

потенциальной кривой для основного состояния квазимолекулы $\text{Cs}(6s_{1/2})-\text{Xe}$, можно получить следующие параметры Леннарда—Джонса: $R_e = 14.5a_0$, $\epsilon = 76 \text{ см}^{-1}$ для возбужденного состояния $\text{Cs}(7p_{1/2})-\text{Xe}$.

В заключение благодарю Е. Е. Никитина за обсуждение работы.

Литература

- [1] С. Чен, М. Такео. Усп. физ. наук, **54**, 552, 1958.
- [2] И. И. Соболевман. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
- [3] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. Физматгиз, М., 1963.
- [4] Э. Ропсон. Асимптотические разложения. Изд. «Мир», М., 1966.
- [5] I. F. Kielkopf, I. F. Davis, I. A. Gwinn. J. Chem. Phys., **53**, 2605, 1970.
- [6] Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш. Специальные функции. Изд. «Наука», М., 1968.
- [7] W. E. Baylis. JILA Report 100, Colorado, 1969.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1972г.

УДК 539.194+535.34

О ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОМ СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ БИФЕНИЛА

В. Н. Мочалкин

Обычно теоретические значения сил осцилляторов f триплет-триплетных ($T-T$) переходов в спектре поглощения сопряженных систем, полученные с помощью метода Паризера—Парра—Поппа в многоконфигурационном приближении, почти на порядок больше наблюдаемых [1-4], что можно объяснить, видимо, недостатками метода, пренебрежением σ - π -взаимодействием, неполным учетом корреляции π -электронов. В связи с этим представляет интерес разработка других расчетных методов, пригодных для объяснения свойств T -состояний сопряженных систем.

В случае молекул со слабо связанными фрагментами в качестве эмпирических параметров можно использовать величины, относящиеся к фрагменту в целом (а не только к отдельным атомам и связям, как это обычно делается), что позволяет упростить вычисления и повысить надежность получаемых результатов. Применение «эмпирики» фрагментов оказывается возможным в рамках пофрагментного метода в многоконфигурационном приближении, который ранее [5-7] был успешно использован для определения энергий и сил осцилляторов синглет-синглетных переходов в спектре сложных молекул. В данной работе этот метод применяется для вычисления энергий и сил осцилляторов $T-T$ -переходов молекулы бифенила.

В сложных системах взаимодействие между фрагментами много меньше взаимодействия атомов внутри фрагментов (что подтверждается опытными данными по длинам связей, энергии резонанса, ИК спектрам, спектрам комбинационного рассеяния и др. [8]), поэтому возможно применение теории возмущений. Представим гамильтониан системы в виде $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, где первый член описывает гипотетическую систему, состоящую из невзаимодействующих фрагментов, а второй — взаимодействие между ними.

В многоконфигурационном приближении волновые функции возбужденных T -состояний строятся из функций отдельных конфигураций, соответствующих возбуждению одного или нескольких электронов с одной МО на другую. В пофрагментном методе [5-7] одноэлектронные МО системы образуются из МО фрагментов, но имеют симметрию молекулы. Распределяя электроны по этим МО различным образом, мы получаем конфигурации различной симметрии. Из функций конфигураций одного вида симметрии строятся волновые функции T -состояний ${}^3\Psi_\mu^{(0)}$ системы в нулевом приближении без учета сопряжения фрагментов. В каждом фрагменте ${}^3\Psi_\mu^{(0)}$ будут соответствовать функциям T -состояний фрагмента, поэтому можно как параметры использовать опытные значения энергий этих состояний.

Волновые функции T -состояний системы с учетом взаимодействия фрагментов будем искать в виде ${}^3\Psi_\nu = \sum_\mu c_{\mu\nu} {}^3\Psi_\mu^{(0)}$, где коэффициенты $c_{\mu\nu}$ находятся из вариационной задачи. Уровни энергии T -состояний определяются из векового уравнения

$$|H_{\mu\nu} - E_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu}| = 0, \quad H_{\mu\nu} = \int {}^3\Psi_\mu^{(0)} \hat{H} {}^3\Psi_\nu^{(0)} d\tau. \quad (1)$$

«Смешивание» $3\Psi^{(0)}$ происходит под действием $\hat{H}'$. Расчет матричных элементов $\hat{H}'$ сводится к вычислению матричных элементов суммы одноэлектронных операторов $\hat{H}'_{\text{одн.}}$ [5]. В базисе атомных функций $\hat{H}'_{\text{одн.}}$ выражается матрицей, содержащей один отличный от нуля элемент $\int \bar{\chi}_m \hat{H}'_{\text{одн.}} \chi_n d\tau = \beta'_{mn}$, где $\beta'_{mn} = \beta'$ — резонансный интеграл для связи между фрагментами системы. В базисе функций для отдельных конфигураций матричные элементы $\hat{H}'$ будут отличны от нуля, если эти конфигурации отличаются не более, чем одним индексом

$$\int 3\Phi_{ik} \hat{H}' 3\Phi_{ik} d\tau = \sum_l n_l \int \varphi_l^{(0)} \hat{H}'_{\text{одн.}} \varphi_l^{(0)} d\tau, \quad (2)$$

$$\int 3\Phi_{ik} \hat{H}' 3\Phi_{ij} d\tau = \int \varphi_k^{(0)} \hat{H}'_{\text{одн.}} \varphi_j^{(0)} d\tau, \quad (3)$$

$$\int 3\Phi_{ik} \hat{H}' 3\Phi_{ik} d\tau = - \int \varphi_i^{(0)} \hat{H}'_{\text{одн.}} \varphi_i^{(0)} d\tau, \quad \int \varphi_i^{(0)} \hat{H}'_{\text{одн.}} \varphi_i^{(0)} d\tau = \beta'_{ii}. \quad (4)$$

Индексы внизу у функций конфигураций $3\Phi_{ik}$ показывают, между какими одноэлектронными МО системы в нулевом приближении $\varphi^{(0)}$ происходит переход; n_l — число электронов на l -й МО, d_{il} — постоянная, выражаемая через коэффициенты при функциях атомов, образующих связи между фрагментами.

Как следствие учета симметрии молекулы при построении одноэлектронных МО $\varphi^{(0)}$ диагональные матричные элементы $\hat{H}'$ в базисе $3\Psi_{\mu}^{(0)}$ оказываются равными нулю, поэтому вместо диагональных матричных элементов $\hat{H}$ можно использовать наблюдаемые значения энергий T -состояний фрагментов.

Правилами отбора разрешены T — T -переходы с нижнего на более высокие по энергии уровни $3B_u^+ \rightarrow 3X_g$. Силы осцилляторов могут определяться по обычной формуле

$$f = 1.085 \cdot 10^{-5} \nu Q^2, \quad (5)$$

$$Q = \int 3\Psi_{\mu(B_u)} \sum_i \mathbf{r}_i 3\Psi_{\nu(X_g)} d\tau = \sum_{r,s} \bar{c}_{\mu r} c_{\nu s} \int 3\Psi_{r(B_u)}^{(0)} \sum_i \mathbf{r}_i 3\Psi_{s(X_g)}^{(0)} d\tau = \sum_{r,s} \bar{c}_{\mu r} c_{\nu s} Q^{(0)}. \quad (6)$$

Здесь Q — дипольный момент перехода системы в ангстремах, ν — частота перехода в обратных сантиметрах, $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i -го электрона. Формула (6) связывает дипольные моменты T — T -переходов системы и ее фрагментов. Небольшие изменения волновых функций могут приводить к значительным вариациям величины f . Чтобы уменьшить неточности при вычислении дипольных моментов T — T -переходов системы, можно в (6) вместо теоретических значений $Q^{(0)}$ использовать эмпирические. Последние могут определяться из (5), если известны опытные значения f и ν для фрагментов.

Для примера вычислим энергии и интенсивности T — T -переходов бифенила, используя как параметры опытные значения энергий и интенсивностей T — T -бензольных переходов. Классификация наблюдаемых T -уровней бензола обсуждалась в ряде работ [8–12], мы используем следующую последовательность уровней: $3B_{1u}^+$ 3.65 эв; $3E_{1u}^+$ 4.58 эв; $3B_{2u}^-$ 5.45 эв; $3E_{2g}^-$ 6.53 эв. Разрешенным является переход $3B_{1u}^+ \rightarrow 3E_{2g}^-$ с энергией 2.88 эв и $f=0.13$ [10, 11]. Волновые функции T -состояний бифенила могут получаться по описанной выше схеме аналогично тому, как это делалось в [5] для S -состояний бифенила, причем для резонансного интеграла используется то же самое значение $\beta'=0.6 \beta$, учитывающее различие в длинах связей внутри фрагментов и между ними. Получены следующие результаты (в скобках приведены опытные значения из [2, 4]): $3B_{1u}^+$ 2.76 (2.83); $3B_{2u}^-$ 4.27 (4.65); $3B_{1u}^-$ 5.47 (5.40); $3A_{1g}^-$ 6.3 (6.14); $3A_{1g}^+$ 6.9 (?). Разрешенный T — T -переход бифенила $3B_{1u}^+ \rightarrow 3A_{1g}^-$ поляризован по длинной оси, имеет энергию 3.54 эв и $f=0.22$, что согласуется с опытом (3.31 эв и $f=0.27$ [2]). Расчет по методу Паризера—Парра—Поппа с учетом наложения конфигураций, выполненный в [2], дает 3.60 эв и $f=2.04$.

Полученные результаты свидетельствуют о применимости пофрагментного метода в многоконфигурационном приближении для расчета энергий и интенсивностей T -полос сложных сопряженных систем.

Литература

- [1] М. К. Орloff. J. Chem. Phys., 47, 235, 1967.
- [2] J. S. Brinen, M. K. Orloff. J. Chem. Phys., 51, 527, 1969.
- [3] D. Lavalette. J. Chim. Phys., 66, 1845, 1969.
- [4] Y. H. Meyer, R. Astier, M. J. Leclercq. Chem. Phys. Lett., 4, 587, 1970.
- [5] В. Н. Мочалкин, Л. А. Боровинский. Сб. «Вопросы квантовой химии и электронной структуры кристаллов», Псков, 1969.
- [6] В. Н. Мочалкин. Изв. вузов, физика, № 3, 41, 1970.

- [7] В. Н. Мочалкин, Л. А. Боровинский. Теория электронных оболочек атомов и молекул, 229. Вильнюс, 1971.
 [8] D. V. Kearns. J. Chem. Phys., 36, 1608, 1962.
 [9] P. A. Clark, J. L. Ragle. J. Chem. Phys., 46, 4235, 1967.
 [10] R. Astier, Y. H. Meyer. Chem. Phys. Lett., 3, 399, 1969.
 [11] R. Astier, Y. H. Meyer. J. Chim. Phys., 67, 137, 1970.
 [12] C. S. Burton. Chem. Phys. Lett., 6, 352, 1970.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1972 г.

УДК 539.184.54-128

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИЙ ПЕРЕХОДОВ В МНОГОЗАРЯДНЫХ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ИОНАХ

Г. Л. Климчицкая и Л. Н. Лабзовский

1. В предыдущих работах [1, 2] нами была предложена схема полностью релятивистского расчета энергии уровней многозарядных ионов и произведены расчеты для основной $(1s)^2$ и возбужденной $1s2s+1s2p$ конфигураций двухэлектронного иона при всех значениях заряда ядра в интервале $1 \leq Z \leq 50$. Был также прослежен переход связи типа LS в связь типа jj по мере увеличения Z . В этих работах электроны описывались уравнением Дирака, однако учитывалось лишь кулоновское взаимодействие электронов и не учитывалось запаздывающее взаимодействие. В упомянутом интервале значений Z это приводит к относительной погрешности в расчетах порядка 10^{-2} . В настоящей работе мы уточним эти вычисления, учитывая все доступные в настоящее время для расчетов релятивистские поправки — запаздывающее взаимодействие и лэмбовский сдвиг. Все поправки вычислены в рамках дираковской теории без разложения по параметру αZ , где α — постоянная тонкой структуры. Исключением является лэмбовский сдвиг, для которого, однако, производится интерполяция. Рассчитаны энергии двух переходов $(1s)^2 1S \rightarrow (1s2p)^1 3P$ в интервале значений заряда ядра $1 \leq Z \leq 50$. Погрешность расчета, например, для двадцатичетырехкратно ионизованного атома железа Fe XXV, т. е. при $Z=26$ меньше, чем 10^{-4} .

2. Рассмотрим вначале, как производится расчет уровней энергии с учетом кулоновского и запаздывающего взаимодействий в первом порядке теории возмущений по межэлектронному взаимодействию. Согласно [2], уровни энергии в этом приближении определяются в результате диагонализации матрицы

$$\begin{aligned} \langle \psi_{JM}^{n j_1 l_1 j_1' l_1' m_1'} | H | \psi_{JM}^{n j_2 l_2 j_2' l_2' m_2'} \rangle = & (\epsilon_{n j_1} + \epsilon_{n j_2'}) \delta_{j_1 j_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{j_1' j_2'} \delta_{l_1' l_2'} + \\ & + \sum_{m_1 m_1'} \sum_{m_2 m_2'} C_{JM}^{j_1 j_1'}(m_1 m_1') C_{JM}^{j_2 j_2'}(m_2 m_2') \times \\ & \times \{ V_{n j_2 l_2 m_2; n' j_2' l_2' m_2'}^{n j_1 l_1 m_1; n' j_1' l_1' m_1'} - V_{n' j_2' l_2' m_2'; n j_2 l_2 m_2}^{n j_1 l_1 m_1; n' j_1' l_1' m_1'} \}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} V_{n j_2 l_2 m_2; n' j_2' l_2' m_2'}^{n j_1 l_1 m_1; n' j_1' l_1' m_1'} = & \alpha \int \psi_{n j_1 l_1 m_1}^* (1) \psi_{n' j_1' l_1' m_1'}^* (2) \frac{1 - \alpha_1 \alpha_2}{r_{12}} e^{i(\epsilon_{n j_1} - \epsilon_{n' j_2'}) r_{12}} \times \\ & \times \psi_{n j_2 l_2 m_2} (1) \psi_{n' j_2' l_2' m_2'} (2) d\tau_1 d\tau_2, \end{aligned} \quad (2)$$

где $C_{JM}^{j_1 j_1'}(m_1 m_1')$ — коэффициенты Клебша—Гордана; α — матрицы Дирака; $\psi_{n j_1 l_1 m_1}$ — одноэлектронные дираковские функции, относящиеся к рассматриваемой конфигурации; $\epsilon_{n j}$ — соответствующие одноэлектронные энергии уровней. Функции $\psi_{JM}^{n j_1 l_1 j_1' l_1' m_1'}$ являются собственными функциями суммарного момента J и его проекции M . Подробности вычислений матричных элементов типа (1) приводятся в [2], поэтому здесь мы не будем на этом останавливаться. Суммирование по проекциям угловых моментов в (1) можно выполнить, используя формулы, приведенные в [3]. В результате такого суммирования возникают выражения, содержащие $3j$ -, $6j$ - и $9j$ -символы. Так же как и в [2], при расчете термов конфигурации $1s2s+1s2p$ большая часть недиагональных матричных элементов матрицы энергии оказывается равной нулю и остаются лишь недиагональные матричные элементы для уровней $(1s2p)^1 P_1$ и $(1s2p)^3 P_1$. Энергии этих двух уровней получаются из решения квадратного уравнения.

3. Рассмотрим теперь остальные поправки. Как следует из результатов работы [1], важнейшими из них являются второй порядок кулоновского взаимодействия и лэмбов-