

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. КОВНЕР и Л. М. СВЕРДЛОВ

**ПРОСТОЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ  
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 31 XII 1947)

§ 1. Айринг, Фрост и Туркевич<sup>(1)</sup>, а затем Айринг, Уолтер и Кимболл<sup>(2)</sup> формулировали линейные соотношения между спин-функциями, соответствующими триплетным состояниям молекул. С их помощью возможно построение ряда канонических (линейно независимых) структур. Однако изложенное ниже непосредственное обобщение графического правила Румера для синглетов на случай триплетов

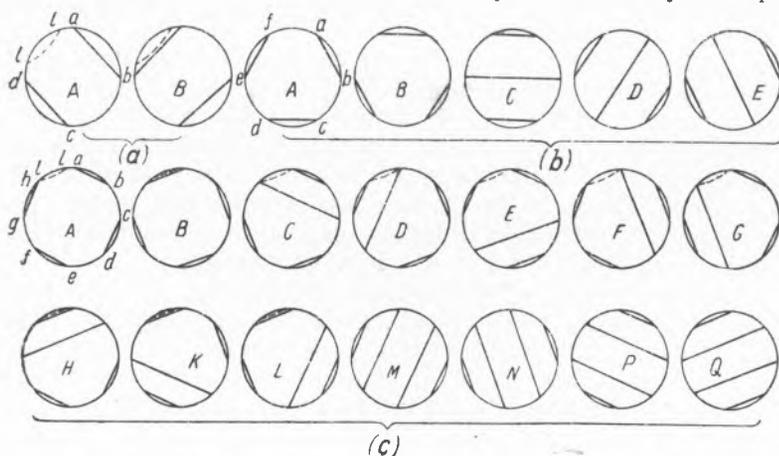


Рис. 1

позволяет значительно проще построить канонический ряд, в особенности при большом числе электронов, и сводится к следующим правилам:

I. Построить на кругах все синглетные канонические структуры по правилу Румера.

II. Если число  $r$  растянутых штрихов в структуре четно и не равно нулю, то такую структуру отбросить.

III.  $r=0$ , число  $n$  атомов на круге не делится на 4. Все нерастянутые штрихи распарить („триплетизировать“).

IV.  $r$  нечетно и  $n$  не делится на 4. Все растянутые и нерастянутые штрихи распарить, за исключением нерастянутых штрихов, расположенных в единственном числе по одну сторону от растянутого штриха.

V.  $r$  нечетно или  $r=0$ ,  $n$  делится на 4: а) растянутые штрихи распарить; б) затем нанести на круг две новых точки между первым и последним атомами и соединить их штрихом ( $l-l$ ). К полученной структуре применить правила II, III, IV.

Примеры. 1.  $n=4$  (рис. 1, *a*). По правилам Vб и III распариваются штрихи  $ab$  и  $cd$  и по правилам Vб и IV штрих  $ad$  распаривается, а  $bc$  нет. Мы нашли 3 канонические триплетные структуры.

2.  $n=6$  (рис. 1, *b*). По правилу III в структурах *A* и *B* распариваются все штрихи. По правилу IV распариваются штрихи  $bc$ ,  $ad$ ,  $cf$  в структурах *C*, *D*, *E*. В этом случае получаем 9 триплетных структур Скляра<sup>(3)</sup>.

3.  $n=8$  (рис. 1, *c*). По правилам Vб и III и Vб и IV в структурах *A* и *B* поочередно распариваются все штрихи. По правилу Va в структурах *C—L* распариваются растянутые штрихи (по одному). По правилу II структуры *M*, *N*, *P*, *Q* отбрасываются. По правилу Vб и IV в структурах *C* и *D* распариваются все 3 нерастянутых штриха, в структурах *E*, *F*, *G* — по два ( $ab, gh$ ;  $ef, gh$ ;  $ab, cd$ ) и по правилу Vб и II структуры *H*, *K*, *L* теперь отбрасываются. Мы находим 28 канонических триплетных структур. Аналогичным путем можно найти 90 структур для  $n=10$  и т. д. Как известно, число канонических триплетных структур принимает значения 3, 9, 28, 90, ... для  $n=4, 6, 8, 10, \dots$ <sup>(3)</sup>.

§ 2. Для вычисления матричных элементов вида<sup>(3)</sup>  $U_{ik}(Q - W) + V_{ik}\alpha$  в вековом уравнении, определяющем триплетные энергетические уровни молекулы, можно воспользоваться методом циклов<sup>(1,2)</sup>. Однако практически оказался более удобным и простым метод „островов“ Паулинга<sup>(4)</sup>, который следующим образом может быть обобщен на случай триплетов.

В структурной формуле молекулы следует обозначить атомы в таком порядке, чтобы построенные при этом обозначении структуры переходили друг в друга для всех операций соответствующей группы симметрии. Далее следует выписать все имеющиеся пары соседних атомов и определить коэффициенты при соответствующих обменных интегралах (обменными интегралами для электронов несоседних атомов обычно пренебрегают). Разумеется, те же атомы в структурах, нанесенных на круги, могут и не быть соседними.

Для вычисления  $U_{ik}$  и  $V_{ik}$  строят на кругах суперпозиционные диаграммы Паулинга с тем, однако, отличием, что в случае триплетов последние могут содержать, помимо „островов“, еще „полуострова“ ( $\alpha \setminus \setminus \setminus \alpha$ ) и „полюсы“ ( $\cdot \alpha$ ). С помощью суперпозиционных диаграмм  $U_{ik}$  и  $V_{ik}$  определяются по следующим правилам:

I.

$$U_{ik} = 2^{-\frac{n}{2} + i + h + q} \varphi(h),$$

где  $n$  — число электронов,  $i$  — число „островов“;

$$q = \begin{cases} 1, & P=2 \\ 0, & P=0, 1 \end{cases} \quad P \text{ — число „полюсов“}. \quad h = \begin{cases} 1, & l \text{ — четное число, } l \neq 0 \\ H, & l \text{ — нечетное число} \\ 0, & l = 0. \end{cases}$$

Здесь  $l$  — число отрезков в „полуострове“,  $H$  — число „полуостровов“,  $H \neq 1$ .

$$\varphi(h) = \begin{cases} 1, & h=0, 1 \\ 0, & h > 1 \end{cases}$$

II.

$$V_{ik} = 2^{-\frac{n}{2} + i + h + q} \sum_{\lambda} f_{\lambda}^{ik}(p).$$

1.  $l=0, 2, 4, \dots$

а) Один из рассматриваемых атомов принадлежит „острову“, а другой — другому „острову“, „полуострову“ или „полюсу“:

$$p=0, \quad f_{\lambda}^{ik}(p) = -\frac{1}{2}.$$

б) Рассматриваемые атомы принадлежат одному „острову“ или „полуострову“. Тогда  $p$  равно числу отрезков, которые надо пройти от одного атома к другому:

$$\begin{aligned} \text{При } p=1, 3, 5, \dots \quad f_{\lambda}^{ik}(p) &= 1; \\ \text{при } p=2, 4, 6, \dots \quad f_{\lambda}^{ik}(p) &= -2. \end{aligned}$$

в) Рассматриваемые атомы принадлежат различным „полуостровам“ или „полюсам“:

$$\begin{aligned} \text{При } p=1, 3, 5, \dots \quad f_{\lambda}^{ik}(p) &= -1; \\ \text{при } p=2, 4, 6, \dots \quad f_{\lambda}^{ik}(p) &= 0. \end{aligned}$$

При определении  $p$  в этом случае свободный промежуток между атомами тоже учитывается.

2.  $l=1, 3, 5, \dots$

а) Рассматриваемые атомы принадлежат различным „полуостровам“:

$$\begin{aligned} \text{При } p=1, 3, 5, \dots \quad f_{\lambda}^{ik}(p) &= \frac{1}{2}; \\ \text{при } p=2, 4, 6, \dots \quad f_{\lambda}^{ik}(p) &= -\frac{1}{2}. \end{aligned}$$

б) Рассматриваемые атомы не принадлежат различным „полуостровам“:

$$f_{\lambda}^{ik}(p) \equiv 0.$$

Настоящие правила могут быть легко проверены путем составления спин-функций для триплетных структур молекул и последующего интегрирования по спин-переменным<sup>(5)</sup>. Применяя наши правила к бензолу, найдем уравнение Скляра<sup>(3)</sup>. Иллюстрировать их можно на примере фульвена, триплетные структуры которого следующие:

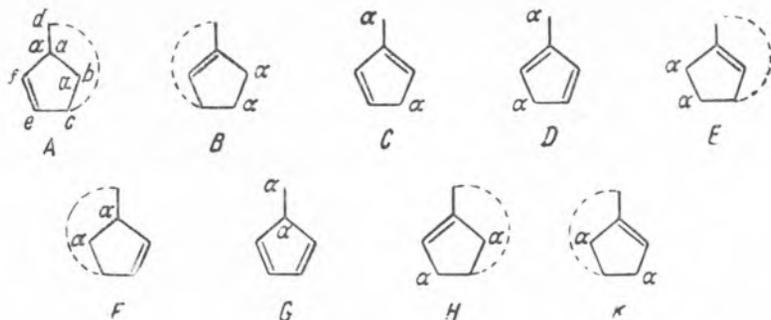


Рис. 2

Замечая, что пары соседних атомов будут  $ab, bc, ce, ef, af, ad$ , вычислим некоторые матричные элементы.

1.  $AA$ .  $n=6, i=2, P=2, q=1, l=0, h=0, \varphi(h)=1; U_{AA}=1$ .
- $f \parallel \begin{array}{l} \alpha \cdot a \\ \alpha \cdot b \\ e \parallel \begin{array}{l} // c \\ d \end{array} \end{array}$
- По правилу II, 1, в:  $f_{ab}^{AA} = -1$ ;
- по правилу II, 1, а:  $f_{bc}^{AA} = f_{ce}^{AA} = f_{af}^{AA} = f_{ad}^{AA} = -\frac{1}{2}$ ;
- по правилу II, 1, б:  $f_{ef}^{AA} = 1; V_{AA} = -2$ .
2.  $AB$ .  $n=6, i=0, P=1, q=0, l=4, h=1, \varphi(h)=1; U_{AB} = \frac{1}{4}$ .
- $\begin{array}{l} \alpha \\ \cdot \alpha \\ \alpha \end{array}$
- По правилу II, 1, в:  $f_{ab}^{AB} = f_{bc}^{AB} = -1$ ;
- по правилу II, 1, б:  $f_{ce}^{AB} = -2, f_{ef}^{AB} = f_{af}^{AB} = f_{ad}^{AB} = 1; V_{AB} = -\frac{1}{4}$ .
3.  $AC$ .  $n=6, i=1, P=0, q=0, l=1, h=2, \varphi(h)=0; U_{AC} = 0$ .
- $\parallel \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha \\ \alpha \end{array}$
- По правилу II, 2, б:  $f_{ab}^{AC} = f_{ce}^{AC} = f_{ef}^{AC} = f_{af}^{AC} = 0$ ;
- по правилу II, 2, а:  $f_{bc}^{AC} = f_{ad}^{AC} = \frac{1}{2}$ .  $V_{AC} = 1$ , и т. д.

Расчет триплетных уровней может оказаться полезным для определения энергии возбуждения молекулы в бирадикальное состояние, а также для анализа спектров в случае, например, снятия интеркомбинационного запрета. Условия возникновения таких переходов были сформулированы Германом<sup>(6)</sup>.

В ближайшей работе мы надеемся дать полную интерпретацию спектра фульвена на основе расчета его по обоим методам —  $HLSP$  и молекулярных орбит.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
27 X 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Eyring, A. Frost and S. Turkevich, J. Chem. Phys., **1**, 777 (1933).  
<sup>2</sup> H. Eyring, J. Walter and G. Kimball, Quantum Chemistry, 1944, p. 238.  
<sup>3</sup> A. L. Sklar, J. Chem. Phys., **5**, 669 (1937). <sup>4</sup> L. Pauling, ibid., **1**, 280 (1933).  
<sup>5</sup> М. Е. Дяткина, А. А. Жуховицкий и Я. К. Сыркин, Усп. хим., **9**, 1046 (1940). <sup>6</sup> В. Л. Герман, ДАН, **48**, № 4 (1945).