

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

Компьютерное моделирование процессов нанотехнологий.

Лекция 4. Квантово-химическая трактовка решений одноэлектронных уравнений

Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. «Многоэлектронный атом».

Цирельсон В.Г. , Бобров М.Ф. «Квантовая химия молекул».

Москва 2007 г.

Методы вычислительной химия наноразмерных систем

**неэмпирическая
квантовая химия**

**молекулярная
механика**

**полуэмпирическая
квантовая химия**

**квантовая
статистическая
механика**

**молекулярная динамика
и метод Монте-Карло**

Квантово-химическая трактовка решений одноэлектронных уравнений

Физический смысл ХФ энергии орбиталей ε_i имеют: если удалить с орбитали χ_i один электрон (ионизировать атом), изменение энергии системы можно приближенно записать как

$$\Delta E \approx -\varepsilon_i = -\left[h_i + \sum_j^N \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \right]$$

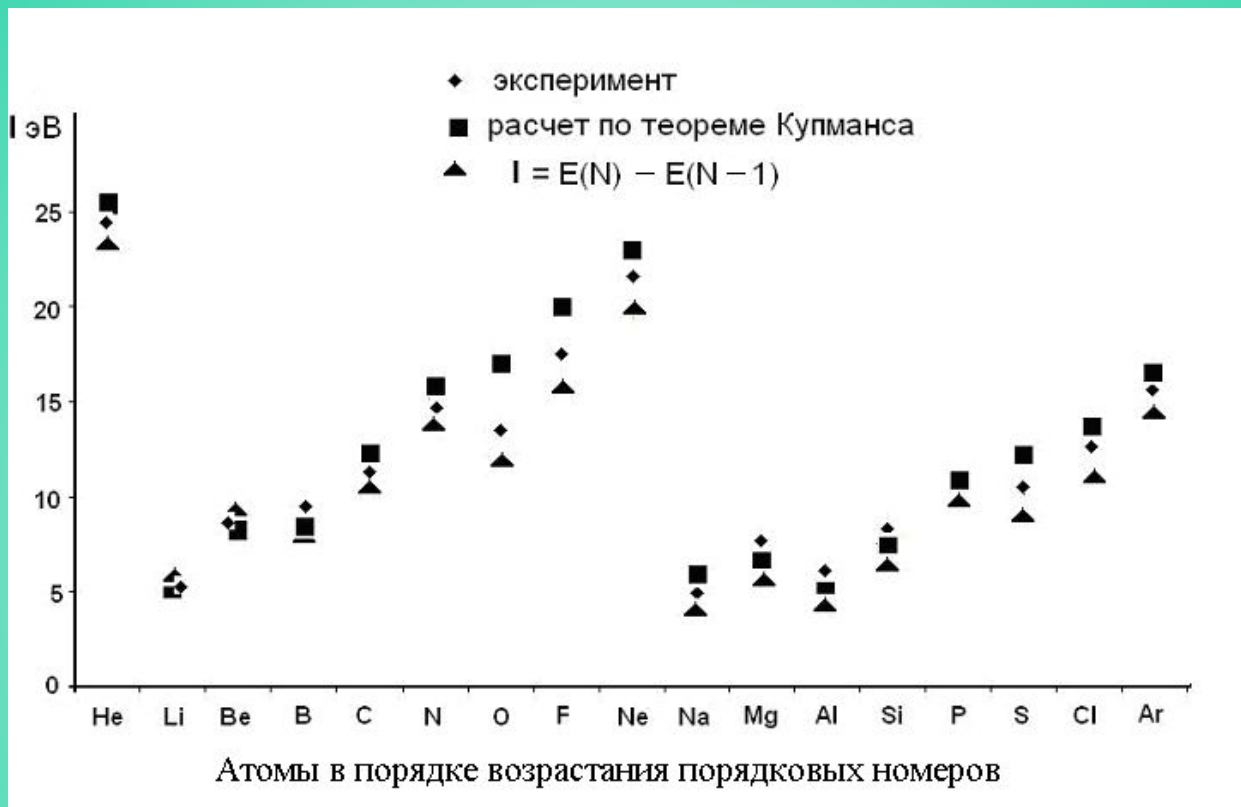
Этот результат называется *теоремой Купманса*. Орбитальные ХФ-энергии дают оценку потенциалов ионизации I - энергий, которые необходимо сообщить системе, чтобы удалить какой-либо из ее электронов, она характеризует прочности связи электрона данной орбитали с атомным остовом.

Первый потенциал ионизации I_1 описывает энергию отрыва электрона с высшей занятой атомной орбитали. При этом и исходный атом, и образовавшийся ион находятся в основных (невозбужденных) состояниях. Потенциалы ионизации I_2 , I_3 , I_4 и т.д. отвечают дальнейшим последовательным отрывам электронов от ионов,

$$I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots < I_N.$$

Пример: для атома С первые потенциалы ионизации с верхней занятой 2p-АО и глубинной 2s-АО составляют соответственно 11.26 и 20.0 эВ.

Зависимость потенциалов ионизации элементов от атомного номера



В пределах периода с увеличением атомного номера потенциалы ионизации возрастают. Исключения связаны с устойчивостью замкнутых оболочек

$$(I_{\text{O}} < I_{\text{N}}; I_{\text{Mg}} > I_{\text{Al}}) \text{ с максимальной мультиплетностью.}$$

Для экспериментального определения I применяют фотоэлектронную и рентгеноэлектронную спектроскопию.

Использование теоремы Купманса оправдано для молекул с жесткой структурой (для сопряженных углеводов и др.), не изменяющих свою геометрию при ионизации. Более точно потенциал ионизации следует вычислять как разность ХФ энергий атома (молекулы) с замкнутой оболочкой и образующегося иона:

Сродством к электрону A_x называют энергию, которая высвобождается при присоединении к нейтральному атому одного электрона.

$$A_1 = E(N+1) - E(N),$$

Сродство к электрону можно приближенно охарактеризовать энергией низшей свободной (виртуальной) АО.

Приравнивая нулю дифференциал функционала электронной энергии

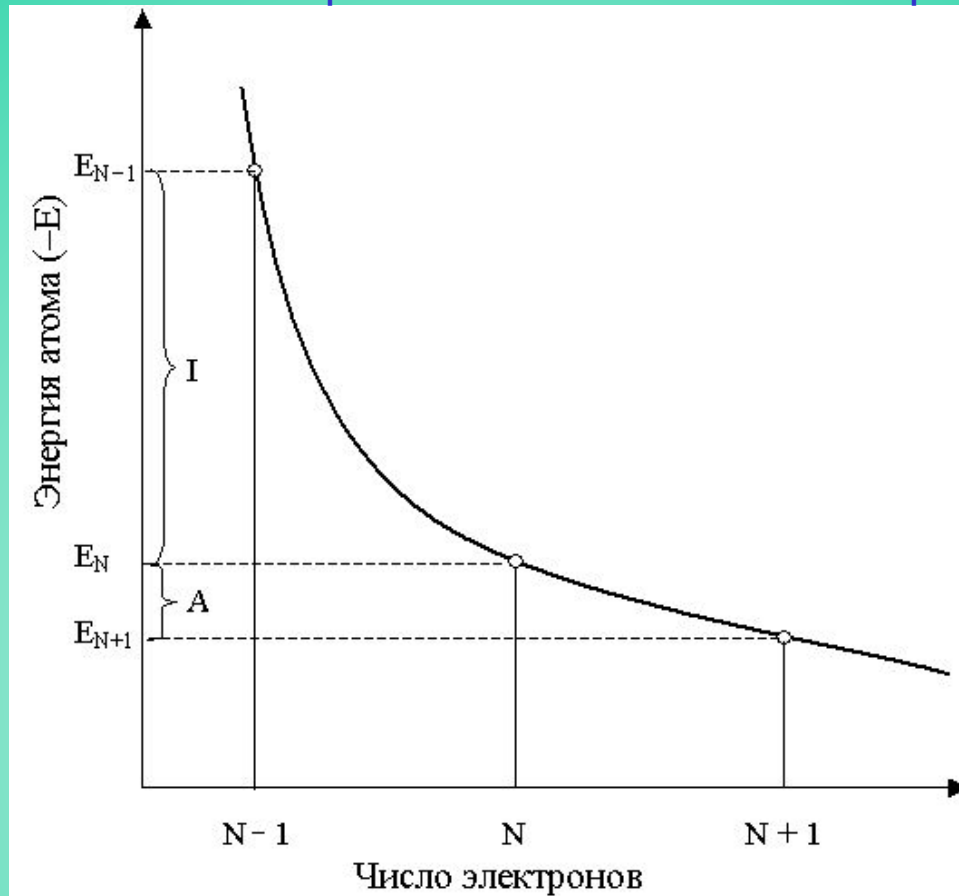
$$d\{E[\rho] - \mu N[\rho(\mathbf{r})]\}_{V_{\text{яд}} = \text{const}} = 0,$$

($N = \int \rho(\mathbf{r}) dv$), можно определить *электронный химический потенциал* μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{\text{яа}} = \text{const}}$$

При образовании химической системы из атомов химический потенциал выравнивается, при этом происходит переток электронов к атому с большим значением μ . По смыслу это совпадает с введенной Полингом *электроотрицательностью*.

Зависимость энергии атома от числа электронов



μ характеризует наклон кривой $E = E(N)$. Производная $\frac{\partial E}{\partial N}$ в конечно-разностном виде:

$$\mu \approx \frac{E(N+1) - E(N-1)}{(N+1) - (N-1)} = \frac{[E(N+1) - E(N)] + [E(N) - E(N-1)]}{2}$$

$$\mu \approx -\frac{I + A}{2}$$

Отсюда следует

Определенная таким образом величина

называется *абсолютной электроотрицательностью* (Parr, R. G. et al. 1978).

Пирсон (1983), действуя аналогичным образом, показал, что скорость изменения химического потенциала μ при изменении числа электронов N есть *абсолютная химическая жесткость*

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{\text{яд}} = \text{const}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{\text{яд}} = \text{const}} \approx \frac{I - A}{2}$$
$$\eta = (E_{\text{HCAO}} - E_{\text{B3AO}}),$$
$$\frac{1}{2}$$

где E_{HCAO} – энергия нижней свободной атомной орбитали; E_{B3AO} – энергия высшей занятой атомной орбитали.

Можно также *определить индекс электрофильности* (Parr R. G. et al. 1999)

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} ,$$

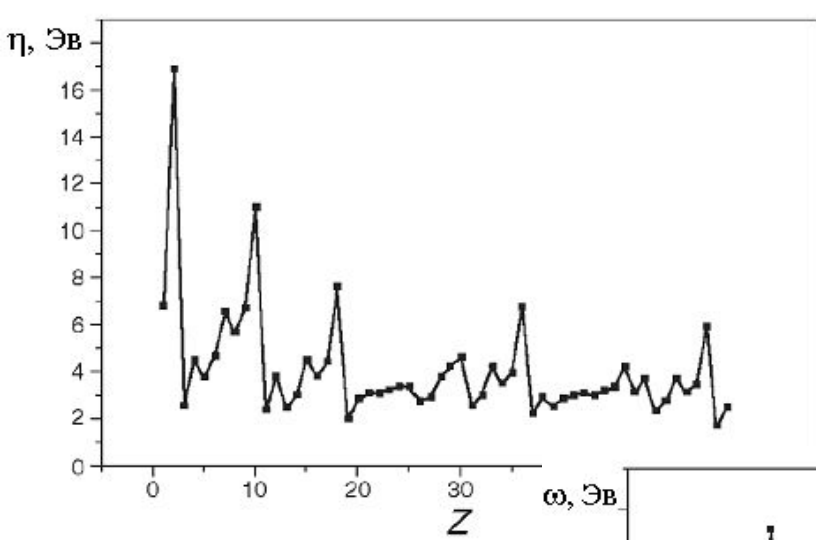
величина которого может использоваться как индекс склонности атома (молекулы) к атаке электрофила. Другой важный индекс – поляризуемость α , которая представляет собой меру линейного отклика электронной плотности в присутствии бесконечно малого электрического поля F и представляет собой вторую производную от энергии:

$$\alpha_{ab} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_a \partial F_b} \right) , \quad a, b = x, y, z$$

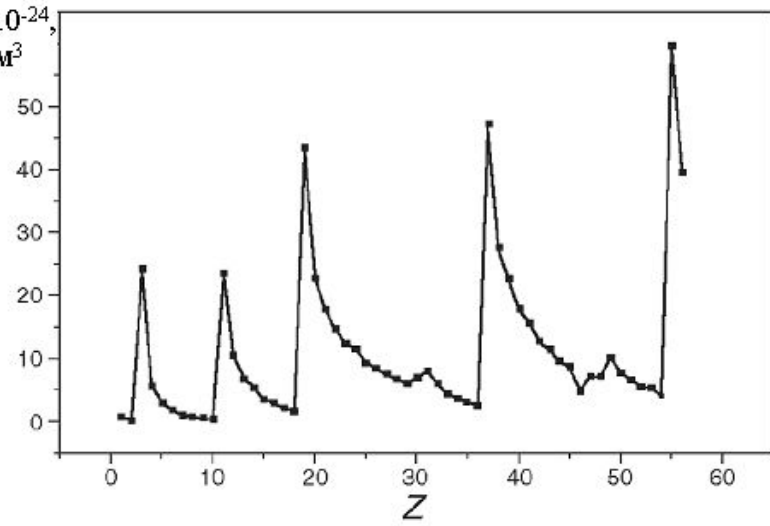
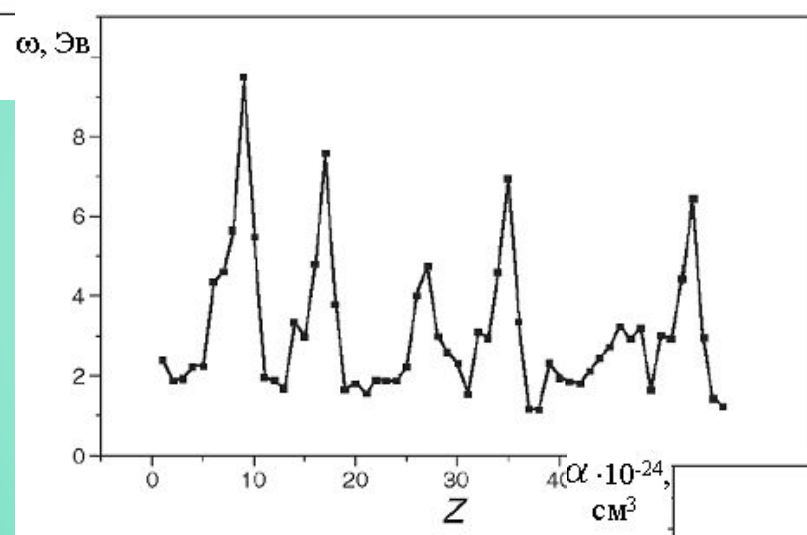
Экспериментально наблюдаемое значение поляризуемости является усредненным по координатам:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Величины χ , η , ω и α являются характеристиками для атомов, ионов, молекул, других многоэлектронных многоядерных систем. Они лежат в основе концепций *принципа жестких и мягких кислот и оснований, принципа максимальной жесткости, предложенного Пирсоном, и принципа минимальной поляризуемости, предложенным Chattaraj, P. K.; Poddar, A. J., 1998.*



Зависимости жесткости η ,
 индекса электрофильности ω и
 поляризуемости α
 от порядкового номера элемента



Атомы с закрытыми оболочками или подоболочками имеют большую жесткость и малую поляризуемость α . В каждом периоде самыми мягкими являются атомы щелочных металлов, а самыми жесткими — атомы благородных газов. Общая тенденция состоит в увеличении жесткости по периоду и уменьшении ее в группе с ростом атомного номера элемента. Элементы с полностью заполненными подоболочками характеризуются локальными максимумами жесткости.

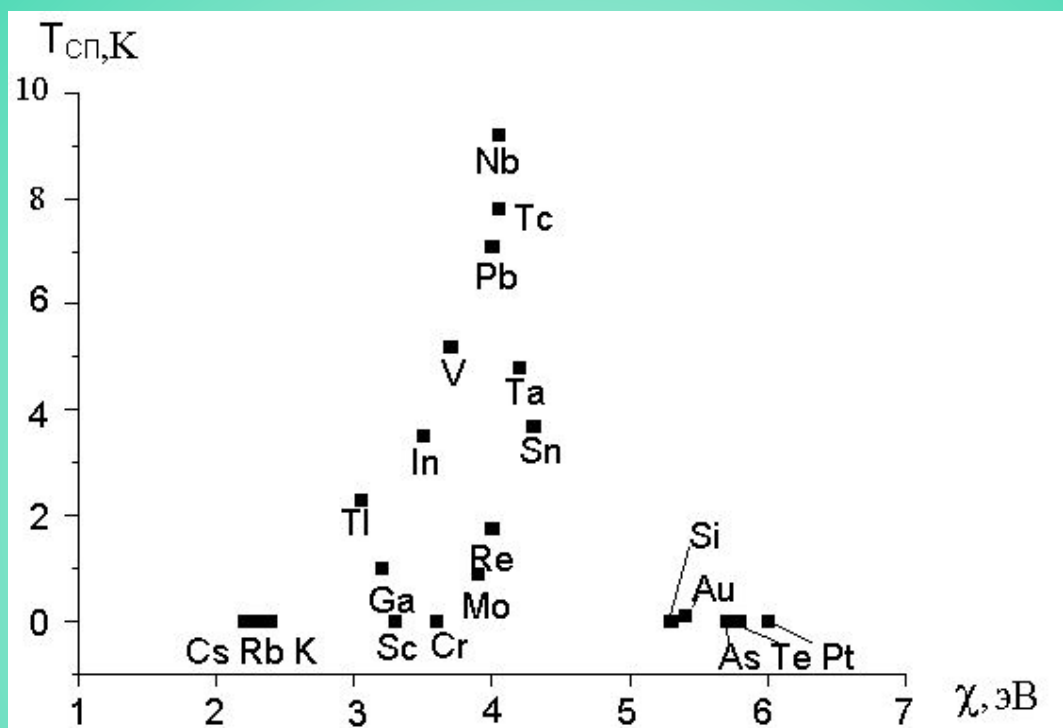
Наиболее электроотрицательные элементы обладают максимальной электрофильностью ω , и наоборот.

Для легких атомов главных подгрупп отношение $\frac{\omega}{\alpha}$ приблизительно постоянно и для них электроотрицательность может рассматриваться как хорошая мера относительной электрофильности в пределах группы. Отметим $\omega_{\text{F}} > \omega_{\text{Cl}}$ и $\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{Cl}}$, однако $\alpha_{\text{F}} < \alpha_{\text{Cl}}$

α α

В общем случае поляризуемость α уменьшается по периоду и увеличивается в группе с ростом Z . Для η и ω наблюдается обратная тенденция. В зависимостях η и ω от Z , структура электронных подоболочек проявляется более отчетливо.

Корреляция между температурой перехода в сверхпроводящее состояние и их электроотрицательностью для 36 элементов

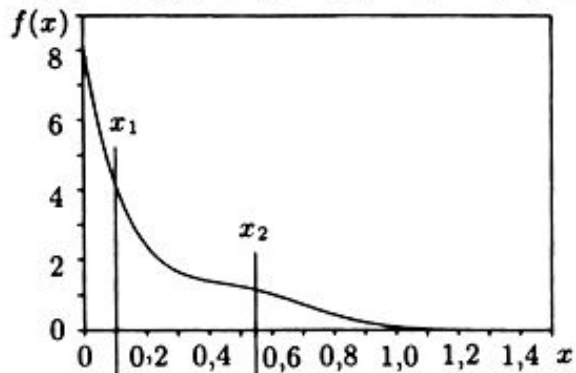


Существует корреляция между величиной электроотрицательности элемента и температурой его перехода в сверхпроводящее состояние T_{sp} (Ichikawa S., 1989). Наивысшими температурами T_{sp} обладают металлы с ≈ 3.9 эВ: Nb, Tc, Pb. Установлено, что максимальные температуры перехода в сверхпроводящее состояние бинарных сплавов наблюдаются для систем со средней электроотрицательностью ≈ 4 эВ.

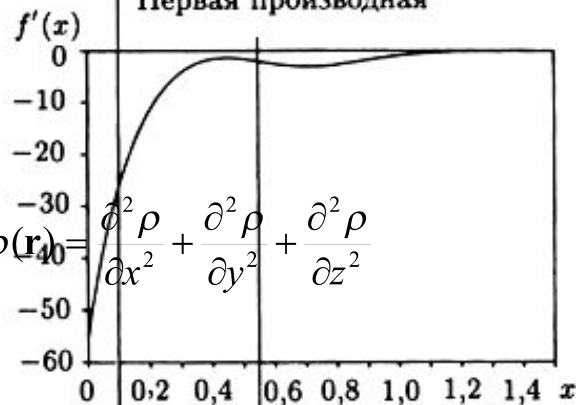
Электронная плотность атома является скалярной функцией координаты. Имеет ли скалярная функция максимум или минимум в точке экстремума, определяется знаком ее второй производной или кривизной в этой точке. Кривизна одномерной функции $f(x)$ отрицательна в точке x , если значение $f(x)$ больше среднего значения этой функции в соседних точках $x+dx$ и $x-dx$, и положительна в противоположном случае.

ЭП атома имеет максимум в положении ядра и спадает по мере удаления от ядра. Рассмотрим одномерную функцию $f(x)$, моделирующую распределение электронов в атоме вдоль радиального направления, а также ее первую и вторую производные. Угол наклона $f(x)$ в точке $x_1-\Delta x$ больше, чем в точке $x_1+\Delta x$, вторая производная по x в точке x_1 отрицательна, а это значит, что кривизна $f(x)$ в x_1 положительна. Наклон $f(x)$ в точке $x_2+\Delta x$ больше, чем в точке $x_2-\Delta x$, т.е. кривизна $f(x)$ здесь отрицательна. В области от x_1 до x_2 функция $f(x)$ имеет точку перегиба, в которой кривизна равна нулю. $f(x)$ концентрируется в областях, в которых $\frac{d^2f(x)}{dx^2} < 0$ и разрежается при $\frac{d^2f(x)}{dx^2} > 0$. $f(x)$ максимально концентрируется в точке, где отрицательная кривизна максимальна. Наличие областей локальной концентрации или разрежения $f(x)$ не связано с наличием максимумов или минимумов самой функции.

$$f(x) = 8\exp(-7x) + \exp[-10(x - 0,5)^2]$$



Первая производная



Вторая производная

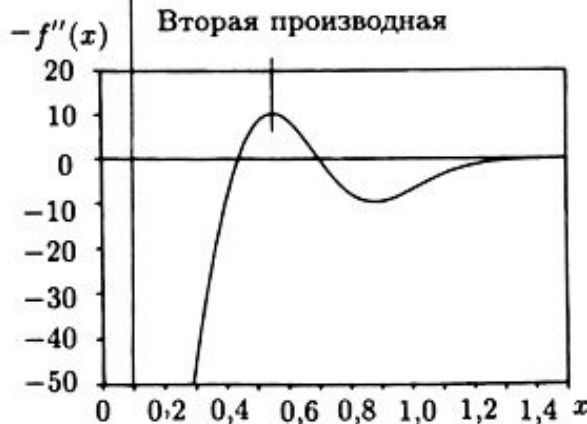


График монотонно убывающей функции $f(x)$ и ее первой и второй производных. Вторая производная представлена в виде функции взятой с обратным знаком, чтобы подчеркнуть, что функция концентрируется в области, в которой ее вторая производная отрицательна

Функция $f(x)$, изображенная на рис., имеет максимум при $x = 0$ и других экстремумов не имеет (т.е.

отсутствуют точки, в которых $f'(x) = 0$),

а области, где $\frac{d^2f(x)}{dx^2} < 0$ и $\frac{d^2f(x)}{dx^2} > 0$ имеют место.

Все сказанное справедливо и в случае трех измерений, в частности, справедливо для функции $\rho(\mathbf{r})$. В этом случае необходимо рассматривать вторые производные по трем координатам – лапласиан ЭП:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}$$

В направлении от ядра ЭП экспоненциально уменьшается, и в общем случае кривизна ρ (r) вдоль радиального направления от ядра положительна, как и $f(x)$ в точке x_1 на рис.

10. Однако, две компоненты кривизны, перпендикулярные радиальной линии, отрицательны. Таким образом, функция $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ будет принимать разные знаки по мере удаления от ядра, явно проявляя электронные оболочки атома.

Для каждой квантовой оболочки наблюдается пара областей (одна отрицательная и одна положительная) с внутренней областью, представляющей собой максимум концентрации электронов. Поскольку ЭП концентрируется при $\nabla^2\rho < 0$, локальный максимум $-\nabla^2\rho$ будет соответствовать максимуму концентрации ЭП, а локальный минимум $-\nabla^2\rho$ указывает на локальное разрежение ЭП.

$\nabla^2\rho$ - удобная функция для анализа строения электронных оболочек атомов.

Лапласиан ЭП определяет концентрацию электронов на валентной оболочке. Она разделена на внутреннюю область, в которой $\nabla^2\rho < 0$ и внешнюю,

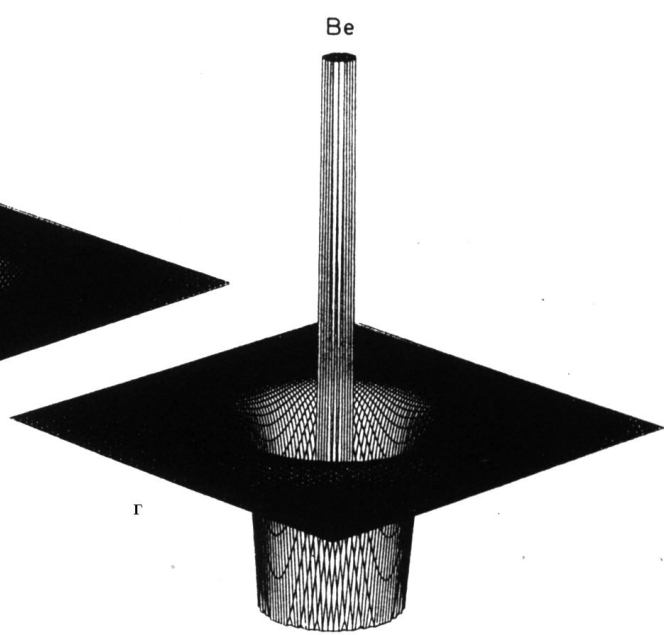
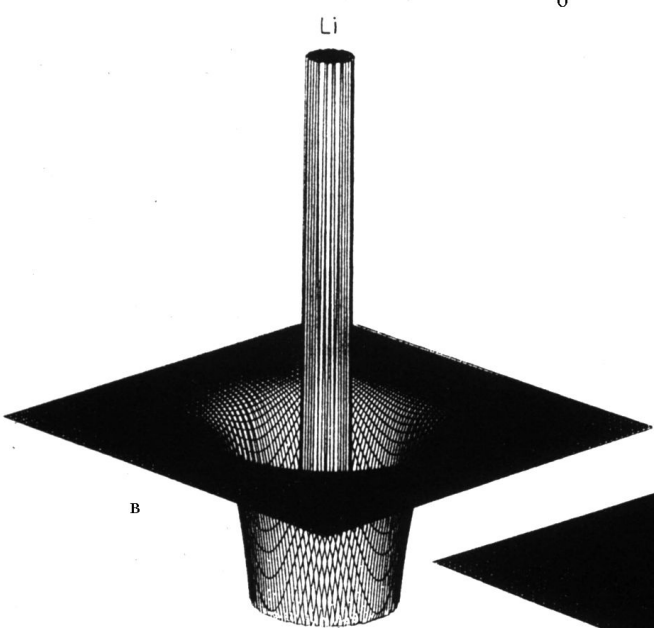
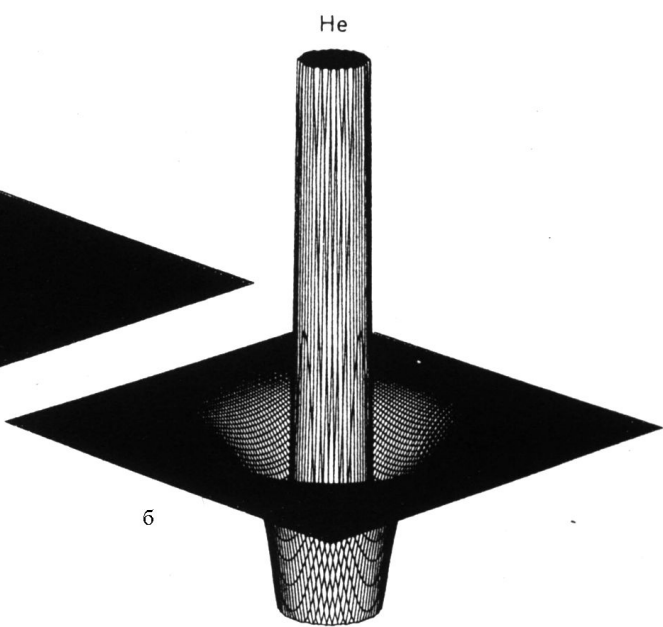
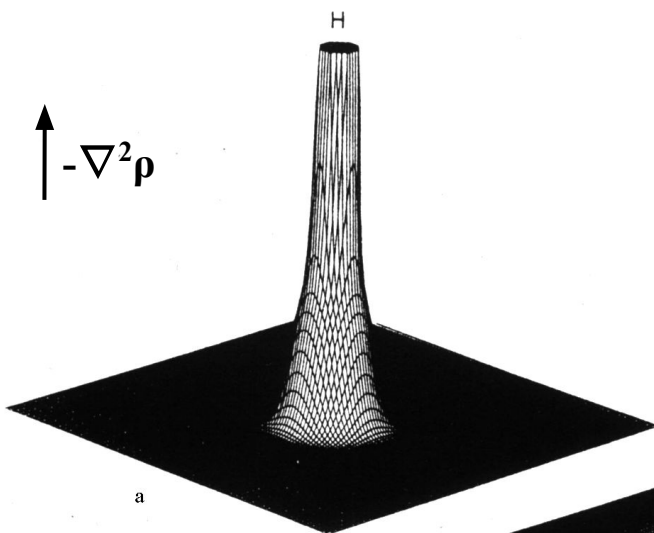
в которой $\nabla^2\rho > 0$. Часть оболочки, внутри которой $\nabla^2\rho < 0$, носит название области концентрации заряда валентной оболочки (КЗВО). При образовании

химической связи валентная оболочка искажается, приводя к появлению максимумов, соответствующих числу и относительному расположению электронных пар, отвечающих предсказаниям модели Льюиса и модели отталкивания электронных пар

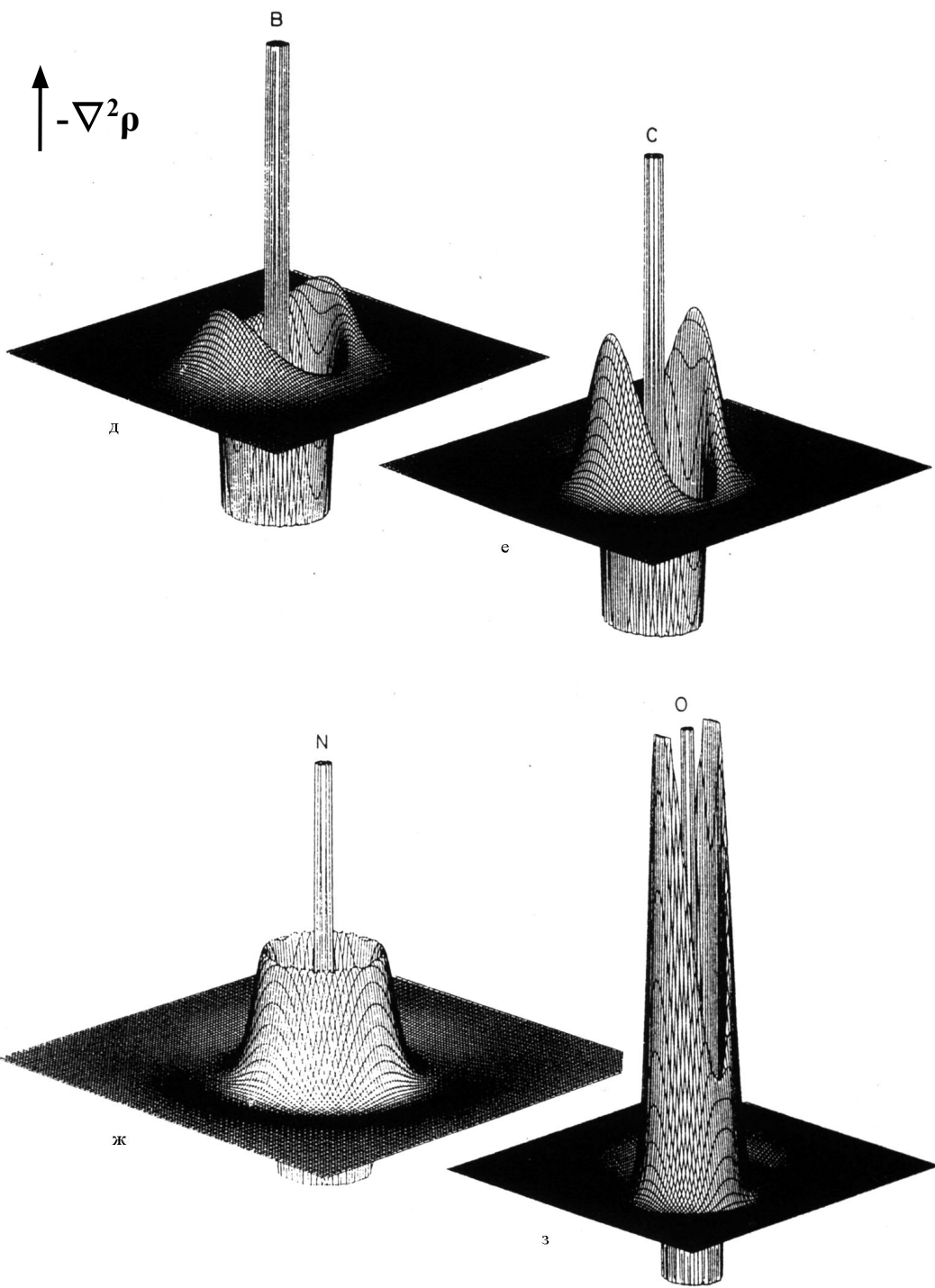
валентной оболочке Гиллеспи

Лапласиан ЭП для атомов водорода (а), неона (б), лития (в) и бериллия (г). Внутренние пики соответствуют 1s электронам, внешние – электронам валентной оболочки (Расчет UHF/6-31G(d))

$$\uparrow -\nabla^2\rho$$



$\uparrow -\nabla^2\rho$



Лапласиан ЭП для атомов бора (д), углерода (е), азота (ж) и кислорода (з). Внутренние пики соответствуют 1s электронам, внешние – электронам валентной оболочки (Расчет UHF/6-31G(d))

Оболочечная структура атома проявляется в радиальной функции распределения по иному. Максимум функции радиального распределения определяет значение r , в котором с наибольшей вероятностью можно обнаружить ЭП, усредненную по бесконечно малому объему, лежащему между двумя концентрическими сферами радиуса r и $r+dr$. Однако фактическое распределение ЭП в трехмерном пространстве максимумом в этой области не