

УДК 530.145 : 547.315

## КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ \*

*Майкл Дж. Дьюар*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	356
2. Основной метод . . . . .	357
3. Горизонтальная корреляция . . . . .	364
4. Конфигурационное взаимодействие . . . . .	365
5. Альтернативные углеводороды . . . . .	366
6. Приближение Хюкеля . . . . .	368
7. Химические приложения . . . . .	369
8. Радикалы . . . . .	371
9. Фиксация связей и пригодность приближения Хюкеля . . . . .	373
10. Локализация связей в сопряженных системах; картина эквивалентных орбит	374

## 1. Введение

В настоящее время квантово-механические расчеты даже простейших атомов и молекул представляют собой задачу исключительной трудности. Имеющиеся наиболее полезные методы позволяют вычислять полные энергии \*\* с ошибкой, лишь не намного менее одного процента. В настоящем обзоре мы рассмотрим применение квантово-механических методов к сложным органическим молекулам, содержащим пятьдесят — сто атомов, и нас интересуют химические вопросы, при решении которых недопустима ошибка в 0,1 eV. Проблема, поставленная таким образом, представляется совершенно безнадежной. Даже при использовании наиболее совершенных методов «группы 1» \*\*\* рассмотрение молекул такого размера (что в настоящее время полностью исключено) не приведет к результатам с необходимой степенью точности. Так, энергия резонанса бензола, которая химикам представляется довольно значительной величиной, составляет лишь несколько десятых процента полной энергии.

Тем не менее, на решение этой, казалось бы, совершенно безнадежной задачи, было потрачено много усилий, хотя бы потому, что органи-

\* Доклад на конференции по квантовой химии во Флориде, Revs. Mod. Phys., 35, 586 (1963). Перев. с англ. М. Е. Дяткиной.

\*\* Полная энергия включает энергию связи всех электронов системы (в том числе и самых глубоколежащих) с ядрами; для многозелектронных атомов и молекул это величина порядка тысяч и десятков тысяч eV; энергия химических связей составляет ничтожную долю от полной энергии и вычисляется, как малая разность больших величин (*Прим. перев.*).

\*\*\* Автор имеет в виду предложенное Коулсоном шутливое разделение квантовых химиков на «группу 1», использующую строгие методы для простейших систем, и «группу 2», занимающуюся рассмотрением более сложных молекул, но при помощи сильно упрощенных методов. Как указывает Коулсон, эти две группы исследователей «не симпатизируют друг другу» (*Прим. перев.*).

ческая химия остро нуждается в ответе на ряд вопросов и, удивительно, что на этом пути были достигнуты существенные успехи. Этому способствовало использование упрощенных методов, которые в принципе несравненно менее точны, чем методы «группы 1», применяемые для простых молекул, но практически оказываются весьма плодотворными, поскольку они содержат параметры, значения которых могут быть подобраны полумпирическим путем. Наличие одного или двух таких параметров может сильно повысить успех теоретического рассмотрения конкретных задач и именно такое положение характерно для методов «группы 2» — параметрических методов для сопряженных систем.

## 2. Основной метод

Рассмотрим, как мы должны были бы подойти к нашим задачам при использовании методов «группы 1». Единственным возможным подходом при этом было использование метода молекулярных орбит самосогласованного поля (МО—ССП), в который вводится дальнейшее приближение, а именно представление молекулярных орбит  $\psi_m$  в виде линейных комбинаций атомных орбит.

$$\psi_m = \sum_i a_{mi} \Phi_i. \quad (1)$$

Коэффициенты  $a_{mi}$  и соответствующие энергии орбит могут быть найдены при помощи общего метода, предложенного впервые Рутааном<sup>1</sup>, в котором искомые величины находят из наборов уравнений решаемых с помощью итерационного процесса. Коэффициенты в этих уравнениях могут быть выражены через некоторые интегралы, включающие атомные орбиты  $\Phi_i$ . В принципе эти атомные орбиты должны быть атомными орбитами самосогласованного поля для атомов, из которых состоит молекула. Однако технические трудности оценки интегралов требуют, чтобы атомные орбиты были выражены в аналитическом виде. Поэтому, почти все работы по вычислению МО—ССП проводились с использованием приближенных атомных орбит Слейтера.

Однако даже при этих дополнительных допущениях и приближениях, вычисления оказываются чрезвычайно трудными, в основном вследствие трудности оценки трех- и четырехцентровых интегралов межэлектронного отталкивания. Полный расчет по методу Рутаана был произведен только для нескольких простых молекул, а распространение этого метода на молекулы интересующего нас типа потребовало бы использования гораздо больших счетно-вычислительных машин, чем те, которыми мы располагаем в настоящее время. Кроме того, расчеты такого характера едва ли имели бы большое значение для химии. Из работ по простым молекулам мы знаем, что метод недостаточно точен для неэмпирического вычисления величин, представляющих интерес для решения химических проблем. Поэтому нашей задачей является, прежде всего, упрощение метода с тем, чтобы стали возможными расчеты больших молекул, и, во-вторых, введение параметров, которые позволили бы устранить недостатки метода и повысить его точность. При таких попытках мы должны, конечно, руководствоваться практическими результатами, а не математическим обоснованием, так как наша задача — чисто практическая и состоит не в разработке изящных математических процедур, а в получении данных, существенных для химиков.

Первое упрощение основывается на использовании моделей молекул с локализованными связями. Мы знаем эмпирически, что многие молекулы можно описать вполне удовлетворительно для многих химических целей как системы из локализованных связей. Так, теплоты образования насыщенных молекул могут быть представлены, как аддитивные функции энергий связей, а дипольные моменты молекул — как векторные суммы моментов связей. В случае сопряженных молекул, в которых пары соседних атомов соединены  $\pi$ -связями, положение иное; свойства таких молекул не могут быть представлены в виде аддитивных функций содержащихся в них связей. Тридцать лет назад Хюккель предположил, что  $\pi$ -электроны можно рассматривать независимо от остальной части молекулы. Мы полагаем, что каждый  $\pi$ -электрон движется в поле «остова», созданного скелетом атомов, соединенных локализованными двухцентровыми связями, энергии которых аддитивны, и затем, вычисляем отдельно неаддитивную часть полной энергии, обусловленную  $\pi$ -электронами, движущимися в поле остова. Практически все расчеты для сопряженных систем основывались на этом приближении Хюккеля, являющемся, конечно, очень грубым упрощением. Так, простейший сопряженный углеводород, 1, 3-бутадиен, содержит 32 электрона; в приближении Хюккеля он рассматривается, как четырехэлектронная задача.

Однако, даже и при этих упрощениях, метод Рутаана остается чрезвычайно сложным. Основная трудность связана с членами, содержащими трех- и четырехцентровые интегралы. Число членов, включающих эти интегралы огромно, а оценивать эти интегралы очень трудно. Попл<sup>2</sup> решил эту задачу, как новый Александр Македонский, предложив по-просту, пренебречь всеми такими интегралами. Это приближение называется обычно «пренебрежением дифференциальным перекрыванием». В нем вводится допущение, что в любом малом объеме пространства

$$\Phi_i \Phi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j). \quad (2)$$

Однако на практике такое приближение используется только для интегралов межэлектронного отталкивания и интегралов перекрывания между парами атомных орбит. Одноэлектронным обменным или резонансным интегралам:

$$\beta_{ij} = \int \Phi_i H \Phi_j dr \quad (3)$$

приписываются конечные (и часто довольно большие) значения. Делались различные попытки обосновать эти допущения теоретически, но для нас существенен только один вопрос, а именно, вопрос о практической пригодности такого приближения. Имеющиеся данные дают положительный ответ на этот вопрос — и, действительно, по крайней мере в одном отношении, упрощенный метод оказывается более плодотворным, чем «корректный подход» с включением всех интегралов.

При этих допущениях уравнения Рутаана для молекул с заполненной оболочкой (т. е. для молекул, в которых все электроны спарены) могут быть записаны в очень простой форме<sup>2</sup>. Мы сперва определяем две величины: плотность  $\pi$ -электронного заряда  $q_i$  у атома  $i$  и порядок связи  $p_{ij}$  связи между атомами  $i$  и  $j$

$$q_i = \sum_m n_m a_{mi}^2, \quad (4)$$

$$P_{ij} = \sum_m n_m a_{mi} a_{mj}, \quad (5)$$

где  $n_m$  — число электронов, занимающих молекулярную орбиту (МО)  $\psi_m$ . Если выполняется уравнение (2), то  $q_i$  представляет собой ожидаемое значение числа электронов, находящихся в области пространства, определяемого атомной орбитой (АО)  $\varphi_i$ . Коэффициенты  $a_{mi}$  в АО [уравнение (1)] и соответствующие энергии орбит по Хартри — Фоку  $E_m$  определяются при этом, как собственные векторы и собственные значения матрицы  $F$ , элементами которой являются

$$F_{ii} = \alpha_i + \frac{1}{2} q_i (ii, ii) + \sum_j q_j (ii, jj) \quad (6)$$

$$F_{ij} (i \neq j) = \beta_{ij} - \frac{1}{2} p_{ij} (ii, jj) \quad (7)$$

В этих выражениях  $\alpha_i$  означают кулоновские интегралы, а  $\beta_{ij}$  — резонансные интегралы, определенные следующим образом

$$\alpha_i = \int \varphi_i H_{\text{ост}} \varphi_i d\tau; \quad \beta_{ij} = \int \varphi_i H_{\text{ост}} \varphi_j d\tau, \quad (8)$$

где  $H_{\text{ост}}$  — гамильтониан остова

$$H_{\text{ост}} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 - \sum_u \frac{Z_u e^2}{r_{iu}} \right] \quad (9)$$

$r_{iu}$  — расстояние  $i$ -го электрона от  $u$ -го ядра, а  $Z_u$  — эффективный заряд ядра  $u$ . Интеграл межэлектронного отталкивания  $(ii, jj)$  определяется, как

$$(ii, jj) = \sum \sum \Phi_i^2 (1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j^2 (r) d\tau_1, d\tau_2 \quad (10)$$

(Мы предполагаем, что функции  $\varphi_i$  действительные; это предположение может быть введено без потери общности.)

Поскольку матрица  $F$  включает величины  $q_i$  и  $p_{ij}$ , определенные через коэффициенты  $a_{mi}$ , для нахождения коэффициентов и энергий орбит можно использовать итерационную процедуру. Величины  $a_{mi}$ , найденные в одном цикле, используются для вычисления матрицы  $F$  для следующего цикла. Можно без труда составить программу для автоматического проведения таких вычислений на электронной счетной машине, и сейчас в ряде мест имеются такие программы. Интегралы  $(ii, jj)$  либо непосредственно вычисляются, либо аппроксимируются при помощи классических моделей<sup>3</sup>.

Кулоновские интегралы  $\alpha_i$  можно вычислить с использованием потенциала Гёпперт-Майер — Скляра

$$\alpha_i = (W_{2p})_i + \sum_{j \neq i} [(ii, j) - (ii, jj)]. \quad (11)$$

Если пренебречь интегралами проникновения, уравнение (6) переходит в

$$F_{ii} = (W_{2p})_i + \frac{1}{2} q_i (ii, ii) + \sum_{j \neq i} (q_j - 1) (ii, jj). \quad (12)$$

Одноэлектронные резонансные интегралы можно вычислить, но они обычно рассматриваются, как параметры. При последовательном пренебрежении дифференциальным перекрыванием [уравнение (2)] эти интегралы должны были бы обратиться в нуль; но при практических расчетах им обычно приписывают конечные значения. Однако, как правило, принимают, что  $\beta_{ij}$  не равны нулю только для атомов  $i$  и  $j$ , непосредственно связанных друг с другом.

Расчеты, проведенные в указанных допущениях, не приводят к особенно хорошим результатом, несмотря на наличие параметров ( $\beta_{ij}$ ), которые подбирают таким образом, чтобы улучшить совпадение с опытом. Это может объясняться рядом причин: 1) может быть неудовлетворителен весь подход в целом; такое положение не исключено из-за введения грубых допущений, однако признать это было бы равносильно признанию поражения; 2) интегралы ( $ii, jj$ ) в принципе должны были бы вычисляться с использованием АО самосогласованного поля (ССП), но сделать это очень трудно. В большинстве опубликованных расчетов используются слейтеровские АО; они могут сильно отличаться от АО-ССП; последние, вероятно, более диффузны. Так, интеграл перекрывания между  $2p$ -АО двух соседних атомов углерода, находящихся на расстоянии 1,4 Å друг от друга, составляет 0,25 при использовании для вычисления слейтеровских АО и 0,33 при использовании АО-ССП<sup>4</sup>. Можно полагать, что отличие должно быть максимальным для одноцентровых интегралов ( $ii, ii$ ), а в случае двухцентровых интегралов ( $ii, jj$ ) должно уменьшаться при увеличении расстояния между центрами  $i$  и  $j$ ; 3) метод Рутана не учитывает должным образом эффекты корреляции в движении электронов. Следует различать два типа эффектов корреляции<sup>5</sup>: *вертикальную корреляцию*, контролирующую обмен электронов между двумя половинками или лопастями  $p$ - или  $\pi$ -орбиты и *горизонтальную корреляцию*, контролирующую движение электронов вдоль данной лопасти  $\pi$ -орбиты. Обычное рассмотрение в рамках МО-ССП полностью игнорирует вертикальную корреляцию, а учет горизонтальной корреляции ограничивается только введением антисимметризованных волновых функций.

Паризер и Парр<sup>3</sup> и Моффитт<sup>3</sup> указали, что интегралы отталкивания, вычисленные со слейтеровскими орбитами не приводят к правильному учету энергий атомных состояний.

Моффитт<sup>6</sup> предложил метод, в котором для энергий атомов, составляющих молекулу, берутся экспериментальные значения, а сравнительно небольшие разности энергий атомов и молекулы (химические теплоты образования) вычисляются непосредственно при помощи теории возмущений. Такой подход представляется весьма логичным, но он использовался сравнительно мало, в основном из-за отсутствия программы для вычислений на машинах. Расчеты с помощью этого метода (так называемого метода атомов в молекулах) были проведены только для нескольких молекул, и результаты нельзя считать достаточно хорошими. Однако в этих расчетах использовались интегралы отталкивания, вычисленные со слейтеровскими атомными орбитами; изложенные выше соображения позволяют предположить, что параметрический метод, основанный на тех же идеях, может оказаться вполне плодотворным.

По другому пути пошли Паризер и Парр<sup>3</sup>. Они предложили рассматривать интегралы межэлектронного отталкивания, как параметры. Авторы подбирают одноцентровые интегралы ( $ii, ii$ ) так, чтобы они приводили к правильным значениям атомных состояний, а остальные интегралы выбирают так, чтобы: а) зависимость интегралов от расстояния  $i - j$  выражалась прямой линией и б) значения интегралов ( $ii, jj$ ) приближались к «нормальным» слейтеровским значениям для больших межатомных расстояний. Если ввести такие исправленные интегралы в метод Попла, результаты сильно улучшаются.

Соображения, на которых основываются Паризер и Парр, связаны с изменением энергии при реакции



Предположив, что остовы атомов углерода остаются неизменными и что происходит перенос  $2p$ -электрона, можно прийти к выводу, что реакция должна быть эндотермической на величину интеграла  $(ii, ii)$  для  $2p$ -АО атома углерода. Значение, оцененное таким путем эмпирически ( $11 \text{ eV}$ ), намного меньше, чем вычисленное при использовании слейтеровских АО ( $17 \text{ eV}$ ). Отличие обусловлено либо непригодностью слейтеровских АО (см. выше), или же корреляцией в движении электронов (которая может уменьшить межэлектронное отталкивание в ионе  $\text{C}^-$ ). Паризер и Парр предположили, что оба эти фактора можно компенсировать, если использовать пониженное значение интеграла  $(ii, ii)$ , и аналогичные соображения показывают, что другие интегралы отталкивания также должны быть изменены.

Корреляция, которая имеет место в этом случае, есть тот эффект, который мы называем вертикальной корреляцией. Дьюар и Вульфман<sup>5</sup> предположили, что такую корреляцию можно учесть при использовании предельной модели, в которой два электрона, занимающие данную  $p$  или  $p$ -орбиту, никогда не занимают одновременно одну и ту же лопасть. Эта идея была развита автором совместно с Хойват-Сабелли<sup>7-9</sup>. Мы предположили, что двухэлектронную функцию  $\psi$  для пары электронов, занимающих данную  $p$ -орбиту  $\varphi$ , можно записать в виде

$$\psi = (\xi^1 \eta^2 + \xi^2 \eta^1) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1), \quad (14)$$

где  $\xi$  и  $\eta$  — это две лопасти (или *расщепленные p-орбиты*) одной  $p$ -орбиты

$$\varphi = (1/\sqrt{2})(\xi + \eta). \quad (15)$$

Аналогично принимается, что электроны на  $\pi$ -МО занимают одну или другую из двух расщепленных  $\pi$ -орбит,  $\Sigma$ ,  $H$

$$\Sigma_m = \sum_i a_{mi} \xi_i \quad H_m = \sum_i a_{mi} \eta_i. \quad (16)$$

Предварительные результаты применения метода расщепленных  $p$ -орбит (РО) к простым  $\pi$ -электронным системам представляются обнадеживающими<sup>7-9</sup>.

Однако на этом пути возникают некоторые трудности. Ряд возражений, которые были выдвинуты ранее, оказались необоснованными<sup>8-9</sup>, но остается одна очень серьезная трудность. Функции такого типа, как в уравнении (14) не ортогональны к орбитам внутреннего остова (орбитам  $1s$  и  $2s$  в случае атома углерода). Если считать, что  $\pi$ -электроны находятся не на обычных  $\pi$ -МО, а на расщепленных орbitах (РО), приближение Хюккеля становится неоправданным. Такое осложнение, конечно, делает метод РО непригодным для расчетов теоретиками группы I. Но такие же трудности неизбежно возникают, хотя и в менее отчетливом виде, при любых попытках записать волновые функции для  $\pi$ -электронов с учетом корреляции. Очевидным путем для этого могло бы служить использование функций типа Гиллерааса, содержащих в явной форме расстояние между электронами. Процедуры такого типа использовали Колос<sup>10</sup> и Джулг с сотрудниками<sup>11</sup>. Однако как только мы умножаем  $\pi$ -электронные функции на множители, содержащие межэлектронные расстояния, мы нарушаем ортогональность этих функций с остовом. Для того, чтобы учесть корреляцию, мы должны

либо отказаться от приближения Хюккеля (что совершенно исключено) или же должны использовать функции, учитывающие корреляцию и ортогональные к остату. Пока никто не предложил как сделать это удовлетворительным образом. В первых попытках о проблеме ортогональности не вспоминали, так как эти методы шли по проторенному пути. Метод расщепленных орбит привлек внимание к этому вопросу, так как в этом случае неортогональность проявляется в крайней и необычной форме.

Если мы хотим учесть корреляцию, мы должны сделать это эмпирически (в рамках метода Попла) путем подбора параметров из экспериментальных данных. Главной заслугой метода расщепленных орбит является то, что он указал, как следует это делать. Подробное исследование<sup>9</sup> показало, что метод расщепленных орбит, несмотря на его кажущуюся необычность, в действительности приводит к набору уравнений для орбитальных коэффициентов  $a_{mi}$  [в уравнении (16)], очень похожих на обычные уравнения Попла. Соответствующие матричные элементы матрицы  $F$  выражаются [при таких же допущениях, как в уравнении (12)], как

$$F_{ii} = (W_{2p})_i + \frac{1}{2} q_i (\tilde{ii}, ii) + \sum_{j \neq i} (q_j - 1) (ii, jj) \quad (17)$$

$$F_{ij} (i \neq j) = \beta_{ij} - \frac{1}{2} p_{ij} (\tilde{ii}, jj) \quad (18)$$

Здесь  $(\tilde{ii}, jj)$  означает интеграл отталкивания между электроном, занимающим верхнюю лопасть АО  $\varphi_i$  и электроном, занимающим нижнюю лопасть АО  $\varphi_j$ ; мы называем такой интеграл «взаимодействием между верхом и низом», сокращенно — «верх — низ», тогда как интеграл  $(ii, jj)$  представляет собой аналогичный интеграл отталкивания между двумя электронами по одну сторону от узловой плоскости  $\pi$ -системы (так называемый интеграл «верх — верх»). Хотя теоретическое обоснование метода расщепленных орбит может вызывать сомнения, эти результаты привлекают внимание к физическому смыслу интегралов, появляющихся в методе Попла, и это позволяет нам отчетливо представить себе, как следует видоизменить эти интегралы для учета вертикальной корреляции.

Рассмотрим диагональный элемент  $F_{ii}$  матрицы  $F$ . Он определен, как

$$F_{ii} = \int \Phi_i (H_i) \Phi_i d\tau, \quad (19)$$

где  $H_i$  — одноэлектронный гамильтониан, соответствующий движению данного электрона в поле ядер и статистическом распределении отрицательного заряда, соответствующего всем остальным электронам. Это дает возможность очень простой интерпретации членов уравнения (12).

Первый член  $(W_{2p})_i$  представляет собой сумму кинетической энергии электрона, находящегося рядом с ядром  $i$  и его потенциальную энергию, обусловленную притяжением к этому ядру. Действительно, этот член равен энергии связи 2p-электрона в атоме углерода с тригональной гибридизацией.

Члены  $\sum_{i \neq j} -(ii, jj)$  представляют собой притяжение ко всем остальным ядрам при использовании потенциала Гёпперт-Майер — Склера и пренебрежения интегралам проникновения. Отталкивание электрона, занимающего АО  $\varphi_i$ , должно создавать потенциал  $(ii, jj)$ ; поскольку на орбите  $\varphi_i$  имеет-

ся  $q_i$  электронов, члены  $\sum_{i \neq j} q_i(ii, jj)$  представляют собой полное отталкивание от всех остальных электронов системы, кроме электронов, находящихся на АО  $\varphi_i$ . В молекуле с заполненной оболочкой, половина электронов имеет спин  $\alpha$ , а вторая половина — спин  $\beta$ ; если мы рассматриваем электрон со спином  $\alpha$ , у атома  $i$  будет  $q_i/2$  электронов со спином  $\beta$ . Отталкивание, обусловленное этими электронами, выражается членом  $(1/2)q_i(ii, ii)$ .

Что должно произойти при учете эффекта вертикальной корреляции? Вертикальная корреляция стремится разделить электроны, отличающиеся по спину, так, чтобы они находились по разные стороны узловой плоскости. Она не влияет на общую электронную плотность у данного атома, но делает распределение электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  между двумя лопастями соответствующей  $2p$  АО нечетным. Поэтому, корреляция такого типа не оказывается на членах  $q_i(ii, jj)$  в уравнении (12), так как каждый из них соответствует полному отталкиванию между рассматриваемым нами электроном на АО  $\varphi_i$  и *всеми* электронами (как со спином  $\alpha$ , так и со спином  $\beta$ ) на орбите  $\varphi_j$ . Однако она уменьшает член  $(1/2)q_i(ii, ii)$ , поскольку этот член представляет собой отталкивание между двумя электронами на *одной и той же* АО, так как вертикальная корреляция заставляет эти два электрона находиться подальше друг от друга и тем самым понижает их взаимное отталкивание.

Рассмотрим теперь недиагональные члены матрицы  $F$ . Это, во-первых, одноэлектронные члены  $\beta_{ij}$ . Их можно, следуя Рюденбергу<sup>12</sup>, интерпретировать следующим образом. Рассмотрим простую двухатомную молекулу, в которой электроны занимают МО  $\psi$ , выражающуюся, как

$$\psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2, \quad (20)$$

где  $\varphi_1, \varphi_2$  — АО двух атомов. Полная функция электронной плотности  $\psi^2$  имеет вид

$$\psi^2 = a_1^2\varphi_1^2 + a_2^2\varphi_2^2 + 2a_1a_2\varphi_1\varphi_2. \quad (21)$$

Она отличается от суммы  $(a_1^2\varphi_1^2 + a_2^2\varphi_2^2)$  двух отдельных функций плотности  $(a_1\varphi_1)^2$  и  $(a_2\varphi_2)^2$  на член  $2a_1a_2\varphi_1\varphi_2$ . Этот член представляет собой дополнительную плотность в области перекрывания АО  $\varphi_1\varphi_2$ , обусловленную неклассическим явлением интерференции волновых функций. Следовательно, электрон, занимающий МО  $\psi$ , связан болееочно, чем можно было бы ожидать на основании энергий связи составляющих АО  $\varphi_1, \varphi_2$ . Дополнительная энергия связи появляется в недиагональных членах матрицы  $F$  в виде одноэлектронного резонансного интеграла  $\beta_{ij}$ .

Двухэлектронные обменные члены —  $(1/2) p_{ij}(ii, jj)$  также могут быть довольно просто интерпретированы физически. Рассмотрим два электрона, занимающих орбиты  $\psi_1, \psi_2$ . Если электроны ведут себя, как в классической теории, среднее кулоновское отталкивание между ними выражается, как

$$\iint \psi_1^2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^2(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (22)$$

Этот результат сохраняется также в квантовой механике, если электроны имеют противоположные спины. Однако, если электроны имеют одинаковые спины, принцип Паули запрещает им находиться одновременно в одной и той же точке пространства. Это качественно также влияет на энергию взаимного кулоновского отталкивания, как

должно было бы влиять ограничение минимального расстояния между электронами  $(r_{12})_0$ , которое существовало бы, например, если бы электроны с одинаковым спином вели себя как сферы конечного размера. Легко видеть, что эта поправка к кулоновской энергии зависит от того, в какой мере перекрываются в пространстве электронные распределения, описываемые функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ ; чем больше такое перекрытие, тем более вероятно, что электроны окажутся в одной точке пространства и тем больше должна быть поправка к энергии отталкивания. Не удивительно, что эта поправка достигает

$$\iint \psi_1(1) \psi_2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1(2) \psi_2(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (23)$$

Это выражение приводит к появлению поправочных членов —  $(1/2)p_{ij}(ii, jj)$  в уравнении (7). Здесь порядок связи  $p_{ij}$  является мерой перекрывания между электроном, занимающим АО  $\phi_i$  и электронами на АО  $\phi_j$ , а множитель  $1/2$  появляется вследствие того, что только половина электронов на орбите  $\phi_i$  имеет тот же спин, что и наш первый электрон на орбите  $\phi_i$ .

Руководствуясь таким анализом, мы можем сразу вывести заключение о влиянии корреляции на недиагональные элементы матрицы  $F$ . Корреляция не должна влиять на резонансные интегралы  $\beta_{ij}$ , поскольку они зависят от поведения только отдельных электронов, а не от корреляции в одновременном движении двух электронов. Вместе с тем, корреляция должна приводить к *увеличению* двухэлектронных членов и, следовательно, к увеличению содержащихся в этих членах интегралов  $(ii, jj)$ , поскольку увеличение этих интегралов понижает общее взаимное кулоновское отталкивание π-электронов и, тем самым, понижает полную энергию.

Уравнения метода расщепленных орбит (17) и (18) могут служить для оценки предельных изменений, которые следует ввести в значение интегралов отталкивания для того, чтобы полностью учесть вертикальную корреляцию.

Мы можем подойти теперь к общей схеме параметрического видоизменения интегралов отталкивания:

1. Интегралы  $(ii, jj)$  должны приближаться к «нормальным» значениям при больших межъядерных расстояниях, так как при этих расстояниях соответствующие распределения зарядов не перекрываются и отталкивание между ними не зависит от их точного вида.

2. Использование слейтеровских АО при вычислении интегралов отталкивания должно, вероятно, приводить к слишком большим значениям, особенно для малых межъядерных расстояний.

3. Вертикальную корреляцию можно учесть путем *увеличения* значений интегралов отталкивания, соответствующих молекулярным обменным интегралам  $K_{mn}$ ; последние соответствуют недиагональным двухэлектронным обменным членам —  $(1/2)p_{ij}(ii, jj)$  в матрице  $F$ . Эта корреляция влияет также на член  $(1/2)q_i(ii, ii)$ , поскольку этот член возникает, как разность между членом  $q_i(ii, ii)$  от разложения кулоновских интегралов  $I_{mn}$  и членом  $(1/2)p_{ii}(ii, ii)$ , происходящим от обменного интеграла  $K_{mn}$ ; конечно,  $p_{ii}$  и  $q_i$ , по определению, идентичны. Увеличение интеграла  $(ii, ii)$  в члене  $K$  приводит, поэтому, к уменьшению интеграла  $(ii, ii)$  в результирующем члене  $(1/2)q_i(ii, ii)$ .

### 3. Горизонтальная корреляция

Теперь мы должны перейти к проблеме горизонтальной корреляции. Она, как указал Лёвидин<sup>13</sup> способствует тому, чтобы плотности электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  в любой момент времени чередовались вдоль

$\pi$ -электронной цепи. Лёвдин предложил способ учета этого эффекта путем использования различных орбит для электронов со спином  $\alpha$  и со спином  $\beta$ , выбранных таким образом, чтобы суммарные плотности электронов со спином  $\alpha$  и со спином  $\beta$  чередовались вдоль сопряженной системы. Однако применение этого метода наталкивается на технические трудности, и до сих пор соответствующие расчеты удалось произвести только для простых молекул. Одна из трудностей состоит в необходимости выбора изо всех функций, которые являются собственными функциями оператора полного спина  $S^2$ . Этот вопрос будет рассмотрен более подробно ниже.

То же самое можно сделать при помощи другого более простого метода. Рассмотрим влияние такой корреляции на полную энергию молекулы. Корреляционные эффекты не могут влиять на одноэлектронные члены  $a_i$  и  $\beta_i$  в уравнениях (6) и (7), а влияют только на энергию, понижая межэлектронное отталкивание, вызывая синхронизацию в движении электронов, вследствие которой последние стараются быть подальше друг от друга. Учесть этот эффект в обычных волновых функциях МО-ЛКАО трудно, так как каждая АО распространена по всему пространству. Когда мы разлагаем МО по таким АО, каждый член в разложении функции занимает все пространство. Пользуясь орбитами такого типа невозможно записать волновую функцию с удовлетворительным учетом корреляции. Этой трудности можно избежать, если использовать в качестве исходных функций набор неперекрывающихся АО; в этом случае трех- и четырехцентровые интегралы между такими функциями обращаются в нуль. Успех приближения Попла, которое на первый взгляд кажется не логичным, когда такими двухэлектронными интегралами пренебрегают, а одноэлектронные интегралы  $\beta_i$  включаются в расчет, может быть связан с этим обстоятельством; возможно, что при таком подходе интегралы отталкивания должным образом учитывают горизонтальную корреляцию.

Но корреляция оказывается и в другом. Понижая вероятность одновременного нахождения двух электронов в одной и той же точке пространства она уменьшает поправочные члены («обменную энергию») в уравнении (23). Этого можно достичь путем уменьшения двухэлектронных обменных членов  $-(1/2) p_{ij} (ii, jj)$  в уравнении (7). Такая поправка должна быть, по-видимому, тем больше, чем дальше друг от друга находятся АО  $\varphi_i$ ,  $\varphi_j$ . При учете соображений, приведенных выше, можно полагать, что и вертикальная и горизонтальная корреляция могут быть введены в расчет при увеличении членов  $-(1/2) p_{ij} (ii, jj)$  для соседних атомов, но так, чтобы эти члены быстро убывали с ростом межатомных расстояний для несоседних атомов и, конечно, соответствующем уменьшении членов  $(1/2) q_i (ii, ii)$  в диагональных матричных элементах в уравнении (12).

#### 4. Конфигурационное взаимодействие

Учет конфигурационного взаимодействия в расчетах по МО-ЛКАО был введен некоторое время тому назад Крегом<sup>14</sup>. Хотя конфигурация основного состояния ССП не смешивается с конфигурациями, соответствующими возбуждению одного электрона (однократновозбужденные конфигурации), но она может смешиваться с более высокими возбужденными конфигурациями, а различные однократновозбужденные конфигурации могут смешиваться друг с другом. Возможность конфигурационного взаимодействия является одним из неприятных призраков теории МО; дело в том, что даже в молекулах сравнительно небольшого размера, число возможных конфигураций настолько велико, что

учет их всех совершенно исключен. Если окажется, что это необходимо, это полностью дискредитирует весь подход метода МО. Опасность можно, конечно, уменьшить, включая только ограниченное число произвольно выбранных конфигураций; но при этом в расчет всегда будет вводиться нежелательный элемент интуиции и в то же время расчет будет очень сильно усложнен. Дополнительным возражением является трудность описания результатов конфигурационного взаимодействия в рамках химических понятий; это сильно уменьшает пользу подхода, основанного на учете конфигурационного взаимодействия, для химии. Поэтому введение конфигурационного взаимодействия в наши расчеты сложных молекул было бы признанием поражения; наши расчеты могут иметь какое-либо практическое значение только, если они будут основываться на использовании волновых функций, состоящих из одного детерминанта.

Однако из этого категорического вывода нужно сделать одно исключение. Как указал Моффитт<sup>15</sup>, конфигурационное взаимодействие играет гораздо большую роль в тех случаях, когда взаимодействующие конфигурации — вырожденные; при этом, действительно, необходимо учитывать конфигурационное взаимодействие. Включение конфигурационного взаимодействия первого порядка не вызывает особых трудностей или неопределенности, поскольку число взаимодействующих конфигураций четко определено и не велико. С другой стороны, необходимо пытаться избегать включения значительно менее существенных и очень многочисленных конфигурационных взаимодействий второго порядка между не вырожденными конфигурациями.

Аналогичные трудности возникают в методе валентных схем или методе Паризера и Парра, где пытаются использовать конфигурации, построенные из простых базисных орбит и компенсировать неадекватность отдельных конфигураций путем учета конфигурационного взаимодействия. В последние годы такие методы перестали пользоваться успехом. Дальнейшим возражением против метода Паризера и Парра является то, что он предсказывает гораздо больше возбужденных состояний с небольшой энергией, чем наблюдается; так, для пентацена предсказано<sup>16</sup> двадцать одно состояние с энергией меньше 7 eV (над основным состоянием), тогда как ультрафиолетовый спектр указывает на наличие только четырех состояний. Правда, переходы в большинство состояний, по данным расчета, запрещены, но это ограничение, вероятно, должно быть снято при учете молекулярных колебаний (ср. с «запрещенной» полосой бензола при 208  $\text{m}\mu$ , имеющей коэффициент экстинкции  $10^4$ ). Кроме того, расчеты включали только однократновозбужденные конфигурации; включение более высоко возбужденных конфигураций привело бы, вероятно, к еще большему увеличению числа предсказанных состояний с энергией меньше 7 eV.

## 5. Альтернатные углеводороды

Альтернатной сопряженной системой<sup>17</sup> называется такая система, в которой атомы, соединенные  $\pi$ -связями, могут быть разделены на две группы так, что атомы одной группы никогда не бывают связаны друг с другом. Такое разделение всегда возможно в молекулах, не содержащих циклов с нечетным числом атомов. Метод МО для альтернатного углеводорода с четным числом атомов в сопряженной системе (четный АУ) имеет особенно простую форму, которая сперва была выведена из приближения Хюккеля и, как оказалось потом<sup>18</sup>, сохраняется и в расчете методом Попла. Основные особенности этого подхода могут

быть резюмированы следующим образом: 1) Для каждого атома  $q_i = 1$ ; 2) если атомы  $i, j$  принадлежат к одной группе  $p_{ij} = 0$ ; 3) каждой занятой МО  $\psi_m^+$  соответствует свободная (или виртуальная) МО  $\psi_m^-$ , причем между этими функциями имеют место следующие соотношения

$$\psi_m^+ = \dot{\Sigma} a_{mi} \varphi_i + \dot{\Sigma} a_{mj} \varphi_j, \quad (24)$$

$$\psi_m^- = \dot{\Sigma} a_{mi} \varphi_i - \dot{\Sigma} a_{mj} \varphi_j, \quad (25)$$

где все суммирования производятся по атомам, относящимся к одной и той же группе; 4) однократно возбужденные конфигурации, возникающие вследствие переходов между парами связанных орбит  $\psi_m^+, \psi_m^-$ , являются одиночными, тогда как остальные переходы происходят вырсжденными парами.

На основании этих оссбенностей можно очень просто объяснить некоторые явления:

а. АУ не полярны, тогда как не-альтернативные углеводороды (например, азулен, фульвен) имеют значительные дипольные моменты.

б. Индуктивные заместители мало влияют на энергию низшего  $\pi - \pi^*$ -перехода; этого следует ожидать<sup>19</sup>, поскольку переход происходит между орбитами, имеющими одинаковые орбитальные плотности  $a_{mi}^2$  у каждого из атомов. Поэтому при переходе из основного состояния в возбужденное не происходит изменения распределения электронной плотности. У не-альтернативных углеводородов дело обстоит иначе; в этих случаях, индуктивные заместители вызывают довольно большие сдвиги полос поглощения, причем эти сдвиги зависят от положения заместителя, и эта зависимость может быть предсказана<sup>19,20</sup>.

в. Первые четыре полосы поглощения соответствуют переходам между двумя высшими занятymi орбитами МО  $\psi_{m-1}^+$ ,  $\psi_m^+$  и двумя низшими свободными орбитами МО  $\psi_m^-$ ,  $\psi_{m-1}^-$ . Два из этих переходов являются одиночными, а остальные два ( $\psi_m^+ - \psi_{m-1}^-$ ) и ( $\psi_{m-1}^+ - \psi_m^-$ ) — вырсжденные. Подробный анализ<sup>21</sup> показывает, что учет конфигурационного взаимодействия первого порядка между ними приводит к расщеплению на два состояния и что переход в низшее из этих состояний должен быть запрещен или частично запрещен, а переход в другое состояние должен быть, соответственно, более интенсивным. Действительно, Кляр<sup>22</sup> нашел, что у ароматических углеводородов обычно наблюдаются четыре отчетливых полосы в ультрафиолетовой или видимой сласти, две интенсивные ( $\rho, \beta'$ ), одна очень интенсивная ( $\beta$ ) и одна слабая ( $\alpha$ ). Кроме того, отношение волновых чисел полос  $\alpha$  и  $\beta$  составляет почти всегда 1:1,3, так что эти полосы, по-видимому, связаны друг с другом. Такая картина хорошо соответствует предсказанной для АУ при использовании приближения Попла.

Интересным обстоятельством является то, что указанные закономерности обнаруживаются только в приближении Попла. При использовании полного метода ССП с учетом трех- и четырехцентровых интегралов, они исчезают. Так, например, объяснить малую интенсивность полосы  $\alpha$  удается только при введении очень сильного конфигурационного взаимодействия. Это аргумент в пользу высказанного выше предположения о том, что приближение Попла может быть лучшим отражением молекулярного строения при использовании одного детерминанта, чем полный расчет методом МО—ЛКАО—ССП при использовании слейтеровских орбит.

## 6. Приближение Хюкеля

Матричные элементы матрицы  $F$  для четного АУ имеют в методе Попла особенно простой вид:

$$F_{ii} = (W_{2p})_i + \frac{1}{2}(ii, ii) \quad (26)$$

$$F_{ij} (i \neq j) = \beta_{ij} - \frac{1}{2} p_{ij} (ii, jj) \quad (27)$$

Уравнение выводится из уравнения (12) при  $q_i = 1$ . Все диагональные элементы имеют одинаковые значения, и это значение ( $\alpha$ ) одинаково для всех АУ. Член  $(1/2)p_{ij}(ii, jj)$  обращается в нуль, когда атомы  $i$  и  $j$  разделены четным числом связей, поскольку при этом атомы  $i$  и  $j$  принадлежат к одной группе и для них  $p_{ij} = 0$ . Если теперь пренебречь  $\beta_{ij}$  для несвязанных атомов и пренебречь  $(1/2)p_{ij}(ii, jj)$  для атомов, разделенных тремя и более связями (что представляется вполне логичным), то  $F_{ij}$  обращается в нуль во всех случаях, кроме тех, когда атомы  $i$  и  $j$  непосредственно связаны друг с другом. Длины связей и порядки связей в ароматических углеводородах изменяются сравнительно мало; поэтому в первом приближении можно заметить  $\beta_{ij}$ ,  $p_{ij}$  и  $(ii, jj)$  в уравнении (27) их средними значениями. Тогда недиагональные члены  $F_{ij}$  обращаются в нуль для всех пар атомов, несвязанных друг с другом, и имеют одинаковое значение ( $\beta$ ) для связанных атомов. Тогда

$$F_{ii} = \alpha \quad (28)$$

$$F_{ij} = \beta \text{ (для связанных атомов } i \text{ и } j) \quad (29)$$

$$F_{ij} = 0 \text{ (для несвязанных атомов } i \text{ и } j) \quad (30)$$

При этом метод становится очень простым, поскольку элементы матрицы  $F$  имеют фиксированные значения. Коэффициенты в молекулярных орбитах и энергии орбит могут быть найдены непосредственно без итерационной процедуры. Этот метод и является так называемым методом Хюкеля, который в течение долгого времени оставался единственным практически пригодным методом для сопряженных систем. Он оказался исключительно плодотворным в интерпретации химических и физических свойств альтернантных ароматических углеводородов и до сих пор остается важным орудием химии. Успех этого метода был настолько велик, что делались попытки распространить его на молекулы других типов. Однако такие попытки вызывают некоторые сомнения по следующим причинам.

а. Применение к молекулам с сильно отличающимися порядками чередующих связей (например, к полиенам) неудовлетворительно, поскольку перестает быть оправданным использование фиксированного значения  $\beta$  для недиагональных элементов  $F_{ij}$ . Двухэлектронные обменные члены  $(1/2)p_{ij}(ii, jj)$  в уравнении (27) являются дополнительным источником, увеличивающим отличие между сильными и слабыми связями. Поэтому метод Хюкеля недооценивает чередование связей. Так, например, он предсказывает слишком большой порядок центральной связи в бутадиене (0,45). В приближении Попла для этой величины предсказываются значения 0,12—0,25 в зависимости от величин, использованных для интегралов межэлектронного отталкивания.

б. Применение к неальтернантным углеводородам неудовлетворительно, поскольку  $\pi$ -электронные плотности  $q_i$  более не равны единице. При этом нельзя приписывать диагональным членам матрицы  $F$  по-

стоянное значение  $\alpha$ . Такая же трудность возникает при применении метода к ионам с заполненной оболочкой, у которых имеется четное число электронов, но нечетное число атомов в сопряженной системе (например  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ ), Уэланд и Манн<sup>23</sup> предположили, что эту трудность можно обойти, записав диагональные элементы в виде

$$F_{ii} = \alpha + (1 - q_i) \omega. \quad (31)$$

Такой способ записи наверняка допускает изменения члена  $(1/2)q_i$  ( $ii$ ,  $ii'$ ) в уравнении (12), но он не позволяет учесть влияния отличия от нейтральности (т. е.  $q \neq 1$ ) у более далеких атомов. Этот метод, который Стрейтвизер<sup>24</sup> называет  $\omega$ -процедурой, представляется нам, поэтому, сомнительным. Если мы хотим ввести в элементы  $F_{ij}$  правильные плотности зарядов  $q_i$ , мы должны делать это корректным образом и использовать полные выражения Попла.

в. Аналогичные трудности возникают при применении метода Хюккеля к сопряженным системам, содержащим гетероатомы. Обычная процедура состоит в том, что диагональные элементы записываются в виде

$$F_{ii} = \alpha + [(W_{2p})_i - (W_{2p})_c] \quad (32)$$

где  $(W_{2p})_c$  — потенциал ионизации  $2p$ -электрона в тригональном атоме углерода, а  $(W_{2p})_i$  — у атома  $i$ . К сожалению, условие  $q_i=1$  в соединениях, содержащих гетероатомы, не выполняется, и попытки исправить положение с помощью  $\omega$ -процедуры неудовлетворительны по указанным выше причинам. Наши расчеты, для ароматических соединений, содержащих бор<sup>25</sup>, показывают, что  $\omega$ -процедура не приводит к удовлетворительному объяснению наблюдаемых химических свойств, даже если учесть отличие в одноэлектронных резонансных интегралах  $\beta_{ij}$  для связей, образованных атомами разного типа.

По этим причинам к расчетам по методу Хюккеля для всех молекул, кроме ароматических углеводородов, следует относиться с осторожностью. В таких случаях более рационально использовать метод Попла; при проведении расчетов на электронных счетных машинах, расчеты оказываются не намного более трудоемкими.

## 7. Химические приложения

Появление теории МО вызвало существенный переворот в органической химии, а здесь мы можем указать лишь на один или два наиболее существенных аспекта.

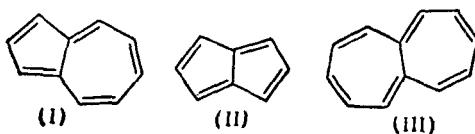
Метод МО, как мы видели, наиболее плодотворно применим к ароматическим углеводородам. Если мы хотим использовать метод МО в качестве путеводной нити при изучении механизма данной химической реакции, мы должны постараться, по возможности, найти экспериментальные данные для тех случаев, когда реагентами являются альтернативные углеводороды.

Мы использовали такой путь в ряде направлений. Так, исследование относительных реакционноспособностей ароматических углеводородов при реакциях нитрования позволяет разработать новый и полезный подход к механизму электрофильного замещения<sup>26</sup>. Аналогичное исследование<sup>27</sup> сольволиза хлорметильных производных таких углеводородов проливает свет на соотношения между двумя предельными механизмами ( $S_N1$  и  $S_N2$ ) при нуклеофильном замещении у насыщен-

ного атома углерода. Недавнее исследование<sup>28</sup> спектров переноса заряда π-комплексов, образованных ароматическими углеводородами с соответствующими акцепторами позволили разобраться в структуре таких комплексов.

Интересно направление использования методов теории возмущения<sup>29</sup> при рассмотрении химических проблем. Многие химические задачи требуют вычисления малых разностей энергий между родственными структурами; так, скорость химической реакции зависит от разности энергий между реагентами и переходным состоянием, которое отличается от реагентов только на одну или две связи. Такие разности энергий можно вычислить очень просто, объединив приближение Хюккеля с теорией возмущения. Такой подход является новой и гораздо лучшей заменой теории резонанса и может служить в качестве теоретической основы для органической химии. Используя его, удается не только избежать неопределенных интуитивных соображений, на которых основывается теория резонанса, но и делать количественные предсказания реакционноспособности и других свойств.

Успех таких простых методов является обнадеживающим и его отнюдь нельзя считать неожиданным. Небольшие разности между двумя большими значениями энергий всегда лучше всего вычислять непосредственно используя теорию возмущений, а не рассчитывая каждое из больших значений энергии по отдельности и затем вычитая одну величину из другой. В некоторых случаях метод MO с возмущением (МОВ) привел к правильным предсказаниям, которые не вытекали из других теоретических подходов. Так, он позволил сразу очень просто вывести правило ароматичности Хюккеля<sup>29</sup> и предсказать, что азулен (I) должен быть ароматичным, в отличие от пенталина (II) и гепталина (III); ни один из более усовершенствованных методов MO не оказался удовлетворительным при решении этого вопроса.



Такие методы с введением теории возмущений пригодны только для альтернативных систем, поскольку они вытекают из метода Хюккеля; однако иногда их можно применять и для некоторых неальтернативных молекул, в тех случаях, когда последние могут быть выведены из альтернативных путем возмущения (как в случаях I, II и III). Методы с использованием теории возмущений могут применяться также к системам, содержащим гетероатомы, если рассматривать их, как возмущенные формы соответствующих изосопряженных углеводородов. Важной особенностью всех этих вычислений является то, что они могут быть проведены с помощью карандаша и бумаги; такая простота, очевидно, большое достоинство для химиков-практиков.

Успех этих методов показывает, что еще успешнее может оказаться применение более строгих процедур с использованием теории возмущений. Попп<sup>30</sup> развил метод такого типа, основанный на упрощенном методе самосогласованного поля и, конечно, метод «атомов в молекулах» Мофитта<sup>6</sup> полностью основан на применении теории возмущений. Параметрическая форма метода атомов в молекулах может оказаться идеальным подходом к решению химических задач как в общем случае, так и для сопряженных систем в частности.

## 8. Радикалы

До сих пор мы рассматривали только молекулы с заполненными оболочками, когда все MO либо полностью заняты, либо пустые. В радикалах дело обстоит иначе, так как один электрон остается неспаренным. Поэтому, у сопряженных радикалов (как, например,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) имеется одна  $\pi$ -МО, занятая одним электроном.

Простейший путь подхода к таким соединениям состоит в предположении, что электроны занимают один набор MO; эти MO можно найти при помощи обычного метода ССП для заполненных оболочек либо для положительного иона, образующегося при отрыве одного электрона от радикала, либо для отрицательного иона, возникающего при добавлении одного электрона к радикалу. При таком рассмотрении все электроны, кроме одного, остаются спаренными; плотность неспаренного спина у каждого атома пропорциональна  $a_{oi}^2$ , где  $a_{oi}$  — это коэффициент АОФ в MO, занятой одним электроном. Распределение неспаренного спина можно найти экспериментально с помощью стандартного метода электронного парамагнитного резонанса и сопоставить рассчитанные значения с опытными.

Сопоставления такого типа показали наличие серьезных расхождений между теорией и экспериментом. Согласно теоретической трактовке неспаренный спин в каждом положении может быть обусловлен только неспаренным электроном; если последний имеет спин  $\alpha$ , то взаимодействия с ядрами должны соответствовать взаимодействиям с электроном со спином  $\alpha$ . Однако в некоторых положениях обнаруживается наличие избытка неспаренных электронов со спином, противоположным спину неспаренного электрона. Так, для аллильного радикала  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  теория предсказывает, что неспаренный электрон, например со спином  $\alpha$  должен находиться только у крайних атомов, а исследования электронного парамагнитного резонанса показали, что действительно, в этих положениях имеется высокая плотность неспаренного  $\alpha$ -спина, но, кроме того, у центрального атома наблюдается заметная плотность избыточного  $\beta$ -спина. Сейчас известно много таких случаев, когда в радикалах обнаружены «отрицательные спиновые плотности».

Причину этого расхождения можно обнаружить без особого труда. Рассмотрим радикал, у которого имеется  $n$  электронов со спином  $\alpha$  и  $(n-1)$  электронов со спином  $\beta$ . Приведенная выше интерпретация матричных элементов матрицы  $F$  показывает, как можно разделить полную энергию на классическую часть (соответствующую диагональным элементам  $F_{ii}$ ) и неклассическую часть (соответствующую недиагональным элементам  $F_{ij}$ ). Последняя включает поправки к межэлектронному отталкиванию, обусловленные принципом Паули. В случае нашего радикала, такие поправки не будут симметричными. Потенциал для электрона со спином  $\alpha$  требует поправки для учета взаимодействий с  $(n-1)$  другими электронами со спином  $\alpha$ , а потенциал для электрона со спином  $\beta$  требует поправки для учета взаимодействия только с  $(n-2)$  электронами с тем же спином. Если мы хотим описать радикал одним детерминантом, мы должны использовать для электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  разные орбиты. При введении соответствующих плотностей зарядов  $q_i^\alpha, q_i^\beta$  и порядков связей  $p_{ij}^\alpha, p_{ij}^\beta$  для двух типов электронов, определенных как

$$q_i^\alpha = \sum_m n_m^\alpha (a_{mi}^\alpha)^2; \quad p_{ij}^\alpha = \sum_m n_m^\alpha a_{mi}^\alpha a_{mj}^\alpha \quad (33)$$

с аналогичными выражениями для  $q_i^\beta$  и  $p_{ij}^\beta$ , мы найдем, что орбитальные

коэффициенты  $a_{mi}^\alpha$  для электронов со спином  $\alpha$  будут собственными векторами одной матрицы  $F$ , а соответствующие коэффициенты  $a_{mi}^\beta$  для электронов со спином  $\beta$  будут собственными векторами другой матрицы  $F$ , причем матричные элементы матрицы имеют вид

$$F_{ii}^\alpha = (W_{2p})_i + q_i^\beta (ii, ii) + \sum_{j \neq i} (q_i^\alpha + q_i^\beta - 1) (ii, jj) \quad (34)$$

$$F_{ij}^\alpha = \beta_{ij} - p_{ij}^\alpha (ii, jj), \quad (35)$$

а матричные элементы матриц  $F^\beta$  могут быть получены из них перестановкой  $\alpha$  и  $\beta$ . Собственные значения и собственные векторы двух матриц  $F$  могут быть найдены обычным путем с помощью итерационной процедуры, которая приведет к двум наборам МО, одному для электронов со спином  $\alpha$  и второму — для электронов со спином  $\beta$ .

Такой подход приводит к качественно удовлетворительному описанию радикалов, в котором должным образом появляются отрицательные спиновые плотности. Легко показать, почему это так. Предположим, что в обычном методе МО (с одним набором МО для всех электронов) неспаренный электрон со спином  $\alpha$  имеет наибольшую плотность в положении  $i$ . Рассмотрим теперь два электрона, занимающих какую-то другую орбиту  $\psi_m$ . Отталкивание между электроном из пары, имеющим спин  $\alpha$  и электроном со спином  $\alpha$  у атома  $i$  будет меньше, чем между неспаренным электроном и электроном со спином  $\beta$  из пары, так что плотности двух электронов у атома  $i$  не будут одинаковыми. Такое «распаривание» электронов вызывает концентрирование большей доли электрона со спином  $\alpha$  у атома  $i$  и «перекачку» избытка электронов со спином  $\beta$  в другие части сопряженной молекулы. В аллильном радикале, где неспаренный электрон концентрируется у крайних атомов, этот эффект вызывает появление избытка  $\beta$ -спина у центрального атома.

В простом методе МО эту трудность можно преодолеть путем введения конфигурационного взаимодействия, но это отчаянный шаг, которого надлежит избегать любой ценой. Рассмотрение молекул с незаполненной оболочкой в методе МО обходит эту трудность за счет создания другой неприятной ситуации; легко показать, что хотя одноконфигурационные волновые функции для систем с незаполненной оболочкой являются собственными функциями оператора спина  $S$ , они не являются собственными функциями  $S^2$ . Это затруднение устраняют путем усложнения<sup>31</sup>, которое, по-существу, является другим видом процесса с учетом конфигурационного взаимодействия. Такой подход вызывает меньше возражений, чем описанный выше, поскольку число конфигураций меньше и их коэффициенты могут быть найдены с помощью обычных операторов проектирования. Однако весь метод в случае больших радикалов чрезвычайно сложен.

Хотя однодетерминантные волновые функции для систем с незаполненными оболочками не являются собственными функциями  $S^2$ , вполне вероятно, что на практике они могут привести к довольно хорошему описанию свойств радикалов, если подобрать интегралы отталкивания, входящие в матрицу  $F$  так, как указано выше. Проведенные таким образом вычисления<sup>32</sup> для радикала аллила привели к хорошему согласию с опытом и с результатами более строгого расчета МакКоннелла<sup>33</sup>.

Аналогичные трудности возникают при рассмотрении возбужденных состояний молекул, когда имеются два неспаренных электрона. Структуры такого типа приобретают все большее значение в органической фотохимии, где решающую роль играют возбужденные триплетные со-

стояния. Большинство расчетов для триплетных состояний, проведенных до сих пор, использовали простую модель, в которой для электронов с любым спином рассматривался один и тот же набор МО; однако возможно, что лучшим приближением было бы использование методов для систем с незаполненными оболочками, особенно для триплетных состояний с различным числом электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$ .

### 9. Фиксация связей и пригодность приближения Хюкеля

Основным допущением, на котором мы базировались до сих пор, было использование приближения Хюкеля; оно, в свою очередь, связано с идеей о том, что связи, не участвующие в сопряженной системе, могут быть представлены как результат обобществления локализованных пар электронов между парами атомов. По этому поводу можно высказать следующие соображения<sup>34</sup>.

Рассмотрим молекулу, содержащую две связи данного типа (например одинарные связи С—С). В картине локализованных связей, они соответствуют взаимодействию пар АО связанных атомов с образованием пар МО, из которых нижняя МО в каждом случае занята парой электронов (рис. 1). Рассмотрим теперь взаимодействие между связями. Тут имеется взаимодействие первого порядка между вырожденными парами занятых орбит и между вырожденными парами пустых орбит (рис. 1, б); эти взаимодействия приводят к делокализации электронов обеих связей и сильно изменяют энергию орбит; однако, они не изменяют общей энергии или полного пространственного распределения электронов. Имеется еще гораздо более слабое взаимодействие второго порядка между занятыми и пустыми орбитами, понижающее первые из них и дестабилизирующее последние (рис. 1, в). Это взаимодействие должно изменять и полную энергию и результирующее распределение электронов.

Что мы имеем в виду, когда задаемся вопросом о пригодности модели локализованных связей? Если мы интересуемся *одноэлектронными* свойствами молекул, т. е. свойствами, зависящими только от отдельных МО, например, потенциалом ионизации или взаимодействием неспаренного электрона в радикале с ядерным спином, то взаимодействие первого порядка может быть существенным, и едва ли можно надеяться на совпадение с опытом, пока мы не учтем этот эффект. Но, если мы интересуемся некоторым свойством, которое зависит коллективно от всех электронов, вместе взятых, например, полной энергией связей или дипольным моментом молекулы, то мы можем получить хорошую оценку таких свойств уже при использовании модели локализованных связей, поскольку, в этих случаях, отклонения таких *коллективных свойств* обусловлены только небольшими взаимодействиями второго порядка, которые могут быть мало существенными. Это отличие аналогично тому, с которым мы сталкиваемся при рассмотрении конфигурационного взаимодействия в сопряженных системах, когда взаимодействие первого порядка должно быть принято во внимание, тогда как взаимодействиями более высокого порядка можно, как мы надеемся, пренебречь. Из-за того, что это отличие не было полностью уяснено, произошло много недора-

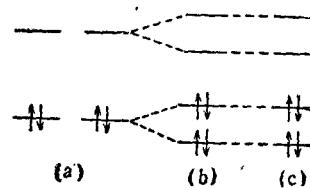


Рис. 1. Взаимодействие между парами одинаковых связей: (a) — невозмущенная система; (b) — влияние возмущения первого порядка; (c) — влияние возмущения второго порядка

зумений. Модель локализованных связей никогда не является правильным описанием, но многие молекулы ведут себя пока речь идет об их коллективных свойствах так, как если бы электроны в них были локализованы. Но моделью локализованных связей нельзя пользоваться при рассмотрении одноэлектронных свойств, особенно в тех случаях, когда имеются две или более связей одного типа, между которыми возможно сильное взаимодействие первого порядка.

Аналогичные затруднения могут возникнуть в случае сопряженных систем в связи с использованием приближения Хюккеля. Но при этом положение несколько лучше вследствие того, что  $\pi$ -МО ортогональны к  $\delta$ -связям, образованным атомами сопряженной системы, и кроме того,  $\pi$ -МО и  $\sigma$ -МО, вероятно, сильно отличаются по энергиям. Тем не менее, может оказаться необходимым при рассмотрении одноэлектронных свойств сопряженных молекул учесть взаимодействие между  $\pi$ -МО и  $\sigma$ -МО. Наиболее острым случаем такого типа является сверхсопряжение; значение такого типа  $\sigma$ - $\pi$ -взаимодействия остается пока предметом больших споров<sup>32</sup>.

## 10. Локализация связей в сопряженных системах; картина эквивалентных орбит

Соображения, изложенные в предыдущем параграфе, могут быть связаны с методом эквивалентных орбит Леннард-Джонса<sup>35</sup>. На основании этих соображений можно высказать следующее положение, которое можно назвать *принципом эквивалентных орбит*.

Если записать базисные орбиты молекул таким образом, чтобы они эффективно перекрывались только парами или небольшими группами, то коллективные свойства молекул могут быть хорошо описаны в рамках представлений о соответствующих локализованных связях.

Пользу этого принципа можно проиллюстрировать следующими простыми примерами:

а. *Классические сопряженные молекулы*. Некоторые сопряженные молекулы (как, например, бутадиен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) ведут себя во многих отношениях (т. е. при проявлении своих коллективных свойств) как если бы они состояли из чередующихся ординарных и двойных связей<sup>6, 34</sup>. Это справедливо в отношении *классических* сопряженных молекул, т. е. таких, для которых можно написать только одну классическую резонансную структуру. Как мы видели, порядки чередующихся связей в молекулах такого типа отличаются довольно сильно; члены, соответствующие взаимодействию  $F_{ij}$  [уравнение (7)], для слабых «ординарных» связей должны быть малы. Если применить теорию возмущений к классической модели с чередующимися ординарными и двойными связями, взаимодействия между двухцентровыми  $\pi$ -связями также будут малы. Приведенные выше соображения показывают, что такие взаимодействия должны мало влиять на коллективные свойства, так что классическая модель остается удовлетворительным описанием. Положение даже еще более благоприятно, так как в среднем взаимодействия можно учесть путем разнесения их по эмпирическим свойствам связей, которые мы назовем «чистыми» ординарными и двойными связями. Поэтому, коллективные свойства таких молекул можно интерпретировать в рамках модели локализованных связей, хотя конечно нет никаких сомнений в том, что  $\pi$ -электроны в действительности делокализованы.

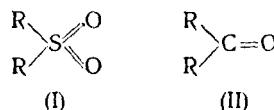
б.  *$\pi$ -связи с участием d-орбит*. Точно также, как можно рассматривать  $\sigma$ -связи в рамках локализованного перекрывания направленных гибридных орбит атомов, составляющих молекулу, можно рассматривать  $\pi$ -свя-

зи, возникающие при  $d\pi$ - $p\pi$ -перекрывании. Хорошим примером являются фосфонитрилхлориды. Крэг<sup>36</sup> считает их ароматическими соединениями нового типа, а Дьюар, Луken и Уайтхед<sup>37</sup> полагают, что для этих веществ можно написать формулу с локализованными связями, в которой каждый атом азота связан с соседними с ним атомами фосфора трехцентровыми  $\pi$ -связями, причем последовательные трехцентровые  $\pi$ -МО не взаимодействуют сколько-нибудь существенно друг с другом. Эта модель изображена схематически на рис. 2, на котором пунктирные линии означают  $d\pi : p\pi : d\pi$  трехцентровые  $\pi$ -МО.

При таком рассмотрении, каждая трехцентровая группировка не зависит от ее соседей. Молекулы такого типа

должны быть довольно гибкими, в отличие от ароматических систем, в которых набор  $p$ -АО сливается в протяженную  $\pi$ -МО. При этом теплоты образования на единицу  $PNC_2$  должны быть одинаковыми, независимо от степени полимеризации. Эти выводы хорошо согласуются с экспериментальными данными, показывая, что описание в виде модели из отдельных сегментов с трехцентровыми  $\pi$ -связями является очень хорошим приближением\*.

Аналогичная ситуация может возникнуть и в других молекулах, в которых  $\pi$ -связи образуются за счет взаимного перекрывания  $p$ - и  $d$ -орбит. Так, в сульфонах (I) две  $\pi$ -связи  $S=O$  могут рассматриваться как, в основном, независимые друг от друга.



и можно также пренебречь сопряжением (в химическом смысле) между ненасыщенными группами R и  $\pi$ -связями S=O. Совершенно иначе обстоит дело в ненасыщенном кетоне (II); в этом случае  $\pi$ -связь C=O является *p*л: *p* $\pi$ -связью и *p*-орбита атома углерода будет перекрываться и взаимодействовать с *p*- или  $\pi$ -орбитой соседней группы R.

В обычных химических символах отличие между  $\text{рл}$ : $\text{рл}$  и  $\text{рл}:\text{рл}$ -связями маскируется тем, что мы используем для всех типов связей простые черточки, это приводит ко многим недоразумениям в органической химии, где нужно четко отличать два типа ненасыщенности. Другим непосредственным следствием является то, что  $\text{дл}:\text{рл}$ -связей не могут приводить к ароматичности, так как связи такого типа не склонны к существенному сопряжению.

\* \* \*

Из изложенных соображений можно сделать некоторые выводы:

1. Основной целью попытка рассмотрения сложных органических молекул вообще, и сопряженных систем в частности, при помощи квантово-механических методов, является получение результатов, имеющих значение для химии. Поэтому критерием для оценки таких расчетов служит их практическая польза и мы должны быть готовы к введению существенных допущений, как бы грубы они не были, если только они приводят к полезным выводам.

\* См. по этому поводу также работы Е. М. Шусторовича, Ж. структ. химии, 3, 218 (1962); 4, 773 (1963) (Прим. перев.).

2. По этой же причине, применение методов «группы 1» для молекул такого типа представляется бесполезной тратой времени; для этих методов даже самые простые молекулы остаются задачей неразрешимой сложности.

3. С другой стороны, параметрические подходы «группы 2» оказались и полезными и успешными; факты указывают на возможность дальнейшего повышения их ценности путем более обоснованного выбора параметров, встречающихся в них.

4. К сожалению, имеется тенденция пользоваться методами, которые не обоснованы ни теорией, ни опытом, просто на том основании, что аналогичные методы оказались в ряде случаев пригодными, несмотря на то, что эти случаи были особыми.

5. Наиболее обещающим направлением является использование простых методов теории возмущений (там, где они применимы) и метода Попла с соответствующим подбором интегралов межэлектронного отталкивания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
2. J. A. Pople, J. Phys. Chem., **61**, 6 (1957).
3. R. Pariser, R. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
4. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4493 (1950).
5. M. J. S. Dewar, C. E. Wulfman, J. Chem. Phys., **29**, 158 (1958); M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron, **5**, 166 (1959).
6. W. Moffitt, Proc. Roy. Soc., **A210**, 245 (1951).
7. M. J. S. Dewar, N. L. Hojvat, J. Chem. Phys., **34**, 1232 (1961).
8. M. J. S. Dewar, N. L. Hojvat, Proc. Roy. Soc., **A264**, 431 (1961).
9. M. J. S. Dewar, N. L. Sabelli, J. Phys. Chem., **66**, 2310 (1962).
10. W. Kolos, J. Chem. Phys., **27**, 592 (1957).
11. A. Julg, J. chim. phys., **57**, 19 (1960); A. Julg, P. Francois, Там же, **57**, 63, 490 (1960); A. Julg, M. Bonnet, Там же, **57**, 434 (1960).
12. K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys., **34**, 326 (1962).
13. P. O. Löwdin, Proceedings of the Symposium on Molecular Physics, Nikko, Japan, 1953.
14. D. P. Craig, Proc. Roy. Soc., **A200**, 474 (1950).
15. W. Moffitt, J. Chem. Phys., **22**, 320, 1820 (1954).
16. R. Pariser, Там же, **24**, 250 (1956).
17. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **A192**, 16 (1947).
18. J. A. Pople, Там же, **68**, 81 (1955).
19. H. C. Longuet-Higgins, R. G. Sowden, J. Chem. Soc., **1952**, 1404.
20. E. Heilbronner, в книге Non-Benzenoid Aromatic Compounds, D. Ginsberg, ed., Interscience Publ., New York, 1959, стр. 171.
21. M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Phys. Soc., **A67**, 795 (1954).
22. A. Clag, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer, Berlin, 1941.
23. G. W. Wheland, D. E. Mann, J. Chem. Phys., **17**, 264 (1949).
24. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York, 1961 (готовится русский перевод).
25. M. J. S. Dewar, W. H. Poesche, неопубликованные данные.
26. M. J. S. Dewar, T. Mole, E. W. T. Warford, J. Chem. Soc., **1956**, 3581.
27. M. J. S. Dewar, R. J. Sampson, Там же, **1956**, 2780; **1957**, 2946.
28. M. J. S. Dewar, A. R. Lepley, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4560 (1961); M. J. S. Dewar, H. Rogers, Там же, **84**, 395 (1962).
29. M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3341, 3345, 3350, 3353, 3355, 3357 (1952).
30. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., **A233**, 233 (1955); J. A. Pople, P. Schofield, **A233**, 241 (1955).
31. P. O. Löwdin, Phys. Rev., **97**, 1509 (1955).
32. M. J. S. Dewar, N. L. Sabelli, неопубликованные данные.
33. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **29**, 244 (1958).
34. M. J. S. Dewar, Hyperconjugation, Ronald Press, New York, 1962 (готовится русский перевод).
35. J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., **A198**, I, 14 (1949).
36. M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., **1959**, 997.
37. M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, Там же, **1960**, 2423.