

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕИН и Л. А. БОРОВИНСКИЙ

ОБ АНИЗОТРОПИИ ДИАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ
БЕНЗОЛА, НАФТАЛИНА И АНТРАЦЕНА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 V 1952)

Как известно, весьма высокое значение анизотропии диамагнитной восприимчивости ароматических соединений является одним из наиболее веских доказательств большой подвижности π -электронов в этих системах, их способности перемещаться по связям под действием внешнего поля ⁽¹⁾. Ряд теоретических работ был посвящен расчету анизотропии диамагнитной восприимчивости на основе представления о сверхпроводниковых свойствах указанных молекул ⁽²⁾. В частности, к этой проблеме был применен приближенный метод молекулярных орбит квантовой механики ⁽³⁾. Ниже мы приводим новый расчет, основанный на применении элементарной, физически наглядной модели электрона в потенциальном ящике. В предыдущей работе ⁽⁴⁾ было показано, что эта модель дает разумные результаты при расчете электронных спектров бензола, нафталина и антрацена. Представлялось существенным рассмотреть с этой же точки зрения и другие физические свойства указанных веществ — их диамагнитную анизотропию.

Волновое уравнение электрона при наличии магнитного поля имеет вид

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(-i\nabla - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2 + U \right\} \psi = E\psi, \quad (1)$$

где \mathbf{A} — вектор-потенциал магнитного поля.

Считая, что электроны способны свободно перемещаться вдоль связей в наших молекулах, положим $U = 0$. Считаем поле $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ направленным вдоль оси z , перпендикулярной к плоскости молекулы x, y . Вектор \mathbf{A} имеет составляющие $\mathbf{A} \left(-\frac{yH}{2}, \frac{xH}{2}, 0 \right)$. Проекция \mathbf{A} на направление связи равна

$$A_r = \frac{H}{2} \left(x \frac{dy}{dr} - y \frac{dx}{dr} \right), \quad (2)$$

где r — координата, отсчитываемая вдоль связи.

Уравнение (1) принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} - 2i \frac{e}{\hbar c} A_r \frac{d}{dr} - \frac{e^2}{\hbar^2 c^2} A_r^2 \right) \psi = E\psi. \quad (3)$$

Второй член оператора, линейно зависящий от A_r и, следовательно, от H , соответствует парамагнетизму и, в силу равенства собственного

магнитного момента рассматриваемых молекул нулю, не создает изменения собственного значения энергии.

Диамагнетизм определяется оператором возмущения

$$V = \frac{e^2}{2mc^2} A_r^2. \quad (4)$$

Будем рассматривать бензол как окружность с периметром $2\pi R = 6a$, где a — длина связи С — С в бензоле, равная 1,39 Å.

Энергия возмущения в нижнем невырожденном состоянии $\psi_1 = 1/\sqrt{6a}$ (ср. (4)) равна

$$\Delta E_1 = \int_0^{6a} \psi_1 V \psi_1^* dr = V. \quad (5)$$

Получаем:

$$\Delta E_1 = \frac{9a^2 e^2}{8\pi^2 mc^2} H^2. \quad (6)$$

Остальные уровни дважды вырождены.

Энергия возмущения находится из вековых уравнений типа

$$\begin{vmatrix} V_{2,2} - \Delta E & V_{3,2} \\ V_{2,3} & V_{3,3} - \Delta E \end{vmatrix} = 0. \quad (7)$$

Находим $V_{2,3} = V_{3,2} = 0$.

Решая уравнение (7), получаем

$$\Delta E_2 = \Delta E_3 = \frac{9a^2 e^2}{8\pi^2 mc^2} H^2. \quad (8)$$

Остальные уровни не заняты электронами.

Полная энергия возмущения, приходящаяся на моль, равна

$$\Delta E = 2N_A(\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3) = \frac{27a^2 e^2}{4\pi^2 mc^2} N_A H^2. \quad (9)$$

Множитель 2 определяется наличием двух электронов на каждом уровне. С другой стороны,

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\chi H^2. \quad (10)$$

Следовательно,

$$\chi = -\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial H^2} = -\frac{27a^2 e^2}{2\pi^2 mc^2} N_A. \quad (11)$$

Считая, что диамагнитная анизотропия полностью определяется рассмотренным эффектом, и подставляя значения N_A , e , m , c и $a = 1,39 \cdot 10^{-8}$ см, находим

$$\Delta\chi_{\text{бензол}} = \chi_{\text{бензол}} = -44,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}$$

вместо опытного значения $\Delta\chi = -54 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}$. Если рассматривать молекулу бензола не как окружность, а как правильный шестиугольник, получаем несколько худшее совпадение с опытом, а именно:

$$\Delta\chi = -36,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

В этом последнем расчете, а также в расчетах диамагнетизма нафталина и антрацена проекция вектор-потенциала на связь вычисляется, согласно (2), следующим образом

$$A_r = \frac{H}{2} L = \frac{H}{2} (x \cos \alpha + y \sin \alpha), \quad (2a)$$

где α — угол между осью x и перпендикуляром, опущенным из центра молекулы на связь (рис. 1).

Рассмотрим нафталин. Поскольку величина $L^2 = (x \cos \alpha + y \sin \alpha)^2$, входящая в наши формулы, симметрична относительно осей x и y , достаточно определить ее значение в промежутках $0 - 2^{1/2} a$, $5^{1/2} a - 6 a$ (см. табл. 1).

Получаем, в силу симметрии L^2 :

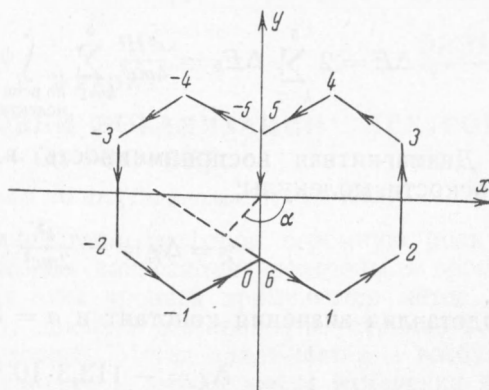


Рис. 1

$$\int_{\text{по всей молекуле}} \psi L^2 \psi^* dr = 4 \left\{ \frac{3}{16} a^2 \int_0^a \psi \psi^* dr + \frac{27}{16} a^2 \int_a^{2a} \psi \psi^* dr + 3a^2 \int_{2a}^{2^{1/2}a} \psi \psi^* dr + 0 \cdot \int_{5^{1/2}a}^{6a} \psi \psi^* dr \right\}. \quad (12)$$

Таблица 1

Интервалы периметра	$x(r)$	$y(r)$	$\cos \alpha$	$\sin \alpha$	L^2
$0 \leq r \leq a$	$r \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{a}{2} - \frac{r}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{3}{16} a^2$
$a \leq r \leq 2a$	$r \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{3a}{2} + \frac{r}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{27}{16} a^2$
$2a \leq r \leq 2^{1/2}a$	$a \sqrt{3}$	$-\frac{5a}{2} + r$	1	0	$3a^2$
$5^{1/2}a \leq r \leq 6a$	0	$\frac{11a}{2} - r$	-1	0	0

Подставляя значения собственных функций ψ , определенных на всех участках периметра молекулы в работе (4), находим следующие значения интеграла (12) для первых 5 уровней нафталина (невыврожденных), занятых 10 π -электронами:

$$\int \psi_1 L^2 \psi_1^* dr = 1,227a^2, \quad \int \psi_4 L^2 \psi_4^* dr = 1,311a^2,$$

$$\int \psi_2 L^2 \psi_2^* dr = 2,050a^2, \quad \int \psi_5 L^2 \psi_5^* dr = 1,292a^2.$$

$$\int \psi_3 L^2 \psi_3^* dr = 0,852a^2,$$

Интегралы взяты по периметру всей молекулы.

Полная энергия возмущения для 10 электронов нафталина равна

$$\Delta E = 2 \sum_{k=1}^5 \Delta E_k = \frac{e^2 H^2}{4mc^2} \sum_{k=1}^5 \int \psi_k L^2 \psi_k^* dr = \frac{e^2 H^2}{4mc^2} 6,732 a^2.$$

по всей
молекуле

Диаманитная восприимчивость вдоль оси z , перпендикулярной плоскости молекулы:

$$\chi = \Delta\chi = -\frac{e^2}{2mc^2} N_A 6,732 a^2.$$

Подставляя значения констант и $a = 1,41 \text{ \AA}$, находим

$$\Delta\chi = -113,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

Опытное значение для нафталина = $114 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}$. Аналогичный расчет для антрацена дает

$$\Delta\chi = -\frac{e^2}{2mc^2} N_A \cdot 18,127 a^2 = -305,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

вместо опытного значения $\Delta\chi = -183 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}$.

Трудно ожидать лучшего совпадения с опытом от расчетов, основанных на столь грубых и простых предположениях. Несомненно, во всяком случае, что модель потенциального ящика, согласно которой π -электроны в рассматриваемых молекулах способны свободно перемещаться по системам связей, отражает объективную реальность. Мы видим, что с помощью этой модели удастся получить удовлетворительные результаты как при рассмотрении анизотропии диаманитной восприимчивости, так и электронных спектров. Метод, примененный в настоящей работе и в работе (4), вскрывает физическую сущность специфического поведения свободных π -электронов и имеет преимущества большой простоты и наглядности по сравнению с обычными методами квантовой химии. В последующем развитии теории необходимо учесть ряд уточнений и, в частности, неэквивалентность всех связей в конденсированных ароматических соединениях.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступило
25 IV 1952

и
Новгородский учительский институт
гор. Боровичи

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, Усп. физ. наук, 43, 485 (1951). ² М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, 1951, § 55. ³ F. London, J. de Phys., 8, 397 (1937).
⁴ М. В. Волькенштейн и Л. А. Боровинский, ДАН, 85, № 4 (1952).