

УДК 539.19

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ФЕНОЛА**МУРСАЛОВ Т.М., МАМЕДОВ Н.А., АЛЕКБЕРОВ Ш.Ш.***Бакинский Государственный Университет*

В работе полуэмпирическим квантовохимическим методом Вольфсберга-Гельмгольца (ВГ) в базисе слейтеровских функций найдены электронная энергия, орбитальные энергии, молекулярные орбитали (МО), эффективные заряды атомов и заселенности перекрывания на связях молекулы фенола C_6H_6O .

Современные теоретические исследования свойств молекул проводятся на основании изучения их электронной структуры методом Хартри-Фока-Рутана в приближении МО ЛКАО в наиболее приемлемом с физической точки зрения базисе слейтеровских функций [1]. В случае более сложных молекул органических веществ обычно используются полуэмпирические варианты метода МО ЛКАО, одним из которых является метод ВГ [2].

В данной работе методом ВГ проведен квантовохимический расчет электронной структуры молекулы фенола, исторически привлекающей внимание химиков и экологов. В наших расчетах рассмотрены различные пространственные строения молекулы фенола, отличающиеся друг от друга расположением линии связи О-Н относительно плоскости молекулы и значением валентного угла $\angle COH$ (рис.1). В каждом случае начало общей для всей молекулы системы координат находится в центре масс, причем ось z перпендикулярна плоскости молекулы и ось x проходит по линии связи С-О через атом углерода, который нумеруется как 1-й атом C_1 .

Известно [1], что в квантовохимических расчетах молекул можно ограничиваться лишь учетом валентных электронов атомов, входящих в состав данной молекулы и, согласно методу МО ЛКАО, молекулярные орбитали представляются в виде линейной комбинации слейтеровских атомных орбиталей (АО) этих валентных электронов.

Молекула фенола состоит из 13 атомов, в том числе 6 атомов углерода, 6 атомов водорода и 1 атома кислорода. Для каждого из атомов углерода и кислорода валентными АО являются $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - $2p_z$ -, а для атомов водорода $1s$ - слейтеровские функции, соответственно. Таким образом, в расчетах молекулы фенола в качестве базисных АО мы используем 34 слейтеровских функций $\chi_q(\xi, \theta, \varphi)$ атомов углерода, кислорода и водорода.

Тогда МО молекулы фенола, согласно методу МО ЛКАО, могут быть представлены в виде

$$\Psi_i = \sum_{q=1}^{34} c_{qi} \chi_q. \quad (1)$$

Здесь c_{qi} -неизвестные коэффициенты, которые определяются согласно простому методу МО ЛКАО из решения системы уравнений

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

где

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H}_{эф} \chi_q dV, \quad (3)$$

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

Величины H_{pq} 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 АО χ_p и χ_q .

Таким образом, для решения системы уравнений (2), т.е. для определения орбитальных энергий ϵ_i и соответствующих им коэффициентов c_{qi} в (1), т.е. МО ψ_I , 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 оценивать их различными способами, на одном из которых основан полуэмпирический метод ВГ. Согласно методу ВГ, диагональные матричные элементы H_{qq} считаются равными потенциалу ионизации соответствующего валентного состояния данного атома, а недиагональные матричные элементы определяются соотношением:

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

где значение коэффициента k устанавливается из сравнения с экспериментальными данными.

Заметим, что для проведения квантовохимических расчетов молекул, как правило, требуется найти точные численные значения интегралов перекрывания (4) в общей для всей молекулы системе координат. С этой целью можно использовать общие аналитические выражения для интегралов перекрывания, полученные в [3-5] в базисе слейтеровских функций. В квантовохимических расчетах молекулы фенола нами использованы именно эти формулы для интегралов перекрывания и следующие значения потенциалов ионизации валентного состояния атомов водорода, кислорода и углерода [6]:

$$\begin{aligned} (1s | \text{H} | 1s) &= -0,499786 \text{ a.e.} \\ (2s | \text{O} | 2s) &= -1,325536 \text{ a.e.} \\ (2p | \text{O} | 2p) &= -0,680952 \text{ a.e.} \\ (2s | \text{C} | 2s) &= -0,772096 \text{ a.e.} \\ (2p | \text{C} | 2p) &= -0,419161 \text{ a.e.} \end{aligned} \quad (6)$$

Заселенность перекрывания (n_{AB}), т.е. мера прочности связи между атомами А и В и эффективный заряд q_A атома А в молекуле определяются по следующим формулам [7], соответственно:

$$n_{AB} = n_{BA} = 4 \sum_i \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} c_{pi} c_{qi} S_{pq}, \quad (7)$$

$$q_A = n_A^0 - 2 \sum_i \sum_{q \in A} |c_{qi}|^2, \quad (8)$$

где n_A^0 — число электронов в изолированном нейтральном атоме.

Расчетами, проведенными методом ВГ, нами установлено, что наиболее устойчивому пространственному строению молекулы фенола соответствует расположение связи О-Н над ее плоскостью при значении валентного угла $\angle \text{COH} = 120^\circ$. Поэтому здесь мы приводим результаты наших расчетов лишь для этой конфигурации молекулы фенола.

Составленная нами программа для проведения компьютерных расчетов по методу ВГ в базисе слейтеровских функций позволяет вычислить

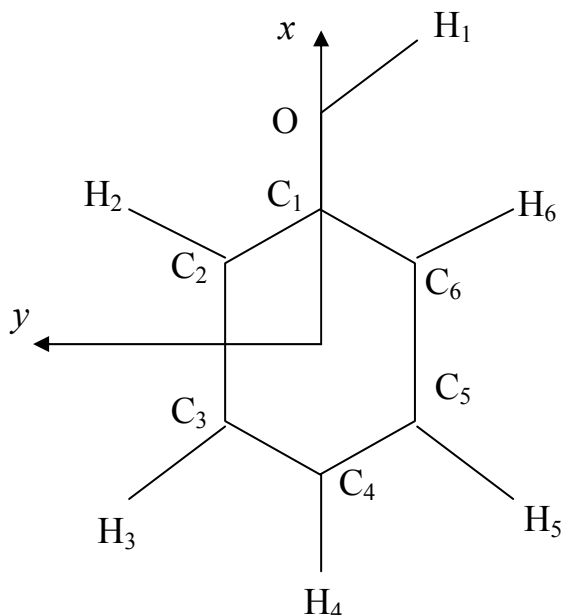


Рис. 1.

значения электронной энергии (E), орбитальных энергий (ϵ_i), коэффициентов c_{qi} в выражении (1) для МО, эффективных зарядов q_A атомов и заселенностей перекрывания n_{AB} в химических связях. Однако, для рассмотренной нами пространственной структуры молекулы фенола, ниже приводятся численные значения лишь для некоторых из этих величин в атомных единицах.

Электронная энергия: $E = -20.151935$.

Орбитальные энергии:

$\epsilon_1 = -1.339716$, $\epsilon_2 = -0.921973$, $\epsilon_3 = -0.829845$, $\epsilon_4 = -0.811901$, $\epsilon_5 = -0.688863$,
 $\epsilon_6 = -0.682945$, $\epsilon_7 = -0.681833$, $\epsilon_8 = -0.633923$, $\epsilon_9 = -0.598966$, $\epsilon_{10} = -0.530718$,
 $\epsilon_{11} = -0.498842$, $\epsilon_{12} = -0.478998$, $\epsilon_{13} = -0.460123$, $\epsilon_{14} = -0.459791$, $\epsilon_{15} = -0.457891$,
 $\epsilon_{16} = -0.448410$, $\epsilon_{17} = -0.435435$, $\epsilon_{18} = -0.433683$, $\epsilon_{19} = -0.370774$, $\epsilon_{20} = -0.368385$,
 $\epsilon_{21} = -0.319656$, $\epsilon_{22} = -0.280528$, $\epsilon_{23} = -0.182373$, $\epsilon_{24} = -0.148398$, $\epsilon_{25} = -0.083993$,
 $\epsilon_{26} = -0.050141$, $\epsilon_{27} = -0.046599$, $\epsilon_{28} = -0.015612$, $\epsilon_{29} = 0.048568$, $\epsilon_{30} = 0.215219$,
 $\epsilon_{31} = 0.274835$, $\epsilon_{32} = 0.790682$, $\epsilon_{33} = 0.873937$, $\epsilon_{34} = 1.543348$.

Эффективные заряды атомов:

$q_{C1} = 1.544602$, $q_{C2} = 0.908849$, $q_{C3} = 0.892967$, $q_{C4} = 0.857960$, $q_{C5} = 0.892802$,
 $q_{C6} = 0.908666$, $q_O = -2.002989$, $q_{H1} = 0.919895$, $q_{H2} = 0.299172$, $q_{H3} = 0.290236$,
 $q_{H4} = 0.291989$, $q_{H5} = 0.289782$, $q_{H6} = 0.298885$.

Заметим, что полученные нами результаты по электронной структуре молекулы фенола могут быть использованы, например, при исследовании механизма взаимодействия озона с фенолами при очистке загрязненной воды с помощью озono-воздушной смеси [8]. Что касается электронной структуры самого озона, то результаты проведенных нами соответствующих расчетов представлены в [9].

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, М., ВШ, 1979, 407 с.
2. Щембелов Г.А. и др. Квантовохимические методы расчета молекул, М., Химия, 1980, 255 с.
3. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Пашаев Ф.Г., Мамедов Б.А., Аллахвердиев Н.А., Ж. Структ. Химии, 1989, т.30, с.183-185.
4. Гусейнов И.И., Гамзаев М.Г., Велиев Р.М., Садыхов Ф.С., Мурсалов Т.М., Укр. физ. журн., 1991, т.36, с.679-681.
5. 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.
6. Hinze J., Jaffe H.H., J. Amer. Chem., 1962, v.84, p.540-546.
7. Дмитриев И.С., Электрон глазами химика, Л., Химия, 1986, 225с.
8. Кожин В.Ф., Кожин И.В. Озонирование воды, М., Стройиздат, 1973, 160с.
9. Mursalov T.M., Mamedov N.A., Jabarov J.N., Проблемы энергетики, 2002, т.4, с.72-75.

FENOL MOLEKULUNUN ELEKTRON QURULUŞUNUN HESABLANMASI

MÜRSƏLOV T.M., MƏMMƏDOV N.Ə., ƏLƏKBƏROV Ş.Ş.

İşdə yarımempirik kvantkimyəvi Volsberq-Helmhols metodu ilə sleyter funksiyaları bazisində fenol (C_6H_6O) molekulunun elektron enerjisi, orbital enerjiləri, molekulyar orbitalları, atomlarının effektiv yükləri və kimyəvi rabitlərində örtmə məskunluqları hesablanmışdır.

CALCULATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF THE MOLECULE PHENOL

MURSALOV T.M., MAMEDOV N.A., ALEKBEROV SH.SH.

In work by half-empirical method of Wolfsberg-Helmholtz in base of Slayter functions are calculated the electronic energy, the orbital energies, the molecular orbitals, the effective charges of atoms and the overlap populations in the chemical bond of molecule phenol.