

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Семенов Андрій Юрійович



**Електричні властивості супряжених органічних молекул**

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

**дисертації на здобуття наукового ступеня**

**кандидата хімічних наук**

Харків - 1996

584  
930, 2

AB 36.546

Дисертація є рукописом  
Роботу виконано в теоретичному відділі Н  
державному університеті.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760710 (L)

Науковий керівник - доктор хімічних наук  
Педаш Юрій Федорович

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор  
Висоцький Юрій Борисович

доктор фізико-математичних наук  
Лисецький Лонгін Миколайович

Провідна установа - Фізико-технічний інститут низьких температур  
НАН України, м. Харків

Захист відбудеться " 7 " листопада 1997 р. о 14<sup>00</sup> год. на засіданні Спеціалізованої Вченої ради  
Д 02.02.14 Харківського державного університету (Україна, 310077, м. Харків, пл. Свободи, 4,  
ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій бібліотеці Харківського державного  
університету.

Автореферат розіслано "25" грудня 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
кандидат хімічних наук, доцент

Л.О. Слега

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми** дисертаційної роботи обумовлена двома причинами. По-перше, широке використання сполук із супряженими зв'язками у нелінійно-оптичних перетворювачах світла висуває перед квантовою хімією проблему встановлення взаємозв'язку хімічної будови молекул з їх нелінійними електричними сприйнятливостями. Просування в цьому напрямку дозволить не лише пояснити закономірності, що спостерігаються експериментально, але й дати рекомендації щодо цілеспрямованого синтезу речовин із заздалегідь заданими властивостями. По-друге, у межах квантової теорії необхідно прояснити питання про вплив ефектів електронної кореляції на обчислювані характеристики нелінійного відгуку електронних оболонок молекул на зовнішнє електричне поле. Це, в свою чергу, дасть змогу визначити межі застосування методу самоузгодженого поля Хартрі-Фока (ОХФ) і створить підґрунтя у доборі наближених моделей квантової хімії для адекватного розрахунку молекулярних гіперполяризовностей.

Дана робота є складовою частиною планових досліджень у галузі електричних властивостей молекул, що здійснюються в теоретичному відділі НДІ хімії при ХДУ, і виконана в межах теми: "Інформаційна система по властивостях органічних люмінофорів і лазерних барвників", № держреєстрації 0194U021414.

**Мета роботи** полягала у визначенні взаємозв'язку структури супряжених молекул конденсованої і ланцюгової будови з їх нелінійно-оптичними властивостями шляхом квантово-хімічного розрахунку гіперполяризовностей  $\pi$ -оболонок методом повної конфігураційної взаємодії. Об'єктами дослідження обрано молекули альтернантних і неальтернантних вуглеводнів, похідних бензолу, полієнів, поліметинів, кумуленів та ацетиленів.

**Наукова новизна роботи** полягає в тому, що багатоелектронна задача в проблемі розрахунку статичних електричних характеристик  $\pi$ -оболонок супряжених молекул набула повного розв'язання у  $\pi$ -електронному наближенні для систем з кількістю електронів до 12 включно. Обчислення виконано методом повної конфігураційної взаємодії (ПКВ).

В роботі вперше, в межах ПКВ:

- отримано значення дипольної поляризованості ( $\alpha$ ), першої ( $\beta$ ) та другої ( $\gamma$ ) гіперполяризовностей похідних бензолу, поліметинових барвників, альтернантних і неальтернантних вуглеводнів;
- визначено залежності  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  від розміру області делокалізації  $\pi$ -електронів у квазіодномірних системах поліметинів, кумуленів та ацетиленів;
- виявлено, що тільки заряджені частинки мають негативне середнє значення  $\gamma$ .

- для модельного комплексу з двоцентрових систем встановлено залежність трьохчастинкових внесків в  $\alpha$  та анізотропію поляризованості від межмолекулярної відстані.

Визначено співвідношення між значеннями  $\alpha$  модельного дімеру в зв'язаній та варіаційній теорії збурень.

#### **Практична цінність роботи.**

Розроблено ефективні квантово-хімічні програми розрахунку електричних характеристик супряжених молекул. Здійснено детальний аналіз точності обчислених значень, визначено оптимальну величину напруженості електричного поля в методі скінченних збурень. Доведено, що точність розрахунків  $\gamma$  при диференціюванні енергії приблизно на два порядки вище ніж при диференціюванні наведеного дипольного моменту.

Отримані в ПКВ дані ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) можуть бути використані як стандартні при визначенні ефективності наближених моделей квантової хімії.

Рекомендовано використовувати поліметинові барвники як компоненти активних нелінійно-оптичних елементів з великими негативними значеннями  $\gamma$ .

#### **Автор захищає.**

1. Знайдені залежності величин  $\alpha$  і  $\gamma$  від топології та електронної будови молекул різних структурних класів.

2. Висновок про неадекватність методу самоузгодженого поля в розрахунках електричних властивостей супряжених молекул.

3. Встановлені закономірності зростання  $\alpha$  і  $\gamma$  у квазіодномірних системах при збільшенні довжини супряженого ланцюга.

**Особистий внесок автора** полягає у створенні комп'ютерних програм, проведенні розрахунків, узагальненні отриманих результатів та їх порівняльному аналізі, зіставленні обчислених електричних характеристик з літературними даними, участі в формулюванні висновків та обгрунтувань.

**Публікації та апробація роботи.** По темі дисертації опубліковано 5 статей. Деякі результати доповідалися на XII Міжнародному семінарі з міжмолекулярної взаємодії і конформацій молекул (м. Харків, 1994), XVII Українській конференції з органічної хімії (м. Харків, 1995).

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається з Вступу, 4-х розділів, окремого розділу "Основні результати і висновки" та двох додатків. Загальний об'єм складає 112 сторінок, в тому числі 31 табл., 10 мал., список літератури з 106 джерел.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### 1. Розвивання енергії квантових систем в ряд Тейлора відносно напруженості зовнішнього електричного поля і розрахунок коефіцієнтів цього ряду методом скінченних збурень

Перший розділ має почасти оглядовий характер і присвячена загальному опису проблеми розрахунку електричних властивостей молекул. Дано їх визначення як коефіцієнтів ряду:

$$E(\varepsilon) = E(0) - d_i \varepsilon_i - \frac{\alpha_{ij}}{2!} \varepsilon_i \varepsilon_j - \frac{\beta_{ijk}}{3!} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k - \frac{\gamma_{ijkl}}{4!} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k \varepsilon_l - \dots, \quad (1)$$

де  $\varepsilon$  - напруженість зовнішнього електричного поля,  $d$  - дипольний момент,  $\alpha$  - поляризованість,  $\beta$  та  $\gamma$  - перша та друга гіперполяризованості. За повторними індексами, які позначають декартові координати, здійснюється підсумовування. На практиці оперують як окремими компонентами тензорів, так і їх інваріантами (середніми значеннями), які не залежать від системи координат:

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3, \\ \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz}, \quad \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}, \quad \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}, \quad (2)$$

$$\bar{\gamma} = (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyxy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})) / 5.$$

Для визначення точності проведених обчислень у  $\pi$ -наближенні (модель Хюккеля) отримано аналітичні формули для похідних від енергії за  $\varepsilon$  ( $E^{(k)}$ ). Так, у етилені поздовжня компонента  $k$ -ї похідної ( $(k-2)$ -ої гіперполяризованості) дорівнює:

$$E^{(k)} = \frac{(-1)^{2+k} k! (k-2)! I^k}{2^{2k-2} (k/2)! (k/2-1)! |\beta|^{k-1}}, \quad (3)$$

де  $I$  - довжина зв'язку,  $\beta$  - резонансний інтеграл. Для молекули бутадієну в рівнозв'язаній лінійній конфігурації отримано такі коефіцієнти ряду (1):

$$E^{(2)} = \frac{13\sqrt{5} I^2}{10 |\beta|}, \quad E^{(4)} = -\frac{51\sqrt{5} I^4}{100 |\beta|^3}, \quad E^{(6)} = -\frac{14247\sqrt{5} I^6}{800 |\beta|^5}, \quad E^{(8)} = \frac{1405341\sqrt{5} I^8}{3200 |\beta|^7}. \quad (4)$$

В бензолі поляризованість і гіперполяризованість дорівнюють:

$$E^{(2)} = \frac{I^2}{|\beta|}, \quad E^{(4)} = \frac{I^4}{4 |\beta|^3}, \quad E^{(6)} = \frac{55 I^6}{16 |\beta|^5}, \quad E^{(8)} = -\frac{2765 I^8}{192 |\beta|^7}, \quad E^{(10)} = -\frac{30625 I^{10}}{256 |\beta|^9}. \quad (5)$$

Проведено ретельний аналіз похибок чисельного диференціювання енергетичного функціоналу молекул за  $\varepsilon$ . Застосовано інтерполяційний поліном Лагранжа. Отримано оцінки оптимальної величини параметра збурення ( $\varepsilon^{opt}$ ) у методі скінченного поля та похибок в обчислених значеннях електричних характеристик ( $\delta$ ):

$$\varepsilon_{k,L}^{\text{opt}} \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{\Delta}{M_L}} \\ \sqrt[L+1]{\frac{\Delta}{M_{L+1}}} \end{cases}, \quad \delta_{k,L}(\varepsilon^{\text{opt}}) \leq \begin{cases} \sqrt{\frac{\Delta^{L-k}}{M_L^k}}, & \text{при } k = 2n + 1 \\ \sqrt[L+1]{\frac{\Delta^{L+1-k}}{M_{L+1}^k}}, & \text{при } k = 2n \end{cases} \quad (6)$$

Тут  $L$  - кількість точок при чисельному диференціюванні,  $\Delta$  - похибка обчислюваної енергії системи,  $M_k$  - оцінка зверху модуля  $k$ -ї похідної в інтервалі  $(-\varepsilon, \varepsilon)$ . З урахуванням (3) - (5) знайдено, що для  $\pi$ -оболонок супражених молекул  $\varepsilon_{4,7}^{\text{opt}} \approx 0.00001 \dots 0.0001$  ат. од. При цьому  $\delta_{4,7} \leq 1$  ат. од.

На конкретних прикладах доведено, що точність розрахунку електричних властивостей атомів та молекул збільшується принаймні на два порядки при переході від чисельного диференціювання наведеного дипольного моменту до диференціювання енергії.

## 2. Електричні властивості конденсованих супражених молекул

В другому розділі розглянуто невеликі за розміром органічні молекули альтернантних і неальтернантних конденсованих вуглеводнів та деякі похідні бензолу. В усіх випадках головну увагу приділено дослідженням впливу електронної кореляції на електричні властивості. Проаналізовано можливості використання обмеженого за спіном методу Хартрі-Фока (ОХФ). У випадку похідних бензолу також розглядається проблема добору напівемпіричних параметрів у розрахунках нелінійно-оптичних властивостей.




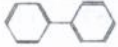


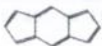
В таблиці 1 наведено обчислені значення компонент тензорів поляризованості і другої гіперполяризованості альтернантних та неальтернантних систем, а також подано їх середні значення, згідно з формулами (2). З метою визначення впливу електронної кореляції на електричні властивості, обчислення виконано двома методами: ОХФ та методом повної конфігураційної взаємодії (ПКВ). Використано такі значення полуемпіричних параметрів: потенціал іонізації  $I$  дорівнював нулю, інтеграл кулонівського відштовхування електронів на одному центрі  $\Gamma_0$  складала 11.13 еВ, резонансні інтеграл  $\beta$  мали значення -2.274 еВ, довжини зв'язків були однаковими і дорівнювали 1.4 Å, кути між зв'язками - 120°, цикли задано правильними багатокутниками.

З таблиці 1 виходить, що дипольна поляризованість і друга гіперполяризованість  $\pi$ -оболонок неальтернантних молекул більші, ніж у альтернантних з тією ж кількістю атомів вуглецю. Врахування ефектів електронної кореляції, незалежно від структури молекул, зменшує обчислювану величину  $\alpha$  і в той же час збільшує значення  $\gamma$ . Відзначимо, що деякі неальтернантні молекули останнім часом було запропоновано як системи з великим негативним значенням другої гіперполяризованості. Знак  $\gamma$  відповідальний за ефект самофокусування (позитивне значення  $\gamma$ ) і самодефокусування (негативна  $\gamma$ ) падаючого променя. З табл. 1 видно, що негативні значення  $\gamma$

спостерігаються тільки в ОХФ методі в останніх двох системах, а врахування кореляції веде до позитивних величин. Таким чином, при використанні методу ОХФ можна одержати невірні оцінки величин і знаку  $\gamma$ .

В роботі також вивчено вплив альтернування довжин зв'язків у молекулі пенталену. Знайдено, що при збільшенні міри альтернування значення другої гіперполяризованості зменшується.

Табл. 1. Дипольна поляризованість ( $\alpha$ ) і друга гіперполяризованість ( $\gamma$ )  $\pi$ -електронних оболонок альтернантних та неальтернантних вуглеводнів (ат. од.).

Молекула	Метод	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\bar{\alpha}$	$\gamma_{xxxx}$	$\gamma_{yyyy}$	$\gamma_{xyxy}$	$\bar{\gamma}$
	ОХФ	38.91	38.91	25.94	1582	1582	527	844
	ПКВ	36.45	36.45	24.30	6551	6551	2183	3494
	ОХФ	100.26	75.90	58.72	248114	-7113	-2966	47013
	ПКВ	93.38	59.17	50.85	279675	15975	8533	62543
	ОХФ	98.57	65.19	54.59	27247	16628	-5853	6434
	ПКВ	91.36	59.07	50.14	59550	21467	4709	18087
	ОХФ	121.20	73.07	64.75	135413	2991	-3095	26443
	ПКВ	111.46	68.73	60.06	160692	11415	5793	36738
	ОХФ	97.44	51.15	49.53	-32531	-6770	57825	15269
	ПКВ	81.20	50.17	43.79	72416	637	108746	58101
	ОХФ	206.84	41.60	82.82	-50972	30933	-14604	-9849
	ПКВ	148.87	35.05	61.31	275754	24623	19330	67807
	ОХФ	264.39	78.92	114.44	-362846	-12172	127071	-24176
	ПКВ	191.20	74.47	88.56	582759	6571	133753	171367

В таблиці 2 подано результати розрахунків електричних характеристик  $\pi$ -електронних оболонок похідних бензолу у двох системах напівемпіричних параметрів та питома (на один електрон) енергія електронної кореляції  $\lambda_{\text{корр}} = (E_{\text{ОХФ}} - E_{\text{ПКВ}}) / N$ . Вись у співпадає з довгою віссю молекули. У першій (I) системі параметрів (I (eВ),  $\Gamma$  (eВ), R (Å),  $\beta$  (eВ)):  $I_c = 0$ ,  $\Gamma_c = 11.13$ ,  $R_{C-C} = 1.40$ ,  $\beta_{C-C} = -2.40$ ,  $I_{N(NH_2)} = -8.84$ ,  $\Gamma_N = 13.00$ ,  $R_{C-NH_2} = 1.37$ ,  $\beta_{C-NH_2} = -2.41$ ,  $I_{N(NO_2)} = -9.84$ ,  $\Gamma_O = 15.23$ ,  $R_{C-NO_2} = 1.41$ ,  $\beta_{C-NO_2} = -2.04$ ,  $I_O = -6.54$ ,  $R_{N-O} = 1.22$ ,  $\beta_{N-O} = -2.73$ , а залежність кулонівських інтегралів  $\Gamma_{\mu\nu}$  від відстані обчислено за формулою Матага-Нішімото. Ця параметризація характеризується великими значеннями різниць  $\Gamma_{\mu\mu} - \Gamma_{\mu\nu}$  і, як наслідок, значною кореляційною енергією. Друга система параметрів (II), яка була запропонована

М.М. Местечкіним:  $I_c = 0$ ,  $\Gamma_c = 7529$ ,  $R_{C-C} = 139$ ,  $\beta_{C-C} = -2.45$ ,  $I_N = -10.925$ ,  $\Gamma_N = 9.460$ ,  
 $R_{C-NH_2} = 1.37$ ,  $\beta_{C-NH_2} = -2.57$ ,  $R_{C-NO_2} = 1.41$ ,  $\beta_{C-NO_2} = -2.57$ ,  $I_O = -6.476$ ,  $\Gamma_O = 10.400$ ,  $R_{N-O} = 1.22$ ,  
 $\beta_{N-O} = -3.20$ , відрізняється від першої залежністю  $\Gamma_{uv}$  від відстані, яка обчислюється тут за  
 модифікованою формулою Оно, що забезпечує суттєве зменшення кореляційних ефектів.

Табл. 2. Електричні характеристики похідних бензолу (ат.од.)  
 та питома енергія електронної кореляції  $\lambda_{кор}$  (еВ).

Молекула	Система параметр.	$\lambda_{кор}$	$d_y$		$\bar{\alpha}$		$\beta_y$		$\bar{\gamma}$	
			ОХФ	ПКВ	ОХФ	ПКВ	ОХФ	ПКВ	ОХФ	ПКВ
Бензол	I	0.257	0	0	27.3	21.3	0	0	933	7248
	II	0.073	0	0	35.3	33.3	0	0	2154	6154
	експерим.								25000...28000	
Анілін	I	0.192	1.38	1.48	39.4	39.6	788	2231	708	17042
	II	0.054	0.75	0.75	41.6	40.2	616	850	6177	13033
	експерим.						180...290		45000...72000	
Нітро- бензол	I	0.223	1.76	1.38	40.7	37.3	541	397	1057	14450
	II	0.060	2.00	1.87	55.6	54.6	1326	1595	19380	31298
	експерим.						260...530		66000...376000	
п-Нітро- анілін	I	0.182	3.54	3.28	60.5	68.5	338	684	44321	148452
	II	0.048	2.97	2.85	66.6	67.8	3368	4795	48063	95220
	експерим.						1600...10650		335000...572000	

З таблиці 2 випливає, що питома енергія електронної кореляції всіх розглянутих молекул в системі напівемпіричних параметрів I, принаймні, вчетверо більша, ніж в системі параметрів II. Тому електричні характеристики, які обчислені в ОХФ та ПКВ, більше відрізняються в параметризації I. Видно, що розрахунки  $d$  і  $\bar{\alpha}$  у збалансованій схемі параметрів II задовільно описуються в ОХФ. Що ж до  $\beta_y$  і  $\bar{\gamma}$ , то їх значення сильно залежать від урахування ефектів електронної кореляції в обох системах напівемпіричних параметрів. В ряду  $d - \alpha - \beta - \gamma$  кореляційна поправка закономірно збільшується. Якщо врахувати той факт, що внесок  $\sigma$ -електронів у значення  $\beta_y$  і  $\bar{\gamma}$  досить малий, то можна констатувати непоганий для напівемпіричної моделі збіг теоретичних і експериментальних даних. У випадку  $\bar{\gamma}$  виявляється тенденція до уточнення розраховуваних величин при переході від ОХФ до ПКВ. Векторна компонента першої гіперполяризованості у розрахунках відтворюється значно гірше, ніж  $\bar{\gamma}$ , особливо для молекули аніліну. Проте в системі параметрів II теоретичні співвідношення

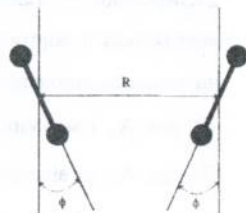
$$|\beta_v(\text{анілін})| < |\beta_v(\text{нітробензол})| < |\beta_v(\text{п-нітроанілін})|,$$

$$|\beta_v(\text{анілін})| + |\beta_v(\text{нітробензол})| < |\beta_v(\text{п-нітроанілін})|$$

відповідають тим, що спостерігаються в експерименті. В системі полумемпіричних параметрів I цього немає. Тому в розрахунках нелінійно-оптичних характеристик супражених молекул з гетероатомами слід рекомендувати другу систему полумемпіричних параметрів.

### 3. Електричні характеристики молекулярних комплексів

Третій розділ присвячений проблемі розрахунку електричних характеристик молекулярних комплексів. На прикладі модельної системи з двох двоцентрових гомоядерних молекул (мал. 1) розглянуто питання про роль дисперсійної міжмолекулярної взаємодії в обчисленні поляризованості та гіперполяризованості. Застосування теорії збурень другого і четвертого порядків веде до таких формул середньої поляризованості ( $\bar{\alpha}_2$ ) і середньої гіперполяризованості ( $\bar{\gamma}_2$ ) комплексу:



Мал. 1.

$$\bar{\alpha}_2 = 2\bar{\alpha} + \frac{6\bar{\alpha}^2}{R^3} (2 - 5\cos^2(\varphi) + 2\cos^4(\varphi)), \quad (7)$$

$$\bar{\gamma}_2 = 2\bar{\gamma} + \frac{24\bar{\gamma}\bar{\alpha}}{R^3} (2 - 5\cos^2(\varphi) + 2\cos^4(\varphi)), \quad (8)$$

де  $\bar{\alpha}$  і  $\bar{\gamma}$  - середня поляризованість та середня гіперполяризованість однієї молекули.

Якщо при розгляді комплексу відкинути конфігурації, що відповідають за дисперсійну взаємодію, то прийдемо до такого результату для поляризованості:

$$\bar{\alpha}_2 = 2\bar{\alpha} + \frac{3\bar{\alpha}^2}{R^3} (2 - 5\cos^2(\varphi) + 2\cos^4(\varphi)). \quad (9)$$

Зіставлення (7) і (9) доводить, що врахування дисперсійної взаємодії збільшує парний внесок до поляризованості димера, а кутова залежність залишається незмінною.

У випадку гіперполяризованості, нехтування дисперсійною взаємодією веде до некоректного результату:

$$\bar{\gamma}_2 = 4\bar{\gamma} \left[ 1 + \frac{4}{3} (\cos^4(\varphi) - \cos^2(\varphi)) \right] + \frac{18\bar{\gamma}\bar{\alpha}}{R^3} (2 - 5\cos^2(\varphi) + 2\cos^4(\varphi)). \quad (10)$$

При  $R \rightarrow \infty$  другий доданок зникає, а перший, який має кутову залежність, залишається. З загальних уявлень ясно, що у випадку розвалу комплексу  $\bar{\gamma}_2$  повинна прямувати до  $2\bar{\gamma}$ .

Має неабиякий інтерес, на прикладі комплексу з двох молекул у наближенні нульового диференційного перекривання (НДП) провести зіставлення зв'язаної (ЗТЗ) і варіаційної (ВТЗ) теорій збурень в розрахунках поляризованості.

Запишемо поляризованість комплексу у вигляді ряду відносно степенів  $1/R$ :

$$\bar{\alpha}_2 = 2\bar{\alpha} + A_3 / R^3 + A_6 / R^6 + \dots \quad (11)$$

Тоді, якщо використати подвійну теорію збурень (за полем та за міжмолекулярною взаємодією), можна отримати коефіцієнти  $A_3$  і  $A_6$  в модельному прикладі (див. табл. 3).

Видно, що роль дисперсійної взаємодії виявляється в формуванні чисельного множника у  $\bar{\alpha}^2$  для  $A_3$  і множника у  $\bar{\alpha}^3$  для  $A_6$  та відображає силу взаємодії електронів в окремих молекулах.

Табл. 3. Коефіцієнти в розкладі (11) за різними методами.

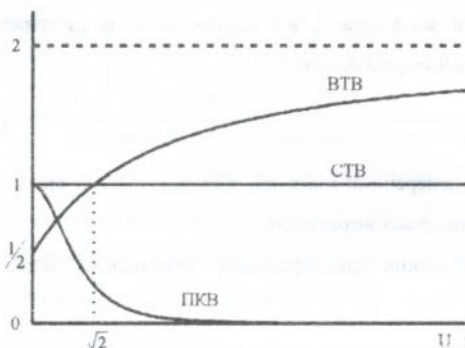
Модель	$A_3$	$A_6$
Дві молекули без дисп. взаємодії	$-3\bar{\alpha}^2$	$9\bar{\alpha}^3 / 2$
Дві молекули з дисп. взаємодією	$-6\hat{\alpha}^2$	$27\bar{\alpha}^3 / 4$
ВТЗ	$-3\bar{\alpha}^2(\text{ВТВ})$	$9\bar{\alpha}^3(\text{ВТВ}) / 2$
ЗТЗ або модель Зільберштейна	$-6\bar{\alpha}^2(\text{СТВ})$	$18\bar{\alpha}^3(\text{СТВ})$
ТЗ - 2 на матриці ПКВ	$-6\bar{\alpha}^2(\text{ПКВ})$	$\frac{9(6 + 7a^2 + 4a^3)\bar{\alpha}^3(\text{ПКВ})}{8(1 - a^2)}$

$$(a = E(S_0 \rightarrow S_1) / E(S_0 \rightarrow S_2))$$

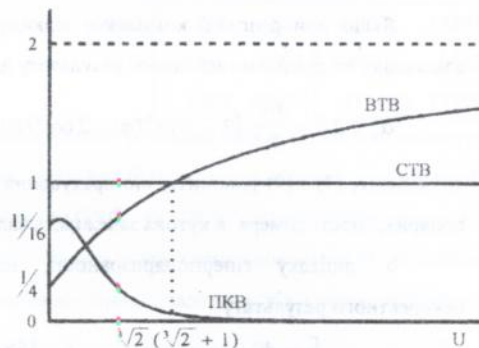
На мал. 2 наведено

співвідношення між коефіцієнтами  $A_3$  і  $A_6$  в різних методах в залежності від параметру

$$\frac{A_3}{A_3(\text{СТВ})}$$



$$\frac{A_6}{A_6(\text{СТВ})}$$



Мал. 2.

міжелектронної взаємодії  $U = (\Gamma_{11} - \Gamma_{12}) / (-2\beta)$ . Видно, що при деяких значеннях  $U$   $A_3(\text{СТВ}) = A_3(\text{ВТВ})$  або  $A_6(\text{СТВ}) = A_6(\text{ВТВ})$ .

В межах зв'язаної теорії збурень, на прикладі комплексу з трьох молекул, який має симетрію  $C_{3v}$ , в НДП наближенні проведено аналіз двох- і трьохчастинкових внесків до поляризованості ( $\Delta\bar{\alpha}(2), \Delta\bar{\alpha}(3)$ ) та її анізотропії ( $\gamma^2$ ) ( $\Delta\gamma^2(2), \Delta\gamma^2(3)$ ). Використано три підходи:

електростатична модель Зільберштейна, метод ОХФ та метод ПКВ. В наближенні ОХФ отримано аналітичні формули:

$$\Delta\bar{\alpha}(2) \approx \frac{3\bar{\alpha}^2}{4R^3}(-8+6t+9t^2), \quad \Delta\bar{\alpha}(3) \approx \frac{27\bar{\alpha}^3}{16R^6}(32-54t^2-27t^3), \quad (12)$$

$$\Delta\gamma^2(2) \approx \gamma^2(2-9t+\frac{27}{4}t^2+4\Delta\bar{\alpha}(2)/\bar{\alpha}), \quad \Delta\gamma^2(3) \approx \frac{9\gamma^2\bar{\alpha}}{8R^3}(-32+96t-18t^2-81t^3), \quad (13)$$

де  $t = \cos^2(\varphi)$ . Видно, що зі зростанням  $R$  внесок  $\Delta\bar{\alpha}(3)$  швидко зменшується і ним можна знехтувати в порівнянні з двохчастинковим. В той же час  $\Delta\gamma^2(3)$ , пропорційний до  $1/R^3$ , суттєво впливає на повну величину  $\gamma^2(3)$  на малих та середніх відстанях. Залежність внесків від кута  $\varphi$  має складний характер (див. мал. 3). В інтервалі  $\varphi$  від  $0^\circ$  до  $90^\circ$   $\Delta\bar{\alpha}(2)$  і  $\Delta\bar{\alpha}(3)$  змінюють знак при:

$$\varphi = \arccos\left(2\sqrt{(1-3\bar{\alpha}/R^3)/(3(2+3\bar{\alpha}/R^3))}\right). \quad (14)$$

В цій ж точці  $\Delta\gamma^2(2) = -\gamma^2$ ,

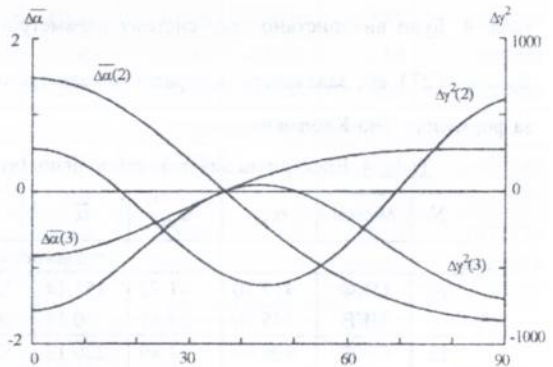
$$\Delta\gamma^2(3) = 0, \quad \bar{\alpha}(3) = 3\bar{\alpha}, \quad \gamma^2(3) = 0.$$

Якщо  $R \gg 1$ , то цей кут дорівнює  $35.3^\circ$ . Парний внесок до анізотропії поляризованості також змінює знак, але вже при іншому значенні кута  $\varphi \approx 58^\circ$ . Для  $\Delta\gamma^2(3)$ , крім умови (14), існує ще одна точка, де спостерігається друга зміна знаку:  $\varphi = \arccos(2/3) \approx 48^\circ$ . Коли

$R$  є малим, то  $\Delta\gamma^2(2)$  двічі

обертається на нуль в інтервалі  $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ . В цих точках  $\Delta\gamma^2(3) \neq 0$ . Таким чином, відношення  $\Delta\gamma^2(3)/\Delta\gamma^2(2)$  тут необмежено зростає, і головний внесок до  $\gamma^2(3)$  дає трьохчастинковий член. Все це дозволяє зробити висновок, що в загальному випадку трьохчастинковими внесками до анізотропії поляризованості нехтувати не можна.

Було проведено розрахунки залежності окремих внесків від кута  $\varphi$  у всіх трьох методах при різних міжмолекулярних відстанях. Відзначимо, що вони мають однаковий характер в ОХФ, в моделі Зільберштейна і ПКВ. Таким чином, при якісному вивченні багаточастинкових внесків до поляризованості і її анізотропії достатньо використовувати класичну модель Зільберштейна.



Мал. 3. ( $R = 6$  ат.од.,  $\bar{\alpha} = 7.81$  ат.од.)

#### 4. Поляризовності і гіперполяризованості квазіодномірних молекул

Головна проблема, яка розглядається в четвертому розділі, - залежність електричних властивостей молекул від розміру області  $\pi$ -супряження.

За методом Хюккеля обчислено поляризовності і гіперполяризованості транс-, цис- та циклополієнів. Розрахунки проведено методом підсумовування по станах. Було знайдено такі залежності  $\alpha$  і  $\gamma$  від кількості атомів вуглецю  $N$  ( $N \leq 100$ ): транс-полієни:  $\bar{\alpha} \sim N^{2.968}$ ,  $\bar{\gamma} \sim N^{4.907}$ , цис-полієни:  $\bar{\alpha} \sim N^{2.986}$ ,  $\bar{\gamma} \sim N^{5.945}$ , циклополієни:  $\bar{\alpha} \sim N^{2.999}$ ,  $\bar{\gamma} \sim N^{4.998}$ . Для транс- и цис-форм також отримано аналогічні залежності при альтернуванні довжин зв'язків. Знайдено, що за умов збільшення міри альтернування поляризовність і гіперполяризованість прямують до лінійної залежності від  $N$  в обох конформаціях полієнів.

Крім того, проведено розрахунки з урахуванням міжелектронної взаємодії та електронної кореляції. Методом скінченних збурень для молекул с  $N \leq 12$  отримано результати, які наведено в табл. 4. Було використано таку систему параметрів:  $I_c = 0$  еВ,  $\Gamma_c = 11.13$  еВ,  $R_{c-c} = 1.40$  А,  $\beta_{c-c} = -2.274$  еВ, залежність інтегралів міжелектронного відштовхування від відстані обчислено за формулою Оно-Клопмана.

Табл. 4. Електричні властивості полієнів (ат.од.),  $N$  - кількість атомів вуглецю.

N	Метод	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\bar{\alpha}$	$\gamma_{xxxx}$	$\gamma_{yyyy}$	$\gamma_{xxyy}$	$\bar{\gamma}$
транс-полієни								
10	ОХФ	417.70	41.72	153.14	2229930	-5828	-76777	414110
	ПКВ	245.90	24.41	90.11	2010893	5892	106599	445996
12	ОХФ	606.89	53.49	220.13	5701828	-10398	-143558	1080863
	ПКВ	336.26	29.55	121.94	4200616	8599	190850	918183
цис-полієни								
10	ОХФ	276.32	54.26	110.19	1237508	-704	-35849	233021
	ПКВ	166.78	43.73	70.17	1150961	9078	14259	237711
12	ОХФ	409.12	62.96	157.36	2966929	386	-66050	567043
	ПКВ	232.88	50.90	94.59	2400295	11667	18983	489986
циклополієни								
10	ОХФ	113.23	113.23	75.49	3084	3084	1028	1645
	ПКВ	100.42	100.42	66.94	70086	70086	23362	37379
12	ПКВ	114.89	114.89	76.60	123212	123212	41071	65713

Для цих систем знайдено такі показники степеня у  $N$ :

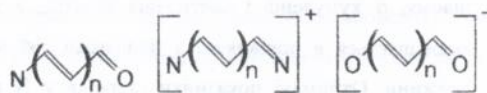
транс-полієни:  $\bar{\alpha}(\text{ОХФ}) \sim N^{1.97}$ ,  $\bar{\gamma}(\text{ОХФ}) \sim N^{5.37}$ ,  $\bar{\alpha}(\text{ПКВ}) \sim N^{1.69}$ ,  $\bar{\gamma}(\text{ПКВ}) \sim N^{4.04}$ ;

цис-полієни:  $\bar{\alpha}(\text{ОХФ}) \sim N^{1.91}$ ,  $\bar{\gamma}(\text{ОХФ}) \sim N^{4.81}$ ,  $\bar{\alpha}(\text{ПКВ}) \sim N^{1.65}$ ,  $\bar{\gamma}(\text{ПКВ}) \sim N^{3.99}$ ;

циклополієни:  $\bar{\alpha}(\text{ПКВ}) \sim N^{2.08}$ ,  $\bar{\gamma}(\text{ПКВ}) \sim N^{4.10}$

Серед квазіодномірних молекул викликають інтерес поліметинові барвники, які являють собою протяжну систему супряжених зв'язків, що має на кінцях електроноакцепторні і електронодонорні групи.

Існують три основних класи поліметинових сполук - нейтральні поліметин-мероціаніни (НП), катіонні поліметин-ціаніни (КП), аніонні поліметин-оксоноли (АП). Їхні



НП

КП

АП

Мал. 4.

структурні формули зображено на мал. 4. Результати розрахунків подано в табл. 5.

З таблиці видно, що в іонних формах поліметинів спостерігається нерівність  $\alpha(\text{ОХФ}) < \alpha(\text{ПКВ})$ , яка відрізняється від нерівності для нейтральних систем. В заряджених формах поліметинів друга гіперполяризованість має негативний знак. В порівнянні з поліенами тієї ж довжини,  $\gamma$  у КП і АП збільшується приблизно на два порядки.

Встановлено також закономірності зростання  $\alpha$  та  $\gamma$  від

кількості атомів N у супряженому ланцюгу. В методі ПКВ знайдено:  $\bar{\alpha}(\text{НП}) \sim N^{1.27}$ ,  $\bar{\gamma}(\text{НП}) \sim N^{3.81}$ ,  $\bar{\alpha}(\text{АП}) \sim N^{3.04}$ ,  $\bar{\gamma}(\text{АП}) \sim N^{7.37}$ ,  $\bar{\alpha}(\text{КП}) \sim N^{3.53}$ ,  $\bar{\gamma}(\text{КП}) \sim N^{8.63}$ .

Таким чином, маємо висновок, що заряджені форми поліметинових барвників є перспективними хімічними сполуками для створення ефективних нелінійно-оптичних матеріалів.

Серед квазіодномірних систем особливе місце займають молекули кумуленів і ацетиленів, які мають дві ортогональні  $\pi$ -системи. Результати розрахунків їх електричних властивостей показують, що дипольна поляризованість ацетиленів незначно перевищує поляризованість однієї з  $\pi$ -систем, а в кумуленах приблизно дорівнює сумі  $\alpha$  двох  $\pi$ -оболонк.

Табл. 5. Електричні властивості поліметинів (ат. од.)  
(N - кількість атомів).

N	Метод	$\bar{\alpha}$	$\beta_x$	$\beta_y$	$\bar{\gamma}$
нейтральні поліметини					
9	ОХФ	143.70	-17074	-2489	132462
	ПКВ	91.08	-34020	582	1983749
11	ОХФ	227.40	-41281	-4150	805214
	ПКВ	110.85	-45933	889	3665922
поліметин-аніони					
9	ОХФ	167.25	0	-3764	-556640
	ПКВ	367.62	0	-5799	-15232921
11	ОХФ	283.46	0	-7614	-1977324
	ПКВ	691.63	0	-11289	-69562415
поліметин-катіони					
9	ОХФ	193.17	0	-4475	-818188
	ПКВ	548.59	0	-11286	-50653366
11	ОХФ	326.69	0	-9162	-2925263
	ПКВ	1193.19	0	-31701	-313506472

Враховання електронної кореляції змінює знак другої гіперполяризованості кумуленів. В цілому,  $\alpha$  кумуленів і ацетиленів зростає, а  $\gamma$  зменшується в порівнянні з полієнами тієї ж довжини. Отримані показники степенів у N в залежності електричних властивостей ацетиленів та кумуленів від довжини молекули наведені в табл. 6.

Табл. 6. Показники степенів  $x$  в формулах  $\bar{\alpha} \sim N^x$ ,  $\bar{\gamma} \sim N^x$ .

Молекула	$\bar{\alpha}$		$\bar{\gamma}$	
	ОХФ	ПКВ	ОХФ	ПКВ
Кумулені	2.37	2.17	4.83	4.45
Ацетилені	1.93	1.92	5.23	4.94

## ПІДСУМКИ РОБОТИ

1. Вперше методом повної конфігураційної взаємодії (ПКВ) систематично досліджено електричні властивості  $\pi$ -електронних оболонок альтернантних і неальтернантних вуглеводнів, похідних бензолу, полієнів, поліметинів, кумуленів та ацетиленів. Проведено зіставлення обчислених значень з результатами розрахунків обмеженим за спіном методом Хартрі-Фока (ОХФ). Встановлено, що в ряду дипольний момент ( $d$ ) - поляризованість ( $\alpha$ ) - перша ( $\beta$ ) і друга ( $\gamma$ ) гіперполяризованості кореляційна поправка зростає.

2. Показано, що враховання кореляційних ефектів має принципове значення в розрахунках  $\beta$  і  $\gamma$ . Звичайний метод ОХФ може вести до похибок в десятки та сотні разів, змінювати знак  $\gamma$ , давати невірну порівняльну оцінку електричних властивостей молекул різних структурних класів, суттєво перекичувати залежність  $\gamma$  від розміру області супряження в квазіодномірних системах. Для нейтральних молекул отримано нерівності  $\alpha(\text{ПКВ}) < \alpha(\text{ОХФ})$ ,  $\gamma(\text{ОХФ}) < \gamma(\text{ПКВ})$ . В заряджених системах -  $\alpha(\text{ОХФ}) < \alpha(\text{ПКВ})$ .

3. Встановлено, що в неальтернантних вуглеводнях  $\alpha$  і  $\gamma$  більші, ніж в альтернантних з тією ж кількістю атомів вуглецю. В кумуленах та ацетиленах  $\alpha$  зростає, а  $\gamma$  - зменшується порівняно з полієнами тієї ж довжини. Максимальні величини  $\alpha$  і  $\gamma$  властиві поліметиновим барвникам. Серед усіх досліджених об'єктів негативне значення  $\gamma$  трапляється лише в іонних формах поліметинів.

4. На аналітичному рівні для парного внеску в поляризованість димеру ( $\alpha_2$ ) знайдено співвідношення між результатами зв'язаної (ЗТЗ) і вараційної (ВТЗ) теорії збурень. Доведено, що для слабого внутрішньомолекулярного міжелектронного відштовхування  $\alpha_2(\text{ВТЗ}) < \alpha_2(\text{ЗТЗ})$ , а для сильного -  $\alpha_2(\text{ЗТЗ}) < \alpha_2(\text{ВТЗ})$ .

5. Для молекулярного комплексу з трьох двоцентрових систем в ОХФ методі отримано аналітичні формули для трьохчастинкових внесків до  $\alpha$  та її анізотропії. Внесок до  $\alpha$  зворотно пропорційний до шостого степеня міжмолекулярної відстані, а внесок до анізотропії - до третього степеня. Перехід до ПКВ не змінює цієї залежності.

6. В наближенні Хюккеля з урахуванням реальної геометрії показано, що в транс-полієнах середнє значення  $\gamma$  при куті між зв'язками  $125.1^\circ$  змінює знак, і в цій точці  $\bar{\gamma} = 0$ . Знайдено, що основний внесок до середнього значення  $\gamma$  в довгих полієнах дає змішана компонента, а не подовжня. Раніше, в усіх відомих нам роботах величиною змішаної компоненти нехтували, бо вважали її занадто малою.

7. Визначено залежність  $\alpha$  і  $\gamma$  від розміру області делокалізації  $\pi$ -електронів (кількості атомів вуглецю  $N$ ) в квазіодномірних молекулах. В полієнах:  $\alpha \sim N^2$ ,  $\gamma \sim N^4$ ; в нейтральних поліметинах:  $\alpha \sim N^{13}$ ,  $\gamma \sim N^4$ ; в аніонах поліметинів:  $\alpha \sim N^3$ ,  $\gamma \sim N^{74}$ ; в катіонах поліметинів:  $\alpha \sim N^{35}$ ,  $\gamma \sim N^{85}$ ; в кумуленах та ацетиленях залежності приблизно такі ж самі, як і в полієнах.

8. Показано, що серед молекул ланцюгової будови найбільш перспективними для створення нелінійно-оптичних перетворювачів світла з  $\gamma < 0$  слід вважати іонні форми симетричних поліметинових барвників.

### Основні результати дисертації опубліковано в статтях:

1. Пеша Ю.Ф., Семенов А.Ю. Гиперполяризуемость полиеновых цепочек в модели Хюккеля с учётом реальной геометрии // Теор. и эксперим. химия.- 1992.- Т. 28, N 1.- С. 25 - 28.
2. Пеша Ю.Ф., Семенов А.Ю., Лузанов А.В. Сравнительный анализ электрических свойств полиенов, кумуленов и ацетиленов в методе полного конфигурационного взаимодействия // Теор. и эксперим. химия.- 1992.- Т. 28, N 3.- С. 243 - 246.
3. Пеша Ю.Ф., Семенов А.Ю. Электрические свойства  $\pi$ -электронных оболочек полиенов, радикалов и полиметинов в методе полного конфигурационного взаимодействия // Теор. и эксперим. химия.- 1993.- Т. 29, N 4.- С. 338 - 342.
4. Семенов А.Ю., Пеша Ю.Ф. Роль дисперсионного взаимодействия при расчётах многочастичных вкладов в поляризуемость молекулярных комплексов // Журн. физ. химии.- 1996.- Т. 70, N 3.- С. 399 - 403.
5. Пеша Ю.Ф., Семенов А.Ю. Молекулярные гиперполяризуемости производных бензола в методе полного конфигурационного взаимодействия // Журн. физ. химии.- 1996.- Т. 70, N 6.- С. 1066 - 1068.

## АННОТАЦИЯ

Семенов А.Ю. Электрические свойства сопряжённых органических молекул.

Диссертация - на правах рукописи - на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

В рамках  $\pi$ -электронного приближения с полным учётом всех возбуждённых конфигураций проведены расчёты дипольной поляризуемости ( $\alpha$ ), первой ( $\beta$ ) и второй ( $\gamma$ ) гиперполяризуемостей альтернантных и неальтернантных углеводородов, производных бензола, полиенов, полиметинов, кумуленов и ацетиленов. Найденные зависимости величин  $\alpha$  и  $\gamma$  от топологии и электронного строения молекул различных структурных классов. Определены зависимости  $\alpha$  и  $\gamma$  от размеров области делокализации  $\pi$ -электронов в полиметинах, кумуленах и ацетиленах. Исследовано влияние эффектов электронной корреляции на значения вычисляемых электрических свойств сопряжённых органических молекул.

**Ключевые слова:** дипольная поляризуемость, гиперполяризуемость, полиены, полиметины, кумулены, ацетилены, полное конфигурационное взаимодействие.

## SUMMARY

Semenov A. Yu. Electrical properties of conjugated organic molecules.

The thesis on manuscript rights is submitted for a Candidate Degree in Chemical Science on speciality 02.00.04 - Physical Chemistry, Kharkov State University, Kharkov, 1996.

The FCI approach has been used for calculations of the dipole polarizabilities ( $\alpha$ ), the first ( $\beta$ ) and the second ( $\gamma$ ) hyperpolarizabilities of alternated and nonalternated hydrocarbons, benzene derivatives, polyenes, polymethines, cumulenes and polyynes. The relationships between values of  $\alpha$  and  $\gamma$  for molecules of studied structural classes have been found. The dependences of  $\alpha$  and  $\gamma$  on the length of delocalization region in polymethines, cumulenes and polyynes have been established. The influence of the electron correlation effects on the electrical properties of the conjugated organic molecules has been studied.

**Key words:** dipole polarizability, hyperpolarizability, polyenes, polymethines, cumulenes, polyynes, full configuration interaction.

**Ключові слова:** дипольна поляризованість, гіперполяризованість, полієни, поліметини, кумулені, ацетилені, повна конфігураційна взаємодія.

Відповідальний за випуск к.х.н. Уманський В.Е.

Підписано до друку 96 р.

Формат 30х21.

Тираж 100 прим. Замовл. №



439/108

AB 36.546