

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
Кафедра квантовой химии

## *Компьютерное моделирование процессов нанотехнологий.*

Лекция 8. Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие.  
Деформационная электронная плотность

Цирельсон В.Г. «Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие».

*Москва 2007 г.*

## Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие

### Деформационная электронная плотность

При сближении атомов проявляются след. взаимодействия:

- Каждый атом ориентируется таким образом, что действующая на него электростатическая сила, оказывается направленной в сторону соседних атомов, создающих электрическое поле.

#### Причины:

- *электростатическое взаимодействие* сферических атомов,
- *поляризацонное* и
- *дисперсионное взаимодействия.*

Последние два эффекта вызывают также

□ *гибридизацию орбиталей* и

□ *промотирование атома* в некоторое валентное состояние.

При сближении атомов на расстояние менее  $7\text{\AA}$ , начинают проявляться квантово-механические эффекты:

- *интерференция волновых функций,*
- *делокализация электронов* по всей молекуле и
- *обмен.*

Деформационная электронная плотность  $\delta\rho(r)$  позволяет представить, как изменилось электронное распределение при образовании молекулы из атомов.

$$\delta\rho(r) = \rho_{\text{мол}}(r) - \sum_{\text{F}} \rho_{\text{A}}(r),$$

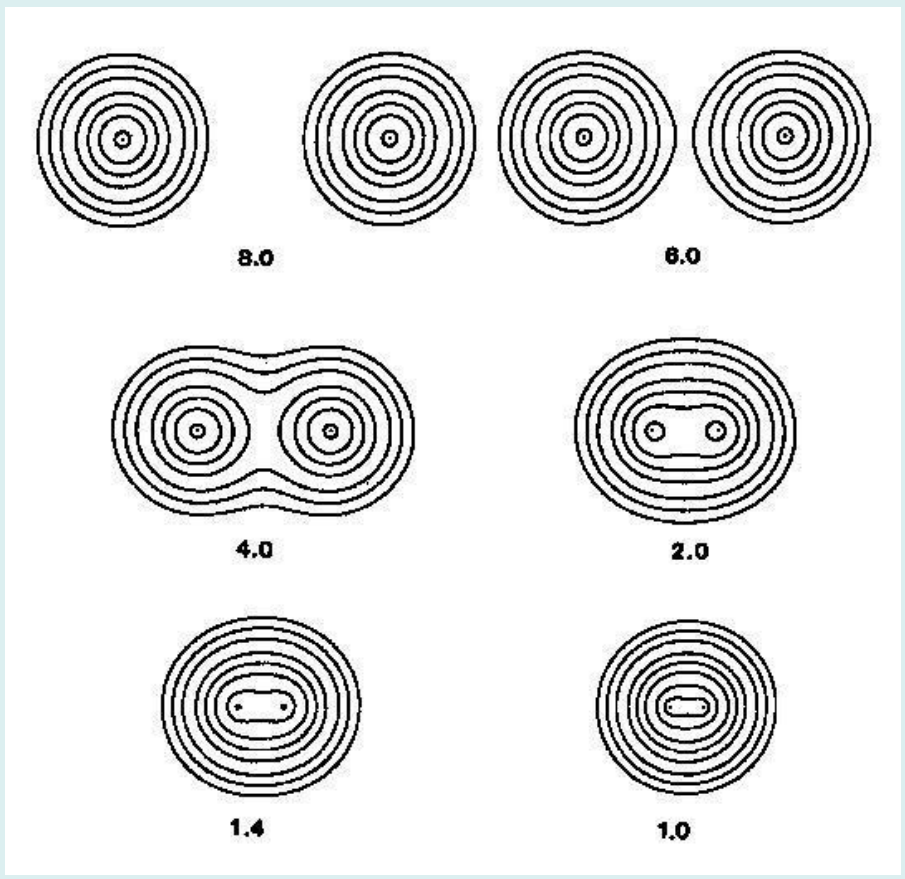
$\rho_{\text{мол}}$  - ЭП молекулы,  $\sum_{\text{A}} \rho_{\text{A}} = \rho_{\text{пром}}$  - сумма ЭП свободных атомов (промолекула): ядра в промолекуле расположены там же, где и ядра в реальной молекуле).

Единственного определения промолекулы нет. Простейший способ ее выбора -  $\rho_{\text{пром}}$  есть совокупность атомов со сферически усредненными ЭП. В этом случае  $\delta\rho$  называется стандартной деформационной ЭП.

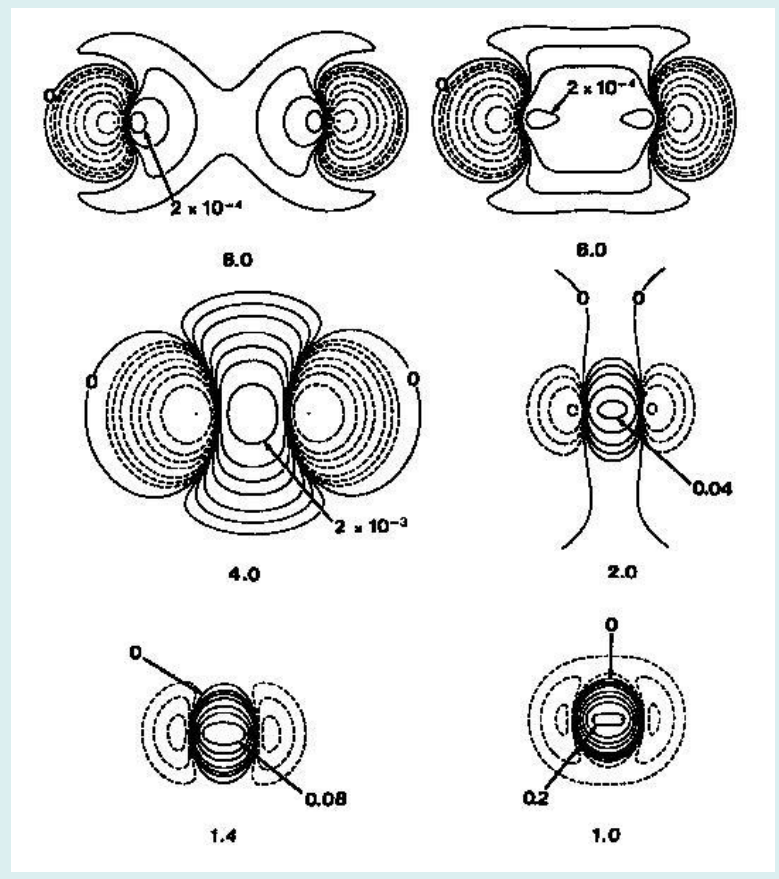
*Независимо от определения, промолекула является лишь удобным вспомогательным модельным понятием: ее нельзя описать детерминантом из атомных волновых функций, для нее также несправедливы теоремы вириала и Гельмана-Фейнмана, а также принцип Паули и т. д.*

Какая химическая информация содержится в деформационной электронной плотности?

Полная (а) и деформационная (б) электронные плотности молекулы водорода при разных межъядерных расстояниях. Равновесное межъядерное расстояние равно 1,4 атомных единиц длины. Здесь и далее непрерывные линии соединяют точки с избыточной по отношению к суперпозиции сферических атомов электронной плотностью, а прерывистые - с недостаточной электронной плотностью.



а



б

Атомы входят в молекулу как свободные и, в принципе, каждый из них должен находиться в низшем энергетическом (основном) состоянии.

Электронная волновая функция такого атома может быть:

1) *пространственно невырожденной* - можно указать, какие АО заселены электронами (атомы H, Li, N, ...)

2) *n-кратно пространственно вырожденной*, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Вырождение имеет место в атомах, имеющих частично заполненную электронами p-подоболочку (атомы B, C, O, F;  $n=3$ ). ЭП этих атомов в основном состоянии несферично, однако экспериментально определить, какие именно p-орбитали заняты электронами, невозможно. Поэтому состояние таких атомов есть линейная комбинация «чистых» основных состояний с одинаковой энергией, но с различным размещением электронов на вырожденных АО. ЭП таких атомов в молекуле следует рассматривать как статистическое среднее ЭП «чистых» состояний.

Пример. Свободный атом С имеет три электронные конфигурации с одинаковой энергией:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^0$ ,  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^0(2p_y)^1(2p_z)^1$  и  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^0(2p_z)^1$ . Усредненная электронная конфигурация атома углерода следующая:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^{2/3}(2p_y)^{2/3}(2p_z)^{2/3}$ .

*Заселенности АО в «усредненном» атоме могут быть нецелочисленными!*

Для стандартной деформационной плотности снимается вопрос выбора ориентации АО для атомов в том или ином валентном состоянии.

Важно: классическая электростатическая энергия взаимодействия сферических атомов (кроме атомов Н) отрицательна; таким образом, силы, действующие на ядра в промолекуле, связывающие и промолекула всегда стабильна относительно атомов, удаленных на бесконечность.

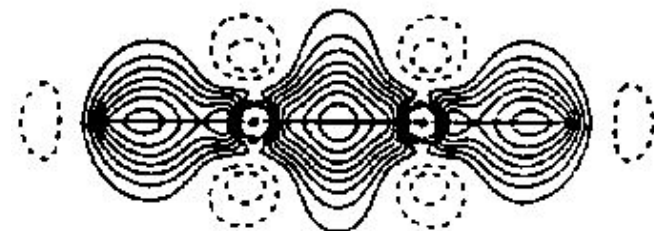
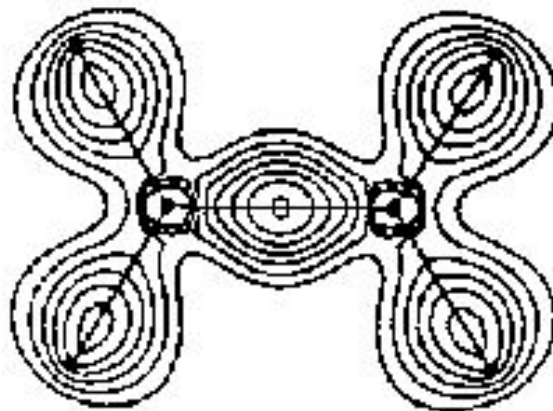
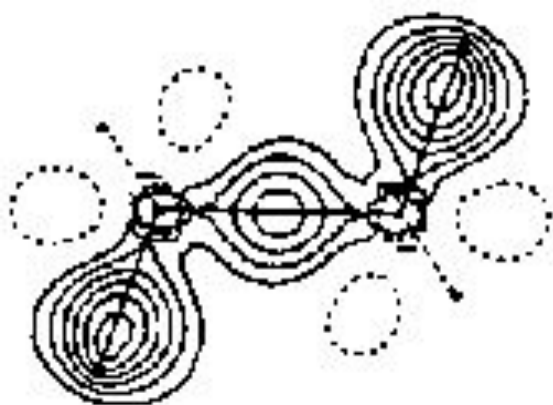
*Стандартная деформационная ЭП характеризует полное (внутри- и межатомное) перераспределение электронов.*

Величины положительных максимумов и отрицательных минимумов в областях  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей на стандартных картах деформационной ЭП зависят от соотношения величин эффектов *перекрывания* атомных (сферических) электронных облаков и *квантово-механических эффектов интерференции* волновых функций, *электронной делокализации и обмена*.

Важное влияние на характер распределения ЭП оказывают также узлы волновых функций. По мере увеличения главного квантового числа (и, следовательно - числа узлов) у  $\sigma$ -орбиталей требование ортогональности перекрывающихся волновых функций в совокупности с принципом Паули снижает величину  $\sigma$ -плотности электронов в межъядерном пространстве.

В то же время, возрастает роль ЭП, связанной с  $\pi$ -,  $\delta$ - и т. д. орбиталями, которые создают стабилизирующее электрическое поле на ядрах. Из-за этого ковалентная связь с участием атомов C, N, O, F более прочна, чем с участием атомов Si, P, S, Cl.

# Деформационные плотности ординарных, двойных и тройных связей С - С



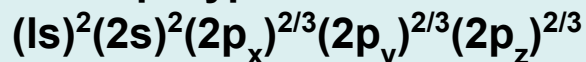
Этан  $C_2H_6$

Этилен  $C_2H_4$

Ацетилен

$C_2H_2$

Электронная конфигурация атома С в промолекуле (стандартная ДЭП):



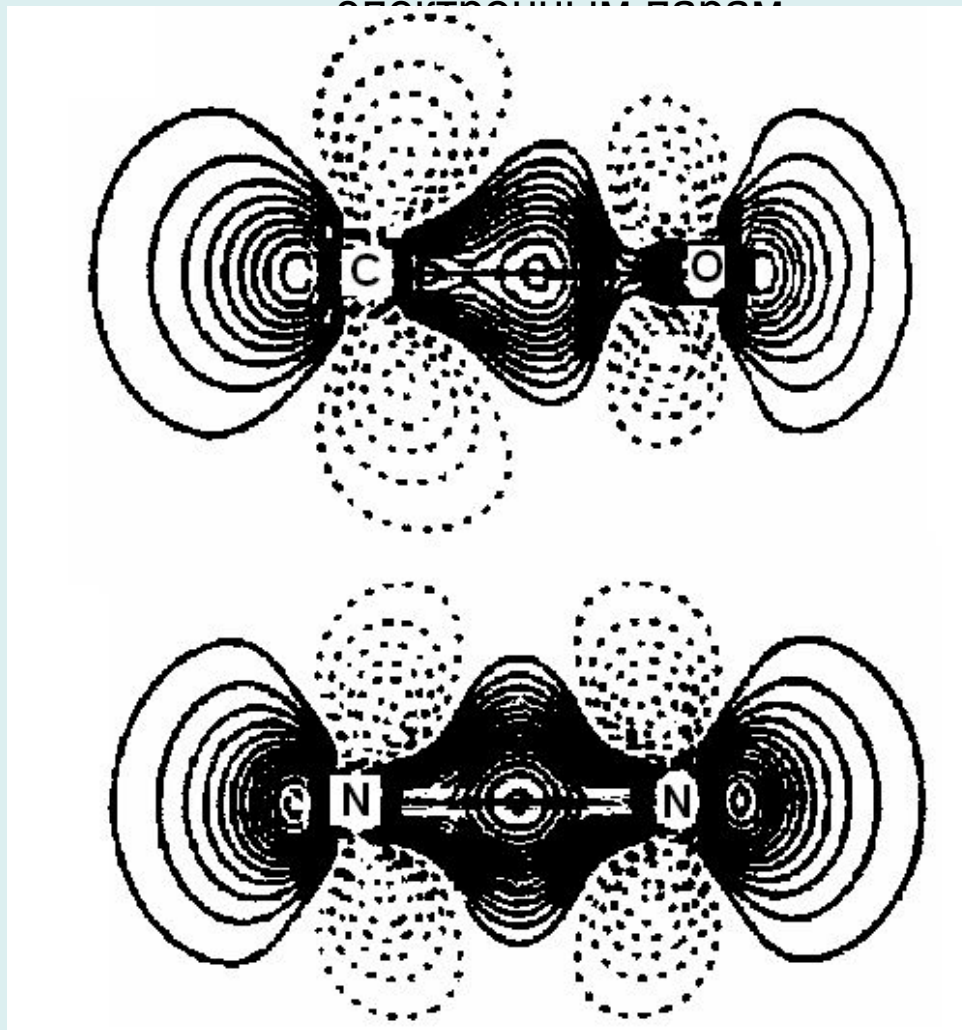
Анализ карт деформационной ЭП приводит к след. выводам.

Электроны концентрируются там, где в молекуле имеет место конструктивная интерференция АО. В районе занятых электронами разрыхляющих МО и близ узловых поверхностей МО ЭП уменьшается по сравнению с суперпозицией атомов. На хорошо локализованных несвязывающих МО, например, МО, описывающих неподделенные электронные пары, и в некоторых областях разрыхляющих МО, полностью занятых электронами, ЭП также возрастает.



## Стандартная деформационная электронная плотность в тройных связях:

пики электронной плотности удлинены в направлении, перпендикулярном линии связи. Позади положений ядер видны пики, отвечающие неподеленным



При взаимодействии атомов разного сорта ЭП смещается к более электроотрицательному атому (полярная ковалентная связь).

# Составляющие деформационной электронной плотности молекулы N<sub>2</sub>

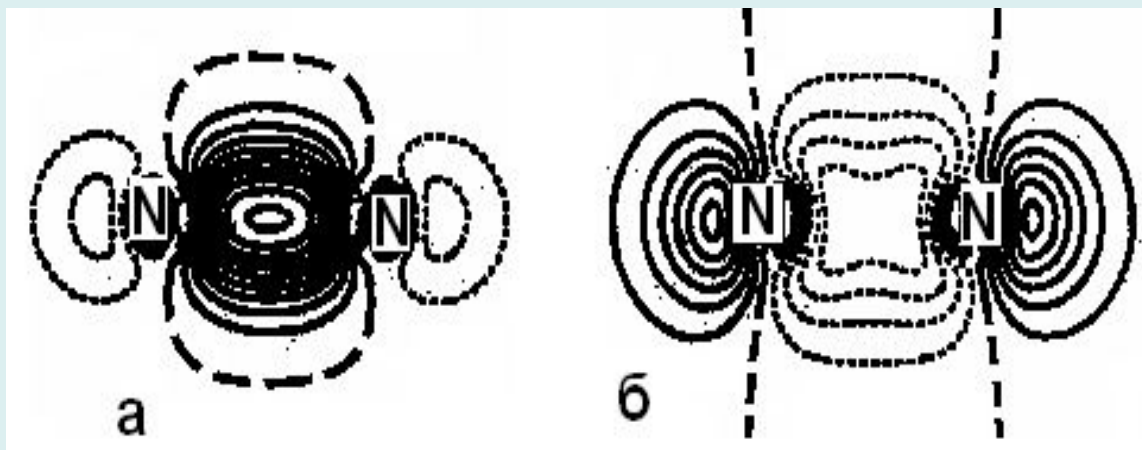
## связанные с $\sigma$ -взаимодействием:

а - двухэлектронный вклад

$$[(\rho_{\text{МО}}(3\sigma_{g,u}) - \Sigma \rho_{\text{АО}}(2p_{x,y}))];$$

б - восьмиэлектронный вклад (остов и неподеленные электронные пары)

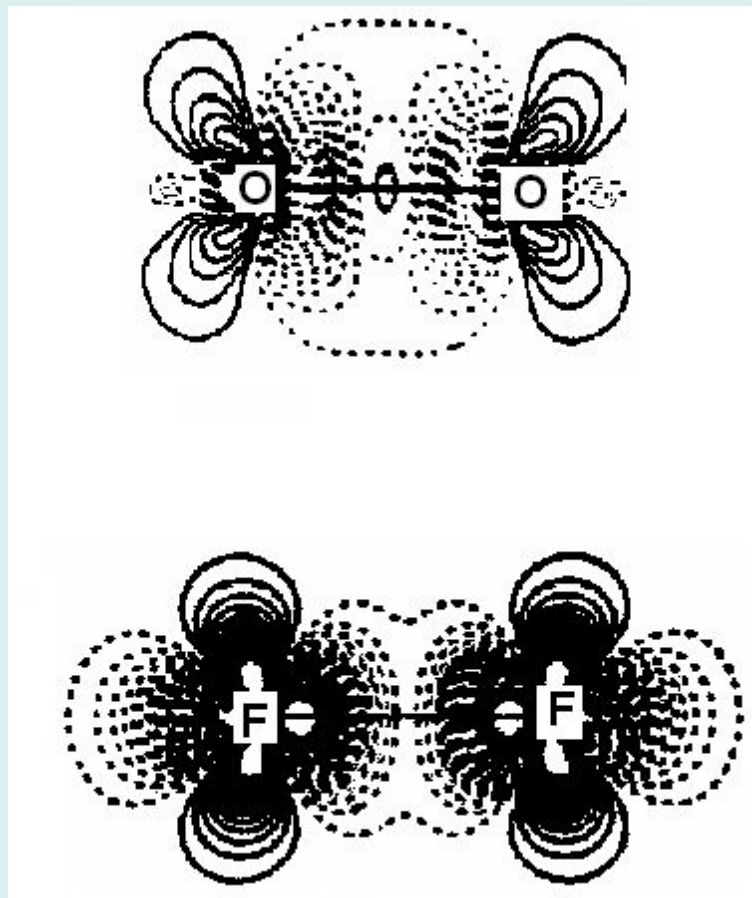
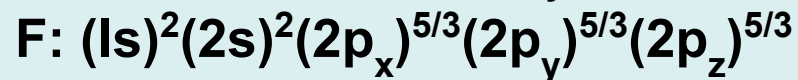
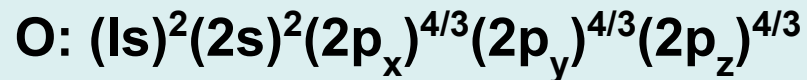
$$[(\rho_{\text{МО}}(1\sigma_{g,u}, 2\sigma_{g,u}) - \Sigma \rho_{\text{АО}}(1s, 2s))].$$



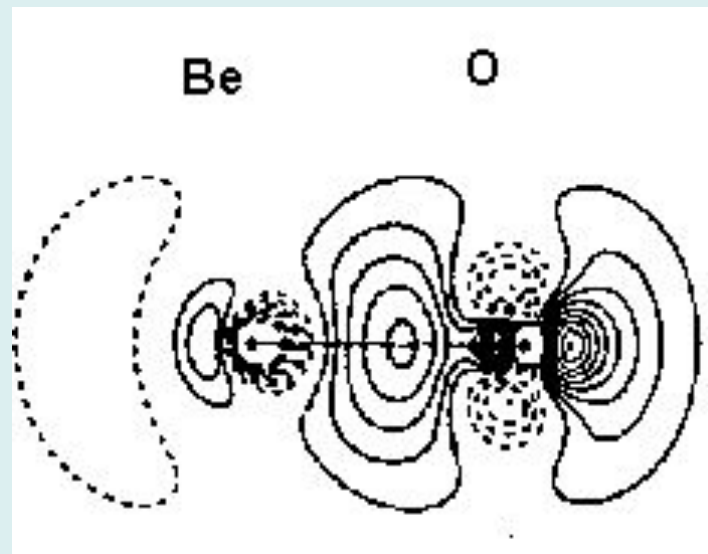
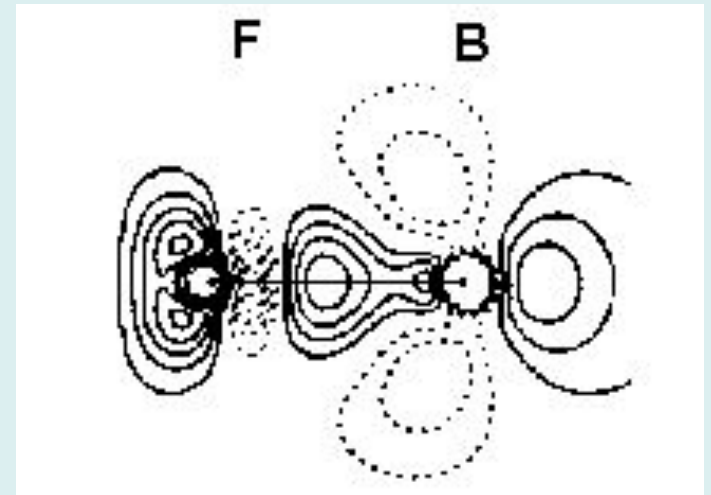
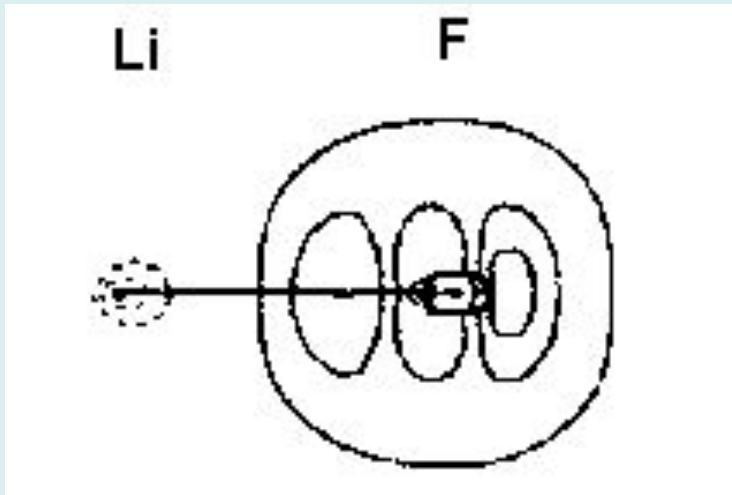
Интервал между изолиниями  $0.27 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ . 10

Стандартная деформационная электронная плотность в ординарной ( $F_2$ ) и двойной ( $O_2$ ) связях, образованных атомами с более чем наполовину заполненными электронными оболочками.

Электронные конфигурации атомов в молекуле:



# Деформационная электронная плотность ионных и полярных связей



Хорошо видно удлинение пика ДЭП, отвечающее участию  $\pi$ -АО в образовании двойной связи  $\text{Be}=\text{O}$

## Силовой и энергетический аспекты описания химической связи

Гамильтониан молекулы  $H$  состоит из членов, описывающих кинетические  $T$  и потенциальные энергии  $V$  электронов и ядер. Два подхода к описанию взаимодействий в молекулах – силовой или электростатический (binding) и энергетический (bonding).

**Электростатический подход** - объяснение химической связи через кулоновские силы, действующие в молекулах (межэлектронные взаимодействия удовлетворяют принципу Паули!).

**Энергетический подход** - объяснение природы химической связи через анализ изменений кинетической и потенциальной энергий. Оба подхода являются взаимодополняющими и опираются на две важные теоремы.

1) **Теорема Гельмана-Фейнмана:** для точной и хартри-фоковской волновой функции справедливо соотношение

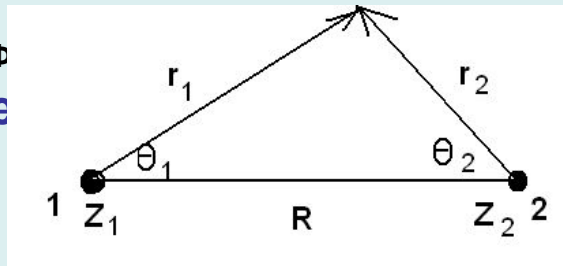
$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi dV$$

Если  $\lambda = R_a$  - ядерные координаты [ $V = V(R_a)$ ], то для ядра  $a$  молекулы имеем:

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}} = -Z_a \int \rho(\vec{r}) \frac{(\vec{R}_a - \vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|^3} dV + \sum_{\beta (\neq a)} Z_\alpha Z_\beta \frac{\vec{R}_a - \vec{R}_\beta}{R_{\alpha\beta}^3},$$

$\partial E / \partial R_a = -\partial V / \partial R_a$  - сила, действующая на ядро  $a$  в молекуле.

**Вывод:** силу, действующую на ядро  $a$ , можно рассматривать классически как сумму электростатического взаимодействия ядра  $a$  с электронной плотностью  $\rho$  и с другими ядрами. Поэтому теорему Гельмана-Фейнмана называют также **электростатической теоремой**. В равновесных системах ( $R = R_e$ )  $F_a = F_{ГФ}$  обеспечивающую нулевые силы, можно выявить не... ской связи.



**Пример:** двухатомные гомоядерные молекулы. Функция

$$f(r) = \cos\theta_1 + \cos\theta_2$$

описывает проекцию на межъядерную ось кулоновской силы, действующей на ядро с зарядами  $Z$  со стороны одиночного

Силу  $F(R)$  можно записать через ЭП:

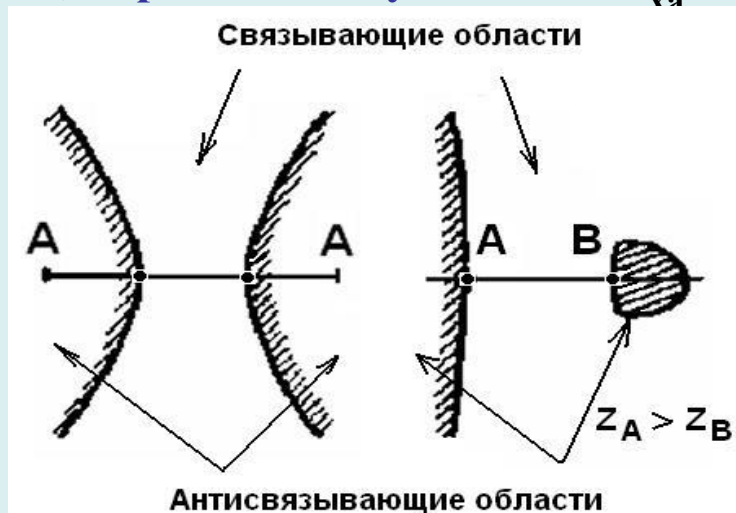
$$F(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(r) \rho(r) dV$$

В равновесии  $F(R_e)=0$ . Примем, что  $\rho(r)>0$  (знак электронного заряда игнорируем): знак подинтегрального выражения в  $F(R)$  в каждой точке  $r$  определяется знаком  $f(r)$  в т. г.

$f(r)>0$  уменьшает значение  $F$  («связывает» ядра) - *связывающие области*;

$f(r)<0$  увеличивает значение  $F$  - *антисвязывающие области*.

**Вывод:** пространство молекулы можно разделить на связывающую область, в которой ЭП создает электростатические силы, действующие на ядра по направлению друг к другу, и на антисвязывающую область, в которой силы, действующие на ядра, стремятся их раздвинуть. Граничная поверхность, разделяющая эти области, определяется условием:  $F_{\text{ва}} = F_{\text{xb}}$ .



Для стабильности молекулы необходимо, чтобы ЭП в связывающей области при  $R=R_e$  создавала силы, компенсирующие отталкивание ядер и действие на ядра ЭП в антисвязывающих областях. Таким образом, стабильность молекул обеспечивается тонким балансом сил, действующих на ядра. Соответствующее распределение ЭП характеризуется картами ДЭП.

Силы, действующие на ядра, зависят от числа валентных электронов, т.е. от характеристик волновых функций, описывающих эти электроны: квантовых чисел  $n, l, m$ . Поэтому можно рассчитывать силы и для отдельных МО: это позволяет охарактеризовать их вклад в связывание.

### Силовой подход непригоден:

- для рассмотрения метастабильных состояний, энергия которых выше энергии отдельных атомов: значение силы, действующей на ядро, и в этом случае может быть равным нулю.
- На вершине энергетического барьера химической реакции, разделяющего исходные и конечные продукты, сила также равна нулю.

Теорема Гельмана-Фейнмана *не может объяснить* возникновение химической связи, т.к. она не рассматривает изменения кинетической энергии при образовании связи. Перераспределение ЭП, однако, происходит таким образом, что минимизируется полная энергия. Чтобы описать этот процесс, необходимо привлечение иного, энергетического, подхода к анализу природы химической связи.



2) **Теорема вириала** устанавливает соотношение между энергией молекулы и ее кинетической и потенциальной компонентами. Плотности кинетической  $g(\mathbf{r})$  и потенциальной  $v(\mathbf{r})$  энергий и электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$  в системе с произвольной ядерной конфигурацией связаны соотношением:

$$v(\mathbf{r}) - \sum_a \mathbf{X}_a \cdot \mathbf{F}_a + 2g(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$$

,

$$v(\mathbf{r}) = v_{NN}(\mathbf{R}) + v_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + v_{ee}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R}_a - \text{координата ядра } a, \quad \mathbf{R} = (x, y, z),$$

$\mathbf{F}_a$  – сила, действующая на ядро  $a$ . Величина  $\sum_a \mathbf{X}_a \cdot \mathbf{F}_a$  – сумма произведений векторов сил на векторы направлений их действия – называется **вириалом сил**, действующих на ядра системы.

**Вириал** – скалярная величина, измеряемая в единицах энергии.

Интегрируя по всему пространству с учетом теоремы Остроградского-Гаусса, получаем для средних значений компонент полной энергии:

$$\mathbf{V} + 2\mathbf{G} = 0 \quad \text{или} \quad -\mathbf{V} = 2\mathbf{G}$$

Полная энергия системы равна сумме потенциальной и кинетической энергии  $\mathbf{E} = \mathbf{G} + \mathbf{V}$ , отсюда следует другое соотношение:

$$\mathbf{E} = -\mathbf{G}.$$

Эти выражения отражают содержание теоремы вириала и характеризуют систему в равновесии. Они справедливы как для молекулы, так и для атомов, из которых она образуется. Именно поэтому они полезны при анализе природы химической связи.

Рассмотрим образование молекулы. Для бесконечно удаленных атомов (состояние 1) и для стабильной молекулы (состояние 2) выполняются соотношения:

$$G_1 = -(1/2)V_1, \quad G_2 = -(1/2)V_2.$$

При образовании молекулы (0K):

$$\Delta G = G_1 - G_2 = -(1/2) \Delta V.$$

Соответствующее изменение полной энергии

$$\Delta E = \Delta G + \Delta V.$$

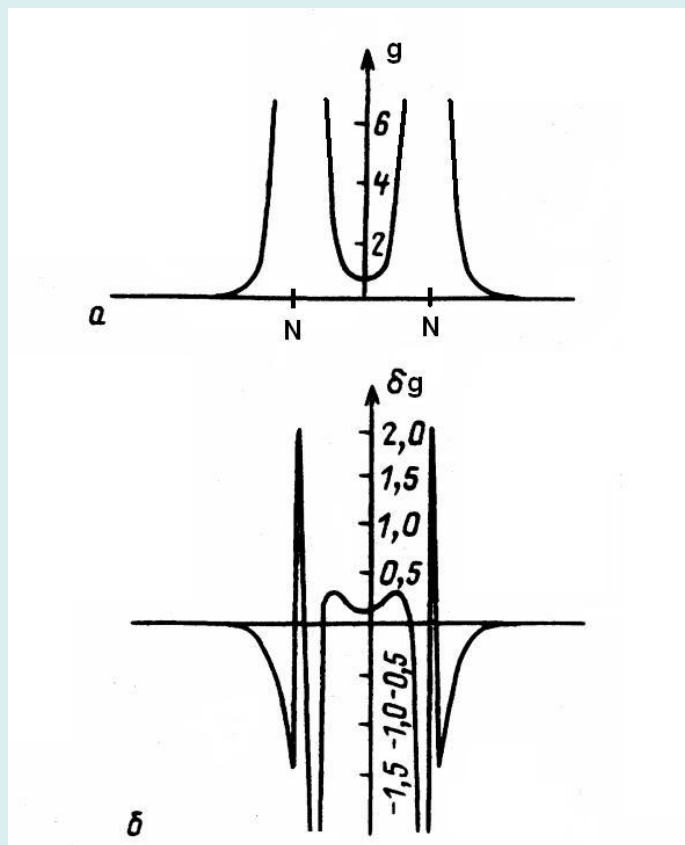
Используя теорему вириала, можно связать с изменением кинетической и потенциальной энергий:

$$\Delta E = \Delta G + \Delta V = -(1/2)\Delta V + \Delta V = (1/2)\Delta V,$$

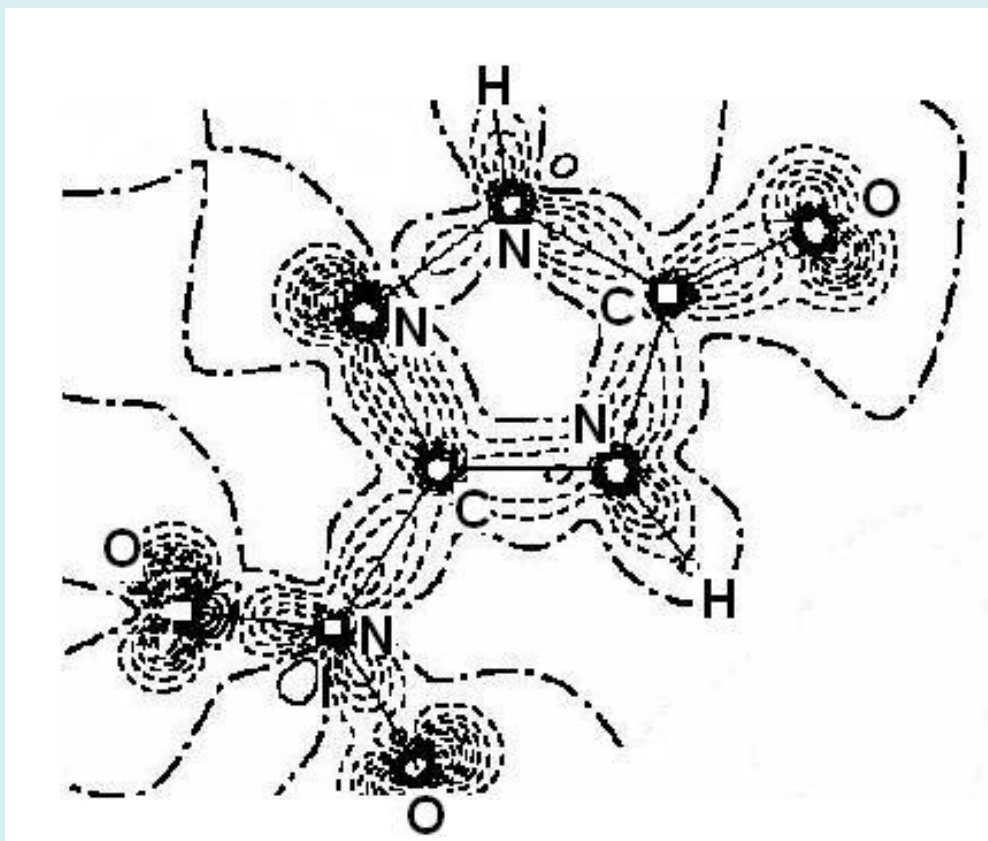
$$\Delta E = \Delta G + \Delta V = \Delta G - 2\Delta G = -\Delta G.$$

Вывод: изменение полной энергии имеет тот же знак, что и изменение потенциальной энергии. При образовании молекулы полная энергия понижается, это сопровождается понижением полной потенциальной энергии. Одновременно кинетическая энергия повышается, но ее соответствующее изменение вдвое меньше по величине ( $G > 0!$ ). Таков общий баланс изменений средних компонент энергии, сопровождающих образование молекулы. На этом фундаменте должен строиться дальнейший детальный анализ.

Распределение кинетической энергии  $g(r)$  вдоль оси молекулы  $N_2$  (а)  
и соответствующая разностная функция  $\delta g(r) = g(r)_{\text{МОЛ}} - g_{\text{АТОМ}}(r)$  (б)



Перераспределение плотности потенциальной энергии при образовании молекулы  $C_2N_4O_3H_2$ : прерывистые линии указывают области, в которых плотность потенциальной энергии в молекуле более отрицательна, чем в промолекуле



Распределение плотностей кинетической и потенциальной энергий электронов в общем случае имеет сложный характер.

Резюме: электростатические эффекты - первопричина образования химической связи из-за связывающих сил, действующих на ядра в молекуле. Конкретный тип образующейся химической связи, определяемый сортом и числом взаимодействующих атомов, формируется под контролем принципа Паули в результате квантово-механической интерференции электронных атомных облаков, которая может носить как конструктивный, так и деструктивный характер. Результирующее распределение ЭП отражает совокупность этих факторов и определяет энергетические особенности образовавшейся химической связи. Поэтому характеристики ЭП используются для идентификации химических связей.