

УДК 539.192

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.

© 2003 Г.Б. Литинский*, Ю.Ф. Педаш

В предыдущем сообщении [1] нами предложено простое обобщение модели свободных электронов (МСЭ), полезное при качественной интерпретации спектральных свойств линейных гетероатомных сопряженных молекул. В рамках этой *модифицированной модели свободных электронов* получены аналитические выражения для уровней энергии таких молекул и проведено их сравнение с экспериментальными данными и результатами метода Хюкеля.

В работе рассмотрена модификация модели свободных электронов, пригодная для качественного описания электронной структуры циклических гетерозамещенных сопряженных молекул. Гетероатом в этой модели моделируется с помощью δ -образного потенциала, а поправки к уровням энергии незамещенной молекулы (плоского ротатора) получаются в аналитическом виде – с помощью первого порядка вырожденной теории возмущений. В рамках этой модели исследована зависимость энергий оптических переходов в циклических молекулах от числа, характера и места расположения гетероатомов. Приведены формулы для оптических (силы осцилляторов) и электрических (поляризуемость, гиперполяризуемость) свойств гомоатомных линейных и циклических сопряженных молекул в модели свободных электронов.

1. Циклические гетероатомные молекулы

Основой для описания циклических молекул в рамках МСЭ является модель плоского ротатора – частицы, движущейся свободно по окружности радиусом a [2].

Уровни энергии плоского ротатора равны

$$E_m = (\hbar^2 / 2\mu a^2) m^2 = \varepsilon m^2 \quad (1)$$

где μ – масса частицы, а квантовое число $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Эти уровни энергии (за исключением основного состояния с $m = 0$) дважды вырождены и им соответствуют волновые функции

$$\Phi_m(\phi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\phi) \quad (2)$$

Как и в случае линейных молекул, будем моделировать гетероатом, изменяя “рельеф” дна ямы с помощью δ -образного потенциала:

$$V(\phi) = A\delta(\phi - \phi_a) \quad (3)$$

где: $A \sim (\chi_0 - \chi_R)$ – разность электроотрицательностей атомов молекулы (χ_0) и гетероатома (χ_X); $\delta(\phi - \phi_a)$ – дельта-функция Дирака, расположенная в точке $\phi = \phi_a$ – рис.1.

Случай $A > 0$ соответствует менее электроотрицательному, а $A < 0$ – более электроотрицательному гетероатому.

Для оценки энергетических уровней электрона в такой гетероатомной молекуле воспользуемся *теорией возмущений*. При этом, в отличии от линейных молекул, в рассматриваемом случае следует использовать *вырожденную* теорию возмущений. Для двукратно вырожденных уровней (1) эта теория дает выражение для поправки первого порядка к m -му уровню энергии (1):

$$E_{1,2}^{(1)}(m) = \frac{(V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{12}V_{21}}}{2} \quad (4)$$

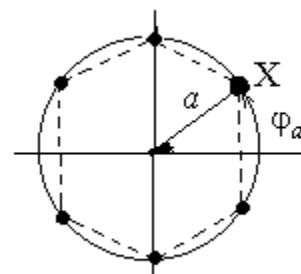


Рис.1 Схема циклической гетероатомной молекулы.

* Харьковский гвардейский институт танковых войск

где:

$$\begin{aligned} V_{22}(m) &= \langle \Phi_{m2}(\phi) | V | \Phi_{m2}(\phi) \rangle \\ V_{11}(m) &= \langle \Phi_{m1}(\phi) | V | \Phi_{m1}(\phi) \rangle \\ V_{12}(m) &= \langle \Phi_{m1}(\phi) | V | \Phi_{m2}(\phi) \rangle \\ V_{21}(m) &= \langle \Phi_{m2}(\phi) | V | \Phi_{m1}(\phi) \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

– матричные элементы оператора возмущения на дважды вырожденных функциях (2)

$$\begin{aligned} \Phi_{m1}(\phi) &= (2\pi)^{-1/2} \exp(i|m|\phi) \\ \Phi_{m2}(\phi) &= (2\pi)^{-1/2} \exp(-i|m|\phi), \end{aligned} \quad \text{и} \quad (6)$$

отвечающих положительному и отрицательному значению m .

С учетом свойства дельта-функции

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a)$$

вычисление матричных элементов (5) для оператора возмущения (3) проводится элементарно и дает:

$$\begin{aligned} V_{11}(m) &= V_{22}(m) = \frac{A}{2\pi}; \quad V_{12}(m) = \frac{A}{2\pi} \exp(-2i|m|\phi_a); \\ V_{21}(m) &= \frac{A}{2\pi} \exp(2i|m|\phi_a); \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в формулу (4) получим поправки первого порядка к m -му уровню энергии плоского ротора (1):

$$E_{1,2}^{(1)}(m) = \begin{cases} 0 \\ A/\pi \end{cases} \quad (7)$$

$$E'_m = E_m + E_{1,2}^{(1)}(m) \quad (8)$$

Эти поправки не зависят от m и места расположения гетероатома (ϕ_a) так, что уровни исходной (невозмущенной) молекулы (при $m \neq 0$) просто расщепляются на одинаковую величину A/π .

Соответствующие этим поправкам «правильные» волновые функции невозмущенного состояния имеют вид:

$$\begin{aligned} \phi_{m1}(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{m1}(\phi) + \Phi_{m2}(\phi)) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(m\phi) \\ \phi_{m2}(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2}i} (\Phi_{m1}(\phi) - \Phi_{m2}(\phi)) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(m\phi) \end{aligned} \quad (9)$$

В случае $m = 0$ волновая функция равна:

$$\Phi_0(\phi) = (2\pi)^{-1/2} \quad (10)$$

а поправка к этому уровню вычисляется по *невырожденной* теории возмущений:

$$E^{(1)}(0) = \langle \Phi_0(\phi) | V | \Phi_0(\phi) \rangle = \frac{A}{2\pi} \quad (11)$$

Таким образом, мы получили *уровни энергии монозамещенной циклической молекулы*. Для случая замещенного бензола C_6H_5X (или C_5H_5X) и $A > 0$ они приведены на рис.2.

Из этого рисунка следует:

1. Уровни замещенной молекулы не вырождены, что иллюстрирует общее правило: возмущение (частично или полностью) снимает вырождение уровней, ввиду уменьшения симметрии молекулы.

2. Величина и направление смещения уровней, а также полная энергия молекулы, определяется величиной и знаком константы A .

3. Поскольку шесть электронов молекулы бензола попарно занимают первые три уровня энергии, то частота поглощаемого света уменьшается по сравнению с незамещенным

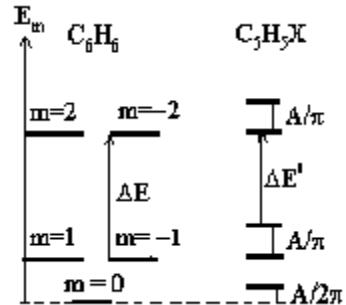


Рис.2. Энергетические уровни гетероатомной молекулы.

бензолом на величину $|A/\pi|$ и не зависит от знака A. Таким образом, монозамещение бензола приводит к батохромному (длинноволновому) сдвигу спектра поглощения.

Рассмотренную модель легко обобщить на случай любого числа заместителей. Для двух *различных* гетероатомов, входящих в кольцо в положениях φ_a и φ_b потенциал возмущения будет равен:

$$V(\varphi) = A\delta(\varphi - \varphi_a) + B\delta(\varphi - \varphi_b) \quad (12)$$

где

$$A \sim (\chi_0 - \chi_A) \quad B \sim (\chi_0 - \chi_B)$$

Вычисляя матричные элементы (5) для потенциала (10) и подставляя их в (4) получим в этом случае

$$E_{1,2}^{(1)}(m) = \frac{(A+B) \pm \sqrt{(A+B)^2 - 4AB \sin^2 m(\varphi_a - \varphi_b)}}{2\pi}$$

$$E^{(1)}(0) = (A+B)/2\pi \quad (13)$$

Таким образом, уровни энергии *дизамещенных* бензолов (8) зависят от номера уровня (m), характера заместителей (величин и знаков констант A и B) и их взаимного расположения в кольце ($\varphi_a - \varphi_b$).

Обобщение и на случай трех гетероатомов A, B и C очевидно и имеет вид:

$$E_{1,2}^{(1)}(m) = \frac{(A+B+C) \pm \sqrt{(A+B+C)^2 - 4[AB \sin^2 m(\varphi_a - \varphi_b) + AC \sin^2 m(\varphi_a - \varphi_c) + BC \sin^2 m(\varphi_b - \varphi_c)]}}{2\pi}$$

$$E^{(1)}(0) = (A+B+C)/2\pi \quad (14)$$

Следует отметить, что полученные формулы дают поправки к уровням энергии циклических молекул при введении в них гетероатомов (или заместителей) и, по терминологии принятой в органической химии, учитывают *индукционный* эффект, т.е. влияние поля заместителя на уровни энергии незамещенной молекулы.

2. Оптические свойства молекул в модели свободных электронов

Мерой интенсивности электронного перехода в атомах или молекулах является сила осциллятора. Так, для перехода $n \rightarrow l$, x-компоненты силы осциллятора имеют вид:

$$f_{nl}^x = (2m/\hbar^2)\Delta E_{nl}|< n | x | l >|^2 \quad (15)$$

Для линейных сопряженных молекул, моделируемых одномерной потенциальной ямой длиной a

$$\Delta E_{nl} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n^2 - l^2)}{2ma^2},$$

а матричные элементы оператора координаты x равны

$$|< n | x | l >| = - \frac{8anl}{\pi^2 (n^2 - l^2)^2} \quad (16)$$

где $(n - l)$ – нечетное целое число.

Силы осцилляторов не зависят от ширины ямы (длины молекулы)

$$f_{nl}^x = \frac{64n^2 l^2}{\pi^2 (n^2 - l^2)^3} \quad (17)$$

и отличны от нуля для переходов между состояниями с *различной четностью* – для которых $(n - l)$ – нечетное число. Учитывая этот факт нетрудно доказать правило сумм Томаса-Рейхе-Куна:

$$\sum_{l=1}^{\infty} f_{nl}^x = 1 \quad (18)$$

где суммирование для четных n ведется по всем нечетным l , а для нечетных n – по четным l .

Для циклических молекул, в модели плоского ротатора, декартовы компоненты радиус-вектора частицы r :

$$x = a \cos\varphi; \quad y = a \sin\varphi \quad \text{и} \quad x^2 + y^2 = a^2$$

а матричные элементы соответствующих операторов на функциях (9) отличны от нуля лишь для состояний с $m' = m \pm 1$ и равны:

$$\begin{aligned} <\phi_{m,1}(\varphi) | x | \phi_{(m\pm 1),1}(\varphi)> &= <\phi_{m,2}(\varphi) | x | \phi_{(m\pm 1),2}(\varphi)> = \frac{a}{2} \\ <\phi_{m,1}(\varphi) | y | \phi_{(m\pm 1),1}(\varphi)> &= - <\phi_{m,2}(\varphi) | y | \phi_{(m\pm 1),2}(\varphi)> = \pm \frac{a}{2} \end{aligned} \quad (19)$$

Для основного состояния (10) эти матричные элементы равны:

$$<\Phi_0(\varphi) | x | \phi_{1,1}(\varphi)> = <\Phi_0(\varphi) | y | \phi_{1,2}(\varphi)> = \frac{\sqrt{2}a}{2} \quad (20)$$

Подставляя эти матричные элементы в (15) и учитывая (1), получим выражения для сил осцилляторов переходов из состояния $m \neq 0, 1$ в циклической молекуле:

$$f_{m,1;(m\pm 1),1}^x = f_{m,2;(m\pm 1),2}^x = f_{m,1;(m\pm 1),2}^y = f_{m,2;(m\pm 1),1}^y = \frac{1 \pm 2m}{4} \quad (21)$$

Складывая эти четыре компоненты нетрудно убедиться, что и в этом случае выполняется правило сумм Томаса - Рейхе - Куна:

$$\sum_{m'=m\pm 1} (f_{m,m'}^x + f_{m,m'}^y) = 1 \quad (22)$$

Аналогичные соотношения имеют место и для переходов из состояний $m = 0$ и 1 , однако в виду (20), силы осцилляторов с участием основного состояния будут в два раза больше.

3. Электрические свойства сопряженных молекул в модели свободных электронов.

Энергия квантовой системы помещенной в электрическое поле $\vec{\varepsilon} = (\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)$ может быть представлена в виде ряда Тейлора:

$$E(\varepsilon) = E(0) - \sum_i d_i \varepsilon_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k \varepsilon_l - \dots \quad (23)$$

где i, j, k – принимают значения x, y и z ; d_i – декартовы компоненты вектора дипольного момента системы; α_{ij} – компоненты тензора поляризуемости; β_{ijk} и γ_{ijkl} – компоненты тензоров первой и второй гиперполяризуемостей. Эти компоненты представляют собой поправки соответствующего порядка теории возмущений, причем в качестве возмущения служит оператор

$$\nabla = -e(\vec{\varepsilon} * \vec{r}) \quad (24)$$

где e – заряд электрона. Так, компоненты дипольного момента представляют собой поправку первого порядка теории возмущений, поляризуемость – второго, а гиперполяризуемости β_{ijk} и γ_{ijkl} – третьего и четвертого порядков. Ясно, что в рассматриваемом случае гомоатомных молекул, в силу центральной симметрии, отличными от нуля будут лишь поправки четного порядка – поляризуемость и вторая гиперполяризуемость. Эти поправки выражаются через силы осцилляторов и для линейных и циклических молекул в модели свободных электронов могут быть вычислены с использованием формул предыдущего раздела. Так, для линейной сопряженной молекулы – потенциальной ямы шириной a – в [3,4] получены формулы:

$$\alpha_{xx}^{(l)}(m) = E^{(2)}(m) = \frac{a^4 (15 - \pi^2 m^2)}{12a_0 \pi^4 m^4} \quad (25)$$

$$\gamma_{xxxx}^{(l)}(m) = E^{(4)}(m) = -\frac{a^{10} (1980 - 210\pi^2 m^2 + \pi^4 m^4)}{12a_0^3 e^2 \pi^{10} m^{10}} \quad (26)$$

где a_0 – боровский радиус.

Аналогичным образом, для циклической молекулы (плоского ротатора радиусом a)

получаем:

$$\alpha_{xx}^{(c)}(m) = E^{(2)}(m) = -\frac{2!a^4}{2a_0} \begin{cases} \frac{2}{4m^2-1}, & m=0,2,3,\dots \\ 5/3, -1/3, & m=1 \end{cases} \quad (27)$$

$$\gamma_{xxxx}^{(c)}(m) = E^{(4)}(m) = -\frac{4!a^{10}}{2a_0^3 e^2} \begin{cases} \frac{20m^2+7}{2(4m^2-1)(m^2-1)}, & m=0,3,4\dots \\ 5/216, -763/216, & m=1 \\ 11691/364500, -951/40500, & m=2 \end{cases} \quad (28)$$

Полученные формулы позволяют сделать ряд интересных выводов.

Во-первых, из формул (27), (28) видно, что электрическое поле последовательно снижает вырождение уровней циклической молекулы: m -й вырожденный уровень расщепляется в $2m$ -ом порядке теории возмущений, а остальные уровни остаются дважды вырожденными, сдвигаясь вверх или вниз на одинаковую величину. Например, во втором порядке теории возмущений расщепляется первый вырожденный уровень ($m = 1$), а в четвертом – первый и второй ($m = 1,2$);

во-вторых, видно, что поляризуемости молекул в основном состоянии ($m = 1$ – для линейных и $m = 0$ – для циклических) положительны: $\alpha(0) > 0$, а гиперполяризуемости – отрицательны $\gamma(0) < 0$. Поляризуемости молекул в возбужденных состояниях, наоборот, отрицательны, причем сумма поляризуемостей молекулы взятая по всем состояниям равна 0, что является следствием правила сумм для сил осцилляторов (18), (22).

в-третьих, величина поляризуемости (или гиперполяризуемости) существенно зависит от топологии молекулы: средняя поляризуемость линейной молекулы больше, чем средняя поляризуемость циклической молекулы той же длины. Средние поляризуемости выражаются через след (свертку) соответствующих тензоров:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}^{(l)}(m) &= \frac{1}{3} Sp(\alpha(m)) = \frac{\alpha_{xx}^{(l)}(m)}{3} & \bar{\alpha}^{(c)}(m) &= \frac{2\alpha_{xx}^{(c)}(m)}{3} \\ \bar{\gamma}^{(l)}(m) &= \frac{\gamma_{xxxx}^{(l)}(m)}{5} & \bar{\gamma}^{(c)}(m) &= \frac{8\gamma_{xxxx}^{(c)}(m)}{15} \end{aligned}$$

Используя эти определения легко видеть, что, например, отношение средних поляризуемостей линейной молекулы длиной $L = a$ и циклической молекулы той же длины $L = 2\pi a$ в основном состоянии равны:

$$\frac{\bar{\alpha}^{(l)}(0)}{\bar{\alpha}^{(c)}(0)} = 5 - \pi^2/3 = 1.7101 \quad \frac{\bar{\gamma}^{(l)}(0)}{\bar{\gamma}^{(c)}(0)} = 3.6512 \quad (29)$$

Еще в большей степени отличаются средние поляризуемости возбужденных состояний в пределе $m \rightarrow \infty$. В этом случае поляризуемости молекул будут отличаться уже более чем в 13 раз, а гиперполяризуемости – в 1662 раза.

Авторы признательны А.В. Лузанову, обратившему их внимание на работы [2,3].

Литература

- Крикунова В.Е., Литинский Г.Б., Педаш Ю.Ф. Вісн. ХНУ, №573. Хімія. 2002, Вип.9, с.49-52.
- Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1955. 638с.
- Адамов М.Н., Веселов М.Г., Ребане Т.К. Изв. АН СССР, сер. физ. –1958 – 22, 9, с.1015-1018.
- Rustagi K.C., Ducuing J. Opt. Commun. 1974, v.10, p.258-261.

Поступила в редакцию 7 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33).G.B.Litinskiy, U.F.Pedash. Modified model of free electrons for cyclic heteroatomic molecules.

A modification of the free electrons model is proposed. This modification leads to qualitative description of electronic structure of cyclic heteroatomic conjugated molecules. Heteroatom is modelled by the δ -potential, and corrections to energy levels of homoatomic (unperturbed) molecule are obtained in analytic form from the first order perturbation theory. Within this model displacements of optical transitions in cyclic molecules and their dependence on nature and disposition of heteroatoms in the cycle are explored. The formulas for optical (oscillator strength) and electric (polarizability, hyperpolarizabilities) properties of homonuclear linear and cyclic conjugated molecules in the free electrons model are obtained in analytic form.