

РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОСЫ
 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ БЕНЗОЛА

М. В. Приютов и М. А. Ковнер

По полученным в рамках общей теории электронно-колебательного взаимодействия формулам были рассчитаны относительные интенсивности одноквантовых линий колебаний симметрии e_{2g} и комбинирующих с ними прогрессивных подсимметричных колебаний в полосе запрещенного по симметрии перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ спектра поглощения бензола. В расчете учтен эффект «перепутывания» нормальных координат комбинирующих электронных состояний. Произведено сравнение с опытными данными.

Формулы для интенсивности электронно-колебательной линии
в полосе запрещенного по симметрии перехода

Общая формула для интенсивности электронно-колебательной линии в спектре поглощения [1] имеет вид

$$I(\omega_{vv'}) = \frac{4\pi^2 S(\omega_{vv'}) \omega_{vv'}}{3\hbar c n(\omega_{vv'})} |\langle f, v' | P | i, v \rangle|^2, \quad (1)$$

где $S(\omega_{vv'})$ — спектральная плотность потока энергии, $n(\omega_{vv'})$ — показатель преломления, $\omega_{vv'}$ — частота перехода из электронно-колебательного состояния i, v в состояние f, v' , i и f — индексы начального и конечного электронных состояний, а v и v' — наборы колебательных квантовых чисел в этих состояниях, $\langle f, v' | P | i, v \rangle$ — матричный элемент переходного дипольного момента, который определяется формулой

$$\langle f, v' | P | i, v \rangle = \int \varphi_{v'}(Q^f) \left[\int \psi_f(r, Q^f) P \psi_i(r, Q^i) dr \right] \varphi_v(Q^i) dQ^i, \quad (2)$$

причем

$$\varphi_v(Q^s) = \prod_x \varphi_{v_x}(Q_x^s). \quad (3)$$

Здесь $\varphi_{v_x}(Q_x^s)$ — осцилляторная функция, соответствующая нормальной координате номера x в s -том электронном состоянии. Электронные волновые функции $\psi_s(r, Q^s)$, зависящие от ядерных координат Q , в первом порядке теории возмущений имеют вид [1]

$$\psi_s(r, Q^s) = \psi_s^0(r) + \sum_{s' \neq s} \sum_x \frac{\langle s' | A_x^s | s \rangle Q_x^s}{\epsilon_s^0 - \epsilon_{s'}^0} \psi_{s'}^0(r), \quad (4)$$

где $\psi_s^0(r)$ и ϵ_s^0 — собственные функции и собственные значения гамильтониана электронной системы в поле неподвижных ядер. $A_x^s(r)$ — оператор электронно-колебательного взаимодействия, определяемый равенством

$$A_x^s(r) = \left(\frac{\partial U(r, R)}{\partial Q_x^s} \right)_{Q_x^s=0}, \quad (5)$$

где $U(r, R)$ — кулоновская энергия взаимодействия электронов и ядер. Выполняя дифференцирование с учетом формулы для смещения ядра при колебаниях [2], получим выражение для явного вида оператора $A_x^s(r)$

$$A_x^s(r) = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} Z_{\alpha}^* e^2 (\partial_{\alpha}(r) \gamma_{\alpha x}^s), \quad (6)$$

где

$$\gamma_{\alpha x}^s = \sum_{k, l} S_{\alpha k}^s T_{kl}^s L_{lx}^s, \quad \partial_{\alpha}(r) = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}|^3}. \quad (7)$$

Здесь Z_{α}^* — эффективный заряд, μ_{α} — обратная масса, $\mathbf{R}_{0\alpha}$ — радиус-вектор равновесного положения ядра номера α , $\mathbf{S}_{\alpha k}^s$ — векторы, связывающие координаты симметрии со смещениями атомов при колебаниях, T_{kl}^s — элемент матрицы кинетической энергии, L_{lx}^s — форма колебания, l, k — номера координат симметрии.

Подставляя теперь функции (4) в формулу (2), получаем

$$\begin{aligned} \langle f, v' | \mathbf{P} | i, v \rangle &= \langle f | \mathbf{P} | i \rangle \prod_x \langle v'_x | v_x \rangle + \\ &+ \sum_{\lambda} \sum_{s \neq i} \frac{\langle i | A_{\lambda}^i | s \rangle}{\varepsilon_i^0 - \varepsilon_s^0} \langle s | \mathbf{P} | f \rangle \langle v'_{\lambda} | Q_{\lambda}^i | v_{\lambda} \rangle \prod_{x \neq \lambda} \langle v'_x | v_x \rangle + \\ &+ \sum_{\lambda} \sum_{s \neq f} \frac{\langle f | A_{\lambda}^f | s \rangle}{\varepsilon_f^0 - \varepsilon_s^0} \langle s | \mathbf{P} | i \rangle \langle v'_{\lambda} | Q_{\lambda}^f | v_{\lambda} \rangle \prod_{x \neq \lambda} \langle v'_x | v_x \rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\langle v'_x | v_x \rangle$ — интеграл перекрытия волновых функций осциллятора номера x комбинирующих электронных состояний.

Первый член в формуле (8) соответствует кондоновскому приближению, а второй и третий члены являются поправками, возникающими при учете электронно-колебательного взаимодействия.

Если переход запрещен по симметрии, первый член равен нулю. Второй и третий при этом могут быть отличными от нуля.

Рассмотрим теперь формулу (8) применительно к переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ в спектре поглощения бензола. Этот переход запрещен по симметрии, следовательно, первый член в (8) равен нулю. Пренебрегая смешиванием основного состояния со всеми возбужденными, т. е. предполагая, что $\langle i | A_{\lambda}^i | s \rangle = 0$, получаем, что и второй член равен нулю.

Теоретико-групповой анализ показывает, что третий член в (8) отличен от нуля только в том случае, если электронное состояние s имеет симметрию E_{1u} , а оператор $A_{\lambda}^f(r)$ — симметрию e_{2g} .

Это означает, что колебания симметрии e_{2g} осуществляют смешивание состояния ${}^1B_{2u}$ с состоянием ${}^1E_{1u}$, переход в которое из основного разрешен.

Таким образом, можно записать

$$\begin{aligned} \langle f, v' | \mathbf{P} | i, v \rangle &= (\varepsilon_{B_{2u}}^0 - \varepsilon_{E_{1u}}^0)^{-1} \sum_{\lambda} [\langle \psi_{E_{1u}}^{(a)} | A_{\lambda}^f | \psi_{B_{2u}} \rangle \langle \psi_{E_{1u}}^{(a)} | \mathbf{P} | \psi_{A_{1g}} \rangle + \\ &+ \langle \psi_{E_{1u}}^{(b)} | A_{\lambda}^f | \psi_{B_{2u}} \rangle \langle \psi_{E_{1u}}^{(b)} | \mathbf{P} | \psi_{A_{1g}} \rangle] \langle v'_{\lambda} | Q_{\lambda}^f | v_{\lambda} \rangle \prod_{x \neq \lambda} \langle v'_x | v_x \rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

здесь (a) и (b) — индексы волновых функций вырожденного состояния.

Расчет по методу работы [3] показывает, что векторы $\langle \psi_{E_{1u}}^{(a)} | \mathbf{P} | \psi_{A_{1g}} \rangle$ и $\langle \psi_{E_{1u}}^{(b)} | \mathbf{P} | \psi_{A_{1g}} \rangle$ равны по величине, причем один из них направлен по оси x , а другой по оси y системы координат, связанной с молекулой. Используя этот результат и формулу (6), вводя обозначения

$$\left. \begin{aligned} \langle \psi_{E_{1u}}^{(a)} | \partial_{\alpha} | \psi_{B_{2u}} \rangle &= \mathbf{F}_{\alpha}^{(a)}, \\ \langle \psi_{E_{1u}}^{(b)} | \partial_{\alpha} | \psi_{B_{2u}} \rangle &= \mathbf{F}_{\alpha}^{(b)}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

а также пренебрегая взаимодействием π -электронов с колебаниями ядер водорода, которое, по нашим оценкам, достаточно мало, получаем

$$|\langle f, v' | \mathbf{P} | i, v \rangle|^2 = \frac{\mu^2 Z^{*2} e^4 |\langle \psi_{E_{1u}} | \mathbf{P} | \psi_{A_{1g}} \rangle|^2}{(\epsilon_{B_{2u}}^0 - \epsilon_{E_{1u}}^0)^2} \times \\ \times \sum_{\lambda=1}^4 \left\{ \left[\sum_{\alpha=1}^6 (\mathbf{F}_{\alpha}^{(a)} \mathbf{r}_{\alpha\lambda}^f)^2 \right] + \left[\sum_{\alpha=1}^6 (\mathbf{F}_{\alpha}^{(b)} \mathbf{r}_{\alpha\lambda}^f)^2 \right] \right\} \times \\ \times |\langle v'_{\lambda} | Q_{\lambda}^f | v_{\lambda} \rangle|^2 \prod_{x \neq \lambda} |\langle v'_x | v_x \rangle|^2. \quad (11)$$

В данном случае λ — номер одного из четырех колебаний симметрии e_{2g} , и

$$\mathbf{r}_{\alpha\lambda}^f = \mathbf{r}_{\alpha\lambda}^{If} + \mathbf{r}_{\alpha\lambda}^{IIIf}, \quad (12)$$

где $\mathbf{r}_{\alpha\lambda}^{If}$ и $\mathbf{r}_{\alpha\lambda}^{IIIf}$ — векторы, относящиеся к различным компонентам вырожденного колебания номера λ .

Матричный элемент $\langle v'_{\lambda} | Q_{\lambda}^f | v_{\lambda} \rangle$ при помощи известного рекуррентного соотношения для полиномов Эрмита можно представить в виде

$$\langle v'_{\lambda} | Q_{\lambda}^f | v_{\lambda} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega'_{\lambda}}} \left(\sqrt{\frac{v'_{\lambda}+1}{2}} \langle v'_{\lambda}+1 | v_{\lambda} \rangle + \sqrt{\frac{v'_{\lambda}}{2}} \langle v'_{\lambda}-1 | v_{\lambda} \rangle \right). \quad (13)$$

Подставляя (11) и (13) в формулу (1) и вводя обозначения

$$B = \frac{\mu Z^{*2} e^4 |\langle \psi_{E_{1u}} | \mathbf{P} | \psi_{A_{1g}} \rangle|}{\epsilon_{B_{2u}}^0 - \epsilon_{E_{1u}}^0} \sqrt{\frac{\hbar}{M}} \prod_x \langle 0 | 0 \rangle_x, \quad (14)$$

$$\chi(\omega_{vv'}) = \sum_{\lambda=1}^4 \left\{ \left[\sum_{\alpha=1}^6 (\mathbf{F}_{\alpha}^{(a)} \mathbf{r}_{\alpha\lambda}^f)^2 \right] + \left[\sum_{\alpha=1}^6 (\mathbf{F}_{\alpha}^{(b)} \mathbf{r}_{\alpha\lambda}^f)^2 \right] \right\} \times \\ \times \left[\sqrt{\frac{v'_{\lambda}+1}{2\omega'_{\lambda}}} \frac{\langle v'_{\lambda}+1 | v_{\lambda} \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle_{\lambda}} + \sqrt{\frac{v'_{\lambda}}{2\omega'_{\lambda}}} \frac{\langle v'_{\lambda}-1 | v_{\lambda} \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle_{\lambda}} \right]^2 \prod_{x \neq \lambda} |\langle v'_x | v_x \rangle|^2, \quad (15)$$

получаем

$$I(\omega_{vv'}) = \frac{4\pi^2 S(\omega_{vv'}) B^2}{2\hbar c n(\omega_{vv'})} \omega_{vv'} \chi(\omega_{vv'}). \quad (16)$$

Вычисление матричных элементов

Для вычисления матричных элементов оператора $\delta_{\alpha}(r)$ использовались электронные волновые функции возбужденных состояний бензола, полученные в работе [4]

$$\left. \begin{aligned} \psi_{B_{2u}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_3^5 - \chi_2^4), \\ \psi_{E_{1u}}^{(a)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_3^5 + \chi_2^4), \\ \psi_{E_{1u}}^{(b)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_3^4 - \chi_2^5), \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

где χ_i^j — антисимметризованные произведения хюккелевских молекулярных орбиталей, соответствующие состояниям, отличающимся от основного тем, что один электрон перешел с орбитали i на орбиталь j .

Подставляя волновые функции (17) в формулы (10) и предполагая, что матричные элементы вида $\langle \varphi_{\alpha'} | \delta_{\alpha} | \varphi_{\alpha''} \rangle$ (φ_{α} — атомные орбитали углерода) отличны от нуля только для соседних атомов, получаем

$$\left. \begin{aligned}
 F_1^{(a)} &= \frac{1}{6} (2 \langle \varphi_1 | \delta_1 | \varphi_1 \rangle - \langle \varphi_2 | \delta_1 | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_6 | \delta_1 | \varphi_6 \rangle), \\
 F_2^{(a)} &= \frac{1}{6} (2 \langle \varphi_1 | \delta_2 | \varphi_1 \rangle - \langle \varphi_2 | \delta_2 | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_3 | \delta_2 | \varphi_3 \rangle), \\
 F_3^{(a)} &= \frac{1}{6} (-\langle \varphi_2 | \delta_3 | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_3 | \delta_3 | \varphi_3 \rangle + 2 \langle \varphi_4 | \delta_3 | \varphi_4 \rangle), \\
 F_4^{(a)} &= \frac{1}{6} (2 \langle \varphi_4 | \delta_4 | \varphi_4 \rangle - \langle \varphi_3 | \delta_4 | \varphi_3 \rangle - \langle \varphi_5 | \delta_4 | \varphi_5 \rangle), \\
 F_5^{(a)} &= \frac{1}{6} (2 \langle \varphi_4 | \delta_5 | \varphi_4 \rangle - \langle \varphi_5 | \delta_5 | \varphi_5 \rangle - \langle \varphi_6 | \delta_5 | \varphi_6 \rangle), \\
 F_6^{(a)} &= \frac{1}{6} (2 \langle \varphi_1 | \delta_6 | \varphi_1 \rangle - \langle \varphi_6 | \delta_6 | \varphi_6 \rangle - \langle \varphi_5 | \delta_6 | \varphi_5 \rangle), \\
 F_1^{(b)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\langle \varphi_6 | \delta_1 | \varphi_1 \rangle - \langle \varphi_2 | \delta_1 | \varphi_1 \rangle), \\
 F_2^{(b)} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \langle \varphi_1 | \delta_2 | \varphi_2 \rangle, \\
 F_3^{(b)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \varphi_4 | \delta_3 | \varphi_3 \rangle, \\
 F_4^{(b)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\langle \varphi_3 | \delta_4 | \varphi_4 \rangle - \langle \varphi_5 | \delta_4 | \varphi_4 \rangle), \\
 F_5^{(b)} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \langle \varphi_4 | \delta_5 | \varphi_5 \rangle, \\
 F_6^{(b)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \varphi_1 | \delta_6 | \varphi_6 \rangle.
 \end{aligned} \right\} (18)$$

Таким образом, для нахождения $F_{\alpha}^{(a)}$ и $F_{\alpha}^{(b)}$ необходимо вычислить следующие интегралы: $\langle \varphi_{\alpha} | \delta_{\alpha} | \varphi_{\alpha} \rangle$, $\langle \varphi_{\alpha \pm 1} | \delta_{\alpha} | \varphi_{\alpha \pm 1} \rangle$, $\langle \varphi_{\alpha \pm 1} | \delta_{\alpha} | \varphi_{\alpha} \rangle$.

Непосредственным интегрированием, выражая $\delta_{\alpha x}$, $\delta_{\alpha y}$ и $\delta_{\alpha z}$ в сферических координатах, получаем

$$\langle \varphi_{\alpha} | \delta_{\alpha} | \varphi_{\alpha} \rangle = 0. \quad (19)$$

Для второго интеграла, переходя к системе координат, связанной с атомом $\alpha \pm 1$, и разлагая $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}|^{-3}$ по сферическим гармоникам, получаем

$$\langle \varphi_{\alpha \pm 1} | \delta_{\alpha} | \varphi_{\alpha \pm 1} \rangle = \frac{\theta}{R} (R_{0\alpha} - R_{0\alpha \pm 1}), \quad (20)$$

где

$$\theta = -\frac{1}{R^2} + \frac{18}{a^2 R^4} - e^{-\alpha R} \left(\frac{a^2}{4} + \frac{2a}{R} + \frac{8}{R^2} + \frac{18}{a R^3} + \frac{18}{a^2 R^4} \right), \quad (21)$$

R — длина связи C—C, $\alpha = Z^*/a_0$ (a_0 — борковский радиус).

Для третьего интеграла непосредственным интегрированием в эллиптической системе координат получаем

$$\langle \varphi_{\alpha \pm 1} | \delta_{\alpha} | \varphi_{\alpha} \rangle = \frac{\Omega}{R} (R_{0\alpha \pm 1} - R_{0\alpha}), \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \frac{a^5 R^3}{768} [42A_5(1; x) - 76A_3(1; x) + 34A_1(1; x) - \\
 &- 21G_6(1; x) + 45G_4(1; x) - 27G_2(1; x) + 3G_0(1; x)], \quad (23)
 \end{aligned}$$

$$x = \frac{a}{2} R.$$

Интегралы

$$A_n(1; x) = \int_1^{\infty} \lambda^n e^{-x\lambda} d\lambda \quad (24)$$

табулированы в книге [5], а для интегралов

$$G_n(1; x) = \int_1^{\infty} \lambda^n e^{-x\lambda} \ln \left| \frac{\lambda+1}{\lambda-1} \right| d\lambda, \quad (25)$$

входящих в (23), нами получены следующие выражения:

$$\begin{aligned} G_0(1; x) &= \frac{e^{-x}}{x} (C + \ln 2x) - \frac{e^x}{x} \text{Ei}(-2x); \\ G_2(1; x) &= \frac{e^{-x}}{x} \left[\left(1 + \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2}\right) (C + \ln 2x) - \frac{2}{x} \right] - \\ &\quad - \frac{e^x}{x} \left(1 - \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2}\right) \text{Ei}(-2x); \\ G_4(1; x) &= \frac{e^{-x}}{x} \left[\left(1 + \frac{4}{x} + \frac{12}{x^2} + \frac{24}{x^3} + \frac{24}{x^4}\right) (C + \ln 2x) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{4}{x} + \frac{12}{x^2} + \frac{36}{x^3}\right) \right] - \frac{e^x}{x} \left(1 - \frac{4}{x} + \frac{12}{x^2} - \frac{24}{x^3} + \frac{24}{x^4}\right) \text{Ei}(-2x); \\ G_6(1; x) &= \frac{e^{-x}}{x} \left[\left(1 + \frac{6}{x} + \frac{30}{x^2} + \frac{120}{x^3} + \frac{360}{x^4} + \frac{720}{x^5} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{720}{x^6}\right) (C + \ln 2x) - \left(\frac{6}{x} + \frac{36}{x^2} + \frac{196}{x^3} + \frac{480}{x^4} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1200}{x^5}\right) \right] - \frac{e^x}{x} \left(1 - \frac{6}{x} + \frac{30}{x^2} - \frac{120}{x^3} + \frac{360}{x^4} - \frac{720}{x^5} + \frac{720}{x^6}\right) \text{Ei}(-2x). \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь C — постоянная Эйлера, а $\text{Ei}(x)$ — интегральная показательная функция.

Подставляя полученные выражения для интегралов в выражения (18) для компонент векторов $F_{\alpha}^{(a)}$ и $F_{\alpha}^{(b)}$, получаем

$$\begin{aligned} F_{1x}^{(a)} &= 0, F_{1y}^{(a)} = -\frac{\Theta}{6}, F_{1x}^{(b)} = -\Omega, F_{1y}^{(b)} = 0, \\ F_{2x}^{(a)} &= \frac{\Theta}{2\sqrt{3}}, F_{2y}^{(a)} = -\frac{\Theta}{3}, F_{2x}^{(b)} = \frac{\Omega}{2}, F_{2y}^{(b)} = -\frac{\Omega}{2\sqrt{3}}, \\ F_{3x}^{(a)} &= \frac{\Theta}{2\sqrt{3}}, F_{3y}^{(a)} = \frac{\Theta}{3}, F_{3x}^{(b)} = -\frac{\Omega}{2}, F_{3y}^{(b)} = -\frac{\Omega}{2\sqrt{3}}, \\ F_{4x}^{(a)} &= 0, F_{4y}^{(a)} = \frac{\Theta}{6}, F_{4x}^{(b)} = \Omega, F_{4y}^{(b)} = 0, \\ F_{5x}^{(a)} &= -\frac{\Theta}{2\sqrt{3}}, F_{5y}^{(a)} = \frac{\Theta}{3}, F_{5x}^{(b)} = -\frac{\Omega}{2}, F_{5y}^{(b)} = \frac{\Omega}{2\sqrt{3}}, \\ F_{6x}^{(a)} &= -\frac{\Theta}{2\sqrt{3}}, F_{6y}^{(a)} = -\frac{\Theta}{3}, F_{6x}^{(b)} = \frac{\Omega}{2}, F_{6y}^{(b)} = \frac{\Omega}{2\sqrt{3}}, \\ F_{\alpha z}^{(a)} &= F_{\alpha z}^{(b)} = 0. \end{aligned} \quad (27)$$

Величины $\left| \frac{\langle v'_x | v_x \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle_x} \right|^2$, входящие в формулу (15), вычислялись по формуле [6]

$$\left| \frac{\langle v'_x | v_x \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle_x} \right|^2 = \frac{v'_x}{2v_x} \left(\sum_{k=0}^{\left[\frac{v'_x}{2} \right]} \frac{C_{xx}^k D_x^{v'_x-2k}}{k! (v'_x-2k)!} \right)^2, \quad (28)$$

где C_{xx} и D_x — элементы матриц

$$\left. \begin{aligned} C &= 2\Gamma^{1/2} (\mathbf{J} + \Gamma' \mathbf{J} + \Gamma)^{-1} \Gamma^{1/2} - \mathbf{E} \\ D &= -2\Gamma^{1/2} (\mathbf{J} + \Gamma' \mathbf{J} + \Gamma)^{-1} \mathbf{J} + \Gamma' \mathbf{K}. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Здесь Γ и Γ' — диагональные матрицы величин $M\omega_x/\hbar$ и $M\omega'_x/\hbar$ (M — масса осциллятора), \mathbf{E} — единичная матрица, \mathbf{J} — матрица поворота, а \mathbf{K} — вектор сдвига нормальных координат возбужденного состояния относительно нормальных координат основного, определяемые по формулам

$$\mathbf{J} = (\mathbf{L}^f)^{-1} \mathbf{L}^i, \quad \mathbf{K} = (\mathbf{L}^f)^{-1} \Delta \mathbf{S}_0, \quad (30)$$

где \mathbf{L}^i и \mathbf{L}^f — матрицы форм колебаний в комбинирующих электронных состояниях, выраженные в координатах симметрии, $\Delta \mathbf{S}_0$ — матрица-столбец величин, имеющих вид линейных комбинаций разностей равновесных длин связей и углов обоих состояний, составленных и нормированных по тому же закону, что и соответствующие координаты симметрии.

Результаты расчета

Расчет интенсивностей производился по формуле (16) в пренебрежении изменением спектральной плотности потока энергии и дисперсией в пределах полосы.

Таблица 1
Матрица поворота нормальных координат колебаний симметрии e_{2g}

$\nu'_\lambda, \text{см}^{-2}$	$\nu_\lambda, \text{см}^{-1}$			
	$\nu_1 = 606$	$\nu_2 = 1178$	$\nu_3 = 1596$	$\nu_4 = 3045$
$\nu'_1 = 521$	1.0472	0.0491	-1.5035	0.0033
$\nu'_2 = 1121$	0.1131	0.7192	0.7568	-0.0185
$\nu'_3 = 1470$	0.0326	-0.6675	1.2617	0.0389
$\nu'_4 = 3111$	-0.0048	-0.0048	-0.0038	1.0004

Длины связей С—С и С—Н в основном состоянии принимались равными 1.39 и 1.08 Å и в возбужденном — 1.43 и 1.07 Å соответственно. При $Z^* = 3.18$ получены следующие значения: $\Theta = -0.39 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ и $\Omega = 0.0924 \times 10^{16} \text{см}^{-2}$. При вычислении величин $\gamma'_{a\lambda}$, \mathbf{J} и \mathbf{K} использовались результаты решения прямой колебательной задачи в основном [7, 8] и возбужденном [9] состояниях.

Таблица 2
Матрица поворота нормальных координат симметрии a_{1g}

$\nu'_x, \text{см}^{-1}$	$\nu_x, \text{см}^{-1}$	
	$\nu_1 = 992$	$\nu_2 = 3061$
$\nu'_1 = 923$	1.0070	0.0028
$\nu'_2 = 3130$	0.0012	1.0032

В табл. 1 и 2 приведены матрицы поворота нормальных координат симметрии e_{2g} и a_{1g} .

Вектор \mathbf{K} для колебаний симметрии e_{2g} равен нулю, так как элементы матрицы $\Delta \mathbf{S}_0$ для этих колебаний равны нулю. Для полносимметричных колебаний получены следующие значения компонент вектора \mathbf{K}

$$K_1 (\nu'_1 = 923 \text{ см}^{-1}) = 0.330 \text{ Å}, \quad K_2 (\nu'_2 = 3130 \text{ см}^{-1}) = -0.027 \text{ Å}.$$

Полученные в результате расчета относительные интенсивности представлены в табл. 3 вместе с их экспериментальными значениями [10, 11]. За единицу измерения принята одна десятая часть интенсивности линии $\nu_{00} + 521 \text{ см}^{-1}$. В табл. 3 не включены относительные интенсивности про-

грессий полносимметричных колебаний с частотой $\nu'_2 = 3130 \text{ см}^{-1}$, так как для них получены очень малые значения. Это согласуется с тем фактом, что экспериментально они не наблюдались.

Т а б л и ц а 3

Относительные интенсивности электронно-колебательных линий полосы ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ спектра поглощения бензола

$i (\nu_{00} + \nu'_\lambda + n \times 923 \text{ см}^{-1})$	$\nu'_1 = 521 \text{ см}^{-1}$			$\nu'_2 = 1121 \text{ см}^{-1}$		$\nu'_3 = 1470 \text{ см}^{-1}$		$\nu'_4 = 3111 \text{ см}^{-1}$	
	теор.	эксп. [10]	эксп. [11]	теор.	эксп.	теор.	эксп. [10]	теор.	эксп.
$n=0$	10.0	10.0	10.0	1.20	—	2.41	2.6	0.03	—
$n=1$	15.41	11.4	14.5	1.86	—	3.71	3.4	0.04	—
$n=2$	12.34	10.0	11.3	1.48	—	2.97	2.3	0.03	—
$n=3$	6.84	4.9	6.2	0.82	—	1.64	1.2	0.03	—
$n=4$	2.93	2.6	2.9	0.35	—	0.70	0.4	0.02	—
$n=5$	1.13	0.7	—	0.13	—	0.27	—	0.01	—
$n=6$	0.32	—	—	0.04	—	0.08	—	0	—

Из табл. 3 видно, что полученные результаты лучше согласуются с новыми [11] экспериментальными данными по интенсивностям в спектрах паров бензола, чем со старыми [10]. Это позволяет надеяться, что для линий, о которых мы не располагаем новыми данными, расхождения с данными работы [10] в значительной степени объясняются погрешностями эксперимента.

Имеет место также качественное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными по интенсивностям в спектре поглощения кристаллического бензола [12].

Литература

- [1] Ю. Е. Перлин. Усп. физ. наук, 80, 553, 1963.
- [2] S. M. Ferigle, A. Weber. Canad. J. Phys., 32, 799, 1954.
- [3] R. S. Mulliken, C. A. Rieke. Repts Progr. Phys., 8, 231, 1942.
- [4] M. J. S. Dewar, H. G. Longuet-Higgins. Proc. Phys. Soc., A67, 795, 1954.
- [5] Ю. А. Кругляк, Д. Р. Уйтмен. Таблицы интегралов квантовой химии, т. 1, М., 1966.
- [6] T. E. Sharp, H. M. Rosenstock. J. Chem. Phys., 41, 3453, 1964.
- [7] М. А. Ковнер. ЖЭТФ, 26, 598, 1954.
- [8] М. А. Ковнер, Б. Н. Снегирев. Опт. и спектр., 5, 239, 1958.
- [9] Н. А. Жигунова. Канд. дисс., Саратов, 1968.
- [10] H. Sponer, G. Nordheim. J. Chem. Phys., 7, 207, 1939.
- [11] J. W. Eastman, S. J. Rehfeld. J. Phys. Chem., 74, 1438, 1970.
- [12] В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Л. Либерман, М. И. Оноприенко, А. Ф. Прихотько, А. И. Шатенштейн. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Изд. «Наукова думка», Киев, 1965.

Поступило в Редакцию 1 октября 1970 г.