

**Значения квадратичных (k_2), кубических (k_3) и квадратичных (k_4)
силовых постоянных (в ат. ед.) двухатомных молекул,
рассчитанных точно и с помощью приближенного метода**

| Молекула | Наш расчет | Точный расчет | Эксперимент |
|-----------------|--------------|---------------|-------------|
| LiH | k_2 0.080 | 0.073 | 0.066 |
| | k_3 -0.105 | -0.107 | -0.116 |
| | k_4 0.179 | 0.154 | 0.154 |
| H_2^+ | k_2 0.093 | 0.071 | 0.109 |
| | k_3 -0.145 | -0.116 | -0.161 |
| | k_4 0.189 | 0.212 | 0.174 |
| FH | k_2 0.701 | 0.924 | 0.620 |
| | k_3 -1.008 | -1.616 | -1.498 |
| | k_4 2.732 | 3.815 | 2.391 |
| BH | k_2 0.251 | 0.219 | 0.195 |
| | k_3 -0.518 | -0.489 | -0.502 |
| | k_4 1.002 | 0.990 | 0.997 |
| H_2 | k_2 0.412 | 0.409 | 0.369 |
| | k_3 -0.945 | -1.193 | -1.264 |
| | k_4 1.097 | 1.384 | 1.162 |
| NH | k_2 0.245 | 0.233 | 0.387 |
| | k_3 -0.812 | -0.789 | -1.334 |
| | k_4 2.413 | 2.013 | 3.570 |
| CH ⁺ | k_2 0.294 | 0.322 | 0.263 |
| | k_3 -0.454 | -0.444 | -0.496 |
| | k_4 0.684 | 0.657 | — |
| F ₂ | k_2 0.621 | 0.605 | 0.304 |
| | k_3 -0.638 | -0.696 | -0.435 |
| | k_4 0.514 | 0.566 | 0.345 |

Примечание. Данные точного расчета и эксперимента взяты из работ [3, 10].

Литература

- [1] В. И. Перевозчиков, Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 38, 510, 1975.
- [2] В. И. Перевозчиков, Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 41, 332, 1976.
- [3] В. И. Перевозчиков, Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 42, 203, 1977.
- [4] В. И. Перевозчиков, Л. А. Грибов. ЖСХ, 15, 958, 1974.
- [5] В. И. Перевозчиков, Л. А. Грибов. ТЭХ, 11, 369, 1975.
- [6] Л. А. Грибов, А. В. Ниукканен, В. И. Перевозчиков. ДАН СССР, 221, 104, 1975.
- [7] А. В. Ниукканен. ЖСХ, 15, 952, 1974.
- [8] А. В. Ниукканен, В. Н. Тимонин, Л. А. Грибов. ЖСХ, 16, 104, 1975.
- [9] В. П. Морозов, В. В. Россихин. Усп. хим., 40, 349, 1971.
- [10] P. Emredocles. J. Chem. Phys., 46, 4474, 1967.

Поступило в Редакцию 12 декабря 1977 г.

УДК 539.194.01

О ВЛИЯНИИ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ n -ЭЛЕКТРОНОВ НА СПИН-ОРБИТАЛЬНУЮ СВЯЗЬ $n\pi^*$ И $\pi\pi^*$ -СОСТОЯНИЙ

С. Рашев и В. Г. Плотников

Одним из положений спектрально-люминесцентной систематики молекул [1-3] является утверждение о том, что величина спин-орбитальной связи $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний различной мультиплетности относительно велика и составляет ~ 10 см⁻¹ [2]. Эта оценка была получена с использованием модели, в которой предполагается полная локализация n -электронов на гетероатоме. Волновая функция n -орбиталей для атомов O и S в группах C=O, NO₂. C=S представляется при этом p -атомной орбиталью, а для атома N молекул N-гетероциклов — sp^2 -гибридной атомной орбиталью. В по-

следние годы были выполнены расчеты молекул методом молекулярных орбиталей с учетом всех валентных электронов [4-10]. Результаты этих расчетов показывают, что n -электроны заметно делокализованы по σ -орбиталям молекулы. Вследствие этого необходимо выяснить, к каким изменениям величины спин-орбитальной связи $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний может привести учет делокализации n -электронов.

Матричный элемент спин-орбитального взаимодействия $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний при соответствующем выборе системы координат в одноцентровой аппроксимации [11] равен [12]

$$\beta = - \sum_{\nu} c_{\nu n} c_{\nu \pi} \frac{\xi_{\nu}}{2} \quad (1)$$

где $c_{\nu n}$ — коэффициенты разложения n -орбитали при p -функции ν -атома, $c_{\nu \pi}$ — коэффициенты разложения π -орбитали по p -атомным функциям, ξ_{ν} — константа мультиплетного расщепления ν -атома в np -конфигурации [13].

Значения $|\beta_I|$ и $|\beta_{dI}|$ в см^{-1} для различных молекул

| Молекула | $ \beta_I $ | $ \beta_{dI} $ | Ссылка |
|-----------------|-------------|----------------|--------|
| Формальдегид | 50.0 | 40.8 | [4] |
| Ацетон * | 30.5 | 22.7 | [5] |
| Бензальдегид * | 10.7 | 6.1 | [6] |
| Акролеин | 32.3 | 28.3 | [7] |
| Фуран | 23.5 | 17.7 | [7] |
| 2-Бутанон * | 30.9 | 21.2 | [6] |
| Циклопентанон * | 34.3 | 27.6 | [8] |
| R-хинон | 27.7 | 15.8 | [9] |
| C1-бензол | 67.0 | 61.5 | [10] |

* Для этих молекул использованы значения $c_{\nu \pi}$ для π^* -орбиталей, что соответствует спин-орбитальному взаимодействию $T_{n\pi^*}$ - и S_0 -состояний.

В таблице приведены результаты вычисления β в модели с локализацией n -электрона на гетероатоме (β_I), когда $c_{\nu n}$ отлично от нуля только на гетероатоме, и в модели, учитывающей делокализацию n -электронов (β_{dI}), с использованием $c_{\nu n}$ и $c_{\nu \pi}$, полученных в работах, указанных в последнем столбце таблицы.

Из данных таблицы видно, что учет делокализации n -электронов приводит к заметному уменьшению спин-орбитальной связи $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний, по порядку величины она по-прежнему составляет $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Эта величина и была использована при оценках значений констант скоростей радиационных и безызлучательных процессов с участием T_{π} -состояний [2, 14].

Независимость порядка величины $|\beta|$ от делокализации n -электронов обусловлена тем, что величина ξ_{ν} имеет наибольшее значение для гетероатома (ξ_{ν} пропорциональна заряду ядра ν в четвертой степени) и волновая функция n -орбиталей имеет резкий максимум в области расположения гетероатома [4-10].

Истинное значение $|\beta|$ заключено в интервале между $|\beta_I|$ и $|\beta_{dI}|$, поскольку при $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждении должна происходить эффективная локализация n -орбитали на гетероатоме вследствие возрастания кулоновского взаимодействия электрона с ядром гетероатома.

Литература

- [1] Р. И. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин. ЖФХ, 40, 1154, 1966.
- [2] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 20, 589, 1966; 22, 735, 1967; 23, 39, 1967.
- [3] Д. Н. Шигорин. Ж. ВХО им. Л. И. Менделеева, 20, 32, 1975.
- [4] M. Jungen, H. Labhart, G. Wagniere. Theor. Chim. Acta (Berl.), 4, 305, 1966.
- [5] W. Chandler, L. Goodman. J. Mol. Spectr., 36, 141, 1970.
- [6] J. M. Hollas, E. Gregorek, L. Goodman. J. Chem. Phys., 49, 1745, 1968.
- [7] M. Jungen, H. Labhart. Theor. Chim. Acta (Berl.), 9, 343, 1968.
- [8] S. F. Richardson, D. D. Shillady, J. E. Bloor. J. Phys. Chem., 75, 2466, 1971.
- [9] M. F. Merienne-Lafere, H. P. Trommsdorff. J. Chem. Phys., 64, 3791, 1976.
- [10] Л. В. Орловская, А. Ф. Терпугова. Изв. вузов, физика, № 8, 134, 1974.

- [11] I. L. Ginsburg, L. Goodman. *Mol. Phys.*, 15, 441, 1968.
 [12] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. «Мир», М., 1972.
 [13] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. ФМ, М., 1963.
 [14] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих, В. М. Комаров. *Опт. и спектр.*, 43, 1072, 1977.

Поступило в Редакцию 19 декабря 1977 г.

УДК 537.531 : 535.37 : 548.0

АКТИВАТОРНАЯ ВСПЫШКА РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРИСТОГО МАГНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

Г. М. Захаров, Т. И. Никитинская, Н. М. Никулин и В. М. Рейтеров

При исследовании рентгенолюминесценции (РЛ) монокристаллов MgF_2-Mn ранее было обнаружено явление вспыхивающего разгорания люминесценции (ВРЛ) в активаторной полосе при повторном возбуждении образцов рентгеновскими лучами [1]. Было высказано предположение, что явление ВРЛ обусловлено рекомбинацией электронов на дырочных активаторных центрах.

В настоящей работе продолжено изучение процессов, приводящих к формированию вспышки у кристаллов MgF_2-Mn . Установлено, что синхронно с процессом накопления светосуммы вспышки у исследованных образцов [1] происходит увеличение интенсивности РЛ в полосе 420 нм, за которую ответственны M -центры типа C [2].

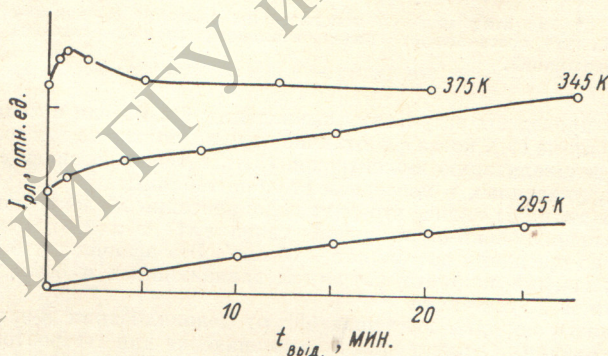


Рис. 1. Кинетика разгорания РЛ в полосе 420 нм кристалла $MgF_2-0.001$ мол.% Mn .

На рис. 1 показана кинетика увеличения интенсивности люминесценции в полосе 420 нм в зависимости от времени выдерживания между двумя последующими облучениями. Коэффициент корреляции процессов накопления светосуммы вспышки и усиления люминесценции в полосе 420 нм оказался равным $K=1.00 \pm 0.04$, что свидетельствует о несомненной их зависимости. Изучение изменения спектров поглощения кристаллов MgF_2-Mn в зависимости от времени выдерживания после предварительного облучения подтверждает факт увеличения концентрации M -центров типа C : наблюдается рост полосы поглощения 370 нм (рис. 2). Во избежание обесцвечивания F -полосы поглощения спектры снимались на автоматическом спектрофотометре с минимальным временем измерения. Обращает на себя внимание характер изменения спектров поглощения: увеличение концентрации M -центров происходит без изменения концентрации F -центров. При этом наблюдается некоторое усиление поглощения другими типами M -центров, следовательно, рост полосы поглощения 370 нм не может быть объяснен переориентацией различных типов агрегатных центров окраски.

Во фтористом магнии, имеющем структуру рутила, доминируют дефекты в анионной подрешетке. Энергия активации миграции анионных вакансий составляет порядка 0.7 эВ [3]. Энергия активации процесса накопления светосуммы вспышки в MgF_2 несколько зависит от концентрации марганца и для кристалла, содержащего 0.001 мол.% Mn , равна 0.6 ± 0.05 эВ.