

УДК 530.145 : 541.6

**СОСТОЯНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ
ОБОЛОЧЕК МОЛЕКУЛ ***

Н. Д. Соколов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Проблема количественного расчета молекул	967
II. Полуколичественные расчеты	971
1. Теория сопряженных систем	972
2. Зависимость энергий основного состояния молекул и радикалов от их строения	975
3. Геометрия молекул	976
4. Возбужденные состояния молекул. Вероятности оптических переходов	977
5. Расчеты слабых взаимодействий	979

Теоретические исследования электронных оболочек молекул в последние годы развиваются в трех основных направлениях: I) количественные расчеты молекул при помощи электронно-счетных машин; II) полуколичественные и полуэмпирические расчеты различных свойств и параметров молекул; III) поиски новых методов расчета. Последнее направление естественно переплетается с двумя первыми, поэтому ниже мы не будем его выделять в особый раздел.

I. ПРОБЛЕМА КОЛИЧЕСТВЕННОГО РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ

По мере совершенствования машинной расчетной техники быстро возрастают число публикуемых работ, в которых расчет молекул производится без применения каких-либо экспериментальных данных о свойствах этих молекул. Предполагаются известными только числа и заряды электронов и ядер образующих их атомов. Конечная цель таких расчетов заключается в нахождении энергии и волновых функций различных состояний молекул; при помощи этих данных в принципе можно получить полную информацию о свойствах молекул. До сих пор подобные расчеты производились в основном для двухатомных молекул.

Решение задачи наталкивается, однако, на ряд серьезных математических трудностей. Большой частью при расчетах пользуются методом молекулярных орбит (МО), которые строятся в виде линейных комбинаций заданных атомных орбит (ЛКАО). Коэффициенты в этих молекулярных одноэлектронных функциях выбирают так, чтобы наилучшим возможным образом учесть поле остальных электронов (введение самосогласованного поля по Рутану¹). Далее из найденных таким образом МО строится полная антисимметризованная волновая функция молекулы. Если при этом ограничиваются одним способом распределения электронов по молекулярным спин-орбитам, который отвечает наименьшей энергии (что соответствует представлению полной волновой функции в виде одного детерминанта), то результаты получаются мало удовлетворительные, причем они сильно зависят от выбора базисных

* Доклад на Совещании по квантовой химии (Вильнюс, 1962 г.).

атомных функций. Например, если пользоваться функциями Слейтера, то для полной энергии хотя относительная погрешность и получается небольшой (порядка одного процента), абсолютная погрешность часто составляет два-три десятка eV. В соответствии с этим для энергии диссоциации получаются значения в два-три раза меньше экспериментального, а иногда даже имеющие отрицательный знак (например, для F_2)^{2,3}. Для дипольных моментов молекул ошибки получаются тоже порядка величины $2-5$.

Столь сильное расхождение с экспериментальными данными обусловлено несколькими причинами. Прежде всего, функции Слейтера слишком приближены и просто недостаточно хорошо передают свойства атомов. Поэтому переход к атомным функциям Хартри — Фока сразу резко улучшает результат. Так, например, для молекулы HF при расчете с функциями Слейтера погрешность в полной энергии составляет ~ 29 eV⁶, а при расчете с функциями Хартри — Фока ~ 15 eV⁷ (для энергии диссоциации при этом получилось значение 2,11 eV вместо экспериментального 6,08 eV).

Погрешность в последнем случае обусловлена отчасти тем, что: MO, построенные из хартри — фоковских AO, еще не представляют собой наилучшие молекулярные одноэлектронные функции. Однако максимальное снижение энергии, которое может быть достигнуто при помощи полного самосогласования в MO, по-видимому, не велико. Так, по оценке Аллена и Каро² для той же молекулы HF это снижение может, вероятно, составить 2—3 eV. Остальные 12—13 eV, которых не хватает для совпадения с опытом, обусловлены корреляционными эффектами, т. е. взаимодействием электронов.

Существует три способа учета корреляции электронов, разработанных в теории атома: учет взаимодействия конфигураций, явное введение в волновую функцию межэлектронных расстояний и метод открытых оболочек.

Как показывают расчеты, метод взаимодействия конфигураций очень трудоемок и мало эффективен. Так, например, введение в волновую функцию молекулы HF семи конфигураций снижает полную энергию всего на 0,02% (меньше 1 eV)⁷. Столь малый эффект обескураживает. Более того, расчет с ограниченным числом конфигураций в некоторых случаях не улучшает, а ухудшает значения различных вычисляемых характеристик молекул (см, например,⁸). По-видимому, ряд по конфигурациям, в виде которого ищется полная волновая функция, сходится очень медленно, что ставит вообще под вопрос эффективность этого метода в применении к молекулам. С увеличением числа базисных функций число многократно возбужденных конфигураций очень быстро возрастает и исчисляется тысячами, что делает метод непригодным даже для лучших современных счетных машин.

Метод введения в молекулярную волновую функцию межэлектронных расстояний был апробирован на молекуле водорода⁹ еще в 1933 г. В последние годы наиболее точные волновые функции и энергия основного состояния H_2 при помощи этого метода найдены Колосом и Рутаном¹⁰; их волновая функция содержит 50 вариационных параметров, причем полученное для энергии связи значение (4,7467 eV) превосходно согласуется с экспериментальным¹¹ ($4,7466 \pm 0,0007$ eV).

Метод открытых оболочек заключается в том, что для электронов с различными спинами вводят различные орбиты. Вследствие этого электроны с противоположными спинами пространственно несколько отделяются один от другого, что способствует снижению энергии. Метод был применен при расчете молекулы водорода и некоторых дру-

гих двухатомных молекул¹²⁻¹⁷, а также для бензола^{18, 19}. Этот метод дает некоторое снижение энергии, однако решающего улучшения все же не достигается.

Введение в волновую функцию межэлектронных расстояний и введение различных орбит для различных спинов, по-видимому, следует рассматривать не как самостоятельные методы учета корреляции электронов, а как способы улучшения сходимости разложения по конфигурациям²⁰. Так, например, комбинация этих методов при расчете атома Не в однодетерминантном приближении снижает погрешность от 1,1 до 0,05 eV (при этом было введено три вариационных параметра: два эффективных заряда ядра для учета радиальной корреляции и параметр a в корреляционном множителе $g = 1 + ar_{12}$)²⁰.

Трудно рассчитывать, однако, чтобы с теми же простотой и успехом можно было применять сочетание этих методов к многоэлектронным атомам или молекулам. С увеличением числа электронов будет пропорционально возрастать число нелинейных вариационных параметров и очень быстро увеличиваться число членов в корреляционном множителе. Если для молекулы Н₂ число необходимых вариационных параметров приближается к 50, то легко представить себе, как велико окажется это число, скажем, для молекулы фтора. Однако применительно к многоэлектронным системам метод корреляционного множителя до последнего времени вообще не был по-настоящему разработан. Было неясно, насколько сложные электронные корреляции играют роль в атомах и молекулах: важны ли только парные корреляции или также и тройные, четверные и т. д., и как их учитывать. Сходным образом было неясно, какие возбужденные конфигурации следует принимать во внимание в первую очередь.

Недавно появилась серия работ Синаноглы^{21, 23}, в которых эта проблема подробно рассмотрена. Решая сначала задачу методом теории возмущений, для атомов и молекул, не имеющих сопряженных связей, он нашел, что основной вклад в корреляцию дают парные взаимодействия электронов, находящихся на одной и той же орбите. Это объясняется тем, что в указанных системах орбиты пространственно отделены одна от другой, вследствие чего вероятность «столкновения» электронов, находящихся на разных орбитах и имеющих антипараллельные спины, очень мала. Дальнодействующая часть потенциала взаимодействия электронов учитывается самосогласованным полем, поэтому потенциал, обусловливающий корреляцию, оказывается близкодействующим; его значение в точках, в которых преимущественно находится электрон другой орбиты, практически равно нулю.

Вопрос о значении корреляции электронов, находящихся на одной и той же орбите, обсуждался еще в 1940 г. Фоком, Веселовым и Петрашень²³. Они указали на необходимость учета парной корреляции в двухвалентных атомах.

Синаноглы показал далее²², что тройные корреляции практически не играют роли, а из четверных корреляций существенны только те, которые соответствуют двум независимым парным взаимодействиям («столкновениям»). В результате он нашел, что полная волновая функция ψ многоэлектронного атома или молекулы без сопряженных связей с учетом всех сколь угодно сложных корреляций может быть с достаточной точностью выражена через парные корреляционные функции u_{ij} в виде суммы двух слагаемых: однотерминантной функции Φ_0 , построенной из хартри — фоковских орбит, и функции χ (ортогональной к Φ_0), учитывающей корреляцию; функция χ выражается через u_{ij} .

в виде конечной суммы слагаемых с определенными коэффициентами:

$$\chi = \hat{A} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i>j}^N (1 2 3 \dots N) \frac{u_{ij}}{(ij)} + \sum_{i>j}^N \sum_{k>l}^N (1 2 3 \dots N) \frac{u_{ij} u_{kl}}{(ijkl)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_{i>j}^N \sum_{k>l}^N \sum_{m>n}^N (1 2 3 \dots N) \frac{u_{ij} u_{kl} u_{mn}}{(ijklmn)} + \dots \right\}, \quad (1)$$

где \hat{A} — оператор антисимметризации $(1, 2, 3\dots N)$, $(ijklmn)$ — произведение спин-орбит. Число необходимых для расчета парных корреляционных функций определяется пространственной и спиновой симметрией системы и приблизительно равно числу N электронов, т. е. при больших N оно значительно меньше общего числа парных взаимодействий, равного $N(N-1)/2$. Определить функции u_{ij} можно путем минимизации некоторого функционала, который выражается через хартри—фоковские МО²⁴. Это можно осуществить либо прямым вариационным методом, либо путем решения соответствующего уравнения. По сути дела задача нахождения u_{ij} , аналогична нахождению корреляционного множителя при расчете атома Не или молекулы H_2 .

Проверка указанных выводов на примере атома Ве и молекулы LiH дала превосходные результаты²². Коэффициенты при конфигурациях, отвечающих четвертым возбуждениям, найденные для Ве в работе Батсона²⁵ при последовательном решении вариационной четырехэлектронной задачи (с учетом 37 конфигураций), оказались в хорошем согласии с коэффициентами, найденными просто путем перемножения соответствующих коэффициентов при конфигурациях с двойным возбуждением в соответствии с формулой (1). Вклад корреляционной энергии в полную энергию атома Ве, найденный Синаноглы, оказался приблизительно только на 1% меньше найденного вариационным методом. Сходные результаты получились и для молекулы LiH.

Согласно Синаноглы²², полная энергия атома или молекулы может быть записана в следующем виде:

$$E \approx E_0 + E_1 + \sum_{i>j}^N \tilde{\epsilon}_{ij}, \quad (2)$$

где E_0 — орбитальная энергия, E_1 — энергия самосогласования по Хартри—Фоку, а последний член означает энергию корреляции, которая в хорошем приближении представляет собой сумму эффективных энергий корреляции отдельных электронных пар, хотя в действительности она учитывает не только парные, но и более сложные корреляции.

Этот результат подтверждает, в частности, наглядные модели атома и молекулы, в которых многоэлектронная система рассматривается как совокупность электронных пар, находящихся на отдельных орбитах (или связях) и слабо взаимодействующих между собой. Эти результаты дают также обоснование π-электронного приближения, поскольку они показывают, что корреляция σ- и π-электронов, как находящихся на разных орbitах, мала. Корреляция же π-электронов между собой в сопряженных системах подлежит специальному рассмотрению, поскольку в силу делокализации корреляционный потенциал (так же, как и в металлах) уже не будет близкодействующим (см. ниже). В этих случаях следует пользоваться другими методами учета корреляции; возможно, что здесь окажутся эффективными методы, развивающиеся в теории твердого тела^{26–27}. Существенно также, что метод Синаноглы впервые дает возможность строго вычислять внутримолекулярные взаимодействия

ствия непосредственно не связанных атомов, что особенно важно для теории внутреннего вращения.

Таким образом, исследования Синаноглы, по-видимому, открывают путь количественных расчетов атомов и молекул без сопряженных связей. Пока трудно еще сказать, насколько он практически окажется эффективным в применении к многоэлектронным молекулам. Сейчас ясно, что для успеха расчетов необходимо иметь в качестве нулевого приближения точные самосогласованные одноэлектронные молекулярные функции. До сих пор такие функции известны только для атомов. Для двухатомных молекул эта задача при помощи электронно-счетных машин, по-видимому, разрешима и, как можно судить по литературным данным, стоит в планах работ некоторых вычислительных центров. В случае многоатомных молекул задача о нахождении точных самосогласованных орбит очень сложна. Возможно, что здесь придется ограничиться самосогласованием в рамках ЛКАО по Рутану¹. Упомянутый выше расчет²² молекулы LiH показывает, что и при рутановских молекулярных орbitах метод Синаноглы дает сравнительно хорошие результаты. Возможно, что практические расчеты энергии корреляции окажутся необходимыми только для ряда типичных примеров, на основании которых при помощи уравнения (2) можно будет построить аддитивную схему, позволяющую рассчитывать энергию любых молекул без сопряженных связей, если для них известны энергии самосогласованных МО.

Помимо принципиальных задач нахождения самосогласованных МО и учета электронной корреляции, при количественных расчетах многоатомных молекул стоит серьезная задача вычислительного характера — расчет многоцентровых интегралов. Известно, что их оценки по приближенным формулам дают неудовлетворительные результаты^{28—29}. В настоящее время и в СССР, и в США делаются попытки найти метод численного расчета многоцентровых интегралов на электронно-счетных машинах. Другой путь преодоления этой трудности, предложенный Бойсом еще в 1950 г., заключается в замене водородоподобных атомных функций функциями Гаусса, с которыми все интегралы берутся без труда³⁰. Этот путь, однако, практически связан с потерей точности, ибо разложение водородоподобных функций по гауссовским сходится только на конечном участке изменения переменной.

При количественных расчетах молекул (а также и атомов) возникает еще одна задача — учет релятивистских поправок³¹. Известно, что величина релятивистской поправки к энергии электронов для атомов быстро возрастает с увеличением заряда ядра. Так, если для иона C⁴⁺ она составляет 0,35 eV, то для Al³⁺ поправка равняется уже 11 eV. Для неоноподобных ионов³¹ релятивистская поправка превосходит энергию корреляции уже при Z>13 и превышает полную энергию кулоновского отталкивания электронов при Z>65. Существенно, что доля больших атомов величина релятивистской поправки весьма чувствительна к небольшим возмущениям электронной оболочки, обусловленным, например, корреляцией.

II. ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Громоздкость количественных расчетов многоэлектронных систем, естественно, ограничивает их возможности. Совершенствование методов расчета и машинной техники, возможно, позволит делать точные вычисления для молекул, содержащих до 20 электронов, но едва ли когда-нибудь такие расчеты будут производиться для более тяжелых молекул. По шуточному замечанию Кулсона³², только для того, чтобы записать

в виде таблицы значения волновых функций с достаточно малым интервалом для атома урана, понадобится столько бумаги и чернил, что для их производства не хватит атомов всей солнечной системы. А если учесть, что большинство наиболее интересных для химии молекул имеет число электронов, превосходящее 20 (в молекуле бензола это число равно 42), то станет ясным, что для химии в целом те количественные расчеты, которые реально могут быть проведены, не представляют собой задачи первостепенной важности. Для экспериментатора гораздо важнее, чтобы теоретик давал качественные наглядные объяснения фактов и закономерностей, которые столь часто озадачивают экспериментатора и для объяснения которых большей частью требуются не громоздкие расчеты, а удачные простые модели. Приближенный подход, преследующий качественное решение вопросов, особенно необходим в случае больших молекул, в частности биологически активных.

Разумеется, в химии есть много частных задач, для решения которых необходимы количественные расчеты; к таким задачам относится, например, точный расчет молекулы CO, поскольку экспериментально невозможно однозначно определить ее энергию диссоциации (D), значение которой играет фундаментальную роль в термохимии. Расчет, произведенный Херли³³ по методу «атомы в молекулах», позволил сделать правильный выбор (истинным оказалось наивысшее из трех экспериментально измеренных значений, именно $D=11,24$ eV). Знание более или менее точной волновой функции бывает важно и при объяснении новых фактов, ибо иногда невозможно решить, обусловлена ли неудача в объяснении неверной моделью или приближенностью волновой функции. Для решения большинства качественных вопросов строения и свойств молекул нужны средние по точности молекулярные волновые функции. Точные функции при решении таких вопросов были бы просто излишне сложны. Правда, из них всегда легко получить упрощенные функции, удобные для практических расчетов.

Каковы основные направления и важнейшие успехи полуколичественных и полуэмпирических расчетов электронных оболочек молекул?

1. Теория сопряженных систем

Этот раздел теории электронного строения молекул, основы которого были заложены Хюккелем³⁴, разрабатывался многими авторами. Существенный вклад в теорию был сделан в работах Кулсона³⁵⁻³⁸, Леннард-Джонса³⁹⁻⁴⁰, Мэлликена⁴¹⁻⁴³, Лонгет — Хиггинса⁴⁴ и др. В последние годы ряд интересных расчетов сопряженных систем был выполнен Каутецким и его сотрудниками⁴⁵⁻⁵¹. Недавно Руденберг опубликовал серию статей⁵², в которых он последовательно, с единой точки зрения, рассмотрел всю теорию π -электронов в молекулах с сопряженными связями в рамках метода МО ЛКАО с учетом интегралов неортогональности и взаимодействия электронов. Автор нашел ряд новых интересных соотношений для величин, аналогичных «порядку связи», и в некотором смысле подвел итог определенному этапу в развитии π -электронной теории сопряженных систем.

В настоящее время принципиально новые результаты в теории сопряженных систем можно ожидать от учета неадиабатичности (т. е. взаимодействия электронного и ядерного движений) и особенно от учета электронной корреляции. Исследование обоих вопросов наиболее успешно может быть проведено при помощи метода вторичного квантования, который хорошо разработан и успешно применяется в квантовой теории поля и в теории твердого тела^{26, 27}.

Как отмечалось выше, в сопряженных системах в силу делокализации электронов их корреляция не локализована в электронных парах, и здесь имеет значение корреляция каждого электрона со всеми остальными. Вследствие этого учет корреляционных эффектов связан со значительными трудностями. Самосогласованные МО для сопряженных систем, вообще говоря, уже не являются достаточно хорошим нулевым приближением. Корреляционные эффекты уже не так малы, как в легких атомах и молекулах без сопряженных связей.

Известно, что в молекулах с сопряженными связями, как и в других многоэлектронных системах, имеются уровни энергии, отвечающие «коллективным» состояниям, которые не воспроизводятся в одноэлектронном приближении. В трехмерных системах (металлы, тяжелые атомы) эти коллективные уровни при достаточно большом числе электронов (N) отделены от «одноэлектронных» состояний энергетической щелью, которая остается конечной при $N \rightarrow \infty$ ^{26, 27}. В случаях молекулярных сопряженных цепочек в силу их одномерности при $N \rightarrow \infty$ коллективные уровни сливаются с основной зоной, образованной одноэлектронными состояниями⁵³.

При конечных N коллективные уровни в молекулярных цепочках могут проявиться в электронных спектрах. Однако расчеты электронных спектров существующими методами нельзя признать вполне удовлетворительными. В рамках метода МО ЛКАО расчеты производились многими авторами^{54–68}. Так как в этих работах корреляция электронов либо совсем не учитывалась, либо учитывалась приближенно (принималось во внимание небольшое число конфигураций), то, как правило, ни для положения термов, ни для сил осциллятора не получалось удовлетворительных результатов.

Так, например, для циклической плоской молекулы $C_{18}H_{18}$ расчет⁶⁹ дает следующие положения уровней (в см^{-1}): $^1B_{2u}$ — 13 230, $^1B_{1u}$ — 16800, $^1E_{1u}$ — 33 920, в то время как экспериментальные значения равны соответственно: 20 350, 21 345, 27 060. Расхождение получается не только в абсолютной, но и в относительной величине термов (для вычисленных значений отношения равны 1 : 1,30 : 2,60; для измеренных — 1 : 1,05 : 1,35). Удивительно здесь то, что расхождение получается, несмотря на полуэмпирический характер расчета: при вычислениях использовались значения ряда параметров, найденные из данных об электронном спектре бензола. Для силы осциллятора (f) перехода на уровень $^1E_{1u}$ (коллективное состояние) в молекуле $C_{18}H_{18}$ опыт дает 1,7, в то время как вычисленное значение⁶⁹ $f = 6,8$.

В качестве другого примера можно привести полиены, для которых было давно отмечено, что расчет по методу МО ЛКАО (так же, как и в рамках модели потенциального ящика) дает слишком сильную зависимость положения максимума поглощения в электронном спектре от длины сопряженной цепочки^{70–73}.

Для улучшения расчетов сопряженных систем необходимо научиться значительно более точно учитывать корреляцию электронов. Здесь, видимо, могут быть два пути: применение методов вторичного квантования и введение различных простых моделей.

Недавно Никитин⁷⁴ предложил простую модель для потенциала взаимодействия электронов в циклических сопряженных системах. Введя вместо расстояния между электронами угол $\varphi_1 - \varphi_2$ и разлагая потенциал взаимодействия в ряд Фурье, он ограничился в нем первыми двумя членами. При этом волновое уравнение удается решить точно и, следовательно, в рамках этой модели точно учесть корреляцию электронов. Никитин нашел ряд возбужденных коллективных состояний,

которые, как и должно быть, при отсутствии взаимодействия электронов сливаются с одноэлектронными состояниями. При этом оказалось, что учет корреляции электронов снижает вклад их взаимного отталкивания в энергию возбуждения коллективных состояний. В частности, для молекулы $C_{18}H_{18}$ упомянутые отношения термов оказались равны 1 : 1,00 : 1,95, что значительно ближе к экспериментальным. Сила осциллятора перехода на уровень $^1E_{1u}$ в той же модели получается равной $f=3,4$, т. е. также гораздо ближе к истинной величине. Для столь грубой модели, с которой оперирует Никитин, эти результаты следует признать весьма обнадеживающими. Однако причина расхождения в абсолютной величине термов остается неясной.

Другим очень важным направлением в теории сопряженных систем является учет взаимодействия электронного и ядерного движений (неадиабатичности). Это взаимодействие следует иметь в виду и при попытках объяснить указанные выше особенности электронных спектров. Учет неадиабатичности вообще необходим в тех случаях, когда энергия электронного возбуждения оказывается сравнимой с энергией колебательного кванта. Подобная ситуация осуществляется, например, при условии, когда вырожденный в силу симметрии молекулы электронный терм расщепляется при нарушении этой симметрии при колебаниях молекулы. Тогда адиабатическое приближение для электронов и ядер не пригодно. Электроны и ядра должны трактоваться как единая система, волновую функцию которой можно представить в виде суперпозиции:

$$\Psi = \sum_n \varphi_n(X) \psi_n(x, X) \quad (3)$$

где $\psi_n(x, X)$ — собственная функция совокупности координат x электронов при заданных значениях координат ядер X , $\varphi_n(X)$ — волновая функция ядер, относящаяся к n -му электронному состоянию. В результате взаимодействия электронных и ядерных движений, равновесная конфигурация ядер оказывается иной, чем в отсутствие этого взаимодействия; в частности, первоначальная симметрия нарушается и вырождение снимается. Этот эффект, получивший название динамического эффекта Яна — Теллера^{75–82}, встречается в циклических системах, в ионах-радикалах, в комплексных соединениях и в ряде других случаев.

С эффектом Яна — Теллера тесно связана гипотеза об альтернировании длин связей в длинных сопряженных цепочках^{70–73, 83}. Это альтернирование обусловлено просто тем, что оно энергетически выгодно: при чередовании длинных и коротких связей зона электронных энергетических уровней расщепляется на две равные части, причем нижняя (заполненная) зона оказывается несколько пониженной, что и обуславливает выигрыш энергии. Величина альтернирования естественно ограничивается вынужденным сокращением одних и удлинением других σ -связей. Точно рассчитать результирующий эффект трудно и о его величине пока еще ничего нельзя сказать окончательно. До сих пор влияние альтернирования рассматривали только на электронные спектры и на магнитное экранирование протонов в ЯМР.

Лонгет-Хиггинс и Салем⁸³ привлекли альтернирование для объяснения особенностей спектров циклических полиенов $C_{4n+2}H_{4n+2}$, в частности $C_{18}H_{18}$. Однако, согласно Гуттерману⁶⁹, новые, более точные данные о спектре молекулы $C_{18}H_{18}$ не удается объяснить этой гипотезой: не наблюдается колебательной структуры спектра, которая следует из теории, отношение термов (1 : 1,4 : 1,58) не отвечает экспериментально-

му (см. выше), сила осциллятора самое меньшее может стать равной $f=4,5$; однако, чтобы получить это значение, необходимо предположить предельно сильное альтернирование длин связей (1,33 и 1,52), что само по себе неправдоподобно и (главное) приводит к плохим результатам для величины магнитного экранирования протонов. Впрочем, отрицательный вывод для случая молекулы $C_{18}H_{18}$ не удивителен, так как, согласно Лонгет-Хиггинсу и Салему⁸³, альтернирование должно осуществляться при числе звеньев, большем 30. Имеется ли оно в действительности в таких длинных цепочках, покажут дальнейшие исследования. Сейчас представляется довольно вероятным, что ряд особенностей более коротких сопряженных систем в значительной степени обусловлен корреляцией электропроводности. Не исключено все же, что и взаимодействие электронных и ядерных движений также играет здесь некоторую (пока еще не вполне ясную) роль.

Заметим, в этой связи, что при учете неадиабатичности волновая функция оказывается существенно многоэлектронной даже в тех случаях, когда в первоначальном гамильтониане отброшены члены взаимодействия электронов. В самом деле, как видно из формулы (3), волновую функцию Ψ можно рассматривать как представление в виде разложения по конфигурациям, которое учитывает электронную корреляцию. Подобное взаимодействие электронов через движение ядер в рамках метода вторичного квантования эквивалентно взаимодействию электронов с виртуальными фононами. Было бы очень важно применить к трактовке неадиабатичности и электронной корреляции в сопряженных системах метод Боголюбова^{26, 27}, разработанный применительно к теории сверхпроводимости. На этом пути можно надеяться построить многоэлектронную теорию оптических, электрических и магнитных свойств сопряженных систем.

2. Зависимость энергии основного состояния молекул и радикалов от их строения

Эта задача очень важна для химии, поскольку она связана с определением зависимости энергии разрыва связей от строения молекул. Этому вопросу посвящена большая литература, однако нельзя сказать, чтобы здесь была достигнута достаточная ясность или найден способ хотя бы полуэмпирической оценки энергии связей.

Долгое время в химии принималось, что различие в энергии изомерных молекул и так называемые отступления от аддитивной схемы органической химии определяются сопряжением и сверхсопряжением. Однако по мере совершенствования расчетов все в большей степени становилось ясно, что здесь существенную роль играют и такие факторы, как характер гибридизации орбит, длины и полярности связей и т. п.^{84, 85}. Тем не менее численные расчеты этих эффектов вперед заметно не продвижились.

Как отмечалось выше, расчеты по методу МО как без учета, так и с учетом взаимодействия конфигураций для энергии связей до сих пор дают, как правило, неудовлетворительные результаты. Кроме ряда двухатомных молекул и радикалов, этим методом были рассчитаны молекулы^{86, 87} H_2O , O_3 , NH_3 , CH_4 , HCN , CO_2 , SiH_4 , Be_4 , $HCHO$; радикалы^{88–91} CH_3 , CH_2 , NH_2 (сводная таблица²). Вследствие сложности расчетов и разной степени приближения в разных работах эти вычисления не проливают света на вопрос о зависимости энергии диссоциации от строения молекул. Впрочем, подобные расчеты на электронно-счетных машинах такой цели перед собой пока и не ставят.

К сожалению, незаслуженно забыт (а среди зарубежных ученых, вероятно, просто неизвестен) один остроумный метод приближенного расчета молекул, не имеющих сопряжения, который был разработан еще до второй мировой войны Мамотенко⁹² в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Основная идея этого метода заключается в том, чтобы, пользуясь инвариантностью детерминантной волновой функции молекулы по отношению к линейным преобразованиям базисных одноэлектронных функций, выбрать в качестве последних такие, при которых среднее значение энергии кулоновского отталкивания электронов становилось бы минимальным и его в первом приближении можно было бы отбросить. Этот метод дает, по-видимому, правильное относительное значение энергий исходных молекул (например, углеводородов). Для энергии разрыва связи С—Н в метане Мамотенко получил значение 104 ккал (экспериментальное — 102 ккал), для высоты потенциального барьера внутреннего вращения в этилене — 48 ккал.

Метод Мамотенко, по нашему мнению, заслуживает пристального изучения и развития. Включение в него учета взаимодействия конфигураций позволило бы распространить метод и на молекулы с сопряженными связями.

Один из результатов расчетов Мамотенко⁹² заключается в установлении сильной зависимости энергии связей от типа гибридизации. Так, например, энергия С—С-связи при переходе от sp^3 -гибридизации к sp^3 -гибридизации при неизменной длине связи (1,30 Å) уменьшается на 18 ккал, а при учете одновременного удлинения связи до 1,52 Å — на 39 ккал. Это, по-видимому, означает, что изменение типа гибридизации является главной причиной нарушений аддитивности в органической химии, а сопряжение здесь играет второстепенную роль. Недавно к этому же выводу пришел Диоар⁹³. Однако его аргументацию нельзя считать вполне убедительной, поскольку он основывался только на таких экспериментальных данных, в которых влияние гибридизации и сопряжения (или сверхсопряжения) действуют одновременно и разделить их невозможно.

Нельзя не отметить полуэмпирический метод расчета энергии молекул, предложенный Мофитом⁹⁴ в 1951 г. и названный методом «атомы в молекулах». Основная идея метода заключается в том, чтобы при расчете молекулы максимально использовать экспериментальные данные о различных атомных параметрах (потенциалы ионизации, электронные термы и т. д.). Хотя здесь возникает ряд затруднений^{95–98}, тем не менее нельзя считать, что при дальнейшем совершенствовании этот метод не принесет успеха^{33, 99–102}.

3. Геометрия молекул

Одна из традиционных задач квантовой химии заключается в объяснении и предсказании формы и размеров молекул. Теоретическое предвидение равновесной конфигурации атомов особенно важно для электронно-возбужденных молекул и для промежуточных лабильных образований (например, активированных комплексов, радикалов, карбониум-ионов и т. д.).

Существенно, что при изменении валентных углов и небольших изменениях длин связей электронная корреляция изменяется сравнительно мало. Это следует непосредственно из результатов исследования Синацоглы²², поскольку при изменениях валентных углов электронные пары связей, дающие основной вклад в корреляцию, не разрушаются. Изменение корреляции при этом будет мало, так как оно будет зависеть

только от парной корреляции «чужих» электронов и от четверной и более сложных корреляций. Эти эффекты, по-видимому, определяют в основном разность энергий поворотных изомеров, поскольку самосогласованные орбиты для различных изомеров, по всей вероятности, различаются мало. Не удивительно поэтому, что одноэлектронная трактовка геометрии простых молекул, которую предложил Уолш¹⁰³, обладает большой предсказательной силой. Как известно, Уолш, исходя из некоторых постулатов и зная только число электронов в молекуле, смог объяснить и предсказать форму трехатомных и некоторых других молекул как в основном, так и в возбужденных состояниях. Метод Уолша очень важен для анализа колебательной структуры электронных спектров. Недавно исходные постулаты Уолша были проанализированы путем расчета молекул типа HAH при помощи метода MO при различных атомных базисных функциях¹⁰⁴. Авторы показали, что функции Слейтера достаточно хорошо воспроизводят диаграммы Уолша, но при этом обнаружили, что его первый постулат о том, что при валентном угле в 90° s-функция атома A не смешивается с другими функциями, выполняется, как правило, весьма приближенно.

Естественно, геометрия молекул в некоторых случаях определяется эффектом Яна — Теллера. Соответствующие расчеты выполнены сравнительно для небольшого числа молекул и комплексов^{76–82, 105–108}, хотя это одна из очень важных задач квантовой химии.

К сожалению, до сих пор еще меньше сделано расчетов геометрии лабильных частиц. Здесь можно указать только на расчеты отмеченных выше радикалов^{88–91} CH₃, CH₂ и NH₂, а также комплексов^{109–115} H₃, H₃⁺, H₄. Вместе с тем теоретическое рассмотрение конфигурации промежуточных неустойчивых образований чрезвычайно важно для химической кинетики. Уровень современной расчетной техники, разумеется, не дает возможности вычислять абсолютную величину энергии, но, по-видимому, может обеспечить такие расчеты, на основании которых можно делать заключения об энергетически наиболее выгодных конфигурациях молекул и комплексов.

4. Возбужденные состояния молекул.

Вероятности оптических переходов

В последнее время наблюдается весьма повышенный интерес к возбужденным состояниям молекул, особенно триплетным. Это объясняется тем, что последние играют важную роль в процессах переноса энергии в конденсированных средах, при химических реакциях, при люминесценции и, наконец, главное — в квантовых усилителях и генераторах. Развитие теории здесь направлено в основном на определение положения электронных термов, их зависимости от межъядерных расстояний и вероятностей переходов между ними. Эти вопросы до некоторой степени уже были затронуты выше.

Количественные расчеты энергии возбужденных термов молекул целиком зависят от состояния вычислительных методов теории многоэлектронных систем. Производившиеся до сих пор расчеты, за исключением нескольких простейших примеров, носят полуэмпирический характер. Эти расчеты очень полезны для целей классификации термов, а также для апробирования различных вычислительных методов. При помощи приближенных полуэмпирических вычислений в ряде случаев удается находить качественную зависимость частот поглощения и интенсивности полос от строения молекул, и в этом, конечно, заключается один из существенных вкладов квантовой механики в молекулярную спектроскопию^{54–68}.

Одна из важнейших задач теории электронных оболочек молекул заключается в нахождении зависимости возбужденных термов от межатомных расстояний. Отсутствие подобных данных накладывает сильные ограничения на многие исследования.

Для простых многоатомных молекул эта задача была полуэмпирически частично решена Уолшем¹⁰³, о чем было сказано выше. Для двухатомных молекул Вандерслайс и Мазон в серии статей¹¹⁶⁻¹¹⁸ предложили полуэмпирический метод нахождения зависимости энергии возбужденных состояний от межъядерного расстояния. Для этой цели они воспользовались выражением для оператора энергии по Дираку¹¹⁹:

$$\hat{H} = \sum J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (4)$$

где J_{ij} — обменный интеграл между i -й и j -й орбитами. Для двухатомных молекул энергию термов можно выразить через два обменных интеграла (для $\rho\sigma$ - и для $\rho\pi$ -орбит), значения которых, в зависимости от межъядерного расстояния, можно определить из каких-либо двух известных потенциальных кривых данной молекулы. В результате для ряда возбужденных состояний O—O, O—N, N—N и некоторых других молекул получаются самосогласованные результаты, которые хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными*. Такой успех, однако, на первый взгляд представляется удивительным, ибо известно, что формула Дирака (4) не учитывает интегралов неортогональности и, таким образом, казалось бы, не может претендовать на количественное описание.

Недавно вопрос о применимости векторной модели Дирака был рассмотрен Матьесом¹²⁰. Вместо обычных атомных функций он воспользовался в качестве базисных полулокализованными орбитами, ортогональными к орбитам соседних атомов. Учитывая, помимо обычных ковалентных структур, также и все ионные структуры с одной дважды заполненной атомной орбитой, автор показал, что формула (4) справедлива при условии, если в ней обменный интеграл J заменить эффективной величиной

$$J'_1 = J_1 + \frac{2M^2}{E - H_1},$$

где J_1 — обменный интеграл между соседними полулокализованными орбитами ($J_1 > 0$), E — энергия системы, H_1 — диагональный матричный элемент для соответствующего ионного состояния. При этом знак J'_1 может оказаться любым.

Результат, полученный Матьесом, существен не только в связи с работами Вандерслайса и Мазона, поскольку формулой (4) удобно пользоваться и для других целей, например при расчетах спин-орбитального взаимодействия.

Вероятности оптических переходов (силы осцилляторов) чрезвычайно чувствительны к выбору волновых функций и потому соответствующие расчеты, как правило, носят очень приближенный характер. Эту задачу нельзя считать решенной не только для молекул, но даже для атомов. В связи с этим заслуживает внимания метод расчета сил осцилляторов, предложенный Ветчинкиным¹²¹. Основная идея метода заключается в том, чтобы найти для расчета рассматриваемого матричного элемента оптимальные волновые функции. Для этого волновая функция должна удовлетворять некоторым условиям, при помощи ко-

* Расчеты возбужденных состояний некоторых двухатомных молекул (см. также⁸).

торых и отыскиваются входящие в нее параметры. Естественно, что энергия, вычисляемая при помощи этих функций, оказывается несколько выше минимального значения, достигаемого при данном виде пробной функции. Метод был апробирован на атоме лития и дал хорошие результаты, которые не уступают результатам расчета по методу Хартри — Фока. С тем же успехом он применим и к молекулам. Существенно, что аналогичный метод можно предложить для расчетов матричных элементов и других величин, а также для нахождения значения ψ вблизи ядра.

Помимо задачи расчета сил осцилляторов «разрешенных» переходов, для электронной спектроскопии весьма важны расчеты вероятностей переходов между состояниями различной симметрии. Эти переходы осуществляются вследствие того, что колебания молекул несколько нарушают их симметрию; при учете этого обстоятельства соответствующие матричные элементы оказываются отличными от нуля (так называемые вибронные переходы). Здесь, таким образом, встает та же задача учета взаимодействия электронного и колебательного движений, о котором говорилось выше. Эффект Яна — Теллера и «запрещенные» оптические переходы в молекулах суть главные проявления этого взаимодействия¹²².

Теория дает неплохие результаты для вероятностей «запрещенных» переходов. Так, для силы осциллятора перехода $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_u$ в бензоле расчет дает 0,26 при экспериментальном значении¹²³ 0,1. Причина расхождения, по всей вероятности, обусловлена приближенностью принятой молекулярной орбиты. Влияние электронной корреляции на вероятности вибронных переходов не исследовалось.

Важной задачей является также расчет вероятностей синглет-трiplетных переходов. Здесь наиболее интересно выяснить роль парамагнитных примесей^{124—126} и комплексообразования¹²⁷.

5. Расчеты слабых взаимодействий

По сравнению с кулоновским взаимодействием зарядов многие внутримолекулярные взаимодействия и взаимодействия с внешними полями характеризуются очень малыми энергиями (порядка 10^{-4} — 10^{-14} eV). Сюда относятся спин-спиновое взаимодействие электронов и ядер, спин-орбитальные взаимодействия, взаимодействие магнитных моментов электронов и ядер с внешними магнитными полями, взаимодействие квадрупольных моментов ядер с внешним электрическим полем и т. д. Задачи расчета подобных взаимодействий стали особенно актуальными в связи с быстрым развитием радиоспектроскопии. Необходимость интерпретации разнообразных данных электронного и ядерного магнитного резонанса, квадрупольного резонанса, микроволновой радиоспектроскопии заставила решать ряд новых теоретических проблем, связанных со строением молекул, радикалов и комплексных соединений. В то же время расчет слабых взаимодействий дает возможность оценки качества приближенных волновых функций молекул. Эта возможность основана на том, что для различных слабых взаимодействий главный вклад в среднее значение дают разные области пространства. Так, например, диамагнитная часть восприимчивости молекул зависит от $\langle r^2 \rangle$, диамагнитная часть ядерного экранирования — от $\langle r^{-1} \rangle$, спин-орбитальное взаимодействие — от $\langle r^{-3} \rangle$, сверхтонкое взаимодействие электрона с ядром — от $\langle r^{-3} \sin^2 \Theta \rangle$ и $\langle r^{-3} (3\cos^2 \Theta - 1) \rangle$ и т. д. Для этих величин в случае простейших молекул получаются удовлетворительные результаты^{128—130}, которые иногда, правда, отличаются от истинных в 1,5—2 раза.

Более затруднительны расчеты так называемых парамагнитных частей восприимчивости и ядерного экранирования, возникающих во втором приближении теории возмущений. При расчете этих величин по формулам теории возмущений^{131,132} необходимо знать собственные функции и собственные значения всех возбужденных состояний молекулы. Так как они неизвестны, то таким способом практически считать невозможно. Для расчета по формулам, полученным вариационным методом^{133–135}, достаточно знать волновую функцию только основного состояния. Однако, поскольку указанные величины зависят от вторых производных от этой функции, расчет с приближенными функциями приводит к неудовлетворительным результатам. Так, например, при помощи функции Гейтлера — Лондона для парамагнитной части восприимчивости молекулы H_2 получается $0,465 \cdot 10^{-6}$, в то время как опыт дает¹³⁰ $0,0846 \cdot 10^{-6}$. При пользовании более гибкой волновой функцией получается значение¹³⁰ $0,106 \cdot 10^{-6}$. Для полного совпадения с экспериментальным значением необходима, очевидно, очень точная волновая функция. Такие же затруднения возникают и при расчете парамагнитной части ядерного экранирования. В обоих случаях удается найти способ избежать основного источника неточностей — двойного дифференцирования по координатам, если молекулярные функции строить из таких атомных, в которых (как было в свое время предложено Лондоном¹³⁶) заранее учтена прецессия электронов во внешнем магнитном поле. Этим способом первоначально воспользовался Александров для расчета магнитного экранирования¹³⁷. Для парамагнитной части магнитного экранирования¹³⁷, а также и восприимчивости¹³⁸ сравнительно просто получаются вполне удовлетворительные результаты.

С трудом достигается хорошее согласие с опытом также и для значения волновой функции вблизи ядра $\psi(0)$, необходимое для вычисления «контактного» члена в выражении для энергии спин-спинового взаимодействия ядер между собой^{139, 140} и с электронами^{141, 142}. В однодетерминантном приближении метода МО $\psi(0)$ часто обращается в нуль; учет взаимодействия конфигураций позволяет приблизиться к экспериментальному значению. Таким образом, расчет $\psi(0)$ представляет собой довольно редкий пример значительного улучшения результата расчета при учете возбужденных конфигураций^{128, 143}. При помощи метода валентных структур для $\psi(0)$ также могут быть получены удовлетворительные результаты¹⁴⁴.

Много интересных и важных задач возникает в связи с интерпретацией сверхтонкого строения спектров электронного парамагнитного резонанса. Здесь весьма интересные, с точки зрения строения радикалов, данные получаются для распределения спиновой электронной плотности^{145–149}. В частности, оказалось, что в общем случае эта величина не коррелирует с величиной эффективного заряда.

Расчет градиента электрического поля (q) был одним из первых применений квантовой механики к радиоспектроскопии¹⁵⁰. Исследования последних лет показали, что ранние заключения об относительной роли гибридизации и ионного характера связей в создании градиента электронного поля вблизи ядра¹⁵¹ следует серьезно пересмотреть. Было показано, что основное расхождение между вычисленным и экспериментальным (получаемым из квадрупольного резонанса) значениями q обусловлено тем, что простые слайтеровские функции, с которыми обычно производились эти расчеты, плохо описывают электронное распределение в области перекрывания атомных орбит¹⁵². Введение различных эффективных зарядов для различных спинов («открытые оболочки») и для различных МО ($2s$, $2p\sigma$, $2p\pi$) для молекулы азота дает

значительное улучшение результатов вычислений, причем для константы квадрупольной связи достигается хорошее согласие с опытом¹⁵².

Отметим в заключение новую интересную область применения квантовой механики, появившуюся в связи с недавно начатыми исследованиями триплетных состояний ароматических соединений при помощи электронного парамагнитного резонанса¹⁵³. Здесь, в частности, возникает задача¹⁵³⁻¹⁵⁵ выяснения роли электронной корреляции.

* * *

Мы кратко остановились на некоторых направлениях и задачах расчета электронных оболочек молекул. Не менее актуален ряд других вопросов этой области, которых мы не затрагивали. Сюда относятся, например, теория строения комплексных соединений и соединений с электронным дефицитом, теория поля лигандов, межмолекулярное взаимодействие и донорно-акцепторная связь, теория водородной связи и др. Теория электронных оболочек молекул представляет собой важный раздел квантовой химии. В развитии этой теории и совершенствовании техники расчета многоэлектронных систем заинтересованы не только химические науки, но и многие разделы физики.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. J. Roothaan, Revs. Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
2. L. C. Allen, A. M. Kago, там же, **32**, 275 (1960).
3. B. Ransil, Там же, **32**, 239 (1960).
4. R. C. Sahn, Trans. Faraday Soc., **49**, 1246 (1953).
5. H. Brion, C. Moser, M. Yamazaki, J. Chem. Phys., **30**, 673 (1959).
6. M. Krauss, Там же, **28**, 1021 (1958).
7. A. M. Kago, L. C. Allen, Там же, **31**, 968 (1959).
8. S. Fraga, B. J. Ransil, Там же, **35**, 669 (1961).
9. H. M. James, A. S. Coolidge, Там же, **1**, 825 (1933).
10. W. Kolos, C. C. J. Roothaan, Revs. Mod. Phys., **32**, 219 (1960).
11. G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, New Jersey, 1950.
12. C. A. Coulson, I. Fischer, Philos. Mag., **40**, 393 (1949).
13. C. A. Mueller, H. Eyring, J. Chem. Phys., **19**, 1495 (1951).
14. C. R. Mueller, Там же, **19**, 1498 (1951).
15. A. C. Hurley, J. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., **A 220**, 446 (1953).
16. R. Wallis, J. Chem. Phys., **23**, 1256 (1955).
17. F. Harris, Там же, **27**, 812 (1957).
18. P.-O. Lowdin, Phys. Rev., **97**, 1509 (1955).
19. T. Itoh, H. Yoshizumi, J. Phys. Soc. Japan, **10**, 201 (1955).
20. P.-O. Lowdin, Revs. Mod. Phys., **32**, 328 (1960).
21. O. Sinanoglu, Proc. Roy. Soc., **A 260**, 379 (1961).
22. O. Sinanoglu, J. Chem. Phys., **36**, 706 (1952).
23. В. А. Фок, М. Г. Веселов, М. И. Петрашень, Ж. эксперим. и теор. физ., **10**, 723 (1940).
24. T. Tsang, Physica, **28**, 265 (1962).
25. R. E. Watson, Phys. Rev., **119**, 170 (1960).
26. Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд. АН СССР, М., 1958.
27. Д. Герхаар, Введение в физику системы многих частиц, ИЛ, 1961.
28. С. И. Ветчинкин, Н. Д. Соколов, ЖФХ, **36**, 1754 (1962).
29. Н. Д. Соколов, С. И. Ветчинкин, Е. Е. Никитин, Физические проблемы спектроскопии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 135.
30. S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. **A 200**, 542 (1950); **A 201**, 125 (1950).
31. A. Fröman, Revs. Mod. Phys., **32**, 317 (1960).
32. C. Coulson, Там же, **32**, 170 (1960).
33. A. C. Hurley, Там же, **32**, 400 (1960).
34. E. Hückel, Ztschr. Phys., **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931).
35. C. A. Coulson, Developments in aromatic chemistry, Chem. Soc. Symposia, Bristol, 1958 (Special Publ. No 12).
36. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. **A 169**, 413 (1939).

37. B. H. Chirgwin, C. A. Coulson, Там же, **A 201**, 196 (1950).
38. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Там же, **A 191**, 39 (1947); **A 192**, 16 (1947); **A 193**, 447, 456 (1948); **A 195**, 188 (1948).
39. J. E. Lennard-Jones, Там же, **A 158**, 280 (1937).
40. J. Lennard-Jones, Annual Rev. Phys. Chem., **4**, 167 (1953).
41. R. S. Mulliken, C. Rieke, S. Brown, J. Am. Chem. Soc., **63**, 41 (1941).
42. R. S. Mulliken, J. chim. phys., **46**, 500 (1949).
43. R. S. Mulliken, Tetrahedron, **5**, 253 (1959).
44. H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys., **18**, 265, 275, 283 (1950).
45. J. Koutecký, J. Páldus, R. Zahradník, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 617 (1960).
46. J. Koutecký, R. Zahradník, Там же, **25**, 811 (1960).
47. J. Koutecký, R. Zahradník, J. Čížek, Trans. Faraday Soc., **57**, 169 (1961).
48. R. Zahradník, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **26**, 156 (1961).
49. J. Koutecký, J. Páldus, Там же, **26**, 2660 (1961); **27**, 559 (1962).
50. J. Koutecký, R. Zahradník, Cancer Res., **21**, 457 (1951).
51. R. Zahradník, C. Párkányi, J. Koutecký, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **27**, 1242 (1962).
52. K. Ruedenberg, J. Chem. Phys., **34**, 1861, 1878, 1884, 1892, 1897, 1907 (1961).
53. Y. Mizuno, T. Izuyama, Progr. Theoret. Phys., **21**, 593 (1959).
54. R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
55. R. Pariser, Там же, **21**, 568 (1953).
56. R. G. Parr, Там же, **20**, 1499 (1952).
57. R. Pariser, Symposium on molecular structure a. spectroscopy, Columbus, Ohio, 1954.
58. F. G. Fumi, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 1864 (1953).
59. A. Pullman, H. Berthod, C. r., **239**, 812 (1954).
60. C. Moser, C. r., **238**, 1585 (1954). J. Chem. Soc., **1954**, 3455.
61. J. L. Masse, C. r., **238**, 1226 (1954); J. chim. phys., **51**, 240 (1954).
62. A. Pullman, J. Baudet, C. r., **238**, 241 (1954).
63. A. Pullman, J. chim. phys., **51**, 188 (1954).
64. G. Berthier, Там же, **51**, 137 (1954).
65. W. T. Simpson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 597 (1953).
66. W. T. Simpson, C. W. Looney, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6285 (1954).
67. D. S. McClure, J. Chem. Phys., **22**, 1668 (1954).
68. L. Goodman, H. Shull, Там же, **22**, 1138 (1954).
69. M. Goutermann, J. Wagniere, Там же, **36**, 1188 (1962).
70. H. Kuhn, Там же, **17**, 1198 (1949).
71. H. Labhart, Там же, **27**, 957 (1957).
72. Y. Ooshika, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 1238, 1246 (1947); **14**, 747 (1959).
73. M. Tsuji, S. Huzinaga, T. Hasino, Revs. Mod. Phys., **32**, 425 (1960).
74. Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия, **12**, 691 (1962).
75. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc., **A 161**, 220 (1937).
76. H. C. Longuet-Higgins, Adv. of Spectroscopie, **2**, 429 (1961).
77. J. D. Roberts, A. Streitweiser, мл., C. M. Regan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4579 (1952).
78. F. Cambet-Farnouk, G. Berthier, C. r., **258**, 688 (1959).
79. C. A. Coulson, A. Golebiowski, Mol. Phys., **5**, 71 (1962).
80. И. Б. Берсукер, ДАН, **131**, 587 (1960).
81. И. Б. Берсукер, ЖФХ, **35**, 471 (1961).
82. И. Б. Берсукер, ЖФХ, **2**, 350, 734 (1961); **3**, 64 (1962).
83. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, Proc. Roy. Soc., **A 251**, 172 (1959); **A 255**, 435 (1960); **A 257**, 445 (1960).
84. R. S. Mulliken, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **19**, 1271 (1951).
85. Н. Д. Соколов, ЖФХ, **33**, 534 (1959).
86. J. M. Foster, S. F. Boys, Revs. Mod. Phys., **32**, 303 (1960).
87. P. L. Goodfriend, F. W. Birss, A. B. F. Duncan, Там же, **32**, 307 (1960).
88. J. Higuchi, J. Chem. Phys., **28**, 527 (1958).
89. M. Yamazaki, Там же, **27**, 1401 (1957).
90. J. M. Foster, S. F. Boys, Revs. Mod. Phys., **32**, 305 (1960).
91. J. Higuchi, J. Chem. Phys., **24**, 535 (1956).
92. М. Ф. Мамотенко, Сб. работ по физ. химии, Изд. АН СССР, М., 1947, стр. 1.
93. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron, **5**, 166 (1959).
94. W. Moffitt, Proc. Roy. Soc., **A210**, 224, 245 (1951).
95. G. W. Scherr, J. Chem. Phys., **22**, 149 (1954).
96. A. C. Hurley, Proc. Phys. Soc., **A68**, 149 (1955).
97. A. Rahman, Physica, **20**, 623 (1954).
98. M. Kotani и другие, Annual Rev. Phys. Chem., **9**, 245 (1958).
99. R. Pauncz, Acta physiol. Acad. sci. Hung., **4**, 237 (1954).

100. A. C. Higley, Proc. Phys. Soc., **A 69**, 49, 301, 767 (1956).
 101. T. Arai, J. Chem. Phys., **26**, 435, 451 (1957); **28**, 32 (1958).
 102. T. Arai, Revs. Mod. Phys., **32**, 371 (1960).
 103. A. D. Walsh, J. Chem. Soc., **1953**, 2260, 2288, 2296, 2301, 2321, 2330.
 104. H. H. Schmidtke, H. Preuss, Naturforsch., **16a**, 790 (1961).
 105. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., **7**, 61, 72 (1939).
 106. U. Opić, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. **A 238**, 425 (1957).
 107. W. E. Moffitt, W. R. Thorson, Phys. Rev., **108**, 1251 (1957).
 108. A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, Ann. Phys. [N.—Y.], **3**, 304 (1958).
 109. R. S. Barker, R. L. Snow, H. Eyring, J. Chem. Phys., **23**, 1686 (1955).
 110. A. D. Walsh, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., **19**, 526 (1951).
 111. S. F. Boys, G. B. Cook, C. M. Reeves, J. Shavitt, Nature, **178**, 1207 (1956).
 112. J. Hirshfelder, J. Chem. Phys., **6**, 795 (1938).
 113. V. Griffing, Там же, **23**, 1024 (1955).
 114. V. Griffing, A. Maček, Там же, **23**, 1029 (1955).
 115. V. Griffing, J. Vanderslice, Там же, **23**, 1035 (1955).
 116. E. A. Mason, J. T. Vanderslice, Там же, **28**, 432 (1958); Revs Mod. Phys., **32**, 417 (1960).
 117. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, E. R. Lippincott, J. Chem. Phys., **30**, 129 (1959).
 118. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, W. G. Maisch, Там же, **31**, 738 (1959); **32**, 515 (1960).
 119. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc., **A 123**, 714 (1929).
 120. L. F. Mattheiss, Phys. Rev., **123**, 1219 (1961).
 121. С. И. Ветчинкин, ДАН, **147**, 1328 (1962); Оптика и спектроскопия, **14**, 317 (1963).
 122. A. D. Liehr, Naturforsch., **16a**, 641 (1961).
 123. A. D. Liehr, Там же, **13a**, 311 (1958).
 124. G. J. Hoijtink, Mol. Phys., **3**, 67 (1960).
 125. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **33**, 115 (1960).
 126. J. N. Murrel, Mol. Phys., **3**, 319 (1960).
 127. G. S. Levinson, W. T. Simpson, W. Curtis, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4314 (1957).
 128. M. Kotani, Y. Mizuno, K. Kayama, E. Ishiguro, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 707 (1957).
 129. M. Tinkam, M. W. P. Strandberg, Phys. Rev., **97**, 937 (1955).
 130. M. Karplus, Revs. Mod. Phys., **32**, 455 (1960).
 131. J. Van Vleck. The Theorie of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
 132. N. E. Ramsey, Phys. Rev., **77**, 567 (1950); **78**, 699 (1950); **83**, 540 (1951); **86**, 243 (1952).
 133. J. Tillien, G. Guy, С. г., **239**, 1203 (1954); **240**, 1402 (1955).
 134. J. F. Hornig, J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., **23**, 474 (1955).
 135. B. R. McGarvey, Там же, **26**, 221 (1957); **27**, 68 (1957).
 136. F. London, Phys. Radium, **8**, 397 (1937).
 137. И. В. Александров, ДАН, **119**, 671 (1958); **121**, 823 (1958).
 138. Н. Ф. Натеса, Mol. Phys., **1**, 316 (1958).
 139. N. F. Ramsey, E. M. Purcell, Phys. Rev., **85**, 143 (1952).
 140. N. F. Ramsey, Там же, **91**, 303 (1953).
 141. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **24**, 764 (1956).
 142. S. J. Weismann, Там же, **25**, 890 (1956).
 143. M. Yamazaki, M. Sakamoto, K. Hijukato, Ch. C. Lin, Там же, **34**, 1926 (1961).
 144. M. Karplus, D. H. Anderson, T. C. Farrag, H. S. Gutowsky, Там же, **27**, 597 (1957).
 145. H. M. McConnell, H. H. Dearman, Там же, **28**, 51 (1958).
 146. H. M. McConnell, D. B. Chesnut, Там же, **28**, 107 (1958).
 147. A. D. McLachlan, H. H. Dearman, R. Lefevre, Там же, **33**, 65 (1960).
 148. R. Lefevre, H. H. Dearman, H. M. McConnell, Там же, **32**, 176 (1960).
 149. A. D. McLachlan, Mol. Phys., **2**, 223 (1959); **3**, 233 (1960).
 150. C. H. Townes, B. P. Dailey, J. Chem. Phys., **17**, 782, (1949).
 151. В. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, М., ИЛ, 1955.
 152. J. M. Richardson, Revs Mod. Phys., **32**, 461 (1960).
 153. C. A. Hutchison, B. W. Magnum, J. Chem. Phys., **29**, 952 (1958).
 154. M. Gouterman, Там же, **30**, 1369 (1959).
 155. A. D. McLachlan, Mol. Phys., **5**, 51 (1962).