

О КВАНТОВОХИМИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ АДДИТИВНЫХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ СВЯЗЕЙ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

С. Г. Семенов и А. В. Тулуб

Предложена методика расчета аддитивных поляризуемостей связей в многоатомных молекулах, основанная на локализации МО ЛКАО методом эталонной матрицы плотности. Химические связи молекулы рассматриваются как ее анизотропные структурные единицы. Характеризующиеся собственными тензорами поляризуемости. Сумма таких тензоров дает тензор поляризуемости молекулы, то есть поляризуемости связей аддитивны. В то же время их трансферабельность не предполагается. Для повышения точности расчетов рекомендовано применение метода ССП МО ЛКАО с дополнительными условиями, обеспечивающими совпадение теоретических значений молекулярных поляризуемостей с экспериментальными. Предлагаемый формализм иллюстрирован расчетами аддитивных поляризуемостей связей в молекулах цианистого водорода и циклогексана. В терминах аддитивных поляризуемостей связей с учетом многочастичных сил Ван-дер-Ваальса даны квантовохимические определения дисперсионных составляющих энергии взаимодействия больших молекул и энергии их адсорбции на поверхности кристалла.

1. Аддитивная схема для поляризуемостей получила широкое применение при интерпретации оптических свойств молекул. Согласно этой схеме, молекула предполагается состоящей из тех или иных структурных элементов (атомов, связей, многоатомных фрагментов), каждому из которых приписывается определенное значение поляризуемости и притом такое, что поляризуемость всей молекулы оказывается с достаточно хорошей точностью представленной в виде суммы поляризуемостей ее структурных единиц. Выбор последних основывается на некоторой совокупности экспериментальных данных, а также на определенных, зачастую интуитивных представлениях о характере химической связи в рассматриваемой системе. В случае, например, ионных кристаллов из анализа величин показателей преломления света известно, что аддитивной величиной может служить атомная рефракция. Для углеводородов типа алканов в качестве структурных единиц могут быть выбраны как отдельные атомы водорода и углерода, так и группа CH_2 . В литературе имеются рецепты выбора структурных единиц для определенных классов молекул [1], где имеется обширная библиография. Получила распространение также аддитивная по связям схема, в которой в качестве элемента структуры при расчете поляризуемости выбрана отдельная связь. Эмпирические аддитивные схемы для поляризуемости предполагают трансферабельность этой величины в группе родственных химических соединений, что позволяет решать задачу «синтеза», то есть оценивать поляризуемости сложных молекул.

При рассмотрении процессов деполяризации релеевского рассеяния света или эффекта Керра [2, 3] аддитивная схема для поляризуемостей играет в какой-то степени вспомогательную роль, и необходимость в ней отпадает при возможности прямого расчета тензора поляризуемости всей молекулы. Имеется, однако, круг вопросов, в которых декомпозиция поляризуемости обусловлена самой постановкой задачи. Так при расчете дисперсионной энергии взаимодействия двух достаточно сложных молекул естественно исходить из формулы

$$E^{XY} = \sum_{i \in X} \sum_{j \in Y} E^{ij}, \quad (1)$$

где $E^{ij} = C_6^{ij}/R_{ij}^6$ — парциальная энергия взаимодействия между связями i и j в молекулах X и Y. Следуя Казимиру и Польдеру, величину E^{ij} можно представить в виде интеграла по частоте, в котором компоненты тензоров поляризуемости молекул X и Y рассматриваются как функции мнимой частоты. В приближении Лондона формула для постоянной C_6^{ij} принимает более простой вид [4]

$$C_6^{ij} = \frac{1}{4} \frac{U_X U_Y}{U_X + U_Y} \{6\alpha_{\perp}^i \alpha_{\perp}^j + \delta^i \alpha_{\perp}^j [3(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{e}_i)^2 + 1] + \delta^j \alpha_{\perp}^i [3(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{e}_j)^2 + 1] + \delta^i \delta^j [3(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{e}_i) \times (\mathbf{R}_{ij} \mathbf{e}_j) - (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j)^2]\}, \quad (2)$$

где \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j — единичные векторы в направлении связей i и j , α_{\perp} — поперечная поляризуемость, $\delta = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ — анизотропия поляризуемости, U_X и U_Y — параметры, приравненные Лондоном потенциалам ионизации.

Заметим, что формула (1) в сущности является определением дисперсионной энергии взаимодействия для сложных систем и имеет смысл лишь в том случае, когда отдельным связям можно приписать поляризуемости α_{\parallel} и α_{\perp} .

В качестве другого примера можно рассмотреть задачу о физической адсорбции многоатомной молекулы на поверхности кристалла. Так как расстояние отдельных атомов или звеньев молекулы от поверхности кристалла различно, здесь нет универсальной формулы для энергии взаимодействия, подобной той, которая известна для задачи адсорбции одного атома. Если, однако, разбить молекулу на малые фрагменты (связи), приписав последним определенные величины поляризуемостей, то можно дать разумное определение для вандерваальсовой энергии взаимодействия. Соответствующие формулы, учитывающие не только парные взаимодействия типа (1), (2), но и многочастичные силы Вандер-Ваальса, приведены в приложении.

2. Наша задача состоит в разработке методики расчета аддитивных поляризуемостей связей в многоатомных молекулах на основе локализации МО ЛКАО. Очевидно, что используемый для этого метод локализации должен обеспечивать ортогональность и строгую локализацию МО на атомах и связях. Нарушение ортогональности локализованных МО привело бы к переучету одних и тех же вкладов в поляризуемость молекулы, в то время как делокализация МО не позволяет относить соответствующий ей вклад в поляризуемость к определенной химической связи. Названным условиям удовлетворяет метод эталонной матрицы плотности, развитый в работе [4, 5]. Основная идея метода заключается в том, что преобразованием гибридизации атомных орбиталей, обеспечивающим представление локализованных МО минимальным числом ортогонализированных по методу Лёвдина [6] базисных гибридных АО (одной — в случае неподеленной электронной пары и двумя — в случае одноцентровой связывающей МО), одноэлектронная матрица плотности приводится к виду разреженной матрицы. При этом большая часть ее матричных элементов обращается в нуль, гибридным АО неподеленных электронных пар h_{iA} отвечают диагональные элементы ${}^1 P_{iA} = 2$, а каждой ν -ой МО, локализованной на связи атомов A и B и образованной ортогонализированными гибридными АО $h_{\nu A}$ и $h_{\nu B}$,

$$f_{\nu} = h_{\nu A} C_{\nu A} + h_{\nu B} C_{\nu B}, \quad (3)$$

— четыре ненулевых матричных элемента

$$P_{\nu A} = 2C_{\nu A}^2, \quad P_{\nu B} = 2C_{\nu B}^2, \quad P_{\nu A, \nu B} = P_{\nu B, \nu A} = 2C_{\nu A} C_{\nu B}, \quad (4)$$

удовлетворяющих равенствам

$$P_{\nu A} + P_{\nu B} = 2, \quad (5)$$

$$P_{\nu A, \nu B} = P_{\nu B, \nu A} = \sqrt{P_{\nu A} P_{\nu B}}. \quad (6)$$

Равенства (5), (6) и условие инвариантности атомного заряда относительно преобразования гибридизации АО

$$\sum_{\nu} P_{\nu A} = P_A \quad (7)$$

¹ Диагональные элементы квадратных матриц помечаются нами только одним индексом: $X_k \equiv X_{kk}$.

Таблица 1

Поляризуемости связей в молекуле HCN (\AA^3)

HCN	α_{\parallel}	α_{\perp}	$\bar{\alpha}$	δ
HC	0.92	0.24	0.47	0.68
CN	2.71	1.07	1.62	1.64
Σ	3.6	1.3	2.1	2.3
Точное значение, теория и эксперимент	3.9	1.9	2.6	2.0

(где p_A — число электронов, приходящихся на атом А), составляют систему уравнений, однозначно определяющую в большинстве случаев эталонную матрицу плотности P [5-7].

В приближении идеальной локализации МО выражение для математического ожидания электронной составляющей дипольного момента распадается на члены, отвечающие неподеленным электронным парам и химическим связям

$$\mu = \text{Sp}(MP) = \sum_{IA} M_{IA} P_{IA} + \sum_{AB} (2 \sum_{\nu} M_{\nu A, \nu B} P_{\nu A, \nu B}), \quad (8)$$

где M — матрица, представляющая оператор дипольного момента в ортогонализованном базисе гибридных АО. Дифференцируя (8) по напряженности внешнего электрического поля, получаем

$$\alpha = \sum_{IA} \alpha^{(IA)} + \sum_{AB} \alpha^{(AB)}. \quad (9)$$

Если атом с неподеленными электронными парами образует одну или несколько эквивалентных химических связей, то поляризуемости его неподеленных электронных пар $\alpha^{(IA)}$, как и поляризуемости внутренних оболочек, могут включаться в полные поляризуемости этих связей.

При корректном расчете аддитивных поляризуемостей связей их сумма должна быть близка не только к «точной» теоретической поляризуемости всей молекулы, но и к ее экспериментальному значению. В то же время речь идет о больших молекулах, изучение которых методами ab initio ССП МО ЛКАО с расширенными базисными наборами АО не представляется возможным. Удовлетворительные результаты удается получать полуэмпирическими методами типа ССП МО ЛКАО ППДП, учитывающими все валентные электроны молекулы. Однако поперечные компоненты поляризуемости плоских или линейных молекул этими методами не воспроизводятся.

Точность расчетов поляризуемостей связей можно повысить, если накладывать на одноэлектронную матрицу плотности (точнее на ее производную по компонентам напряженности внешнего поля) дополнительные условия, обеспечивающие совпадение теоретических значений компонент тензора поляризуемости с известными экспериментальными значениями. В качестве примера приведем результаты такого расчета для молекулы цианистого водорода (табл. 1).

3. Более простой подход к проблеме определения аддитивных поляризуемостей связей в многоатомных молекулах состоит в применении и приближения ППДП к матрице оператора дипольного момента в базисе негибридизованных АО², что приводит к модели точечных зарядов для дипольного момента молекулы

$$\mu = -\frac{1}{2} \sum_{\nu AB} (P_{\nu A} - P_{\nu B}) (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) \quad (10)$$

(где \mathbf{r}_A и \mathbf{r}_B — координаты ядер атомов А и В) с последующим дифференцированием выражения (10) и уравнений (5), (7) по напряженности внешнего электрического поля

$$\alpha_{xx} = \partial \mu_x / \partial \epsilon_x = \sum_{AB} \alpha_{xx}^{(AB)}, \quad (11)$$

² Параметризация используемого полуэмпирического метода описана в работе [8].

$$\alpha_{xy} = \frac{1}{2} (\partial \mu_x / \partial \epsilon_y + \partial \mu_y / \partial \epsilon_x) = \sum_{AB} \alpha_{xy}^{(AB)}, \quad (12)$$

$$\alpha_{xx}^{(AB)} = (x_A - x_B) \sum_V \partial P_{VB} / \partial \epsilon_x, \quad (13)$$

$$\alpha_{xy}^{(AB)} = \frac{1}{2} (x_A - x_B) \sum_V \partial P_{VB} / \partial \epsilon_y + \frac{1}{2} (y_A - y_B) \sum_V \partial P_{VB} / \partial \epsilon_x, \quad (14)$$

$$\partial P_{VA} / \partial \epsilon = -\partial P_{VB} / \partial \epsilon, \quad (15)$$

$$\sum_V \partial P_{VA} / \partial \epsilon = \partial P_A / \partial \epsilon. \quad (16)$$

О возможности получения хороших результатов для поляризуемостей достаточно больших молекул в рамках описанного упрощенного метода свидетельствует расчет поляризуемостей связей в молекуле циклогексана C_6H_{12} , выполненный нами с использованием полуэмпирического метода ССП МО ЛКАО ППДП/С2 [9]. Расчет осуществлялся для основной конформации молекулы (кресло) при ее идеализированной геометрии, характеризующей тетраэдрическими углами и длинами связей $r_{CC} = 1.52$ и $r_{CH} = 1.08$ Å, декартовы координаты атомов приведены в табл. 2. Производные от диагональных элементов эталонной матрицы плотности по компонентам вектора напряженности внешнего электрического поля ϵ определялись численным дифференцированием.

Таблица 2
Координаты атомов в молекуле циклогексана (Å)

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
C ₁	-0.76	1.25	0	H ₁ '	-1.13	2.14	0.51	H ₁ ''	-1.13	1.25	-1.03
C ₂	0.76	1.25	0	H ₂ '	1.13	1.25	1.03	H ₂ ''	1.13	2.14	-0.51
C ₃	1.28	0	-0.72	H ₃ '	2.36	0	-0.72	H ₃ ''	0.91	0	-1.75
C ₄	0.76	-1.25	0	H ₄ '	1.13	-1.25	1.03	H ₄ ''	1.13	-2.14	-0.51
C ₅	-0.76	-1.25	0	H ₅ '	-1.13	-2.14	0.51	H ₅ ''	-1.13	-1.25	-1.03
C ₆	-1.28	0	0.72	H ₆ '	-0.91	0	1.75	H ₆ ''	-2.36	0	0.72

Согласно результатам расчета, представленным в табл. 3, аддитивность связей поляризуемостей в рассматриваемой молекуле выполняется с очень высокой степенью точности.³ Различие между вычисленными по аддитивной схеме значениями компонент тензора молекулярной поляризуемости и «точными» значениями, полученными без локализации МО, исчезает на фоне погрешностей расчета. Средние поляризуемости связей в циклогексане составляют $\bar{\alpha}^{(CH)} = 0.39$ Å³ и $\bar{\alpha}^{(CC)} = 0.94$ Å³. Вычисленное значение полной электронной поляризуемости молекулы 10.2 Å³ хорошо согласуется с экспериментальным значением 10.7 Å³ [10].

Следует подчеркнуть, что применение аддитивной схемы в задачах по определению дисперсионной энергии взаимодействия многоатомных молекул или их адсорбции на поверхности кристалла предполагает только аддитивность, но не трансферабельность поляризуемостей связей. В связи с этим нас не должны смущать, в частности, нулевые значения поперечных компонент поляризуемостей связей (получаемые в модели точечных зарядов), если это обстоятельство не приводит к искажению тензора поляризуемости всей молекулы.

В заключение отметим, что в настоящей работе использовалась идея декомпозиции молекулярной поляризуемости по связям. В литературе известен также способ разбиения поляризуемости молекулы на сумму поляризуемостей отдельных фрагментов с учетом относительно малых поправок на их взаимодействие [11]

³ Мы ограничились статической поляризуемостью. Динамическая поляризуемость может вычисляться аналогичным образом с использованием связанной теории возмущений.

Таблица 3
Поляризуемости связей в молекуле циклогексана (Å³)

Связь	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{zz}	α_{xy}	α_{yz}	$\bar{\alpha}$
C ₁ -C ₂	2.76	0	0	-0.12	0	0	0.93
C ₂ -C ₃	0.36	1.95	0.51	-0.44	-0.84	1.01	0.94
C ₃ -C ₄	0.36	1.95	0.51	-0.44	0.84	-1.01	0.94
C ₄ -C ₅	2.76	0	0	-0.12	0	0	0.93
C ₅ -C ₆	0.36	1.95	0.51	-0.44	-0.84	1.01	0.94
C ₆ -C ₁	0.36	1.95	0.51	-0.44	0.84	-1.01	0.94
C ₁ -H ₁ '	0.18	0.90	0.20	-0.19	-0.40	0.43	0.43
C ₁ -H ₁ ''	0.17	0	0.89	0.39	-0.04	-0.12	0.35
C ₂ -H ₂ '	0.17	0	0.89	0.39	0.04	0.12	0.35
C ₂ -H ₂ ''	0.18	0.90	0.20	-0.19	-0.40	-0.43	0.43
C ₃ -H ₃ '	1.23	0	0	-0.10	0	0	0.41
C ₃ -H ₃ ''	0.03	0	1.03	0.22	0	0	0.35
C ₄ -H ₄ '	0.17	0	0.89	0.39	-0.04	-0.12	0.35
C ₄ -H ₄ ''	0.18	0.90	0.20	-0.19	-0.40	0.43	0.43
C ₅ -H ₅ '	0.18	0.90	0.20	-0.19	0.40	-0.43	0.43
C ₅ -H ₅ ''	0.17	0	0.89	0.39	0.04	0.12	0.35
C ₆ -H ₆ '	0.03	0	1.03	0.22	0	0	0.35
C ₆ -H ₆ ''	1.23	0	0	-0.10	0	0	0.41
Σ	10.88	11.40	8.46	-0.96	0	0	10.2
Точное вычисленное значение	10.84	11.40	8.49	-0.98	0	0	10.2

ПРИЛОЖЕНИЕ

Из общей теории сил Ван-дер-Ваальса [12, 13] может быть получена формула для дисперсионной составляющей энергии адсорбции атомов инертных газов [14]

$$E = -\frac{1}{4\pi d^3} \int_0^{\infty} \alpha(i\omega) \frac{\varepsilon(i\omega) - 1}{\varepsilon(i\omega) + 1} d\omega. \quad (17)$$

Здесь α — динамическая поляризуемость атома, d — эффективное расстояние от него до поверхности кристалла, ε — диэлектрическая восприимчивость последнего. Если говорить об адсорбции большой молекулы, химические связи которой рассматриваются как ее анизотропные структурные единицы, характеризуемые определенными тензорами поляризуемости, то естественным обобщением формулы (17) является представление дисперсионной энергии взаимодействия в виде суммы вида

$$E = \sum_{AB} E_{AB} = \sum_{AB} -C_{AB}/d_{AB}^3, \quad (18)$$

где d_{AB} обозначает эффективное расстояние связи АВ до поверхности кристалла. В тех случаях, когда связи в молекуле характеризуются продольной (α_{\parallel}) и поперечной (α_{\perp}) компонентами поляризуемости, формула (18) преобразуется в следующую

$$E = \sum_{AB} -[C_{AB}(3; 0) + C_{AB}(3; 2) P_2(\cos \vartheta)]/d_{AB}^3, \quad (19)$$

$$C_{AB} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} \bar{\alpha}^{(AB)}(i\omega) \frac{\varepsilon(i\omega) - 1}{\varepsilon(i\omega) + 1} d\omega, \quad (20)$$

$$C_{AB}(3; 2) = \frac{1}{24\pi} \int_0^{\infty} [\alpha_{\parallel}^{(AB)}(i\omega) - \alpha_{\perp}^{(AB)}(i\omega)] \frac{\varepsilon(i\omega) - 1}{\varepsilon(i\omega) + 1} d\omega, \quad (21)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \alpha_{\parallel} + \frac{2}{3} \alpha_{\perp}.$$

Частными случаями (19) являются полученные ранее выражения для дисперсионной составляющей энергии адсорбции линейной молекулы при ее вертикальной ($\vartheta = 0$) [15] и горизонтальной ($\vartheta = \frac{\pi}{2}$) [16] ориентации относительно поверхности кристалла.

Литература

- [1] А. Н. В е р е щ а г и н. Поляризуемость молекул. «Наука», М., 1980.
[2] М. Ф. В у к с. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Изд. ЛГУ, Л., 1977.
[3] Intermolecular interactions: From diatomics to biopolymers. Ed. В. P u l l m a n. «John Wiley and Sons Inc.», New. York, 1978.
[4] С. Г. С е м е н о в. Вестн. ЛГУ, № 10, 107, 1978.
[5] И. С. Д м и т р и е в, С. Г. С е м е н о в. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее, 122. «Атомиздат», М., 1980.
[6] Р.—О. L ö w d i n. Adv. Quant. Chem., 5, 185, 1970.
[7] С. Г. С е м е н о в. Теорет. и эксперим. хим., 12, 586, 1976.
[8] С. Г. С е м е н о в. Вестн. ЛГУ, № 16, 82, 1981.
[9] N. O. L i r a g i, С. В. D u k e. J. Chem. Phys., 63, 1768, 1975.
[10] Справочник химика, т. 1, 387. «Химия», М., Л., 1966.
[11] В. Ф. П е д а ш, А. В. Л у з а н о в. Ж. структ. хим., 21, 45, 1980.
[12] Е. М. Л и ф ш и ц. ЖЭТФ, 29, 94, 1955.
[13] И. Е. Д з я л о ш и н с к и й, Е. М. Л и ф ш и ц, Л. П. П и т а е в с к и й. Усп. физ. наук, 73, 381, 1961.
[14] G. M a v r u a n n i s. Mol. Phys., 6, 593, 1963.
[15] D. L a n g b e i n. Van der Waals Attraction. «Springer—Verlag», Berlin, 1974.
[16] А. В. Т у л у б. Вестн. ЛГУ, № 16, 20, 1962.

Поступило в Редакцию 27 января 1981 г.