

А.О. Васильев (ДонНУЭТ), Ю.Б. Высоцкий (ДонНТУ)

ОРБИТАЛЬНО-ОРБИТАЛЬНЫЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ ДИПОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Предложена методика расчета электрической поляризуемости различных классов углеводородов на основе расчета орбитально-орбитальных поляризуемостей в рамках связанной теории возмущений в методе МО ЛКАО, которые ранее были использованы при описании влияния химического замещения на термодинамические характеристики молекул. Результаты расчета достаточно хорошо описывают имеющиеся экспериментальные данные.

Ключевые слова: электрические поляризуемости, теория возмущений, орбитально-орбитальные поляризуемости, углеводороды.

Запропоновано методику розрахунку електричної поляризуємості різних класів вуглеводнів на основі розрахунку орбітально-орбітальних поляризуємостей у рамках зв'язаної теорії збурень в методі МО ЛКАО, які раніше були використані при описі впливу хімічного заміщення на термодинамічні характеристики молекул. Результати розрахунку досить добре описують наявні експериментальні дані.

Ключові слова: електричні поляризуємості, теорія збурень, орбітально-орбітальні поляризуємості, вуглеводні.

Вычисление и измерение статических электрических поляризуемостей органических веществ является актуальной задачей экспериментальной и теоретической химии как с точки зрения фундаментального изучения структуры и свойств таких систем, так и дальнейшего развития нанотехнологий и их применения в технике, охране окружающей среды и моделирования электрических свойств органических макромолекул.

В литературе имеется достаточно много различных методов вычисления дипольных поляризуемостей органических молекул, начиная с простых аддитивных схем [1,2], аддитивных схем с введением дополнительных параметров, учитывающих ближайшее окружение атомов и связей, [3, 4], и кончая *Ab Initio* расчетами с использованием различных базисов [5-8]. Все эти методы обладают как определенными преимуществами, так и недостатками. Как правило, достаточная точность описания при этом ограничивается кругом веществ,

для которых и определялись параметры моделей.

Ранее была изучена возможность применения квантово-химической теории возмущений для описания электрических [9,10] и магнитных свойств [11,12] π -электронных систем, а также учета влияния химического замещения на термодинамические характеристики алканов [13,14] (включая и температурные зависимости этих величин [15]). Показано, что в последнем случае существенную роль играют само- и взаимные орбитально-орбитальные поляризуемости, рассчитав которые в рамках тех или иных полуэмпирических методов (MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3), можно описать изменения термодинамических характеристик под влиянием введения в молекулу заместителя [15]. В настоящей работе продемонстрировано, что имея рассчитанные значения само- и взаимных орбитально-орбитальных поляризуемостей легко рассчитать электрические характеристики, в частности компоненты тензора ди-

польной электрической поляризуемости различных классов углеводородов.

Действительно уравнение метода самосогласованного поля в формализме матрицы плотности имеет следующий вид [16]:

$$F^0 Y^0 Y^1 + Y^1 Y^0 F^0 - G(Y^1) + Y^0 G(Y^1) Y^1 = H^1 - Y^0 H^1 Y^0 \quad (2)$$

где $G(A)$ -оператор усредненного межэлектронного взаимодействия.

Выражение для матричных элементов матрицы H^1 определяется характером описываемой молекулярной характеристики, в частности для описания электрических свойств

$$H^1_{pq} = \delta_{pq} X_q, \quad (3)$$

здесь X_q — координата атома, которому принадлежит орбиталь q .

Если в качестве возмущения выбрать конечномерную функцию Дирака

$$H^1_{pq,ik} = \delta_{pi} \delta_{qk}, \quad (4)$$

где δ_{pi} и δ_{qk} символы Кронекера, то решая уравнения (2) с возмущением (4) — получаем четырехмерную матрицу само- и взаимных поляризуемостей $\pi_{jk,pq}$.

В матрице $H^1_{pq,ik}$ имеется единственный не равный нулю матричный элемент i -к, который равен единице.

Отметим, что любую матрицу возмущения можно разложить по матрицам (4), например, в этом случае матрица (3) имеет следующий вид

$$H^1_{pq} = \sum_k \delta_{pk} \delta_{pq} X_k \quad (5)$$

В силу линейности уравнения (2) поправку к матрице плотности, обусловленную наличием этого возмущения можно представить как линейную комбинацию матриц $\pi_{ik,pq}$.

Используя конкретный вид матрицы возмущения и соответству-

ющие формулы для поправок к энергии, легко получают формулы для свойств второго порядка. Например, для тензора электрических поляризуемостей имеем:

$$\alpha_{xy} = \sum_{pk} \pi_{kk,pp} X_k Y_p, \quad (6)$$

где X_i и Y_p координаты соответствующих атомов, а сумма берется по всем орбиталям атомов молекулы.

Отметим, что, зная матрицу само- и взаимных поляризуемостей, можно получить поправки к матрице плотности не только первого порядка по малому параметру возмущения, но и более высокие.

Таким образом, вычисление компонентов тензора дипольной поляризуемости в предлагаемом подходе сводится к вычислению атомных поляризуемостей, которые для углеводородов различных классов были вычислены ранее, например [17].

В табл. 1. для сравнения представлены значения компонент тензора электрической поляризуемости, полученные в рамках предлагаемой модели и экспериментальные данные (в скобках указаны литературные источники).

В табл. 2 представлены результаты расчетов, выполненных по формуле (6) в рамках различных квантово-химических полуэмпирических методов (Расчет).

Таблица 1 Компоненты тензора электрической поляризуемости молекул

Молекула	Метод вычислений	Компоненты тензора электрической поляризуемости		
		$\alpha_{xx}, \text{Å}^3$	$\alpha_{yy}, \text{Å}^3$	$\alpha_{zz}, \text{Å}^3$
ацетилен	MINDO/3	5,19	2,4	2,4
	MNDO	6,78	1,71	1,71
	AM1	7,10	1,45	1,45
	PM3	7,04	1,98	1,98
	Экспер.[23]	4,67	2,67	2,67
этилен	MINDO/3	4,65	3,75	4,35
	MNDO	6,17	4,63	1,95
	AM1	6,22	4,97	1,56
	PM3	5,93	4,71	2,11
	Экспер.[8]	5,19	3,85	3,31
бензол	MINDO/3	12,4	12,4	6,1
	MNDO	15,7	15,7	0
	AM1	16,8	16,7	0
	PM3	16,7	16,3	0
	Экспер.[3]	11,68	11,68	7,91
метан	MINDO/3	1,84	1,82	1,77
	MNDO	2,18	2,12	2,11
	AM1	2,36	2,31	2,27
	PM3	2,11	2,08	2,07
	Экспер.[22]	2,59	2,59	2,59
этан	MINDO/3	3,73	3,39	3,41
	MNDO	4,37	4,10	4,13
	AM1	4,60	4,54	4,54
	PM3	4,30	4,14	4,15
	Экспер.[4]	4,99	4,22	4,22
пропан	MINDO/3	5,98	5,23	5,49
	MNDO	6,81	6,42	6,45
	AM1	7,30	6,69	6,86
	PM3	6,82	6,42	6,51
	Экспер.[4]	7,66	5,74	5,74
бутан	MINDO/3	7,86	6,96	7,54
	MNDO	9,06	8,33	8,79
	AM1	9,71	9,04	9,51
	PM3	9,09	8,46	9,11

Расчетные данные сопоставлены с результатами прямых расчетов в пакете MORAC 2000 (Расчет 1 и 2), а также с рассчитанными значениями, полученные другими авторами в рам-

ках наиболее адекватных полуэмпирических схем (Расчет 3) [18] и с экспериментальными данными (Экспер.).

Таблица 2 Статическая электрическая поляризуемость ряда углеводородов, А³

Молекула	Метод расчета	Расчет	Расчет 1	Расчет 2	Расчет 3	Экспер.
Ацетилен	MINDO/3	3,33	1,73	1,43	3,62	3,33 [18] 3,33; 3,93 [22]
	MNDO	3,33	2,73	2,73		
	AM1	3,33	1,765	1,76		
	PM3	3,33	1,74	1,74		
Этилен	MINDO/3	4,25	2,82	2,27	4,41	4,25 [8,18] 4,12 [8]
	MNDO	4,25	3,875	3,875		
	AM1	4,25	2,47	2,47		
	PM3	4,25	2,22	2,22		
Метан	MINDO/3	1,81	1,69	1,69	3,00	2,59 [18]
	MNDO	2,14	2,46	2,46		
	AM1	2,31	1,31	1,31		
	PM3	2,08	1,12	1,12		
Этан	MINDO/3	3,51	3,54	2,69	5,20	4,47[3,18] 4,43;4,47[22]
	MNDO	4,20	4,365	4,36		
	AM1	4,56	2,56	2,56		
	PM3	4,20	2,22	2,22		
Пропан	MINDO/3	5,56	5,32	4,00	7,39	6,29; 6,37 [22]
	MNDO	6,56	6,24	6,24		
	AM1	6,95	3,74	3,74		
	PM3	6,58	3,25	3,25		
Бутан	MINDO/3	7,45	7,15	5,36	9,58	8,2 [22]
	MNDO	8,73	8,13	8,13		
	AM1	9,42	4,93	4,93		
	PM3	8,89	4,29	4,29		
Бензол	MINDO/3	10,3	8,38	6,77	10,8	10,3 [18] 10,74;10,32;10,0 [22]
	MNDO	10,47	10,19	10,19		
	AM1	11,17	7,22	7,22		
	PM3	11,00	6,755	6,75		

В среде MOPAC 2000 расчет проводился двумя способами: на основе численного дифференцирования энтальпии образования (Расчет 1) и дипольного момента (Расчет 2) в процедуре «Static» и прямым анализом волновых функций в процедуре «Polar». Результаты, полученные при помощи этих двух процедур для данных веществ, практически совпадают, поэтому в таблице в качестве сравнения приводятся только результаты, полученные в процедуре «Static».

Следует отметить, что как в рамках полуэмпирических методов, так и в аддитивных схемах при расчетах π-электронных систем необходи-

мо дополнительно учитывать поляризуемость π-электронов по оси перпендикулярной плоскости симметрии. Так, в рамках аддитивных схем рассмотрена возможность увеличения точности учета такого вклада π-электронов в поляризуемость в рамках Thole-models на основе экспоненциальной зависимости. Мы предлагаем проводить учет этого вклада при помощи одной аддитивной постоянной исходя из экспериментальных данных.

В табл. 2 для сравнения приведены расчетные значения электрических поляризуемостей из работы [18] (Расчет 3), в которой предложена аддитивная полуэмпирическая схема

расчета молекулярных поляризуемостей, основанная на правилах Слэйтера. Как указывают авторы этой работы, предложенная ними схема расчета электрических поляризуемостей позволяет достаточно точно и просто, а самое главное быстро проводить вычисления. При этом погрешность метода при расчете 64 различных органических молекул составляет 12,5%. Отметим, что в предлагаемой нами методике расчета дипольных поляризуемостей, используются орбитально-орбитальные поляризуемости которые были уже вычислены ранее при описании различных свойств углеводородов, т.е. нам необходимо только провести суммирование по формуле (6). Если рассмотреть ряд углеводородов метан-этан-пропан-бутан и сравнить результаты вычислений, то по методике из работы [18] ошибка описания составит 16%, а по формуле (6) в рамках метода AM1 9%.

При прямом расчете в MOPAC 2000 метод MNDO наиболее адекватно описывает все выбранные вещества. Так как в этом методе ведены поправки для определенного числа химических элементов, которые позволяют проводить расчет электрических поляризуемостей с высокой точностью на основе экспериментальных значений. Для остальных методов ошибка описания статической электрической поляризуемости по данным руководства пользователя [19,20] может составлять порядка 50%.

Отметим что, в работе [8] приведены рассчитанные *Ab Initio*, в различных базисах и экспериментальные значения дипольной поляризуемости этилена и пропилена, а также главные компоненты тензора их молекулярной поляризуемости. Полученные в различных базисах результаты, позволили сделать выводы о влиянии выбора базиса волновых функций на качество

и скорость компьютерных вычислений для электрических свойств этилена, пропилена и их производных. В работе [7] авторы приводят значения поляризуемости этана и этилена рассчитанные *Ab Initio* и соответственно равные 4,48 Å^3 и 4,07 Å^3 .

Расчету молекулярной поляризуемости бензола и его производных посвящено немало работ [5-8]. Так например, в работе [5], проведен расчет *Ab Initio*, расчет по схеме Мюллера, расчет в методе AM1 и объемным методом. Заметим, что результаты расчета поляризуемости бензола в методе AM1 совпадают с полученными нами в рамках этого же метода в процедуре «Static». Для метода Мюллера приводится значение 10,43 Å^3 , для объемного метода – 332,58 Å^3 , при *Ab Initio* расчете получено значение 9,97 Å^3 . В работе [6] те же авторы приводят для бензола не только значение поляризуемости, полученное при *Ab Initio* расчете 10,21 Å^3 , но и значения компонент тензора поляризуемости, полученные в рамках этого расчета. В статье [21] приведены результаты вычислений поляризуемости молекул бензола и значений компонент тензора поляризуемости, полученные в рамках метода MNDO-FF в пакете MOPAC. Приведенные значения хорошо согласуются с результатами данной работы и составляют 10,18 Å^3 .

Таким образом, данный подход позволяет проводить быстрый расчет дипольных поляризуемостей углеводородов в рамках известных полуэмпирических квантово-химических методов с достаточной точностью на основе вычисленных ранее орбитально-орбитальных поляризуемостей, которые были использованы для описания влияния заместителей на термодинамические характеристики.

Список использованной литературы

1. Kenneth J. Miller Additivity methods in molecular polarizability / Kenneth J. // Journal of the American chemical society. — 1990. — Vol. 112. — P. 8533–8542.
2. Kenneth J. Miller A new empirical method to calculate average molecular polarizabilities / Kenneth J. Miller and John A. Savchik // Journal of the American chemical society. — 1979. — Vol. 101, No. 24. — P. 7206.
3. Piet Th. van Duijnen Molecular and atomic polarizabilities: Thole's Model Revisited / Piet Th. van Duijnen and Marcel Swart // J.Phys. Chem. A. — 1998. — Vol. 102, No 14. — P. 2399–2407.
4. Thole B.T. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction / Thole B.T. // Chemical Physics. — 1981. — Vol. 59. — P. 341–350.
5. Alan Hinchliffe Density Functional Studies of Dipole Polarizabilities of Substituted Stilbene, Azoarene and Related Push-Pull Molecules / Alan Hinchliffe, Beatrice Nikolaidi, Humberto J. Soscun Machado // Int. J. Mol. Sci. — 2004. — Vol. 5. — P. 224–238.
6. Alan Hinchliffe Functional Studies of Molecular Polarizabilities. 7. Anthracene and Phenanthraene / Alan Hinchliffe, Humberto J. Soscun Machado Density // Int. J. Mol. Sci. — 2000. — Vol. 1. — P. 8–16.
7. Alan Hinchliffe Functional Studies of Molecular Polarizabilities. 10. Fulvenes and Fulvalenes / Alan Hinchliffe, Humberto J. Soscun Machado Density // Int. J. Mol. Sci. — 2000. — Vol. 1. — P. 39–48.
8. Ladislav Ehn Dipole Polarizabilities of Fluorinated Hydrocarbons / Ladislav Ehn, Ivan Cernusak, Pavel Neogrady // Croat. Chem Acta. — 2009. — Vol. 82(1). — P. 253–259.
9. Yu. B. Vysotskii Effect of chemical substitution on the ionization potentials and electron affinity of systems with conjugated bonds / Yu. B. Vysotskii // Theoretical and Experimental Chemistry. — 1981. — Vol. 17. — P. 363–371.
10. Yu. B. Vysotskii Calculation of molar Kerr and Cotton-Mouton constants of azines as aza-substituted benzenoid hydrocarbons / Yu. B. Vysotskii // Theoretical and Experimental Chemistry. — 1992. — Vol. 28. — P. 108–113.
11. Yu. B. Vysotskii Effect of π -electronic charges on the magnetic properties of molecules / Yu. B. Vysotskii // Journal Structure Chemistry. — 1974. — Vol. 15. — P. 485–490.
12. Yu. B. Vysotskii Influence of perturbations on the magnetic characteristics of molecules / Yu. B. Vysotskii // Journal Structure Chemistry. — 1972. — Vol. 13. — P. 711–713.
13. Yu. B. Vysotskii Enthalpy-of-formation calculations for monosubstituted hydrocarbons / Yu. B. Vysotskii and E.G. Eilazyan // Theoretical and Experimental Chemistry. — 1991. — Vol. 27. — P. 551–554.
14. Высоцкий Ю.Б. Теория возмущений в термодинамических расчетах. Теплоемкости монозамещенных углеводородов / Ю.Б. Высоцкий, А.О. Васильев // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип. 134(10). — С. 23–26.
15. Высоцкий Ю.Б. Эффекты заместителей в химической термодинамике. Квантово-химический подход / Ю.Б. Высоцкий, А.О. Васильев, Е.А. Беляева, Э.Г. Эйлазян. — Донецьк. — ДонНУЕТ, 2009. — 196 с.
16. Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул / М.М. Местечкин. — К.: Наукова Думка, 1977. — 352 с.
17. Yu. B. Vysotskii MINDO/3 calculation of the atom-atom self- and mutual polarizabilities for a hydrocarbon series / Yu. B. Vysotskii, V.V. Volodarets, E.G. Eilazyan and L.S. Gutyrva // Theoretical and Experimental Chemistry. — 1995. — Vol. 3, No. 4. — P. 184–188.
18. Robert C. Glen A fast empirical method for the calculation of molecular polarizability / Robert C. Glen // Journal of Computer-Aided Molecular Design. — 1994. — Vol. 8. — P. 457–466.
19. James J.P. Stewart Mopac 2000 manual Fujitsu limited 1999. — 534 p.
20. James J.P. Stewart Mopac 2009 <http://openmopac.net/manual/index.html>.
21. Yuh-Jy Lu Semi-empirical calculations of the nonlinear optical properties of polycyclic aromatic compounds / Yuh-Jy Lu, Shyi-Long Lee // Chemical Physics. — 1993. — Vol. 179. — P. 431–444.
22. David R. Lide Handbook of Chemistry and Physics CRC Press, 2004. — 2475 p.
23. A.J. Sadlej Molecular electric polarizabilities IV. Near-HF dipole polarizabilities of acetylene and ethylene using EFV GTO's / A.J. Sadlej // Molecular physics. — 1978. — Vol. 36, № 6. — P. 1701–1708.

Надійшла до редколегії 12.01.2012.

© Васильев А.О., Высоцкий Ю.Б., 2012