

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 электроакцепторными заместителями в бензпирановой части молекул открывает перспективы создания фотохромных систем с оптически управляемыми свойствами.

Литература

- [1] В. А. Мури́н, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский. Опт. и спектр., 42, 79, 1977.
- [2] В. А. Мури́н, В. Ф. Манджиков, С. Г. Кузьмин, В. А. Барачевский. Опт. и спектр., 37, 378, 1974.
- [3] В. А. Мури́н, 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. Шабля. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1569, 1968.
- [6] N. W. Tuer, R. S. Vesker et al. J. Am. Chem. Soc., 92, 1289, 1970; R. S. Vesker 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 quartичных (k_4) силовых постоянных двухатомных молекул, полученные с помощью описанного в работе [6] приближенного неэмпирического метода. Расчеты проводились в однодетерминантном приближении в минимальном слейтеровском 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.

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 [9, 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. Empedocles. 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. Раев 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 $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ [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-