

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА α -МЕТИЛ И α -СИЛИЛКЕТОНОВI. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОЛНОГО ПРЕНЕБРЕЖЕНИЯ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ ПЕРЕКРЫВАНИЕМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЫ АЦЕТОНА

Л. В. Орловская, И. В. Соколова и А. Ф. Терлугова

Методом ППДП/2 со спектроскопической параметризацией проведен расчет S—S- и S—T-спектров поглощения молекулы ацетона в конформациях с симметрией C_{2v} и C_s .

В в е д е н и е

Длинноволновое поглощение силилкетон α ов $\text{SiR}'_3\text{COCR}_3''$ находится в области $4070\div 4030 \text{ \AA}$ независимо от заместителей R' и R'' [1, 2], а их углеродные аналоги $\text{CR}'_3\text{COCR}_3''$ поглощают в области $3200\div 2800 \text{ \AA}$, что на $800\div 1000 \text{ \AA}$ короче [3, 4]. Для объяснения столь большого сдвига сделано предположение о взаимодействии неподеленной пары атома кислорода карбонильной группы со свободными d -орбиталями атома кремния [4]. Кроме того, предположен еще ряд объяснений «суперхромофорного эффекта»:

- 1) стабилизация $\pi\pi^*$ -состояния относительно основного состояния из-за σ -донорных и π -акцепторных эффектов группы R_3Si [5];
- 2) понижение возбужденной π^* -орбитали из-за вклада вакантных d -орбиталей Si [5];
- 3) индуктивный эффект атома Si [6].

Наиболее подходящим методом для исследования «суперхромофорного эффекта» является метод Сантри—Попла—Сегала с учетом всех валентных электронов [7] в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП/2).

Р а с ч е т с и н г л е т - с и н г л е т н о г о с п е к т р а
а ц е т о н а

В первой части данной работы исследованы оптические и электронные свойства молекулы ацетона методом ППДП/2 со спектроскопической параметризацией [8]. Использован следующий набор параметров: двухцентровые двухэлектронные интегралы рассчитаны по формуле Оно [9], значения потенциалов ионизации и электронного сродства взяты из таблиц Хинце и Джаффе [10]. Эффективные заряды ядер оценены по формулам Бернса [11]. Для получения лучшего согласия с экспериментальным спектром ацетона мы аналогично авторам работы [12] изменяли основные члены по сравнению с оригинальными значениями Сантри—Попла—Сегала. Наиболее хорошее согласие с экспериментом длинноволновых полос в спектре ацетона получено со следующим набором основных членов: $\text{H} - 13.6$; $\text{C} - 18 (2s)$; $-13.27 (2p_x, 2p_y)$, $-10.50 (2p_z)$; $\text{O} - 40 (2s)$, $-20.53 (2p_x)$, $-34.22 (2p_y)$, $-18 (2p_z)$ в эв.

В табл. 1 приведены результаты расчета спектра ацетона в двух возможных конформациях: симметрии C_{2v} и C_s , полученные с приведенными выше параметрами, и имеющиеся экспериментальные данные [13, 14]. Как

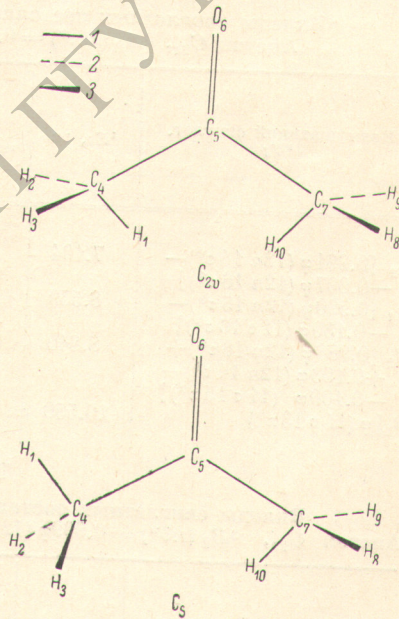
Таблица 1
Спектральные характеристики молекулы ацетона

Пере- ходы	Теоретический спектр						Экспериментальный спектр	
	C_{2v}			C_s			$\lambda_{\max}, \text{Å} (f)$	природа воз- бужденного состояния
	$\lambda, \text{Å} (f)$	природа воз- бужденного состояния	преимуще- ственная полярiza- ция перехода	$\lambda, \text{Å} (f)$	природа воз- бужденного состояния	преимуще- ственная полярiza- ция перехода		
$S_0 \rightarrow T_1$	2945 ($1.49 \cdot 10^{-7}$)	($n\pi^*$)	—	3021 ($1.23 \cdot 10^{-7}$)	($n\pi^*$)	y	—	—
$S_0 \rightarrow T_2$	2225 ($1.43 \cdot 10^{-7}$)	($n\sigma^*$)	—	2215 ($6.65 \cdot 10^{-8}$)	($n\sigma^*$)	z	—	—
$S_0 \rightarrow S_1$	2874 ($2.23 \cdot 10^{-6}$)	($n\pi^*$)	z	2932 ($7.41 \cdot 10^{-5}$)	($n\pi^*$)	z	2780 ($2.6 \cdot 10^{-4}$)	($n\pi^*$)
$S_0 \rightarrow S_2$	1723 (0.594)	($n\sigma^*$)	y	1700 (0.636)	($n\sigma^*$)	y	1960 ($4.6 \cdot 10^{-2}$)	($n\sigma^*$)
$S_0 \rightarrow S_3$	1448 (0.124)	($n\sigma^*$)	x	1493 (0.079)	($n\sigma^*$)	x	1700	($\sigma\pi^*$)
$S_0 \rightarrow S_4$	1402 (0.072)	($n\sigma^*$)	y	1431 (0.111)	($n\sigma^*$)	y	1650 ($\sim 10^{-3}$)	($\pi\pi^*$)
$S_0 \rightarrow S_5$	1175 (0.055)	($\sigma\pi^*$)	z	1084 (0.031)	($\sigma\pi^*$)	z	1540 (10^{-1})	($\pi\pi^*$)

следует из табл. 1, вычисленные интенсивности длинноволнового $S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}$ -перехода меньше экспериментально полученной на два порядка (C_{2v}) и на порядок (C_s).

За появление в спектре $n \rightarrow \pi^*$ -переходов ответственны три основных механизма: электронно-колебательное взаимодействие типа Герцберга—Теллера $n\pi^*$ -состояния с более высокими по энергии электронными состояниями, появление S -характера в n -орбитали за счет ее гибридизации и понижения симметрии молекулы; конфигурационное смешивание $n\pi^*$ -состояния с подходящими по симметрии состояниями ($\sigma\pi^*$ и $\pi\sigma^*$). Дейтерирование практически не влияет на интенсивность $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в ацетоне [15], что говорит о том, что внеплоскостные колебания C—H, которые вносят главный вклад во взаимодействие Герцберга—Теллера [16], в ацетоне мало активны. Следовательно, за появление $n \rightarrow \pi^*$ -перехода ответствен в определенной степени и второй механизм разрешения $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, который и рассмотрен в нашей работе. Что касается учета конфигурационного взаимодействия, то оказалось, что $n\pi^*$ -состояние ацетона в очень малой степени смешивается с $\sigma\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -состояниями, что исключает третий механизм разрешения $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. В конформации симметрии C_{2v} $n \rightarrow \pi^*$ -переход имеет ненулевую интенсивность только в том случае, если при оценке момента перехода сохранены одноцентровые члены между $2s$ - и $2p$ -атомными орбиталями, что противоречит приближению нулевого дифференциального перекрывания (НДП). Такие моменты перехода имеют вид

$$q_{\sigma \rightarrow \pi^*} = 3a_0 \sqrt{2} \sum_A c_{2s\sigma}^A c_{2p\pi^*}^A z^{-1}, \quad (1)$$



Молекула ацетона в двух конформа-
циях симметрии C_s и C_{2v} .

1 — в плоскости рисунка, 2 — ниже плоскости рисунка, 3 — выше плоскости рисунка.

где z_A — слейтеровская экспонента для $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома A ; $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$. При переходе к симметрии C_s (см. рисунок) рассчитанная интенсивность $n \rightarrow \pi^*$ -перехода увеличивается на порядок из-за понижения симметрии молекулы. Сравнение с экспериментом коротковолновой области поглощения ацетона затруднительно из-за ненадежности и противоречивости известных нам данных эксперимента [13, 14].

$S-T$ - поглощение ацетона

Для выяснения характеристик молекул в триплетных состояниях [сил осциллятора $S-T$ -перехода (f), естественного излучательного времени жизни триплетного состояния τ^0] необходимы волновые функции, полученные по одному из методов МО. В данной работе для этой цели использовался метод ПДП/2 со спектроскопической параметризацией [8].

Как известно, в методе ПДП/2 для $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходов наблюдается вырождение синглетных и триплетных состояний, что естественно при последовательном применении принципа НДП [16]. Если выйти за рамки приближения и оценить расщепление между $S_{\sigma\pi^*}$ и $T_{\sigma\pi^*}$ -состояниями, то для ацетона оно оказывается очень малым, порядка 850 см^{-1} . К сожалению, положения триплетных состояний ацетона экспериментально не определены, а имеющиеся данные по расщеплению в алифатических карбонильных соединениях противоречивы [17-19].

При расчете спектральных характеристик молекулы ацетона в $T_{n\pi^*}$ -состоянии нами использовались положения $T_{n\pi^*}$, оцененные из теоретического и экспериментального (1500 см^{-1} [18, 19]) расщеплений. Оказалось, что положение $T_{n\pi^*}$ весьма слабо влияет на рассчитываемые характеристики

Таблица 2

Вклады синглетных состояний ацетона (C_{2v}) в переход ${}^1A_1 \rightarrow {}^3A_2$.
Ацетон C_{2v} , ${}^3A_2(n\pi^*) = 0.999\varphi(12n, 13\pi^*) + 0.048\varphi(10\sigma, 13\pi^*)$

Возмущающий синглет, ${}^1\Psi_i$	1E_i , эв	Поляризация $\langle {}^1\Psi_{S_0} r {}^1\Psi_i \rangle$	$f_{i\Psi_i \rightarrow {}^1\Psi_{S_0}}$	$ \langle {}^1\Psi_i H_{\text{CO}} {}^3\Psi_{A_2} \rangle ^2$, см^{-2}		$f_{S_i \rightarrow T} \cdot 10^7$
				$\alpha = 0$	$\alpha = \pm 1$	
$B_2 [0.991\varphi(12n, 14\sigma^*) - 0.097\varphi(12n, 16\sigma^*)]$	7.194	y	0.594	0	77.868	1.005
$A_1 [0.990\varphi(12n, 15\sigma^*) - 0.130\varphi(11\sigma, 16\sigma^*)]$	8.559	x	0.124	0	184.639	0.194
$B_2 [0.988\varphi(12n, 16\sigma^*) + 0.103\varphi(12n, 14\sigma^*) - 0.100\varphi(11\sigma, 15\pi^*)]$	8.840	y	0.072	0	60.360	0.031
$B_1[\varphi(11\sigma, 13\pi^*)]$	10.550	z	0.055	2991.507	0	0.262

Таблица 3

Вклады синглетных состояний ацетона (C_{2v}) в переход ${}^1A_1 \rightarrow {}^3B_2$.
Ацетон C_{2v} , ${}^3B_2(n\sigma^*) = 0.999\varphi(12n, 14\sigma^*) + 0.134\varphi(12n, 16\sigma^*) + 0.047\varphi(11\sigma, 15\sigma^*)$

Возмущающий синглет, ${}^1\Psi_i$	1E_i , эв	Поляризация $\langle {}^1\Psi_{S_0} r {}^1\Psi_i \rangle$	$f_{i\Psi_i \rightarrow \Psi_{S_0}}$	$ \langle {}^1\Psi_i H_{\text{CO}} {}^3\Psi_{B_2} \rangle ^2$, см^{-2}		$f_{S_i \rightarrow T} \cdot 10^7$
				$\alpha = 0$	$\alpha = \pm 1$	
$A_2 [0.999\varphi(12n, 13\pi^*) + 0.048\varphi(10\sigma, 13\pi^*)]$	4.314	z	$2.23 \cdot 10^{-6}$	0	107.433	0
$A_1 [0.990\varphi(12n, 15\sigma^*) - 0.130\varphi(11\sigma, 16\sigma^*)]$	8.559	x	0.124	84.462	0	0.117
$A_1 [0.992\varphi(11\sigma, 14\sigma^*) + 0.087\varphi(11\sigma, 16\sigma^*) + 0.1\varphi(10\sigma, 15\sigma^*)]$	12.345	z	0.293	2912.421	0	1.312

($f_{S \rightarrow T_{n\pi^*}}$, $\tau_{T_{n\pi^*}}$), поэтому в табл. 1 приведены только положения $T_{n\pi^*}$, оцененные из теоретического расщепления, и в табл. 2, 4, 6 — значения $f_{S \rightarrow T_{n\pi^*}}$, полученные с использованием этой величины. Положения $T_{n\sigma^*}$ определялись только расчетным путем (табл. 1).

Для количественной оценки характеристик молекулы ацетона в триплетных состояниях необходимо провести вычисления матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия (H_{so}).

Оператор H_{so} рассматривался для простоты в одноцентровом и одно-электронном приближении, однако даже в таком виде H_{so} позволяет учесть все основные особенности эффекта спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в молекулах [20]. Используя свойства симметрии оператора H_{so} и молеку-

Таблица 4

Вклады синглетных состояний ацетона (C_s) в переход ${}^1A_1 \rightarrow A''$.
Ацетон C_s , A'' ($n\pi^*$) = 0.999φ ($12n$, $13\pi^*$) + 0.033φ (11σ , $13\pi^*$) + 0.051φ (10σ , $13\pi^*$)

Возмущающий синглет, ${}^1\Psi_i$	1E_i , эв	Поляри- зация $\langle {}^1\Psi_{S_0} r {}^1\Psi_i \rangle$	$f_{{}^1\Psi_{S_0} \rightarrow {}^1\Psi_i}$	$ \langle {}^1\Psi_i H_{so} {}^3\Psi_\alpha \rangle ^2$, см ⁻²		$f_{S_i \rightarrow T} \cdot 10^7$
				$\alpha = 0$	$\alpha = \pm 1$	
A' [0.989 φ ($12n$, $14\sigma^*$) — —0.124 φ ($12n$, $16\sigma^*$)]	7.20	y	0.636	0	75.544	0.966
A' [0.985 φ ($12n$, $15\sigma^*$) + +0.126 φ ($12n$, $16\sigma^*$)]	8.30	x	0.079	0.002	117.167	0.091
A' [0.980 φ ($12n$, $16\sigma^*$) + +121 φ ($12n$, $14\sigma^*$)]	8.66	y	0.111	0	78.413	0.069
A' [0.938 φ (11σ , $13\pi^*$) — —0.345 φ (10σ , $13\pi^*$)]	11.435	z	0.031	2625.913	0	0.092
A'' [0.938 φ (10σ , $13\pi^*$) + +0.344 φ (11σ , $13\pi^*$)]	13.527	z	0.042	543.306	0.004	0.013

Таблица 5

Вклады синглетных состояний ацетона (C_s) в переход ${}^1A_1 \rightarrow A'$.
Ацетон C_s , A' ($n\sigma^*$) = 0.993φ ($12n$, $14\sigma^*$) + 0.096φ ($12n$, $16\sigma^*$)

Возмущающий синглет, ${}^1\Psi_i$	1E_i , эв	Поляри- зация $\langle {}^1\Psi_{S_0} r {}^1\Psi_i \rangle$	$f_{{}^1\Psi_{S_0} \rightarrow {}^1\Psi_i}$	$ \langle {}^1\Psi_i H_{so} {}^3\Psi_\alpha \rangle ^2$, см ⁻²		$f_{S_i \rightarrow T} \cdot 10^7$
				$\alpha = 0$	$\alpha = \pm 1$	
A'' [0.999 φ ($12n$, $13\pi^*$) + +0.029 φ (11σ , $13\pi^*$) + +0.035 φ (10σ , $13\pi^*$)]	4.228	z	$7.4 \cdot 10^{-5}$	0	83.070	0.001
A' [0.985 φ ($12n$, $15\sigma^*$) + +0.126 φ ($12n$, $16\sigma^*$)]	8.30	x	0.079	25.465	0	0.028
A' [0.980 φ ($12n$, $16\sigma^*$) + +0.121 φ ($12n$, $14\sigma^*$)]	8.66	y	0.111	32.569	0	0.038
A'' [0.938 φ (10σ , $13\pi^*$) + +0.345 φ (11σ , $13\pi^*$)]	13.527	z	0.042	1370.401	0	0.466

Таблица 6

Силы осцилляторов и излучательные времена жизни
для $S_0 \rightarrow T_{n\sigma^*}$ и $S_0 \rightarrow T_{n\pi^*}$ переходов в ацетоне

Конфор- мация	$T_{n\sigma^*}$		$T_{n\pi^*}$	
	$f_{S_0 \rightarrow T}$	$\tau_{S_0 \rightarrow T}$, сек.	$f_{S_0 \rightarrow T}$	$\tau_{S_0 \rightarrow T}$, сек.
C_{2v}	$1.43 \cdot 10^{-7}$	$6.59 \cdot 10^{-2}$	$1.49 \cdot 10^{-7}$	$6.32 \cdot 10^{-2}$
C_s	$6.65 \cdot 10^{-8}$	$1.86 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-7}$	$7.65 \cdot 10^{-2}$

лярных орбиталей и обозначения компоненты q триплетного состояния с проекциями полного спина на ось, равными $0, 1, -1$, как ${}^3\Psi_0, {}^3\Psi_{+1}, {}^3\Psi_{-1}$, можно записать формулы для матричного элемента оператора H в виде следующих выражений:

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Psi_p | \hat{H}_{co} | {}^3\Psi_q^0 \rangle = & \sum_{p=1}^N \left\{ \frac{1}{2} \sum_{u=1}^n \sum_{v=1}^n \sum_{A=1}^m (c_{xu}^A c_{yv}^A - c_{xv}^A c_{yu}^A) \xi_A \times \right. \\ & \times \sum_l^n (a_{l \rightarrow u, p} b_{l \rightarrow v, q} - a_{l \rightarrow v, p} b_{l \rightarrow u, q}) + \frac{1}{2} \sum_{w=1}^n \sum_{l=1}^n \sum_{A=1}^m (c_{xw}^A c_{yl}^A - c_{yw}^A c_{xl}^A) \xi_A \times \\ & \left. \times \sum_{u=1}^n (a_{w \rightarrow u, p} b_{l \rightarrow u, q} - a_{l \rightarrow u, p} b_{w \rightarrow u, q}) \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Psi_p | \hat{H}_{co} | {}^3\Psi_q^{\pm 1} \rangle = & \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_{p=1}^N \left\{ \sum_{A=1}^m \sum_{u=1}^n \sum_{v=1}^n (c_{zv}^A c_{yu}^A - c_{zv}^A c_{yu}^A) \xi_A \times \right. \\ & \times \sum_{l=1}^n (a_{l \rightarrow u, p} b_{l \rightarrow v, q} - a_{l \rightarrow v, p} b_{l \rightarrow u, q}) + \\ & + \sum_{A=1}^m \sum_{w=1}^n \sum_{l=1}^n (c_{zw}^A c_{yl}^A - c_{zl}^A c_{yw}^A) \xi_A \sum_{u=1}^n (a_{w \rightarrow u, p} b_{l \rightarrow u, q} - a_{l \rightarrow u, p} b_{w \rightarrow u, q}) + \\ & + i \left[\sum_{A=1}^m \sum_{u=1}^n \sum_{v=1}^n (c_{zu}^A c_{xv}^A - c_{zv}^A c_{xu}^A) \xi_A \sum_{l=1}^n (a_{l \rightarrow u, p} b_{l \rightarrow v, q} - a_{l \rightarrow v, p} b_{l \rightarrow u, q}) + \right. \\ & \left. + \sum_{A=1}^m \sum_{w=1}^n \sum_{l=1}^n (c_{zw}^A c_{xl}^A - c_{zl}^A c_{xw}^A) \xi_A \sum_{u=1}^n (a_{w \rightarrow u, p} b_{l \rightarrow u, q} - a_{l \rightarrow u, p} b_{w \rightarrow u, q}) \right] \left. \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

В формулах (2), (3) суммирование по w, l проводится по заполненным в основном состоянии МО, суммирование по u, v — по незаполненным МО, суммирование по A учитывает атомы, имеющие p -орбитали. $c_{xv}^A, c_{yv}^A, c_{zv}^A$ — коэффициенты разложения v -МО по p -орбиталам атома A , коэффициенты $a_{l \rightarrow u, p}, b_{l \rightarrow v, q}$ относятся к разложениям p — синглетного и q — триплетного состояний по одноэлектронным конфигурациям $l \rightarrow u$ и $l \rightarrow v$ соответственно. Значения квадратов матричных элементов H_{co} между взаимодействующими состояниями приведены в табл. 2—5.

Для кетонов показано [21], что наибольший вклад в матричный элемент оператора H_{co} дают одноцентровые члены между ортогональными p -орбиталями, следовательно приводимые формулы (2), (3) отражают основной эффект СОВ между подходящими по симметрии состояниями в карбонилсодержащих соединениях.

Электрический дипольный момент перехода между основным состоянием (S_0) и различными компонентами триплета (${}^3\Psi_1^m$) может быть записан в виде [22]

$$\begin{aligned} M({}^1S_0, {}^3\Psi_1^m) = & \sum_k \left[\frac{\langle {}^1\Psi_k | H_{co} | {}^3\Psi_1^m \rangle}{3E_1 - 1E_k} M({}^1\Psi_0, {}^1\Psi_k) \right] + \\ & + \sum_l \left[\frac{\langle {}^3\Psi_1^m | H_{co} | {}^1\Psi_0 \rangle}{1E_0 - 3E_l} M({}^3\Psi_1^m, {}^3\Psi_1^m) \right]. \quad (4) \end{aligned}$$

В выражении (4) первая сумма относится к синглетным состояниям, примешивающимся к ${}^3\Psi_1$, а вторая — включает триплетные состояния, вкладывающиеся в ${}^1\Psi_0$ через H_{co} . Если рассматривать заимствование интенсивности $S-T_1$ -поглощения только из $S-S_k$ -состояний, то можно

получить следующее выражение для силы осциллятора $S \rightarrow T_1$ -перехода

$$f_{S_0 \rightarrow T_1} = \sum_k f_{S_k \rightarrow S_0} \frac{{}^3E_1 \sum_{i,m} |\langle {}^1\Psi_k | H_{c0} | {}^3\Psi_1 \rangle|^2}{1E_k |{}^3E_1 - 1E_k|^2}, \quad (5)$$

где $f_{S_0 \rightarrow T_1}$ — сила осциллятора $S \rightarrow S_k$ -переходов. Вклад $T_1 \rightarrow T_1$ -переходов в разрешение $S \rightarrow T$ -перехода будет оценен в будущем.

Время жизни молекулы в триплетном состоянии при температуре выше 50°K может быть вычислено по формуле

$$\tau_1^0 = \frac{3hc^3 g_1}{64\pi^4 g_0} \frac{1}{\sum_m |M({}^1\Psi_0, {}^3\Psi_m)|^2} \quad (6)$$

Используя (5), выражение (6) можно записать в виде

$$\tau_1^0 = \frac{4.5}{f_{S_0 \rightarrow T_1} \nu_T^2}, \quad (7)$$

где ν_T — положение 0—0-перехода $S_0 \rightarrow T_1$ -поглощения (в cm^{-1}). Отношение заселенности триплетного состояния к заселенности основного состояния g_1/g_0 равно трем. Вычисленные силы осциллятора для $S_0 \rightarrow T_{n\pi^*}$ и $S \rightarrow T_{n\pi^*}$ -переходов и излучательные времена жизни молекул в $T_{n\pi^*}$ - и $T_{n\sigma^*}$ -состояниях приведены в табл. 6.

Как следует из выражения (4), поляризация $S \rightarrow T$ -поглощения совпадает с поляризацией переходов, из которых заимствуется его интенсивность. Оказалось, что в ацетоне интенсивность как $S_0 \rightarrow T_{n\pi^*}$, так и $S_0 \rightarrow T_{n\sigma^*}$ -поглощения заимствуется из трех—четырёх подходящих по симметрии длинноволновых полос поглощения. Но поскольку для молекулы ацетона удалось выделить состояние, дающее определяющий вклад в интенсивность $S_1 \rightarrow T$ -поглощения (последняя колонка табл. 2—5), можно указать, что ${}^1A_1 \rightarrow {}^3A_2(n\pi^*)$ переход поляризован в основном по оси, перпендикулярной связи $\text{C}=\text{O}$ (y), а ${}^1A_1 \rightarrow {}^3B_2(n\sigma^*)$ — по оси, перпендикулярной плоскости симметрии молекулы (z).

При температуре выше 50°K будет наблюдаться поглощение на все компоненты триплет, при температуре ниже 50°K в принципе можно различить поглощение на отдельные компоненты триплет, характеризующееся различной поляризацией.

К сожалению, мы не знаем экспериментальных данных, с которыми можно было бы сравнить результаты расчета поляризации поглощения молекулы ацетона. Что касается поглощения на отдельные компоненты триплет, то этот вопрос экспериментально еще не разработан.

Из формулы (5) следует, что степень разрешения интеркомбинационного $S_0 \rightarrow T$ -перехода определяется тремя факторами: интенсивностью перехода, из которого заимствуется интенсивность $S_0 \rightarrow T$ -поглощения; энергией этого синглет-синглетного перехода; величиной спин-орбитальной связи между взаимодействующими переходами. На основании полученных нами данных можно сделать вывод об определяющей роли первого и третьего факторов в разрешении $S_0 \rightarrow T$ -переходов в молекуле ацетона.

Из экспериментальных данных [23] известно, что время жизни триплетного состояния ($n\pi^*$) типа, определенное из спектра фосфоресценции, лежит в интервале $6 \cdot 10^{-4} \leq \tau_{\text{фосф.}}^0 \leq 2 \cdot 10^{-2}$. Рассчитанные нами τ_T^0 из спектров поглощения порядка 10^{-2} сек. как для $T_{n\sigma^*}$, так и для $T_{n\pi^*}$. Уточнения расчетной величины τ_T можно добиться путем учета искажения молекулярной структуры в триплетном состоянии [24].

Литература

- [1] F. Agolini, S. Klemenko, J. G. Csizmadia, K. Jabes. Spectrochim. Acta, 24A, 169, 1968.
- [2] K. Yaxes, S. L. Klemenko, J. G. Csizmadia. Spectrochim. Acta, 25A, 765, 1969.

- [3] A. G. Brook, J. B. Pierce. *Canad. J. Chem.*, **42**, 298, 1964.
[4] A. G. Brook. *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5102, 1960.
[5] H. Book, H. Alt, H. Scidl. *Angew. Chem.*, **80**, 906, 1968.
[6] G. D. Reddle. *J. Organometall. Chem.*, **5**, 468, 1966.
[7] J. Pople, D. Santry, G. Segal. *J. Chem. Phys.*, **43**, 129, 1965.
[8] A. Del Bene, H. H. Jaffe. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807, 1968.
[9] K. Ohno. *Theoret. Chimica Acta*, **2**, 219, 1964.
[10] J. Hinze, H. H. Jaffe. *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540, 1962.
[11] G. Burns. *J. Chem. Phys.*, **41**, 1521, 1964.
[12] O. C. Hofer, R. M. Hedges. *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 67, 1970.
[13] N. S. Bayliss, G. Wills-Johnson. *Spectrochim. Acta*, **24A**, 551, 1968.
[14] H. Ito, K. Nagata. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2453, 1969.
[15] M. O. Sullivan, A. C. Testa. *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 258, 1970.
[16] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh. *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026, 1967.
[17] R. L. Ellis, R. Souire, H. H. Jaffe. *J. Chem. Phys.*, **55**, 3499, 1971.
[18] W. D. Chandler, L. Goodman. *J. Molec. Spectr.*, **36**, 141, 1970.
[19] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Изд. «Химия», М., 1971.
[20] J. L. Ginsburg, L. J. Goodman. *Mol. Phys.*, **15**, 441, 1968.
[21] H. Krishna, L. J. Goodman. *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 541, 1963.
[22] S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita. *Molecular Spectroscopy of the Triplet*. Prenbice-Hall, Englewood Cliffs N. Y., 1969.
[23] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, 265. Изд. «Мир», М., 1972.
[24] W. D. Chandlers, L. Goodman. *J. Molec. Spectr.*, **36**, 141, 1970.

Поступило в Редакцию 12 июля 1972 г.