

## π-ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ В МНОГОКОНФИГУРАЦИОННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

В. Н. Мочалкин

Получено выражение для вычисления π-поляризуемости сопряженных молекул в многоконфигурационном приближении. Предполагается, что волновые функции системы, представленные в виде линейной комбинации волновых функций конфигураций, соответствующих возбуждениям одного или двух электронов, близки к точным собственным функциям полного гамильтониана, учитывающего в явном виде электронное взаимодействие. Конфигурации с более высокой энергией не учитывались, так как их вклад в волновую функцию системы мал. В качестве примера вычислена поляризуемость девяти сопряженных молекул. Учет электростатического отталкивания π-электронов и наложения конфигураций значительно понижает величину средней поляризуемости по сравнению с данными хюккелевского приближения и дает лучшее согласие с опытом.

В работе [1] были найдены экспериментальные и вычислены в хюккелевском приближении теоретические значения π-электронной поляризуемости некоторых сопряженных молекул.

Теоретическое определение поляризуемости сопряженных систем с помощью метода самосогласованных МО производилось в [2-4]. Учет взаимодействия электронов значительно уменьшает значения поляризуемости по сравнению с результатами, полученными простым методом МО ЛКАО. Однако использование одноконфигурационной волновой функции в [2-4] не позволяет учитывать электронную корреляцию. В этой работе рассматривается влияние учета электростатического отталкивания и наложения конфигураций с одно- и двукратным возбуждением электронов на величину поляризуемости. Поскольку многоконфигурационная волновая функция является более точной, можно ожидать улучшения согласия теоретических значений поляризуемости с экспериментальными.

Допустим, что на систему действует внешнее однородное электрическое поле напряженности  $\mathcal{E}$ . Тогда оператор возмущения равен  $\hat{U} = e\mathcal{E} \sum_{\mu} r_{\mu}$ , где  $r_{\mu}$  — координата электрона  $\mu$  в направлении поля. Поляризуемость электронов системы определяется

$$\alpha_i = 2 \sum_{k \neq 0} \left| \int \Psi_0^* \hat{U} \Psi_k d\tau \right|^2 [(E_k - E_0) \mathcal{E}^2]^{-1}. \quad (1)$$

Здесь  $\Psi_0$  и  $\Psi_k$  — собственные функции полного гамильтониана для основного и возбужденного состояния системы,  $E_0$  и  $E_k$  — собственные значения энергии этих состояний,  $i = x, y, z$ .

Представим волновые функции системы в виде линейной комбинации волновых функций отдельных конфигураций [5]

$$\Psi_0 = c_0 \Phi_0 + \sum_{m, n} c_m^n \Phi_m^n + \sum_{f, g, l, v} c_{fg}^{lv} \Phi_{fg}^{lv}, \quad (2)$$

$$\Psi_k = \sum_{i, j} c_i^j \Phi_i^j + \sum_{r, s, p, t} c_{rs}^{pt} \Phi_{rs}^{pt}, \quad (3)$$

где  $\Phi_0$  — волновая функция конфигурации основного состояния,  $\Phi_i^j$  — волновая функция конфигурации с возбуждением электрона с  $i$ -й на  $j$ -ю орбитали;  $\Phi_{rs}^{pt}$  — волновая функция конфигурации с возбуждением двух электронов с орбиталей  $r$  и  $s$  на орбитали  $p$  и  $t$ ;  $c_0, c_i^j, c_{rs}^{pt}$  — весовые коэффициенты, с которыми соответствующие конфигурации входят в общую волновую функцию.

Весовые коэффициенты определяются из вариационного принципа, гамильтониан системы учитывает в явном виде электронное взаимодействие. Волновые функции отдельных конфигураций строятся на базе самосогласованных МО, полученных усовершенствованным методом Парриера—Парра—Поппла [6]. Для улучшения волновой функции основного состояния учет дважды возбужденных конфигураций необходим, ибо в случае использования самосогласованных МО отличны от нуля только матричные элементы взаимодействия между конфигурациями  $\Phi_0$  и  $\Phi_{rs}^{pt}$ . Конфигурации с возбуждением более двух электронов мы не учитывали, ибо их влияние на волновые функции и уровни энергии мало [7].

Методы построения волновых функций отдельных конфигураций и необходимые формулы для расчета матричных элементов гамильтониана приведены в [8].

Волновые функции (2) и (3), видимо, мало отличаются от собственных функций полного гамильтониана  $\Psi_0$  и  $\Psi_k$ . Подставим функции (2) и (3) в выражение (1), тогда

$$\alpha_i = 2 \sum_{k \neq 0} |A + B + C + D + F|^2 [(\tilde{E}_k - \tilde{E}_0) \delta^2]^{-1}, \quad (4)$$

где

$$A = \sum_{i,j} c_0 c_i^j \langle \Phi_0 | \hat{U} | \Phi_i^j \rangle, \quad B = \sum_{m,n} \sum_{i,j} c_m^n c_i^j \langle \Phi_m^n | \hat{U} | \Phi_i^j \rangle,$$

$$C = \sum_{m,n} \sum_{r,s,p,t} c_m^n c_{rs}^{pt} \langle \Phi_m^n | \hat{U} | \Phi_{rs}^{pt} \rangle, \quad D = \sum_{i,j} \sum_{f,g,l,v} c_i^j c_{fg}^{lv} \langle \Phi_i^j | \hat{U} | \Phi_{fg}^{lv} \rangle,$$

$$F = \sum_{f,g,l,v} \sum_{r,s,p,t} c_{fg}^{lv} c_{rs}^{pt} \langle \Phi_{fg}^{lv} | \hat{U} | \Phi_{rs}^{pt} \rangle; \quad \langle \Phi_0 | \hat{U} | \Phi_i^j \rangle = \int \Phi_0^* \hat{U} \Phi_i^j d\tau.$$

Оператор возмущения  $\hat{U}$  одноэлектронный, поэтому матричные элементы этого оператора в базисе функций (2) и (3) будут отличны от нуля, если функции отдельных конфигураций будут отличаться не более чем одним индексом. Формулы для вычисления матричных элементов оператора  $\hat{U}$  приведены в [5].

Выражение (4) в используемом здесь приближении является точным. Однако при вычислениях характеристик возбужденных состояний сопряженных систем в многоконфигурационном приближении чаще всего учитываются конфигурации с однократным возбуждением, а для основного состояния используется одноконфигурационная волновая функция. В этом случае формула (4) упрощается

$$\alpha_i = 2 \sum_{k \neq 0} |A|^2 [(\tilde{E}_k - \tilde{E}_0) \delta^2]^{-1}. \quad (5)$$

На вычисленные значения поляризуемости значительное влияние могут оказать функции (2) и (3). Учет дважды возбужденных конфигураций заметно улучшает в ряде случаев волновые функции и уровни энергии системы [2], поэтому при расчете поляризуемости лучше пользоваться формулой (4). В таблице определенные с помощью выражения (4) значения средней поляризуемости сравниваются с данными работы [1] и экспериментом.

Результаты показывают, что применение многоконфигурационного приближения значительно улучшает согласие теоретических значений с опытными. Имеющееся несоответствие можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, используемые многоконфигурационные волновые

Средняя поляризуемость в многоконфигурационном приближении  
( $10^{-25}$  см<sup>3</sup>)

Молекула	Усовершенствованный метод МОХ	Многоконфигурационное приближение	Эксперимент [1]
	$\alpha_{\pi}$	$\alpha_{\pi}$	$\alpha_{\pi}$
Бутадиен-1,3 . . . . .	95	74	39
Гексадиен-1,3,5 . . . . .	218	167	59
Стирол . . . . .	105	82	60
Фенилбутадиен-1,3 . . . . .	132	105	89
Бифенил . . . . .	174	128	91
<i>n</i> -Терфенил . . . . .	253	204	—
<i>n</i> -Кватерфенил . . . . .	343	274	—
Нафталин . . . . .	154	94	77
Перилен . . . . .	485	298	176

функции не являются достаточно точными, что связано с недостатками метода Паризера—Парра—Попла и неполным учетом электронной корреляции. Во-вторых, мы не учитывали  $\sigma$ — $\pi$ -взаимодействие; оно может оказать значительное влияние на  $\pi$ -поляризуемость. Поляризация  $\pi$ -электронов  $\sigma$ -электронным остовом может привести к уменьшению  $\pi$ -поляризуемости. Однако одновременный учет  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов требует трудоемких расчетов, в настоящее время их можно выполнить только для небольших молекул, в которых  $\sigma$ — $\pi$ -взаимодействие, видимо, не играет заметной роли.

Литература

- [1] В. Н. Мочалкин. Канд. дисс., Вильнюс, 1967.
- [2] Т. К. Ребане. Опт. и спектр., 8, 458, 1960.
- [3] А. Т. Амос, J. J. Hall. Theoret. chim. Acta, 6, 159, 1966.
- [4] Т. Амос, J. Musher. J. Chem. Phys., 49, 2158, 1968.
- [5] В. Н. Мочалкин. Сб. «Вопросы кв. химии и электр. структуры кристаллов», Псков, 1969.
- [6] В. Н. Мочалкин. ТЭХ, 2, 729, 1966.
- [7] J. Koutecky, K. Hlavaty, P. Hochman. Theoret. chim. Acta, 3, 341, 1965.
- [8] Л. И. Егорова, В. Н. Мочалкин, Р. И. Ракаускас, Л. А. Боровинский, А. Б. Болотин. ТЭХ, 2, 291, 1966.

Поступило в Редакцию 15 октября 1969 г.