

разлагая взаимодействие молекулы с полем по степеням q

$$V_{21}(q) = V_{21}(0) + V'_{21}(0)q + \dots,$$

учитывая, что $V_{21}(0)=0$, получим из выражения для первой производной от $\varepsilon_1(q)$ по q следующие формулы для координаты q_0 минимума квазитерма $\varepsilon_1(q)$ и глубины h образующейся при этом ямы (см. рисунок):

$$q_0 = \frac{V'_{21}(0)}{\lambda_1 + \lambda_2} \left[1 - \frac{\Delta(0)(\lambda_1 - \lambda_2)}{[V'_{21}(0)]^2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta(0)(\lambda_1 - \lambda_2)}{[V'_{21}(0)]^2} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (6)$$

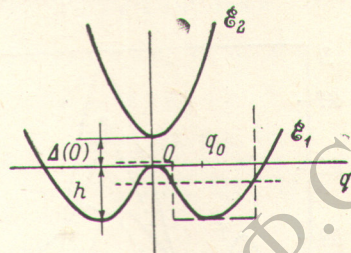
$$h = \varepsilon_1(0) - \varepsilon_1(q_0) = \frac{1}{4} \frac{[V'_{21}(0)]^2}{\lambda_1 + \lambda_2} \left[1 - 2 \frac{\Delta(0)(\lambda_1 + \lambda_2)}{[V'_{21}(0)]^2} + \left(\frac{\Delta(0)(\lambda_1 + \lambda_2)}{[V'_{21}(0)]^2} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

Оценим величину поля F_0 , при котором в симметричных ямах потенциала $\varepsilon_1(q)$ возникают дискретные уровни. Приближенно аппроксимируя ямы прямоугольными и рассматривая одну из них, имеем при глубине ямы h и ширине q_0 следующее необходимое условие:

$$\frac{q_0}{h} \sqrt{2\mu h} > \frac{\pi}{2};$$

подставляя в неравенство выражения для q_0 и h из формул (6), (7) без поправочных членов, получим

$$\frac{\sqrt{2\mu}}{h} \frac{[d'_{21}(0) F_0]^2}{2(\lambda_1 + \lambda_2)^{3/2}} > \frac{\pi}{2}, \quad (8)$$



Квазитермы линейной симметричной трехатомной молекулы в резонансном поле в зависимости от деформационной координаты q .

где μ — масса атома, испытывающего смещение из линейной конфигурации. Принимая для величин, входящих в неравенство (8), следующие численные значения: $\lambda_1 \approx \lambda_2 = 0.25 \cdot 10^5$ дин/см, $\mu = 12$ а. е. $\approx 20 \cdot 10^{-24}$ г, $d'_{12}(0) = 0.5$ Д/А $= 0.5 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЕ/см, найдем, что уровень в яме возникает при $F_0 \geq 5 \cdot 10^8$ В/см.

Деформацию молекулы можно заметить, например, по появлению вращательного спектра, если рассматривать «закатую» в кристалле молекулу в поле циркулярно-поляризованной волны с плоскостью поляризации, перпендикулярной к оси молекулы. В этом случае будет иметь место свободное вращение изогнутой под действием поля молекулы с вращательной постоянной $B_0 = \hbar^2/2I = \hbar^2/2\mu q_0^2$, причем при таких условиях величины q_0 и h не меняются с углом поворота молекулы.

Литература

- [1] Я. Б. Зельдович. Усп. физ. наук, 110, 139, 1973.
- [2] А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. «Наука», М., 1971.
- [3] H. S a m b e. Phys. Rev., 47, 2203, 1973.
- [4] M. V. Fedorov, O. V. Kudrevatova, V. P. Makarov, A. A. Samokhin. Opt. Commun., 13, 299, 1975.

Поступило в Редакцию 1 декабря 1977 г.

УДК 541.6+535.212 : 539.19

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССА ФОТООКРАШИВАНИЯ ФОТОХРОМНЫХ СПИРОПИРАНОВ

В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков и В. А. Барачевский

Ранее нами было показано, что в отличие от незамещенного индолинового спиро-пирана (ИСПП) и его производных с электронодонорными заместителями в бензспир-ановой части молекул [1] процесс окрашивания производных с электроноакцепторными заместителями под действием длинноволнового лазерного УФ излучения ($\lambda_b = 347$ и 353 нм) осуществляется по схеме, включающей синглетное возбужденное и триплет-ное состояния исходной формы, термически нестабильные короткоживущие дис-цисоидный и транс-стереоизомеры фотоиндуцированной формы [2, 3]. При этом ока-залось, что спектрально-кинетические характеристики фотоиндуцированной формы этих ИСПП не зависели в исследованных пределах ни от интенсивности ($I = 10 \div 10^4$ Вт/см²), ни от концентрации фотохромных соединений ($C = 10^{-2} \div 10^{-5}$ М).

В данном сообщении рассматривается обнаруженное нами различие в механизме и продуктах реакции фотоокрашивания ИСПП с электроакцепторными заместителями в бензпирановой части молекул при активации растворов этих соединений излучением четвертой гармоники неодимового ($\lambda_{\text{в}}=265$ нм, $\tau_{\text{в}}=30$ нс; $E=0.05$ Дж) и второй гармоники рубинового лазера ($\lambda_{\text{в}}=347$ нм, $\tau_{\text{в}}=30$ нс; $E=0.1$ Дж).

Спектрально-кинетические исследования этанольных и циклогексановых растворов 1,3,3-триметил-6-нитро (ИСПП I) и 6'-карбонилспиро-[(2',Н,1'-бензпиран)-2,2'-индолина] (ИСПП II) проводилось методом лазерной наносекундной спектроскопии на установке, описанной ранее [2].

При возбуждении растворов этих соединений лазерным излучением с $\lambda_{\text{в}}=265$ нм спектрально-кинетические характеристики фотоиндуцированной формы резко отличались от соответствующих характеристик фотопродуктов, возникающих под действием лазерного импульса с $\lambda_{\text{в}}=347$ нм. Действительно, как видно из сравнения кривых, представленных на рис. 1 и 2, спектры поглощения окрашенной формы исследованных соединений, регистрируемые непосредственно после облучения растворов лазерным импульсом с $\lambda_{\text{в}}=265$ нм (рис. 1, 4; рис. 2, 3), подобны спектрам поглощения лишь

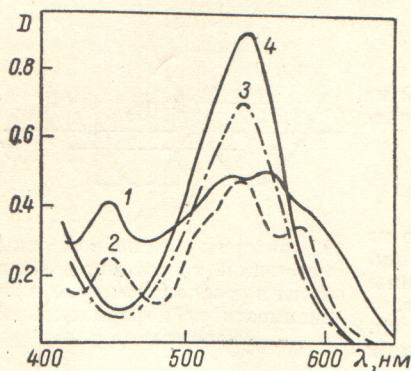


Рис. 1. Спектры поглощения этанольного раствора ИСПП I ($C=2 \cdot 10^{-4}$ М, $l=0.15$ см), активированного излучением с $\lambda_{\text{в}}=347$ нм при длительности зондирующего импульса $\tau_{\text{з}}=40$ (1), 200 нс (2), термически стабильного транс-стереоизомера фотоиндуцированной формы (3) и излучением с $\lambda_{\text{в}}=265$ нм при $\tau_{\text{з}}=100$ нс (4).

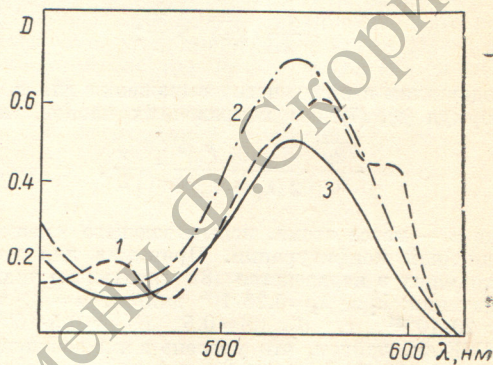


Рис. 2. Спектры поглощения этанольного раствора ИСПП II ($C=2 \cdot 10^{-4}$ М, $l=0.15$ см), активированного излучением с $\lambda_{\text{в}}=347$ нм при $\tau_{\text{з}}=200$ нс (1), термически стабильного транс-стереоизомера фотоиндуцированной формы (2) и излучением с $\lambda_{\text{в}}=265$ нм при $\tau_{\text{з}}=100$ нс (3).

стабильных транс-стереоизомеров, образующихся после облучения раствора светом с $\lambda_{\text{в}}=347$ нм и термического превращения короткоживущих цис-цисоидных и транс-стереоизомеров (рис. 1, 2 и 1; рис. 2, 1).

Из результатов кинетического исследования следует, что нарастание поглощения в максимумах полос окрашенной формы ИСПП, индуцированной излучением с $\lambda_{\text{в}}=265$ нм, происходило только в течение времени, равного длительности лазерного импульса. Спонтанные процессы окрашивания растворов после окончания импульса не наблюдались. Эти данные с учетом экспериментально установленного нами отсутствия влияния кислорода на процесс фотоокрашивания растворов ИСПП свидетельствуют о различии в механизме фотоокрашивания растворов этих соединений при активации лазерным излучением с $\lambda_{\text{в}}=265$ и 347 нм.

Различие состоит в том, что в процессе окрашивания фотохромных спиропиранов данного типа излучением с $\lambda_{\text{в}}=265$ нм, по-видимому, не участвуют триплетное состояние и короткоживущие цис-цисоидный и транс-стереоизомеры, а сразу возникает термически стабильный транс-стереоизомер фотоиндуцированной формы.

Анализ спектров поглощения исходной формы ИСПП I и II [4] показывает, что возбуждение растворов излучением с $\lambda_{\text{в}}=347$ нм осуществляется в первое синглетное возбужденное состояние в области 0—0-перехода, а излучением с $\lambda_{\text{в}}=265$ нм — в более высоко расположенные синглетные состояния. Эффективность фотоокрашивания исследованных ИСПП под действием коротковолнового лазерного УФ излучения, происходящего, как известно, на франк-кондоновских уровнях, по-видимому, настолько велика, что не удалось зарегистрировать короткоживущие фотопродукты, проявляющиеся при фотоиндуцированном переводе молекул в первое синглетное возбужденное состояние длинноволновым лазерным УФ импульсом, частота которого близка к 0—0-переходу. В последнем случае, по-видимому, имеет место эффективная как внутренняя, так и интеркомбинационная конверсия энергии электронного возбуждения и как следствие этого возникает набор фотопродуктов. Эти выводы согласуются с данными о спектральной зависимости квантовых выходов люминесценции

и фотоокрашивания индолиновых спиропиранов [5, 6] и хроменов [6]. В частности, для ИСПП I показано, что с увеличением энергии возбуждающих фотонов квантовый выход фотоокрашивания спиропирана возрастал, а квантовый выход фосфоресценции падал [5].

Таким образом, изложенные выше результаты, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что ход прямой фотореакции фотохромных спиропиранов существенно зависит от природы электронно-возбужденного состояния. Как показано, это проявляется в различии как механизма процесса фотоокрашивания, так и природы фотопроцессов.

Обнаруженная спектральная зависимость процесса фотоокрашивания ИСПП с электроноакцепторными заместителями в бензпирановой части молекул открывает перспективы создания фотохромных систем с оптически управляемыми свойствами.

Литература

- [1] В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский. Опт. и спектр., 42, 79, 1977.
- [2] В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, С. Г. Кузьмин, В. А. Барачевский. Опт. и спектр., 37, 378, 1974.
- [3] В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский. Опт. и спектр., 37, 1174, 1974.
- [4] И. Л. Белайц, Т. Д. Платонова. Опт. и спектр., 35, 218, 1973.
- [5] Г. И. Лашков, А. В. Шаблия. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1569, 1968.
- [6] N. W. Tuer, R. S. Becker. J. Am. Chem. Soc., 92, 1289, 1295, 1970; R. S. Becker et al. J. Chem. Phys., 50, 239, 1969.

Поступило в Редакцию 5 декабря 1977 г.

УДК 539.194

РАСЧЕТ КВАДРАТИЧНЫХ—КВАРТИЧНЫХ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ *ab initio* С ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ОЦЕНКОЙ ИНТЕГРАЛОВ

В. И. Первозчиков и Л. А. Грибов

В сообщениях [1-3] приводились данные расчетов квадратичных силовых постоянных ряда двухатомных и малых многоатомных молекул, выполненных по методу МО ЛКАО ССП с различными дифференцированными оценками всех интегралов [4-6]. Было показано, что подобные расчеты обеспечивают точность, не уступающую при сопоставимых условиях точности последовательных *ab initio* расчетов. Дифференцированные оценки интегралов позволили при этом значительно упростить расчетные алгоритмы и существенно сократить затраты машинного времени.

В данном сообщении приводятся результаты расчетов (см. таблицу) квадратичных (k_2), кубических (k_3) и квартичных (k_4) силовых постоянных двухатомных молекул, полученные с помощью описанного в работе [6] приближенного неэмпирического метода. Расчеты проводились в однодетерминантном приближении в минимальном слеитеровском базисе. Все одноэлектронные одно- и двухцентровые, двухэлектронные одноцентровые и содержащие на одном из центров распределенную S -плотность двухцентровые кулоновские и гибридные интегралы вычислялись точно с помощью известных из атомной теории методов и универсального разложения одноэлектронной L -функции по вспомогательным экспоненциальным интегралам [7]. Все остальные двухэлектронные интегралы вычислялись по приближенной интерполяционной формуле [8] и по формуле Малликена с введением поправочных модельных диполей для расчета одноцентровых и двухцентровых плотностей.

Вычисление силовых констант проводилось путем численного дифференцирования степенного полинома $P_n(R_{AB})$ (при $n=6-8$), аппроксимирующего потенциальную кривую, рассчитанную в широком интервале межатомных расстояний $0.5 \leq R_{AB} \leq 7$ ат. ед.

Анализ данных показывает, что приближенный неэмпирический метод [6] позволяет получать значения силовых констант, включая константы более высокого порядка (k_3) и (k_4) удовлетворительно согласующимися по точности с обычными *ab initio* расчетами.