

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и Л. А. БОРОВИНСКИЙ

ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 VI 1952)

Ароматические соединения представляют собой системы с особенно значительным взаимодействием π -электронов. Свойства этих систем можно понять, лишь исходя из глубоких идей о «посредственном» взаимном влиянии атомов, высказанных впервые А. М. Бутлеровым⁽¹⁾ и В. В. Марковниковым⁽²⁾.

Среди физических свойств ароматических углеводородов весьма существенны аномально высокая анизотропия диамагнитной восприимчивости и особенности их электронных спектров. Диамагнитные свойства приводят к выводу о свободном движении π -электронов в указанных системах⁽³⁾. Полуколичественная теория электронных спектров этих веществ может быть построена на основе модели потенциального ящика, с успехом примененной к рассмотрению спектров полиенов⁽³⁾.

Начнем с молекулы бензола. Будем исходить из того, что 6 π -электронов бензола способны свободно передвигаться по периметру молекулы, но не могут выйти за его пределы. Тем самым молекула представляется одномерным замкнутым потенциальным ящиком. Без ограничения общности заменим шестиугольник бензола окружностью с радиусом $R = \frac{6 \cdot 1,39 \text{ \AA}}{2\pi}$.

Уравнение Шредингера для свободного электрона имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dr^2} = E\psi, \quad (1)$$

где r — координата, отсчитываемая по периметру кольца. Решение (1):

$$\psi = Ae^{i\alpha r} + Be^{-i\alpha r}, \quad (2)$$

где $\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. Коэффициенты A и B находятся из условий периодичности $\psi(r)$ и $\frac{d}{dr}\psi(r)$:

$$\psi(r) = \psi(r + 2\pi R), \quad \frac{d\psi(r)}{dr} = \frac{d\psi(r + 2\pi R)}{dr} \quad (3)$$

и условия нормировки функции

$$\int_0^{2\pi R} |\psi|^2 dr = 1. \quad (4)$$

Получаем следующие значения энергий и собственных функций бензола (см. табл. 1).

Таблица 1

$a = 1,39 \text{ \AA}$, $\varphi = r/R$, постоянная b равна $b = h/8\pi ma^2 = 4,58 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$

Номер уровня	Энергия	Симметрия относит. центра	Собственная функция
1	0	Симм.	$\frac{1}{\sqrt{6a}}$
2	$1/6 bh$	Антисимм.	$\frac{1}{\sqrt{6a}} e^{i\varphi}$
3	$1/6 bh$	"	$\frac{1}{\sqrt{6a}} e^{-i\varphi}$
4	$4/9 bh$	Симм.	$\frac{1}{\sqrt{6a}} e^{2i\varphi}$
5	$4/9 bh$	"	$\frac{1}{\sqrt{6a}} e^{-2i\varphi}$

В соответствии с принципом Паули, 6 π -электронов бензола располагаются на трех нижних уровнях. Наиболее длинноволновый переход четырехкратно вырожден ($2 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 5$, $3 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 5$) и характеризуется частотой $\nu_{2,4} = \frac{E_4 - E_2}{h} = = 1/3 b = 1,53 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ или $\lambda 1950 \text{ \AA}$.

Матричные элементы дипольного момента равны (x и y — оси координат в плоскости кольца, см. рис. 1):

$$(p_x)_{2,4} = e \int_0^{6a} \psi_2 \times \psi_4^* dr = \frac{3a}{2\pi} e, \quad (5)$$

$$(p_y)_{2,4} = -i \frac{3a}{2\pi} e, \quad (p_z)_{2,4} = 0,$$

откуда $|p_{2,4}|^2 = \frac{9a^2}{2\pi^2} e^2$ и сила осциллятора

$$f_{2,4} = \frac{8\pi^2 m |p_{2,4}|^2 \nu_{2,4}}{3e^2 h} = \frac{1}{2}. \quad (6)$$

Переход $3 \rightarrow 5$ имеет ту же силу осциллятора: $f_{3,5} = 1/2$. Умножая на число электронов (равное двум на каждом уровне), получаем: $f_{2,4} = f_{3,5} = 1$. Переходы $2 \rightarrow 5$ и $3 \rightarrow 4$ запрещены.

Согласно теореме Яна-Теллера (4), вырожденные состояния 2, 3 расщепляются под действием ядерных колебаний. Запрещенному переходу соответствуют слабые полосы поглощения бензола $\lambda 2600$ и 2050 \AA . Разрешенному переходу отвечает полоса $\lambda 1700 \text{ \AA}$ с $f = 0,69$.

Молекула нафталина, имеющая симметрию D_{2h} , представлена на рис. 2. Ищем решения уравнения (1) в виде

$$\psi = A_1 e^{iar} + B_1 e^{-iar}, \quad -5a \leq r \leq 0;$$

$$\psi = A_2 e^{iar} + B_2 e^{-iar}, \quad 0 \leq r \leq 5a;$$

$$\psi = A_3 e^{iar} + B_3 e^{-iar}, \quad 5a \leq r \leq 6a. \quad (7)$$

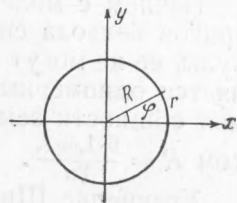


Рис. 1

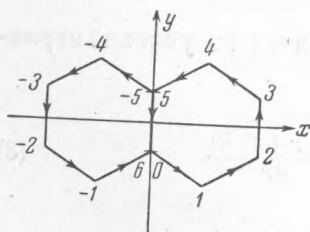


Рис. 2

a для нафталина принимаем равным $1,41 \text{ \AA}$. Коэффициенты A и B находятся из условий непрерывности функций ψ в точках $r = 0$ и $r = 5a$ и условий непрерывности производной функции ψ , записываемых в виде закона Кирхгофа для разветвленных токов. Плотность тока выражается как

$$i = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (8)$$

Закон Кирхгофа дает

$$i(6a) + i(0 - \epsilon) - i(0 + \epsilon) = 0. \quad (9)$$

Номер уровня	Энергия	Свойства симметрии		Собственная функция
		относит. $x \rightarrow -x$	относит. $y \rightarrow -y$	
1	0	Симм.	Симм.	$\frac{1}{\sqrt{11a}}$
2	0,04 bh	Антисимм.	Симм.	$\frac{1}{\sqrt{5a}} \sin \frac{\pi}{5a} r, \quad -5a \leq r \leq 0$ (I)
				$\frac{1}{\sqrt{5a}} \sin \frac{\pi}{5a} r, \quad 0 \leq r \leq 5a$ (II)
				$0,5a \leq r \leq 6a$ (III)
3	0,089 bh	Симм.	Антисимм.	$\frac{0,4}{\sqrt{a}} \sin 0,299 \pi \left(\frac{r}{a} + 2,5 \right)$ (I)
				$\frac{0,4}{\sqrt{a}} \sin 0,299 \pi \left(2,5 - \frac{r}{a} \right)$ (II)
				$\frac{0,4 \cdot 1,573}{\sqrt{a}} \sin 0,299 \pi \left(\frac{r}{a} - 5,5 \right)$ (III)
4	0,130 bh	Симм.	Симм.	$\frac{0,421}{\sqrt{a}} \cos 0,361 \pi \left(\frac{r}{a} + 2,5 \right)$ (I)
				$\frac{0,421}{\sqrt{a}} \cos 0,361 \pi \left(\frac{r}{a} - 2,5 \right)$ (II)
				$\frac{0,421 \cdot 1,129}{\sqrt{a}} \cos 0,361 \pi \left(\frac{r}{a} - 5,5 \right)$ (III)
5	0,16 bh	Антисимм.	Антисимм.	$\frac{1}{\sqrt{5a}} \sin \frac{2\pi}{5a} r$ (I)
				$\frac{1}{\sqrt{5a}} \sin \frac{2\pi}{5a} r$ (II)
				0 (III)
6	0,36 bh	Антисимм.	Симм.	$\frac{1}{\sqrt{5a}} \sin \frac{3\pi}{5a} r$ (I)
				$\frac{1}{\sqrt{5a}} \sin \frac{3\pi}{5a} r$ (II)
				0 (III)
7	0,409 bh	Симм.	Антисимм.	$\frac{0,421}{\sqrt{a}} \sin 0,639 \pi \left(\frac{r}{a} + 2,5 \right)$ (I)
				$\frac{0,421}{\sqrt{a}} \sin 0,639 \pi \left(\frac{r}{a} - 2,5 \right)$ (II)
				$\frac{0,421 \cdot 1,129}{\sqrt{a}} \sin 0,639 \pi \left(\frac{r}{a} - 5,5 \right)$ (III)
8	0,491 bh	Симм.	Симм.	$\frac{0,4}{\sqrt{a}} \cos 0,701 \pi \left(\frac{r}{a} + 2,5 \right)$ (I)
				$\frac{0,4}{\sqrt{a}} \cos 0,701 \pi \left(\frac{r}{a} - 2,5 \right)$ (II)
				$\frac{0,4 \cdot 1,573}{\sqrt{a}} \cos 0,701 \pi \left(\frac{r}{a} - 5,5 \right)$ (III)

Так как ψ и ψ^* в точках разветвления непрерывны, находим:

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{6a} + \left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{0-\epsilon} = \left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{0+\epsilon} \quad (10)$$

и, аналогично,

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{5a-\epsilon} = \left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{5a+\epsilon} + \left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{-5a} \quad (11)$$

В табл. 2 приводим вычисленные таким образом уровни энергии и нормированные ψ функции нафталина.

10 π -электронов нафталина располагаются на первых пяти уровнях. В табл. 3 приведены вычисленные и опытные характеристики полос поглощения нафталина. Экспериментальные данные заимствованы из работы (5).

Таблица 3

Переход	λ в Å		Поляризация, расч.	Силы осциллятора	
	расч.	опыт		расч.	опыт
Нафталин					
5→6	3280	3110	Вдоль оси y	0,34	0,002
4→6	2850	2860	Вдоль оси x	0,11	0,18
5→7	2630	2220	Вдоль оси x	0,68	1,70
4→7	2350	1700	Вдоль оси y	0,41	0,6 ?
5→8	1980	1960	Запрещенная	0	0,20
Антрацен					
7→8	5040	3800	Вдоль оси y	0,01	0,10
6→8	3620	3580	Вдоль оси x	0,96	?
7→9	3170	2550	Вдоль оси x	2,42	2,28
7→10	2730	2200	Запрещенная	Запрещ.	0,28
6→9	2540	1860	Вдоль оси y	0,39	0,65

Там же приведены данные, полученные тем же методом для антрацена.

Несмотря на ряд расхождений с опытом, расчеты, выполненные при помощи модели потенциального ящика, дают правильную общую картину спектров. Расхождения связаны с чрезвычайной грубостью принятой модели, заведомо неточной для нафталина и антрацена, в которых нет полной выравненности всех связей. В соответствии с результатами, полученными И. В. Обреимовым, А. Ф. Прихотько и А. Ю. Эйчис (6), наиболее длинноволновые полосы поглощения нафталина и антрацена оказываются поляризованными вдоль оси y , перпендикулярной к длинной оси молекулы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова и
Новгородский учительский институт
г. Боровичи

Поступило
25 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Бутлеров, Избр. раб., Изд. АН СССР, 1951, стр. 72. ² В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, Казань, 1869. ³ М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, 1951, § 55; Усп. физ. наук, 43, 485 (1951). ⁴ A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc., A, 161, 220 (1937). ⁵ H. Kleivens and J. Platt, J. Chem. Phys., 17, 470 (1949). ⁶ А. Ф. Прихотько, Journ. of Physics, (USSR), 8, 257 (1944); Изв. АН СССР, сер. физ., 12, № 5, 499 (1948); А. Ю. Эйчис, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, № 4, 508 (1950).