

52
A-56

На правах рукописи

ВИЛЬЮССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В. КАПУКАСА

ПОЖЕЛА ИГНАС ПЯТРО

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

01.04.02 Теоретическая и математическая физика

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физики Клаунасского политехнического института.

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор А.Б. БОЛОТИН и кандидат физико-математических наук, доцент Ч.В. РАШМАВИЧЮС.

Официальные оппоненты: Заслуженный деятель науки Литовской ССР, академик АН Литовской ССР, доктор физико-математических наук, профессор А.П. ШЮС и кандидат физико-математических наук, доцент М.З. БАЛВИЧЮС.

Ведущее предприятие: Новгородский государственный педагогический институт.

Автореферат разослан " 30 " апреля 1973 г.

Защита диссертации состоится " 5 " июня 1973 г.

в 19 час. на заседании Ученого Совета Физического Факультета Вильнюсского Государственного университета им. В. Капсукаса (г. Вильнюс, ул. Партизану 24/17, аудитории 103).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной Библиотеке университета.

Отзыв просьба направлять по адресу: 232006, г. Вильнюс, ул. Партизану 24/17. Ученому секретарю Совета Физического факультета ВГУ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

На правах рукописи

ВИЛЬНЯССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.КАПУКАСА

ПОДЕЛА Игнас Пятро

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
МОЛЕКУЛ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

01.04.02

Теоретическая и математическая физика

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

ВИЛЬНИС - 1973

530.145
456

Работа выполнена на кафедре физики Каунасского политехнического института.

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор А.Б. БОЛОТИН и кандидат физико-математических наук, доцент Ч.В. РАШИЛАВИЧЮС.

Официальные оппоненты: Заслуженный деятель науки Литовской ССР, академик АН Литовской ССР, доктор физико-математических наук, профессор А.П. ЮШИС и кандидат физико-математических наук, доцент М.С. БАЛБИВИЧЮС.

Будущее предприятие: Новгородский государственный педагогический институт.

Автореферат разослан " 30 " апреля 1973 г.

Защита диссертации состоится " 5 " июня 1973 г. в 19 час. на заседании Ученого Совета Физического Факультета Вильнюсского Государственного университета им. В. Капсукаса (г. Вильнюс, ул. Партизану 24/17, аудитория 103).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной Библиотеке университета.

Отзывы просьба направлять по адресу: 232006, г. Вильнюс, ул. Партизану 24/17, Ученому секретарю Совета Физического факультета ВГУ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА



В настоящее время достигнут высокий уровень развития экспериментальной спектроскопии, в частности низкотемпературной. Спектральные исследования дают большую и ценную информацию о строении и физических свойствах веществ в различных агрегатных состояниях. Обширный химический эксперимент и успехи теоретической физики создали основу для дальнейшего развития теории строения вещества, без которой невозможно изучение физических и химических свойств получаемых новых химических соединений.

Одной из проблем химии является получение веществ с заранее заданными свойствами. Решение этой задачи можно ускорить опираясь на квантовую механику молекул. При исследовании физических и химических свойств молекул особое место занимает теория молекулярных спектров, т.е. установление термов энергии системы, которые могут быть проверены экспериментально.

В конденсированных средах сдвиг, форма и ширина спектральных линий обусловлены взаимодействием излучаемой молекулы с окружающими ее частицами. Сведения о межмолекулярных взаимодействиях также необходимы в теории атомных столкновений, физике плазмы, кристаллографии, газодинамике и для интенсивно развивающейся в последние годы теории столкновительной релаксации в электронных оболочках. Большой стимул развитию исследований межмолекулярных сил придавала молекулярная биология.

В этой связи особо актуальными являются теоретические методы исследования спектров молекул, молекулярных кристаллов, а также межмолекулярных взаимодействий. Эти методы позволяют

выбрать наиболее рациональные пути дальнейших исследований. Диссертация посвящена развитию и применению таких методов для исследования сложных молекул и их взаимодействий.

Диссертация состоит из трех глав.

Первой задачей в работе ставится квантовомеханическое исследование многоатомных молекул, обладающих симметрией точечной группы C_{2v} . Теория оптических переходов в молекулах строится на основе метода самосогласованного поля, позволяющего определить одноэлектронные уровни энергии и соответствующие волновые функции. В работе используется, получивший широкое применение метод МО ЛКАО, название которого отражает способ построения одноэлектронных волновых функций молекул (молекулярных орбиталей) в виде линейной комбинации одноэлектронных функций отдельных атомов (атомных орбиталей). Используемый в работе математический аппарат теории групп позволил упростить решение вековых уравнений.

Построение линейных комбинаций АО, обладающих заданной симметрией, сводится к нахождению матричных элементов приводящей матрицы. При этом существенное упрощение достигается за счет распределения атомных функций по типам, выделяя в один тип те АО, которые при операциях симметрии преобразуются друг через друга. Это также позволяет упростить решение вековых уравнений. В результате разделения АО по типам орбитальные коэффициенты записываются в виде произведения двух сомножителей. Один из них полностью определяется симметрией молекулы и является матричным элементом приводящей матрицы, а дру-

гой - представляет собой матричный элемент диагонализующей матрицы и зависит от энергетических параметров. В первой главе рассматриваются особенности применения этой методики к конкретным системам с сопряженными связями.

Однако применение теории групп является малоэффективным для молекул, обладающих низкой симметрией. Для молекул, обладающих регулярной структурой, существует эффективный способ нахождения корней векового уравнения, основанный на использовании метода конечных разностей. Применение метода конечных разностей к таким молекулам, образованным из произвольного числа атомов, дало возможность корни векового уравнения представить в простом аналитическом виде. Сочетание методов теории групп и конечных разностей позволило наиболее рациональным путем найти одноэлектронные уровни и волновые функции молекул.

На основе обоих методов рассчитаны физико-химические характеристики I.I2 - бензперилена и полиборазолов. Химия боразолов в настоящее время бурно развивается. Возможно со временем удастся создать, как бы вторую химию ароматических соединений, построенных на неорганической основе - на ядре боразола. Полиборазолы ($B_n N_n H_{n+3}$) образованы из определенного числа боразольных колец, расположенных в виде линейного ряда. Атомы азота предоставляют для образования π - связей свои неподеленные электронные пары, а атомы бора - свои свободные АО. В результате донорно-акцепторного взаимодействия атомы колец (N^+ и B^-) становятся формальными аналогами атома углерода в состоянии соответствующем гибридизации sp^2 и образу-

от систему делокализованных \mathcal{N} - электронов, что оправдывает отнесение полиборазолов к \mathcal{A} - электронным системам.

Одноэлектронные уровни энергии \mathcal{E}_p полиборазолов, полученные в \mathcal{A} - электронном приближении при использовании метода конечных разностей, равны

$$\mathcal{E}_p = \pm \beta \left[\frac{7 + 4 \cos \frac{2\mathcal{A}p}{2n+1} \pm (9 + 8 \cos \frac{2\mathcal{A}p}{2n+1})^{1/2}}{2} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где $2n$ - число атомов \mathcal{N} и \mathcal{B} в молекуле, а β - резонансные интегралы; $p = 1, 2 \dots, (n-1)/2$. Формула (1) определяет не все уровни энергии. Остальные два уровня равны $\mathcal{E} = \pm \sqrt{2} \beta$.

Значение разности энергии $\Delta \mathcal{E}_p$, дипольный момент перехода S и сила осциллятора f для первого электронного перехода, представляющие практический интерес для исследования спектров молекулярных кристаллов и полученные методом МЭ ЛКАО в \mathcal{A} - электронном приближении, приведены в таблице I. Там, где это оказалось возможным, теоретические результаты сравниваются с экспериментальными.

Таблица I

Молекула	$\Delta \mathcal{E}_p$ (Å)		S (a.u.)		f
	Теор.	Эксп.	Теор.	Теор.	
$2n = 6$. Боразол	1850	2000-1907	0,929	0,152	
$2n = 10$. Полиборазол	1930	-	0,702	0,096	
$2n = 14$. - " -	2096	-	0,477	0,060	
$2n = 18$. - " -	2176	-	0,308	0,037	
I.12 - бензперилен	5955	4065	7,74	0,395	

При увеличении числа боразольных колец в молекуле энергия первого перехода уменьшается. Существенным является то, что при бесконечном увеличении числа колец, эта энергия стремится не к нулю, а к конечному значению 2β , что, очевидно, имеет место всегда, когда в молекуле чередуются атомы различных типов. Предельное значение для $2\beta = 4,74$ эв хорошо соответствует другим расчетным данным, полученным на примере кристалла, образованного из боразольных колец и по структуре подобного графиту.

В работе получены полуэмпирические формулы индексов электронной структуры и рассчитаны для полиборазолов и I.12 - бензперилена порядки и длины связей, заряды на атомах и свободная валентность. Найдено синглет-триплетное расщепление молекулы I.12 - бензперилена, которое оказалось равным 13900 см^{-1} (экспериментальное значение - 8400 см^{-1}).

Второй задачей работы является исследование дальнедействующих межмолекулярных взаимодействий сложных систем. Начало второй главы посвящено обзору теории и экспериментальных исследований энергии взаимодействия атомно-молекулярных систем. Кратко описаны четыре источника, на которых базируется теория межмолекулярных взаимодействий: 1) квантовая химия, 2) спектроскопия, 3) рассеяния молекулярных пучков, 4) переносные и равновесные свойства газов. Как правило, при расчетах энергии межмолекулярных взаимодействий между многоэлектронными системами приходится прибегать к приближениям. В связи с этим в обзоре для малых, промежуточных и больших расстояний излагаются три метода квантовомеханических расчетов межмолеку-

лярных сил: ab initio, полувэмпирические и модельные.

Обычно при вычислении энергии взаимодействия, оператор взаимодействия двух молекул разлагают в ряд по обратным степеням расстояния между центрами молекул. Отдельные члены такого ряда характеризуют мультиполь-мультипольные взаимодействия различных порядков. Однако, этот метод обладает двумя недостатками: во-первых, он мало пригоден для межмолекулярных расстояний, соизмеримых с двойным размером молекул, и, во-вторых, ряд разложения по мультипольным моментам не всегда быстро сходится. По этим двум причинам иногда нецелесообразно разлагать оператор энергии межмолекулярного взаимодействия в мультипольный ряд. Поэтому нами разработан подход, в котором межмолекулярные силы аппроксимируются взаимодействием монополей, определенным образом расположенных в молекулах.

В работе в монополярном приближении исследованы электростатическая (ориентационная), индукционная (поляризационная) и дисперсионная энергии взаимодействия, которые в первом и во втором порядках теории возмущения Релл-Шредингера равны:

$$E_{\text{электр}}^{(1)} + E_{\text{инд}}^{(2)} + E_{\text{дисп}}^{(2)} = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle + \sum_e \frac{K \phi_0 | V | \phi_e \rangle^2}{E_0 - E_e}, \quad (2)$$

где первый член в правой части есть $E_{\text{электр}}^{(1)}$, а второй включает $E_{\text{инд}}^{(2)}$ и $E_{\text{дисп}}^{(2)}$. В данном рассмотрении в качестве ϕ взято несимметризованное произведение волновых функций отдельных молекул: $\phi_0 = \psi_0^A \psi_0^{A'}$ для системы в основном состоянии и $\phi_e = \psi_{p \rightarrow q}^A \psi_{p' \rightarrow q'}^{A'}$ в возмущенном. Индексы p и p' обозначают занятые, а q и q' - свободные уровни молекул A и A' соответственно. Волновая функция ψ отдельной молекулы образована из произведения одноэлектронных МО на спи-

новые функции. МО выражена в виде линейной комбинации АО $\varphi_p = \sum_n c_{pn} \chi_n$.

Оператор энергии взаимодействия V между молекулами

A и A' равен

$$V = V_0 + \sum_N V_A(N) + \sum_{N'} V_{A'}(N') + \sum_{N, N'} V(N, N'), \quad (3)$$

где V_0 , $V_A(N)$, $V_{A'}(N')$ и $V(N, N')$ есть поль-, одно- и двухэлектронные операторы, равные кулоновскому взаимодействию электронов и ядер.

Учет взаимодействия в (3) между всеми электронами и ядрами молекул A и A' теоретически осуществить трудно. Однако, проблему можно упростить, считая, что учитываемые в операторе (3) электроны и ядра находятся в однородной среде, создаваемой другими электронами. Для оператора (3) в электронном приближении между молекулами с сопряженными связями, можно приближенно допустить, что \mathcal{A} - электроны находятся в однородной среде с диэлектрической постоянной $\epsilon = 2$. Естественно, что учет этой среды приводит к уменьшению энергии взаимодействия между \mathcal{A} - электронами или ядрами.

Для описанных выше волновой функция и гамильтониана получено:

$$E_{\text{инд}} = -\frac{2e^4}{\epsilon^2} \left\{ \sum_{p, p'} \sum_q \left[\sum_{n, n'} (2c_{pn} c_{qn} c_{pn}^2 c_{nn}^2 - c_{pn} c_{qn} c_{nn}^2) \right] (E_q - E_p) + \sum_{p, p'} \sum_q \left[\sum_{n, n'} (2c_{pn}^2 c_{qn} c_{nn}^2 c_{nn}^2 - c_{pn} c_{qn} c_{nn}^2) \right] (E_q - E_p) \right\}$$

$$E_{\text{дисп}}^{(2)} = -\frac{4e^4}{E^2} \sum_{\rho, \rho'} \sum_{q, q'} \left(\sum_{n, n'} C_{\rho n} C_{q n} C_{\rho' n} C_{q' n} \frac{y_{nn'}^{2e}}{R_{nn'}} \right) / (E_q - E_{\rho} + E_{q'} - E_{\rho'})$$

$$E_{\text{электр}}^{(1)} = \frac{e^2}{E} \sum_{n, n'} \left(\frac{1}{R_{nn'}} + 4 \sum_{\rho, \rho'} C_{\rho n}^2 C_{\rho' n'}^2 \frac{y_{nn'}^{2e}}{R_{nn'}} - 2 \sum_{\rho} C_{\rho n}^2 \frac{y_{nn'}^{1e}}{R_{nn'}} - 2 \sum_{\rho'} C_{\rho' n'}^2 \frac{y_{nn'}^{1e}}{R_{nn'}} \right)$$

Здесь $y_{nn'}^{1e}$, $y_{nn'}^{1e}$ и $y_{nn'}^{2e}$ - соответственно двухцентровые одно- (первые два) и двухэлектронные кулоновские интегралы. Члены, включающие трех- и четырехцентровые интегралы опущены. Как правило, можно точно рассчитать интегралы $y_{nn'}^{1e}$ если известны АО. Тем не менее, точный расчет этих интегралов не имеет смысла в выбранной нами модели, поэтому в работе получены приближенные аналитические выражения для двухцентровых интегралов. Интегралы рассчитаны для слэтеровских АО. Неточность интегралов составляет менее 1% при $R_{nn'} = 3,25 \text{ \AA}$.

Разработанный подход расчета межмолекулярных сил рассмотрен в четырех случаях взаимного расположения двух молекул этилена и в одиннадцати - для молекул бензола и нафталина. Здесь разберем некоторые характерные результаты. Необходимые коэффициенты при АО и энергии перехода (выражены в единицах $\beta = -2,37 \text{ ЭВ}$) рассчитаны методом МО ЛКАО в \mathcal{H} - электронном приближении. Длина связи $a = 1,34 \text{ \AA}$ в молекуле этилена и $a = 1,40 \text{ \AA}$ в молекулах бензола и нафталина.

Случай I. Угловые плоскости двух молекул этилена совпадают ($\gamma = 1,1$). Переменной величиной считаем только расстояние

R_y ($R_x = R_z = 0$). Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Таблица 2

E (ккал/мол) R_y (Å)	4	8	15	30
$E_{\text{электр}}$	$0,41 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$0,66 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$
$E_{\text{электр}} / I^2$	$1,48 \cdot 10^{-1}$	$4,63 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$
$E_{\text{дисп}}$	$-1,88 \cdot 10^{-2}$	$-4,14 \cdot 10^{-4}$	$-8,65 \cdot 10^{-6}$	$-1,37 \cdot 10^{-7}$
$E_{\text{дисп}} / I^2$	$-1,28 \cdot 10^{-2}$	$-2,01 \cdot 10^{-4}$	$-4,60 \cdot 10^{-6}$	$< -10^{-7}$
$E_{\text{инд}}$	0	0	0	0

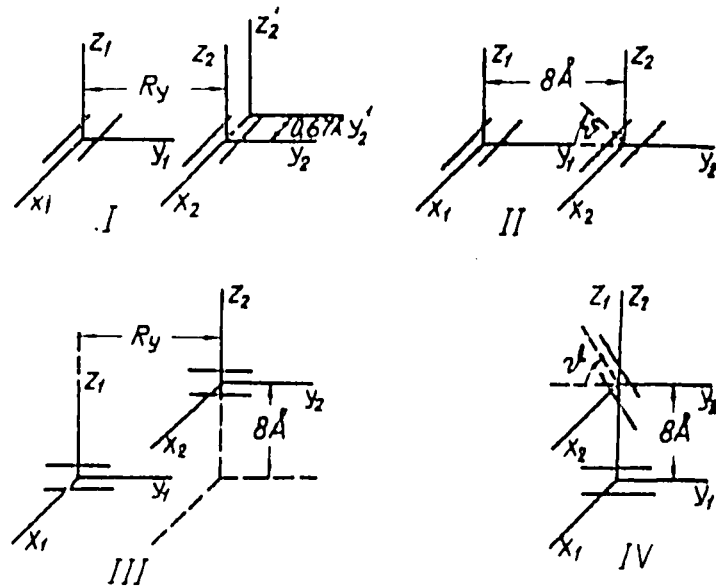


Рис. 1. Рассмотренные варианты относительного расположения двух молекул этилена.

В работе /1/ $E_{\text{электр}}$ соответствует взаимодействию квадрупольных моментов, которые определены вариационными расчетами. Из таблицы 2 следует, что $E_{\text{электр}}$ является преобладающей, а для исследованного случая общая энергия взаимодействия является положительной, т.е. существует отталкивание. Сравнение также показывает, что некоторое различие в результатах $E_{\text{электр}}$ для $R_y = \pm 4 \text{ \AA}$ можно объяснить непригодностью квадрупольного приближения в области малых межмолекулярных расстояний и что это различие уменьшается при увеличении R_y . Проведенные исследования показывают, что $E_{\text{электр}} > 0$ всегда, когда узловые плоскости молекул совпадают, либо остаются параллельными.

Случай II. Исследована зависимость межмолекулярных сил от угла β между плоскостями молекул при $R_y = 8 \text{ \AA}$ ($R_x = R_z = 0$). В исходном положении (рис.1, II) узловые плоскости молекул параллельны ($\beta = 0$), в конечном — перпендикулярны ($\beta = 90^\circ$).

Установлено, что при небольших значениях угла β $E_{\text{электр}}$ больше 0, при $\beta \approx 27^\circ$ она равна нулю, а затем при увеличении β становится отрицательной, т.е. появляется притяжение. Из этих результатов ясно, что при сближении две молекулы располагаются друг к другу так, чтобы π -орбитали одной молекулы были направлены к положительным центрам атомов другой молекулы. Следовательно две молекулы сближаются преимущественно под такими углами, что их плоскости остаются не параллельными. Необходимо подчеркнуть, что это замечание относится только к относительному расположению двух молекул и может оказаться неверным для взаимных расположений молекул в кристаллах.

$E_{\text{электр}}$ для $0^\circ < \beta < 15^\circ$ и $30^\circ < \beta < 90^\circ$ является преобладающей. Однако отметим, что когда при изменении β $E_{\text{электр}}$

меняет знак, необходимо быть осторожным в оценке величин отдельных вкладов в общую энергию межмолекулярного взаимодействия.

Случай III. В этом положении одна из молекул этилена при $R_z = 8 \text{ \AA}$ ($R_x = 0$) смещается в сторону (рис.1, III) узловые плоскости молекул остаются параллельными.

Обнаружено, что монотонное изменение энергии от R_y имеет место только в случае электростатических сил. В случае же дисперсионных сил $E_{\text{дисп}}$ изменится аномально и имеет резкий минимум при $5 \text{ \AA} < R_y < 6 \text{ \AA}$ (рис. 2).

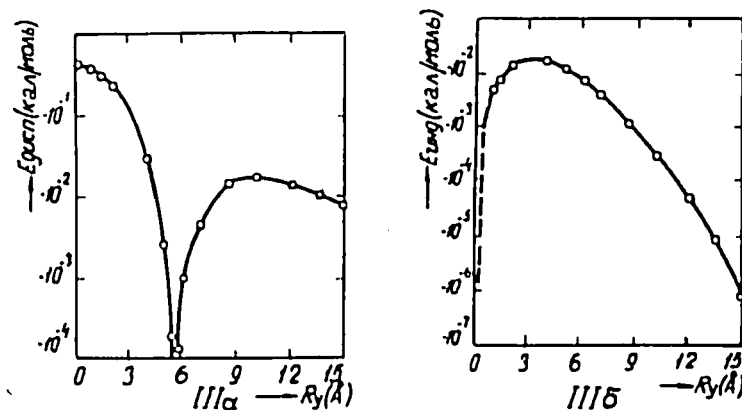


Рис. 2. Дисперсионная (IIIa) и индукционная (IIIб) энергии взаимодействия между двумя молекулами этилена (случай III).

Характерной особенностью рассмотренного выше варианта является определенный, не равный нулю вклад $E_{\text{инд}}$. Подобно дисперсионной, индукционная энергия имеет аномальный характер (рис.2). Такая ситуация реализуется в том случае, когда молекулы находятся в несмещенном положении ($R_y = 0$). Таким образом, индукци-

онные силы, как и дисперсионные, являются строго направленными. Однако индукционный вклад в общую энергию взаимодействия между неполярными молекулами незначителен, т.к. наибольшее значение $E_{\text{инд}}$ более чем на порядок меньше $E_{\text{дисп}}$.

Случай IV. В исходном положении узловые плоскости двух молекул этилена параллельны, а $R_x = R_y = 0$. Одна из молекул при $R_z = 8 \text{ \AA}$ вращается относительно оси X_2 (рис.1, IV).

Расчеты показали, что $E_{\text{электр}}$ имеет аналогичную зависимость от ϑ как и в случае II ($E_{\text{электр}} = 11,9$ кал/моль для $\vartheta = 0^\circ$ и $E_{\text{электр}} = -6,40$ кал/моль для $\vartheta = 90^\circ$). $E_{\text{дисп}}$ максимальна ($E_{\text{дисп}} = -4,14 \cdot 10^{-1}$ кал/моль) при параллельном ($\vartheta = 0$) и равна нулю при перпендикулярном расположении молекул. $E_{\text{инд}}$ имеет аномальный характер и равна нулю в случае $\vartheta = 0^\circ$. Общая энергия взаимодействия становится отрицательной при $\vartheta > 50^\circ$ и имеет наибольшее отрицательное значение при $\vartheta = 90^\circ$. Таким образом, взаимоперпендикулярные плоскости двух молекул должны считаться предпочтительными.

Дальнодействующие дисперсионные силы между молекулами с сопряженными связями являются строго направленными и довольно сильными, что можно объяснить согласованным колебанием π -электронов во взаимодействующих молекулах подобно возбужденным осциллятором.

Рассмотрена $E_{\text{дисп}}$ на примерах взаимодействия систем бензол-бензол и нафталин-нафталин. Обсуждаемые относительные расположения молекул бензола показаны на рис.3 (взаимные ориентации двух молекул нафталина такие же).

Случай I. Узловые плоскости молекул остаются параллельными, R_z изменяется произвольно (рис.3, I), а сдвиг одной моле-

кулы бензола относительно партнера отсутствует ($R_x = R_y = 0$). Результаты вычислений приведены в табл. 3.

Таблица 3

R_z (Å)	3,5	8	12	15	30
$-E_{\text{дисп}}$ (кал/моль)					
Бензол-бензол	350	3,40	$3,13 \cdot 10^{-1}$	-	$1,31 \cdot 10^{-3}$
Нафталин-нафталин	798	12,20	-	$3,53 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$

Сравним ход изменения $E_{\text{дисп}}$ от R_z с теорией Лондона, согласно которой в дипольном приближении $E_{\text{дисп}} = C_n / R_z^n$, где $n = 6$, а C_n - постоянная разложения энергии. Сравнение показало:

(1) В области межмолекулярных расстояний R_z , которые значительно больше размеров молекулы L ($R_z/L \gg 1$), показатель $n = 6$.

(2) Для малых значений отношения R_z/L получено $n < 6$. Для каждой пары молекул существует предельное межмолекулярное расстояние R_{0z} , для которого закон R^{-6} становится непригодным.

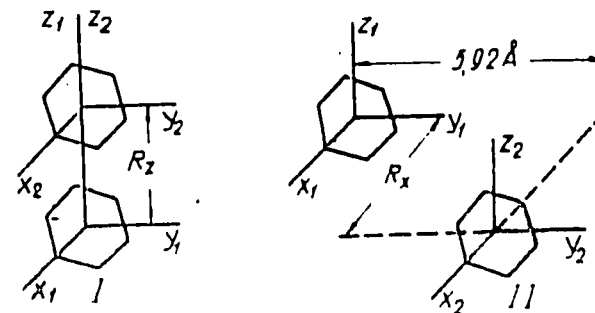


Рис. 3. Рассмотренные варианты относительного расположения двух молекул бензола

Найдено, что в случае молекул бензола и нафталина $R_{Oz}/L \approx 2,5$. Это означает, что формула Лондона неприменима в области межмолекулярных расстояний, соизмеримых с двойным размером молекулы. Отметим, что для $R_z < 10\text{Å}$ $E_{\text{дисп}}$ в монополярном приближении меньше той энергии, которую можно ожидать на основе закона C_6/R^6 .

Случай II. Условие плоскости молекул совпадает (рис. 3, II), причем одна из молекул при постоянном R_y смещается в сторону ($R_z = 0$).

Парциальная энергия взаимодействия $(\langle PP'|qq'\rangle)^2 / (E_q - E_p + E_{q'} - E_{p'})$, обусловленная отдельными переходами в молекулах, имеет сложный характер (рис. 4). Вклад отдельных переходов в полную $E_{\text{дисп}}$ существенно зависит от R_x . Для всех переходов при определенном сдвиге наблюдается исчезновение парциальной энергии

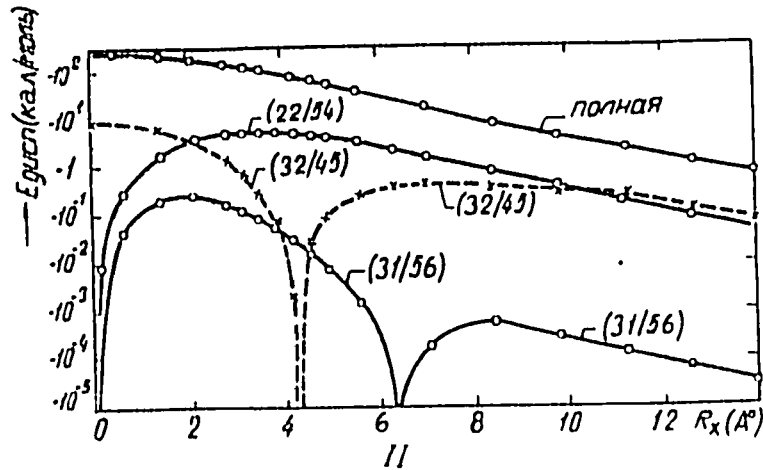


Рис. 4. Парциальная и полная дисперсионные энергии взаимодействия двух молекул бензола (случай II).

$E_{\text{дисп}}$. Однако полная $E_{\text{дисп}}$ изменяется монотонно. Подобный характер изменения парциальной и полной $E_{\text{дисп}}$ имеет место также в случае взаимодействия двух молекул нафталина. Поэтому следует ожидать, что дисперсионные силы взаимодействия между полиароматическими молекулами изменяются монотонно.

Случай III. Этот вариант относительного расположения молекул бензола и нафталина полностью соответствует изученному взаимному расположению двух молекул этилена в случае II (рис. 1, II).

Изменение \mathcal{J} показывает, что $E_{\text{дисп}}$ между двумя молекулами нафталина минимальна ($E_{\text{дисп}} = -7,2$ кал/моль) при $\mathcal{J} = 0^\circ$ ($R_y = 6\text{Å}$) и максимальна ($E_{\text{дисп}} = -2,8$ кал/моль) для $\mathcal{J} = 90^\circ$. Из изложенного становится ясно, что действующие дисперсионные силы стремятся удержать две молекулы нафталина в одной плоскости. Подобный вывод также следует из взаимодействия двух молекул бензола. Однако из этого не следует, что такое взаимное расположение двух молекул ($\mathcal{J} = 0$) является предпочтительным. На примере взаимодействия двух молекул этилена (случай II) было показано, что предпочтительное расположение двух молекул определяется электростатической энергией.

Силы взаимодействия в молекулярных кристаллах приводит к расщеплению спектральных линий поглощения изолированной молекулы. Теория поглощения света молекулярными кристаллами была разработана А.С. Кавиловым и расщепление спектральных полос поглощения впоследствии стало называться его именем. Третьей задачей настоящей работы является исследование электронного спектра поглощения молекулярных кристаллов, образованных из полярных и неполярных молекул.

В третьей главе проводилось исследование спектра поглощения молекулярных кристаллов I.12 - бензперилена и ацеплендидлена, относящихся к пространственной группе C_{2h}^5 с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. При этом учитывается тот факт, что пара молекул связана центром симметрии. Естественно такую пару рассматривать как "эффективную молекулу", центр которой совпадает с центром симметрии пары. Поэтому эти кристаллы можно исследовать как кристаллы с двумя молекулами в элементарной ячейке.

Матричные элементы передачи возбуждения, через которые выражается лавиновое расщепление, зависят от дипольных моментов "эффективных молекул". Молекулы ацеплендидлена не обладают центром инверсии и представляют особый интерес потому, что они имеют постоянные дипольные моменты. Структура кристалла ацеплендидлена по доступным нам источникам не известна, поэтому считали, что элементарная ячейка ацеплендидлена совпадает с элементарной ячейкой пирена, так как эти молекулы являются изомерами и их спектральные характеристики близки.

Рассмотрено три возможных варианта: а) постоянные моменты молекул антипараллельны, б) постоянные моменты молекул параллельны, но антипараллельны с моментами перехода, в) все моменты пары молекул, входящих в состав той же "эффективной молекулы", параллельны между собой. Результаты варианта в) лучше остальных совпадают с экспериментальными данными. Следовательно можно предположить, что матричные элементы передачи возбуждения между полярными молекулами зависят и от их постоянного дипольного момента. Полученное лавиновое расщепление в приближении модели жесткой решетки при учете

дипольного взаимодействия между молекулами в радиусе до 50\AA равно 1700 см^{-1} для молекулярного кристалла ацеплендидлена (экспериментальное значение 1890 см^{-1}) и 465 см^{-1} - для кристалла I.12 - бензперилена.

Кратко формулируем основные результаты работы:

(1) Методом МО ЛКАО в \mathcal{G} - электронном приближении с использованием математического аппарата теории групп и метода конечных разностей исследованы многоатомные молекулы, обладающие симметрией точечной группы C_{2v} . Применение метода конечных разностей к полиборазолам, образованным из произвольного числа боразольных колец, позволило корни уравнений представить в аналитическом виде.

(2) Рассчитаны физико-химические характеристики I.12 - бензперилена и полиборазолов. Определены МО ЛКАО и одноэлектронные уровни энергии исследованных молекул и установлено, что спектр поглощения полиборазолов находится в далеком ультрафиолете. В работе определены ряд величин теории переходов: сила осциллятора для первого электронного перехода, полная сила диполи, вероятности перехода, а также синглет-триплетное расщепление уровней. Рассчитаны и получены полуэмпирические формулы для индексов электронной структуры полиборазолов: порядки и длины связей, заряды на атомах и свободная валентность.

(3) В монополярном приближении исследованы электростатическая, индукционная и дисперсионная энергии взаимодействия между многоэлектронными атомно-молекулярными системами. При этом для произвольной ориентации молекул получены приближенные аналитические выражения двухцентровых кулоновских интегралов.



(4) Рассчитана энергия взаимодействия для молекулярных систем этилен-этилен, бензол-бензол и нафталин-нафталин. Найдено, что в \mathcal{K} - электронном приближении электростатическая и дисперсионная энергии взаимодействия имеют одинаковый порядок. Кроме того обнаружено, что все три члена энергии межмолекулярного взаимодействия очень чувствительны к взаимному расположению молекул. В этой связи исследованы предпочтительные взаимные расположения молекул.

(5) Найдено, что с изменением межмолекулярного расстояния дисперсионная энергия взаимодействия монотонно изменяется для полиаценовых молекул и аномально - в случае полиеновых циклопенов. Для взаимодействия двух молекул этилена индукционная энергия также имеет ясно выраженный аномальный характер.

(6) Рассчитано давидовское расщепление в молекулярных кристаллах, образованных из полярных и неполярных молекул. Использование модели "эффективной молекулы" для кристаллов I.I2-бензперилена и ацеплеядилена сократило объем вычисления в несколько раз, практически не влияя на точность результатов.

Основной материал диссертации опубликован в следующих работах:

1. Теоретическое исследование I.I2 - бензперилена - "Лит. физ. сб.", 1971, Т.II, № I, с.49-56 с илл. Библиогр.: 10 назв. Резюме на литов. и нем. яз. - Авт. И.П. Пожела, Ч.В. Радвилавичюс, А.Б. Болотин.

2. Некоторые результаты теоретического исследования молекулярного кристалла ацеплеядилена - "Лит. физ. сб.", 1971, Т.II, № 4, с.601-605 с илл. Библиогр.: 10 назв. Резюме на литов. и нем. яз. - Авт. И.П. Пожела, Ч.В. Радвилавичюс, А.Б. Болотин.

3. Теоретическое исследование неорганических полиаценов - "Лит. физ. сб.", 1972, Т.I2, № 1, с. 79-88 с илл. Библиогр.: 7 назв. Резюме на литов. и нем. яз. - Авт. И.П. Пожела, Ч.В. Радвилавичюс, А.Б. Болотин.

4. К вопросу о взаимодействии молекул бензола - "Лит. физ. сб.", Т.I2, № 5, с. 761-770 с илл. Библиогр. : 6 назв. Резюме на литов. и нем. яз. - Авт. И.П. Пожела, Ч.В. Радвилавичюс, А.Б. Болотин.

5. Расчет физических и химических параметров неорганических полиаценов - "Физическая электроника" (Каунас), 1972, Т.I, с. 166-168 . Библиогр.: 1 назв. Резюме на литов.яз. - Авт. И.П. Пожела, Ч.В. Радвилавичюс.

6. К вопросу о межмолекулярном взаимодействии - "Физическая электроника" (Каунас), 1972, Т.I, с. 162-165 с илл. Библиогр.: 6 назв. Резюме на литов. яз. - Авт. И.П. Пожела, Ч.В. Радвилавичюс.

Результаты работы докладывались на XX, XXI, XXII республиканских научно-технических конференциях (секция физики) в 1970, 1971 и 1972 годах в г. Каунас.

Ответственный редактор - канд. физ.-мат. наук, доц. И. Восильюс.

Подписано к печати 24.IV.1973 г. Тираж 200 экз. ЛВ 00620
Отпечатано на ротопринтере в КПИ гор. Каунас, ул. Донелай-чю, 73. Заказ № 84.

