

UOT 539.19.01

FENOL VƏ OZONLAŞMIŞ FENOL MOLEKULLARININ ELEKTRON QURULUŞUNUN KVANTMEXANİKİ TƏDQIQI

F.H.Paşayev, A.Q.Həsənov, Ali Tavfik Mahmood, V.F.Quliyeva

Bakı Dövlət Universiteti,
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: hasanovarzuman@hotmail.com

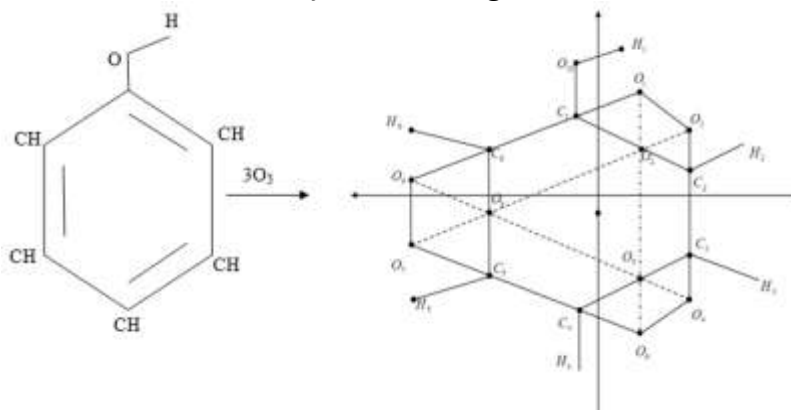
İşdə fenol C_6OH_6 və ozonlaşmış fenol $C_6O_{10}H_6$ molekullarının elektron quruluşu Sleyter funksiyaları bazisində tədqiq olunmuşdur. Hesablamalar molekulyar orbitallar (MO) metodunun sadə yarımempirik variantı olan Volsberq – Helmhols (VH) metodu ilə aparılmışdır. Hesablamalar zamanı bazis atom orbitalları kimi C və O atomlarının $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ - və hidrogen atomlarının $1s$ - Sleyter atom orbitallarından istifadə olunmuşdur. Fenol və ozonlaşmış fenol molekullarının molekulyar orbitallarının analitik ifadələri, orbital enerjilərinin, ionlaşma enerjisinin qiymətləri tapılmış, atomların effektiv yükləri hesablanmışdır. Fenol və ozonlaşmış fenol molekullarının molekulyar diaqramları qurulmuşdur.

Açar sözlər : kvantmexaniki hesablamalar, atom orbitalı, molekulyar orbital, Sleyter funksiyası

İSTİFADƏ OLUNAN METOD

Dənizdə neft hasilatı zamanı onun tərkibində fenollarla çirklənmiş su olur. Bu suyu dənizə qaytarmazdan əvvəl onu ozonlaşdırmaq yolu ilə fenollardan təmizləmək lazım gəlir. Məlumdur ki, bəzi üzvi maddələrin ozonlaşması

uyğun ozonid məhsullarının yaranmasına səbəb olur. Hesab etmək olar ki, fenolun ozonlaşması da benzolun ozonlaşması sxemi ilə gedir [1]. Onda fenolun ozonlaşması sxemini də aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Şəkil 1. Fenolun ozonlaşması

Bu reaksiyanın sonrakı gedişini tədqiq etmək üçün ozonlaşmış fenol molekulunda atomların effektiv yüklərinin qiymətlərini bilmək lazımdır. Molekulların müxtəlif fiziki və kimyəvi xassələri MO LCAO yaxınlaşmasında fiziki baxımdan məqbul bazis funksiyaları hesab olunan Sleyter atom orbitalları bazisində

kvantkimyəvi metodlarla tədqiq olunur. Bu məqsədlə MO LCAO metodunun müxtəlif yarımempirik variantlarından istifadə olunur. Belə yarımempirik metodlardan biri də Volsberq-Helmhols (VH) metodudur [2].

İşdə VH metodu ilə C_6OH_6 və $C_6O_{10}H_6$ molekullarının elektron quruluşu hesablan-

mışdır. Məlumdur ki, bir çox yarımempirik metodlarda, eləcə də VH metodunda bazis funksiyaları kimi molekula daxil olan atomların valent atom orbitallarından istifadə olunur. Bu işdə də U_i molekulyar orbitalları C, O və H atomlarının valent Sleyter atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılmışdır.

$$U_i = \sum_{q=1}^m C_{qi} \chi_q \quad (1)$$

(1) - düsturunda C_{qi} - tapılması tələb olunan

naməlum əmsallar, m-bazis funksiyaları kimi götürülən $\chi_q = \chi_{nlm}(\xi, r, \theta, \varphi)$ Sleyter atom orbitallarının sayıdır. Sleyter atom orbitallarının ξ ekranlaşma parametrlərinin qiymətləri Besis düsturundan istifadə etməklə hesablanmışdır [3].

ξ ekranlaşma parametrlərinin qiymətlərindən və həqiqi Sleyter atom orbitallarının düsturundan [4, 5] istifadə etməklə bazis funksiyaları üçün aşağıdakı anlitik ifadələr müəyyən edilmişdir.

C atomu

$$\chi_{2s}(C) = \chi_{200}(C) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 1,4788252 \cdot r \cdot e^{-1,456 \cdot r} \quad (2)$$

$$\chi_{2p_x}(C) = \chi_{211}(C) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 3,669613 \cdot r \cdot e^{-1,688 \cdot r} \cdot \sin \theta \cos \varphi \quad (3)$$

$$\chi_{2p_y}(C) = \chi_{21-1}(C) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 3,669613 \cdot r \cdot e^{-1,688 \cdot r} \cdot \sin \theta \sin \varphi \quad (4)$$

$$\chi_{2p_z}(C) = \chi_{210}(C) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 3,669613 \cdot r \cdot e^{-1,688 \cdot r} \cdot \cos \theta \quad (5)$$

O atomu

$$\chi_{2s}(O) = \chi_{200}(O) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 3,2798844 \cdot r \cdot e^{-2,00340 \cdot r} \quad (6)$$

$$\chi_{2p_x}(O) = \chi_{211}(O) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 8,273816 \cdot r \cdot e^{-2,328 \cdot r} \cdot \sin \theta \cos \varphi \quad (7)$$

$$\chi_{2p_y}(O) = \chi_{21-1}(O) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 8,273816 \cdot r \cdot e^{-2,328 \cdot r} \cdot \sin \theta \sin \varphi \quad (8)$$

$$\chi_{2p_z}(O) = \chi_{210}(O) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 8,273816 \cdot r \cdot e^{-2,328 \cdot r} \cdot \cos \theta \quad (9)$$

H atomu

$$\chi_{1s}(H) = \chi_{100}(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \quad (10)$$

(1) - dəki C_{qi} naməlum əmsalların qiymətləri MO metodunun

$$\sum_{q=1}^m (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{pq} = 0 \quad (11)$$

tənliklər sistemenin həllindən tapılır. Bu tənlikləri həll etmək üçün H_{pq} və S_{pq} kəmiyyətlərinin qiymətləri məlum olmalıdır.

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q dV \quad (12)$$

effektiv Hamilton operatorunun matris elementləridir. Effektiv Hamilton operatorunun

aşkar ifadəsi məlum olmadığından H_{pq} matris elementləri dəqiq hesablanı bilmirlər. Onları müxtəlif üsullarla qiymətləndirmək lazım gəlir. VH metodunda H_{pq} matrisinin diaqonal elementləri verilmiş atomun uyğun valent halının ionlaşma potensialına əks işarə ilə bərabər götürülür. Qeyri-diaqonal elementləri isə

$$H_{pq} = \frac{1}{2} K S_{pq} (H_{pq} + H_{pq}) \quad (13)$$

düsturu ilə hesablanır [2]. Bu ifadədə k parametrinin qiyməti $k=1.33$ götürülmüşdür. C, O və H atomlarının valent hallarının ionlaşma potensiallarının atom vahidləri ilə qiymətləri uyğun elmi ədəbiyyatdan götürülmüşdür

$$(1s|H|1s) = -0.499786 \text{ a.v.}$$

$$(2s|C|2s) = -0.772096 \text{ a.v.}$$

$$(2p|C|2p) = -0.419161 \text{ a.v.}$$

$$(2s|O|2s) = -1.325536 \text{ a.v.}$$

$$(2p|O|2p) = -0.6800952 \text{ a.v.}$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (14)$$

örmə integrallarını hesablamaq üçün müəlliflərin [6, 7] alınmış ifadələrindən istifadə olunmuşdur. Bu ifadələr əsasında örmə integrallarını hesablamaq üçün molekula daxil olan atomların koordinat başlanğıcı molekulun kütlə mərkəzində yerləşən molekulyar koordinat sistemində Dekart koordinatlarını bilmək lazımdır. Örmə integrallarını hesablamaq üçün həm də atom orbitallarının baş, orbital və maqnit kvant ədədlərinin, ξ -eksponensial parametrinin qiymətlərini bilmək tələb olunur. H_{pq} matris

KOMPÜTER HESABLAMALARI

C_6OH_6 molekulunun kvantkimyəvi hesablanması (1) cəminə C və O atomlarının hər birindən 4 dənə olmaqla cəmi $m=34$ bazis funksiyası daxil edilmisdir. Bu $m=34$ funksiyadan istifadə etməklə 34 molekulyar orbital qurulur. C_6OH_6 molekulunun valent elektronlarının sayı 36 bərabərdir. Bu valent elektronları qurma və Pauli prinsiplərinə əsasən ən az enerjili molekulyar orbitallardan başlayaraq 18 molekulyar orbitalda yerləşir.

$C_6O_{10}H_6$ molekulunda hər C və O atomlarından 4 ədəd, H atomlarından 1 ədəd

elementlərinin və S_{pq} örmə integrallarının qiymətlərindən istifadə etməklə (11) tənlikləri sistemi həll olunmuşdur. Qeyd olunan tənliklər sistemini həll etmək üçün müəlliflərin tərtib etdikləri kompüter proqramlarından istifadə olunmuşdur. Proqramın işlənməsi üçün ona aşağıdakı verilənlər daxil edilir:

- bazis funksiyaları kimi seçilən həqiqi Sleyter atom orbitallarının sayı;
- molekulyar orbitalların sayı;
- elektronlar tərəfindən tutulmuş molekulyar orbitalların sayı;
- k parametrinin qiyməti;
- Sleyter atom orbitallarının hansı atoma aid olduğunu bildirən "mərkəzin növü" parametri;
- atom nüvələrinin yükü (a.v. ilə);
- molekula daxil olan atomların molekulyar koordinat sistemindəki Dekart koordinatları (a.v. ilə);
- H_{pq} matrisinin diaqonal elementlərinin qiymətləri (a.v. ilə).

olmaqla 70 atom orbitalından istifadə edilmişdir. (1) dusturu əsasında 70 molekulyar orbital qurulmuşdur. Molekulun 90 valent elektronu qurma prinsipinə əsasən ən az enerjili səviyyədən başlayaraq 45 enerji səviyyəsini doldurur. Hesablamalar nəticəsində C_6OH_6 və $C_6O_{10}H_6$ molekullarının ϵ_i -orbital enerjiləri, C_{q_i} əmsallarının qiymətləri, elektron enerjiləri, ionlaşma potensialının qiyməti tapılmışdır (Kupmans teoreminə görə atom və molekulların elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı orbitalına uyğun enerji əks işarə ilə ionlaşma potensialına bərabər olur).

C_6OH_6 molekulunun orbital enerjilərinin qiymətləri (a.v. ilə)

$\epsilon_1 = -1.339604$	$\epsilon_{18} = -0.433673$
$\epsilon_2 = -0.921969$	$\epsilon_{19} = -0.370774$

$\varepsilon_3 = -0.829847$	$\varepsilon_{20} = -0.368350$
$\varepsilon_4 = -0.811877$	$\varepsilon_{21} = -0.319594$
$\varepsilon_5 = -0.689039$	$\varepsilon_{22} = -0.282663$
$\varepsilon_6 = -0.683517$	$\varepsilon_{23} = -0.182739$
$\varepsilon_7 = -0.681089$	$\varepsilon_{24} = -0.146773$
$\varepsilon_8 = -0.633975$	$\varepsilon_{25} = -0.084524$
$\varepsilon_9 = -0.598975$	$\varepsilon_{26} = -0.051306$
$\varepsilon_{10} = -0.530851$	$\varepsilon_{27} = -0.046759$
$\varepsilon_{11} = -0.498488$	$\varepsilon_{28} = -0.007899$
$\varepsilon_{12} = -0.479058$	$\varepsilon_{29} = 0.048505$
$\varepsilon_{13} = -0.460119$	$\varepsilon_{30} = 0.218833$
$\varepsilon_{14} = -0.459793$	$\varepsilon_{31} = 0.275346$
$\varepsilon_{15} = -0.457682$	$\varepsilon_{32} = 0.790664$
$\varepsilon_{16} = -0.448527$	$\varepsilon_{33} = 0.874397$
$\varepsilon_{17} = -0.435435$	$\varepsilon_{34} = 1.543255$

$$IP(C_6OH_6) = 0,4354365 \quad \text{a.v.}$$

$C_6O_{10}H_6$ molekulunun orbital enerjilərinin qiymətləri (a.v. ilə)

$\varepsilon_1 = -1.543277$	$\varepsilon_{36} = -0.621669$
$\varepsilon_2 = -1.529021$	$\varepsilon_{37} = -0.564856$
$\varepsilon_3 = -1.511577$	$\varepsilon_{38} = -0.541058$
$\varepsilon_4 = -1.367776$	$\varepsilon_{39} = -0.537138$
$\varepsilon_5 = -1.205194$	$\varepsilon_{40} = -0.525190$
$\varepsilon_6 = -1.200862$	$\varepsilon_{41} = -0.524704$
$\varepsilon_7 = -1.198911$	$\varepsilon_{42} = -0.524027$
$\varepsilon_8 = -1.189986$	$\varepsilon_{43} = -0.511538$
$\varepsilon_9 = -1.187187$	$\varepsilon_{44} = -0.431938$
$\varepsilon_{10} = -1.107098$	$\varepsilon_{45} = -0.430825$
$\varepsilon_{11} = -0.790993$	$\varepsilon_{46} = -0.426237$
$\varepsilon_{12} = -0.783796$	$\varepsilon_{47} = -0.415722$
$\varepsilon_{13} = -0.766815$	$\varepsilon_{48} = -0.400935$
$\varepsilon_{14} = -0.730465$	$\varepsilon_{49} = -0.364571$
$\varepsilon_{15} = -0,726729$	$\varepsilon_{50} = -0.364155$
$\varepsilon_{16} = -0,723433$	$\varepsilon_{51} = -0.358706$
$\varepsilon_{17} = -0.711329$	$\varepsilon_{52} = -0.356358$
$\varepsilon_{18} = -0.709674$	$\varepsilon_{53} = -0.347804$
$\varepsilon_{19} = -0.709152$	$\varepsilon_{54} = -0.330248$
$\varepsilon_{20} = -0.709058$	$\varepsilon_{55} = -0.210763$

$\varepsilon_{21} = -0.706500$	$\varepsilon_{56} = -0.173303$
$\varepsilon_{22} = -0.705342$	$\varepsilon_{57} = -0.150888$
$\varepsilon_{23} = -0.687792$	$\varepsilon_{58} = -0.105227$
$\varepsilon_{24} = -0.685533$	$\varepsilon_{59} = -0.034903$
$\varepsilon_{25} = -0.671170$	$\varepsilon_{60} = -0.024372$
$\varepsilon_{26} = -0.667982$	$\varepsilon_{61} = -0.002558$
$\varepsilon_{27} = -0.664006$	$\varepsilon_{62} = 0.041234$
$\varepsilon_{28} = -0.663913$	$\varepsilon_{63} = 0.062909$
$\varepsilon_{29} = -0.663903$	$\varepsilon_{64} = 0.121965$
$\varepsilon_{30} = -0.663658$	$\varepsilon_{65} = 0.128422$
$\varepsilon_{31} = -0.663610$	$\varepsilon_{66} = 0.296185$
$\varepsilon_{32} = -0.654749$	$\varepsilon_{67} = 0.405114$
$\varepsilon_{33} = -0.641068$	$\varepsilon_{68} = 0.576781$
$\varepsilon_{34} = -0.625333$	$\varepsilon_{69} = 0.687938$
$\varepsilon_{35} = -0.622642$	$\varepsilon_{70} = 0.702630$

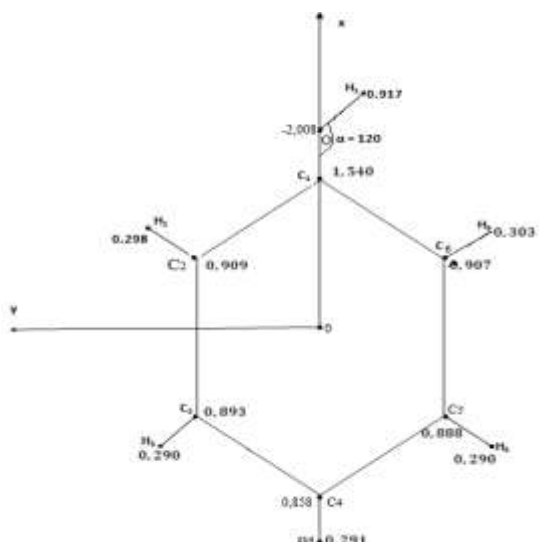
$$IP(C_6O_{10}H_6) = 0,4354365 \text{ a.v.}$$

C_{qi} əmsallarının qiymətlərindən istifadə etməklə molekulda atomların effektiv yüklərini də hesablamaq olar. Məlumdur ki, atom kimyəvi rabitə əmələ gətirdikdə onun elektron buludu forma və miqdarca dəyişir. Atomun elektron sıxlığının dəyişməsinə kəmiyyətə xarakterizə etmək üçün atomun effektiv yükü anlayışından istifadə olunur.

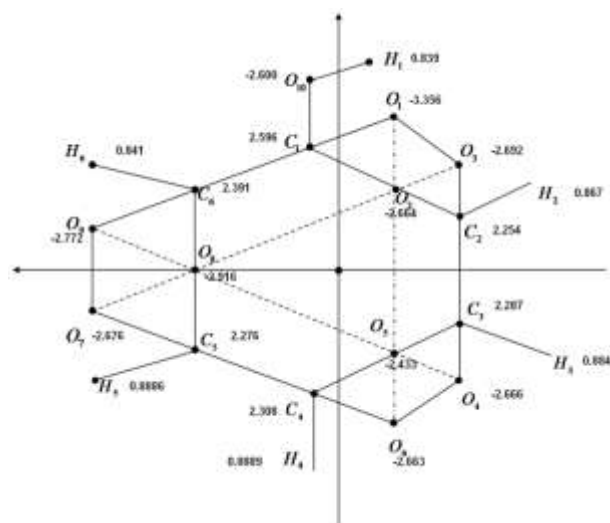
İşdə C_6OH_6 və $C_6O_{10}H_6$ molekullarında atomların effektiv yükləri VH metodu ilə nəzəri hesablanmışdır. Bu məqsədlə uyğun elmi ədəbiyyatda təklif olunmuş aşağıdakı düsturdan istifadə olunmuşdur [8]:

$$q_A = n_A^0 - 2 \sum_i \sum_{q \in A} |C_{qi}|^2 \quad (15)$$

Burada n_A^0 atomun gövdəsinin müsbət yüküdür. C atomu üçün $n_A^0(C) = 4$, O atomu üçün $n_A^0(O) = 4$, H atomu üçün $n_A^0(H) = 1$ götürülmüşdür. i-üzrə cəmləmə elektron tərəfindən tutulmuş molekulyar orbitallar üzrə aparılır. n_i -ci molekulyar orbitaldakı elektronların sayıdır. (15) düsturu əsasında C_6OH_6 və $C_6O_{10}H_6$ molekullarında atomların effektiv yükləri hesablanmış və molekulyar diagramlar qurulmuşdur (şək. 2-3).



Şəkil 2. Fenol molekulunun molekulyar diaqramı.



Şəkil 3. Ozonlaşmış fenol molekulunun molekulyar diaqramı

ƏDƏBİYYAT

1. Two-center overlap integrals over Slater type orbitals. //J. Math Chem (2009) 45:884–890.
2. Guseinov I.I., Mamedov B.A. Unified treatment of overlap integrals with integer and noninteger n Slater-type orbitals using translational and rotational transformations for spherical harmonics.// Canadian Journal of Physics, 82(2004)205-211. Орлов В.А. Озонирование воды. М.: Стройиздат. 1984. 89с.
3. Федоров А.С., Сорокин П.Б. и др. Моделирование свойств электронной структуры ряда углеродных и не углеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами. Новосибирск. 2006. pp. 3-7.
4. Paşayev F.H., Həsənov A.Q., Quliyeva V.F. Sleyter funksiyalarının eksponensial parametrlərinin Sleyter qaydaları və Besis düsturları ilə kompüterdə hesablanması. // SDU-nun xəbərləri. Cild 12. 2012. №2. S. 23-27.
5. Paşayev F., Həsənov A. Atom və molekul fizikasında riyazi metodlar. Bakı. 2013. 124с.
6. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов на/Д: Феникс. 2010. 560 с.
7. Pashaev F.G.. Use of Filter-Steinborn B and Guseinov Q_{ns}^q auxiliary functions in evaluation of
8. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика. Л.: Химия. 1986. 225с.

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ФЕНОЛА И ОЗОНИРОВАННОГО ФЕНОЛА

Ф.Г.Пашаев, А.Г.Гасанов, Али Тофик Махмуд, В.Ф.Гулиева

В работе исследована электронная структура молекул фенола и озонида фенола в базисе слейтеровских функций. Расчеты проведены полуэмпирическим методом Вольфсберга – Гельмгольца. В качестве базисных функций использованы $2s$ -, $2p_x$ - ,

2Py- и 2Pz- Слейтеровские атомные орбитали атомов C и O и 1s – орбиталей атомов H. Найдены аналитические выражения молекулярных орбиталей, вычислены орбитальные энергии, потенциал ионизации и эффективные заряды атомов молекул C_6OH_6 и $C_6O_{10}H_6$. Построены молекулярные диаграммы.

Ключевые слова: квантовомеханические вычисления, атомные орбитали, молекулярные орбитали, слейтеровские функции.

QUANTUM-MECHANICAL STUDY INTO ELECTRONIC STRUCTURE OF PHENOL AND OZONID PHENOL MOLECULES

F.G.Pashaev, A.G.Hasanov, Ali Tawfik Mahmood, V.F.Gulieva

Electronic structure of phenol and ozonid phenol molecules has been examined to comply with Slater function. Calculations have been based on semiempirical Wolfsberg–Helmholz method. As atomic orbitals, there have been used 2s - , 2P_x - , 2Py – and 2Pz – Slater atomic orbitals C, O and 1s – orbitals of H atoms. Analytical expressions of molecular orbitals have been identified, numerical values of orbital energies, potential ionization and effective charge of atoms of C_6OH_6 and $C_6O_{10}H_6$ molecules calculated. Molecular diagrams designed.

Keywords: quantum-mechanical calculations, atomic orbitals, molecular orbitals, Slater functions.

Redaksiyaya daxil olub 18.09.2013.