

УДК 539.199+541.655+541.67

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников

Рассмотрены современные представления об электронной структуре длинных молекул полимеров с сопряженными связями (ПСС). С точки зрения этих представлений обсуждены их различные физико-химические свойства.

Библиография — 162 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1834
II. Эволюция взглядов на строение макромолекул ПСС	1837
III. Взаимодействие электронов и природа основного состояния макромолекул ПСС	1842
IV. Спиновая структура макромолекул ПСС	1845
V. О конкуренции двух типов состояний — с альтернированием длин связей и со спиновыми волнами	1847
VI. Влияние дальнего кулоновского взаимодействия на свойства макромолекул ПСС	1848
VII. Электронная структура некоторых ПСС	1849
VIII. Точные методы исследования и систематика возбужденных состояний	1853
IX. Приближенный метод вычисления спектра триплетных возбуждений	1857
X. Природа парамагнетизма в ПСС	1858
XI. Катализирующая и реакционная способности ПСС	1861
XII. Мультиплетность основного состояния больших альтернантных органических молекул с сопряженными связями. Органические ферромагнетики	1862

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная теория электронного строения молекул с сопряженными связями имеет существенные достижения в качественном и количественном объяснении свойств этих систем. В обзорах^{1,2} были рассмотрены возможности применения полуэмпирических методов для объяснения и предсказания свойств небольших молекул. Для больших молекул (полимеров) использование обычных методов квантовой химии становится невозможным главным образом из-за большого объема вычислительной работы. В то же время для таких систем эффективны методы, обычно применяемые в статистической физике и физике твердого тела.

Большие молекулы имеют такие свойства, которыми не обладают отдельные звенья или составные части этих молекул³. Часть этих свойств связана с механико-статистическими свойствами последовательно связанных друг с другом звеньев макромолекулы, часть — обусловлена системой сплошного сопряжения или появлением дальнего порядка. Нерегулярности строения, дефекты, гетероатомы в значительной мере влияют на наблюдаемые свойства больших молекул и затрудняют их объяснение.

В данном обзоре мы остановимся на успехах и трудностях полуэмпирических теорий при объяснении и предсказании особых свойств (оп-

тических, магнитных и т. д.) длинных молекул полимеров с сопряженными связями (ПСС). Как и для небольших молекул с сопряженными связями, основой теоретического анализа свойств макромолекул ПСС является π -электронное приближение с использованием соответствующих модельных гамильтонианов^{1, 2}.

Интерес к длинным молекулам с сопряженными связями в последнее время резко возрос после работы Литтла⁴, высказавшего идею создания на основе ПСС органического сверхпроводника с высокой критической температурой. Эти надежды не оправдались потому, что ПСС обладают совсем не такими свойствами, как предполагал Литтл. Однако сама идея обратиться к органическим соединениям, к одномерным и квазиодномерным системам, чтобы получить вещества с необычными свойствами, является очень плодотворной. Это подтверждается обнаружением металлической проводимости в комплексах тетратианхиноди-метана (TCNQ) с тетратиофульваленом (TTF), N-метилфеназином (NMP) и щелочными металлами, например, TCNQ — TTF, NMP — TCNQ, Rb — TCNQ и т. д., где проводимость резко анизотропна и осуществляется вдоль стопок TCNQ и акцепторов^{5, 6}. Стопки одинаковых молекул слабо связаны друг с другом, что позволяет использовать для анализа подобных систем те же модели, что и для макромолекул ПСС. Заметим, однако, что наличие переноса заряда в этих донорно-акцепторных кристаллах приводит к необходимости учета кулоновского взаимодействия во всем объеме кристалла. Оказалось, что кулоновская энергия кристалла, или энергия Маделунга, существенно влияет на характер и степень переноса заряда от донора к акцептору^{7, 8}, усложняя общую физическую картину. Тем не менее, одномерные системы проявляют свои особенности в любых ситуациях.

Необычность свойств ПСС или квазиодномерных систем является прямым следствием «одномерности» этих систем. Разумеется, все эти системы состоят из трехмерных атомов или молекул, так что макромолекулы или стопки молекул имеют не только длину, но также «ширину» и «толщину». Однако в таких системах электрон или возбуждение (электронное или колебательное) может перемещаться только вдоль цепочки атомов или стопки молекул. Таким образом, движение электронов или возбуждений одномерно, и именно в этом смысле соответствующие системы — макромолекулы, цепочки атомов и стопки молекул — являются одномерными или квазиодномерными. Приставка «квази» подчеркивает, что системы на самом деле трехмерны, хотя наиболее существенные физико-химические свойства связаны с одномерными движениями электронов и возбуждений.

Ограничение, накладываемое на число пространственных измерений для движения электрона или возбуждения, уменьшает число возможных ситуаций, изменяет, как говорят в статистической физике, фазовый объем. Например, при рассеянии одного электрона на другом импульсы электронов до и после столкновения лежат на одной прямой. Это обстоятельство позволяет найти точные решения для некоторых моделей одномерных систем, поскольку удастся найти способ пересчитать все возможные ситуации, возникающие при взаимодействии электронов.

Одномерность системы ведет к появлению интересных свойств, которые гораздо реже встречаются в трехмерных системах. Пока исследовано сравнительно небольшое число квазиодномерных систем, которые проявили свои необычные свойства как бы случайно. Теперь, когда понята связь квазиодномерности систем с их необычными свойствами, возникает проблема целенаправленного поиска и синтеза квазиодномерных систем и исследования их свойств. При решении этой проблемы

окажутся полезными теоретические представления, сформировавшиеся к настоящему времени. Они-то и составят основной предмет рассмотрения данного обзора в применении к макромолекулам ПСС.

Одномерные модели довольно широко исследовались в теории конденсированного состояния вещества для проверки различных теоретических построений и приближений. Начиная с работ Бете⁹, Хюльтена¹⁰, Орбаха¹¹ и других^{12, 13}, исследователей одномерных моделей привлекала возможность получения точных решений, так что эти работы имели в основном методический интерес. Однако в последние годы стало увеличиваться число реальных одномерных систем. Было синтезировано большое число ПСС¹⁴⁻¹⁷, появились металлоорганические соединения с цепочками атомов металла^{18, 19}, комплексы с переносом заряда на основе TCNQ^{5-8, 20}. Началось интенсивное изучение свойств полимеров; в частности, для полимера $-(\text{SN})_n-$ была обнаружена сверхпроводимость, правда, с довольно малой критической температурой $T=0,3 \text{ K}$ ²¹. Заметим, однако, что довольно быстро выяснилось, что полимерный нитрид серы не является квазиодномерным кристаллом вследствие существенного вклада межцепочечных взаимодействий²².

При исследовании свойств реальных квазиодномерных систем стали использовать как самые строгие, так и приближенные методы. Старые теоретические результаты, которые были получены в ходе казалось бы чисто академических исследований, неожиданно дали ключ к объяснению не принятых ранее свойств макромолекул. Внезапность такого успеха теории объясняется или, скорее, связана с довольно общими закономерностями развития современной науки. С одной стороны, физическая химия накопила немало интересных фактов о свойствах одномерных систем, в основном о макромолекулах ПСС. Для объяснения этих фактов были использованы все известные понятия квантовой химии, но их оказалось недостаточно, как мы теперь понимаем, потому, что в этих проблемах главным является правильный учет взаимодействия электронов, электронных корреляций. Вопрос о взаимодействии электронов в квантовой химии обычно решался для небольших молекул, и были не очевидны следствия учета взаимодействия электронов в макромолекулах, для которых обычно использовались полуэмпирические варианты приближения самосогласованного поля (ССП). В то же время, в теоретической физике давно интенсивно обсуждались различные модели для одномерных систем с целью выявления того качественно нового, к чему приводит все более точный учет взаимодействия электронов. Эти модели имели довольно непривычные для химиков и даже квантовых химиков названия: модель Изинга, гайзенберговская цепочка, спиновый гамильтониан... В течение длительного времени результаты этих двух групп исследований печатались независимо как два несмешивающихся потока информации, адресованных к разным научным кругам. В середине 60-х годов эти два потока, наконец, смешались, и в результате удалось сильно продвинуться как в деле решения точных задач, так и в объяснении и предсказании физико-химических свойств. Этот процесс продолжается, поскольку появилась возможность целенаправленно создавать вещества с необычными свойствами.

Для создания квазиодномерных систем и новых типов полимеров необходимо использовать богатый опыт современной органической химии. Для этого как минимум нужно начать с формирования научного общественного мнения по всей проблеме в целом. В настоящее время исследователи предпочитают работать над «проектами», результаты которых должны быть известны заранее. В такой ситуации синтез одномерного или квазиодномерного соединения представляется нам еще бо-

лее выгодным проектом, поскольку с большой вероятностью можно получить вещество с неожиданными свойствами.

Интересным примером является обнаружение очень большой величины гиперполяризуемости $\chi^{(3)}$ для монокристаллов полидиацетилена (ПДА), что делает это вещество очень перспективным для использования в нелинейной оптике и лазерной технике²³. Монокристаллы ПДА характеризуются относительно большими размерами, отсутствием аморфной фазы, почти полным отсутствием дефектов и примесей^{24, 25}, что в большой степени обусловлено их способом получения в результате твердофазной полимеризации из кристаллической фазы исходных мономеров при умеренной температуре²⁶.

Возвращаясь к проблеме электронного строения ПСС, следует отметить, что освещение этой проблемы в отечественной и зарубежной литературе сильно отстает от реального современного уровня ее понимания. Это связано с известным в науке явлением, когда при написании книг, статей и справочников целые блоки ссылок переносятся из одного источника в другой, что в течение некоторого периода времени предохраняет область исследования от проникновения новых понятий и идей. Одна из задач данного обзора — сделать этот период короче.

II. ЭВОЛЮЦИЯ ВЗГЛЯДОВ НА СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Первым квазиодномерным объектом исследования была полиеновая цепочка, которой посвящены теоретические работы Леннард-Джонса²⁷ и Коулсона²⁸. В то время было известно, что в коротких полиенах длины связей альтернируют в соответствии с известными структурами Кекуле. Поставленный в этих работах вопрос о том, сохранятся ли чередование длин связей в полиене при увеличении его длины или связи выравниваются, решался с использованием полученной в работе²⁷ формулы «длина связи — порядок связи» в приближении МО Хюккеля для π -электронов с учетом упругости σ -остова (приближение Хюккеля — Леннард-Джонса (ХЛД)).

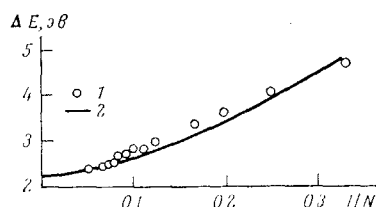
В то же время в работах Брукера и сотр.^{29–35} исследовались спектры поглощения соединений с полиеновыми цепочками, что позволило установить³⁶ следующие закономерности. В спектрах симметричных цианиновых красителей с нечетным числом атомов углерода в полиеновой цепочке длина волны первого электронного перехода увеличивается на $\lambda_c = 1000 \pm 50 \text{ \AA}$ при добавлении каждой группы $(\text{CN}=\text{CN})$ в полиеновую цепочку. Это «красное» смещение не уменьшается с увеличением длины полиеновой цепочки, так что энергия первого оптического возбуждения ΔE стремится к нулю с ростом длины полиеновой цепи. С другой стороны, в несимметричных красителях с четным числом атомов углерода в основной цепи сопряжения и в полиенах с четным числом атомов полоса интенсивного оптического поглощения перестает смещаться с увеличением длины сопряжения, так что ΔE стремится к конечному пределу. Для полиенов предельное значение $\Delta E_\infty \approx 2,25 \text{ эВ}$ (см. рис. 1) получено экстраполяцией данных по исследованию линейных полиенов и аннуленов^{37–40}.

Поведение ΔE в симметричных красителях казалось естественным с точки зрения метода МО^{41, 42} или металлической модели^{43, 44}. Согласно этим представлениям, расстояния между уровнями, а, следовательно, и ΔE , обратно пропорциональны длине цепочки, причем для величины «красного» смещения была получена хорошая теоретическая оценка $\lambda_c \approx 900 \text{ \AA}$ ^{32, 43, 44}. С этой точки зрения совершенно непонятным было ко-

нечное значение ΔE_∞ в полиенах и несимметричных красителях. Это было серьезным вопросом к теории, поскольку речь шла не о гипотетическом бесконечном полиене, как в работах^{27, 28}, а о реальных молекулах конечного размера: «запределывание» $\Delta E(N)$ начиналось с числа атомов $N \approx 10 \div 12$ (см. рис. 1).

Впервые гипотеза об альтернировании длин связей как причине возникновения щели ΔE_∞ в спектре возбуждений полиенов была высказана в работах Куна^{43, 45, 46}. Здесь предлагалась модель, в которой невзаимодействующие π -электроны двигались в поле с синусоидальным потен-

Рис. 1. Зависимость энергии первого электронного перехода ΔE от $1/N$ в полиене $(CH)_{2N}$: 1 — экспериментальные значения³⁷; линия 2 проведена через точки, вычисленные по формуле (14)



циалом, минимумы которого приходились на области двойных связей. Выбором параметра V_0 , связанного с амплитудой потенциала, удалось согласовать зависимость $\Delta E(N)$ с экспериментом. Однако оставалось неясным, какие причины выделяют двойные связи в цепочке. Если отметить, что в работах^{27, 28} было получено (результат, оказавшийся в кругу тех представлений ошибочным), что длины связей в бесконечном полиене выравниваются, то кроме интуитивных ощущений, связанных со структурами Кекуле, причин для выделения двойных связей не было.

Вскоре задача о длинах связей в полиене была решена в приближении ССП⁴⁷. Оказалось, что в модели ХЛД^{27, 28} длинный полиен с равными длинами связей переходит в более выгодное по энергии состояние с альтернированием длин связей, если $N > N_{\text{крит}}$, где $N_{\text{крит}}$ зависит от параметров модели.

В приближении Хюккеля энергии МО π -электронов равны

$$\varepsilon_n = \alpha_0 + 2\beta_0 \cos \frac{\pi n}{N}, \quad n = -N+1, \dots, N, \quad (1)$$

где α_0 — кулоновский интеграл, β_0 — резонансный интеграл связи С—С. Полная энергия молекулы равна

$$E = E_\pi + E_\sigma,$$

где энергия σ -остова аддитивна по связям

$$E_\sigma = \sum_i E_{\sigma i}$$

и энергия π -электронов равна

$$E_\pi = 2 \sum_{n=-v}^v \varepsilon_n, \quad v = \frac{N-1}{2}.$$

Число уровней (1) равно числу π -электронов, поэтому в основном состоянии заполнена ровно половина зоны (1) с двумя электронами на каждой МО. При альтернировании длин связей энергии заполненных МО уменьшаются, а свободных увеличиваются, так что появляется щель $\Delta E_{\text{альт}}$, и E_π уменьшается. Однако при этом E_σ увеличивается вследствие необходимости затрачивать работу против сил упругости σ -остова при растяжении и сжатии связей. В результате минимум полной энер-

гии достигается при некоторых значениях чередующихся длин связей. В теории твердого тела альтернирование длин связей в одномерном мегалле было известно как «теорема Пайерлса»⁴⁸. В квантовой химии этот результат применительно к полиенам сформулирован в работах⁴⁹⁻⁵¹.

В свете этих представлений естественно было отождествить оптическую щель со щелью, получающейся вследствие альтернирования

$$\Delta E_{\infty} = \Delta E_{\text{альт}}. \quad (2)$$

Эта точка зрения была отражена в монографиях^{14-17, 39} и надолго утвердилась в литературе по ПСС.

Отметим, что альтернирование длин связей в модели ССП или ХЛД лишь случайно отвечает представлениям теоретической химии о чередовании двойных связей с ординарными. На самом деле связи альтернируют (в данных моделях) потому, что число π -электронов равно числу атомов, и поэтому π -зона равносвязанного полиена (1) заполнена ровно наполовину; а поскольку щель $\Delta E_{\text{альт}}$ образуется как раз над заполненной зоной с понижением ее энергии, то это энергетически выгодно. Если бы π -зона (1) была заполнена на $1/3$ или на $2/3$, то по тем же причинам стало бы выгодным состояние с чередованием группы из трех разных связей с образованием трех зон со щелью над заполненной зоной и т. д. Этот вопрос исследован в работах авторов данного обзора⁵².

В приближении Хюккеля спектр энергии МО полиена $(\text{CH})_{2N}$ с альтернированием длин связей (рассмотрим циклическую модель, чтобы избежать сложностей конечных эффектов) имеет вид:

$$E_{\pm}(k) = \alpha_0 \pm [\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos(\pi k/N)]^{1/2} \quad (3)$$

$$-v \leq k \leq v, \quad v = (N-1)/2.$$

Здесь β_1 и β_2 — два резонансных интеграла, соответствующие короткой и длинной связям. В основном состоянии дважды заполнены уровни $E_{-}(k)$ (со знаком «минус» перед корнем в (3)), так что величина щели равна

$$\Delta E_{\text{альт}} = 2[\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos(\pi v/N)]^{1/2} \simeq 2|\beta_1 - \beta_2|$$

при $N \rightarrow \infty$. Поскольку отличия в длинах связей невелики ($R_2 - R_1 \simeq 0,04 \text{ \AA}$)^{47, 51}, β_1 и β_2 можно аппроксимировать следующими разложениями

$$\beta_1 = \beta(R_1) = \beta_0 + \beta' \Delta R + \beta'' \Delta R^2/2,$$

$$\beta_2 = \beta_0 - \beta' \Delta R + \beta'' \Delta R^2/2,$$

где

$$\Delta R = R_2 - R_0 = R_0 - R_1, \quad \beta' = (\partial\beta/\partial R)_{R=R_0},$$

$$\beta'' = \left(\frac{\partial^2\beta}{\partial R^2} \right)_{R=R_0}$$

и R_0 — некоторая средняя длина, равная длине связи С—С в бензоле. Тогда

$$\Delta E_{\text{альт}} = 2|\beta_1 - \beta_2| = 4\beta' \Delta R. \quad (4)$$

Основная идея критического анализа схемы с альтернированием, проведенного в работах авторов⁵²⁻⁵⁴, состояла в проверке теории на согласованность полуэмпирических параметров. Согласно гипотезе об альтернировании (2) и (4), величина ΔE_{∞} выражается через β' , т. е. зависит от вида функции $\beta(R)$. При колебательных возбуждениях молекул длины связей тоже изменяются, так что частоты колебаний молекул с сопряженными связями зависят от вида той же функции $\beta(R)$. Чтобы

получить сведения о величине реальных параметров, в работе⁵³ были получены выражения для шести частот плоских колебаний бензола через три параметра модели ХЛД. Сопоставление с экспериментальными частотами позволило с большой достоверностью найти эти три параметра: две упругие константы — для растяжения связи (k_1) и изменения угла между соседними связями (k_2) — и (третья константа) отношение

$$\beta'^2/\beta_0 = -1,23 \cdot 10^5 \text{ CGSE} = -7,7 \text{ эв/\AA}^2.$$

При общепринятом значении $\beta_0 = 2,4 \text{ эв}$ получаем $\beta' = 4,3 \text{ эв/\AA}$. Это значение β' согласуется с рентгеноструктурными данными по длинам свя-

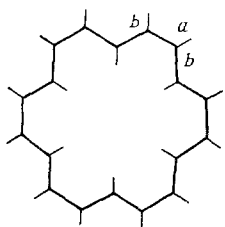


Рис. 2

Рис. 2. 18-Аннулен. Повторяется группа из трех связей b , a , b

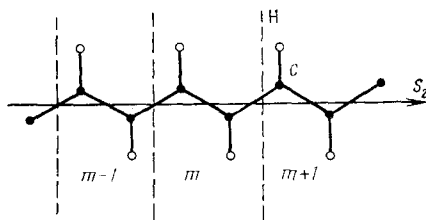


Рис. 3

Рис. 3. Схематическое изображение полиена. Показаны ячейки ($\dots m-1$, m , $m+1$, ...), на которые был разбит полиен при расчете в работе⁶², и зеркально-поворотная ось симметрии второго порядка S_2

зей в сопряженных молекулах. Действительно, в работе⁵⁴ в том же приближении для связи $C-C$ сопряженной молекулы была получена формула

$$R = R_0 - \frac{2\beta'}{k_0 + 2\beta''P} P, \quad (5)$$

где P — π -электронный порядок связи, R — длина связи, k_0 — упругая константа σ -связи, R_0 — константа. Эта формула практически совпадает с известной формулой Коулсона⁵⁵,

$$R = 1,517 - 0,18P, \quad (6)$$

которая эффективно применяется при расчетах сопряженных систем. Коэффициент 0,18 в (6) получается из (5) при $P \approx 2/3$, $\beta' \approx 4,3 \text{ эв/\AA}$ и $k_1 = k_0 + 2\beta''P \approx 47,5 \text{ эв/\AA}^2$.

В результате из формулы (4) получаем $\Delta E_{\text{альт}} \approx 0,3 \text{ эв}$. Это в ~ 10 раз меньше экспериментального значения ΔE_{∞} для полиена. Такой результат понятен из простых качественных соображений: энергии, связанные с искажениями длин связей, с альтернированием, должны быть по порядку величины сравнимы с энергиями колебаний, т. е. составлять доли эв. Проведенный анализ показывает, что значительная величина щели в спектре полиенов $\Delta E_{\infty} \approx 2,2 \text{ эв}$ не может быть связана со взаимодействиями электронов с колебаниями атомов и перестройками конфигураций атомов. Одновременно обнаруживается необходимость использования самосогласованного набора полуэмпирических параметров. Все это позволяет правильно оценивать результаты, полученные более строгими методами, чем приближение ХЛД.

Например, в работе⁵⁶ при расчете энергий первого перехода в полиене использовано приближение Паризера — Парра — Попла (ППП), а в работе⁵⁷ — метод с учетом ограниченного числа возбужденных кон-

фигураций. Хорошее согласие с экспериментом для зависимости $\Delta E(N)$ в полиенах с альтернированием длин связей здесь было достигнуто при использовании параметров, не согласованных с экспериментами по колебаниям и со структурными данными. Та же несогласованность параметров присуща работам^{16, 58}, в которых для расчета зонной структуры полиенов использован полуэмпирический вариант метода ССП. И в этом случае согласие вычисленной величины щели с экспериментом не доказывало справедливость гипотезы об альтернировании.

Анализ экспериментальных и расчетных данных для 18-аннулена (см. рис. 2) свидетельствовал против гипотезы альтернирования. По рентгеноструктурным данным⁵⁹, в этой молекуле 12 «внутренних» связей имеют длину $b = 1,382 \pm 0,003$ Å, а шесть внешних связей — длину $a = 1,419 \pm 0,004$ Å, т. е. периодически повторяется группа из трех связей, а не из двух, как при альтернировании. При такой структуре щель в спектре отсутствует, так как из трех зон π -электронов средняя заполнена наполовину⁵². Тем не менее энергия первого перехода $C_{18}H_{18}$, равная $\Delta E = 2,77$ эв^{59, 60}, не выпадает из общей зависимости (рис. 1). Расчеты по методу ППП с учетом большого числа возбужденных конфигураций не смогли объяснить наблюдаемый спектр поглощения 18-аннулена: энергия первого перехода была гораздо меньше экспериментального значения⁶⁰. Это, разумеется, не означало, что метод ППП не применим для многоэлектронных молекул. Известно, что расчеты спектров коронена (24 π -электрона) и овалена (32 π -электрона) по методу ППП дали прекрасные результаты⁶¹. Как теперь стало ясно, причина неудач с расчетом спектра 18-аннулена заключалась в том, что в цепочечных, одномерных молекулах существенны электронные корреляции, которые совершенно не учитываются в методе ППП, где основное состояние описывается, как и в методах ССП или Хюккеля, одной конфигурацией π -электронов. Пример с 18-аннуленом показал также, что структурные факторы (длины связей) несут существенно влияют на величину энергии электронных оптических возбуждений.

В заключение этого раздела обсудим неожиданный результат, который получили Андре и Леруа⁶², изучавшие электронное строение полиена методом ССП с учетом всех валентных электронов (метод *ab initio* в приближении Хартри—Фока). Для длинной полиеновой цепочки с равными длинами связей С—С были получены две зоны π -электронов (заполненная и пустая), разделенные щелью ~ 4 эв. Этот результат, полученный *ab initio*, когда исходят из аналитических базисных функций и проводят расчет по заданной программе на ЭВМ, невольно внушал уважение и порождал надежду на существование каких-то скрытых причин появления ΔE_∞ , ускользавших в более простых полуэмпирических расчетах. Авторы⁶² рассчитывали полиен со структурой, близкой к реальной, и с учетом атомов водорода (см. рис. 3). Может быть, причина была в учете взаимодействия с атомами водорода или в особой структуре реального полиена? Численный расчет, как это зачастую бывает, не давал ответа на такие вопросы. Сомнения были разрешены в изящной работе Украинского⁶³, который проанализировал методику расчета⁶². Оказалось, что авторы⁶² искусственно разбили полиен на ячейки (СН—СН) (см. рис. 3) и при задании предельного расстояния, на котором программа для ЭВМ уже не учитывала кулоновское взаимодействие электронов, отсчет вели по числу соседних ячеек (в частности, ограничивались тремя или пятью соседними ячейками). Такое условие искусственно нарушало фактическую симметрию взаимодействия и было эквивалентно наложению эффективного внешнего поля с периодом по ячейкам, что и приводило к картине с двумя зонами для π -электронов.

Анализ показал⁶³, что полиен на рис. 3 обладает зеркально-поворотной осью второго порядка и что в этом случае в приближении ССП π -зоны (заполненная и пустая) в длинном полиене должны смыкаться. Чтобы получить этот результат авторам⁶² в своем расчете надо было учесть гораздо большее число соседних ячеек, так как на больших расстояниях кулоновские взаимодействия ослабевают очень медленно.

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ПРИРОДА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПСС

В ряде работ сильный максимум в спектрах поглощения полиенов пытались связать с плазменными колебаниями π -электронов. Большая система регулярного строения может быть возбуждена в состоянии с регулярными изменениями электронной плотности на атомах, которые характеризуются пространственным периодом (длиной волны) и частотой (энергией) колебаний, называемых плазменными. С точки зрения методов квантовой химии плазменные возбуждения не являются принципиально новыми типами возбуждений: энергии этих возбуждений можно рассчитать в приближении ППП. Поскольку последнее довольно громоздко в применении к большим системам, здесь эффективны другие методы: приближение хаотических фаз (ПХФ), методы с матрицей плотности или функциями Грина и т. д. Большое сходство приближения ППП и ПХФ выявлено при расчете небольших молекул, когда оба приближения приводили к практически одинаковым энергиям и силам осцилляторов возбужденных состояний⁶⁴. Анализ соотношения между методом ППП и плазменным приближением, или ПХФ, дан в работе Местечкина⁶⁵.

В работах^{66, 67} найдено, что в одномерных системах типа полиена частоты плазменных колебаний начинаются с нуля (в равновязном полиене) или со щели $\Delta E_{\text{альт}}$ (в полиене с альтернированием). Специфика одномерных систем проявилась в отсутствии выделенных частот плазменных колебаний, в отличие от трехмерного металла, где частоты плазменных колебаний имеют энергии порядка нескольких эв и выделяются среди других возбуждений. Расчеты работ^{66, 67} опирались на приближение ССП для основного состояния, что и предопределило полученный спектр плазменных возбуждений.

Исследование спиновых возбуждений в полиене, когда на атомах регулярно изменяется спиновая плотность (плотность π -электронов остается равной единице), выявило неустойчивость ССП-состояния системы по отношению к переходу в более выгодное по энергии состояние с альтернированием спиновой плотности на атомах⁶⁸. Для описания такого состояния требовалось выйти за рамки приближения ССП, или приближения Хартри — Фока, в котором два электрона с противоположными спинами занимали одну и ту же МО. Квантовая химия уже имела соответствующие приближенные методы, которые, однако, применялись в основном для расчета спиновых плотностей в радикалах². Мы имеем в виду прежде всего метод альтернантных молекулярных орбиталей (АМО), предложенный Лёвдиным^{69, 70} для расчета электронного строения молекул и кристаллов. И использованные Лёвдиным идеи размещения электронов с разными спинами на разных МО были впервые реализованы Хилераасом⁷¹ при расчете атома гелия и Вейнбаумом⁷² при расчете молекулы водорода. Метод АМО известен также как метод разных орбиталей для разных спинов (МРОРС)⁷³. Методы МРОРС и АМО использовались в различных расчетах электронного строения твердых тел^{74–78} и сопряженных систем^{2, 79}. Связь между методом АМО и ме-

тодом геминалей проанализировала Капуи⁸⁰. Некоторые аспекты этих методов обсуждены Ларсоном^{81, 82}. Во всех методах типа АМО существенен учет кулоновского отталкивания двух электронов с разными спинами, находящихся на одном атоме. В результате электроны с разными спинами «избегают» друг друга, что понижает энергию и способствует появлению спиновой структуры антиферромагнитного типа.

В работах^{83, 84} для исследования электронного строения длинных молекул с сопряженными связями был предложен обобщенный метод Хартри — Фока (ОМХФ), который является самосогласованным вариантом метода АМО. Гамильтониан системы π -электронов для циклического полиена $(CH)_{2N}$ в представлении вторичного квантования* имел вид:

$$H_{\text{Хаб}} = \alpha_0 \sum_{n\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} - \beta \sum_{n\sigma} (c_{n\sigma}^+ c_{n+1,\sigma} + c_{n+1,\sigma}^+ c_{n\sigma}) + \frac{\gamma}{2} \sum_{n\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} c_{n,-\sigma}^+ c_{n,-\sigma}. \quad (7)$$

Здесь α_0 — кулоновский интеграл метода Хюккеля, $(-\beta)$ — резонансный интеграл связи С—С ($\beta > 0$), $\gamma > 0$ — параметр кулоновского отталкивания двух π -электронов на одном атоме углерода, $c_{n\sigma}^+$ ($c_{n\sigma}$) — операторы рождения (уничтожения) электрона на атоме n в состоянии с базисной функцией $\varphi_n(r)$ и спином σ ($\sigma = \pm 1/2$). Гамильтониан (7) называется гамильтонианом Хаббарда⁸⁵ и отличается от гамильтониана ППП (17) отсутствием членов с дальнедействующим кулоновским взаимодействием. Использование гамильтониана Хаббарда (7) приводит к качественно правильному описанию свойств полиенов, хотя учет дальнедействующего кулоновского взаимодействия может быть важным для других систем⁸⁶ (см. ниже главу VI).

В приближении ОМХФ с гамильтонианом (7) вариационная волновая функция основного состояния полиена зависит от одного вариационного параметра δ и имеет вид:

$$|\Phi\rangle = \prod_{\sigma, |l| \leq v} f_{l\sigma}^+ |0\rangle, \quad f_{l\sigma}^+ = a_{l\sigma}^+ \cos \theta_l + \lambda(\sigma) a_{l+N\sigma}^+ \sin \theta_l, \quad (8)$$

где θ_l определено формулой

$$\sin 2\theta_l = \gamma\delta / [(\gamma\delta)^2 + 4\beta^2 \cos^2(\pi l/N)]^{1/2}.$$

Операторы $f_{l\sigma}^+$ соответствуют рождению электрона на МО метода ОМХФ и выражены через операторы рождения электрона $a_{l\sigma}^+$ на МО приближения ССП, которые имеют вид

$$\psi_{\sigma}^l(r) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_n \exp(i\pi n l/N) \varphi_n(r) \sigma,$$

где σ — спиновая функция. Операторы $a_{l\sigma}$, $c_{n\sigma}$, $f_{l\sigma}$ связаны соотношениями

$$\begin{aligned} c_{n\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_l \exp(i\pi n l/N) a_{l\sigma}, \\ c_{n\sigma} &= \sum_{l=-v}^v c_{n\sigma}^l f_{l\sigma} + \sum_{l=-v}^v c_{n\sigma}^{l+N} f_{l+N,\sigma}, \\ v &= \frac{N-1}{2}. \end{aligned} \quad (9)$$

* О вторичном квантовании в квантовой химии сделано несколько поясняющих замечаний в обзоре авторов¹.

Здесь коэффициенты $c_{n\sigma}^I$ и $c_{n\sigma}^{I+N}$ определены формулами

$$c_{n\sigma}^I = \frac{1}{\sqrt{2N}} [\cos \theta_I \exp(i\pi n/N) + \lambda(\sigma) \sin \theta_I \exp(i\pi(l+N)/N)],$$

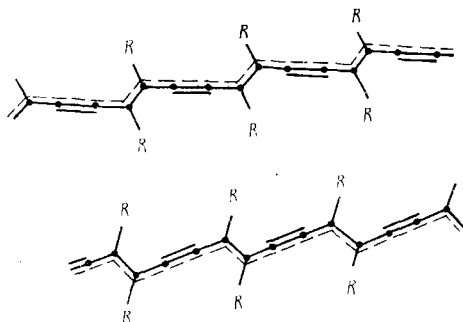
$$c_{n\sigma}^{I+N} = \frac{1}{\sqrt{2N}} [-\lambda(\sigma) \sin \theta_I \exp(i\pi n/N) + \cos \theta_I \exp(i\pi(l+N)/N)],$$

где $\lambda(\sigma) = 2\sigma$ ($\sigma = \pm 1/2$), что отвечает основному состоянию с чередованием спиновых плотностей на атомах: спиновая плотность на атоме n равна

$$\langle \Phi | (c_{n,1/2}^+ c_{n,1/2} - c_{n,-1/2}^+ c_{n,-1/2}) | \Phi \rangle = -(-1)^n 2\delta. \quad (11)$$

Это состояние условно назовем состоянием со спиновыми волнами (СВ). Как будет показано ниже (глава III), данное состояние обладает в длинном полиене антиферромагнитной спиновой структурой, хотя спиновые плотности на атомах исчезают после проектирования функции (8) на состояние с полным спином $S=0$.

Рис. 4. Схема сплошного сопряжения (пунктир) в макромолекулах монокристалла полидиацетилена. Дополнительной чертой показана тройная связь



При $\lambda(\sigma) = 1$ формулы (8)–(10) определяют состояние, которое мы условно назовем состоянием с зарядовыми волнами (ЗВ). Это состояние может стать основным для квазиодномерных систем при учете в гамильтониане членов с γ_{mn} , о чем будет сказано ниже (в главе VI).

Параметр δ для полиена определяется из уравнения

$$\frac{p}{2N} \sum_{l=-v}^v [(p\delta)^2 + \cos^2(\pi l/N)]^{-1/2} = 1, \quad p = \gamma/(2\beta), \quad (12)$$

которое всегда имеет решение $\delta \neq 0$. Энергии МО имеют вид

$$E_{I\sigma} = \alpha_0 + \gamma/2 \pm [(\gamma\delta)^2 + 4\beta^2 \cos^2(\pi l/N)]^{1/2}. \quad (13)$$

В основном состоянии заполнены все уровни со знаком «минус» перед корнем в (13), так что величина первого электронного перехода в приближении ОМХФ имеет вид

$$\Delta E(N) = 2[(\gamma\delta)^2 + 4\beta^2 \cos^2(\pi v/N)]^{1/2}. \quad (14)$$

При $\beta = 2,4$ эв и $\gamma = 5,42$ эв формула (14) хорошо передает энергии первых переходов в полиенах (см. рис. 1). Принятое значение γ в ~ 2 раза меньше значения γ_{nn} в методе ППП, что является следствием приближения $\gamma_{mn} = 0$ (см. VI). Из (14) при $N \rightarrow \infty$ следует, что $\Delta E_\infty = 2\gamma\delta$.

Недавние эксперименты по поглощению света в полидиацетилене (ПДА) ⁸⁷ показали, что для этих полимеров величина $\Delta E_\infty \simeq 2$ эв; это находится в полном соответствии с тем, что макромолекула ПДА является по существу полиеновой цепочкой, в которой каждая четвертая связь несколько укорочена и близка по свойствам к тройной связи (см. рис. 4) вследствие наличия на этой связи дополнительной пары π -элек-

тронов на МО, перпендикулярной полиеновой π -системе сплошного сопряжения полимера. Укорочение отдельных связей не влияет на природу основного состояния и спектр поглощения ПСС, в чем мы еще раз убеждаемся на примере ПДА.

Оптическая щель ΔE_∞ в спектре поглощения практически совпадает с энергией активации или полупроводниковой щелью ПСС. Для полимеров типа полиена⁸⁸ и кристаллического ПДА⁸⁹ было найдено, что электропроводность Ω имеет температурную зависимость, типичную для собственного полупроводника:

$$\Omega = \Omega_0 \exp(-E_{\text{акт}}/(2kT)),$$

с величиной энергии активации $E_{\text{акт}} \simeq \Delta E_\infty \simeq 2$ эв. Энергия активации для фотопроводимости ПДА⁸⁹ тоже близка к ΔE_∞ .

IV. СПИНОВАЯ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ ПСС

При обсуждении спиновых свойств ПСС прежде всего заметим, что функция π -электронов полиена $|\Phi\rangle$ (см. (8)–(10)) с $\lambda(\sigma) = \sigma$ является собственной функцией оператора z -компоненты полного спина \hat{S}_z с собственным значением $S_z = 0$, но не является собственной функцией оператора квадрата полного спина \hat{S}^2 . Это является недостатком приближения, поскольку основное состояние должно иметь определенный спин, причем, как правило, этот спин равен нулю (синглетное состояние).

Средние значения компонент полного спина в состоянии $|\Phi\rangle$ равны нулю

$$\langle \Phi | \hat{S}_x | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{S}_y | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{S}_z | \Phi \rangle = 0,$$

однако среднее значение квадрата полного спина не равно нулю⁹⁰:

$$\langle \Phi | \hat{S}^2 | \Phi \rangle \sim N.$$

Можно сказать, что в этом смысле $|\Phi\rangle$ — изотропное по спину состояние, хотя и не синглетное. Вариационное решение $|\Phi\rangle$ близко к точному состоянию по энергии (см. ниже главу VIII), и чтобы сделать его близким к точному по спиновым свойствам, необходимо спроектировать $|\Phi\rangle$ на состояние со спином $S=0$, или выделить из $|\Phi\rangle$ компоненту $|\Phi\rangle$ с полным спином $S=0$. Это можно сделать разными способами^{90–92}. В работах^{90, 91} получена функция $|\Phi_0\rangle$, зависящая от одного параметра δ_0 и имеющая более сложный вид, чем $|\Phi\rangle$. Оказалось, что в синглетном состоянии $|\Phi_0\rangle$ полная энергия, δ_0 и величина щели в спектре ΔE_∞ отличаются от соответствующих значений для состояния $|\Phi\rangle$ только на величины $\sim 1/N$ при больших N . Это важно знать при расчетах, которые гораздо проще проводить с функцией типа $|\Phi\rangle$. Однако спиновые свойства состояний $|\Phi_0\rangle$ и $|\Phi\rangle$ различаются больше. В состоянии $|\Phi_0\rangle$ спиновые плотности на атомах будут равны нулю, так что вместо (11) имеем

$$\langle \Phi_0 | (c_{n,1/2}^+ c_{n,1/2} - c_{n,-1/2}^+ c_{n,-1/2}) | \Phi_0 \rangle = 0.$$

Тем не менее синглетное состояние $|\Phi_0\rangle$ будет обладать антиферромагнитной спиновой структурой. Это определяется тем, что среднее значение спинового корреляционного оператора

$$\hat{K}(m) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{2N} (\hat{S}_n \hat{S}_{n+m}),$$

где \hat{S}_n — оператор спина на атоме n , или спиновая корреляционная функция

$$K(m) = \langle \Phi_0 | \hat{K}(m) | \Phi_0 \rangle / \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle$$

имеет следующее асимптотическое поведение при $m \rightarrow \infty$:

$$K(m) \simeq (-1)^m \delta^2.$$

Этот результат свидетельствует о наличии дальнего спинового антиферромагнитного порядка в длинном полиене. Заметим, что корреляционная функция $K(m)$ имеет один и тот же вид для состояний $|\Phi\rangle$ и $|\Phi_0\rangle$ ^{90, 91}.

Сделаем еще несколько замечаний ввиду необычности антиферромагнетизма вообще и для органических молекул в особенности. Если рассмотреть небольшую молекулу (H_2 , бензол и т. д.), то соответствующая спиновая корреляционная функция $K(m)$ будет отлична от нуля при любых m и в любом приближении (начиная с приближения ССП и кончая точным решением). Это просто свидетельствует о наличии спиновой корреляции в молекулах, хотя бы вследствие принципа Паули. Но при любом виде $K(m)$ было бы неправильно говорить об антиферромагнетизме в таких малых молекулах, поскольку антиферромагнетизм является по существу свойством только большой и даже бесконечно большой системы с регулярной пространственной структурой, если спиновая структура характеризуется антиферромагнитным дальним порядком. Например, если в такой большой системе $K(m) \simeq (-1)^m \cdot \text{const}$ при $m \rightarrow \infty$, как в нашем случае, то мы имеем антиферромагнитный спиновый дальний порядок. При $K(m) \simeq \text{const}$ для $m \rightarrow \infty$ мы имели бы ферромагнитный спиновый дальний порядок. Случай $K(m) = 0$ при $m \rightarrow \infty$ отвечает состоянию без спиновой структуры, без дальнего спинового порядка.

Было бы неправильным думать, что антиферромагнитная спиновая структура в длинных полиенах и других макромолекулах ПСС появляется в результате применения метода АМО, которому эта структура свойственна. Метод АМО не является наилучшим для описания любой альтернантной системы с сопряженными связями. Этот метод приводит к понижению энергии только для небольших молекул (где понятие антиферромагнетизма не имеет смысла) или для больших квазиодномерных систем типа полиена, полиацена и т. д. (см. ниже главу VII). Для двумерной сетки графита АМО-состояние невыгодно по энергии⁹³. Для двух- и трехмерных систем параметры гамильтониана (7) должны удовлетворять очень жестким требованиям, чтобы было выгодно состояние типа АМО. Эти заключения вполне согласуются с тем фактом, что в природе антиферромагнетизм является скорее исключением, чем правилом, и одновременно приводят к выводу, что антиферромагнетизм является свойством, присущим квазиодномерным системам.

Для малых молекул состояние с функцией типа АМО энергетически выгодно главным образом вследствие процедуры спинового проектирования. Например, АМО-состояние для H_2 или π -электронов этилена выгодно только для специальных соотношений между параметрами гамильтониана, тогда как энергия состояния с синглетной компонентой АМО-функции этих молекул всегда будет меньше, чем энергия состояния в приближении МО ССП.

Для больших систем тоже происходит понижение энергии АМО после спинового проектирования. Однако, как показано в работе⁹¹ для полиена, энергия большой системы после спинового проектирования понижается на константу $C_0 > 0$, не зависящую от числа электронов в си-

стеме N . В результате оказывается, что, если метод АМО (без проектирования) не выгоден по сравнению с методом МО ССП, как это обычно бывает для двух- и трехмерных систем, то спиновое проектирование не исправляет положение. В самом деле, пусть $E(\text{МО})$ и $E(\text{АМО})$ — энергии системы N электронов в методах МО и АМО без спинового проектирования, и пусть

$$E(\text{МО}) \equiv \varepsilon(\text{МО}) \cdot N < E(\text{АМО}) \equiv \varepsilon(\text{АМО}) \cdot N,$$

где ε — энергия на одну частицу в том или ином методе. Спиновое проектирование уменьшит правую часть неравенства на константу $C_0 > 0$, но не нарушит неравенство. Всегда будет

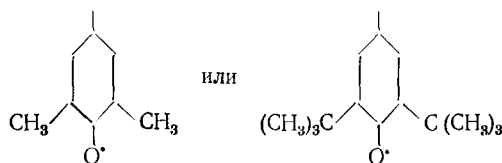
$$\varepsilon(\text{МО}) \cdot N < \varepsilon(\text{АМО}) \cdot N - C_0,$$

потому что

$$\varepsilon(\text{МО}) < \varepsilon(\text{АМО}) - C_0/N$$

при достаточно больших N .

Антиферромагнитная спиновая структура в макромолекулах ПСС появляется вследствие отталкивания находящихся на одном атоме электронов с разными спинами. Если бы эти два электрона не отталкивались (в согласии с законом Кулона), а эффективно притягивались (чему могло бы способствовать электрон-фононное или какое-нибудь другое взаимодействие), то мы получили бы не антиферромагнетик, а сверхпроводник. Поскольку в макромолекулах ПСС отталкивание электронов значительно, введение боковых заместителей с большой поляризуемостью не превращает отталкивание электронов в притяжение⁹⁴. По этой причине механизм сверхпроводимости, предложенный Литтлом⁴, не осуществляется для макромолекул ПСС. Антиферромагнетизм в углеводородах тоже довольно неожиданное свойство, хотя, к сожалению, пока довольно бесполезное. Не исключено, однако, что спиновая структура может быть «проявлена» при введении в полиеновую цепочку боковых заместителей-радикалов. Это могут быть феноксильные радикалы



Если этими радикалами, например, заменить фенильные заместители в полифенилацетилене (ПФА), хотя бы частично, так что радикалы будут связаны с четными (или только в нечетных) атомами полиеновой цепочки, то такая макромолекула должна стать ферромагнетиком, поскольку все неспаренные спины феноксильных радикалов через центральную цепочку поляризуются в одном направлении. Более подробно об органических ферромагнетиках сказано в главе XII.

V. О КОНКУРЕНЦИИ ДВУХ ТИПОВ СОСТОЯНИЙ — С АЛЬТЕРНИРОВАНИЕМ ДЛИН СВЯЗЕЙ И СО СПИНОВЫМИ ВОЛНАМИ

Как можно было заметить, природа основного состояния полиена существенно зависела от величины полуэмпирических параметров. Именно, для самосогласованных значений параметров полиена было найдено, что $\Delta E_{\text{альт}} \ll \Delta E_{\infty} (\text{ОМХФ}) \simeq \Delta E_{\infty}$. При этом состояние со спиновыми волнами оказалось выгоднее по энергии за счет учета существенной доли энергии корреляции. Имея в виду другие квазиодномерные системы, естественно поставить вопросы о возможности ситуации с вы-

годностью альтернирования длин связей и о сосуществовании состояний двух типов. Для π -электронов длинного полиена с гамильтонианом Хаббарда на упругом σ -основе при температуре $T=0$ эти вопросы были решены в приближении ОМХФ Поповым⁹⁵ и Фаликовым и Харрисом⁹⁶. Оказалось, что состояние с альтернированием длин связей и щелью $\Delta E_{\text{альт}}$ будет выгоднее по энергии, если в цепочке преобладают взаимодействия электронов с колебаниями атомов, или выполняется неравенство

$$\gamma/(2\beta) < 4\beta'^2/(\beta k_1). \quad (15)$$

Если в цепочке более существенно кулоновское отталкивание электронов, или

$$\gamma/(2\beta) > 4\beta'^2/(\beta k_1), \quad (16)$$

то реализуется антиферромагнитное состояние с одинаковыми длинами связей и щелью ΔE_{∞} (ОМХФ). В бесконечном длинном цепочках в зависимости от соотношения параметров может реализоваться либо один, либо другой тип состояния: сосуществования состояний двух типов нет. Поскольку в сопряженных углеводородах с большим запасом выполняется соотношение (16), то природа основного состояния будет определяться электронным взаимодействием, и, несмотря на заметные отличия в длинах связей, обычно альтернирующих в силу граничных эффектов, уже в не очень длинных полиенах в основном сформируется состояние со спиновыми волнами, о чем можно заключить также по близости энергии первого электронного перехода $\Delta E(N)$ к ΔE_{∞} для не очень больших N (рис. 1). Эти выводы о конкуренции двух типов состояний обобщены на случай отличных от нуля температур в работе⁹⁷.

VI. ВЛИЯНИЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩЕГО КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ПСС

Как показал Фукутоме⁹⁸, дальнедействующее кулоновское взаимодействие в длинных молекулах ПСС может привести к основному состоянию со спиновыми волнами (СВ) или с зарядовыми волнами (ЗВ). Однако энергия основного состояния для этих типов состояний не была вычислена, так что оставалось неясным, какой тип будет реализоваться.

Для исследования этого вопроса авторы⁹⁶ использовали вариационную функцию приближения ОМХФ (8) для циклического полиена с гамильтонианом ППП

$$H_{\text{ППП}} = H_{\text{Хаб}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{mn \\ (m \neq n)}} \sum_{\sigma\sigma_1} \gamma_{mn} c_{m\sigma}^+ c_{m\sigma} c_{n\sigma_1}^+ c_{n\sigma_1} - \\ - \sum_{mn} \sum_{\sigma} \tilde{\gamma}_{mn} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{mn \\ (m \neq n)}} \tilde{\tilde{\gamma}}_{mn}. \quad (17)$$

Здесь $H_{\text{Хаб}}$ — гамильтониан Хаббарда (7), γ_{mn} — параметры кулоновского отталкивания электронов на атомах m и n , $\tilde{\gamma}_{mn}$ — параметры притяжения электрона с атома n к положительному иону m , $\tilde{\tilde{\gamma}}_{mn}$ — параметры отталкивания ионов m и n . В приближении ППП все параметры с одинаковыми m и n равны⁹⁹:

$$\gamma_{mn} = \tilde{\gamma}_{mn} = \tilde{\tilde{\gamma}}_{mn}.$$

Как отмечено выше, функция (8) зависела только от одного параметра δ и при $\lambda(\sigma) = 2\sigma$ описывала состояние СВ-типа, а при $\lambda(\sigma) = 1$ — со-

стояние 3В-типа. Полная средняя энергия основного состояния E (ППП, δ) зависит от δ и параметров гамильтониана PPP, причем от выбора $\lambda(\sigma)$ зависит только один член в выражении для полной энергии

$$E(\text{ППП}, \delta) = A_0 - WB_0^2. \quad (18)$$

Здесь A_0 и B_0 — известные выражения, и $W=1$, если $\lambda(\sigma)=2\sigma$ (СВ-тип), или $W=4M-1$, если $\lambda(\sigma)=1$ (3В-тип), где M — сумма Маделунга для цепочки:

$$M = - \sum_{t=1,2,\dots} (-1)^t \gamma_{m+t,m} / \gamma > 0.$$

Анализ выражения (18) для полной энергии дает следующий критерий типа основного состояния: реализуется СВ-тип при $M < 0,5$ и 3В-тип при $M > 0,5$. Этот критерий, не зависящий от величины δ , понятен: если M достаточно велико ($M > 0,5$), то системе выгодно перейти в состояние с волнами заряда, поскольку будет достаточно велик выигрыш от кулоновской энергии чередующихся зарядов, которая пропорциональна M .

Для гамильтониана Хаббарда (7) $M=0$, и основное состояние всегда будет СВ-типа. Для более близкого к реальному гамильтониану PPP (17) величина M зависит как от геометрической конфигурации цепочки, так и от типа полуэмпирической зависимости для γ_{mn} . Оказалось, что для ряда реальных конфигураций полиеновой цепочки и при общепринятых формулах для γ_{mn} ^{100, 101}, всегда получается $M < 0,5$. Это означает, что основное состояние длинного полиена имеет структуру со спиновыми волнами. Более того, величина щели в спектре одночастичных возбуждений оказалась равной⁸⁶ $\Delta E_\infty \simeq 2$ эв (в хорошем согласии с экспериментом и с результатами модели Хаббарда (глава III)) при использовании формулы Матага — Нишимото¹⁰¹:

$$\gamma_{mn} = 1,2935 \gamma / (1,2935 + R_{mn}), \quad \gamma = 11,13 \text{ эв.}$$

Отсюда можно сделать вывод, что модель Хаббарда со своими параметрами качественно правильно описывает экспериментальную ситуацию в полиенах и, по-видимому, в других сопряженных макромолекулах.

Заметим также, что зависимость типа основного состояния от величины M позволяет представить такую гипотетическую ситуацию, когда в некоей макромолекуле при изменении ее геометрической конфигурации (под влиянием внешних сил) может изменяться природа основного состояния и присущие ей свойства.

VII. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ПСС

В приближении ОМХФ с гамильтонианом Хаббарда была рассчитана также электронная структура ряда квазиодномерных систем углеродородов и плоской двумерной сетки графита^{90, 102}.

1. Полиацены

Первыми членами ряда полиаценов с числом колец $N=2, 3, 4, 5, 6$ являются соответственно нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен, гексацен. Экспериментальный материал по спектрам¹⁰³ как будто указывает на существование конечной границы для первого электронного перехода. В молекуле полиацена периодически повторяется группа из четырех атомов a, b, c, d (рис. 5), так что система квазиодномерна вдоль направления наращивания числа колец. В приближении Хюккеля из

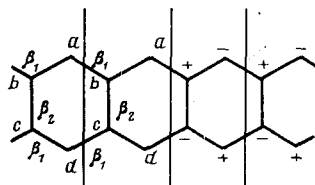
четырёх зон π -электронов две заполнены, а третья (пустая) вплотную примыкает ко второй. Альтернирование длин внешних связей не понижает энергии и не приводит к появлению щели между второй и третьей зонами¹⁰⁴. Однако переход в состояние со спиновыми волнами энергетически выгоден, причем в основном состоянии заполнены две зоны уровней

$$E_l^{1,2} = \gamma/2 - [(\gamma\delta)^2 + [\beta_2 \pm \sqrt{4FF^* + \beta_2^2}/4]^{1/2}],$$

$$F \equiv \beta_1 (1 + \exp(i2\pi l/N)), \quad l = 1, 2, \dots, N.$$

Третья, свободная, зона отделяется от второй зоны (при $N \rightarrow \infty$) щелью $\Delta E_\infty = 2\gamma\delta$, где δ определяется из соответствующего уравнения самосогласования. Согласно оценкам, в полиаценах $\Delta E_\infty \simeq 1-2$ эВ, что не противоречит экспериментальным данным¹⁰³. Антиферромагнитную спино-

Рис. 5. Ячейки полиацена с обозначениями противоположных (+ и —) направлений спина на атомах углерода и резонансными интегралами



вую структуру в очень длинных полиаценах (противоположные направления спинов на атомах указаны знаками «плюс» и «минус» для атомов двух из периодически повторяющихся ячеек полиацена на рис. 5) следует понимать в том же смысле, что и для полиенов (см. главу IV). Полиацены являются примером квазиодномерной системы, отличной от линейной цепочки атомов.

2. Графит

При наращивании ароматических колец в разных направлениях, а не в одном, как в полиаценах, мы получаем плоскую гексагональную сетку двумерного графита. Свойства двух- и трехмерного графита подробно рассмотрены в обзоре¹⁰⁵. Мы остановимся здесь на примере двумерного графита, чтобы показать, как проявляется «размерность» системы при расчете ее свойств. В работах^{90, 102} показано, что двумерная сетка графита ($2N^2$ атомов) может находиться в состоянии СВ-типа, если уравнение самосогласования ОМХФ

$$\frac{\gamma}{2N^2} \sum_{j,k} [(\gamma\delta)^2 + |\varepsilon(jk)|^2]^{-1} = 1,$$

$$\varepsilon(jk) = \beta (1 + \exp(i2\pi k/N) + \exp(i2\pi j/N)),$$

имеет решение $\delta \neq 0$. Функция $|\varepsilon(jk)|$ обращается в нуль по линейному закону в двух точках в области изменения (j, k) , так что для двойной суммы (двумерного интеграла) эти точки неособенные при $\delta \rightarrow 0$. Поэтому для существования решения $\delta \neq 0$ необходимо выполнение условия

$$\frac{\gamma}{2N^2} \sum_{j,k} |\varepsilon(j, k)|^{-1} \geq 1.$$

Отсюда получаем, что переход в состояние со спиновой структурой возможен лишь для параметров, удовлетворяющих условию

$$\gamma/(2\beta) > (\gamma/2\beta)_{\text{крит}} \simeq 1,13, \quad (19)$$

тогда как в квазиодномерных системах такой переход возможен для любых параметров $\gamma/\beta \neq 0$. В этом проявилась «размерность» системы.

Параметры графита близки к «полиеновым», для которых выполняется приближенное равенство

$$\gamma/(2\beta) \approx (\gamma/2\beta)_{\text{крит.}}$$

Это приводит нас к следующим выводам.

1) Параметры электронного взаимодействия в графите, по-видимому, таковы, что не удовлетворяют неравенству (19), так что антиферромагнитное состояние не реализуется (в соответствии с экспериментальными данными).

2) Близость параметра $\gamma/(2\beta)$ к критическому значению, с одной стороны, не приводит теорию к противоречию с экспериментом, и, с другой стороны, указывает на возможность перехода графита в антиферромагнитное состояние, если бы удалось, скажем, несколько растянуть все связи, уменьшить β и удовлетворить неравенству (19).

3. Кумулены

Кумулены являются линейными макромолекулами $=(\text{C}=\text{C})_N=$, состоящими из атомов углерода и представляющими собой по существу третью форму углерода (после алмаза и графита) ¹⁰⁸⁻¹¹². В кумуленах существуют две взаимно перпендикулярные подсистемы π -электронов (сопряженные системы $2p_x$ - и $2p_y$ -функций; z — ось молекулы). Каждая из них аналогична π -системе полиена.

Электронная структура кумуленов рассчитана в работе ¹¹³ в приближении ССП в предположении альтернирования длин связей. Однако, как и в полиенах, эффекты разных длин связей в кумуленах не могут играть заметной роли по сравнению с эффектами электронных взаимодействий. Согласно расчетам в приближении ОМХФ ^{90, 102}, каждая из подсистем π -электронов кумулена большой длины с одинаковыми длинами связей находится в состоянии с антиферромагнитной спиновой структурой и щелью в спектре одночастичных возбуждений, причем учет кулоновского и обменного интегралов, $\gamma_{xy} = \langle xx|yy \rangle$ и $\tilde{\gamma}_{xy} = \langle xy|xy \rangle$, на каждом атоме углерода приводит к корреляции спиновых структур этих подсистем. В результате одночастичные уровни каждой из подсистем π -электронов имеют вид

$$E_l = \gamma_{xy} + (\gamma - \tilde{\gamma}_{xy})/2 \pm [(\gamma + \tilde{\gamma}_{xy})^2 \delta^2 + 4\beta^2 \cos^2(\pi l/N)]^{1/2},$$

где заполненные орбитали имеют знак «минус» перед корнем, а свободные — знак «плюс». Величина щели в спектре кумулена большой длины равна

$$\Delta E_{\infty} = 2(\gamma + \tilde{\gamma}_{xy})\delta,$$

где δ определяется из «полиенового» уравнения (12), но с другим параметром $p = (\gamma + \tilde{\gamma}_{xy})/(2\beta)$.

Для оценки ΔE_{∞} примем, что $\gamma = 5,42$ эв (как в полиене); $\beta = k\beta_0$, где $k \approx 1,5$, что соответствует, согласно ¹¹⁴, длине связи $\text{C}=\text{C}$ в кумуленах $R = 1,28$ Å ^{110, 113}, а $\beta_0 = 2,4$ эв. Значение $\tilde{\gamma}_{xy} = 0,62$ эв оценено по формуле $\tilde{\gamma}_{xy} = (\gamma_{xx} - \gamma_{yy})/2$, где параметры γ_{xx} и γ_{yy} найдены из анализа спектров атома углерода и его ионов ^{115, 116}. В результате получается $\Delta E_{\infty} \approx 1,2$ эв в согласии с экспериментом ¹¹³ $\Delta E_{\infty}(\text{эксп}) = 0,8-1,0$ эв. Состояние со спиновыми волнами ($\delta \neq 0$) выгоднее обычного состояния ($\delta = 0$) для молекул с $N \geq 11$, т. е. для кумуленовых цепочек, содержащих более 22 атомов углерода.

В кристаллической фазе кумуленовые цепочки могут содержать по несколько сотен атомов¹¹⁰. Как следует из результатов главы V, наличие антиферромагнитного состояния в кумулоне большой длины исключает возможность чередования длин связей, так что в длинном кумулоне вдали от концов длины связей одинаковы.

Кумулены удобно было бы использовать для исследования антиферромагнитной спиновой структуры методом неупругого рассеяния поляризованных нейтронов, поскольку они не содержат атомов водорода, ядра которых сильно взаимодействуют с нейтронами. Однако подобные исследования пока остаются за пределами возможностей экспериментальной техники.

4. Полифенилацетилен

Основное состояние длинной молекулы ПФА (рис. 6) характеризуется антиферромагнитной спиновой структурой как на центральной (полиеновой) цепочке сопряжения ПФА, так и на фенильных кольцах^{117, 118}. В соответствии с числом атомов углерода в элементарном звене ПФА,

Рис. 6. Элементарное звено полифенилацетилена

Рис. 7. Одноэлектронные энергии (в единицах β) $E_{kl\sigma}$ (кружки) циклического ПФА с $N=17$, $\beta_1/\beta = 0,875$ согласно^{117, 118}, $\sigma = -1/2$ (I), $\sigma = 1/2$ (II); линии III соответствуют $\beta_1 = 0$

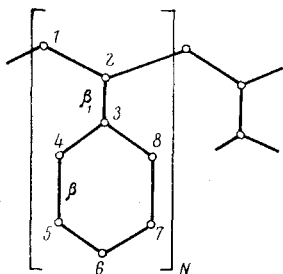


Рис. 6

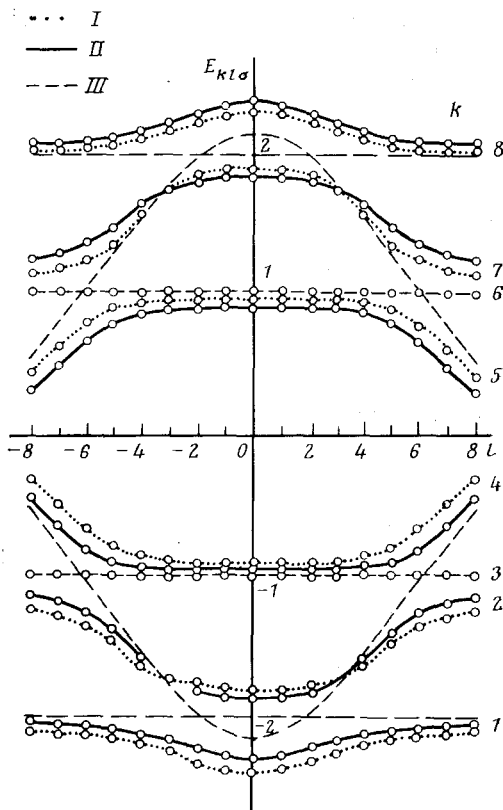


Рис. 7

существует восемь зон энергий $E_{kl\sigma}$ ($k=1, 2, \dots, 8$), где $l=1, 2, \dots, N$ — номер уровня в зоне, N — число звеньев ПФА. Для электронов с разными спинами, разными σ , энергии МО различны (в полиене, кумулоне и полиацетене этого различия нет). Схема зон циклического ПФА с $N=17$ приведена на рис. 7. В основном состоянии заполнены уровни

зон с $k=1, 2, 3, 4$. В зависимости от степени сопряжения фенильных колец с цепочкой сплошного сопряжения (или от величины резонансного интеграла β_1 , см. рис. 6), предельная энергия первого одночастичного возбуждения в макромолекуле ПФА изменяется от $\Delta E_{\infty}^{\text{мин}}=1,6$ эв ($\beta_1=\beta$, полное сопряжение) до $\Delta E_{\infty}^{\text{макс}}=2,2$ эв ($\beta_1=0$), когда ПФА превращается в полиен с изолированными фенильными кольцами).

VIII. ТОЧНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СИСТЕМАТИКА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Несмотря на успехи применения приближения ОМХФ при объяснении свойств длинных сопряженных молекул, оставались обоснованные опасения в достаточности этого приближения. В самом деле, было известно, что квазиодномерная система, описываемая гамильтонианом Хаббарда (7), обладала возбуждениями, энергии которых не отделялись щелью ΔE_{∞} и приближались к энергии основного состояния при $\gamma/\beta \rightarrow \infty$, т. е. в предельном случае изолированных атомов. Энергии этих состояний можно получить при диагонализации эффективного гамильтониана, который называется гайзенберговским спиновым гамильтонианом¹¹⁹ и получается из гамильтониана Хаббарда (7) при $\gamma/\beta \gg 1$ в следующем виде

$$H_{\text{сп}} = \frac{4\beta^2}{\gamma} \sum_n \left(\hat{S}_n \hat{S}_{n+1} - \frac{1}{4} \right), \quad (20)$$

где \hat{S}_n — оператор спина на атоме n . Собственные функции (состояния) этого гамильтониана называются гомеополярными (при $\gamma/\beta \gg 1$) или квазигомеополярными (при реальных значениях параметров). Метод спинового гамильтониана для описания возбуждений сопряженных молекул был предложен Булаевским^{120, 121}. Кон¹²² и Булаевский^{120, 121} нашли, что оптические переходы из основного в квазигомеополярные состояния запрещены или малоинтенсивны. Приближение ОМХФ не дает состояний такого типа; однако ниже показано (глава IX), как получить триплетные состояния этого типа, исходя из приближения ОМХФ.

Окончательно степень достоверности приближения ОМХФ, методов спинового гамильтониана и других приближенных методов была выяснена после получения точных решений для одномерной системы с гамильтонианом Хаббарда (7). Одномерность системы существенна для получения точных решений. Понять причину этого помогает рассмотрение одномерного классического газа из одинаковых твердых шариков, которые могут двигаться до и после упругих столкновений только вдоль одного направления. В силу законов сохранения энергии и импульса при столкновении двух шаров в одном измерении шары могут только обменяться скоростями, но не могут изменить их величины. Следовательно, в такой системе набор скоростей шаров не меняется со временем, т. е. функция распределения шариков по импульсам является интегралом движения. Появление в случае одномерной системы дополнительного закона сохранения, аналогично этому, обеспечивает возможность точного решения нашей квантовой задачи.

О точном решении мы скажем здесь только несколько слов; более подробно об этом написано в обзоре¹²³. Используя идеи Бете⁹, который получил точное решение для основного состояния спинового гамильтониана (20), Годэн¹²⁴, Янг¹²⁵ и Либ и Ву¹²⁶ получили точное выражение для собственной функции гамильтониана Хаббарда (7). Она имеет вид

$$\Psi(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_P [Q, P] \exp \left(i \sum_j k_{Pj} n_{Qj} \right),$$

$$n_{Q_1} \leq n_{Q_2} \leq \dots \leq n_{Q_N}.$$

Здесь n_Q — координаты электронов (номера атомов, на которых находятся электроны), $k_{Pj} = k_1, k_2, \dots, k_N$ — набор квазиимпульсов, которые представляют собой квантовые числа системы в соответствии с замечаниями об одномерном газе, сделанном выше; $Q = (Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$ и $P = (P_1, P_2, \dots, P_N)$ — перестановки среди координат и квазиимпульсов соответственно. Далее, $[Q, P]$ — коэффициенты, зависящие от Q и P ;

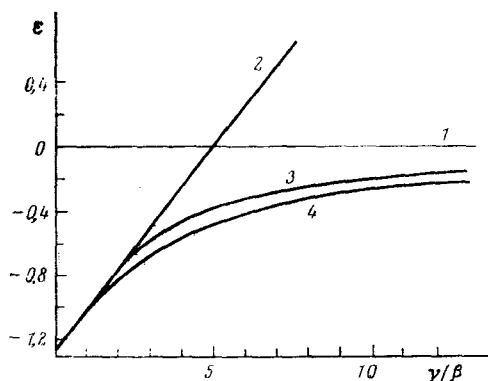


Рис. 8

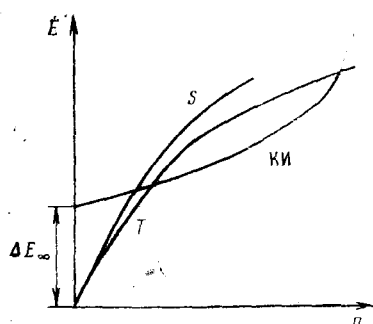


Рис. 9

Рис. 8. Энергия основного состояния π -электронов полиена $(CH)_{2N}$ в расчете на один электрон, $\varepsilon = E/(2N\beta)$, в модели Хаббарда как функция отношений γ/β : 1 — изолированные атомы, 2 — метод Хартри — Фока (МО ССП), 3 — ОМХФ, 4 — точное решение¹²⁷

Рис. 9. Схема энергий (E) возбужденных состояний квазиодномерной системы: квазигомеополярные синглетные (S) и триплетные (T) уровни первой группы; квазиинионные (KI) уровни второй группы; n — номер уровня

эти коэффициенты определяются из уравнения Шредингера и требований симметрии. Полная энергия системы очень просто выражается через квазиимпульсы k_j :

$$E = -2\beta \sum_{j=1}^N \cos k_j. \quad (21)$$

Однако квазиимпульсы k_j определяются из решения системы трансцендентных уравнений и зависят от некоторых квантовых чисел. Выбирая эти числа определенным способом, можно находить наборы квазиимпульсов k_j и вычислять энергию искомым состояний по формуле (21).

Точная энергия основного состояния для N -атомной цепочки с гамильтонианом Хаббарда (7) была получена Либом и Ву¹²⁸:

$$E = -4N\beta \int_0^\infty \frac{\mathcal{I}_1(\omega) \cdot \mathcal{I}_0(\omega) d\omega}{\omega(1 + \exp(\omega\rho))}, \quad \rho = \frac{\gamma}{2\beta}, \quad N \gg 1,$$

где $\mathcal{I}_0(\omega)$ и $\mathcal{I}_1(\omega)$ — функции Бесселя. Результаты точного расчета энергии основного состояния сопоставлены с результатами ОМХФ для разных значений отношения γ/β на рис. 8. Заметим, что для реальных параметров $\gamma/\beta \simeq 2$ выигрыш энергии (ОМХФ или точной) невелик по

сравнению с простым приближением МО или Хартри — Фока, однако перестройка основного состояния существенна.

Точно решаемая модель Хаббарда позволяет произвести полное качественное исследование спектра возбуждений N -атомной модельной цепочки. Все состояния системы при $\gamma/\beta \gg 1$, т. е. при больших расстояниях между атомами, разбиваются на группы состояний с близкими энергиями. Первая группа состоит из 2^N состояний квазигомеоплярного типа, энергии которых, включая основное состояние, описываются также спиновым гамильтонианом (20). При реальных параметрах ($\gamma/\beta \sim 2$) предпочтительнее другие приближения или точные методы. Точный спектр триплетных возбуждений квазигомеоплярного типа был найден в работе ¹²⁸. Первые уровни энергий с номерами $n=1, 2, \dots \ll N$ эквидистантны:

$$\varepsilon_n^T = \frac{u}{N} n, \quad (22)$$

где

$$u = 4\pi\beta I_1(2\pi\beta/\gamma)/I_0(2\pi\beta/\gamma). \quad (23)$$

Здесь I_0 и I_1 — функции Бесселя мнимого аргумента. Энергия каждого триплетного возбуждения (22) обратно пропорциональна числу атомов N в цепи сплошного сопряжения и поэтому может быть меньше ΔE_∞ , приближаясь к нулю с ростом N . Если $\beta=2,4$ эв, $\gamma=5,42$ эв ⁸⁴, то $u=24,5$ эв. Для β -каротина (в этой молекуле поглощение света определяет линейная полиеновая цепочка с $N=22$) эксперимент ¹²⁹ дает $\varepsilon_1^T(\text{эксп})=1,1$ эв, а формулы (22), (23) — значение $\varepsilon_1^T=1,12$ эв. Ниже мы расскажем о приближенных методах вычисления u в ПСС (глава IX) и о влиянии триплетных состояний на свойства ПСС (главы X и XI).

Кроме триплетных, в первую группу входят синглетные квазигомеоплярные состояния, спектр которых подобен спектру триплетных состояний (см. рис. 9). Энергии первых синглетных и триплетных возбуждений близки:

$$\varepsilon_1^S - \varepsilon_1^T \sim N^{-2}; \quad N \rightarrow \infty.$$

Слабое длинноволновое поглощение в ПСС связано с возбуждением этих синглетных состояний ¹³⁰. При оценке коэффициента поглощения $k(\omega)$ было учтено, что полимеры обладают широким молекулярно-весовым распределением (МВР), в котором для длинноволнового поглощения важно знать $p(N)$ — плотность макромолекул с большим числом атомов N в цепи сплошного сопряжения:

$$p(N) = \frac{1}{\bar{N}} \exp(-N/\bar{N}), \quad (24)$$

где \bar{N} — параметр МВР. Предполагая, что в каждой молекуле возбуждается только первый уровень $\varepsilon_1^S = u/N$, которому соответствует сила осцилляторов $f(N) \sim N$ и форма линии $\delta(\hbar\omega - \varepsilon_1^S)$, и усредняя по МВР (24), можно найти следующую формулу для $k(\omega)$ ¹³⁰:

$$k(\omega) \sim \int \hbar\omega \cdot f(N) \cdot \exp(-N/\bar{N}) \cdot \delta(\hbar\omega - u/N) dN. \quad (25)$$

Интегрирование в (25) проводится с помощью известных правил для δ -функции. В результате получаем следующую зависимость коэффициента поглощения (пропорционального коэффициенту экстинкции) от

длины волны λ поглощаемого излучения:

$$k(\lambda) = k_0 \lambda^2 \exp(-\lambda/\lambda_0), \quad (26)$$

$$\frac{4}{\lambda_0} = \frac{u}{N} \frac{1}{2\pi\hbar c},$$

где c — скорость света, \hbar — постоянная Планка.

Экспериментальный спектр поглощения для ПФА в области длин волн от 700 до 1500 нм¹³¹ с хорошей точностью аппроксимируется зависимостью (26), откуда можно определить значение отношения $u/\bar{N} \simeq \simeq 1,4$ эв. Таким образом, исследование длинноволнового поглощения дает возможность определять характеристики МВР для ПСС¹³⁰. Как мы увидим ниже (глава X), отношение u/\bar{N} определяет также парамагнетизм ПСС при комнатных температурах¹³⁰.

Вторая группа уровней гамильтониана (7), которая обособляется при $\gamma/\beta \gg 1$, состоит из $N \cdot 2^N$ квазиинионных состояний с энергиями возбуждения $\sim \gamma$. Для образования таких состояний электрон с одного атома нужно перенести на другой, где уже находится электрон, для чего требуется затратить энергию $\sim \gamma$ (γ как раз равно энергии отталкивания двух электронов, находящихся на одном атоме). Возникающая пара зарядов (+и—) на разных атомах служит залогом появления проводимости при таких возбуждениях и обуславливает название «квазиинионный». К этой группе уровней принадлежат оптически активные возбужденные состояния. Одночастичные возбуждения, связанные с переходом электрона из заполненной зоны ОМХФ в свободную, с хорошей точностью описывают оптически разрешенные возбуждения состояний второй группы. Точный спектр квазиинионных возбуждений найден в работе¹³². Оказалось, что последние обладают щелью в спектре (при $N \rightarrow \infty$):

$$\Delta E_{\infty} (\text{точен}) = \gamma - 4\beta + 8\beta \int_0^{\infty} \frac{\mathcal{J}_1(\omega)}{\omega} \frac{d\omega}{1 + \exp(\rho\omega)}. \quad (27)$$

Это означает, что приближение ОМХФ правильно передает ситуацию со щелью в спектре оптически разрешенных возбуждений длинных сопряженных молекул. Как найдено в работе¹²⁸, при $\gamma/\beta \rightarrow 0$

$$\Delta E_{\infty} (\text{точен}) \simeq \frac{8(\gamma\beta)^{1/2}}{\pi} \exp\left(-\frac{2\pi\beta}{\gamma}\right), \quad (28)$$

тогда как в приближении ОМХФ в том же предельном случае

$$\Delta E_{\infty} (\text{ОМХФ}) \simeq 16\beta \exp\left(-\frac{2\pi\beta}{\gamma}\right).$$

Экспериментальное значение $\Delta E_{\infty} \simeq 2,2$ эв для полиенов хорошо воспроизводится с помощью формул (27) и (28) для параметров $\beta = 2,4$ эв и $\gamma = 8,5$ эв, которые не очень сильно отличаются от оптимальных параметров ОМХФ.

Третья группа уровней гамильтониана (7), обособляющаяся при $\gamma/\beta \gg 1$, состоит из $N(N-1)2^{N-1}$ состояний с энергиями $\sim 2\gamma$ и с волновой функцией, имеющей дважды ионные структуры (с двумя парами +и—). Уровни этой группы (и всех других групп) при реальных значениях параметров могут попадать в видимую и УФ-области спектра, независимо от номера группы.

С точки зрения этой систематики рассмотрим возбужденные состояния молекулы бензола, обращая внимание на ковалентно-ионную струк-

туру волновых функций, которые были найдены при точном численном решении задачи о бензоле в π -электронном приближении (шестиатомная цепочка) с гамильтонианом ППП^{68, 133}. К квазигомеополлярному типу относятся основное состояние $^1A_{1g}$, триплетное $^3B_{1u}$ (3,7 эв) и синглетное $^1B_{2u}$ (4,8 эв), потому что волновая функция этих состояний содержит вклад ковалентных структур. Не содержат вкладов ковалентных структур волновые функции термов $^1B_{1u}$ (6,1 эв) и $^1E_{1u}$ (6,8 эв), и поэтому эти состояния являются квазиинонными^{68, 133}. В скобках указаны экспериментальные значения энергии возбуждения.

IX. ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ СПЕКТРА ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Точные методы вычисления энергий возбуждения слишком сложны для применения к более сложным, чем полиен, системам. Вследствие этого для реальных молекул, как правило, приходится использовать различные приближения. В работах^{117, 118, 134} был предложен и применен для ПФА и полиеновых цепочек (линейной и замкнутой) приближенный метод, который опирается на расчет строения макромолекулы ПСС в приближении ОМХФ и в минимальном объеме использует технику функций Грина. По-существу, в методе используется то обстоятельство, что уравнение Хартри — Фока для функции Грина системы π -электронов обладает решениями как для основного, так и для возбужденных состояний. Предложенный метод расчета эквивалентен приближению хаотических фаз, что обнаружилось по тождественности секулярных уравнений для спектра возбуждений одномерной цепочки, полученных обоими методами^{74, 75, 117, 134}. Исследование секулярных уравнений метода^{117, 134}, которые мы здесь не приводим из-за громоздкости выражений и большого количества новых обозначений, показало, что эти уравнения позволяют найти энергии синглетных и триплетных возбуждений системы.

Энергии синглетных возбуждений $\epsilon_i^s \geq \Delta E_\infty$. Переходы в эти синглетные состояния связаны с изменениями электронной плотности на атомах и обуславливают сильное поглощение в оптической области ($\hbar\omega \geq \Delta E_\infty$). Энергии ϵ_i^s с хорошей точностью вычисляются в приближении ОМХФ как разности энергий соответствующих МО. В данном приближенном методе, однако, не описываются синглетные возбуждения с энергиями $\epsilon_n^s < \Delta E_\infty$, так что информация об этих состояниях, полученная точными методами для простых цепочек типа полиена^{128, 132}, остается практически единственной.

Спектр низкоэнергетических триплетных возбуждений в приближенном методе имеет тот же вид, что и в точном методе (см. (22)):

$$\epsilon_n^T = \frac{u}{N} n, \quad n = 1, 2, \dots \ll N,$$

где u находится в результате численного решения соответствующих секулярных уравнений. Эти уравнения получены и решены для циклического и линейного полиенов и для циклической модели макромолекулы ПФА^{117, 118, 134}. Для иллюстрации приведем секулярное уравнение для циклического ПФА с N элементарными звеньями:

$$\sum_{m=1}^8 A(mn | u) \cdot f(m) = f(n), \quad n = 1, 2, \dots 8.$$

Эта система линейных уравнений относительно $f(n)$ имеет нетривиаль-

ное решение $f(n) \neq 0$ в том случае, когда одно собственное значение матрицы $A(mn|u)$ равно единице. Из этого условия с помощью ЭВМ можно найти u . Матрица $A(mn|u)$ имеет вид

$$A(mn|u) = A_1(mn|u) + \Delta(mn) \cdot A_2(mn|u),$$

$$A_1(mn|u) = -\frac{\gamma}{N} \sum_l \sum_{k=1}^4 \sum_{p=5}^8 \left[\frac{c_{m\eta}^{k,l+1} c_{m\mu}^{pl} c_{n\eta}^{k,l+1} c_{n\mu}^{pl}}{E_{k,l+1,\eta} - E_{pl\mu} - u/2N} + \frac{c_{n\eta}^{p,l+1} c_{m\mu}^{kl} c_{n\eta}^{p,l+1} c_{n\mu}^{kl}}{E_{kl\mu} - E_{p,l+1,\eta} + u/2N} \right],$$

$$A_2(mn|u) = -\frac{\gamma}{N} \sum_{k=1}^4 \sum_{p=5}^8 \left[\frac{c_{m\eta}^{k,-v} c_{m\mu}^{pv} c_{n\eta}^{k,-v} c_{n\mu}^{pv}}{E_{k,-v,\eta} - E_{pv\mu} - u/2N} + \frac{c_{n\eta}^{p,-v} c_{m\mu}^{kv} c_{n\eta}^{p,-v} c_{n\mu}^{kv}}{E_{kv\mu} - E_{p,-v,\eta} + u/2N} \right],$$

$$\eta = 1/2, \quad \mu = -1/2,$$

$$\Delta(mn) = 1 - 2(\delta_{n1} + \delta_{m1} - 2\delta_{m1}\delta_{n1}), \quad -v \leq l \leq v-1, \quad v = (N-1)/2.$$

Здесь m и n — номера атомов в звене ПФА ($m, n=1, 2, \dots, 8$), k и p — номера заполненных и свободных зон МО, l — номер МО в зоне, $c_{n\mu}^{pl}$ — коэффициент МО ЛКАО для электрона со спином $\mu=-1/2$ на МО с энергией $E_{pl\mu}$. Остальные подробности и обозначения — в работах ^{117, 118}. Подобные уравнения можно получать и решать для любых систем, периодических и непериодических: линейных ПСС, ПСС с различными дефектами и т. д. Особенно важной является возможность определения энергий триплетных возбуждений в длинных молекулах ПСС, поскольку с этими триплетными состояниями связаны такие свойства ПСС, как парамагнетизм при комнатных температурах и катализирующая способность. Сопоставление результатов приближенного и точного методов для полиена с реальными значениями параметров ^{117, 134} показало, что оба метода дают практически одни и те же значения ε_n^T (с точностью $\sim 6\%$).

Х. ПРИРОДА ПАРАМАГНЕТИЗМА В ПСС

Наличие сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является одним из характерных свойств ПСС ¹³⁵. Довольно сложная зависимость электронной структуры ПСС от конформации макромолекул предопределяет сложный характер зависимости сигнала ЭПР от ряда внешних факторов и делает трудной задачу полного описания парамагнитных свойств этих полимеров. Типичная температурная зависимость парамагнитной восприимчивости χ , измеренной методом ЭПР, для образца ПФА показана на рис. 10 (кривая I) ¹³⁶.

Обычно парамагнетизм ПСС связывают с наличием структурных дефектов в цепи макромолекулы ¹³⁷⁻¹³⁹, с наличием комплексов с переносом заряда (КПЗ) ^{140, 141}, с возбуждениями в бирадикальные (триплетные) состояния ¹⁴². Однако все эти парамагнитные состояния имеют слишком большую энергию образования (1—2 эв), что не позволяет объяснить резкое возрастание интенсивности сигнала ЭПР при умеренном нагревании в области комнатных температур. В самом деле, для образования бирадикальных состояний нужно повернуть фрагмент макромолекулы вокруг сопряженной связи на $\sim 90^\circ$, что требует более 1 эв ¹⁴³ и приводит к триплетному состоянию при нечетном числе π -электронов в каждом из возникших фрагментов. В конденсированной фазе эти затраты энергии возрастают вследствие стерических затруднений. При образовании КПЗ электрон переносится с верхней занятой МО одной макромолекулы на нижнюю свободную МО другой, что требует таких же затрат энергии, что и при одночастичном возбуждении, т. е. 1,5—2 эв (см. выше главы III и VII). Тем не менее стабильные парамагнитные дефекты такого типа ¹³⁷⁻¹⁴² могут образовываться при синте-

зе ПСС и давать существенный вклад в парамагнетизм при низких температурах.

Заметим также, что с повышением температуры для сигнала ЭПР в ПСС наблюдаются релаксационные эффекты, которые не могут быть объяснены, например, рекомбинацией парамагнитных центров. Именно, при изменении температуры в области 275—350 К величина сигнала ЭПР меняется симбатно с температурой, принимая сначала некоторое промежуточное значение, которое продолжает медленно изменяться при выдерживании образца при данной температуре. Сигнал ЭПР, или $\chi(T)$,

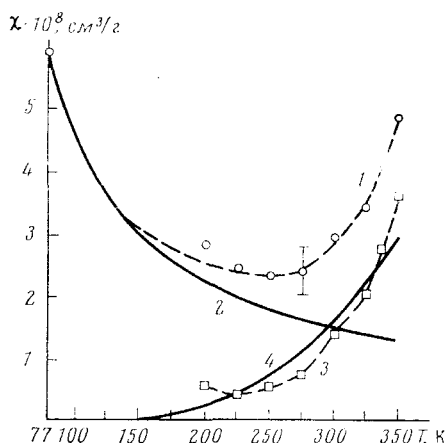


Рис. 10. Зависимость статической парамагнитной восприимчивости χ для ПФА от температуры T : 1 — $\chi^{\text{эксп}}(T)$, показана типичная ошибка эксперимента; 2 — вклад парамагнитных дефектов, $\chi_D = aT^{-1}$; 3 — вклад термовозбужденных триплетных состояний, $\chi^{\text{эксп}}(T) = aT^{-1}$; 4 — теоретическая зависимость для вклада термовозбужденных триплетных состояний по формуле (30) с $n_\pi = 1,2 \cdot 10^{22} \text{ г}^{-1}$, $u/N = 0,76 \text{ эВ}$

достигает предельного значения (кривая 1 на рис. 10) через времена порядка десятка минут или часов, что сильно зависит от температуры.

В работах ^{144, 145} высказано предположение, что тепловое заселение триплетных состояний с энергиями типа (22) в макромолекулах ПСС обуславливает существенный вклад в парамагнетизм ПСС при комнатных температурах. Там же получена формула для статической парамагнитной восприимчивости $\chi_N(T)$ в расчете на один π -электрон для молекулы с N атомами в цепи сплошного сопряжения:

$$\chi_N(T) = \frac{2\mu_B^2 g^2}{kT} \exp\left(-\frac{u}{kTN}\right), \quad \frac{u}{kTN} \gg 1, \quad (29)$$

где $\mu_B = e\hbar/2mc$ — магнетон Бора, $g=2$, e и m — заряд и масса электрона. При выводе (29) был существен только вид спектра триплетных возбуждений (22). О вычислении u сказано выше (глава IX). Для ПФА u изменяется от $u=5,7 \text{ эВ}$ при $\beta_1=\beta$ до $u=9,65 \text{ эВ}$ при $\beta_1=0$ (см. выше, рис. 6 и главу VII) ^{117, 118}. При тепловом заселении триплетных состояний важны ПСС с большой длиной непрерывного сопряжения, для которых меньше энергии триплетов и больше их заселенность и вклад в парамагнетизм. Усреднение (29) по МВР (24) макромолекул с большим числом атомов приводит к следующей формуле для вклада термовозбужденных триплетных состояний в статическую парамагнитную восприимчивость ^{144, 145}:

$$\chi(T) = \frac{2\mu_B^2 g^2}{kT} n_\pi \left(\pi^2 \frac{u}{NkT}\right)^{1/4} \exp\left[-2\left(\frac{u}{NkT}\right)^{1/2}\right], \quad (30)$$

где n_π — число π -электронов в цепи сопряжения ПСС в 1 грамме.

Поскольку при низких температурах $\chi^{\text{эксп}} \sim 1/T$, а при $T \gtrsim 250 \text{ К}$ величина $\chi^{\text{эксп}}$ увеличивается с ростом температуры, в работе ¹²⁶

$\chi^{\text{эксп}}(T)$ представлена в виде суммы двух вкладов с разной температурной зависимостью:

$$\chi^{\text{эксп}}(T) = aT^{-1} + bT^{-5/2} \exp(-cT^{-1/2}). \quad (3)$$

Первый вклад, который следует закону Кюри, обусловлен различного рода стабильными парамагнитными дефектами, КПЗ и т. п., рассмотренными выше. Вклад, определяемый вторым членом в (31), обусловлен заселением триплетных состояний и соответствует формуле (30). Константа Кюри a была определена по величине сигнала ЭПР при 77 К, когда вклад термовозбужденного парамагнетизма пренебрежимо мал: $a = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{град} \cdot \text{г}^{-1}$. Если использовать для a формулу Ланжевсна

$$a = n_D g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k$$

и предположить, что парамагнитные дефекты имеют спин $S=1/2$, то концентрация дефектов будет равна $n_D = 6 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$. Это означает, что один дефект приходится на ~ 1000 звеньев ПФА.

Анализ показал, что экспериментальная зависимость от температуры вклада термовозбужденных триплетов, $\chi^{\text{эксп}}(T) - aT^{-1}$ (кривая 3 рис. 10), удовлетворительно описывается вторым членом формулы (31), (кривая 4 рис. 10), если для вычисления коэффициентов b и c использовать теоретические выражения, определяемые из отождествления формулы (30) со вторым членом (31)¹³⁶. Было найдено, что $b=1,03$ и $c=187,7$ при теоретическом значении $n_D=1,2 \cdot 10^{22} \text{ г}^{-1}$ и значении отношения $u/\bar{N}=0,76 \text{ эв}$, которое получается при типичных для ПФА значениях $u \simeq 14 \text{ эв}$, $\bar{N} \simeq 18^{117, 118, 130}$.

Разные типы парамагнитных центров должны обнаруживать себя по форме сигнала ЭПР. Для ПФА при комнатной температуре сигнал ЭПР является наложением по крайней мере двух линий с $g=2$ и сравнимыми интенсивностями: одна линия с шириной $\Delta H_1=5-8 \text{ э}$, вторая — с $\Delta H_2=2-3 \text{ э}^{146}$. Сверхтонкая структура (СТС) первой линии похожа на СТС анион-радикалов ПФА, возникающих при переносе электрона с атома щелочного металла на молекулы ПФА¹⁴⁷. По-видимому, первая линия связана со стабильными парамагнитными дефектами или КПЗ, а вторая — с термовозбужденными триплетными, причем ее малая ширина обусловлена большой делокализацией триплетного возбуждения по макромолекуле.

Интересным является вопрос о релаксации интенсивности сигнала ЭПР в ПСС, исследование которой может дать полезную информацию. Наблюдаемая релаксация с характерными временами порядка десятков минут или часов вряд ли связана с собственными временами жизни возбужденных триплетных состояний, как это предполагалось в работах^{144, 145}, поскольку пока нет достаточных оснований считать эти времена столь большими. Более реальным кажется объяснение этой релаксации сигнала ЭПР медленно происходящими конфигурационными искажениями остова макромолекул, которые частично нарушают степень сопряжения связей.

Для исследования этого вопроса в работе¹³⁶ рассмотрена полиеновая цепочка со случайно искаженными связями, которые имели резонансные интегралы

$$\beta_i = \beta_0 (1 - 0,4q x_i), \quad i = 1, 2, \dots, 2N,$$

где x_i — случайные числа ($0 \leq x_i \leq 1$), $q > 0$ — параметр разупорядоченности. Расчеты по методу, описанному в главе IX, показали, что параметр u , определяющий величину триплетного возбуждения (22), уменьшается с ростом q почти линейно со скоростью $\Delta u/\Delta q \simeq -\beta_0 < 0$. Использо-

зую зависимость β_i от ΔR_i (удлинение связи i) или от $\Delta \varphi_i$ (угол поворота около связи i), сделали оценки энергий деформации цепочки с помощью известных полуэмпирических формул^{54, 143}. Оказалось, что тепловой энергии при 300—350 К в принципе достаточно для таких деформаций макромолекул, при которых интенсивность сигнала ЭПР изменяется на 15—30%.

Энергия деформации может передаваться макромолекуле со стороны ее окружения, причем по изменению сигнала ЭПР будут заметны деформации только очень длинных молекул, так как только они дают заметный вклад в парамагнетизм. Поэтому наблюдаемое время релаксации — это время, в течение которого очень длинные молекулы получают достаточное количество тепловой энергии и приходят в термодинамическое равновесие с молекулами окружения. Чем выше температура, тем больше должно быть небольших нарушений в цепи сплошного сопряжения. С ростом температуры, другими словами, растет разупорядоченность q и, следовательно, уменьшается u , так что вклад термовозбужденных триплетных состояний в $\chi(T)$ должен увеличиваться с ростом T быстрее, чем по формуле (30) с постоянным u . Систематические расхождения кривых 3 и 4 на рис. 10 при $T > 250$ К, по-видимому, подтверждают эту точку зрения.

XI. КАТАЛИЗИРУЮЩАЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТИ ПСС

Существование триплетных состояний с малыми энергиями возбуждения позволяет по-новому взглянуть на известные факты катализирующего действия ПСС^{148–152}. Катализирующее действие малых добавок ПСС на *цис-транс*-изомеризацию диметилмалеината¹⁴⁹ теоретически рассмотрено в работе¹⁵³. В ходе изомеризации при повороте около центральной двойной связи энергия синглетного терма молекулы растет, и вблизи угла поворота $\varphi \sim 70^\circ$ и 110° синглетный терм пересекается с триплетным, имеющим существенно меньшую энергию в окрестности $\varphi \sim 90^\circ$. Поэтому естественен переход на триплетный терм, чему мешает только сильный запрет по мультиплетности. Когда рядом с молекулой, претерпевающей *цис-транс*-превращение, находится длинная молекула ПСС, общая мультиплетность комплекса может быть сохранена, если одновременно с переходом на триплетный терм первой молекулы молекула ПСС перейдет в триплетное состояние¹⁵³. В результате снятия запрета на мультиплетность существенно (в 10^7 раз) увеличится предэкспоненциальный множитель в выражении для скорости реакции, тогда как энергия активации для комплекса практически не изменяется и будет равна

$$E_a = E_a^0 + \eta \frac{u}{N} - V_{13},$$

где E_a^0 — энергия активации для некатализированной реакции; u/N — энергия первого триплетного возбуждения (см. формулу (22)); $V_{13} = 0,1–0,3$ эв — обменная энергия взаимодействия двух молекул комплекса; $\eta \approx 0,5$ — коэффициент, зависящий от характера пересечения термов. Для коэффициента ускорения реакции κ_N , или отношения скоростей с катализатором ($W_{\text{кат}}$) и без него (W_0), получено выражение

$$\kappa_N = W_{\text{кат}}/W_0 = 10^7 \exp(V_{13}/kT) \cdot \exp(-u/2NkT). \quad (32)$$

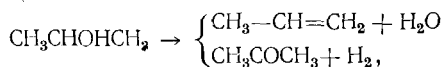
При $T = 400$ К с выбранными параметрами V_{13} , η и u (глава X) получим $\kappa_N \approx 10^{10} \cdot 10^{-160/N}$. Поэтому молекулы с $N \gtrsim 20$ могут с заметной скоростью катализировать реакцию. После усреднения (32) по МВР (24) полу-

чаем окончательное выражение для коэффициента ускорения ¹⁵³:

$$\kappa = 10^7 \exp(V_{13}/kT) \cdot \left(\frac{u\pi^2}{2NkT}\right)^{1/4} \cdot \exp\left[-2\left(\frac{u}{2kTN}\right)^{1/2}\right]. \quad (33)$$

При выбранных значениях параметров $\kappa \simeq 10^5$.

Молекулы ПСС с большими N катализируют реакцию либо по описанному выше механизму без участия стационарного парамагнитного состояния, либо с помощью снятия запрета по мультиплетности при наличии застенных триплетов. Известные примеры катализа на графите и с участием ПСС могут быть связаны с обоими механизмами. В кругу развитых представлений понятна корреляция каталитической активности ПСС с их парамагнитными свойствами. Можно даже предположить, что при наличии такой корреляции катализируемая реакция нуждается в снятии запрета по мультиплетности. В качестве примера можно было бы рассмотреть реакцию



которая катализируется ПСС, активированным углем и графитом ¹⁵⁰. По-видимому, эта реакция идет через триплетное состояние.

В заключение остановимся на вопросе о реакционной способности ПСС в реакциях присоединения. Согласно общему положению ¹⁵⁴, при увеличении сопряжения растет реакционная способность π -систем в таких реакциях. Однако известны отклонения от этого правила, например, в реакциях типа Дильса — Альдера, когда сопряжение с диенофилом не увеличивает реакционную способность ¹⁵⁵. Известны также высказывания об уменьшении реакционной способности более длинных, чем бутadiен, полиенов в реакциях присоединения ¹⁵⁶, вопреки общему положению. Тем не менее расчет модельной реакции присоединения метильного радикала к полиену подтвердил справедливость общего правила ¹⁵⁷. Оказалось, что энергия стабилизации, являющаяся хорошим индексом реакционной способности этой реакции, монотонно убывает, стремясь к определенному пределу с ростом длины полиена. Энергия активации U тоже монотонно убывает. Согласно экспериментальным данным, для присоединения метильного радикала к этилену $U_2=8$ ккал/моль, к бутadiену $U_4=4,1$ ккал/моль. Для полиена с 20-ю атомами углерода $U_{20}=1,8$ ккал/моль ¹⁵⁷, что практически равно предельному значению для бесконечного полиена. Следует отметить, что при расчете ¹⁵⁷ было использовано приближение Хюккеля, поскольку энергия активации связана с разностями полных энергий, а вклад корреляционной энергии в эту разность несущественен.

ХИ. МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ БОЛЬШИХ АЛЬТЕРНАНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ. ОРГАНИЧЕСКИЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ ¹⁵⁸

Прежде всего уточним, что понимается под альтернантной системой. Если сопряженная система является альтернантной, то все ее атомы можно разбить на две группы, A^0 и A^* , так, что любой атом A^0 имеет соседями только атомы A^* , и любой атом A^* — атомы A^0 . Мы допускаем, что среди атомов A^0 (или A^*) могут быть химически различные атомы (C, N, O и т. д.), так что наше определение альтернантных сопряженных систем шире общепринятого определения, которое рассматривает только сопряженные углеводороды.

При рассмотрении вопроса о мультиплетности основного состояния альтернантных сопряженных молекул существенно, что, как показал Булаевский¹⁵⁹, описание сопряженных углеводов методом спинового гамильтониана является очень точным, если рассматриваются основное состояние системы и нижайшие по энергии квазигомеополарные возбужденные состояния. Для определения энергий всех этих состояний нужно найти спектр гайзенберговского гамильтониана молекулы:

$$H = \sum_{ll'} I_{ll'} \left(\hat{S}_l \hat{S}_{l'} - \frac{1}{4} \right), \quad (34)$$

где $\hat{S}_l = (\hat{S}_l^x, \hat{S}_l^y, \hat{S}_l^z)$ — спиновый оператор ($S=1/2$) атома углерода с индексом l ; суммирование идет по соседям l, l' ;

$$I_{12} = \frac{1}{2} \{ ((\gamma_{11} - \gamma_{12})^2 + 16\beta_{12}^2)^{1/2} - (\gamma_{11} - \gamma_{12}) \};$$

$\gamma_{11}, \gamma_{12}, \beta_{12}$ — обычные параметры гамильтониана ППП. Замечаем, что при больших расстояниях между атомами $\gamma_{12} \ll \gamma_{11}, \beta_{12} \ll \gamma_{11}$, и в этом предельном случае

$$I_{12} \simeq 4\beta_{12}^2/\gamma_{11},$$

так что гамильтониан (34) принимает вид (20). Для реальных параметров $\gamma_{ll'}$ и $\beta_{ll'}$ гамильтониан (34) дает, например, энергию первого триплетного возбуждения бензола, которая всего на 10% отличается от экспериментальной или от энергии, рассчитанной в приближении ППП. Именно такую точность метода спинового гамильтониана мы имеем в виду.

Для альтернантной сопряженной системы с гамильтонианом (34) можно доказать теорему о том, что основное состояние такой системы невырождено¹⁵⁸. При доказательстве, которое мы здесь не приводим, гамильтониан (34) представляется в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ll'} I_{ll'}^{(1)} (S_l^+ S_{l'}^- + S_l^- S_{l'}^+) + \sum_{ll'} I_{ll'}^{(2)} \hat{S}_l^z \hat{S}_{l'}^z, \quad (35)$$

$$S_l^\pm \equiv \hat{S}_l^x \pm i\hat{S}_l^y,$$

где

$$I_{ll'}^{(1)} = I_{ll'}^{(2)} = I_{ll'} > 0,$$

и используются идеи работы Либа, Шульца и Маттиса¹⁶⁰ и альтернантность системы.

Если теперь рассмотреть $I_{ll'}^{(1)}$ и $I_{ll'}^{(2)}$ как независимые параметры и положить $I_{ll'}^{(1)} = 0$, то из (35) получим так называемый гамильтониан Изинга, для которого основным является состояние со спинами, направленными вверх — на атомах A^0 и вниз — на атомах A^* . Если число атомов A^0 не равно числу атомов A^* , то z — проекция полного спина системы в изинговском пределе (для гамильтониана (35) с $I_{ll'}^{(1)} = 0$) — будет отлична от нуля и равна

$$S_z = \frac{|n_{A^0} - n_{A^*}|}{2},$$

и поэтому полный спин

$$S \geq \frac{|n_{A^0} - n_{A^*}|}{2},$$

где n_A — число атомов A . Поскольку по указанной выше теореме основ-

ное состояние невырождено, при любых значениях $I_{II}^{(1)}$ и $I_{II}^{(2)}$ спин основного состояния будет одним и тем же. Отсюда следует, что для реального спинового гамильтониана (35) или (34) основное состояние будет иметь полный спин

$$S \geq \frac{|n_{A^0} - n_{A^*}|}{2}, \quad (36)$$

как и для гамильтониана Изинга. Рассмотрение различных примеров показало, что имеет место равенство

$$S = \frac{|n_{A^0} - n_{A^*}|}{2}. \quad (37)$$

Таким образом, для определения спина основного состояния сопряженной альтернантной системы нужно сосчитать числа n_{A^0} и n_{A^*} и использовать формулу (37).

Разберем несколько примеров. Триметилметилен (рис. 11а) в изинговском пределе имеет основную конфигурацию с расстановкой спинов, показанной на рис. 11б. Отсюда для этой молекулы имеем $S=1$ (в со-

Рис. 11. Молекула триметилметилена: а — атомы двух групп, A^* и A^0 ; б — расстановка спинов на атомах в основном состоянии в изинговском пределе

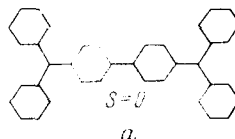


Рис. 12. Молекулы углеводородов, имеющие в основном состоянии полный спин $S=1/2$ (а) и $S=0$ (б)

Рис. 13. Большие молекулы-изомеры: а — углеводород Чичибабина, б — углеводород Шленка — Браунса, в — углеводород, у которого число атомов одной группы не равно числу атомов другой группы

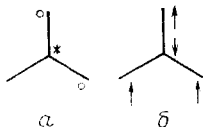
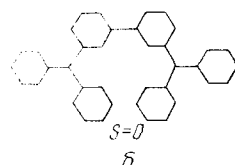


Рис. 11

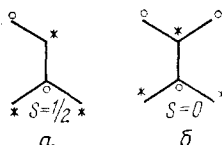


Рис. 12

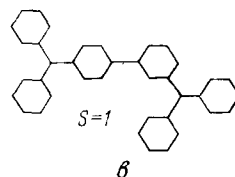


Рис. 13

ответствии с (37)), но не $S=2$, поскольку эту молекулу можно получить из аллильного радикала ($S=1/2$) и атома углерода ($S=1/2$), и по правилам сложения моментов объединенный спин может быть равен либо 0, либо 1. Единственная возможность, совместимая с неравенством (36), будет $S=1$.

Молекулы, изображенные на рис. 12, имеют спин $S=1/2$ и $S=0$. Последняя молекула диамагнитна, несмотря на то, что для нее не существует кекулевской структуры. Следовательно, альтернантная молекула может не иметь кекулевской структуры и быть диамагнитной в основном состоянии.

На рис. 13 изображено три углеводорода — изомера: а) углеводород Чичибабина, который, как это было показано экспериментально и теоретически Сыркиным и Дяткиной¹⁶¹, диамагнитен в основном состоя-

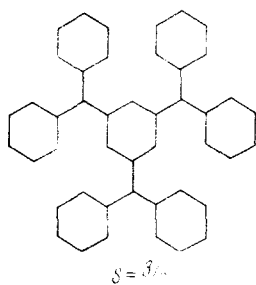


Рис. 14

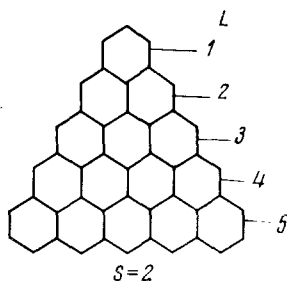


Рис. 15

Рис. 14. Трирадикал Лео

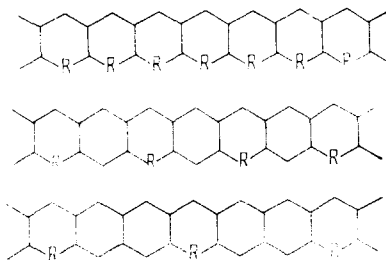


Рис. 16

Рис. 15. Треугольная конденсированная ароматическая система, содержащая L рядов колец ($L=5$)

Рис. 16. Макромолекулы углеводородов с периодически внедренными гетероатомами ($R=0, S$)

нии, но обладает малой энергией возбуждения в триплетное состояние; б) углеводород Шленка — Браунса, относительно которого в литературе существует устойчивое мнение, что он — бирадикал, т. е. в основном состоянии имеет $S=1$. Это противоречит нашим предсказаниям, согласно которым для этой молекулы в основном состоянии $S=0$. Углеводороды а) и б) обладают плоскостью симметрии по отношению к за-

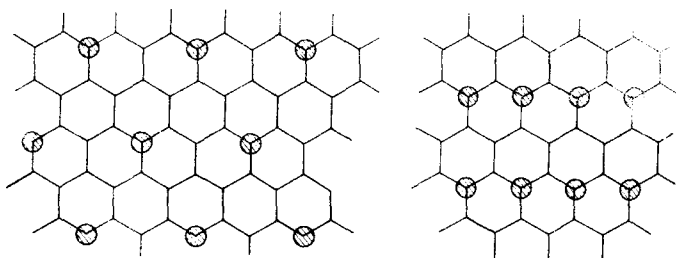


Рис. 17. Двухмерные структуры, получаемые из структуры графита заменой отмеченных атомов углерода на атомы бора или азота

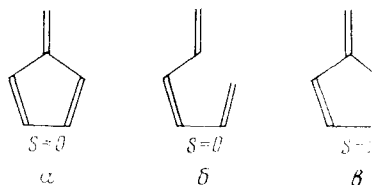
мене атомов A^* на A^0 , как и углеводород, показанный на рис. 126. При наличии такой симметрии основное состояние всегда имеет $S=0$. Третий углеводород (рис. 136), который не обладает такой симметрией, согласно формуле (37) должен иметь в основном состоянии $S=1$.

Далее, трирадикал Лео (рис. 14) должен, согласно (37), иметь в основном состоянии $S=3/2$. Конденсированная ароматическая система, показанная на рис. 15, в зависимости от числа рядов L (с возрастающим числом колец в каждом следующем ряду), будет иметь полный спин $S=(L-1)/2$ (на фиг. 15 фрагмент имеет $L=5$ и $S=2$). Другие примеры полирадикалов можно найти в книге Бучаченко¹⁶².

Рассмотрим теперь полимерные системы, полный спин которых пропорционален их размерам. Эти системы, если их синтезировать, будут являться органическими ферромагнетиками. Как можно было заметить из предыдущих примеров, один из которых рассматривался в главе IV, своеобразие этих ферромагнетиков в том, что на соседних атомах спины противоположны, так что спиновое упорядочение — такое же, как в

антиферромагнетике. Однако полное число атомов с направленным вверх спином не равно числу атомов со спином, направленным вниз, причем разность этих чисел монотонно растет при увеличении системы; поэтому полный спин системы пропорционален ее размерам. На рис. 16 приведено несколько таких полимерных систем. В качестве R здесь можно выбрать либо двухвалентные атомы O, S и т. п., либо какие-нибудь другие стабилизирующие группы. Эти системы — не углеводороды, однако высказанные выше утверждения справедливы и для альтернантных систем с гетероатомами.

Рис. 18. Молекула фульвена (а) и две альтернантные молекулы, получаемые из нее при разрыве разных связей пятичленного цикла с $S=0$ (б) и $S=1$ (в)



На рис. 17 приведены примеры двухмерных бесконечных систем, в которых полный спин в основном состоянии бесконечен: это тоже ферромагнетики. Эти системы можно построить из сетки графита, заменив некоторые атомы углерода на атомы бора или азота. Заметим, что сетки графита с неупорядоченно внедренными атомами бора известны давно. Синтез упорядоченных структур указанного типа даст органические ферромагнетики.

Для неальтернантных систем указанные выше теоремы не действуют. Однако кое-какие заключения можно сделать и об этих системах. Рассмотрим, например, молекулу фульвена (рис. 18а). Ее основное состояние имеет спин $S=0$, что показано экспериментально и расчетами. При раскрытии цикла (рис. 18б) молекула превращается в линейную альтернантную систему со спином в основном состоянии $S=0$, а при другом варианте раскрытия цикла (рис. 18в) фульвен превращается в альтернантную систему со спином $S=1$ в основном состоянии. Таким образом, используя развитые выше представления, можно предсказать, что реакция раскрытия цикла, приводящая к молекуле «б» может пройти в термических условиях, а к молекуле «в» — при возбуждении в триплетное состояние, т. е. фотохимически.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Успехи химии, 43, 2195 (1974).
2. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Там же, 44, 393 (1975).
3. J. R. Platt, J. Theoret. Biol., 1, 342 (1961).
4. W. A. Little, Phys. Rev., 134, A1416 (1964).
5. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc., 95, 948 (1973).
6. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, Sol. State Commun., 12, 1125 (1973).
7. В. Е. Клименко, В. Я. Кривнов, А. А. Овчинников, И. И. Украинский, А. Ф. Швец, Ж. эксперим. и теор. физики, 69, 240 (1975).
8. В. Я. Кривнов, А. А. Овчинников, Письма в ЖЭТФ, 21, 696 (1975).
9. H. Bethe, Z. Phys., 71, 205 (1931).
10. L. Hulthen, Ark. Mat. Astron., Fys., A26, № 11 (1938).
11. K. Orbach, Phys. Rev., 112, 309 (1958).
12. J. des Cloizeaux, J. J. Pearson, Там же, 128, 2131 (1962).
13. R. B. Griffith, Там же, стр. 133, 1768 (1964).
14. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лукин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», М., 1971.

15. Органические полупроводники, ред. В. А. Каргин, «Наука», М., 1968.
16. Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, «Наука», М., 1967.
17. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», Л., 1967.
18. K. Krogmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 35 (1969).
19. H. R. Zeller, in Festkorperprobleme, v. 13, ed. H.-J. Queisser, Pergamon Press, N. Y., 1973.
20. R. M. Metzger, J. Chem. Phys., 63, 5090 (1975).
21. R. L. Greene, G. B. Street, L. J. Suter, Phys. Rev. Letters, 34, 577 (1975).
22. W. E. Rudge, P. M. Crant, Там же, 35, 1799 (1975).
23. C. Sauteret, J.-P. Hermann, R. Frey, F. Prasere, J. Ducuing, R. H. Baughman, R. R. Chance, Там же, 36, 956 (1976).
24. R. H. Baughman, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 1511 (1974).
25. R. H. Baughman, E. Turi, Там же, 11, 2453 (1973).
26. G. Wegner, Chimia, 28, 475 (1974).
27. J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., A158, 280 (1937).
28. C. A. Coulson, Там же, A164, 383 (1938).
29. L. G. S. Broocker, R. H. Sprague, C. P. Smyth, G. L. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 62, 1116 (1940).
30. L. G. S. Broocker, R. H. Sprague, Там же, 63, 3214 (1941).
31. L. G. S. Broocker, G. H. Keyes, W. W. Williams, Там же, 64, 199 (1942).
32. L. G. S., Broocker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, W. W. Williams, Там же, 67, 1875 (1945).
33. L. G. S. Broocker, R. H. Sprague, H. W. J. Cressman, Там же, 67, 1889 (1945).
34. L. G. S. Broocker, F. L. White, R. H. Sprague, Там же, 73, 1087 (1951).
35. L. G. S. Broocker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine, Там же, 73, 5350 (1951).
36. J. R. Platt, J. Chem. Phys., 25, 80 (1956).
37. M. J. Dewar, J. Chem. Soc., 1952, 3544.
38. F. Sondheimer, Accounts Chem. Res., 5, 81 (1972).
39. J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, John Wiley, London — N. Y., 1964.
40. H. D. Forsterling, Report of II Intern. Fabrensymposium der optische Angerung organischer Systeme, Elmau, 1964.
41. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 7, 121 (1938).
42. R. S. Mulliken, Там же, 7, 364 (1938).
43. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 31, 1441 (1948).
44. N. S. Bayliss, J. Chem. Phys., 16, 287 (1948).
45. H. Kuhn, Chimia, 2, 1 (1948).
46. H. Kuhn, J. Chem. Phys., 17, 1198 (1949).
47. M. Tsuji, S. Huzinaga, T. Hasino, Rev. Mod. Phys., 32, 425 (1960).
48. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, М., 1956.
49. J. Ooshika, J. Phys. Soc. Japan, 12, 1246 (1957).
50. H. Labhart, J. Chem. Phys., 27, 957 (1957).
51. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, Proc. Roy. Soc., A251, 172 (1959).
52. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Высокомолекул. соед., 6, 1016 (1964).
53. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Оптика и спектроскоп., 16, 228 (1964).
54. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Ж. структ. химии, 5, 888 (1964).
55. C. Coulson, A. Golebievski, Proc. Phys. Soc., 78, 1314 (1961).
56. O. W. Adams, R. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 88, 404 (1966).
57. L. S. Forster, Theoret. Chim. Acta, 5, 81 (1966).
58. Е. М. Шусторович, Н. А. Попов, в сб. Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, «Наука», М., 1967.
59. J. Bregman, F. L. Hirshfeld, D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt, Acta Cryst., 19, 235 (1965).
60. C. Weiss, M. Gouterman, J. Chem. Phys., 43, 1839 (1965).
61. R. L. Hummel, K. Rudenberg, J. Phys. Chem., 66, 2334 (1962).
62. J.-M. Andre, G. Leroy, Int. J. Quant. Chem., 5, 557 (1971).
63. I. I. Ukrainskii, Theoret. Chim. Acta, 38, 139 (1975).
64. K. Kitaura, K. Nishimoto, Там же, 28, 111 (1973).
65. М. М. Местечкин, в сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова Думка», Киев, 1970, стр. 111.
66. Y. Mizuno, T. Izuyama, Progr. Theor. Phys., 21, 593 (1959).
67. T. Izuyama, Там же, 22, 681 (1959).
68. И. А. Мисуркин, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1967.
69. P. O. Lowdin, Symposium on Molecular Physics, Intern. Conf. on Theor. Physics, Nikko, Japan, 1953; Tokyo, 1954.
70. P. O. Lowdin, Phys. Rev., 97, 1509 (1955).
71. E. A. Hyleraas, Z. Phys., 54, 347 (1929).

72. S. Weinbaum, J. Chem. Phys., *1*, 593 (1933).
73. P. O. Lowdin, in Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State (a Tribute to John C. Slater), Acad. Press, N. Y.—L., 1966.
74. J. des Cloizeaux, J. Phys. Radium, *20*, 606 (1959).
75. J. des Cloizeaux, Там же, *20*, 751 (1959).
76. J. L. Calais, Arkiv Fysik, *28*, 479 (1965).
77. J. L. Calais, Там же, *28*, 511 (1965).
78. J. L. Calais, G. Sperber, Int. J. Quant. Chem., *7*, 501 (1973).
79. R. Pauncz, Alternant Molecular Orbital Method, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1967.
80. E. Kapuy, Theoret. Chim. Acta, *3*, 379 (1965).
81. E. G. Larson, Int. J. Quant. Chem., *2*, 75 (1968).
82. E. G. Larson, Там же, *2*, 83 (1968).
83. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Письма в ЖЭТФ, *4*, 248 (1966).
84. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теор. и эксперим. химия, *3*, 431 (1967).
85. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc., A277, 239 (1964).
86. А. И. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теор. и эксперим. химия, *12*, 291 (1976).
87. D. Bloor, F. H. Preston, D. J. Ando, Chem. Phys. Letters, *38*, 33 (1976).
88. G. de Vries, T. Klart, Rec. trav. chim., *84*, 184 (1965).
89. N. Schermann, G. Wegner, Makromol. Chem., *175*, 667 (1974).
90. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теор. и эксп. химия, *8*, 291 (1972).
91. I. A. Misurkin, A. A. Ovchinnikov, Mol. Phys., *27*, 237 (1974).
92. M. Rosenberg, Там же, *30*, 1037 (1975).
93. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теор. и эксперим. химия, *4*, 3, (1968).
94. K. F. G. Paulus, Mol. Phys., *10*, 381 (1966).
95. Н. А. Попов, Ж. структ. химии, *10*, 533 (1969).
96. L. Falikov, R. J. Harris, J. Chem. Phys., *51*, 3153 (1969).
97. В. Я. Кривнов, И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, А. Ф. Швец, Физ. мат. и металл. лед., *39*, 250 (1975).
98. H. Fukutome, Progr. Theor. Phys., *40*, 1227 (1968).
99. И. Фишер-Ялмарс, в сб. Современная квантовая химия, т. I. «Мир», М., 1968, стр. 189.
100. K. Ohno, Theoret. Chim. Acta, *2*, 219 (1964).
101. K. Nishimoto, N. Mataga, Z. Phys. Chem., *13*, 140 (1957).
102. I. A. Misurkin, A. A. Ovchinnikov, Theoret. Chim. Acta, *13*, 115 (1969).
103. R. Pariser, J. Chem. Phys., *24*, 250 (1956).
104. L. Salem, H. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A255, 435 (1960).
105. А. А. Белый, А. А. Овчинников, в сб. Физика молекул, вып. 3, «Наукова Думка», Киев, 1976.
106. А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, Ю. П. Кудрявцев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2697.
107. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Природа, 1964, № 5, 88.
108. В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Н. М. Попов, В. В. Коршак, ДАН СССР, *177*, 358 (1967).
109. В. И. Касаточкин, М. Е. Казаков, Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Там же, *183*, 109 (1968).
110. В. И. Касаточкин, Т. М. Бабинцер, Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Там же, *184*, 353 (1969).
111. В. И. Касаточкин, В. В. Саеранский, Б. Н. Смирнов, В. М. Мельниченко, Там же, *217*, 796 (1974).
112. В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, В. М. Элизен, Там же, *214*, 587 (1974).
113. Е. М. Шусторович, Н. А. Попов, Ж. структ. химии, *6*, 596 (1965).
114. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, «Мир», М., 1965.
115. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Оптика и спектроскоп., *30*, 616 (1971).
116. И. А. Мисуркин, Там же, *34*, 617 (1975).
117. I. A. Misurkin, A. A. Ovchinnikov, G. A. Vinogradov, Int. J. Quant. Chem., *9*, 605 (1975).
118. И. А. Мисуркин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Теор. и эксперим. химия, *10*, 732 (1974).
119. С. В. Тябликов, Методы квантовой теории магнетизма, «Наука», М., 1965.
120. Л. Н. Булаевский, Ж. эксперим. и теор. физики, *51*, 230 (1966).
121. Л. Н. Булаевский, Теор. и эксперим. химия, *4*, 12 (1968).
122. W. Kohn, Phys. Rev., *133*, A171 (1964).
123. А. А. Овчинников, Н. И. Украинский, Г. Ф. Квенцель, Успехи физ. наук, *108*, 81 (1972).
124. M. Gaudin, Phys. Letters, A24, 55 (1967).
125. C. N. Yang, Phys. Rev. Letters, *19*, 1312 (1967).
126. E. H. Lieb, E. Y. Wu, Там же, *20*, 1445 (1968).

127. B. Johansson, K. F. Berggren, Phys. Rev., 181, 855 (1969).
128. А. А. Овчинников, Ж. эксперим. и теор. физики, 57, 2137 (1969).
129. E. Land, A. Sykes, T. Trustcot, Chem. Commun., 1970, 332.
130. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Оптика и спектроскоп, 36, 611 (1974).
131. А. А. Берлин, В. М. Кобрянский, В. М. Мисин, Высокомогл. соед., 14Б, 668 (1972).
132. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Физ. тв. тела, 12, 2524 (1970).
133. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Оптика и спектроскоп, 24, 849 (1968).
134. И. А. Мисуркин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Теор. и эксперим. химия, 10, 723 (1974).
135. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
136. Г. А. Виноградов, И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теор. и эксперим. химия, 12, 723 (1976).
137. J. A. Pople, S. H. Walmsley, Trans. Faraday Soc., 58, 441 (1962).
138. G. Holob, P. Erlich, R. D. Allendorfer, Macromolecules, 5, 569 (1972).
139. D. Bloor, D. J. Ando, F. H. Preston, G. C. Stevens, Chem. Phys. Letters, 24, 407 (1974).
140. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, ДАН СССР, 144, 813 (1962).
141. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, 4, 405 (1963).
142. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, № 7—8, 139 (1960).
143. В. Г. Дашевский, Конформации органических молекул, «Химия», М., 1974.
144. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1398.
145. А. А. Berlin, G. A. Vinogradov, A. A. Ovchinnikov, Int. J. Quant. Chem., 6, 263 (1972).
146. А. А. Берлин, Л. С. Любченко, В. П. Стригуцкий, В. Е. Басин, В. А. Григоровская, Р. М. Асеева, IV Симпозиум «Полимеры-73», Варна, 1973, стр. 429.
147. Л. С. Любченко, В. М. Кобрянский, А. А. Берлин, Там же, стр. 444.
148. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1720.
149. А. А. Берлин, В. П. Парини, К. Альманбетов, ДАН СССР, 166, 595 (1966).
150. Я. М. Паушкин, Л. М. Бурова, А. М. Сладков, В. М. Непочатых, Ю. П. Кудрявцев, В. В. Коршак, Там же, 180, 622 (1968).
151. Я. М. Паушкин, И. С. Паниди, Н. В. Рябцева, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Там же, 195, 101 (1970).
152. А. С. Казанская, Н. В. Рябцева, И. С. Паниди, Я. М. Паушкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Там же, 198, 629 (1971).
153. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2197.
154. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
155. М. В. Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, «Химия», М., 1969.
156. Б. А. Долгопалоск, С. И. Бейлин, И. Н. Маркевич, Высокомогл. соед., 13А, 1278 (1971).
157. А. А. Овчинников, В. А. Тихомиров, Кинетика и катализ, 15, 508 (1974).
158. А. А. Овчинников, ДАН СССР, 1977, 236, 149.
159. Л. Н. Булаевский, Ж. эксперим. и теорет. физики, 51, 230 (1966).
160. E. Lieb, T. Schultz, D. Mattis, Ann. of Phys., 16, 407 (1961).
161. И. Д. Морозова, М. Е. Дяткина, Успехи химии, 37, 865 (1968).
162. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, М., 1963.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карнова, Москва