

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1975 г.

ТОМ XLIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.2;541.571.35.

## СОГЛАСОВАНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ТЕОРИИ МОЛЕКУЛ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

*И. А. Мисуркин и А. А. Овчинников*

Обсуждены различные методы выбора параметров модельного  $\pi$ -электронного гамильтониана. Рассмотрены некоторые аспекты взаимодействия  $\pi$ -электронов с  $\sigma$ -остовом. Проанализированы возможности различных методов расчета электронного строения молекул и радикалов с сопряженными связями.

Библиография — 90 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	393
2. Различные методы определения параметров модельного гамильтониана $\pi$ -электронов . . . . .	394
3. Вопросы взаимодействия $\pi$ -электронов с $\sigma$ -остовом . . . . .	397
4. Распределение спиновой плотности в радикалах . . . . .	401
5. Некоторые современные методы расчета электронной структуры молекул, отличные от метода Паризера — Парра — Попла . . . . .	406

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Современная теория электронного строения соединений с сопряженными связями использует так называемое  $\pi$ -электронное приближение, которое подробно проанализировано в обзоре<sup>1</sup>. Согласно этому приближению можно получить все наблюдаемые характеристики сопряженных многоэлектронных систем, если при квантовохимическом расчете явно рассмотреть одни  $\pi$ -электроны. Свойства  $\pi$ -электронов задаются эффективным модельным гамильтонианом<sup>1</sup>:

$$H = \sum_{p,q,\eta} h_{pq} c_{p\eta}^+ c_{q\eta} + \sum_{p,q,\eta,\rho} \gamma_{pq} c_{p\eta}^+ c_{p\eta} c_{q\rho}^+ c_{q\rho} \quad (1)$$

Здесь  $c_{p\eta}^+$  ( $c_{p\eta}$ ) — операторы рождения (уничтожения) электрона со спином  $\eta$  в состоянии с функцией  $\varphi_p$  ( $\mathbf{r}$ ), которая локализована на атоме  $p$ ;  $h_{pq}$  — одноэлектронный параметр кинетической энергии и энергии притяжения к  $\sigma$ -остову;  $\gamma_{pq}$  — параметр кулоновского отталкивания  $\pi$ -электронов, находящихся на атомах  $p$  и  $q$ .

Представление вторичного квантования в нашем обзоре используется минимально: при записи гамильтониана и некоторых других операторов и при обсуждении вывода важных результатов, полученных Линдербергом (в разделе 2, а).

В настоящем обзоре мы уделим основное внимание проблеме адэкватности метода расчета и рассчитываемой характеристики молекулы, а также вопросу соответствия полуэмпирических параметров ( $h_{pq}$ ,  $\gamma_{pq}$  и т. д.) методу расчета. Будут рассмотрены также некоторые вопросы взаимодействия  $\pi$ -электронов с  $\sigma$ -остовом, когда вопрос о  $\pi$ -электронном приближении и его возможностях ставится наиболее остро.

## 2. РАЗЛИЧНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЬНОГО ГАМИЛЬТОНИНА $\pi$ -ЭЛЕКТРОНОВ

Рассмотрим некоторые методы, или схемы параметризации эффективного модельного гамильтониана, которые отличаются от двух универсальных схем (схема 1 и схема 2) параметризации, рассмотренных в обзоре<sup>1</sup>. Все эти схемы, как правило, приводят к хорошему согласию с экспериментом и к близким значениям параметров эффективного гамильтониана. Таковы схемы параметризации для сопряженных систем с гетероатомами N и O<sup>2</sup>, с аминогруппами<sup>3</sup>, для сопряженных углеводородов<sup>4</sup>. В этих работах авторы несколько изменили общепринятые значения параметров, чтобы добиться лучшего описания экспериментальных данных для молекул определенного типа. В работе<sup>5</sup> рассчитаны гетероциклические сопряженные молекулы с атомами N, O, S, а в последующей работе<sup>6</sup> предложены довольно громоздкие формулы, с помощью которых (используя слейтеровские  $2p_z$ -функции) с хорошей точностью воспроизведены все эмпирические параметры работы<sup>5</sup>. Эти формулы получены из модельных физических представлений о системе  $\pi$ -электронов и  $\sigma$ -остове.

Такой способ параметризации удобен при машинных расчетах и по форме (но не по существу) менее эмпиричен, чем схема 1. Эмпирическая информация, как и в схеме 2, заключена в величинах эффективных зарядов слейтеровских функций и в специальном виде формул для параметров<sup>1, 6</sup>.

Простые схемы параметризации метода ППП (отбрасывание параметров кулоновского взаимодействия электронов на несоседних атомах, пренебрежение зависимостью  $\beta_{\mu\nu}$  от  $R_{\mu\nu}$  и т. п.) использованы при расчете полизамещенных бензола и пятичленных гетероциклов с атомами N, O и S<sup>7</sup>, азабензолов и азанафталинов<sup>8</sup>, замещенных бензола, пиридинов и пиридидонов<sup>9</sup>. Интересно отметить, что оптимальные значения одних и тех же параметров модельного гамильтониана для молекул разных гомологических рядов, как правило, несколько отличаются. Это типично для полуэмпирической теории.

В одной из схем параметризации углеводородов<sup>10, 11</sup> для определения  $\gamma_{\mu\nu}$  и  $\beta_{\mu\nu}$  использованы энергии возбуждения бензола (как в старом методе Паризера и Парра<sup>12</sup>) и потенциал ионизации бензола. Если энергии возбуждения (в приближении НДП) зависят от разностей  $\gamma_{\mu\nu}$ , то в выражение для потенциала ионизации с использованием соотношения Купманса входят сами величины  $\gamma_{\mu\nu}$ . В результате для бензола были найдены несколько необычные значения параметров:  $\beta_{cc} = -2,4 \text{ эв}$ ,  $\gamma_{11} = -9,4 \text{ эв}$ <sup>10</sup> или  $\beta_{cc} = -2,5 \text{ эв}$ ,  $\gamma_{11} = 8,2 \text{ эв}$ <sup>11</sup>. Остальные  $\gamma_{\mu\nu}$  оценивались по формулам типа Матага — Нишимото<sup>12</sup>.

Нам кажется более естественным либо использовать скорректированное соотношение Купманса (см.<sup>1</sup>, формула (32)), либо компенсировать

неточности соотношения Купманса введением специального параметра  $\Delta W_0$  (см.<sup>1</sup>, формулы (15)–(17)), как это было сделано в схеме 1. Тем более, что улучшения, вносимые новыми параметрами, незначительны. Например энергия  $S \rightarrow T$ -перехода в антрацене  $\Delta E = 1,84$  эв (эксперимент),  $\Delta E = 1,79$  эв (с новыми параметрами<sup>10</sup>),  $\Delta E = 1,66$  эв (по схеме ППП с учетом возбужденных конфигураций, построенных на хюккелеских MO<sup>13</sup>).

### a. Метод Линдерберга для вычисления резонансных интегралов

Новые возможности для создания единой схемы параметризации эффективного гамильтониана открылись после работы Линдерберга<sup>14</sup>. Для вычисления резонансного интеграла  $\beta_{\mu\nu}$  или параметра  $h_{\mu\nu}$  в гамильтониане ППП (1) Линдерберг использовал известное соотношение квантовой механики, выражающее импульс  $\mathbf{p}$  через коммутатор

$$[\mathbf{r}, H] \equiv \mathbf{r}H - H\mathbf{r}$$

координаты  $\mathbf{r}$  и гамильтониана  $H$ :

$$i\hbar \frac{d\mathbf{r}}{dt} = [\mathbf{r}, H] = i\hbar \frac{\mathbf{p}}{m}. \quad (2)$$

Здесь  $H$  — гамильтониан ППП (1),  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса электрона. Операторы  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$  в представлении вторичного квантования выражаются через операторы рождения и уничтожения электрона следующим образом:

$$\mathbf{r} = \sum_{q,\eta} \mathbf{R}_q c_{q\eta}^+ c_{q\eta}, \quad \mathbf{p} = \sum_{v \neq s, \eta} \mathbf{p}_{vs} c_{v\eta}^+ c_{s\eta} \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{R}_q$  — координата атома  $q$ , с которым связана базисная функция  $\varphi_q(\mathbf{r})$ . Матричный элемент  $\mathbf{p}_{vs}$  имеет вид ( $v$  и  $s$  — соседи):

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{vs} &= \int \varphi_v(\mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) \varphi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) (-i\hbar \nabla) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= i\hbar \nabla_R \int \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -i\hbar \nabla_R S(R). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_v$ ,  $S(R)$  — интеграл перекрывания  $\varphi_s(\mathbf{r})$  и  $\varphi_v(\mathbf{r})$ .

Используя формулы (1), (3), (4), получим из (2) соотношение между параметром гамильтониана  $h_{vs}$  и матричным элементом импульса  $\mathbf{p}_{vs}$

$$i\hbar \mathbf{p}_{vs} = h_{vs} (\mathbf{R}_v - \mathbf{R}_s),$$

или, наконец, получаем следующую формулу для вычисления резонансного интеграла

$$h_{vs} \equiv \beta_{vs}(R) = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{R} \frac{dS}{dR}, \quad R = |\mathbf{R}_v - \mathbf{R}_s| \quad (5)$$

В качестве атомных  $2p_z$ -функций, из которых с помощью процедуры ортогонализации Левдина<sup>15</sup> были построены функции  $\varphi_s(\mathbf{r})$ , использовались слейтеровские функции с  $Z_{\text{эфф.}} = 3,18$  для углерода и  $Z_{\text{эфф.}} = 3,8$  для азота, а также функции Хартри — Фока для этих атомов. Результаты расчета (вместе с некоторыми уточнениями<sup>16</sup>) для связей бензола, этилена и CN-связи анилина приведены в табл. 1. Оказалось, что найденные значения  $\beta_{\text{CN}}$  и  $\beta_{\text{CC}}$  близки к эмпирическим значениям, определенным по спектрам поглощения.

Схема Линдерберга для вычисления резонансных интегралов применялась для расчета ряда молекул с гетероатомами<sup>17, 18</sup>. Оказалось, что результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом и близки к результатам расчета с обычными схемами параметризации<sup>19</sup>.

ТАБЛИЦА 1

Значения резонансных интегралов, вычисленные по методу Линдерберга<sup>14</sup>. Верхняя цифра — расчет со слейтеровскими функциями, нижняя — с хартри-фоковскими функциями атомов С и N. В последних столбцах — значения резонансных интегралов ( $-\beta$ ) для бензола по уточненному расчету со слейтеровскими функциями с разными  $Z^{16}$

Молекула	Обозначение резонансного интеграла	С—С-связь			
		$R$ , Å	$-\beta(R)$ , эв	$Z = 3,18$	$Z = 2,58$
Этилен	$\beta_{12}$	1,34	2,685 2,588		
Бензол	$\beta_{12}$	1,4	2,42 2,38	2,27	2,47
	$\beta_{13}$	2,42	0 0	-0,05	-0,02
	$\beta_{14}$	2,8	0,14 0,19	0,08	0,13
СN-связь					
Анилин	$\beta_{CN}$	1,47	1,75 1,77		

Установление соотношений между параметрами теории, типа соотношения Линдерберга (5), кажется нам плодотворным путем для развития теории и для достижения ее внутренней согласованности.

Отметим неточности в выводе соотношения (5), который заимствован нами из работы Линдерберга<sup>14</sup>. Как следует из этого вывода, интеграл перекрывания  $S$  вычисляется с ортогональными функциями  $\varphi_p(r)$ . Поэтому для  $\varphi_s(r)$  и  $\varphi_p(r)$  ( $s \neq p$ ) интеграл перекрывания  $S=0$ , что не мешает производной  $dS/dR$  быть отличной от нуля. Однако функции  $\varphi_p(r)$  являются суперпозициями неортогональных атомных функций  $\chi_i(r)$   $2p_z$ -типа, локализованных на атомах  $i$  (см. подробнее обзор<sup>1</sup>):

$$\varphi_p(r) = \sum_i \chi_i(r) c_{ip}$$

Поэтому в формулах (3) и в последующем рассмотрении  $R_q$  не является координатой атома  $q$ . Формально  $R_q$  — диагональный матричный элемент от  $r$ , вычисляемый с функциями  $\varphi_q(r)$

$$R_q = \int \varphi_q(r) r \varphi_q(r) d r$$

В то же время настоящая координата атома  $q$ , которую теперь обозначим через  $R_q^0$ , равна диагональному матричному элементу от  $r$  с функциями  $\chi_q(r)$ :

$$R_q^0 = \int \chi_q(r) r \chi_q(r) d r,$$

и легко видеть, что  $R_q \neq R_q^0$ . Кроме того, формула (3) для оператора  $r$  неточна еще и потому, что в ней опущены не равные нулю недиагональные по индексам  $p$  и  $q$  матричные элементы с функциями  $\varphi_p(r)$ . Точная формула для оператора  $r$  имеет вид:

$$r = \sum_{pq,\eta} R_{pq} c_{p\eta}^+ c_{q\eta}, \quad R_{pq} = \int \varphi_p(r) r \varphi_q(r) d r.$$

Эти неточности были исправлены в последующих работах\*, однако мы не будем останавливаться на этом вопросе подробнее\*\* из-за довольно громоздких выражений.

Идея Линдерберга, использующая фундаментальное соотношение между координатой и импульсом, кажется нам более привлекательной и плодотворной, чем прямое вычисление  $\beta_{\mu\nu}$  с заданными функциями и с потенциалами типа Гепперт-Майер и Скляра (см. например, <sup>6</sup>, где вычисленные значения  $\beta_{\mu\nu}$  были очень близки к полуэмпирическим значениям). В то же время мы считаем, что в будущем необходимо провести внимательное сопоставление этих двух способов вычисления  $\beta_{\mu\nu}$ .

### 3. ВОПРОСЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $\sigma$ -ЭЛЕКТРОНОВ С $\sigma$ -ОСТОВОМ

Вопросы взаимодействия  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов всегда были интересны для полуэмпирической теории сопряженных систем, поскольку при этом выясняются пределы применимости  $\pi$ -электронной теории и раскрывается смысл используемых полуэмпирических формул.

#### а. Перемешивание одноэлектронных $\sigma$ и $\pi$ -уровней энергии в сопряженных молекулах

В последнее время появились работы, указывающие на перемешивание одноэлектронных  $\sigma$ - и  $\pi$ -уровней энергии в сопряженных системах, что, казалось бы, свидетельствует против  $\pi$ -электронного приближения. Так, анализ экспериментов по фотоионизации бензола<sup>23, 24</sup> показал, что в бензоле между заполненными  $\pi$ -уровнями энергии расположен заполненный  $\sigma$ -уровень. Подобная картина с перемешиванием  $\sigma$ - и  $\pi$ -уровней энергии следует и из многочисленных расчетов разных молекул в приближении ССП, что вызвало оживленную дискуссию<sup>25</sup>.

Для многих исследователей сообщения о таком перемешивании  $\sigma$ - и  $\pi$ -уровней явились большой неожиданностью. Ведь до сих пор все свойства сопряженных систем, включая спектры поглощения, очень хорошо объяснялись с помощью одних  $\pi\pi^*$ -переходов. Примирить весь предшествующий опыт квантовой химии сопряженных систем с фактом перемешивания  $\sigma$ - и  $\pi$ -уровней энергии можно было лишь при наличии слабого взаимодействия между системами  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов. Так оно и оказалось.

В результате исследования вероятностей переходов методом Хюккеля для всех валентных электронов нафталина и антрацена<sup>25</sup> было найдено, что вероятности переходов (силы осцилляторов) для переходов  $\sigma \rightarrow \pi^*$  на 3—4 порядка меньше, чем для переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$ . При  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходах излучение поляризовано перпендикулярно плоскости сопряженных молекул, поскольку вклад в амплитуду перехода (в одноцентровом приближении) дают только матричные элементы типа<sup>25</sup>:

$$I = \langle \Phi_{s_i} | z | \Phi_{z_i} \rangle.$$

Здесь  $\Phi_{s_i}$  и  $\Phi_{z_i}$ — $2s$  и  $2p_z$ —функции атома  $i$ . Величина  $I \leq a_0$  ( $a_0$ —боровский радиус) и не зависит от размеров молекулы и номера атома  $i$ .

При  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходах излучение поляризовано в плоскости молекулы, причем вклад в амплитуду перехода дают матричные элементы типа

$$X_1 = \langle \Phi_{z_i} | X | \Phi_{z_i} \rangle, \quad Y_1 = \langle \Phi_{z_i} | y | \Phi_{z_i} \rangle.$$

\* В работах Линдерберга<sup>20</sup> и Джага<sup>21</sup>.

\*\* В недавней работе<sup>22</sup> проведено обсуждение различных аспектов использования и толкования формулы (5).

$X_1$  и  $Y_1$  являются, по существу, координатами атомов  $i$ , так что их величины соизмеримы с размерами сопряженной молекулы, значительно превышая  $a_0$ .

Существует еще одна причина, уменьшающая вероятность  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходов. Если записать две MO, участвующие в  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходе:

$$\psi^\sigma = \sum_i c_i^\sigma \varphi_{s_i} + \text{члены с } \varphi_{x_i}, \varphi_{y_i}$$

$$\psi^\pi = \sum_i c_i^\pi \varphi_{z_i},$$

то амплитуда перехода  $\sigma \rightarrow \pi^*$  примет вид

$$\langle \psi^\sigma | z | \psi^\pi \rangle = \langle \varphi_{s_i} | z | \varphi_{z_i} \rangle \sum_i c_i^\sigma c_i^\pi = I \sum_i c_i^\sigma c_i^\pi. \quad (6)$$

Оказалось, что эта амплитуда мала еще и потому, что для верхних занятых  $\sigma$ -орбиталей, как правило, малы коэффициенты  $c_i^\sigma$ .

Этот анализ показывает, что линии  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходов должны быть гораздо слабее линий  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, которые доминируют в экспериментальном спектре. Наблюдению слабых  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходов может помочь разная поляризация излучения при  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходах. Далее, вполне возможно, что при фотоионизации бензола и других молекул<sup>23, 24, 26</sup> действительно наблюдалась ионизация с заполненных  $\sigma$ -орбиталей.

Заметим, что для малых сопряженных молекул типа этилена и формальдегида  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходы (и  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходы) столь же интенсивны, как и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы. Это тоже следует из формулы (6), поскольку для этилена, например, коэффициенты  $c_i^\sigma$  относительно велики<sup>25</sup>.

### б. О расчетах неплоских сопряженных систем

Взаимодействие  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов становится существенным при рассмотрении неплоских сопряженных систем. Расчетам электронного строения таких систем посвящено очень мало работ. Например, в работах<sup>27, 28</sup> рассмотрены молекулы стильтбена и дифенилбутадиена, в которых нарушение копланарности происходит в результате поворота около центральной С—С-связи одной части молекулы относительно другой на угол  $\alpha$ . При расчете по методу ГПП использовались обычные параметры, и только резонансный интеграл центральной связи умножался на  $\cos \alpha$ . В работе<sup>28</sup> получено хорошее согласие с экспериментом для положения первого синглетного уровня энергии, а в работе<sup>27</sup> не было получено даже качественного объяснения сдвигов уровней энергии при переходе к неплоской системе.

Нам кажется, что вопрос о параметрах для неплоских сопряженных систем не может быть решен простым изменением резонансного интеграла для одной связи. Для неплоских систем становятся существенными взаимодействия между несвязанными атомами молекулы<sup>28</sup>, появляется необходимость более точно учесть отталкивание положительно заряженного  $\sigma$ -остова<sup>29</sup>. В неплоских системах орбитали  $\pi$ -электронов уже не ортогональны орбиталям электронов  $\sigma$ -остова. Поэтому, чтобы по-прежнему рассматривать  $\pi$ -электроны отдельно, т. е. сохранить  $\pi$ -электронное приближение, необходимо провести в неплоской конфигурации ортогонализацию (например, по Левдину<sup>15</sup>), орбиталей  $\pi$ -электронов к орбиталям нового  $\sigma$ -остова. Только тогда можно будет понять, каким образом изменяются эффективные параметры модельного гамильтониона  $\pi$ -электронов по сравнению с плоским случаем.

### в. Сверхтонкая структура спектров ЭПР и формула Мак-Коннела

Взаимодействие  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов легко обнаруживается методами ЭПР (и ЯМР), когда в  $\pi$ -системе появляется спиновая плотность  $\rho^\pi$ . Спиновая плотность  $\rho^\pi$  в  $\pi$ -электронных радикалах, ион-радикалах или в триплетных состояниях сопряженных молекул поляризует электроны  $\sigma$ -острова и приводит к появлению спиновой плотности  $\rho^\sigma$  в  $\sigma$ -системе. В результате контактного взаимодействия  $\rho^\sigma$  с магнитными моментами ядер сопряженной системы (если эти ядра имеют магнитные моменты), в спектре ЭПР такой молекулы или радикала появляется сверхтонкая структура (СТС). Согласно теории метода ЭПР<sup>30</sup>, величина дополнительного (сверхтонкого) расщепления зеемановской линии ЭПР от каждого магнитного ядра задается константой сверхтонкого расщепления (константой СТР). В случае углеводородов СТС спектров ЭПР зависит от констант СТР  $a_{H_i}$  протонов связей  $C_i-H_i$ .

Согласно теории Мак-Коннела и Чезнугта<sup>31</sup>, константа  $a_{H_i}$  пропорциональна обменному интегралу, вычисленному с  $2p_z$ -функциями ( $\varphi_{z_i}$ ) атома  $C_i$  и функциями основного  $\Phi_\sigma$  и возбужденного ( $\Phi_{\sigma^*}$ ) состояний электронов  $\sigma$ -связи  $C_i-H_i$ :

$$a_{H_i} = \text{const} \cdot \langle \Phi_\sigma \varphi_{z_i} | \Phi_{\sigma^*} \varphi_{z_i} \rangle. \quad (7)$$

При некоторых предположениях из формулы (7) было получено соотношение, известное как формула Мак-Коннела<sup>31</sup>

$$a_{H_i} = Q \cdot \rho_i^\pi \quad (8)$$

Здесь  $\rho_i^\pi$ —величина спиновой плотности  $\pi$ -электронов на атоме  $C_i$ , который связан с  $H_i$ ;  $Q$ —некоторая константа. Формула (8) позволила использовать результаты расчета  $\rho_i^\pi$  для интерпретации спектров ЭПР. В результате метод ЭПР стал одним из методов исследования электронной структуры сопряженных систем.

Позднее, в результате анализа систематических отклонений от формулы Мак-Коннела (8) для катион- и анион-радикалов углеводородов, эта формула была уточнена<sup>32</sup> введением зависимости  $a_{H_i}$  от  $\pi$ -электронного заряда  $q_i$  на атоме  $C_i$ :

$$a_{H_i} = (Q' + K \cdot q_i) \rho_i^\pi \quad (9)$$

Это соотношение, известное как формула Колпса—Болтона, получено из (7) при предположении, что заряд  $q_i$  влияет на  $\sigma$ -орбиталь  $C-H$ -связи<sup>32</sup>.

Детальный анализ приближений, приводящих к формуле Мак-Коннела (8), показал<sup>33</sup>, что эта формула верна лишь в нулевом приближении. Более точная формула для  $a_{H_i}$  включает как диагональные элементы матрицы спиновой плотности  $Q_{ii} \equiv \rho_i^\pi$ , так и недиагональные элементы  $Q_{ij}$  ( $Q_{ij} = c_i^0 c_j^{0*}$ , где  $c_j^0$ —коэффициент при  $j$ -й АО для МО неспаренного электрона). Эта более общая формула имеет вид<sup>33</sup>

$$a_{H_i} = -26,07 Q_{ii} - 10,40 \sum_k Q_{ik} \quad (\text{эрстед}) \quad (10)$$

(соседи  $i$ )

Похожая формула для  $a_{H_i}$  предлагалась и ранее<sup>34</sup>.

Результаты расчета  $a_{H_i}$  по формуле (10) приведены в табл. 2. Как следует из этой таблицы, формула (10) хорошо передает изменения  $a_{H_i}$  при переходе от катиона к аниону, и поэтому является формулой, обобщающей формулы Мак-Коннела (8) и Колпса—Болтона (9) одновременно.

ТАБЛИЦА 2

Константы СТР  $\alpha_{H_i}$  для  $\pm$  ионов нафталина и антрацена<sup>33</sup>

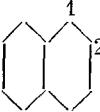
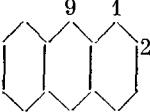
Молекула	Знак иона	Номер атома	$\alpha_{H_i}$ , э	
			эксперимент	формула (10)
	-	1	-4,90	-5,11
		2	-1,83	-1,78
	+	1	-5,54	-5,64
		2	-2,06	-1,89
	-	1	-2,74	-2,74
		2	-1,51	-1,35
		9	-5,56	-5,45
	+	1	-3,11	-2,80
		2	-1,40	-1,24
		9	-6,56	-6,68

ТАБЛИЦА 3

Оптимальные значения констант  $Q'$  и  $K$  (эрстеды) в формуле Колпы — Болтона (9) для разных методов расчета спиновой плотности<sup>36</sup>

Метод расчета спиновой плотности	$Q'$	$K$
Хюккель	35,62	16,78
Хюккель + KB <sup>37</sup>	31,50	16,86
Мак-Лечлан	25,05	18,37
НХФ	20,43	10,60
НХФ с аннигиляцией квартета	28,50	12,66

Тем не менее, формулы Мак-Коннела (8) и Колпы — Болтона (9) широко используются в полуэмпирических расчетах, поскольку они позволяют с хорошей точностью ( $\sim 10$ —15%) определять как относительные, так и абсолютные константы СТР не только для протонов, но и для других ядер ( $^{13}C$ ,  $^{15}N$  и т. д.)<sup>38</sup>. Обычно формулы (8) и (9) рассматриваются как эмпирические соотношения с константами  $Q$ ,  $Q'$  и  $K$ .

В работе<sup>36</sup> проанализированы соотношения между экспериментальными значениями констант  $\alpha_{H_i}^{\text{экспл}}$  и вычисленными значениями  $\alpha_{H_i}^{\text{выч}}$  по формулам (8) и (9) для большого числа  $\pi$ -электронных радикалов. Величины  $\rho_i^\pi$  рассчитывались 10-ю различными методами, и для каждого метода подбирались оптимальные значения констант  $Q$ ,  $Q'$  и  $K$ . Оказалось, что все методы расчета  $\rho_i^\pi$  приводят к хорошему согласию  $\alpha_{H_i}^{\text{экспл}}$  и  $\alpha_{H_i}^{\text{выч}}$ . Расхождения в среднем  $\leq 1$  э, хотя в отдельных случаях могут достигать 2—3 э. При этом оптимальные значения констант  $Q$ ,  $Q'$  и  $K$  сильно зависят от метода расчета (см. табл. 3).

Замечено также<sup>36</sup>, что оптимальные константы зависят от числа соседей атома углерода и от знака спиновой плотности на атоме. Эти тонкости формула Мак-Коннела (8) не учитывает. В этом отношении характерен пример бензильного радикала, в котором, в противоречии с формулой Мак-Коннела, отношение констант  $\alpha_{H_2}/\alpha_{H_4} < 1$ , тогда как во всех применяющихся методах расчета отношение спиновых плотностей на атомах углерода  $\rho_2^\pi/\rho_4^\pi > 1$  (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4  
Спиновые плотности, рассчитанные различными методами<sup>38</sup>

Радикал	Но- мер ато- ма	Метод расчета						$a_{H_i}^{\sigma}$   экспери- мент
		ССП	ССП+одно- кратно воз- бужденные конфигу- рации	полное КВВ	НХФ	НХФ с аннигиля- цией	Хюк- кель	
	1	0,253	0,330 <sup>a</sup>	0,413	0,553	0,387	0,333	
	2	0	-0,092	-0,140	-0,314	-0,096	0	8,99 <sup>d</sup>
	3	0,494	0,525	0,452	0,523	0,418	0,333	2,65
	4							13,40
	7	0,791	0,706 <sup>b</sup>	0,715	0,760	0,711	0,571	16,36 <sup>e</sup>
	1	0	-0,095	-0,110	-0,197	-0,062	0	-0,402
	2	0,081	0,174	0,185	0,268	0,163	0,143	5,14
	3	0	-0,058	-0,070	-0,172	-0,054	0	-0,063
	4	0,046	0,156	0,165	0,238	0,134	0,143	1,75
								6,14
	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
	7							

<sup>a</sup> согласно<sup>39</sup>; <sup>b</sup> согласно<sup>40</sup>; <sup>c</sup> согласно<sup>41</sup>; <sup>d</sup> согласно<sup>42</sup>; <sup>e</sup> согласно<sup>43</sup>.

Неэмпирический расчет электронного строения бензильного радикала в приближении ССП с учетом всех ( $\sigma$ - и  $\pi$ -) электронов, который выполнили Кругляк, Прейсс и Яношек<sup>44</sup>, позволил вычислить спиновые плотности непосредственно на орто- и пара-протонах. Отношение этих спиновых плотностей  $\rho_{H_2}^{\sigma}/\rho_{H_4}^{\sigma} < 1$  в согласии с экспериментом, тогда как отношение спиновых плотностей в  $\pi$ -системе по-прежнему было неправильное:  $\rho_2^{\pi}/\rho_4^{\pi} \geq 1$ . Выполненный расчет показал, что  $\sigma$ - $\pi$ -взаимодействие несущественно повлияло на  $\pi$ -орбитали и на распределение спиновой плотности в  $\pi$ -системе. Поэтому сделан вывод, что формула Мак-Коннела недостаточна для вычисления  $a_{H_i}$  в бензильном радикале<sup>44</sup>.

#### 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В РАДИКАЛАХ

##### a. Метод Хюккеля

Применение метода Хюккеля позволяет получить качественно правильную картину распределения спиновой плотности в радикале<sup>45-48</sup>. Метод Хюккеля в сочетании с формулой Мак-Коннела позволяет интерпретировать довольно сложные спектры ЭПР, которые в твердой фазе могут иметь неразрешенную СТС. При интерпретации таких спектров для радикалов некоторых производных ацетилена в работе<sup>48</sup> впервые была показана необходимость учета реальных длин связей в радикалах, чтобы получить правильное распределение спиновой плотности. Для этого в приближении Хюккеля использовалась формула «длина свя-

зи — порядок связи» и линейная зависимость резонансного интеграла  $\beta$  от длины связи:  $\beta = \beta_0 + \delta \cdot (R - R_0)$ . При этом оказалось, что нередко применяемая экспоненциальная зависимость<sup>49</sup>

$$\beta = \beta_0 \exp[a \cdot (R_0 - R)] \quad (11)$$

приводит к неправильному распределению спиновой плотности в радикалах, в которых имеются длинные и короткие связи (от 1,45 до 1,20 Å). Например, в радикале  $C_{(1)}H_2 - C_{(2)} \equiv C_{(3)}H$  отношение спиновых плотностей на атомах  $C_{(1)}$  и  $C_{(3)}$  равно

$$\rho_1^\pi / \rho_3^\pi = (\beta_{23} / \beta_{12})^2$$

и формула (11) приводит к очень большому значению этого отношения, в противоречии с экспериментом<sup>48</sup>. Область применимости формулы (11) ограничена небольшими изменениями длин связей, когда экспоненциальная зависимость почти не отличается от линейной.

В ароматических радикалах, где все  $R \sim R_0 = 1,4 \text{ \AA}$ , систематически не исследовалось влияние различий в длинах связей на распределение спиновой плотности. Между тем учет реальной геометрии радикалов может изменить вычисленные значения  $\rho_i^\pi$  на 5–10%. Это замечание относится не только к методу Хюккеля, но и к другим методам, учитывающим взаимодействие электронов.

Метод Хюккеля хорошо передает относительные величины не слишком малых спиновых плотностей  $\rho_i^\pi$ , но не предсказывает малые (положительные и отрицательные) значения  $\rho_i^\pi$ . Отрицательная спиновая плотность появляется в результате отталкивания  $\pi$ -электронов с противоположными проекциями спина, которые могут накапливаться на разных атомах и приводить к картине чередования спиновой плотности по знаку на соседних атомах. Поэтому для описания такого перераспределения спиновой плотности необходимо явно учесть взаимодействие  $\pi$ -электронов. Изменения спиновой плотности  $\Delta \rho_i^\pi$  от включения взаимодействия  $\pi$ -электронов, как правило, малы ( $|\Delta \rho_i^\pi| < 0,1$ ), что и объясняет относительный успех метода Хюккеля.

#### б. Методы с разными МО для разных спинов. Проектирование волновых функций на состояния с правильным полным спином

Для учета взаимодействия электронов естественно использовать метод ССП с разными МО для электронов с разными спинами<sup>50–55</sup>. В этом методе два электрона с противоположными спинами занимают не одну и ту же МО (как в простом методе ССП), а две разные МО. В результате электрон с одним спином будет в основном находиться на одинаковых атомах, а электрон с другим спином — на других атомах молекулы. За счет уменьшения энергии кулоновского взаимодействия этих электронов полная энергия молекулы будет ниже, чем в простом методе МО<sup>50, 51</sup>. Метод с разными МО для разных спинов эквивалентен методу взаимодействия конфигураций и применяется для расчета электронной структуры сопряженных молекул<sup>56</sup>. Применение этого метода к сопряженным радикалам естественно объясняет появление в системе отрицательных спиновых плотностей.

Один из вариантов этого метода называется неограниченным методом Хартри — Фока (НХФ). В методе НХФ волновая функция радикала (один слейтеровский определитель из молекулярных спин-орбиталей) является суперпозицией функций разного спина и может быть представлена в следующем виде

$$\Phi = \sum_{S=1/2}^{N/2} a_S \Phi_{1/2}^S. \quad (12)$$

Здесь  $\{\Phi_{1/2}^S\}$  — ортонормированные функции, являющиеся собственными функциями оператора квадрата полного спина  $\hat{S}^2$  с собственными значениями  $S(S+1)$  и оператора проекции полного спина  $\hat{S}_z$  с  $S_z=1/2$ . Для выделения из (12) компоненты со спином  $S=1/2$  (основное состояние радикалов — дублет) необходима довольно громоздкая операция спинового проектирования. Применение оператора<sup>57</sup>

$$O_{1/2} = \prod_{k (\neq 1/2)} [k(k+1) - \hat{S}^2],$$

к функции (12), уничтожит все слагаемые, кроме  $a_{1/2} \Phi_{1/2}^{1/2}$ . Оператор  $\hat{S}^2$  для системы  $N$  электронов имеет вид

$$\hat{S}^2 = -\frac{1}{4} N(N-4) + \sum_{i < j}^N P_{ij}^n,$$

где  $P_{ij}^n$  обменивает спиновые координаты у электронов  $i$  и  $j$ .

Ввиду сложности операции проектирования в работах<sup>58, 59</sup> предложено исключить из функции (12) только квартетную ( $S=3/2$ ) компоненту, которая, по-видимому, вносит основной вклад в функцию  $\Phi$  после компоненты с  $S=1/2$ . Аннигиляцию квартета выполняет оператор

$$\hat{A} = \hat{S}^2 - 15/4.$$

Критерием близости функции  $\Phi$  к дублетному состоянию может служить близость среднего значения  $\langle \Phi | \hat{S}^2 | \Phi \rangle$  к величине  $3/4 = S(S+1)$  при  $S=1/2$ . Обычно  $\langle \Phi | \hat{S}^2 | \Phi \rangle > 3/4$ , и аннигиляция квартета уменьшает величину среднего значения  $\hat{S}^2$ . Однако в работе<sup>60</sup> было показано, что в некоторых случаях после аннигиляции квартета среднее  $\hat{S}^2$  увеличивается. Обнаруженная неэффективность аннигиляции квартета зависит от выбора параметров гамильтонiana ППП<sup>60</sup>.

Методы НХФ и НХФ с частичной аннигиляцией довольно сложны, а получаемые результаты для распределения спиновой плотности порой лишь качественно согласуются друг с другом и с результатами расчетов с полным учетом взаимодействия π-электронов (см. табл. 4).

В некоторых случаях, особенно при проведении аналитических расчетов для больших молекул с регулярной структурой, более удобна другая техника проектирования волновой функции на состояние с правильным полным спином<sup>61–63</sup>. В этой технике используется оператор конечного поворота в спиновом пространстве на эйлеровы углы  $\alpha, \beta, \gamma$ :

$$\hat{R} = \exp(-i\hat{S}_z\tilde{\alpha}) \cdot \exp(-i\hat{S}_y\tilde{\beta}) \cdot \exp(-i\hat{S}_z\tilde{\gamma}).$$

Действие оператора  $\hat{R}$  на функцию  $\Phi_m^S$ , собственную функцию  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$  (со спином  $S$  и его проекцией  $S_z=m$ ), определено формулой

$$\hat{R} \Phi_m^S = \sum_{n=-S}^S D_{nm}^{(S)}(\tilde{\alpha}\tilde{\beta}\tilde{\gamma}) \Phi_n^S, \quad (13)$$

где  $D_{nm}^{(S)}(\tilde{\alpha}\tilde{\beta}\tilde{\gamma})$  —  $D$ -функция Вигнера<sup>64</sup>.  $D$ -функции обладают важ-

ным для нашей задачи свойством ортогональности:

$$\int_0^{2\pi} d\tilde{\alpha} \int_0^{\pi} d\tilde{\beta} \sin \tilde{\beta} \int_0^{2\pi} d\tilde{\gamma} D_{nm}^{(S)}(\tilde{\alpha} \tilde{\beta} \tilde{\gamma}) D_{n'm'}^{(S')*}(\tilde{\alpha} \tilde{\beta} \tilde{\gamma}) = \frac{8\pi^2}{2S+1} \delta_{SS'} \delta_{nn'} \delta_{mm'}. \quad (14)$$

Подействуем оператором  $\hat{R}$  на функцию  $\Phi$ , (12). Используя формулу (13), получим:

$$\hat{R}\Phi = \sum_{S_z=1/2}^{N/2} a_S \sum_{n=-S_z}^{S_z} D_{n1/2}^{(S)}(\tilde{\alpha} \tilde{\beta} \tilde{\gamma}) \Phi_n^S, \quad (15)$$

Умножим обе стороны (15) на  $D_{S_z1/2}^{(S)*}(\tilde{\alpha} \tilde{\beta} \tilde{\gamma})$  и проинтегрируем по всем углам как в (14). Тогда, используя формулу (14), получим

$$a_S \Phi_{S_z}^S = \frac{2S+1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\tilde{\alpha} \int_0^{\pi} d\tilde{\beta} \sin \tilde{\beta} \int_0^{2\pi} d\tilde{\gamma} D_{S_z1/2}^{(S)*}(\tilde{\alpha} \tilde{\beta} \tilde{\gamma}) \hat{R}\Phi \quad (16)$$

Для выделения дублетной компоненты надо положить  $S=S_z=1/2$ . В принципе, формула (16) может быть использована и при расчете молекул в разных вариантах метода с разными МО для разных спинов (см., например, <sup>61-64</sup>).

### в. Метод Мак-Лечлана

Поскольку изменения спиновых плотностей  $\Delta \rho_i^{\pi}$  от включения межэлектронного взаимодействия в многоатомных радикалах малы по сравнению с единицей, можно применить теорию возмущений для учета влияния взаимодействия электронов на распределение спиновой плотности. Вместо полного решения уравнений ССП в методе НХФ, Мак-Лечлан <sup>65</sup> использовал теорию возмущений и получил приближенную формулу для спиновой плотности. Спиновая плотность  $\pi$ -электронов на атоме  $i$  дается формулой <sup>65</sup>:

$$\rho_i = \rho_i^0 - \lambda \sum_k \pi_{ik} \rho_k^0. \quad (17)$$

Здесь  $\pi_{ik}$  — коэффициент взаимной поляризуемости атомов  $i$  и  $k$ ;  $\rho_i^0$  — спиновая плотность, вычисляемая по методу Хюккеля и равная  $|c_i^0|^2$ , где  $c_i^0$  — коэффициент МО неспаренного электрона атома  $i$  в методе Хюккеля;  $\lambda \approx 1, 2$  — эмпирическая константа ( $\lambda \approx \frac{\gamma_1}{2|\beta_1|}$ ).

Существует несколько современных схем метода Мак-Лечлана для углеводородов <sup>43</sup>, которые при использовании формулы Мак-Коннела для вычисления констант СТР приводят к хорошему согласию с экспериментом.

Метод Мак-Лечлана с успехом применяется для расчета констант СТР для протонов <sup>13</sup>C и <sup>14</sup>N в соединениях с гетероатомами. Для вычисления констант СТР на <sup>13</sup>C и <sup>14</sup>N формула Мак-Коннела (8) изменена добавлением вкладов, пропорциональных спиновым плотностям на соседних атомах <sup>45-47</sup>. Например, для константы СТР на азоте в цианогруппе C≡N используется формула

$$a_N = 23,1 \rho_N - 6,3 \rho_C \quad (18)$$

Аналогичные формулы применяются и для других констант СТР <sup>66</sup>. Эм-

тические формулы типа (18) очень похожи на формулу (10), обобщающую формулу Мак-Коннела и Колпса — Болтона для углеводородов: в этих формулах учитывается взаимное влияние атомов.

Некоторое время существовала парадоксальная ситуация: расчеты констант СТР для соединений с гетероатомами по методу Мак-Лечлана<sup>45-47</sup> лучше согласовывались с экспериментом, чем расчеты методом НХФ или методом ССП в многоконфигурационном приближении<sup>39</sup>. А ведь метод Мак-Лечлана — приближение к методу НХФ.

Ситуация прояснилась после расчета по методу НХФ (с аннигиляцией квартета) с такими параметрами гамильтониана ППП, которые хорошо воспроизвели энергию возбуждения и ионизации соответствующих молекул<sup>66</sup>. Оказалось, что в этом случае согласие с экспериментом лучше, чем в методе Мак-Лечлана: среднее отклонение от эксперимента для констант СТР оказалось равным  $\pm 0,59$  э, тогда как в методе Мак-Лечлана среднее отклонение равнялось  $\pm 0,86$  э<sup>46, 47</sup>. В том же расчете<sup>66</sup> были выбраны новые значения параметров в формулах для констант СТР. По-видимому, из-за удачного выбора параметров гамильтониана ППП отмечалась высокая эффективность аннигиляции квартетов: значения среднего от  $\tilde{S}^2$  после аннигиляции отличались от точного значения для дублета 0,75 только в третьем знаке<sup>66</sup>. Этот пример еще раз указывает на необходимость использования в полуэмпирических расчетах самосогласованных наборов параметров.

#### г. Расчеты с частичным и полным конфигурационным взаимодействием

Купревич, Кругляк и Моздор<sup>40</sup> провели расчет спиновой структуры бензильного радикала на основе метода ССП с последовательным включением однократно-возбужденных, двукратно-возбужденных и т. д. конфигураций вплоть до учета всех (404) конфигураций для основного состояния, когда взаимодействие π-электронов учитывается полностью. Результаты расчета приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

#### Спиновая структура бензильного радикала в методе конфигурационного взаимодействия<sup>40</sup>

Номер атома	Спиновые плотности			
	Основное состояние (ОС) и 1-кратные возбуждения (15 конфигураций)	ОС, 1- и 2-кратные возбуждения (89 конфигураций)	ОС, 1-, 2- и 3-кратные возбуждения (239 конфигураций)	Полное КВ (404 конфигурации)
7	0,706	0,741	0,722	0,724
1	-0,095	-0,100	-0,110	-0,112
2	0,174	0,165	0,183	0,183
3	-0,058	-0,058	-0,069	-0,070
4	0,156	0,146	0,161	0,161

Как видно из этой таблицы, спиновые плотности, рассчитанные с учетом всех возможных конфигураций, с хорошей точностью ( $\leq 10\%$ ) воспроизводятся при учете только однократно возбужденных конфигураций. В связи с этим отметим хорошее качественное и количественное согласие с экспериментом, полученное в расчете спиновой структуры радикалов в методе ССП с учетом конфигурации основного состояния и всех однократно-возбужденных конфигураций<sup>37, 39</sup>. Отметим, что в работах<sup>37, 39</sup> использовались как самосогласованные, так и хюккелевские МО,

которые довольно близки друг к другу и которые приводили к близким результатам для спиновых плотностей.

Расчеты с учетом всех возможных возбужденных конфигураций (полное КВ) проводились и в других работах<sup>41</sup>. Спиновые плотности, рассчитанные для некоторых радикалов разными методами, сопоставлены с расчетом с полным КВ в табл. 4.

## 5. НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ, ОТЛИЧНЫЕ ОТ МЕТОДА ППП

### а. Метод «молекул в молекулах»

При расчете больших сопряженных молекул, состоящих из нескольких фрагментов-молекул, связанных одной-двумя связями, успешно применяется метод «молекул в молекулах» (МВМ). Как правило, в спектрах поглощения такой молекулы наблюдаются линии и полосы, характерные для изолированных фрагментов. Это и служит «показанием» для применения метода МВМ.

В методе МВМ сначала рассчитывается электронная структура отдельных фрагментов (например, по методу ППП). Волновая функция всей молекулы строится как суперпозиция произведений волновых функций фрагментов, причем рассматриваются основное и несколько возбужденных состояний каждого фрагмента и состояния с переносом заряда с одного фрагмента на другой. Общее число такого рода конфигураций, участвующих в построении волновой функции, оказывается гораздо меньше, чем в расчете молекулы по методу ППП. При этом результаты расчета согласуются с экспериментом столь же хорошо, как и при полном расчете по методу ППП. Это было показано, например, при расчете декациклона (36 атомов), состоящего из трех фрагментов — молекул аценафтилена (12 атомов)<sup>67</sup>. Общие положения теории метода МВМ и небольшой обзор литературы содержатся в работе<sup>68</sup>.

В работе<sup>69</sup> метод МВМ применен для расчета  $S - T$  и  $T - T$  переходов в ароматических молекулах. В этом расчете для фрагментов (для соответствующих матричных элементов гамильтониана) использовались экспериментальные значения энергий (вместо энергий, рассчитанных по методу ППП, как в работе<sup>67</sup>). Это привело к хорошему согласию с экспериментом. Так была использована старая идея Моффита<sup>70, 71</sup>, идея метода «атомов в молекулах», когда при расчете молекул ( $O_2$ ,  $N_2$  и т. д.) используются экспериментальные значения энергий атомов (O, N и т. д.).

### б. Приближение хаотических фаз и метод многоконфигурационного взаимодействия

Для расчета электронной структуры конденсированных ароматических молекул Местечкин<sup>72-74</sup> с успехом применил приближение хаотических фаз (в полуэмпирическом варианте для сопряженных систем с использованием техники матриц плотности). При этом применена специальная схема параметризации, что, как мы уже видели, естественно для разных методов в полуэмпирической теории. В результате удалось вычислить положение триплетных уровней с точностью  $\sim 0,1$  эв (для низших уровней) и с несколько худшей точностью для высших уровней.

В приближении хаотических фаз конфигурации учитываются в компактной форме, причем сами конфигурации не возникают в явном виде. Если бы рассмотреть те же конфигурации явно, то в принципе расчет был бы проведен точнее, хотя и с гораздо большими затратами сил и времени.

Условие применимости приближения хаотических фаз — малость относительных изменений плотности  $\pi$ -электронов на атоме при возбуждении молекулы, именно<sup>75</sup>

$$\Delta q_i/q_i \ll 1 \text{ или } \Delta q_i \ll 1 \quad (19)$$

поскольку в сопряженных системах плотности  $\pi$ -электронов на атомах  $q_i \approx 1$ . Чем больше перераспределения заряда в молекуле при возбуждении, чем больше  $\Delta q_i$ , тем выше энергия возбуждения. Поэтому для высоких энергий возбуждения точность приближения хаотических фаз понижается. Аналогичный критерий применимости приближения хаотических фаз (спиновые плотности малы по сравнению с единицей) существует и для триплетных возбуждений<sup>75</sup>.

Приближение хаотических фаз пока довольно редко применялось для исследования сопряженных систем<sup>72-80</sup>. Поэтому возможности этого метода еще не выявлены полностью.

Такое же замечание справедливо и по отношению к методу многоконфигурационного взаимодействия (МКВ). В методе МКВ волновая функция системы  $\Phi$  строится в виде суперпозиции нескольких ( $n$ ) конфигураций  $\Phi_i$  (каждая конфигурация — слейтеровский определитель из молекулярных спин-орбиталей):

$$\Phi = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \Phi_i.$$

С помощью специальной процедуры находятся коэффициенты  $c_i$  и коэффициенты линейных комбинаций МО, из которых построены  $\Phi_i$ . При этом получается как функция основного состояния (с коэффициентами  $c_i^0$ ), так и функции ( $n-1$ ) возбужденных состояний (с коэффициентами  $c_i^k$ ,  $k=1, 2, \dots, n-1$ ).

Метод МКВ применяется для расчета различных характеристик молекул, в том числе и для расчета распределений спиновых плотностей в радикалах<sup>88</sup>. Различные варианты метода МКВ развиваются в работах японских<sup>81</sup> и советских<sup>82</sup> авторов.

Метод МКВ несколько похож на метод МВМ и на приближение хаотических фаз. Как и в приближении хаотических фаз, в методе МКВ учитывается взаимодействие  $\pi$ -электронов и возбужденные конфигурации, однако вклады этих конфигураций вычисляются точно и число этих конфигураций невелико; как и в методе МВМ, эти конфигурации отбираются из простых соображений (например, по величинам энергий этих конфигураций, по симметрии и т. д.).

#### *в. Метод полного конфигурационного взаимодействия*

Особое место в теории сопряженных систем занимают расчеты с полным учетом взаимодействия  $\pi$ -электронов, с полным конфигурационным взаимодействием (КВ). Если мы интересуемся всеми уровнями энергии и всеми свойствами системы, метод полного КВ адекватен задаче определения этих свойств. В этом случае, используя одни и те же эффективные параметры модельного гамильтонiana  $\pi$ -электронов для описания всех свойств молекулы, мы сможем увидеть неточности самого  $\pi$ -электронного приближения. Расчеты с полным КВ интересны не только как способ полного исследования свойств системы, но главным образом тем, что с помощью этих расчетов выясняются возможности различных приближенных методов.

Предложенный нами метод расчета с полным КВ<sup>75, 83, 84</sup> очень удобен при использовании приближения НДП с гамильтонианом ППП. В этом

методе<sup>84</sup> волновая функция  $\Phi$  системы  $N$  электронов представляется в виде

$$\Phi = \sum_{i=1}^{l_S^N} \psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \theta_i(\eta_1 \eta_2 \dots \eta_N),$$

где спиновые функции  $\theta_i$  определены спиновым состоянием системы, а координатные функции  $\psi_i$  представлены в виде разложения по произведениям АО  $\varphi_n(\mathbf{r})$ :

$$\psi_i = \sum_{n_1=1}^K \sum_{n_2=1}^K \dots \sum_{n_N=1}^K c_i(n_1 n_2 \dots n_N) \varphi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{n_N}(\mathbf{r}_N).$$

Здесь  $K$  — число разных АО (размерность базиса  $\varphi_n(\mathbf{r})$ )

$$l_S^N = \frac{(2S+1) \cdot N!}{(N/2 + S + 1)! (N/2 - S)!}, \text{ где } S \text{ — спин состояния.}$$

Требование антисимметрии  $\Phi$  по отношению к перестановкам частиц (принцип Паули), учет симметрии молекулы и спиновой симметрии уменьшает число неизвестных коэффициентов  $c_i(n_1 n_2 \dots n_N)$ , устанавливая между ними простые линейные соотношения. Эти соотношения приводят большое число коэффициентов  $c_i(n_1 n_2 \dots n_N)$  к сравнительно небольшому числу  $M$  неизвестных коэффициентов, которые находятся из уравнения Шредингера  $H\Phi = E\Phi$  или  $H\psi_i = E\psi_i$ , где  $H$  — гамильтониан системы,  $E$  — полная энергия.

Используя последовательность простых операций, удается получить искомую матрицу  $H_{\mu\nu}$  для секулярного уравнения максимально простым способом<sup>84</sup>. Это секулярное уравнение, получаемое в результате вариации средней полной энергии по  $M$  неизвестным коэффициентам, имеет порядок, равный числу всех конфигураций  $\mu, \nu, \dots$ , возможных для данного состояния. Особенность такого метода учета всех конфигураций<sup>84</sup> состоит в том, что для гамильтониана ППП из-за приближения НДП: 1) недиагональные элементы  $H_{\mu\nu}$  будут состоять из простых линейных комбинаций резонансных интегралов  $\beta_{mn}$  или будут нулями; 2) число нулевых элементов  $H_{\mu\nu}$  в несколько раз больше, чем ненулевых; 3) диагональные элементы  $H_{\mu\mu}$  содержат только линейную комбинацию параметров  $\alpha_m$  и  $\gamma_{mn}$ , которая вычисляется очень просто.

Эти особенности матрицы  $H_{\mu\nu}$  дают возможность свести задачу полного КВ для системы  $N$  электронов (при  $N > K$ ) к более простой задаче полного КВ для системы  $2K - N$  частиц (дырок). При таком переходе от электронов к дыркам недиагональные  $H_{\mu\nu}$  не изменяются, а новые  $H_{\mu\mu}$  вычисляются по тем же простым правилам. Например, полное КВ для тиомочевины  $SC(NH_2)_2$  является двухэлектронной проблемой на базисе четырех МО, тогда как метод ППП — есть шестиэлектронная задача в том же базисе (по 2 л-электрона вносят атомы N, и по одному — С и S).

Результаты расчетов этилена, аллильного радикала и его ионов, бутадиена и бензола с полным КВ были сопоставлены с экспериментом и с результатами расчетов по методу ППП<sup>84</sup>. Оказалось, что 1) корреляционная энергия  $E_{\text{корр.}}$  (т. е. разность между энергией основного состояния при полном КВ и энергией основного состояния по методу ППП) приближенно дается соотношением:

$$E_{\text{корр.}} \approx -(0,11 - 0,13) \cdot N \text{ эв}$$

(это соотношение выполняется и для бензильного радикала<sup>40</sup>); 2) опти-

ТАБЛИЦА 6

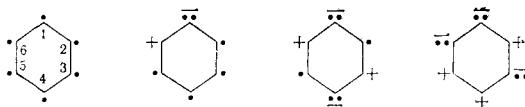
Энергии возбуждений бензола (метод ППП и полное КВ)<sup>84</sup>, эв

Параметры	Метод	Обозначения терма				
		$^1A_{1g}$	$^3B_{1u}$	$^1B_{2u}$	$^1B_{1u}$	$^1E_{1u}$
I	ППП	0 (-12,85)	3,7	4,8	5,9	6,75
	полное КВ	0 (-13,64)	3,35	4,1	6,2	5,07
II	ППП	0 (-15,5)	4,36	5,43	5,57	6,87
	полное КВ	0 (-16,17)	4,1	4,83	5,8	6,7
Эксперимент		—	3,7	4,8	5,9	6,76

$$\begin{array}{llllll} \text{I} & \beta = -2,4 & \gamma_{11} = 6,4 & \gamma_{12} = 2,1 & \gamma_{13} = 0,7 & \gamma_{14} = 0 \\ \text{II} & \beta = -2,6 & \gamma_{11} = 4,64 & \gamma_{12} = 1,39 & \gamma_{13} = \gamma_{14} = 0 & \end{array}$$

мальные значения параметров модельного гамильтониана в методах ППП и с полным КВ значительно отличаются (см. табл. 6). Последнее подтверждает ту точку зрения, что эффективные параметры вбирают в себя недостатки приближенных методов и поэтому различны в разных методах.

В работах<sup>75, 83, 84</sup> было проведено также исследование ковалентно-ионной структуры волновых функций бензола. Ковалентным структурам в функции  $\Phi$  соответствуют слагаемые с коэффициентами  $c_i(n_1n_2\dots n_6)$ , в которых все индексы  $n_m$  различны; для однополярных структур в этих коэффициентах имеется одна пара одинаковых индексов (например  $n_1=n_2$ ); для дважды полярных структур — две пары ( $n_2=n_5$ ,  $n_3=n_6$ ) и т. д. Приведем примеры структур разной полярности для бензола (с указанием заряда на атомах):



На схеме точками обозначены  $\pi$ -электроны. Этим структурам соответствуют ненулевые коэффициенты типа  $c(123456)$ ,  $c(112345)$ ,  $c(124541)$ ,  $c(131366)$ .

Оказалось, что в основное состояние бензола основной вклад дают полярные структуры (см. табл. 7).

При этом вклад каждой части функции в энергию примерно такой же. Действительно, расчет энергии основного состояния бензола без ковалентных структур (с одними полярными!) увеличил энергию основного состояния (-16, 17 эв, энергия связи) всего на 2,3 эв. Интересно отметить, что вклад ковалентных структур в некоторые возбужденные состояния может возрастать ( $^3B_{1u}$ , нижний триплет бензола, см. табл. 7) или быть строго равным нулю (для термов  $^1B_{1u}$  и  $^1E_{1u}$  бензола).

Таким образом, мы приходим к выводу о неодинаковой роли разных по полярности структур в формировании разных термов. Если мы будем

исходить из приближения, в котором пренебрегается каким-либо типом структур, то для разных термов мы будем делать разную ошибку. Неравномерность вклада разного типа структур в разные термы и разные величины может быть использована при расчетах путем отбрасывания несущественных структур.

Эти выводы о структуре волновой функции свидетельствуют о несостоятельности методов валентных связей, в которых переоценивается роль ковалентных структур.

ТАБЛИЦА 7

Относительные вклады (%) ковалентных и полярных (ионных) структур в волновые функции некоторых термов бензола<sup>75, 84</sup>

Терм, метод расчета	Тип структуры			
	Ковалентные	Однополярные	Дважды-полярные	Трижды-полярные
$^1A_{1g}$ полное КВ	14,7	48,6	32,6	4,1
$^1A_{1g}$ метод Хюккеля	7,9	42,7	42,4	7
$^3B_{1u}$ полное КВ	31,6	51,7	16,7	—

Большой вклад полярных (ионных) структур в волновые функции является следствием относительной слабости кулоновского отталкивания  $\pi$ -электронов в сопряженных системах. В этой связи интересно отметить, что при расчете основного состояния бензола в методе Хюккеля (все  $\psi_{mn}=0$ ) правильно передается ковалентно-ионная структура волновой функции (см. табл. 7). Это тоже является следствием относительной слабости кулоновского взаимодействия  $\pi$ -электронов и одновременно проливает свет на относительный успех метода Хюккеля при расчете некоторых свойств сопряженных молекул и радикалов.

#### г. Метод Хюккеля

Несмотря на развитие различных методов расчета сопряженных систем, по-прежнему сохраняет свое значение и нередко используется простой метод МО, метод Хюккеля. Известно, что метод Хюккеля дает результаты, которые хорошо коррелируют с экспериментом. Это имеет место как для свойств основного состояния (длины связей, плотности заряда и спиновые плотности), так и для энергий синглетных возбуждений<sup>8, 85</sup>, потенциалов ионизации и энергий сродства к электрону<sup>86</sup> и других свойств сопряженных молекул<sup>87</sup>. В таблицах<sup>88, 89</sup> приведены результаты расчета большого числа сопряженных углеводородов по методу Хюккеля (коэффициенты и энергии МО, порядки связей, поляризуемости и т. д.). Использование специальной теории возмущений Коулсона и Лонге-Хиггинаса<sup>88, 89</sup> позволяет с помощью этих данных для углеводородов просто рассчитать аналогичные молекулы с гетероатомами.

Различные варианты метода Хюккеля рассмотрены и проанализированы Пикоком<sup>87</sup>. В том числе рассмотрены некоторые возможности усовершенствования метода Хюккеля, основанные на известных соотношениях между кулоновскими  $\alpha_n$  и резонансными  $\beta_{mn}$  интегралами метода Хюккеля и параметрами эффективного гамильтонiana ППП. Сопоставление метода Хюккеля и метода ППП проводилось на ряде примеров с анализом разницы в предсказании различных свойств молекул<sup>86, 87, 90</sup>. В частности, в методе Хюккеля тоже можно учесть индукционное влияние  $\pi$ -электронов с помощью так называемой  $\phi$ -техники (см., напри-

мер, <sup>86</sup>). Эта  $\omega$ -техника аналогична методике учета индукционного влияния  $\pi$ -электронов в схеме 2 метода ППП (см. обзор <sup>1</sup>).

Метод Хюккеля применяется также для упрощения расчетов по методу ППП. При этом используется тот факт, что самосогласованные МО очень близки к МО метода Хюккеля. Это позволяет использовать МО метода Хюккеля в формализме метода ППП для построения возбужденных конфигураций с последующим определением энергий возбуждения и т. д. по схеме метода ППП. Такая схема расчета применялась как для углеводородов <sup>13</sup>, так и для молекул с гетероатомами <sup>90</sup>.

\* \* \*

В заключение мы должны отметить, что не все (и далеко не все) вопросы теории сопряженных систем были освещены здесь и в обзоре <sup>1</sup>. Отметим, например, теорию больших сопряженных систем, теорию реакционной способности сопряженных систем и другие вопросы, важные для интерпретации экспериментов.

Рассмотрение столь широкой области квантовой химии, какой является полуэмпирическая теория сопряженных систем, очень трудно, хотя бы из-за незаконченности самих исследований. Поэтому при работе над обзором у авторов неоднократно возникало желание отложить написание обзора и заняться развитием или просто проверкой некоторых мест теории. Если подобные мысли возникнут и у читателя, мы сможем считать свою задачу выполненной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Усп. химии, **43**, 2195 (1974).
2. K. Nishimoto, L. Forster, Theoret. chim. Acta, **4**, 155 (1966).
3. M. Klessinger, Там же, **5**, 251 (1966).
4. И. Фабиан, Г. Трэгер, Теорет. и экспер. химия, **7**, 171 (1971).
5. Z. Yoshida, T. Kobayashi, Theoret. chim. Acta, **20**, 216 (1971).
6. Z. Yoshida, T. Kobayashi, J. Chem. Phys., **54**, 4538 (1971).
7. F. Billingsley, J. Bloor, Theoret. chim. Acta, **11**, 325 (1968).
8. G. Favini, I. Vandoni, M. Simonetta, Там же, **3**, 418 (1965).
9. M. Berndt, J. Kwiatkowski, Там же, **17**, 35 (1970).
10. J. Panzir, R. Zahradnik, Там же, **14**, 426 (1969).
11. J. Schug, Mol. Phys., **19**, 121 (1970).
12. R. Parr, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. Benjamin Press, N. Y., 1963.
13. R. Pariser, J. Chem. Phys., **24**, 250 (1956).
14. J. Linderberg, Chem. Phys. Letters, **1**, 39 (1967).
15. P. O. Löwdin, J. Chem. Phys., **18**, 365 (1950).
16. K. Jug, Theoret. chim. Acta, **23**, 93 (1971).
17. M. Bailey, Там же, **13**, 56 (1969).
18. M. Bailey, Там же, **16**, 309 (1970).
19. K. Nishimoto, L. Forster, Там же, **3**, 407 (1965).
20. J. Linderberg, Y. Öhrn, Chem. Phys. Letters, **3**, 119 (1969).
21. K. Jug, Theoret. chim. Acta, **16**, 95 (1970).
22. K. Kapur, K. V. Sane, P. K. Srivastava, Int. J. Quant. Chem., **7**, 1029 (1973).
23. E. Lindholm, B.-O. Jonsson, Chem. Phys. Letters, **1**, 501 (1967).
24. J. Momigny, C. Goffart, L. D'Or, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., **1**, 53 (1968).
25. L. Burnelle, M. Kranepool, J. Molec. Spectr., **37**, 383 (1971).
26. В. К. Потапов, Докт. диссерт. НИФХИ им. Л. Я. Карлова, Москва, 1972.
27. P. Lindner, O. Martensson, Theoret. chim. Acta, **7**, 150 (1967).
28. G. Wettermark, R. Schor, Там же, **9**, 57 (1967).
29. G. Del Re, F. Momicchioli, A. Rastelli, Там же, **23**, 316 (1972).
30. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
31. H. McConnell, D. Chesnut, J. Chem. Phys., **28**, 107 (1958).
32. J. Colpa, J. Bolton, Mol. Phys., **6**, 273 (1963).
33. J. Wasilewski, W. Woźnicki, Theoret. chim. Acta, **23**, 360 (1972).
34. G. Giacometti, C. Nordio, M. Pavan, Там же, **1**, 404 (1963).
35. N. Ray, K. Sharma, Там же, **22**, 403 (1971).

36. J. Tino. Там же, 18, 119 (1970).  
 37. A. Hinchliffe, Там же, 7, 25 (1967).  
 38. T. Claxton, B. Weiner, Trans. Faraday Soc., 66, 2113 (1970).  
 39. A. Hinchliffe, Theoret. chim. Acta, 5, 208 (1966).  
 40. V. A. Kuprievich, Y. A. Kruglyak, E. V. Mozdor, Int. J. Quant. Chem., 4, 73 (1970).  
 41. A. Amos, B. Burrows, J. Chem. Phys., 52, 3072 (1970).  
 42. N. Trinajstić, Chem. Phys. Letters, 10, 172 (1971).  
 43. J. Nowakowski, Theoret. chim. Acta, 18, 133 (1970).  
 44. Ю. А. Кругляк, Х. Прейсс, Р. Яношек, Ж. структ. химии, 12, 689 (1971).  
 45. M. Karplus, G. Fraenkel, J. Chem. Phys., 35, 1312 (1962).  
 46. R. Rieger, G. Fraenkel, Там же, 37, 2795 (1962).  
 47. R. Rieger, G. Fraenkel, Там же, 39, 609 (1963).  
 48. T. С. Журавлева, И. А. Мисуркин, Ж. структ. химии, 5, 656 (1964).  
 49. C. Coulson, A. Golebiowski, Proc. Phys. Soc., 78, 1314 (1961).  
 50. P. O. Lowdin, Phys. Rev., 97, 1509 (1955).  
 51. P. O. Lowdin, Там же, 97, 1513 (1955).  
 52. J. Pople, R. Nesbet, J. Chem. Phys., 22, 571 (1954).  
 53. B. Brickstock, J. Pople, Trans. Faraday Soc., 50, 901 (1954).  
 54. G. Berthier, С. г., 238, 91 (1954).  
 55. G. Berthier, J. Chem. Phys., 51, 363 (1954).  
 56. R. Paunz, Alternant Molecular Orbital Method, Philadelphia — London, 1967.  
 57. P. O. Löwdin, Adv. in Phys., 5, 1 (1956).  
 58. A. Amos, L. Snyder, J. Chem. Phys., 41, 1773 (1964).  
 59. A. Amos, L. Snyder, Там же, 42, 3670 (1965).  
 60. D. Burnham, Theoret. chim. Acta, 13, 428 (1969).  
 61. P. Van Leuven, Physica, 45, 86 (1969).  
 62. P. Van Leuven, Int. J. Quant. Chem., 4, 355 (1970).  
 63. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теор. экспер. химия, 8, 291 (1972).  
 64. Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовохимической теории атомных спектров, ИЛ, М., 1961.  
 65. A. McLachlan, Mol. Phys., 3, 233 (1960).  
 66. D. Nanda, J. Subramanian, P. Narasimhan, Theoret. chim. Acta, 22, 369 (1971).  
 67. C. Brugmann, N. Van Asselt, R. Rettschnick, G. Hoytink, Там же, 23, 105 (1971).  
 68. W. von Niessen, J. Chem. Phys., 55, 1948 (1971).  
 69. A. Gamba, G. Tantardini, M. Simonetta, Theoret. chim. Acta, 23, 336 (1972).  
 70. W. Moffitt, Repts. Progr. Phys., 17, 173 (1954).  
 71. T. Arai, Revs. Mod. Phys., 32, 370 (1960).  
 72. М. М. Местечкин, Л. Гутыря, Оптика и спектроск., 26, 159 (1969).  
 73. М. Местечкин, Л. Гутыря, В. Полтавец, Там же, 28, 454 (1970).  
 74. В. Полтавец, М. Местечкин, Там же, 30, 1022 (1971).  
 75. И. А. Мисуркин, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, Москва, 1967.  
 76. W. Little, H. Gutfreund, J. Chem. Phys., 50, 4478 (1970).  
 77. T. Dunning, V. McKoy, Там же, 47, 1735 (1967).  
 78. T. Dunning, V. McKoy, Там же, 48, 5263 (1968).  
 79. C. McCurdy, L. Cusachs, Там же, 55, 1994 (1971).  
 80. J. Ho, G. Segal, H. Taylor, Там же, 56, 1520 (1972).  
 81. M. Nakayama, Y. I'Haya, Int. J. Quant. Chem., 4, 43 (1970).  
 82. V. A. Kuprievich, O. V. Shramko, Там же, 6, 327 (1972).  
 83. А. А. Овчинников, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, Москва, 1970.  
 84. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Оптика и спектроск., 24, 849 (1968).  
 85. Я. Коутецкий, в сб. Современная квантовая химия, т. I, «Мир», М., 1968, стр. 177.  
 86. E. Ehrenson, Theoret. chim. Acta, 5, 346 (1966).  
 87. Т. Пикок, Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул, «Мир», М., 1969.  
 88. C. Coulson, A. Streitwieser, Dictionary of  $\pi$ -electron Calculations, Pergamon Press, Oxford — London — Edinburg — Paris — New York — Frankfurt, 1965.  
 89. Heilbronner, Straub, Hückel Molecular Orbitals, Springer — Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1966.  
 90. Р. Додель, в сб. Современная квантовая химия, т. I, «Мир», М., 1968, стр. 198.