

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ ДИХЛОПРОИЗВОДНЫХ МОЛЕКУЛЫ
ДИБЕНЗО-*n*-ДИОКСИНА В БАЗИСЕ СЛЕЙТЕРОВСКИХ
АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Т.М.МУРСАЛОВ, Ф.Г.ПАШАЕВ, А.Г.ГАСАНОВ, С.А.АХУНДОВ
Бакинский Государственный Университет

*В работе в базе слейтеровских атомных орбиталей проведен квантовомеханический расчет электронной структуры молекулы дибензо-*n*-диоксина ($C_{12}H_8O_2$) и ее дихлорпроизводных (10 изомеров молекулы $C_{12}H_6Cl_2O_2$) полуэмпирическим методом Вольфсберга-Гельмгольца, являющимся одним из простых вариантов метода МО ЛКАО.*

Известно, что хлорпроизводные молекулы диоксина, образующиеся в результате промышленного производства, обладают токсичностью высокой степени [1-3]. Эти устойчивые токсиканты долгое время сохраняются в почве и воде, загрязняя окружающую среду нарушают ее экологический баланс и переходя на живые организмы оказывают им смертельное воздействие [4]. Экспериментальное изучение этих веществ связано с некоторыми неизбежными практическими трудностями и поэтому, их исследование теоретическими, особенно квантовомеханическими методами является в настоящее время одной из актуальных задач и представляет большой научно-практический интерес [5].

Предполагается, что степень токсичности и различные физико-химические свойства хлорпроизводных диоксина непосредственно связаны с числом и положением атомов хлора и с характером распределения электронной плотности в молекулах этих веществ [5].

В данной работе полуэмпирическим квантовомеханическим методом Вольфсберга-Гельмгольца (ВГ) [6,7] в базе слейтеровских атомных орбиталей (САО) проведены компьютерные расчеты электронной структуры молекул дихлор-диоксина (10 изомеров [1]).

Молекула диоксина $C_{12}H_8O_2$ (рис.1) состоит из 22 атомов. Рассмотренные нами дихлорпроизводные молекулы диоксина получают замещением одновременно 2 атома водорода в ней на 2 атома хлора. Установлено, что таким путем возможно получить 10 изомеров дихлор-дибензо-пара-диоксина (см. таблицу 1).

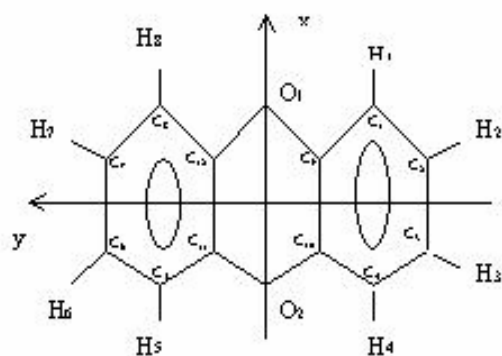


Рис. 1. Структурная формула молекулы дибензо-пара-диоксина $C_{12}H_8O_2$

В наших расчетах принимается, что молекула диоксина и все ее дихлорпроизводные являются плоскими и в каждом случае начало общей для всей молекулы декартовой системы координат выбрано в центре масс, причем ось z перпендикулярна к плоскости молекулы. При определении центра масс и координат атомов для каждой молекулы нами использованы следующие соответствующие геометрические параметры (длины связей и валентные углы) [8]:

$$d_{C-C} = 1,4 \text{ \AA}, \quad d_{C-O} = 1,44 \text{ \AA}, \quad d_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}, \quad d_{C-Cl} = 1,7 \text{ \AA};$$

$$\angle CCC = 120^\circ, \quad \angle CCO = 123^\circ, \quad \angle COC = 114^\circ, \quad \angle CCH = 120^\circ, \quad \angle CClC = 120^\circ.$$

В квантовомеханических расчетах электронной структуры молекул обычно можно ограничиваться лишь с учетом валентных электронов атомов, входящих в состав данной молекулы и согласно методу МО ЛКАО представить молекулярные орбитали в виде линейных комбинаций САО этих валентных электронов. Для каждого из атомов углерода и кислорода валентными САО являются $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -, для атома водорода $1s$ - и для атома хлора $3s$ -, $3p_x$ -, $3p_y$ - и $3p_z$ - слейтеровские функции, соответственно. Экспоненциальные параметры ξ этих САО найдены согласно полуэмпирическим правилам Слейтера [9].

Таким образом, в квантовомеханических расчетах электронной структуры молекулы диоксина в качестве базисных САО нами использованы 64, а молекул дихлор-диоксина – 70 слейтеровские функции $\chi_{nlm}(\xi, r, \theta, \varphi)$ атомов водорода, углерода, кислорода и хлора. Согласно методу МО ЛКАО молекулярные орбитали рассмотренных нами молекул представлены в виде линейных комбинаций соответствующих известных базисных САО χ_q [9]:

$$\psi_i = \sum_q c_{qi} \chi_q. \quad (1)$$

Здесь неизвестные коэффициенты c_{qi} могут быть определены путем ре-

шения следующей линейной однородной системы уравнений простого метода МО ЛКАО:

$$\sum_q (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0, \quad (2)$$

где введены обозначения

$$H_{pq} = \int \chi_p^* H \chi_q dv, \quad (3)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv. \quad (4)$$

Величины H_{pq} , определяемые формулой (3), представляют собой матричные элементы эффективного оператора Гамильтона для одного электрона, движущегося в молекуле в некотором эффективном поле, независимо от других электронов, а величины S_{pq} называются интегралами перекрывания между САО χ_p и χ_q .

Таким образом, для решения системы уравнений (2), т.е. для определения орбитальных энергий ε_i и соответствующих им наборов коэффициентов c_{qi} , необходимо знать численные значения матричных элементов H_{pq} и интегралов перекрывания S_{pq} . Однако, величины H_{pq} не могут быть точно вычислены и поэтому, приходится их оценивать различными способами, на один из которых основан полуэмпирический метод ВГ. Согласно методу ВГ диагональные матричные элементы H_{pp} приравниваются потенциалу ионизации соответствующего валентного состояния данного атома [7], а недиагональные матричные элементы определяются соотношением [6, 7]:

$$H_{pq} = 0,5k S_{pq} (H_{pp} + H_{qq}), \quad (5)$$

где значение коэффициента k определяется из сравнения с экспериментальными данными или другим способом.

Заметим, что вообще для проведения квантовомеханических расчетов электронной структуры молекул, как правило, требуется знать точные численные значения интегралов перекрывания (4) в общей для всей молекулы системе координат. С этой целью можно использовать полученные в [10-12] общие аналитические формулы для интегралов перекрывания в базисе САО. При квантовомеханических расчетах молекулы диоксина и ее дихлорпроизводных нами использованы именно эти формулы для интегралов перекрывания и следующие значения потенциалов ионизации (в а.е.) валентных состояний атомов H , C , O и Cl [13]:

$$\begin{aligned} (1s | H | 1s) &= -0,499786, & (2p | O | 2p) &= -0,680952, \\ (2s | C | 2s) &= -0,772096, & (3s | Cl | 3s) &= -0,552337, \\ (2p | C | 2p) &= -0,419161, & (3p | Cl | 3p) &= -0,882774, \\ (2s | O | 2s) &= -1,325536, \end{aligned} \quad (6)$$

Эффективный заряд q_A (в а.е.) атома A и заселенность перекрывания n_{AB} (в а.е.) на связи $A-B$ в молекуле определяются по методу МО ЛКАО формулами [14]:

$$q_A = n_A^0 - \sum_i \sum_{q \in A} n_i |c_{qi}|^2, \quad (7)$$

$$n_{AB} = 2 \sum_i \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} n_i c_{pi}^* c_{qi} S_{pq}. \quad (8)$$

В (7) и (8) n_A^0 - положительный заряд ядерного остова атома A , n_i - число электронов на i -ой МО и суммирование по i проводится по занятым электронами МО.

Составленная нами программа для проведения компьютерных расчетов по методу ВГ в базисе САО позволяет вычислить значения электронной энергии (E), орбитальных энергий (ε_i), потенциалов ионизации (J), коэффициентов c_{qi} в (1), эффективных зарядов (q_A) атомов и заселенностей перекрывания (n_{AB}) на химических связях $A-B$. Однако, для рассмотренных нами молекул $C_{12}H_8O_2$ и $C_{12}H_6Cl_2O_2$ здесь приводятся (Таблица 1) лишь численные значения электронной энергии (в а.е.), потенциалов ионизации (в эВ) и эффективных зарядов (в а.е.) их атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокофьев А.К. Успехи химии, 1990, т. 59 (11), с. 1799-1817.
2. Федоров Л.А., Мясоедов Б.Ф. Успехи химии, 1990, т. 59 (11), с. 1818-1866.
3. Кунцевич А.Д., Головков В.Ф., Рембовский В.Р. Успехи химии, 1996, т. 65 (1), с. 29-42.
4. Ключев Н.А. Журн. Аналит. химии, 1996, т. 51, № 2, с. 163-172.
5. Гаспилович Е.А., Клименко В.Г., Королькова Н.В., Нурмухаметов Р.Н. Успехи химии, 2000, т. 69 (12), с. 1128-1147.
6. Щембелов Г.А. и др., Квантовохимические методы расчета молекул, М., Химия, 1980, 255 с.
7. Wolfsberg M. and Helmholz L.J., J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 837-843.
8. Справочник химика. Л.-М., ГНТИ, ХЛ, 1962, т. 1., 1071 с.
9. Минкин В.И., Сямкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, М., ВШ, 1979, 407 с.
10. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Пашаев Ф.Г., Мамедов Б.А., Аллахвердиев Н.А. Ж. Структ. Химии, 1989, т. 30, с. 183-185.
11. Гусейнов И.И., Гамзаев М.Г., Велиев Р.М., Садыхов Ф.С., Мурсалов Т.М. Укр. Физ. журн., 1991, т. 36, с. 679-681.
12. Гусейнов И.И., Гамзаев М.Г., Мурсалов Т.М., Велиев Р.М., Мамедов Б.А., Пашаев Ф.Г. Ж. Структ. Химии, 1991, т. 32, с. 135-139.
13. Hinze J., Jaffe H.H., J. Amer. Chem., 1962, v. 84, p. 540-546.
14. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика, Л., Химия, 1986, 225 с.

**DİBENZO-p- DİOKSİN MOLEKULUNUN VƏ ONUN DİXLORLU
TÖRƏMƏLƏRİNİN ELEKTRON QURULUŞUNUN SLEYTER ATOM
ORBİTALLARI BAZİSİNDƏ KVANTMEXANİKİ HESABLANMASI**

T.M.MÜRSƏLOV, F.H.PAŞAYEV, A.Q.HƏSƏNOV, S.Ə.AXUNDOV

ANNOTASIYA

İşdə dibenzo-p-dioksin ($C_{12}H_8O_2$) molekulunun və onun dixlorlu törəmələrinin ($C_{12}H_6Cl_2O_2$ molekulunun 10 izomerinin) elektron quruluşu kvantmexaniki MO LCAO metodunun sadə variantlarından biri olan yarıempirik Wolfsberg-Helmhols metodu ilə sleyter atom orbitalları bazisində hesablanmışdır.

**QUANTUM MECHANICAL CALCULATION OF ELECTRONIC STRUCTURE
DICHLORIDE DERIVATIVES OF MOLECULES DIBENZO-p-DIOXIN IN
BASIS OF SLATER-TYPE ATOMIC ORBITALS**

T.M.MURSALOV, F.H.PASHAEV, A.G.GASANOV, S.A.AKHUNDOV

ABSTRACT

In the work in basis of Slater-type atomic orbitals is carried out quantum mechanical calculation of electronic structure of a molecule dibenzo-p-dioxin ($C_{12}H_8O_2$) and it dichloride derivatives (10 isomers of molecules $C_{12}H_6Cl_2O_2$) by semi empirical Wolfsberg-Helmholz (WH) method being one of simple variants of method MO LCAO.

Таблица 1

Электронные энергии (E, а.е.), потенциалы ионизации (J, эВ) и эффективные заряды атомов (q_A , а.е.) молекулы $C_{12}H_8O_2$ и ее дихлорпроизводных $C_{12}H_6Cl_2O_2$, вычисленные по методу ВГ (получение 10 изомеров молекулы $C_{12}H_6Cl_2O_2$, заменой 2-х атомов водорода в молекуле $C_{12}H_8O_2$ на 2 атома хлора условно обозначено стрелкой)

Молекула	E	J	Атомы и их эффективные заряды																					
			c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7	H_8	O_1	O_2
$C_{12}H_8O_2$	-43,287694	11,756	0,908	0,870	0,870	0,909	0,909	0,870	0,870	0,909	1,577	1,577	1,577	1,577	0,300	0,290	0,290	0,300	0,300	0,290	0,290	0,300	-2,061	-2,061
$H_1, H_2 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,919976	11,710	1,455	1,405	0,874	0,895	0,909	0,870	0,870	0,909	1,586	1,559	1,577	1,578	-0,575	-0,575	0,295	0,298	0,300	0,290	0,290	0,300	-2,064	-2,061
$H_1, H_3 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,919849	11,709	1,462	0,860	1,418	0,882	0,909	0,870	0,870	0,909	1,554	1,593	1,578	1,578	-0,574	0,303	-0,575	0,306	0,300	0,290	0,290	0,300	-2,065	-2,060
$H_1, H_4 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,920891	11,700	1,425	0,870	0,870	1,425	0,909	0,870	0,870	0,909	1,587	1,588	1,578	1,578	-0,574	0,299	0,299	-0,574	0,300	0,290	0,290	0,300	-2,064	-2,063
$H_1, H_5 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,920153	11,750	1,453	0,862	0,881	0,884	1,453	0,862	0,881	0,884	1,580	1,584	1,580	1,584	-0,574	0,297	0,289	0,299	-0,574	0,297	0,289	0,299	-2,064	-2,063
$H_1, H_6 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,919906	11,719	1,453	0,862	0,881	0,884	0,906	1,409	0,865	0,920	1,580	1,583	1,587	1,554	-0,574	0,297	0,289	0,299	0,306	-0,574	0,296	0,298	-2,065	-2,060
$H_1, H_7 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,919892	11,720	1,453	0,862	0,881	0,884	0,920	0,865	1,409	0,906	1,579	1,584	1,553	1,588	-0,574	0,297	0,289	0,299	0,298	0,296	-0,574	0,306	-2,064	-2,061
$H_1, H_8 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,920152	11,746	1,453	0,862	0,881	0,884	0,884	0,881	0,862	1,453	1,580	1,584	1,583	1,580	-0,574	0,297	0,289	0,299	0,299	0,289	0,297	-0,574	-2,067	-2,060
$H_2, H_3 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,919849	11,682	0,915	1,409	1,409	0,915	0,909	0,870	0,870	0,909	1,563	1,563	1,578	1,577	0,306	-0,576	-0,576	0,306	0,300	0,290	0,290	0,300	-2,062	-2,061
$H_2, H_6 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,919629	11,710	0,906	1,408	0,866	0,919	0,906	1,409	0,865	0,920	1,588	1,553	1,587	1,553	0,306	-0,574	0,296	0,298	0,306	-0,574	0,296	0,298	-2,061	-2,061
$H_2, H_7 \rightarrow Cl_1, Cl_2$	-53,919614	11,708	0,906	1,408	0,866	0,919	0,920	0,865	1,409	0,906	1,587	1,554	1,554	1,587	0,306	-0,574	0,296	0,298	0,298	0,296	-0,574	0,306	-2,061	-2,062