

УДК 541.2; 541.571.35

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ
В ПРИБЛИЖЕНИИ ПАРИЗЕРА — ПАРРА — ПОПЛА*****И. А. Мисуркин и А. А. Овчинников***

Проанализированы возможности π -электронного приближения для описания электронного строения сопряженных молекул. Рассмотрены две современные схемы параметризации модельного π -электронного гамильтониана Паризера — Парра — Попла. Обсуждены возможности теории при вычислении свойств основного состояния (длины связей и углы между связями, теплоты образования, дипольные моменты) и возбужденных состояний (энергии синглетных и триплетных возбуждений, силы осцилляторов, потенциалы ионизации).

Библиография — 80 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение. Молекулы с насыщенными и ненасыщенными связями . . .	2195
II. π -Электронное приближение для сопряженных систем . . .	2197
III. Свойства основного состояния сопряженных молекул . . .	2206
IV. Расчет возбужденных состояний сопряженных молекул и две основные схемы определения эффективных параметров модельного π -электронного гамильтониана . . .	2212
V. Трудности теории при вычислении отдельных свойств возбужденных состояний . . .	2218

I. ВВЕДЕНИЕ**Молекулы с насыщенными и ненасыщенными связями**

Теория электронного строения сопряженных молекул является наиболее развитой областью квантовой химии. Причины этого во многом связаны с тем, что спектры поглощения таких соединений лежат в легко доступной для эксперимента оптической и ультрафиолетовой области, а также с тем, что свойства таких молекул определяются сравнительно небольшой частью их электронов. Эти электроны, называемые π -электронами, образуют замкнутую, автономную группу электронов, которая и придает сопряженным молекулам все их специфические свойства.

Чисто химическое определение сопряженных соединений очевидно; к таким соединениям относятся молекулы с кратными связями, содержащие атомы с «ненасыщенными валентностями». Эти соединения характеризуются повышенной реакционной способностью, передачей влияния через несколько атомов, сильным влиянием заместителей на геометрическую структуру (углы и длины связей).

Попробуем уточнить, с чем связано различие свойств соединений с насыщенными и ненасыщенными связями с точки зрения электронного строения. Для качественной интерпретации причины этих различий можно ограничиться одноэлектронной схемой расчета. Органические молекулы являются обычно многоэлектронными системами, и поэтому при расчете приходится учитывать большое число атомных орбиталей (АО). Вследствие этого в одноэлектронном приближении возникает большое

число уровней энергии, которые объединяются в группы (зоны). Состояния каждой зоны характеризуются каким-либо одним свойством, например, симметрией, типом АО, из которых построены одноэлектронные функции, называемые молекулярными орбиталями (МО).

В молекулах с насыщенными связями зоны либо полностью заполнены электронами (по два электрона с противоположными спинами на каждой МО), либо свободны, тогда как в молекулах с ненасыщенными связями имеются зоны, частично заполненные электронами. Как правило, каждая МО является линейной комбинацией АО всех атомов молекулы (приближение МО ЛКАО), т. е. делокализована на всей молекуле. При этом оказывается, что волновые функции (МО), отвечающие полностью заполненной зоне, можно подвергнуть определенному унитарному преобразованию, такому, что новые одноэлектронные функции будут иметь ярко выраженный локализованный характер. В частности, новые орбитали можно сделать в основном локализованными на отдельных связях молекулы (с двумя электронами и противоположными спинами на каждой новой орбитали) ¹.

В молекулах с ненасыщенными связями тоже можно локализовать электроны на отдельных («двойных») связях (речь идет о так называемых π -электронах). Однако взаимодействие двух электронов одной этой связи (пропорциональное резонансному интегралу связи) будет почти такое же, как и взаимодействие между соседними двойными связями, потому что резонансные интегралы «одинарной» и «двойной» связи почти одинаковы. В молекулах с насыщенными связями резонансный интеграл в несколько раз больше (по абсолютной величине), чем резонансный интеграл электронов соседних связей, так что в этих соединениях пространственная локализация электронов сопровождается «энергетической» локализацией: взаимодействие между связями слабо изменяет их энергии. Значит в молекулах с насыщенными связями приближение невзаимодействующих связей — хорошее нулевое приближение, тогда как в молекулах с ненасыщенными связями введение локализованных на связях функций, как правило, неэффективно, и целесообразнее сразу использовать делокализованные функции.

На языке теории твердого тела системы с незаполненными зонами являются металлами. Если увеличивать регулярным образом число атомов в насыщенной молекуле, то мы получим систему, структура энергетических зон которой аналогична структуре энергетических зон диэлектрика (например, парафины, алмаз). С другой стороны, увеличение размеров системы с π -электронами, например переход от молекул конденсированной ароматики к графиту, приводит к системе с незаполненной энергетической зоной, что характерно для металлов. Правда, одномерные π -системы (макромолекулы с сопряженными связями) всегда являются полупроводниками, но это уже связано со специфическим явлением — моттовским переходом «металл — диэлектрик» (подробно об этом см. обзор ²).

К настоящему времени опубликовано большое число работ по теории строения молекул с π -электронами. Это отражает ту большую роль, которую играют соединения с сопряженными связями в химии, биологии и химической физике. Кроме того, на примере сопряженных систем проверяется эффективность различных методов расчета молекул других классов. Удельный вес молекул с сопряженными связями относительно невелик в общем количестве молекулярных систем. В связи с этим теория строения сопряженных систем представляет большую эвристическую ценность.

Современная теория сопряженных систем имеет существенные достижения в качественном и количественном объяснении свойств молекул.

Различные характеристики сопряженных молекул вычисляются со средней относительной точностью $\sim 10\%$, что отражает довольно большие предсказательные возможности теории. Тем не менее погрешности, которые в отдельных случаях могут превышать 10% , заставляют искать новые пути для совершенствования теории. Из-за огромных трудностей многоэлектронной проблемы теория сопряженных систем по своей сути остается полуэмпирической. Поэтому в теории вполне допустимы и действительно применяются различные схемы и методы, которые отличаются способами введения эмпирических параметров и степенью приближенности методов расчета. При этом во всех работах, как правило, достигается хорошее согласие с экспериментом. Анализ этих работ позволяет выделить наиболее существенное и общее в разных схемах расчета. Оказывается, что в своих общих и наиболее существенных местах все эти схемы очень похожи, что является положительным признаком всей теории в целом.

Кроме работ, в которых рассчитываются отдельные свойства молекул, что, по-видимому, является основной задачей теории, для развития теории очень важны исследования, в которых получают свое обоснование эмпирические и полуэмпирические соотношения, используемые при расчете конкретных свойств молекул.

Цель настоящего обзора — обрисовать современное состояние полуэмпирической теории сопряженных систем с позиций общих принципов, не вдаваясь в детали различных методов расчета. Нас будут интересовать в первую очередь такие вопросы, как внутренняя логическая согласованность теории; точность в предсказании различных экспериментальных данных и свойств; возможности в усовершенствовании методов расчета этих данных и свойств.

II. π -ЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

Молекулы с сопряженными связями являются, как правило, плоскими. Атомы, поставляющие $2p_z$ -электроны в общую систему π -электронов, имеют ядра, расположенные в одной плоскости (плоскость xy). В этой же плоскости локализованы σ -связи, которые связывают атомы молекулы и образуют так называемый σ -остов сопряженной молекулы. Электроны σ -остова занимают полностью заполненные зоны, и поэтому соответствующие одноэлектронные функции можно локализовать на связях между атомами.

Все $2p_z$ -орбитали ортогональны всем одноэлектронным функциям σ -связей. Эта ортогональность является основной причиной того, что электроны молекулы можно разделить на электроны σ -остова и π -электроны. Далее, оказывается, что π -электроны слабее связаны с молекулой, чем σ -электроны, так что почти все наблюдаемые свойства молекул с сопряженными связями определяются π -электронами. Эти положения лежат в основе теории сопряженных систем, которая рассматривает и объясняет свойства молекул, рассматривая явно только одни π -электроны. Это есть так называемое π -электронное приближение.

Мы приведем лишь одну группу экспериментальных данных, которые непосредственно подтверждают справедливость π -электронного приближения. Известно, что в теории сопряженных углеводородов в π -электронном приближении имеет место теорема о совпадении оптических спектров катиона и аниона одной молекулы. Эта теорема верна при полном учете взаимодействия электронов³. Экспериментальные данные, которые приведены на рис. 1, показывают поразительное сходство спектров поглощения, что является прямым подтверждением выводов теории.

Как видно из рис. 1, некоторые максимумы полос поглощения сдвинуты друг относительно друга на величины порядка 10% (по отношению к энергиям переходов). Нам кажется, что эти величины прямо показывают тот предел точности, на который может рассчитывать современная теория, использующая π -электронное приближение.

Рассмотрение одних π -электронов при обсуждении свойств молекул, значительно облегчает теоретический анализ, поскольку число π -электронов в несколько раз меньше полного числа электронов в молекуле. Присутствие других электронов в молекуле (электронов σ -остова) учитывается неявно. Из-за наличия других электронов изменяется взаимо-

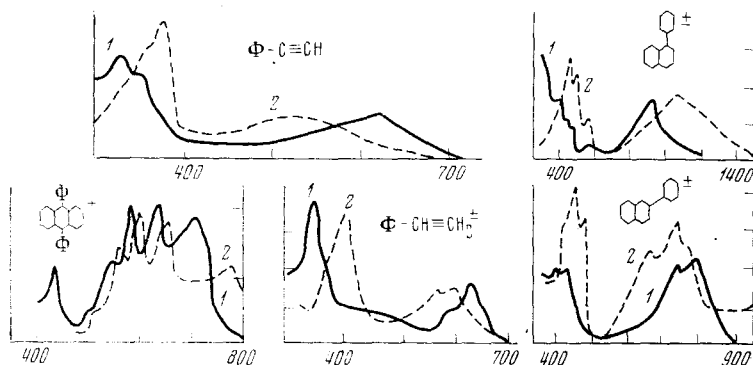


Рис. 1. Экспериментальные спектры поглощения анионов (1) и катионов (2) некоторых сопряженных углеводородов⁴.

действие π -электронов, которое описывается эффективным, модельным гамильтонианом. Параметры этого гамильтониана зависят от свойств σ -остова, от σ -электронов.

Для квантово-механического описания системы π -электронов естественно использовать в качестве базисных функций набор атомных $2p_z$ -функций. Эти $2p_z$ -функции неортогональны, что приводит к большим техническим трудностям при расчетах. Поэтому естественно построить из $2p_z$ -функций ортогональный базис $\varphi_p(\mathbf{r})$ с помощью линейного преобразования

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M U_{pi} \cdot 2p_{z_i}(\mathbf{r}) \quad (p = 1, 2, \dots, M).$$

Здесь M — число $2p_z$ -функций, или размерность нового базиса функций $\varphi_p(\mathbf{r})$. Левдин⁵ нашел такое преобразование U_{pi} , при котором каждая из функций $\varphi_p(\mathbf{r})$ будет в основном состоять из $2p_z$ -функции атома p и содержать лишь незначительную примесь $2p_z$ -функций других атомов. Таким образом, функции $\varphi_p(\mathbf{r})$ не только ортогональны (и нормированы), но и локализованы на атомах. Небольшая делокализация функций $\varphi_p(\mathbf{r})$ приводит к эффектам взаимного влияния атомов.

Рассмотрим подробнее переход к ортогонализованному базису*. Наиболее естественно это происходит при решении стандартной в квантовой химии задачи на собственные значения:

$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi.$$

Здесь \hat{H} — гамильтониан или фокиан, а ψ — матрица-строка молекулярных орбиталей, $\{\psi_1, \psi_2, \dots\}$, которые выразим через неортогональные

* Идею последующего рассмотрения авторам сообщил М. В. Базилевский.

атомные орбитали χ_i , заданные матрицей-строкой $\{\chi_1, \chi_2, \dots\}$ и искомой матрицей коэффициентов C (приближение МО ЛКАО):

$$\psi = \chi \cdot C, \quad \psi_i = \sum_{k=1}^M \chi_k c_{ki},$$

где c_{ki} — элементы матрицы C .

Введем матрицу интегралов перекрывания

$$\chi^+ \chi = \begin{bmatrix} \chi_1^* \\ \chi_2^* \\ \vdots \end{bmatrix} (\chi_1, \chi_2, \dots) = S.$$

Умножение матриц — строк и столбцов проводится по обычным правилам матричного умножения и сопровождается интегрированием по координатам, * — обозначает операцию комплексного сопряжения. Элементы матрицы S , например, имеют вид:

$$S_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Перепишем наше уравнение на собственные значения в виде

$$\hat{H} \chi C = \chi C \epsilon,$$

домножим это уравнение слева на χ^+ и получим матричное уравнение

$$HC = SC\epsilon,$$

где $H = \chi^+ \hat{H} \chi$ — матрица \hat{H} в неортогональном базисе. Решение последнего матричного уравнения — это известная задача о двойной диагонализации (матриц H и S). Казалось бы, домножив уравнение слева на S^{-1} и получив уравнение

$$(S^{-1}H)C = C\epsilon,$$

мы сведем задачу к диагонализации одной матрицы $S^{-1}H$. Однако эта матрица, вообще говоря, несимметрична*: транспонирование этой матрицы (которое обозначаем значком \sim)

$$(\widetilde{S^{-1}H}) = \widetilde{H} \widetilde{S^{-1}} = H \cdot S^{-1}$$

дает другую матрицу, именно:

$$H \cdot S^{-1} \neq S^{-1}H$$

В то же время известно, что диагонализация несимметричной матрицы является сложной задачей и требует особых труднодоступных программ для ЭВМ.

Поэтому задачу двойной диагонализации решим по-другому. Перепишем наше матричное уравнение в виде

$$HS^{-1/2}S^{1/2}C = S^{1/2}S^{1/2}C\epsilon,$$

домножим это уравнение слева на $S^{-1/2}$ и получим уравнение

$$\bar{H} \cdot \bar{C} = \bar{C} \cdot \epsilon,$$

где $\bar{C} = S^{1/2}C$ и $\bar{H} = S^{-1/2}HS^{-1/2}$. Матрица \bar{H} — симметрична, поэтому диагонализация ее проводится с помощью стандартных программ.

* В дальнейших наших рассуждениях предполагается, что все АО вещественны, и поэтому матрицы S и H симметричны и вещественны.

Чтобы получить \bar{H} , нужно предварительно вычислить матрицу $S^{-1/2}$. При качественных исследованиях используется метод разложения по недиагональной части S :

$$S = I + S',$$

где I — единичная матрица, S' — недиагональная часть S . Тогда

$$S^{-1/2} = (I + S')^{-1/2} = I - \frac{1}{2} S' + \frac{3}{8} S' S' - \dots$$

При машинных расчетах следует поступать иначе. Сначала диагонализуем S с помощью стандартной программы, которая выдает $S_{\text{диаг.}}$ и матрицу преобразования V ($V = V^{-1}$):

$$S_{\text{диаг.}} = V^{-1} S V.$$

Пусть $S_{\text{диаг.}}$ имеет вид

$$S_{\text{диаг.}} = \begin{pmatrix} a & 0 \\ & b \\ & f \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix},$$

тогда легко проверить, что (a, b, f, \dots) — положительные числа)

$$S_{\text{диаг.}}^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{a} & & 0 \\ & \sqrt{b} & \\ & & \sqrt{f} \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad S_{\text{диаг.}}^{-1/2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{a}} & & 0 \\ & \frac{1}{\sqrt{b}} & \\ & & \frac{1}{\sqrt{f}} \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}.$$

После вычисления $S^{-1/2}$ в диагональном представлении вернемся обратно в недиагональное представление с помощью матрицы V и получим искомое выражение для $S^{-1/2}$:

$$S^{-1/2} = V S_{\text{диаг.}}^{-1/2} V^{-1}.$$

При диагонализации матрицы \bar{H} мы найдем также матрицу коэффициентов $\bar{C} = S^{1/2} C$. Отсюда находим $C = S^{-1/2} \bar{C}$.

Выразим теперь волновую функцию ψ через \bar{C} :

$$\psi = \chi C = \chi S^{-1/2} S^{1/2} C = \lambda \cdot \bar{C}.$$

Здесь

$$\lambda = \chi \cdot S^{-1/2},$$

так что мы перешли к новому ортогонализованному базису $\lambda = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots\}$. В самом деле,

$$\lambda^+ \lambda = S^{-1/2} \chi^+ \chi S^{-1/2} = S^{-1/2} S S^{-1/2} = I.$$

Отметим также, что \bar{H} — это матрица оператора \hat{H} в базисе λ , $\bar{H} = \lambda^+ \hat{H} \lambda$. Функции λ_p — это наши искомые базисные функции $\varphi_p(\mathbf{r})$, а функции χ_i — исходные $2p_z$ -функции.

1. Эффективный модельный гамильтониан для π -электронов

Эффективный гамильтониан π -электронов запишем в представлении вторичного квантования

$$H = \sum_{p,q,\eta} H_{pq} c_{p\eta}^+ c_{q\eta} + \sum_{pqrt} \sum_{p\eta} \langle pq | rt \rangle c_{p\eta}^+ c_{q\eta} c_{r\eta}^+ c_{t\eta}. \quad (1)$$

Любой из π -электронов может находиться в одном из базисных состояний $\varphi_p(\mathbf{r})$ с проекцией спина η на выделенную ось ($\eta \pm \frac{1}{2}$). Операторы $c_{p\eta}^+$ ($c_{p\eta}$) называются операторами рождения (уничтожения) π -электрона в этом состоянии. Эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$c_{p\eta}^+ c_{p'\eta'} + c_{p'\eta'} c_{p\eta}^+ = \delta_{pp'} \delta_{\eta\eta'},$$

$$c_{p\eta} c_{p'\eta'} + c_{p'\eta'} c_{p\eta} = c_{p\eta}^+ c_{p'\eta'}^+ + c_{p'\eta'}^+ c_{p\eta}^+ = 0.$$

Представление вторичного квантования позволяет избежать громоздких выкладок со слейтеровскими определителями, составленными из спин-орбиталей. Вместо слейтеровских определителей, которые обеспечивали выполнение принципа Паули для волновой функции в координатном представлении, используются произведения операторов $c_{p\eta}^+$, которые действуют в специальном пространстве. Принцип Паули (антисимметрия волновой функции при перестановке двух частиц) выполняется автоматически из-за перестановочных соотношений для операторов $c_{p\eta}^+$ и $c_{p\eta}$.

Скажем теперь несколько слов о существовании вторичного квантования, чтобы снять некий «покров непостижимости» с этого понятия, которое все чаще используется в литературе по квантовой химии. В квантовой химии вторичное квантование вводится, по существу, в тот момент, когда вводится разложение одноэлектронной волновой функции (МО) по некоторому базису атомных функций (приближение МО ЛКАО):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_p c_p \varphi_p(\mathbf{r})$$

Можно сказать, что квантовомеханическое состояние $\psi(\bar{\mathbf{r}})$ еще раз («вторично») «квантуется» по состояниям $\varphi_p(\mathbf{r})$. После этого можно либо использовать матричное представление (все операторы — матрицы по базису $\varphi_p(\mathbf{r})$) с волновыми функциями в виде слейтеровских определителей из спин-орбиталей $\varphi_p(\mathbf{r}) \cdot \eta$ (η — спиновая функция), либо использовать введенное В. А. Фоком собственно «представление» вторичного квантования, в котором опять используются матрицы от операторов по базису $\varphi_p(\mathbf{r})$, но при этом коэффициенты разложения c_p уже считаются операторами, что позволяет использовать более простой аппарат вычислений без слейтеровских определителей.

В настоящем обзоре представление вторичного квантования будет использоваться редко, в основном при записи гамильтониана и других операторов. Основное внимание будет уделено анализу матричных элементов, которые обычно параметризуются в полуэмпирических теориях и которые, согласно общим правилам, должны вычисляться в ортогонализированном базисе $\varphi_p(\mathbf{r})$.

Параметры гамильтониана (1)

$$H_{pq} \text{ и } \langle pq | rt \rangle \quad (2)$$

соответствуют одночастичному и двухчастичному членам в гамильтониане π -электронов в координатном представлении

$$H_{\pi} = \sum_i \hat{H}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3)$$

Здесь $\hat{H}(\mathbf{r}_i)$ — одночастичный оператор i -го π -электрона, описывающий его кинетическую энергию и притяжение к σ -остову. Второй член в (3) — двухчастичный оператор кулоновского отталкивания π -электронов. Связь между гамильтонианами (1) и (3) формально дается соотношениями типа

$$H_{pq} = \int \varphi_p^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}(\mathbf{r}_i) \varphi_q(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \\ \langle pq | rt \rangle = \iint \frac{\varphi_p^*(\mathbf{r}_1) \varphi_q(\mathbf{r}_1) \varphi_r^*(\mathbf{r}_2) \varphi_t(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (4)$$

Эти соотношения обычно служат основой для определения величин параметров (2).

Небольшая делокализация функций $\varphi_p(\bar{\mathbf{r}})$ приводит к тому, что параметры (2) или (4) зависят не только от указанных в (2) или (4) атомных индексов, но и от индексов других атомов. Анализ соотношений (4), проделанный Фишер-Ялмарс⁶, позволил выделить в параметрах (2) и (4) вклады, принадлежащие атомам с другими индексами, отличными от p, q, r и t . Такое разделение позволяет развить представления о механизме взаимного влияния атомов друг на друга, понять закономерности изменения параметров при переходе от одной молекулы к другой. Эти представления важны потому, что правильные значения параметров (2) в теории пока не удается вычислить. Параметры (2) определяются из сравнения с экспериментальными данными, и соотношения (4) позволяют максимально уменьшить произвол при выборе эмпирических значений параметров.

Основные формулы, связывающие матричные элементы в ортогональном (φ_p) и неортогональном, атомном (χ_p) базисах, получаются с помощью уже известного нам соотношения:

$$\varphi = \chi \cdot S^{-1/2}$$

и разложения матрицы $S^{-1/2}$ в ряд, которое тоже обсуждено выше. Именно, было найдено, что

$$H_{pq}^{(\varphi)} = H_{pq}^{(\chi)} + O(S^3) \quad (p \text{ и } q \text{ — соседи}),$$

$$H_{pq}^{(\varphi)} = O(S^3) \quad (p \text{ и } q \text{ — несоседи}),$$

$$H_{pp}^{(\varphi)} = H_{pp}^{(\chi)} - \sum_q S_{pq} H_{pq}^{(\chi)} + O(S^3), \\ (q \text{ — соседи } p)$$

$$\langle pq | rs \rangle^{(\varphi)} = \delta_{pq} \delta_{rs} \langle pp | rr \rangle^{(\chi)} + O(S^3)$$

В этих формулах слева — матричный элемент в базисе φ_p , справа — в базисе χ_p ; символ $O(S^3)$ означает члены порядка S^3 , или более высоких степеней S , интеграла перекрывания соседних атомов. Эти формулы используются ниже при обсуждении различия между спектроскопическими и термохимическими параметрами (раздел III, 2) и частично при построении одной из схем параметризации (раздел IV, 1). Диагональные матричные элементы $H_{pp}^{(\varphi)}$ и $H_{pp}^{(\chi)}$ отличаются на члены по-

рядка S^2_{pq} (q — соседи p). Эти отличия, как показал М. В. Базилевский (см. раздел III, 2), важны при вычислении теплот образования и при построении потенциальных поверхностей.

2. Приближение и метод Паризера — Парра — Попла (ППП)

Гепперт-Майер и Скляр⁷ вычислили все параметры (4) для бензола с помощью слейтеровских $2p_z$ -функций, уточнили понятие о σ -остове, предложив специальные формулы для параметров H_{pq} . В результате в приближении самосогласованного поля (ССП) впервые было получено качественно правильное описание спектра поглощения бензола⁷. Это было большим успехом теории и свидетельствовало о правильности π -электронного приближения.

Впоследствии Паризер, Парр и Попл⁸ предложили другие правила для получения параметров (2), частично используя приближение Гепперт-Майер и Скляра для σ -остова. Самым существенным в новых правилах был отказ от применения формул типа (4) для вычисления параметров (2), которые теперь определялись эмпирически. Далее было введено приближение нулевого дифференциального перекрытия (НДП), что значительно уменьшило число ненулевых параметров в гамильтониане. В приближении НДП $H_{pq} \neq 0$ только для соседних p и q или $p = q$; $H_{pq} = 0$ для остальных p и q и $\langle pq|rt \rangle = \langle pp|tt \rangle \delta_{pq} \delta_{rt}$. С ортогональными функциями $\varphi_p(\mathbf{r})$ приближение НДП разумно, так как все отброшенные интегралы действительно малы.

При расчете основного состояния использовалось приближение СПП МО ЛКАО⁹. Основное состояние бензола, например, описывалось одним слейтеровским определителем из молекулярных спин-орбиталей, или одной конфигурацией. Как показали Паризер, Парр и Попл⁸, для хорошего описания возбужденных состояний в сопряженных молекулах необходимо взять не одну возбужденную конфигурацию, как в методе Гепперт-Майер и Скляра⁷, а суперпозицию всех однократно возбужденных конфигураций. В бензоле из-за высокой симметрии (D_{6h}) удалось получить простые формулы, выражающие энергии первых электронных переходов через комбинации параметров $H_{p,p+1} = \beta^*$, $\langle pp|qq \rangle = \gamma_{pq}$. Эти энергии имеют вид⁸:

$$\begin{aligned}\Delta E(^1B_{2u}) &= -2\beta + \frac{1}{6}(\gamma_{12} - 3\gamma_{13} + 2\gamma_{14}), \\ \Delta E(^1B_{1u}) &= -2\beta + \frac{1}{6}(2\gamma_{11} - 5\gamma_{12} + 7\gamma_{13} - 4\gamma_{14}), \\ \Delta E(^1E_{1u}) &= -2\beta + \frac{1}{6}(\gamma_{11} + 4\gamma_{12} - 4\gamma_{13} - \gamma_{14}), \\ \Delta E(^3B_{1u}) &= -2\beta + \frac{1}{6}(-2\gamma_{11} + 3\gamma_{12} - \gamma_{13}) \text{ и т. д.}\end{aligned}\tag{5}$$

Простые формулы были получены также для энергий этилена. В результате сравнения этих энергий с экспериментальными данными (спектры поглощения) были найдены численные значения параметров для этих молекул и сформулирована система правил для определения параметров в других молекулах, в том числе в молекулах с гетероатомами⁸.

Вся эта система представлений о параметризации гамильтониана π -электронов и о степени приближения при расчете состояний системы

* $2p_z$ АО занумерованы последовательно вдоль цикла, образованного углеродными атомами.

(одна конфигурация для основного состояния и суперпозиция однократно возбужденных конфигураций для возбужденного состояния) получила название «приближение Паризера — Парра — Попла», приближение (или метод) ППП.

В большинстве случаев теория электронного строения сопряженных систем в π -электронном приближении имеет дело с гамильтонианом ППП

$$H = \sum_{p,q,\eta} h_{pq} c_{p\eta}^+ c_{q\eta} + \sum_{p,q} \sum_{\eta,\rho} \gamma_{pq} c_{p\eta}^+ c_{p\eta} c_{q\rho}^+ c_{q\rho} \quad (6)$$

Методы расчета свойств молекул с гамильтонианом (6) могут отличаться от метода ППП способами оценки параметров. В настоящее время при расчете сопряженных систем применяют методы, которые отличаются степенью учета взаимодействия π -электронов, начиная с приближения Хьюккеля, в котором все параметры $\gamma_{pq} = 0$, и кончая различными вариантами многоконфигурационного приближения с привлечением некоторых или всех возможных конфигураций.

3. Информация, заключенная в эффективных параметрах модельного π -электронного гамильтониана

Гамильтониан ППП (6) является модельным или эффективным гамильтонианом π -электронов. Предположив, что все свойства сопряженной молекулы описываются только π -электронами, мы сильно упростили задачу расчета свойств молекулы. Если бы мы рассмотрели все электроны молекулы, то увидели бы, что σ -электроны и другие атомные орбитали, отличные от $2p_z$ -типа, оказывают относительно небольшое влияние на свойства π -электронной системы. Тем не менее, эти электроны и орбитали дают конечный вклад в наблюдаемые величины. Поэтому полуэмпирическая теория может получить наблюдаемые значения, рассматривая явно одни π -электроны, только в том случае, если параметры гамильтониана (6) таковы, что учитывают отброшенные электроны и состояния.

В результате параметры гамильтониана будут несколько отличаться от значений, вычисляемых по формулам (4). Мы можем свести эти отличия к минимуму, выбрав специальным образом функции $\varphi_p(\mathbf{r})$. Однако в любом случае некоторые отличия сохраняются. Это является следствием (или проявлением) многоэлектронных корреляций.

Вклад σ -электронов в параметры гамильтониана π -электронов рассмотрен Фишером¹⁰ на примере простой модели сопряженной молекулы. Влияние отброшенных электронов и АО на эффективный гамильтониан рассматривался Фридом¹¹. Вопрос о вычислении параметров эффективного гамильтониана π -электронов с помощью более точных формул, чем формулы (4), с учетом эффектов электронных корреляций и влияния σ -остова, поднятый в этих работах^{10, 11}, является очень сложным и пока не решенным. Известно, однако, что формулы типа (4), основанные на физической интуиции, дают в основном правильное представление о параметрах эффективного гамильтониана (при удачном выборе функций $\varphi_p(\mathbf{r})$). Поскольку величины этих параметров можно определить из сравнения с экспериментом, всегда можно оценить степень точности формул типа (4). Анализ такого рода проведен в работах^{12, 13}.

Модельность гамильтониана π -электронов усиливается тем, что в приближении НДП выбрасывается ряд параметров. Существуют упрощенные варианты метода ППП с короткодействием π -электронов^{14, 15}; оставлены только параметры γ_{pp} и $\gamma_{pp\pm 1}$ (для электронов на одном атоме

и на соседних атомах) (см. также¹⁶). В таком случае вряд ли возможно вычисление этих параметров, которые определяются только эмпирически.

Еще один аспект модельности гамильтониана связан со степенью приближенности, с которой рассчитываются наблюдаемые величины. Если вычислить энергии электронных переходов в приближении ППП, то для получения экспериментальных значений нужно взять один набор значений параметров гамильтониана. Если провести расчет с включением большего числа конфигураций, чем в методе ППП, то значения параметров, которые дают экспериментальные значения, будут отличаться от первого набора. Ясно, что учесть такие различия и оценить изменения параметров невозможно. Тем не менее, с этим трудно примириться, и поэтому предложено несколько схем расчета параметров (в основном для метода ППП), которые частично основаны на формулах типа (4), частично используют простые формулы, интерполирующие эмпирические значения параметров. В результате получаются такие значения параметров, которые хорошо передают экспериментальные значения энергий электронных переходов, потенциалов ионизации и т. д. Такой подход характерен для полуэмпирической теории в отличие от расчетов *ab initio*, которые опираются только на формулы типа (4).

Еще один аспект проблемы разделения σ и π -электронов и формирования модельного гамильтониана рассмотрен с точки зрения симметрии в приближении ССП для σ - и π -электронов¹⁷. Оказалось, что решения (МО) разделяются на симметричные и антисимметричные по отношению к операции отражения относительно плоскости молекулы. Уравнения ССП в приближении МО ЛКАО, уравнения Рутана⁹, распадаются на две системы уравнений: для σ -электронов (симметричные решения) и для π -электронов (антисимметричные решения). Эти системы уравнений связаны между собой (кулоновским взаимодействием σ - и π -электронов) и должны решаться совместно. Если рассматриваются только одни π -электроны, то влияние σ -электронов можно учесть выбором эффективных параметров¹⁷.

В настоящее время проводятся расчеты такого рода для конкретных молекул (приближение ССП МО ЛКАО для всех валентных σ - и π -электронов). При выполнении таких расчетов выясняется влияние σ -остова на систему π -электронов, выясняется характер различных положений σ -электронного приближения^{18, 19}. Пока такие расчеты довольно несовершенны из-за неотработанной схемы параметризации. Это относится и к расчетам типа *ab initio*. Расчеты *ab initio* на современном уровне проводятся с использованием формул типа (4) и с заданными функциями $\varphi_p(\mathbf{r})$. В этом смысле эти расчеты похожи на полуэмпирические, поскольку функции $\varphi_p(\mathbf{r})$ задаются с помощью некоторых констант. Пока расчеты *ab initio* несовершенны и имеют небольшую предсказательную силу. Можно надеяться, что с помощью варьирования исходных функций $\varphi_p(\mathbf{r})$ удастся повысить точность расчетов *ab initio*. Более того, мы думаем, что в отдаленном будущем расчеты *ab initio* достигнут точности полуэмпирической теории.

Выводы из работ, совместно рассматривающих σ - и π -электроны в приближении ССП, носят пока качественный характер. Повышение точности в подобных расчетах позволит в принципе провести коррекцию π -электронного приближения извне, с позиций более полного расчета.

В настоящем обзоре мы не будем останавливаться на качественных выводах современных расчетов *ab initio*, поскольку это существенно увеличило бы объем обзора. Кроме того, нам кажется, результаты этих расчетов заслуживают отдельного и более подробного обсуждения. Вопросам взаимодействия π -электронов с σ -остовом мы уделим большое вни-

мание в нашем следующем обзоре «Согласование методов расчета и полуэмпирических параметров в теории молекул с сопряженными связями», в котором мы постараемся остаться в рамках π -электронного приближения. Такая тактика по отношению к расчетам *ab initio* обусловлена еще и тем, что мы пока можем лишь указать на причины ряда трудностей в полуэмпирической теории, но не можем еще предложить готовых рецептов для преодоления этих трудностей π -электронной теории, опираясь на результаты современных расчетов *ab initio*. Дело в том, что современные расчеты *ab initio* для молекул проводятся на ограниченном базисе АО (как правило, в качестве базиса используются заполненные орбитали атомов). Тем самым пренебрегают корреляционными вкладами, которые, например, оказались довольно существенны в атомах (это было показано в атомных расчетах при значительном расширении базиса). В то же время в полуэмпирических расчетах на ограниченном базисе АО эти корреляционные вклады в основном включаются в параметры. Поэтому роль современных расчетов *ab initio*, проводимых на ограниченном базисе АО, в обосновании полуэмпирической теории молекул пока ограничена.

III. СВОЙСТВА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ

1. Геометрическая структура молекул (длины связей и углы)

Важной характеристикой сопряженной молекулы является ее геометрическая структура, длины связей и углы между связями. Для вычисления длин связей обычно применяется формула «длина связи — порядок связи»²⁰:

$$R_{\mu\nu} = R_0 - bP_{\mu\nu}. \quad (7)$$

Здесь $R_{\mu\nu}$ — длина связи $\mu\nu$, $P_{\mu\nu}$ — π -электронный порядок связи $\mu\nu$, R_0 и b — константы, определяемые из сравнения с экспериментом. Оказывается, что формула (7) не является независимым эмпирическим соотношением, поскольку константы в этой формуле выражаются через параметры, описывающие электронную структуру молекулы²¹.

Присутствие π -электронов приводит к малому изменению длин связей на $\delta R_{\mu\nu}$ и углов на $\delta\varphi_i$ по сравнению с длинами $R_{\mu\nu}^0$ и углами φ_i^0 , которые наблюдались бы в гипотетической молекуле без π -электронов. Если в молекуле нет гетероатомов, то обычно все $\varphi_i^0 = 120^\circ$ и все $R_{\mu\nu}^0 = R_0$ (например, в бензоле). Тем самым мы исходим из предположения о σ -остове идеальной структуры и предполагаем, что все искажения этой идеальной структуры обязаны π -электронам. σ -остов считается упругим (характеризуется упругими константами), а полная энергия E равна сумме энергии σ -остова E_σ и энергии π -электронов E_π : $E = E_\sigma + E_\pi$.

В приближении метода МО Хюккеля для альтернантных углеводородов энергия молекулы имеет вид²¹:

$$E = E_\sigma^0 + \sum_n a_n + 2 \sum_i \beta_i P_i + \sum_i \frac{k_{1i} \delta R_i^2}{2} + \sum_l \frac{k_{2l} R_0^2 \delta \varphi_l^2}{2}. \quad (8)$$

(по атомам) (по связям) (по углам)

Здесь P_i — порядок связи соседних атомов, β_i — соответствующий резонансный интеграл; два последних члена в формуле (8) обусловлены искажением исходного σ -остова, имевшего энергию E_σ^0 , причем k_{1i} и k_{2l} — упругие константы для длин R_i и углов φ_l , соответственно.

Резонансный интеграл β_i удобно представить в виде разложения по отклонениям δR_i от равновесной длины R_0 идеального σ -остова:

$$\beta_i = \beta_i^0 + \beta_i' \delta R_i + \beta_i'' \frac{\delta R_i^2}{2}, \quad (9)$$

где β_i' и β_i'' — первая и вторая производные от $\beta_i(R)$ по расстоянию R , вычисленные в точке $R=R_0$.

Варьируя полную энергию E по независимым δR_i и $\delta \varphi_i$, получим такие значения δR_i и $\delta \varphi_i$, при которых эта энергия минимальна. Число независимых δR_i , $\delta \varphi_i$ для плоской молекулы с N сопряженными атомами равно $2N-3$. Найденные значения δR_i и $\delta \varphi_i$ будут сложным образом зависеть от порядков связи. Подставляя эти выражения в формулу для E (8), получим полную энергию E как функцию от коэффициентов молекулярных орбиталей c_n^h . Варьируя E по c_n^h , получим нелинейные уравнения для c_n^h (порядки связей P_i квадратичны по c_n^h , а E нелинейно по P_i). Решение этих нелинейных уравнений для c_n^h производится с помощью процедуры самосогласования.

Если молекула не содержит циклов, то все $\delta \varphi_i$ независимы, и вариация по ним дает $\delta \varphi_i = 0$ (углы не искажаются). Варьируя по δR_i , получим:

$$\delta R_i = - \frac{2\beta_i'}{k_{ii} + 2\beta_i'' P_i} P_i. \quad (10)$$

Уравнение для определения c_n^h имеет вид

$$0 = 2(\alpha_n - E^h) c_n^h + 2 \frac{\partial}{\partial c_n^{h*}} \left(\sum_i \beta_i P_i \right) + \frac{\partial}{\partial c_n^{h*}} \left(\sum_i \frac{k_{ii} \delta R_i^2}{2} \right).$$

Если $\beta_i'^2/k_{ii}|\beta_i| \ll 1$, нелинейными по c_n^h членами в этом уравнении можно пренебречь, и порядки связей P_i определяются из уравнения с неискаженными длинами связей. В результате приходим к формуле «длина связи — порядок связи»²¹:

$$R_i = R_0 - \frac{2\beta_i'}{k_{ii} + 2\beta_i'' P_i} P_i. \quad (11)$$

Если не учитывать искажения углов и члены порядка P_i^2 , то эта формула годится и для молекул, содержащих циклы.

Для определения углов в формулу для энергии нужно включить члены со взаимодействием π -электронов на несоседних атомах. Отметим удачный, хотя и единственный, пример расчета углов по рассмотренному общему методу в молекуле нафталина²¹. Здесь было найдено, что примерно половину вклада в искажения углов $\delta \varphi_i$ вносят искажения длин связей δR_i .

При расчете π -электронной энергии молекулы можно использовать методы, учитывающие взаимодействие электронов. В приближении ППП легко найти, что формула «длина связи — порядок связи» будет иметь вид:

$$R_{\mu\nu} = R_0 - \frac{2\beta'_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + \gamma'_{\mu\nu} \left[(P_{\mu\mu} - N_\mu)(P_{\nu\nu} - N_\nu) - \frac{P_{\mu\nu}^2}{2} \right]}{k_{\mu\nu} + 2\beta''_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + (\text{члены с } \gamma''_{\mu\nu})} \quad (12)$$

Здесь N_μ и N_ν — числа электронов, вносимых атомами μ и ν в общую систему π -электронов, $\gamma'_{\mu\nu}$ и $\gamma''_{\mu\nu}$ — производные от $\gamma_{\mu\nu}(R)$ по R в точке

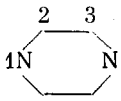
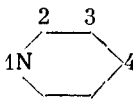
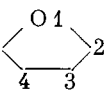
$R=R_0$. В альтернантных углеводородах $N_\mu=N_\nu=P_\mu=P_\nu=1$. ($P_\mu-N_\mu$) равно заряду на атоме μ . Сравнивая формулу (12) с формулой (11) метода Хюккеля для альтернантных углеводородов, получим, что все отличие свелось к следующей замене параметров

$$\beta_{\mu\nu}(\text{МО Хюккеля}) \rightarrow \beta_{\mu\nu}(\text{ППП}) - \frac{1}{4} \gamma_{\mu\nu} P_{\mu\nu}$$

Таким образом, величина параметров в формуле для длины связи существенно зависит от схемы параметризации для $\beta_{\mu\nu}$ и $\gamma_{\mu\nu}$.

ТАБЛИЦА 1

Длины связей некоторых сопряженных молекул²³

Молекула	Связь	Длины связей, Å	
		расчет	эксперимент
	12	1,333	1,334
	23	1,348	1,388
	12	1,338	1,340
	23	1,396	1,395
	34	1,397	1,395
	12	1,381	1,371
	23'	1,347	1,354
	34	1,459	1,440

Линейное соотношение «длина связи — порядок связи» (7) в среднем хорошо описывает экспериментальные данные по длинам связей в сопряженных молекулах не только в углеводородах, но и в соединениях с гетероатомами N, O, F, S^{22, 23}. Средняя точность определения длин связей по формуле (7) порядка 0,01÷0,02 Å (см., например, табл. 1). Причины отдельных расхождений связаны с приближенностью соотношений типа (7), с гипотезой об аддитивности σ -связей и т. п.

2. Теплоты образования сопряженных молекул

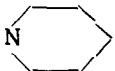
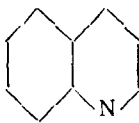
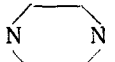
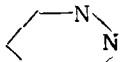
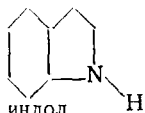
Другой важной характеристикой сопряженных молекул является теплота образования ($-\Delta H$). Современная схема расчета этой величины предложена Дюаром^{22, 23}. Для вычисления теплоты образования сопряженного углеводорода используется формула

$$-\Delta H = n_H \cdot E_{CH} + \sum E_{CC}^\sigma(R) - E_\pi \quad (13)$$

Первый член в этой формуле — энергия разрыва всех СН-связей (в молекуле их n_H штук); второй член — энергия разрыва всех σ -связей С—С; третий член — энергия π -электронов со знаком минус. Здесь, как и в формуле (8), использовано обычное предположение об аддитивности энергий σ -связей и об аддитивности σ - и π -энергий. Энергия разрыва СН-связей E_{CH} — эмпирический параметр. Энергия σ -связи С—С, $E_{CC}^\sigma(R)$, описывается функцией Морзе с эмпирическими параметрами. Вычисление π -электронной энергии E_π проводилось в приближении ССП МО ЛКАО с гамильтонианом ППП, а вычисление $R_{\mu\nu}$, необходимое для расчета $E_{CC}^\sigma(R_{\mu\nu})$, проводилось с помощью эмпирического соотношения (7).

ТАБЛИЦА 2

Энергии образования некоторых сопряженных молекул²³

Молекула	Энергия образования ($-\Delta H$), эв	
	расчет	эксперимент
 пиридин	51,87	51,79
 хинолин	85,322	85,18
 пиразин	46,272	46,44
 пиридазин	45,741	45,59
 индол	78,438	78,06

Параметры гамильтониана ППП, использовавшиеся Дьюаром при расчетах теплот образования^{22, 23}, были примерно такие же, как и при расчете спектров поглощения. Исключение составлял резонансный интеграл $\beta_{\mu\nu}$. Величины $\beta_{\mu\nu}$ определялись Дьюаром из термохимических условий и были в 1,3÷1,4 раза больше значений, используемых при расчете спектров поглощения*. Эта несогласованность параметров указывала на некоторый дефект теории, хотя согласие с экспериментом было очень хорошим²³ (см. табл. 2).

В работах Базилевского^{24, 25} эта трудность теории была преодолена. Опираясь на исследования Фишер-Ялмарс⁶, было показано, что можно сохранить спектроскопические значения $\beta_{\mu\nu}$, если при выводе модельного гамильтониана сохранить некоторые члены, которые естественно возникают при переходе от $2p_z$ -функций к ортогональным функциям $\varphi_p(r)$. Эти дополнительные члены, которые обычно отбрасывались**, дают вклад в полную энергию, равный²⁵

$$\Delta\tilde{E} = \sum K_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^2 + O(S^3),$$

где $K_{\mu\nu}$ — коэффициенты, зависящие от молекулы, и $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания $2p_z$ -функций атомов μ и ν . Добавка $\Delta\tilde{E}$ приводит к так называемому обменно-отталкиванию атомов и молекул. Это обменное отталкивание было хорошо известно, например, при рассмотрении взаимодействия двух атомов гелия, несвязанных атомов водорода и т. п., но

* При длине C—C-связи $R=1,4$ А спектроскопическое значение резонансного интеграла $\beta \approx -2,4$ эв.

** Эти дополнительные члены возникают при переходе к ортогональному базису с использованием формул, приведенных в конце раздела II, 1.

впервые рассмотрено для неполярных сопряженных систем Базилевским, который предложил для $\Delta\tilde{E}$ простую формулу с одним эмпирическим параметром²⁴, сохранив $S_{\mu\nu}$ только для соседних атомов μ и ν :

$$\Delta\tilde{E} = \gamma \sum_{\substack{\mu\nu \\ (\text{соседи})}} S_{\mu\nu}^2 \quad (\gamma > 0).$$

Справедливость такой аппроксимации для $\Delta\tilde{E}$ подтверждена хорошим согласием с экспериментом для теплот образования (см. табл. 3). Улучшения этой схемы расчета возможны на пути использования более точной формулы для $\Delta\tilde{E}$ ²⁵.

ТАБЛИЦА 3

Энергии образования некоторых сопряженных углеводородов, рассчитанные модифицированным методом ППП²⁴

Молекула	Энергия образования ($-\Delta H$), эв		Молекула	Энергия образования ($-\Delta H$) эв	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
Этилен	22,9	22,9	Фенантрен	123,1	123,2
t-бутadiен	41,6	41,6	Пирен	137,4	137,5
Бензол	56,9	56,7	Нафтацен	155,7	156,0
Стирол	75,3	75,0	1,2-Бензантрацен	156,2	156,0
Нафталин	90,0	89,9	Хризен	156,5	156,5
Антрацен	122,6	122,5	Трифенилен	156,8	156,5

В результате π -электронная энергия сопряженной молекулы имеет вид²⁴:

$$E_{\pi} = E_{\pi} \{ \beta^{\text{спектр.}} \} + \gamma \sum_{\substack{\mu\nu \\ (\text{соседи})}} S_{\mu\nu}^2.$$

Здесь первый член — энергия π -электронов, вычисленная со спектроскопическими значениями $\beta^{\text{спектр.}}$ резонансных интегралов. Если $S_{\mu\nu}$ вычислять со слейтеровскими $2p_z$ -функциями

$$\Phi_{2p_z}(r) = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} r \cos \theta e^{-\frac{Zr}{2}} \quad (Z=3,18) \quad (14)$$

то величина $\gamma=8,7$ эв²⁴. Эта величина γ определена из сравнения ($-\Delta H$) (13) с экспериментом и зависит как от параметров σ -связи, так и от величины Z .

Заметим, что при расчетах спектров поглощения не было необходимости в обменной добавке $\Delta\tilde{E}$, поскольку она одна и та же для основного и возбужденного состояний (изменения геометрии молекул при возбуждении обычно малы и, как правило, не учитываются). Однако эта добавка $\Delta\tilde{E}$ существенна при расчете химических реакций сопряженных систем, поскольку в энергии взаимодействия молекул существенны члены, пропорциональные $S_{\mu\nu}^2$. Именно обменное отталкивание приводит к наличию потенциального барьера и положительной энергии активации при таких реакциях²⁵.

3. Дипольные моменты

Одной из трудных задач квантовой механики молекул является вычисление дипольных моментов, поскольку в таких расчетах требуется знание волновой функции всех электронов молекулы. В работе Брауна

и Коллера²⁶ подведены предварительные итоги многолетних усилий по расчету дипольных моментов в сопряженных углеводородах с гетероатомами N и O. Предполагается, что в полный дипольный момент $\vec{\mu}$ дают вклад σ - и π -электроны:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\sigma + \vec{\mu}_\pi.$$

Составляющая $\vec{\mu}_\pi$ вычисляется по распределению π -электронов на атомах молекулы, а вклад в $\vec{\mu}_\sigma$ (по предположению) дают только неподеленные пары электронов, локализованные на sp^2 -гибридных орбиталях (принадлежащих σ -остову) атомов N и O. Величины этих вкладов для неподеленных пар электронов атомов N и O равны соответственно

$$\mu_N = 1,77 D, \quad \mu_O = 1,52 D.$$

Волновая функция χ_n для sp^2 -гибридной орбитали неподеленной пары имеет вид

$$\chi_n = \chi_{2s} + \theta \cdot \chi_{2p\sigma}$$

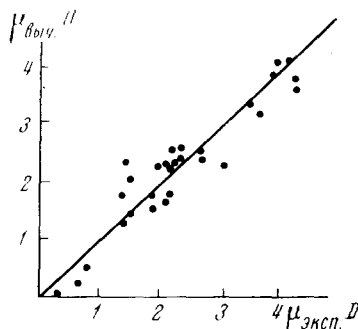
Вклад в $\vec{\mu}_\sigma$ пропорционален θ и при вычислении со слейтеровскими функциями равен²⁶:

$$\mu_n = 14,68 \theta / Z (1 + \theta^2) (D)$$

где Z — эффективный слейтеровский заряд. Вообще говоря, μ_n зависит от величины углов в молекуле (от этих углов сильно зависит θ), однако в работе²⁶ для простоты была использована оценка μ_n по sp^2 -гибридным орбиталям нейтральных атомов N и O. Это и привело к указанным выше значениям μ_N и μ_O .

Для вычисления $\vec{\mu}_\pi$ в работе²⁶ был использован самосогласованный метод с переменной π -электроотрицательностью. Этот метод похож на метод раздела IV, 2, но, в отличие от последнего, не учитывает пере-

Рис. 2. Корреляция вычисленных ($\mu_{\text{выч.}}$) и экспериментальных ($\mu_{\text{эксп.}}$) дипольных моментов согласно²⁶.

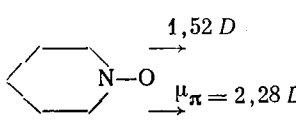
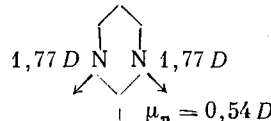
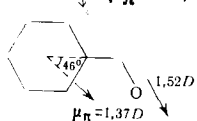


распределение σ -зарядов по молекуле. Это перераспределение σ -зарядов заметно влияет на величины энергий электронных возбуждений в молекулах с гетероатомами (см. ниже раздел IV, 2). Однако в работе²⁶ вкладом σ -зарядов в дипольный момент пренебрегают.

Результаты расчета $\vec{\mu}$ для некоторых молекул приведены в табл. 4 вместе с экспериментальными данными. На рис. 2 показана корреляция экспериментальных и вычисленных значений дипольных моментов. Обшая точность в предсказании величины дипольного момента для соединений с гетероатомами N и O оказалась $\sim 0,4 D$. По-видимому, это все, на что можно рассчитывать в теории при таком грубом учете вклада в $\vec{\mu}$ от σ -остова. А вклад этот, как видно из табл. 4, весьма значителен.

ТАБЛИЦА 4

**Дипольные моменты некоторых молекул сопряженных углеводородов
с гетероатомами N и O²⁶**

Молекула	Величины и направления σ - и π -вкладов (μ_σ и μ_π) в дипольный момент	Значения полного дипольного момента в дебаях (D)	
		вычислен.	эксперимент
Пиридин-N-оксид		3,8	4,24
Пиримидин		2,32	2,0
Бензальдегид		2,87	2,80

**IV. РАСЧЕТ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ
И ДВЕ ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ
МОДЕЛЬНОГО π -ЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТОНИАНА**

Вначале теория сопряженных систем развивалась и совершенствовалась при изучении свойств сопряженных углеводородов. Одним из самых значительных достижений последних лет явилось включение в общую схему расчета систем с гетероатомами. Это было сделано после тщательного изучения всей схемы параметризации. В результате было создано несколько схем расчета, которые различаются способами введения эмпирической информации в модельный гамильтониан.

Мы рассмотрим подробно две современные схемы параметризации модельного гамильтониана π -электронов. В одной из них параметры вводятся примерно так же, как в первоначальном варианте Паризера и Парра, т. е. калибруются по ряду простых молекул сравнением рассчитанных и экспериментальных энергий возбуждения и ионизации. Эта схема развивается в работах скандинавских авторов^{6, 27-36}. Будем называть ее «схема 1». В другой схеме («схема 2») параметризуются $2p_z$ -функции (обычно это слейтеровские функции (14) с разными эффективными зарядами) и некоторые другие величины. Все параметры задаются как бы заранее, что придает схеме 2 менее эмпирический вид по сравнению со схемой 1. Тем не менее величины всех параметров схемы 2 все-таки подобраны эмпирически в ходе длительного изучения спектров молекул с привлечением промежуточных гипотез и допущений. Расчеты возбужденных состояний по схеме 2 выполнены, например, Хаммондом³⁷. Здесь же³⁷ приведены все ссылки на исследования, лежащие в основе схемы 2.

1. Схема 1

Схема 1²⁷⁻³⁶ строится следующим образом. Прежде всего использует приближение НДП, естественное для ортонормированных базисных функций $\varphi_p(r)$: интегралы перекрывания

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu};$$

интегралы остова, отличные от нуля:

$H_{\mu\mu} \equiv \alpha_\mu$ (обозначение), $H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}$ для соседних μ и ν ;
наконец,

$$\langle \mu\tau | \rho\nu \rangle = \gamma_{\mu\nu} \delta_{\mu\tau} \delta_{\nu\rho}, \quad \gamma_{\mu\nu} = \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle.$$

Таким образом, используется гамильтониан ППП (6).

Параметры остова задаются следующим образом:

$$\alpha_\mu = W_\mu - \sum_{\nu(\neq\mu)} \gamma_{\mu\nu}, \quad (15)$$

где первый член — энергия притяжения π -электрона атома μ к положительно заряженному ионному остову атома μ (приближенно W_μ — потенциал ионизации атома μ со знаком минус), второй член — энергия притяжения π -электрона атома μ к ионным остовам других атомов; здесь использовано обычное в методе ППП приближение для интеграла притяжения $U(\nu : \mu\mu)$ π -электрона на атоме μ к положительно заряженному ионному остову атома ν :

$$U(\nu : \mu\mu) \approx \gamma_{\mu\nu}$$

Далее

$$W_\mu = W_0 + \sum_{\substack{\nu \\ (\text{соседние с } \mu)}} \Delta W_\mu(R_{\mu\nu}). \quad (16)$$

Формула (16) учитывает влияние соседних атомов углерода на потенциал ионизации атома μ . Наличие вкладов в $H_{\mu\mu}$ от других атомов является следствием ортогонализации $2p_z$ -функций, что было показано Фишер-Ярмарс⁶. Основной вклад при этом вносят соседние атомы, что и отражено в формуле (16). Если соседних атомов нет, то сумма в (16) отсутствует, и W_μ равно W_0 . Поэтому значение W_0 выбирается равным потенциалу ионизации CH_3 -радикала со знаком минус: $W_0 = -9,84$ эв.

Вклады, вносимые в W_μ соседними атомами, зависят от расстояния по формулам

$$\Delta W_\mu(R_{\mu\nu}) = \Delta W_0 + \delta \cdot (R_{\mu\nu} - R_0). \quad (17)$$

Здесь (и далее) предполагается, что функции от $R_{\mu\nu}$ можно представить в виде разложения по степеням отклонения $(R_{\mu\nu} - R_0)$ от стандартной длины $R_0 = 1,397$ Å (длина связи C—C в бензоле*). Ввиду малости этих отклонений (обычно $|R_{\mu\nu} - R_0| \leq 0,2$ Å), можно ограничиться двумя членами разложения. Оказалось, что $\Delta W_0 = 0,09$ эв и $\delta = 8,63$ эв/Å. Величины этих и всех остальных параметров определены методом наименьших квадратов по потенциалам ионизации и энергиям электронных переходов в радикале CH_3 и молекулах C_2H_4 (этилен), C_6H_6 (бензол) и C_4H_8 (бутадиен).

Формула типа (17) предложена и для резонансного интеграла:

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_0 + \delta_\beta \cdot (R_{\mu\nu} - R_0) \quad (\mu \text{ и } \nu \text{ — соседи}) \quad (18)$$

$\beta_0 = -2,43$ эв, $\delta_\beta = 3,1$ эв/Å.

Для параметров кулоновского отталкивания π -электронов предложены следующие формулы

$$\begin{aligned} \gamma_{\mu\mu} &= 11,97 \text{ эв}, \\ \gamma_{\mu\nu} &= \gamma_0 + \delta_\gamma (R_{\mu\nu} - R_0) \quad (\mu \text{ и } \nu \text{ — соседи}), \end{aligned} \quad (19)$$

* Подобная методика введения параметров для функций, зависящих от длины связи, была использована ранее в наших работах^{21,38}.

$\gamma_0 = 6,95$ эв и $\delta_7 = -4,65$ эв/Å;
для несоседних μ и ν

$$\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\mu} [\gamma_{\mu\mu} \cdot R_{\mu\nu} + \exp(-\gamma_{\mu\mu} \cdot R_{\mu\nu})]^{-1} \quad (20)$$

В приближении НДП энергии электронных переходов зависят только от разностей кулоновских интегралов типа I (см. формулу (6) и ^{8, 14-16})

$$\gamma_{11} - \gamma_{1p}, \gamma_{12} - \gamma_{1p}, \gamma_{13} - \gamma_{1p}, \dots$$

или типа II

$$\gamma_{11} - \gamma_{12}, \gamma_{12} - \gamma_{13}, \gamma_{13} - \gamma_{14}, \dots$$

(Здесь γ_{1p} обозначает кулоновский интеграл для наиболее удаленных атомов молекулы). Вследствие этого для небольших молекул важно знать, как $\gamma_{\mu\nu}$ зависит от расстояния между соседними атомами, и менее важна зависимость при больших расстояниях $R_{\mu\nu}$. Это находит свое отражение в формулах (19) и (20), объясняя некоторый произвол в выборе формулы для $\gamma_{\mu\nu}$ с несоседними μ и ν .

Если известна зависимость параметров теории от межатомных расстояний, то это дает возможность получить формулы для длин связей и углов, что было отмечено выше, а также вычислять частоты колебаний сопряженных молекул. Таким образом, полуэмпирические параметры должны быть откалиброваны так, чтобы хорошо воспроизводить как электронные спектры, так и геометрические характеристики сопряженных молекул. Подход к выбору параметров с таких общих позиций был реализован нами для параметров в методе Хюккеля: были определены упругие константы σ -остова и зависимость резонансного интеграла от длины связи, что привело к очень хорошему значению шести частот плоских колебаний бензола ³⁸ и к правильному коэффициенту в формуле «длина связи — порядок связи» ²¹.

Для гамильтониана ППП пока не решен вопрос о подобном согласовании эмпирических параметров с экспериментальными данными по оптическим и инфракрасным спектрам и геометрической структуре сопряженных молекул. Хотя задача о плоских колебаниях бензола решалась в приближении ППП ³⁹⁻⁴², однако рассматривалось всего 3 частоты, что затрудняет задачу калибровки параметров. Аналогичная ситуация имеет место с согласованием параметров с геометрической структурой. Если использовать параметры схемы 1 для $\beta(R)$ и $\gamma(R)$ (формулы (18) и (19)), значение упругой константы σ -остова $k_1 = 47,6$ эв/Å² ³⁹, то мы получим, что в формуле для сопряженных углеводородов

$$R_{\mu\nu} = R_0 - bP_{\mu\nu} \quad (7)$$

параметр b , согласно (12), будет равен $b = 0,162$ (для $P_{\mu\nu} = 2/3$, случай бензола) вместо используемого в схеме 1 значения $b = 0,18$ (см. ²⁰).

Как и в работах Дьюара ^{22, 23}, для вычисления длин связей в сопряженных молекулах с гетероатомами использовались эмпирические формулы типа (7) с параметрами R_0 и b , которые зависели от типа соседних атомов ²⁹⁻³⁶. Полученные результаты для длин связей согласовывались с экспериментом с той же точностью $\sim 0,01 \div 0,02$ Å, что и у Дьюара ²³.

При расчете электронных энергий возбуждения для молекул с гетероатомами (N, O, S и т. д.) использовался тот же метод параметризации, что и для углеводородов: для параметров гамильтониана использовались формулы типа (16) — (20), в которых соответствующие константы определялись по методу наименьших квадратов из сравнения с экспериментальными значениями потенциалов ионизации и энергий электронных переходов в ряде простых молекул, содержащих один из

гетероатомов. Таким образом, происходило расширение схемы расчета на большие классы молекул с гетероатомами²⁹⁻³⁶.

В последнее время наблюдается стремление авторов схемы 1 уменьшить общее число эмпирических параметров: ведь с каждым гетероатомом в расчет вносится несколько параметров. Было замечено⁴³, что зависимость резонансного интеграла от расстояния между атомами С и Х ($X = C, N, O, F$) может быть хорошо описана двумя типами зависимостей, которые обычно применяются в разных схемах параметризации:

$$\beta = \beta_0 + \delta \cdot (R - R_0) \quad (21)$$

и

$$\beta = k \cdot S, \quad (22)$$

где S — интеграл перекрывания, вычисляемый со слейтеровскими функциями (14) для $2p_z$ -функций атомов С и Х с соответствующими значениями $Z_{эфф} = 2 \cdot \zeta$. Для всех связей СХ было взято $\delta = 3,05$ эв/А, $R_0 = 1,397$ А, $\beta_0 = -2,42$ эв, $k = -8,98$ эв. Значения ζ для разных атомов вместе с величинами β для $R = 1,34$ А, вычисленными по формулам (21) и (22), приведены в таблице 5. Здесь обнаруживается большое сходство параметров схемы 1 и схемы 2, в которой, как мы увидим ниже, резонансный интеграл вычисляется по формуле типа (22), а величины ζ близки к значениям, указанным в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Резонансные интегралы, вычисляемые разными способами⁴³.

Х	Величина $\beta_{сх}$, эв		$\zeta = Z_{эфф}/2$	Х	Величина $\beta_{сх}$, эв		$\zeta = Z_{эфф}/2$
	формула (21)	формула (22)			формула (21)	формула (22)	
С	-2,59	-2,65	1,56	О	-1,80	-1,61	2,22
N	-2,25	-2,06	1,92	F	-1,30	-1,29	2,55

Общая схема расчета молекул обычна для метода ППП. Сначала рассчитывается основное состояние по методу ССП МО ЛКАО, находят коэффициенты в МО, порядки связей и вычисляются длины связей. Далее, составляются линейные комбинации однократно-возбужденных конфигураций молекулы на основе МО основного состояния. Коэффициенты при конфигурациях, определяющие волновую функцию возбужденного состояния, находятся вместе с энергиями возбуждения из минимума средней энергии молекулы, вычисленной с гамильтонианом ППП для конфигурации ядер основного состояния. Потенциал ионизации, согласно теореме Купманса, считается равным энергии верхней занятой МО с обратным знаком⁹.

Обсуждение результатов расчета по схеме 1²⁹⁻³⁶ будет проведено ниже после рассмотрения еще одной схемы параметризации.

2. Схема 2

В работе Хаммонда³⁷ проведены расчеты большого числа сопряженных молекул в рамках единого подхода (см. рис. 3). Рассмотрим принятую здесь схему параметризации (схему 2).

Уравнение Фока имеет вид

$$F \cdot \chi = \varepsilon \cdot \chi, \quad (23)$$

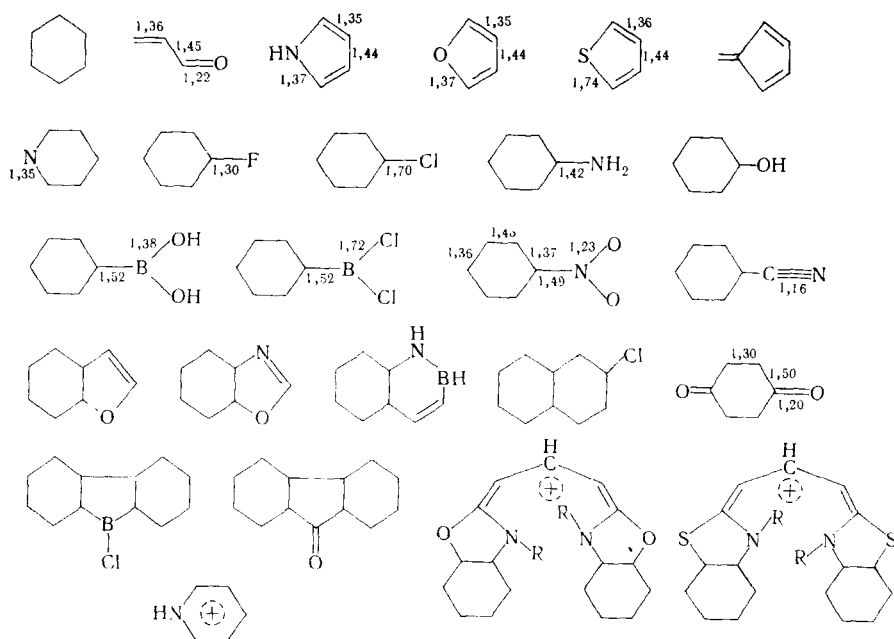


Рис. 3. Молекулы и ионы, которые рассчитывались в работе³⁷ с параметризацией согласно схеме 2. Указаны длины связей (в Å), использованные при расчете

где ϵ — орбитальные энергии МО, χ — столбец коэффициентов при атомных функциях, F — матрица Фока со следующими матричными элементами

$$F_{pp} = H_{pp} + N_p \gamma_{pp} - \frac{1}{2} P_{pp} \gamma_{pp} + \sum_q (P_{qq} - N_q) \gamma_{pq}, \quad (24)$$

$$F_{pq} = H_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{pq}$$

Здесь $H_{pp} = -I_p$, если атом p вносит 1 электрон в π -систему и $N_p = 1$, и $H_{pp} = -I_p - \gamma_{pp}$, если $N_p = 2$; недиагональные элементы H_{pq} отличны от нуля для всех p и q :

$$H_p = \text{const} \cdot \frac{H_{pp} + H_{qq}}{1 + S_{pq}} \cdot S_{pq} \quad (25)$$

где $\text{const} = 0,56$ (из условия H_{pp+1} (бензол) $= -2,45$ эв). Интегралы перекрывания S_{pq} вычисляются со слейтеровскими функциями (14). Значения ζ_p , I_p и γ_{pp} приведены в табл. 6.

Как уже мы отмечали, формула (25) близка по структуре к формуле (22), так же как близки величины слейтеровских экспонент $\zeta_p = \frac{Z_p}{2}$, приведенные в табл. 5 и 6. Эта близость не случайна, поскольку обе схемы параметризации (1 и 2) опираются на одни и те же экспериментальные данные.

Для параметров кулоновского отталкивания электронов в схеме 2 приняты следующие формулы

$$\gamma_{pq} = \frac{14,397}{a_{pq} + R_{pq}}, \quad a_{pq} = \frac{28,794}{\gamma_{pp} + \gamma_{qq}} \quad (26)$$

ТАБЛИЦА 6

Параметры атомов, используемые при расчете сопряженных молекул
(по схеме 2)³⁷

Атом, p	N_p	$Z_p^0 = 2\zeta_p$	I_p^0 , эв	γ_{pp}^0 , эв	ω_p
B	0; 1	2,25; 2,60	8,33	6,91	1,96
C	1	3,25	11,16	11,13	2,75
N	1; 2	3,90; 4,25	14,12	12,34	4,13
O	1; 2	4,55; 4,90	17,7	15,23	5,54
F	2	5,55	20,86	17,36	3,90
S	2	5,80	12,7	9,94	3,46
Cl	2	6,45	15,03	11,30	2,95

Оказывается, что значение γ_{pq} для соседних атомов углерода в этой схеме на 1,6 эв меньше, чем в схеме 1. Эти отличия, по-видимому, компенсируются специальной схемой учета поляризации σ -остова и взаимного влияния σ - и π -электронов, а также изменением других параметров.

При расчете систем с гетероатомами важным моментом является правильный учет эффектов взаимного влияния атомов. Это влияние атомов друг на друга через σ -остов в схеме 2 учитывалось с помощью понятия атомных электроотрицательностей ω_p орбиталей σ -связей. Доля σ -электронов n_p на атоме p , обусловленная наличием σ -связи с атомом q , выражается через ω_p и ω_q :

$$n_p = \frac{2\omega_p}{\omega_p + \omega_q}. \quad (27)$$

На каждой σ -связи pq находятся два σ -электрона:

$$n_p + n_q = 2.$$

В результате влияния соседних атомов слейтеровский эффективный заряд Z_p^0 изолированного атома p заменяется на Z_p' , согласно формуле

$$Z_p' = Z_p^0 + 0,35 \sum_q \left(\frac{2\omega_q}{\omega_p + \omega_q} - 1 \right) \left(\frac{1,41}{R_{pq}} \right)^2. \quad (28)$$

(соседи p)

Здесь 0,35 — слейтеровская константа экранирования; множитель $(1,41/R_{pq})^2$ характеризует скорость убывания индукционного влияния с расстоянием и равен единице при $R_{pq} = 1,41$ Å. Если все атомы одинаковы (все $\omega_p = \omega_q$), то слейтеровские функции (14) имеют одинаковые $Z_p' = Z_p^0$, и взаимное влияние атомов учитывается только через π -систему обычным образом.

В результате σ -индукционного эффекта величины I_p^0 и γ_{pp}^0 изолированных атомов заменяются на I_p' и γ_{pp}' по следующим формулам

$$I_p' = I_p^0 - 0,324 [(Z_p^0)^2 - (Z_p')^2] - 6,03 (Z_p^0 - Z_p'), \quad (29)$$

$$\gamma_{pp}' = \gamma_{pp}^0 (Z_p' / Z_p^0).$$

Величины Z_p' , I_p' и γ_{pp}' являются исходными для первого π -электронного расчета: решается уравнение (23) с описанными выше параметрами. После определения матрицы порядков связей P_{pq} учитывается π -индукционный эффект, согласно которому эффективный заряд принимает значение

$$Z_p^* = Z_p - 0,35 (P_{pp} - 1). \quad (30)$$

Величины I_p'' и γ_{pp}'' для следующего π -электронного расчета (с использованием Z_p'') вычисляются по формулам (29), и т. д. Проводится несколько итераций до самосогласования по P_{pq} с заданной точностью.

Подобная схема учета индукционных эффектов обладает некоторой логической непоследовательностью, которая, однако, может быть скрыта специальным выбором параметров. Эта непоследовательность отмечалась ранее^{44, 45} для метода Хюккеля, с параметрами, зависящими от P_{pq} . Именно, как замечено Багатурьянцем⁴⁶, минимизируя полную среднюю энергию и получая уравнение Фока, мы уже на этом этапе должны учесть зависимость параметров γ_{pp} и I_p от порядков связи. В противном

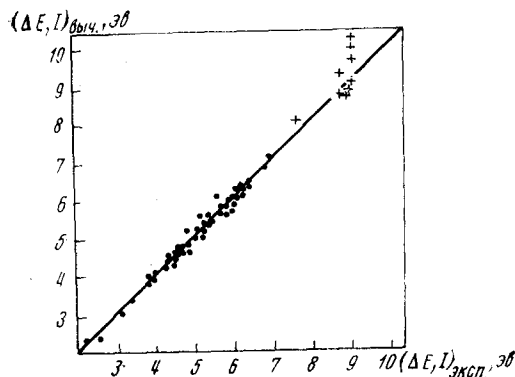


Рис. 4. Корреляция вычисленных и экспериментальных энергий возбуждения (ΔE) и потенциалов ионизации (I) для молекул, приведенных на рис. 3. По оси абсцисс — экспериментальные, по оси ординат — вычисленные значения³⁷. ΔE обозначены точками, I — крестиками $+$.

случае итерационная процедура не приведет к минимуму полной энергии. Развита в работе⁴⁷ полная схема учета изменения параметров при изменении P_{pq} для приближения ППП свободна от этого недостатка, но очень громоздка и пока не использовалась.

Расчет энергий возбуждения для каждой молекулы проводился с учетом 10 однократно-возбужденных конфигураций при заданной конфигурации ядер: брались экспериментальные длины связей и углы или их значения для фрагментов известных молекул. Варьирование некоторых длин связей в ряде молекул слабо влияло на вычисляемые энергии возбуждения или ионизации, которые тоже определялись по теореме Купманса. Результаты расчетов для энергий возбуждения и потенциалов ионизации приведены на рис. 4 в сравнении с экспериментом. Среднее отклонение вычисленных энергий возбуждения от экспериментальных оказалось $(0,1 \div 0,2)$ эв, а для потенциалов ионизации $\sim 0,4$ эв. Общее хорошее согласие теории и эксперимента объясняется логичностью основных положений теории и точным выбором параметров. Те же выводы и оценки справедливы для результатов расчета с параметрами схемы 1, поэтому эти результаты мы приводить не будем. Отметим лишь, что и в расчетах с параметрами схемы 1 значения энергий возбуждения лучше согласуются с экспериментом, чем значения потенциалов ионизации.

V. ТРУДНОСТИ ТЕОРИИ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ОТДЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

1. Потенциалы ионизации

Большие расхождения между теорией и экспериментом для потенциалов ионизации, достигающие 1 эв, характерны для π -электронного приближения и связаны с приближенностью соотношения Купманса

$$I = -\epsilon_{\text{в.зап.}}^{\pi} \quad (31)$$

где I — потенциал ионизации, $\epsilon_{\text{в.зап.}}^{\pi}$ — энергия верхней заполненной МО. Теорема Купманса (31), как было показано Рутаном⁹, справедлива в приближении ССП МО ЛКАО. Причины больших расхождений с экспериментом следующие: 1) пренебрегается изменением в энергиях МО ϵ_i при переходе от молекулы к иону; 2) пренебрегается корреляционными вкладами в энергии основных состояний молекулы и иона. Именно, при выводе соотношения (31) считалось, что все энергии МО $\epsilon_i^{(0)} = \epsilon_i^{(+)}$, где $(^0)$ и $(+)$ относятся к нейтральной молекуле и катиону соответственно. Кроме того, сказывается приближенность самого метода расчета (ССП МО ЛКАО), в котором энергия основного состояния рассчитывается в одноконфигурационном приближении, что и означает пренебрежение энергиями корреляции π -электронов, которые в какой-то мере учитываются выбором параметров эффективного гамильтониана.

Вычисление потенциалов ионизации для ряда сопряженных молекул показало⁴⁸, что, как правило, вычисленные значения $I_{\text{выч.}}$ превышают экспериментальные значения $I_{\text{эсп.}}$ и эти отличия $I_{\text{выч.}}$ от $I_{\text{эсп.}}$ зависят от выбора параметров. Кроме того, показано⁴⁸, что согласие с экспериментом может даже ухудшаться, если в расчет включить двукратновозбужденные конфигурации при тех же значениях параметров. Это произошло потому, что значения параметров эффективного гамильтониана должны зависеть от метода расчета: в параметрах метода ССП в какой-то мере уже были учтены корреляционные эффекты, и если эти эффекты учитываются явно, необходимо использовать другие параметры.

ТАБЛИЦА 7

Значения вычисленных ($I_{\text{выч.}}$) и экспериментальных ($I_{\text{эсп.}}^{\text{эл}}$, электронный удар, $I_{\text{эсп.}}^{\text{ф}}$, фотоионизация) потенциалов ионизации⁵⁰.

Молекула	$I_{\text{выч.}}$	$I_{\text{эсп.}}^{\text{эл}}$	$I_{\text{эсп.}}^{\text{ф}}$ *	Молекула	$I_{\text{выч.}}$	$I_{\text{эсп.}}^{\text{эл}}$	$I_{\text{эсп.}}^{\text{ф}}$ *
Бензол	(9,56)	9,56	9,25	Бензальдегид	9,87	9,82	9,50
Этилен	10,39	10,62	—	Пиридин	9,65	9,70	9,30
<i>t</i> -бутадиен	9,3	9,3	—	Хинолин	8,69	—	8,62
Анилин	8,78	8,32	7,7	<i>p</i> -Бензохинон	9,76	—	9,96
Фенол	9,21	9,16	8,7				

* Согласно⁵¹.

Как показано в работах^{49, 50}, согласие $I_{\text{выч.}}$ с $I_{\text{эсп.}}$ улучшается (см. табл. 7) при использовании соотношения Купманса с поправкой:

$$I_{\text{выч.}} = -\epsilon_{\text{в.зап.}}^{\pi} - \Delta \quad (\Delta \approx 1 \text{ эв}) \quad (32)$$

Чтобы понять причины такой коррекции, рассмотрим результаты расчета уразола и пиррола и их анионов и катионов в приближении ССП со всеми σ - и π -электронами¹⁸. Оказалось, что изменение числа π -электронов в системе изменяет эффективный потенциал σ -остова для π -электронов. Это приводит к уменьшению всех энергий МО при уменьшении числа π -электронов:

$$\epsilon_i^{(-)} > \epsilon_i^{(0)} > \epsilon_i^{(+)} \quad (33)$$

Чтобы как-то учесть это изменение энергий МО, приходится вводить положительную поправку Δ . Заметим, что для сродства к электрону E_A предложена⁵² аналогичная формула

$$E_A = -\epsilon_{\text{н.св.}}^{\pi} - \Sigma \quad (\Sigma \approx 2 \div 3 \text{ эв}) \quad (34)$$

где $\epsilon''_{\text{п.св.}}$ — энергия нижней свободной МО сопряженной молекулы, а положительный знак Σ следует из соотношения (33). Поправки Δ и Σ могут убрать только среднюю систематическую ошибку, оставляя неточность $\sim 0,5$ эв. Эта неточность характерна для расчетов потенциалов ионизации с использованием соотношения Купманса (31) и (32).

2. Энергии триплетных состояний

Как отмечено выше, энергии электронных синглетных возбужденных состояний удается рассчитать с хорошей точностью ($0,1 \div 0,2$ эв). Такая же хорошая точность характерна для расчетов с другими схемами параметризации^{15, 49, 53–61}. Хуже обстоит дело с расчетом энергии триплетных уровней. Авторы схемы 1 и 2, по-видимому, по этой причине энергии

ТАБЛИЦА 8

Энергии триплетных состояний бензола, эв (относительно основного состояния)⁶³

Симметрия уровня	Вычислено	Эксперимент
${}^3B_{1u}$	3,37	3,66
${}^3E_{1u}$	4,85	4,65
${}^3B_{2u}$	5,33	5,76
${}^3E_{2g}$	6,31	6,56
${}^3E_{2g}$	8,70	8,55

триплетных состояний не вычисляют, а в работе⁶² даже предлагается изменить параметры при расчете триплетных состояний.

В самом деле, наилучшее согласие теории и эксперимента для энергии триплетных состояний бензола получено⁶³ с параметрами, которые не являются оптимальными для расчета синглетных уровней энергии (см. табл. 8). Далее, расхождения между вычисленными и экспериментальными энергиями триплетных состояний могут достигать 1 эв^{36–38}. Наконец, при вычисле-

нии энергий $T \rightarrow T$ -переходов для большего числа ароматических молекул^{64, 65} оказалось, что удовлетворительное согласие теории и эксперимента (средняя точность $\sim 0,1 \div 0,2$ эв) получается только в том случае, если все вычисленные значения энергии переходов уменьшить на 0,4 эв. Эта подгоночная константа определена по $T \rightarrow T$ -переходу в нафталине.

Снижение точности при расчете энергий триплетных состояний связано с разным влиянием σ -остова на синглетные и триплетные уровни энергии. Чтобы понять причину этого, рассмотрим волновую функцию синглетного $\Psi_{S=0}$ и триплетного $\Psi_{S=1}$ состояния молекулы. Эти функции представим в виде суммы произведений волновых функций π -электронов ($\Psi^{\pi}_{S\pi}$) и σ -электронов ($\Psi^{\sigma}_{S\sigma}$) разной спиновой мультиплетности:

$$\Psi_{S=0} = N_0 (\Psi^{\sigma}_{S\sigma=0} \Psi^{\pi}_{S\pi=0} + C_0 \cdot \Psi^{\sigma}_{S\sigma=1} \cdot \Psi^{\pi}_{S\pi=1} + \dots)$$

$$\Psi_{S=1} = N_1 (\Psi^{\sigma}_{S\sigma=0} \Psi^{\pi}_{S\pi=1} + C_1 \cdot \Psi^{\sigma}_{S\sigma=1} \cdot \Psi^{\pi}_{S\pi=0} + \dots).$$

Здесь коэффициенты C_0 и C_1 характеризуют вклады возбужденных состояний σ -остова в синглетные и триплетные состояния всех электронов молекулы; N_0 и N_1 — нормировочные множители. В π -электронном приближении $C_0 = C_1 = \dots = 0$ и $\Psi_{S=0} \rightarrow \Psi^{\pi}_{S\pi=0}$, $\Psi_{S=1} \rightarrow \Psi^{\pi}_{S\pi=1}$. Коэффициенты C_0 и C_1 обратно пропорциональны разностям энергий, соответствующих двум первым членам в синглетной и триплетной функциях $\Psi_{S=0}$ и $\Psi_{S=1}$. Эта разница больше для синглетной функции, чем для триплетной, именно,

$$(E^{\sigma}_{S=1} + E^{\pi}_{S=1}) - (E^{\sigma}_{S=0} + E^{\pi}_{S=1}) > (E^{\sigma}_{S=1} + E^{\pi}_{S=0}) - (E^{\sigma}_{S=0} + E^{\pi}_{S=1})$$

из-за очевидного неравенства $E_{S=1}^{\pi} > E_{S=0}^{\pi}$. Поэтому примесь второго члена для синглета меньше, чем для триплета,

$$|C_0|^2 < |C_1|^2,$$

что говорит о большем влиянии σ -ослова на триплетные состояния.

Как мы уже отмечали, влияние σ -ослова в принципе учитывается эмпирическим выбором параметров эффективного гамильтониана. Из-за разного вклада σ -ослова в синглетные и триплетные состояния оптимальные значения параметров для вычисления энергии синглетных и триплетных уровней должны отличаться, что и наблюдалось в ряде расчетов^{62, 63}.

Отметим также, что при вычислении энергий возбуждения (синглетных и триплетных), вообще говоря, необходим более полный учет взаимодействия электронов. Если ограничиться однократновозбужденными конфигурациями, то оказывается, что разные уровни энергии рассчитываются с разной точностью, поскольку вклад отброшенных конфигураций (двукратновозбужденных и т. д.) будет различен для разных возбужденных состояний. В этой связи знаменательна неудача в вычислении энергий переходов между возбужденными синглетными и триплетными уровнями ряда молекул⁶⁶. Другая причина этой неудачи связана с увеличением погрешности при вычислении энергий переходов между возбужденными состояниями: при средней точности в определении энергий возбужденных синглетных состояний $0,1 \div 0,2$ эв возможны и большие отклонения, которые в среднем удваиваются для разностей энергий, для энергий переходов.

3. Вероятности переходов (силы осцилляторов)

Еще одним слабым местом теории является вычисление вероятностей переходов (сил осцилляторов) для электронных возбуждений сопряженных молекул. Мы проанализировали результаты работ скандинавской группы²⁷⁻³⁰, в которых использовались параметры схемы 1, и нашли отсутствие какой-либо корреляции между вычисленными $f_{\text{выч.}}$ и экспериментальными $f_{\text{эксп.}}$ силами осцилляторов для большого числа электронных переходов. На графике зависимости $f_{\text{выч.}}$ от $f_{\text{эксп.}}$ (см. рис. 5) большая часть точек располагается между двумя прямыми $f_{\text{выч.}} = 3 \cdot f_{\text{эксп.}}$ и $f_{\text{выч.}} = (1/3) \cdot f_{\text{эксп.}}$. Таким образом, одним и тем же значениям $f_{\text{выч.}}$ могут соответствовать $f_{\text{эксп.}}$, отличающиеся в десять раз. По этой причине в большинстве последних работ $f_{\text{выч.}}$ сравнивается не с $f_{\text{эксп.}}$, а с $\lg \epsilon$, где ϵ — коэффициент экстинкции для соответствующего максимума в экспериментальном спектре поглощения. Хорошим согласием считается синбатность в величинах $f_{\text{выч.}}$ и $\lg \epsilon$ для максимумов спектра.

При вычислении сил осцилляторов обычно применяется приближение, не использующее конкретного вида базисных АО. Пусть ψ_0 и ψ_a — волновые функции основного и возбужденного состояний, соответственно, и пусть ψ_a является суперпозицией однократновозбужденных конфигураций $\Phi_{i \rightarrow k}$:

$$\psi_a = \sum_{i,k} A_{i \rightarrow k}^a \Phi_{i \rightarrow k}.$$

Здесь $\Phi_{i \rightarrow k}$ — волновая функция конфигурации, которая образована из конфигурации основного состояния путем перевода электрона с i -й МО на k -ю МО, и $A_{i \rightarrow k}^a$ — коэффициент, определяющий вклад этой конфигу-

рации в возбужденное состояние. Тогда сила осцилляторов для перехода в синглетное состояние вычисляется по формуле

$$f_{0a} = \frac{2m}{3\hbar^2 e^2} \Delta E_{0a} \vec{\mu}_{0a}^2$$

(e — заряд электрона, m — его масса, \hbar — постоянная Планка, ΔE_{0a} — энергия возбуждения), где

$$\vec{\mu}_{0a} = \langle \psi_0 | \vec{\mu} | \psi_a \rangle = e \sqrt{2} \sum_{i,k} A_{i \rightarrow k}^a \sum_{\nu} c_{\nu i} c_{\nu k}^* \mathbf{R}_{\nu}.$$

Здесь \mathbf{R}_{ν} — координата атома ν , $c_{\nu i}$ и $c_{\nu k}$ — коэффициенты при базисной функции $\varphi_{\nu}(\mathbf{r})$ в ЛКАО — разложении i -й и k -й молекулярной орбитали, соответственно.

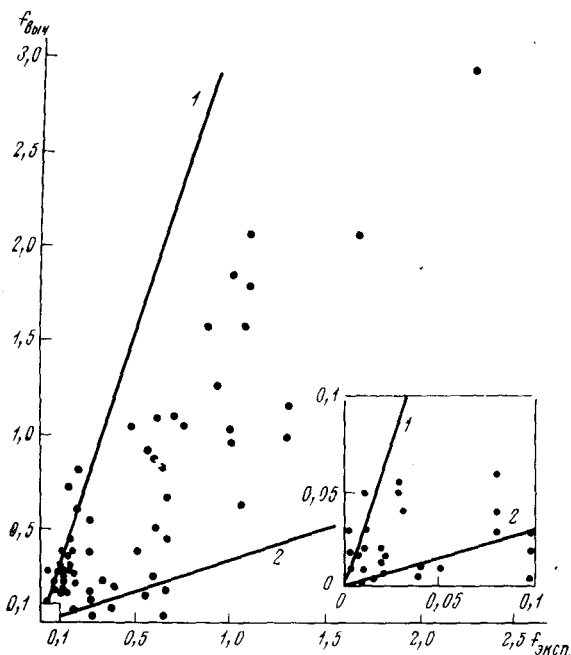


Рис. 5. Корреляция вычисленных ($f_{\text{в.ч.}}$) и экспериментальных ($f_{\text{эсп.}}$) сил осцилляторов для 86 разрешенных электронных переходов в сопряженных молекулах по данным работ²⁷⁻³⁶. Участок с $f < 0,1$ показан отдельно в увеличенном виде. 1 — линия $f_{\text{в.ч.}} = 3 \cdot f_{\text{эсп.}}$; 2 — линия $f_{\text{в.ч.}} = f_{\text{эсп.}}$.

При вычислении $\vec{\mu}_{0a}$ использован оператор дипольной длины

$$\vec{\mu} = e \sum_i \mathbf{r}_i$$

(суммирование по всем электронам), и в матричном элементе $\vec{\mu}_{0a}$ сохранены только диагональные по индексам АО члены:

$$\int \varphi_p(\mathbf{r}) \mathbf{r} \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \delta_{p\nu} \cdot \mathbf{R}_{\nu}.$$

В этой формуле использовано приближенное равенство $\varphi_p(\mathbf{r}) \approx \chi_p(\mathbf{r})$, где $\chi_p(\mathbf{r})$ — АО p -го атома. На самом деле (см. выше раздел II) ортогональные базисные функции $\varphi_p(\mathbf{r})$ суть суперпозиции атомных функций $\chi_i(\mathbf{r})$, так что это приближение выбрасывает все члены с интегралами перекрытия атомных функций $\chi_i(\mathbf{r})$. В результате пропадает зависимость сил осцилляторов от вида атомных функций.

Развитие экспериментальных методов исследования возбужденных синглетных и триплетных состояний молекул, важная роль этих состоя-

ний в элементарных актах химических и фотохимических реакций, должны стимулировать развитие и совершенствование теории электронных переходов. По-видимому, при вычислении вероятностей переходов (сил осцилляторов) необходимо с большей точностью описывать реальные (основное и возбужденное) состояния системы: учитывать изменения геометрии (длин связей) молекул в возбужденном состоянии, колебательные движения ядер.

Обратим внимание на цикл работ⁶⁷⁻⁶⁹, в которых изучено влияние температуры на вероятности электронного возбуждения и ионизации сложных молекул. В результате был получен критерий для определения истинного значения потенциала ионизации по ионизационной кривой (зависимость ионного тока от энергии фотонов, выбивающих из молекулы электрон). Этот критерий пригоден и был использован для определения положения линии 0—0-переходов в спектрах поглощения сложных сопряженных молекул с неразрешенной колебательной структурой⁷⁰.

Определенное значение при вычислении сил осцилляторов имеет и полнота учета межэлектронного взаимодействия. Так, включение в расчет двукратновозбужденных конфигураций изменяло $f_{\text{выч.}}$ в несколько раз⁵⁶⁻⁵⁸. Однако, если в работах^{56, 57} эти изменения улучшали согласие с экспериментом, то в работе⁵⁸ для других типов молекул согласие с экспериментом ухудшалось настолько, что даже не были приведены результаты расчета.

Некоторые возможности для улучшения теории сил осцилляторов проанализированы в серии работ⁷¹⁻⁷³. В первой работе⁷¹ при вычислении f предложено использовать оператор градиента вместо оператора дипольной длины. Силы осцилляторов, вычисляемые двумя способами, имеют вид:

$$f_1 = \frac{2}{3} |M|^2 \Delta, \quad f_2 = \frac{2}{3\Delta} |G|^2.$$

Здесь

$$M = \left\langle \psi_0 \left| \sum_i r_i \right| \psi_A \right\rangle a_0^{-1}, \quad \Delta = (E_A - E_0) \cdot \frac{a_0}{e^2},$$

(a_0 — Борковский радиус, e — заряд электрона),

$$G = \left\langle \psi_0 \left| \sum_i \nabla_i \right| \psi_A \right\rangle a_0$$

Для точных волновых функций начального ψ_0 и конечного ψ_A состояний с энергиями E_0 и E_A должно выполняться равенство $f_1 = f_2$. Это равенство не выполняется для приближенных вариационных функций, с которыми имеет дело теория сопряженных систем. Было найдено⁷¹⁻⁷³, что для бензола, этилена, полиенов и полиаценов всегда $f_1 > f_2$ и $f_1 > f_{\text{эксп.}}$. В результате использование f_2 вместо f_1 улучшало согласие с экспериментом (см. табл. 9). Это улучшение случайное, поскольку, как правило, $f_2 < f_{\text{эксп.}}$, и отличия f_2 от $f_{\text{эксп.}}$ тоже не являются малыми.

Причины неудовлетворительного положения в теории с вычислением сил осцилляторов обсуждены в работах^{74, 75}. Здесь высказано мнение, что причины неудач связаны с использованием конечного базиса атомных функций и с пренебрежением корреляционными эффектами в волновых функциях (последнее перекликается с результатами работ⁵⁶⁻⁵⁸, где отмечено влияние двукратновозбужденных конфигураций на $f_{\text{выч.}}$). В связи с этим предлагается использовать приближение хаотических фаз, которое соединяет простоту метода МО с учетом корреляционных эффектов. Для расчета сил осцилляторов приближение хаотических фаз

ТАБЛИЦА 9

Вычисленные (f_1 и f_2) и экспериментальные ($f_{\text{экс.}}$) значения сил осцилляторов для некоторых разрешенных переходов ряда молекул ⁷¹⁻⁷³

Молекула	f_1	f_2	$f_{\text{экс.}}$	Молекула	f_1	f_2	$f_{\text{экс.}}$
Этилен	0,597	0,272	0,29	Гексатриен	2,312	0,446	~0,7
Бензол	2,369	0,945	0,88	Нафталин	0,53	0,18	0,11
Бутадиен	1,423	0,35	0,55	Антрацен	2,10	0,87	1,2
					2,77	1,21	1,6

уже применялось ⁷⁶⁻⁷⁹. Однако в работе ⁷⁶ была лишь отмечена хорошая симбатность $f_{\text{выч.}}$ с $\lg \epsilon$, а в работах ⁷⁷⁻⁷⁹ не было сопоставления с экспериментом.

Анализ решений некоторых модельных задач ^{74, 75} показал, что в большинстве случаев $f_1 > f_{\text{точн.}}$ и $f_2 < f_{\text{точн.}}$. Однако для разных типов переходов могут встречаться самые разные (по знаку и величине) отклонения f_1 и f_2 от $f_{\text{точн.}}$. Как отмечено в работе ⁷⁵, существует бесконечное множество операторов, кроме операторов дипольной длины и скорости, которые при вычислениях с точными функциями дают одно и то же значение силы осцилляторов $f_{\text{точн.}}$. При вычислении с вариационными функциями, которые не являются решениями уравнения Шредингера, все эти операторы дают разные значения $f_{\text{выч.}}$: $f_1 \neq f_2 \neq \dots \neq f_{\text{точн.}}$. Нам кажется, что для преодоления этой трудности в теории, которая оперирует не с волновыми функциями, а с матричными элементами операторов, необходимо следить за тем, чтобы матричные элементы выбирались в соответствии с коммутационными соотношениями для операторов. Например, операторы импульса $\hat{p} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ и координаты $\hat{\mathbf{r}}$ удовлетворяют определенным коммутационным соотношениям, и поэтому выбор параметров ρ_{mn} и r_{mn} не должен противоречить этим соотношениям. При таком выборе параметров можно свести к минимуму неточности, связанные с использованием вариационных функций на ограниченном базисе АО. Интересные возможности для правильного выбора параметров ρ_{mn} и r_{mn} , которые используются при вычислении f_2 и f_1 , продемонстрированы Линдербергом ⁸⁰. Подход к проблеме сил осцилляторов с таких общих позиций позволит, как нам кажется, развить отсутствующую пока общую схему параметризации, включающую согласованным образом вычисление сил осцилляторов и других характеристик молекулярных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lennard-Jones, J. A. Pople, Disc. Faraday Soc., 10, 9 (1951).
2. А. А. Овчинников и др., Усп. физ. наук, 108, 81 (1972).
3. J. Koutecky, J. Chem. Phys., 44, 3702 (1966).
4. T. Shida, W. Hamill, Там же, 44, 4372 (1966).
5. P. O. Löwdin, Там же, 18, 365 (1950).
6. I. Fischer-Hjalmars, Там же, 42, 1962 (1965).
7. M. Göppert-Mayer, A. Sklar, Там же, 6, 645 (1938).
8. R. Parr, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin Press, N. Y., 1963.
9. C. Roothaan, Revs. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
10. S. Fischer, Int. J. Quant. Chem., 3S, 651 (1970).
11. K. Freed, Chem. Phys. Letters, 15, 331 (1972).
12. И. Фишер-Ялмарс, В сб. Современная квантовая химия, т. 1, «Мир», М., 1968, стр. 206.
13. О. Синаноглу, М. Орлов, Там же, стр. 222.
14. E. Welin, J. Weber, E. Heilbronner, Theoret. chim. Acta, 2, 114 (1964).
15. G. Favini, I. Vandoni, M. Simonetta, Там же, 3, 45, 418 (1965).

16. А. А. Овчинников, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, Москва, 1970.
17. М. Гессель, Теор. и экспер. химия, **5**, 397 (1969).
18. W. Kramling, E. Wagner, Theoret. chim. Acta, **15**, 43 (1969).
19. Ю. А. Кругляк, Х. Прейсс, Р. Яношек, Ж. структ. химии, **12**, 689 (1971).
20. C. Coulson, A. Golebiewski, Proc. Phys. Soc., **78**, 1314 (1961).
21. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Ж. структ. химии, **5**, 888 (1965).
22. J. Dewar, C. de Llano, J. Am. Chem. Soc., **91**, 789 (1970).
23. J. Dewar, T. Morita, Там же, **91**, 796 (1970).
24. M. Basilevsky, Theoret. chim. Acta, **13**, 409 (1969).
25. M. Basilevsky, V. Tikhomirov, 23-rd Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry, vol. 1, p. 109, Butterworths, London, 1971.
26. R. Brown, B. Collier, Theoret. chim. Acta, **7**, 259 (1967).
27. B. Roos, P. Skancke, Acta chem. Scand., **21**, 233 (1967).
28. B. Roos, Там же, **21**, 2318 (1967).
29. I. Fischer-Hjalmars, M. Sundbom, Там же, **22**, 607 (1968).
30. B. Grabe, Там же, **22**, 2237 (1968).
31. H. Jensen, P. Skancke, Там же, **22**, 2899 (1968).
32. G. Höjer, Там же, **23**, 2589 (1969).
33. A. Skancke, P. Skancke, Там же, **24**, 23 (1970).
34. O. Gropen, P. Skancke, Там же, **24**, 1768 (1970).
35. P. Seybold, I. Fischer-Hjalmars, Там же, **24**, 1373 (1970).
36. M. Sundbom, Там же, **25**, 487 (1971).
37. H. Hammond, Theoret. chim. Acta, **18**, 239 (1970).
38. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Оптика и спектроск., **16**, 238 (1964).
39. S. de Bruijn, J. Colpa, Mol. Phys., **18**, 213 (1970).
40. C. Tric, Там же, **15**, 205 (1968).
41. S. de Bruijn, Theoret. chim. Acta, **18**, 34 (1970).
42. В. И. Лутошкин, П. А. Которленко, Ю. А. Кругляк, Теорет. и экспер. химия, **8**, 542 (1972).
43. E.-M. Farbro, P. Skancke, Acta chem. Scand., **24**, 2652 (1970).
44. F. Harris, J. Chem. Phys., **48**, 4027 (1968).
45. K. Jug, Там же, **51**, 2779 (1969).
46. А. А. Багатурьяни, Теорет. и эксперим. химия, **7**, 88 (1971).
47. G. Karlsson, Int. J. Quant. Chem., **4**, 289 (1970).
48. G. Wagniere, Theoret. chim. Acta, **9**, 312 (1968).
49. K. Nishimoto, L. Förster, Там же, **4**, 155 (1966).
50. Z. Yoshida, T. Kobayashi, J. Chem. Phys., **54**, 4538 (1971).
51. В. К. Потанов, Докт. диссерт., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1972.
52. T. Kunii, H. Kuroda, Theoret. chim. Acta, **11**, 97 (1968).
53. Z. Yoshida, T. Kobayashi, Там же, **19**, 377 (1970).
54. Z. Yoshida, T. Kobayashi, Там же, **20**, 216 (1971).
55. M. Klessinger, Там же, **5**, 251 (1966).
56. G. Pukanic, D. Forshey и др., Там же, **9**, 38 (1967).
57. D. Forshey, G. Pukanic, Там же, **9**, 288 (1968).
58. G. Pukanic, D. Forshey, Там же, **10**, 240 (1968).
59. И. Фабиан, Г. Тресер, Теорет. и экспер. химия, **7**, 171 (1971).
60. M. Berndt, J. Kwiatkowski, Theoret. chim. Acta, **17**, 35 (1970).
61. K. Nishimoto и др., Там же, **14**, 80 (1969).
62. J. Pancir, R. Zahradnik, Там же, **14**, 426 (1969).
63. A. Sannigrahi, Int. J. Quant. Chem., **5**, 265 (1971).
64. M. Orloff, J. Chem. Phys., **47**, 235 (1967).
65. J. Briner, M. Orloff, Там же, **51**, 527 (1969).
66. D. Lavalette, C. Tetreau, J. Langelaar, Chem. Phys. Letters, **9**, 319 (1971).
67. А. А. Овчинников, Оптика и спектроск., **26**, 696 (1969).
68. В. А. Власков, А. А. Овчинников, Там же, **27**, 748 (1969).
69. В. А. Власков, А. А. Овчинников, В. М. Комаров, Там же, **29**, 1008 (1970).
70. В. М. Комаров, В. Г. Плотников, Там же, **23**, 867 (1972).
71. D. Chong, Mol. Phys., **14**, 275 (1968).
72. C. Yue, D. Chong, Там же, **14**, 487 (1968).
73. A. McHugh M. Goulerman, Theoret. chim. Acta, **13**, 249 (1969).
74. R. Harris, J. Chem. Phys., **50**, 3947 (1969).
75. J. Dancz, R. Harris, Там же, **52**, 5261 (1970).
76. W. Little, H. Guifreund, Там же, **50**, 4478 (1970).
77. М. Местечкин, Л. Гутыря, Оптика и спектроск., **26**, 159 (1969).
78. М. Местечкин, Л. Гутыря, В. Полтавец, Там же, **28**, 454 (1970).
79. В. Полтавец, М. Местечкин, Там же, **30**, 1022 (1971).
80. J. Linderberg, Chem. Phys. Letters, **1**, 39 (1967).

Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва