

УДК 539.192+194+196

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ

А. В. Лузанов

Рассмотрены методы анализа возбужденных состояний молекул и их электронного распределения. Отмечены преимущества использования для этих целей аппарата переходных матриц плотности. Обсуждено применение недавно введенных чисел коллективности перехода, отражающих много-конфигурационный характер электронно-возбужденного состояния, чисел локализации возбуждения, дающих количественную меру сосредоточения перехода на том или ином фрагменте молекулы, чисел межфрагментного переноса заряда, энергетических индексов возбуждения атома, указывающих долю энергии молекулярного возбуждения, которая может быть отнесена к данному атому и т. д. Рассмотрены структурно-химические факторы, благоприятствующие изоляции возбуждения на одном фрагменте.

Библиография — 99 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2086
II. Взаимодействие конфигураций и переходные операторы в теории электронных спектров	2087
III. Конфигурационно-орбитальный анализ возбужденных состояний. Особая роль натуральных орбиталей	2090
IV. Метод чисел локализации возбуждения	2095
V. Изоляция переходов на отдельных фрагментах и структура молекул	2098
VI. Анализ переноса заряда в методе переходных операторов	2103
VII. Распределение энергии возбуждения по структурным элементам молекулы	2110

I. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная спектроскопия в теоретическом и прикладном аспектах с давних пор тесно связана с квантовохимическими исследованиями возбужденных состояний молекул. Роль теории в интерпретации спектроскопического эксперимента, столь распространенного в современных физико-химических методах исследования, остается по-прежнему важной. Это объясняется не только экспериментальными трудностями прямого нахождения параметров электронной структуры, определяющих реальное поведение молекулярных систем. В данной области многие фундаментальные концепции естественным образом следуют прежде всего из теории, в принципе допускающей понимание всех тонкостей поведения электронной оболочки в любом ее состоянии, даже никогда не наблюдаемом.

Подобные утверждения вовсе не означают, что все основные проблемы теории молекул уже решены. Общеизвестны препятствия на пути получения точных электронно-ядерных волновых функций. Однако интенсивное использование приближенных моделей квантовой химии, несомненно, сыграло свою позитивную роль в понимании спектроскопистами возбужденного состояния как чего-то осозаемого, с заданным внутренним устройством, о котором можно судить по соответствующей волновой функции.

Последняя обычно представляется достаточно сложным набором коэффициентов разложения c_{pi} молекулярных орбиталей, коэффициентов d_{pi} конфигурационного взаимодействия и т. д. К сожалению, обилие цифр часто скрывает от исследователя то самое устройство, ради которого предпринимается вся расчетная деятельность. К тому же естественная для квантовой механики в целом идея делокализации электронов одно время затмила представления химиков прежних лет об известной автономии фрагментов в сложных молекулах. В связи с этим многие теоретики пытались, сохраняя квантовомеханические правила построения, интерпретировать возбужденные и другие электронные состояния молекулы в более наглядных терминах локализации, переноса заряда и т. д.¹⁻⁶. Однако в данной области, столь важной для понимания природы электронных спектров сложных молекул, до недавнего времени не было выработано строго обоснованных критериев или каких-либо количественных характеристик. В предлагаемом обзоре производится попытка рассмотрения возникших в последние годы тенденций осуществления такого анализа на основе структурно-химической интерпретации возбужденных состояний молекул.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНФИГУРАЦИЙ И ПЕРЕХОДНЫЕ ОПЕРАТОРЫ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

Детальное обсуждение распространенных ныне методов расчета больших органических молекул и интерпретации их спектральных свойств содержится в монографиях⁷⁻¹² и обзоре¹³. Здесь мы рассмотрим лишь относительно новые методы расчета, использующие переходную матрицу плотности, которая окажется главным инструментом в том варианте анализа возбужденных состояний, которому мы отдадим предпочтение.

Волновую функцию $|\Phi\rangle$ основного состояния молекулы необходимо строить с обязательным учетом электрон-электронного взаимодействия. В ставшей ныне стандартной хартри-фоковской модели это достигается путем представления $|\Phi\rangle$ в виде детерминанта из занятых молекулярных спин-орбиталей $|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_i\rangle, \dots, |\varphi_N\rangle$. Тогда по теореме Бриллюэна¹⁴ любой детерминант $|\Phi_{i \rightarrow p}\rangle$, полученный из $|\Phi\rangle$ заменой некоторой самосогласованной спин-орбитали $|\varphi_i\rangle$ вакантной спин-орбитальной $|\varphi_p\rangle$, имеет нулевые матричные элементы гамильтонiana H с основным состоянием $|\Phi\rangle$:

$$\langle \Phi | H | \Phi_{i \rightarrow p} \rangle = 0; \quad p = N+1, \dots, M, \quad (1)$$

где M — размерность спин-орбитального базиса. Следовательно, совокупность всех функций $|\Phi_{i \rightarrow p}\rangle$ может рассматриваться как базис N электронных функций, на который натянуто пространство всевозможных возбужденных состояний $|\Phi_*\rangle$, причем для последних в силу (1) гарантируется выполнение естественного условия «возбужденности»:

$$\langle \Phi | H | \Phi_* \rangle = 0. \quad (2)$$

После нахождения самосогласованных орбиталей основного состояния нетрудно осуществить конфигурационное смешение типа

$$|\Phi_*\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{p=N+1}^M d_{pi} |\Phi_{i \rightarrow p}\rangle, \quad (3)$$

которое дает аппроксимацию возбужденного состояния, согласованную с хартри-фоковским описанием основного состояния $|\Phi\rangle$. Конфигурационные коэффициенты d_{pi} , как и энергия возбуждения λ , при этом

находятся из векторной задачи для матрицы конфигурационного взаимодействия $\|\langle\Phi_{i \rightarrow p}|H|\Phi_{j \rightarrow q}\rangle\|$. Такую модель возбужденного состояния мы будем называть тамм-данковской моделью, как это принято в современных работах по теории молекул (см., например, ¹⁵⁻¹⁷) и теории ядра ¹⁸. Полуэмпирический вариант этой модели для я-электронных систем связывают с известными работами Паризера, Парра и Попла и называют также моделью ППП, детально обсужденной в ^{7, 11, 13}.

ППП-Расчеты электронных состояний органических молекул широко применяются в настоящее время, что объясняется также относительной несложностью вычислительных программ для ЭВМ ^{19, 20}. В дальнейшем в ряде случаев, особенно для триплетных термов, предпринимались попытки улучшить результаты расчета путем включения высших конфигураций типа дважды возбужденных $|\Phi_{i \rightarrow p}\rangle_{j \rightarrow q}^{21-23}$ и даже трижды возбужденных ²⁴.

В работах ²⁵⁻²⁹ использовались новые подходы, основанные на применении переходной матрицы плотности. В ²⁶ записано удобное для вычислительных целей уравнение для эрмитовой переходной матрицы плотности D в тамм-данковском приближении. Спин-орбитальное его обобщение может быть представлено (см. ²⁹) с помощью операторного модуля оператора Фока f и спроектированного антисимметризованного потенциала кулоновского взаимодействия электронов g^A (12) вида

$$u(12) = \rho(1)\rho_\ominus(2)g^A(12)\rho_\ominus(1)\rho(2) + \rho_\ominus(1)\rho(2)g^A(12)\rho(1)\rho_\ominus(2), \quad (4)$$

где $\rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ — матрица плотности основного хартри-фоковского состояния $|\Phi\rangle$, а $\rho_\ominus = \sum_{p=N+1}^M |\varphi_p\rangle\langle\varphi_p| = 1 - \rho$ — матрица проектирования на вакантные одноэлектронные состояния. Посредством этих величин вводится супероператор $\hat{\Pi}$, который, действуя на произвольный оператор D , порождает некоторый другой по правилу:

$$\hat{\Pi}(D) = D \cdot |f| + |f| \cdot D + 2 \operatorname{Sp}_{(2)} u(12) D(2). \quad (5)$$

Тогда основное уравнение тамм-данковской модели может быть записано в виде задачи на собственные значения супероператора $\hat{\Pi}$, каждый собственный вектор которого выступает в роли переходной матрицы D какого-либо возбужденного состояния. При этом собственное значение супероператора $\hat{\Pi}$ есть энергия возбуждения λ :

$$\hat{\Pi}(D) = \lambda D. \quad (6)$$

Переходная матрица D допускает представление вида

$$D = \sum_{i=1}^N \sum_{p=N+1}^M (d_{pi} |\varphi_p\rangle\langle\varphi_i| + d_{pi}^* |\varphi_i\rangle\langle\varphi_p|), \quad (7)$$

где d_{pi} могут рассматриваться как конфигурационные коэффициенты возбужденного состояния $|\Phi_*\rangle$ вида (3).

При построении $|\Phi_*\rangle$ условие (2) не является единственно возможным требованием, тем более что аппроксимация основного состояния $|\Phi\rangle$, как правило, не удовлетворяет точному уравнению Шредингера. Например, в методе уравнений движения без явного построения более точной, чем хартри-фоковская, волновой функции основного состояния

удается, особенно при вычислении сил осциллятора, учесть корреляционные эффекты в возбужденном состоянии, не включаемые тамм-данковским методом³⁰. Однако именно отсутствие явных волновых функций или корректных матриц плотности, отвечающих им, не позволяет в этом случае производить обоснованный анализ возбужденных состояний. Другой подход к построению $|\Phi_*\rangle$ можно вывести из самосогласованной теории возмущений, различные аспекты которой обсуждены в^{11, 29, 31}.

Общие соотношения квантовомеханической теории возмущений содержат так называемые энергетические знаменатели, которые в случае возмущения основного состояния совпадают с энергиями возбуждения. Действительно, для первой поправки $|\delta\Phi\rangle$ к волновой функции $|\Phi\rangle$ под действием возмущения δH можно записать (E — энергия системы, I — единичный оператор)

$$(H - E)|\delta\Phi\rangle = -(I - |\Phi\rangle\langle\Phi|)\delta H|\Phi\rangle. \quad (8)$$

При этом $H - E$ является оператором возбуждения с собственными значениями $\lambda = E_* - E$. После сведения (8) к одноэлектронным величинам оператор $H - E$ преобразуется в некоторый супероператор $\hat{\Lambda}$, а поправка $|\delta\Phi\rangle$ заменяется одноэлектронным переходным оператором, отвечающим N -электронному эрмитовому оператору $|\delta\Phi\rangle\langle\Phi| + |\Phi\rangle\langle\delta\Phi|$.

Явный вид супероператора $\hat{\Lambda}$ для синглетных состояний получен в²⁶. В работах^{32, 33} обсуждена его связь с приближением хаотических фаз, являющимся частным случаем метода уравнений движения; на его основе развита теория спиновых возмущений³⁴ и построена теория возмущений для открытых оболочек в неограниченном методе Хартри — Фока³⁵. Спин-орбитальное определение $\hat{\Lambda}$ по форме близко к записи супероператора $\hat{\Pi}$ (5), однако потенциал $v(12)$ теперь заменяется полусуммой $\frac{1}{2}(u(12) + v(12))$, где $v(12)$ — корреляционный оператор, описывающий парные частично-дырочные взаимодействия электронов в состояниях $|\varphi_p\rangle$ и $|\varphi_i\rangle$:

$$v(12) = \rho(1)\rho(2)g^A(12)\rho_\Theta(1)\rho_\Theta(2) + \rho_\Theta(1)\rho_\Theta(2)g^A(12)\rho(1)\rho(2).$$

Оператор $v(12)$ встречается в расчетах корреляционного взаимодействия, так как именно он ответствен за смещение $|\Phi\rangle$ с дважды возбужденными конфигурациями, суперпозиции $|\Phi_*\rangle$ (3) с $|\Phi_{i \rightarrow p}^{j \rightarrow q}\rangle$

и т. д.^{29, 36}. Поэтому наличие в выражении для $\hat{\Lambda}$ такой добавки свидетельствует о некотором косвенном, усредненном учете корреляций по сравнению с тамм-данковским приближением, хотя число вариационных параметров (коэффициентов d_{pi}) в обоих случаях одинаково. Вместе с тем для функций $|\Phi_*\rangle$, построенных с помощью $\hat{\Lambda}$, также остается явный параметр волновой функции в виде того же оператора D , несущего всю необходимую информацию о возбужденном состоянии, которое представляет собой суперпозицию однократно возбужденных конфигураций (3). Вследствие этого анализ $|\Phi_*\rangle$ для $\hat{\Pi}$ - и $\hat{\Lambda}$ -вариантов может осуществляться одинаковым образом.

В ином виде матрица $\hat{\Lambda}$ была найдена еще Таулесом³⁷ в связи с введением в теорию самосогласованного поля понятия стабильного и нестабильного решений, соответственно отвечающего или не отвечающего требованию локального минимума энергии Хартри — Фока E . Стабильное решение возникает лишь при строго положительной квадратичной форме, построенной из локальных вторых производных E по

ТАБЛИЦА 1

Хартри-фоковские числа стабильности, отвечающие синглетным и триплетным переходам (в эВ)

Соединение	$^1A_{1g}^- \rightarrow ^1B_{3u}^-$	$^1A_{1g}^- \rightarrow ^1B_{2u}^+$	$^1A_{1g}^- \rightarrow ^3B_{2u}^+$	$^3B_{2u}^+ \rightarrow ^3B_{1g}^-$	$^3B_{2u}^+ \rightarrow ^1A_{1g}$
Нафталин	3,90 (4,0)	4,48 (4,4)	2,87 (2,6)	3,48 (3,1)	4,11
Антрацен	3,44 (3,5)	3,45 (3,3)	1,82 (1,8)	2,83 (2,9)	4,09
Пирен	3,25 (3,4)	3,57 (3,6)	2,04 (2,1)	2,43 (2,4)	3,27 (3,0)
Перилен	3,56 (3,4)	3,06 (2,8)	1,64	2,51 (2,6)	2,91 (4,4)

Приложение: в скобках приведены экспериментальные данные 8, 11.

параметрам малого отклонения от самосогласованного решения. Матрица такой квадратичной формы, которая отвечает вариационной производной $\delta^2 E / \delta r^2$, совпадает с суперматрицей $\hat{\Lambda}$, а, следовательно, ее собственные числа λ , появляющиеся в качестве энергетических знаменателей в теории возмущений, являются одновременно своеобразными числами стабильности для хартри-фоковской модели.

В случае замкнутых электронных оболочек числа стабильности для бесспиновых искажений $|\Phi\rangle$ предлагалось²⁶ отождествлять с энергиами синглетного возбуждения, а для триплетных состояний — сохранить тамм-данковское описание, чему можно найти некоторое оправдание, учитя стремление не нарушать спиновых свойств триплетной волновой функции²⁹. Однако нетрудно все спектральные серии (синглет-синглетные, триплет-триплетные переходы и т. д.) находить с помощью только чисел стабильности, всякий раз принимая нижайшее состояние заданной мультиплетности как в качестве основного для данной серии.

Такие расчеты проще всего производить с помощью неограниченного метода Хартри — Фока, как это было предложено в^{35, 38}. Например, при одной и той же параметризации для многих ароматических молекул удается удовлетворительно вычислить синглет-синглетные переходы с помощью синглетных чисел стабильности; энергию $S_0 \rightarrow T_0$ перехода можно найти по разности между полной энергией S_0 и энергией состояния T_0 , вычисляемого в неограниченном методе (для S_0 неограниченный метод, как правило, совпадает с ограниченным), а энергию триплет-триплетного поглощения отождествить с триплетными бесспиновыми числами стабильности самосогласованного состояния T_0 (см. табл. 1).

III. КОНФИГУРАЦИОННО-ОРБИТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ. ОСОБАЯ РОЛЬ НАТУРАЛЬНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Обратимся теперь к главной проблеме, обсуждаемой в данном обзоре,— к анализу возбужденных состояний, описываемых стандартной суперпозицией (3) однократно возбужденных конфигураций. В большинстве работ, содержащих конкретные расчеты возбужденных состояний, обычно приводят наибольшие по величине конфигурационные коэффициенты d_{pi} , по которым судят о степени конфигурационного взаимодействия^{39—41}. Подобное представление возбужденного состояния в некоторых отношениях (например, громоздкость записи) не является удачным и универсальным.

Универсальной в данном случае можно считать такую форму представления Φ_* , которая не зависит от явного вида используемых заполненных и вакантных орбиталей. В самом деле, эти орбитали могут вы-

бираться достаточно произвольно не только как канонические МО, т. е. собственные векторы одиночестичного гамильтониана (оператора Фока f), но и как собственные векторы любого другого оператора, коммутирующего с матрицей плотности основного состояния ρ . Это означает, что заполненные орбитали $|\varphi_i\rangle$ можно перемешивать между собой произвольным способом, сохраняя, однако, их ортонормированность (т. е. проводить унитарные преобразования). В той же мере допустимо подвергнуть унитарному преобразованию и вакантные орбитали $|\varphi_p\rangle$. Важно, что такие преобразования орбитального набора не изменяют в целом возбужденного состояния Φ_* , однако конфигурационные коэффициенты d_{pi} и отдельные конфигурации $\Phi_{i \rightarrow p}$ при этом могут значительно искажаться. Следовательно, коэффициенты d_{pi} в общем случае не дают инвариантного описания структуры возбужденного состояния (3).

Среди всевозможных наборов $\{d_{pi}\}$ естественно попытаться выделить такой оптимальный набор, число членов которого было бы наименьшим из всех допустимых. Максимальное число конфигураций $\Phi_{i \rightarrow p}$, когда все $d_{pi} \neq 0$ (наименее желательная для нас ситуация), находится легко: оно равно произведению числа занятых орбиталей N и числа вакантных орбиталей $M-N$. Как правило, количество базисных спин-орбиталей M совпадает или почти совпадает с удвоенным числом электронов $2N$. Поэтому с ростом молекулы, т. е. с увеличением N , максимально возможное число конфигураций $N(M-N) \sim N^2$ растет по квадратичному закону. Оказывается, что всегда существует и такой набор орбиталей, при котором число конфигураций существенно меньше и не превосходит числа электронов системы, т. е. линейно зависит от N . В работе⁴² показано, что самым компактным набором такого рода является набор *натуральных* спин-орбиталей возбужденного состояния Φ .

В общем случае натуральные орбитали некоторого состояния — это собственные векторы одиночестичной матрицы плотности ρ_1 этого состояния¹¹. В приближении Хартри — Фока $\rho_1 = \rho$, так что спин-орбитали $|\varphi_i\rangle$ являются натуральными при любом выборе заполненных МО. Тамм-данковская аппроксимация (3) характеризуется в согласии с^{27, 17} матрицей плотности ρ_1^* вида

$$\rho_1^* = \rho + D^2 (\rho_\Theta - \rho). \quad (9)$$

Определение матрицы D в форме (7) позволяет усмотреть тождество $D\rho = \rho_\Theta D$, откуда с учетом $\rho^2 = \rho$ следует, что занятые и вакантные орбитали с самого начала можно выбрать в виде натуральных орбиталей исследуемого возбужденного состояния, ибо

$$\rho_1^* \rho = \rho \rho_1^*.$$

При этом натуральные орбитали являются одновременно собственными векторами матрицы D^2 .

Такую натуральную орбиталь обозначим через $|\varphi_\alpha\rangle$, если она занята в основном состоянии Φ , т. е. $\rho = \sum_{\alpha=1}^N |\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_\alpha|$; и через $|\varphi_{N+\alpha}\rangle$, если натуральная орбиталь заселена только в возбужденном состоянии. Тогда матрица D в базисе введенных натуральных орбиталей приобретает вид⁴²:

$$D = \sum_{\alpha=1}^N d_\alpha (|\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_{N+\alpha}| + |\varphi_{N+\alpha}\rangle\langle\varphi_\alpha|), \quad (10)$$

где величины d_α служат новыми конфигурационными коэффициентами в разложении Φ_* по «натуральным» конфигурациям:

$$|\Phi_*\rangle = \sum_{\alpha=1}^N d_\alpha |\Phi_{\alpha \rightarrow N+\alpha}\rangle. \quad (11)$$

При этом $\Phi_{\alpha \rightarrow N+\alpha}$ образуется путем замены в основном детерминанте Φ занятой натуральной спин-орбитали $|\varphi_\alpha\rangle$ на вакантную $|\varphi_{N+\alpha}\rangle$. Из (10), (11) следует, что число натуральных конфигураций никак не превосходит числа электронов N ; поэтому переход к натуральным орбиталям резко сокращает число возбужденных конфигураций и существенно упрощает анализ Φ_* , который теперь может быть сосредоточен всего на N величинах d_α , а не на N^2 коэффициентах d_{pi} . Наглядно это сокращение числа конфигураций (без изменения полной волновой функции Φ_*) иллюстрируется схемой переходов, представленной на рис. 1.

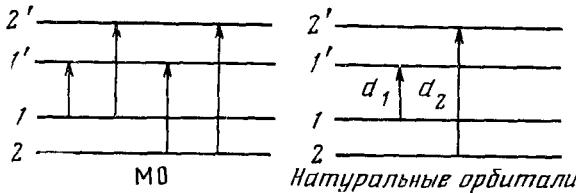


Рис. 1. Уменьшение числа конфигураций при переходе к натуральным орбиталам возбужденного состояния

Как видно из рис. 1, в представлении натуральных орбиталей отсутствуют все перекрестные конфигурации $1 \rightarrow 2'$, $2 \rightarrow 1'$ и т. д.; возбуждение описывается совокупностью лишь «диагональных» одноэлектронных переходов $1 \rightarrow 1'$, $2 \rightarrow 2'$ и т. д. с амплитудами d_1 , d_2 и т. д. Числа $d_1, \dots, d_\alpha, \dots, d_N$ получаются из матрицы старых конфигурационных коэффициентов $d = \|d_{pi}\|$ своеобразной диагонализацией этой, вообще говоря, прямоугольной матрицы, так что число отличных от нуля членов разложения (11) совпадает с рангом $r \leq N$ матрицы d :

$$|\Phi_*\rangle = \sum_{\alpha=1}^r d_\alpha |\Phi_{\alpha \rightarrow N+\alpha}\rangle. \quad (12)$$

Число r является уже инвариантной характеристикой матрицы d , сохраняющейся при любых преобразованиях базиса. В некоторых простых случаях ранг матрицы d вычисляется несложно и может давать непосредственную информацию об истинном характере конфигурационного взаимодействия. В качестве такого примера рассмотрим возбужденное состояние, в котором с равным весом, определяемым нормированной, представлены все конфигурации $\Phi_{i \rightarrow p}$:

$$|\Phi_*\rangle = \frac{1}{\sqrt{N(M-N)}} \sum_{i,p} |\Phi_{i \rightarrow p}\rangle. \quad (13)$$

Казалось бы, это и есть экстремальный случай максимально возможного конфигурационного взаимодействия. Матрица d для (13) имеет вид:

$$d = [N(M-N)]^{-1/2} \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{vmatrix}$$

Видно, что ранг ее равен 1. Следовательно, самая обширная по внешнему виду суперпозиция (13), с помощью которой в работе¹³ иллюстрировалась идея коллективности переходов, унитарным преобразованием порознь занятых и вакантных орбиталей сводится лишь к одному детерминанту!

В связи с этим желательно иметь простую численную характеристику, которая бы указывала на не уменьшаемое никакими преобразованиями число наиболее существенных конфигураций. В качестве такой величины можно использовать средний ранг \bar{r} матрицы d , в котором каждая натуральная конфигурация $\Phi_{\alpha \rightarrow n+\alpha}$ учитывается пропорционально ее весу d_{α}^2 . Явное выражение для среднего ранга получено в^{28, 44}:

$$\bar{r} = 1/\text{Sp}(d^+d)^2 = 2/\text{Sp}D^4, \quad (14)$$

причем ряд простых неравенств для $\text{Sp}D^4$ гарантирует, что число \bar{r} заключено между единицей и обычным рангом r матрицы конфигурационных коэффициентов

$$1 \leq \bar{r} \leq r. \quad (15)$$

Естественный характер неравенства (15) оправдывает термин «средний ранг» для величины (14). С помощью (14) нетрудно вычислить средний ранг состояния (13) и убедиться, что в этом случае $\bar{r}=1$.

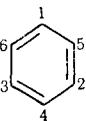
При переходе к конфигурациям правильной спиновой симметрии матрица D заменяется бесспиновой матрицей D_0 , а средний ранг всегда пропорционален двум за счет спинового множителя $(|\alpha(1)\beta(2)\rangle \pm \langle \beta(1)\alpha(2)|)/\sqrt{2}$, используемого при построении синглетных и триплетных конфигураций. Поэтому удобно ввести бесспиновый ранг κ , который в⁴⁴ назван числом коллективности, определяемым соотношениями

$$\kappa = 1/\text{Sp}D^4 = \frac{1}{2}\text{Sp}D_0^4, \quad (16)$$

$$1 \leq \kappa \leq r_0,$$

где r_0 — ранг матрицы соответствующих бесспиновых конфигурационных коэффициентов, который не превосходит числа бесспиновых занятых или вакантных MO.

Вычислим, например, число коллективности для возбужденного состояния B_{1u} π -электронной оболочки молекулы бензола, где в согласии с²⁷ в базисе АО имеем:

$$\text{D}_0(B_{1u}) = \begin{vmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & \Delta \end{vmatrix}, \quad \Delta = [6(y^2 + 1)]^{1/2} \begin{vmatrix} y & 1 & 1 \\ 1 & y & 1 \\ 1 & 1 & y \end{vmatrix} \quad (17)$$


Здесь первый блок относится к набору атомов в положениях 1, 2, 3, а второй — к остальным атомам; y — параметр конфигурационного смещения, равный —2 для хюккелевского решения, —1,620 для синглета и —2,818 для триплета. Вычисление по формуле (16) дает

$$\kappa = 3(y^2 + 2)^2 / (y^4 + 12y^2 + 8y + 6). \quad (17')$$

Для хюккелевского решения получаем естественную величину $\kappa=2$, а с учетом электронного взаимодействия $\kappa(^1B_{1u})=2,04$ и $\kappa(^3B_{1u})=2,94$. Вследствие симметрии все остальные π -переходы в молекуле бензола строго двухконфигурационны, так как для них выполняется матричное соотношение $D_0^2=4D_0^4$. Устремляя в (17') значение y к бесконечности, получаем максимально возможное для (17) число коллективности $\kappa=3$.

ТАБЛИЦА 2

Числа коллективности переходов, соответствующих α -, p - и β -полосам поглощения

Молекула	α	p	p'	β	Молекула	α	p	p'	β
Нафталин	2,09	1,34	1,68	2,04	Периллен	2,41	1,13	5,15	2,84
(Нафталин) $^{2+}$	1,51	1,19	1,57	1,56	Анилин	1,61	1,38	1,82	2,00
Антрацен	2,17	1,19	1,66	2,02	Бензонитрил	1,97	1,42	1,85	2,00
(Антрацен) $^{2+}$	1,50	1,12	2,36	1,57	<i>n</i> -Аминобензонитрил	1,86	1,21	2,14	1,82

Значения чисел коллективности для низших переходов ряда других сопряженных углеводородов найдены в⁴⁴ (табл. 2). Из табл. 2 можно сделать следующие выводы. Все низшие переходы малоконфигурационны с числом натуральных конфигураций не более пяти. В незаряженных системах p -полоса (терм B_{2u}^+) имеет, как правило, почти одноконфигурационный характер, тогда как α - и β -полосы (термы B_{3u}^+)

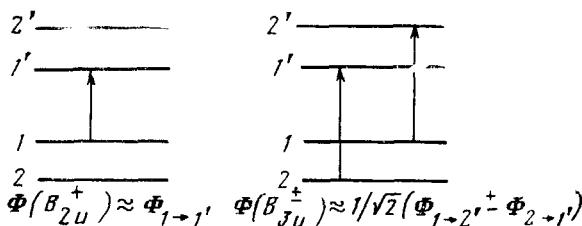


Рис. 2. Основные одноЗлектронные переходы, участвующие в образовании низших возбужденных состояний альтернантных углеводородов

по меньшей мере двухконфигурационны. Это отвечает известной качественной картине переходов, применяемой для альтернантных систем⁴⁵ (рис. 2).

Для ионов и замещенных ароматических углеводородов альтернантность исчезает и коллективность этих термов падает. Из табл. 2 видно также, что вторые переходы по сравнению с первыми той же симметрии имеют большую степень коллективности, т. е. расширение набора конфигураций сильнее скажется на вторых и более высоких переходах, чем на первых.

Необходимо отметить, что числа коллективности характеризуют не только многоконфигурационный характер возбужденного состояния, но и степень отклонения возбужденного состояния от основного. Действительно, характеристикой такого отклонения может служить сумма квадратов изменений зарядов и порядков связей при возбуждении, которая совпадает с величиной $Sp(\rho_i^* - \rho)^2 = Sp D^4 = 1/\chi$. Поэтому чем больше число коллективности χ , тем меньшим изменениям в целом подвергает молекулярную систему данное возбуждение. В частности, те из спектральных проявлений, которые вызываются изменениями электронной плотности на атомах (дипольный момент, влияние заместителя и т. д.), больше всего должны сказываться на переходах с малыми числами коллективности. Из этого, например, следует (в согласии с известными экспериментальными данными⁴⁶) большая чувствительность к химическому замещению почти одноконфигурационных p -полос, чем двухконфигурационных α - и β -полос. Видимо, теми же обстоятельствами можно объяснить и наблюдаемую в расчетах⁴⁷ большую поляризуемость возбужденных p -состояний по сравнению с α -состояниями ароматических углеводородов.

IV. МЕТОД ЧИСЕЛ ЛОКАЛИЗАЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Если коллективность перехода является скорее «внутренней», чисто теоретической характеристикой, необходимой для полного понимания структуры волновой функции возбужденной молекулы, то локализация электронного перехода играет непосредственную роль в интерпретации спектроскопических и некоторых других физико-химических экспериментов. Возможность реальной локализации возбуждения на отдельных фрагментах молекулы тесно связана с проявлением аддитивности ряда молекулярных свойств, описываемых обычной теорией возмущений.

Пусть возбуждение всякий раз существенно локализуется на той или иной группе атомов А. Тогда некоторое наблюдаемое свойство молекулы, моделируемое как эффект второго порядка теории возмущений (поляризуемость, диамагнитная восприимчивость и т. д.)

$$E^{(2)} = \sum_a (1/\lambda_a) \cdot |\langle \Phi | \delta H | \Phi_a^{(a)} \rangle|^2,$$

может быть представлено в виде суммы вкладов по тем фрагментам, на которые разбита молекула и на которых существенно сосредоточивается каждое возбуждение $\Phi_a^{(a)}$.

С позиций теории МО можно ожидать, что как занятые, так и вакантные орбитали будут в этом случае также локализованы на отдельных атомах и связях, что с необходимостью приведет к локальности всех возможных переходов. Подобная локализация орбиталей действительно возможна, но отнюдь не обязательна. Ее осуществление допустимо, как правило, в насыщенных системах, а эта их особенность была продемонстрирована Леннард-Джонсом и сотр. для насыщенных углеводородов с высокой симметрией, а в общем случае Рюденбергом и сотр.⁴ (см. также⁴⁸).

Однако в сопряженных системах аддитивность свойств типа $E^{(2)}$ не имеет места, что указывает на невозможность отождествления всех переходов с локальными. Это значит, что локализация π -орбиталей менее значительна и взаимодействием приближенно локализованных орбиталей нельзя пренебречь^{4, 5, 13}. Поэтому в случае π -систем трудно ожидать сосредоточения возбуждения на отдельных связях. Тем не менее в ряде случаев большие молекулярные фрагменты могут быть ответственны за те или иные переходы. Это обстоятельство неоднократно отмечалось спектроскопистами^{12, 49-52} и требовало теоретического описания. Поэтому последовательный квантовохимический анализ должен выявлять непосредственно из расчетных данных информацию о локализации переходов, характеризуемую легко вычисляемой величиной. До недавнего времени такая характеристика отсутствовала, и обычно исследователи ограничивались качественным наблюдением локального характера переходов по виду МО, если эти МО были предварительно локализованы (в той мере, в какой это удается)^{53, 54}, или по изменению зарядов и порядков связей и т. д.^{40, 55}.

Отказ от традиционного орбитального анализа и его замена изучением переходной матрицы плотности D позволил авторам работы⁴² предложить последовательную количественную характеристику локализации. Рассмотрим подробнее основные идеи, содержащиеся в⁴² и в последующих работах⁵⁶⁻⁶⁰. В качестве меры локальности МО примем, как обычно, сумму квадратов модулей коэффициентов разложения $c_{\mu i}$ орбитали $|\varphi_i\rangle$ по атомным орбиталам $|\chi_\mu\rangle$, относящимся к исследуемо-

му фрагменту А. Этую величину будем записывать как

$$L_A(\varphi_i) = \sum_{\mu \in A} c_{\mu i}^2, \quad (18)$$

считая для простоты все величины действительными.

Если переход одноэлектронный типа $\Phi_{i \rightarrow p}$, то локализацию возбуждения на фрагменте А естественно считать равноправно связанной с локальностью и занятой орбитали $|\varphi_i\rangle$, и вакантной $|\varphi_p\rangle$, т. е.

$$L_A\{\Phi_{i \rightarrow p}\} = \frac{1}{2}(L_A(\varphi_i) + L_A(\varphi_p)). \quad (19)$$

Коэффициент $1/2$ введен для того, чтобы сумма L_A и L_B , где B — остальная часть молекулы, была равна 1. Введенное таким способом число локализации L_A дает долю участия фрагмента А в результирующем возбуждении. Если молекула разбита не на две, а на большее число фрагментов, то появляется соответствующая количеству фрагментов совокупность чисел локализации $\{L_A\}$, которые также ограничены естественным условием нормировки:

$$\sum_A L_A = 1, \quad 0 \leq L_A \leq 1, \quad (20)$$

где сумма по А есть сумма по всем фрагментам, на которые разбита молекула. В пределе разбиения молекулы на атомы возникают атомные числа локализации L_μ , которые мы будем называть также индексами возбуждения. Очевидно, что

$$L_B = \sum_{\mu \in A} L_\mu. \quad (21)$$

Описанная схема в принципе достаточно естественна и практически удобна для осуществления анализа одноконфигурационных возбужденных состояний.

Рассмотрим теперь возможные способы ее распространения на случай многоконфигурационного возбужденного состояния типа (3). Сразу же напрашивается такое обобщение чисел L_A , которое с помощью (19) учитывало бы каждую конфигурацию $\Phi_{i \rightarrow p}$ пропорционально ее весу d_{pi}^2 , а именно

$$L_A\{\Phi_{\bullet}\} = \sum_{i,p} d_{pi}^2 L_A\{\Phi_{i \rightarrow p}\}. \quad (22)$$

Однако числа (22) обладают существенным дефектом — они не инвариантны относительно преобразования базиса заполненных и отдельно вакантных МО *. Можно устранить эту неоднозначность переходом в (22) к базису натуральных орбиталей, которые к тому же существенно упрощают выражение (22):

$$L_A = \sum_{\alpha=1}^r d_{\alpha}^2 L_A\{\Phi_{\alpha \rightarrow N+\alpha}\}. \quad (22')$$

Применяя явный вид (10) эрмитового переходного оператора плотности D в натуральном базисе, находим для (22) альтернативную форму

$$L_A = \sum_{\mu \in A} \langle \chi_\mu | D^2 | \chi_\mu \rangle. \quad (23)$$

* Числа типа (22) для описания локализации перехода введены в ⁶¹.

Выражение (23) действительно обладает требуемой инвариантностью, поскольку переходный оператор D , подобно матрице ρ для основного состояния, является основным инвариантом возбужденного состояния (3). Требование положительности L_A и нормировочное условие (20) удовлетворяются автоматически, ибо матрица D_0^2 неотрицательно определена, а вследствие нормировки Φ_* имеем $\text{Sp } D_0^2 = 1$.

Если каждый атом поставляет в валентную оболочку по несколько орбиталей разного типа (π , σ и т. д.), то суммирование в (23) следует проводить по всем валентным орбиталям атомов фрагмента A. Соответственно при вычислении индекса возбуждения атома L_μ нужно просуммировать элементы D_0^2 для всех орбиталей этого атома.

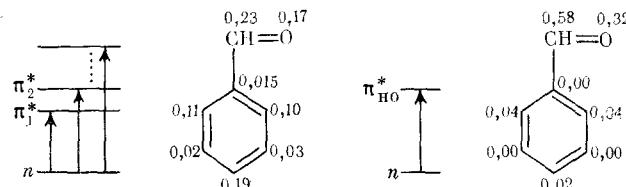
Выбор величины (23) в качестве меры локализации был предложен в⁴² из других соображений. А именно, для описания локализации возбуждения использовался операторный модуль изменения матрицы плотности при возбуждении:

$$|\Delta\rho| = |\rho_1^* - \rho| = [(\rho_1^* - \rho)^2]^{1/2}, \quad (24)$$

который в модели Тамма — Данкова в точности совпадает с матрицей D^2 . Поэтому числа L_A автоматически учитывают изменения и зарядов, и порядков связей при возбуждении. В связи с этим отметим, что оперирование при оценке локальности перехода лишь одной из указанных компонент, например только изменениями зарядов, не является оправданным, и основанное на этом нововведение⁵⁹ представляется непоследовательным.

С помощью величин L_A в форме (22') непосредственно обнаруживается принципиальная роль натуральных орбиталей и в проблеме локализации. Пусть возбуждение практически полностью локализуется на фрагменте A, т. е. $L_A \approx 1$. Тогда в силу нормировочного свойства $\Sigma d_\alpha^2 = 1$ с необходимостью имеем $L_A \{\Phi_{\alpha \rightarrow \pi_{n+\alpha}}\} \approx 1$. Следовательно, $L_A(\Phi_\alpha) = L_A(\Phi_{n+\alpha}) \approx 1$; иными словами, если возбуждение локализовано на некотором фрагменте, то натуральные орбитали возбужденного состояния также локализованы на этом фрагменте⁴². Натуральные орбитали как бы стягивают возбужденное электронное облако именно к тем участкам молекулы, где преимущественно сосредоточивается данное возбуждение. В отношении харти-фоковских МО это утверждение, вообще говоря, не является справедливым, вследствие чего анализ локальности МО может дать искаженное представление об истинном характере распределения возбуждения.

Более высокая степень локализации натуральных орбиталей по сравнению с молекулярными особенно ярко проявляется для $n\pi^*$ -состояний, для которых вследствие обычной размазанности n -орбиталей метод МО не в состоянии объяснить экспериментально наблюдаемую локализацию возбуждения на участках молекулы, примыкающих к гетероатому с неподеленной электронной парой^{12, 49}. Ниже приведены заимствованные из⁶⁹ числа локализации (18) низшей вакантной π_1^* -МО и натуральной орбитали π_{n+0}^* , на которую при возбуждении переходит электрон неподеленной пары:



Видно, что локализация натуральной орбитали на карбониле более чем в два раза превышает эту же величину для π^* -МО и достигает 90%. Использование для карбонильных соединений величин (23) позволило в⁶⁰ количественно оценить локализацию $\pi\pi^*$ -возбуждения на C=O, которая в ряду исследованных ароматических соединений с увеличением π -системы уменьшалась и составляла $L_{C=O}=0,88-0,95$. Уменьшение локализации $\pi\pi^*$ -переходов на карбониле по мере расширения сопряженной системы экспериментально обнаружено ранее в⁶².

Существенно, что нахождение чисел L_A из соотношения (23), как и чисел коллективности (16), не требует специального построения натуральных состояний. Достаточно по известным значениям конфигурационных коэффициентов d_{pi} и коэффициентов МО ЛКАО c_{ui} сконструировать матрицу D_0 в атомном базисе, матричные элементы которой отождествляются с величинами (n — число занятых МО, m — число АО):

$$D_{\mu\nu}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i=1}^n \sum_{p=n+1}^m d_{pi} (c_{\mu p} c_{\nu i} + c_{i\mu} c_{\nu p}). \quad (25)$$

Тогда по формуле

$$L_\mu = \sum_{v=1}^m [D_{\mu v}^0]^2 \quad (26)$$

определяются атомные (орбитальные) индексы возбуждения, а следовательно, и числа локализации (21). В методах расчета электронных спектров молекул с помощью супероператоров \hat{A} или \hat{P} рассмотренных в гл. II, матрица D_0 обычно сразу вычисляется в атомном базисе одновременно с \hat{A} , так что стадия расчета (25) становится излишней.

V. ИЗОЛЯЦИЯ ПЕРЕХОДОВ НА ОТДЕЛЬНЫХ ФРАГМЕНТАХ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Относительная простота вычисления чисел локализации L_A и та наглядность, которую они вносят в интерпретацию электронно-возбужденных состояний, позволили осуществить анализ локализации возбуждений для многих молекулярных структур произвольной сложности^{56-58, 63}. С помощью этих расчетов естественно обсудить некоторые структурно-химические особенности, наличие которых благоприятствует преимущественному сосредоточению возбуждения на отдельном фрагменте молекулы. Экспериментальные исследования, явившиеся стимулом такого изучения подробно обсуждаются в^{12, 49-52}.

Многочисленные расчеты подтвердили естественное предположение, что существенным фактором локализации возбуждения на отдельном участке молекулы является асимметрия молекулярной структуры. Действительно, для объединенной системы A+B оператор возбуждения типа A описывается блочной суперматрицей $\| \Lambda_{AB}, c_D \|$, диагональные блоки которой $\Lambda_{AA}, \Lambda_{AA}$ и $\Lambda_{BB}, \Lambda_{BB}$ характеризуют возбуждение фрагментов A и B соответственно, $\Lambda_{AB}, \Lambda_{AB}$ и $\Lambda_{BA}, \Lambda_{BA}$ — состояния с переносом заряда от A к B и обратно, а недиагональные блоки $\Lambda_{AA}, \Lambda_{AB}$ и т. д. включают взаимодействие между ними. В случае слабого взаимодействия между фрагментами приближенные решения (11) аппроксимируются переходными матрицами трех типов, порождаемых соответствующими диагональными блоками Λ :

$$\begin{array}{c} \left\| \begin{array}{cc} D_A & 0 \\ 0 & 0 \end{array} \right\|, \left\| \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & D_B \end{array} \right\|, \left\| \begin{array}{cc} 0 & D_{AB} \\ D_{AB}^* & 0 \end{array} \right\| \end{array} \quad (27)$$

Это и приводит к тому, что либо $L_A \approx 1$, либо $L_B \approx 1$, или же $L_A \approx L_B \approx \approx \frac{1}{2}$ (см. (23)).

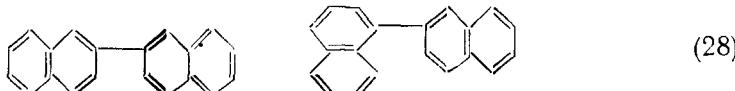
Первые два случая отвечают сосредоточению возбуждения попеременно то на одном, то на другом фрагменте, а третий — общемолекулярному возбуждению, причем первые два решения (27) справедливы только при условии неэквивалентности фрагментов, т. е. асимметрии системы A+B. Если же B есть копия A и симметрия системы не ниже C_2 , то правильные по симметрии решения будут

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} D_A & 0 \\ 0 & D_B \end{pmatrix},$$

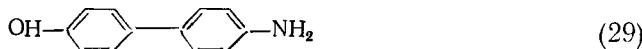
что с очевидностью приведет к равномерной локализации $L_A = L_B = \frac{1}{2}$. Именно несимметричность есть то физически аргументированное структурное обстоятельство, которое отличает так называемые перекрывающиеся сопряженные системы, где исследователи не без оснований выискивали квазивтономные области возбуждения^{51, 52}. Отметим, что формально теми же причинами обусловливается появление локализованных возбуждений в молекулярном кристалле, в котором вместо экзитонных полос наблюдаются полосы поглощения отдельных молекул. Только в качестве факторов асимметрии в твердом теле служат локальная деформация кристалла, наличие примесей, дефектов и т. п.⁶⁴.

Переходя к конкретным иллюстрациям, рассмотрим сначала возбужденные состояния молекулы стирола $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$. По оценкам, полученным в^{56, 58}, можно утверждать, что первый переход в основном охватывает лишь фенильную группу, так как $L_{\text{Ph}}=0,92$, тогда как второй имеет общемолекулярный характер ($L_{\text{Ph}}=0,64$). Из экспериментальных данных, детально обсужденных в монографии⁵⁰, следует та же интерпретация*.

Удачный пример структуры, содержащей два эквивалентных фрагмента, которые могут соединяться между собой симметричным и несимметричным способами, дает система динафтила $\text{Nh}-\text{Nh}$:



Очевидно, что для всех переходов первой молекулы $L_{\text{Nh}_1} = L_{\text{Nh}_2} = \frac{1}{2}$, тогда как во второй скорее всего $L_{\text{Nh}_1} = L_{\text{Nh}_2}$. Конкретный расчет показывает, что в первом возбужденном состоянии несимметричного 1,2'-динафтила $L_{\text{Nh}_1} = 0,63$, т. е. возникает почти равномерное распределение возбуждения, второй переход охватывает в основном второй β -нафтильный радикал ($L_{\text{Nh}_2} = 0,16$), и, наконец, третий переход практически полностью сосредоточен на первом фрагменте $L_{\text{Nh}_1} = 0,94$. Таким образом, в этом примере четко проявляются все три ситуации (27). Другой объект несимметричного строения — α -фенилнафтилин, для первых трех электронных возбуждений которого значения L_{Ph} составляют соответственно 7, 15 и 88%. Наконец, в соединении

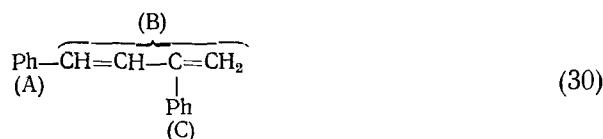


даже слабая асимметрия (О почти эквивалентно $\ddot{\text{N}}$) приводит к резкой неравнотенности фрагментов в первом возбужденном состоянии (α -полоса) — на анилиновом фрагменте «собрано» 95% всего возбуждения. Эти примеры можно было бы продолжить.

* Первая полоса в отличие от второй почти не смещается при химическом замещении в $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

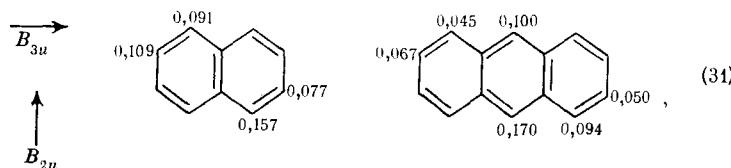
Однако чтобы асимметрия действовала в указанном направлении, необходима слабая связность фрагментов, которая имеет место, когда фрагменты соединены между собой «минимальным» образом, т. е. одной лишь связью (от разрыва такой связи молекула распадается по крайней мере на две части). В теории графов подобные структуры относят к графам реберной связности 1 (графы с мостом). Все упомянутые здесь системы относятся к ним. В таких системах с легкостью выполняется необходимое для автономности фрагментов требование⁶ о пренебрежимости межфрагментного взаимодействия по сравнению с суммарным внутрифрагментным.

Замечательную структуру в отношении неравноценности фрагментов представляет молекула 1,3-дифенилбутадиена, где естественно выделить три участка:



π -Электронное возбуждение для первых двух синглетных переходов весьма сильно локализовано на фрагменте A+B (L_{A+B} составляет 0,959 и 0,999 соответственно), тогда как следующие два перехода локализованы уже на B+C (0,997 и 0,892). Эти данные получены в ¹², а для кетопроизводного (30), именуемого халконом,— в работе ³⁹. Пример (30) иллюстрирует дополнительное структурно-химическое обстоятельство, благоприятствующее локализации,— наличие в π -системе разветвления, связанного с мостами графа, что в химии иногда называют кросс-сопряжением.

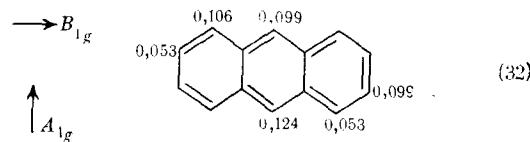
Когда реберная связность графа превышает единицу, возникают жестко связанные системы типа конденсированных углеводородов. Даже если внутри таких молекул выделить фрагменты, то сильное взаимодействие между ними за счет двух или более углеродных связей существенно ослабляет автономию фрагментов при возбуждении. Тем не менее определенная неравномерность в распределении возбуждения проявляется на уровне отдельных атомов. При таких обстоятельствах для анализа локализации удобно использовать, как показано в ⁵⁷, атомные индексы возбуждения L_{μ} . Например, в нафталине и антрацене двум низшим по энергии переходам отвечают диаграммы индексов возбуждения:



на которых числа в верхней половине относятся к α -полосе, а в нижней — к p -полосе, причем стрелка указывает направление поляризации перехода. Если сравнивать положения 1 и 2 в этих молекулах, то оказывается, что отличие в поляризации переходов α -полосы (вдоль длинной оси молекулы) и p -полосы (вдоль короткой оси) приводит к накоплению возбуждения вдоль направления поляризации.

Однако для $T-T$ -переходов такая тенденция необязательна. Например, для антрацена по сообщению³⁸ переходы $^3B_{2u} \rightarrow ^3B_{1g}$ (вдоль длинной оси) и $^3B_{2u} \rightarrow ^3A_{1g}$ (вдоль короткой) изображаются диаграммой до-

кализации



которая указывает на то, что несмотря на противоположный характер поляризации полос, возбуждение локализуется вдоль короткой оси.

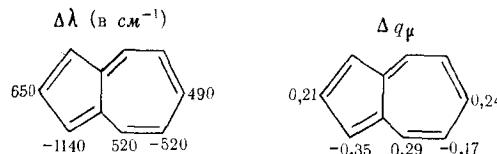
Индексы возбуждения L_μ в альтернантных системах предлагалось использовать⁵⁷ для оценки спектральных сдвигов $(\Delta\lambda)_\mu$ при введении слабых заместителей X в положение μ :

$$(\Delta\lambda)_\mu = K_x L_\mu. \quad (33)$$

Спектроскопическая константа заместителя K_x подбиралась по данным для соответствующих производных бензола, где в силу симметрии $L_\mu = 1/6$. И наоборот, по значениям L_μ в произвольной альтернантной молекуле и определенным ранее константам заместителей можно находить из (33) эмпирические индексы локализации. Для α -полосы нафталина эмпирические значения \bar{L}_μ составляют $\bar{L}_1 = 0,081$ и $\bar{L}_2 = 0,108$, а для фосфоресцентного $^1A_{1g} \rightarrow ^3B_{2u}$ -перехода $\bar{L}_1 = 0,125$; $\bar{L}_2 = 0,040$. Эти числа удовлетворительно согласуются с расчетными значениями (для α -полосы 0,091 и 0,109, для перехода $^2A_{1g} \rightarrow ^3B_{2u}$ 0,174 и 0,072).

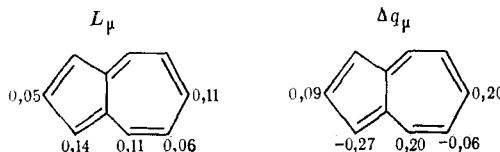
Таким образом, мы можем считать, что диаграммы типа (31), (32) позволяют указать наиболее чувствительные для спектрального сдвига положения заместителей. Поэтому в синглетном случае (31) можно ожидать, что введение заместителя в направлении поляризации перехода смещает энергию этого перехода сильнее, чем энергию перпендикулярно поляризованного перехода. Такое основанное на экспериментальных наблюдениях правило обсуждалось в^{12, 65} и распространено на триплет-триплетные переходы⁶⁵. Диаграмма (32) указывает, однако, на далеко не всеобщий характер данного вывода.

На неальтернантных молекулах влияние внедрения заместителя X в положение μ может быть оценено с помощью уже первой поправки к энергии возбуждения $\lambda_\mu^{(1)}$. Последовательное вычисление $\lambda_\mu^{(1)}$ показывает, что одним из главных вкладов в $\lambda_\mu^{(1)}$ является член $\Delta q_\mu \cdot (\Delta\alpha)_x$, где Δq_μ — изменение заряда атома μ при возбуждении, $(\Delta\alpha)_x$ — изменение кулоновского интеграла под действием заместителя X. Поэтому в системах с неоднородным распределением заряда могут возникать как батохромные, так и гипсохромные сдвиги⁶⁶. Например, по данным⁶⁶ в азулене существуют надежные значения $(\Delta\lambda)_\mu$ в первом возбужденном состоянии, которые удовлетворительно коррелируют с вычисленными значениями Δq_μ^{66} :



Подобная корреляция Δq_μ и точно вычисленных по формулам⁶⁷ величин $\lambda_\mu^{(1)}$ со значениями $(\Delta\lambda)_\mu$ в азуроароматических углеводородах обсуждалась в⁶⁸. В этом случае индексы возбуждения дают такую картину

распределения возбуждения, по которой можно лишь приближенно судить о наиболее активных положениях заместителей в данной молекуле без указания направления, которое, по-видимому, определяется знаком Δq_μ^{56} .



Своебразное применение индексы возбуждения находят в качественном описании интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_0$. В больших молекулах ароматических углеводородов симметрия флуоресцентного и фосфоресцентного состояний одинакова. Спин-орбитальная связь этих состояний при содействии определенных колебаний молекулы приводит к безызлучательному переходу $S_1 \rightsquigarrow T_0$, который в ароматических молекулах является основным процессом тушения флуоресценции. Точное вычисление вероятности этого процесса чрезвычайно затруднительно. Для качественных суждений в³⁸ предлагалось ввести структурный фактор перекрывания возбуждений \mathcal{S} , который образуется из произведения индексов возбуждения $L_\mu(S_0 \rightarrow S_1)$ флуоресцентного состояния S_1 и индексов возбуждения $L_\mu(S_0 \rightarrow T_0)$ фосфоресцентного состояния T_0 как тушителя S_1 :

$$\mathcal{S} = \sum_\mu L_\mu(S_0 \rightarrow S_1) L_\mu(S_0 \rightarrow T_0), \quad (34)$$

где суммирование проводится по всем атомам изучаемой системы.

Фактор \mathcal{S} явно отражает то правдоподобное допущение, что спин-орбитальное взаимодействие состояний S_1 и T_0 тем сильнее, чем больше участие каждого атома μ одновременно во флуоресцентном и фосфоресцентном состояниях. Чем больше фактор \mathcal{S} , тем вероятность конверсии больше, а квантовый выход флуоресценции Φ_f меньше. Поэтому для молекул сходного структурного типа можно надеяться на корреляцию \mathcal{S} и обратных квантовых выходов $1/\Phi_f$. В классе конденсированных ароматических систем такая корреляция в самом деле имеет место⁶⁹:

Соединение	тетрацен	антрацен	пирен	перилен
\mathcal{S}	0,271	0,121	0,091	0,088
$1/\Phi_f^{69}$	0,58	0,38	0,17	0,13

В случае равномерного распределения возбуждений в согласии с (34) имеем $\mathcal{S}=1/m$, где m — число атомов в молекуле. Если бы подобная равномерность имела место, то с увеличением размера системы вероятность конверсии падала бы, а квантовый выход флуоресценции возрастал. Именно неравнopravность атомов в возбужденном состоянии и вызывает большее перекрывание возбуждений и меньший выход Φ_f в тетрацене (18 углеродных атомов), чем в молекуле антрацена с 14 углеродными атомами. Данные для полифенилов свидетельствуют о величине \mathcal{S} , близкой к $1/m$, так как для них падение \mathcal{S} почти пропорционально увеличению числа колец.

VI. АНАЛИЗ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В МЕТОДЕ ПЕРЕХОДНЫХ ОПЕРАТОРОВ

При обсуждении локализации возбуждения в слабосвязанных системах указывалось на две существенно неэквивалентные возможности, отраженные в (27): либо возбуждение локализуется исключительно на фрагменте А или В, либо образуется общемолекулярное возбуждение, при котором электроны как бы осциллируют между разными частями (А и В) молекулы. Возбужденные состояния последнего типа принято называть состояниями с переносом заряда. Переход в такое возбужденное состояние характеризуется, как правило, более резким перераспределением электронной плотности, сильным возрастанием дипольного момента (относительно основного состояния), а следовательно, четко выраженным сольватохромными эффектами, что и определяет их привлекательность для спектроскопических исследований⁷⁰⁻⁷².

В практически «чистом» виде состояния с переносом заряда могут реализоваться в эксимерах и комплексах с переносом заряда, откуда и были заимствованы как терминология, так и методы идентификации⁷³. Внутримолекулярный перенос заряда редко бывает достаточно полным, и необходимость оценивать вес состояний с переносом заряда породила в свое время специальные методы расчета, отклоняющиеся от стандартной модели Паризера — Парра. Мы имеем в виду прежде всего так называемый метод «молекула в молекуле», который первоначально развивался Лонг-Хиггинсом и Маррелом^{1, 66} и находил многочисленных последователей до самого последнего времени^{2, 74-77}. Сущность метода состоит в том, что задавшись некоторым разбиением молекулы на фрагменты А, В, ..., С и исходя из орбиталей отдельных фрагментов, строят волновые функции объединенной системы А+В+...+С. В качестве базисного набора N -электронных функций при этом используют антисимметризованные с помощью оператора антисимметризации \mathcal{A} произведения прежде всего основной конфигурации $\Psi_0 = \mathcal{A}\Phi_A\Phi_B\dots\Phi_C$, где Φ_A означает детерминант из заполненных в основном состоянии МО фрагмента А и различных типов локально возбужденных МО

$$\Psi_A^* = \mathcal{A}\Phi_A^*\Phi_B\dots\Phi_C, \dots, \Phi_C^* = \mathcal{A}\Phi_A\Phi_B\dots\Phi_C^*, \quad (35)$$

когда волновая функция каждого из фрагментов всей молекулы заменяется однократно возбужденной конфигурацией или же суперпозицией таких конфигураций Φ_A^* , построенных из МО только этого фрагмента. Кроме того, вводятся всевозможные конфигурации с переносом заряда

$$\Psi_{A \rightarrow B} = \mathcal{A}\Phi_A^+\Phi_B^-\dots\Phi_C, \dots, \Phi_{C \rightarrow A} = \mathcal{A}\Phi_A^-\Phi_B\dots\Phi_C^+, \quad (36)$$

в которых занятая МО одного фрагмента замещается вакантной МО другого.

В базисе построенных функций Ψ_0 , $\{\Psi_A^*\}$, $\{\Psi_{A \rightarrow B}\}$ диагонализуется полный гамильтониан молекулы $H_{A+B+\dots+C}$, собственные векторы которого отождествляются (по возрастанию энергии) с результирующими основным и возбужденными состояниями всей системы. В силу того, что МО фрагментов не являются самосогласованными для объединенной системы, в результирующее основное состояние кроме основной конфигурации Ψ_0 войдут и локально возбужденные Ψ_A и состояния с переносом заряда типа $\Psi_{A \rightarrow B}$. Соответственно в возбужденные состояния всей системы будет включена с некоторым весом основная конфигурация Ψ_0 . Это обстоятельство приводит к определенной непоследовательности метода «молекула в молекуле» для анализа структуры возбужденных

состояний в желательных для исследователя терминах локализации и переноса заряда.

В методе³ исходят уже из паризер-парровских волновых функций возбужденных состояний, полученных из самосогласованных МО обычным методом конфигурационного взаимодействия (см. гл. II). Однако оценка веса состояний с переносом заряда осуществляется подобно методу «молекула в молекуле». А именно, выбрав для каждого фрагмента свои эталонные МО, например, самосогласованные МО этих фрагментов, путем линейных преобразований от самосогласованных МО всей системы к эталонным МО фрагментов находят коэффициенты разложения возбужденных состояний Φ , вида (3) по базисному набору $\Psi_0, \{\Psi_A, \Psi_{A \rightarrow B}\}$. Тем самым интерпретационных затруднений метода Марелла и Лонге-Хиггинаса данный способ анализа не устраняет.

В качестве типичного примера исследования в таком подходе электронных состояний рассмотрим данные для основного и низших возбужденных $\pi\pi^*$ -состояний молекулы анилина⁷⁸. Основному состоянию этой молекулы «навязываются» состояния с переносом заряда $\Psi_{NH_2 \rightarrow Ph}$ с суммарным весом 11,8%, что отражает донорную функцию аминогруппы при включении ее в общую π -систему. В первом $\pi\pi^*$ -возбужденном состоянии вес указанных состояний возрастает до 28,5%. Во втором возбужденном состоянии вклад $\Psi_{NH_2 \rightarrow Ph}$ достигает 37,4%, но появляется и основная конфигурация Ψ_0 с весом 6%. В результате трудно понять, что в этих числах описывает собственно перенос заряда при возбуждении, а это есть следствие несамосогласованности эталонных МО отдельных фрагментов по отношению ко всей системе, составленной из данных фрагментов. Поэтому становится затруднительным сопоставление подобных весов даже для разных возбужденных состояний одной и той же молекулы. Помимо громоздкости описанных методов, получаемые веса не являются инвариантными, поскольку зависят от вида эталонных МО фрагментов.

Отметим также работы^{53, 54}, где при построении и анализе тамм-данковского возбужденного состояния (3) используется набор орбиталей, локализованных на атомах и связях. Однако приближенный характер локализации МО, находимых методом Рюденберга или каким-либо другим, позволяет провести лишь качественные суждения, которые из-за отсутствия численной характеристики также затрудняют сравнительный анализ возбуждений.

Выясним теперь, каким образом проблема переноса заряда решается в методе чисел локализации, описанном в гл. V. Для извлечения максимальной информации в этом случае необходимо использовать не эрмитову переходную матрицу плотности D , а полную одноэлектронную матрицу перехода τ , которая легко выражается через D , и матрицу плотности основного состояния ρ , а именно

$$\tau = D\rho. \quad (37)$$

Тогда возбужденное состояние (3) можно представить как результат действия для каждого электрона i оператора (37) на основное хартрифоковское состояние Φ :

$$|\Phi_*\rangle = \sum_{i=1}^N \tau(i) |\Phi\rangle.$$

Поэтому матричные элементы $\tau_{\mu\nu}$ оператора τ в атомном базисе можно рассматривать как амплитуды перехода электрона от атома v к атому μ . Переходя далее к бессpinовым величинам τ_0 и обозначая по-прежне-

му $(\tau_0)_{\mu\nu} = \tau_{\mu\nu}$, полагаем, что вероятность перескока возбужденного электрона с атома μ на атом ν характеризуется числом

$$l_{\mu \rightarrow \nu} = 2\tau_{\mu\nu}^2. \quad (38)$$

Если же нас интересует вероятность $l_{A \rightarrow B}$ перехода электрона при возбуждении с фрагмента А на фрагмент В, то необходимо просуммировать вероятности (38) по соответствующим атомам (орбиталям):

$$l_{A \rightarrow B} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} l_{\mu \rightarrow \nu}. \quad (39)$$

Положительные величины (38), (39) назовем *числами переноса заряда*^{79, 80}. Если же $A = B$, то (39) переходит в парциальное число локализации

$$l_A = 2 \sum_{\mu, \nu \in A} \tau_{\mu\nu}^2, \quad (40)$$

которое описывает вероятность пребывания возбужденного электрона на фрагменте А, т. е. локальное его возбуждение. В частности, для локального возбуждения атома μ имеем $l_\mu = 2\tau_{\mu\mu}^2 = [(D_0)_{\mu\mu}]^2$.

Существует простая устанавливаемая с помощью (37) связь чисел переноса (39), (40) с введенными ранее числами локализации (23):

$$L_A = l_A + \frac{1}{2}(l_{A \rightarrow B} + l_{B \rightarrow A}), \quad (41)$$

где В есть дополнительная к А часть всей молекулы А+В. Если молекула разбита на большее число фрагментов А+В+...+С, то

$$L_A = l_A + \frac{1}{2}(l_{A \rightarrow B} + l_{B \rightarrow A} + \dots + l_{A \rightarrow C} + l_{C \rightarrow A}). \quad (42)$$

Таким образом, полная локализация возбуждения на некотором фрагменте слагается из собственно локального возбуждения фрагмента (число l_A), переноса заряда с заданного фрагмента на все остальные и обратного переноса из всех остальных фрагментов на заданный. Этот вывод вполне естественен, ибо состояния с переносом заряда, затрагивая одновременно два фрагмента, перестраивают при возбуждении электронную оболочку фрагментов и вносят, подобно локальным возбуждениям, свой вклад в суммарное распределение возбуждения в молекуле.

Важным моментом такого подхода является и тот факт, что введением чисел переноса (39) устраняется ощущавшийся ранее разрыв между переносом заряда, возникающим при появлении состояний типа $\Psi_{A \rightarrow B}$, и наблюдаемым переносом заряда (изменение электронной плотности Δq_A на фрагменте или дипольного момента молекулы при возбуждении). Соотношения (9), (37) позволяют утверждать, что для молекулы А+В справедливо

$$\Delta q_A = l_{B \rightarrow A} - l_{A \rightarrow B}, \quad (43)$$

а для системы А+В+...+С

$$\Delta q_A = \sum_{B \neq A} (l_{B \rightarrow A} - l_{A \rightarrow B}). \quad (44)$$

Формула (43) означает, что увеличение электронной плотности на фрагменте А происходит только за счет состояний с переносом заряда из остальной части молекулы на фрагмент А, а состояния с переносом электрона от А на остальную часть молекулы лишь понижают Δq_A . Иными словами, числа переноса $l_{A \rightarrow B}$ и $l_{B \rightarrow A}$ представляют собой свое-

образные заряды (виртуальные) противоположного знака, которые индуцируются на фрагментах при возбуждении нейтральной молекулы.

Таким образом, Δq_A является разностной характеристикой переноса заряда, а потому в общем случае дает лишь косвенные указания на «зарядо-переносный» характер возбужденного состояния. Только в случае абсолютно сильного донора или акцептора одна из компонент выражения (43) исчезает ($l_{A \rightarrow B}$ для донора и $l_{B \rightarrow A}$ для акцептора), и Δq_A совпадает с весом зарядовых состояний ($l_{A \rightarrow B}$ или $l_{B \rightarrow A}$).

В альтернантных системах для любых фрагментов $\Delta q_A = 0$, так как в согласии с теоремой парности для них возбуждение не вызывает никаких изменений зарядовой плотности²⁷. Отсюда следует также, что числа переноса в противоположных направлениях $l_{A \rightarrow B}$ и $l_{B \rightarrow A}$ совпадают. Поэтому вес зарядовых состояний альтернантных молекул можно характеризовать суммарной величиной $l_{AB} = 2l_{A \rightarrow B}$, а в общем случае

$$l_{AB} = l_{A \rightarrow B} + l_{B \rightarrow A}. \quad (45)$$

Для оценки суммарного переноса заряда (45) в⁸⁰ предложен метод, основанный на использовании только переходной матрицы D . Результаты расчетов l_{AB} двумя методами обычно дают близкие значения.

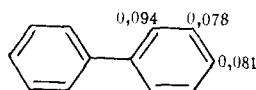
Отметим, что по аналогии с теорией экситонов локально возбужденные состояния ($l_{AB} \approx 0$) естественно называть также возбуждениями малого радиуса, а общемолекулярные зарядовые возбуждения ($l_{AB} \approx 1$) — возбуждениями большого радиуса.

Рассмотрим теперь результаты расчета чисел переноса заряда в конкретных углеводородных системах. Для α -, p - и β -полос бифенила эти величины равны:

Полоса	α	p	β
l_{Ph} , %	43	31	5
l_{Ph} , Ph , %	14	38	90

Очевидно, что α -полоса обусловлена возбуждением короткого радиуса и может быть отождествлена с полосой бензольного поглощения⁸¹, в p -полосе вес зарядовых и локальных возбужденных состояний сравним по величине, а β -полосе отвечает возбуждение большого радиуса, а следовательно, и наиболее сильная связь фрагментов. Естественно, что несимметричное введение в бифенил заместителей приведет для α -полосы к снятию «вырождения по локализации» и в результате к изоляции этого возбуждения на одном из бензольных колец; в p - и β -полосах вследствие сильного взаимодействия между кольцами сохранится общемолекулярный характер возбуждения. Рассмотренный в гл. V пример молекулы 4,4'-оксиаминофенила (29) вполне согласуется с такой интерпретацией.

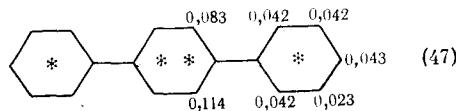
Бензольный характер α -полосы бифенила проявляется в том, что индексы атомной локализации L_μ в этом случае можно довольно близко угадать по значениям L_μ этой же полосы в бензоле, где вследствие симметрии все L_μ равны $1/6$. Тогда, налагая вместе две диаграммы молекулы бензола и перенормировав получающиеся числа к 1, получаем, что все L_μ должны быть близки к $1/12 \approx 0,083$. Прямой квантовохимический расчет дает диаграмму, близкую к такой равномерной картине:



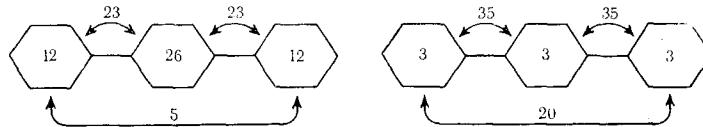
В терфениле α -полоса также имеет бензольный характер, однако центральное и боковые кольца не эквивалентны, так как данное возбуждение можно представить как результат попеременного бензольного возбуждения двух бифенильных фрагментов, точнее

$$\Psi [(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)^*] \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi [(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)^* - \text{C}_6\text{H}_5] + \Psi [(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)^*] \}. \quad (46)$$

Поэтому центральное кольцо вносит в результирующее возбуждение вклад, удвоенный по сравнению со вкладами боковых колец, что можно изобразить схемой, на которой сверху указаны также возникающие при таком описании индексы L_μ , а внизу — значения, рассчитанные по (25):



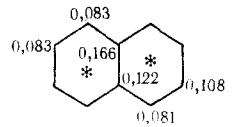
В этой же молекуле p - и β -полосы поглощения характеризуются диаграммами чисел переноса, близкими к таковым для бифенила.



Существование бензольной α -полосы поглощения в полиаценах указывает на возможность сходного с (46) структурно-химического описания соответствующего возбуждения. Однако из-за топологических особенностей таких систем (сильная ребреная связность) их молекулы не могут быть разделены на совокупность непересекающихся чисто бензольных фрагментов. Поэтому α -полосе здесь отвечает попеременное возбуждение налагающихся друг на друга бензольных колец. Например, в нафталине имеем

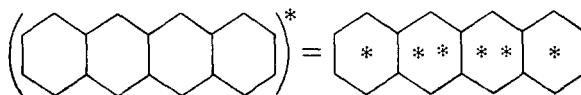
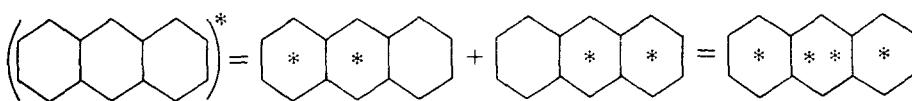
$$\Psi [(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)^*] \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi [(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)^*] + \Psi [(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)^*] \right\}$$

что дает диаграмму индексов L_μ вида



где числа внизу — эмпирические значения, оцененные в⁵⁷.

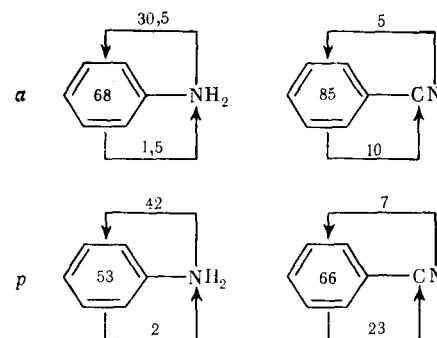
В высших полиаценах бензольное поглощение возникает как результат попеременного бензольного возбуждения нафталинового фрагмента, перемещающегося по всей молекуле. Для антрацена и тетрацена это означает следующее:



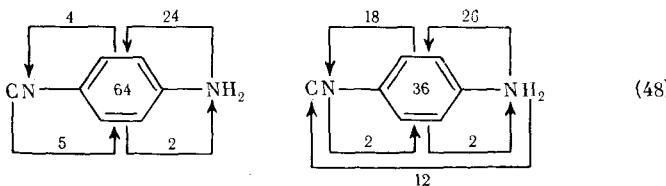
Таким образом, и в конденсированных углеводородах, несмотря на жесткую связность, бензольное поглощение действительно имеет локальный характер и поэтому является возбуждением малого радиуса.

Особый интерес представляет рассмотрение чисел переноса заряда в неальтернатных молекулах, где вследствие того, что $l_{A \rightarrow B} \neq l_{B \rightarrow A}$, зарядовые состояния приводят к реально наблюдаемым физическим эффектам.

Для иллюстрации рассмотрим результаты расчета α - и p -полос производных бензола. В анилине и бензонитриле диаграммы чисел переноса имеют вид:



а в *n*-аминобензонитриле



Отсутствие на некоторых из них стрелки из А в В означает равенство нулю соответствующего числа переноса $l_{A \rightarrow B}$.

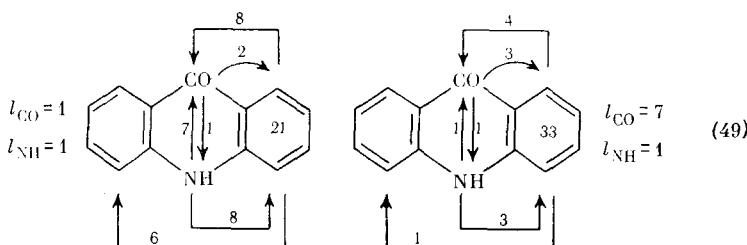
Следует отметить, что перенос заряда в направлении, перпендикулярном вектору поляризации перехода, меньше, чем в том случае, когда фрагменты, между которыми возникает перенос заряда, расположены по линии, параллельной вектору поляризации. Поэтому α -полосы отвечают менее полярному переходу, чем p -полосы (ср. с числами χ , гл. II). В том же случае, когда в молекуле с симметрией C_{2v} и выше фрагменты линейны, числа переноса для полосы, поляризованной перпендикулярно линии фрагментов, из-за симметрии обращаются строго в нуль, например, $l_{\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CN}}$ в *n*-аминобензонитриле.

Случай *n*-аминобензонитрила представляет дополнительный интерес, так как в нем находятся донорная и акцепторная группы одновре-

мению. Для длинноволновой полосы вследствие симметрии перенос заряда между донором и акцептором вообще отсутствует, а в *p*-полосе, которую для подобных молекул отождествляют с полосой переноса заряда, перенос заряда между акцептором и донором меньше, чем перенос от аминогруппы к фенилу и от фенильной группы к нитрильной. Но так как при возбуждении изменение заряда на CN равно 0,28, а на NH₂ составляет $\sim -0,36$, то может показаться, что при электронном переходе в основном заряд переносится непосредственно с донора на акцептор. Между тем диаграмма (48) показывает, что таким путем уносится лишь треть всего заряда Δq_{NH_2} . Поэтому отнесение соответствующей полосы к полосе переноса заряда между донором и акцептором представляется несколько условным, хотя полярный характер подобных переходов как переходов большого радиуса существенно больше, чем более локализованных переходов малого радиуса типа α -полос. Дополнительные иллюстрации приведены в⁷⁹.

Ценную информацию о локальном характере перехода удается получить из рассмотрения тонкой структуры спектров молекул¹². Так как электронное возбуждение происходит с нулевого колебательного уровня основного состояния на колебательные уровни возбужденного, то в спектрах поглощения должны наблюдаться обертоны, связанные с частотами колебательного спектра возбужденной молекулы, причем их интенсивность пропорциональна квадрату перекрывания колебательных функций основного и возбужденного состояний. В результате со средоточения возбуждения на некотором фрагменте молекулы наиболее интенсивными окажутся обертоны, порожденные характеристическими колебаниями данного фрагмента в возбужденном состоянии. В спектрах люминесценции при этом будут наблюдаться частоты колебаний фрагмента в основном состоянии (типа ИК-спектра), поскольку испускание происходит обычно с нулевого колебательного уровня возбужденной молекулы на колебательные уровни основного состояния.

В связи с этим рассмотрим диаграммы возбуждений акридона, спектр которого детально изучался в⁸². В первом возбужденном синглетном и триплетном состояниях парциальные числа локализации и переноса заряда дают следующую картину распределения возбуждений:



Полярный характер синглетного перехода как сумма всех чисел переноса l_{AB} ($A \neq B$) составляет свыше 50%. В нижнем триплетном состоянии, которое по многим свойствам стоит ближе к основному состоянию, чем к соответствующему синглетному возбужденному, полярный характер меньше (26%). Колебательная структура спектра фосфоресценции позволяет зафиксировать характеристические частоты ИК-спектра бензола и карбонила, причем для последнего они не оказываются доминирующими (в отличие от pl^* -фосфоресценции). Диаграмма (49) согласуется с этими наблюдениями — значительно большими оказываются

локальные числа для бензольных колец (0,33), чем для карбонила (0,07).

Заметим, что связь чисел переноса заряда с тонкой структурой полос в электронном спектре не является однозначной. Но можно полагать, что индивидуальность фрагментов при сильном переносе заряда между ними теряется и, следовательно, при прочих равных условиях проявление колебательной структуры возбужденного фрагмента затрудняется.

С полярным характером возбужденного состояния связана интенсивность соответствующего перехода. Строго говоря, теория не предсказывает какого-либо симметричного изменения степени переноса заряда, и можно утверждать, что если $l_{AB} = 1$, т. е. возникает полный перенос заряда, то интенсивность π -полосы обращается в нуль. Полный перенос обычно не реализуется, и на интенсивность перехода влияют топология молекулы, ее размеры, вибронные эффекты, межмолекулярное взаимодействие и т. д. В рассмотренных выше системах полосы типа полос переноса заряда возникали для переходов, поляризованных вдоль длинной оси молекулы. Поэтому их интенсивность выше, чем перпендикулярно поляризованных α -полос, генетически связанных с запрещенными по альтернативности переходами чисто бензойных систем.

Для возбуждений короткого радиуса в ряде случаев могут быть установлены определенные соотношения между параметрами формы молекулы и интенсивностью перехода ⁸³.

В заключение укажем аналог формулы (22') для чисел переноса, а именно, в базисе натуральных орбиталей имеем ⁸⁰ $\tau = \sum \mu_{\alpha}^{1/2} \times |\langle \Phi_{N+\alpha} | \langle \Phi_{\alpha} |$; следовательно, числа переноса (39) выражаются через орбитальные локализации (19)

$$l_{A \rightarrow B} = \sum_{\alpha=1}^r \mu_{\alpha} L_A(\Phi_{\alpha}) \cdot L_B(\Phi_{N+\alpha}).$$

Такое представление уже не имеет места в базисе канонических МО, хотя ранее были сделаны попытки применять соответствующие величины для оценки переноса заряда ⁸¹.

VII. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО СТРУКТУРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ МОЛЕКУЛЫ

Попытаемся теперь выяснить, каким образом выборочная локализация возбуждения связана с изменением свойств молекулы при электронном переходе. По-видимому, резкая изоляция возбуждения на одном фрагменте означает, что все изменения молекулярной характеристики \mathcal{X} при возбуждении связаны именно с этим фрагментом, т. е. соответствующая физическая величина $\Delta \mathcal{X} = \mathcal{X}_* - \mathcal{X}$ как бы локализована в данной ограниченной области молекулы. Особый интерес в связи с этим приобретает изучение пространственного распределения энергии возбуждения.

Имеется немало экспериментальных указаний на возможность предпочтительной концентрации энергии перехода $\lambda = E_* - E$ на отдельных связях или на других структурных элементах молекулы ⁴⁹. В частности, фотохимическую неустойчивость фрагмента связывают с локализацией на нем значительной доли энергии возбуждения ⁸⁴.

Первые попытки уяснения того, что следует подразумевать под пространственным распределением электронной энергии, сделаны в ⁸⁵. Однако метод аналогии, который при этом использовался, не позволил автору получить какие-либо специальные результаты, так как распре-

деление энергии оказалось просто пропорциональным электронной плотности. Такой вывод должен был вызвать удивление, поскольку энергия системы определяется не только одночастичной матрицей плотности, но и двухчастичной плотностью, усредняющей при вычислении E кулоновское взаимодействие электронов.

Следует подчеркнуть, что в стационарном состоянии квантовомеханическая система обладает полной энергией E , наблюдаемой в прямых экспериментах как единая величина, и отнесение к выделенной области молекулы некоторой части энергии, локализованной в этой области, оказывается нетривиальной процедурой со спорной физической интерпретацией⁸⁶.

Точнее говоря, в квантовой механике не существует в общем случае таких стационарных состояний, в которых можно было бы одновременно с E наблюдать и некоторую локальную энергию $\mathcal{E}(\mathbf{r})$, сосредоточенную в точке \mathbf{r} . Но в принципе, оператор, отвечающий искомой плотности энергии $\mathcal{E}(\mathbf{r})$, может быть построен по правилам, выработанным в квантовой теории поля, где такой оператор известен как плотность гамильтониана $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ ⁸⁷. Тогда, вычисляя среднее значение $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ для исследуемого состояния системы, мы тем самым получаем необходимую информацию о пространственном распределении энергии в этом состоянии. Прикладные аспекты такого подхода⁸⁸ становятся очевидными, если учесть, что области с малой плотностью энергии (как отрицательной величины), скорее всего, должны обладать наибольшей реакционной способностью, а сосредоточение энергии возбуждения (как положительной величины) вблизи определенных атомов молекулы указывают на повышенную фотохимическую активность этих атомов.

Для вычисления $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ определим плотность гамильтониана как эрмитовый оператор $\mathcal{H}(\mathbf{r})$, имеющий в атомных единицах следующий вид⁸⁷:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \nabla \psi^+(\mathbf{r}) \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \psi^+(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}',$$

где $\psi^+(\mathbf{r})$, $\psi(\mathbf{r})$ — оператор рождения и уничтожения электрона, функция $U(\mathbf{r})$ описывает одночастичный потенциал взаимодействия, а $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — двухчастичный. В соответствии с принятым здесь подходом искомая плотность энергии $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ образуется усреднением $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ по исследуемому состоянию $|\Phi\rangle$ в представлении вторичного квантования

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \mathcal{H}(\mathbf{r}) | \Phi \rangle,$$

причем полная энергия системы E получается интегрированием во всем конфигурационном пространстве

$$E = \int \mathcal{E}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}.$$

Вводя бесспиновую одночастичную $P(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ и двухчастичную $R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1'\mathbf{r}_2')$ матрицы плотности

$$P(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \langle \Phi | \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') | \Phi \rangle, \quad (50)$$

$$R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2') = \langle \Phi | \psi^+(\mathbf{r}_1) \psi^+(\mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_2') \psi(\mathbf{r}_1') | \Phi \rangle,$$

находим более детальное выражение для плотности:

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}) = \left[\left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} + U(\mathbf{r}) \right) P(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (51)$$

В частном случае системы невзаимодействующих частиц в (51) остается только первый член, причем, если исследуется одночастичная система, то

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + U(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2,$$

где $\psi(\mathbf{r})$ — волновая функция частицы. Даже в этом простом случае $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ отличается от электронной плотности $E|\psi|^2$ на импульсную величину $\frac{1}{2}(\psi^* p^2 \psi - |\mathbf{p}\psi|^2)$, где \mathbf{p} — оператор импульса.

Обратимся к детализации общей формулы (51) для однодетерминантного описания основного состояния молекулы в приближении Хартри — Фока. Для этого придадим (51) более удобный вид, вводя эрмитов оператор плотности $\hat{\mathcal{E}}$ энергии в заданном состоянии $|\Phi\rangle$, описываемом полными матрицами плотности типа (50) со спиновыми переменными ρ_1, ρ_2 :

$$\hat{\mathcal{E}} = \frac{1}{2} ([h, \rho_1]_+ - 1/2 [\mathbf{p}, [\mathbf{p}, \rho_1]_-]_- + \text{Sp}_{(2)} [g(1, 2), \rho_2(1, 2)]_+),$$

где введен одночастичный гамильтониан $h = \frac{1}{2}\mathbf{p}^2 + U$. Нетрудно убедиться, что диагональные элементы $\hat{\mathcal{E}}$ в координатном представлении $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathcal{E}} | \mathbf{r}' \rangle$ в точности совпадают с плотностью энергии (51), причем $\text{Sp} \hat{\mathcal{E}} = E$. В приближении Хартри — Фока $\rho_1 = \rho \equiv \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i|$, где $|i\rangle$ — заполненные спин-орбитали основного состояния, а двухчастичная плотность $\rho_2(1, 2)$ есть антисимметризованное прямое произведение $\rho_2(1, 2) = A_2 \rho(1) \rho(2)$. Отсюда сразу находим структуру оператора плотности энергии в приближении самосогласованного поля

$$\hat{\mathcal{E}} = \frac{1}{4} ([f + h, \rho]_+ - [\mathbf{p}, [\mathbf{p}, \rho]_-]_-), \quad (52)$$

причем $f = h + 2G(\rho)$ — оператор Фока исследуемой многоэлектронной системы, $G(X) \equiv \text{Sp}_{(2)} A_2 g(1, 2) X(2)$.

Для квантовохимических целей непосредственный интерес представляет не локальная плотность $\mathcal{E}(\mathbf{r})$, а распределение энергии по структурным элементам молекулы, прежде всего по атомам и связям. Соответствующий индекс может быть определен интегрированием $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ в изучаемой области A и приводит к замене $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ на величины $\mathcal{E}_\mu = \langle \chi_\mu | \hat{\mathcal{E}} | \chi_\mu \rangle$ в базисе АО χ_μ , причем $\mathcal{E}_A = \sum_{\mu \in A} \mathcal{E}_\mu$.

Рассмотрим теперь частные случаи \mathcal{E}_μ в приближении самосогласованного поля (52). Во-первых, для нейтральных состояний альтернатных углеводородов можно доказать, что в π -приближении импульсные вклады в \mathcal{E}_μ обращаются в нуль при любой мультиплетности электронного терма. Далее пренебрежение в альтернатной молекуле межэлектронным взаимодействием приводит, как известно, к хюккелевской модели, для которой мы получаем с учетом $\hat{\mathcal{E}} = h\rho = \rho h$ следующий индекс локализации энергии* на атоме μ , выраженный через бессpinовые порядки связей $P_{\mu\nu}$: $\mathcal{E}_\mu = \beta \sum_{\sigma} \mathcal{E}_\mu$, где σ — только соседние с μ центры. Здесь нетрудно усмотреть не что иное, как с точностью до констант индекс свободной валентности атома. Тем самым энергетические индексы \mathcal{E}_μ обобщают этот индекс реакционной способности на случай хартри-фоковского описания произвольных молекулярных систем.

В свете рассмотренного выше не представляет особого труда нахождение плотности энергии возбуждения $\lambda(\mathbf{r})$, которую мы определим естественным образом как разность плотностей в основном $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ и возбужденном $\mathcal{E}_*(\mathbf{r}) = \langle \Phi_* | \mathcal{H}(\mathbf{r}) | \Phi_* \rangle$ состояниях. В качестве достаточно адекватной аппроксимации возбужденного состояния Φ_* по отношению к хартри-фоковскому основному состоянию Φ примем суперпозицию всех однократно возбужденных конфигураций, для которой матрицы плотности получены в¹⁷. Окончательный результат вычисления $\lambda(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_*(\mathbf{r}) - \mathcal{E}(\mathbf{r})$ приводит к следующему оператору локализации возбуждения

$$\begin{aligned} \hat{\lambda} = & -\frac{1}{4} ([f + h, D^2 Y]_+ + [G(DY), DY]_+ - [G(D), D]_- + \\ & + 2 [G(D^2 Y), \rho]_+ - [\mathbf{p}, [\mathbf{p}, D^2 Y]_-]_-), \end{aligned}$$

диагональные элементы которого в координатном представлении совпадают с $\lambda(\mathbf{r})$, а комбинации матричных элементов в атомном базисе типа \mathcal{E}_A — с индексами возбуждения на атомах и связях. В методе мат-

* Хюккелевские энергетические индексы (без импульсных вкладов) из интуитивных соображений были введены в⁹⁹.

рицы стабильности имеем сходное выражение, но без второго антикоммутатора ($\hat{Y} \equiv 2\rho - I$).

Так же, как и для основного состояния, в случае нейтральных альтернатных систем в π -электронном приближении импульсные вклады в диагональные элементы $\hat{\lambda}$ в базисе АО исчезают. Если далее опять обратиться к хюккелевской модели, то бессpinовый оператор $\hat{\lambda}_0$ сводится лишь к одному антикоммутатору, который легко преобразуется в произведение:

$$\hat{\lambda}_0 = -[\hbar, D_0^2 Y_0]_+ = -2\hbar D_0^2 Y_0,$$

где нижний индекс 0 здесь и далее указывает на бессpinовую величину.

Рассмотрим в тех же системах некоторый одноэлектронный переход с орбитали $|i\rangle$ на соответствующую по альтернатной симметрии вакантную орбиталь $|i'\rangle$, т. е. $D_0 = (|i\rangle\langle i'| + |i'\rangle\langle i|)/\sqrt{2}$, причем по теореме парности одноэлектронная энергия $\mathcal{E}_i = -\mathcal{E}_{i'}$. Тогда нетрудно обнаружить, что $\hat{\lambda}_0(i \rightarrow i') = 2|\mathcal{E}_i|D_0^2$, и если теперь ввести оператор локализации энергии как нормированный к 1 оператор $\hat{\lambda}_0$ и соответствующие индексы локализации

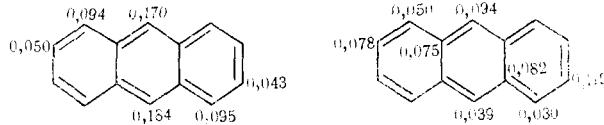
$$\hat{L}_0 = 1/\lambda \hat{\lambda}_0, \quad L_A^e = \sum_{\mu \in A} \langle \chi_\mu | \hat{L}_0 | \chi_\mu \rangle,$$

то мы обнаруживаем в этом случае ($\lambda = 2|\mathcal{E}_i|$) тождественность \hat{L}_0 и матрицы D_0^2 .

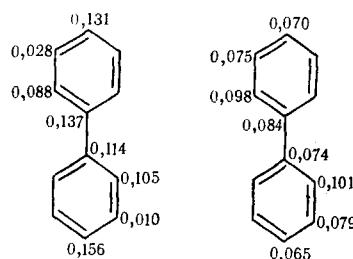
Следовательно, для диагональных переходов $i \rightarrow i'$ в хюккелевском приближении энергетические индексы локализации L_A^e совпадают с описанными выше числами локализации L_A . Включение для альтернатных систем электронного взаимодействия в самосогласованной схеме несущественно отклоняет L_A^e от значений L_A . Однако в системах с неоднородным распределением заряда индексы возбуждения, вычисленные из оператора \hat{L}_0 , значительно отличаются от величин (23).

Для неальтернатных систем явно проявляется одно принципиальное отличие этих операторов. В противоположность D_0^2 оператор \hat{L}_0 , несмотря на очевидное нормировочное свойство $\text{Sp } \hat{L}_0 = 1$, не является в общем случае неотрицательно определенным и, следовательно, его диагональные элементы не являются дефинитными. Возможная отрицательность $\langle \chi_\mu | \hat{L}_0 | \chi_\mu \rangle$, однако, может быть истолкована как указание на те области молекулы, которые при возбуждении не разрыхляются, а напротив, стабилизируются еще более, чем в основном состоянии. Это обстоятельство делает индексы локализации, полученные из энергетического критерия, особенно информативными в фотохимическом аспекте.

Ниже приведены числа локализации L_A (вверху) и энергетические индексы L_A^e (внизу) для ρ - и β -полос антрацена

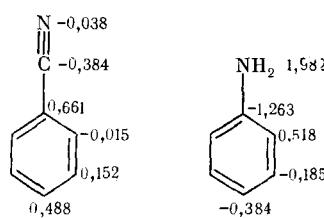


и бифенила



Как видно из приведенных диаграмм, при возбуждении в ${}^1B_{2u}$ -состояние энергия перехода распределяется по атомам молекулы довольно неравномерно, сосредоточиваясь в положениях 9 и 10 для антрацена ($\sim 40\%$ всего значения λ) и в положениях 4 и $4'$ для бифенила ($>30\% \lambda$). Данные о фотодимеризации антрацена и фотоприсоединении по Дильсу — Альдеру ⁸⁹ указывают, что, действительно, фотохимически активными в антрацене являются атомы в положениях 9 и 10.

Примером возбуждений, для которых возможны положительные и отрицательные значения L_A^e , служат длинноволновые интенсивные переходы (*p*-полосы) в неальтернантных молекулах — бензонитриле и анилине:



Отрицательные значения L_A^e на CN-группе указывают на фотохимическую устойчивость этой группы. В то же время ближайший к CN углеродный атом цикла чрезвычайно дестабилизирован ($L_C^e=0.66$), а следовательно, химические реакции возбужденного состояния должны затрагивать прежде всего этот атом. В самом деле, бензонитрил склонен к фотоприсоединению триметиэтилена именно по этому положению ⁸⁹. Напротив, в случае анилина внешняя NH₂-группа является самым активным участком возбужденной молекулы, и данное обстоятельство способствует наблюдаемому на опыте фотоотщеплению водорода с NH₂-группы анилина ⁹⁰. Различные знаки L_A^e в этих молекулах согласуются с противоположным направлением переноса заряда в них.

Равномерное распределение общемолекулярного возбуждения приводит к меньшим индексам энергетической локализации, чем для изолированного возбуждения фрагмента, а следовательно, к более устойчивым в фотохимическом отношении возбужденным молекулам. В случае асимметричных систем такими состояниями, как указывалось в гл. V, являются состояния с переносом заряда. Поэтому в возбужденных системах с переносом заряда фотохимическая стабильность выше, чем для локальных возбуждений ⁹¹.

Представленный в обзоре материал позволяет конкретизировать квантовохимические аспекты самого понятия «структура электронного возбуждения».

Прежде всего изучено «внутреннее» строение волновой функции Φ_* , описывающей возбужденное состояние, а именно существование наиболее важных инвариантных элементов Φ_* типа независимых однократно

возбужденных конфигураций, нахождение орбиталей, которые придают Φ_* максимально простой вид и т. д. Поиск таких инвариантных элементов с необходимостью приводит к натуральным орбиталям возбужденного состояния, которые для каждого электронного перехода перестраиваются заново из обычных самосогласованных МО основного состояния. В результате анализа модели (3) получен важный вывод несколько неожиданного характера — чем больше натуральных независимых конфигураций содержится в Φ_* , тем меньшим изменениям в целом подвергает молекулу электронное возбуждение. Это утверждение показывает, каким образом в случае модели (3) внутреннее строение обуславливает особенности внешней структуры возбуждения. Наш анализ внешней структуры был сосредоточен на исследовании распределения возбуждения в прямом структурно-химическом смысле (на атомах, связях, цепных фрагментах и др.), на выяснении физико-химических следствий выборочной локализации возбуждения на фрагментах, установлении связи локализации возбуждения и переноса заряда и т. п.

Числа локализации L_A , l_A , переноса заряда $l_{A \rightarrow B}$, энергетические индексы возбуждения L_μ^e — все эти величины, возникшие в методе переходных операторов плотности, продемонстрировали, по нашему мнению, определенную содержательность и наглядность для интерпретации упомянутой внешней структуры возбуждения, важной прежде всего для приложений.

Круг проблем, для решения которых привлекаются индексы возбуждения (23), (26), продолжает расширяться. Известна попытка применить числа локализации возбуждения для анализа данных по фотоизомеризации производных стильтбена⁹². Появляются работы по использованию индексов L_A , l_{AB} для новых классов молекул⁹³⁻⁹⁶. В⁹⁷ проведено сравнение различных методов анализа возбужденных состояний и указано на определенные преимущества чисел локализации, введенных в^{42, 80}, по сравнению с подобными в^{59, 61}.

Поэтому заслуживают внимания дальнейшие усилия по обобщению упомянутых численных характеристик для волновой функции Φ_* (более точной, чем в исходной модели), принятой в обзоре (суперпозиция всех однократно возбужденных конфигураций). Один из вариантов такого обобщения обсуждался в⁸⁰, где для построения обобщенной матрицы \tilde{D}^2 предлагалось по аналогии с (34) использовать нормированный операторный модуль изменения одночастичной матрицы плотности $|\rho_1^* - \rho_1|$ при переходе от основного состояния, не обязательно хартри-фоковского вида, к возбужденному, не сводящемуся непременно к аппроксимации (3).

Исследование внутренней структуры возбуждения можно было бы провести также подобно энтропийному анализу волновых функций, рассмотренному в⁹⁸. В прикладном аспекте представляет интерес применение метода индексов возбуждения^{42, 79} для несопряженных молекул не только в π -электронной модели, которая использовалась во всех расчетных работах, цитируемых в обзоре. Таковы, по-видимому, возможные перспективы развития рассмотренных здесь методов описания структуры электронного возбуждения молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Longuet— Higgins, J. Murrel, Proc. Phys. Soc., A68, 901, 969 (1955).
2. K. Kimura, S. Nagakura, Theor. Chim. Acta, 3, 164 (1965).
3. H. Baba, S. Suzuki, T. Takemura, J. Chem. Phys., 50, 2078 (1969).
4. W. England, L. Salmon, K. Ruedenberg, Fortsch. chem. Forsch., 23, 31 (1971); H. Weinstein, R. Pauncz, M. Cohen, Adv. Atom. Mol. Phys., 7, 97 (1971).

5. *Localisation and Delocalisation in Quantum Chemistry*, Dordrecht—Boston, v. 1, 1975; v. 2, 1976.
6. *И. Б. Берсукер*, Теор. и эксперим. химия, 9, 3 (1973).
7. *Т. Пикок*, Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул, «Мир», М., 1969.
8. *С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита*, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, «Мир», М., 1972.
9. *Л. А. Грибов*, Введение в молекулярную спектроскопию, «Наука», М., 1976.
10. *В. А. Губанов, В. П. Жуков, А. О. Литинский*, Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии, «Наука», М., 1976.
11. *М. М. Местечкин*, Метод матрицы плотности в теории молекул, «Наукова думка», Киев, 1977.
12. *Р. Н. Нурмухаметов*, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, «Химия», М., 1971.
13. *И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников*, Успехи химии, 43, 2195 (1974); 44, 393 (1975).
14. *С. Эпштейн*, Вариационный метод в квантовой химии, «Мир», М., 1977, гл. III.
15. *W. Ostlund, M. Karplus*, Chem. Phys. Letters, 11, 450 (1971).
16. *T.-I. Shiba, V. McKoy*, J. Chem. Phys., 54, 1738 (1971).
17. *А. В. Лузанов*, Теор. и эксперим. химия, 9, 723 (1973).
18. *И. Айзенберг, В. Грайнер*, Микроскопическая теория ядра. Атомиздат, М., 1976.
19. *Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич, Г. И. Каган, Л. М. Подольская*, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, «Наукова думка», Киев, 1969.
20. *Г. И. Каган*, Автореферат канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1968.
21. *H. Kashiwagi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 624 (1971).
22. *Y. H. Meyer, R. Astier, J. M. Leclercq*, J. Chem. Phys., 56, 801 (1972).
23. *J. Panzir, R. Zagradnic*, J. Phys. Chem., 77, 107 (1973).
24. *G. Olbrich, F. Fratev*, Изв. хим. Бълг. АН, 11, 98 (1978).
25. *R. McWeeny*, in Reports Density Matrix Seminar, Queen's University, Ontario, 1968, p. 25; Mol. Phys., 30, 1203 (1975).
26. *М. М. Местечкин*, в сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 111.
27. *М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря*, Опт. и спектр., 26, 159 (1969).
28. *М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря, В. Н. Полтавец*, Опт. и спектр., 28, 454 (1970); 30, 1022 (1971); 31, 847 (1971).
29. *А. В. Лузанов*, Теор. и эксперим. химия, 11, 3 (1975); *А. В. Лузанов*, Конструктивные методы в теории переходных матриц плотности, Препринт Физико-технического ин-та низких температур, Харьков, 1976.
30. *P. Jorgensche, J. Oddershede*, J. Chem. Phys., 57, 277 (1972).
31. *М. Н. Адамов, Н. П. Борисова*, в сб. Проблемы теоретической физики, изд. ЛГУ, вып. 1, 1974, стр. 117.
32. *Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин*, Опт. и спектр., 33, 469 (1972).
33. *А. В. Лузанов*, Теор. и эксперим. химия, 9, 733 (1973).
34. *А. В. Лузанов, М. М. Местечкин, Ю. Б. Высоцкий*, Ж. структ. химии, 12, 289 (1971); 16, 195 (1975).
35. *А. В. Лузанов, В. Э. Уманский*, Ж. структ. химии, 18, 3 (1977).
36. *А. В. Лузанов*, Теор. и матем. физика, 30, 361 (1971).
37. *D. Thouless*, Nucl. Phys., 22, 78 (1962).
38. *А. В. Лузанов, В. Ф. Педаш, Ю. Ф. Педаш, В. Э. Уманский*, Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 294 (1976).
39. *H. Kashiwagi, S. Iwata* и др. Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 417 (1973).
40. *А. Е. Луцкий, Н. И. Горюхова*, Теор. и эксперим. химия, 6, 490 (1970).
41. *Б. Е. Зайцев, В. М. Алленов*, Ж. прикл. спектроск., 20, 109 (1974).
42. *А. В. Лузанов, А. А. Сухоруков, В. Э. Уманский*, Теор. и эксперим. химия, 10, 456 (1974).
43. *Ю. Б. Дмитриев, Л. Н. Лабзовский*, Теор. и эксперим. химия, 6, 3 (1970).
44. *А. В. Лузанов, В. Э. Уманский*, Там же, 14, 217 (1977).
45. *Э. Страйтвизер*, Теория молекулярных орбит, «Мир», М., 1965.
46. *Э. Штерн, К. Тиммонс*, Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, «Мир», М., 1974.
47. *Ю. Б. Малыханов*, Опт. и спектр., 43, 431 (1977).
48. *М. В. Базилевский*, Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул, «Химия», М., 1969.
49. *Д. Н. Шигорин*, Ж. физ. химии, 44, 2681 (1970).
50. *О. В. Свердлова*, Электронные спектры в органической химии, «Химия», Л., 1973.
51. *В. А. Измаильский*, в сб. Физико-химические свойства органических веществ и их связь со строением и микроструктурой, изд. МГПИ, М., 1974, стр. 5.
52. *Б. И. Степанов*, Введение в химию и технологию органических красителей, «Химия», М., 1977.

53. V. A. Kuprievich, *Stud. Biophys.*, **58**, 1973 (1976).
54. A. Denis, J. Longlet, J. Maltien, *Theor. Chim. Acta*, **29**, 117 (1973).
55. A. E. Луцкий, И. И. Найденова, Н. И. Горюхова, И. С. Ромоданов, З. А. Шевченко, Изв. вузов СССР, химия и хим. технология, **18**, 249 (1975).
56. М. Рейнхардт, А. А. Сухоруков, А. В. Лузанов, в сб. Квантовая химия, «Штиинца», Кишинев, 1975, стр. 200.
57. А. В. Лузанов, В. Э. Уманский, Опт. и спектр., **41**, 156 (1976).
58. А. А. Сухоруков и др., Теор. и эксперим. химия, **11**, 747 (1975).
59. А. А. Сухоруков, В. Э. Уманский, Б. А. Задорожный, В. Ф. Лаврушин, Там же, **12**, 681 (1976).
60. А. В. Лузанов, В. Ф. Педаш, Опт. и спектр., **43**, 176 (1977).
61. T. Ohta, H. Kuroda, T. Kuniti, *Theor. Chem. Acta*, **19**, 167 (1970).
62. И. Л. Белайц, Н. И. Кунавин, Р. Н. Нурмухаметов, А. Е. Подольская, Опт. и спектр., **38**, 908 (1975).
63. А. В. Лузанов, В. Э. Уманский, Опт. и спектр., **40**, 201 (1976).
64. А. С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов, «Наука», М., 1968.
65. T. G. Pavlopoulos, *IEEE J. Quant. Electr.*, **9**, 510 (1973).
66. M. Godefrey, J. Murrel, *Proc. Roy. Soc.*, **278A**, 64 (1964).
67. А. В. Лузанов, Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин, Теор. и эксперим. химия, **6**, 723 (1970).
68. Ю. Б. Высоцкий, Опт. и спектр., **44**, 1025 (1978).
69. *Handbook of Photochemistry*, ed. S. L. Murov, Marcel — Dekker, N. Y., 1973.
70. Н. Г. Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярного взаимодействия, «Наука», Л., 1972.
71. P. Suppon, *J. Mol. Spectr.*, **30**, 17 (1969).
72. А. Е. Луцкий, Опт. и спектр., **34**, 1976 (1973).
73. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. Г. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
74. T. Hinohara, S. Cho, T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 629 (1971).
75. T. G. Edwards, *Theor. Chim. Acta*, **30**, 267 (1973).
76. В. Н. Мочалкин, Теор. и эксперим. химия, **9**, 357 (1973).
77. И. Н. Фундильер, В. М. Рябой, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 573.
78. S. Suzuki, T. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 835 (1975).
79. А. В. Лузанов, В. Ф. Педаш, Теор. и эксперим. химия, **15**, 436 (1979).
80. А. В. Лузанов, Теор. и эксперим. химия, **14**, 579 (1977).
81. К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Л. Г. Гребенева, Л. А. Нахимовская, Опт. и спектр., **37**, 1070 (1974).
82. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Л. А. Милешина, Г. А. Озерова, Ж. физ. химии, **40**, 2206 (1966).
83. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Укр. хим. ж., **35**, 608 (1969).
84. Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, в сб. Квантовая электроника и лазерная спектроскопия, «Наука и техника», Минск, 1971, стр. 81.
85. В. М. Татевский, Квантовая механика и теория строения молекул, Изд. МГУ, М., 1965.
86. В. Гайзенберг, Физические принципы квантовой теории, ГТТИ, М., 1932.
87. А. И. Ахиезер, С. В. Пелетминский, Методы статистической физики, «Наука», М., 1977.
88. А. В. Лузанов, В. Ф. Педаш, Препринт ИТФ-77-59Р, Киев, 1977.
89. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967.
90. А. И. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», М., 1967.
91. В. А. Кронгауз, Успехи химии, **41**, 852 (1972).
92. Л. А. Слата, Ю. А. Ершов, Г. Г. Кононенко, Л. Я. Малкес, Теор. и эксперим. химия, **14**, 331 (1978).
93. Ю. Л. Фролов, Ю. М. Сапожников, Н. Н. Чипанина, В. Ф. Сидоркин, Н. А. Тюкачевина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 301.
94. В. А. Шагун, В. Ф. Сидоркин, В. Л. Усов, М. Г. Воронков, Теор. и эксперим. химия, **15**, 58 (1979).
95. О. М. Цыгулева, И. М. Гелла, И. В. Крибошай, Там же, **15**, 441 (1979).
96. В. А. Кузьмицкий, Исследование возбужденных электронных состояний димеров металлокоррона с методом ССП МО ЛКАО, Препринт № 188 Ин-та физики АН БССР, Минск, 1979.
97. J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Fratev, *Int. J. Quant. Chem.*, **17**, 235 (1980).
98. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков, Успехи химии, **43**, 655 (1974).
99. О. Б. Томилин, И. В. Станкевич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1275; 1980, 936, 1166.