

М. А. КОВНЕР, М. В. ПРИЮТОВ

ЯВНЫЙ УЧЕТ ЭЛЕКТРОННОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ РАСЧЕТЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 1 XII 1971)

В настоящей работе предлагается конкретный метод расчета интенсивностей полос в электронноколебательных прогрессиях, в том числе запрещенных по симметрии. Явный учет электронноколебательного взаимодействия позволил рассчитать, в согласии с экспериментальными данными, интенсивности в спектрах поглощения бензола и его замещенных.

В адиабатическом приближении, при учете зависимости электронных волновых функций от ядерных координат в первом порядке теории возмущений по энергии электронноколебательного взаимодействия, матричный элемент дипольного момента перехода между вибранными состояниями i , v и j , v' имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle f, v' | \mathbf{P} | i, v \rangle = & \langle f | \mathbf{P} | i \rangle \langle v' | v \rangle + \\ + \sum_{\lambda} \sum_{s \neq j} & \frac{\langle f | A_{\lambda}^f | s \rangle \langle s | \mathbf{P} | i \rangle}{\epsilon_f^0 - \epsilon_s^0} \langle v' | Q_{\lambda}^f | v \rangle + \sum_{\lambda} \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \mathbf{P} | p \rangle \langle p | A_{\lambda}^i | i \rangle}{\epsilon_i^0 - \epsilon_p^0} \langle v' | Q_{\lambda}^i | v \rangle. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь i и f — индексы начального и конечного электронных состояний, v и v' — наборы колебательных квантовых чисел в этих состояниях, $|s\rangle$ и ϵ_s^0 — собственные функции и собственные значения гамильтониана электронной системы в поле неподвижных ядер, Q_{λ}^s — нормальная координата номера λ в s -ом состоянии,

$$A_{\lambda}^s(r) = (\partial U(r, R) / \partial Q_{\lambda}^s)_{Q_{\lambda}^s=0} \quad (2)$$

оператор электронноколебательного взаимодействия в s -ом электронном состоянии.

Первый член в (1) совпадает с выражением для момента перехода в кондоновском приближении. Он равен нулю, если чисто электронный переход запрещен по симметрии. Второй и третий члены при этом могут быть отличными от нуля. Они описывают колебательную структуру полосы запрещенного перехода, а также линии с «запрещенной» поляризацией в полосе разрешенного перехода.

В случае близости к начальному или конечному состоянию других состояний той же симметрии эти члены могут также внести вклад в интенсивность разрешенных электронноколебательных линий. При этом может произойти как увеличение, так и уменьшение интенсивности ⁽¹⁾.

Подставляя в (2) кулоновскую энергию взаимодействия электронов и ядер и учитывая выражение для смещений ядер при колебаниях ⁽²⁾, получаем явный вид оператора электронноколебательного взаимодействия:

$$A_{\lambda}^s(r) = \sum_a \sum_k \mu_a Z_a e^2 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0a})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0a}|^3} S_{ak}^s (\tilde{L}^s)_{k\lambda}^{-1}, \quad (3)$$

где μ_α — обратная масса, $R_{0\alpha}$ — радиус-вектор равновесного положения и Z_α^* — эффективное зарядовое число ядра номера α , $S_{\alpha k}$ — векторы, связывающие смещение ядра номера α с координатой симметрии номера k , $(\tilde{L}_s)^{-1}$ — транспонированная обратная матрица форм колебаний в s -ом состоянии.

Для углеводородов, в которых электронное состояние молекулы определяется распределением π -электронов по молекулярным орбиталям, в пренебрежении взаимодействием π -электронов с колебаниями ядер водорода, матричный элемент оператора (3) можно записать в виде:

$$\langle f | A_\lambda^i | s \rangle = \mu Z^* e^2 \sum_\alpha \sum_k (F_\alpha S_{\alpha k}^i (\tilde{L}^i)^{-1}_{k\lambda}), \quad (4)$$

где

$$F_\alpha = \left\langle f \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}|^3} \right| s \right\rangle. \quad (5)$$

При расчете по методу МО ЛКАО матричные элементы (5) выражаются в виде линейных комбинаций членов

$$\left\langle \varphi_\alpha \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}|^3} \right| \varphi_{\alpha''} \right\rangle, \quad (6)$$

где φ_α — атомные $2p_z$ орбитали углерода.

Разумно предположить, что (6) отличны от нуля только для соседних атомов. Для этих матричных элементов имеют место формулы:

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_\alpha \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}|^3} \right| \varphi_\alpha \right\rangle &\equiv 0, \\ \left\langle \varphi_{\alpha \pm 1} \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}|^3} \right| \varphi_{\alpha \pm 1} \right\rangle &= -\theta(R) E_\alpha^{\alpha \pm 1}, \\ \left\langle \varphi_{\alpha \pm 1} \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0\alpha}|^3} \right| \varphi_\alpha \right\rangle &= \Omega(R) E_\alpha^{\alpha \pm 1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $E_\alpha^{\alpha \pm 1}$ — единичный вектор связи между атомами α и $\alpha \pm 1$, а R — длина этой связи.

Функции $\theta(R)$ и $\Omega(R)$ определяются формулами (3):

$$\begin{aligned} \theta(R) &= -\frac{1}{R^2} + \frac{18}{a^2 R^4} - e^{-\alpha R} \left(\frac{\alpha^2}{4} + \frac{2\alpha}{R} + \frac{8}{R^2} + \frac{18}{\alpha R^3} + \frac{18}{\alpha^2 R^4} \right), \\ \Omega(R) &= \frac{\alpha^5 R^3}{768} [42 A_5(1; \kappa) - 76 A_3(1; \kappa) + 34 A_1(1; \kappa) - \\ &\quad - 21 G_6(1; \kappa) + 45 G_4(1; \kappa) - 27 G_2(1; \kappa) + 3 G_0(1; \kappa)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь

$$\alpha = Z^* / a_0, \quad (9)$$

где a_0 — боровский радиус,

$$\kappa = \frac{\alpha}{2} R, \quad (10)$$

$$A_n(1; \kappa) = \int_1^\infty e^{-\kappa \lambda} \lambda^n d\lambda, \quad (11)$$

$$G_n(1; \kappa) = \int_1^\infty e^{-\kappa \lambda} \lambda^n \ln \left(\frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right) d\lambda. \quad (12)$$

При использовании формулы (1) важен учет изменения нормальных координат при электронном возбуждении, при котором происходит не только сдвиг, но и поворот нормальных координат конечного состояния относительно нормальных координат начального (4), что приводит к так называемому перепутыванию нормальных координат.

По формуле (1) можно произвести расчет интенсивностей как одно-квантовых линий различных колебаний и их прогрессий, так и линий соответствующих составным частотам. Это позволяет дать однозначную интерпретацию последних. Выполнен расчет относительных интенсивностей линий колебательной структуры полос, соответствующих переходам с нулевого колебательного уровня начального состояния в спектрах поглощения бензола, параксилола и гексаметилбензола. Полные результаты расчетов будут опубликованы. Здесь же приводятся только наиболее характерные результаты.

Поскольку в рассматриваемых случаях начальное состояние является основным, в формуле (1) можно пренебречь третьим членом по сравнению с первым или вторым, в силу большой разности энергий основного и возбужденных состояний. Факторы $\langle v' | Q_{\lambda}^f | v \rangle$, входящие в (1), вычислялись с учетом перепутывания нормальных координат по методу работы (4). Для такого расчета необходимо решение прямой колебательной задачи как в основном, так и в возбужденном состояниях. Решение этих задач для бензола, параксилола и гексаметилбензола в основном состоянии содержится в работах (5-7), а в возбужденных состояниях бензола и параксилола в работах (8, 9). Решение для гексаметилбензола в возбужденном состоянии выполнено нами и будет опубликовано.

Волновые функции электронных состояний молекул бензола и параксилола получены в работах (10, 11). При расчете интенсивностей в спектре гексаметилбензола использованы волновые функции бензола. Такой подход можно оправдать тем, что ввиду симметричного расположения метильных групп влиянием индукционных и поляризационных эффектов на распределение интенсивности можно пренебречь.

Для отношения интенсивностей линий $\nu_{00} + 521(e_{2g})$ и $\nu_{00} + 1470(e_{2g})$ в полосе запрещенного по симметрии перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ в спектре поглощения бензола получено значение 4,14. Экспериментальное значение этого отношения приблизительно равно 4 (12). При расчете без учета перепутывания нормальных координат получено значение 1,83. Этот результат иллюстрирует важность учета перепутывания нормальных координат комбинирующих электронных состояний при расчете распределения интенсивности в электронноколебательных спектрах.

Для отношения интенсивности «запрещенной» линии $\nu_{00} + 450(b_{1g})$ к интенсивности линии чисто электронного перехода ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$ в спектре поглощения параксилола получено значение 0,12. Экспериментальное значение 0,1 (13).

Для отношения интенсивностей линий $\nu_{00} + 408(e_{2g})$ и $\nu_{00} + 169(e_{2g})$ в полосе запрещенного перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ спектра поглощения гексаметилбензола получено значение 2,21 при экспериментальных значениях 2,5 и 2 для низко- и среднетемпературных модификаций кристалла гексаметилбензола.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
10 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. P. Craig, G. J. Small, J. Chem. Phys., **50**, 3827 (1969). ² S. M. Ferigle, A. Weber, Canad. J. Phys., **32**, 799 (1954). ³ М. В. Прикутов, М. А. Ковнер, Оптика и спектроскопия, **31**, 699 (1971). ⁴ T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, J. Chem. Phys., **41**, 3453 (1964). ⁵ М. А. Ковнер, ЖЭТФ, **26**, 598 (1954). ⁶ А. М. Богомолов, Оптика и спектроскопия, **12**, 186 (1962). ⁷ М. А. Ковнер, А. М. Богомолов, Матер. X Всесоюз. совещ. по спектроскопии, **1**, Львов, 1957, стр. 84. ⁸ И. А. Жигунова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **9**, 27 (1967). ⁹ И. А. Жигунова, Г. В. Климушева, Л. П. Яценко, Укр. физ. журн., **14**, 66 (1969). ¹⁰ M. J. S. Dewar, H. G. Longuet-Higgins, Proc. Phys. Soc. A, **67**, 795 (1954). ¹¹ A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., **33**, 156 (1960). ¹² H. Sponer, G. Nordheim et al., J. Chem. Phys., **7**, 207 (1939). ¹³ В. Л. Броуде, Г. В. Климушева и др., Спектры поглощения молекулярных кристаллов, Киев, 1965.