

УДК 539.192

**МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ДЛЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ**© 2009 Г.Б. Литинский^{1*}, В.Е. Крикунова²¹Харьковский национальный технический университет, Украина²Полтавская сельскохозяйственная академия, Украина

Статья поступила 22 июля 2008 г.

С доработки — 30 апреля 2009 г.

Для описания гетероатомных сопряженных молекул предложено простое обобщение модели свободных электронов, приводящее к аналитическим выражениям для энергетических уровней этих систем. В качестве потенциала гетероатома в этой модели используется δ -образный потенциал, а уровни энергии получаются как поправки первого порядка теории возмущений.

Ключевые слова: модель свободных электронов, гетероатомные сопряженные молекулы, энергетический спектр.

Модель свободных электронов (МСЭ) является простейшей квантовой моделью и широко используется в физике твердого тела [1], теории ядра [2] и квантовой химии [3—7] для качественного описания электронных свойств металлов, энергетического спектра ядер, оптических и электрических свойств молекул и пр. Простота математического аппарата и наглядность этой модели делает ее незаменимой при изложении многих важнейших квантовых понятий, таких, например, как природа химической связи или зависимость длины волны поглощения от числа атомов в сопряженных молекулах. К сожалению, применение МСЭ ограничено *гомоатомными* молекулами, поскольку любое усложнение потенциала (прямоугольная яма с бесконечными стенками) приводит к несоразмерному усложнению задачи.

Простое обобщение МСЭ для описания *линейных* и *циклических* сопряженных гетероатомных молекул, основанное на теории возмущений (ТВ) первого порядка и использовании δ -образного потенциала гетероатома, предложено в работах [6, 7]. Полученные там *аналитические* выражения для энергий электронных переходов в гетероатомных сопряженных молекулах хорошо согласуются с расчетами по методу МО ЛКАО Хюккеля.

В этой работе мы уточним некоторые выводы, полученные в [6], распространим модифицированную таким образом МСЭ на *сферические* сопряженные молекулы (фуллерены).

МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ

В модели свободных электронов линейная сопряженная молекула представляется одномерной прямоугольной потенциальной ямой шириной a с бесконечными стенками [3—5]:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0, \quad x > a, \\ 0, & 0 \leq x \leq a. \end{cases} \quad (1)$$

Уровни энергии электронов в яме:

$$E_n^{(0)} = (h^2/8\mu a^2)n^2 = \varepsilon n^2, \quad (2)$$

* E-mail: litinskii@yandex.ru

где μ — масса электрона, $\varepsilon = (\hbar^2/8\mu a^2)$ — энергия основного состояния; нормированные волновые функции (ВФ) имеют вид:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n x}{a}\right), \quad (3)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ — квантовые числа.

Обычно считают [4], что ширина потенциальной ямы, представляющей N -атомную молекулу, равна $a = (N+1)l$, где l — длина связи (расстояние между атомами в молекуле). Такой выбор параметра a обеспечивает качественное согласие волновых функций МСЭ (3) и ВФ метода МО ЛКАО, при котором электронные плотности на атомах в этих моделях оказываются равными.

Гетероатом в МСЭ можно моделировать, изменяя "рельеф" дна ямы, причем более электроотрицательный атом соответствует углублению, а менее электроотрицательный — холму, расположенному в соответствующем месте потенциала (1).

Простейший потенциал, имитирующий такой холм или яму в точке $x = b$, — это дельта-функция Дирака:

$$V(x) = A\delta(x - b), \quad (4)$$

где $A \sim (\chi_0 - \chi_x)$ — разность электроотрицательностей атомов цепочки (χ_0) и гетероатома (χ_x). При этом $A > 0$ соответствует *менее электроотрицательному* гетероатому, а $A < 0$ — *более электроотрицательному*. Точное решение задачи для движения частицы в потенциале "прямоугольная яма + δ -образный потенциал" [8] достаточно громоздко. Значительно более простым и наглядным методом оценки положения энергетических уровней электрона в такой гетероатомной молекуле является использование *теории возмущений*.

Действительно, рассматривая (4) как возмущение исходной задачи с потенциалом (1) и зная невозмущенные уровни энергии (2) и волновые функции (3), можно очень просто вычислить поправки первого порядка к уровням энергии по формуле:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n | V(x) | \Psi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n(x) V(x) \Psi_n(x) dx = \frac{2A}{a} \sin^2\left(\frac{\pi n b}{a}\right). \quad (5)$$

Таким образом, приближенные уровни энергии гетероатомной молекулы имеют вид:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \varepsilon n^2 + \frac{2A}{a} \sin^2\left(\frac{\pi n k}{N+1}\right), \quad (6)$$

где k — номер гетероатома в цепи ($1 \leq k \leq N$). Эти уровни зависят от природы гетероатома (разницы электроотрицательностей, A) и места его расположения в молекуле (k).

Обобщение формулы (6) на случай нескольких гетероатомов тривиально и имеет вид:

$$E_n = \varepsilon n^2 + \sum_{i=1}^m \frac{2A_i}{a} \sin^2\left(\frac{\pi n k_i}{N+1}\right). \quad (7)$$

Применим формулу (6) для оценки сдвигов энергий оптических переходов в цепочечных сопряженных гетероатомных молекулах. Чтобы получить зависимость эффекта от длины цепи, вынесем полное число атомов (N) из ε и $(2A/a)$:

$$\varepsilon = \varepsilon_0/(N+1)^2, \quad (2A/a) = A_0/(N+1),$$

где $\varepsilon_0 = (\hbar^2/8ml^2)$ и $A_0 = (2A/l)$ не зависят от N .

Для одноэлектронного перехода между энергетическими уровнями m и n при условии, что гетероатом находится на k -м узле сопряженной цепи, величина энергии перехода согласно (6) равна:

$$\Delta E_{mn}[k] = \frac{\varepsilon_0(n^2 - m^2)}{(N+1)^2} + \frac{A_0}{(N+1)} \sin\left(\frac{\pi(n+m)k}{N+1}\right) \sin\left(\frac{\pi(n-m)k}{N+1}\right). \quad (8)$$

Приведем несколько примеров использования формулы (8).

1. N — четное число. Рассмотрим молекулы, в которых каждый атом вносит в π -систему один электрон. Переход происходит с уровня $m = N/2$ на уровень $n = (N+2)/2$ так, что $n + m =$

$= N + 1$, а $n - m = 1$. Согласно (8) это означает, что, независимо от количества и положения гетероатомов в цепи (k), в первом порядке теории возмущений сдвига длинноволнового перехода нет, а сама величина перехода равна его значению в незамещенном полиене:

$$\Delta E_{mn}[k] = \Delta E_{mn}^{(0)} = \frac{\varepsilon_0(n^2 - m^2)}{(N+1)^2} = \frac{\varepsilon_0}{(N+1)}. \quad (9)$$

Этот, на первый взгляд, парадоксальный вывод количественно согласуется с расчетами по методу Хюккеля в первом порядке теории возмущений [6] и незначительно отличается от точного хюккелевского расчета. В качестве примера приведем энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в бутadiене $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и его гетероаналогах $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$, полученные методом Хюккеля при выборе параметра гетероатома $\delta_N = 0,5$ [4]: $\Delta E(\pi \rightarrow \pi^*) = 1,24, 1,23$ и $1,27$ (в единицах β), в то время как согласно (9) (и расчету по методу Хюккеля в первом порядке ТВ) они равны друг другу. Интересно отметить, что экспериментальные данные о спектрах поглощения подобных молекул, приведенные в [4, 9], по крайней мере, качественно согласуются с этим выводом.

2. N — нечетное число. Переход происходит с уровня $m = (N+1)/2$ на $n = (N+3)/2$ (анион или нейтральный радикал с замкнутой оболочкой). Формула (8) для этого случая принимает вид:

$$\Delta E_{mn}[k, N] = \frac{\varepsilon_0(N+2)}{(N+1)^2} + \frac{A_0}{(N+1)} \left[(-1)^k \sin^2 \left(\frac{\pi k}{N+1} \right) \right]. \quad (10)$$

Первое слагаемое в (10) представляет собой энергию электронного перехода в незамещенном полиене, а второе — вклад гетероатома в полную энергию перехода. Эта величина представляет собой произведение двух сомножителей:

$$\Delta E_{mn}^{(1)}[k] = \frac{A_0}{N+1} F(k, N),$$

первый из которых описывает "абсолютный", а второй ($F(k, N)$) — "относительный" вклад, зависящий от положения гетероатома.

На рисунке представлены зависимости

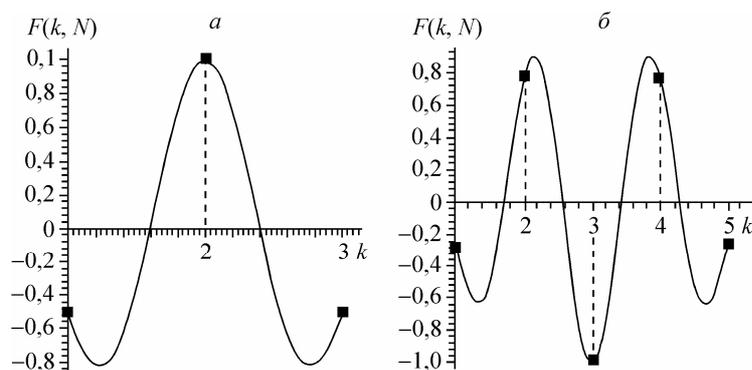
$$F(k, N) = (-1)^k \sin^2 \left(\frac{\pi k}{N+1} \right)$$

как функции положения гетероатома k при $N = 3$ и 5 .

Из этих рисунков и формулы (10) видно, что:

А) при фиксированном числе атомов N зависимость энергии перехода от k определяется электроотрицательностью гетероатома (знаком и величиной A_0) и является осциллирующей функцией k . В частности:

$$\Delta E_{mn}^{(1)}[k] = \begin{cases} -\frac{A_0}{N+1} \sin^2 \left(\frac{\pi k}{N+1} \right), & k = 1, N, \\ \pm \frac{A_0}{N+1}, & k = (N+1)/2, \end{cases} \quad (11)$$



Зависимость относительного вклада гетероатома $F(k, N)$ в энергию электронного перехода как функция его положения в молекуле k — ■; $N = 3$ — а, $N = 5$ — б

где знак "+" отвечает $N = 4p - 1$ (см. рисунок, *a*), а знак "-" $N = 4p + 1$ (*b*) ($p = 1, 2, 3, \dots$);
 В) абсолютная величина вклада гетероатома в энергию перехода монотонно уменьшается при смещении атома из центра на край молекулы:

$$|\Delta E_{mn}^{(1)}[k]| = \frac{A_0}{(N+1)} \sin^2 \left(\frac{\pi k}{N+1} \right). \quad (12)$$

Из формулы (12) видно, что с ростом числа атомов N относительный вклад терминального атома ($k = 1$) в энергию перехода $\Delta E_{mn}[k, N]$ быстро убывает до нуля, в то время как вклад центрального атома ($k = (N+1)/2$) остается неизменным.

Следует также отметить, что полученные выше *аналитические* формулы хорошо (с точностью до первого порядка ТВ) согласуются с расчетами методом Хюккеля, а зависимость энергии электронных переходов от N в гетероатомных сопряженных молекулах имеет тот же асимптотический вид, что и в незамещенных полиенах:

$$\Delta E_{mn} \sim 1/N.$$

Наконец, надо сказать, что из (8) столь же легко получить выражения и для энергий переходов в сопряженных молекулах, в которых гетероатомы вносят в π -систему два электрона. При этом для четных N получаются осциллирующие зависимости $\Delta E_{mn}^{(1)}[k]$, аналогичные изображенным на рисунке, так что в последнем случае соотношение (9) уже не выполняется.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Основой для описания циклических сопряженных молекул в рамках МСЭ является модель плоского ротатора — частица, движущаяся по окружности радиусом a . Уровни энергии плоского ротатора равны

$$E_m^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} m^2 = \varepsilon m^2, \quad (13)$$

а квантовое число $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Эти уровни (за исключением основного состояния) дважды вырождены, и им соответствуют волновые функции

$$\Phi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi). \quad (14)$$

Как и в случае линейных молекул, будем моделировать гетероатом (X), изменяя рельеф дна ямы с помощью δ -образного потенциала, расположенного в точке $\varphi = \varphi_a$:

$$V(\varphi) = A\delta(\varphi - \varphi_a), \quad (15)$$

однако для вычисления поправок к уровням энергии теперь следует использовать *вырожденную* теорию возмущений. Для двукратно вырожденных уровней эта теория дает выражение для поправки первого порядка к m -му уровню энергии (13):

$$E_{1,2}^{(1)}(m) = \frac{(V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{12}V_{21}}}{2}, \quad (16)$$

где

$$V_{11}(m) = \langle \Phi_{m_1}(\varphi) | \mathbf{V} | \Phi_{m_1}(\varphi) \rangle, \quad V_{22}(m) = \langle \Phi_{m_2}(\varphi) | \mathbf{V} | \Phi_{m_2}(\varphi) \rangle, \quad (17)$$

$$V_{12}(m) = \langle \Phi_{m_1}(\varphi) | \mathbf{V} | \Phi_{m_2}(\varphi) \rangle, \quad V_{21}(m) = \langle \Phi_{m_2}(\varphi) | \mathbf{V} | \Phi_{m_1}(\varphi) \rangle$$

— матричные элементы оператора возмущения на волновых функциях (14):

$$\Phi_{m_1}(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi) \quad \text{и} \quad \Phi_{m_2}(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-im\varphi). \quad (18)$$

Вычисление матричных элементов для оператора возмущения (15) проводится элементарно:

$$V_{11}(m) = V_{22}(m) = \frac{A}{2\pi}; \quad V_{12}(m) = \frac{A}{2\pi} \exp(-2im|\varphi_a|);$$

$$V_{21}(m) = \frac{A}{2\pi} \exp(2im|\varphi_a|).$$

Подставляя эти выражения в формулу (16), получим уровни энергии гетероатомной молекулы в модифицированной МСЭ:

$$E_m = E_m^{(0)} + E_{1,2}^{(1)}(m). \quad (19)$$

При $m \neq 0$

$$E_{1,2}^{(1)}(m) = \begin{cases} 0 \\ A/\pi \end{cases} \quad (20)$$

и не зависят от m и места расположения гетероатома (φ_a), так что дважды вырожденные уровни исходной молекулы просто расщепляются на одинаковую величину A/π .

Поправку к основному состоянию ($m = 0$) следует вычислять с помощью невырожденной теории возмущений, что дает:

$$E^{(1)}(0) = \langle \Phi_0(\varphi) | \mathbf{V} | \Phi_0(\varphi) \rangle = \frac{A}{2\pi}. \quad (21)$$

Таким образом, в случае монозамещенной циклической молекулы (например, гетероаналогов бензола C_5H_5X или его производных C_6H_5Y)

— величина и направление смещения уровней, определяется величиной и знаком константы A ;

— смещение основного состояния в 2 раза меньше, чем вырожденных;

— частота поглощаемого света *уменьшается* по сравнению с незамещенным бензолом на величину $|A/\pi|$ и *не зависит от знака A* .

Эти выводы находятся в согласии с расчетом по методу Хюккеля [3] и данными спектральных исследований [9].

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

$$\mathbf{V}(\varphi) = A\delta(\varphi - \varphi_a) + B\delta(\varphi - \varphi_b), \quad (22)$$

где

$$A \sim (\chi_0 - \chi_A) \text{ и } B \sim (\chi_0 - \chi_B).$$

Вычисляя матричные элементы (17) для потенциала (22) и подставляя их в (16), получим:

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

$$E^{(1)}(0) = (A+B)/2\pi, \quad (23)$$

а в случае трех гетероатомов:

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

$$E^{(1)}(0) = (A+B+C)/2\pi. \quad (24)$$

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

СФЕРИЧЕСКИЕ СОПРЯЖЕННЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В случае сферических сопряженных молекул типа фуллеренов C_{20} или C_{60} естественной моделью является пространственный ротатор, уровни энергии которого равны

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} l(l+1) = \varepsilon l(l+1), \quad (25)$$

а волновыми функциями служат сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Уровни энергии (25) $(2l + 1)$ -кратно вырождены по m , что делает невозможным получение *аналитических* формул для первой поправки вырожденной теории возмущений. Исключение составляют случаи моно- и пара-дизамещенных фуллеренов ($C_{n-1}X$ и $n-C_{n-2}X_2$).

В первом случае потенциал возмущения имеет вид:

$$V(\theta, \varphi) = A\delta((\theta - \theta_0)\delta(\varphi - \varphi_0)), \quad (26)$$

где θ_0 и φ_0 — угловые координаты гетероатома в молекуле.

Без потери общности их можно положить равными 0, что дает [10]:

$$Y_{lm}(0, 0) = \begin{cases} i^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}, & m = 0, \\ 0, & m \neq 0, \end{cases} \quad (27)$$

и, следовательно, отличным от нуля при каждом l будет единственный матричный элемент:

$$V_{ll} = \langle Y_{l0} | V | Y_{l0} \rangle = \frac{2l+1}{4\pi} A. \quad (28)$$

Таким образом, в случае сферических монозамещенных молекул:

1) $(2l + 1)$ -кратно вырожденный уровень расщепляется на 1- и $2l$ -кратно вырожденный уровни;

2) величина и направление смещения уровня определяется величиной и знаком константы A ;

3) смещение уровня растет пропорционально l .

Эти выводы модифицированной МСЭ находятся в согласии с расчетом по методу Хюккеля, хотя конкретные зависимости $V_{ll}(A)$ и $V_{ll}(l)$ отличаются от простого соотношения (28).

Обобщение (28) на случай пара-дизамещенного фуллерена ($\theta_0 = \varphi_0 = 0$; $\theta_1 = \pi$, $\varphi_1 = 0$) не представляет труда и аналогично (23):

$$V_{ll} = \frac{2l+1}{4\pi} (A + B). \quad (29)$$

Интересно отметить, что введение заместителя не снимает "случайного" вырождения девятикратно вырожденного уровня в фуллерене C_{60} в методе Хюккеля: оно снимается лишь при учете неравноценности связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
2. Широков Ю.М., Юдин Н.П. Ядерная физика. – М.: Наука, 1980.
3. Пикок Т. Электронные свойства ароматических гетероциклических молекул. – М.: Мир, 1969.
4. Фларри Р. Квантовая химия. – М.: Мир, 1985.
5. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955.
6. Крикунова В.Е., Литинский Г.Б., Педаш Ю.Ф. // Вестн. Харьк. ун-та. – 2002. – № 9. – С. 49.
7. Литинский Г.Б., Педаш Ю.Ф. // Там же. – 2003. – № 10. – С. 33.
8. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. – М.: Мир, 1974.
9. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1973.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Т. 3. – М.: Наука, 1974.