,368	4315,66	5,485
22	5265,01	5,978	4627,10	5,244	4798,23	5,337	4655,40	5,330	4495,37	5,451
23	5482,56	5,954	4802,95	5,204	4963,59	5,281	4830,70	5,287	4673,21	5,419
24	5698,71	5,930	4976,27	5,166	5124,88	5,223	5003,31	5,247	4849,19	5,388
25	5913,46	5,905	5147,05	5,128	5282,09	5,165	5173,23	5,205	5023,30	5,354
26	6126,81	5,883	5315,29	5,089	5435,22	5,106	5340,46	5,164	5195,54	5,321
27	6338,76	5,857	5480,99	5,052	5584,28	5,046	5504,99	5,122	5365,92	5,291
28	6549,31	5,832	5644,17	5,013	5729,26	4,985	5666,85	5,080	5534,42	5,258
29	6758,46	5,808	5804,80	4,973	5870,17	4,926	5826,01	5,038	5701,06	5,225
30	6966,21	5,785	5962,90	4,931	6006,99	4,863	5982,48	4,995	5865,83	5,190

Обсуждение результатов. Рассчитанные в настоящей работе колебательные, вращательные и центробежные постоянные аппроксимированы степенными функциями

$$E_{v,0} = \omega_e(v + 0,5) + \omega_e x_e(v + 0,5)^2, \quad (9)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 0,5) + \beta_e(v + 0,5)^2, \quad (10)$$

$$D_v = D_e - \gamma_e(v + 0,5) + \delta_e(v + 0,5)^2, \quad (11)$$

$$H_v = H_e - \xi_e(v + 0,5) + \varepsilon_e(v + 0,5)^2, \quad (12)$$

где $\alpha_e, \beta_e, \gamma_e, \delta_e, \xi_e, \varepsilon_e$ — спектральные постоянные.

Рассчитанные по соотношениям (6)–(8) и полученные экспериментально молекулярные постоянные [14–16] приведены в табл. 3 и 4. Коэффициенты α_e были также рассчитаны по соотношению Пекериса [21]:

$$\alpha_e = \frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\sqrt{\frac{\omega_e x_e}{B_e}} - 1 \right). \quad (13)$$

Центробежные постоянные D_e и H_e также рассчитаны с использованием экспериментальных колебательных и вращательных постоянных по соотношению Кратцера:

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (14)$$

и соотношению из работы [22]:

$$H_e = \frac{2D_e(12B_e^2 - \alpha_e\omega_e)}{3\omega_e^2}. \quad (15)$$

Эти значения приведены в табл. 3 и 4. Как видно из этих таблиц, молекулярные постоянные, рассчитанные методом возмущений на основе потенциальной кривой Морзе, хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Рассчитанные и полученные экспериментально колебательные постоянные для основных и возбужденных состояний рассматриваемых молекул практически совпадают. Различия между рассчитанными и полученными экспериментально значениями вращательных постоянных не превышают 0,03% (CuAg) и 0,05% (CuAu). Максимальные различия между значениями центробежных постоянных, рассчитанных на основе потенциальной кривой Морзе с помощью экспериментальных данных по соотношениям (8) и (9), составляют для CuAg соответственно 0,5 и 5%. Для CuAu аналогичные различия не превышают 1,5 и 10%.

Согласно результатам, полученным в настоящей работе, с помощью модели потенциальной функции Морзе можно с достаточной точностью аппроксимировать реальные потенциальные кривые для основных и возбужденных электронных состояний молекул CuAg и CuAu.

Таблица 3

Результаты расчета молекулярных постоянных для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAg (размерность молекулярных постоянных приведена в см^{-1})

Молекулярные постоянные	Электронные состояния				
	$X^1\Sigma^+$	$A0^+$	$A1$	$B'0^+$	$B0^+$
ω_e	230,77 230,77(<i>a</i>)	173,156 173,157(<i>a</i>)	152,76 152,76(<i>a</i>)	167,21 167,21(<i>a</i>)	163,46 163,46(<i>a</i>)
$\omega_e x_e$	0,8 0,8(<i>a</i>)	1,117 1,117(<i>a</i>)	1,08 1,08(<i>a</i>)	1,26 1,26(<i>a</i>)	0,94 0,94(<i>a</i>)
B_e	0,07557 0,07556(<i>a</i>)	0,06689 0,0669(<i>a</i>)	0,06824 0,06826(<i>a</i>)	0,07013 0,07015(<i>a</i>)	0,06992 0,06992(<i>a</i>)
$\alpha_e \cdot 10^4$	3,35 3,35(<i>b</i>)	4,73 4,79(<i>b</i>)	5,36 5,45(<i>b</i>)	5,59 5,72(<i>b</i>)	4,74 4,78(<i>b</i>)
$\beta_e \cdot 10^6$	-0,37 —	-1,65 —	-2,08 —	-2,6 —	-1,24 —
$D_e \cdot 10^8$	3,24 3,24(<i>e</i>)	4,01 4(<i>e</i>)	5,47 5,45(<i>e</i>)	4,96 4,93(<i>e</i>)	5,13 5,11(<i>e</i>)
$\gamma_e \cdot 10^{10}$	0,96 —	3,6 —	5,25 —	5,64 —	3,46 —
$\delta_e \cdot 10^{12}$	1,1 —	10,29 —	14,88 —	6,48 —	7 —
$H_e \cdot 10^{14}$	-0,35 -0,35(<i>e</i>)	-2,6 -2,59(<i>e</i>)	-4,31 -4,26(<i>e</i>)	-4,48 -4,3(<i>e</i>)	-2,46 -2,5(<i>e</i>)
$\xi_e \cdot 10^{15}$	-0,16 —	-0,98 —	-1,64 —	-1,4 —	-1,06 —
$\varepsilon_e \cdot 10^{18}$	-2,62 —	-54,4 —	-117,9 —	-150,6 —	-38,8 —

П р и м е ч а н и е. Первая цифра — результаты расчета молекулярных постоянных на основе потенциальной кривой Морзе, вторая цифра — экспериментальные данные: *a* — на основе результатов работ [14, 16]; *b* — расчет по соотношению (13); *e* — расчет по соотношению (14); *z* — расчет по соотношению (15).

Результаты расчета молекулярных постоянных для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAu (молекулярные постоянные приведены в см⁻¹)

Молекулярные постоянные	Электронные состояния				
	X ¹ Σ ⁺	A'1	B0 ⁺	C1	D'1
ω_e	249,75 249,75(a)	234,18 234,18(a)	259,11 259,11(a)	237,17 237,17(a)	220,81 220,81(a)
$\omega_e x_e$	0,7 0,7(a)	1,268 1,268(a)	2,038 2,038(a)	1,345 1,345(a)	0,934 0,934(a)
B_e	0,06511 0,0651(a)	0,0604 0,06041(a)	0,06453 0,06456(a)	0,06175 0,06175(a)	0,06145 0,06145(a)
$\alpha_e \cdot 10^4$	2,33 2,32(б)	3,31 3,35(б)	4,31 4,46(б)	3,49 3,54(б)	2,96 2,97(б)
$\beta_e \cdot 10^7$	-1,86 —	-10,57 —	-29,27 —	-12,15 —	-5,32 —
$D_e \cdot 10^8$	1,772 1,769(в)	1,613 1,608(в)	1,626 1,603(в)	1,681 1,674(в)	1,907 1,904(в)
$\gamma_e \cdot 10^{10}$	0,43 —	1,55 —	2,39 —	1,72 —	1,11 —
$\delta_e \cdot 10^{12}$	0,41 —	3,33 —	13,09 —	4,03 —	1,55 —
$H_e \cdot 10^{15}$	-1,21 -1,34(г)	-6,66 -6,77(г)	-11,02 -10,43(г)	-7,48 -7,57(г)	-5,01 -5,3(г)
$\xi_e \cdot 10^{16}$	-0,7 —	-2,4 —	-3 —	-2,8 —	-2,1 —
$\varepsilon_e \cdot 10^{18}$	0,2 —	-8,8 —	-51,7 —	-11,2 —	-1,9 —

Примечание. Первая цифра — результаты расчета молекулярных постоянных на основе потенциальной кривой Морзе, вторая цифра — экспериментальные данные: *a* — на основе результатов работ [14, 16]; *б* — расчет по соотношению (13); *в* — расчет по соотношению (14); *г* — расчет по соотношению (15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов А. Д. Расчет констант центробежного искажения молекулы Cu₂ // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Естественные науки". – 1999. – № 1. – С. 105–115.
- Смирнов А. Д. Потенциальная кривая основного электронного состояния димера меди // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73. – № 8. – С. 1404–1410.
- Смирнов А. Д. Потенциальные кривые электронных состояний Ag₂ // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 7. – С. 1266–1272.

4. Смирнов А. Д. Потенциальные кривые димера золота // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 10. – С. 1823–1827.
5. Смирнов А. Д. Расчет спектроскопических постоянных двухатомных молекул на основе потенциальных кривых возмущенного осциллятора Морзе // Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т. 89. – № 2. – С. 223–227.
6. Смирнов А. Д. Потенциальные кривые основных электронных состояний димеров натрия, калия, цезия // Оптика и спектроскопия. – 1996. – Т. 81. – № 3. – С. 390–396.
7. Смирнов А. Д. Расчет молекулярных постоянных для основных электронных состояний димеров щелочных металлов на основе комбинированных потенциальных кривых // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 2. – С. 284–290.
8. Смирнов А. Д. Расчет молекулярных постоянных для $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $a^3\Sigma$ состояний K_2 // Оптика и спектроскопия. – 2002. – Т. 93. – № 5. – С. 739–743.
9. Смирнов А. Д. Расчет спектроскопических постоянных для основных электронных состояний гетероядерных двухатомных молекул щелочных металлов // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77. – № 3. – С. 491–496.
10. Смирнов А. Д. Расчет спектроскопических постоянных для основных электронных состояний молекул KRb и $RbCs$ // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44. – № 5. – С. 828–834.
11. Morse M. D. Clusters of transition metal–atoms // Chem. Rev. – 1986. – V. 86. – P. 1049–1109.
12. Visheva G. A., Marak N., Morse M. D. Spectroscopic studies of jet-cooled $CuAg$ // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 95. – № 8. – P. 5618–5629.
13. Visheva G. A., Pinegar J. C., Morse M. D. The ground state and excited d -hole states of $CuAu$ // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 95. – № 8. – P. 5630–5645.
14. Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузьяков Ю. Я. Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. – М.: Изд-во МГУ, 1984. – 344 с.
15. Смирнов А. Д. Факторы Франка–Кондона и относительные силы электронных переходов в молекуле кислорода // Журнал прикладной спектроскопии. – 1991. – Т. 54. – № 1. – С. 46–50.
16. Смирнов А. Д. Факторы Франка–Кондона и потенциальные кривые комбинирующих состояний $A-X$ перехода димера цезия // Оптика и спектроскопия. – 1995. – Т. 78. – № 4. – С. 615–621.
17. Albritton D. L., Harrop W. J., Schmeltekopf A. L., Zare R. N. Calculation of centrifugal distortion constants for diatomic molecules from RKR potentials // J. Mol. Spectr. – 1973. – V. 46. – P. 25–36.
18. Cooley J. W. New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem // Math. Com. – 1961. – V. 15. – P. 363–374.
19. Смирнов А. Д. Определение вероятностей электронных переходов $A-X$ и $C-X$ молекулы CN и $A-X$, $B-X$ молекулы SiF : Дис. ... канд. хим. наук. – М.: МГУ, 1975.
20. Смирнов А. Д., Кузьменко Н. Е., Кузьяков Ю. Я. Факторы Франка–Кондона, R -центроиды и истинные потенциальные кривые комбинирующих состояний $B-X$ -перехода молекулы Cu_2 // Оптика и спектроскопия. – 1979. – Т. 47. – С. 261–265.
21. Herzberg G. Spectra of diatomic molecules. – Princeton: Van Nostrand, 1950.
22. Kemble E. C., Birge R. T., Colby W. F., Loomis F. W., Page L. Molecular Spectra in Gases. – Washington, D.C.: National Research Council, 1930.

Статья поступила в редакцию 3.04.2003

Александр Давыдович Смирнов родился в 1946 г., окончил в 1969 г. МГУ им. М.В. Ломоносова. Канд. хим. наук, доцент кафедры "Химия" МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 60 научных работ в области квантовой химии, молекулярной спектроскопии.

A.D. Smirnov (b. 1946) graduated from the Moscow State University n.a. Lomonosov in 1969. Ph.D. (Chemistry), ass. professor of "Chemistry" department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of over 60 publications in the field of quantum chemistry, molecular spectroscopy.

**В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
в 2004 г. вышла в свет книга**

Калугин В.Т.

Аэрогазодинамика органов управления полетом летательных аппаратов: Учебное пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 648 с.: ил.

ISBN 5-7038-1968-7 (в пер.)

Изложены результаты исследований различных способов управления аэродинамическими характеристиками ракет, ракетных блоков и космических спускаемых аппаратов. Даны методы математического и физического моделирования процессов обтекания органов управления полетом. Систематизирован материал по аэродинамическим, струйным и газодинамическим органам управления, позволяющий создать расчетную базу для аэрогазодинамического проектирования управляющих и тормозных устройств летательных аппаратов.

Книга предназначена для студентов и аспирантов авиационных и ракетно-космических специальностей вузов и технических университетов. Может быть полезна инженерам и научным работникам, специализирующимся в области аэрогазодинамики и проектирования летательных аппаратов.

По вопросам приобретения обращаться по тел. 263-60-45;
e-mail: press@bmstu.ru