

О СВЯЗИ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЙ СЛОЖНОЙ СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМЫ И ЕЕ ФРАГМЕНТОВ

Е. Я. Большева

Пофрагментным методом в хюккелевском приближении вычисляются фотоэлектронные спектры и уровни энергии синглетных и триплетных состояний сопряженных молекул бифенила и бифенилена. МО этих систем выражаются через МО бензола, а сопряжение фенильных колец рассматривается как возмущение, изменяющее положение энергетических уровней молекулы. В качестве эмпирических параметров используются соответствующие бензольные характеристики. За счет этого удается расширить возможности простого метода МО ЛКАО, определяя без учета взаимодействия π -электронов синглет-триплетное расщепление, вычисляя внутренние потенциалы ионизации и сродство к электрону сложных систем. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом.

Сопряженные молекулы бифенила (I) и бифенилена (II), состоящие из двух одинаковых фрагментов — бензольных колец, но соединенных в разных положениях соответственно одной и двумя почти простыми связями, проявляют различные свойства. По сравнению с I первые синглетный (S) и триплетный (T) уровни в УФ спектре II значительно сдвинуты в длинноволновую область [1]. Различаются и фотоэлектронные спектры этих систем [2]. Представляет интерес теоретическая интерпретация свойств основного и возбужденного состояний I и II, исходя из соответствующих данных о бензоле.

Сравнение характеристик системы и ее фрагментов можно провести с помощью пофрагментного метода в приближении МО Хюккеля (МОХ) [3–6], основанного на использовании эмпирических данных фрагментов и теории возмущений. В чисто теоретическом варианте этот метод полностью эквивалентен методу МОХ, но за счет применения параметров фрагментов удастся получить более надежные результаты и значительно расширить возможности приближения МОХ (при расчете первого потенциала ионизации (ПИ) и электронного сродства (ЭС) [3, 4], энергии и силы осциллятора p -полосы [5], S – T -расщепления сложных систем [6] достигнуто хорошее согласие с опытом).

В данной заметке пофрагментный метод используется для определения четырех высших ПИ и ЭС π -электронов и энергий S - и T -уровней молекул I и II. Опытные значения ПИ, ЭС, S - и T -уровней бензола применяются как параметры.

В системах I и II связи между фрагментами почти простые; их длины равны соответственно 1.507 Å [7] и 1.52 Å [8]. О слабом взаимодействии бензольных колец говорят также данные по энергиям сопряжения и ИК спектрам этих молекул [9]. Учитывая это, представим оператор энергии системы в виде $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$. $\hat{H}_0$ в приближении МОХ описывает гипотетическую молекулу с несвязанными фрагментами и имеет одноэлектронные собственные функции $\phi_i^{(0)}$, которые строятся из МО фрагментов, но имеют симметрию системы [3, 4]. $\hat{H}'$ учитывает взаимодействие фрагментов в приближении МОХ, т. е. его матричные элементы выражаются через резонанс-

ный интеграл β' для связей между частями молекулы. Определяя МО системы в виде $\psi_i = \sum_j c_{ij} \psi_j^{(0)}$ (коэффициенты c_{ij} находятся из вариационного принципа), мы получаем возможность выразить характеристики системы через соответствующие данные фрагментов.

В последние годы значительное внимание уделяется экспериментальному изучению фотоэлектронных спектров сопряженных молекул (см. обзоры [2, 10-13]). Теоретических работ по расчету по теореме Кушменса [14] внутренних π -электронных ПИ достаточно больших систем мало. Метод ССП МО ЛКАО применялся в [13], но согласно с экспериментом получено только при использовании приближения Малликена [15] для резонансных интегралов (молекулы I и II не рассматривались). В [2] четыре первые ПИ систем I и II оценивались с помощью простого метода МОХ, однако для кулоновского и резонансного интегралов взяты не общепринятые, а выбранные из опытных данных значения.

Используя пофрагментный метод и считая, что четыре внутренние ПИ I_μ молекул I и II определяются π -электронами, ¹ для системы с $N=2n$ электронами можно получить

$$-I_\mu = E_k = \int \bar{\psi}_k \hat{H} \psi_k d\tau = \sum_l c_{kl}^2 (E_l^{(0)} + H'_{ll}) + 2 \sum_{m>l} \bar{c}_{kl} c_{km} H'_{lm}, \quad (1)$$

здесь $E_l^{(0)}$ — собственные значения $\hat{H}_0$, оцениваемые по ПИ фрагментов; H'_{lm} — матричные элементы $\hat{H}'$ в базисе МО $\psi_j^{(0)}$, $l, m=1, 2, \dots, N$. При $k=n, n-1, n-2, n-3$ соответственно $\mu=1, 2, 3, 4$. Формулой (1) можно пользоваться и для расчета ЭС A , в этом случае $k=n+1, n+2, n+3, n+4$ (A_1, A_2, A_3, A_4).

Таблица 1
Внутренние ПИ и ЭС бифенила и бифенилена, эв

Молекула		I_1	A_1	I_2	A_2	I_3	A_3	I_4	A_4
Бифенил	a	8.42	0.33	9.29	-0.54	9.99	-1.24	11.90	-3.15
	b	8.17		8.99		9.87		11.46	
	C [12]	8.20	0.41 [3]	9.08	-0.33 [3]	9.70		11.02	
	C [17]	8.23		9.08		9.76		11.02	
	C [18]	8.41		9.22		9.87		11.25	(12.10)
	C' [18]*	8.2		9.08		(9.7)		11.05	
Бифенилен	a	7.78	0.97	8.92	-0.17	9.64	-0.89	10.17	-1.42
	b	7.43		8.65		9.68		10.04	
	C [12]	7.95	0.80 [3]	9.20		10.10		(10.80)	
	C [18]	7.62		8.89		9.68		10.10	
	C' [18]*	7.53		8.89		9.68		(9.9)	

* В [18] опытные значения приведены для вертикальных (C) и адиабатических (C') ПИ.

В табл. 1 результаты нашего расчета ПИ и ЭС молекул I и II (случай а) сравниваются с данными [2] (б) и экспериментом (С). При вычислениях использовались следующие эмпирические данные бензола: $I_1=9.29$ эв, $A_1=-0.54$ [3]; $I_2=12.2$; $A_2=-3.45$ [12], $\beta'=\beta=-2.39$ эв. Полученные значения ПИ правильно объясняют фотоэлектронные спектры молекул I и II, хотя мы не учитывали циклобутadiеновый характер II [1]. Опытные значения ЭС, за редким исключением, нам неизвестны.

Рассмотрим теперь возбужденные состояния I и II. Пренебрежение взаимодействием электронов не позволяет в методе МОХ различать S- и T-состояния. Применение пофрагментного метода в приближении МОХ

¹ Заметим, что взаимодействие фрагментов понижает π -ПИ и увеличивает σ -ПИ [16], поэтому, хотя в бензоле ПИ с энергией 11.5 эв есть σ -ПИ, а с энергией 12.2 эв — ПИ [12, 16], можно считать, что в молекулах I и II четыре первые ПИ будут π -ПИ (то же самое относится и к ЭС этих систем).

позволяет это сделать, если использовать в качестве параметров S - и T -уровни фрагмента.

Слабое сопряжение фрагментов в молекулах полиенов, полифенилов, полириленов и др. [3] позволяет предполагать, что основной вклад в энергию системы вносит взаимодействие π -электронов внутри фрагментов. Притяжение электронов одного фрагмента к остову другого примерно компенсируется отталкиванием электронов разных фрагментов. Расчеты [4] по методу Паризера—Парра—Поппа подтверждают эти соображения. Можно считать, что положение S_1 - и T_1 -уровней фрагмента определяется в основном взаимодействием электронов данного фрагмента, а сопряжение фрагментов лишь смещает эти уровни, оставляя расстояние между ними почти неизменным. В табл. 2 приводятся экспериментальные значения S_1 - и T_1 -уровней энергии некоторых систем с фрагментами типа молекул этилена, бензола, нафталина. Эти данные в целом подтверждают сказанное выше.

Таблица 2
 S_1 - и T_1 -уровни энергии сопряженных молекул, эв

Молекула	E_{S_1}	E_{T_1}	$\Delta E_{S_1-T_1}$
Этилен	7.3 [20]	4.6 [20]	2.7
Бутадиен-1,3	6.0 [21]	3.2 [21]	2.8
Гексатриен-1,3,5	5.2 [21]	2.6 [21]	2.6
Бензол	5.77 [22]	3.65 [23]	2.12
Бифенил	5.02 [24]	2.83 [23]	2.19
Терфенил	4.49 [25]	2.53 [26]	1.96
Нафталин	3.97 [20]	2.64 [23]	1.33
Перилен	2.86 [27]	1.55 [23]	1.31

В нашем подходе появление связи между фрагментами учитывается по теории возмущений за счет введения резонансного интеграла между ними. Это дает возможность найти смещение уровней энергии системы относительно уровней фрагментов (для последних используются экспериментальные значения).

В методе МОХ энергия S_1 -уровня равна $E_{S_1} = E_{n+1} - E_n$. Оценивая эту разность с помощью (1) и учитывая, что для четных альтернантных систем $c_{nl} = c_{n+1, N-l+1}$, $E_l^{(0)} = -E_{N-l+1}^{(0)}$, $H'_{lm} = -H'_{N-l+1, N-m+1}$ получаем

$$E_{S_1} = (c_{nn}^2 - c_{n, n+1}^2) E_{S_1}^{(0)} + \sum_l (c_{n+1, l}^2 - c_{nl}^2) E_l^{(0)} - 2 \sum_l c_{nl}^2 H'_{ll} - 4 \sum_{m>l} c_{nl} c_{nm} H'_{lm}, \quad (2)$$

$E_{S_1}^{(0)} = E_{n+1}^{(0)} - E_n^{(0)}$ — энергия S_1 -уровня фрагмента. Штрих у суммы означает, что члены при $l = n, n+1$ выделены. Первый член в (2) вносит основной вклад в энергию S_1 -уровня системы, так как C_{nn} много больше остальных коэффициентов [4].

Смещение T_1 -уровня за счет сопряжения фрагментов можно также найти по формуле (2), если отождествить $E_{n+1}^{(0)} - E_n^{(0)} = E_{T_1}^{(0)}$ с энергией T_1 -состояния фрагмента.

Более высокие по энергии S - и T -уровни могут определяться аналогичным образом. α - и β -полосы в методике МОХ неразличимы, они получаются при «смешивании» вырожденных конфигураций при возбуждении электрона с МО $n \rightarrow n+2$, $n-1 \rightarrow n+1$ при учете взаимодействия электронов [28]. В нашем случае эти две полосы могут находиться из разности: $E_{\alpha, \beta} = E_{n+2} - E_n$, которую можно представить в виде, аналогичном (2). Как параметры используем $E_{\alpha}^{(0)}$ и $E_{\beta}^{(0)}$ бензола (4.7 и 7.0 эв [29]). p -Полоса обычно определяется в методе МОХ величиной E_{S_1} , а β' -полоса — разностью $E_{n+2} - E_{n-1}$ [28]. Такой подход позволяет с помощью пофрагмент-

ного метода вычислять энергии низших S - и T -состояний, определяемых $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами.

Классификация S - и T -уровней I и II следующая (в скобках приведены опытные данные).

Б и ф е н и л. $^1B_{2u}$ 4.25 эв, α -полоса (4.20 эв [30]); $^1B_{3u}$ 5.06, p (5.02 [30]); $^1B_{2u}$ 6.50, β (6.19 [30], 6.30 [29]); $^1B_{3u}$ 7.0, β' (7.40 [30], 7.75 [29]). $^3B_{3u}$ 2.79 (2.83 [31]); $^3B_{2u}$ 4.99, (4.65 [32]); $^3A_{1g}$ 6.48 (6.14 [31]). Разрешенный $T \rightarrow T$ -переход бифенила $^3B_{3u} \rightarrow ^3A_{1g}$ поляризован по длинной оси, имеет энергию 3.69 эв, что соответствует наблюдениям (3.31 эв [31]) и данным более сложного расчета по методу «молекула в молекуле» в многоконфигурационном приближении — 3.54 эв [33].

Б и ф е н и л е н. $^1B_{1g}$ 3.17, α (3.17 [29]); $^1B_{3u}$ 4.27, p (3.46 [29]); $^1B_{2u}$ 5.30, β (4.99 [29]). $^3B_{1g}$ 1.20 (1.98 [24]), $^3B_{3u}$ 2.18 (1.98 [24]); $^3B_{2u}$ 4.84 (5.64 [34]). Переход $^3B_{1g} \rightarrow ^3B_{2u}$ поляризован по короткой оси молекулы, имеет энергию 3.64 эв (3.66 [34]). Для T -состояний бензола опытные данные брались из [33].

В целом полученные энергии возбужденных состояний удовлетворительно согласуются с опытом, хотя результаты для II несколько хуже, чем для I. Следует, однако, заметить, что наша интерпретация спектра не является, конечно, строгой, ибо все расчеты велись без явного учета взаимодействия электронов и наложения конфигураций. Более надежные результаты получаются для S_1 - и T_1 -состояний, для которых эти факторы играют, видимо, меньшую роль.

Литература

- [1] У. Бейкер, Дж. Ф. У. Мак-Оми. Небензоидные ароматические соединения, 8, ИЛ, М., 1963.
- [2] J. H. D. Eland, C. J. Danby. Zs. Naturforsch., 23a, 355, 1968.
- [3] В. Н. Мочалкин. ТЭХ, 7, 382, 1971.
- [4] В. Н. Мочалкин, Е. Я. Болычева. Сб. «Исследование структуры молекул, кристаллов и кристаллических зародышей», 3, Л., 1971.
- [5] В. Н. Мочалкин. ТЭХ, 9, 357, 1973.
- [6] Е. Я. Болычева. Ж. структ. химии, 15, 743, 1974.
- [7] J. Trotter. Acta Cryst., 14, 1135, 1961.
- [8] T. C. Mak, J. Trotter. J. Chem. Soc., 1, 1962.
- [9] R. C. Cass, H. O. Springall, R. G. Oninsey. J. Chem. Soc., 1188, 1955.
- [10] M. J. S. Dewar, J. Kelemen. Tetrahedron Lett., № 25, 2341, 1967.
- [11] M. J. S. Dewar, S. D. Worley. J. Chem. Phys., 51, 263, 1969.
- [12] S. D. Worley. Chem. Revs., 71, 295, 1971.
- [13] M. J. S. Dewar, D. M. Goodman. J. Chem. Soc. Farad. Trans., PII, 68, 1784, 1972.
- [14] T. A. Koopmans. Physica, 1, 104, 1933.
- [15] R. S. Mulliken. J. Chim. Phys., 46, 675, 1949.
- [16] C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler. J. Am. Chem. Soc., 94, 1466, 1972.
- [17] M. J. S. Dewar, E. Haselbach, S. D. Worley. Proc. Roy. Soc. London, A315, 431, 1970.
- [18] J. H. D. Eland. Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 9, 214, 1972.
- [19] В. Н. Мочалкин. Сб. «Вопросы квантовой химии и электронной структуры кристаллов», 17, Псков, 1969.
- [20] B. Pullman, A. Pullman. Les théories électroniques de la chimie organique. Paris, 1952.
- [21] D. F. Evans. J. Chem. Soc., 1735, 1960; 2566, 1961.
- [22] T. Inagaki. J. Chem. Phys., 57, 2526, 1972.
- [23] G. Porter, M. W. Windsor. Proc. Roy. Soc., A245, 238, 1958.
- [24] D. F. Evans. Opt. Anregung Org. Syst., 586, 1966.
- [25] E. Clar. Polycyclic. Hydrocarbons. Acad. Press, London, 1964.
- [26] A. Marchetti, D. Kearns. J. Am. Chem. Soc., 89, 768, 1967.
- [27] J. Tanaka. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1237, 1963.
- [28] Э. Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит. Изд. «Мир», М., 1965.
- [29] E. Clar. Aromatische Kohlenwasserstoffe. Berlin, 1952.
- [30] Y. Gondo. J. Chem. Phys., 41, 3928, 1964.
- [31] J. S. Brinen, M. K. Orloff. J. Chem. Phys., 51, 527, 1969.
- [32] T. H. Mayer, R. Astier, M. J. Leclercg. Chem. Phys. Lett., 4, 587, 1970.
- [33] В. Н. Мочалкин. Опт. и спектр., 34, 606, 1973.
- [34] C. Tetrean, D. Lavalette, E. Land. Chem. Phys. Lett., 17, 245, 1972.

Поступило в Редакцию 22 ноября 1973 г.