

**МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ  
И СПИНОВАЯ ПЛОТНОСТЬ В ПАРАМАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ**

*И. Д. Морозова*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	1231
1. Понятие спиновой плотности . . . . .	1234
2. Спиновая плотность в простой теории молекулярных орбит Хюкеля . . . . .	1238
3. Сверхтонкие расщепления от ядра C <sup>13</sup> . . . . .	1241
4. Спиновая плотность в методе самосогласованного поля . . . . .	1244
5. Спиновая плотность в алифатических радикалах . . . . .	1247
6. Применение метода альтернантных орбит . . . . .	1251
7. Спиновая плотность и ядерный магнитный резонанс . . . . .	1254

ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса дало возможность исследовать поведение большого числа молекул и свободных радикалов в магнитном поле. Существенная роль в теоретической интерпретации спектров парамагнитного резонанса принадлежит квантовой химии и одному из ее методов — методу молекулярных орбит. Применение этого метода к изучению органических свободных радикалов — молекул, в которых неспаренный электрон связан со всей системой, т. е. рассматривается как находящийся на молекулярной, а не на атомной орбите, может дать ценную информацию о строении этих соединений.

Методом электронного парамагнитного резонанса изучено большое число свободных радикалов<sup>1-3</sup>, и представляется интересным дать теоретическое объяснение, основанное на методе молекулярных орбит, такой новой характеристике как спиновая плотность, о величине которой можно судить по сверхтонкой структуре спектров электронного парамагнитного резонанса.

Рассмотрим в общих чертах возникновение сверхтонкой структуры спектров парамагнитных веществ. Известно, что спин неспаренного электрона во внешнем магнитном поле приобретает две ориентации: по полю и против поля, что соответствует двум энергетическим состояниям:  $-1/2g\beta H_0$  и  $+1/2g\beta H_0$  ( $H_0$  — внешнее магнитное поле,  $\beta$  — магнетон Бора,  $g$  — фактор спектроскопического расщепления, так называемый « $g$ -фактор», равный для свободного спина 2,0023). При наложении высокочастотного поля могут происходить переходы с одного энергетического уровня на другой, если при этом выполняется условие резонанса, т. е. квант энергии высокочастотного поля равен расстоянию между энергетическими уровнями:  $h\nu=g\beta H_0$ , где  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота высокочастотного поля (рис. 1). На нижнем, основном уровне в любой системе всегда находится больше электронов, чем на верхнем, и поэтому с нижнего уровня будет происходить большее число переходов, т. е. произойдет поглощение энергии высокочастотного поля и возникнет линия резонансного поглощения.

Если неспаренный электрон находится на молекулярной орбите, которая обнимает одно или несколько ядер с магнитными моментами, то благодаря взаимодействию электрона с этими ядрами энергетические уровни электрона будут расщепляться. В частном случае взаимо-

действия с одним протоном (спин ядра  $I = 1/2$ ) возможны две ориентации спина протона — параллельно или антипараллельно спину электрона и направлению поля, т. е. каждый электронный уровень расщепляется на два. Поскольку при электронном переходе не происходит изменений ориентации спина ядра, то правило отбора запишется как  $\Delta M_I = 0$ , т. е. переходы будут происходить между состояниями с одинаковыми проекциями спина ядра. Значения магнитного поля, при которых происходит поглощение энергии высокочастотного поля, в этом случае равны:

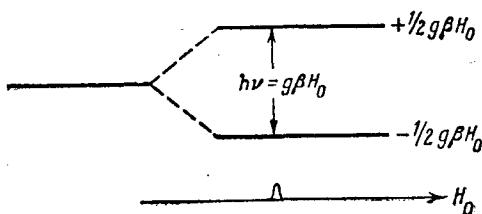


Рис. 1.

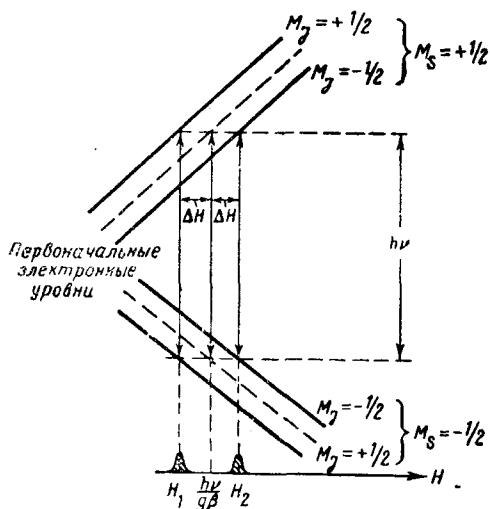


Рис. 2. Сверхтонкое расщепление при взаимодействии с одним протоном

шапления. В случае взаимодействия неспаренного электрона с несколькими ядрами возникает необходимость введения нескольких констант сверхтонкого расщепления.

Поскольку сверхтонкое расщепление обусловлено взаимодействием электрона с ядром, то ясно, что величина константы сверхтонкого расщепления зависит от величины плотности неспаренного электрона у данного ядра. В 1956 г. Мак-Коннелл<sup>4</sup> высказал предположение, что в углеводородных ароматических радикалах имеется прямая зависимость между протонным расщеплением  $a_H$  и плотностью неспаренного электрона у соседнего с протоном атома углерода  $\rho_C$ :  $a_H = Q\rho_C$ , где  $Q$  — константа. (Теоретический вывод этого соотношения и особенности возникновения сверхтонкой структуры в ароматических свободных радикалах будут рассмотрены в главе 1).

Последующие работы Вайссмана, Де Боера и других авторов показали, что соотношение Мак-Коннелла довольно точно выполняется для положительных и отрицательных ионов нафталина<sup>5, 6</sup>, антрацена<sup>6-8</sup>, а также для многих других ароматических углеводородных радикалов. Теоретические значения плотности неспаренного электрона в этих соединениях можно вычислить по простому методу молекулярных орбит Хюкеля<sup>9</sup>. Так как при наличии одного неспаренного электрона в системе углеводородного радикала общая плотность  $\sum_{i=1}^N \rho_{iC}$  равна единице ( $N$  — число атомов углерода в радикале), то из приве-

$$H_1 = \frac{h\nu}{g\beta} - \Delta H$$

$$H_2 = \frac{h\nu}{g\beta} + \Delta H \text{ (рис. 2)}$$

Таким образом, взаимодействие с протоном приводит к возникновению двух линий вместо одной. Это расщепление называется сверхтонким, а сложная структура спектров — сверхтонкой структурой. Число компонент сверхтонкой структуры зависит от спина ядра и равно  $(2I+1)$ , где  $I$  — ядерный спин. При взаимодействии электрона с одним ядром все компоненты сверхтонкой структуры расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, которое называется константой сверхтонкого рас-

денного выше уравнения видно, что константа  $Q$  совпадает по величине с общим протонным расщеплением. У ионов нафтилина, антрацена и в некоторых других ароматических радикалах полная ширина спектра составляет примерно 28 э, т. е. константа  $Q$  равна 28 э.

По мере накопления экспериментального материала стало выясняться, что далеко не все опытные данные можно объяснить предположением Мак-Коннелла о соотношении сверхтонкой структуры и плотности неспаренного электрона. Так, например, общее протонное расщепление в отрицательном ионе пирена<sup>6</sup> и в перинафтениле<sup>10</sup> гораздо больше 28 э (32 и 49 э соответственно).

Точно так же теоретические расчеты плотности неспаренного электрона по методу Хюкеля не могут ни качественно, ни количественно объяснить спектры альтернатных углеводородов с нечетным числом атомов углерода. По определению, атомы в молекуле альтернатного углеводорода могут быть разделены на две группы, причем член одной группы, скажем атом со звездочкой, имеет соседями только атомы другой системы — без звездочек:



Если в молекуле имеется нечетное число атомов углерода, то теория Хюкеля предсказывает нулевые коэффициенты атомных орбит для атомов без звездочек и, следовательно, нулевые плотности неспаренного электрона для этих атомов.

Броветто и Феррони<sup>11</sup> указали на то, что сверхтонкое взаимодействие может быть как положительным, так и отрицательным и поэтому в общем случае необходимо вычислять не плотность неспаренного электрона, а спиновую плотность, которая может быть положительной или отрицательной в зависимости от поляризации  $z$ -компоненты спина электрона. В этом случае полное расщепление резонансного спектра равно  $Q\bar{\Sigma}ip_c$ , т. е. сумма модулей с учетом отрицательных значений спиновой плотности может быть больше единицы и поэтому само расщепление становится больше 28 э. Отрицательные спиновые плотности могут быть получены в методе валентных связей. В частности, если все  $2n+1$  углеродных атома в одном из альтернатных углеводородов пронумеровать от 1 до  $2n+1$ , то метод валентных связей предсказывает наличие отрицательных спиновых плотностей у атомов с четным номером<sup>12, 13</sup> (атомы без звездочек в теории Хюкеля). К настоящему времени этим методом исследовано распределение спиновых плотностей в большом числе соединений: в трифенилметиле<sup>11, 14</sup>, бензиле<sup>15</sup>, димезитилметиле<sup>16</sup>, дифенилпикрилгидразиле<sup>17</sup>,  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафтенилах<sup>15</sup>, циклопентиле и циклогексиле<sup>18</sup>, в радикале полистирола<sup>19</sup>.

Оказалось, что для получения отрицательных спиновых плотностей методом молекулярных орбит необходимо производить расчеты не простым методом Хюкеля, а учесть взаимодействие электронов друг с другом. Под влиянием неспаренного электрона (который имеет определенное направление спина) возникает частичная неспаренность на орbitах с компенсированными ранее спинами, т. е. появляется плотность электронов, которые имеют спин, противоположный спину неспаренного электрона. Таким образом, благодаря различным проекциям спинов электроны имеют плотности, противоположные друг другу по знаку. Для детального рассмотрения соответствующих методов расчета спиновых плотностей и сравнения теоретических и экспериментальных данных следует сначала обратиться к анализу сверхтонкой структуры в ароматических радикалах и теоретическому определению спиновой плотности.

### 1. Понятие спиновой плотности

Как уже отмечалось, источником сложной структуры спектров электронного парамагнитного резонанса многоатомных свободных радикалов является сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с магнитными ядрами внутри молекулы. В первом приближении это взаимодействие сводится к взаимодействию между спиновыми магнитными моментами электрона и ядра и электрическим полем электрона и квадрупольным моментом ядра. Однако в свободных радикалах последнее взаимодействие можно не учитывать, так как обычно исследуемые ядра  $H^1$ ,  $C^{13}$ ,  $N^{14}$  имеют либо малые, либо нулевые квадрупольные моменты.

Энергию сверхтонкого взаимодействия между магнитными моментами электрона и ядра можно представить в виде гамильтонiana как сумму двух частей<sup>20</sup>:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} \quad (1,1)$$

(сильное магнитное поле направлено по оси  $z$ ),  
где

$$\hat{H}^{(1)} = \mu_0 \sum_{k,n} \frac{\mu_n \sigma_{zk} \sigma_{zn} (1 - 3 \cos^2 \Theta_{kn})}{|\vec{r}_k - \vec{r}_n|^3} \quad (1,2)$$

$$\hat{H}^{(2)} = -\frac{8\pi}{3} \mu_0 \sum_{k,n} \mu_n \sigma_{zk} \sigma_{zn} \delta(\vec{r}_k - \vec{r}_n) \quad (1,3)$$

Здесь  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $\mu_n$  — магнитный момент ядра  $n$ ,  $\sigma_{zn}$  и  $\sigma_{zk}$  — операторы Паули для  $z$ -компоненты спина ядра  $n$  и электрона  $k$  соответственно,  $\vec{r}_n$  и  $\vec{r}_k$  — радиусы-векторы ядра  $n$  и электрона  $k$ ,  $\Theta$  — угол между осью  $z$  и  $(\vec{r}_k - \vec{r}_n)$ ,  $\delta$  — дельта функция-Дираха.

Первая часть этого гамильтониана  $\hat{H}^{(1)}$  представляет собой диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами, которое приводит к сверхтонкой структуре, зависящей от ориентации магнитных моментов электрона и ядра во внешнем магнитном поле. Такую сверхтонкую структуру можно наблюдать в монокристаллах. Поскольку, однако, большинство свободных радикалов изучается в жидких растворах или стеклах, то анизотропное расщепление  $\hat{H}^{(1)}$  вследствие быстрого молекулярного вращения усредняется к нулю и поэтому не дает вклада в сверхтонкую структуру<sup>21</sup>. Таким образом, для свободных радикалов наибольший интерес представляет член  $\hat{H}^{(2)}$  — так называемый контактный член Ферми<sup>22</sup>, который характеризует изотропное расщепление. Из уравнения (1,3) видно, что вклад изотропного взаимодействия с ядром пропорционален  $\sum_k \sigma_{zk} \delta(\vec{r}_k - \vec{r}_n)$ . Величина математического ожидания  $\sum_k \sigma_{zk} \delta(\vec{r}_k - \vec{r}_n)$  называется спиновой плотностью у  $\vec{r}_n$ <sup>23</sup>:

$$\rho(\vec{r}_n) = (\bar{\Psi} \left| \sum_k \sigma_{zk} \delta(\vec{r}_k - \vec{r}_n) \right| \Psi) \quad (1,4)$$

т. е. это есть взвешенная со спином зарядовая плотность. Здесь  $\Psi$  — полная волновая функция парамагнитной молекулы.

Удобной единицей для спиновой плотности может служить спиновая плотность у протона в атоме водорода в его  $1s$ -состоянии. Многие теоретически вычисленные плотности даются исходя из этой единицы.

Поскольку в уравнения (1,3) и (1,4) входит  $\delta$ -функция, то ясно, что эта функция будет отлична от нуля лишь в том случае, если амплитуда волновой функции молекулярной орбиты неспаренного электрона не равна нулю в месте расположения данного ядра. Если неспаренный электрон находится на  $\pi$ -орбите, то в центре ее, у ядра, он имеет нулевую плотность и поэтому только орбиты  $\sigma$ -типа, имеющие у ядра максимальную амплитуду, могут приводить к возникновению изотропного сверхтонкого расщепления. В ароматических свободных радикалах неспаренный электрон находится на  $\pi$ -орбите, а ароматическое кольцо лежит в узловой плоскости, где плотность неспаренного электрона равна нулю. Поэтому можно было бы ожидать, что взаимодействия неспаренного электрона с протонами колец не происходит. Однако это находится в явном противоречии с экспериментом, который показывает, что наблюдается отчетливая сверхтонкая структура в таких соединениях, как ион-радикалы бензола, нафталина и других углеводородов, где кроме  $H^1$  магнитных ядер нет и поэтому источником сверхтонкой структуры могут быть только протоны колец. Объяснение этой кажущейся аномалии дано рядом авторов, которые исходили из учета  $\pi-\sigma$  конфигурационного взаимодействия у атома углерода<sup>24-26</sup>. Вайссман<sup>24</sup> рассматривал протонные сверхтонкие расщепления в ароматической системе с использованием теории молекулярных орбит (подробное изложение его метода дано в книге Инграма<sup>1</sup>). Более просто этот вопрос изложен у Мак-Коннелла<sup>25</sup>.

Рассмотрим, следуя Мак-Коннеллу, С—Н часть ароматической системы. На рис. 3 дано схематическое изображение одной из связей С—Н (вид сбоку). Считаем, что связь С—Н локализована и состоит из водородной  $1s$ -орбиты ( $s$ ) и направленной к ней углеродной гибридизованной  $sp^2$ -орбиты, которую обозначим ( $\sigma$ ). Перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связи находится  $p_z$ -орбита атома углерода, которая содержит неспаренный электрон. Две другие гибридизированные  $sp^2$ -орбиты у атома углерода в первом приближении не учитываются и на рис. 3 не приведены. Таким образом, рассматривается трехэлектронная система, в которой один электрон находится на орбите ( $s$ ), другой на гибридизированной ( $\sigma$ ) орбите и третий — на  $p_z$ -орбите. Орбитальная часть волновой функции записывается тогда как

$$\Theta(1,2,3) = p_z(1) \sigma(2) s(3) \quad (1.5)$$

и спин-орбитальные конфигурации основного состояния:

$$\Phi_1 = A \Theta(1,2,3) \alpha\alpha\beta$$

$$\Phi_2 = A\Theta(1,2,3) \alpha\beta\alpha \quad (1.6)$$

$$\Phi_3 = A\Theta(1,2,3) \beta\alpha\alpha$$

Образуем линейные комбинации этих спин-орбитальных конфигураций:

$$\varphi_1 = 1/\sqrt{2}(\Phi_1 - \Phi_2) \quad (1.7)$$

$$\varphi_2 = 1/\sqrt{6}(\Phi_1 + \Phi_2 - 2\Phi_3) \quad (1.8)$$

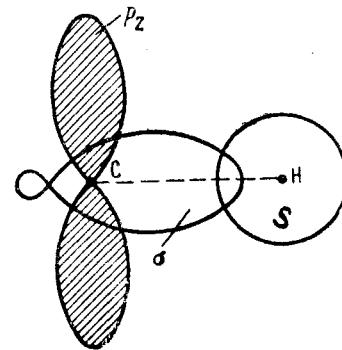


Рис. 3

Одна из комбинаций —  $\varphi_1$  принадлежит синглетному состоянию С—Н (основному), а линейная комбинация  $\varphi_2$  описывает возбужденное триплетное состояние. Смешанная функция основного состояния по теории возмущений принимает вид:

$$\varphi' = \varphi_1 + f\varphi_2 \quad (1,9)$$

где  $f = -\frac{H_{21}}{\Delta W}$ ,  $H_{21} = \langle \varphi_2 | H | \varphi_1 \rangle$ ,  $|f| \ll 1$ ;  $H$  — полный трехэлектронный гамiltonиан.

Точный расчет показывает, что

$$H_{21} = -\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)(J_{ps} - J_{po}), \quad (1,10)$$

где

$$J_{ps} = \int p_z(i) \sigma(j) e^2 / r_{ij} p_z(j) \sigma(i) d\tau_i d\tau_j \quad (1,11)$$

$$J_{po} = \int p_z(i) s(j) e^2 / r_{ij} p_z(j) s(i) d\tau_i d\tau_j \quad (1,12)$$

Пренебрегая  $J_{ps}$  по сравнению с  $J_{po}$  получаем

$$f = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_{po}/\Delta W)$$

Двухэлектронный обменный интеграл  $J_{po}$  можно оценить из данных по атомным спектрам методом Слэтера<sup>27</sup>. Вычисления  $\Delta W$  осуществляются через нахождение энергий  $W_1$  и  $W_2$ , соответствующих  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

Рассмотренное положение соответствует идеализированной связи С—Н, в которой неспаренный электрон целиком находится на  $p_z$ -орбитали. В ароматической системе свободного радикала этот неспаренный электрон делокализован по всей системе углеродных атомов, т. е. спиновая плотность у атома С в рассмотренной системе С—Н не равна единице. В этом случае волновую функцию основного состояния следует записать как

$$\Psi_j = \varphi_1 + \rho_j f_j \varphi_2 \quad (1,13)$$

Здесь  $\rho$  — спиновая плотность, а индекс  $j$  относится к атомам С и Н и указывает, что обычно нужно использовать различные  $\Psi$  для различных С—Н связей в ароматической системе.

Рассмотрим сверхтонкое взаимодействие в такой системе. Энергия сверхтонкого взаимодействия первого порядка с протоном  $j$  для дублетного электронного состояния со спином  $s=1/2$  равна

$$\epsilon_j(+^{1/2}) = \langle \bar{\Psi}_j | \hat{H} | \Psi_j \rangle = 2\rho_j f_j \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle \quad (1,14)$$

где  $\hat{H}$  определяется уравнением (1,3), и

$$\epsilon_j(+^{1/2}) = -(\rho_j f_j / \sqrt{3}) 8\pi/3 \mu_0 \mu_I |s(0)|^2 I_z$$

Так как  $\epsilon_j(-^{1/2}) = -\epsilon_j(+^{1/2})$ ,  $I_z = \pm 1/2$  для протона и  $\Delta I_z = 0$  для электронного спинового перехода, то сверхтонкое взаимодействие с протоном  $j$  вызывает расщепление  $a(H_j)$ , которое равно

$$a(H_j) = 2/\sqrt{3} (\rho_j f_j) \frac{8\pi}{3} \mu_0 \mu_I |s(0)|^2 \quad (1,15)$$

$$a(H_j) = 2/\sqrt{3} (\rho_j f_j) 1420 \text{ мгц} \quad (1,16)$$

Если считать, что  $f_i$  для всех связей С—Н постоянно, то обозначая константы через  $Q$ , получаем:

$$a(H_i) = Q\rho_i \quad (\text{уравнение Мак-Коннелла}) \quad (1.17)$$

Отсюда видно, что по протонным сверхтонким расщеплениям можно определять спиновые плотности неспаренного электрона у углеродных атомов.

Константу  $Q$  впервые вычислил Джарретт<sup>28</sup> методом валентных связей для сверхтонкого расщепления, обусловленного одним протоном в предположении, что неспаренный электрон все время находится у одного атома углерода (т. е.  $\rho_c = 1$ ). Численное значение  $|Q| = 28$  э оказалось в превосходном согласии с опытом. Дальнейшие работы Мак-Коннелла, Чесната и новейшие исследования<sup>12, 29, 30</sup> подтвердили предложенный механизм сверхтонкого взаимодействия и показали, что величина  $Q$  отрицательна. Физически это означает, что если результирующий спин электрона параллелен приложенному полю, то электроны вблизи протонов будут иметь спин, антипараллельный полю, и наоборот. Было также теоретически обосновано предположение об отрицательной спиновой плотности. Рассмотрим снова уравнение (1.4), но для удобства будем определять спиновую плотность в точке  $(x, y, z)$ :

$$\rho(x, y, z) = (\bar{\Psi} \left| \sum_k \sigma_{zk} \delta(r_k) \right| \Psi) \quad (1.18)$$

Здесь, как и раньше,  $\Psi$  — полная волновая функция парамагнитной молекулы. Когда  $\Psi$  выражена, исходя из орто-нормированных молекулярных орбит  $\Phi_i$ , то  $\rho(x, y, z)$  может быть выражена в молекулярно-орбитальной матрице плотности  $\rho_{ij} \equiv \rho$ :

$$\rho(x, y, z) = \sum_{ij} \bar{\rho}_{ij} \Phi_j^* \Phi_i \quad (1.19)$$

Если  $\Psi$  дана, исходя из системы атомных орбит, не обязательно орто-нормированных, то можно определить атомно-орбитальную матрицу плотности  $\rho_{\lambda\mu} \equiv \rho$ :

$$\rho(x, y, z) = \sum_{\lambda, \mu} \bar{\rho}_{\lambda\mu} \Phi_\mu^* \Phi_\lambda \quad (1.20)$$

где  $\Phi_\mu$ ,  $\Phi_\lambda$  — атомные орбиты.

Когда молекулярные орбиты  $\Phi$ , выражены как линейные комбинации атомных орбит (ЛКАО):

$$\Phi_i = \sum_\lambda a_{\lambda i} \Phi_\lambda \quad (1.21)$$

то матрицы  $\rho$  и  $\bar{\rho}$  могут быть соотнесены друг другу:

$$\rho_{\lambda\mu} = \sum_{i,j} \bar{\rho}_{ij} a_{\mu j}^* a_{\lambda i} \quad (1.22)$$

В простой теории молекулярных орбит без учета корреляции электронов, когда общая волновая функция записывается как одна конфигурация, все недиагональные члены  $\bar{\rho}_{ij}$  — нули, а все диагональные положительны. Таким образом, функция спиновой плотности всюду положительна. Диагональные элементы  $\rho_{\lambda\mu}$  в данном случае положительны, но недиагональные могут быть отрицательными. Однако это

не говорит о том, что плотность в данной точке отрицательна, так как  $(\rho_{\lambda\mu} \sigma_{\mu\lambda} + \rho_{\mu\lambda} \sigma_{\lambda\mu})$ , где  $\sigma_{\lambda\mu} = \langle \Phi_\lambda \Phi_\mu \rangle$  — перекрывание, определяют общий спин между атомами, и он не может быть приписан только одному из соседних атомов.

При описании свободного радикала с  $(2k+1)$  электронами простым методом молекулярных орбит полагают, что каждая орбита, в соответствии с принципом Паули, занята не более чем двумя электронами. Нижние орбиты заняты попарно, а неспаренный электрон занимает одну из оставшихся нижних свободных орбит или более высокую орбиту. Находясь на одной орбите, электроны с разными спинами взаимодействуют друг с другом. Учет этого явления (корреляционный эффект) можно осуществить, записав волновую функцию системы при помощи молекулярных орбит, включающих различные конфигурации. Введение корреляционного взаимодействия приводит к тому, что матрица  $\rho_{ij}$  теперь недиагональна и любые элементы ее (диагональные и недиагональные) могут быть нулями. Также и в матрице  $\rho_{\mu\lambda}$  диагональные элементы могут быть отрицательными, это говорит о том, что функция спиновой плотности  $\rho(x, y, z)$  может быть отрицательной у данного атома. Спиновые плотности были рассчитаны методом молекулярных орбит с конфигурационным взаимодействием для аллила<sup>31,32</sup> и отрицательного иона пирена<sup>33</sup>.

Ниже будут рассмотрены другие способы описания свободных радикалов, которые аналогично приводят к состояниям с отрицательной спиновой плотностью у атомов углерода.

## 2. Спиновая плотность в простой теории молекулярных орбит Хюккеля

В методе молекулярных орбит Хюккеля (простой метод МО ЛКАО), как известно, можно вычислить плотности заряда у любого атома в системе при помощи коэффициентов у атомных орбит по соотношению<sup>9</sup>:

$$q_i = \sum_j n_j c_{ij}^2 \quad (2,1)$$

где  $n_j$  — число, показывающее, сколько раз занята орбита (0,1 или 2),  $c_{ij}$  — коэффициенты атомной орбиты  $i$  в молекулярной орбите  $j$ .

Как уже отмечалось во введении, в общем случае зарядовая плотность не совпадает со спиновой. В некоторых областях, где имеется большая зарядовая плотность, спины могут быть спарены, и таким образом, спиновая плотность равна нулю. Если же проекция спина на определенную ось  $z$  не равна нулю, то для некоторых свободных радикалов спиновые плотности в простом приближении МО ЛКАО пропорциональны квадратам коэффициентов Хюккеля в орбите неспаренного электрона. В этом случае уравнение (2,1) фактически совпадает с уравнением (1,22).

Применение этой простой теории молекулярных орбит для нахождения спиновых плотностей и расчета констант сверхтонкой структуры дало удивительно хорошее согласие с опытом для ряда положительных и отрицательных ион-радикалов альтернативных углеводородов с четным числом атомов углерода. Как было указано выше, эта теория оказалась справедливой для нафталина<sup>5,6</sup> и антрацена<sup>6-8</sup>, а также для нафтацена<sup>8</sup>, дифенила<sup>7</sup>, перилена<sup>8,34,35</sup>; для  $\alpha$ -метилстирола<sup>36</sup>, пентафенилциклопентадиенила<sup>37</sup>, для соединений с гетероатомами: аниона тетрацианоэтилена<sup>38</sup>, катиона  $p$ -фенилендиамина<sup>39</sup>, ионов семихинонов<sup>40-42</sup>, для некоторых металлокетилов<sup>43</sup>.

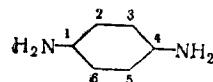
Экспериментально спиновая плотность определялась из сверхтонкой структуры спектров по приведенному выше уравнению Мак-Коннелла  $a_H = Q\rho_C$ . Значение константы  $Q$  обычно берется не теоретическое — 28 э, а эмпирическое — 22,5 э, полученное из спектра отрицательного иона бензола, хотя иногда используют и первую цифру.

Уравнение Мак-Коннелла выводилось для определения спиновых плотностей на основе сверхтонких расщеплений протонов в ароматических кольцах. Но часто протоны амино- и метильных групп также дают свой вклад в сверхтонкую структуру. Берзон<sup>40</sup> исследовал ряд ионов метилзамещенных семихинонов методом молекулярных орбит и вычислил спиновые плотности на протонах метильных групп, приняв в расчет делокализацию неспаренного электрона на этих группах. Сравнение вычисленных им спиновых плотностей с экспериментальными значениями в различных хионах дает величину  $Q=25$  э. Мак-Лаклан<sup>44</sup> показал, что в случае метилзамещенных семихинонов и для сверхтонких взаимодействий протонов амино-групп можно использовать уравнение, аналогичное  $a_H = Q\rho$ , но со значениями  $Q=-28$  э для протонов колец и  $Q=+25$  э для протонов метильных или амино-групп, причем для протонов амино-групп  $\rho$  обозначает плотность у ядра азота. Это находится в согласии с вычислениями Берзона<sup>40</sup>.

Болтон и Кэррингтон<sup>45</sup> применили теорию молекулярных орбит для объяснения сверхтонкой структуры в спектрах анионов толуола, *p*- и *m*-ксилолов. Метильная группа рассматривалась как электроположительный заместитель, проявляющий индукционный эффект на связанный с этой группой атом углерода ароматического кольца. Кулоновский интеграл такого атома углерода выбирался в виде  $\alpha - 0,13\beta$ , где  $\alpha$  — кулоновский интеграл для всех других атомов углерода в кольце,  $\beta$  — резонансный интеграл связи C—C. Значения констант сверхтонкого расщепления от протонов кольца, вычисленные по уравнению Мак-Коннелла с  $Q=22,5$  э, дали хорошее совпадение с экспериментом.

Для фторзамещенных семихинонов Андерсон с сотрудниками<sup>46</sup> вывел соотношение для сверхтонких расщеплений, обусловленных ядрами фтора,  $a_F = -39,3 \rho_C$ , где  $\rho_C$  — плотность у ядра углерода, соседнего с фтором. Уравнение получается в предположении, что конфигурационное взаимодействие в связи (C—F) такое же, как и в связи (C—H) и  $\rho_C$  — общая спиновая плотность в тетрагидро- и фторсемихинонах одинакова. Подтверждением справедливости этого соотношения явилось недавнее изучение отрицательного иона *p*-фторнитробензола<sup>47</sup>. Результаты отличаются только на 20% от результатов предыдущей работы. Согласие с экспериментом получается при  $Q=-47,5$  э.

В качестве примера использования основного уравнения с различными значениями  $Q$  рассмотрим подробнее положительный ион *p*-фенилендиамина<sup>39</sup>:



Наблюдаемый спектр ЭПР приводит к следующим значениям изотропных констант сверхтонкого взаимодействия:

$$a_N = 5,29 \text{ э}$$

$$a_H (\text{NH}_2) = 5,8 \text{ э}$$

$$a_H (\text{кольц.}) = 2,13 \text{ э}$$

По уравнению Мак-Коннелла (значение  $Q=28$  э) найдены спиновые плотности у углеродных атомов 2, 3, 5 и 6:  $\rho_C=0,07$ . Произведен простой расчет молекулы методом МО ЛКАО, при этом все резонансные интегралы  $\beta$  были приняты равными, а кулоновский интеграл атома азота  $a_N$  брали за параметр, определяемый так, чтобы он соответствовал найденному значению  $\rho_C$ . Так как  $a_N=a_C+0,85 \beta$ , где  $a_C$  — кулоновский интеграл атома углерода, то выбирая значение  $a_C$  в соответствии с  $\rho_C$  и определяя  $a_N$ , можно найти плотность неспаренного электрона в  $p_z$ -орбите у атома азота:  $\rho_N=0,236$ . Если взять  $Q=25$  э, то по уравнению  $a_N(NH_2)=5,9$  э, что находится в прекрасном соответствии с полученной эмпирически константой.

Более сложно объяснить изотропное сверхтонкое взаимодействие у ядра азота  $N^{14}$ . В рассматриваемой работе сделаны предположения о возможных механизмах образования сверхтонкой структуры. Для возникновения сверхтонкой структуры необходимо наличие плотности неспаренного электрона у ядра N на орбите  $2s$ -типа. Передача плотности неспаренного электрона в  $\sigma$ -систему и, таким образом, на орбиту  $2s$  у атома азота, по мнению авторов, может происходить двумя путями: 1) через  $\pi - \sigma$ -взаимодействие у соседнего атома углерода, передающее спиновую плотность в связь C—N, либо 2) через  $\pi - \sigma$ -взаимодействие у атома азота, передающее спиновую плотность во все три  $\sigma$ -связи азота. Можно вычислить отношение  $a_N/a_{NH}(NH_2)$ , предполагая, что второй механизм ответственен как за сверхтонкое расщепление от ядра азота, так и за расщепление, вызванное протонами амино-групп:

$$\frac{a_N}{a_H} = 0,0723 \frac{|\Phi_N(0)|^2}{|\Phi_H(0)|^2} \quad (2,2)$$

Полагают, что ион имеет плоскую конфигурацию и гибридизацию  $sp^2$  у атома азота. Три гибридных  $\sigma$ -орбиты приблизительно являются линейными ортогональными комбинациями атомных орбит  $(2s)_N$ ,  $(2p_x)_N$ ,  $(2p_y)_N$ . Считая связь (N—H) неполярной, записываем ее как

$$\Psi_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}(1+\Delta)^{1/2}} \{(sp^2)_N + (1s)_H\} \quad (2,3)$$

где  $\Delta$  — интеграл перекрывания. Учитывая, что основной вклад у ядра азота дает  $2s$ -функция, записываем

$$\frac{a_N}{a_H} = -0,0723 \frac{|2s_N(0)|^2}{|1s_H(0)|^2} \quad (2,4)$$

Отрицательный знак возникает за счет того, что определенная поляризация спина электрона у ядра азота вызывает поляризацию противоположного знака на протоне<sup>48</sup>.

Оценив  $|2s_N(0)|^2$  из вычислений по методу Хартри—Фока,  $|1s_H(0)|^2$  из функции Шредингера  $(\pi a_0)^{-1}$  имеем:

$$|2s_N(0)|^2 = 33,4 \times 10^{24} \text{ см}^{-3} \quad (2,5)$$

$$|1s_H(0)|^2 = 2,15 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$$

$$a_N/a_H = -1,12 \quad (2,6)$$

Эксперимент дает 0,9. Таким образом, в этом ионе механизм (2) действительно дает основную долю сверхтонких расщеплений от ядра азота. Тогда для этих расщеплений можно использовать выражение типа Мак-Коннелла, где величина  $Q_N=22,4$  э удовлетворяет эксперименталь-

ным данным при сравнении с простой теорией молекулярных орбит. Однако механизм сверхтонкого взаимодействия у ядра азота гораздо сложнее. Как показали недавно Карплюс и Френкель<sup>49</sup>, для полного рассмотрения расщеплений от атома азота необходимо учитывать влияние не только 2s-, но и 1s-электронов (см. ниже, гл. 3).

Сверхтонкие расщепления от ядра азота и спиновые плотности вычислялись также экспериментально в семихиноне феназина (спиновая плотность у ядер азота NH групп  $\rho_N = -0,256$ ) и в других семихионах, содержащих азот<sup>50,51</sup>. Теоретический расчет спиновых плотностей на атомах азота в дифенилпикрилгидразиле провел Берзон<sup>52</sup> простым методом МО ЛКАО. Оценка спиновых плотностей у двух центральных атомов азота дала  $\rho_1 = 0,1416$  и  $\rho_2 = 0,1518$ . У Холмберга и других<sup>53</sup>, рассчитывавших спиновые плотности с использованием экспериментальных данных об изотропных и анизотропных сверхтонких расщеплениях в дифенилпикрилгидразиле, получились значения  $\rho_1 = 0,274$  и  $\rho_2 = 0,605$  (или 0,396). Двойное значение  $\rho_2$  в последнем случае возникает из-за неопределенности в выборе тензора сверхтонкого взаимодействия.

### 3. Сверхтонкие расщепления от ядра C<sup>13</sup>

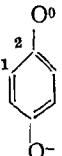
Ряд работ посвящен выяснению распределения спиновых плотностей в углеводородах, где значительная часть атомов C<sup>12</sup> заменена на изотоп C<sup>13</sup>, который имеет спин, отличный от нуля, и поэтому может дать информацию о величине спиновой плотности в молекуле не только посредством протонных расщеплений, но и расщеплений, вызванных ядром C<sup>13</sup>.

Татл<sup>54</sup> предложил для спинового распределения в отрицательном ионе нафталина с атомами C<sup>13</sup> экспериментальное уравнение:

$$a_i = k_i \rho_i + \sum_j k_{ij} \rho_j, \quad (3,1)$$

где  $a_i$  — сверхтонкое расщепление от C<sup>13</sup> в положении  $i$ ,  $\rho_i$  — плотность неспаренного π-электрона в этом положении,  $\rho_j$  — плотность неспаренного π-электрона у соседних углеродных атомов.

Райтц, Дравниекс, Уэрц<sup>55</sup> использовали это уравнение для определения спиновых плотностей в семихионах через расщепление C<sup>13</sup>. Значение  $k_i$  для протонных расщеплений  $k_{C-H}$  (т. е. Q в уравнении Мак-Коннелла) известно, а значения  $k_{C-C}$  брались из расчетов Татла для расщеплений C<sup>13</sup> в α- и β-положениях в отрицательном ионе нафталина. Полученные результаты, как видно из сравнения, хорошо соглашаются с вычислениями Берзона<sup>40</sup>:

 1 2 O <sup>•</sup> O <sup>•</sup>	Спиновая плотность по Берзону	Спиновая плотность по Райтцу
	$\rho_0 = 0,206$	$\rho_0 = 0,221$
	$\rho_1 = 0,030$	$\rho_1 = 0,078$
	$\rho_2 = 0,113$	$\rho_2 = 0,123$

Спиновая плотность у ядра C<sup>13</sup> была определена в бензонитриле<sup>56</sup>, где 64% атомов углерода в нитрилогруппе замещались на изотоп. Расщепление C<sup>13</sup> равнялось 6,4 э и по сравнению с атомом водорода в 1s-состоянии спиновая плотность у ядра углерода C<sup>13</sup> равна 0,051.

В трифенилметиле<sup>6</sup>, где C<sup>13</sup> заменял углерод в метильном положении, расщепление в жидком растворе составляло 26 э и соответствующая спиновая плотность у ядра C<sup>13</sup>  $\rho_{C^{13}} = 0,22$ . Аналогично можно определить спиновую плотность у протонов (из общего протонного расщепления

в (35 э) —  $\rho_N = 0,068$  и общую плотность на атомах углерода 2, 3, 4, 5, 6 —  $\rho_C = 1,57^{57}$ . Если рассчитывать  $\rho_{C^*}$  по уравнению Мак-Коннелла, взяв для  $Q$  изотропное расщепление в отрицательном ионе нафталина, то  $\rho_{C^*} = 0,68$  — величина, которая близка к теоретически вычисленной спиновой плотности (для одной из конфигураций трифенилметила по методу валентных связей<sup>57</sup>  $\rho_{C^*} = 0,616$ ).

Экспериментальное уравнение (3,1) получило и теоретическое подтверждение<sup>30</sup>. Было найдено, что константа сверхтонкого взаимодействия для ядра  $C^{13}$ , которое связано с тремя другими атомами углерода, определяется соотношением

$$A_C = Q_1 \rho_0^\pi + Q_2 (\rho_1^\pi + \rho_2^\pi + \rho_3^\pi), \quad (3,2)$$

где  $\rho_0^\pi$  — спиновая плотность у атома с ядром  $C^{13}$ ,  $\rho_1^\pi, \rho_2^\pi, \rho_3^\pi$  — спиновые плотности на соседних углеродных атомах,  $Q$  — константы  $\pi$  —  $\sigma$ -конфигурационного взаимодействия. Это уравнение было использовано для определения констант сверхтонкой структуры в отрицательном ионе нафталина при естественном содержании изотопа  $C^{13}$ <sup>58</sup>. Согласие с экспериментом довольно хорошее, но некоторые отклонения неизбежны, так как уравнение (3,2) выводилось при довольно грубых предположениях.

Вод<sup>59</sup> применил его для определения констант  $Q_1$  и  $Q_2$  в отрицательном ионе дипиридила. По методу молекулярных орбит Хюккеля были рассчитаны спиновые плотности на атомах азота и углерода, причем, все резонансные интегралы полагались равными для всех связей, а кулоновский интеграл для атома азота выбирался как  $\alpha_N = \alpha_C + \beta h$ , где  $\alpha_C$  — кулоновский интеграл для атома углерода,  $\beta$  — резонансный интеграл, а  $h$  — параметр, значение которого подбирается так, чтобы получить лучшее согласие с экспериментом. При  $h=0$  спиновые плотности в отрицательном ионе дипиридила совпадают со значениями спиновых плотностей в ионе дифенила. Простой метод МО ЛКАО приводит тогда к следующим данным:  $\rho_N = 0,159$ ,  $\rho_0 = 0,019$ ,  $\rho_m = 0,089$ ,  $\rho_p = 0,123$ , где  $\rho_N$  — спиновая плотность на атоме азота,  $\rho_0$  — спиновая плотность в орто-положении и т. д. Экспериментальные значения  $\rho_0$  и  $\rho_m$  0,02 и 0,10 соответственно. Эти значения спиновых плотностей, экспериментальные расщепления от ядра азота и уравнение (3,2) дают  $Q_1 = 19$  и  $Q_2 = 9,5$  э.

С использованием этих величин  $Q$  и теории Хюккеля можно оценить константы сверхтонкого расщепления и в других ионах, содержащих азот. В частности, сделанная Водом оценка сверхтонкого расщепления от атома азота в отрицательном ионе феназина дала хорошее согласие с опытом.

Однако уравнение (3,2) не всегда дает результаты, близкие к эксперименту. Для рассмотрения сверхтонких расщеплений от ядер  $C^{13}$  (или  $N^{14}$ ) необходимо учесть влияние внутренних, спаренных  $1s$ -электронов<sup>49</sup>.  $2s$ - и  $2p$ -электроны принимают участие в образовании молекулярных орбит, простирающихся по всей молекуле. Предполагается, что вклад  $1s$ -электронов в сверхтонкое взаимодействие возникает, в первую очередь, благодаря их переходу на разрыхляющие молекулярные орбиты. Например, для самого нижнего дублетного состояния атома углерода в радикале  $CH_3$  волновая функция в виде определителя записывается как:

$$\Psi_0 = (9!)^{-1/2} | 1s(1)\alpha(1) 1s(2)\beta(2) \sigma_1(3)\alpha(3) \sigma_1(4)\beta(4) \times \\ \times \sigma_2(5)\alpha(5) \sigma_2(6)\beta(6) \sigma_3(7)\alpha(7) \sigma_3(8)\beta(8) \pi(9)\alpha(9) | \quad (3,3)$$

где  $1s$  и  $\pi$  —  $1s$  и  $p$ -орбиты атома углерода, а  $\sigma_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) — связывающие молекулярные орбиты вида

$$\sigma_i = N \{ 3^{-1/2} [ (2s + \sqrt{2}(2p\sigma_i)) + \dots ] \} \quad (3,4)$$

Здесь  $2p\sigma_i$ -орбиты направлены вдоль связи  $\sigma_i$ , точки обозначают орбиты соседнего атома. Их можно подробно не рассматривать, так как они не перекрываются с  $1s$ -орбитаами.

После перехода  $1s$ -электрона на разрыхляющую молекулярную орбиту  $\sigma_i^* = N \{3^{-1/2} [(2s) + \sqrt{2}(2p\sigma_i)] - \dots\}$  возбужденное состояние запишется:

$$\Psi_i = (9!)^{-1/2} | \sigma_i^*(1) \alpha(1) 1s(2) \beta(2) \sigma_1(3) \alpha(3) \dots \sigma_3(8) \beta(8) \pi(9) \alpha(9) | \quad (3,5)$$

Далее методом теории возмущений можно точно определить вклад  $1s$ -электронов в спиновую плотность на ядре, которая пропорциональна спиновой плотности у атома, содержащего ядро. Этот вклад может быть записан как  $S^c \rho^\pi$  и из атомной модели для  $\text{CH}_3$   $S^c = -12,7 \text{ э.}$

Окончательное выражение, полученное Карплюсом и Френкелем<sup>49</sup> для сверхтонкого расщепления от ядра  $\text{C}^{13}$  в атоме, соединенном с тремя другими атомами  $X_1, X_2, X_3$  (гибридизация  $sp^2$ ), имеет вид

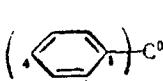
$$a^c = \left( S^c + \sum_{i=1}^3 Q_{CX_i}^c \right) \rho^\pi + \sum_{i=1}^3 Q_{X_i C}^c \rho_i^\pi. \quad (3,6)$$

где  $\rho^\pi$  — спиновая плотность на атоме углерода,  $\rho_i^\pi$  — спиновая плотность на атоме  $X_i$ . Вклад  $1s$ -электронов определяется величиной  $S^c$ , а вклады  $2s$ -электронов — величинами  $Q_{CX_i}^c$  и  $Q_{X_i C}^c$ , причем, первая величина определяет сверхтонкое расщепление от ядра углеродного атома С и передачу спиновой плотности в связь  $CX_i$ , а  $Q_{X_i C}^c$  — определяет вклад в сверхтонкое расщепление спиновых плотностей на атомах  $X_i$  и передачу спиновой плотности в связь  $X_i C$ . Эти вклады противоположны друг другу по знаку.

Из уравнения (3,6) видно, что теоретическая оценка сверхтонких расщеплений от ядра  $\text{C}^{13}$  (или  $\text{N}^{14}$ ) требует знания параметров  $\pi - \sigma$ -взаимодействия ( $Q$  и  $S^c$ ) и значений  $\pi$ -электронных спиновых плотностей  $\rho_i^\pi$ . Карплюсом и Френкелем получены теоретические значения  $S^c, Q$  для  $\text{CHC}_2$  радикала:  $S^c = -12,7 \text{ э.}$ ,  $Q_{\text{CH}}^c = 19,5 \text{ э.}$ ,  $Q_{\text{CC}}^c = 14,4 \text{ э.}$ ,  $Q_{\text{C}_2^c}^c = -13,9 \text{ э.}$ .

С использованием этих величин, а также значений  $\rho_i^\pi$ , найденных либо по методу Хюккеля, либо из протонных расщеплений по уравнению Мак-Коннелла, определены константы  $a^c$  в метильном радикале,

ТАБЛИЦА 1

Радикал	Положение атома	Спиновая плотность $\rho_i^\pi$	Вычисленное значение $a_i^c$	Экспериментальное значение $a_i^c$
Метильный $(\text{HOOC})_2\text{CH}$ (радикал малоновой кислоты)	0	1,000 0,892	43,8 31,8	$\pm 41 \pm 3$ 33,0
Отриц. ион нафтилина	1 2 $\alpha$ $\beta$ $\gamma$	0,0 0,05 0,2087 0,0786 -0,0746	-12,4 7,38 -1,20 -7,06 1,30	33,0 $\pm 7,1$ $\pm 1,2$
Отриц. ион бензола		0,1667		$\pm 2,4$
Отриц. ион циклооктатетраена		0,1250 0,68	0,97 26,2	$\pm 1,3$ 26
Трифенилметил	0 1 2 3 4	-0,1299 0,1067 -0,0468 0,1168		
				

в радикале малоновой кислоты, в отрицательных ионах нафталина, бензола, циклооктатетраена, в ионе *p*-бензосемихинона, в трифенилметиле. При расчете спиновых плотностей по уравнению Мак-Коннелла для константы  $\pi$  —  $\sigma$ -конфигурационного взаимодействия  $Q_{\text{CH}}^H$  использовали значение —23,72 э. Эта величина найдена при рассмотрении вклада 2s-электронов в расщепление  $C^{13}$  по методу валентных связей.

В табл. 1 дано сравнение экспериментальных констант  $a^C$  со значениями, вычисленными по уравнению (3,6). Видно, что оба результата прекрасно согласуются друг с другом.

#### 4. Спиновая плотность в методе самосогласованного поля

Как показал недавно Мак-Лаклан<sup>60</sup>, теория самосогласованного поля может дать наилучшие значения спиновой плотности в  $\pi$ -электронных радикалах как альтернантных, так и неальтернантных. Обычно в радикалах волновая функция записывается определителем

$$\chi_0 = \left| \Psi_1^2 \Psi_2^2 \dots \Psi_n^2 \Psi_0^\alpha \right| \quad (4,1)$$

в котором  $2n$  электронов занимают парами  $\Psi_n$  орбиты, а неспаренный электрон со спином  $\alpha$  занимает орбиту  $\Psi_0$ . Эта функция не является самосогласованной в полном смысле, так как в отличие от самосогласованных волновых функций она может смешиваться с возбужденными дублетными конфигурациями  $\chi'_i$ :

$$\chi'_i = \left| \Psi_1^2 \dots \Psi_i \Psi_r \Psi_n^2 \Psi_0 \right| \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \quad (4,2)$$

где один электрон из орбиты  $i$  переходит на пустую орбиту  $r$ . Матричный элемент между этими состояниями — обменный интеграл:

$$\langle \chi_0 | \hat{H} | \chi'_i \rangle = - \frac{3}{\sqrt{6}} \iint \Psi_0^* \Psi_r (1) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_i^* \Psi_0 (2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4,3)$$

Некоторые авторы предложили использовать иной вид волновой функции в радикалах. Хойтинг<sup>61</sup> за функцию основного состояния вместо  $\chi_0$  брал

$$\Psi = \chi_0 + \sum_{i,r} \lambda_{ir} \chi'_i \quad (4,4)$$

и рассматривал обменную энергию как небольшое возмущение. Но как указывает Мак-Лаклан, расчеты здесь сложны, особенно для больших молекул, где имеется большое число возбужденных конфигураций.

Попл и Несбет<sup>62</sup> предложили самосогласованную волновую функцию вида

$$\Phi = \left| \Psi_1^\alpha \Psi_1'^\beta \dots \Psi_n^\alpha \Psi_n'^\beta \Psi_0^\alpha \right|, \quad (4,5)$$

в которой электроны со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  занимают независимые системы орбит  $\Psi_0, \Psi_1 \dots \Psi_n; \Psi_1' \dots \Psi_n'$ .

Спиновые плотности в функции Попла — Несбета

$$\rho = |\Psi_0|^2 + \sum_i \{ |\Psi_i|^2 - |\Psi_i'|^2 \} \quad (4,6)$$

могут быть отрицательными в узлах  $\Psi_0$ , если  $|\Psi_i'|^2$  превышает  $|\Psi_i|^2$ .

В функции Хойтинга спиновая плотность

$$\rho = \rho_0 + 2 \sum_{i,r} \lambda_{ir} \langle \chi_0 | \rho | \chi_i' \rangle \quad (4,7)$$

также может быть отрицательной.

Для ион-радикалов Мак-Лакланом предложено взять функцию Попла — Несбета с использованием полуэмпирического метода Паризера и Парра<sup>63</sup>. Тогда коэффициенты МО ЛКАО двух систем орбит

$$\psi_0 = C_{0r}\Phi_r, \quad \psi_i = C_{ir}\Phi_r; \quad \psi_i' = C_{ir}'\Phi_r \quad (4,8)$$

определяются уравнениями:

$$\left. \begin{array}{l} \sum_s F_{rs} C_{is} = E_i C_{ir} \\ \sum_s F_{rs}' C_{is}' = E_i' C_{ir}' \end{array} \right\} \quad s = 1, \dots, 2n+1 \quad (4,9)$$

$$\sum_s F_{rs}^0 C_{0s} = E_0 C_{0r} \quad \sum_s F_{rs}^0 C_{0s} = E_0 C_{0r}$$

Величины  $F$ ,  $F'$  и  $F^0$  описывают самосогласованное поле для электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  и для неспаренного электрона и зависят от порядка связей и электронных плотностей для электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$ , которые определяются как

$$P_{rs} = \sum_{i=1}^n C_{ir} C_{is}, \quad P_{rs}' = \sum_{i=1}^n C_{ir}' C_{is}', \quad P_{rs}^0 = C_{0r} C_{0s} \quad (4,10)$$

Операторы  $F$  и  $F'$  можно тогда записать как сумму трех членов:

$$F = V + K - J, \quad (4,11)$$

$$F' = V + K - J', \quad (4,12)$$

где  $V$  — поле ядра и  $\sigma$ -электронов,  $K$  — кулоновское поле всех  $\pi$ -электронов,  $J$  и  $J'$  — обменное поле для  $\pi$ -электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $F^0$  — поле всех электронов за исключением неспаренного.  $F^0$  получается из  $F$ , если опустить члены, пропорциональные  $P^0$ .

$$V_{rs} = \beta_{rs} - \delta_{rs} \sum_{t \neq r} \gamma_{rt} \quad (4,13)$$

$$K_{rs} = \delta_{rs} \sum_t (P_{tt} + P_{tt}' + P_{tt}^0) \gamma_{rt} \quad (4,14)$$

$$J_{rs} = (P_{rs} + P_{rs}^0) \gamma_{rs} \quad (4,15)$$

$$J' = P_{rs} \gamma_{rs} \quad (4,16)$$

Отсюда видно, что разница между  $F$  и  $F'$  возникает из обменного поля  $J - J'$  неспаренного электрона. В уравнении (4,13) резонансный интеграл  $\beta_{rs}$  — недиагональный матричный элемент, равный нулю для атомов  $r$  и  $s$ , которые не соединены непосредственно друг с другом, и равный  $\beta$  для всех связей С—С, кулоновский интеграл  $\beta_{rr}$  — диагональный матричный элемент относительно одноэлектронного интеграла, содержащего кинетическую энергию,  $\gamma_{rs}$  — электростатическое кулоновское взаимодействие электронов в  $\Phi_r$  и  $\Phi_s$ .

Для нейтральных радикалов оценка спиновой плотности может быть произведена методом молекулярных орбит с учетом теории возмущений.

За исходную точку берут самосогласованные орбиты, а обменное взаимодействие неспаренного электрона с другими спаренными рассматривают как возмущение. Если невозмущенная молекула альтернативна, то  $P_{rr} = P'_{rr} = 1/2$ . Кроме того,  $P_{rs} = P'_{rs}$  и они равны нулю, если атомы  $r, s$  принадлежат той же системе.

Оператор  $F$  тогда

$$F(0)_{rr} = \beta_{rr} + 1/2 \gamma_{rr} \quad (4.17)$$

$$F(0)_{rs} = \beta_{rs} - P(0)_{rs} \gamma_{rs} \quad (4.18)$$

Первая поправка к  $F(0)$  дается  $F^0(1)_{rs} = F^0(0)_{rs}$

$$K(1)_{rs} - K(0)_{rs} = \sum_t P^0(0)_{rt} \gamma_{rt} \delta_{rs} \quad (4.19)$$

$$J(1)_{rs} - J(0)_{rs} = P^0(0)_{rs} \gamma_{rs} = G_{rs} \quad (4.20)$$

$$F^0(1)_{rs} = F^0(0)_{rs} \quad (4.21)$$

Здесь  $G_{rs}$  — обменный потенциал неспаренного электрона. Оказывается, что уже в этом первом приближении орбита неспаренного электрона и полная электронная плотность не изменяются, а изменение спиновой плотности вызвано всецело обменным членом  $G_{rs}$ . Обменный потенциал  $G$  неспаренного электрона изменяет спиновую плотность, изменения эффективные значения кулоновских интегралов  $\alpha_r$  и резонансных интегралов  $\beta_{rs}$  для электронов со спином  $a$ . По методу Коулсона и Лонгет-Хиггинса<sup>64</sup> с учетом коэффициентов взаимной поляризуемости  $\pi_{rs}, \pi_{tu}$  возмущенная спиновая плотность

$$\rho_{rs} = \rho(0)_{rs} - \frac{1}{2} \sum_{t,u} \pi_{rs,tu} G_{tu} \quad (4.22)$$

Полагая  $\gamma_{rr}$  равными и взяв вместо  $\pi_{rs}, \pi_{tu}$  —  $\pi_{rs}$  (так как поляризуемости атомных связей нули, если  $t$  и  $u$  находятся в различных системах), имеем

$$\rho_r = C_{0r}^2 - \frac{1}{2} \gamma \sum_s \pi_{rs} C_{0s}^2 \quad (4.23)$$

где  $\pi_{rs}$  — взаимная поляризуемость двух атомов. Она вычисляется по выражению

$$\pi_{rs} = -4 \sum_i \sum_j \frac{C_{ri} C_{sj} C_{si} C_{rj}}{E_j - E_i} \quad (4.24)$$

где  $i, j$  — занятые и вакантные орбиты, а  $E_i$  — энергия параметров Хартри — Фока.

Сравнивая результаты, полученные для спиновой плотности, вычисленной при помощи самосогласованных орбит и орбит Хюккеля, используемых в уравнении (4.23), Мак-Лаклан приходит к выводу, что последние могут дать почти такой же результат, как и первые, если при этом правильно выбрать величину резонансного интеграла.

В соответствии с теорией самосогласованного поля резонансный интеграл равен:

$$\beta_{rs}(\text{ЭФФ}) = \beta_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs} \gamma_{rs} \quad (4.25)$$

где  $P_{rs}$  — общий порядок связи. Используя параметры Паризера и Парра  $\gamma = 10,53 \text{ eV}$ ,  $\beta_{12} = -2,39 \text{ eV}$ ,  $\gamma_{12} = 7,30 \text{ eV}$ ,  $\beta$  около  $-4,5$  в большинстве случаев, получаем

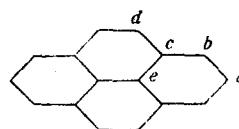
$$1/2 \gamma / \beta \approx -1,2 = -\lambda \quad (4.26)$$

Таким образом, вместо (4,23) можно взять

$$\rho_r = C_{0r}^2 - \lambda \sum_s \pi_{rs} C_{0s}^2, \quad (4,27)$$

где  $\pi_{rs}$  — численная величина и единственным параметром, который надлежит выбрать, является  $\lambda$ .

Мак-Лаклан произвел расчет констант сверхтонкой структуры в предположении, что каждая константа зависит не только от  $Q$ , но и от  $\lambda$ . Величина  $\lambda$  незначительно изменяется при переходе от одного соединения к другому, а  $Q$  постоянна и равна  $-24,2$  э. Хотя для многих углеводородов успешной оказывается и простая теория Хюккеля, однако только при помощи теории самосогласованного поля можно объяснить спектр отрицательного иона пирена. По теории Хюккеля, орбита неспаренного электрона имеет узел на атомах  $a$  и  $e$ , и сверхтонкое расщепление должно быть обусловлено протонами в положениях  $b$  и  $d$ :



В этом случае спектр должен состоять из 25 линий. Эксперимент дает 75 линий, что указывает на наличие значительной спиновой плотности в положении  $a$ . Метод самосогласованного поля предсказывает наличие отрицательной спиновой плотности в этом положении и дает хорошую численную оценку.

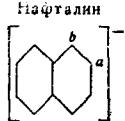
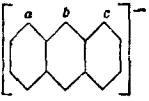
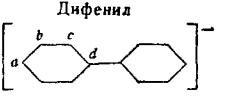
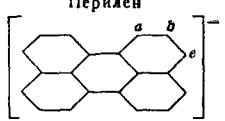
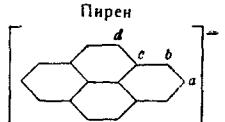
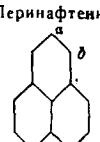
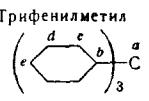
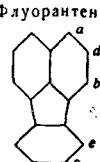
Кроме альтернантных ион-радикалов в этой работе изучались и неальтернантные ионы. В этих ионах электронные состояния не спарены, как в альтернантных, и это влияет некоторым образом на расчеты спиновой плотности, хотя для простоты использовались уравнения, выведенные для альтернантных ионов. Изучались: отрицательный ион аценафтилена, отрицательный ион флуорантена, положительный и отрицательный ионы ацеплейадиена. Спектры обоих ионов ацеплейадиена совершенно различны и для них ни теория Хюккеля, ни теория самосогласованного поля не дают согласия с опытом. Рассчитывалась также спиновая плотность для нейтральных радикалов: трифенилметила, перинафтенила, аллила и бензила. В табл. 2 (стр. 1248) дано сравнение экспериментальных и теоретических значений спиновых плотностей вычисленных по методу молекулярных орбит Хюккеля и по методу самосогласованного поля.

## 5. Спиновая плотность в алифатических радикалах

В отличие от ароматических свободных радикалов, алифатические свободные радикалы изучены методом электронного парамагнитного резонанса сравнительно мало, и почти нет теоретических работ, посвященных выяснению распределения в них спиновых плотностей. Трудность при исследовании алифатических радикалов состоит в том, что обычно они получаются либо в процессе облучения, либо путем захвата в твердых веществах и часто бывает трудно идентифицировать спектр получившегося радикала, так как разрыв связей может происходить в разных местах. Необходимо учитывать иногда и анизотропию, поскольку алифатические радикалы изучаются большей частью не в растворах.

В противоположность ароматическим свободным радикалам, где общая протяженность спектра не зависит от числа протонов, участвующих в сверхтонком взаимодействии, общая протяженность спектра алифатических радикалов чувствительна к числу протонов

ТАБЛИЦА 2

Свободный радикал	Спиновые плотности		
	эксперимент	метод Хюккеля	метод Хартри—Фока
Нафталин 	a 0,076 b 0,203	0,069 0,181	0,055 0,211
Антрацен 	a 0,230 b 0,113 c 0,064	0,193 0,046 0,048	0,256 0,118 0,032
Дифенил 	a 0,227 b 0,019 c 0,113 d 0,085	0,159 0,019 0,089 0,123	0,208 -0,023 0,105 0,128
Периллен 	a 0,128 b 0,019 c 0,146	0,083 0,013 0,108	0,115 -0,031 0,145
Пирен 	a 0,054 b 0,240 d 0,054		-0,052 0,187 0,092
Перинафтилил 	a 0,098 b 0,327		-0,098 0,247
Трифенилметил 	a 0,68 c 0,124 d 0,062 e 0,124		0,516 0,101 -0,041 0,087
Флуорантен 	a 0,215 b 0,161 c 0,054 d 0,000		0,227 0,157 0,037 -0,023

Чеснат<sup>66</sup> дал трактовку алифатических радикалов методом молекулярных орбит. Рассматривались этиловый, метилэтиловый и 1,1-диметилэтиловый радикалы. Сверхтонкие взаимодействия в этих радикалах можно объяснить при помощи теории сверхсопряжения<sup>66, 67</sup>, которая хотя и является очень грубым приближением, но тем не менее дает сравнительно хорошее качественное согласие с опытом.

Считают, что комбинации атомных орбит водорода образуют групповые водородные орбиты вида:

$$\chi_1 = \frac{\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3}{(3 + 6S_{\text{HH}})^{1/2}} \quad (5,1)$$

$$\chi_2 = \frac{2\Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3}{(6 - 6S_{HH})^{1/2}} \quad (5.2)$$

$$\chi_3 = \frac{\Phi_2 - \Phi_3}{(2 - 2S_{HH})^{1/2}} \quad (5.3)$$

Если обозначить волновые функции углеродного атома метильной группы через  $sp_1, p_2, p_3$ , то одна из гибридизованных  $sp_1$ -орбит образует  $\sigma$ -связь с  $\chi_1$ , а  $p_2$ - и  $p_3$ -орбиты образуют связь типа  $\pi$ -связи с  $\chi_2$  и  $\chi_3$  соответственно. Вторая углеродная атомная орбита  $sp_1$  используется для  $\sigma$ -связи с другим атомом (см. рис. 4).

Если метильная группа присоединяется к  $\pi$ -системе, то водородную группу  $H_3$  можно считать псевдоатомом  $X$ , дающим один электрон в общую псевдо  $\pi$  и сверхсопряженную систему. Таким образом, если  $\psi_i$  обозначает  $\pi$ -орбиту на атоме  $i$ , то молекулярная волновая функция для энергетического уровня  $k$  записывается

$$\Phi_k = \sum_i C_{ik} \psi_i, \quad (5.4)$$

где в случае сверхсопряжения некоторые из  $\psi_i$  будут  $\pi$ -орбитами углеродного атома метильной группы с псевдоатомом  $X$ .

Условие нормировки для волновой функции  $\Phi_k$  с учетом перекрывания атомных орбит  $S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$  выражается

$$1 = \langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = \sum_{ij} C_{ik} C_{jk} \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{ij} C_{ik} C_{jk} S_{ij} = \sum_i C_{ik} Y_{ik}, \quad (5.5)$$

где  $Y_{ik} = \sum_j C_{jk} S_{ij}$ .

Если  $\Phi_0$  — волновая функция неспаренного электрона, то плотность этого неспаренного электрона у атома  $k$  дается выражением<sup>68,69</sup>

$$q_k = C_{k0} Y_{k0}. \quad (5.6)$$

Это определение плотности неспаренного электрона для данного случая такое же, как и определение спиновой плотности по Мак-Коннеллу<sup>12</sup>.

Здесь  $\rho_k = \langle \Phi_0 | \Delta_k | \Phi_0 \rangle = \sum_{ij} C_{i0} C_{j0} \langle \psi_i | \Delta_k | \psi_j \rangle = C_{k0} Y_{k0}$ ,  $(5.7)$

где оператор  $\Delta_k$  удовлетворяет уравнению

$$\Delta_k \psi_j = \delta_{jk} \psi_j, \quad (5.8)$$

$\delta_{jk}$  неравно нулю лишь в том случае, если электрон  $k$  находится на орбите  $j$ . В этом приближении спиновая плотность должна быть всегда положительной, что, как неоднократно отмечалось, не всегда выполняется.

Чеснат рассчитал изотропное сверхтонкое взаимодействие и распределение спиновых плотностей для этиловых радикалов при различных значениях параметра  $p$ , который берется как отношение двух резонансных интегралов:

$$p = \gamma_{ij}/\gamma_0, \text{ где } \gamma_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle \quad (5.9)$$

и

$$p = \frac{\gamma_{ij}}{\gamma_0} = \frac{S_{ij}}{S_0}.$$

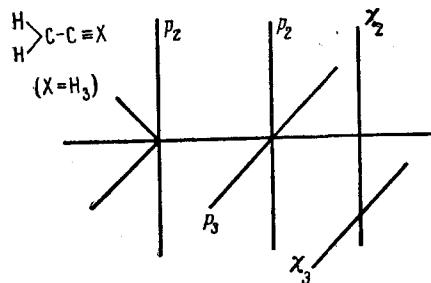


Рис. 4. Схема сверхсопряжения в этиловом радикале

Здесь  $S_{ij}$  — перекрывание атомных орбит  $i$  и  $j$ , а  $S_0$  и  $\gamma_0$  относятся к значениям этих величин для незамещенных бензолов<sup>67</sup>. Результаты расчетов Чесната даны в таблице 3.

ТАБЛИЦА 3

Радикал	Сверхтонкое расщепление протонов метильных групп	Спиновые плотности	
		$\rho_C$	$\rho_X$
$p=0,7$			
Этиловый	16,9	0,9160	0,0815
Метилэтиловый	15,5	0,8433	0,0743
1,1-Диметилэтиловый	16,2	0,7825	0,0684
$p=0,93$			
Этиловый	27,8	0,8677	0,1307
Метилэтиловый	24,2	0,7368	0,1137
1,1-Диметилэтиловый	21,5	0,6897	0,1008

Табл. 3 показывает, что константа сверхтонкого расщепления не уменьшается значительно, если в сверхсопряжении принимают участие более одной метильной группы. Это объясняет зависимость протяженности спектров алифатических радикалов от числа протонов, дающих сверхтонкие расщепления. При этом можно ожидать, что протяженность спектра будет увеличиваться с числом групп, принимающих участие в сверхсопряжении у углеродного атома, содержащего неспаренный электрон. Плотность на центральном углеродном атоме  $\rho_C$  мало изменяется в пределах одного значения  $p$ , и сверхтонкое расщепление в хорошей степени приближения пропорционально этой спиновой плотности.

Ряд радикалов был экспериментально изучен Саймонсом<sup>70</sup> и спиновые плотности вычислялись в этой работе по уравнению Мак-Коннелла, хотя сам автор указывает, что применение этого уравнения не является полностью обоснованным для алифатических радикалов, когда значение  $p$  велико и как  $\alpha$ -так и  $\beta$ -атомы водорода взаимодействуют с неспаренным электроном. В работе оценены спиновые плотности для радикалов  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , и ряда радикалов от спиртов:  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$  и т. д.

Изучая облученную малоновую кислоту (радикал  $\text{HOOC}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}$ ),

Мак-Коннелл и сотрудники<sup>43</sup> оценили величину сверхтонких расщеплений из изотропных и анизотропных взаимодействий и спиновую плотность и показали, что  $Q$  в уравнении  $a_H = Q\rho_C$  должна быть величиной отрицательной, как и было предсказано ранее теоретически, так как только в этом случае получается соответствие между теоретическими значениями сверхтонких расщеплений и экспериментальными данными.

Продолжением этой работы явилось изучение янтарной кислоты<sup>71</sup>

(радикал  $\text{HOOC}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}$ ). Здесь, как и в работе Чесната, рассмат-

ривалось сверхтонкое взаимодействие неспаренного  $\pi$ -электрона с « $\pi$ -протоном», т. е. с протоном, расположенным у алифатического атома углерода в плоскости выше или ниже плоскости распределения  $\pi$ -электронной спиновой плотности. Эта работа отличается, однако, тем, что в ней экспериментально определены анизотропные расщепления « $\pi$ -протонов» для случая, когда нет свободного вращения этих протонов.

Полагают, что аналогично уравнению для  $\sigma$  протонов  $a_N = Q\rho_N$  изотропное сверхтонкое взаимодействие у ядра N для « $\pi$ -протона» прямо пропорционально спиновой плотности у соседнего ненасыщенного углеродного атома:

$$b_N = R(0)\rho_N. \quad (5,10)$$

Коэффициент пропорциональности зависит от  $\theta$  — угла вращения алкильной группы, присоединенной к ненасыщенному углеродному атому. Угол  $\theta$  определен так, что  $\theta=0$  соответствует «затменной» конфигурации связи C—H по отношению к оси симметрии  $\pi$ -орбиты неспаренного электрона, а  $\theta=\pi/2$  соответствует расположению протона в узловой плоскости орбиты неспаренного электрона. Таким образом, при  $\theta=\pi/2$  протон алкильной группы является « $\sigma$ -протоном». В работе показано, что сверхтонкое расщепление « $\pi$ -протона» почти изотропно и поэтому можно оценить среднее значение  $R(0) = \langle R \rangle$ . В случае радикала  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OH}$  расщепление составляет 56 мгц<sup>72</sup> и это, вероятно, лучшее значение  $\langle R \rangle$  в настоящее время. Угловая зависимость  $R(\theta)$  может быть приближенно выражена уравнением:

$$R(\theta) = A + B \cos^2 \theta. \quad (5,11)$$

Теоретические вычисления сверхтонких взаимодействий протонов метильных групп<sup>73</sup> указывают, что при  $\theta=\pi/2$   $R \approx 0$  и, таким образом,  $A = 0 \cdot B$  тогда определяет следующая экспериментальная величина:

$$\begin{aligned} \langle R(\theta) \rangle &= 1/2 B = 56 \text{ мгц} \\ B &= 112 \text{ мгц} \end{aligned} \quad (5,12)$$

В этом случае для « $\pi$ -протонов» в янтарной кислоте можно ожидать изотропное расщепление порядка  $112 \cos^2 30^\circ = 84$  мгц при условии, что два протона ориентированы в точности так же, как и в необлученной молекуле кислоты.

## 6. Применение метода альтернантных орбит

В последнее время появились работы, в которых распределение спиновой плотности рассчитывается так называемым методом альтернантных орбит (МАО) Левдина<sup>74–76</sup>. Волновая функция, при помощи которой вычисляются матричные элементы оператора спиновой плотности, получается применением проективного оператора дублетного состояния к определителю

$$\begin{aligned} T_0 = & |(a\Phi_1 + b\Phi'_1)(a\Phi_2 + b\Phi'_2) \dots (a\Phi_n + b\Phi'_n) \times \\ & \times (a\bar{\Phi}_1 - b\bar{\Phi}'_1)(a\bar{\Phi}_2 - b\bar{\Phi}'_2) \dots (a\bar{\Phi}_n - b\bar{\Phi}'_n)| \end{aligned} \quad (6,1)$$

$$a = \cos \theta \quad b = \sin \theta \quad a^2 + b^2 = 1$$

Здесь  $\Phi$  — волновая функция со спином  $a$ ,  $\bar{\Phi}$  — волновая функция со спином  $b$ ,  $\theta$  — параметр, который смешивает возбужденные конфигурации с самыми низкими молекулярными конфигурациями,  $\Phi$  — связывающие орбиты,  $\Phi'$  — разрыхляющие орбиты.

По Левдину, проективный оператор для  $N$  частиц со спином  $1/2$

$$^{2l+1}O = \prod_k^{k=1} \{s^2 - k(k+1)\}/l(l+1) - k(k+1) \quad (6,2)$$

Спиновый оператор  $s^2$  имеет собственные значения  $l(l+1)$ , где  $l = N/2, N/2-1, \dots, 0$  или  $1/2$  в зависимости от четности или нечетности  $N$  и произведение должно браться по всем  $k \neq l$  от 0 или  $1/2$  до  $N/2$ .

Применение  ${}^{2l+1}O$  к  $T_0$  дает:

$${}^{2l+1}OT_0 = \sum_{k=0}^n C_k^l T_k \quad (6.3)$$

и для случаев низшей и высшей мультиплетности ( $l = 0$  и  $l = n$ ):

$${}^1OT_0 = C_0^{(0)} \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k}^{-1} T_k \quad (6.4)$$

$${}^{2n+1}OT_0 = C_0^{(n)} \sum_{k=0}^n T_k, \quad (6.5)$$

где  $T_k = n(2k + 1) - 2k^2$  — сумма детерминантов, полученных  $k$  изменениями спиновых функций в  $T_0$  между двумя первоначально данными группами  $\Phi_i$  и  $\Phi'_i$ . Значение  $C_0$  для трех электронов —  $2/3$  и для пяти электронов —  $1/2$ .

Применение дублетного оператора дает:

$$\begin{aligned} {}^2OT_0 &= C_0 \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n+1}{k} T_k = a^{2n} |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n \Phi_0 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}_i \dots \bar{\Phi}_n| + \\ &+ \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} a^{2n-1} b \sum_{i=1}^n \frac{1}{(6)^{1/2}} \{ |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi'_i \dots \Phi_n \Phi_0 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}_i \dots \bar{\Phi}_n| - \\ &- |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_i \dots \Phi_n \bar{\Phi}_0 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}'_i \dots \bar{\Phi}_n| + \quad (6.6) \\ &+ 2 |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_i \dots \Phi_n \bar{\Phi}_0 \bar{\Phi}_1 \dots \bar{\Phi}'_i \dots \bar{\Phi}'_i \dots \bar{\Phi}_n| \} - \\ &- \frac{(12)^{1/2}}{3} a^{2n-2} b^2 \sum_{i>j} \frac{1}{(12)^{1/2}} \{ 2 |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_i \Phi'_i \Phi_n \Phi_0 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}'_j \dots \bar{\Phi}_i \dots \bar{\Phi}_n| + \\ &+ 2 |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi'_i \dots \Phi_i \Phi_n \Phi_0 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}_i \dots \bar{\Phi}'_j \dots \bar{\Phi}_n| - \\ &- |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi'_i \dots \Phi'_i \Phi_n \Phi_0 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}_i \bar{\Phi}_j \dots \bar{\Phi}_n| + \\ &+ |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi'_i \dots \Phi_j \dots \Phi_n \Phi_0 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}_i \bar{\Phi}'_j \dots \bar{\Phi}_n| + \\ &+ |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_i \dots \Phi'_j \dots \Phi_n \Phi_0 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}_i \bar{\Phi}_j \dots \bar{\Phi}_n| - \\ &- |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_i \dots \Phi_j \dots \Phi'_i \dots \Phi'_j \dots \bar{\Phi}_n| - \\ &- a^{2n-2} b^2 \sum_{i=1}^n \{ |\Phi_1 \Phi_2 \dots \dots \Phi'_i \dots \Phi_i \dots \Phi_n \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}'_i \bar{\Phi}_j \dots \bar{\Phi}_n| \end{aligned}$$

Для нормировки эту функцию нужно разделить на  $(N)^{1/2}$ , где

$$N = a^{4n} + (2n/3) a^{4n-2} b^2 + a^{4n-4} b^4 (2n^2 + n)/3. \quad (6.7)$$

Рассчитав при помощи этой функции величину ожидания оператора спиновой плотности

$$1/m_s \sum_{\mu} \delta(r - r_{\mu}) S_{\mu z}$$

для молекулярно-орбитальной спиновой плотности, получаем

$$\begin{aligned} \rho(r) &= N^{-1} \left\{ a^{4n} \delta_{00} + \frac{4}{3} a^{4n-1} b \sum_{i=1}^n \delta_{ii'} + \frac{1}{9} a^{4n-2} b^2 \times \quad (6.8) \right. \\ &\left. \sum_{i=1}^n [4\delta_{ii'} - 2\delta_{00} + 4\delta_{ii}] + \left(\frac{8}{9}n + \frac{4}{9}\right) a^{4n-3} b^3 \times \sum_{i=1}^n \delta_{ii'} + [(2n^2 + n)/3] a^{4n-4} b^4 \delta_{00} \right. \end{aligned}$$

Здесь

$$\delta_{00} = \Phi_0^2(r); \quad \delta_{ik} = \Phi_i(r) \Phi_k(r); \quad \delta_{ii'} = \Phi_i(r) \Phi_i'(r)$$

Если перейти к атомно-орбитальной спиновой плотности и выразить спиновую плотность у атомов со звездочками  $\rho_A$  и плотность у атомов без звездочек  $\rho_B$ , то получаются соотношения:

$$\rho_A = (N')^{-1} \left\{ C_{0A}^2 Y + \frac{2}{3} \operatorname{tg} \theta + \frac{4}{9} \operatorname{tg}^2 \theta + [(4n+2)/9] \operatorname{tg}^3 \theta \right\} \chi_A^2(r) \quad (6,9)$$

$$\rho_B = (N')^{-1} \left\{ -\frac{2}{3} \operatorname{tg} \theta + \frac{4}{9} \operatorname{tg}^2 \theta - [(4n+2)/9] \operatorname{tg}^3 \theta \right\} \chi_B^2(r) \quad (6,10)$$

$$N' = 1 + (2n/3) \operatorname{tg}^2 \theta + [(2n^2+n)/3] \operatorname{tg}^4 \theta. \quad (6,11)$$

$$Y = 1 - \frac{2}{3} \operatorname{tg} \theta - [(2n+4)/9] \operatorname{tg}^2 \theta - [(4n+2)/9] \operatorname{tg}^3 \theta + [(2n^2+n)/3] \operatorname{tg}^4 \theta \quad (6,12)$$

Можно показать, что  $\operatorname{tg} \theta$  всегда величина положительная, так что знак  $\rho_B$  зависит от знака выражения справа. В уравнениях (6,9—6,12)  $\chi_A(r)$  — атомная орбита, расположенная у атома со звездочкой А, а  $\chi_B(r)$  — атомная орбита, расположенная у В-атома без звездочки.

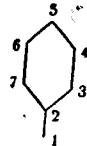
По этим формулам были вычислены спиновые плотности в углеводородных альтернантных радикалах с нечетным числом атомов углерода: трифенилметиле<sup>75</sup>, аллиле<sup>76</sup>.

При расчете трифенилметила пренебрегали членами порядка  $b^2$ . Тогда

$$\rho_A = \left( 1 - \frac{2}{3} \operatorname{tg} \theta \right) C_{0A}^2 + \frac{2}{3} \operatorname{tg} \theta$$

$$\rho_B = -\frac{2}{3} \operatorname{tg} \theta$$

Взяв из эксперимента значение спиновой плотности у атома без звездочки, вычисляли параметр  $\theta$ . Его значение подставлялось в  $\rho_A$  и затем сравнивалось с экспериментом. Для трифенилметила<sup>77</sup> Райтц показал, что  $|\rho_3| = |\rho_5| = 2|\rho_4|$ . Из работы Адама и Вайссмана<sup>57</sup> следует, что сумма плотностей на всех углеродных атомах, связанных с протонами,  $\rho = 1,57$ . Сравнивая результаты, получаем:

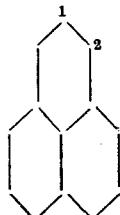


$$3 \{ 2 |\rho_3| + 2 |\rho_4| + |\rho_5| \} = 24 |\rho_4| = 1,57 \quad |\rho_4| = 0,065$$

$$\rho_4 = -0,065$$

Тогда  $\rho_3 = \rho_5 = 0,137$ .

Для радикала перинафтенила<sup>10</sup> измеренная спиновая плотность  $|\rho_1| = 0,098$ . По методу альтернантных орбит  $\rho_1 = -0,098$ , откуда  $\rho_2 = 0,2477$  (экспериментальное значение  $\rho_2 = 0,327$ ).



Для радикала аллила спиновые плотности по методу альтернантных орбит получились в хорошем согласии с плотностями, вычисленными методом конфигурационного взаимодействия<sup>32</sup>:

МАО	Конфигурационное взаимодействие
$\rho_1=0,6388$	$\rho_1=0,6363$
$\rho_2=-0,2645$	$\rho_2=-0,2394$
$\rho_3=0,6388$	$\rho_3=0,6363$

## 7. Спиновая плотность и ядерный магнитный резонанс

Как показал Мак-Коннелл<sup>12</sup>, о величине и знаке спиновой плотности можно судить по химическому сдвигу, который проявляется в протонном магнитном резонансе парамагнитных веществ. Химический сдвиг у протона —  $\Delta H$  и спиновая плотность у соседнего с протоном атома углерода  $\rho_C$  связаны соотношением:

$$\Delta H = Q\rho_C(\gamma_e/\gamma_H)g\beta S(S+1)/6kT, \quad (7,1)$$

где  $Q$  — константа пропорциональности в уравнении Мак-Коннелла,  $\gamma_e$  и  $\gamma_H$  — гиромагнитное отношение для электрона и протона соответственно,  $g$  — фактор спектроскопического расщепления,  $\beta$  — магнетон Бора,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $S$  — спин неспаренного электрона. Теоретический вывод этого уравнения и рассмотрение формы линии протонного резонанса в поликристаллических радикалах даны в работе Лефевра<sup>78</sup>.

Уравнение (7,1) впервые было применено для оценки спиновых плотностей в металлоорганических соединениях: ванадицене, хромоцине и никелоцине<sup>79, 80</sup>. Оказалось, что в отличие от никелоцина, у которого спиновая плотность на атомах углерода в лигандах положительна, спиновая плотность в лигандах ванадицина и хромоцина отрицательна и равна  $\rho_C=-0,06$  для первого и  $\rho_C=-0,12$  для второго случая. Знак спиновой плотности определяется направлением химического сдвига у протона. Если спин протона поляризован по направлению внешнего магнитного поля, то сдвиг происходит в сторону более низких полей. Если спин протона и направление внешнего магнитного поля противоположны, протонный сдвиг наблюдается при более высоких значениях магнитного поля.

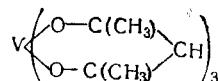
Ядерный магнитный резонанс дал возможность определить спиновые плотности в дифенилпикрилгидразиле<sup>17, 81</sup>. Резонансная линия этого радикала состояла из двух частично разрешенных компонент равной интенсивности, но разной ширины, причем одна сдвинута по полю на 2,95 э, а другая — в противоположном направлении на 1,75 э. Как уже было отмечено, спиновая поляризация протона противоположна поляризации соседнего с ним атома углерода<sup>48</sup> (или азота). Поэтому знак протонного сдвига должен быть такой же, как и знак спиновой плотности  $\rho_C$ , что отражено в уравнении (7,1) ( $Q=-22,5$ ). Если одну линию (по полю) приписать четырем орто- и двум пара-протонам, а более узкую линию — б мета-протонам, то сдвиг согласуется с расчетами дифенилпикрилгидразила методом валентной связи, по которым спиновые плотности в орто- и пара-положениях углерода положительны, а в мета-положении отрицательны. Эти результаты подтверждают не только существование отрицательных и положительных спиновых плотностей, но также и знак уравнения  $a=-22,5\rho_C$ .

Андерсон, Зандстра, Татл<sup>82</sup> изучили сдвиги ядерного магнитного резонанса в отрицательном ионе пирена в соединении этого иона с калием и оценили константы изотропного сверхтонкого расщепления. Значения констант очень близки к результатам, полученным из опытов по электронному парамагнитному резонансу. Некоторое расхождение в

значениях констант сверхтонкого расщепления возникает, по мнению авторов, отчасти из-за изменения распределения плотности неспаренного электрона в ионе под влиянием кристаллической решетки, что сопровождается соответствующими изменениями в  $\pi - \sigma$ -обмене, дающем изотропное сверхтонкое расщепление. Расхождение может быть обусловлено и анизотропией, наблюдавшейся в линиях протонного резонанса.

Интересное подтверждение того факта, что спиновая плотность на протонах метильной группы в связи  $C - CH_3$  противоположна по знаку спиновой плотности на протоне в связи  $C - H$  (в электронном парамагнитном резонансе это отражалось в знаке  $Q = 25 \text{ э}$  для первого и  $Q = -22,5 \text{ э}$  для второго случая), дано в работе Формана, Маррела, Оргела<sup>83</sup>. Они исследовали протонные сдвиги в ацетилацетонате ванадия. По сравнению с диамагнитным ацетилацетонатом кобальта, ацетилацетонат ванадия обнаруживает сдвиг в сторону низких полей.

При замене водорода в третьем положении в



на метильную группу сдвиг резко изменяется, что вызвано изменением распределения спиновой плотности в этом положении. Поскольку сдвиги противоположны, то ясно, что спиновые плотности на протонах групп  $C - CH_3$  и  $C - H$  имеют различные знаки.

Аналогичные результаты были получены при изучении распределения спиновой плотности в лигандах внутрикомплексных соединений никеля<sup>84</sup>. Метод ядерного магнитного резонанса позволил также определить изменения в распределении спиновой плотности во внутрикомплексных соединениях никеля при введении гетероатомов (S и O) в систему сопряженных связей и влияние групп  $-NH-$  и  $-N=N-$ <sup>85</sup>.

Таким образом, распределение спиновых плотностей можно с успехом изучать и в неорганических молекулах. Применение ядерного магнитного резонанса для этой цели началось сравнительно недавно, но уже из тех работ, которые сделаны к настоящему времени, можно заключить, что дальнейшие исследования этим методом парамагнитных соединений, в частности парамагнитных ароматических комплексов металлов, несомненно дадут много ценного для выяснения их электронной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, Москва, 1961.
- В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 45 (1960).
- Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, Усп. физ. наук, 68, 31 (1959).
- H. McConnell, J. Chem. Phys., 24, 632 (1956).
- S. I. Weissman, T. R. Tuttle, E. De Boeg, J. Phys. Chem., 61, 28 (1957).
- E. De Boeg, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., 80, 4549 (1958).
- E. De Boeg, J. Chem. Phys., 25, 190 (1956).
- A. Carrington, F. Dravniecks, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 1959, 947.
- E. Hückel, Ztschr. Physik, 70, 204 (1931).
- P. B. Sogo, M. Nakazaki, M. Calvin, J. Chem. Phys., 26, 1343 (1957).
- P. Brovetto, S. Ferroni, Nuovo Cimento, 5, 142 (1957).
- H. McConnell, D. Chesnut, J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).
- H. McConnell, H. N. Dearman, Там же, 28, 51 (1958).
- D. Chesnut, G. J. Sloan, Там же, 33, 637 (1960).
- H. N. Dearman, H. McConnell, Там же, 33, 1877 (1960).
- A. McLachlan, Там же, 32, 1488 (1960).
- T. H. Brown, P. Anderson, H. S. Gutowsky, Там же, 33, 720 (1960).
- P. G. Lykos, Там же, 32, 625 (1960).
- И. С. Милевская, М. В. Волькенштейн, Оптика и спектроскопия, 12, 381 (1962).
- A. Abragam, M. H. Pryce, Proc. Roy. Soc., A205, 135 (1951).
- S. I. Weissman, D. Banfill, J. Am. Chem. Soc., 75, 2534 (1953).
- E. Fermi, Ztschr. Physik, 60, 320 (1930).
- A. Abragam, J. H. Horowitz, M. H. Pryce, Proc. Roy. Soc., A230, 169 (1955).

24. S. I. Weissman, J. Chem. Phys., **25**, 890 (1956).  
 25. H. McConnell, Там же, **24**, 764 (1956).  
 26. S. Aono, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **21**, 779 (1959).  
 27. Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, Москва, 1949.  
 28. H. S. Jarrett, J. Chem. Phys., **25**, 1289 (1956).  
 29. H. McConnell, Там же, **28**, 1188 (1958).  
 30. A. D. McLachlan, H. H. Dearman, R. Lefebvre, Там же, **33**, 65 (1960).  
 31. O. Chalvet, R. Daudel, J. chem. phys., **49**, 629 (1952).  
 32. H. McConnell, J. Chem. Phys., **28**, 1188 (1958); **29**, 244 (1958); **30**, 328 (1959).  
 33. G. J. Hoijtink, J. Townsend, S. I. Weissman, Там же, **34**, 507 (1961).  
 34. E. De Boer, Thesis Univ. Amsterdam (1957).  
 35. S. I. Weissman, E. De Boer, J. J. Conradi, J. Chem. Phys., **26**, 963 (1957).  
 36. K. Moragaki, K. Kuwata, K. Nitota, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 952 (1960).  
 37. D. C. Reitz, J. Chem. Phys., **34**, 701 (1961).  
 38. W. D. Phillips, J. C. Rowell, S. I. Weissman, Там же, **33**, 626 (1960).  
 39. M. T. Melchior, A. H. Maki, Там же, **34**, 471 (1961).  
 40. R. Bersohn, Там же, **24**, 1066 (1956).  
 41. Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1436 (1960).  
 42. G. Vincow, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **34**, 1333 (1961).  
 43. И. Д. Морозова, М. Е. Дяткина, ДАН **146**, (1962).  
 44. A. D. McLachlan, Molec. Phys., **1**, 233 (1958).  
 45. J. R. Bolton, A. Carrington, Там же, **4**, 497 (1961).  
 46. D. H. Anderson, P. J. Frank, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **32**, 196 (1960).  
 47. A. H. Maki, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1852 (1961).  
 48. H. McConnell, C. Heller, T. Cole, R. W. Fessenden, Там же, **82**, 766 (1960).  
 49. M. Carplus, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **35**, 1312 (1961).  
 50. Y. Matsunaga, C. A. McDowell, Proc. Chem. Soc., **1960**, 175.  
 51. Y. Matsunaga, C. A. McDowell, Canad. J. Chem., **38**, 1158 (1960).  
 52. R. Bersohn, Arch. Sci., **11**, 117 (1958).  
 53. R. W. Holmberg, R. Livingstone, W. T. Smith, J. Chem. Phys., **33**, 541 (1960).  
 54. T. R. Tuttle, Там же, **32**, 1579 (1960).  
 55. D. C. Reitz, F. Draunieks, J. F. Wertz, Там же, **33**, 1880 (1960).  
 56. R. L. Ward, Там же, **32**, 1592 (1960).  
 57. F. C. Adam, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2057 (1958).  
 58. K. Markau, W. Meier, Naturforsch., **16a**, 636 (1961).  
 59. R. L. Ward, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3623 (1961).  
 60. A. D. McLachlan, Molec. Phys., **3**, 233 (1960).  
 61. G. J. Hoijtink, Там же, **1**, 157 (1958).  
 62. J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., **22**, 571 (1954).  
 63. R. Pariser, R. G. Parr, Там же, **21**, 466, 767 (1953).  
 64. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **A191**, 39; **A192**, 16 (1948).  
 65. D. Chesnut, J. Chem. Phys., **28**, 43 (1958).  
 66. C. A. Coulson, Valence, Oxford University Press, 1961.  
 67. V. A. Crawford, C. A. Coulson, J. Chem. Soc., **1953**, 2052.  
 68. B. H. Chirgwin, C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc., **A201**, 196 (1950).  
 69. R. S. Milliken, J. Chem. Phys., **23**, 1833 (1955).  
 70. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1959**, 277.  
 71. C. Heller, H. McConnell, J. Chem. Phys., **32**, 1535 (1960).  
 72. J. F. Gibson, D. J. Ingram, M. C. R. Symons, J. Townsend, Trans. Faraday Soc., **53**, 914 (1957).  
 73. P. G. Lykos, J. Chem. Phys., **31**, 447 (1960).  
 74. Per-Olov Löwdin, Phys. Rev., **97**, 1509 (1955).  
 75. R. Lefebvre, H. H. Dearman, H. McConnell, J. Chem. Phys., **32**, 176 (1960).  
 76. H. H. Dearman, R. Lefebvre, Там же, **34**, 72 (1961).  
 77. D. C. Reitz, Там же, **30**, 1364 (1959).  
 78. R. Lefebvre, Там же, **34**, 2035 (1961).  
 79. H. McConnell, C. H. Holm, Там же, **28**, 749 (1958).  
 80. H. McConnell, C. H. Holm, Там же, **27**, 314 (1957).  
 81. H. S. Gutowsky, H. Kusumoto, T. H. Brown, D. H. Anderson, Там же, **30**, 860 (1959).  
 82. D. H. Anderson, D. J. Zandstra, T. R. Tuttle, Там же, **33**, 1581 (1960).  
 83. A. Forman, J. N. Murrell, L. E. Orgel, Там же, **31**, 1129 (1959).  
 84. W. D. Phillips, R. E. Benson, Там же, **33**, 607 (1960).  
 85. R. E. Benson, D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3714 (1961).