

正烷属烃分子的激发理论与 能量转移问题*

張 華

(北京大学物理系)

提 要

本文采用非定域化激子和非定域化空穴的模型研究正烷属烃分子的光子激发、电离及能量转移问题。得到电子能谱, 电离能及光谱强度与分子链长度和几何构型依赖关系。论文中一些初步的结论能定性地解释辐射化学方面有关的实验现象。

一、引 言

研究大分子有机材料的物理性质是近代固体物理学中一个新兴的领域, 并日益受到多方面的重视。通常有两种类型的大分子: 一类是 π 键共轭的分子, 另一类是饱和共价键的分子。前者具有非定域化的 π 电子, 大分子的电子能谱呈“金属型”或“半导体型”; 后者似绝缘体。共轭分子电子结构的研究工作, 近年来取得了不少的进展, 而饱和碳氢化合物的电子结构基本上没有进行过深入研究。一方面, 这是由于用量子力学方法来处理这类分子, 在数学上遇到很大困难; 另一方面, 是没有明确的物理图象, 能够用它来简化研究的对象。

Hall^[1] 企图推广研究共轭分子的原子轨道线性组合法 (LCAO) 来研究饱和碳氢化合物, 从而引进了价键轨道线性组合法 (LCBO) 的半经验方法。这个方法有很大的局限性, 很难看出研究对象的物理实质。

近年来 Гусынин 和 Тальрозе^[2] 得到重要的实验事实, 说明正烷属烃分子能传递激发能。一系列辐射化学方面的实验事实^[3], 亦说明正烷属烃分子的电离效应不定域于分子链上的某个局部区域, 有转移现象。对这样一些新的实验现象, LCBO 法难以给予解释。Давыдов^[4] 曾用激子理论研究过芳香族分子晶体和多联苯分子链中的能量转移问题。这类分子都是有非定域化 π 电子的共轭体系, 问题比较清楚, 研究起来比较方便。在本文中, 我们将依据一些新的实验现象, 提出这样一种看法, 即认为在非共轭的正烷属烃分子链中, 激发和电离不是绝对定域化的。因此采用非定域化激子和非定域化空穴模型来探讨非共轭体系的能量转移及电离方面的问题。

二、处理方法

正烷分子 C_NH_{2N+2} 是由 N 个 $-CH_2-$ 基团构成的线性分子链, 分子链的两端是氢原

* 1962 年 3 月 20 日收到; 1962 年 8 月 3 日收到第一次修改稿; 1963 年 3 月 12 日收到第二次修改稿。

子。当 N 很大时,在某种程度上,我们把正烷分子看作“一维晶体”。正烷分子的运动状态是一个复杂的多体问题,这里所指的单体可以是电子,也可以是原子。事实上,亦可以把分子链中周期重复的基团—CH₂—当作单体。这样正烷分子就成为由 N 个—CH₂—单体所组成的体系,它便于寻求整个分子链的物化性质与基团数目的关系(为简便起见,在下面称—CH₂—基团为单体)。在进一步研究正烷分子的性质时,我们把它作为 N 体问题用单体近似来处理。采用这种近似是以下列事实为依据的:正烷分子的一系列物理性质和化学性质是“基团—CH₂—性质”的迭加(即通常的相加法则),这意味着单体—CH₂—保存着一定的“个性”。采用单体近似是把分子链中所有的电子按基团分组。每一组电子对应于一个基团,使得分子链的电子状态保存分子链本身所具有的对称性。基团之间的相互作用借助于自洽场方法加以考虑。这样,正烷分子就成为由 N 个近独立自洽场单体所组成的体系。

若外场作用不特别强,分子链的激发可归结为分子链中某个自洽场单体或数个单体的激发,相当于元激发。由于分子链的平移对称性,激发不绝对地定域在某个确定的单体上,而沿分子链传递,转移激发能。在温度不高的情形下,我们采用绝热近似作为零级近似。在第三、第四节中将进行具体推导以及和实验比较,在第五节中着重明确几点初步结论。

三、单体近似

把正烷分子作为 N 体问题用单体近似来处理,可以用自洽场方法。1951 年 Roothaan^[5] 首先建立了分子的多电子问题的自洽场方法。本文的工作和 Roothaan 工作的重要差别在于,我们所采用的单体不是单电子,而是基团—CH₂—。单体—CH₂—本身又是一个复杂的多电子体系。这种方法类似 Parks 等^[6]把 $2n$ 电子问题分解为 n 对键电子的方法。实际上,我们是把 Roothaan^[5] 和 Parks 等^[6]的工作向高分子推广。在处理高分子与单体基团的相关性质方面有一定的方便之处。

设正烷分子由 N 个单体—CH₂—构成。每个单体的哈密顿算符是 $\mathbf{H}_i$, 单体间的相互作用以算符 $\mathbf{V}_{ij}$ 表示,则整个分子链的哈密顿算符有下列形式:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i + \sum_{i < j} \mathbf{V}_{ij}, \quad (1)$$

这里

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{ij} &\equiv \mathbf{U}_{ij}(i) + \mathbf{U}_{ij}(j) + \sum_{\substack{\mu \subset i \\ \nu \subset j}} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}, \\ \mathbf{U}_{ij}(i) &\equiv - \sum_{\substack{\mu \subset i \\ \beta \subset j}} \frac{Z_{\beta} e^2}{r_{\beta\mu}}, \\ \mathbf{U}_{ij}(j) &\equiv - \sum_{\substack{\nu \subset j \\ \alpha \subset i}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha\nu}}. \end{aligned}$$

$\alpha \subset i$ 表示属于第 i 基团的第 α 原子核, $\mu \subset i$ 表示属于第 i 基团的第 μ 电子, Z_{α} 是第 α 原子的核电荷。分子链的运动状态满足具有算符(1)的薛定谔方程。由于用绝热近

似作为零级近似, 认为每个原子核停留在平衡位置上, 原子间的平衡距离作为参量来出现. 每个单体有 8 个电子, N 个基团共有 $8N$ 个电子, 链端两个氢原子各有一个电子. 当 N 很大时, 链端的不均匀性可以忽略. 分子的电子状态波函数 ϕ 用下列方法组成:

$$\begin{aligned}\phi &= [(8N)!]^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{P}} (-1)^{\mathbf{P}} \mathbf{P} \psi(1, 2, \dots, \mu, \dots, \nu, \dots, 8N) = \\ &= [(8N)!/(8!)^N]^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{P}_{1,\dots,i,\dots,N}} (-1)^{\mathbf{P}_{1,\dots,i,\dots,N}} \mathbf{P}_{1,\dots,i,\dots,N} \{Q_1 Q_2 \cdots Q_i \cdots Q_N\}. \quad (2)\end{aligned}$$

$\mathbf{P}$ 是置换算符, 作用在所有的电子上. $\mathbf{P}_{1,\dots,i,\dots,N}$ 是基团 $1, \dots, i, \dots, N$ 间置换电子的算符, 但不置换基团内部的电子. Q_i 是反对称化的单体波函数, 并满足归一和推广的正交条件:

$$\begin{aligned}\int Q_i^* Q_i d\tau &= 1, \\ \int Q_i^* Q_j^{\text{ex}} d\tau_{\text{ex}} &= 0, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2, \dots, N. \quad (3)\end{aligned}$$

Q_j^{ex} 是表示 Q_i 和 Q_j 置换了一个¹⁾、两个、……八个电子等. 对 Q_i 加以适当选择, (3) 式的正交条件就能满足. 通常分子作为多电子问题, 原则上都可采用单电子近似. 为了表达单体波函数 Q_i , 可以选择一单电子基底函数组 $(\varphi_{i1}, \varphi_{i2}, \dots, \varphi_{ik}, \dots)$, 然后把 Q_i 用 Slater 8 阶单电子函数行列式或它们的线性组合 D_{ik} 来表示:

$$Q_i = \sum_k \lambda_{ik} D_{ik},$$

式中的 λ_{ik} 是系数. 同样可选一单电子基底函数组 $(\varphi_{i1}, \varphi_{i2}, \dots, \varphi_{il}, \dots)$, 把 Q_j 表达为

$$Q_j = \sum_k \lambda_{jk} D_{jk}.$$

选用正交化的基底波函数, 使第 i 基底函数组 $(\varphi_{i1}, \varphi_{i2}, \dots, \varphi_{ik}, \dots)$ 和第 j 基底函数组 $(\varphi_{j1}, \varphi_{j2}, \dots, \varphi_{jl}, \dots)$ 满足条件 $\int \varphi_{ik}^*(\mu) \varphi_{jl}(\mu) d\tau_\mu = 0 (i \neq j)$, 则 (3) 式的正交条件一定满足. 分子链的能量可表达为

$$E = \int \phi^* \mathbf{H} \phi d\tau = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \{U_{ij}(i) + U_{ij}(j) + K_{ij} - I_{ij}\}, \quad (4)$$

这里

$$\begin{aligned}H_i &\equiv \int Q_i^* \mathbf{H}_i Q_i d\tau, \\ U_{ij}(i) &\equiv \int Q_i^* \mathbf{U}_{ij}(i) Q_i d\tau, \\ K_{ij} &\equiv \iint |Q_i|^2 \sum_{\substack{\mu \subseteq i \\ \nu \subseteq j}} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} |Q_j|^2 d\tau_i d\tau_j, \\ I_{ij} &\equiv \iint Q_i^* Q_j^* \sum_{\substack{\mu \subseteq i \\ \nu \subseteq j}} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} Q_i^{\text{ex} \nu} Q_j^{\text{ex} \mu} d\tau_i d\tau_j.\end{aligned}$$

1) 置换一电子时, (3) 式正交条件的具体形式是 $\int Q_i^*(\alpha, \beta, \gamma, \dots) Q_j(\alpha, \mu, \nu, \dots) d\tau_\alpha = 0$, 其他情形, 由此类推.

$\Omega_i^{\alpha\mu} \Omega_j^{\alpha\nu}$ 表示第 i 基团中的 μ 电子与第 j 基团中的 ν 电子进行了置换。

由(3)和(4)式,用变分法得到求 Ω_i 的自洽场方程:

$$\left\{ H_i + \sum_j' [U_{ij}(i) + K_j - I_j] \right\} \Omega_i = \epsilon_i \Omega_i, \quad (5)$$

这里

$$K_i \Omega_i \equiv \left(\int |\Omega_i|^2 \sum_{\substack{\mu \in i \\ \nu \in j}} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} d\tau_j \right) \Omega_i,$$

$$I_i \Omega_i \equiv \left(\int \Omega_i^* \sum_{\substack{\mu \in i \\ \nu \in j}} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \Omega_i^{\alpha\mu} \Omega_j^{\alpha\nu} d\tau_j \right) \Omega_i^{\alpha\mu}.$$

解方程(5),可得到单体的基态本征函数 Ω_i^g 及相应的最低本征值 ϵ_i^g 。由于所选择的基底函数 Ω_i 满足正交条件¹⁾,从自洽场方程也得到一些单体的激发态本征函数 Ω_i^f 及相应的本征值 ϵ_i^f 。标号 g 和 f 表征基态和激发态。这样,单体间的相互作用通过自洽场的方法包含在能量 ϵ_i^g 之内:

$$\epsilon_i^g = H_i^g + \sum_j' \{U_{ij}^g(i) + K_{ij}^g - I_{ij}^g\}. \quad (6)$$

(6)式是由基态波函数 Ω_i^g 用自洽场方程(5)式得到。由(4)和(6)式,不难写出整个分子链处于基态的能量:

$$E^g = \sum_i \epsilon_i^g - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (K_{ij}^g - I_{ij}^g). \quad (7)$$

上面已提到,分子链的低能激发可归结为分子链中自洽场单体的激发。同时激发几个单体需要很大的能量,其几率很小。在本文中着重研究分子链上有一个单体被激发的情形,例如第 k 单体被激发。具有一个定域激发单体的分子波函数有下列形式:

$$\phi_k^f = [(8N)!/(8!)^N]^{-\frac{1}{2}} \sum_{P_1, \dots, P_N} (-1)^{P_1, \dots, P_N} \mathbf{P}_{1, \dots, i, \dots, N} \left\{ \Omega_k^f \prod_i' \Omega_i^g \right\}. \quad (8)$$

相应的能量 E_k^f 由(4)式得到:

$$E_k^f = \epsilon_k^f + \sum_i' \epsilon_i^g - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (K_{ij}^g - I_{ij}^g). \quad (9)$$

这里 $\prod_i'$ 和 $\sum_i'$ 表示求积和求和号中没有 $i = k$ 的一项。 ϵ_k^f 是第 k 个自洽场单体处于激发态 f 的能量,它由波函数 Ω_k^f 及其他 Ω_i^g 代入方程(5)得到:

$$\epsilon_k^f = H_k^f + \sum_j' \{U_{kj}^f(k) + K_{kj}^f - I_{kj}^f\}. \quad (10)$$

值得指出,分子的能量只有在严格的定域激发的情形下,才满足(9)式。看起来,分子能量的迭加性质和运动状态的定域化性质是紧密相关的。

四、激子能谱

在上一节我们具体分析了正烷分子的基态和定域激发态。当进一步考虑分子链的平移对称性条件时,不难看出,定域激发态 ϕ_k^f 是 N -度简并的。由于被激发的单体和其他单

1) 同一基团不同态的正交条件类似(3)式,即 $\int \Omega_i^{\alpha\mu} \Omega_i^{\beta\nu} d\tau_{\alpha\beta} = 0$ 。

体的相互作用, 激发将不定域在一个单体上, 而在整个分子链上移动, 形成一种激发波. N -度简并的能级分裂为 N 个不等的能级. 分子的非定域激发态的波函数 ϕ^f 应是 ϕ_k^f 的线性组合:

$$\phi^f = \sum_k a_k \phi_k^f, \quad E^f = \int \phi^{*f} \mathbf{H} \phi^f d\tau. \quad (11)$$

相应的能级 E^f 由下列方程组来决定:

$$a_k(E_k^f - E^f) + \sum_i' a_i M_{ki}^f = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (12)$$

这里

$$M_{ki}^f = \int \Omega_k^{*f} \Omega_i^{*g} \sum_{\substack{\mu \subseteq i \\ \nu \subseteq k}} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \Omega_k^g \Omega_i^f d\tau - \\ - \int \Omega_k^{*f} \Omega_i^{*g} \sum_{\substack{\mu \subseteq i \\ \nu \subseteq k}} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \Omega_k^{gex\mu} \Omega_i^{fex\nu} d\tau. \quad (13)$$

矩阵元 M_{ki}^f 决定激子的非定域性程度. 在计算 E^f 时, 我们只考虑相邻单体间的 $M_{k,k\pm 1}^f$, 忽略所有 $i \neq k \pm 1$ 的 M_{ki}^f . 并以 M^f 表示所有的 $M_{k,k\pm 1}^f$. 这样得到的 N 个非定域激发态的能级:

$$E^{f,l} = E_k^f + 2M^f \cos \frac{l\pi}{N+1}, \quad l = 1, 2, \dots, N. \quad (14)$$

相应的波函数为

$$\phi^{f,l} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{k=1}^N \sin \frac{kl\pi}{N+1} \cdot \phi_k^f. \quad (15)$$

(14) 式中的 N 个能级组成激发态 f 的能带. 通常矩阵元 $M^f < 0$ ^[4], 因此从基态能级 E^g 到激发态 f 的最低能级 $E^{f,1}$ 的距离为

$$\Delta E_{\min}^f = (\epsilon^f - \epsilon^g) + 2M^f \cos \frac{\pi}{N+1}. \quad (16)$$

这里 $\epsilon^f - \epsilon^g = E_k^f - E^g$ 是分子链中定域激发一个自洽场单体所需要的能量. 由于只考虑相邻单体间的相互作用, $\epsilon^f - \epsilon^g$ 近似地与分子链长度 N 无关, 同时也不依赖于基团所处的位置(即标号 k). 这样(16)式就表明, 正烷属烃分子的电子吸收光谱随分子链的增长而向长波位移, 这是符合实验事实的.

同样可以类似地用研究分子激发态的方法来讨论分子的电离状态. 分子链的电离状态可归结为分子链中某个自洽场单体处于电离状态, 例如第 k 个单体被电离. 被电离的单体可看为是分子链中所出现的一个“空穴单体”. 以 Ω_k^a 表示“空穴单体”的状态波函数, 相应的能量为 ϵ_k^a . 具有一个定域“空穴单体”的分子链的能量 E_k^a 则为

$$E_k^a = \epsilon_k^a + \sum_i' \epsilon_i^g - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (K_{ij}^g - I_{ij}^g). \quad (9a)$$

如果取连续能谱的底界为零, 则有定域“空穴单体”的分子处于能级 $-E_k^a$. 无“空穴单体”的分子处于基态能级 $-E^g$. 上述两个能级的距离为 $\epsilon_k^a - \epsilon_k^g$, 是定域电离一个单体所需要的能量. 由于分子链的平移对称性质及单体间的相互作用, “空穴单体”将在分子链上传递, 形成一种“空穴波”. 由具有定域“空穴单体”的分子能级 E_k^a 分裂为下列 N 个能

級:

$$E^{a,l} = E_k^a + 2M^a \cos \frac{l\pi}{N+1}, \quad l = 1, 2, \dots, N. \quad (14a)$$

(14a)式中的 M^a 类似(14)式中的 M^f , 只不过是在计算 M^a 时用“空穴单体”波函数 $\mathcal{Q}_k^a$ 代替 $\mathcal{Q}_k^f$, 同样 M^a 亦小于零。由此不难得到分子链的电离能 I_P 的表达式:

$$I_P = (\epsilon^a - \epsilon^g) + 2M^a \cos \frac{\pi}{N+1}. \quad (16a)$$

(16a)式表明, 正烷属烃分子的电离能随分子链的增长而降低。由(16a)式可以得到 Hall^[1] 的半经验公式:

$$-E_n = -m - 2x \cos \frac{n\pi}{n+1}.$$

式中 $-E_n$ 是正烷属烃分子 C_nH_{2n+2} 的电离能; m 和 x 是两个能量参数, 由实验确定。Hall^[1] 取 $m = -13.136$ eV 和 $x = -1.489$ eV, 然后用这两个数值计算过 n 由 1 到 9 的正烷分子的电离能, 计算值和实验值符合。

当然用(16a)式亦会得到 Hall^[1] 的数字计算结果, 其中 $(\epsilon^a - \epsilon^g)$ 和 M^a 可由两个 $C_{n'}H_{2n'+2}$ 和 $C_{n''}H_{2n''+2}$ 分子的已知电离能确定。看来, 本文中得到的(16a)式能初步表达出 C_NH_{2N+2} 分子的电离能随 N 的变化关系。

下面我们进一步研究分子链的光谱强度与分子几何构型的关系。Давыдов^[4] 研究多联苯共轭体系时, 没有考虑分子几何构型对光谱强度的影响。实际上, 对饱和共价键的非共轭体系来讲, 分子不具有平面结构。当分子链足够长时, 分子链一定是弯曲的。分子链处于不同状态和不同溶液中, 形状就有差异, 光谱强度可能有所不同, 因此有必要进行探讨。计算吸收光谱的强度, 可以直接计算光激发跃迁的振子强度^[4]:

$$f_{N,l} = \frac{8\pi^2}{3h} mcv \left| \int \phi^{*f,l} \mathbf{r} \phi^g d\tau \right|^2,$$

$f_{N,l}$ 是电偶极矩跃迁由基态 ϕ^g 到激发态 $\phi^{f,l}$ 的振子强度。根据(15)式, 则有

$$\int \phi^{*f,l} \mathbf{r} \phi^g d\tau = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{k=1}^N \sin \frac{k l \pi}{N+1} \cdot \mathbf{Q}_k,$$

这里

$$\mathbf{Q}_k \equiv |Q_k| \mathbf{e}_k \equiv \int \phi_k^{*f} \mathbf{r} \phi^g d\tau.$$

上式中的 $\mathbf{e}_k$ 是单元向量。由于 $|Q_k|$ 与 k 无关, 振子强度 $f_{N,l}$ 可表达为

$$f_{N,l} = \frac{8\pi^2}{3h} mcv |Q_k|^2 \cdot |G_{N,l}|^2, \quad (17)$$

这里

$$\mathbf{G}_{N,l} \equiv \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{k=1}^N \mathbf{e}_k \cdot \sin \frac{k l \pi}{N+1}.$$

很明显, $\mathbf{G}_{N,l}$ 和分子链中各基团的电偶极矩的相对取向有关。由于分子链中各个基团相同, $\mathbf{G}_{N,l}$ 就直接和分子链的几何形状有关。我们着重分析由基态 ϕ^g 到激发带底 $\phi^{f,l}$ 的振子强度。不难看出,

$$G_{N,l} \leq \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{k=1}^N |e_k| \sin \frac{k\pi}{N+1} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{2(N+1)}.$$

只有当分子链中各基团的 e_k 同一取向时,才有等式关系。这时振子强度 $f_{N,l}$ 有极大值:

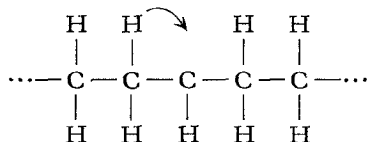
$$f_{N,l}^{\max} \simeq \frac{64}{3h} m c v N |Q_k|^2, \quad \text{当 } N \gg 1, \mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2 = \cdots = \mathbf{e}_N. \quad (18)$$

振子强度的极大值 $f_{N,l}^{\max}$ 和基团数目 N 成正比。在一般情况下, $f_{N,l}$ 和 N 并不一定是线性关系。这一点是非共轭体系和共轭体系的一个重要差别。

对非共轭体系的分子链,原则上可以根据(17)式,并利用光谱强度的实验数据,来定分子链的几何构型和聚合度 N 。在计算 $|Q_k|$ 遇到困难时,可以由任一已知构型的分子链的光谱强度的实验数据先定出 $|Q_k|$, 而 $G_{N,l}$ 的计算并不存在着很大的困难。这种方法有可能在分子物理化学方面得到推广和运用。

五、讨 论

1. 本文的最基本假设认为正烷分子的激发和电离不是绝对定域化的。非定域化程度决定于(13)式矩阵元 M'_{ki} 的大小。 M'_{ki} 的数字计算比较复杂,因此用(16)和(16a)式和实验比较来定 M' 和 M^a 的数值。从已有的实验事实,如分子链随 N 增大光谱向长波位移和电离能的下降,能初步确定 M' 和 M^a 不等于零,从而说明正烷分子的光激发和电离有非定域化性质。近年来在辐射化学和放射生物学方面所产生的一些困难由此能得到一定的解释。例如电离效应在链上转移的问题和长分子链自由基比较稳定的问题,在不少文献^[3]中是用“自由价”的转移和氢原子的转移来解释的,



实际上,氢原子的转移比空穴的转移要困难得多。用非定域化空穴的模型来解释,可能更合理些。由激发和电离的非定域化性质,能说明激发能沿分子链转移的现象。

2. 在化学中长期所形成的经验规律——相加图式和定域化的概念有一定的局限性。如(17)式的振子强度就不是基团振子强度的迭加,即使 $f_{N,l}^{\max}$ 与 N 成正比,但仍然不是 N 个基团振子强度的和。在研究分子链的基态性质时,相加图式和定域化的概念近似地与实验符合。但随着辐射化学的发展,特别在研究高分子时,已不能局限于基态的性质。在电离和激发问题上,必须考虑非定域化的因素。

3. 正烷分子中基团间的相互作用主要部分是短程的。相邻基团的 C—C 键键能约为 3 eV 左右,次相邻基团间的作用不超过内旋位能 (~ 0.2 eV)。因此,可以只考虑相邻基团的相互作用。这是正烷分子在 $N > 5$ 时,一些基态性质就符合相加图式的重要原因之一。

4. 分子链中各基团的取向显著地影响电偶极矩跃迁的振子强度。但对分子的能谱和电离能的影响不一定很大,因基团间的相互作用主要是短程的。(17)式可作为定分子构型和聚合度 N 的一种方法。

本文中的一些结果亦可能适用于其他类型的链型分子链,并有助于进一步探讨生物大分子的电离,能量转移,光谱强度随构型改变的减色效应等问题。

对于陈春先、陈式刚同志帮助讨论,表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hall G. G., *Proc. Roy. Soc.*, **A205** (1951), 541; *Trans. Farad. Soc.*, **50** (1954), 319.
- [2] Гусынин, В. И. и Тальрозе, В. Л., *ДАН СССР*, **135** (1960), 1160.
- [3] Корицкий А. Т. и другие, *Высокомолек. соед.* **1** (1959), 1182.
- [4] Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Изд. АН УССР, Киев, 1951.
- [5] Roothaan C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951), 69.
- [6] Parks J. M. and Parr R. G., *J. Chem. Phys.*, **28** (1958), 335.

ТЕОРИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ Н-АЛКАНОВ И ВОПРОСЫ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ВНУТРИ МОЛЕКУЛЫ

Чжан Хуа

(Физический факультет Пекинского университета)

Резюме

В работе рассмотрены электронные состояния молекул н-алканов C_NH_{2N+2} . Метод самосогласованного поля обобщен на случай, когда все электроны молекулы распределены по группам, каждым элементом в эффективном поле служит группа атомов $-CH_2-$. Волновая функция молекулы построена из базисных функций группы атомов $-CH_2-$. Возбуждение и ионизация молекулы рассматривается как возникновение делокализованных экситонов и дырок. С увеличением длины молекулы спектр поглощения изменяется по формуле $E^{f1} - E^g = \epsilon^f - \epsilon^g + 2M^f \cos \frac{l\pi}{N+1}$, потенциал ионизации — по формуле

$$I_P = (\epsilon^a - \epsilon^g) + 2M^a \cos \frac{\pi}{N+1}. \text{ В работе также показано, что сила осциллятора}$$

электрического дипольного перехода зависит от конфигурации молекулярных цепочек. Последняя зависимость может служить для определения конфигурации и длины молекулы.