

УДК 541.20

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ И КОНФОРМАЦИОННЫХ ЭНЕРГИЙ

В. Г. Дашевский

Рассмотрено приближение МО ЛКАО в хартри-фоковской задаче для многоэлектронных систем и приведены уравнения Рутана, на различных «упрощениях» которых основывается большинство современных полуэмпирических методов расчета электронной структуры многоатомных молекул. Изложены наиболее популярные полуэмпирические схемы, позволяющие предсказать геометрию молекулы и вычислить ряд связанных с ней свойств: конформационные энергии, барьеры внутреннего вращения и энергии образования. Обсуждены возможности и пределы применимости этих методов.

Библиография — 171 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2097
II. Уравнения Рутана и возможные пути их «упрощения»	2099
III. Простой метод Хюккеля	2104
IV. Расширенный метод Хюккеля	2107
V. Методы нулевого дифференциального перекрытия	2111
VI. Применение локализованных орбиталей в полуэмпирических расчетах	2122

I. ВВЕДЕНИЕ

Геометрия основного состояния молекулы представляет не только чисто структурный, но и, в широком смысле слова, химический интерес. Действительно, с геометрией связаны термодимические свойства молекул — разности энергий поворотных изомеров, барьеры внутреннего вращения, теплоты образования, гидрирования, структурной изомеризации; частоты колебательных спектров многоатомных молекул, поглощение в микроволновом диапазоне, обусловленное переходами с одного вращательного уровня на другой, и даже электронные спектры находятся в прямой зависимости от геометрии; наконец, в реакциях, особенно органических, роль пространственного фактора лишь в редких случаях бывает пренебрежимо малой. Неудивительно поэтому, что расчеты геометрии молекул, конформаций и энергий, связанных с конформационны-

ми переходами, занимают важное место в современных теоретических исследованиях.

В этом обзоре речь пойдет о расчетах длин связей, валентных углов и конформаций, в основном, органических многоатомных молекул. Если имеется способ вычисления полной энергии молекулы, то понятно, что равновесной геометрии отвечает глобальный (или абсолютный) минимум полной энергии, выраженной через независимые геометрические параметры, в частности, длины связей, валентные углы и углы вращения. Поверхность полной энергии может иметь и не один, а несколько минимумов, и в тех случаях, когда эти минимумы возникают при изменении углов вращения вокруг связей, говорят, что им соответствуют устойчивые конформеры. Разность энергий конформеров определяет равновесие их в газовой фазе (когда взаимодействиями между молекулами можно пренебречь), а седловые точки поверхности полной энергии, возникающие на пути от одного минимума к другому, соответствуют барьерам внутреннего вращения или инверсии, измеряемым с помощью различных физико-химических методов.

До середины 60-х годов практически единственным методом расчета геометрии и конформационных энергий была классическая модель молекулы, которая рекомендует представлять потенциальную энергию в виде суммы нескольких вкладов: энергии деформации валентных связей и углов, торсионных напряжений и пр. Эта модель имеет несколько наименований: механическая модель молекулы, модель молекулярного силового поля, или модель Хилла — Вестгеймера — Китайгородского — Хендриксона — Виберга, по имени авторов, внесших наиболее существенный вклад в ее становление и развитие¹⁻⁵. С помощью механической модели были проведены многочисленные расчеты конформаций органических молекул (обзор их имеется в работах⁶⁻⁸), макромолекул и биополимеров⁹⁻¹², а также расчеты энергий образования молекул из атомов¹³⁻¹⁵, частот колебательных спектров многоатомных молекул^{16, 17} и т. д. Нет сомнения, что эта простая модель еще долгое время будет мощным инструментом в руках физико-химиков: может быть, на современном этапе развития теоретической химии она так же необходима, как лет 15 назад (когда расчетные методы находились в рудиментарном состоянии) были необходимы пространственные модели молекул. Однако следует иметь в виду, что механическая модель молекулы не может быть строго обоснована с помощью фундаментальных законов физики — она не вытекает непосредственно из уравнения Шредингера, и константы ее подбираются чисто эмпирическим путем. Хотя предсказательная сила этой модели очень велика, тот факт, что природа взаимодействий электронов и ядер поглощена в эмпирических постоянных, часто оставляет чувство неудовлетворенности.

В последнее десятилетие широкое распространение получили квантовомеханические методы расчета — как полуэмпирические, так и неэмпирические (расчеты *ab initio*). Это связано прежде всего с созданием эффективных алгоритмов вычисления квантовомеханических интегралов, разработкой новых полуэмпирических методов; наконец, с развитием вычислительной техники (впрочем, ЭВМ необходимы и для расчетов с помощью механической модели) и созданием Международного обменного фонда программ по квантовой химии. Квантовомеханические методы базируются на приближенном отыскании решений уравнения Шредингера, причем в полуэмпирических методах многими интегралами пренебрегают, а многие — параметризуют с помощью экспериментальных данных. Конечно, расчеты *ab initio*, в которых не используется никаких констант, кроме фундаментальных физических постоянных — e , m

и \hbar (заряда, массы электрона и постоянной Планка), предпочтительны с любой точки зрения, однако быстроедействие и память современных ЭВМ позволяют проводить такого рода расчеты только для относительно простых молекул. Отсюда и необходимость в разработке полуэмпирических методов, дающих возможность за относительно небольшое машинное время и с помощью не очень сложных программ получить важные для химика результаты.

II. УРАВНЕНИЯ РУТАНА И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИХ «УПРОЩЕНИЯ»

Нерелятивистское «электронное» уравнение Шредингера для молекулы, содержащей N электронов, можно записать в виде

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

где $\Psi \equiv \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ — волновая функция, зависящая от пространственных и спиновых координат электронов (x_i), E — энергия, H — электронный гамильтониан, представляющий собой сумму (2) операторов кинетической энергии электронов, потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам и потенциальной энергии взаимного отталкивания электронов. В уравнении (2) использованы атомные единицы, в которых $m=e=\hbar=1$; тогда полученные собственные значения оператора энергии H также будут выражены в атомных единицах, или хартри ($1 \text{ а. е.} \equiv 1 \text{ хартри} = 27,210 \text{ эв} = 627,46 \text{ ккал/моль}$). Далее Z , R и r в (2) означают, соответственно, заряд ядра, расстояние между электроном и ядром и расстояние между электронами; индексы i и j относятся к электронам, а индекс α — к ядрам; ∇_i^2 — оператор Лапласа для i -го электрона.

Заметим, что электронное уравнение Шредингера возникает в приближении Борна — Оппенгеймера, согласно которому движения электронов и ядер в молекуле можно с достаточной большой точностью рассматривать как независимые. Однако чтобы получить полную энергию молекулы, необходимо к собственному значению E электронного уравнения (1) добавить потенциальную энергию отталкивания ядер V_{nn} , выражаемую формулой:

$$V_{nn} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta (\neq \alpha)} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}, \quad (3)$$

где индексы α и β относятся к ядрам. Таким образом, приближение Борна — Оппенгеймера позволяет решать задачу квантовомеханического расчета молекулы при закрепленных ядрах, а их взаимодействие учесть уже после «электронного» расчета.

Трудность решения уравнения (1) с гамильтонианом (2) связана главным образом с большим числом независимых переменных и наличием слагаемых вида $1/r_{ij}$. Модель независимых электронов (модель Хартри — Фока) позволяет значительно упростить задачу, введя для каждого электрона усредненный потенциал \bar{V}_i , создаваемый другими электронами и ядрами. Тогда вместо (2) можно написать

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \bar{V}_i \right] = \sum_{i=1}^N h_i^{\text{эфф}}. \quad (4)$$

Хорошо известно, что полная энергия, рассчитанная в приближении самосогласованного поля (Хартри — Фока) существенно отличается от

истинной полной энергии, что обусловлено пренебрежением «мгновенными» взаимодействиями электронов (или столкновениями): для молекулы этана, например, это отличие составляет $0,8 \text{ а. е.}$, или $\approx 500 \text{ ккал/моль}^{18}$ (!). Но многие свойства молекул достаточно хорошо передаются хартри-фоковским расчетом. Заранее отметим, что длины связей, валентные углы, углы вращения, разности энергий поворотных изомеров и барьеры внутреннего вращения могут быть получены в рамках модели независимых электронов (имеются в виду неэмпирические расчеты с большими базисами) с точностью, лишь незначительно уступающей точности лучших экспериментов. Поэтому мы будем рассматривать приближение самосогласованного поля как почти точное уравнение Шредингера для молекулы и с ним будем сопоставлять различные полуэмпирические методы.

Решение хартри-фоковской задачи обычно ищут в виде спин-орбиталей (СМО) ψ . При этом каждую СМО представляют в виде произведения $\psi_i(x_p)\sigma_i$, где $\psi_i(x_j) \equiv \psi_i$ — i -я молекулярная орбиталь (МО), зависящая только от пространственных координат x_j j -го электрона, σ_i — спиновая координата, принимающая одно из двух значений $\eta_+(j)$ или $\eta_-(j)$. Молекулярная орбиталь ψ_i представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) $\varphi_v \equiv \varphi_v(x_j)$, т. е.

$$\psi_i = \sum_v c_{iv} \varphi_v. \quad (5)$$

Обозначая i -ю СМО j -го электрона со спиновой координатой $\eta_+(j)$ через $\psi_i(j) = (\sum_v c_{iv} \varphi_v) \eta_+(j)$, а со спиновой координатой $\eta_-(j)$ — через $\bar{\psi}_i(j) = (\sum_v c_{iv} \varphi_v) \eta_-(j)$, запишем для молекулы с замкнутой электронной оболочкой (число электронов N четно) приближенную волновую функцию Ψ в виде антисимметризованного произведения СМО, или слетеровского детерминанта

$$\Psi = A \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \bar{\psi}_1(1) & \bar{\psi}_1(2) & \dots & \bar{\psi}_1(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\frac{N}{2}}(1) & \psi_{\frac{N}{2}}(2) & \dots & \psi_{\frac{N}{2}}(N) \\ \bar{\psi}_{\frac{N}{2}}(1) & \bar{\psi}_{\frac{N}{2}}(2) & \dots & \bar{\psi}_{\frac{N}{2}}(N) \end{vmatrix} \equiv A |\psi_1 \bar{\psi}_1, \dots, \psi_{\frac{N}{2}} \bar{\psi}_{\frac{N}{2}}| = A \left(1, \bar{1}, \dots, \frac{N}{2}, \bar{\frac{N}{2}} \right), \quad (6)$$

где A — нормировочный коэффициент, определяемый из условия $\int \Psi \Psi^* d\tau = 1$.

Вариационный метод МО ЛКАО приводит к уравнениям Рутана^{19, 20}, которые дают возможность определить коэффициенты c_{iv} , т. е. долю участия каждой атомной орбитали в молекулярных орбиталях:

$$\sum_v F_{\mu v} c_{iv} = E_i \sum_v S_{\mu v} c_{iv}, \quad (7)$$

где E_i — орбитальные энергии, или собственные значения МО, $S_{\mu v}$ — интегралы перекрывания,

$$S_{\mu v} = \int \varphi_\mu^* \varphi_v d\tau, \quad (8)$$

$F_{\mu v}$ — матричные элементы оператора Фока. Для них справедливы выражения

$$F_{\mu v} = H_{\mu v} + G_{\mu v}, \quad (9)$$

где

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum V_{\alpha}(r) \right] \varphi_{\nu} d\tau, \quad (10)$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma/\nu\lambda) \right], \quad (11)$$

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \int \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) (r_{12})^{-1} \varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (12)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{занят}} c_{i\lambda}^* c_{i\sigma} \quad (13)$$

(φ_{μ}^* является комплексно-сопряженной функцией по отношению к φ_{μ}).

В уравнениях (10) — (13) $H_{\mu\nu}$ — матричные элементы одноэлектронного гамильтониана, включающие кинетическую и потенциальную энергии. Потенциальная энергия, в соответствии с основной идеей самосогласованного поля, представляет собой энергию эффективного электростатического поля $\sum V_{\alpha}(r)$, создаваемого ядрами и другими электронами (суммирование проводится по всем ядрам α); $G_{\mu\nu}$ — матричные элементы эффективного потенциала, возникающего в результате межэлектронного взаимодействия; зависимость $G_{\mu\nu}$ от молекулярных орбиталей определяется через матрицу заселенности (матрицу порядков связей) $P_{\lambda\sigma}$, в которой суммирование проводится только по занятым молекулярным орбиталям (коэффициент 2 указывает на то, что каждая орбиталь дважды занята).

Из (13) видна идея самосогласования: матрица заселенности зависит от МО, в то время как уравнение (7) предназначено для определения коэффициентов МО. Самосогласование заключается в поиске таких коэффициентов, при которых эти уравнения удовлетворяются. На практике самосогласование осуществляется с помощью итерационных процедур.

Орбитальные энергии E_i являются корнями векового уравнения

$$|F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0, \quad (14)$$

а полная электронная энергия дается выражением

$$E_{\text{эл.}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} - F_{\mu\nu}). \quad (15)$$

Учитывая, что (15) является решением лишь «электронного» уравнения Шредингера, для нахождения полной энергии E молекулы к энергии электронов следует добавить еще энергию взаимодействия ядер. Поэтому

$$E = E_{\text{эл.}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} / R_{\alpha\beta}. \quad (16)$$

Заметим, что матричные элементы $G_{\mu\nu}$ обычно выражают через кулоновские $K_{\mu\nu}$ и обменные $I_{\mu\nu}$ операторы, т. е.

$$G_{\mu\nu} = I_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}/2, \quad (17)$$

где явные выражения $I_{\mu\nu}$ и $K_{\mu\nu}$ могут быть легко найдены из уравнений (11) — (13). Записывая теперь матричные элементы оператора кинетической энергии $T_{\mu\nu}$ из (10) в виде

$$T_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* |-\nabla^2/2| \varphi_{\nu} d\tau, \quad (18)$$

приходим к матричной форме уравнений Рутана

$$F c_i = (H + G) c_i = (T + \sum_a V_a + I - K/2) c_i = E_i S c_i \quad (19)$$

где F, H, G, T, V_a, I, K, S — матрицы, элементы которых обсуждались выше, c_i — столбец матрицы c_{vi} .

Несколько слов о базисах, применяемых в квантовомеханических расчетах. Ограниченный (минимальный) базисный ряд соответствует $1s$ -орбиталям атомов $H, 1s, 2s$ и $2p$ ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) — орбиталям атомов C, N, O и т. д. В расширенных базисах могут быть использованы две или несколько функций $1s, 2s$ и т. п. типов (т. е. могут быть различные орбитальные экспоненты), а также поляризационные функции, например, функции d и f -типов для атомов C . Понятно, что чем больше базисный ряд, тем лучшее приближение к хартри-фоковскому пределу удается получить.

В полуэмпирических расчетах обычно используют валентный базис: в этом случае электроны внутренних оболочек относят к остову и предполагают, что они вносят поправку в электростатическое поле, создаваемое ядром. Более того, в π -электронных теориях полагают, что все σ -электроны относятся к остову, и исследуют свойства только π -электронной системы.

Итак, первое и наиболее важное «упрощение» уравнений Рутана заключается в том, что в полуэмпирических теориях обычно используют валентное приближение. Как в этом случае изменяется структура уравнений? Очевидно, формулу (10) для эффективного гамильтониана $H_{\mu\nu}$ можно тогда переписать в виде

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A V_A(r) \right] \varphi_\nu d\tau, \quad (20)$$

где стоящий под знаком интеграла оператор представляет собой эффективную потенциальную энергию электростатического поля атомных остовов $V_A(r)$, просуммированную по всем атомам A , принадлежащим молекуле; под остовом атома понимается ядро атома A вместе с электронами внутренних оболочек этого атома. Поэтому, в отличие от зарядов ядер Z_α и Z_β , для зарядов остова имеет смысл принять обозначение Z'_A и Z'_B , и вместо (16) будем иметь:

$$E = E_{\text{эл.}} + \sum_{A>B} Z'_A Z'_B / R_{AB} \quad (16a)$$

В большинстве полуэмпирических методов в качестве АО используются функции слетеровского типа

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (21)$$

где n, l и m — квантовые числа (главное, азимутальное и магнитное), а r, θ и φ — сферические координаты электрона. Для радиальной части R_{nl} при $n \leq 3$ справедливо выражение

$$R_{nl}(r) = (2\xi)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\xi r). \quad (22)$$

где ξ — орбитальная экспонента. Характеризующие же угловое распределение сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ выражаются через полиномы Лежандра. В соответствии с идеей Слетера, орбитальные экспоненты представляются в виде

$$\xi = (Z - s)/n^*, \quad (23)$$

где Z — заряд ядра, s — константа экранирования и n^* — эффективное главное квантовое число. Значения s и n^* для орбиталей, используемых в квантовомеханических расчетах молекул, табулированы и приведены в ряде монографий^{21–23}.

Дальнейшие «упрощения» уравнений Рутана связаны с пренебрежением теми или иными интегралами в (10) — (11) и параметризацией ряда других интегралов. В этом не было бы особой необходимости, если бы не большой объем вычислений, обусловленный тем, что общее число интегралов, как это трудно заключить из выражения (11), имеет порядок N^4 , где N — число базисных орбиталей. Если же речь идет о вычислении равновесной геометрии, соответствующей абсолютному минимуму энергии, или о вычислениях барьеров внутреннего вращения, то расчеты энергии должны быть повторены несколько, а иногда и много раз (необходимо варьировать геометрические параметры). Полуэмпирические методы позволяют, за счет пренебрежения некоторыми интегралами, уменьшить время расчета на ЭВМ (типа БЭСМ-6) «полной» энергии молекулы при фиксированной геометрии до нескольких минут, и тогда появляется реальная возможность исследовать различные конформации для большой совокупности молекул.

Эволюцию квантовой химии можно рассматривать как постепенный переход от простых методов к более сложным, учитывающим большее число интегралов, причем с годами все явственнее проявляется стремление получить как можно лучшее приближение к хартри-фоковскому пределу даже для органических молекул «средних» размеров. В качестве примера укажем неэмпирические расчеты электронной структуры молекул пиррола, пиридина и пиразина, выполненные Клементи и Дэвисом^{24, 25}.

Конечно, лет 10—15 назад такие расчеты были технически невыполнимы, и единственным объектом приложения уравнений Рутана были двухатомные молекулы. Исследования электронной структуры больших ненасыщенных органических молекул проводили обычно простым методом Хюккеля^{26, 27} с гипотезой о σ — π -разделении. Затем приобрели популярность более сложные π -электронные схемы, в частности, метод Паризера — Парра — Попла (PPP)^{28, 29}, в котором учитывалось достаточно большее число интегралов, но σ -электроны по-прежнему относились к остову. Следующим значительным шагом явилось включение в расчетную схему σ -электронов в рамках расширенного метода Хюккеля³⁰. Наконец, появились методы, использующие валентное приближение и связанные с частичным или полным пренебрежением дифференциальным перекрыванием^{22, 31–34}. Поскольку неэмпирические расчеты по методу Рутана для достаточно большого базиса дают, как мы указывали, надежные предсказания геометрических параметров и барьеров внутреннего вращения, неудивительно, что по мере совершенствования полуэмпирических теорий все более возрастала их роль в расчетах геометрии многоатомных молекул.

Следует отметить, что параллельно с методами МО ЛКАО развивались и методы, основанные на локализованных орбиталях и ведущие свое происхождение от «старинного» метода валентных связей³⁵. Еще в начале 50-х годов Леннард-Джонс и Холл^{36–38} показали, что унитарные преобразования МО сохраняют слетеровский детерминант и позволяют выразить локализованные МО через делокализованные (молекулярная волновая функция при этом остается неизменной). На основе представлений, развитых Леннард-Джонсом и Холлом, и независимо от них Фоком³⁹, возникла теория разделенных электронных пар^{40–43}, в которой волновая функция представляется в виде антисимметризованного про-

изведения двухэлектронных функций (биорбиталей или геминалей). Хотя для таких функций удалось получить уравнения, близкие по смыслу к уравнениям Рутана, в конкретных расчетах долгое время не было заметного прогресса. Лишь сравнительно недавно методы, основанные на локализованных орбиталях, стали широко применять как в неэмпирических, так и в полуэмпирических расчетах.

В следующих разделах полуэмпирические методы рассмотрены в порядке возрастания их сложности. В самых простых методах (методах хюккелевского типа), в которых явным образом не учитываются межэлектронные взаимодействия, используется лишь несколько наиболее важных интегралов; поскольку же эти интегралы по своему смыслу слишком далеки от интегралов, входящих в уравнения Рутана, их приходится параметризовать с помощью опытных величин (параметры чаще всего находят в результате сравнения рассчитанных свойств простых молекул с опытными данными). Более сложные методы, в которых межэлектронное взаимодействие учитывается в явной форме (методы нулевого или частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием), требуют вычисления значительно большего числа интегралов и проведения процедуры самосогласования. Наконец, в последнем разделе рассмотрены расчеты с локализованными МО, которые в принципе уже выходят за рамки хартри-фоковского приближения. Заметим, что мы не ставим перед собой задачу исследовать, в каких случаях и для каких молекулярных характеристик следует применять тот или иной метод; мы преследуем более скромную цель — обсудить получаемые с помощью различных методов результаты расчета геометрии молекул и конформационных энергий и дать сравнительную оценку надежности и точности этих методов.

III. ПРОСТОЙ МЕТОД ХЮККЕЛЯ

Простой метод Хюккеля применяют для исследования электронного строения ненасыщенных систем в π -электронном приближении. Идеология этого метода весьма проста. Если рассмотреть уравнения Хартри — Фока для π -электронов и провести процедуру самосогласования, то молекулярные орбитали будут являться решениями уравнения (9), в котором матричные элементы $F_{\mu\nu}$ можно рассматривать как постоянные величины, а именно

$$F_{\mu\mu} = \alpha_{\mu}; \quad F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} \quad (24)$$

Величина α_{μ} называется кулоновским интегралом, величина $\beta_{\mu\nu}$ — резонансным.

В методе Хюккеля α_{μ} и $\beta_{\mu\nu}$ обычно рассматривают как эмпирические параметры. Кроме того, полагают, что матрица интегралов перекрывания совпадает с единичной матрицей, а резонансные интегралы, соответствующие валентно не связанным атомам, принимаются равными нулю. Поскольку в методе Хюккеля межэлектронное взаимодействие не учитывается явно, отпадает необходимость в сложной процедуре самосогласования. Решение задачи теперь сводится к нахождению корней векового уравнения (14) и определению коэффициентов МО.

Не останавливаясь на дальнейших упрощениях, которые вводят для π -электронных систем, и на способах оценки параметров α_{μ} и $\beta_{\mu\nu}$, заметим лишь, что этот метод непригоден для полного расчета геометрии молекул. Однако в ряде случаев из эмпирических соотношений «длина связи — порядок связи», бывших особенно популярными лет 15 назад, можно вынести суждения, например, о длинах связей С—С в конденсированных ароматических системах, таких как нафталин, фенантрен и пр.

Обычно метод Хюккеля применяют к молекулам, сопряженная система которых расположена в одной плоскости. При этом если длина связи, являющейся проводником сопряжения (например, центральной связи С—С в дифениле), изменяется благодаря отталкиванию валентно не связанных атомов, то для резонансного интеграла используют следующее соотношение

$$\beta = k\beta_0, \quad (25)$$

где β_0 — «стандартное» значение резонансного интеграла и k — постоянная, изменение которой в зависимости от длины связи С—С приведено в табл. 1. Если же отталкивание валентно не связанных атомов приводит

ТАБЛИЦА 1
Зависимость резонансного интеграла (25) от междядерного расстояния

Å	k^{14}	k^{15}	Å	k^{14}	k^{15}
1,20	1,71	1,38	1,45	0,83	0,91
1,33	1,23	1,11	1,54	0,57	0,78
1,397	1,00	1,00			

к потере компланарности системы, то вводится поправка на резонансный интеграл той связи, относительно которой происходит поворот частей молекулы. Резонансный интеграл рассматривается в этом случае как функция от угла поворота и вычисляется по формулам

$$\beta_\varphi = \beta_{\varphi=0} \cos \varphi \quad (26)$$

и

$$\beta_\varphi = \beta_{\varphi=0} \cos^2 \varphi, \quad (27)$$

где φ — угол поворота (например, угол между плоскостями фенильных колец в дифениле). Формулы (26) и (27) основываются на отмеченной Маллиkenом^{41–46} пропорциональности резонансного интеграла и интеграла перекрывания; впервые они были применены, по-видимому, в работах^{47, 48}.

Надо заметить, что выражения подобного типа ни по точности, ни по степени их обоснованности не отличаются от эмпирических выражений, используемых в классических расчетах^{49, 50}, где аналогом резонансного интеграла является эмпирическая постоянная U_0 . Попытки получить более сложные формулы для резонансного интеграла в рамках простого метода Хюккеля также нельзя рассматривать как достаточно обоснованные. Укажем, в частности, предложенное в работе⁵¹ соотношение

$$\beta = \beta_0 \frac{S/(1+S)}{S_0/(1+S_0)}, \quad (28)$$

вытекающее из «магической» формулы Маллиkenа⁴⁶ (S и S_0 — интегралы перекрывания).

Адриан⁵² вычислил равновесные конформации радикала трифенилметила (I), дифенила (II), *цис*-стильбена (III), *цис*-азобензола (IV) и радикала *n,n'*-диметоксифенилазотокиси (V). Резонансные интегралы для связей С—С, вокруг которых происходит вращение, оценивались по Уэланду⁵³; полученные при этом зависимости β от φ оказались близкими к (27). В молекулах (I) — (V) с сопряжением конкурируют отталкивания валентно не связанных атомов. Взаимодействия Н...Н учитывались с

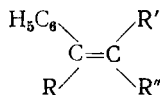
помощью потенциальной кривой Гиршфельдера и Линнетта⁵³, а взаимодействия С...Н — с помощью соотношения $f_{\text{С...Н}} = 2,3 f_{\text{Н...Н}}$ (взаимодействия атомов углерода не учитывались). Вычисленные углы поворота фенильных колец: (I) $\varphi = 32^\circ$, (II) $20^\circ < \varphi < 30^\circ$, (III) $30^\circ < \varphi < 40^\circ$, (IV) $\varphi > 40^\circ$, (V) $\varphi \approx 25^\circ$, неплохо согласуются с экспериментальными.

Гудвин и Мортон-Блэйк⁵⁵ попытались решить «обратную» задачу — получить параметры потенциала Н...Н, исходя из данных о равновесной конформации дифенила в парах (угол между фенильными кольцами $\varphi = 42^\circ$) и приближенного выражения для энергии сопряжения ϵ_π по отношению к системе двух изолированных бензольных колец⁵⁶

$$\epsilon_\pi = 0,196\beta^* \cos^2 \varphi,$$

Для β^* было принято значение $-32,5$ ккал/моль. Полученный в результате расчета потенциал Н...Н (разумеется, он не имеет минимума, поскольку учтено было лишь отталкивание) оказался несколько «жестче» других известных в литературе потенциалов. Это отчасти обусловлено пренебрежением взаимодействиями С...С и С...Н.

Фавини и Симонетта⁵⁷ рассмотрели конформации фенил- и метилзамещенных этиленов



(R, R' и R'' — атомы водорода или группы C_6H_5 и CH_3). Было принято, что идеальные валентные углы этилена и его производных соответствуют sp^2 -гибридизации атомов углерода и равны 120° . Для вычисления длин связей С—R, С—R' и т. д. была применена следующая итерационная процедура: для некоторой стандартной геометрии в хюккелевском приближении рассчитывали порядки связей и с помощью зависимости длины связи — порядок связи по Коулсону⁵⁸ определяли длины связи. Затем для найденной геометрии вычисляли резонансные интегралы β , вновь находили порядки и длины связей и т. д., пока изменения длин связей не становились меньшими 0,005 Å. Повороты фенильных колец относительно плоскости этиленовой системы учитывали с помощью формулы (26). Наконец, энергию взаимодействия валентно не связанных атомов рассчитывали с использованием потенциалов Китайгородского⁵⁹.

Наиболее интересными результатами расчета являются углы поворота фенильных колец относительно плоскости этиленовой системы (искажения валентных углов оказались за пределами точности расчета). Для 20 соединений указанного типа были получены углы поворота от 17° до 60° . В другой работе итальянских авторов⁶⁰ подобным же образом была рассчитана равновесная конформация молекулы *транс*- $\alpha\beta$ -дицианостильбена. К сожалению, для подавляющего большинства этих соединений до сих пор отсутствуют надежные структурные данные.

Проблема вращения вокруг связей — проводников сопряжения исследовались не только простым методом Хюккеля. Дьюар и Харджет⁶¹ предложили метод оценки резонансных интегралов по термодимическим данным и, используя потенциалы Бартелла⁶², нашли двугранный угол $\varphi = 40^\circ$ в дифениле, что превосходно согласуется с опытом⁶³ ($\varphi = 42^\circ$). Сканке⁶⁴ разработал параметризацию метода нулевого дифференциального перекрывания для π -электронов (фактически для метода PPP), которая позволила с хорошей точностью предсказать конформации различных фторзамещенных дифенилов⁶⁵. Как известно, в этом ряду соединений двугранный угол между фенильными кольцами увеличивается при введении заместителей в положения 2 и 6, достигая максимума для

декафтордифенила ⁶⁶—70°. Эта тенденция проявляется и в расчете, учитывающем невалентные взаимодействия и π -электронную энергию. Подобный подход, но уже с использованием валентного приближения CNDO (см. раздел V), применил Секигава ⁶⁷ для исследования конформаций нитрозамещенных нафталинов и некоторых других соединений подобного типа. Результаты его расчетов практически не отличаются от результатов, полученных для этих же соединений с помощью механической модели молекулы ⁴⁹.

В рассмотренных примерах в конечном счете используются эмпирические модельные методы, поскольку поиск равновесных конформаций базируется на рассмотрении невалентных взаимодействий. Только энергии сопряжения, порядки связей и некоторые другие величины оцениваются с помощью полуэмпирических методов квантовой химии. Собственно квантовомеханическими следовало бы называть лишь те расчеты, которые дают полную энергию молекулы. Тогда оптимальные конформеры, как уже указывалось, должны соответствовать минимумам полной энергии; теплота изомеризации равна разности полных энергий изомеров и т. д. В дальнейшем мы будем рассматривать параметрические методы, позволяющие оценивать полную энергию молекулы.

IV. РАСШИРЕННЫЙ МЕТОД ХЮККЕЛЯ

В расширенном методе Хюккеля (ЕНМ \equiv Extended Hückel Method) используют валентное приближение и предполагают, что матричные элементы оператора Фока $F_{\mu\nu}$ не зависят от коэффициентов МО, т. е.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{эфф}}. \quad (29)$$

Сравнение (29) с уравнениями (9)—(13) показывает, что в ЕНМ, во-первых, явно не учитывается взаимодействие электронов (11) и, во-вторых, эффективный одноэлектронный гамильтониан учитывает как кинетическую энергию электронов, так и влияние на них электростатического поля остава; при этом не делается никакого разделения этих двух совершенно различных по природе эффектов. В отличие же от простого метода Хюккеля (24), ЕНМ учитывает все недиагональные элементы одноэлектронного гамильтониана. Это обстоятельство очень важно в конформационном анализе: именно благодаря тому, что недиагональные элементы неодинаковы в разных конформациях таких молекул, как, например, *n*-бутан, эти конформации имеют разные энергии. Еще одним достоинством ЕНМ является то, что он учитывает все валентные электроны молекулы, тогда как методы, применявшиеся до 60-х годов, как правило, ограничивались учетом лишь π -электронов, включая σ -электроны в остов.

Хоффманн ⁶⁸, продемонстрировавший большую предсказательную силу этого метода, предложил использовать в качестве диагональных матричных элементов $H_{\mu\mu}$ потенциалы ионизации соответствующих валентных состояний атомов, взятые с обратным знаком. В частности, для молекул углеводородов Хоффманн использовал следующие величины: $H_{\mu\mu}(1s \text{ H}) = -313,6 \text{ ккал/моль}$, $H_{\mu\mu}(2s \text{ C}) = -493,5 \text{ ккал/моль}$ и $H_{\mu\mu}(2p \text{ C}) = -262,9 \text{ ккал/моль}$ ^{69, 70}.

Для недиагональных матричных элементов $H_{\mu\nu}$ обычно используют соотношение Вольфсберга — Гельмгольца ⁷¹:

$$H_{\mu\nu} = 0,5K [H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}] \cdot S_{\mu\nu}, \quad (30)$$

где K — эмпирическая постоянная, $S_{\mu\nu}$ — интегралы перекрывания слетеровских орбиталей.

Выбор значения K является самым трудным моментом всей расчетной схемы⁷². Если принять приближение Малликена⁴⁶, то K должно быть равно единице. Но в этом случае расчеты для гомоядерных двухатомных молекул дают абсурдные результаты. Поэтому обычно принимают $K > 1$, а в работе Хоффманна и в ряде других работ, посвященных расчетам конформаций и конформационных энергий, значение K принималось равным 1,75.

Наряду с оценкой недиагональных элементов $H_{\mu\nu}$ по формуле (30), в которой используется средне-арифметическое значение диагональных элементов $H_{\mu\mu}$ и $H_{\nu\nu}$ иногда применяют и средне-геометрическое этих величин^{73, 74}:

$$H_{\mu\nu} = K \sqrt{H_{\mu\mu} H_{\nu\nu}} \cdot S_{\mu\nu}, \quad (31)$$

Формулу (31) можно считать в такой же степени обоснованной, как и (30). Коэффициент пропорциональности K в этом случае должен быть больше единицы, а наилучшее согласие с опытом получается при $K = 1,75$.

Представляет интерес и попытка вообще обойтись без эмпирической постоянной K и представить недиагональные матричные элементы гамильтониана в виде⁷⁵:

$$H_{\mu\nu} = (2 - |S_{\mu\nu}|) S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})/2. \quad (32)$$

Вычисления в ЕНМ достаточно просты: они сводятся лишь к расчетам интегралов перекрывания $S_{\mu\nu}$, составлению матрицы H и решению системы уравнений

$$\sum_{\mu=1}^n [H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}] c_{\mu} = 0, \quad \nu = 1, 2, \dots, n, \quad (33)$$

где n — число атомных орбиталей. «Полная» энергия, с учетом двукратного заполнения каждого уровня, принимается равной сумме орбитальных энергий E_i занятых МО

$$E_{\text{полн.}} = 2 \sum_i E_i.$$

Машинное время, необходимое для оценки коэффициентов $c_{\mu\nu}$ и подсчета «полной» энергии, имеет тот же порядок величины, что и время вычисления эмпирических потенциальных функций. Так, расчет этана занимает всего лишь 10 сек.⁶⁸ Поэтому в рамках ЕНМ можно ставить задачи поиска минимума полной энергии и вычисления разностей энергий поворотных изомеров и барьеров внутреннего вращения.

Вернемся к параметризации Хоффманна⁶⁸ и посмотрим, к каким результатам в расчетах конформаций она приводит. Три конформации пропана — когда обе CH_3 -группы находятся в скрещенном положении относительно группы CH_2 (I), когда одна из них занимает скрещенное, а другая — заслоненное положение (II) и когда обе находятся в заслоненном положении (III) — имеют, согласно расчету, полные энергии —8022,32, —8016,69 и —8009,91 ккал/моль, откуда следует, что форма (I) является наиболее устойчивой. Но вычисленная разность энергии (I) и (II) составляет 5,63 ккал/моль, что значительно превышает ее экспериментальное значение⁷⁶. Из 12 конформаций n -бутана самой выгодной является *транс*-(или *анти*-) форма со скрещенным положением связей $\text{C}-\text{H}$, что согласуется с данными электронографического исследования⁷⁷. Однако барьер внутреннего вращения (разность энергий *цис*- и *транс*-форм) 27 ккал/моль, слишком велик по сравнению с экспериментальной величиной⁷⁸ 6,92 ккал/моль. Завышен и вычисленный барьер внутреннего вра-

щения в этане: 4,0 ккал/моль по сравнению с экспериментальными⁷⁹ 2,93 ккал/моль. Несколько завышены и вычисленные значения энергий изомеризации. Так, для изомеризации *n*-бутана в изобутан расчет дает 2,3 ккал/моль, тогда как опытное значение⁸⁰ — 1,6 ккал/моль.

Интересны результаты расчета конформаций циклоалканов. Как и большинство эмпирических теорий, ЕНМ дает для циклобутана минимум, соответствующий плоской форме. В циклопентане плоская форма невыгодна, но полукресло (C_2) выгоднее конверта (C_s) на 1,8 ккал/моль. Этот результат уже не согласуется ни с эмпирическими оценками, ни с данными электронографического исследования⁸¹, доказавшего равноправие этих форм и отсутствие торможения при псевдовращении. Что же касается циклогексана, то вычисленная разность энергий конформаций кресло и ванна (17,7 ккал/моль) примерно втрое превышает экспериментальную.

Работа Хоффманна была первой в потоке работ, посвященных предсказанию геометрии молекул и конформационных энергий, и многие рассматривали ее как очередной триумф квантовой химии. Другие авторы, напротив, считали, что точность предсказаний, даваемая ЕНМ, слишком мала; во всяком случае, она существенно уступает точности модельных методов, использующих атом-атом потенциалы. Последовавшие в дальнейшем хартри-фоковские расчеты конформаций простых молекул способствовали установлению умеренного отношения к ЕНМ: этот метод полезен для грубых конформационных расчетов, но дает неточные значения конформационных энергий, а в некоторых случаях и неверное отношение выгодных конформеров.

Как видно из приведенных выше примеров, ЕНМ в параметризации Хоффманна приводит к переоценке роли пространственного фактора. Расчеты конформационных энергий проведены Хоффманном для длин связей и валентных углов, заимствованных из эксперимента. Строго говоря, необходимо было искать минимум полной энергии по всем внутренним параметрам, в том числе валентным связям и углам. К сожалению, такая процедура не приводит к согласию с опытом: как видно из табл. 2, вычисленные геометрические параметры далеки от опытных*. Что же касается конформационных энергий, то с оптимизированной геометрией они получаются заниженными.

Итак, в методе Хоффманна оптимизация геометрии не дает согласия с опытом. Но, может быть, имеет смысл изменить параметризацию, с тем чтобы добиться лучшего согласия? Этого тоже никому не удалось сделать. Так, если для слетеровской экспоненты $1s$ Н принять значение 1,2 вместо 1,0, то расчет даст правильную величину барьера в этане, но сильное расхождение с опытом для разности энергий конформаций кресло и ванна в циклогексане.

В работах^{74, 83, 84} формализм ЕНМ сопоставлен с формализмом Рутана и указаны основные источники погрешностей ЕНМ. Согласно Аллену^{74, 84} значительная доля погрешности обусловлена изменением электростатического потенциала $\Sigma_A V_A(r)$ в (20) при деформациях валентных углов и вращениях вокруг связей. Поэтому, если для углеводородов ЕНМ работает удовлетворительно, то для молекул с большими избытками зарядов на атомах он часто предсказывает геометрию, существенно отличающуюся от экспериментальной. Так, для молекулы воды ЕНМ приводит к равновесному углу НОН 140°, тогда как экспериментальное значение этого угла 104,5°. По этой же причине ход потенциальной кривой

* В следующем разделе будет указана причина, по которой ЕНМ может давать разумные конформационные энергии, но совершенно непригоден для предсказания геометрии молекул (см. стр. 2117).

ТАБЛИЦА 2

Геометрические параметры, соответствующие минимуму энергии в ЕНМ^{68,87}

Молекула	Связь	Длина связи, Å		Валентный угол	Значение, угла	
		расчет	опыт		расчет	опыт
CH ₄	C—H	1,02	1,09			
H ₃ C—CH ₃	C—C	1,92	1,53			
	C—H	1,00	1,10			
	C=C	1,47	1,33			
H ₂ C=CH ₂	C—H	0,95	1,08	HCH	125°	
	C=C	1,52	1,33			
	C—H	0,92	1,08	HCH	120,7°	115,6°

внутреннего вращения в молекуле перекиси водорода оказывается противоположным экспериментальному.

Численное исследование зависимости недиагональных матричных элементов одноэлектронного гамильтониана от расстояния между атомами показало⁸³, что пропорциональность $H_{\mu\nu}$ и $S_{\mu\nu}$, выражаемая соотношением (30), выполняется с неплохой точностью лишь в случае, если АО φ_μ и φ_ν не являются ближайшими соседями (по-видимому, именно благодаря этому ЕНМ пригоден для конформационных расчетов). Однако для соседних атомов отклонения от пропорциональности велики, и за них ответственна кинетическая часть гамильтониана $(\varphi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_\nu)$, входящая в (10). Отличие константы K в соотношении Вольфсберга — Гельмгольца от единицы обусловлено прежде всего указанной непропорциональностью.

Несмотря на свои очевидные недостатки, ЕНМ широко применяется для теоретических исследований конформаций сходных по структуре молекул. Ван Эйк⁸⁵, проводя расчеты конформаций многочисленных карбоксильных кислот, пришел к заключению, что ЕНМ практически во всех случаях предсказывает для этих соединений правильную равновесную структуру; лишь вычисленные барьеры внутреннего вращения плохо согласуются с опытными. Расчеты конформационных энергий замещенных этана — фторэтана, 1,2-дифторэтана, этанола, цианоэтана, этиленгликоля, 2-фторэтанола и 1,2-дицианоэтана — были проведены Пахлером и Толленаером⁸⁶. Используя экспериментальные значения длин связей и валентных углов и принимая для слетеровской экспоненты $1s\text{H}$ значение 1,2, эти авторы получили хорошее согласие вычисленных и опытных барьеров вращения (при экспонентах 1,0 барьеры получаются на 30—80% завышенными). В полном согласии с опытом, расчет предсказывает предпочтительность *gauche*-форм 1,2-дифторэтана, этиленгликоля, 2-фторэтанола и 1,2-дицианоэтана. Но вычисленные разности энергии *gauche*- и *trans*-форм слишком велики по сравнению с экспериментальными.

Благодаря простоте программирования и небольшим затратам машинного времени, ЕНМ быстро завоевал популярность у биохимиков, исследующих конформационные состояния сложных биоорганических молекул. Так, в работе⁸⁷ были вычислены конформационные карты дипептидов — элементарных звеньев, из которых построены белковые молекулы; конформации аминокислот исследованы в работе⁸⁸; Лонг и Гольдштейн⁸⁹ предсказали конформации никотинамида и родственных ему амидов. Наконец, можно указать работы Кира⁹⁰, рассчитавшего конформации молекул многочисленных лекарственных соединений и провозгласившего начало нового направления в науке — квантовой фармакологии.

Пюльман^{91–93} применял ЕНМ для исследования конформаций нуклеозидов, фотодимеров тимина и некоторых других молекул, имеющих

отношение к компонентам нуклеиновых кислот. Наряду с задачами поиска наиболее выгодных конформеров, его интересовало и распределение зарядов на атомах. Полученные в результате расчетов заряды на атомах в нуклеозидах оказались слишком большими по абсолютной величине: хотя экспериментальных методов определения зарядов, как известно, нет, маловероятно, чтобы избыток зарядов на атомах кислорода β -D-рибозы и азотистых оснований достигал 1,5 электрона, как это предсказывает расчет.

Для получения более реалистичных значений зарядов и уточнения конформационных энергий была предложена итерационная процедура расширенного метода Хюккеля (ИЕМ)^{94, 95}. Не останавливаясь на деталях, связанных с применением этой процедуры, заметим, что ИЕМ позволяет получить разумные значения зарядов на атомах, а в некоторых случаях — и более надежные значения конформационных энергий. Но, поскольку время вычисления полной энергии заметно возрастает, а смысл гамильтониана по существу не меняется, ценность ИЕМ в конформационных расчетах уже не столь велика.

V. МЕТОДЫ НУЛЕВОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ

Попл³¹⁻³³ и Дьюар^{96, 97} с сотр. разработали в валентном приближении ряд полуэмпирических методов самосогласованного поля, которые по своему физическому смыслу близки к хартри-фоковской процедуре МО ЛКАО, но зато значительно проще ее и доступны многим химикам, в распоряжении которых имеются ЭВМ.

Самый трудоемкий этап в решении уравнений Рутана заключается в вычислении двухэлектронных интегралов (11), (12). Полуэмпирические схемы строятся с таким расчетом, чтобы частично или полностью избавиться от этой сложной процедуры. Но простое пренебрежение интегралами (11), (12) приводит к сильному изменению структуры уравнений Рутана: молекулярные орбитали ψ_i и орбитальные энергии E_i становятся неинвариантными по отношению к (1) преобразованиям координат — переносу и повороту осей и (2) изменению гибридизации: в частности, замена $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ -орбиталей атома С на гибридные sp^3 -орбитали даст иные решения уравнений. Если с нарушением гибридизационной инвариантности еще в некоторых случаях можно примириться, договорившись использовать МО определенного вида (так действуют в расчетах по ЕМ), то потеря инвариантности типа (1) попросту нетерпима. В самом деле, любой автор волен выбирать систему координат в молекуле так, как ему заблагорассудится, а неинвариантность по отношению к преобразованиям координатных осей делает невозможным сравнение результатов, полученных разными авторами. Идея методов нулевого дифференциального перекрывания ($ZDO \equiv$ Zero Differential Overlap) заключается в частичном или полном пренебрежении произведениями АО вида $\phi_\mu \phi_\nu$, $\mu \neq \nu$ и подборе таких приближений, которые оставляют уравнения Рутана инвариантными по отношению как к ортогональным преобразованиям базиса, так и к изменению гибридизации.

В методе полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием ($CNDO \equiv$ Complete Neglect of Differential Overlap)^{31, 32} интегралами вида (см. (12))

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = 0 \text{ при } \mu \neq \nu, \lambda \neq \sigma \quad (34)$$

пренебрегают, но предполагают, что

$$\gamma_{\lambda\mu} = (\lambda\lambda|\mu\mu) \neq 0. \quad (35)$$

При этом инвариантность уравнений Рутана нарушается, и только дальнейшие приближения восстанавливают ее. Прежде всего полагают,

что $\gamma_{\mu\nu}$ зависит только от типа атомов, к которым принадлежат орбитали φ_μ и φ_ν , но не от типа орбитали. Таким образом, γ_{AB} является мерой среднего отталкивания электронов валентных орбиталей атома А и атома В. Учитывая это допущение, а также (34) и (35), получим вместо (9) — (13):

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} P_{BB} \gamma_{AB}, \quad (36)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}, \quad (37)$$

$$P_{BB} = \sum_v^B P_{vv}, \quad (38)$$

$$H_{\mu\mu} = \left(\mu \left| -\frac{1}{2} \Delta^2 - V_A \right| \mu \right) - \sum_{B(\neq A)} (\mu | V_B | \mu) = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} V_{AB}, \quad (39)$$

где индексы μ относятся к атому А ($\mu \equiv \varphi_\mu$); P_{BB} в (38) — полная электронная плотность валентных электронов на атоме В, $U_{\mu\mu}$ — энергия атомной орбитали φ_μ , рассматриваемая как эмпирический параметр.

В уравнениях (36) — (39) инвариантность относительно ортогональных преобразований восстановлена. В выражении (39) введено еще одно упрощение: матричные элементы $(\mu | V_B | \nu)$, где φ_μ и φ_ν принадлежат одному атому А, равны нулю, если $\mu \neq \nu$; если же $\mu = \nu$, то $(\mu | V_B | \mu) = V_{AB}$.

Недиагональные матричные элементы $H_{\mu\nu}$ из (37) находят эмпирически, полагая, что они пропорциональны интегралам перекрывания $S_{\mu\nu}$, т. е.

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}, \quad (40)$$

где β_{AB}^0 — эмпирический параметр, зависящий от природы атомов А и В. Для каждого атома принимают инкременты β_A^0 , β_B^0 и тогда β_{AB}^0 вычисляют как среднее арифметическое этих инкрементов

$$\beta_{AB}^0 = (\beta_A^0 + \beta_B^0)/2. \quad (41)$$

Пропорциональная зависимость (40), в отличие от соотношения Вольфсберга — Гельмгольца (30), не нарушает инвариантности уравнений относительно преобразований базиса.

Принимая во внимание, что φ_μ относится к атому А, а φ_ν к В и учитывая (40), найдем для недиагональных элементов матрицы Фока:

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}. \quad (42)$$

Теперь уже нетрудно получить выражение для полной энергии в приближении CNDO/1³¹:

$$E_{\text{полн}} = \sum_A E_A + \sum_{A>B} E_{AB}, \quad (43)$$

где

$$E_A = \sum_\mu^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_\mu^A \sum_\nu^A \left(P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \right) \gamma_{AA} \quad (44)$$

и

$$E_{AB} = \sum_\mu^A \sum_\nu^B \left(2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \right) + \\ + (Z'_A Z'_B R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{AB} V_{AB}). \quad (45)$$

Энергии атомных орбиталей $U_{\mu\mu}$ в приближении CNDO/1 выражают через средние потенциалы ионизации I_{μ} :

$$U_{\mu\mu} = -I_{\mu} - (Z - 1)\gamma_{AA}. \quad (46)$$

Расчеты по методу CNDO/1 дают слишком малые значения длин связей в двухатомных молекулах и слишком большие энергии связей. Многоатомные же молекулы, грубо говоря, «слишком сжаты». Поэтому Попл и Сегал³² предложили иную параметризацию (CNDO/2), получившую в дальнейшем широкое признание. Прежде всего, полагают, что

$$V_{AB} = Z'_B \gamma_{AB}. \quad (47)$$

Применение этого соотношения позволяет «уменьшить эффект „проникновения“ одного атома в электронную оболочку другого» (физически же оно слабо обосновано). Кроме того, параметр $U_{\mu\mu}$ оценивают усреднением потенциала ионизации I_{μ} и сродства к электрону A_{μ} , а именно

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + \left(Z' - \frac{1}{2}\right)\gamma_{AA}. \quad (48)$$

Тогда для матричных элементов оператора Фока получаются выражения

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + \left[(P_{AA} - Z'_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)\right]\gamma_{AB} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z'_B)\gamma_{AB} \quad (49)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (50)$$

При вычислении интегралов перекрывания $S_{\mu\nu}$ пользуются слетеровским базисом с экспонентами 1,2 для атомов водорода. В отличие от ЕНМ, CNDO требует процедуры самосогласования. Итерационная процедура заключается в том, что, сделав первоначальные оценки коэффициентов ЛКО из теорий хюккелевского типа

$$F_{\mu\mu}^{(0)} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}), \quad (51)$$

$$F_{\mu\nu}^{(0)} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (52)$$

проводят вычисление полной энергии и матричных элементов $F_{\mu\nu}$ до самосогласования.

Успех метода CNDO/2 существенно зависит от параметризации, в особенности от выбора констант пропорциональности β_{AB}^0 в (40) (точнее, от выбора констант атомов $\beta_A^0, \beta_B^0, \dots$). Попл и Сегал³² подбирали эти константы таким образом, чтобы как можно лучше воспроизвести результаты неэмпирических расчетов соответствующих двухатомных молекул, выполненных с тем же набором АО. Использование их параметризации приводит к разумным геометрическим параметрам молекул, конформационным энергиям и барьерам внутреннего вращения. Во всяком случае, появляется возможность серьезно ставить вопрос о поиске минимума полной энергии, с тем чтобы получить геометрию молекулы и энергетические характеристики конформеров; в рамках ЕНМ такая постановка вопроса во многих случаях приводит к абсурдным результатам.

Табл. 3, основанная на данных работы Гордона⁹⁹, дает представление о степени соответствия расчетных и экспериментальных данных

ТАБЛИЦА 3

Геометрия молекул, предсказываемая методом CNDO/2 с параметрами Поппа и Сегала

Молекула	Связь	Длина связи, Å		Валентный угол	Значение угла, град.	
		расчет	опыт		расчет	опыт
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	C—C	1,46	1,52	HCH	103,0—106,5	107,8
	C—H	1,12	1,10			
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	C—N	1,41	1,47	CNH	108,7—107,5	112,3
	C—H	1,12	1,09	HNH	103,8—104,2	105,8
	N—H	1,07	1,01			
H_3COH	C—C	1,37	1,43	HCO	110,9—110,7	109,5
	C—H	1,12	1,09	HCH	108,0—108,2	109,5
	O—H	1,03	0,94	COH	106,6—105,0	109,5
$\text{HO}-\text{OH}$	O—O	1,22	1,47	OOH	110,8—105,0	94,8
	O—H	1,04	0,95			
$\text{FO}-\text{FO}$	O—O	1,22	1,22	OOF	109,0—105,6	109,5
	O—F	1,18	1,57			
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{N}$	N—N	1,34	1,45	HNH	106,5—110,6	112,0
	N—H	1,07	1,20		102,5—103,0	105,8

ТАБЛИЦА 4

Барьеры внутреннего вращения, рассчитанные методом CNDO/2

Молекула	Высота барьера, ккал/моль		Молекула	Высота барьера, ккал/моль	
	расчет	опыт		расчет	опыт
Перекись водорода, H_2O_2					
<i>цис</i>	5,16 ⁹⁹	7,0			
<i>транс</i>	0 ⁹⁹	1,1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	2,00 ⁹⁹	3,30
Метанол, CH_3OH	0,78 ⁹⁹		CH_3-CHF_2	1,88 ⁹⁹	3,18
	0,67 ³²	1,07			
Метиламин, CH_3NH_2	1,57 ⁹⁹		CH_3-CF_3	1,76 ⁹⁹	3,48
	1,21 ³²	1,97			
Этан, C_2H_6	2,18 ⁹⁹		CF_3-CHF	1,46 ⁹⁹	4,58
	2,32 ³²	2,93			
Пропан, C_3H_8	2,20 ¹⁰¹	3,6	$\text{CF}-\text{CHF}_2$	1,22 ⁹⁹	3,51
Изобутан, C_4H_{10}	2,64 ¹⁰¹	3,9	$\text{CF}-\text{CF}_3$	1,07 ⁹⁹	3,92
Пропилен, C_3H_6	1,16 ¹⁰²		<i>транс</i> -1-фторпропен, $\text{FHC}=\text{CHCH}_3$	1,30 ⁹⁹	2,20
	1,00 ¹⁰¹	1,98			
<i>Цис</i> -2-бутен, C_4H_8	0,44 ¹⁰¹	0,75	<i>цис</i> - $\text{FHC}=\text{CHCH}_3$	0,93 ⁹⁹	1,06
Ацетальдегид, CH_3COOH	0,71 ¹⁰²	1,16	2-фторпропен, $\text{H}_2\text{C}=\text{CFCH}_3$	0,88 ⁹⁹	2,43
Муравьиная кислота, HCOOH	34,9 ¹⁰²	17,0	1,1-дифторпропен $\text{F}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	0,96 ⁹⁹	1,25

(для длин связей приведены только сотые доли Å; для рассчитанных валентных углов приведены экстремальные значения при вращении; ссылки на эксперимент имеются в оригинальной работе). Как видно из табл. 3, длины связей предсказываются со средней точностью 0,1 Å, валентные углы — с точностью порядка нескольких градусов. Правда, в некоторых случаях расхождение расчета и опыта слишком велико,

например, длина связи O—O и валентный угол HOO в молекуле перекиси водорода, длина связи O—F в молекуле F₂O₂.

В табл. 4, составленной по данным нескольких работ, приведены рассчитанные значения барьеров внутреннего вращения (ссылки на экспериментальные работы читатель может найти в обзоре¹⁰⁰). Сравнение вычисленных величин для метанола, метиламина и этана показывает, что оба варианта метода — CNDO/1 и CNDO/2 — дают близкие результаты. Как видно из табл. 4, метод CNDO практически всегда приводит к заниженным значениям барьеров, что является следствием частичного пренебрежения двухэлектронными интегралами и (или) параметризацией. Однако, несмотря на несовпадение рассчитанных и опытных величин, тенденции в изменении барьеров в основном правильно передаются расчетом. Так, для этана, метиламина и метанола с хорошей точностью выполняется отношение 3:2:1¹⁰⁰; отнесение минимумов и максимумов полной энергии при внутреннем вращении верно во всех случаях, кроме H₂O₂. Для фторзамещенных расчетов дают правильное отнесение стабильных форм, но плохое согласие с опытом как в абсолютных значениях барьеров, так и в тенденции их изменения при переходе от одной молекулы к другой.

И все же далеко не всегда результаты расчетов по методу CNDO даже качественно согласуются с опытом. На рис. 1 представлено изменение полной энергии молекулы пропиональдегида в зависимости от двугранного угла φ . Микроволновые¹⁰³ и ЯМР-спектры¹⁰⁴ показали, что в этой молекуле имеются два стабильных конформера, различающиеся по энергии на 0,9 ккал/моль. Более стабильный конформер соответствует $\varphi=49^\circ$, а барьер, разделяющий два конформера, равен 2,28 ккал/моль. Метод CNDO/2 с параметрами Попла и Сегала вообще не предсказывает существования двух конформеров, не говоря уже о положении минимума¹⁰². В данном случае ЕНМ — метод, значительно более грубый, чем CNDO, — дает результаты, лучше согласующиеся с экспериментом.

Во всех приведенных выше примерах энергия внутреннего вращения рассчитывалась при фиксированных связях и валентных углах, значения которых были взяты из эксперимента. Не может ли быть улучшено согласие с опытом, если проводить вычисления с оптимизированной геометрией, т. е. для каждого угла вращения требовать оптимизации энергии по длинам связей и валентным углам? Этот вопрос еще слишком мало исследовался, чтобы на него можно было дать однозначный ответ. Заметим лишь, что для молекулы перекиси водорода расчет с оптимизацией геометрии дает два барьера — *цис* и *транс* — с энергиями 5,0 и 2,85 ккал/моль соответственно (в неэмпирических расчетах *транс*-барьер удается предсказать только при наличии больших базисов). Минимум энергии соответствует углу вращения $\varphi=87^\circ$, где φ отсчитывается от *цис*-формы (экспериментальное значение φ равно $111,5^\circ$).

Метод CNDO дает возможность понять, какие именно взаимодействия ответственны за возникновение барьеров. Представим энергию взаимодействия атомов E_{AB} (45) в виде суммы трех компонент

$$E_{AB} = E_{AB}^{(1)} + E_{AB}^{(2)} + E_{AB}^{(3)}, \quad (53)$$

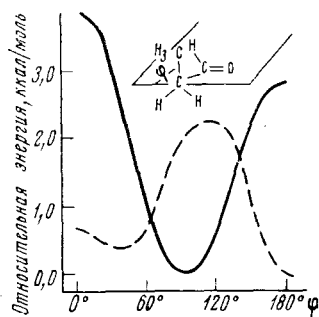


Рис. 1. Изменение энергии молекулы пропиональдегида при вращении метильной группы вокруг связи C—C: сплошная линия — расчет методом CNDO, пунктир — расчет ЕНМ

где

$$E_{AB}^{(1)} = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \beta_{AB}^0 \quad (54)$$

$$E_{AB}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \quad (55)$$

$$E_{AB}^{(3)} = P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} - P_{AA} Z'_B \gamma_{AB} - P_{BB} Z'_A \gamma_{AB} + Z'_A Z'_B / R_{AB} \quad (56)$$

причем в (45), в соответствии с приближением CNDO/2, подставлено выражение (47) для V_{AB} .

Компонента $E_{AB}^{(1)}$ характеризует основной вклад, вносимый в энергию связывания атомными орбиталями ϕ_{μ} , относящимися к атому А, и ϕ_{ν} , относящимися к атому В. Поскольку $\beta_{AB}^0 < 0$, неравенство $E_{AB}^{(1)} < 0$ означает, что этот тип взаимодействия между атомами А и В приводит к упрочнению связывания; неравенство $E_{AB}^{(1)} > 0$ соответствует ослаблению связывания.

Компонента $E_{AB}^{(2)}$ представляет собой стабилизацию за счет обменных взаимодействий.

Наконец, $E_{AB}^{(3)}$ — это электростатическое взаимодействие атомов А и В, так как $P_{AA} = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu}$ представляет собой полную электронную плотность на атоме А. Действительно, если на больших расстояниях аппроксимировать γ_{AB} величиной $1/R_{AB}$, то

$$E_{AB}^{(3)} = (P_{AA} - Z'_A)(P_{BB} - Z'_B)/R_{AB} = q_A q_B / R_{AB} \quad (57)$$

где q_A и q_B — чистые заряды атомов А и В, т. е. (57) соответствует чистому кулоновскому взаимодействию.

Что же касается E_A — энергии, вносимой орбиталями атома А (44), то вклад ее в относительную конформационную энергию очень мал. Так, для этана, метиламина и метилового спирта $\sum_A \Delta E_A$ составляет соответственно 0,08, 0,12 и 0,16 ккал/моль, стабилизируя заслоненные конформации⁹⁹.

В большинстве случаев, как показывает анализ, проведенный в работе⁹⁹, подавляющую роль в определении величины барьера внутреннего вращения играет член $\Delta E_{AB}^{(1)}$. В этане и его фторзамещенных, метиламине и метиловом спирте за возникновение барьера ответственно взаимодействие Н...Н в заслоненных конформациях, характеризующееся величиной $E_{HH}^{(1)}$. В пространстве между атомами водорода электронная плотность мала, что приводит к отталкиванию этих атомов. В молекуле гидразина, N_2H_4 , взаимодействие неподеленных пар атомов азота, преобладает над отталкиванием Н...Н. В молекулах с большими избытками зарядов, таких как гидроксилмин, NH_2OH , наряду с $\Delta E_{AB}^{(1)}$, большую роль играет и электростатический вклад $\Delta E_{AB}^{(3)}$.

Интересна природа барьеров в молекуле перекиси водорода. Неудивительно, что за *цис*-барьер ответственно Н...Н, взаимодействие, характеризующееся величиной $\Delta E_{HH}^{(1)}$. Что же касается *транс*-барьера, то он обусловлен, в основном, взаимодействием π -электронов в неплюсовых конформациях перекиси водорода и определяется величиной ΔE_{OO} атомов кислорода. Эти характеристики межатомного взаимодействия проявляются только в расчете с оптимизацией геометрии; если же использовать экспериментальные длины связей и валентный угол НОО, то минимум полной энергии будет соответствовать *транс*-форме.

Следует, однако, оговориться, что более надежное отнесение «природы» барьеров внутреннего вращения в молекулах можно

получить лишь на основе неэмпирических расчетов. В самом деле, пренебрежение многочисленными интегралами и замена еще ряда интегралов эмпирическими параметрами приводят, во-первых, к значительным погрешностям в вычисленных значениях барьеров и, во-вторых, к неточной оценке влияния тех или иных факторов. В то же время даже весьма грубый неэмпирический расчет (с малым базисом) в большинстве случаев позволяет правильно передать относительную роль различных вкладов в барьер. И все же, независимо от того, какой метод расчета используется, при интерпретации «природы» барьеров возникает принципиальная трудность, связанная с тем, что существует немало способов объединения квантовомеханических интегралов в различные группы, и потому интерпретация будет зависеть от принятого в конкретном расчете способа.

Разбиение E_{AB} на компоненты $E^{(1)}_{\text{AB}}$, $E^{(2)}_{\text{AB}}$ и $E^{(3)}_{\text{AB}}$ позволяет понять, почему расширенный метод Хюккеля часто дает разумные конформационные энергии и барьеры внутреннего вращения и совершенно непригоден для расчетов геометрии и силовых постоянных многоатомных молекул. Поскольку в эффективный гамильтониан ЕНМ входят только члены, пропорциональные $S_{\mu\nu}$, а в качестве диагональных элементов используются потенциалы ионизации, то тем самым принимаются во внимание только компоненты E_A и $E^{(1)}_{\text{AB}}$, тогда как остальные компоненты поглощены в эмпирических параметрах. Но равновесная геометрия молекулы определяется из условия равенства нулю производных $\partial E/\partial x_i$, где x_i — независимые геометрические параметры, а силовые постоянные K_{ij} представляют собой вторые производные ($K_{ij} = \partial^2 E/\partial x_i \partial x_j$). Вклад же электростатического взаимодействия, $E^{(3)}_{\text{AB}}$, в эти производные, как показали оценки Фишера и Кольмара¹⁰⁵, достаточно велик. Поэтому расчет геометрии и силовых констант с помощью ЕНМ во многих случаях не приводит к желаемой цели.

Метод CNDO, благодаря наличию большого числа эмпирических параметров, весьма гибок и при соответствующем подборе параметров может давать хорошее согласие с опытом. Действительно, попытки изменения параметризации^{106–117} в ряде случаев привели к успеху, в особенности при расчете геометрии и энергий атомизации углеводородов.

Конечно, расчетам энергий атомизации нельзя придавать слишком глубокий смысл, поскольку корреляционные поправки по абсолютной величине составляют в среднем 20% от полной энергии. Метод МО ЛКАО в приближении Рутана, вопреки экспериментальным данным, вообще не предсказывает существования молекулы F_2^{118} ; в большинстве же случаев существование равновесной конформации предсказывается верно, но вычисленные значения энергий связи далеки от истинных. Того же следует ожидать и для метода CNDO, поскольку он является упрощением хартри-фоковской модели. Однако для некоторых гомологических рядов, и в частности для углеводородов, удается так подобрать эффективные параметры метода, что рассчитанные энергии атомизации неплохо согласуются с опытными.

Исследование Виберга¹¹⁷ показало, что результаты расчетов методом CNDO очень чувствительны к константам пропорциональности β^0 и средним потенциалам ионизации орбиталей. В табл. 5 сопоставлены параметры Попла и Сегала и параметры Виберга. Небольшое отличие в константах β^0 для атомов углерода (17,5 вместо 21) позволяет добиться значительного улучшения в предсказании геометрии молекул. Действительно, как показывает табл. 6, расчеты дают длины связей с точностью порядка 0,02–0,03 Å и валентные углы — с точностью до 1–2°.

ТАБЛИЦА 5

Параметры метода CNDO по Поппу и Сегалу и по Вибергу

Орбита- ль	Заряд остова	Слетеров- ская экспо- нента	Потенциал ионизации, эв		β^0	
			по Поппу и Сегалу	по Вибергу	по Поппу и Сегалу	по Ви- бергу
1s H	1	1,2	7,1761	7,176	9	10,0
2s C	4	1,625	14,051	10,3	21	17,5
2p C		1,625	5,572	6,3		

ТАБЛИЦА 6

Геометрия молекул углеводородов, рассчитанная методом CNDO/2 с параметрами Виберга

Молекула	Связь	Длина связи, Å		Угол	Значение угла, град.	
		расчет	опыт		расчет	опыт
Метан	C—H	1,124	1,085	HCC	111,5	110,5
Этан	C—H	1,128	1,096			
	C—C	1,506	1,531			
Пропан	C—C	1,513	1,526	CCC	113,3	112,4
Этилен	C—H	1,120	1,076	HCH	123,3	122,2
	C=C	1,356	1,330			
Бензол	C...C	1,423	1,397	SCH	122,8	120,2
Ацетилен	C—H	1,103	1,061			
	C≡C	1,239	1,203			
Аллен	C—H	1,120	1,082			
	C=C	1,342	1,312			

Изменение средних потенциалов ионизации орбиталей (табл. 5) позволяет добиться вполне удовлетворительного соответствия рассчитанных и опытных энергий атомизации. Заметим, что сравнение с опытом проведено не для энтальпий (как это чаще делают), а для энергий атомизации, т. е. к опытным энтальпиям, взятым с обратным знаком, добавлены энергии нулевых колебаний атомов (3-й столбец табл. 7). Для получения же соответствия с опытом (5-й столбец табл. 7)

ТАБЛИЦА 7

Сравнение энергий атомизации, рассчитанных методом CNDO, с опытом

Молекула	$-\Delta E_{\text{ат}}$, ккал/моль, рас- чет	Энергия нуле- вых колебаний, ккал/моль	$-\Delta H_{\text{ат}}$, ккал/моль, опыт	$-\Delta E_{\text{ат}}$, ккал/моль, опыт (с учетом нулевых ко- лебаний)
Метан	419,61	27,11	392,86	419,97
Этан	713,60	45,18	667,02	712,20
Пропан	1006,91	62,46	943,61	1006,07
Бутан	1298,62	79,77	1221,43	1301,20
Этилен	563,14	30,70	532,74	563,44
Бензол	1373,14	62,84	1308,06	1370,90
Аллен	710,44	33,23	672,95	706,18
Ацетилен	416,33	16,18	389,69	406,50

рассчитанные энергии атомизации $\Delta E_{\text{ат}}$ были обработаны методом наименьших квадратов, в результате чего получено соотношение

$$-\Delta E_{\text{ат.}} (\text{ккал/моль}) = 218,01 \cdot [-\Delta E_{\text{ат.}} (a.e.)] + 35,28 \quad (58)$$

Здесь в правой части равенства стоят энергии атомизации, найденные методом CNDO в атомных единицах, в левой части — энергии атомизации, которые следует сравнивать с опытными значениями. Понятно, что (58) представляет собой не просто перевод одних единиц в другие. Это чисто эмпирическое соотношение, которое и обуславливает предсказательную ценность метода CNDO с соответствующей параметризацией.

В методе CNDO, как и в любом полуэмпирическом методе, удачный выбор параметров позволяет предсказывать многие, но далеко не все свойства молекул. Так, параметризация Виберга дает сильно заниженные барьеры внутреннего вращения: рассчитанное значение барьера в этане составляет всего лишь 0,7 ккал/моль. Приводя к хорошему согласию с опытом для энергий атомизации, эта параметризация не дает надежных значений энергий индивидуальных связей, поэтому она была недавно пересмотрена Эренсоном и Зельтцером¹¹⁹.

Первоначальная параметризация Попла и Сегала, как мы уже отмечали, не приводя к согласию с опытом для геометрии и энергий атомизации, все же позволяет проследить за изменениями барьеров внутреннего вращения при переходе от молекулы к молекуле, хотя вычисленные абсолютные значения, как правило, оказываются значительно ниже экспериментальных. Однако в тех случаях, когда барьеры в π -электронных системах обусловлены, главным образом, отталкиванием валентно не связанных атомов, метод CNDO не дает согласующихся с опытом результатов. Так, расчет дифенила¹²⁰ показал, что полная энергия как функция двугранного угла ϕ между фенильными кольцами не имеет минимума, тогда как хорошо известно, что подобная кривая должна иметь минимум при $\phi \approx 40^\circ$. Для *цис*- и *транс*-стильбенов, $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, найденные методом CNDO зависимости полной энергии от угла поворота фенильных колец¹²¹ также не верны: они не согласуются с кривыми, которые получаются из эмпирических потенциальных функций, и не приводят к равновесным структурам, сопоставимым с результатами рентгенографических исследований; рассчитанный барьер *цис-транс*-изомеризации стильбена слишком велик: 129 ккал/моль против экспериментального значения 43 ккал/моль.

Рассмотренные выше примеры применения метода CNDO заставляют с осторожностью относиться к результатам расчетов, в особенности, если речь идет о разностях энергий. В связи с этим интересна попытка предсказать механизм *цис-транс*-изомеризации молекулы дифтордиазина¹²². Как известно, обе формы дифтордиазина (рис. 2) устойчивы при комнатной температуре; их структуры были установлены в результате детальных исследований^{123, 124}. Расчеты по методу CNDO показали, что эти формы действительно ствечают минимумам энергии, причем *цис*-форма стабильнее, чем *транс*- на 4,5 ккал/моль (экспериментальная разность энергий 3,0 ккал/моль). Геометрия, отвечающая минимумам энергии, не вполне согласуется с опытом: длина связи $\text{N}=\text{N}$ совпадает с экспериментальной, но связь $\text{N}-\text{F}$ на 0,15 Å короче (вычисленное значение 1,26 Å, экспериментальное — 1,41 Å); вычисленные валентные углы отличаются от опытных на 2—3°.

Как происходит *цис-транс*-изомеризация в дифтордиазине? Очевидно, имеются два пути: 1) «отгибание» связи $\text{N}-\text{F}$; тогда переходному состоянию будет соответствовать конфигурация, в которой два

атома азота и один атом фтора находятся на одной прямой (рис. 2); 2) вращение вокруг связи $N=N$; в этом случае переходное состояние характеризуется взаимно перпендикулярным расположением двух плоскостей $F-N=N$. Расчет дает энергию седловой точки на пути 1), равную 75 ккал/моль и на пути 2) — около 80 ккал/моль. Известное же из опыта¹²⁵ кинетическое уравнение имеет следующий вид $k = 10^{14} \exp(-32,2 \text{ ккал}/RT) \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, метод CNDO не дает согласующейся с опытом энергии активации. Поскольку же вычисленные энергии переходных состояний оказались почти одинаковыми, в этом

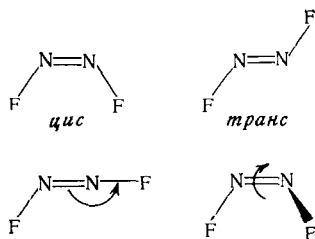


Рис. 2. Устойчивые и переходные формы молекулы дифтордiazина

примере не удалось сделать заключение о предпочтительности того или иного механизма.

Метод CNDO породил целое семейство идейно близких к нему полупирических методов. Отметим среди них метод пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (NDDO = Neglect of Diatomic Differential Overlap) и метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (INDO = Intermediate Neglect of Differential Overlap). В методе NDDO, предложенном еще в статье Попла, Сантри и Сегала³¹, пренебрегают двухатомным дифференциальным перекрыванием, сохраняя интегралы с произведениями $\phi_i \phi_j$ для различных орбиталей на одном атоме. В методе INDO³³ удерживают все одноцентровые обменные интегралы, пренебрегая остальными двухэлектронными интегралами. Наконец, следует упомянуть несколько методов, «оканчивающихся на DO» и занимающих промежуточное положение между CNDO, NDDO и INDO^{97, 98, 126–136}.

Из всех методов нулевого дифференциального перекрывания наиболее близким приближением к уравнениям Рутана является метод NDDO^{31, 137}. К серьезным недостаткам NDDO следует отнести трудность параметризации и большое машинное время, необходимое для расчета. Детальное исследование возможностей этого метода проведено в работе¹⁰¹. Параметры β^0 были подобраны таким образом, чтобы добиться согласия рассчитанных и опытных длин связей и валентных углов молекул углеводородов. В результате была получена геометрия, удовлетворительно согласующаяся с опытом: отклонения в длинах связей $C-C$ составляют в среднем 0,01 Å и в длинах связей $C-H$ — 0,04 Å. Но рассчитанные с этими же параметрами барьеры внутреннего вращения оказались неудовлетворительными: если в методе CNDO все барьеры занижены, то тенденции их изменения от молекулы к молекуле передаются правильно, то в методе NDDO даже тенденции становятся «смазанными». Энергии изомеризации (изобутилен → транс-2-бутадиен → цис-2-бутадиен; изобутан → n-бутан) не согласуются с опытом даже в знаке. Таким образом, введение в метод CNDO дополнительных интегралов не

ТАБЛИЦА 8

Геометрия молекул, рассчитанная методом INDO

Молекула	Связь	Длина связи, Å		Угол	Значение угла, град.	
		расчет	опыт		расчет	опыт
NH ₃	N—H	1,07	1,02	HNH	106,4	109,1
NF ₃	N—F	1,25	1,37	FNF	104,4	102,2
CH ₄	C—H	1,12	1,09			
CF ₄	C—F	1,34	1,32			
H ₃ COH	C—O	1,37	1,43	COH	107,3	105,9
	C—H	1,12	1,09	HCH	108,2	109,5
	O—H	1,04	0,94			
H ₃ C—CH ₃	C—C	1,46	1,53			
	C—H	1,12	1,10	HCH	106,6	107,8
F ₃ C—CF ₃	C—F	1,35	1,33	FCF	106,1	108,0
	C—C	1,45	1,51			
HO—OH	O—O	1,22	1,47	HOO	108,8	94,8
	O—H	1,04	0,95	∠φ	83,5	111,5
FO—OF	O—O	1,23	1,22	FOO	108,4	109,5
	O—F	1,19	1,57	∠φ	85,8	87,5

только не улучшает, но, скорее, портит согласие с опытом. Впрочем, подобная ситуация характерна для многих полуэмпирических методов и неоднократно встречалась в период расцвета π -электронных приближений.

Не улучшает (но и не ухудшает) согласия с опытом и метод INDO. В табл. 8, основанной на данных работы¹³⁸, приведены рассчитанные этим методом длины связей и валентные углы нескольких молекул. Сравнение с данными табл. 3 для молекул H₃C—CH₃, H₃COH, H₂O₂ и F₂O₂ показывает, что применение более строгого приближения практически не повлияло на геометрию молекул. Создается впечатление, что оптимизация параметров метода более эффективна для предсказания геометрии молекул, чем дальнейшие усложнения теории.

Особо следует остановиться на предложенном Дьюаром и сотр.^{129–131} методе MINDO (Modified INDO). Основная идея MINDO/1 заключалась в подборе эмпирических параметров с таким расчетом, чтобы они воспроизводили экспериментальные данные по теплотам образования органических молекул из атомов. При этом многие интегралы были параметризованы. Поскольку же основное машинное время уходит на вычисление квантовомеханических интегралов, метод MINDO позволил добиться сокращения времени счета, по сравнению с CNDO, более чем на порядок. В варианте MINDO/2¹³¹ параметры подобраны таким образом, чтобы получить согласие с опытом не только для энергий образования, но и для геометрии молекул. В результате для большинства органических молекул точность предсказания теплот образования стала равной примерно ± 2 — 3 ккал/моль, а точность вычисления длин связей и валентных углов — $\pm 0,01$ Å и ± 2 — 3° соответственно. Благодаря высокой точности, метод MINDO широко применяется^{139–144} для расчетов геометрии, барьеров вращения вокруг связей, термодинамических свойств органических молекул, а также для исследования путей органических реакций.

В табл. 9 приведены результаты расчета теплот образования некоторых циклических и полициклических углеводородов (вариант

ТАБЛИЦА 9

Сравнение энергий образования ($\Delta H_f, 298^\circ \text{K}$) циклических углеводородов, рассчитанных методом MINDO/1¹²⁹, с опытом

Молекула	Теплота образования		Молекула	Теплота образования	
	MINDO/1	опыт		MINDO/1	опыт
Циклопропан	16,36	12,72	Бициклобутан	52,29	51,9
Циклобутан	11,34	6,35	Циклопентен	8,11	7,73
Циклопентан	-19,23	-18,46	Циклопентадиен	30,16	32,44
Кубан	116,88	148,70			

MINDO/1, дающий для термохимических свойств лучшее согласие с опытом, чем MINDO/2). Степень соответствия этих результатов опытными данным примерно такая же, как и при расчетах с использованием модели атом — атом потенциалом^{13, 145, 146}. Впрочем, это неудивительно, ибо в методе MINDO квантовая механика уже практически низведена до уровня эмпирических моделей: параметры метода очень далеки от того, чтобы воспроизвести неэмпирические расчеты (а именно такова была идея параметризации в методе CNDO); зато они очень ценны для химика, желающего получить высокую точность предсказания структуры и свойств сложных органических систем.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ОРБИТАЛЕЙ В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

До сих пор мы рассматривали методы, основанные на делокализованных МО, каждая из которых является линейной комбинацией АО. Из них-то и строился слетеровский детерминант (6). Однако такой детерминант можно строить и на основе локализованных МО, в частности, МО валентных связей, отражающих стереохимическую природу молекулы. При этом, если выбрать в качестве этих локализованных МО функции, составленные из гибридных атомных орбиталей (типа sp^3 , sp^2 и sp) и фиксировать коэффициенты, отражающие гибридное состояние, то отпадает необходимость в использовании уравнений Хартри — Фока, а следовательно, и в процедуре самосогласования. Конечно, такой способ действий не очень хорош при неэмпирическом подходе, ибо он дает слишком низкую точность. Поэтому в расчетах *ab initio* коэффициенты при гибридных орбиталях оптимизируют, применяя вариационный метод. Например, МО метана можно искать в виде¹⁴⁷:

$$i = A(i_1 + \lambda i_2) \quad (59)$$

где i_1 — гибридная тетраэдрическая орбиталь углерода, направленная к одному из атомов водорода, i_2 — $1s$ -орбиталь, центрированная на этом же атоме водорода, A — нормирующий множитель. Параметр λ можно оптимизировать либо по длине связи C—H (чтобы расчет совпал с экспериментом), либо по какому-нибудь другому свойству.

В полуэмпирических же методах, точность которых существенно зависит от параметризации, вряд ли имеет смысл поступать так же, более перспективным представляется использование чистых гибридных орбиталей, и тогда вычисление полной энергии обходится без вариационных процедур, в результате чего достигается значительный выигрыш во времени по сравнению с самосогласованными методами типа ZDO.

Основной недостаток локализованных орбиталей заключается в том, что построенная на их основе волновая функция существенно отличается от волновой функции самосогласованного поля, а полная энергия далека от хартри-фоковского предела. Однако пользуясь локализованными орбиталями и применяя метод «взаимодействия» конфигураций, можно выйти далеко за рамки приближения Хартри — Фока и получить значительную долю энергии корреляции, обусловленной «мгновенными» взаимодействиями электронов^{148, 149}. В этом и заключается существенное преимущество локализованных МО по сравнению с делокализованными орбиталями МО ЛКАО.

Французские исследователи¹⁵⁰, используя теорию возмущений, развили технику расчета полной энергии молекулы, заключающуюся в следующем: слетеровский детерминант, построенный из полностью локализованных на связях связывающих орбиталей, рассматривают как волновую функцию нулевого порядка. Антисвязывающие орбитали применяют для конструирования волновых функций возбужденных состояний и на основе таких функций (конфигураций) строят матрицу конфигурационных «взаимодействий». Затем по теории возмущений находят энергию и собственную функцию основного состояния.

Остановимся подробнее на указанной процедуре для систем с замкнутыми электронными оболочками (число электронов N — четно). Пусть i и i^* — связывающая и антисвязывающая орбитали, соответствующие i -й связи, которые можно представить в виде линейной комбинации гибридных орбиталей i_1 и i_2 :

$$i = \alpha i_1 + \beta i_2, \quad (60)$$

$$i^* = \beta' i_1 - \alpha' i_2. \quad (61)$$

Предположим, что локализованные МО (60) и (61) известны (их находят, например, из хартри-фоковских расчетов малых молекул). Тогда волновую функцию нулевого порядка можно записать в виде слетеровского детерминанта:

$$\Psi_0 = (1/2n!)^{1/2} | 1\bar{1} \dots i\bar{i} \dots n\bar{n} |, \quad (62)$$

совпадающего с (6), если учесть, что $n = N/2$. Энергия этой волновой функции вычисляется как среднее значение гамильтониана H .

Рассмотрим теперь однократно возбужденные конфигурации, промотируя один электрон с орбитали i на антисвязывающую орбиталь j^* , а также двукратно возбужденные конфигурации, промотируя электроны с орбиталей i и k на антисвязывающие орбитали j^* и l^*

$$\Psi(j_i^*) = (1/\sqrt{2n!})^{1/2} | 1\bar{1} \dots i\bar{j}^* \dots n\bar{n} |, \quad (63)$$

$$\Psi\left(\frac{j_i^* l_k^*}{ik}\right) = (1/\sqrt{2n!})^{1/2} | 1\bar{1} \dots i\bar{j}^* \dots k\bar{l}^* \dots n\bar{n} |, \quad (64)$$

Используя методы теории возмущений, авторы работы¹⁵⁰ показали, что для приближенной волновой функции Ψ и энергии E имеют место следующие выражения

$$\Psi \cong \Psi_0 + \sum_{i,j^*} \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \left(\frac{j_i^*}{i} \right) \rangle}{E_0 - E(j_i^*)} \Psi(j_i^*) + \sum_{i,k,j^*,l^*} \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \left(\frac{j_i^* l_k^*}{ik} \right) \rangle}{E_0 - E\left(\frac{j_i^* l_k^*}{ik}\right)} \Psi\left(\frac{j_i^* l_k^*}{ik}\right) \quad (65)$$

$$E \cong \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j^*} \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \left(\frac{j^*}{i} \right) \rangle^2}{E_0 - E \left(\frac{j^*}{i} \right)} + \sum_{i,k,j^*,l^*} \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi \left(\frac{j^* l^*}{ik} \right) \rangle}{E_0 - E \left(\frac{j^* l^*}{ik} \right)}, \quad (66)$$

где величины $E \left(\frac{j^*}{i} \right)$ и $E \left(\frac{j^* l^*}{ik} \right)$ несложно вычисляются.

Теперь, если применить приближение нулевого дифференциального перекрытия, т. е. n^4 интегралов типа $(ij|j^*i^*)$, появляющихся в выражениях (65) и (66), положить равными нулю, то останется вычислить всего лишь n^2 интегралов типа $(ij|i^*j^*)$. Но основной выигрыш во времени счета достигается благодаря отсутствию процедуры самосогласования.

Описанный метод получил название PCILO (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals). Применяя этот метод на практике, обычно ограничиваются минимальным базисом локализованных орбиталей связей. Так, для этилена рассматривают 4 связывающих и 4 антисвязывающих (разрыхляющих) орбитали C—H, а также σ - и π -орбитали связи C=C. Помимо валентных орбиталей, включают и 1s-орбитали внутренних оболочек. Поскольку число интегралов велико, хотя и значительно меньше, чем в методах конфигурационных взаимодействий, построенных на основе хартри-фоковских МО ЛКАО, обычно ограничиваются нулевым дифференциальным перекрытием, применяя параметризацию метода CNDO/2.

Большое достоинство метода PCILO с параметризацией CNDO заключается в сравнительно малом времени счета: полная энергия молекулы, с учетом значительной доли корреляционной энергии, вычисляется на ЭВМ за время, примерно равное, по порядку величины времени, требуемому для вычисления эмпирических потенциальных функций или полной энергии в расширенном методе Хюккеля. Это обстоятельство делает метод PCILO пригодным для решения относительно сложных конформационных задач. Пюльман и сотр. применяли метод PCILO для построения конформационных карт дипептидов^{151–156}, для исследования конформаций сопряженных систем, играющих большую роль в механизме зрительного возбуждения^{157, 158}, для расчетов относительных энергий стероидных систем¹⁵⁹ и для конформационного анализа дисахаридов¹⁶⁰.

Несмотря на то, что метод PCILO в принципе более точен, чем хартри-фоковский метод МО ЛКАО, пока еще трудно сказать, достигаются ли в расчетах по методу PCILO более надежные значения геометрических параметров и конформационных энергий. Ведь, как известно, хартри-фоковские расчеты *ab initio* даже с ограниченными базисами приводят к вполне разумной геометрии и разумным значениям барьеров внутреннего вращения^{161, 162}. Следовательно, учет корреляции, вообще говоря, не необходим. Но не исключено, что внесение корреляционных поправок в метод CNDO/2 может привести к улучшению этого полумэмпирического метода.

О возможностях метода PCILO могут дать представление некоторые результаты расчетов простых молекул. В работе¹⁵¹ рассчитаны барьеры внутреннего вращения молекул формамида, ацетамида, N-метилформамида и N-метилацетамида. Вычисленные значения оказались равными 20,8; 14,3; 13,1 и 12,8 ккал/моль соответственно. Эти величины близки к опытным; в частности, для формамида опытные значения лежат в интервале 16,8—21,9 ккал/моль^{163–165}, а рассчитанные *ab initio* — в интервале 19,4—24,7 ккал/моль^{166, 167}. В данном случае метод PCILO,

построенный на параметризации CNDO/2, дает правильную величину барьера — 20,8 ккал/моль, тогда как применение метода CNDO/2 в его первоначальном варианте, обычно приводит к заниженным значениям барьеров.

Интересны результаты расчетов конформационных энергий таких классических систем как циклогексан, циклопентан и декалин¹⁵⁹: в циклогексане ванна менее стабильна, чем кресло, на 5,8 ккал/моль (экспериментальное значение разности энергий составляет ~6 ккал/моль); в циклопентане полукресло стабильнее конверта на 0,7 ккал/моль (этот результат не вполне удовлетворителен, поскольку псевдо-вращение в циклопентане происходит практически без торможения⁸¹); *транс*-декалин стабильнее *цис*-декалина на 2,0 ккал/моль (экспериментальная энергия изомеризации — 2,7 ккал/моль¹⁶⁸). Далее, по данным работы¹⁶⁹, вычисленные значения барьера внутреннего вращения в пропилене составляют 1,31 ккал/моль во втором порядке теории возмущений и 1,22 ккал/моль — в третьем порядке (против экспериментального значения 1,98 ккал/моль¹⁰⁰). В метилкетене, $\text{CH}_3\text{HC}=\text{C}=\text{O}$, вычисленный барьер вращения метильной группы равен 1,54 и 1,31 ккал/моль во втором и третьем порядках соответственно (опыт дает 1,18 ккал/моль¹⁰⁰).

Лангле и Ван-дер-Меер сопоставили результаты расчета геометрии, получаемые методами ЕНМ¹⁷⁰ и PCIO¹⁶⁹, для этилена, пропилена, кетена и метилкетена. Все расчеты были проведены с фиксированными длинами связей, значения которых заимствованы из эксперимента; конечной целью было нахождение значений валентных углов, удовлетворяющих минимуму полной энергии (разумеется, такой способ действий не вполне последователен; в принципе правильно искать минимум по всем параметрам). Как выяснилось, оба метода не дают удовлетворительных результатов. В частности, для угла $\text{H}-\text{C}=\text{C}$ в метилкетене ЕНМ приводит к значению 121,4°, PCIO во втором порядке — к 119,2°, а в третьем — к 117,3°. Эти три цифры значительно превышают экспериментальное значение угла $\text{H}-\text{C}=\text{C}$, равное 113,7°¹⁷¹.

Несмотря на то, что метод PCIO испытан лишь на небольшом числе простых молекул, становится ясным, что он, как и любой полуэмпирический метод, может страдать от несовершенства параметризации. Роль корреляционных поправок применительно к схеме PCIO — CNDO/2 пока еще окончательно не выяснена, и потому сейчас трудно сказать, имеет ли метод PCIO преимущество по сравнению с классическим вариантом CNDO/2. И все же, в отличие от CNDO/2, метод PCIO дает возможность за сравнительно короткое время рассчитать относительные энергии множества конформаций весьма сложных молекул, таких как дипептиды и дисахариды. Именно в этом и заключается основное достоинство нового метода.

* *
*

Подведем некоторые итоги. Рассмотренные в этом обзоре полуэмпирические методы — ЕНМ, CNDO, MINDO, PCIO и некоторые другие — несомненно полезны для сравнительных оценок свойств многоатомных молекул. Однако результаты, получаемые с помощью полуэмпирических методов, зависят от принятой параметризации и потому не всегда надежны. В этом смысле расчеты *ab initio* имеют неоспоримое преимущество.

Но не следует думать, что неэмпирические расчеты смогут в обозримом будущем полностью заменить полуэмпирические методы кван-

товой химии. Интересующие химиков органические молекулы, как правило, слишком велики для того, чтобы их геометрию и конформационные энергии можно было бы оценить, вычисляя все квантовомеханические интегралы. Трудно представить и возможность минимизации хартри-фоковского функционала по независимым геометрическим параметрам: для молекул средних размеров такая процедура потребовала бы неразумно много машинного времени. В то же время задачи поиска равновесной геометрии и расчета конформационных энергий легко решить в рамках эмпирических и полумпирических методов. Вот почему эти методы, надо полагать, приобретут еще большую популярность среди широких кругов химиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Hill, J. Chem. Phys., **14**, 465 (1946); **16**, 938 (1948).
2. Ф. Х. Уэстхаймер, В кн. Пространственные эффекты в органической химии, под ред. М. Ньюмана, ИЛ, М., 1960, гл. 12.
3. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 157 (1957); ДАН, **124**, 1267 (1959).
4. J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4537 (1961); **89**, 7036, 7043, 7047 (1967).
5. K. Wiberg, Там же, **87**, 1070 (1966).
6. В. Г. Дашевский, Ю. Т. Стручков, Р. Л. Авоян, В кн. Итоги науки, Сер. хим. Кристаллохимия, 1966, М., 1968, стр. 114.
7. J. E. Williams, P. J. Stang, P. v. R. Schleyer, Ann. Rev. Phys. Chem., **19**, 531 (1968).
8. A. I. Kitaigorodsky, Molecular Crystals and Conformations, Academic Press, N. Y., 1973, гл. 8, 9.
9. G. N. Ramachandran, V. Sasisekharan, Adv. Protein Chem., **23**, 283 (1968).
10. H. A. Scheraga, Adv. Phys. Org. Chem., **6**, 103 (1968).
11. В. Г. Дашевский, И. О. Муртазина, В кн. Итоги науки, сер. хим., Высокмолекулярные соединения, 1969. Теоретические аспекты конформаций макромолекул, М., 1970, стр. 6.
12. В. Г. Дашевский, Там же, стр. 93.
13. N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. Van-Catledge, J. A. Hirsch, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4345 (1967).
14. E. J. Jacob, H. B. Thompson, L. S. Bartell, J. Chem. Phys., **47**, 3736 (1967).
15. В. Г. Дашевский, Ж. структ. химии, **9**, 289 (1968); **11**, 489, 912 (1970).
16. S. Lifson, A. Warshel, J. Chem. Phys., **49**, 5116 (1968).
17. M. I. Dakhis, V. G. Dashevsky, V. G. Avakyan, J. Molec. Struct., **13**, 339 (1972).
18. J. Goodisman, J. Chem. Phys., **44**, 2085 (1966).
19. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
20. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
21. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
22. Дж. Слэтер, Электронная структура молекул, «Мир», М., 1969.
23. J. A. Pople, D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1970.
24. E. Clementi, D. R. Davis, J. Chem. Phys., **46**, 4725 (1967).
25. E. Clementi, Там же, **46**, 4731, 4737 (1967).
26. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965.
27. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967.
28. R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
29. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
30. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
31. J. A. Pople, G. P. Santry, G. A. Segal, Там же, **43**, 5129 (1965).
32. J. A. Pople, G. A. Segal, Там же, **43**, 3136 (1965); **44**, 3289 (1966).
33. J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, Там же, **47**, 2026 (1967).
34. M. J. S. Dewar, G. Klorman, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3089 (1967).
35. Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, М., 1949.
36. J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., **A198**, 14 (1949).

37. J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople, Там же, **A202**, 166 (1950).
38. G. G. Hall, Там же, **A202**, 155 (1950); **A205**, 367, 541 (1951); **A213**, 102 (1953).
39. В. А. Фок, ДАН, **73**, 735 (1950).
40. J. E. Lennard-Jones, G. G. Hall, *Disc. Faraday Soc.*, **1951**, № 10, 18.
41. A. C. Hurley, J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.*, **A220**, 446 (1953).
42. E. Kapuy, *Acta phys. Hung.*, **9**, 237 (1958); **10**, 125 (1959); **12**, 185 (1960); **13**, 345, 461 (1961); **15**, 177 (1962); **27**, 179 (1969); *Theoret. chim. acta*, **3**, 379 (1965).
43. R. Daudel, H. Brion, S. Odier, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2080 (1955).
44. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 41 (1941).
45. R. S. Mulliken, *J. chim. phys.*, **46**, 675 (1949).
46. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 295 (1952); *Rec. Chem. Progr.*, **13**, 67 (1952).
47. R. G. Parr, B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.*, **16**, 526 (1948).
48. M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3345 (1952).
49. В. Г. Дашевский, Ю. Т. Стручков, З. А. Акопян, *Ж. структ. химии*, **7**, 594 (1966).
50. A. I. Kitaigorodsky, V. G. Dashevsky, *Tetrahedron*, **24**, 5917 (1968).
51. M. Simonetta, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 18 (1954).
52. F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.*, **28**, 608 (1958).
53. G. W. Weland, *Resonance in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1955.
54. J. O. Hirschfelder, J. Linnett, *J. Chem. Phys.*, **18**, 130 (1950).
55. T. H. Goodwin, D. A. Morton-Blake, *Theoret. chim. acta*, **1**, 458 (1963).
56. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, *Proc. Roy. Soc.*, **A251**, 172 (1959).
57. G. Favini, M. Simonetta, *Theoret. chim. acta*, **1**, 294 (1963).
58. C. A. Coulson, J. Duchesne, C. Manneback, *Victor Henri Memorial Volume. «Contribution à l'étude de la structure moléculaire»*. Dosser, Liège, 1948, стр. 33.
59. A. I. Kitaigorodsky, *Tetrahedron*, **9**, 183 (1960).
60. G. Favini, A. Gamba, *Gazz. chim. ital.*, **95**, 236 (1965).
61. M. J. S. Dewar, A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc.*, **A315**, 443 (1970).
62. L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **32**, 827 (1960).
63. A. Almendingen, O. Bastiansen, M. Traetteberg, *Acta chem. Scand.*, **12**, 1221 (1958).
64. B. Roos, P. N. Skancke, Там же, **21**, 233 (1967).
65. E. M. Farbro, P. N. Skancke, Там же, **24**, 3645 (1970).
66. A. Almendingen, O. Hartmann, H. M. Seip, Там же, **22**, 1013 (1968).
67. K. Sekigawa, *Tetrahedron*, **26**, 5395 (1970); *Ж. структ. химии*, **12**, 703 (1971).
68. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
69. H. A. Skinner, H. O. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1254 (1953).
70. H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Chem. Revs.*, **35**, 745 (1955).
71. M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1953).
72. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, Там же, **36**, 2179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1962).
73. C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
74. L. C. Allen, В кн. O. Sinanoglu, K. B. Wiberg. «Sigma Molecular Orbital Theory». New Haven and London, Yale Univ. Press, 1970, стр. 277.
75. L. C. Cusachs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 9157 (1965); L. C. Cusachs, J. W. Raynolds, *J. Chem. Phys.*, **43**, 9160 (1965).
76. D. R. Lide, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1514 (1960).
77. R. A. Bonham, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3491 (1959).
78. D. J. Millen, *Progr. Stereochem.*, **3**, 138 (1962).
79. S. Weiss, G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.*, **48**, 962 (1968).
80. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов, Под ред. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, М., 1961.
81. W. J. Adams, H. J. Geise, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5013 (1970).
82. J. Paldus, P. Hrabec, *Theoret. chim. acta*, **11**, 390 (1968).
83. C. Blyholder, C. A. Coulson, Там же, **10**, 316 (1968).
84. L. C. Allen, J. D. Russell, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1029 (1967).
85. B. P. Van Eijck, *Rec. trav. chim.*, **85**, 1129 (1966).
86. K. G. R. Pachler, J. P. Tollenaere, *J. Molec. Struct.*, **8**, 83 (1971).
87. F. A. Momany, R. F. McQuire, J. F. Yan, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2286 (1971).
88. L. B. Kier, J. M. George, В кн. *Molecular Orbital Studies in Chemical Pharmacology*, Springer-Verlag, 1970, стр. 82.
89. K. R. Long, H. Goldstein, *Theor. chim. acta*, **27**, 75 (1972).
90. L. B. Kier, В кн. *Aspects de la chimie quantique contemporaine*, Paris, 1971, стр. 303.

91. F. Jordan, B. Pullman, *Theoret. chim. acta*, **9**, 242, 423 (1968).
92. C. Giesser-Prettre, B. Pullman, Там же, **9**, 279 (1968).
93. B. Pullman, A. Pullman, *Progress in Nucleus Acids Res. Molec. Biol.*, **9**, 327 (1969).
94. D. G. Carroll, A. T. Armstrong, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1865 (1966).
95. R. Rein, N. Fukuda, H. Win, G. A. Clarke, F. E. Harris, Там же, **45**, 4743 (1966).
96. G. Colombetti, C. Petrongolo, *Theoret. chim. acta*, **20**, 31 (1971).
97. M. J. S. Dewar, G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3089, 3966 (1967).
98. N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *Theoret. chim. acta*, **9**, 1 (1967).
99. M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3122 (1969).
100. J. P. Lowe, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **6**, 1 (1968).
101. R. B. Davidson, W. L. Jorgensen, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 749 (1970).
102. W. C. Herndon, J. Feuer, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2625.
103. S. S. Butcher, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1671 (1964).
104. G. J. Karabatsos, N. Hsi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2864 (1965).
105. H. Fisher, H. Kollmar, *Theoret. chim. acta*, **16**, 163 (1970).
106. D. F. Shriner, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1672 (1966).
107. P. A. Clark, J. L. Pagle, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4235 (1967).
108. D. T. Clark, *Theoret. chim. acta*, **10**, 118 (1968).
109. J. M. Sichel, M. A. Whitehead, Там же, **7**, 32 (1967); **11**, 220, 239, 254, 263 (1968); **14**, 356 (1969).
110. J. del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807, 4050 (1968); **49**, 1221 (1968).
111. O. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 47 (1969).
112. R. J. Boyd, M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, **A1969**, 2598.
113. H. Fisher, H. Kollmar, *Theoret. chim. acta*, **13**, 213 (1969).
114. R. D. Brown, F. R. Burden, Там же, **12**, 95 (1968).
115. K. A. Levison, P. G. Perkins, Там же, **14**, 206 (1969).
116. T. Yonezawa, H. Konishi, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 933 (1969).
117. K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 59 (1968); *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968).
118. B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 2399, 245 (1960).
119. S. Ehrenson, S. Seltzer, *Theoret. chim. acta*, **20**, 17 (1971).
120. B. Tinland, Там же, **11**, 452 (1968).
121. S. Ljunggren, G. Wettermark, Там же, **19**, 326 (1970).
122. W. C. Herndon, J. Feuer, L. H. Hall, Там же, **11**, 178 (1968).
123. R. L. Kuczkowski, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1030 (1963).
124. R. K. Bohn, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, **6**, 309 (1967).
125. G. T. Armstrong, S. Marantz, *J. Chem. Phys.*, **38**, 169 (1963).
126. J. A. Pople, J. W. McIver, N. S. Ostlund, Там же, **49**, 2960, 2965 (1968).
127. R. H. Dixon, *Molec. Phys.*, **12**, 83 (1967).
128. D. H. Lo, M. A. Whitehead, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 238 (1969).
129. N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1262 (1969).
130. N. C. Baird, M. J. S. Dewar, R. Sustmann, Там же, **50**, 1275 (1969).
131. M. J. S. Dewar, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970).
132. N. Bodor, M. J. S. Dewar, S. D. Worley, Там же, **92**, 19 (1970).
133. D. Holtz, A. Streitwieser, R. G. Jesaitis, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 4529.
134. R. G. Jesaitis, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3849 (1971).
135. J. A. Jafri, R. G. Jesaitis, *Tetrahedron*, **28**, 3363 (1972).
136. G. Klopman, R. Polak, *Theoret. chim. acta*, **25**, 223 (1972).
137. R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen, P. von Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5350 (1969).
138. M. S. Gordon, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4643 (1968).
139. M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7201 (1971).
140. N. Bodor, M. J. S. Dewar, E. Haselbach, M. Shanshal, Там же, **92**, 3854 (1970).
141. M. J. S. Dewar, M. Shanshal, Там же, **92**, 3505 (1970). M. Shanshal, *Tetrahedron*, **28**, 61 (1972).
142. M. J. S. Dewar, J. S. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3506 (1970); **93**, 3081 (1971).
143. A. Brown, M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, Там же, **92**, 5516 (1970).
144. M. C. Kohn, M. J. S. Dewar, Там же, **94**, 2699, 2704 (1972).
145. Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, В. А. Наумов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 1642.
146. В. Г. Дашевский, В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, *Ж. структ. химии*, **11**, 746 (1970).
147. J. R. Hoyland, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2227 (1968).

148. O. Sinanoglu, *Adv. Chem. Phys.*, **6**, 315 (1964). (Перевод: О. Синаноглу, Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, «Мир», М., 1966).
149. R. K. Nesbet, *Adv. Chem. Phys.*, **9**, 321 (1965).
150. S. Diner, J. P. Malrieu, P. Claverie, *Theoret. chim. acta*, **13**, 1 (1969).
151. B. Maigret, B. Pullman, M. Dreyfus, *J. Theoret. Biol.*, **26**, 321 (1970).
152. B. Maigret, B. Pullman, D. Perahia, *Biopolymers*, **10**, 107 (1971).
153. B. Pullman, B. Maigret, D. Perahia, *Theoret. chim. acta*, **18**, 44 (1970).
154. B. Maigret, D. Perahia, B. Pullman, *J. Theoret. Biol.*, **29**, 275 (1970).
155. D. Perahia, B. Maigret, B. Pullman, *Theoret. chim. acta*, **19**, 121 (1970).
156. B. Maigret, B. Pullman, J. Caillet, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **40**, 808 (1970).
157. J. Langlet, B. Pullman, H. Berthod, *J. chim. phys.*, **67**, 480 (1970).
158. J. Langlet, B. Pullman, H. Berthod, *J. Molec. Struct.*, **6**, 139 (1970).
159. J. Caillet, B. Pullman, *Theoret. chim. acta*, **17**, 377 (1970).
160. M. Giacomini, B. Pullman, B. Maigret, Там же, **19**, 347 (1970).
161. M. D. Newton, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4064 (1970).
162. J. R. Hoyland, Там же, **50**, 2775 (1969).
163. H. E. Hallman, C. M. Jones, *J. Molec. Struct.*, **5**, 1 (1970).
164. B. Sunners, L. H. Piette, W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, **38**, 681 (1960).
165. T. Drakenberg, S. Forsen, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1 (1970).
166. L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *Austral. J. Chem.*, **25**, 1601 (1972).
167. D. H. Christensen, R. N. Kotrzeborn, B. Bak, J. J. Led, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3912 (1970).
168. У. Г. Доубен, К. С. Питцер, В кн. *Пространственные эффекты в органической химии*, под ред. М. Ньюмана, ИЛ, М., 1960, стр. 9.
169. J. Langlet, H. van der Meer, *Theoret. chim. acta*, **21**, 410 (1971).
170. H. van der Meer, *Molec. Phys.*, **18**, 401 (1970).
171. B. Bak, J. J. Christiansen, K. Kunstmann, L. Nygaard, J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.*, **45**, 883 (1966).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР, Москва