

УДК 539.192

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2002 В.Е.Крикунова*, Г.Б.Литинский**, Ю.Ф.Педаш

В работе предложена модификация модели свободных электронов, пригодная для качественного описания электронной структуры линейных гетерозамещенных сопряженных молекул. Гетероатом в этой модели моделируется с помощью δ -образного потенциала, а поправки к уровням энергии незамещенной молекулы (одномерной потенциальной ямы) получаются в аналитическом виде – с помощью теории возмущений первого порядка. В рамках этой модели исследована зависимость сдвигов энергий оптических переходов в цепочечных молекулах типа полиенов в зависимости от длины цепи, характера и места расположения гетероатома. Сравнение полученных выражений с формулами первого порядка теории возмущений в методе Хюккеля для трехатомной молекулы обнаруживает их полное совпадение.

Модель свободных электронов (МСЭ) является простейшей квантовой моделью и достаточно широко используется в физике твердого тела [1] и квантовой химии [2,3] для качественного описания электронных свойств металлов, спектров сопряженных систем, электрических свойств молекул и пр. Простота математического аппарата и наглядность этой модели делает ее особенно полезной при изложении многих важнейших квантовых понятий, таких, например, как зависимость длины волны поглощения от числа атомов в сопряженных молекулах.

В этой работе мы рассмотрим простое обобщение МСЭ, полезное при качественной интерпретации спектральных свойств гетероатомных сопряженных молекул.

В стандартной модели свободных электронов движение микрочастиц происходит в одномерной прямоугольной потенциальной яме шириной a с бесконечными стенками:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0, \quad x > a \\ 0, & 0 \leq x \leq a \end{cases} \quad (1)$$

Уровни энергии частицы в яме:

$$E_n = (h^2 / 8ma^2)n^2 = \varepsilon n^2 \quad (2)$$

где $\varepsilon = h^2 / 8ma^2$ – энергия основного состояния, а нормированные волновые функции (ВФ) имеют вид:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad (3)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ – целые положительные (квантовые) числа.

Сопряженная цепочечная молекула, состоящая из N одинаковых атомов, моделируется одномерной потенциальной ямой протяженностью $a = (N+1)l$, где l – длина связи (расстояние между атомами в молекуле). Такой выбор параметра a обеспечивает качественное соответствие ВФ модели реальным ВФ, имеющим максимумы электронной плотности на атомах.

Гетероатом в МСЭ можно моделировать, изменяя “рельеф” дна ямы, причем более электроотрицательный атом соответствует углублению, а менее электроотрицательный – “холму”, расположенному в соответствующем месте потенциала (1).

Простейший потенциал, имитирующий такой “холм” или “яму” в точке $x = b$ – это дельта-функция Дирака:

$$V(x) = A\delta(x - b), \quad (4)$$

* Полтавская сельскохозяйственная академия

** Харьковский институт танковых войск при НТУ “ХПИ”

где $A \sim (\chi_0 - \chi_R)$ – разность электроотрицательностей атомов цепочки (χ_0) и гетероатома (χ_R). При этом $A > 0$ соответствует *менее электроотрицательному* гетероатому, а $A < 0$ – *более электроотрицательному*. Точное решение задачи для движения частицы в потенциале “прямоугольная яма + δ -образный потенциал” [4] достаточно громоздко. Значительно более простым и наглядным методом оценки положения энергетических уровней электрона в такой гетероатомной молекуле является использование *теории возмущений*.

Действительно, рассматривая потенциал (4) как возмущение исходной задачи с потенциалом (1), зная невозмущенные уровни энергии (2) и ВФ (3), можно очень просто вычислить поправки первого порядка к уровням энергии по формуле:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_1 | V | \psi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x) V(x) \psi_n(x) dx = \frac{A}{a} \sin^2(n\pi b/a). \quad (5)$$

Таким образом, в первом приближении уровни энергии гетероатомной молекулы имеют вид:

$$E_n' = E_n^{(1)} = \varepsilon n^2 + \frac{A}{a} \sin^2(n\pi b/a) \quad (6)$$

и зависят от природы (разницы электроотрицательностей A) гетероатома и места его расположения в молекуле (b).

Применим формулу (6) для оценки сдвигов энергий оптических переходов в цепочечных молекулах типа полиенов при гетерозамещении одного или нескольких атомов. Чтобы получить зависимость эффекта от длины цепи, вынесем полное число атомов N из ε и A/a :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon'}{(N+1)^2}, \quad \frac{A}{a} = \frac{A'}{N+1}, \quad (7)$$

где $\varepsilon' = h^2/8ml^2$, $A' = A/l$ – не зависят от N .

Для одноэлектронного перехода между энергетическими уровнями m и n при условии, что гетероатом находится на k -ом узле сопряженной цепи величина энергии перехода, согласно (6) равна:

$$\Delta E_{mn}[k] = \frac{\varepsilon'(m^2 - n^2)}{(N+1)^2} + \frac{A'}{N+1} \sin\left(\frac{\pi k(m+n)}{N+1}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi k(m-n)}{N+1}\right). \quad (8)$$

Наличие второго, третьего и т.д. гетероатомов, в силу аддитивного характера возмущения, приведет к появлению в формуле (8) дополнительных слагаемых, аналогичных по структуре второму члену в (8).

Рассмотрим несколько примеров использования формулы (8).

1. N – четное число.

Переход происходит с $m = N/2$ -го на $n = (N+2)/2$ -ой уровень так, что $m+n = N+1$. Согласно формуле (8) это означает, что независимо от количества и положения гетероатомов в цепи (k), в первом порядке теории возмущений сдвига длинноволнового перехода нет, а сама величина перехода равна его значению в незамещенном полиене:

$$\Delta E_{mn} = \frac{\varepsilon'(m^2 - n^2)}{(N+1)^2} = \frac{\varepsilon'}{N+1}. \quad (9)$$

2. N – нечетное число, гетероатом расположен в центре молекулы. $k = (N+1)/2$.

А) Переход происходит с уровня $m = (N+1)/2$ на $n = (N+3)/2$ (нейтральный радикал или отрицательный ион с замкнутой оболочкой):

$$\Delta E_{mn}[(N+1)/2] = \frac{\varepsilon'(N+2)}{(N+1)^2} + \frac{2A'}{N+1} (-1)^{(N+1)/2}. \quad (10)$$

Б) Переход с $(N-1)/2$ -го на $n = (N+1)/2$ -ой (катион или нейтральный радикал)

$$\Delta E_{mn}[(N+1)/2] = \frac{\varepsilon'N}{(N+1)^2} + \frac{2A'}{N+1} (-1)^{(N+1)/2}. \quad (11)$$

3. N – нечетное число, гетероатом расположен на конце молекулы. $k=1$ или N .
 Формула (8) для случаев А) и В) приобретает вид:

$$\Delta E_{mn}[N] = \frac{\varepsilon'(N+2)}{(N+1)^2} + \frac{A'}{N+1} \left(\cos \frac{2\pi}{N+1} - 1 \right), \quad (12)$$

$$\Delta E_{mn}[N] = \frac{\varepsilon'(N+2)}{(N+1)^2} - \frac{A'}{N+1} \left(\cos \frac{2\pi}{N+1} - 1 \right). \quad (13)$$

Сопоставляя формулы (10) – (13), можно сделать ряд выводов:

Во-первых, зависимость смещений энергий электронных переходов в первом порядке теории возмущений от числа атомов N в гетерополиенах имеет тот же асимптотический вид, что и в незамещенных полиенах:

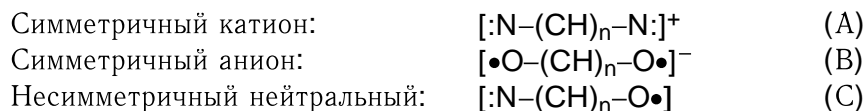
$$\Delta E_{mn} \sim 1/N.$$

Во-вторых, при замещении одинаковыми гетероатомами в катионах и анионах величина ΔE_{mn} смещается в разные стороны.

В-третьих, величина смещения возрастает при смещении гетероатома с края в центр сопряженной молекулы.

Интересное приложение находит формула (8) при оценке спектральных сдвигов в полиметиновых красителях по сравнению с нейтральными полиеновыми радикалами.

Для полиметинов известны три формы, которые можно промоделировать следующим образом:



Молекулы (А) – (С) являются изоэлектронными, а энергия электронных переходов здесь определяется формулой (12), в которой A' следует заменить на:

$2A'$ – в случае молекулы (А);

$2B'$ – в случае (В);

$(A'+B')$ – в случае (С).

При этом электронодонорный и электроноакцепторный характер $:N-$ и $\bullet O-$ групп действует в противоположных направлениях и не изменяет общей зависимости ΔE_{mn} от длины сопряженной цепи.

Интересно сравнить предлагаемую модифицированную модель свободных электронов (ММСЭ) с методом Хюккеля (МОХ) в первом порядке теории возмущений.

В случае трехатомной молекулы X_2Y для различных переходов и положений гетероатома в молекуле результаты имеют вид:

Молекула \ Переход	$\Delta E (1 \rightarrow 2)$		$\Delta E (2 \rightarrow 3)$	
	ММСЭ	МОХ	ММСЭ	МОХ
Y-X-X	$A'/4$	$\delta/4$	$-A'/4$	$-\delta/4$
X-Y-X	$-A'/2$	$-\delta/2$	$A'/2$	$\delta/2$

В таблице приведены величины поправок первого порядка – вторые слагаемые в формулах (10) – (13), а параметр $\delta = (I_Y - I_X) \sim A'$ – стандартный хюккелевский параметр гетероатома, равный разности потенциалов ионизации (электроотрицательностей) гетероатома и атомов молекулы. Как видим, имеет место полное согласие двух моделей.

Таким образом, модифицированная МСЭ качественно верно описывает спектральные свойства гетероатомных молекул и дает простые аналитические формулы для сдвигов соответствующих частот поглощения. Простота и наглядность этой модели позволяет использовать ее при качественной интерпретации спектральных свойств молекул, а также определяет ее методическую ценность – как простейшую и в тоже время адекватную квантовую модель молекулы.

Литература

1. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
2. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967. 379 с.
3. Пикок Т. Электронные свойства ароматических гетероциклических молекул. М.: Мир, 1969. 202 с.
4. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т.1. М.: Мир, 1974. 341 с.

Поступила в редакцию 12 мая 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). V.E.Krikunova, G.B.Litinskiy, U.F.Pedash. Modified model for free electrons in heteroatomic molecules.

Modification of the free electrons model is proposed. This modification leads to qualitative description of electronic structure of linear heteroatomic conjugated molecules. Heteroatom is modelled in the form of δ -potential, and corrections to energy levels of homoatomic (unperturbed) molecule are obtained in analytic form from the first order perturbation theory. Within the framework of this model displacements of optical transitions in chain-like molecules and their dependence on chain length, character and disposition of heteroatom in the chain are explored. For three-atomic molecule the comparison of our model with Huckel's method is made, which reveals their full coincidence.