

УДК 539.21

Ніколаєнко Т. Ю.¹, к.ф.-м.н.

Визначення дипольних моментів ковалентних зв'язків за допомогою CLPO-аналізу

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13,
e-mail: ¹tim_mail@ukr.net

T. Yu. Nikolaienko¹, Ph.D.

Determination of the covalent bond dipole moments with CLPO analysis

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: ¹tim_mail@ukr.net

На основі методики локалізації орбіталей, яка забезпечує якнайточнішу апроксимацію зведеної одноелектронної матриці густини електронної підсистеми молекули, запропоновано модель розділення дипольного моменту молекули на адитивні складові, визначені в CLPO-базисі. З використанням запропонованої моделі визначено внески до загального дипольного моменту молекули від її ковалентних зв'язків та неподілених електронних пар атомів. Використовуючи набори з 11410 різних електронейтральних 12-атомних молекул та з 613 конформерів молекули 2'-дезокситидин-5'-монофосфату, показано, що похибка апроксимації модуля загального дипольного моменту молекули сумою локалізованих складових, визначених в рамках запропонованої моделі, складає близько 10%, а характерні значення кута між вектором дипольного моменту та його апроксимованим значенням складають 5,5°.

Ключові слова: локалізовані орбіталі, CLPO-аналіз, дипольний момент, конформація.

Basing on the orbitals localization method which provides the most accurate (in a Frobenius norm sense) approximation for the reduced one-particle density matrix of the molecule, the model is proposed for partitioning the dipole moment of the molecule into additive contributions, defined in CLPO basis. By augmenting the proposed model with the Ruedenberg scheme for partitioning the nuclear contribution to the dipole moment, the contributions to the dipole moment associated with particular covalent bonds and lone pairs of the atoms were determined. Using the datasets composed of 11410 12-atomic molecules with zero total charge and the set of 613 conformations of electroneutral 2'-deoxycytidine-5'-monophosphate molecule, it has been found that the error in approximating the total dipole moment of the molecule by the sum of localized contributions, determined in the framework of the proposed model, is close to 10%, and is noticeably below the similar error when only the NPA charges are used to compute the approximate dipole moment. The typical angle between the true dipole moment vector and the dipole moment vector approximated with the proposed model is 5.5 deg.

Key Words: localized orbitals, CLPO-analysis, dipole moment, conformation.

Статтю представив акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

Використання локалізованих орбіталей є одним зі способів інтерпретації електронної структури молекул та їхніх комплексів в рамках уявлень про будову молекул як про сукупність атомів, з'єднаних ковалентними хімічними зв'язками. В основі такої інтерпретації лежить співвіднесення кожної з локалізованих орбіталей з певним атомом або ковалентним зв'язком, утвореним двома атомами. Завдяки цьому, при використанні локалізованих орбіталей $\varphi_i^{loc}(\vec{r})$ як базисних функцій для представлення зведеної одноелектронної матриці густини $\gamma(\vec{r}, \vec{r}')$, яка за

означенням пов'язана з N -частинковою хвильовою функцією $\Psi(\vec{r}, \vec{r}', \dots, \vec{r}_N)$ електронної підсистеми молекули як

$$\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = N \cdot \int \Psi^*(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \cdot \Psi(\vec{r}', \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1)$$

(підсумовування за усіма спіновими індексами опущено задля скорочення запису), стає можливим апроксимувати будь-яку фізичну властивість молекули, задану як сума

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N \hat{a}(\vec{r}_i) \quad (2)$$

одночастинкових квантово-механічних операторів \hat{a} , її "локалізованим" відповідником у вигляді суми

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i n_i A_i, \quad (3)$$

де

$$n_i = \int \varphi_i^{loc*}(\vec{r}) \cdot \gamma(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \varphi_i^{loc}(\vec{r}') \cdot d\vec{r} d\vec{r}', \quad (4)$$

є заселеністю i -ої орбіталі, а величина

$$A_i = \langle \varphi_i^{loc} | \hat{a} | \varphi_i^{loc} \rangle \quad (5)$$

є внеском i -ої орбіталі у розглядувану фізичну властивість молекули.

В даній роботі здійснюється оцінка точності апроксимації (3) для оператора

$$\hat{a} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} e Z_{\alpha} \vec{R}_{\alpha} - e \vec{r} \quad (6)$$

дипольного моменту молекули, де $e Z_{\alpha}$ і \vec{R}_{α} – відповідно, заряд і вектор координат α -го ядра молекули. При цьому для одержання локалізованих орбіталей застосовується метод CLPO [1], обособленістю якого є властивість якнайточнішої (за нормою Фробеніуса $\|\gamma - \gamma^{loc}\|^2$) апроксимації істинної зведеної одноелектронної матриці густини $\gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ (див. (1)) наближеним виразом

$$\gamma^{loc}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_i n_i \varphi_i^{loc}(\vec{r}) \varphi_i^{loc}(\vec{r}'), \quad (7)$$

побудованим із локалізованих орбіталей.

Матеріали і методи

Оцінка похибки апроксимації векторів дипольного моменту в рамках наближення (3) виконувалася для набору з 11410 електронейтральних 12-атомних молекул, що були взяті з бази PubChemQC [2] і склалися з атомів H, B, C, N, O, F, S, P, Al, As, Br, Cl, Ge, Se, Si, а також для набору з 613 конформерів молекули 2'-дезокситидин-5'-монофосфату [3]. У першому випадку використовували геометрії були додатково оптимізовані квантово-мезанічним методом B97-3с [4] теорії функціоналу густини з поправками, які дозволяють, зокрема, коректно описувати дисперсійну міжатомну взаємодію, з використанням програмного пакету ORCA версії

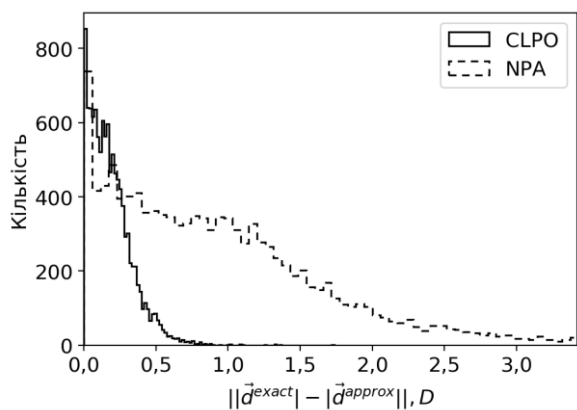
4.0.1 [5], а в другому випадку використовувалися одержані в роботі [3] геометрії, які були тримані у цій роботі в результаті оптимізації методом B3LYP/6-31G**.

Зведені одночастинкові матриці густини для всіх досліджуваних молекул одержували методом теорії збурень Мьоллера-Плессета 2-го порядку (MP2) з використанням набору базисних функцій Def2-TZVPP. Розрахунки проводили у пакеті Psi4 1.2.1 [6] без застосування FC-наближення, а одержувана матриця густини знаходилася з врахуванням релаксації орбіталей. Знайдені зведені одночастинкові матриці густини використовували для розрахунку істинних значень дипольних моментів досліджуваних молекул за формулами (3) і (5), використовуючи в останній орбіталі Льовдіна [7] замість локалізованих орбіталей.

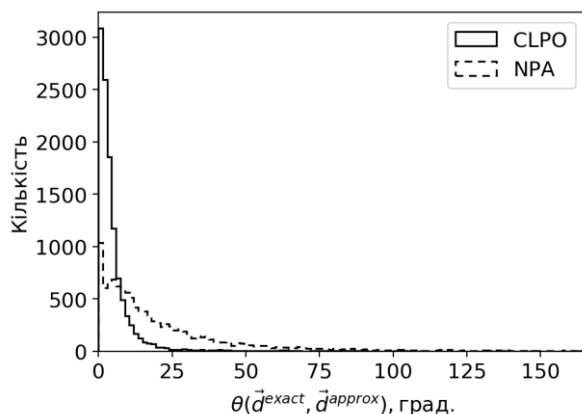
Локалізація орбіталей методом CLPO [1] проводилася у пакеті JANPA і з допомогою цього ж пакету розраховували внески кожної з локалізованих орбіталей до апроксимованого значення дипольного моменту за формулою (5). При цьому внесок заряду ядра кожного з атомів поділявся між локалізованими ЛНО-орбіталями цього атома аналогічно до схеми Руденберга [8], тим самим забезпечуючи електронейтральність окремо кожної із підсистем, складених з локалізованих орбіталей та асоційованих з ними частин заряду ядер. Істотно, що за такого підходу та частина заряду ядра атома, що не була асоційована з жодною з локалізованих орбіталей (а отже, дає внесок в дипольний момент як від точкового заряду, розміщеного на атомі), дорівнює NPA-заряду цього атома.

Результати та обговорення

Як величини, що характеризують відмінність між істинним \vec{d}^{exact} значенням дипольного моменту кожної з молекул (або її конформації) та його значенням \vec{d}^{approx} , розрахованим як сума (3) внесків (5) кожної з локалізованих орбіталей, використовували модуль $\left| \vec{d}^{exact} - \vec{d}^{approx} \right|$ різниці абсолютних величин $\left| \vec{d}^{exact} \right|$ та $\left| \vec{d}^{approx} \right|$ цих векторів, а також – кут $\theta(\vec{d}^{exact}, \vec{d}^{approx})$ між ними. Статистичні розподіли кожної з цих характеристик для набору з 11410 електронейтральних 12-атомних молекул представлені на рис. 1. На цьому ж рисунку для порівняння представлено аналогічні розподіли



a



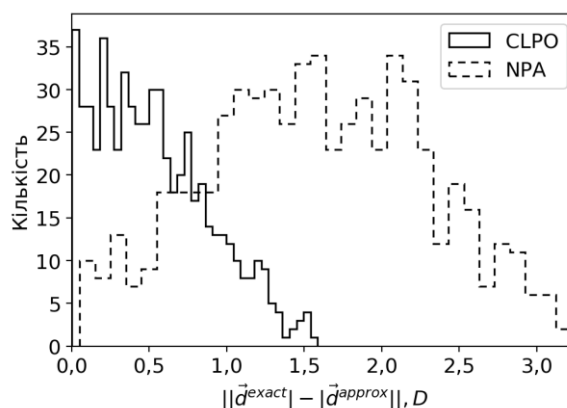
б

Рис. 1. Розподіл похибки апроксимації модуля дипольного моменту 12-атомних молекул (*a*) та кута між істинним \vec{d}^{exact} та апроксимованим \vec{d}^{approx} векторами дипольного моменту (*б*) при використанні моделей локалізованих CLPO-диполів та NPA-зарядів, розміщених на атомах.

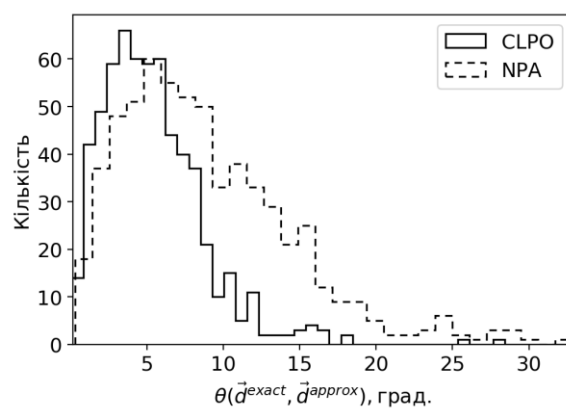
для випадку, коли вектор дипольного моменту апроксимувався системою точкових зарядів, розташованих на ядрах атомів. Величини зарядів при цьому розраховували методом NPA. Таким чином, різниця між модельними значеннями дипольного моменту в двох випадках, представлених на рис. 1, зводилася до внеску в дипольний момент від ковалентних зв'язків та неподілених електронних пар атомів.

Аналогічні результати для набору з 613 конформерів молекули 2'-дезокситидин-5'-монофосфату представлено на рис. 2.

При апроксимації дипольного моменту сумою внесків, обчислених у базисі CLPO, середнє значення модуля $\left\| \vec{d}^{exact} - \vec{d}^{approx} \right\|$ склало 0,19 D для дослідженого набору 12-атомних молекул та 0,53 D для конформерів 2'-



a



б

Рис. 2. Розподіл похибки апроксимації модуля дипольного моменту конформерів молекули 2'-дезокситидин-5'-монофосфату (*a*) та кута між істинним \vec{d}^{exact} та апроксимованим \vec{d}^{approx} векторами дипольного моменту (*б*) при використанні моделей локалізованих CLPO-диполів та NPA-зарядів, розміщених на атомах.

дезокситидин-5'-монофосфату. Аналогічні значення при використанні для апроксимації лише системи точкових NPA-зарядів склали 0,94 D та 1,59 D відповідно. Зважаючи на те, що середнє значення модуля дипольного моменту у досліджених 12-атомних молекул складало 2,84 D, а у конформерів 6,46 D, можна стверджувати, що врахування внеску ковалентних зв'язків та неподілених електронних пар, здійснене при використанні базису CLPO, істотно знижує похибку апроксимації модуля дипольного моменту. Врахування цих внесків знижує і середнє значення кута між істинним і апроксимованим векторами дипольного моменту: з 23,2° до 5,4° у випадку дослідженого набору 12-атомних молекул та з 9,1° до 5,4° у випадку конформерів 2'-дезокситидин-5'-монофосфату.

Висновки

Представлення зведеної одночастинкової матриці густини електронної підсистеми молекули в базисі локалізованих орбіталей, знайдених за методом CLPO, дає змогу представити вектор дипольного моменту

молекули як суму внесків від NPA-зарядів атомів, неподілених електронних пар атомів та двоатомних ковалентних зв'язків. Характерна величина похибка такого представлення складає 10% для модуля дипольного моменту і $5,5^\circ$ для кута між його істинним і апроксимованим векторами.

Список використаних джерел

1. Nikolaienko T. Yu. Localized orbitals for optimal decomposition of molecular properties / T. Yu. Nikolaienko, L. A. Bulavin // *Int J Quantum Chem.* – 2019. – Vol. 119. – e25798.
2. Nakata M. PubChemQC project: A large-scale first-principles electronic structure database for data-driven chemistry/ M. Nakata, T. Shimazaki // *Journal of chemical information and modeling.* – 2017. – Vol. 57. – p. 1300–1308.
3. Ніколаєнко Т.Ю. Квантово-механічний конформаційний аналіз молекули 2'-дезокситидилової кислоти – структурної ланки ДНК / Т.Ю.Ніколаєнко, Д.М.Говорун.// *Доповіді Національної академії наук України.* – 2010. – №9. – С. 173 - 184
4. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method / J.G.Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen [et al] // *The Journal of Chemical Physics.* – 2018. – Vol. 148. – p. 064104-1 – 064104-13.
5. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 / F. Neese // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* – 2018. – Vol. 8. – p. e1327.
6. Psi4 1.1: An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability / R. M. Parrish, L. A. Burns, D. G. A. Smith, [et al] // *J. Chem. Theory Comput.* – 2017. – Vol. 13. – p. 3185–3197.
7. Löwdin. P. O. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction / P. O. Löwdin. // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 97. – p. 1474–1489
8. Ruedenberg K. The physical nature of the chemical bond / K. Ruedenberg,. *Reviews of Modern Physics.* – 1962. – Vol. 34. – p. 326 – 376.

References

1. NIKOLAIENKO, T. YU. & BULAVIN, L.A. (2019) Localized orbitals for optimal decomposition of molecular properties, *Int J Quantum Chem.*, 119, e25798.
2. NAKATA, M., & SHIMAZAKI T.(2017) PubChemQC project: A large-scale first-principles electronic structure database for data-driven chemistry, *Journal of chemical information and modeling*, 57, 1300–1308.
3. NIKOLAIENKO, T.YU & HOVORUN, D.M. (2010) Qantum-mechanical conformational analysis of 2'-deoxycytidilic acid molecule – the DNA structural unit, *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, N1, 7-13.
4. BRANDENBURG, J. G., BANNWARTH, C., HANSEN, A., & GRIMME, S. (2018). B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. *The Journal of chemical physics*, 148(6), 064104.
5. NEESE, F. (2018) Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8, e1327.
6. PARRISH, R. M., BURNS, L. A., SMITH, D. G., SIMMONETT, A. C., DEPRINCE III, A. E., HOHENSTEIN, E. G., ... & GONTHIER, J. F. (2017). Psi4 1.1: An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability. *Journal of chemical theory and computation*, 13(7), 3185-3197.
7. LÖWDIN. P. O. (1955) Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, 97, 1474–1489.
8. RUEDENBERG K. (1962) The physical nature of the chemical bond. *Reviews of Modern Physics*, 34, 326 – 3767.

Надійшла до редколегії 14.06.18