

ДИПОЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ
АЛЬТЕРНАНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. Н. Адамов и Ю. Б. Малыханов

С применением теории возмущений для самосогласованной матрицы плотности проводятся расчеты дипольной электрической поляризуемости π -электронов ряда молекул альтернантных углеводородов. Поляризуемость σ -электронов учитывается по аддитивной схеме. Вычисленные средние значения полной поляризуемости хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Большинство расчетов дипольной поляризуемости органических молекул проводилось без учета электронного взаимодействия. Однако в последнее время появились работы, в которых учитывается электронное взаимодействие в рамках полуэмпирических вариантов метода Хартри—Фока. При этом расчет дипольной поляризуемости осуществляется либо по методу конечных возмущений [1], либо с помощью обычной теории возмущений в методе самосогласованного поля [2, 3]. Недавно был сформулирован «связанный» вариант теории возмущений в методе Хартри—Фока для матрицы плотности, которая в приближении МО ЛКАО выражается через матрицу порядков связей [4]. Использование этого метода позволяет значительно упростить расчеты π -электронных поляризуемостей сложных органических молекул с учетом электронного взаимодействия [5].

Одноэлектронная матрица плотности в отсутствие внешнего поля в приближении МО ЛКАО равна

$$\rho_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 2\varphi_0(\mathbf{r})\varphi_0^+(\mathbf{r}') = 2\chi_0(\mathbf{r})C_0C_0^+\chi_0^+(\mathbf{r}') = \chi_0(\mathbf{r})P_0\chi_0^+(\mathbf{r}'), \quad (1)$$

здесь $\varphi_0(\mathbf{r})$ — матрица-строка из молекулярных орбиталей (МО) π -электронов, $\chi(\mathbf{r})$ — матрица-строка из атомных орбиталей (АО), C_0 — матрица орбитальных коэффициентов, P_0 — матрица порядков связей. Внешнее электрическое поле, действующее на молекулу, приводит к искажению МО, а следовательно, матрица плотности получает некоторое приращение. Матрицу плотности для молекулы, находящейся во внешнем электрическом поле, можно представить в виде разложения в ряд Тейлора по компонентам поля F_α . В расчетах дипольной поляризуемости достаточно ограничиться двумя первыми членами разложения

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \rho_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + \rho_\alpha(\mathbf{r}|\mathbf{r}')F_\alpha + \dots, \quad (2)$$

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')}{\partial F_\alpha} \right)_{F=0} \quad (\alpha = x, y, z).$$

В формуле (2) по повторяющимся индексам производится суммирование.

Если базис АО достаточно широкий, то член $\rho_\alpha(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ можно, вообще говоря, отнести за счет изменения матрицы порядков связей

$$P = P_0 = P_\alpha F_\alpha + \dots \quad (3)$$

Однако в случае конечного базиса АО, как это практически имеет место в расчетах π -электронных систем, необходимо еще учитывать поляризацию АО внешним электрическим полем, т. е. положить

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi_0(\mathbf{r}) + \chi_\alpha(\mathbf{r})F_\alpha + \dots \quad (4)$$

Таким образом, с учетом поляризации АО имеем

$$\rho_j(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \chi_0(\mathbf{r}) P_j \chi_0^+(\mathbf{r}') + \chi_j(\mathbf{r}) P_0 \chi_0^+(\mathbf{r}') + \chi_0(\mathbf{r}) P_0 \chi_j^+(\mathbf{r}') \quad (j=x, y, z). \quad (5)$$

Компоненты дипольного момента молекулы, индуцированного внешним электрическим полем, определяются диагональными элементами матрицы плотности

$$\mu_i = -e \int \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}) r_i d\tau, \quad (6)$$

где e — заряд электрона, r_i — i -тая компонента радиуса-вектора электрона. Согласно определению компоненты дипольной π -электронной поляризуемости, будут

$$[\alpha_{ij}] = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right)_{F=0} = -e \int \rho_j(\mathbf{r}|\mathbf{r}) r_i d\tau. \quad (7)$$

Используя формулу (5), находим

$$\alpha_{ij} = -e \text{Sp} \left\{ P_j \int \chi_0^+ r_i \chi_0 d\tau + P_0 \int [\chi_j^+ r_i \chi_0 + \chi_0^+ r_i \chi_j] d\tau \right\}. \quad (8)$$

Следовательно, в общем случае π -электронная дипольная поляризуемость (α_π) складывается из двух частей. Первая часть (α_π^0) связана с изменением матрицы порядков связей под действием внешнего поля. Эту часть мы вычисляли по теории возмущений для матрицы плотности [4] с теми же значениями интегралов кулоновского взаимодействия γ_{rs} и резонансных интегралов β_{rs} , что и в [5]. Если при этом в качестве базиса пользоваться теми же функциями, антисимметричными относительно плоскости молекулы, на которых строились молекулярные π -орбитали, то компонента π -электронной поляризуемости в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы, будет равна нулю. Вторая часть π -электронной поляризуемости обусловлена поляризацией АО внешним электрическим полем. Для молекул сопряженных углеводородов эта часть (α^{2p_z}) представляет собой сумму компонент поляризуемостей $2p_z$ -орбиталей углеродных атомов (ось z направлена перпендикулярно плоскости молекулы). Это, в частности, позволяет учесть вклад π -электронов в компоненту тензора дипольной поляризуемости в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы. Подобные соображения учета поляризации АО содержатся в [5, 6].

В работе [7] проведен точный расчет поляризуемостей $2p_z$ - и $2p_x$ -состояний атома водорода, который дал соответственно $\alpha^{2p_z} = 320.069 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, $\alpha^{2p_x} = 231.161 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Если атом углерода рассматривать как остов с зарядом z^* ($z^* = 3.25$ — эффективный слетеровский заряд), в поле которого движется π -электрон в $2p_z$ -состоянии, то, воспользовавшись масштабным преобразованием, получим следующие значения компонент тензора дипольной поляризуемости $2p_z$ -орбитали углеродного атома

$$\alpha_{xx}^{2p_z} = \alpha_{yy}^{2p_z} = \frac{\alpha^{2p_z}}{(z^*)^4} = 2.072 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3,$$

$$\alpha_{zz}^{2p_z} = \frac{\alpha^{2p_z}}{(z^*)^4} = 2.869 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3.$$

Вычисленные значения средних π -электронных поляризуемостей серии молекул альтернатных углеводородов приведены в таблице. Для того чтобы провести сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными, необходимо учесть влияние σ -электронов на поляризуемость. В соответствии с общепринятым представлением о локализованности σ -связей вклад σ -электронного облака в среднюю поляризуемость (α_c) можно учесть по аддитивной схеме, вводя два параметра

$$\alpha_C = \frac{1}{3} (2\alpha_{C-C}^\perp + \alpha_{C-C}^\parallel), \quad \alpha_H = \frac{1}{3} (2\alpha_{C-H}^\perp + \alpha_{C-H}^\parallel), \quad (9)$$

Дипольная поляризуемость молекул альтернантных углеводов
($\alpha_{\text{экс.}}$ — экспериментальное значение дипольной поляризуемости)

Молекула	$\alpha_{\pi}^{\perp} \times 10^{-25}$, см ³	$\alpha_{D\pi}^{\perp} \times 10^{-25}$, см ³	$\alpha_{\sigma} \times 10^{-25}$, см ³	$\alpha \times 10^{-25}$, см ³	$\alpha_{\text{экс.}} \times 10^{-25}$, см ³
Бензол	52.32	14.023	63.906	106.16	103.2*
Нафталин	111.5	23.372	91.810	177.7	176.6*, 174.8**
Антрацен	187.0	32.721	119.674	259.6	262.0*, 259.2**
Фенантрен	168.5	32.721	119.674	247.8	252.0*, 246.9**
Нафтацен	274.9	42.070	147.558	349.4	322.6**
1,2-Бензантрацен	248.3	42.070	147.558	332.5	328.6**
Хризен	238.6	42.070	147.558	326.3	330.6**
Пирен	227.5	37.396	126.256	294.9	293.3**
3,4-Бензпирен	315.2	46.778	154.140	384.7	
1,2,5,6-Бензантрацен	314.0	51.419	175.442	408.8	413.0**
1,2,5,6-Дибензфенантрен	297.2	51.419	175.442	386.0	
1,2,3,4-Дибензфенантрен	285.1	51.419	175.442	389.7	
1,2,7,8-Дибензантрацен	308.5	51.419	175.442	404.7	
1,2-Бензпирен	306.6	46.778	154.140	379.2	
1,2-Бензнафтацен	339.7	51.419	175.442	424.5	
Пентацен	369.0	51.419	175.442	443.2	
1,2,3,4-Дибензантрацен	294.3	51.419	175.442	395.6	
Пицен	309.0	51.419	175.442	404.9	
3,4,5,6-Дибензфенантрен	314.6	51.419	175.442	408.6	
Перилен	307.9	46.778	154.140	380.0	
3,4-Бензфенантрен	228.0	42.070	147.558	319.6	
Трифенилен	219.7	42.070	147.558	314.3	
Коронен	347.8	56.093	167.804	424.5	424.9**

* Данные работы [8].

** Данные работы [9].

где α_{C-C}^{\perp} , α_{C-C}^{\parallel} , α_{C-H}^{\perp} , α_{C-H}^{\parallel} — поперечные и продольные поляризуемости C—C и C—H σ -связей соответственно. Аддитивная схема для средней поляризуемости сопряженных углеводов с использованием только этих двух параметров дает завышенные результаты по сравнению с экспериментом [3]. Причина этого кроется в известном пренебрежении влиянием σ -электронного облака на π -электронную поляризуемость.

Поляризация σ -электронов внешним однородным электрическим полем создает внутри молекулы добавочное поле. В результате этого «эффективное» поле, действующее на π -электроны, отлично от приложенного внешнего поля, причем меньше последнего по величине [9]. Для эмпирической оценки этого влияния можно принять, что σ -электронное облако представляет собой однородную диэлектрическую среду с диэлектрической постоянной ϵ_0 [1]. Тогда средняя поляризуемость молекулы будет вычисляться по формуле $\alpha = \alpha_{\pi}/\epsilon_0 + \alpha_{\sigma}$.

Как видно из таблицы, численные значения параметров $\epsilon_0 = 1.570$; $\alpha_C = 2.194 \cdot 10^{-25}$ см³; $\alpha_H = 8.457 \cdot 10^{-25}$ см³ обеспечивают достаточно хорошее согласие с экспериментом [8] средних значений дипольной поляризуемости молекул альтернантных углеводов.

Литература

- [1] A. Schweig. Molec. Phys., 14 (6), 533, 1968.
- [2] Т. К. Ребане. Опт. и спектр., 8, 458, 1960.
- [3] В. Н. Мочалкин. Сб. «Вопросы квантовой химии и электронной структуры кристаллов». Псков, вып. 44, 1969.
- [4] М. М. Местечкин. ТЭХ, 5, 154, 1968.
- [5] М. Н. Адамов, Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин. Лит. физ. сб. Теория электронных оболочек атомов и молекул (Международный симпозиум, Вильнюс), 1969.
- [6] Т. Амос, J. I. Muscher. J. Chem. Phys., 49, 2158, 1968.
- [7] М. Н. Адамов, М. Д. Бальмаков, Т. К. Ребане. Опт. и спектр., 27, 189, 1969.
- [8] М. Ф. Вукс. Опт. и спектр., 20, 644, 1966.
- [9] J. Schuer, L. Blom, D. W. Van Krevelen. Trans. Farad. Soc., 49, 1391, 1953.

Поступило в Редакцию 6 января 1970 г.