

Ч. К. МУХТАРОВ

**СВЯЗЬ ИЗМЕНЕНИЯ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ  
С АНГАРМОНИЧНОСТЬЮ В «СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ» МОДЕЛИ  
МОЛЕКУЛЫ**

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 8 VIII 1969)

В этой работе прослежена связь ангармоничности с изменением силовой постоянной связи С—С в ароматических соединениях при изменении их электронного состояния.

Одним из методов расчета электронных уровней молекул (ароматические соединения, полиены) является метод «сверхпроводящей» модели молекулы (1). В этом методе рассматривается поведение электронов в одномерных замкнутых (циклические соединения) или незамкнутых (полиметиновая цепочка) потенциальных ямах. Обычно сверхпроводящая модель применяется для расчета частот, интенсивностей и поляризаций электронных переходов (2). В данной работе сверхпроводящая модель будет использована для расчета изменения длин связей и силовых постоянных при электронном переходе или ионизации.

Пусть электрон свободно двигается по периметру правильного шестиугольника (бензол), но не может выйти за его пределы; тогда, как известно, собственные значения его энергии будут (2)

$$E_q(R) = \frac{\beta}{R^2} q^2; \quad \beta = \frac{\pi^2 \hbar^2}{18m_e}; \quad q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \quad (1)$$

здесь  $R$  — длина связи С—С в бензоле (сторона шестиугольника),  $m_e$  — масса электрона.

В основном состоянии бензола два электрона занимают уровни с  $q = 0$  и четыре электрона занимают уровни с  $q = 1$ . Заметим, что собственное значение электронной энергии (зависящее от ядерных координат  $R$ ) по отношению к движению ядер играет роль потенциальной энергии.

Потенциальная энергия  $U_0(R)$  для случая равномерного растяжения бензольного кольца, находящегося в основном электронном состоянии, будет

$$U_0(R) = 6[1/2 k_0 (R - R_0)^2 - \alpha (R - R_0)^3 + \dots] = U_0(R) + 4\beta/R^2; \quad (2)$$

здесь  $k_0$  — силовая постоянная связи (для связи С—С в бензоле  $k_0 = 6,7 \cdot 10^5$  дн/см (1));  $\alpha$  — постоянная ангармоничности;  $R_0$  — равновесное значение длины связи в основном электронном состоянии (для бензола  $R_0 = 1,39$  Å);  $U_0(R)$  — часть потенциальной энергии, не связанная с энергией электронов (1) и слабо зависящая от их состояния, что подтверждается соответствием наблюдаемых частот электронного перехода и частот, рассчитанных при помощи сверхпроводящей модели (2).

При переходе электрона с уровня  $q = 1$  на возбужденный уровень  $q = q_1$  потенциальная энергия изменится и будет равна (считаем, что  $U_0(R)$  не изменилась)

$$U_{q_1}(R) = U_0(R) + \Delta U(R) = U_0(R) + \frac{\beta}{R^2} (q_1^2 - 1). \quad (3)$$

Приравнивая  $\partial U_{q_i}/\partial R$  нулю, найдем  $R_1$  — равновесную длину связи в возбужденном электронном состоянии

$$\eta = (R_1 - R_0)/R_0 \cong \gamma(q_1^2 - 1)/54; \quad \gamma = \pi^2 \hbar^2 / k_0 m_e R_0^4. \quad (4)$$

При выводе формулы (4): а) мы пренебрегли ангармоничностью и б) считали  $R_1^{-2} \cong R_0^{-2}$ . Оказывается, что при точном расчете учет а) и б) вносит в формулу (4) поправки разных знаков (каждая меньше 10%); для бензола поправки практически компенсируют друг друга. При больших  $\eta$  допущения а) и б) могут оказаться необоснованными.

Для первого возбужденного состояния бензола ( $q_1 = 2$ ) получим  $\eta \cong 0,027$ . Это значение близко к результату, который получен из анализа соотношения интенсивностей в хорошо развитом полосатом спектре поглощения паров бензола  $\eta = 0,025$  (<sup>1</sup>). Оценка  $\eta$  для нафталина при резонансном возбуждении дает  $\eta \cong 0,01$ . Как видим, по мере усложнения молекул  $\eta$  уменьшается.

Колебательная структура электронного перехода определяется принципом Франка — Кондона, причем относительная интенсивность полос связана с интегралами наложения (<sup>1</sup>). Интегралы наложения сильно зависят от изменения равновесных расстояний, в то же время они слабо зависят от изменения колебательных частот при электронном переходе. Поэтому по мере усложнения рассматриваемых молекул в полосатых спектрах должно наблюдаться все меньшее число колебательных повторений. В случае, если электронный спектр представляет собой широкую полосу, по мере усложнения молекулы ширина полосы должна уменьшаться вследствие уменьшения ширины конфигурационного распределения (<sup>2</sup>).

Аналогичное рассмотрение можно применить и к расчету относительного удлинения связи  $\eta$  при образовании анионов. Для бензола, например, вместо формулы (2) будет

$$U_{q_1}^-(R) = U_0(R) + q_1^2 \beta / R^2 + \chi e^2 / R; \quad (5)$$

здесь второе слагаемое в правой части связано с энергией добавочного электрона, находящегося на уровне с квантовым числом  $q_1$ ; третье слагаемое дает электростатическую энергию добавочного электрона. Грубая оценка дает для однозарядного аниона бензола  $\chi = 0,4$ . Отметим, что второе и третье слагаемые для бензола одного порядка. После несложных вычислений получим для анионов бензола в основных электронных состояниях  $\eta \cong 0,05$  для однозарядного аниона и  $\eta \cong 0,1$  для двухзарядного. Для анионов нафталина будет  $\eta \cong 0,02$  и  $\eta \cong 0,05$  соответственно.

Что касается изменения силовой постоянной при изменении электронного состояния молекулы, то сверхпроводящая модель молекулы позволяет оценить эту величину. Как известно,  $k$  — силовая постоянная связи С—С в электронно возбужденном или ионизованном состояниях есть  $(\partial^2 U_{q_i} / \partial R^2)_{R=R_1}$ . При квадратичной зависимости  $U_0$  от смещения  $k = k_0 + (\partial^2 \Delta U / \partial R^2)_{R=R_1} > k_0$ , ибо  $(\partial^2 \Delta U / \partial R^2)_{R=R_1} > 0$ . Получается, что в гармоническом приближении силовая постоянная при электронном возбуждении должна возрастать, однако экспериментальные данные говорят об обратном (<sup>3, 4</sup>), это указывает на необходимость учета ангармоничности. С учетом кубичного слагаемого в формуле (2) для бензола получим

$$(k - k_0)/k_0 = \Delta k/k_0 = -6\alpha(R_1 - R_0)/k_0 + \beta(q_1^2 - 1)/k_0 R_1^4. \quad (6)$$

Постоянная ангармоничности  $\alpha$  для связи С—С в бензоле неизвестна. Однако для бензола известна частота полностью симметричных «дыхательных» колебаний как в основном ( $\nu_0 = 992 \text{ см}^{-1}$ ), так и в первом электронно возбужденном ( $\nu_1 = 923 \text{ см}^{-1}$ ) состоянии (<sup>3</sup>). Используя эти данные и считая, что частота «дыхательных» колебаний определяется в основном силовой постоянной связи С—С ( $\nu \sim 1/k$ ), при  $\Delta k/k_0 \ll 1$  получим

$$\Delta k/k_0 \cong 2(\nu_1 - \nu_0)/\nu_0. \quad (7)$$

Используя (6) и (7), можно найти постоянную ангармоничности для связи С—С в бензоле

$$\alpha = \frac{k_0}{6(R_1 - R_0)} \left( \frac{3\beta}{k_0 R_1^4} - 2 \frac{v_1 - v_0}{v_0} \right) = 6 \cdot 10^{13} \text{ эрг/см}^3. \quad (8)$$

Это значение  $\alpha$  согласуется с известными постоянными ангармоничности для двухатомных молекул.

Зная  $\alpha$ , можно оценить изменение частоты «дыхательных» колебаний бензола при возбуждении его в другие электронные состояния, а также при его ионизации. Для однократно заряженного аниона бензола получим  $-\Delta k/k_0 = 0,3$ , и, следовательно, при этом частота «дыхательных» колебаний уменьшится примерно на 15%. Для анионов нафталина получим  $-\Delta k/k_0 = 0,1$  для однозарядного аниона, и  $-\Delta k/k_0 = 0,3$  для двухзарядного.

Используя  $\alpha$ , можно попытаться оценить изменение силовой постоянной и в незамкнутой цепочечной молекуле при ее электронном возбуждении.

Деформационные силовые постоянные угла, образованного тремя атомами углерода, в этой работе не рассматривались, хотя изменение электронного состояния в рамках сверхпроводящей модели молекулы может привести как к изменению этой силовой постоянной, так и к изменению равновесного значения угла.

В силу допущений, лежащих в основе сверхпроводящей модели, она имеет приближенный характер, однако к ее достоинствам следует отнести большую наглядность и математическую простоту. Критерий точности полученных количественных результатов может быть установлен при сравнении расчетов на основе сверхпроводящей модели с результатами, полученными другими методами. Качественные же результаты: увеличение длины связи, уменьшение силовой постоянной вследствие ангармоничности при электронном возбуждении и ионизации, по-видимому, не вызывают сомнений.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить акад. И. В. Обреимова за внимание и интерес к работе.

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
6 VIII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962.  
<sup>2</sup> М. В. Волькенштейн, Л. А. Боровинский, ДАН, 85, № 4, 737 (1952).  
<sup>3</sup> Б. С. Непорент, ЖЭТФ, 21, 2, 172 (1951). <sup>4</sup> И. Я. Качкурова, ДАН, 163, № 5, 1198 (1965).