

УДК 539.194+541.63+541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. М. АМИНОВА, И. Ц. ЛЯСТ, З. М. УСМАНОВА

# ПРИВЛЕЧЕНИЕ ГАУССОВЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА КОНСТАНТЫ МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ПРОТОНОВ В (C — H)-СВЯЗЯХ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 24 XI 1972)

Известно, что я.м.р. спектроскопия высокого разрешения все шире используется с целью определения химической структуры молекул, изучения их пространственного строения, внутри- и межмолекулярного движения, распределения электронной плотности в молекулах. В связи с этим становятся актуальными теоретические расчеты химических сдвигов, которые зачастую трудно выполнимы вследствие сложности задачи.

В данной работе вычисления химических сдвигов впервые проведены с использованием гауссовых функций. Гауссовы функции резко упрощают задачу вычисления молекулярных интегралов и поэтому находят в последнее время очень широкое применение в неэмпирических (ab initio) расчетах электронных оболочек. Особенно удобно использовать сферически симметричные 1s-гауссовы функции. Такой способ аппроксимации орбиталей достаточно универсален, поскольку, располагая 1s-функции определенным образом вне ядер, можно получить требуемую угловую зависимость (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Нами были рассчитаны константы ядерного магнитного экранирования  $\sigma$  C—H-связей в молекулах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . В качестве невозмущенной волновой функции связи C—H использовались функции, полученные методом двухэлектронных орбиталей (геминалей) (<sup>3</sup>). В молекулах насыщенных соединений каждая геминьаль соответствует определенной валентной связи и строится как билинейная комбинация двух базисных функций. В качестве базисных функций, описывающих C—H-связь, были взяты гибридная  $sp^3$ -орбита углерода  $\varphi_1$  и 1s-орбита водорода  $\varphi_2$ :

$$\psi_{\text{C-H}}(12) = A_{11}\varphi_1(1)\varphi_1(2) + A_{12}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_2(1)\varphi_1(2)] + A_{22}\varphi_2(1)\varphi_2(2). \quad (1)$$

Для получения волновой функции в магнитном поле мы использовали градиентно-инвариантные атомные орбитали (г.и.а.о.) (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>),

$$\varphi'_i(k) = \varphi_i(k) \exp \left\{ -\frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{r}_k \right\}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{A}_i$  — значение векторного потенциала на ядре  $i$ . Таким образом, в присутствии магнитного поля волновую функцию геминьали, с точностью до линейных по  $H$  членов, можно записать в виде

$$\psi'(12) = \sum_{i_2} \sum_{i_1} A_{i_1 i_2} \varphi_{i_1}(1) \varphi_{i_2}(2) \left\{ 1 - \frac{ie}{2\hbar c} \mathbf{H} ([\mathbf{R}_{i_1} \times \mathbf{r}_1] + [\mathbf{R}_{i_2} \times \mathbf{r}_2]) \right\}. \quad (3)$$

Рассмотрим диамагнитную систему электронов, содержащую ядро с магнитным моментом  $\mu$  и помещенную в однородное магнитное поле  $\mathbf{H}$ . Пусть начало системы отсчета находится в экранируемом ядре. Тогда векторный потенциал для  $k$ -го электрона с радиусом-вектором  $\mathbf{r}_k$  будет иметь вид

$$\mathbf{A}_k = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \times \mathbf{r}_k] + \frac{\mu \times \mathbf{r}_k}{r_k^3}. \quad (4)$$

Используя тензорные обозначения и пренебрегая членами, пропорциональными  $H^2$  и  $\mu^2$ , гамильтониан для системы электронов можно записать в виде

$$\widehat{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + H_\alpha \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right) \sum_k m_{k\alpha} + \mu_\alpha \left( \frac{e\hbar}{mc} \right) \sum_k \frac{m_{k\alpha}}{r_k^3} + \frac{e^2}{2mc^2} \mu_\alpha H_\beta \sum_k \frac{r_k^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{k\alpha} r_{k\beta}}{r_k^3}, \quad (5)$$

$$\mathbf{m}_k = -i [\mathbf{r}_k \times \nabla]. \quad (5')$$

Исходя из определения

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 w}{\partial \mu_\alpha \partial H_\beta} \Big|_{\mu_\alpha = H_\beta = 0}, \quad (6)$$

где  $w$  — среднее значение гамильтониана (5), учитывая (3), а также эрмитовость оператора  $\mathbf{m}_k$ , получим следующие выражения для среднего значения константы ядерного магнитного экранирования в случае цилиндрически симметричной связи С—Н:

$$\sigma_{\text{ср}} = \sigma_{\text{ср}}^d + \sigma_{\text{ср}}^p, \quad (7)$$

$$\sigma_{\text{ср}}^d = \frac{1}{3} \sum_\alpha \sigma_{\alpha\alpha}^d = \frac{e^2}{3mc^2} \{ \rho_{11} L_{11} + \rho_{11} L_{12} + \rho_{22} B_{22} \}, \quad (8)$$

где

$$\rho_{11} = 2 \{ A_{11}^2 + 2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle A_{11} A_{12} + A_{12}^2 \}, \quad (9)$$

$$\rho_{12} = 4 \{ A_{11} A_{12} + \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle (A_{12}^2 + A_{11} A_{22}) + A_{12} A_{22} \}.$$

$$L_{iiz} = \left\langle \frac{1}{r} \varphi_i \varphi_{iz} \right\rangle. \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{ср}}^p = \frac{1}{3} \sum_\alpha \sigma_{\alpha\alpha}^p = \frac{2}{3} \sigma_{xx}^p = \frac{2}{3} \frac{ie^2}{mc^2} \rho_{11} (Q_x p_x)_{11}; \quad (11)$$

здесь

$$(Q_x p_x)_{11} = \left\langle \varphi_1 | \mathbf{R}_1 \times \mathbf{r} |_x \right| \frac{m_{kx}}{r_k^3} \Big| \varphi_1 \rangle, \quad (12)$$

$\langle | \rangle$  обозначает интеграл по всему пространству.

Запишем атомные функции углерода и водорода в виде разложения по гауссовым функциям (<sup>3</sup>)

$$\varphi_i = \sum_q c_{iq} \exp \{ -\alpha_{iq} (\mathbf{r} - \mathbf{D}_{iq})^2 \}, \quad (13)$$

где  $\mathbf{D}_{iq}$  — центры  $1s$ -гауссовых функций.

В данном случае  $\mathbf{D}_{2q} = 0$ , так как а.о.  $(1s)_\text{H}$  обладает сферической симметрией. Тогда необходимые для расчета интегралы сведутся к выражениям

$$L_{11} = \sum_q \sum_l c_{1q} c_{1l} \left\langle a_{1q} D_{1q} \left| \frac{1}{r} \right| a_{1l} D_{1l} \right\rangle, \quad (14)$$

$$L_{12} = \sum_q \sum_l c_{1q} c_{2l} \left\langle a_{1q} D_{1q} \left| \frac{1}{r} \right| a_{2l} O \right\rangle, \quad (14')$$

$$L_{22} = \sum_q \sum_l c_{2q} c_{2l} \left\langle a_{2q} O \left| \frac{1}{r} \right| a_{2l} O \right\rangle, \quad (14'')$$

$$(Q_x p_x)_{11} = \sum_q \sum_l c_{1q} c_{1l} \left\langle a_{1q} D_{1q} | \mathbf{R}_1 \times \mathbf{r} |_x \right| \frac{m_x}{r^3} \Big| a_{1l} D_{1l} \rangle. \quad (15)$$

Здесь использовалось сокращенное обозначение

$$\left\langle a_q D_q \left| \frac{1}{r} \right| a_l D_l \right\rangle = \int \exp \{ -\alpha_q (\mathbf{r} - \mathbf{D}_q)^2 \} \frac{1}{r} \exp \{ -\alpha_l (\mathbf{r} - \mathbf{D}_l)^2 \} d\mathbf{r}. \quad (16)$$

Т а б л и ц а 1

| С—Н-связь<br>в молекуле                         | $\sigma_{\text{ср}}^d$ | $\sigma_{\text{ср}}^p$ | $\sigma_{\text{ср}}$ |
|-------------------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| CH <sub>4</sub>                                 | 32,397                 | —7,632                 | 24,76                |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                   | 32,304                 | —7,769                 | 24,53                |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> { CH <sub>3</sub> | 32,296                 | —7,784                 | 24,51                |
| CH <sub>2</sub>                                 | 32,208                 | —7,910                 | 24,30                |
| (sp <sup>3</sup> ) С—Н <sup>(2)</sup>           |                        |                        |                      |
| Молек. орбита                                   | 30,3                   | —7,1                   | 23,2                 |
| Ковал. связь                                    | 30,4                   | —8,2                   | 22,2                 |

Интегралы, необходимые для расчета констант, берутся в аналитическом виде и имеют вид:

$$\left\langle a_q D_q \left| \frac{1}{r} \right| a_t D_t \right\rangle = \frac{2\pi}{a_q + a_t} \exp \left\{ -\frac{a_q a_t (D_q - D_t)^2}{a_q + a_t} \right\} F(z), \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \left\langle a_q D_q [R \times r]_a \left| \frac{m_a}{r^3} \right| a_t D_t \right\rangle &= \frac{i2\pi a_t}{(a_q + a_t)^2 P^2} \exp \left\{ -\frac{a_q a_t (D_q - D_t)^2}{a_q + a_t} \right\} \times \\ &\times \left\{ R_Y (D_t)_Y \left[ \left( 1 + 2P_Y^2 (a_q + a_t) - \frac{3P_Y^2}{P^2} \right) F(z) - \left[ 1 + \frac{3P_Y^2}{P^2} \right] e^{-z} \right] + \right. \\ &+ R_\beta (D_t)_\beta \left[ \left( 1 + 2P_Y^2 (a_q + a_t) - \frac{3P_Y^2}{P^2} \right) F(z) - \left[ 1 + \frac{3P_Y^2}{P^2} \right] e^{-z} \right] - \\ &- \left[ R_\beta (D_t)_Y + R_Y (D_t)_\beta \right] \left[ \left( 2P_Y P_\beta (a_q + a_t) - \frac{3P_\beta P_Y}{P^2} \right) F(z) - \frac{3P_\beta P_Y}{P^2} e^{-z} \right] \right\}, \quad (18) \end{aligned}$$

$$P = \frac{a_q D_q + a_t D_t}{a_q + a_t}, \quad z = P^2 (a_q + a_t), \quad F(z) = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^{\sqrt{z}} e^{-x^2} dx. \quad (19)$$

Численные значения приведены ниже:

|          |          |          |                  |
|----------|----------|----------|------------------|
| $L_{22}$ | $L_{12}$ | $L_{11}$ | $(Q_X P_X)_{11}$ |
| 1,1469   | 0,6557   | 0,6960   | 0,3052           |

Значения параметров  $\alpha$ ,  $D$  и заселенностей  $\rho$  были взяты из работы <sup>(3)</sup>. Равновесное расстояние  $R_z$  между ядрами полагалось равным 1,08 Å = 2,04 а.е. Результаты расчета  $\sigma$  в м.д. представлены в табл. 1 и сравнены с результатами И. В. Александрова для  $sp^3$ -гибридизованной связи С—Н.

Безусловно, чтобы сравнивать с экспериментальными данными, надо учесть влияние на  $\sigma$  других связей. Отметим, что экспериментальное значение константы п.м.р. в метане равно  $30,63 \pm 0,60$  м.д. <sup>(6)</sup>, так что на три другие связи приходится  $\sim 6$  м.д.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступило  
24 XI 1972

Институт химии  
Башкирского филиала Академии наук СССР  
Уфа

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. L. Whitten, J. Chem. Phys., **39**, № 2, 349 (1963). <sup>2</sup> И. Ц. Ляст, В. Г. Кашицина, ЖСХ, **10**, № 6, 1133 (1969). <sup>3</sup> И. Ц. Ляст, ЖСХ, **13**, № 6, 1156 (1972). <sup>4</sup> Н. Е. Намека, Rev. Mod. Phys., **34**, 87 (1962). <sup>5</sup> И. В. Александров, ДАН, **121**, 823 (1958). <sup>6</sup> R. A. Hegström, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **46**, № 11, 4538 (1967).