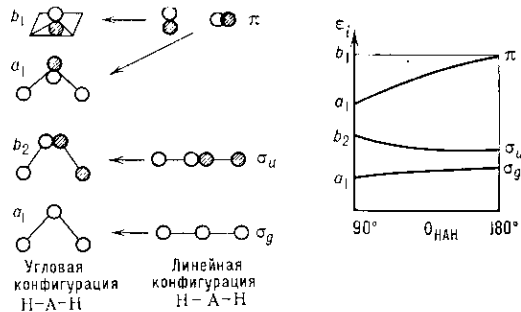


ближённое значение потенциала ионизации электрона, занимающего i -ю МО. В эксперим. исследованиях наблюдается последовательность (по энергиям) ионизованных состояний. Теорема Купменса позволяет приблизительно интерпретировать эту последовательность как отрыв электронов с последовательных МО. Теорему Купменса используют при интерпретации эксперим. данных фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Процесс возбуждения электрона можно рассматривать и как переход электрона с заполненной МО на вакантную. В этом случае для оценки энергии возбуждения $\Delta \epsilon_{\text{возб}}$ можно использовать соотношение $\Delta \epsilon_{\text{возб}} \approx -\epsilon_i - \epsilon_a$, где ϵ_i — энергия заполненной МО, а ϵ_a — энергия вакантной МО. Такой подход используется при интерпретации спектров электронного возбуждения, оже-спектров и т. д.

Качеств. представления о структуре МО (т. н. узловой структуре) лежат в основе мн. теорий формы молекул и протекания хим. реакций. Наиб. известной теорией качеств. формы молекул в приближении МО является теория Уолша, в основу к-рой положено соотношение $\delta \epsilon / \delta \theta \approx \partial (\sum_i \epsilon_i) / \partial \theta$, где θ — валентный угол молекулы. Для предсказания формы молекул необходимо знать, как зависит энергия МО от внутр. координат: если сумма энергий МО при изгибании линейной молекулы будет понижаться, то её устойчивая конфигурация угловая, причём угол θ может быть рассчитан (рис.).



Протекание хим. реакций качественно объясняют на основе метода МО в рамках правил Вудворда — Гоффмана, правил Пирсона, метода Фукуи и др.; наиболее часто используют правила Вудворда — Гоффмана. Применяя эти правила, строят корреляц. диаграммы хим. реакций, для этого: выделяют хим. связи и орбитали, к-рые наиболее сильно изменяются в ходе реакции; задав путь сближения реагентов или отд. связей при внутримолекулярных реакциях в направлении формирования ожидаемой структуры переходного состояния, классифицируют МО реагентов и продуктов по свойствам симметрии, присущей выбранной структуре переходного состояния; устанавливают соответствие между МО реагентов и продуктов в рамках выбранной классификации орбиталей по симметрии. При этом учитывают оси и плоскости симметрии, проходящие через рвущиеся и образующиеся в ходе реакции связи. Если в процессе хим. реакции все заполненные МО реагентов переходят в заполненные МО продуктов в осн. состоянии (сохраняется орбитальная симметрия), то данная реакция наз. разрешённой. Если в процессе такой реакции происходит пересечение уровней заполненных и вакантных МО реагентов и продуктов, то реакция наз. запрещённой.

Рассмотрение протекания хим. реакций на основе правил Вудворда — Гоффмана носит качеств. характер, запрет по симметрии не означает невозможности протекания реакции в данном электронном состоянии. Однако запрещённые по симметрии реакции имеют вы-

сокие потенц. барьеры или включают промежуточное образование радикалов (или ионов). Реакции же, разрешённые по симметрии в осн. состоянии, имеют, как правило, низкие потенц. барьеры или не имеют их совсем.

Последоват. решение ур-ний Хартри — Фока — Рутана на ЭВМ лежит в основе неэмпирич. методов К. х. Однако вычисление волновых ф-ций и энергий в приближении Хартри — Фока — Рутана сопряжено со значит. трудностями, т. к. число интегралов, описывающих межэлектронное отталкивание, при увеличении размеров молекулярной системы растёт как N^4 , где N — число базисных ф-ций. Поэтому для сложных систем применяют полуэмпирич. методы, в к-рых большая часть интегралов заменяется экспериментально полученными данными (потенциалы ионизации и сродство к электрону атома). Эти методы были распространены в ранних квантовомеханич. исследованиях.

Приближение Хартри — Фока — Рутана во мн. случаях даёт большие погрешности (напр., отрицат. значение энергии связи для F_2 , неправильную симметрию для осн. электронного состояния молекулы C_2 , неправильный знак для дипольного момента CO; приводит к неправильной последовательности ионизованных состояний молекул F_2 , N_2 и т. д.). Для устранения недостатков этого метода учитывают энергии корреляции электронов, что позволяет определить отклонение идеализированной одноэлектронной модели от реальной.

Для учёта энергии корреляции электронов в неэмпирич. расчётах чаще всего используют два подхода: метод конфигурац. взаимодействия и теорию возмущений. В методе конфигурац. взаимодействия волновая ф-ция записывается в виде линейной комбинации слейтеровских детерминантов Ψ_k , отвечающих разным заполнениям МО:

$$\Psi_{\text{полн}} = \sum_{k=1}^M A_k \Psi_k,$$

где M — число учитываемых конфигураций. Волновые ф-ции при таком подходе находят при решении электронной части ур-ния Шрёдингера вариационным методом. В теории возмущений точные решения ур-ния Шрёдингера $\hat{H}\psi = \mathcal{E}\psi$ ищутся на основе известных решений ур-ния Шрёдингера $H^{(0)}\psi^{(0)} = \mathcal{E}^{(0)}\psi^{(0)}$ с модельным гамильтонианом $\hat{H}^{(1)}$, к-рый отличается от точного на малое возмущение w ; волновую ф-цию и энергию ищут в виде рядов:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \dots \\ \mathcal{E} &= \mathcal{E}^{(0)} + \mathcal{E}^{(1)} + \mathcal{E}^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

В квантовомех. расчётах за $\hat{H}^{(0)}$ выбирают гамильтониан Хартри — Фока — Рутана, а за возмущение w — оператор, описывающий электронную корреляцию. Оба эти метода позволяют, в принципе, получать практически точные решения нерелятивистского ур-ния Шрёдингера.

Прогресс в вычислит. технике стимулировал развитие неэмпирич. методов К. х., в т. ч. методов, учитывающих энергию электронной корреляции. Высокая точность неэмпирич. расчётов мн. молекулярных характеристик позволила изучать свойства молекул независимо от эксперимента, что привело к ряду принципиально новых результатов. Так, одним из неопровержимых постулатов считалось представление о том, что макс. валентность атома углерода равна 4 и, следовательно, в соединениях с одновалентными лигандами его координац. число равно 4. Однако с помощью неэмпирич. расчётов П. Р. Шлейер (P. R. Schleyer; 1982—83) предсказал существование стабильных молекул CLi_5 и CLi_6 , к-рые позднее были экспериментально обнаружены. С помощью расчётов было открыто большое число структурно-нежёстких молекул, в к-рых обнару-