

Р. М. АМИНОВА

**К РАСЧЕТУ КОНСТАНТ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
ЭКРАНИРОВАНИЯ МЕТОДОМ МО ЛКАО С ПРИМЕНЕНИЕМ
ГАУССОВЫХ ФУНКЦИЙ**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 26 VII 1974)

Наиболее полное использование всех возможностей спектроскопии я. м. р. для решения широкого круга химических и физических задач возможно лишь в том случае, если наряду с детальным анализом экспериментального спектра проводить расчеты констант ядерного магнитного экранирования σ . Вычисление σ представляет собой весьма трудоемкую задачу, и нередко при расчете химических сдвигов пользуются разного рода приближениями (¹). Полуэмпирические оценки констант экранирования чаще всего производятся в приближении «средней энергии возбуждения» (^{2, 3}). Разработанная в (⁴) теория магнитного экранирования ядер углерода-13 с учетом возмущения в INDO приближении также потребовала введения ряда упрощающих предположений и пренебрежения многими интегралами. Кроме того, такого рода теории, так же как и расчеты ab initio (например, (⁵)) требуют использования современных быстродействующих машин и разработки специальных программ, в которых уравнения Хартри — Фока решаются с учетом возмущения системы магнитным полем.

В данной работе предлагается метод вычисления констант ядерного магнитного экранирования, основанный на использовании невозмущенной волновой функции основного состояния молекулы, которая может быть получена каким-либо методом МО ЛКАО (простым или с самосогласованием) и которая затем аппроксимируется линейной комбинацией гауссовых функций. При этом все интегралы, необходимые для расчета σ , решаются в аналитическом виде. Этот метод позволяет без излишних упрощений (например, приближения средней энергии) рассчитывать константы магнитного экранирования любых ядер.

Ранее (⁶) для вычисления химических сдвигов было предложено использовать разложение волновых функций по сферически симметричным 1S-гауссовым функциям. В качестве невозмущенных волновых функций в (⁶) были взяты функции, полученные методом двухэлектронных орбиталей. Найдем выражение для константы ядерного магнитного экранирования в случае, если волновая функция основного состояния молекулы представлена детерминантом Слейтера (⁷)

$$\Psi_0 = (N!)^{-1/2} \sum_p \varepsilon_p \prod_{i=1}^N \Phi_i(P_i). \quad (1)$$

Здесь сумма распространяется на все перестановки, и значок ε_p есть либо +1, либо -1 в зависимости от того, является ли P_1, \dots, P_N четной или нечетной перестановкой чисел $1, 2, \dots, N$, а спин-орбиталь $\Phi_i(k) = \psi_i(\mathbf{r}_k) \eta_i(\sigma_k)$. Молекулярная орбиталь ψ_i является линейной комбинацией атомных орбиталей ϕ_m : $\psi_i = \sum_m a_{im} \phi_m$. Если взять начало системы отсчета в экранируемом ядре с магнитным моментом μ , то векторный потенциал для k -го электрона с радиусом-вектором \mathbf{r}_k будет иметь вид

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

а гамильтониан системы будет следующим:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + H_\alpha \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right) \sum_k m_{k\alpha} + \mu_\alpha \left(\frac{e\hbar}{mc} \right) \sum_k \frac{m_{k\alpha}}{r_k^3} + \\ + \frac{e^2}{2mc^2} \mu_\alpha H_\beta \sum_k \frac{r_k^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{k\alpha} r_{k\beta}}{r_k^5}, \quad \mathbf{m}_k = -i[\mathbf{r}_k \times \nabla_k]. \end{aligned} \quad (3)$$

$\hat{\mathcal{H}}_0$ — гамильтониан в отсутствие магнитного поля H . Раскладывая волновую функцию молекулы в ряд по степеням H и исходя из определения $\sigma_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\alpha \partial \mu_\beta} \right)_{\mu=H=0}$, где E — среднее значение гамильтониана (3), получим следующие выражения для диамагнитной σ^d и парамагнитной σ^p составляющих константы ядерного магнитного экранирования:

$$\sigma_{\alpha\beta}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \langle \Psi_0 | \sum_{k=1}^N \frac{r_k^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{k\alpha} r_{k\beta}}{r_k^5} | \Psi_0 \rangle, \quad (4)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^p = - \frac{2e\hbar}{mc} \langle \Psi_{H_\beta} | \sum_k \frac{m_{k\alpha}}{r_k^3} | \Psi_0 \rangle, \quad (5)$$

где Ψ_{H_β} — компонента волновой функции, пропорциональная первой степени магнитного поля H .

Для нахождения Ψ_{H_β} используем градиентно-инвариантные атомные орбитали вида (^{3, 9}):

$$\varphi_m^H(k) = \varphi_m(k) \exp \left\{ - \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}_m \mathbf{r}_k \right\}, \quad (6)$$

где $\mathbf{A}_m = 1/2 [\mathbf{H} \times \mathbf{R}_m]$ — значение векторного потенциала на ядре m , \mathbf{R}_m — радиус-вектор, проведенный из произвольного начала координат к ядру, вблизи которого локализована $\varphi_m(k)$.

Тогда поправку к волновой функции Ψ_{H_β} можно записать следующим образом:

$$\Psi_{H_\beta} = - \frac{ie}{2\hbar c} (N!)^{-1/2} \sum_p \varepsilon_p \left\{ \sum_{i=1}^N \prod_{j \neq i}^N \left[\left(\sum_{m=1}^N a_{im} \varphi_m \eta_i(\sigma_{p_i}) [\mathbf{R}_m \times \mathbf{r}_i]_\beta \right) \Phi_j(P_j) \right] \right\}. \quad (7)$$

Здесь штрих у $\prod_{j \neq i}^N$ означает, что индекс в функции $\Phi_j(P_j)$ не принимает значения, равного i . Подставляя (7) в (5), учтем, что оператор \mathbf{m}_k — эрмитовый и чисто мнимый. Это приводит к тому, что все интегралы вида $\langle \psi_i(k) | m_{k\alpha} / r_k^3 | \psi_i(k) \rangle$ будут равны нулю. В результате выражение для парамагнитной компоненты тензора магнитного экранирования будет следующим:

$$\sigma_{\alpha\beta}^p = \frac{ie^2}{me^2} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_m \left\langle a_{im} \varphi_m [\mathbf{R}_m \times \mathbf{r}_i]_\beta \frac{m_{k\alpha}}{r_k^3} \middle| \varphi_i \right\rangle \right\}. \quad (8)$$

Если ψ_i представляют собой дважды занятые собственные функции оператора Хартри — Фока, то средние значения диамагнитной и парамагнитной составляющей тензора ядерного магнитного экранирования будут

иметь вид:

$$\langle \sigma^d \rangle = \frac{2e^2}{3mc^2} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_m \sum_t a_{im} b_{it} \langle \varphi_m | \frac{1}{r_k} | \varphi_t \rangle, \quad (9)$$

$$\langle \sigma^p \rangle = \frac{2ie^2}{3mc^2} \sum_{q=x,y,z} \left\{ \sum_{i=1}^{N/2} \sum_m \sum_t a_{im} b_{it} \left\langle \varphi_m [R_m \times r_k]_q \frac{m_{kq}}{r_k^3} \middle| \varphi_t \right\rangle \right\}. \quad (10)$$

Интегралы в (9) и (10) легко вычисляются в аналитическом виде, если использовать разложение по сферически симметричным $1S$ -гауссовым функциям, что было сделано нами в работе (6).

По формулам (9) и (10) мы провели расчет констант магнитного экранирования ядра ^{13}C в молекулах CH_4 и CH_3F . Вычисление было произведено на ЭВМ М-222 по программе, составленной нами на языке АЛГОЛ-60 и приспособленной для расчета на электронно-вычислительных машинах, мощность которых может не превышать мощности ЭВМ М-222, БЭСМ-4. Расчеты с аналогичной точностью другими методами потребовали бы использования ЭВМ, более быстродействующих, чем БЭСМ-6. Программа позволяет рассчитывать σ с волновыми функциями, имеющими до 120 базисных орбиталей.

Невозмущенные магнитным полем волновые функции изученных молекул были найдены расширенным методом Хюккеля. Необходимое для расчета σ разложение атомных волновых функций по сферически симметричным $1S$ -гауссовым функциям было произведено нами, следуя работам (10, 11).

В табл. 1 результаты расчета сравниваются с результатами в (12) методом несвязанных уравнений Хартри — Фока с *ab initio* волновыми функциями и NEMO-функциями (13, 14), а также с результатами работы (5), найденными методом конечных возмущений с использованием трех базисных систем STO-5G (станд.), LEMAO-5G (оптим.) и 4-31G.

Таблица 1

Константы магнитного экранирования ядра ^{13}C в CH_4 и CH_3F
(м.д., в абсолютной шкале)

	$\langle \sigma^d \rangle$	$\langle \sigma^p \rangle$	$\langle \sigma \rangle$	Источник
CH_4	292,0	-96,8	195,2	Данная работа
	294,9	-112,4	182,5	<i>ab initio</i> функция (12)
	294,4	-120,7	173,7	NEMO-функция (12)
	295,5	-122,9	172,6	STO-5 стандарт (5)
	296,3	-132,0	164,2	LEMAO-5 оптим. (5)
	296,2	-75,1	221,1	4-31G (5)
CH_3F	322,5	-99,2	223,3	Данная работа
	317,6	-109,9	207,7	NEMO (12)
	319,7	-147,6	172,1	STO-5G стандарт (5)
	320,3	-205,4	114,9	LEMAO-5 оптим. (5)
	320,2	-140,4	179,8	4-31G (5)

Из приведенных в табл. 1 данных можно видеть, что расчеты σ с использованием волновых функций, полученных простым методом МО ЛКАО, дают для диамагнитного члена константы экранирования $\langle \sigma^d \rangle$ величины, очень близкие значениям, найденным более сложными методами с лучшими волновыми функциями. Парамагнитный член $\langle \sigma^p \rangle$, который, как видно из данных табл. 1, чувствителен к выбору волновой функции даже в пределах одного метода расчета, имеет для молекулы метана значение среднее между разными результатами работы (5), и несколько заниженное по абсолютной величине значение для CH_3F . Улуч-

шения результатов, по-видимому, можно добиться, рассчитывая невозмущенную волновую функцию более точными методами. При этом можно использовать уже имеющиеся программы для расчета Ψ_0 .

Таким образом, на основании результатов, приведенных в табл. 1, можно надеяться, что при некотором улучшении невозмущенной волновой функции изложенная методика позволит рассчитывать относительные химические сдвиги в молекулах с лучшей точностью, достаточной для решения, скажем, конформационных задач.

В заключение автор выражает глубокую благодарность Ю. Ю. Самитову и И. Ц. Лясту за обсуждение работы и ценные советы.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
17 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., 1968. ² J. A. Pople, Mol. Phys., v. 7, 301 (1964). ³ M. Karplus, J. A. Pople, J. Chem. Phys., v. 38, 2803 (1963). ⁴ P. D. Ellis, G. E. Maciel, J. W. McIver jr., J. Am. Chem. Soc., v. 94, 4069 (1972). ⁵ R. Ditchfield, D. P. Miller, J. A. Pople, J. Chem. Phys., v. 54, 4186 (1971). ⁶ Р. М. Аминова, И. Ц. Ляст, З. М. Усманова, ДАН, т. 210, 623 (1973). ⁷ Г. Бере, Квантовая механика. М., 1965. ⁸ F. London, J. Phys. Radium, v. 8, 397 (1937). ⁹ И. В. Александров, ДАН, т. 121, 823 (1958). ¹⁰ W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys., v. 51, 2657 (1969). ¹¹ И. Ц. Ляст, ЖСХ, т. 14, 340 (1973). ¹² F. Birnstock, Mol. Phys., v. 26, 343 (1973). ¹³ J. D. Newton, F. P. Boer, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 2353, 2367 (1966). ¹⁴ H. Frischleder, D. Klöpper, Mol. Phys., v. 18, 113 (1969).