

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1981 г.

ТОМ I

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.42

**ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ
ПРИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ***Шорыгин П. П., Буриштейн К. Я.*

Рассмотрены пути использования квантовохимических методов в спектроскопии органических соединений. Охарактеризованы достижения в области расчетов электронных и колебательных спектров. На ряде примеров показаны эффективность комплексного использования квантовой химии и спектроскопии и возможности применения методов МО ЛКАО для интерпретации данных УФ-, ИК- и КР-спектроскопии при изучении строения молекул в основном и в возбужденном состояниях.

Библиография — 134 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1345
II. Квантовохимические методы расчета спектральных параметров	1346
III. Силовые постоянные химических связей и частоты внутримолекулярных колебаний	1349
IV. Интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах	1355
V. Пути изучения строения молекул в электронно-возбужденных состояниях	1356
VI. Расчеты частот и вероятностей электронных переходов	1356
VII. Применение квантовохимических расчетов возбужденных состояний органических молекул	1358
VIII. Интенсивность компонент электронно-колебательных переходов	1361
IX. Вычисления интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния света вдали и вблизи от резонанса	1363
X. Заключение	1365

I. ВВЕДЕНИЕ

Достаточно полное использование потенциальных возможностей молекулярной спектроскопии, в том числе ИК-, УФ-, КР-спектроскопии, может быть достигнуто, если удастся установить происхождение спектральных линий (полос). Полезную информацию об отнесении линий и о строении молекул можно получить на основе чисто эмпирических корреляций. Различные варианты аддитивной схемы имеют более широкие возможности; они связывают спектры сложных молекул с условными параметрами, приписываемыми отдельным фрагментам, например химическим связям (силовые постоянные, «электрооптические константы»

связей и т. п.). Однако в наиболее интересных случаях — при наличии существенного взаимодействия между фрагментами молекулы — аддитивная схема намного усложняется, теряются возможности однозначного, свободного от произвола определения параметров связей и их физического смысла.

Применение методов квантовой химии, которые так или иначе основываются на представлениях о взаимодействии ядер и электронов, позволило перейти к более глубоко обоснованным расчетам частот и интенсивности линий со значительным ограничением элементов эмпиризма. Таким образом удалось достигнуть более полной и обоснованной интерпретации спектров и на базе этого объяснить особенности ряда химических и физических свойств многих соединений, получить дополнительные данные для описания молекулярно-оптических явлений, а также сделать полуколичественные предсказания спектров и поведения систем, труднодоступных для эксперимента (например, нестойких интермедиатов).

В условиях многообразия и неравноценности квантовохимических методов представляется целесообразным охарактеризовать конкретные возможности каждого из них, отметить преимущества и недостатки и оценить перспективы развития путей их применения в молекулярной спектроскопии.

II. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

В расчетах параметров электронных и колебательных спектров обычно используется приближение Хартри — Фока [1]. Многоэлектронную волновую функцию молекулы находят в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных волновых функций — молекулярных орбиталей (МО) $\varphi_m(\mu)$, умноженных на спинорные волновые функции α или β соответствующего электрона:

$$\Phi_0 = \mathcal{A} \det |\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(1')\beta(1') \dots \varphi_n(n')\beta(n')|, \quad (1)$$

где $2n$ — число электронов, μ — номер электрона. Значение коэффициента \mathcal{A} определяется условием нормировки $|\Phi_0|^2$ к единице.

Молекулярные орбитали ищут в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), где C_{mi} — искомые коэффициенты:

$$\varphi_m(\mu) = \sum_i C_{mi} \chi_i(\mu); \quad (2)$$

таким образом, совокупность атомных орбиталей $\chi_i(\mu)$ является базисом для построения волновой функции φ_m . Основное требование к базисному набору АО заключается в том, чтобы он мог достаточно точно передать распределение электронной плотности в молекуле, т. е. базис должен быть достаточно полным. К сожалению, на практике выполнить это условие очень трудно. Атомные орбитали аппроксимируют распределение электронной плотности в изолированных атомах, но их использование при расчетах электронных волновых функций молекул приводит к дополнительным погрешностям, связанным с невозможностью передать некоторые особенности изменения электронного распределения при образовании валентных связей. Поэтому приходится расширять базисные наборы χ_i путем включения в них дополнительных функций.

Для определения коэффициентов C_{mi} в (2) используется вариационная процедура с минимизацией полной электронной энергии молекулы E . Как показано Рутаном [2], коэффициенты C_{mi} , соответствующие минимальной величине E , могут быть определены из следующей системы

уравнений:

$$\sum_j (F_{ij} - \epsilon_m S_{ij}) C_{mj} = 0, \sum_{ij} C_{mi} C_{mj} S_{ij} = 1, \quad (3)$$

где

$$F_{ij} = H_{ij} + \sum_{kl} P_{kl} \left(\langle ij | kl \rangle - \frac{1}{2} \langle ik | jl \rangle \right). \quad (4)$$

Здесь суммирование ведется по всем базисным атомным орбиталям k и l ; S_{ij} — интеграл перекрывания атомных орбиталей i и j , ϵ_m — энергия электрона на молекулярной орбитали m , H_{ij} — одноэлектронный гамильтониан, P_{kl} — матрица зарядов и порядков связей, $\langle ij | kl \rangle$ — матричный элемент кулоновского взаимодействия электронов, находящихся на атомных орбиталях $\chi_i, \chi_j, \chi_k, \chi_l$:

$$\langle ij | kl \rangle = \iint \chi_i(\mu) \chi_j(\mu) R_{\mu\kappa}^{-1} \chi_k(\kappa) \chi_l(\kappa) d\tau_\mu d\tau_\kappa.$$

В этом выражении интегрирование производится по всему пространству декартовых координат; $R_{\mu\kappa}$ — расстояние между электронами μ и κ .

Для решения нелинейной системы уравнений (3) — (4) применяется метод самосогласованного поля (ССП). При этом в качестве нулевого приближения берется совокупность коэффициентов C_{mi} , выбор которых может быть довольно произвольным; в полуэмпирических методах обычно применяется вычисление C_{mi} способом, подобным расширенному методу Хюккеля. По определенным таким образом коэффициентам нулевого приближения строится матрица F_{ij} ; по ней, решая (3) находят новый набор C_{mi} , по которому строится новая матрица F_{ij} и т. д., пока матричные элементы F_{ij} и коэффициенты C_{mi} не перестанут изменяться.

На практике используют как полуэмпирические, так и неэмпирические расчеты методом СПП МО ЛКАО.

Из числа *полуэмпирических* наиболее распространены методы ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием АО) и ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), для которых в иностранной литературе используются обозначения CNDO и INDO соответственно [3—7]. В этих методах волновые функции рассчитывают только для валентных электронов, а внутренние оболочки включаются в остов молекулы; используется минимальный слейтеровский базис, а некоторой частью кулоновского взаимодействия между электронами пренебрегают. В приближении ППДП учитываются одноцентровые и двухцентровые матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов только типа $\langle ii | kk \rangle$, а в приближении ЧПДП дополнительно вводятся одноцентровые матричные элементы $\langle ij | kl \rangle$, у которых орбитали i, j, k и l принадлежат одному атому. Для вычисления всех одноцентровых матричных элементов используются данные атомных спектров, а двухцентровые интегралы рассчитываются по эмпирическим формулам, отражающим зависимость взаимодействия между электронами и ядрами от взаимного расположения атомных орбиталей. Во втором случае для определения параметров, входящих в указанные эмпирические формулы, приходится привлекать данные не только для атомов, но и для малых молекул; при этом задача решается неоднозначно и различия в способах подбора характеризуют модификации методов ППДП и ЧПДП. Рациональный подбор параметров позволяет смягчить недостатки приближений ППДП и ЧПДП и даже метода СПП.

Для расчета свойств основного состояния органических молекул наиболее широко используются методы ППДП/2 [5, 6], ЧПДП [7],

МЧПДП/2 [8, 9], МЧПДП/3 [10] (модифицированные приближения ЧПДП), для расчета электронных спектров поглощения — метод ППДП/С [11, 12]. Дальнейшее усовершенствование полуэмпирических методов может быть достигнуто в более строгом приближении нулевого двухатомного дифференциального перекрывания (НДДП).

Что касается *неэмпирических* расчетов, то здесь все матричные элементы взаимодействия между электронами и ядрами вычисляются путем аналитического расчета необходимых интегралов в некотором базисе атомных орбиталей. Обычно в качестве АО берут гауссовы функции, которые обеспечивают относительную простоту вычислений, но приводят к довольно плохому воспроизведению распределения электронной плотности, в связи с чем приходится брать много больше функций, чем для слейтеровских базисов. Весьма широко используется базис ОСТ-3ГФ — минимальный базис слейтеровских орбиталей, из которых каждая аппроксимирована линейной комбинацией из трех гауссовых функций. В базисе ОСТ-4-3ГФ каждая слейтеровская орбиталь для электронов внутренних оболочек описывается линейной комбинацией из четырех, а для валентных электронов — двумя комбинациями из трех и из одной гауссовой функции. Использование вместо одной двух линейных комбинаций, коэффициенты перед которыми в формуле (2) варьируются независимо, позволяет учесть изменения АО при образовании разных валентных связей.

От выбора базиса очень сильно зависят результаты расчетов. Вообще говоря, желательно расширять базис до выхода на хартри-фоковский предел, когда его дальнейшее расширение уже не приводит к изменению результатов. Однако сделать это можно лишь для простейших молекул, например для CH_4 , NH_3 . Для более сложных молекул приходится ограничиваться небольшими базисными наборами, но при их выборе в расчет вносится значительный элемент произвола; при этом не достигается универсальность и для рассмотрения разных свойств молекулы приходится брать разные базисы. Отметим также, что использование приближения Хартри—Фока (метода ССП) также может вносить немалую ошибку, а дальнейшее уточнение электронной волновой функции (учет электронной корреляции) представляет собой очень сложную задачу.

Описанные выше методы наиболее широко применяются для квантовохимических расчетов молекулярных спектров. Однако их использование для сложных молекул затруднено очень большими затратами времени на ЭВМ. В настоящее время расчеты неэмпирическими методами практически возможны для молекул, состоящих не более чем из 6—10 атомов (20—30 электронов); полуэмпирические методы типа ППДП или ЧПДП применимы к молекулам, состоящим из нескольких десятков атомов (до 50—100 электронов). Объем вычислений для более сложных объектов слишком велик даже для наиболее совершенных ЭВМ. Поэтому за последние годы были вновь сделаны попытки использования комбинированных методов, основанных на π -электронном приближении [13]. Для учета σ -электронов была введена специальная эмпирическая квадратичная функция, которая прибавлялась к π -электронной энергии молекулы. Эта функция содержала параметры, подобные значениям равновесных геометрических параметров и силовых постоянных; параметры подобраны так, чтобы путем минимизации выражения для полной энергии молекулы можно было рассчитать ее геометрию, а путем дифференцирования энергии по координатам атомов — силовые постоянные. Хотя возможности таких расчетов во многих отношениях ограничены, они позволяют изучать спектральные характеристики очень больших молекул.

Расчеты неэмпирическими методами молекул с тяжелыми атомами требуют очень больших затрат машинного времени. Сокращения последних можно достигнуть путем привлечения метода псевдопотенциала. В этом приближенном методе вычисляют волновые функции только внешних электронов, полагая, что последние находятся в результирующем электрическом поле зарядов ядер и внутренних электронов; поле вводится в гамильтониан в форме эмпирической потенциальной функции — псевдопотенциала. Расчеты таким методом (см., например, [14, 15]) заметно уступают по точности обычным неэмпирическим расчетам, но удачный подбор эмпирической функции может привести к существенному улучшению результатов.

В свойствах молекул с тяжелыми атомами заметную роль играют релятивистские эффекты, связанные в первую очередь с высокой скоростью движения электронов внутренних оболочек (с увеличением массы электрона и запаздыванием кулоновского потенциала) и со спин-орбитальным взаимодействием; при этом изменяется экранирование зарядов ядер внутренними электронами, что косвенно влияет на валентные электроны. Учет релятивистских эффектов увеличивает объем вычислений в несколько раз. Соответствующая методика полуэмпирических и неэмпирических расчетов в схемах ССП МО ЛКАО подробно описана в обзоре [16].

В последние годы для расчета электронных спектров поглощения начал применяться метод ССП $X\alpha$ рассеянных волн, который в своей основе принципиально отличается от широко распространенных методов ССП МО ЛКАО. В методе $X\alpha$ каждый атом окружается некоторой сферой (различные варианты допускают или не допускают перекрывание сфер смежных атомов); в пространстве между сферами электронная волновая функция задается плоскими волнами, а внутри сфер она ищется путем решения уравнения Шредингера с некоторым эмпирическим потенциалом (подробности см. в обзоре [17]). Обычно метод относят к неэмпирическим, хотя задание потенциала внутри сфер, окружающих атомы, носит отчасти эмпирический характер.

Метод $X\alpha$ позволяет проводить расчет с более высокой скоростью, чем неэмпирические методы ССП МО ЛКАО. Он особенно эффективен при изучении молекул с тяжелыми атомами, имеющими большое число электронов во внутренних оболочках, так как время расчета здесь слабо зависит от числа электронов в атоме. Однако в настоящее время область применения этого метода в спектроскопии ограничена в основном определением положения занятых электронных уровней (особенно важных для фото- и рентген-электронной спектроскопии); существенно реже (с привлечением весьма искусственной процедуры «переходного состояния») рассчитывают электронные спектры поглощения, причем обычно вычисляют лишь энергии усредненных по мультиплету (!) переходов, средних между синглетными и триплетными, хотя в принципе возможность учета мультиплетности не исключается.

III. СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И ЧАСТОТЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Силовая постоянная химической связи $K(i)$ (равная второй производной потенциальной энергии молекулы по удлинению данной связи $\partial^2 V / \partial q_i^2$) _{$q_j = \text{const}$}) является, пожалуй, основной характеристикой механических свойств связи. Для одноименных связей в разных молекулах сходного типа она варьирует в небольших пределах; известны полуколичественные корреляции ее с длиной и с порядком связи, а также некото-

рые взаимосвязи с энергией диссоциации. Следует, однако, заметить, что обычные силовые постоянные в некоторой степени зависят от произвола в выборе системы внутренних координат в молекуле; от этого недостатка свободы «независимые силовые постоянные» d^2V/dq_i^2 , которые характеризуют жесткость связи в условиях приложения внешней силы только к одной (i -той) связи [18]. Еще более важно то, что одна химическая связь в многоатомной молекуле, строго говоря, не может быть охарактеризована одним силовым коэффициентом. Для этой цели требуется введение целой матрицы коэффициентов, включающей те, которые связаны с взаимодействием данной связи со всеми другими связями, т. е. недиагональные элементы $K(ij) = \partial^2 V / \partial q_i \partial q_j$, [19, 20]. Последние определяют появление сил, действующих в j -тых связях, в результате растяжения i -той связи. Недиагональные элементы, как правило, невелики, но для некоторых задач они имеют первостепенное значение.

Если располагать данными о структурной формуле соединения и необходимым набором силовых постоянных, можно для изучаемой конформации довольно просто вычислить частоты всех нормальных колебаний атомов ω , которые проявляются в ИК- и КР-спектрах, в электронно-колебательных спектрах поглощения и вторичного излучения, а также определить формы колебаний и охарактеризовать силовое поле в любом образе деформированной молекуле. Эти возможности практически лимитируются недостаточностью сведений о самых силовых постоянных (особенно ограниченных для электронно-возбужденных состояний).

Общее количество информации, требующейся для точного расчета частот ω сложных молекул, весьма велико и имеющиеся данные приходится дополнять, используя аналогии и приближенные допущения. В этих условиях привлечение дополнительных источников информации представляется очень важным; квантовая химия занимает здесь особое место, так как позволяет в принципе не только оценить любые силовые постоянные как для основного, так и для электронно-возбужденных состояний, но и вычислить для отдельных коэффициентов их происхождение и связь со строением электронной оболочки (чему, к сожалению, пока не уделялось достаточного внимания).

Известно, что решение обратной задачи — вычисления силовых коэффициентов по экспериментальным значениям частот ω — требует большой и трудной подготовительной работы по синтезу изотопных моделей. Во многих случаях решение неоднозначно и выбор между наборами коэффициентов, удовлетворяющих исходной системе уравнений, основывается нередко на интуиции. Привлечение методов МО дает в распоряжение исследователя независимые критерии для такого выбора. К сказанному выше можно добавить, что квантовохимический расчет «независимых силовых постоянных» не связан с какими-либо дополнительными трудностями.

Для расчетов силовых постоянных довольно широко применяются как полуэмпирические, так и неэмпирические методы квантовой химии. В любом случае сначала оптимизируется геометрия молекулы, т. е. определяется наиболее устойчивая форма, отвечающая минимуму полной энергии; затем в этом минимуме находят вторые производные энергии по декартовым или по естественным координатам (силовые постоянные), а при необходимости — также кубичные и биквадратичные члены.

Выбор базиса существенно сказывается на результатах неэмпирических расчетов силовых постоянных (в особенности — недиагональных элементов). Так, при использовании минимального слейтеровского базиса получается весьма посредственное согласие с экспериментом. Со-

гласие существенно улучшается при переходе к расширенному базису (ОСТ-4-31Г и т. п.), но дальнейшее его расширение уже мало эффективно, даже при выходе на хартри-фоковский предел силовые постоянные оказываются завышенными на 10—20% [21]. При этом точность расчета недиагональных элементов намного ниже. Так, для молекулы CO_2 значение $K(\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{O}')$ получилось завышенным почти в два раза [22]. Учет электронной корреляции улучшает результаты [23, 24], однако для многоатомных молекул он практически недоступен.

Для полуэмпирических методов характерно относительное занижение частот деформационных колебаний по сравнению с валентными. При этом в методе ППДП/2 без введения поправок согласуются с экспериментом значения ω для деформационных колебаний, а данные для валентных мод получаются завышенными. В методе МЧПДП/2 последние, напротив, близки к опытным данным, но частоты деформационных колебаний занижены. Метод МЧПДП/3 дает результаты промежуточного типа; ошибки получаются в среднем примерно такие же, как в неэмпирических расчетах без учета электронной корреляции.

В связи с тем, что ошибки в большинстве случаев носят систематический характер, их удается значительно уменьшить введением эмпирически подобранных масштабных корректирующих множителей для определенных типов силовых постоянных (например, для связей $\text{C}=\text{C}$, углов $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ и др.) или инкрементов, которые прибавляются к рассчитанным частотам.

Для расчетов в приближении МЧПДП/3 Дьюар и Форд [25] подобрали систему инкрементов, специфичных для валентных, деформационных и торсионных колебаний определенных атомных групп или связей; на большом числе примеров продемонстрирована удовлетворительная точность результатов. Однако многообразие форм нормальных колебаний, которые в сложной молекуле включают колебания многих связей и углов, и невозможность четкого разграничения валентных и деформационных мод ограничивают перспективы корректирования частот по типам колебаний.

Более логичным представляется корректирование значений силовых постоянных и на этом пути достигнуты положительные результаты. При неэмпирическом расчете колебательных спектров этилена в базисе ОСТ-4-31Г при введении четырех корректирующих факторов (порядка 0,75...1,0) для диагональных и еще одного для всех недиагональных силовых постоянных среднее расхождение с наблюдаемыми на опыте двенадцатью частотами уменьшилось в несколько раз и составило $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ [26]. Подобные результаты получены и для этана, пропана, пропена и диметилового эфира, но поправки подбирались для каждого типа соединений индивидуально [27—28]. Заметим, что простое определение частот по набору коэффициентов $K(ij)$, полученных из опыта для других молекул сходного типа, дает при отсутствии сопряжения примерно такую же точность.

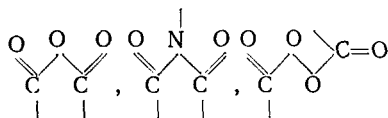
При расчетах методом ППДП/2 спектров углеводородов, согласно [29], следует ввести следующие корректирующие множители для силовых постоянных: для валентных связей 0,38, для углов в плоскости молекулы 0,80, для углов выхода из плоскости 0,62. Такие же поправки использованы для глиоксаля и акролеина [30]. Набор масштабных множителей для органических соединений, содержащих атомы N и O, рекомендован и опробован в [31]; при этом среднеквадратичная ошибка в ряду довольно сложных триазолов не превышала 30 см^{-1} . Напомним, что ошибка эксперимента равна $\sim \pm 1 \text{ см}^{-1}$, но влияние среды (растворителя), которое трудно исключить, на порядок больше.

При подборе масштабных множителей или инкрементов естественно встает вопрос об их воспроизводимости в ряду разных молекул. Может показаться, что он сходен с вопросом о возможности перенесения определенной из опыта силовой постоянной, но в действительности происхождение ограничений универсальности в этих двух случаях совершенно различно; в первом случае в основе этого ограничения лежит существенная иррегулярность ошибок выбранного метода расчета, а во втором — реально существующая специфика силового поля у тех или иных исследуемых молекул, которая сама по себе чрезвычайно интересна и важна для химии и к тому же доступна для изучения квантовохимическими методами.

Большое разнообразие приемов и факторов корректирования является отражением субъективного подхода разных авторов к этой проблеме. Наилучшие результаты дает максимальная специализация поправок, хотя она неизбежно уменьшает (а в пределе — сводит на нет) значимость самого первоначального расчета.

Что касается расчетов *недиагональных* силовых коэффициентов $K(ij)$, то они нередко дают большие ошибки; при этом для многоатомных молекул оценка точности расчетов путем сравнения с вычисленными из опыта значениями очень затруднена из-за ненадежности последних. Практика расчетов показывает, что полуэмпирические методы приводят к неверным знакам недиагональных коэффициентов, характеризующих взаимодействие связей C—H со смежными валентными связями; абсолютные величины этих постоянных малы и поэтому они мало сказываются на значениях частот, но от них зависит относительное расположение линий валентных колебаний в группах CH_2 и CH_3 . В других случаях получались качественно удовлетворительные результаты. Однако корректирование недиагональных элементов выполнялось весьма произвольными (мало обоснованными) способами [26—31]; поправочные множители варьировали в пределах от 0,3 до 1 (в зависимости от того, кто и каким методом считал).

Для несмежных связей коэффициенты $K(ij)$ крайне малы и поэтому при расчетах частот ω их обычно не принимают во внимание; однако в некоторых молекулах при наличии сопряжения они, вопреки ожиданиям, оказались довольно значительными. В системах



они в немалой степени определяют аномально большое расщепление $\omega_{\text{C=O}}$ на компоненты, которые отвечают колебаниям групп C=O в фазе и противофазе [19, 32]; расщепление (до 70 cm^{-1}) и значения $K(\text{C=O}, \text{C=O}')$ оказались здесь в несколько раз больше, чем у системы $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ [32, 33], хотя, казалось бы, можно было ожидать обратного.

Расчет основных недиагональных коэффициентов методом ППДП/2 [34] для уксусного ангидрида подтвердил представления о взаимодействии двух групп C=O в процессе колебаний, за счет которого $K(\text{C=O}, \text{C=O}')$ у ангидрида намного больше, чем у подобной молекулы с метиленовым мостиком (2,4-пентандиона); однако расчет показал то, чего не удалось установить из опытных данных, а именно — существенное значение и большой вклад в расщепление $\omega_{\text{C=O}}$ коэффициентов $K(\text{C=O}, \text{C—O})$, которые значительно больше, чем $K(\text{C=O}, \text{C—C})$ у пентандиона.

ТАБЛИЦА 1

Силовое поле в координатах симметрии для молекулы этана (K , δ , ρ — валентные, деформационные и крутильные силовые постоянные; индексами S и d отмечены значения для симметричных вырожденных колебаний)

Силовые постоянные *)	Полуэмпирические методы		Неэмпирические методы			Эксперимент
	ППДП/2 [29]	МЧПДП/2 [29]	ОСТ-ЗГФ [27]	ОСТ-4-3ГФ [27]	большой базис [27]	
K (CC)	4,67	5,10	6,66	4,86	5,07	4,45
K_s (CH)	5,27	5,91	7,09	5,54	5,68	4,90
K_d (CH)	5,05	5,47	7,03	5,37	5,54	4,76
δ_s	0,81	0,52	0,83	0,71	0,76	0,61
δ_d	0,77	0,37	0,89	0,72	0,69	0,56
ρ	0,81	0,53	0,94	0,82	0,85	0,68
K/K_s	0,21	0,44	-0,01	0,14	0,14	0**)
K/δ_s	0,28	0,36	0,34	0,39	0,39	0,35
K_s/δ_s	-0,14	-0,09	-0,11	-0,16	-0,12	-0,05

*) Размерность — мдин/Å

**) Принято по сделанному допущению

ТАБЛИЦА 2

Силовые постоянные (мдин/Å) дициана и ацетонитрила [35, 126, 127]

Силовые постоянные	Ацетонитрил (эксперимент)	Дициан				
		Экспериментальные данные	ЧПДП	МЧПДП/2	НМСБ *	НМББ **
K (CN)	18,6	18,0	39	18	20,6	22,8
K (CC)	5,6	7,0	17,5	7,7	—	—
K (CN, C'N')	—	-0,26	-0,44	0	-0,24	-0,30
K (CN, CC)	0,15	0,42	1,8	0,7	0,14	0,09

* Расчет неэмпирическим методом в среднем базисе.

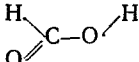
** Расчет неэмпирическим методом в большом базисе.

Некоторое представление о точности результатов, даваемых разными методами расчета, а также о самих величинах коэффициентов $K(i)$ и $K(ij)$ дают табл. 1 и 2, в которые включены также достаточно достоверные цифры, определенные из наблюдаемых частот; использованные методы расчета дали примерно равноценные результаты.

Как из расчета, так и из эксперимента следует (табл. 2), что в молекуле с сопряженными связями NC—CN недиагональные коэффициенты $K(ij)$ намного больше, чем в предельных углеводородах. Отрицательный знак $K(C\equiv N, C\equiv N')$ означает, что растяжение одной связи $C\equiv N$ благоприятствует удлинению другой. Значение диагонального коэффициента $K(C\equiv N)$ здесь (так же как и в молекулах H_2N-CN и $H_2C=CH-CN$ [35]) ниже, чем у ацетонитрила на $\sim 3\%$ за счет сопряжения, а $K(C-C)$, напротив, заметно выше.

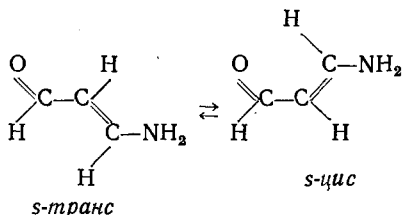
В отдельных работах сделаны попытки изучения сопутствующих молекулярных форм, которые не удается выделить из равновесной системы. В цитированной выше статье [30] приведены интересные данные полуэмпирического расчета спектров *s-цис*-конформеров бутадиена и глиоксала, относительно которых имелись очень ограниченные и ненадежные сведения. По полученным данным [30, 33], силовые постоянные двойных связей у *s-цис*- и *s-транс*-конформеров практически одинаковы,

но $K(\text{C}=\text{C})$ у *цис*-глиоксаля заметно меньше, чем у *транс*-изомера, за счет чего $\omega_{\text{C}=\text{C}}$ на $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ниже. Коэффициенты взаимодействия двойных связей во всех этих случаях малы, но в то же время у формы *s-цис*- (в противоположность *s-транс*-) частота симметричного колебания двойных связей должна быть ниже частоты антисимметричного.

Детальная информация получена для поворотных изомеров муравьиной кислоты [33]. Спектр *s-цис*-конформера  был неизвес-

тен, и расчет дал предсказания, имеющие значение для эксперимента. Применение неэмпирического метода с довольно большим базисом ($9s, 5p/5s, 3p$ для C и O) привело к следующим значениям силовых постоянных для *s-цис*- (*s-транс*-) конформера: $K(\text{C}=\text{O})$ 14,6 (14,1); $K(\text{C}-\text{O})$ 6,9 (7,2); $K(\text{O}-\text{H})$ 8,8 (7,9); $K(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{O})$ 1,9 (1,3) мдин/Å. В соответствии с различиями в жесткости связей у *s-цис*-формы $\omega_{\text{C}=\text{O}}$ должна быть выше на 50 см^{-1} , а $\omega_{\text{O}-\text{H}}$ — на 200 см^{-1} . Полученные данные позволяют оценить нулевую энергию колебаний и уточнить расчеты теплот химических реакций, а с другой стороны — дополнить сведения о взаимосвязях между $K(i)$ и длиной химической связи.

У некоторых аминокарбонильных соединений с сопряженными связями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ в ИК-спектрах кроме обычно наблюдаемых полос $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ ($\omega_{\text{C}=\text{O}}$) и $\sim 1570\text{ см}^{-1}$ ($\omega_{\text{C}=\text{C}}$) появляется третья полоса в области 1610 см^{-1} , происхождение которой не было ясно. Расчеты спектра аминопропенала [36] указывают на принадлежность этой полосы ко второму поворотному изомеру и вместе с тем на то, что $K(\text{C}=\text{O})$ увеличивается при *цис-транс*-изомеризации



(15,0 мдин/Å у *s-цис*- и 16,1 мдин/Å у *s-транс*-изомера), а связь $\text{C}=\text{C}$ мало изменяется (36); к сожалению авторы не сделали оценки $K(\text{C}-\text{C})$ и $K(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{O})$.

Неэмпирический расчет силовых постоянных для метиламина и ряда других простых молекул [37—39] позволил сделать отнесение некоторых линий, в отношении которых высказывались противоречивые мнения, или по крайней мере, отвергнуть предложенные ранее объяснения; было например, установлено, что полоса 777 см^{-1} в спектре HNCO относится к неплоскому колебанию, а в молекуле гидросиламина полоса крутильного колебания должна лежать в области $\sim 1300\text{ см}^{-1}$.

Представляют интерес оценки жесткости связей атома металла у солей в отсутствии междумолекулярного взаимодействия. По данным расчета [40] коэффициент $K(\text{Li}-\text{C})$ в изолированной молекуле LiCN должен быть в 3—4 раза ниже, чем у связей с цианогруппой в молекулах $\text{H}-\text{CN}$, $\text{Cl}-\text{CN}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$.

Согласно [21] силовые постоянные существенно различаются у связей $\text{C}-\text{H}$, по разному ориентированных по отношению к неподеленной паре электронов соседнего гетероатома. По расчету силовых постоянных и частот сделаны предсказания спектра винилборана, практически недоступного для эксперимента [41].

За последние годы сделаны попытки использования квантовохимических расчетов колебательных частот для вычисления статистических сумм и определения по ним энтропийного вклада в свободную энергию. Спектры устойчивых молекул проще получить из эксперимента, но методы квантовой химии применимы и к нестабильным соединениям, а также к переходным состояниям (см., например, [43]); вместе с тем они могут дать информацию о частотах ненаблюдаемых переходов. Таким образом, на основе расчета частот можно оценить энтропийный вклад в энергию активации и интерпретировать весьма тонкие кинетические эффекты. Первые работы показали, что точность метода вполне достаточна для этой цели; так, были получены данные по первичному кинетическому изотопному эффекту в реакции $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CO}_2$, которые хорошо согласовались с экспериментом [25].

В связи со всем сказанным выше следует подчеркнуть, что результаты квантовохимических расчетов пока не могут охарактеризовать силовое поле и частоты ω с точностью, равной точности эксперимента, однако они весьма полезны для отнесения линий, а совокупность данных расчета и эксперимента приводит к более полному и достоверному описанию спектра. При этом рассчитанные *относительные* величины имеют большую надежность и могут помочь интерпретации сравнительно небольших различий в частотах сходных молекул, что не всегда удается сделать другими методами.

Комбинируя квантовохимические методы с обычными способами вычисления из опытных данных о частотах, можно достигнуть существенного уточнения силовых полей; см. примеры в [42], [44] и [55].

IV. ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ

Интегральная интенсивность ИК-полосы поглощения для основного тона, как известно, пропорциональна квадрату производной дипольного момента молекулы $d\mu/dQ$. Происхождение зависимости дипольного момента от Q связано как со смещениями атомов, несущих заряд, так и с изменениями самих зарядов (или заселенностей АО).

Для расчета интенсивности достаточно вычислить дипольный момент для равновесного и неравновесного значений Q , что существенных технических трудностей не представляет, хотя требует знания формы колебания. Из полуэмпирических методов наилучшее согласие с экспериментом дает метод ППДП/2, несколько худшее — методы МЧПДП/3 и ЧПДП. Немаловажной особенностью квантовохимических методов является возможность определения знаков производных дипольного момента. Если производные достаточно велики, то знаки получаются во всех методах, включая неэмпирические, одинаковыми и их можно считать более или менее надежными; различия в знаках получались только для некоторых деформационных колебаний связей C—H.

Результаты расчетов разными методами для метана и этилена (табл. 3) и для других соединений [45—50] показывают, что квантовохимические методы позволяют получить полуколичественное согласие с экспериментом и определить, какие линии должны быть интенсивными, какие — слабыми, а какие — не наблюдаемы. Таких данных достаточно для решения многих спектрохимических задач. С более высокой точностью можно рассчитать различия интенсивностей линий однотипных колебаний в рядах сходных по строению молекул. Так, для полосы валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ у разных производных этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ получена довольно хорошая корреляция с экспериментом, хотя интен-

ТАБЛИЦА 3

Производные дипольных моментов по координатам симметрии ($D/\text{\AA}$)

Координата симметрии	ППДП/2 [45]	ППДП/2 [125]	МЧПДП/3 [45]	НМББ *) [125]	Из опыта
CH_4					
S_3 (валентное)	-0,625	-0,74	-1,39	-0,97	0,704
S_4 (деформационное)	0,24	-0,34	0,29	0,33	0,387
C_2H_4					
S_7 (деформационное)	2,37	1,50	0,59	2,35	1,805
S_8 (валентное)	-1,23	-1,17	-2,03	-0,91	0,725
S_{10} (деформационное)	-0,392	-0,33	0,05	-0,05	0,350
S_{11} (валентное)	0,859	0,69	0,94	0,79	0,605
S_{12} (деформационное)	0,043	0,08	-0,13	0,30	0,269

*) Расчет неэмпирическим методом в большом базисе.

сивности различались здесь в 5—10 раз [51]; при этом было бы уместно сделать следующий шаг и дать обоснованное объяснение более высокой интенсивности полос молекул с электронодонорными группами X.

Наиболее простым, но пока еще недостаточно апробированным способом повышения точности расчета интенсивности линий является подбор масштабных множителей или инкрементов. Этот способ использован при нахождении производных дипольного момента для молекул ацетилен, этилена и этана. При расчете неэмпирическим методом в минимальном базисе значения производных получились примерно в одинаковой степени заниженными; умножение их на 1,2 привело ко вполне приемлемым результатам и достаточному согласию с экспериментом [52].

На пути более строгого и точного расчета интенсивности ИК-полос (без введения поправок) стоят проблемы повышения точности расчета формы колебаний атомов и расширения базиса для расчета волновых функций с включением в него поляризующих орбиталей (p -орбиталей для атома Н и d -орбиталей для атомов С, О), а также учета электронной корреляции [53].

В. ПУТИ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Сведения об электронном строении и свойствах молекул органических соединений в возбужденных состояниях очень скудны. Они сравнительно мало доступны для эксперимента, и возможность привлечения методов квантовой химии представляется очень важной. Следует отметить, что изучение возбужденных состояний имеет большое значение не только для характеристики оптических свойств молекул, но и для понимания особенностей и механизмов многих химических (в первую очередь фотохимических) реакций.

Приближение Хартри—Фока для молекул с замкнутыми оболочками, описанное в гл. II, позволяет рассчитать электронную волновую функцию основного состояния Φ_0 . При изучении электронно-возбужденных состояний в схему расчета необходимо внести некоторые изменения. Наиболее простой модификацией является приближение виртуальных орбиталей [54], в котором все одноэлектронные МО рассчитываются стандартным методом Хартри—Фока для основного состояния при расположении на каждой занятой МО пары электронов с противополож-

ными спинами. После вычисления самосогласованных коэффициентов разложения МО по атомным орбиталям, энергии МО и полной энергии молекулы, один из электронов «переносится» с занятой орбитали на вакантную. Энергия такого перехода ($m \rightarrow r$) вычисляется как разность энергий электрона на этих орбиталях, так как все остальные МО считаются неизменными (что можно считать довольно грубым приближением).

Для учета изменений МО при электронном возбуждении используется метод конфигурационного взаимодействия (КВ). В этом методе волновые функции $\Phi_{m \rightarrow r}$ синглетных возбужденных состояний, вычисленные в приближении виртуальных орбиталей

$$\begin{aligned} \Phi_{m \rightarrow r} = \text{const} \cdot \det & | \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(1') \beta(1') \dots \varphi_{m-1}(m-1) \times \\ & \times \alpha(m-1) \varphi_{m-1}(m-1) \beta(m-1) \varphi_m(m') \beta(m') \dots \\ & \dots \varphi_n(n) \alpha(n) \varphi_n(n') \beta(n') \varphi_r(r) \alpha(r) | \end{aligned}$$

составляют базисный набор. Линейные комбинации этих функций

$$\psi_{q \rightarrow t} = \sum_{vir} C_{mr}^{qt} \Phi_{m \rightarrow r}$$

дают более точные волновые функции возбужденных состояний. Индексы m, r, q, t могут варьировать от 1 до N , где N — число АО в принятом базисе. Коэффициенты C_{mr}^{qt} определяются путем диагонализации матрицы, построенной из элементов $\langle \Phi_{m \rightarrow r} | H | \Phi_{m' \rightarrow r'} \rangle$. Функции $\Phi_{m \rightarrow r}$ являются однодетерминантными, а $\Psi_{q \rightarrow t}$, включающие КВ, — многодетерминантными. Однако для большинства возбужденных состояний основной вклад в $\Psi_{q \rightarrow t}$ дает только одна однодетерминантная функция $\Phi_{m \rightarrow r}$, а другие вносят лишь небольшую поправку, отражающую изменение МО при возбуждении.

Другими способами, широко используемыми для изучения геометрии и электронной структуры молекул в возбужденном состоянии, являются ограниченный и неограниченный методы Хартри — Фока для открытых оболочек и полуэлектронный метод Дьюара.

При расчетах ограниченным методом Хартри — Фока систем с открытыми оболочками уравнения типа (3) и (4) включают недиагональные коэффициенты Лагранжа [2] и их решение более сложно, чем для систем с замкнутыми оболочками. Однако предложены вполне приемлемые способы решения [56—59], которые позволили довольно широко применять метод для неэмпирических расчетов геометрии возбужденных состояний.

При использовании неограниченного метода Хартри — Фока для каждой электронной пары вводятся два разных набора линейных комбинаций АО, соответствующих электронам с разными спинами. Каждое электронное состояние описывается определенным набором коэффициентов, определяющих заселенность МО электронами. Коэффициенты разложения МО и АО определяются из системы уравнений, полученной в [60]. Основным недостатком метода заключается в том, что найденная волновая функция, строго говоря, не представляет собой собственную функцию квадрата спинового оператора и является неточным решением, которое может быть улучшено лишь введением дополнительной трудоемкой процедуры.

В основу полуэлектронного метода Дьюара [61] положены стандартные уравнения Рутана для молекул с замкнутыми оболочками (когда на каждой МО находятся по два электрона), но с изменением числа электронов на двух МО при расчете матрицы зарядов и порядков связей P_{ij} .

ТАБЛИЦА 4

Геометрия молекул в нижнем электронно-возбужденном состоянии [61, 65]

Параметр *	ППДП/2 (виртуаль- ные МО)	ППДП/2 с учетом КВ	ОСТ-4Г с учетом КВ	ОСТ-4-3Г с учетом КВ	МЧПДП/3 в сочетании с ОМХФ **	МЧПДП/ 3***	Из опыта
HCN							
R_{CN} , Å	1,30	1,30	1,37	1,30	—	—	1,30
Угол Н—С—N, град	129	127	112	127	—	—	125
H ₂ CO							
R_{CO} , Å	1,28	1,28	1,31	1,27	1,26	1,25	1,32
α , град	0	31	28	15	38	29	31
HC \equiv CH							
R_{CC} , Å	1,34	1,33	1,37	1,37	1,35	1,35	1,39
Угол Н—С—С, град	137	136	121	125	124	124	120

* Здесь R — межатомные расстояния, α — угол между связью С=О и плоскостью СНС.

** Ограниченный метод Хартри — Фока.

*** В сочетании с «полуэлектронным» методом.

Такое описание возбужденного состояния с сохранением формулы (4) для расчета F_{ij} по существу означает заселение МО, занятых в стандартном методе Рутана одним электроном, двумя «половинками» электрона с противоположными спинами. При этом в F_{ij} войдут матричные элементы кулоновского взаимодействия половинок электронов и будет неправильно учтено обменное взаимодействие между неспаренными электронами. Необходимые в связи с этим поправки можно внести в итоговые величины полной энергии, сохранив стандартные выражения Рутана для F_{ij} . В таком случае обычные программы для молекул с замкнутыми оболочками изменяются при переходе к изучению возбужденных состояний в меньшей степени. При этом при определении коэффициентов разложения МО по базису атомных орбиталей минимизируется неточное выражение для полной энергии, но связанные с этим погрешности малы и несущественно сказываются на результатах расчета.

Преимущества и недостатки каждого из рассмотренных выше методов исследованы еще недостаточно, но, по-видимому, все они вполне пригодны для расчетов геометрии и электронной структуры возбужденных молекул. Примеры расчетов геометрии синглетных возбужденных состояний приведены в табл. 4. Следует отметить, что в табл. 4 даны абсолютные величины геометрических параметров, а для спектроскопических целей нужны в основном их изменения при возбуждении; последние передаются квантовохимическими методами намного точнее. Другие примеры см. в [62—68]. С точки зрения затрат времени на ЭВМ наиболее экономичным из перечисленных выше является полуэлектронный метод Дьюара [68], и его можно рекомендовать для расчетов больших молекул.

VI. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЧАСТОТ И ВЕРОЯТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Рассмотренные выше квантовохимические расчеты геометрии и распределения электронной плотности для возбужденных состояний можно считать успешными, так как даже полуколичественные результаты оказываются весьма полезными. Однако для расчета электронных спектров поглощения необходимо иметь более точные волновые функции, поэтому для этой цели в настоящее время используются, несмотря на трудо-

ТАБЛИЦА 5

Расчет электронных спектров поглощения методом ППДП/С
[11, 12]

Переход	Энергия перехода, эВ		Сила осциллятора	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
Бензол				
${}^1B_{2u} (\pi \rightarrow \pi^*)$	4,8	4,9	0	0,002
${}^1B_{1u} (\pi \rightarrow \pi^*)$	6,1	5,9	0	0,1
${}^1E_{1u} (\pi \rightarrow \pi^*)$	6,9	6,7	1,2	0,7
Хлорбензол				
${}^1B_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$	4,8	4,8	0	0,005
${}^1A_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$	6,0	6,0	—	0,2
${}^1B_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$	6,7	6,7	0,3	0,47
${}^1A_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$	6,8	6,9	1,7	0,73
Пиридин				
${}^1B_2 (n \rightarrow \pi^*)$	4,4	4,3	0,006	0,003
${}^1B_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$	5,0	4,8	0,06	0,04
${}^1A_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$	6,2	6,2	0,08	0,20
${}^1B_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$	7,2	7,0	0,8	1,3

емкость, варианты, учитывающие конфигурационное взаимодействие (КВ).

Для изучения электронных спектров поглощения молекул, содержащих системы сопряженных π -связей, наиболее широко используются расчеты в валентном приближении ППДП/С с учетом КВ [11, 12]. Предложено несколько модификаций метода, которые немного отличаются друг от друга за счет выбора эмпирических параметров, но приводят к довольно близким конечным результатам. Ошибки при практических расчетах энергий электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ даже для довольно сложных молекул не превышают нескольких десятых эВ (см. табл. 5). Для переходов $n \rightarrow \pi^*$ точность ниже, причем полученные значения энергии в большинстве случаев занижены. Последнее, по-видимому, связано с использованием приближения ППДП, в котором не учитывается ряд интегралов взаимодействия между электронами, вносящих существенный вклад в энергии $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. При этом синглет-триплетное расщепление для $n\pi^*$ -возбужденных состояний получается равным нулю, хотя в действительности для некоторых соединений оно достигает 1 эВ.

Для расчета энергий переходов $\sigma \rightarrow \sigma^*$ полуэмпирические методы применялись мало; точность при использовании существующих параметризаций должна быть невысокой и можно ожидать скорее качественных результатов. Следует напомнить, что в полуэмпирических методах обычно используется минимальный базис и это не позволяет рассчитать параметры переходов Ридберга (на орбитали с большими квантовыми числами), которые обычно лежат в области электронных переходов $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и могут смешиваться с ними.

При расчетах неэмпирическими методами возбужденных состояний и электронных спектров поглощения приходится применять базисы значительно большего размера, чем для расчета свойств основного состояния молекул. Попытки подобрать базисы небольшого размера приводят к согласию с экспериментом только для отдельных электронных переходов в ограниченном круге соединений. Это связано с тем, что изменение распределения электронной плотности при возбуждении с необ-

ходимой точностью не передается простым изменением заселенности МО и даже переходом к их линейным комбинациям. Иначе говоря, базис АО, подобранный для основного состояния, оказывается неудовлетворительным для возбужденного. При возбуждении электронное облако обычно расширяется, и это сильно сказывается на величинах матричных элементов взаимодействия электронов и ядер. Для того чтобы волновая функция, разложенная по базису АО (т. е. представленная в виде линейной комбинации АО), могла передать это расширение, базис необходимо модифицировать — немного изменить показатели орбитальных экспонент либо включить дополнительно диффузные орбитали. Характер расширения электронного облака специфичен для каждого электронного перехода $0 \rightarrow e$, и единственным рациональным способом улучшения базиса является увеличение числа АО.

Введение очень больших базисных наборов и учет вкладов всех однократно и дважды возбужденных конфигураций значительно расширяет возможности расчета и позволяет вычислить энергии электронных переходов с точностью до 0,2—0,5 эВ. Однако в настоящее время это возможно лишь для малых молекул, так как трудности вычислений очень быстро возрастают с увеличением числа атомов. Результаты таких расчетов спектров этилена, бутадиена, бензола и некоторых других более простых молекул приведены в обзоре [69].

Неэмпирические методы наиболее широко применялись для расчета ридберговских переходов (см. [69—72]). Для несложных молекул удалось в хорошем согласии с экспериментом ($\pm 0,1$ эВ) вычислить положение полос поглощения, однако выводы о их отнесении не всегда достоверны, так как полосы Ридберга лежат очень близко друг к другу (даже у трех — пятиатомных молекул в области 7—8 эВ может быть расположено до 10 переходов). Для энергий нижних $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов неэмпирические методы приводят к заметно завышенным величинам (ошибка до 1 эВ).

Практика расчетов электронных спектров поглощения органических соединений распространяется на область не далее 8—10 эВ. Для более далекой области значительно возрастают трудности вычислений, которые связаны с необходимостью учета высоковозбужденных конфигураций.

Силы осциллятора электронных переходов во всех методах рассчитываются менее точно, чем их энергия, и результаты могут отличаться от экспериментальных в несколько раз. Требования к точности волновых функций при этом особенно велики, и небольшие погрешности, связанные с выбором базиса, могут сильно отразиться на результатах; практически необходим учет вкладов еще большего числа возбужденных конфигураций. Однако силы осцилляторов наблюдаемых переходов $0 \rightarrow e$ могут различаться на несколько порядков; в этих условиях даже полуколичественные оценки достаточны для предсказания общего вида спектра поглощения и для интерпретации отдельных полос.

Сравнение результатов расчета с опытом обычно удается сделать только для немногих (длинноволновых) электронных переходов. Большинство переходов лежит в труднодоступной для эксперимента области (< 1500 Å), и отсутствие опытных данных о них затрудняет непосредственную оценку точности расчетных методов. Однако для этой цели можно использовать косвенные пути. Из рассчитанных квантовохимическими методами значений силы осциллятора и частот ν_e переходов $0 \rightarrow e$ можно вычислить электронную поляризуемость и сопоставить полученные результаты с опытными данными. Расчеты поляризуемости выполнены для многих типов молекул [70—75] и для большинства из них получено до-

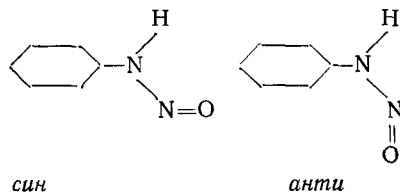
статочное согласие с экспериментом; это косвенно свидетельствует об удовлетворительной точности расчета параметров полос поглощения в широкой области спектра.

При использовании результатов вычисления сил осцилляторов для суждения о строении сложных молекул нельзя недооценивать их приближенный характер. В связи с этим можно упомянуть расчеты для 4-нитро-N-бензилиденанилина [76]; полученные цифры в рамках сделанных сопоставлений соответствуют расположению двух бензольных колец в перпендикулярных плоскостях, что весьма неправдоподобно. Примеры применения расчетов сил осциллятора, дипольной и квадратурной поляризуемости, гиперполяризуемости см. в работах [77—82].

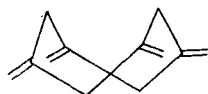
VII. ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Квантовохимические расчеты электронной структуры и геометрии электронно-возбужденных молекул широко используются для интерпретации экспериментальных данных и отнесения УФ-полос поглощения, установления связи спектров поглощения со структурой молекулы и ее конформацией, а также для изучения реакционной способности электронно-возбужденных молекул в фотохимических процессах [83—90].

Рассмотрим несколько примеров. В спектрах поглощения некоторых органических соединений характерные интенсивные длинноволновые полосы ранее предположительно относили к переходам с переносом заряда, но доказать это и оценить вклад переноса заряда удалось только на основе квантовохимических расчетов. В частности, для N-алкил-N-нитрозоанилина и его алкилпроизводных установлено [83], что возбуждение в первой (длинноволновой) полосе поглощения приводит к переходу электрона в бензольном кольце (1L_b), возбуждение во второй полосе — к переходу электрона в основном в группе NNO; поглощение света, частота которого соответствует третьей полосе, формирует распределение электронной плотности с переносом более половины заряда электрона от группы NNO на бензольное кольцо, а поглощение в четвертой модифицирует волновые функции в зоне бензольного кольца (1L_a). Из расчета также следует, что полоса с переносом заряда должна наблюдаться на опыте только у *анти*-изомера, а у *син*-изомера она должна быть близка к более интенсивной полосе 1L_a и маскироваться ею.



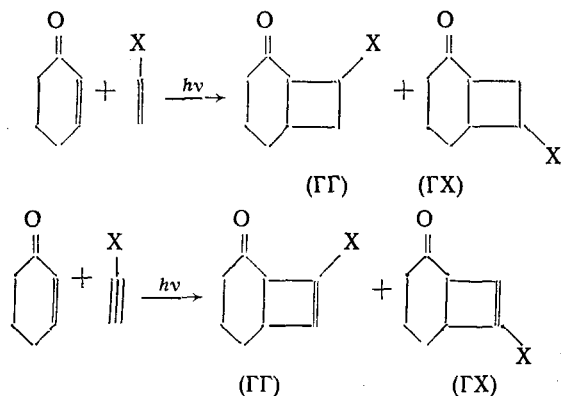
Опыты показали, что некоторые несопряженные полиеновые соединения (производные адамантана) с фиксированной относительной ориентацией двойных связей типа



имеют интенсивную полосу поглощения ~ 230 нм (в то время как у моноолефинов первая интенсивная полоса расположена в области < 200 нм). Неэмпирические расчеты привели авторов [84] к заключе-

нию, что эта полоса обусловлена электронным переходом между компонентами расщепления уровней π и π^* , которое вызвано взаимным влиянием двойных связей через пространство. Это влияние приводит также к стабилизации возбужденного состояния, в то время как взаимодействие через метиленовые мостики (с участием σ -орбиталей связей C—H) сказывается на энергии верхних занятых орбиталей и на симметрии молекулярных волновых функций; последнее объясняет значительную интенсивность полосы поглощения. Более простая система с двумя слабо взаимодействующими связями C=C (норборнадиен) изучена в [85]; при этом для каждого из уровней возбуждения сделана оценка вкладов переноса заряда; отмечено влияние гиперконъюгации с участием мостиковых атомов для перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$.

Не менее интересные результаты можно получить при изучении фотохимической реакционной способности. Так, в работе [86] рассматривалась стереонаправленность фотохимического присоединения производных ацетилена и этилена ($\text{HC}\equiv\text{CX}$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$) к α,β -ненасыщенным кетонам. Экспериментальные исследования реакции привели к необычным результатам; оказалось, что некоторые производные ацетилена и этилена образуют продукты, в которых карбонильная группа кетона и заместитель X направлены в одну сторону («голова к голове», ГГ), в других случаях, т. е. при наличии другого заместителя X — в разные стороны («голова к хвосту», ГХ), в третьих случаях стереонаправленность исчезает; ниже приведены примерные схемы реакций:

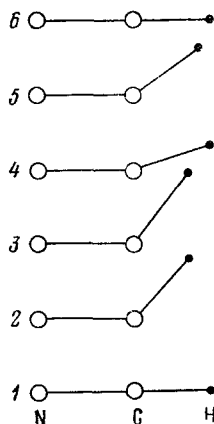


По данным расчета основного и возбужденного (триплетного) состояний методом ППДП/2, указанные различия объясняют тем, что у производных этилена стереонаправленность реакции обусловлена в основном взаимодействием между π -электронными орбиталями связей C=C реагирующих молекул, а у производных ацетилена — диполь-дипольным взаимодействием. Отсутствие стереонаправленности присоединения производных ацетилена, содержащих сильно полярные заместители CNO и COOH, связано с тем, что у этих производных доминирует составляющая дипольного момента, перпендикулярная к направлению связи C \equiv C [86].

С помощью неэмпирических методов получены интересные данные об изменении геометрии молекул при электронном возбуждении (см. рис. 1). Получить такую информацию другими путями в настоящее время не представляется возможным. В другой работе [89] показано, что в пиразиновом цикле при электронном переходе $\pi \rightarrow \pi^*$ все связи цикла удлиняются, а при переходе $n \rightarrow \pi^*$ связи C—C укорачиваются.

Использование квантовохимических методов при изучении оптической активности особенно уместно для молекул с сопряженными или сильно взаимодействующими связями, когда приближение слабосвязанных подсистем (фрагментов молекулы) малопригодно. В качестве примера отметим расчеты вращающей силы $n \rightarrow \pi^*$ -электронных переходов

Рис. 1. Геометрия молекулы HCN в основном и возбужденных состояниях (в скобках приведена энергия состояний, эВ): 1 — основное состояние (0,0), 2 — $^1A''$ (6,48), 3 — $2^1A'$ (6,78), 4 — $2^1A''$ (7,52), 5 — $3^1A'$ (7,85), 6 — $3^1A''$ (8,97) [80]



для 1,4-диоксаниона и его метильных производных, благодаря которым удалось разделить вклады асимметричного замещения в кольцо и диссимметрии (хиральности) самого цикла у каждого из конформеров [87].

VIII. ИНТЕНСИВНОСТЬ КОМПОНЕНТ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Расчет интенсивности компонент колебательной структуры имеет первостепенное значение для характеристики общей формы полос в электронных спектрах поглощения и флюоресценции, а также для вычисления интенсивности линий КР.

При конкретных расчетах обычно допускается, что в полной волновой функции молекулы можно выделить электронную и колебательную части, ψ_e и $\prod_a u(Q_a)$. Тогда момент перехода $00 \rightarrow ev$ с изменением электронного и колебательного состояний может быть представлен выражением

$$M^{00 \rightarrow ev} = \int \dots \int \prod_a u_{00}(Q_a) M^{0e} u_{ev}(Q_a) dQ_a, \quad (7)$$

в котором интегрирование проводится по всем Q_a , M^{0e} — момент перехода $0 \rightarrow e$, определяющийся функциями ψ_0 и ψ_e , u_{00} и u_{ev} — ядерные волновые функции начального (00) и конечного (ev) состояний. В принципе M^{0e} является функцией нормальных ядерных координат; можно разложить M^{0e} в ряд по степеням Q , ограничиваясь ввиду быстрой сходимости ряда его первыми членами. Зависимость M^{0e} от координат Q_{as} антисимметричных колебаний атомов в основном определяет распределение интенсивностей в ряду компонент $\nu_{e0} + n\omega_{as}$ полосы поглощения. Однако для симметричных мод подобная зависимость имеет второстепенное значение и нередко не принимается во внимание; тогда для вычисления интенсивности компонент электронно-колебательных переходов требуются расчеты M^{0e} , геометрии молекулы, частот и форм колебаний атомов и ядерных волновых функций для основного и возбужденного состояний.

ТАБЛИЦА 6

Расчет силы осцилляторов электронно-колебательных переходов ($00 \rightarrow e\sigma$) для четырех колебательных мод в бензоле методом ПДП/С (в скобках приведены результаты расчетов с использованием разложения Герцберга-Теллера по [95])

$\omega, \text{см}^{-1}$	Переход ${}^1B_{2u}$			Переход ${}^1B_{1u}$		
	расчет [97]	расчет [99]	эксперимент	расчет [97]	расчет [99]	эксперимент
606	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
1595	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
3047	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	0	$7 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	0
1177	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0
Суммарная						
	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$ ($9 \cdot 10^{-4}$)	10^{-3}	$9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$ ($2 \cdot 10^{-1}$)	$9 \cdot 10^{-2}$

Расчеты интенсивности с учетом зависимости $M^{oe}(Q)$ и при необходимости — различий в кривых потенциальной энергии молекулы в основном и электронно-возбужденном состояниях, выполненные неэмпирическими методами для молекул формальдегида и др. [91—94] и полуэмпирическими методами — для бензола, нафталина, бензоперилена, формальдегида, бензальдегида [95—100], привели к достаточно хорошему согласию с опытными данными (см. табл. 6). Полученные результаты позволили интерпретировать некоторые вибронные полосы в спектрах поглощения; в частности, показано [92], что электронный переход $n \rightarrow \pi^*$ в молекуле N_2H_2 комбинируется с возбуждением не только полносимметричных мод, но и антисимметричного валентного колебания связей N—H, давая целый ряд соответствующих компонент колебательной структуры полосы поглощения.

Зависимость $M^{oe}(Q)$, согласно Герцбергу и Теллеру, может быть выражена через совокупность коэффициентов h_{es} , которые определяют смещение волновых функций ψ различных электронных состояний (e и s) при изменении нормальной координаты Q . В связи с этим некоторые авторы пришли к ошибочному представлению о возможности простого квантовохимического расчета вероятности электронно-колебательных переходов через коэффициенты смещения. Однако для такого расчета необходимо взять интегралы перекрывания многодетерминантной электронной волновой функции возбужденного состояния деформированной молекулы (т. е. при $Q \neq 0$) и волновых функций всех других состояний при положении равновесия атомов в основном состоянии ($Q = 0$). Точное вычисление этих интегралов затруднительно из-за неполноты практически используемых наборов АО, в связи с которой молекулярные орбитали при $Q = 0$ и при $Q \neq 0$ строятся в разных (смещенных друг относительно друга) базисах. В этих условиях разложить функцию ψ деформированной молекулы по атомным орбиталям, соответствующим равновесной геометрии молекулы, вообще говоря, невозможно. Поэтому для вычисления коэффициентов h_{es} приходится вводить ряд приближенных допущений [95]. В то же время прямой расчет производных $\partial M^{oe}/\partial Q$ не требует введения дополнительных допущений и довольно легко осуществим [97].

IX. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВДАЛИ И ВБЛИЗИ ОТ РЕЗОНАНСА

Интенсивность линий КР и спектры возбуждения линий (зависимость интенсивности от частоты возбуждающего света ν) могут быть вычислены с большими или меньшими ограничениями с использованием классической, полуклассической или квантовой теории. В «теории поляризуемости», предназначенной для случаев большой удаленности от резонанса, интенсивность линии (I_a) определяется совокупностью производных компонент тензора электронной поляризуемости молекулы α по ядерной координате Q_a . Теория поляризуемости рассматривает α как однозначную функцию Q (и соответствует представлениям о молекуле с неподвижными ядрами в любых заданных положениях Q), но она не определяет происхождения зависимости $\alpha(Q)$. Последнее описывается в рамках полуклассической теории [101] как следствие зависимости от Q : а) декартовых компонент дипольного момента электронного перехода $0 \rightarrow e$, $M^{0e}(Q)$, построенных из электронных волновых функций $\psi(Q)$; б) частоты ν_e . При этом суммируются вклады всех уровней электронного возбуждения e (ср. [102], где на этот счет дана неверная информация).

Происхождение зависимости $M^{0e}(Q)$ в вибронной теории Альбрехта и Танга [102] интерпретируется на основе рассмотрения матрицы коэффициентов h_{es} , которая описывает смешение электронных волновых функций уровня e и уровней s при смещении ядер из положения равновесия (см. ниже). В простейшем случае

$$M^{0e}(Q) \cong M^{0e}(0) + Q \sum_{s \neq e} \frac{h_{es} M^{0s}(0)}{E_e(0) - E_s(0)},$$

где $E_e(0)$ и $E_s(0)$ — энергия молекулы в состояниях e и s при $Q=0$ [103].

Все декартовы ($\rho\sigma$) компоненты тензора поляризуемости для любого положения атомных ядер могут быть вычислены в адиабатическом приближении во втором порядке теории возмущений по формуле

$$\alpha_{\rho\sigma}(Q) = \frac{1}{h} \sum_e \left[\frac{M_{\sigma}^{0e} M_{\rho}^{e0}}{\nu_e - \nu} + \frac{M_{\rho}^{0e} M_{\sigma}^{e0}}{\nu_e + \nu} \right]. \quad (8)$$

Введение зависимости M^{0e} и ν_e от Q в той или иной мере компенсирует отсутствие суммирования вкладов отдельных колебательных подуровней ev . Необходимые для расчета поляризуемости волновые функции ψ определяются методами квантовой химии; производные по Q обычно находят путем численного дифференцирования.

Расчеты интенсивности линий КР на основе формулы (8), которые в той или иной форме отражают факторы полуклассической теории $\nu_e(Q)$ и $M^{0e}(Q)$, проведены для многих простых молекул (H_2 , Cl_2 , метан, этан, этилен, ацетилен, диметиловый эфир и др.). Анализ результатов, полученных разными методами ССП МО ЛКАО [26, 29, 70, 104—110], показывает, что для многоатомных молекул они качественно правильно, хотя и весьма грубо передают распределение интенсивностей, причем неэмпирические методы в базисах среднего размера типа ОСТ-4-31 ГФ не дают ощутимого повышения точности по сравнению с полуэмпирическими.

Более точные, но более трудоемкие неэмпирические расчеты, использующие расширенные базисы с поляризующими орбиталями и учитывающие электронную корреляцию, для простейших молекул привели к

очень хорошему согласию с экспериментом [111, 112]; так, [111] производные поляризуемости для молекулы водорода равны $\alpha_{||}' = 1,78$, $\alpha_{\perp}' = 0,83$, а опытные данные — соответственно 1,69 и 0,85. Близость к опытным данным не вызывает удивления, так как в [111] были получены практически точные волновые функции; к сожалению, для сложных молекул такие расчеты практически неосуществимы.

Исследования простейших углеводородов (метана и этилена) методами ППДП/2 с привлечением вибронной теории [113, 114] привели к заключениям о доминирующем значении для линий симметричных колебаний зависимости $\nu_e(Q)$, а также о существенном вкладе смещения электронных волновых функций ψ_e с функцией ψ_0 основного состояния (которым обычно пренебрегают). Однако полученные величины производных поляризуемости плохо согласуются с данными эксперимента и в то же время сильно отличаются от результата расчета в рамках теории поляризуемости. Расхождения с опытом в значительной степени связаны с недостаточностью информации о высших уровнях e и с приближенным характером расчета коэффициентов h_{es} на основе формулы Маррела и Поппла [95, 115].

Независимо от этого в более общей форме можно сказать, что применение вибронной теории при квантовохимических расчетах интенсивности линий КР нецелесообразно, так как можно гораздо легче и точнее, без введения матрицы h_{es} и без каких-либо дополнительных приближений, вычислить непосредственно зависимость $M^{oe}(Q)$ и взять аналитически или численно все необходимые интегралы в формуле (8); для этого не требуется информации о всех уровнях s , которые могут смешиваться с уровнем e . Однако расчет h_{es} необходим, если требуется выяснить происхождение зависимости $M^{oe}(Q)$.

Таким образом, для вычисления интенсивности достаточно проделать независимые расчеты M^{oe} и ν_e для нескольких значений Q , по этим данным оценить их производные по Q , а далее вычислить производные поляризуемости по формуле полуклассической теории. Подобные расчеты для этилена в валентном приближении ППДП/С с учетом вкладов всех однократно возбужденных конфигураций [109] привели к оценкам формы спектров возбуждения линий КР и далеко не полностью подтвердили выводы цитированной выше работы [114]; из расчетов [109] следует, что при возбуждении КР в видимой части спектра для всех линий С—Н доминирует зависимость $M^{oe}(Q)$, а для линии С=С — зависимость $\nu_e(Q)$. При этом для линии С=С основной вклад дает длинноволновый электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$, а для других линий наиболее существенны переходы в области ~ 1000 Å, которые локализованы преимущественно на связях С—Н.

Вычисления поляризуемости для нескольких значений Q каждой моды требуют значительных затрат машинного времени. Для сокращения их было предложено перейти к расчету производных по напряженности внешнего электрического поля градиента по Q потенциальной энергии молекулы, находящейся в этом поле; эти производные находят только для равновесной геометрии молекулы [116].

Заметим, что вычисление производных, вообще говоря, не обязательно; можно обратиться к соотношению $2\alpha_{0i} \cong \alpha(Q_0) - \alpha(-Q_0)$, которое приводит к несколько большей точности и требует вычисления α только при двух значениях $Q = \pm Q_0$, где Q_0 — нулевая амплитуда [117].

Довольно проблематичной стороной является использование при расчетах поляризуемости и интенсивности минимального базиса. Отдельные авторы [110] настаивают на введении расширенных базисных наборов АО с включением поляризующих атомных орбиталей ($2p$ и $3p$ для ато-

ма водорода и d для атомов второго и третьего периодов) и диффузных орбиталей. С этим следует согласиться, если речь идет о неэмпирических расчетах; однако при применении полуэмпирических методов рациональный подбор параметров, определяющих взаимодействие ядер и электронов, позволяет в значительной степени компенсировать недостаточную полноту базиса, поскольку в конечном счете требуется определение не самих атомных волновых функций, а матричных элементов, вычисленных с применением этих функций. Если в неэмпирических способах расчета выбором базиса в значительной степени определяется набор и величины матричных элементов взаимодействия электронов и ядер, то в полуэмпирических методах выбор базиса в этом отношении менее существенен, причем расширение базиса сопряжено с известным произволом при подборе параметров для АО с большими квантовыми числами (поляризующих орбиталей) и в то же время не дает значительного улучшения результатов; по этим причинам оно не целесообразно.

Вместо введения поляризующих функций в расчетную схему на том или ином этапе можно ввести поправки в виде атомных инкрементов [75]. В принципе таким образом можно корректировать, например, матричные элементы взаимодействия, однако проще подобрать инкременты для поляризуемости. Последние наиболее существенны для атомов водорода, причем их можно определить в этом случае из опытных данных для молекулы H_2 . При расчете с минимальным базисом (без поправок) перпендикулярная компонента поляризуемости H_2 и ее производная получаются равными нулю и их истинные значения, установленные из опыта, берутся в качестве инкрементов.

Основная трудность при расчете поляризуемости по формуле (8) заключается в необходимости вычисления параметров всех электронно-возбужденных состояний — энергии, волновых функций ψ_e и матричных элементов M^{oe} . Эту трудность в ряде случаев удается обойти с помощью перехода к конечной теории возмущений [104—106] или применения вариационной процедуры [118, 119], для которых достаточно знания волновой функции ψ_0 основного состояния. Имея в виду, что расчеты методами МО ЛКАО для ψ_0 более точны, чем для ψ_e , при определенных условиях можно рассчитывать на более высокую точность определения поляризуемости [120].

Методами конечного поля в теории возмущений можно вычислить лишь тензор *статической* электронной поляризуемости. Для его вычисления в электронный гамильтониан молекулы вводится электрическое поле. В валентном приближении ППДП для этого достаточно добавить к диагональным элементам матрицы Фока члены типа $-eE_x x_a$; а к недиагональным $-eE_x \langle s_a | z | y_{xa} \rangle$, где E — напряженность электрического поля, s_a и p_{xa} — атомные орбитали s - и p -типа на атоме a . Вычислив таким образом все декартовы компоненты дипольного момента молекулы в основном состоянии с внешним полем, μ^* , и без него, μ^0 , при заданном положении атомов получим

$$\alpha_{\rho\sigma}(Q) = (\mu_\rho^* - \mu_\rho^0)/E_\sigma.$$

По найденным таким путем значениям поляризуемости и ее производных была вычислена интенсивность линий КР метана, этилена, тетрахлорэтилена и других несложных молекул. Расчеты μ проводились в рамках расширенного метода Хюккеля, ППДП/2 и ЧПДП, а также неэмпирическими методами в очень больших гауссовых базисах с поляризующими функциями [104—106, 116].

Применения конечной теории возмущений не сопряжены с громоздкими расчетами и поэтому их удается распространить на более сложные,

многоатомные органические молекулы. Полученные результаты для циклопропенона сопоставлены на рис. 2 с данными эксперимента.

Следует подчеркнуть, что данные о статической поляризуемости могут быть использованы лишь при очень большом удалении частоты возбуждающего света от ν_e ; значения интенсивности КР, вычисленные непосредственно через производные статической поляризуемости, вообще говоря, не имеют физического смысла, хотя они могут ненамного отличаться от значений, найденных для небольших частот возбуждающего света ($\nu \ll \nu_e$). Последнее обстоятельство оправдывает применения метода конечного поля для изучения спектров предельных углеводов

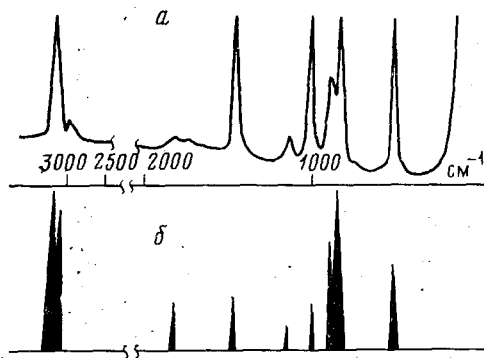


Рис. 2. Спектры КР циклопропенона: *a* — эксперимент, *б* — расчет методом ППДП/2 [105]

и некоторых других соединений, не содержащих сопряженных связей и имеющих полосы поглощения лишь в далекой УФ-области.

Вариационный метод, который можно рассматривать как альтернативу методам теории возмущений, позволяет, по крайней мере, вдали от резонанса, при $\nu \ll \nu_e$, рассчитать тензор динамической электронной поляризуемости молекул без вычисления вкладов каждого из возбужденных состояний [119, 120]. При этом некоторая информация об этих состояниях входит в форме волновых функций однократно и дважды возбужденных конфигураций.

В рамках указанного метода сумма первых, а также сумма вторых составляющих двучленов в (8) вычисляется с помощью вариационной процедуры. Так, для нахождения σ -компоненты в первом порядке при заданной частоте ν минимизируется выражение

$$B_{\sigma\sigma}(Q, \nu) = \langle f | H - E_0 - h\nu | f \rangle + 2\langle \psi_0 | \mu_\sigma | f \rangle, \quad (9)$$

где f — варьируемая функция, которую ищут в виде линейной комбинации волновых функций всех моновозбужденных конфигураций, μ_σ — σ -компонента оператора дипольного момента, H — электронный гамильтониан, E_0 и ψ_0 — энергия и электронная волновая функция основного состояния, которые находят обычными методами квантовой химии. В минимуме $f = f_0$, и $B_{\sigma\sigma}(Q, \nu)$ близко к искомой сумме в формуле (8). Во втором порядке производится минимизация выражения

$$\langle g | H - E_0 | g \rangle + 2\langle g | \mu_\sigma | f_0 \rangle, \quad (10)$$

и таким образом определяется значение g_0 варьируемой функции g в форме линейной комбинации дважды возбужденных конфигураций. При этом

$$\frac{1}{h} \sum_e \frac{M_{\sigma}^{0e} M_{\sigma}^{e0}}{\nu_e - \nu} = B_{\sigma\sigma}(Q, \nu) + 2 \langle g_0 | H - E_0 | \Phi_0 \rangle, \quad (11)$$

где $B_{\sigma\sigma}(Q, \nu)$ вычислено по (9) при $f=f_0$.

Подобные расчеты (в каждом случае — для нескольких значений координаты Q) с использованием метода ППДП/2 позволили авторам работы [121] вычислить первые и вторые производные поляризуемости для метана, этана, этилена и ацетиленов. Достигнута вполне удовлетворительная точность, причем поправка второго порядка, определенная по формуле (10), оказалась небольшой ($\leq 10-20\%$). Кроме того, для этилена получены данные для нескольких частот возбуждающего света ν , которые в согласии с выводами полуклассической теории указывают на более быстрое возрастание интенсивности обертона при увеличении ν ; однако для области резонанса проделанные расчеты имеют лишь условный характер.

Селективный учет возбужденных конфигураций по типам симметрии привел авторов [121] к оценкам вкладов σ - и π -электронов; по этим оценкам последние на 2/3 определяют поляризуемость молекулы этилена, на 12% — производную по координате симметрии C—H, на 95% — производную по координате C=C.

Интенсивность линий КР, соответствующая колебательному переходу $0 \rightarrow f$, согласно квантовой теории пропорциональна $\sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{0f}|^2$, где $(\alpha_{\rho\sigma})_{0f}$ — декартова компонента тензора электронной поляризуемости.

При учете вкладов подуровней ev для каждой компоненты тензора можно написать равенство

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{0f} = \text{const} \sum_{ev} \left[\frac{\langle 0 | M_{\rho}^{0e} | v \rangle \langle v | M_{\sigma}^{e0} | f \rangle}{\nu_{ev} - \nu} + \frac{\langle 0 | M_{\sigma}^{e0} | v \rangle \langle v | M_{\rho}^{0e} | f \rangle}{\nu_{ev} + \nu} \right] \quad (12)$$

где $0, v$ и f — квантовые числа колебательных подуровней основного, промежуточного и конечного состояний, M_{σ}^{0e} и M_{ρ}^{e0} — декартовы компоненты вектора дипольного момента электронного перехода $0 \rightarrow e$, ν_{ev} — частота перехода $00 \rightarrow ev$, частота падающего света, которая, вообще говоря, может лежать в области вдали или вблизи от резонанса с частотой ν_{ev} . Обычно M_{σ}^{0e} и M_{ρ}^{e0} рассматриваются как функции Q ; альтернативой является использование скорректированных величин типа M^{0ev} .

Если имеется много эффективных промежуточных уровней ev , более удобно перейти от формулы (12) к вычислению интеграла $\langle 00 | G | 0f \rangle$, где G — функция Грина, в которой используются функции ψ_e и суммирование по ev ; таким образом, здесь сначала производится суммирование, а потом интегрирование по координатам электронов и ядер [122].

Связь между квантовой и простой классической теорией применительно к линиям нерезонансного КР основного тона может быть определена прямой пропорциональностью между матричным элементом $(\alpha_{\sigma\sigma})_{01}$ и производной $\partial \alpha_{\sigma\sigma}(Q)/\partial Q$. В некоторых работах (в том числе в цитированных выше работах [113, 114]) значение $(\alpha_{\rho\sigma})_{0f}$ приравнивается сумме вкладов производных поляризуемости по всем нормальным координатам Q (или сумме соответствующих им матричных элементов поляризуемости), что, однако, лишено всяких оснований.

Следует заметить, что в более совершенном варианте классической теории поляризуемость не является однозначной функцией Q и заменяет-

ся более общей передаточной функцией $\mathcal{H}(\nu, t)$, где t — время; последняя включает выражение, подобное формуле (12), с соответствующими константами затухания [123].

Формула (12) описывает отклик системы, находящейся в фиксированном начальном состоянии i . Если требуется статистическое описание смешанного ансамбля молекул и его изменений во времени, можно перейти к использованию матрицы плотности ρ . Тогда интенсивность вторичного излучения будет пропорциональна $\sum_i \rho_{ii} |\alpha_{if}|^2$, где квадрат модуля усреднен по ансамблю.

Вычисление матричных элементов $(\alpha_{\rho\sigma})_{if}$ производится такими же путями, как при расчете колебательной структуры электронного перехода $00 \rightarrow ev$ (см. гл. VIII) и требует сведений о частотах и формах колебаний атомов и о геометрии молекулы для основного и всех возбужденных состояний. Определение этих параметров требует большого труда, и для сложных молекул практически невыполнимо. При резонансном возбуждении КР в формуле (12) можно ограничиться вкладом одного электронного уровня e , однако необходимо введение констант затухания.

Если для вычисления матричных элементов $\langle 0 | M^{oe}(Q) | v \rangle$ в формуле (12) или M^{oe} в формуле (8) использовать линейный член разложения ψ_e в ряд по степеням Q по Герцбергу — Теллеру, то мы перейдем к вибронной теории Альбрехта и Танга [102]. Конкретные расчеты в рамках этой теории на базе формулы (12) не проводились, а о вычислениях по формуле (8) уже было сказано выше.

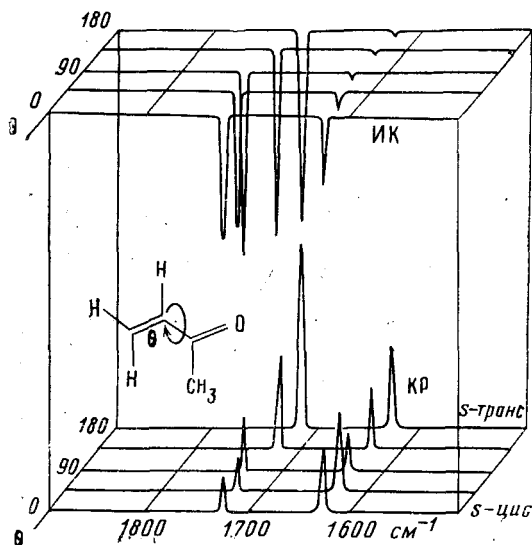


Рис. 3. Интенсивности линий валентных колебаний связей $C=C$ и $C=O$ в ИК- и КР-спектрах метилвинилкетона, рассчитанные методом ППДП/2 [129] в зависимости от угла θ внутреннего вращения вокруг центральной связи $C-C$.

Интенсивность линий КР и спектры возбуждения этих линий в предрезонансной и резонансной областях для бутадиена и некоторых полиеновых соединений рассчитаны в [124] в соответствии с формулой (12), но с учетом только одного первого возбужденного состояния пл*. Для сокращения затрат машинного времени авторы [124] использовали приближенный комбинированный метод, предложенный Варшелом и Карплюсом (см. гл. II), и получили неплохие результаты. По заключению авторов, в области резонанса доминирующим механизмом КР является процесс, который в терминах полуклассической теории называется модуляцией частоты электронного перехода и определяется производными $\dot{\nu}_e$.

ТАБЛИЦА 7

Относительная интенсивность линий КР этилена при возбуждении вдали от резонанса в видимой области

Тип колебания	ω , см ⁻¹	Конечная теория возмущений с Φ полученным методом			Вычисление суммы по всем возбужденным состояниям с Φ полученными методом			Вибронная теория	Эксперимент
		ППДП/2 [106]	неэмп. [116]*	ППДП/2 [128]	ППДП/2 [114]	ППДП/С [109]	неэмп. [26]**	ППДП/2 [114]	
A _{1g}	3026	1	1	1	1	1	1	1	1
A _{1g}	1630	0,1	0,24	0,2	0,12	0,30	0,18	0,53	0,30
A _{1g}	1342	1,36	1,35	1,65	1,04	0,60	0,46	0,62	0,53
B _{1g}	3403	0,59	0,92	0,98	0,57	0,97	0,38	0	0,2
B _{1g}	1220	0,03	0	0	0	0,01	0	0	0

*) Неэмпирический расчет в биэкспоненциальном базисе с поляризующими функциями.

♦♦) Неэмпирический расчет в базисе ОСТ-4-31Г.

Изменения интенсивности линий КР и ИК и спектроскопических признаков сопряжения двойных связей $C=C$ и $C=O$ при плавном изменении угла поворота θ вокруг связи $C-C$ рассчитаны в [129] методом ППДП/2; полученные в [129] результаты (с учетом данных других авторов) представлены на рис. 3. Доступность для расчета систем с любым заданным углом θ значительно расширяет возможности, даваемые экспериментом. Другие примеры расчетов интенсивности приведены в работах [130—134].

Из приведенных выше данных видно многообразие методов, которые использовались для расчетов интенсивности линий КР. Сопоставление результатов для этилена, полученных разными способами (см. табл. 7), показывает, что в большинстве случаев достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментом; для отдельных линий отмечались расхождения с опытом в 2—4 раза, но такая точность достаточна для качественного анализа экспериментальных данных. При подобных сопоставлениях нужно иметь в виду, что результаты расчета за счет неточности положенной в их основу формы колебания атомов могут меняться в 2—3 раза.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доступность для расчета электронных волновых функций и энергии возбужденных молекул в схемах ЛКАО делает возможным привлечение методов МО при изучении практически любых молекулярно-оптических явлений; в числе их можно отметить и такие, которые стали изучаться лишь в последние годы, например, раман-индуцированный эффект Керра, раман-оптическую активность, одновременные электронные (или колебательные) переходы в компонентах смеси, биения во вторичном излучении света молекулами, связанные с интерференцией электронных состояний, нелинейные оптические явления, проявления ангармонического взаимодействия мод и неадиабатичности и т. д.

В принципе для несложных молекул, комплексов, ионов, радикалов, молекулярных кристаллов можно предсказать общий вид (и дать интерпретацию) спектров поглощения и излучения и составить суждение о зависимости спектров от конформации, от начального электронного состояния или от дополнительных возмущений. Вместе с тем можно уточнить и дополнить сведения о силовом поле, определить знаки производных поляризуемости и дипольного момента, оценить частоты ненаблюдаемых переходов, охарактеризовать кривые потенциальной энергии для возбужденных состояний и т. д.

Точность расчетов параметров спектров в настоящее время значительно ниже, чем точность эксперимента, однако она достаточна для решения многих спектроскопических задач; при этом совокупность данных расчета и эксперимента приводит к более полному и достоверному описанию спектра.

Привлечение квантовохимических методов позволяет повысить информативность спектроскопических исследований, раскрыть основы эмпирически установленных закономерностей, связывающих спектры с различными физическими и химическими свойствами молекул, выяснить природу взаимодействия атомных групп в сложных молекулах, опираясь на представления о взаимодействии электронов и ядер.

Дальнейшие успехи в использовании квантовохимических методов в спектроскопии будут, очевидно, тесно связаны с прогрессом в вычислительной технике. Создание быстродействующих машин расширит возможности более полного учета электронной корреляции (в частности, за счет включения высоковозбужденных конфигураций в методе ССП) и сделает возможным отказ от многих упрощений, например, от значительного ограничения величины наборов базисных функций и пренебрежения вкладами d и f атомных орбиталей атомов первых двух периодов, от использования эмпирического подбора некоторых параметров, от ограничения моделями, имитирующими небольшой фрагмент (например, активный центр) сложной молекулы и т. д. С другой стороны, можно рассчитывать на значительный прогресс в изучении молекулярных систем и процессов во временной развертке.

Следует отметить, что в экспериментальной спектроскопии с успехом изучаются соединения, как не содержащие, так и содержащие тяжелые атомы. Между тем последние для большинства квантовохимических методов малодоступны. Накопление опыта параметризации для таких систем несомненно уменьшит разрыв между возможностями экспериментальных и теоретических методов. Вместе с тем можно ожидать дальнейших успехов в области разработки путей учета релятивистских эффектов, которые в некоторых системах могут значительно изменить расположение электронных уровней, вероятности переходов и частоты ω ; влияние этих эффектов очень быстро возрастает с увеличением эффективного заряда ядра и в связи с этим может оказаться, например, сопоставимым с тем, что дает кулоновское взаимодействие и намного большим, чем влияние обычного сопряжения двойных связей.

Прогресс в развитии методов расчета тесно связан со стремлением к более универсальным и более точным, но достаточно компактным вариантам, а с другой стороны — к ограничению элементов субъективности и неопределенности, которые выражаются, например, в выборе варианта расчетного метода, приводящего к наилучшему результату при решении конкретной задачи, в адаптации параметров и введении типовых поправок. Между тем за счет этих элементов применение даже неэмпирических методов оказывалось далеко не свободным от эмпиризма.

Альтернативы приближению ЛКАО, которые напоминают об условности обычных схем, представляют большой интерес, но пока в этом направлении достигнуты довольно скромные успехи, которые лимитируются несовершенством предложенных схем и большими затратами машинного времени.

Имея в виду весь изложенный материал, можно в заключение сказать, что сочетание методов экспериментальной спектроскопии и квантовой химии значительно повышает эффективность исследований строения молекул и механизма химических процессов и расширяет возможности практических применений спектроскопии в химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: 1972, гл. 2.
2. Roothaan C. C. Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 69, 1960, v. 32, p. 179.
3. Pople J. A., Santry D. P., Segal G. A. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. S129.
4. Pople J. A., Segal G. A. Ibid., 1965, v. 43, p. S136.
5. Pople J. A., Segal G. A. Ibid., 1966, v. 44, p. 3289.
6. Santry D. P., Segal G. A. Ibid., 1967, v. 47, p. 158.
7. Pople J. A., Beverige D. L., Dobosh P. A. Ibid., 1967, v. 47, p. 2026.
8. Dewar M., Haselbach E. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 590.
9. Bodor N., Dewar M., Harget A., Haselbach E. Ibid., 1970, v. 92, p. 3855.
10. Bingham R. C., Dewar M., Lo D. H. Ibid., 1975, v. 97, p. 1285.
11. Del Bene J., Jaffe H. H. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1807.
12. Kuehnlenz G., Jaffe H. H. Ibid., 1973, v. 58, p. 2238.
13. Warshel A., Karplus M. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5612; 1974, v. 96, p. 5677.
14. Sachs E. S., Hinze J. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3393.
15. Абаренков И. В. Методы квантовой химии. Черногловка, 1979, с. 125.
16. Pyykkö P. In Advances in Quantum Chemistry. Ed. Löwdin P. O. N.—Y.: Acad. Press, 1978, v. 11, p. 354.
17. Johnson K. H. Ann. Rev. Phys. Chem., 1975, v. 26, p. 39.
18. Шорыгин П. П., Попов Е. М. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 1429.
19. Шорыгин П. П., Попов Е. М. ДАН СССР, 1962, т. 146, с. 1132.
20. Шорыгин П. П. Опт. и спектр., 1966, т. 21, с. 381.
21. Schlegel H. B., Wolfe S., Bernardi F. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 3632; 1977, v. 67, p. 4181, 4194.
22. Pacansky J., Wahlgren U., Bagus P. S. Theor. Chim. Acta, 1976, v. 41, p. 301.
23. Wahlgren U., Pacansky J., Bagus P. S. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2874.
24. Ha T.-K., Blom C. E., Günthard H. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 70, p. 473.
25. Dewar M. J., Ford G. P. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1685, 7823, 8343.
26. Blom C. E., Altona C. Mol. Phys., 1977, v. 34, p. 177, 557.
27. Blom C. E., Altona C. Ibid., 1976, v. 31, p. 1359, 1377.
28. Blom C. E., Otto L. P., Altona C. Ibid., 1976, v. 32, p. 1137.
29. Kozmutza K., Pulay P. Theor. Chim. Acta, 1975, v. 37, p. 67.
30. Panchenko Yu. N., Pulay P., Török F. J. Mol. Struct., 1976, v. 34, p. 283.
31. Grofcsik A. Ibid., 1979, v. 56, p. 277.
32. Попов Е. М., Хоменко А. Х., Шорыгин П. П. Изв. АН СССР, сер. хим. 1965, стр. 51.
33. Bock C. W., George P., Trachtman M. J. Mol. Spectr., 1979, v. 78, p. 248; 1980, v. 80, p. 1131.
34. Colthup N. B., Orloff M. K. Spectrochim. Acta, 1974, v. 30a, p. 425.
35. Juchnovski I. N., Dimitrova J. S., Kaneti J. Изв. Вълг. АН, 1979, v. 12, p. 97.
36. Kucharski S. A., Czuchajowski L. Z. phys. Chem., 1980, B. 261, S. 796.
37. Pulay P., Török F. J. Mol. Struct., 1975, v. 29, p. 239.
38. Botschwina P., Nachbaur E., Rode B. M. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 41, p. 486.
39. Hamada Y., Tsuboi M., Umeyama H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 48.
40. Schmiedekamp A., Bock C. W., George P. J. Mol. Struct., 1980, v. 67, p. 107.
41. Dewar M. J., McKee M. L. Ibid., 1980, v. 68, p. 105.
42. Marmar E., Pouchan C., Chaillat M. J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1979, v. 76, p. 1125.
43. Yoshioka Y., Goddard J. D., Schaefer H. F. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 1855.
44. Botschwina P., Haertner H., Sawodny W. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 74, p. 156.
45. Lewis T. P., Levin I. W. Theor. Chim. Acta, 1970, v. 19, p. 55.
46. Seydewitz H. H., Schmid E. D. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3486.
47. Smit W. M., van Dam T. Ibid., 1980, v. 72, p. 3658.
48. Sugawara Y., Hamada Y., Hirakawa A. Y. Chem. Phys., 1980, v. 50, p. 105.
49. Werner H., Reinsch E. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 78, p. 311.
50. Bunnell J., Crafford B., Ford T. J. Mol. Struct., 1980, v. 61, p. 383.
51. Brownlee R. T. C., Munday J., Topsom R. D., Katritzky A. R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 69, p. 349.
52. Jalsovszky G., Pulay P. Kem. közl., 1976, v. 46, p. 430.
53. Liu B., Sando K. M., North C. S., Friedrich H. B., Chipman D. M. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 1425.
54. Kroto H. W., Santry D. P. Ibid., 1967, v. 47, p. 792.
55. Pulay P., Fogarasi G., Boggs J. Ibid., 1981, v. 74, p. 3999.
56. Huzinaga S. Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 866, 1961, v. 122, p. 131.
57. Huzinaga S. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 3971.
58. Hirao K., Nakatsiyi H. Ibid., 1973, v. 59, p. 1457.

59. Hirao K., *Ibid.*, 1974, v. 60, p. 3215.
60. Pople J. A., Nesbet R. H. *Ibid.*, 1954, v. 22, p. 571.
61. Dewar M. J., Hashmall J. A., Venier C. G. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1953.
62. Langlet J., Matrieu J. P. Theor. Chim. Acta, 1974, v. 33, p. 307.
63. Kirby G. H., Miller K. J. Mol. Struct., 1971, v. 8, p. 373.
64. Fratev F. *Ibid.*, 1976, v. 30, p. 217.
65. Zahradnik P., Leška J. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 41, p. 293.
66. Zahradnik P., Leška J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1977, v. 42, p. 2060.
67. Gustav K., Sühnel J. Z. Chem., 1980, B. 20, S. 283.
68. Dewar M. J., Olivella S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1979, v. 75, p. 829.
69. Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. In: Advances in Quantum Chemistry. Ed. Löwdin P. O. N. Y.: Acad. Press, 1975, v. 9, p. 69.
70. Jao T. C., Beebe N. H. F., Person W. B., Sabin J. R. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 26, p. 474.
71. John I. C., Bacskay G. B., Hush N. S. Chem. Phys., 1980, v. 51, p. 49.
72. Борисова Н. П., Бокачева Л. П. Вестн. Ленинградск. ун-та, физика, химия, 1974, № 4, p. 36.
73. Römelt J., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. Chem. Phys., 1981, v. 54, p. 147.
74. Dewar M. J., Haddon R. S., Suck S. H. Chem. Commun., 1974, p. 611.
75. Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П., Аникин Н. А. Опт. спектр., 1978, т. 44, с. 913.
76. Akaba R., Tokumaru K., Kobayashi T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1993.
77. Baraldi I., Bruni M. C. Gaz. Chim. Ital., 1979, v. 109, p. 595.
78. Nascimento M., Goddard W. Chem. Phys., 1980, v. 53, p. 251, 265.
79. Годик В. А., Коноплев Г. Г., Родионов А. Н., Шигорин Д. Н. Ж. физ. хим., 1980, т. 54, с. 3004.
80. Schwenzer G. M., O'Neil S. V., Schaefer H. F. III, Baskin C. P., Bender C. F. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2787.
81. Hudis J. A., Ditchfield R. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 77, p. 202.
82. Zamani-Khamiri O., McIntyre E. F., Hameka H. F. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 5906.
83. D'Agostino J. T., Jaffe H. H. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3383.
84. Braverman S., Cohen D., Reisman D., Basch H. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 6556.
85. Lightner D. A., Gawronski J. K., Bouman T. D. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 5749.
86. Burshtein K. Ja., Serebryakov E. P. Tetrahedron, 1978, v. 31, p. 3233.
87. Richardson F. S., Cox N. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1975, p. 1240.
88. Martin R. L. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 1852.
89. Srivastava S. K., Mishra P. C. J. Mol. Struct., 1980, v. 68, p. 183.
90. Тищенко Ю. А., Орловская Л. В., Данилова В. И. Изв. вузов. Физика, 1980, т. 23, № 3, 132.
91. Buenker R. J., Peyerimhoff S. D., Peric M. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 42, p. 383.
92. Peric M., Buenker R. J., Peyerimhoff S. D. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 1533.
93. Peric M., Buenker R. J., Peyerimhoff S. D. *Ibid.*, 1977, v. 55, p. 3664.
94. Pauzat F., Levy B., Millie Ph. Mol. Phys., 1980, v. 39, p. 375.
95. Roche M., Jaffe H. H. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1193.
96. Хаустова В. И., Данилова В. И. Изв. вузов. Физика, 1978, № 5, с. 122.
97. Ziegler L., Albrecht A. C. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3558.
98. Strickler S. J., J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 2149.
99. Ohno K. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 64, p. 560.
100. Merienne — Lajore M. F., Trommsdorff H. P. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3791.
101. Шорыгин П. П., Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1697.
102. Tang J., Albrecht A. C. Raman Spectroscopy, N. Y. Plenum Press, 1970, v. 2, p. 33.
103. Крушинский Л. Л., Шорыгин П. П. Опт. спектр., 1965, т. 19, с. 562.
104. Hush N. S., Williams M. L. Theor. Chim. Acta, 1972, v. 26, p. 141.
105. Bleckmann P. Z. Naturforsch., 1974, B. 29a, S. 1485.
106. Bleckmann P., Wiegeler W. J. Mol. Struct., 1977, v. 42, p. 227.
107. Yamada H. Kwansei Gakuin University Annual Studies, 1972, v. 21, p. 95.
108. Shinoda H., Miyazaki T. Chem. Letters, 1973, p. 563.
109. Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П. Теоретическая спектроскопия: М.: Изд. АН СССР, 1977, с. 47.
110. Svendsen E. N. J. Mol. Struct., 1978, v. 50, p. 195.
111. Kolos W., Wolniewicz L. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 1426.
112. Tang J., Albrecht A. C. *Ibid.*, 1968, v. 49, p. 1144.
113. Shinoda H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 1777.
114. Shinoda H. *Ibid.*, 1976, v. 49, p. 1267.
115. Murrell J. N., Pople J. A. Proc. Phys. Soc., 1956, v. A69, p. 245.
116. Komornicki A., McIver J. W. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2014.
117. Shorygin P. P. Pure Appl. Chem., 1962, v. 4, p. 87.
118. Hameka H. F., Svendsen E. N. Int. J. Quantum Chem., 1977, v. 11, p. 129.

119. *Svendsen E. N., Stroyer-Hansen T.* Theor. Chim. Acta, 1977, v. 45, p. 53.
120. *Svendsen E. N., Stroyer-Hansen T., Tangaa J. J.* Mol. Spectr. 1979, v. 77, p. 244.
121. *Svendsen E. N., Tangaa J. J.* Raman Spectr., 1978, v. 7, p. 268.
122. *Ветчинкин С. И., Уманский И. М., Бахрах В. Л., Стенухович А. Д.* Опт. спектр., 1980, т. 48, с. 49.
123. *Шорыгин П. П., Крушинский Л. Л.* Там же, 1964, т. 17, с. 551.
124. *Warshel A., Dauber P. J.* Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 5477.
125. *Jalsovsky G., Pulay P. J.* Mol. Struct., 1975, v. 26, p. 277.
126. *Pulay P., Ruoff A., Sawodny W.* Mol. Phys., 1975, v. 30, p. 1123.
127. *Nelander B., Ribbegard G. J.* Mol. Struct., 1974, v. 20, p. 325.
128. *Spiekermann M., Bougeard D., Oelichmann H.—J., Schrader B.* Theor. Chim. Acta, 1980, v. 54, p. 301.
129. *Schrader B., Bougeard D., Niggemann W.* Computational Methods in Chemistry. N. Y.: Plenum Press, 1979.
130. *Svendsen E. N.* Dissertation, Department of Chemistry, Odense University, Odense, Denmark, 1980.
131. *Wiegeler W., Bleckmann P. J.* Mol. Struct., 1980, v. 66, p. 273.
132. *Лурье Ф. С., Фролов Ю. Л.* сб. 9-й Международный симпозиум по химии соединений серы, Рига, 1980, с. 244.
133. *Sadley J.* Pol. J. Chem., 1980, v. 54, p. 991.
134. *Schmid E. D., Topson R. D.* J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1628.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва.