

КВАНТОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР
ЧЕТЫРЕХХЛОРПРОИЗВОДНЫХ МОЛЕКУЛ ДИБЕНЗО-*p*-
ДИОКСИНА В БАЗИСЕ СЛЕЙТЕРОВСКИХ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

М.С.САЛАХОВ**, Ф.Г.ПАШАЕВ*, А.Г.ГАСАНОВ*, Н.Д.АШУРОВА*

* БГУ, arzuman@bsu.az, ahasanov2003@hotmail.com

** Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана

В статье приводятся результаты квантовохимического расчета электронной структуры 22 изомеров четыреххлорпроизводных молекул диоксина методом Вольфсберга-Гельмгольца.

В продолжение наших исследований по расчету зарядов атомов в молекулах моно-, ди- и тризамещенных хлордобензо-*p*-диоксинов [1,2], направленных на установление взаимосвязи между числом и положением атомов хлора в фенильных кольцах молекулы с ее токсичностью [3], в данной работе нами исследуются электронная структура 22 изомеров четыреххлорзамещенных молекул диоксина методом Вольфсберга-Гельмгольца (ВГ).

Молекула диоксина C₁₂H₈O₂ (рис.1) состоит из 22 атомов. Рассмотренные нами четыреххлорпроизводные молекулы диоксина образуются замещением одновременно 4 атома водорода в ней на 4 атома хлора. Установлено, что таким путем получают 22 изомеров четыреххлордобензо-*p*-диоксина.

Известно, что метод ВГ является одним из простых полуэмпирических вариантов метода МО ЛКАО. В методе МО ЛКАО молекулярные орбитали, которые описывают состояние электронов в молекуле, представляются в виде линейных комбинаций атомных орбиталей атомов, входящих в состав данной молекулы:

$$U_i = \sum_q Cq_i X_q, \quad (1)$$

Здесь X_q базисные атомные орбитали.

В качестве базисных функций нами использованы вещественные слейтеровские атомные орбитали (CAO) [4]:

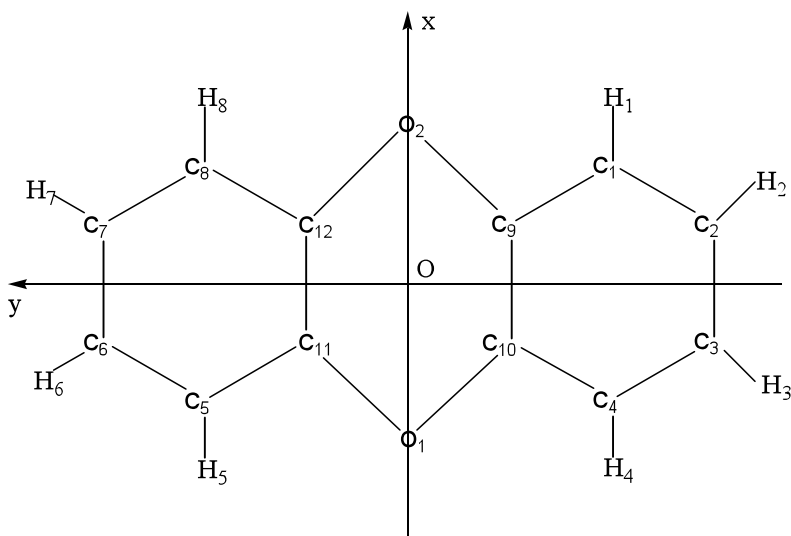


Рис. 1. Структурная формула молекулы дибензо-пара-диоксина $C_{12}H_8O_2$

$$X_q \equiv X_{n/m}(\xi, \vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2)$$

где $S_{lm}(\theta, \varphi)$ вещественные сферические функции. Для определения экспоненциального параметра ξ мы использовали следующие формулы [5]:

$$\xi_i = \frac{z - \gamma_i}{n}; \quad (3)$$

$$\gamma_i = \sum_{j \neq i}^N \left\{ 1 + \left(\frac{3n_j^2 - l_j(l_j + 1)}{3n_i^2 - l_i(l_i + 1)} \right)^2 \right\}^{-3/2}. \quad (4)$$

N -число электронов в атоме.

В квантовомеханических расчетах электронной структуры молекул обычно ограничиваются рассмотрением валентных электронов атомов, а молекулярные орбитали представляются 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 атомов водорода $1s$ - и для атомов хлора $3s$ -, $3p_x$ -, $3p_y$ - и $3p_z$ - слейтеровские функции, соответственно. Таким образом, в квантовомеханических расчетах четырех-хлорпроизводных молекул диоксина ($C_{12}H_4Cl_4O_2$) в качестве базисных атомных орбиталей нами использованы всего 76 ($12 \times 4 + 4 \times 1 + 4 \times 4 + 2 \times 4 = 76$) слейтеровских функций $X_{nlm}(\xi, \vec{r})$ атомов углеро-

да, водорода, хлора и кислорода. Используя формулы (2), (3) и (4) мы определили аналитические выражения базисных САО.

В (1) C_{qi} -неизвестные коэффициенты, которые определяются путем решения следующей системы уравнений простого варианта метода МО ЛКАО

$$\sum_q (H_{pq} - E_i S_{pq}) C_{qi} = 0, \quad (5)$$

где введены обозначения

$$H_{pq} = \int X_p \hat{H} X_q dV. \quad (6)$$

$$S_{pq} = \int X_p X_q dV. \quad (7)$$

Величины H_{pq} представляют собой матричные элементы эффективного оператора Гамильтона для одного электрона, движущегося в некотором эффективном поле, независимо от других электронов, величины S_{pq} являются интегралами перекрывания между САО X_p и X_q .

Таким образом, для решения системы уравнений (6), т.е. для определения орбитальных энергий ϵ_i и соответствующих им наборов коэффициентов C_{qi} , необходимо знать численные значения величины H_{pq} и S_{pq} . Однако величины H_{pq} не могут быть точно вычислены, так как явное выражение оператора \hat{H} неизвестно. Потому приходится их оценивать различными способами, на одном из которых основан квантовомеханический полуэмпирический метод ВГ. Согласно методу ВГ каждый диагональный матричный элемент H_{qq} считается равным потенциалу ионизации соответствующего валентного состояния данного атома, а недиагональные матричные элементы определяются соотношением [6,7]:

$$H_{pq} = 0,5 \cdot K \cdot S_{pq} (H_{pp} + H_{qq}), \quad (8)$$

где значение коэффициента K может быть установлено теоретически или из сравнения с экспериментальными данными.

Заметим, что для проведения квантовомеханических расчетов молекул по методу ВГ требуется найти точные численные значения интегралов перекрывания (8) в общей для всей молекулы системе координат. Для вычисления интегралов перекрывания мы использовали аналитические формулы, полученные в [8-10]. Для проведения компьютерных расчетов по этим формулам требуется декартовых координат атомов в общей для всей молекулы системе координат.

В наших расчетах принимается, что молекула диоксина и все ее четыреххлорпроизводные являются плоскими и в каждом случае начало осей для всей молекулы декартовой системы координат выбрано в центре

масс молекулы, причем ось Z перпендикулярна к плоскости молекулы. При определении координат атомов для каждой молекулы, нами использованы следующие геометрические параметры (длины связей и валентные углы) [11]:

$$d_{c-c} = 1,4 \text{ \AA}, d_{c-o} = 1,44 \text{ \AA}, d_{c-h} = 1,09 \text{ \AA}, d_{c-cl} = 1,7 \text{ \AA}$$

$$\angle_{ccc} = 120^\circ, \angle_{cco} = 123^\circ, \angle_{coc} = 114^\circ, \angle_{cch} = 120^\circ, \angle_{cccl} = 120^\circ$$

Используя эти данные, нами вычислены декартовы координаты атомов для каждого изомера молекулы $C_{12}H_4Cl_4O_2$.

В работе для определения диагональных матричных элементов H_{qq} оператора \hat{H} мы использовали следующие значения потенциалов ионизации (в а.е.) валентных состояний атомов H, C, O и Cl [12]:

$$(1 \text{ S / H / } 1 \text{ S}) = -0,499786$$

$$(2 \text{ S / C / } 2 \text{ S}) = -0,772096, (2 \text{ P / C / } 2 \text{ P}) = -0,419161$$

$$(2 \text{ S / O / } 2 \text{ S}) = -1,325536, (2 \text{ P / O / } 2 \text{ P}) = -0,680952$$

$$(3 \text{ S / Cl / } 3 \text{ S}) = -0,552337, (3 \text{ P / Cl / } 3 \text{ P}) = -0,882774$$

Эффективный заряд q_A (в а.е.) атома A в молекуле определяется по методу МО ЛКАО формулой [13].

$$q_A = n_A^0 - \sum_i n_i \sum_{q \in A} |C_{qi}|^2. \quad (9)$$

В (7) n_A^0 - положительный заряд ядерного остова атома A (для углерода $n_C^0=4$, для водорода $n_H^0=1$, для хлора $n_{Cl}^0=7$ и для кислорода $n_O^0=6$), n_i -число электронов на i -ой молекулярной орбитали, суммирование по i проводится по занятым электронами молекулярным орбиталям.

Составленная нами программа для проведения компьютерных расчетов по методу ВГ в базисе САО позволяет вычислить значение электронной энергии (E), потенциалов ионизации (J), коэффициентов C_{qi} в (1), эффективных зарядов (q_A) атомов. Однако, для рассмотренных нами молекул здесь приводятся (таблица 1) лишь численные значения электронной энергии (в а.е.), потенциалов ионизации (в э.в.) и эффективных зарядов (в а.е.) их атомов.

Таблица 1

Электронные энергии (E, а.е), потенциалы ионизации (J, э.в.) и эффективные заряды атомов (q_A , а.е.) молекулы $C_{12}H_8O_2$ и ее четыреххлорпроизводных $C_{12}H_4Cl_4O_2$, вычисленные по методу ВГ (получение 22 изомеров молекулы $C_{12}H_4Cl_4O_2$, заменой 4-х атомов водорода в молекуле $C_{12}H_8O_2$ на 4 атомы хлора условно обозначены как 1234, 1235 и т.д.)

Молекулы	Атомы и их эффективные заряды																																				
	E																																				
	1	2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	O ₁	O ₂										
1256	1248	1247	1246	1245	1238	1237	1236	1235	1234	C ₁₂ H ₈ O ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
-64.5523	-64.5522	-64.5523	-64.5521	-64.5523	-64.552	-64.552	-64.552	-64.552	-64.552	-43.288																											
11.1014	11.6679	11.6695	11.6686	11.6675	11.677	11.669	11.677	11.677	11.666	11.756																											
1.4549	1.4301	1.4301	1.4301	1.4302	1.4418	1.4418	1.4418	1.4418	1.4373	0.908																											
1.4053	1.4146	1.4145	1.4145	1.4145	1.4071	1.4070	1.4070	1.4071	1.4181	0.870																											
0.8742	0.8686	0.8686	0.8686	0.8687	1.4159	1.4159	1.4159	1.4160	1.4183	0.870																											
0.8951	1.4381	1.4380	1.4380	1.4380	0.8905	0.8904	0.8904	0.8905	1.4372	0.909																											
1.4549	0.8844	0.9196	0.9063	1.4527	0.8844	0.9196	0.9063	1.4527	0.9088	0.909																											
1.4058	0.8813	0.8656	1.4090	0.8622	0.8812	0.8655	1.4089	0.8621	0.8702	0.870																											
0.8741	0.8622	1.4091	0.8655	0.8813	0.8622	1.4091	0.8655	0.8813	0.8702	0.870																											
0.8952	1.4527	0.9063	0.9196	0.8844	1.4526	0.9062	0.9195	0.8843	0.9088	0.909																											
1.5873	1.5935	1.5926	1.5930	1.5929	1.5430	1.5421	1.5425	1.5425	1.5481	1.577																											
1.5604	1.5610	1.5610	1.5606	1.5615	1.5492	1.5492	1.5488	1.5497	1.5480	1.577																											
1.5873	1.5845	1.5545	1.5884	1.5806	1.5839	1.5839	1.5877	1.5799	1.5788	1.577																											
1.5602	1.5805	1.5882	1.5543	1.5843	1.5803	1.5881	1.5542	1.5842	1.5786	1.577																											
-0.5752	-0.5755	-0.5755	-0.5755	-0.5755	-0.5743	-0.5743	-0.5743	-0.5743	-0.5747	0.300																											
-0.5755	-0.5754	-0.5753	-0.5753	-0.5753	-0.5744	-0.5744	-0.5744	-0.5744	-0.5757	0.290																											
0.2952	0.3024	0.3024	0.3024	0.3024	-0.5757	-0.5757	-0.5757	-0.5757	-0.5740	0.290																											
0.2980	-0.5745	-0.5745	-0.5745	-0.5745	+0.3052	0.3052	0.3052	0.3052	-0.5747	0.300																											
-0.5751	0.2993	0.2982	0.3063	-0.5744	0.2993	0.2982	0.3063	-0.5744	0.2995	0.300																											
-0.5756	0.2891	0.2944	-0.5746	0.2970	0.2891	0.2945	-0.5746	0.2971	0.2905	0.290																											
0.2957	0.2971	-0.5744	0.2945	0.2891	0.2971	-0.5744	0.2945	0.2892	0.2905	0.290																											
0.2979	-0.5744	0.3063	0.2982	-0.2993	-0.5744	0.3063	0.2982	0.2993	0.2995	0.300																											
-2.0637	-2.0662	-2.0629	-2.0636	-2.0628	-2.0673	-2.0639	-2.0646	-2.0638	-2.0638	-2.061																											
-2.0634	-2.0636	-2.0644	-2.0637	-2.0670	-2.0601	-2.0609	-2.0603	-2.0636	-2.0635	-2.061																											

1458	2367	1467	1368	1367	1358	1357	1278	1268	1267	1258	1257
-64,5521	-64,5521	-64,5545	-64,5521	-64,5521	-64,5521	-64,5520	-64,5521	-64,5521	-64,5521	-64,5523	-64,5521
11,6849	11,6652	11,6774	11,6920	11,6742	11,6919	11,6983	11,6933	11,6994	11,6749	11,6919	11,6918
1,4288	0,9147	1,4287	1,4624	1,4621	1,4621	1,4622	1,5499	1,4549	1,4549	1,4549	1,4549
0,8728	1,4090	0,8725	0,8641	0,8595	0,8596	0,8595	1,4053	1,4053	1,4053	1,4053	1,4053
0,8730	1,4092	0,8726	1,4141	1,4178	1,4179	1,4178	0,8742	0,8741	0,8741	0,8742	0,8742
1,4287	0,9147	1,4286	0,8836	0,8816	0,8818	0,8817	0,8952	0,8952	0,8951	0,8952	0,8951
1,4287	0,9147	0,9148	0,8836	0,9147	1,4287	1,4621	0,8952	0,8818	0,9147	1,4287	1,4621
0,8730	1,4094	1,4095	1,4146	1,4094	0,8729	0,8595	0,8741	1,4183	1,4094	0,8730	0,8595
0,8730	1,4094	1,4095	0,8641	1,4095	0,8730	1,4185	1,4059	0,8595	1,4095	0,8730	1,4185
1,4287	0,9147	0,9148	1,4624	0,9147	1,4286	0,8816	1,4548	1,4621	0,9147	1,4286	0,8816
1,5866	1,5634	1,5860	1,5565	1,5549	1,5557	1,5549	1,5876	1,5877	1,5869	1,5878	1,5870
1,5865	1,5633	1,5860	1,5932	1,5930	1,5939	1,5938	1,5600	1,5598	1,5597	1,5605	1,5605
1,5867	1,5632	1,5640	1,5932	1,5633	1,5859	1,5550	1,5600	1,5933	1,5635	1,5862	1,5553
1,5865	1,5631	1,5639	1,5564	1,5638	1,5864	1,5936	1,5875	1,5554	1,5637	1,5863	1,5935
-0,5746	0,3057	-0,5748	-0,5741	-0,5741	-0,5741	-0,5741	-0,5751	-0,5751	-0,5751	-0,5751	-0,5751
0,2954	-0,5760	0,2954	0,3033	0,3034	0,3034	0,3034	-0,5755	-0,5755	-0,5755	-0,5755	-0,5755
0,2952	-0,5764	0,2952	-0,5813	-0,5747	-0,5747	-0,5747	0,2952	0,2952	0,2952	0,2952	0,2952
-0,5746	0,3057	-0,5748	0,3059	0,3060	0,3060	0,3060	0,2930	0,2979	0,2979	0,2980	0,2980
-0,5747	0,3057	0,3057	0,3059	0,3057	-0,5747	-0,5741	0,2979	0,3059	0,3057	-0,5747	-0,5741
0,2956	-0,5761	-0,5761	-0,5810	-0,5761	0,2956	0,3038	0,2957	-0,5745	-0,5741	0,2956	0,3038
0,2957	-0,5759	-0,5759	-0,3037	-0,5759	0,2957	-0,5743	-0,5754	0,3038	-0,5759	0,2957	-0,5742
-0,5747	0,3057	0,3057	0,5741	0,3057	-0,5747	0,3059	-0,5751	-0,5741	0,3057	-0,5747	0,3059
-2,0664	-2,0615	-2,0640	-2,0681	-2,0648	-2,0673	-2,0639	-2,0662	-2,0672	-2,0639	-2,0663	-2,0629
-2,0661	-2,0612	-2,0637	-2,0637	-2,0602	-2,0626	-2,0636	-2,0608	-2,0601	-2,0610	-2,0634	-2,0664

ЛИТЕРАТУРА

1. Салахов М.С., Ашурова Н.Д., Мурсалов Т.М., Пашаев Ф.Г. АХЖ, 2005, №4, С.30-32.
2. Мурсалов Т.М., Пашаев Ф.Г., Гасанов А.Г., Ахундов С.А. Известия Бакинского Государственного Университета, 2005, №3, С.121-126.
3. Гаспилович Е.А., Клименко В.Г., Корольков В.Г., Нурмухамедов Н.В. Успехи химии. 2000, Т.69, Вып.12, С.1128.
4. Минкин В.И., Симкин В.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: ВШ,

- 1979, 407с.
5. Bessis N. and Bessis G., J. Chem. Phys., 1981, V.74(6), P.3628-3631.
 6. Щембелов Г.А. и др. Квантовохимические методы расчета молекул. М.: Химия, 1980, 255с.
 7. Wolfsberg M. And Helmholtz L.J., J. Chem. Phys., 1952, V.20, P. 837-843.
 8. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Пашаев Ф.Г., Мамедов Б.А., Аллахвердиев Н.А. Ж. Структ. Химии. 1989, Т.30, С.183-185.
 9. Гусейнов И.И., Гамзаев М.Г., Велиев Р.М., Садыхов Ф.С., Мурсалов Т.М. Укр. Физ. Журн., 1991, Т.36, С. 679-681.
 10. 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.
 11. Справочник химика, Л.-М., ГНТИ, ХЛ, 1962, Т.1, 1071с.
 12. Hinze S., Caffè H.H., C. Amer. Jhem., 1962, V.84, P.540-546.
 13. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика. Л., Химия, 1986, 225с.

**DÖRDXLORLU DİBENZO-p-DİOKSİN MOLEKULLARININ
ELEKTRON QURULUŞUNUN SLEYTER ATOM ORBİTALLARI
BAZİSİNDƏ KVANTKİMYƏVİ HESABLANMASI**

M.S.SALAKHOV, F.G.PASHAEV, A.G.GASANOV, N.D.ASHUROVA

XÜLASƏ

Məqalədə dördxlörlü dioksin molekulunun 22 izomerinin elektron quruluşlarının Volfberq-Helmholts üsülü ilə kvant-kimyəvi hesablamaları verilmişdir.

**QUANTUMCHEMICAL CALCULATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF
TETRACHLORDERIVATIVE MOLECULES OF DIBENZO-p-DIOXIN IN THE
BASIS OF SLEYTER ATOM ORBITALS**

M.S.SALAKHOV, F.G.PASHAEV, A.G.GASANOV, N.D.ASHUROVA

SUMMARY

In the paper the quantumchemical calculations of electronic structure of 22 isomers of tetrachloroderivative molecule of dioxin by the Volfberg-Helmholts method are carried out.