

УДК 535.34; 541.1

М. Ю. Доломатов, К. Ф. Латыпов

ВЛИЯНИЕ НИЗШИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ НА ПЕРВЫЕ АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ АЗОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В ряду молекул азотосодержащих органических соединений установлена корреляция между эмпирически определенными первыми адиабатическими потенциалами ионизации и энергиями глубинных молекулярных орбиталей, рассчитанных неэмпирическим методом RHF-3-21G**. Данная зависимость наблюдается в азотистых соединениях различных классов и связана с обменным и кулоновским взаимодействиями электронов. Полученные результаты подтверждены статистической обработкой данных.

Ключевые слова: первый потенциал ионизации, интегральная сила осциллятора, электронные спектры, энергия молекулярных орбиталей, азотосодержащие соединения, квантовая химия.

Abstract. The authors have discovered a correlation between empirically defined first adiabatic ionization potentials and the lower energy levels in molecules of nitrogen-containing organic compounds. The calculation has been performed by ab initio method RHF-3-21G **. This dependence is observed in nitrogenous compounds of various classes and is related to the exchange and the Coulomb interactions. The results obtained have been confirmed by statistical data processing.

Key words: first ionization potential, oscillator's integrated strength, electronic spectra, energy of molecular orbitals, nitrogen-containing compounds, quantum chemistry.

Введение

Несмотря на развитие методов квантовой механики молекул, существует проблема количественной оценки электронных взаимодействий в молекулярных системах и твердых телах, которые связаны с эффектами взаимного отталкивания, взаимного кулоновского и обменного взаимодействия электронов. Решение данной проблемы методом Е. Рутана в приближении Хартри – Фока [1, с. 24–32], а также методом функционала плотности Коена [1, с. 69–76] сталкивается с серьезными трудностями применительно к многоэлектронным молекулярным системам. Поэтому основой определения первого адиабатического потенциала ионизации (ПИ) являются экспериментальные методы, в частности новые методы, основанные на спектроскопии ультрафиолетовой (УФ) и видимой областей [2, 3].

Целью данной работы является исследование корреляционных эффектов, обусловленных взаимодействием электронов в молекулах, в частности, рассмотрено влияние глубинных молекулярных орбиталей (МО) на первый адиабатический ПИ.

Экспериментальная часть

В качестве объектов для исследования выбраны азотосодержащие соединения рядов акридинов, пиридинов, пиридазонов, хинолинов, фталазанилов, аминов, индолов (всего 32 соединения). Выбор азотосодержащих соединений обусловлен тем, что гетероатомы азота и кислорода вносят значительный вклад в эффекты электронной корреляции.

Первые адиабатические ПИ оценивались по интегральной силе осциллятора (ИСО) в видимой и УФ областях [2, 3]. Минимальное значение ИСО в исследуемом ряду равно $73077,12 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ для пиридина, а максимальное значение, равное $3162218,82 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, соответствует 4-диметиламинобензилиден-о-фенилендиамину.

Электронные спектры соединений определялись в растворах химически чистого этанола в диапазоне поглощения от 200 до 500 нм с шагом 10 нм, спектры акридинов и фталазанилов выбирались из соответствующих баз данных [4, с. 190–199]. Определение спектров проводилось в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см при концентрации вещества около 1 г/л. На основе приближенной теоремы Купманса адиабатические первые ПИ рассматриваются как энергии высшей занятой МО (ВЗМО), взятой с обратным знаком. В качестве методов расчета энергии МО был выбран неэмпирический метод RHF-3-21G**[5, с. 119–125] с полной оптимизацией геометрии молекулы.

Обсуждение результатов

Результаты эксперимента и расчета приведены в табл. 1. Статистическую обработку данных проводили методом линейного однофакторного регрессионного анализа с оценкой коэффициентов корреляции и характеристик вариации. Для обработки спектров использована специально разработанная нами программа «Феникс-ЛД» [6] в среде Delphi 7.0, которая автоматически сканирует и аппроксимирует спектры из соответствующей базы данных, рассчитывает интегральные параметры спектра и осуществляет импорт данных по электронным состояниям молекул из соответствующих квантово-химических программ.

Эффект корреляции между первым адиабатическим ПИ и энергиями глубинных МО представим в виде линейного матричного уравнения:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{i1} \\ \varepsilon_{i2} \\ \dots \\ \varepsilon_{im} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -p_{11} \\ 1 & -p_{12} \\ \dots & \dots \\ 1 & -p_{1m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{1i} \\ \alpha_{2i} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \omega_{i1} \\ \omega_{i2} \\ \dots \\ \omega_{im} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где ε_{ij} – элемент матрицы-столбца, соответствующий энергии i -й МО j -го соединения; α_{1i} – энергия i -й МО при $p_{1j} = 0$; α_{2i} – коэффициент, характеризующий изменение энергии i -й МО при увеличении энергии соответствующего уровня на 1 эВ; p_{1i} – экспериментальный первый адиабатический ПИ i -го соединения; ω_{ij} – параметр возмущения, учитывающий отклонение ε_{ij} от среднего значения, $i = 2, \dots, n, j = 1, \dots, m$.

Таблица 1

Экспериментальные первые ПИ и расчетные энергии МО

Соединение	1 ПИ, эВ (эксперимент)	Эnergии глубинных молекулярных орбиталей, эВ (расчет по методу RHF-3-21G**)														
		E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Пиридин	9,26	-10,46	-10,89	-14,17	-14,92	-15,70	-16,61	-17,82	-18,16	-19,96	-23,40	-23,47	-28,34	-29,80	-34,71	
2-Метилпиридин	9,22	-10,33	-10,72	-13,85	-14,18	-14,64	-15,61	-16,04	-16,08	-17,41	-18,33	-19,37	-22,51	-23,42	-26,05	
3-Метилпиридин	9,24	-10,30	-10,78	-13,80	-14,45	-15,08	-15,56	-15,99	-16,12	-17,26	-18,40	-19,59	-22,62	-23,47	-26,02	
4-Метилпиридин	9,27	-10,02	-10,79	-13,82	-14,50	-14,83	-15,26	-16,18	-16,49	-17,68	-18,43	-19,14	-22,56	-23,38	-26,50	
3-Винилпиридин	8,94	-10,29	-10,89	-11,88	-13,94	-14,50	-15,13	-15,71	-16,43	-17,12	-17,72	-18,64	-19,75	-21,43	-23,51	
2-Фенилпиридин	8,67	-9,25	-9,90	-10,52	-12,83	-12,96	-13,42	-13,70	-13,97	-14,52	-14,73	-16,06	-16,16	-16,50	-16,65	
3-Фенилпиридин	8,57	-9,49	-10,22	-10,90	-11,06	-13,46	-13,79	-14,10	-14,61	-15,27	-15,63	-16,38	-16,59	-16,98	-17,06	
4-Фенилпиридин	8,78	-9,54	-9,75	-10,95	-11,26	-13,39	-13,87	-14,19	-14,43	-15,23	-15,96	-16,19	-16,82	-17,10	-17,21	
3-Ацетилпиридин	9,06	-10,19	-10,59	-11,69	-12,96	-13,74	-14,49	-15,30	-15,57	-15,91	-16,91	-16,94	-17,70	-18,31	-18,47	
2-Фенилндо́л	7,50	-8,17	-9,55	-9,80	-10,82	-12,81	-13,10	-13,55	-13,77	-13,97	-14,27	-15,22	-15,95	-16,21	-16,32	
Бензо[г]хинолин	7,95	-8,53	-10,10	-10,91	-11,21	-12,04	-13,22	-13,71	-14,22	-14,45	-15,39	-15,70	-15,90	-16,21	-16,68	
2,4-Диметил-бензо[г]хинолин	7,34	-8,60	-9,85	-10,54	-11,18	-11,58	-13,06	-13,34	-13,66	-14,39	-14,40	-14,85	-14,99	-15,13	-15,51	
Акридин	7,87	-8,80	-9,72	-10,81	-11,52	-12,17	-13,56	-13,77	-13,83	-14,13	-14,99	-15,83	-15,89	-16,27	-16,54	
2-Аминопиридин	8,97	-10,43	-11,41	-12,64	-12,67	-15,92	-16,18	-16,35	-17,71	-18,05	-20,01	-20,28	-23,65	-24,43	-28,61	
2-Аминохинолин	8,11	-8,58	-10,63	-10,94	-11,40	-13,59	-13,70	-13,77	-15,42	-15,76	-15,99	-16,40	-16,79	-17,03	-18,29	
4-Диметиламинобензилден-о-фенилендиамин	6,48	-7,75	-8,85	-9,31	-10,60	-11,06	-11,80	-12,73	-13,02	-13,26	-14,03	-14,13	-14,25	-14,62	-14,94	
1-Оксиакридин	7,62	-8,99	-9,51	-10,99	-11,74	-11,97	-13,61	-13,67	-13,96	-14,40	-14,80	-15,48	-15,50	-16,29	-16,49	
2-Оксиакридин	6,93	-8,67	-9,70	-10,89	-11,45	-11,93	-13,52	-13,56	-13,96	-14,03	-15,20	-15,50	-15,76	-16,08	-16,26	
4-Оксиакридин	7,16	-8,88	-9,34	-10,79	-11,27	-12,18	-13,41	-13,53	-13,78	-14,27	-14,85	-15,16	-15,33	-15,96	-16,39	
9-Оксиакридин	7,94	-8,93	-9,73	-10,81	-10,95	-12,12	-13,53	-13,72	-13,89	-14,18	-15,00	-15,08	-15,31	-16,43	-16,51	
Фталанил(N-фенилфта-лемид)	8,40	-9,18	-10,30	-10,43	-11,76	-12,12	-12,36	-13,65	-13,96	-14,23	-14,98	-15,00	-15,25	-15,31	-15,98	

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
3,6-Диоксипиридазин	9,22	-11,00	-11,57	-13,47	-13,78	-15,17	-16,04	-16,24	-17,13	-17,65	-17,95	-19,71	-20,91	-21,39	-24,08
3-Метил-6-оксипиридазон	8,97	-10,83	-11,42	-13,14	-13,33	-13,82	-15,17	-15,88	-16,62	-17,01	-17,08	-17,39	-18,32	-19,49	-20,36
1-метил-3-окси-6-пиридазон	9,19	-11,13	-11,84	-13,11	-13,11	-14,94	-15,23	-15,31	-15,69	-16,53	-17,03	-17,79	-18,32	-18,72	-20,47
1-Метил-3-метокси-6-пиридазон	9,21	-10,99	-11,67	-12,62	-12,89	-14,04	-14,56	-15,14	-15,40	-15,50	-16,52	-17,19	-17,58	-17,76	-18,17
1,2-Диметил-3,6-пиридазон	9,18	-11,15	-11,58	-11,96	-12,75	-14,96	-15,01	-15,17	-15,87	-16,36	-16,38	-16,97	-16,98	-17,56	-18,32
3,6-Диметоксипиридазин	9,25	-10,50	-11,38	-12,73	-13,30	-13,76	-13,87	-14,37	-16,17	-16,51	-16,88	-17,04	-17,43	-18,09	-18,40
1,4-Диоксифталазин	8,99	-10,37	-10,90	-10,92	-12,91	-13,38	-14,51	-14,72	-15,09	-15,41	-15,97	-16,30	-17,52	-17,64	-18,00
3-Метил-1-окси-4-фталазон	8,92	-9,87	-10,43	-11,13	-13,01	-13,02	-14,10	-14,17	-14,69	-14,99	-15,27	-15,79	-16,31	-16,58	-17,03
1-Метокси-4-фталазон	9,00	-9,85	-10,47	-11,16	-12,81	-13,00	-13,86	-14,37	-14,40	-14,77	-14,81	-16,21	-16,37	-16,97	-17,17
2,3-Диметил-1,4-фталаз-дион	8,81	-9,77	-9,97	-11,51	-11,82	-12,42	-14,06	-14,11	-14,45	-14,81	-15,42	-15,54	-15,85	-16,46	-16,71
1-Метокси-4-хлорфта-лазин	9,03	-10,54	-11,12	-11,13	-12,43	-12,67	-12,92	-13,55	-14,46	-14,80	-14,94	-15,61	-16,52	-16,90	-16,90

Выражение (3) можно переписать в виде

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{P}\mathbf{1}_i \times \mathbf{A}_i + \mathbf{\Omega}_i, \quad (2)$$

где $\mathbf{E}_i$ – вектор-столбец энергий i -й МО; $\mathbf{P}\mathbf{1}_i$ – матрица экспериментальных значений первых адиабатических ПИ в приближении Купманса; $\mathbf{A}_i$ – вектор-столбец эмпирических коэффициентов взаимодействия электронов, характеризующих изменение энергии i -й МО; $\mathbf{\Omega}_i$ – вектор-столбец возмущений, учитывающих отклонение $\mathbf{E}_i$ от среднего значения; i – номер исследуемой МО.

Исходя из известной теоремы Гаусса – Маркова для МНК, можно выразить вектор-столбец коэффициентов $\mathbf{A}_i$ как

$$\mathbf{A}_i = \left(\mathbf{P}\mathbf{1}_i^T \times \mathbf{P}\mathbf{1}_i \right)^{-1} \times \mathbf{P}\mathbf{1}_i^T \times \mathbf{E}_i. \quad (3)$$

Распределение энергии электронов для многоэлектронных систем определяется системой интегродифференциальных уравнений в приближении Хартри – Фока [1]:

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (4)$$

где F – фокиан; ε_i – энергии МО.

Молекулярные орбитали $\varphi_i(\mu)$ представляют в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) $\chi_i(\mu)$:

$$\varphi_m(\mu) = \sum C_{mi} \chi_i(\mu), \quad (5)$$

где C_{mi} – коэффициенты разложения; χ_i является базисом для построения молекулярной волновой функции φ_m .

Неизвестные коэффициенты C_{mi} находятся с применением вариационной минимизации полной электронной энергии молекулы. Эти коэффициенты задаются нелинейной системой уравнений Е. Рутана [1]:

$$\sum_j (F_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_{mj} = 0, \quad (6)$$

где

$$F_{ij} = \Phi_{ij} + \sum_{k,l} Q_{kl} \left(\langle ij | kl \rangle - \frac{1}{2} \langle ik | jl \rangle \right); \quad (7)$$

при условии нормировки

$$\sum_{i,j} C_{mi} C_{nj} C_{ij} = \begin{cases} 1, & m = n, \\ 0, & m \neq n. \end{cases} \quad (8)$$

Суммирование осуществляется по всей совокупности базисных наборов атомных орбиталей (АО) χ_i, χ_j, χ_k и χ_l ; S_{ij} – интервал перекрывания АО χ_i и χ_j ; Φ_{ij} – матричный элемент одноэлектронного гамильтониана, в котором учитывается кинетическая энергия и энергия взаимодействия электронов с другими электронами и атомными ядрами; Q_{kl} – матрица плотности (заря-

дов и порядков связей); $\langle ij|kl \rangle$ – интеграл кулоновского взаимодействия двух электронов:

$$\langle ij|kl \rangle = \iint \chi_i \chi_j (1/r) \chi_k \chi_l d\tau_k dr. \quad (9)$$

В интегралах (9) интегрирование производится по всему пространству декартовых координат: r – расстояние между соответствующими электронами.

Вектор-столбец энергий i -й МО $\mathbf{E}_i$ в адиабатическом приближении получается из диагональной матрицы собственных значений, которая образуется в результате процедуры диагонализации Фокиана:

$$\mathbf{C}^{-1} \times \mathbf{E}_i \times \mathbf{C} = \mathbf{E}_i^D, \quad (10)$$

где $\mathbf{C}$ – матрица, состоящая из столбцов правых собственных векторов матрицы $\mathbf{F}_i$.

Диагональная матрица собственных значений преобразуется в вектор-столбец уравнений зависимости (1) умножением на матрицу-строку единичных элементов:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{Z}_i^D \times \mathbf{E}_1, \quad (11)$$

где $\mathbf{E}_1 = (1 \ 1 \ \dots \ 1)$ – вектор-строка единичных элементов, его размерность совпадает с размерностью вектора $\mathbf{E}_i$.

В качестве меры электронного взаимодействия использован статистический коэффициент корреляции, который имеет вид

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} r_2 \\ r_3 \\ \dots \\ r_n \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где $\mathbf{R}$ – матрица-столбец коэффициентов корреляции, его элементами являются значения коэффициентов корреляции r_i для исследуемого ряда соединений (i – номер ВЗМО), которые вычисляются по формуле

$$r_i = \sqrt{1 - \frac{\sum_{j=1..m} (-p_{1j} - \epsilon_{ij})^2}{\sum_{j=1..m} (-p_{1j} - \bar{\epsilon})^2}}, \quad (13)$$

здесь $\bar{\epsilon}$ – среднее значение выборки из набора энергий i -х МО рассматриваемых соединений.

Функция $\mathbf{R} = f(\mathbf{E}_i)$ является нелинейной, несимметричной, нечетной и полиэкстремальной. Значения коэффициентов корреляции r_i колеблются в пределах $0,60 \leq r_i \leq 0,88$, что указывает на взаимодействия электронов верхних и нижних слоев молекул. В рядах азотосодержащих соединений в рамках метода RHF-3-21G** максимальное влияние на первый адиабатический ПИ имеют уровни: 2 ($r = 0,88$), 5 ($r = 0,83$), 8 ($r = 0,76$), 10 ($r = 0,75$), 12 ($r = 0,68$);

минимальное влияние имеют уровни: 3 ($r = 0,78$), 4 ($r = 0,79$), 6 ($r = 0,76$), 9 ($r = 0,76$), 10 ($r = 0,76$), 11 ($r = 0,66$), 13 ($r = 0,66$), 14 ($r = 0,65$).

В данной работе рассмотрена корреляция 15 МО, которые охватывают весь ряд азотистых соединений (по числу занятых МО у пиридина – наименьшего соединения в данном ряду).

На рис. 1 показана графическая зависимость экспериментального первого адиабатического ПИ от глубинных МО (до 15 уровня).

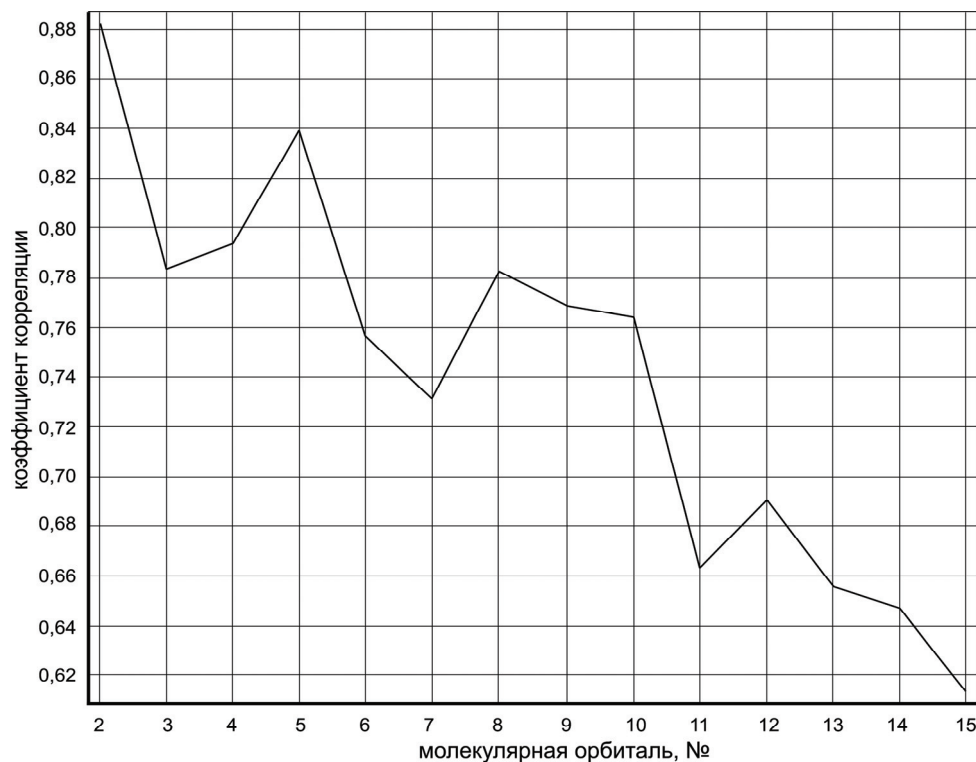


Рис. 1. Зависимость экспериментального первого адиабатического ПИ от энергий глубинных орбиталей

Заключение

В рядах молекул азотосодержащих соединений наблюдается корреляция между первым адиабатическим ПИ и энергиями глубинных МО, что позволяет говорить о сильном электронном взаимодействии внешних и внутренних оболочек, связанных с кулоновскими и квантовыми электромагнитными эффектами. Наличие таких взаимодействий подтверждается неэмпирическим методом расчета RHF-3-21G**. Для матричного уравнения, учитывающего возмущения второго и третьего порядка, наблюдается аналогичная картина.

Получено полуэмпирическое уравнение, связывающее матрицу Хартри – Фока – Рутана с ИСО и корреляционной энергией взаимодействия электронов внешней и внутренней оболочек молекул.

Список литературы

1. **Игнатов, С. К.** Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности / С. К. Игнатов. – Н. Новгород : Изд-во НГУ им. Н. И. Лобачевского, 2006. – Ч. 1. – 82 с.

2. **Доломатов, М. Ю.** Способ определения потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов и молекул методом электронной спектроскопии / М. Ю. Доломатов, Г. Р. Мукаева // Прикладная спектроскопия. – 1992. – Т. 56, № 4. – С. 570–574.
3. **Доломатов, М. Ю.** Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам в колориметрических системах XYZ и RGB / М. Ю. Доломатов, Г. У. Ярмухаметова, Д. О. Шуляковская // Прикладная физика. – 2011. – № 1. – С. 20.
4. **Большаков, Г. Ф.** Ультра-фиолетовые спектры гетероорганических соединений / Г. Ф. Большаков, В. С. Ватаго, Ф. Б. Агрест. – Л. : Химия, 1969. – 504 с.
5. **Jensen, F.** Introduction to Computational Chemistry / Frank Jensen // The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England : John Wiley&Sons, Ltd., 2007. – 620 p.
6. **Латыпов, К. Ф.** Компьютерная программа «Феникс-ЛД» для анализа электронных состояний молекул с применением методов электронной феноменологической спектроскопии / К. Ф. Латыпов, М. Ю. Доломатов // Современные вопросы науки XXI века : сборник научных трудов конференции. – Вып. 7, ч. 4. – Тамбов : ТОИПРО, 2011. – С. 91–93.

Доломатов Михаил Юрьевич

доктор химических наук, профессор,
кафедра физики, заведующий
лабораторией физико-химии
многокомпонентных неидеальных
систем, Уфимская государственная
академия экономики и сервиса

E-mail: dolomatov@gmail.com

Dolomatov Mikhail Yuryevich

Doctor of chemical sciences, professor,
sub-department of physics, head
of laboratory of physical and chemical
multicomponent imperfect systems, Ufa
State Academy of Economics and Service

Латыпов Камил Фаридович

младший научный сотрудник,
лаборатория физико-химии
многокомпонентных неидеальных
систем, Уфимская государственная
академия экономики и сервиса

E-mail: kamil-latipov@rambler.ru

Latypov Kamil Faridovich

Research assistant, laboratory of physical
and chemical mul-ticomponent imperfect
systems, Ufa State Academy
of Economics and Service

УДК 535.34; 541.1

Доломатов, М. Ю.

Влияние низших энергетических уровней на первые адиабатические потенциалы ионизации молекул азотосодержащих соединений / М. Ю. Доломатов, К. Ф. Латыпов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2011. – № 3 (19). – С. 69–76.