

Подставляя (4), (6), (7) в (2), получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_1 = \begin{pmatrix} 0.7636 & -0.4839 \\ -0.4839 & 0.5279 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F}_1^i = \begin{pmatrix} 0.9450 & -0.6853 \\ -0.6853 & 0.6758 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{F}_2 = \begin{pmatrix} 0.1628 & -0.1221 \\ -0.1221 & 1.1286 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F}_2^i = \begin{pmatrix} 0.2840 & -0.4589 \\ -0.4589 & 1.3361 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9)$$

Значения \mathbf{L} и \mathbf{L}^i совпадают со значениями из (6).

Из (8), (9) и (6) следует, что:

1) в каждом из двух упомянутых методов матрицы \mathbf{F} и \mathbf{F}^i значительно отличаются друг от друга, что лишено физического смысла;

2) матрицы \mathbf{L} и матрицы \mathbf{L}^i , найденные по обоим методам, также сильно различаются между собой, и априорный выбор между формулами (1) и (2) невозможен;

3) \mathbf{L} и \mathbf{L}^i в (6) и (8) соответственно не совпадают между собой и с (3), поэтому найденные по (1) и (2) формы колебаний весьма недостоверны и непригодны, например для расчета интенсивностей.

Перечисленные недостатки формул (1) и (2), очевидно, усугубятся в случае вековых уравнений высоких степеней. Заметим к тому же, что использование формул (1) и (2) предполагает определенное расположение матричных элементов Λ и Λ^i (Γ и Γ^i), которое чаще всего трудно установить однозначно. Предлагаемое в [1] соотношение $\lambda_n/\lambda_n^i = \Gamma_{nn}/\Gamma_{nn}^i$ также не оправдывается, так как из (4) и (5) имеем

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_1^i} = 1.50, \quad \frac{\Gamma_{11}}{\Gamma_{11}^i} = 1.16; \quad \frac{\lambda_2}{\lambda_2^i} = 1.30, \quad \frac{\Gamma_{22}}{\Gamma_{22}^i} = 1.69.$$

Литература

- [1] A. Alix, L. Bernard. C. R. Acad. Sci., 268B, 1307, 1969.
[2] М. А. Ковнер. ДАН СССР, 97, 65, 1954.

Поступило в Редакцию 16 декабря 1969 г.

УДК 539.194

О СПИН-ОРБИТАЛЬНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НЕПЛОСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В. М. Комаров, В. Г. Плотников и Л. В. Белоусова

Влияние пространственной конфигурации ароматических молекул на величину спин-орбитальной связи синглетных (S) и триплетных (T) состояний и на время жизни T -состояния рассматривали Каша и Роис [1] и Лиме и Чакрабарти [2] на примере молекул ароматических аминов. Длинноволновые полосы поглощения и фосфоресценции этих соединений приписываются электронному переходу с переносом заряда из неподеленной пары электронов атома азота на фенильное кольцо (переходы типа $l \rightarrow a_\pi$ [3]). В связи с тем что эти молекулы неплоские [4], ось симметрии волновой функции, описывающей электроны неподеленной пары атома азота, составляет с плоскостью фенильного кольца угол, отличный от 90° , т. е. в разложение этой функции по атомным орбиталам, кроме функции p_z (если ось z системы координат направлена перпендикулярно плоскости фенильного кольца), входят и другие p -функции и s -функция. Это обстоятельство непосредственно отражается на величине спин-орбитальной связи нижних S - и T -состояний молекул ароматических аминов. Молекулярные π -орбитали плоских ароматических молекул конструируются лишь из p_z -атомных орбиталей и, как показано в работе Мак-Клюра [5], матричные элементы спин-орбитальной связи $\pi\pi^*$ -состояний содержат лишь трехцентровые интегралы. Матричные элементы спин-орбитальной связи la_π -состояний ароматических аминов, как показано в [1, 2], содержат, кроме того, и двухцентровые интегралы, величина которых больше, чем величина трехцентровых. Таким образом, величина спин-орбитального взаимодействия la_π -состояний больше, чем $\pi\pi^*$ -состояний, что находит свое подтверждение в величинах радиационных времен жизни нижних T -состояний ароматических аминов [1, 2] и в поляризации их $T \rightarrow S_0$ -переходов [2].

Отклонение пространственной структуры молекулы от плоской влечет за собой, однако, более радикальную перестройку структуры волновых функций, чем

только изменение положения оси симметрии волновых функций электронов неподделенных параметров молекулы. В неплюских молекулах нельзя выделить σ - и π -орбитали. Это означает, что в разложение любой молекулярной орбитали будут входить все атомные орбитали со своим весом. Отсюда следует, что матричные элементы спин-орбитального взаимодействия любых S - и T -состояний неплюских ароматических молекул (в том числе и аминов) будут содержать и одноцентровые интегралы (см., например, формулу (5) в [6]), величина которых значительно больше чем величина двух- и трехцентровых [6]. Основной вклад в связь $S_{1a\pi}$ и $T_{1a\pi}$ -состояний должны поэтому давать одноцентровые интегралы.

Величины модулей матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия синглетных конфигураций $|i \rightarrow h\rangle$ с триплетными $|K \rightarrow h\rangle$ для молекулы анилина (см^{-1})

i, h	0	± 1	i, h	0	± 1
$1a, 2a$	0	3.4	$2a, 3a$	0	1.2
$1a, 3a$	0	1	$2a, 1b$	0.06	0.2
$1a, 1b$	0.01	0.1	$3a, 1b$	0.03	0.1

Примечание. Конфигурация $|i \rightarrow h\rangle$ ($|h \rightarrow h\rangle$) возникает из конфигурации основного состояния при переходе электрона с заполненной $i(h)$ -орбитали на вакантную h -орбиталь. При нумерации МО учтены только орбитали, коррелирующие с π -МО плоской структуры молекулы. Числа 0 и ± 1 в верхней части таблицы означают величину проекции спинового момента триплетной конфигурации, с которой взаимодействует синглетная конфигурация.

В настоящей работе с учетом только одноцентровых интегралов рассчитаны величины матричных элементов спин-орбитального взаимодействия между нижними возбужденными конфигурациями разной мультиплетности для молекулы анилина (см. таблицу). В качестве орбиталей электронов молекулы были взяты МО Гоффмана [7], которые вычислялись с экспериментально найденным пространственным расположением атомов анилина [4], т. е. углы между связями C—N и N—H были равны тетраэдрическим. Базисными атомными орбиталями были слейтеровские функции. В операторе спин-орбитального взаимодействия учитывалась только одноэлектронная часть. (По поводу обоснования этого приближения см. [8]). В таблице приведены модули матричных элементов спин-орбитального взаимодействия между МО, которые коррелируют с π -МО плоской конфигурации молекулы. Вклад в переход с переносом заряда с атома азота на фенильное кольцо дают только конфигурации, возникающие в результате перехода электрона с орбиталей типа a на возбужденные орбитали. Как видно из таблицы а для этих случаев величина спин-орбитальной связи S - и T -конфигураций достигает сравнительно большой величины ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$). Это значение является промежуточным между величиной спин-орбитальной связи $\pi\pi^*$ -состояний, с одной стороны, и $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ -состояний, с другой стороны [9], и обуславливает промежуточное значение времени жизни $T_{1a\pi}$ -состояний по сравнению с $T_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями [1]. В заключение отметим, что оценка вклада двухцентровых интегралов в величину связи S - и T - $1a\pi$ -состояний с использованием формул работы [6] приводит к величинам порядка $\sim 0.1 \text{ см}^{-1}$. Это значение по порядку величины совпадает с величиной спин-орбитальной связи $\pi\pi^*$ -состояний и совершенно недостаточно для объяснения экспериментальных данных. Изложенные результаты имеют общий характер и применимы к любым неплюским π -системам.

Авторы признательны Р. Н. Нурмухаметову за стимулирующее обсуждение работы.

Литература

- [1] M. Kasha, H. R. Rawls. Photochem. and Photobiol., 7, 561, 1968.
- [2] F. C. Lim, S. K. Chakraborti. J. Chem. Phys., 47, 4726, 1969.
- [3] M. Kasha. In «Light and Life», ed. W. D. McElroy, B. Glass, Baltimore, Johns Hopkins. Press, p. 31, 1961.
- [4] J. C. D. Brand, D. R. Williams, T. J. Cook. J. Molec. Spectr., 20, 359, 1966.
- [5] D. S. McClure. J. Chem. Phys., 20, 683, 1952.
- [6] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 26, 928, 1969.
- [7] R. Hoffman. J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963.
- [8] I. L. Ginsburg, L. Goodman. Molec. Phys., 15, 441, 1968.
- [9] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 23, 39, 1967.