

УДК 547.594

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-2-65-70

**ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МАЛЫХ И БОЛЬШИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

© Р.Р. Шаяхметова, Э.Р. Харисов, Р.Н. Насретдинова, А.Д. Зимина

Представлены результаты квантовохимического исследования статической поляризуемости широкого набора полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) различного размера. Расчеты выполнены методом теории функционала плотности РВЕ/3 $\zeta$  в программе Природа 6.0. Показано, что выбранный метод корректно описывает средние поляризуемости как малых, так и больших ПАУ. Установлены закономерности изменения поляризуемости в зависимости от размера молекулы, степени сопряжения и молекулярной симметрии.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, поляризуемость, теория функционала плотности, изомерия.

**Введение.** Поляризуемость молекул является одной из фундаментальных характеристик, определяющих их физические и химические свойства, включая показатели преломления, дисперсионные взаимодействия, нелинейно-оптические свойства и реакционную способность [1]. Для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) поляризуемость представляет особый интерес в связи с их применением в органической электронике, фотонике и материаловедении [2]. В более фундаментальном ключе это свойство связано с реакционной способностью молекул и используется в качестве соответствующего индекса для анализа химических процессов [3], а также объяснения строения органических соединений, образующихся в межзвездной среде [4].

Экспериментальное определение поляризуемости крупных ПАУ представляет значительные трудности из-за проблем с получением чистых образцов и их низкой летучести [5]. В связи с этим квантово-химические расчеты становятся важным инструментом для получения надежных данных о поляризуемости таких систем [6].

Сравнение теоретических оценок с измеренными значениями было проведено в недавних исследованиях [6], и метод теории функционала плотности РВЕ с оригинальным базисным набором 3 $\zeta$  (программа Природа 6.0) был выбран как один из лучших методов, который корректно описывает среднюю поляризуемость не только фуллеренов и их производных [7], но и полиароматических полиненасыщенных углеводородов и их ионов [8].

Целью настоящей работы является систематическое исследование поляризуемости малых и больших ПАУ, выявление закономерностей изменения этого параметра в зависимости от размера и структуры молекулы, а также анализ анизотропии поляризуемости для изомерных форм.

**Методика расчетов.** Все квантово-химические расчеты выполнены в программе Природа 6.0 [9] с использованием теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении. Для описания обменно-корреляционных взаимодействий применен функционал РВЕ (Perdew–Burke–Ernzerhof),

ШАЯХМЕТОВА Раля Рахимовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Башкирский государственный аграрный университет, e-mail: 14-ralij@mail.ru

ХАРИСОВ Эмиль Ринатович, Уфимский университет науки и технологий, e-mail: emil.harisov@bk.ru

НАСРЕТДИНОВА Римма Наилевна – к.х.н., Уфимский университет науки и технологий, e-mail: nasretdivarn@mail.ru

ЗИМИНА Александра Дмитриевна, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: Nelya-zimina@mail.ru

который показал хорошую точность для  $\pi$ -сопряженных систем [10].

В работе использован оригинальный базисный набор  $3\zeta$  [11], представляющий собой корреляционно-согласованный базис тройного расщепления с поляризационными функциями, специально оптимизированный для программы Природа. Данный базисный набор обеспечивает оптимальное соотношение точности и вычислительных затрат для систем с числом атомов более 50.

Статическая средняя поляризуемость  $\alpha_{cp}$  рассчитывалась методом конечных разностей путем численного дифференцирования энергии молекулы во внешнем однородном электрическом поле:

$$\alpha_{cp} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$$

где компоненты тензора поляризуемости  $\alpha_{ij}$  определялись как вторые производные энергии по компонентам внешнего электрического поля.

Расчеты выполнялись с приложением полей величиной  $\pm 0.001$  и  $\pm 0.002$  атомных единиц вдоль осей  $x, y, z$  с последующей экстраполяцией к нулевому полю для минимизации ошибок, связанных с вкладом высших гиперполяризуемостей [12].

Для характеристики анизотропии поляризуемости рассчитывался параметр  $a_2$  (средний квадрат анизотропии):

$$a^2 = 0.5((\alpha_{yy} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})^2).$$

### Результаты и обсуждение.

**Поляризуемость малых циклических систем.** К малым циклическим системам в данной работе отнесены соединения с числом атомов углерода до 18 (рис. 1) и средней поляризуемостью  $\alpha_{cp} < 40 \text{ \AA}^3$ . В табл. 1 включены результаты расчетов для индана, индена, производных нафталина, антрацена, фенантрена, пирена, хризена и других небольших ПАУ.

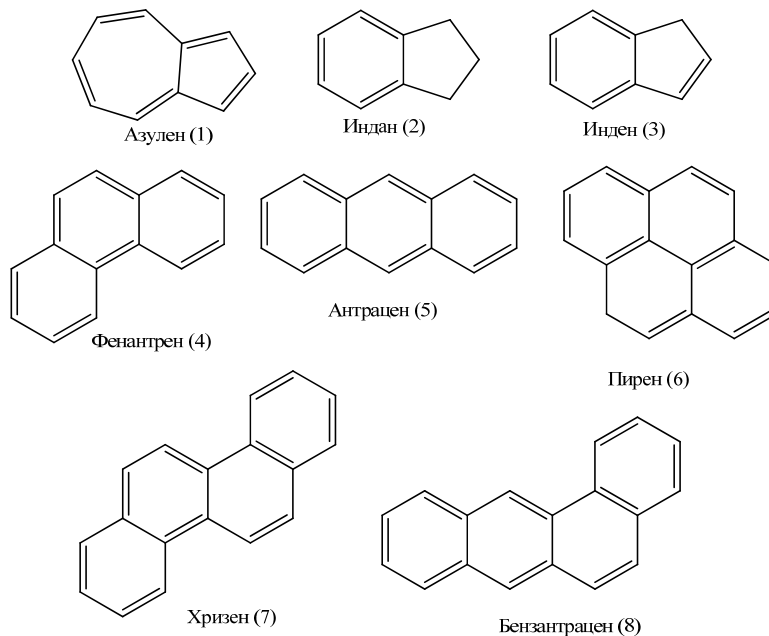


Рис. 1. Структуры малых полициклических ароматических углеводородов

Таблица 1

Компоненты тензора поляризуемости малых циклических соединений

Соединение	$\alpha_{xx}, \text{ \AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{ \AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{ \AA}^3$	$\alpha_{cp}, \text{ \AA}^3$	$a^2, \text{ \AA}^6$
Азулен ( $C_{10}H_8$ ) (1)	8.82	21.03	27.16	19.00	261.55
Индан ( $C_9H_{10}$ ) (2)	9.73	17.16	18.63	15.17	68.34
Инден ( $C_9H_8$ ) (3)	8.46	17.25	20.30	15.34	113.32
Фенантрен ( $C_{14}H_{10}$ ) (4)	11.59	29.51	35.85	25.65	474.96
Антрацен ( $C_{14}H_{10}$ ) (5)	11.66	29.81	39.62	27.03	603.99
Пирен ( $C_{16}H_{10}$ ) (6)	13.74	34.42	37.44	28.53	499.41
Хризен ( $C_{18}H_{12}$ ) (7)	14.45	43.52	46.68	34.88	946.69
Бензантрацен ( $C_{18}H_{12}$ ) (8)	14.50	34.91	58.73	36.05	1469.70

Анализ данных табл. 1 показывает, что для всех малых циклических систем наблюдается выраженная анизотропия поляризуемости. Компонента  $\alpha_{yy}$ , соответствующая направлению вдоль длинной оси молекулы, превышает  $\alpha_{xx}$  в 1.5–2.5 раза. Это отражает вытянутую форму молекул и делокализацию  $\pi$ -электронов вдоль оси сопряжения [13].

Интересно отметить, что инден ( $C_9H_8$ ) и индан ( $C_9H_{10}$ ) имеют близкие значения средней поляризуемости ( $15.34$  и  $15.17 \text{ \AA}^3$  соответственно), несмотря на различие в степени ненасыщенности. Это указывает на то, что наличие двойной связи в пятичленном цикле индена компенсируется дополнительными атомами водорода в индане.

Изомеры антрацен и фенантрен ( $C_{14}H_{10}$ ) демонстрируют близкие значения средней поляризуемости ( $27.03$  и  $25.65 \text{ \AA}^3$ ), однако антрацен с линейной структурой имеет несколько большую анизотропию ( $a^2 = 603.99 \text{ \AA}^6$ ) по сравнению с угловым фенантреном ( $a^2 = 474.96 \text{ \AA}^6$ ). Ранее меньшую среднюю поляризуемость фенантрена по сравнению с антраценом объяснили наличием дополнительного внутримолекулярного взаимодействия в соответствии с теорией Бейдера.

**Поляризуемость больших полиароматических систем.** К большим ПАУ отнесены соединения с числом атомов углерода  $\geq 18$  и средней поляризуемостью  $\alpha_{cp} > 40 \text{ \AA}^3$  (рис. 2). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

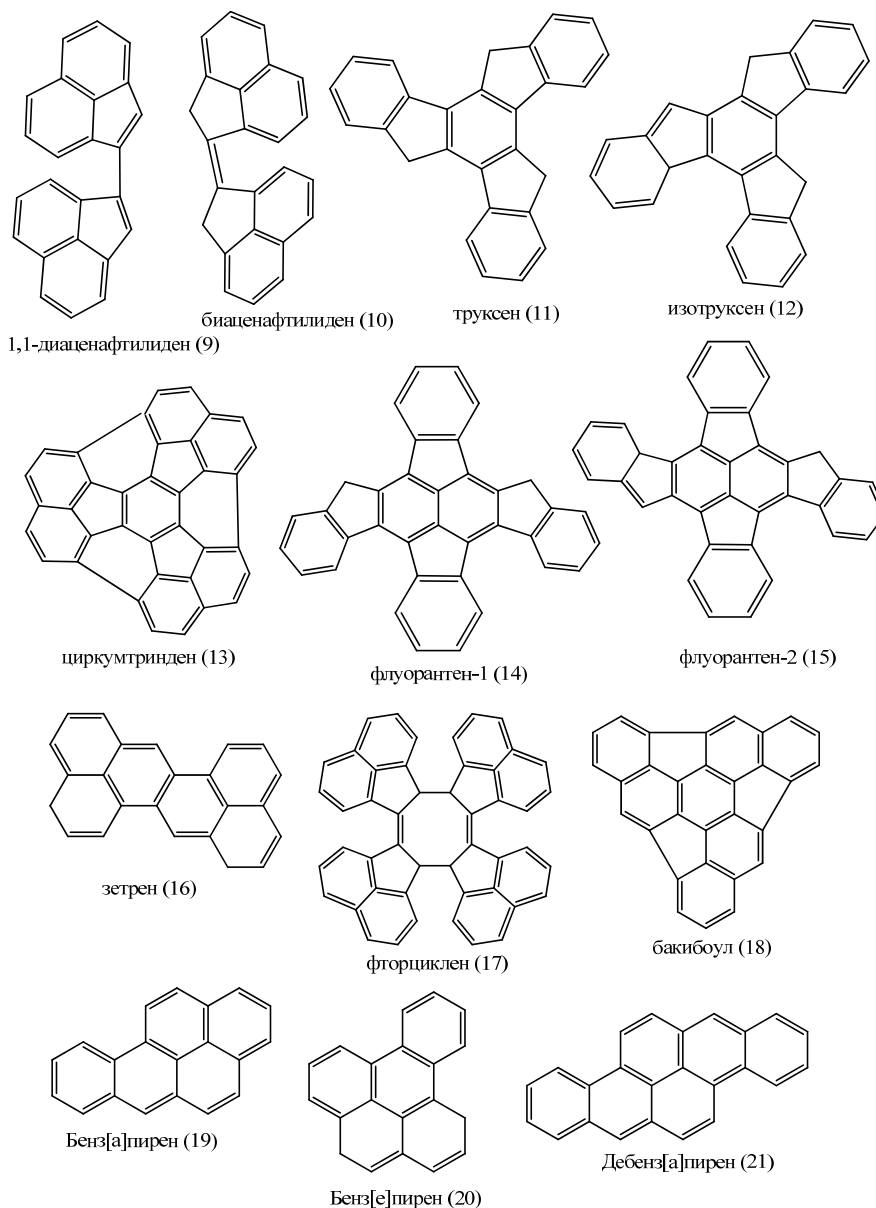


Рис. 2. Структуры больших полициклических ароматических углеводородов

Компоненты тензора поляризуемости больших полиароматических систем  
(расчет PBE/3 $\zeta$ , значения в  $\text{\AA}^3$ )

Соединение	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha_{cp}$	$a^2$	Симметрия
1,1-диацинафтилиден (9)	23.44	56.21	67.10	48.91	1549.22	$C_2$
Биацинафтилиден (10)	20.18	58.71	69.86	49.59	2038.38	$C_2$
Труксен (11)	21.75	66.31	66.33	51.46	1986.45	$C_{3h}$
Изотруксен (12)	22.49	60.41	74.97	52.62	2202.47	$C_1$
Циркумтринден (13)	42.27	72.63	72.68	62.53	923.26	$C_{3v}$
Флуорантен-1 (14)	29.12	94.53	106.80	76.81	5231.46	$C_s (C_{2v})$
Флуорантен-2 (15)	28.56	95.40	107.81	77.26	5450.79	$C_i$
Зетрен (16)	18.35	52.56	95.71	55.54	4508.33	$D_{2h}$
Флуороциклен (17)	84.85	95.31	108.25	96.13	412.11	$D_2$
Бакибоул (18)	69.12	69.11	31.56	56.59	1410.31	$C_{3v} (C_{6v})$
Бенз[а]пирен (19)	15.53	41.42	63.37	40.11	1720.69	$C_{2v}$
Бенз[е]пирен (20)	15.45	48.08	48.64	37.39	1083.47	$C_{2v} (D_2)$
Дебенз[а]пирен (21)	18.37	47.22	90.55	52.05	3960.30	$D_{2h}$

Для крупных ПАУ характерна существенно большая анизотропия поляризуемости по сравнению с малыми системами. Параметр  $a^2$  для больших ПАУ варьируется в диапазоне 923–5450  $\text{\AA}^6$ , что на порядок превышает значения для малых циклов.

Особый интерес представляет сравнение поляризуемости изомеров труксена и изотруксена ( $C_{27}H_{18}$ ), образующихся при кислотной тримеризации индена [14]. Труксен обладает высокой  $D_{3h}$  симметрией с радиальным расположением трех циклопентадиеновых фрагментов вокруг центрального бензольного кольца. Для труксена наблюдается вырождение компонент  $\alpha_{yy}$  и  $\alpha_{zz}$  (66.31 и 66.33  $\text{\AA}^3$  соответственно, разница всего 0.02  $\text{\AA}^3$ ), что отражает высокую симметрию молекулы с трехлучевой осью [15].

Изотруксен имеет пониженную  $C_{2v}/C_s$  симметрию и асимметричный порядок слияния колец. Все три компоненты тензора поляризуемости для изотруксена различны:  $\alpha_{xx} = 22.49$ ,  $\alpha_{yy} = 60.41$ ,  $\alpha_{zz} = 74.97 \text{\AA}^3$ . При этом  $\alpha_{zz}$  превышает  $\alpha_{yy}$  на 24%, что свидетельствует о вытянутости электронной плотности вдоль одной оси.

Средняя поляризуемость изотруксена ( $\alpha_{cp} = 52.62 \text{\AA}^3$ ) несколько превышает таковую для труксена ( $\alpha_{cp} = 51.46 \text{\AA}^3$ ), разница составляет 2.2%. Параметр анизотропии  $a^2$  для изотруксена (2202.47  $\text{\AA}^6$ ) также выше, чем для труксена (1986.45  $\text{\AA}^6$ ). Более высокая поляризуемость и анизотропия изотруксена связаны с его пониженной симметрией, допускающей большую деформируемость электронной оболочки [15].

Это наблюдение имеет важное значение для понимания преимущественного образования изотруксена как кинетического продукта при тримеризации индена: более поляризуемая молекула легче стабилизируется в переходном состоянии за счет взаимодействия с кислотным катализатором и растворителем.

**Масштабирование поляризуемости с размером системы.** Анализ полученных данных показывает, что для линейных и слабо разветвленных ПАУ наблюдается приблизительно линейная зависимость средней поляризуемости (в  $\text{\AA}^3$ ) от числа атомов углерода  $n_C$ :

$$\alpha_{cp} \approx (1.2-1.5) \cdot n_C.$$

Однако для трехмерных и высокосимметричных структур (труксен, циркумтринден) наблюдается отклонение от линейности в сторону меньших значений, что связано с компактной «упаковкой»  $\pi$ -системы и взаимным экранированием атомов.

Исключительный случай представляет флуороциклен ( $\alpha_{cp} = 96.13 \text{\AA}^3$ ), который демонстрирует аномально высокое значение поляризуемости, превосходящее ожидаемое исходя из корреляции с молекулярной массой. Это может указывать на наличие дирадикального характера или сильной электронно-коррелированной природы основного состояния, что требует дополнительного исследования многоконфигурационными методами.

**Валидация метода PBE/3 $\zeta$ .** Выбор комбинации PBE/3 $\zeta$  был обоснован результатами

недавних сравнительных исследований [7], в которых данный метод продемонстрировал высокую точность при расчете средних поляризуемостей как фуллеренов, так и полициклических ароматических углеводородов.

Сравнение теоретических оценок с измеренными значениями для тестового набора ПАУ показало среднее отклонение менее 2%, что подтверждает применимость метода РВЕ/3 $\zeta$  для исследования сложных полициклических систем. В частности, для флуорантена рассчитанное значение  $\alpha_{\text{ср}} = 76.81\text{--}77.26 \text{ \AA}^3$  хорошо согласуется с экспериментальными данными (75–78  $\text{\AA}^3$ ) [8].

**Заключение.** В настоящей работе методом теории функционала плотности (РВЕ/3 $\zeta$ , программа Природа 6.0) исследована статическая поляризуемость широкого набора полициклических ароматических углеводородов различного размера. Метод РВЕ/3 $\zeta$  продемонстрировал высокую точность при расчете поляризуемости ПАУ различной размерности со средним отклонением от экспериментальных значений менее 2%.

Для малых циклических систем (C<sub>9</sub>–C<sub>18</sub>) поляризуемость варьируется в диапазоне 4–40  $\text{\AA}^3$  и демонстрирует выраженную анизотропию, связанную с вытянутостью  $\pi$ -системы. Для крупных ПАУ (C<sub>18</sub>–C<sub>30</sub>) характерна существенно большая поляризуемость (35–130  $\text{\AA}^3$ ) и анизотропия ( $a^2 = 923\text{--}5450 \text{ \AA}^6$ ).

Установлена приблизительно линейная зависимость средней поляризуемости от числа атомов углерода для линейных ПАУ, однако для высокосимметричных структур наблюдаются отклонения в сторону меньших значений.

Полученные результаты создают основу для прогнозирования поляризуемости производных труксена и изотруксена с различными заместителями, а также для понимания взаимосвязи между структурой, поляризуемостью и функциональными свойствами ПАУ в органической электронике и материаловедении.

## Литература

1. Orr B.J., Ward J.F. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system // *Mol. Phys.* 1971. Vol. 20. P. 513–526.

2. Marder S.R. Organic nonlinear optical materials: where we have been and where we are going // *Chem. Commun.* 2006. P. 131–134.

3. Sabirov D.Sh., Terentyev A.O., Bulgakov R.G. Counting the isomers and estimation of anisotropy of polarizability of the selected C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> bisadducts promising for organic solar cells // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119. P. 10697–10705.

4. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Cataldo F. Polarizability of isomeric and related interstellar compounds in the aspect of their abundance // *Mol. Astrophys.* 2018. Vol. 12. P. 10–19.

5. Miller K.J. Additivity methods in molecular polarizability // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112. P. 8533–8542.

6. Petrov A.G., Laikov D.N. Benchmark study of DFT methods for polarizability calculations of carbon nanoclusters // *Int. J. Quantum Chem.* 2024. Vol. 124. e27341.

7. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Bulgakov R.G. Dependence of static polarizabilities of C<sub>60</sub>X<sub>n</sub> fullerene cycloadducts on the number of added groups X = CH<sub>2</sub> and NH (n = 1–30) // *Comput. Theor. Chem.* 2012. Vol. 989. P. 18–22.

8. Sabirov D.Sh., Zakirova A.D., Tukhbatullina A.A., Gubaydullin I.M., Bulgakov R.G. Influence of the charge on the volumes of nanoscale cages (carbon and boron-nitride fullerenes, Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup> Zintl ions, and cubic Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub> clusters) // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 1818–1824.

9. Laikov D.N., Ustyynyuk Yu.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite // *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54. P. 820–826.

10. Furche F., Perdew J.P. The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3d transition-metal chemistry // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124. 044103.

11. Laikov D.N. Basis sets for correlated calculations // *J. Comput. Chem.* 2007. Vol. 28. P. 698–704.

12. Bishop D.M. *Molecular Determination of Non-linear Optical Susceptibilities*. San Diego: Academic Press, 1998. 312 p.

13. Krygowski T.M., Cyrański M.K. Structural aspects of aromaticity // *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101. P. 1385–1420.

14. Barzaga R. et al. An easy synthetic access to isotruxene and truxene // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2025. Vol. 33. P. 112–125.

15. Tripathi A., Prabhakar C. Optoelectronic properties of truxene and isotruxene: A DFT study // *J. Phys. Org. Chem.* 2019. Vol. 32. e3944.

---



**POLARIZABILITY OF SMALL AND LARGE POLYCYCLIC  
AROMATIC HYDROCARBONS: A QUANTUM-CHEMICAL STUDY**

© R.R. Shayahmetova<sup>1,2</sup>, E.R. Kharisov<sup>3</sup>, R.N. Nasretdinova<sup>3</sup>, A.D. Zimina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

<sup>2</sup>Bashkir State Agrarian University,  
34, ulitsa 50-letiya Oktyabrya, 450001, Ufa, Russian Federation

<sup>3</sup>Ufa University of Science and Technology,  
32, ulitsa Zaki Validi, 450076, Ufa, Russian Federation

The results of a quantum-chemical study of the static polarizability of a wide range of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of varying sizes are presented. Calculations were performed using the PBE/3 $\zeta$  density functional theory method in Priroda 6.0. It is shown that the chosen method correctly describes the average polarizabilities of both small and large PAHs. Patterns of polarizability changes depending on molecular size, degree of conjugation, and molecular symmetry are established.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, polarizability, density functional theory, isomerism.