

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИПОЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Ю. Б. Малыханов

Выполнен квантовомеханический расчет энергий низших синглетных и триплетных электронных переходов и изменений при возбуждении электрической дипольной поляризуемости ряда молекул сопряженных углеводородов. Расчет проводился в рамках двух вариантов стационарной теории возмущений для возбужденных состояний, сформулированной на языке переходной матрицы плотности. В первом варианте волновая функция возбужденных состояний молекул строилась в виде наложения всех одно-возбужденных конфигураций, построенных из самосогласованных молекулярных орбиталей. Во втором варианте учтены и дважды возбужденные конфигурации. Энергии переходов, вычисленные с учетом дважды возбужденных конфигураций, отличаются от опытных не более чем на 0.1 эВ. Рассчитанные значения изменений дипольной поляризуемости молекул при возбуждении в синглетные электронные состояния удовлетворительно согласуются с экспериментальными оценками этих величин.

Исследование свойств молекул, находящихся в возбужденных электронных состояниях, является одной из центральных задач молекулярной спектроскопии и квантовой химии. Наряду с традиционными расчетами частот и сил осцилляторов электронных переходов в молекулах в последние годы большое внимание уделяется изучению поляризуемостей молекул в возбужденных состояниях. Экспериментальные методы оценки поляризуемостей возбужденных состояний молекул основаны на измерении сдвига спектральных линий, вызванного действием растворителя [1-7] или внешнего электрического поля [8-15]. Наиболее подробно исследовались молекулы углеводородов, имеющие плоское строение, что играет немаловажную роль в ряде экспериментов. Пока удается оценить только средние поляризуемости и лишь в редких случаях [8, 9, 13-15] отдельные компоненты тензора поляризуемости. Однако следует отметить, что поляризуемости возбужденных состояний, найденные различными экспериментальными методами, как правило, сильно отличаются.

В силу сложившейся ситуации в направлении экспериментальных оценок поляризуемостей возбужденных состояний молекул актуальной представляется задача теоретических расчетов этой величины. В связи со сложностью задачи квантовомеханические расчеты поляризуемостей молекул в возбужденных состояниях начали проводиться относительно недавно. Число работ данного направления пока невелико, и условно их можно разбить на три группы. К первой группе относятся работы [4, 16-20], в которых поляризуемость молекул вычисляется по известной формуле теории возмущений, представленной в виде бесконечной суммы по всем возбужденным состояниям. Для работ этого направления характерно многообразие способов построения волновых функций возбужденных состояний. В них, как правило, используются одновозбужденные конфигурации, построенные из хюккелевских или самосогласованных МО. Коррелирующие с опытом [2, 3, 5] результаты получены лишь в одной из этих работ [18].

В основе работ второго направления [13, 14, 21, 22] лежит метод конечных возмущений, предложенный ранее для основного состояния [23, 24].

Волновая функция возбужденных состояний молекулы в этих работах строится в виде наложения одновозбужденных конфигураций с зависящими от возмущения весами. Возмущение включается также в матрицу межконфигурационного взаимодействия. В конкретных расчетах авторы этих работ учитывали лишь часть одновозбужденных конфигураций. Учет различного числа конфигураций объясняется, в частности, отличием в значениях поляризуемостей, найденных в работах [14, 22].

К третьей группе относятся работы [17, 25-27], в которых для расчета поляризуемостей возбужденных состояний молекул применяется теория возмущений в методе наложения конфигураций. Так, в работах [25, 26] волновая функция возбужденных состояний строится в виде наложения одновозбужденных конфигураций, построенных из самосогласованных МО. При этом полагалось, что от параметра возмущения зависят как коэффициенты при конфигурациях, так и МО. Поправки к МО вычислялись в рамках самосогласованной теории возмущений, а поправки к весовым коэффициентам — путем обращения матрицы межконфигурационного взаимодействия. Несколько ранее [27] подобный вариант стационарной теории возмущений для возбужденных состояний был сформулирован на языке матрицы плотности переходов. При этом наряду с учетом всех одновозбужденных конфигураций учитывались и дважды возбужденные конфигурации, веса которых принимались равными произведению весов соответствующих одновозбужденных конфигураций. В качестве иллюстрации метода был выполнен расчет изменения поляризуемости молекулы бензола при возбуждении в состояние  $B_{2u}$ , который дал результат, близкий к экспериментальной оценке этой величины [9].

При вычислении поляризуемостей важное значение имеет теорема Гельмана—Фейнмана. Известно, что поляризуемости можно искать как вторые производные от энергии или первые производные от индуцированного электрического момента по компонентам внешнего электрического поля. Это в равной степени относится как к основному, так и к возбужденным состояниям. В квантовомеханических расчетах эти два подхода дают эквивалентные результаты только в том случае, если для выбранной волновой функции выполняется теорема Гельмана—Фейнмана. В методе Хартри—Фока для основного состояния, как известно, теорема Гельмана—Фейнмана строго выполняется. В случае возбужденных состояний, описываемых приближенными волновыми функциями, этот вопрос подробно не обсуждался. Так, например, в работах [21, 22] указывалось лишь на различие численных значений дипольной поляризуемости возбужденных состояний молекул, найденных через энергию и индуцированный дипольный момент.

Выполнение указанной теоремы определяется не только видом приближенной волновой функции, но и характером зависимости ее от параметра возмущения. В работе [27], в частности, указывалось, что в случае зависимости от параметра возмущения конфигурационных весов и молекулярных орбиталей одновременно теорема Гельмана—Фейнмана не выполняется. Это, по-видимому, относится и к методу, изложенному в [25]. Невыполнение теоремы влечет за собой неоднозначность в определении поляризуемостей. Можно показать, что в методе наложения конфигураций теорема строго выполняется, если зависимость от параметра возмущения включена только в конфигурационные веса, а МО остаются фиксированными.

В данной работе в таком приближении развиваются два варианта стационарной теории возмущений для возбужденных синглетных и триплетных состояний. В основу первого (I) варианта теории возмущений положен метод Тамма—Данкова, в котором волновая функция возбужденных состояний строится в виде наложения всех одновозбужденных конфигураций, построенных из самосогласованных МО. Данный метод в приближении ЛКАО является наиболее распространенным рабочим методом для расчета энергий и сил осцилляторов электронных переходов в молекулах. Наряду с этим методом в последние годы заметное распространение для

расчета возбужденных состояний получил другой метод (II), определенным образом учитывающий и дважды возбужденные конфигурации [28]. В рамках этого метода удалось добиться хорошего согласия с опытом рассчитанных значений энергий перехода и уточнить некоторые особенности спектров широкого класса молекул сопряженных углеводородов [29, 30].

Уравнения обоих методов, записанные в [28] на языке переходной из основного в возбужденное состояние матрицы плотности  $D$ , будут

$$\Pi(D) = \Delta ED, \quad (Ia)$$

$$DY = -YD; \quad (Iб)$$

$$\Lambda(D) = \Delta ED, \quad (IIa)$$

$$DY = -YD, \quad (IIб)$$

где

$$\Pi(D) = ND + DN - \frac{1}{2} [G(D) - YG(D)Y + YG(YD) - G(YD)Y], \quad (Iв)$$

$$\Lambda(D) = ND + DN - G(D) + YG(D)Y. \quad (IIв)$$

В этих формулах приняты обозначения:  $N = (1/2)(FY + YF)$ ,  $F = H + G(Y)$  — матрица оператора Фока в атомном базисе,  $Y$  — матрица остаточных зарядов-порядков связей основного состояния,  $\Delta E$  — энергия перехода.

Уравнения I метода имеют одинаковый вид как для синглетных, так и для триплетных состояний. При этом отличие состоит только в виде матрицы межэлектронного взаимодействия

$$G_{pq}(D) = \frac{1}{2} \sum_{t,s=1}^m D_{st} \Gamma_{ts,pq};$$

$$\text{для синглетных состояний } {}^1\Gamma_{ts,pq} = 2\langle ps|qt\rangle - \langle ps|tq\rangle, \quad (1)$$

$$\text{для триплетных состояний } {}^3\Gamma_{ts,pq} = -\langle ps|tq\rangle. \quad (2)$$

В случае триплетных состояний уравнение (IIa) переходит в (Ia). Детали решения этих уравнений и численные результаты для энергий переходов в молекулах содержатся в работах [28-30].

Пусть на молекулу действует внешнее возмущение, характеризуемое бесспиновым оператором одноэлектронного типа

$$\lambda \hat{H}' = \lambda \sum_i \hat{h}'(i). \quad (3)$$

Матрица оператора Фока тогда примет вид

$$F = H + H' + G(Y), \quad (4)$$

где

$$H' = \int \chi^+ \hat{H}' \chi dv \quad (5)$$

матрица оператора возмущения в атомном базисе. Переходную матрицу плотности  $D$  и энергию перехода  $\Delta E$  разложим по параметру возмущения

$$D = D^0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n D^{(n)}, \quad \Delta E = \Delta E^0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Delta E^{(n)}. \quad (6)$$

Подставляя разложения (6) в уравнения (Ia), (Iб) и выполняя несложные преобразования, получим формулы для поправок к энергии перехода до третьего порядка теории возмущений

$$\left. \begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= 2 \text{Sp} (D^0 D^0 Y H'), \\ \Delta E^{(2)} &= 2 \text{Sp} (D^0 D^{(1)} Y H'), \\ \Delta E^{(3)} &= 2 \text{Sp} (D^{(1)} D^{(1)} Y H') - \Delta E^{(1)} \text{Sp} (D^{(1)} D^{(1)}). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

При возмущении внешним электрическим полем поправки к энергии перехода можно связать с изменением электрических моментов и поляризуемостей молекулы при возбуждении. В этих формулах невозмущенная матрица плотности  $D^0$  является решением матричного уравнения

$$\Pi(D^0) = \Delta E^0 D^0 \quad (8)$$

с дополнительным условием  $D^0 Y = -Y D^0$ .

Поправка первого порядка  $D^{(1)}$  к переходной матрице плотности удовлетворяет уравнению

$$\Pi(D^{(1)}) - \Delta E^0 D^{(1)} = A_{\perp}^{(1)}, \quad (9)$$

где

$$A_{\perp}^{(1)} = A^{(1)} - Y A^{(1)} Y, \quad A^{(1)} = \frac{1}{2} \Delta E^{(1)} D^0 - \frac{1}{4} [D^0, [H', Y]_+] \quad (10)$$

( $[A, B]_+$  — антикоммутатор).

Во втором варианте теории возмущений формулы (7) для поправок к энергии перехода сохраняются, а в уравнениях (8) и (9) нужно произвести замену  $\Pi(D) \rightarrow \Lambda(D)$ .

Прямое решение матричного уравнения (9) возможно только для простейших молекул, например бензола<sup>[31]</sup>. Для более сложных молекул для решения уравнения (9) нужно использовать тот или иной итерационный метод. Для этого матричное уравнение (9) нужно записать в виде неоднородной алгебраической системы, в которой искомым вектор  $D^{(1)}$  построен из элементов матрицы  $D^{(1)}$ , расположенных в лексикографическом порядке

$$D^{(1)} (\Pi - \Delta E^0 I) = A_{\perp}^{(1)}. \quad (11)$$

В этом уравнении  $m^2$ -рядная ( $m$  — размер базиса атомных орбиталей) матрица системы  $(\Pi - \Delta E^0 I)$  для низшего возбужденного уровня является особенной, а для более высоких уровней будет иметь еще и отрицательные собственные значения. Известно<sup>[32]</sup>, что неоднородная алгебраическая система с особенной матрицей имеет единственное ненулевое решение, если правая часть уравнения (11) ортогональна соответствующему решению однородной системы

$$(A_{\perp}^{(1)}, D^0) = 0. \quad (12)$$

Можно показать, что в нашем случае это условие выполняется точно из-за антикоммутации матриц  $D^0$  и  $Y$ . Однако известные итерационные методы, как правило, приспособлены для решения неоднородной алгебраической системы с положительно определенной матрицей. Для решения системы (11) был разработан итерационный метод, основанный на методе наискорейшего спуска, который удалось записать в формализме  $m$ -рядных матриц. Этот метод был запрограммирован на языке «АЛГОЛ». С использованием только одного куба оперативной памяти ЭВМ БЭСМ-4М программа позволяет решать систему (11) для молекул, содержащих до 20 валентных электронов.

Изложенная методика была применена для расчета изменения при возбуждении  $\pi$ -электронной дипольной поляризуемости ряда молекул сдвинутого углеводородов. В качестве параметров  $\pi$ -электронного приближения были взяты значения интегралов — резонансного  $\beta_{12}$  и кулоновских, наилучшим образом воспроизводящие спектр рассматриваемых молекул в рамках II метода<sup>[29, 30]</sup> (длины всех связей C—C полагались одинаковыми). Результаты расчета помещены в таблице.

Как видно из таблицы, энергии  $\pi$ -электронных переходов, вычисленные II методом, хорошо согласуются с наблюдаемыми на опыте величинами. Поляризуемости вычислялись для синглетных и триплетных состояний в рамках I метода и для синглетных состояний в рамках II метода. В связи с отсутствием опытных значений поляризуемостей триплетных возбужденных состояний (из соображений экономии машинного времени) расчеты выполнены только для первого возбужденного триплетного состояния.

Для сопоставления вычисленных  $\pi$ -электронных поляризуемостей

Расчитанные значения энергий электронных переходов  $\Delta E^0$  (в эВ) и изменений электрической дипольной поляризуемости молекул сопряженных углеводородов при возбуждении  $\Delta\alpha$  (в  $\text{\AA}^3$ )

	${}^1B_{2u}$			${}^3B_{2u}$		
	I	II	эксперимент	I	эксперимент	
Бензол	$\Delta E^0$	5.252	4.794	4.7	5.252	4.92
	$\Delta\alpha_{xx}$	4.97	3.72	1.8, 0.6 [14]	10.9	—
	$\Delta\alpha_{yy}$	4.97	3.72	1.8, 0.6	10.9	—
	$\Delta\alpha_{zz}$	0	0	—	0	—
	$\Delta\alpha$	3.31	2.48	2.0 [1], 1.2, 0.4 [14]	7.30	—

  

	${}^1B_{3u}^-(\alpha)$			${}^1B_{2u}^+(p)$			${}^1B_{1g}^-$			${}^3B_{2u}^+(p)$		
	I	II	эксперимент	I	II	эксперимент	I	II	эксперимент	I	эксперимент	
Нафталин	$\Delta E^0$	4.385	4.031	3.97	4.121	4.428	4.51	5.690	5.771	—	2.742	2.64
		4.116 **			4.684 **			5.51 *			2.10 *	
		4.00 *			4.34 *						12.7	—
	$\Delta\alpha_{xx}$	23.5	17.9	—	43.0	59.6	—	-39.9	-38.3	—	6.34	—
	$\Delta\alpha_{yy}$	4.75	3.53	—	13.2	15.9	—	10.2	10.4	—	0	—
$\Delta\alpha_{zz}$	0	0	—	0	0	—	0	0	—	6.35	—	
$\Delta\alpha$	9.41	7.14	2.6 [1], 17 [2], 7.1 [4], 18 [5], 1.9 [14]	18.7	25.2	5.0 [1], 39 [5], 9.8 [14]	-9.9	-9.3	—			

  

	${}^1B_{3u}^-(\alpha)$			${}^1B_{2u}^+(p)$			${}^1B_{1g}^-$			${}^3B_{2u}^+(p)$		
	I	II	эксперимент	I	II	эксперимент	I	II	эксперимент	I	эксперимент	
Антрацен	$\Delta E^0$	3.929	3.565	3.49	3.065	3.350	3.27	4.551	4.617	—		1.82
		3.600 **			3.651 **			4.709 **			1.795	
	$\Delta\alpha_{xx}$	46.1	33.8	—	80.3	110	—	-79.6	-60.7	—	25.2	—
	$\Delta\alpha_{yy}$	4.22	3.15	—	10.9	12.9	—	9.17	9.62	—	6.19	—
	$\Delta\alpha_{zz}$	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	—
$\Delta\alpha$	16.8	12.3	—	30.4	40.9	15 [1], 43 [2], 28 [4]	-23.5	-17.0	—	10.5	—	

  

	${}^1A^-(\alpha)$			${}^1B^+(p)$			${}^3B^+(p)$		
	I	II	эксперимент	I	II	эксперимент	I	эксперимент	
Фенантрен	$\Delta E^0$	3.949	3.620	3.6—3.7	4.061	4.245	4.23	2.785	2.68
	$\Delta\alpha_{xx}$	22.1	5.1	—	22.2	25.1	—	9.8	—
	$\Delta\alpha_{yy}$	—	14.6	—	—	82.2	—	17.1	—
	$\Delta\alpha_{zz}$	0	0	—	0	0	—	0	—
	$\Delta\alpha$	—	6.56	5 [1], 19 [3]	—	35.8	16 [1], 53 [3]	8.9	—

\* Данные работы [22].  
\*\* Данные работы [14].

	${}^1B_{3u}^-(\alpha)$			${}^1B_{2u}^+(p)$			${}^3B_{2u}^+(p)$		
	I	II	эксперимент	I	II	эксперимент	I	эксперимент	
Нафтацен	$\Delta E^0$	3.684	3.315	3.0—3.3	2.451	2.721	2.6—2.9	1.229	1.27
	$\Delta\alpha_{xx}$	71.3	48.6	—	132	170	—	39.4	—
	$\Delta\alpha_{yy}$	3.54	2.71	—	32.7	10.4	15 [12]	5.54	—
	$\Delta\alpha_{zz}$	0	0	—	0	0	—	0	—
	$\Delta\alpha$	24.9	17.1	—	54.9	60.1	48.5 [2] 29.6 [4] 27.3 [7] 25 ]12]	15.0	—
Пирен	$\Delta E^0$	3.710	3.323	3.3—3.5	3.304	4.057	3.5—3.7	2.008	2.08
	$\Delta\alpha_{xx}$	15.2	11.2	—	54.3	111.5	—	18.8	—
	$\Delta\alpha_{yy}$	41.3	31.1	—	41.3	76.4	—	17.9	—
	$\Delta\alpha_{zz}$	0	0	—	0	0	—	0	—
	$\Delta\alpha$	18.8	14.1	—	31.8	62.6	—	12.2	—

с опытом необходимо оценить вклад в поляризуемость  $\sigma$ -электронов. В работе [33] была предложена полуэмпирическая схема учета вклада  $\sigma$ -электронов в поляризуемость основного состояния, согласно которой полная ( $\pi+\sigma$ ) поляризуемость вычисляется по формуле

$$\alpha = \frac{\alpha_{\pi}}{\varepsilon} + \alpha_{\sigma}, \quad (13)$$

где  $\alpha_{\pi}$  —  $\pi$ -вклад в поляризуемость, вычисленный по теории возмущений,  $\varepsilon$  — эмпирический параметр, смысл которого разъяснен в [33],  $\alpha_{\sigma}$  —  $\sigma$ -вклад в поляризуемость, вычисленный по аддитивной схеме. В рамках данной полуэмпирической схемы удалось достичь хорошего согласия с опытом рассчитанных значений дипольной поляризуемости ряда молекул сопряженных углеводородов в основном состоянии.

Положим, что подобная формула имеет место и для поляризуемостей молекул, находящихся в возбужденных состояниях,

$$\alpha^* = \frac{\alpha_{\pi}^*}{\varepsilon^*} + \alpha_{\sigma}^*. \quad (14)$$

При возбуждении в низшие электронные состояния, которые нас и интересуют, поляризация  $\sigma$ -остова практически не меняется [7, 22], поэтому можно принять  $\alpha_{\sigma}^* = \alpha_{\sigma}$ . Для того чтобы не вводить дополнительных параметров в полуэмпирическую схему, положим  $\varepsilon^* = \varepsilon$ . С учетом этого изменение полной поляризуемости молекулы при возбуждении будет вычисляться по формуле

$$\Delta\alpha = (\alpha_{\pi}^* - \alpha_{\pi})/\varepsilon. \quad (15)$$

Оптимальное значение параметра  $\varepsilon$ , найденное для поляризуемостей основного состояния [33], составляет  $\varepsilon = 1.57$ . Изменения полной дипольной поляризуемости ряда молекул сопряженных углеводородов при возбуждении, вычисленные с этим значением параметра  $\varepsilon$ , приведены в таблице. Направления координатных осей в молекулах выбраны следующим образом: ось  $x$  пересекает середины C—C-связей, ось  $z$  направлена перпендикулярно плоскости молекулы (выбор положения начала координат не влияет на дипольную поляризуемость).

Из таблицы видно, что учет дважды возбужденных конфигураций заметно влияет на результаты расчета поляризуемости, на что ранее указывалось в [20]. В связи с тем что в рамках II метода энергии переходов воспроизводятся гораздо лучше, чем первого, можно предполагать, что этому методу следует отдать предпочтение и в расчетах поляризуемостей. Расчеты в  $\pi$ -электронном приближении носят в основном оценочный характер, но даже в таком приближении рассчитанные значения изменений поляризуемости молекул при возбуждении удовлетворительно согласуются с опытными данными. Путем соответствующего выбора параметра  $\epsilon$ , по-видимому, можно добиться лучшего согласия рассчитанных значений  $\Delta\alpha$  с опытными данными. Возможности предлагаемой здесь теории возмущений до конца могут быть изучены только на основе последовательного учета всех валентных электронов, что и предполагается сделать в будущем. Предложенный метод во много раз сокращает затраты машинного времени по сравнению с методом конечных возмущений, давая эквивалентные результаты. Важно отметить и то, что в рамках II метода, кроме одновозбужденных конфигураций, учитываются и дважды возбужденные конфигурации, чего до сих пор в расчетах поляризуемостей практически не делалось. Изложенный метод может быть применен для расчета нелинейных и мультипольных поляризуемостей возбужденных состояний молекул, а также других электро-оптических свойств.

#### Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, 24, 904, 1968.
- [2] Б. М. Ужинов. *Ж. прикл. спектр.*, 9, 525, 1968.
- [3] В. М. Uzhinov. *Spektrchim. Acta*, A26, 2381, 1970.
- [4] M. Trsic, B. M. Vzhinov, P. Matzke. *Mol. Phys.*, 18, 851, 1970.
- [5] T. Abe, Y. Amaso, T. Nishioka, H. Azumi. *Bull. Chem. Soc., Japan*, 39, 845, 1966.
- [6] P. Suppman. *J. Chem. Soc.*, 3125, 1968.
- [7] A. T. Amos, B. L. Burrows. *Theoret. Chim. Acta*, 29, 139, 1973.
- [8] K. B. Eisenthal, K. E. Rieckhoff. *Phys. Rev. Lett.*, 20, 309, 1968.
- [9] Jan H. Meyling, D. A. Wiersma. *Chem. Phys. Lett.*, 20, 383, 1973.
- [10] W. Liptay, G. Walz. *Z. Naturforsch.*, 26a, 2007, 1971.
- [11] W. Liptay, G. Walz, W. Bauman. *Z. Naturforsch.*, 26a, 2020, 1971.
- [12] W. Liptay. *Excited States*, vol. I, Acad. Press, New York and London, p. 129, 1974.
- [13] R. Mathies, A. C. Albrecht. *Chem. Phys. Lett.*, 16, 231, 1972.
- [14] R. Mathies, A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.*, 60, 2500, 1974.
- [15] J. W. Barker, L. J. Noe. *J. Chem. Phys.*, 59, 1304, 1973.
- [16] W. E. Donate. *J. Chem. Phys.*, 40, 72, 1964.
- [17] A. T. Amos, B. L. Burrows. *Theoret. Chim. Acta*, 23, 327, 1972.
- [18] P. Matzke, O. Chacon, E. Sanhueza, M. Trsic. *Int. J. Quant. Chem.*, 6, 407, 1972.
- [19] Ll. Espinoza, M. Trsic, E. Sanhueza. *Chem. Phys. Lett.*, 22, 154, 1973.
- [20] N. N. Tyutyulkov, I. N. Kunev. *Compt. Rend. Bulg. Acad. Sci.*, 26, 919, 1973.
- [21] A. Schweig. *Chem. Phys. Lett.*, 3, 542, 1969; 4, 266, 1969.
- [22] H. Meyer, K. W. Schulte, A. Schweig. *Chem. Phys. Lett.*, 31, 187, 1975.
- [23] H. D. Cohen, C. C. J. Roothaan. *J. Chem. Phys.*, 43, S 34, 1965.
- [24] J. A. Pople, J. W. McIver, N. S. Ostlund. *J. Chem. Phys.*, 49, 2960, 1968.
- [25] A. T. Amos, B. L. Burrows. *Theoret. Chim. Acta*, 22, 283, 1971.
- [26] B. L. Burrows, A. T. Amos. *Theoret. Chim. Acta*, 36, 1, 1974.
- [27] А. В. Лузанов, Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин. *ТЭХ*, 6, 723, 1970.
- [28] М. М. Местечкин. *Строение молекул и квантовая химия*, 111. «Наукова Думка», Киев, 1970.
- [29] М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря. *Опт. и спектр.*, 26, 159, 1969.
- [30] М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря, В. Н. Полтавец. *Опт. и спектр.*, 28, 455, 1970.
- [31] А. В. Лузанов, Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин. *Опт. и спектр.*, 28, 836, 1970.
- [32] Р. Беллман. *Введение в теорию матриц*. «Наука», М., 1969.
- [33] М. Н. Адамов, Ю. Б. Малыханов. *Опт. и спектр.*, 28, 457, 1970.

Поступило в Редакцию 31 августа 1976 г.