

Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие Топологическая теория межатомных взаимодействий

Структура многоэлектронной системы при ядерной конфигурации R определяется *набором и сортом критических точек* $\rho(r, R)$.

Критическая точка (r_c) - точка, в которой $\nabla \rho(r) = 0$.

Критическую точку характеризуют вторые производные ЭП в r_c . Они составляют симметричную 3×3 матрицу (гессиан):

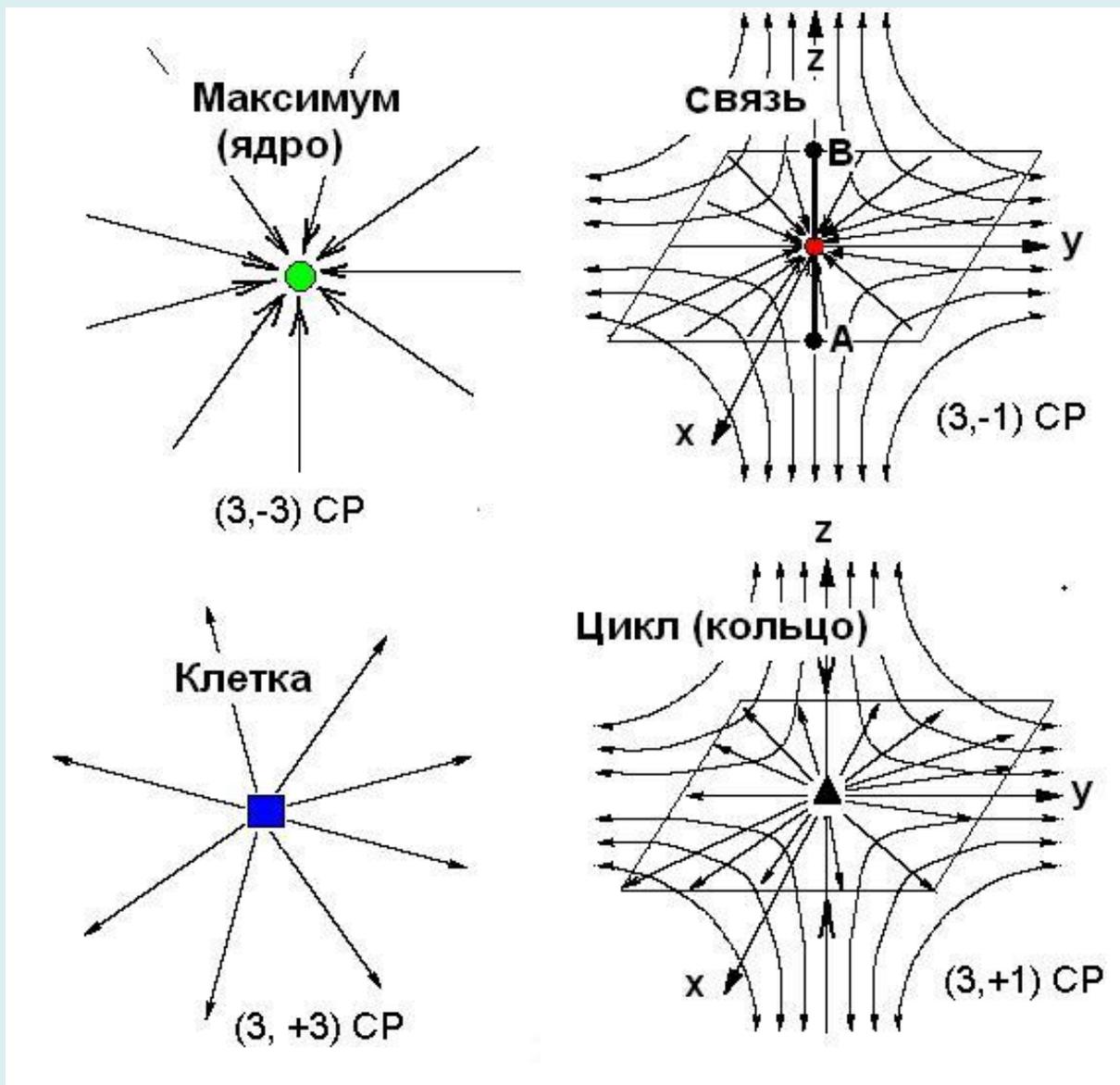
$$\nabla^2 \rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}$$

Главные компоненты кривизны ЭП в точке r_c (собственные значения гессиана λ_i) определяют ранг p и признак q критической точки $\{p, q\}$.

Ранг p - число ненулевых собственных значений гессиана ЭП в точке r_c . Критические точки ЭП имеют ранг 3.

Признак q - алгебраическая сумма знаков собственных значений гессиана.

Структура поля градиентных линий для критических точек молекулярной электронной плотности



Возможные невырожденные критические точки ЭП:

$$(3, -3), (3, -1), (3, 1), (3, +3)$$

максимум седло (№1) седло (№2) минимум

Интегральные кривые $r(s)=r_0+\int \nabla \rho[r(t),R]dt$ (градиентные траектории или линии) начинаются в критических точках. Линии, которые заканчиваются на ядре, определяют область пространства, которая называется *бассейном этого ядра*.

Совокупность ядра и ЭП в пределах его бассейна определяет атом в молекуле (кристалле). Молекула разделена на бассейны, каждый из которых содержит только одно ядро.

Каждая пара смежных бассейнов разделяется межатомной поверхностью $S(r)$, поток вектора $\nabla \rho$ через которую равен нулю:

$$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0, \quad \forall r \in S(r).$$

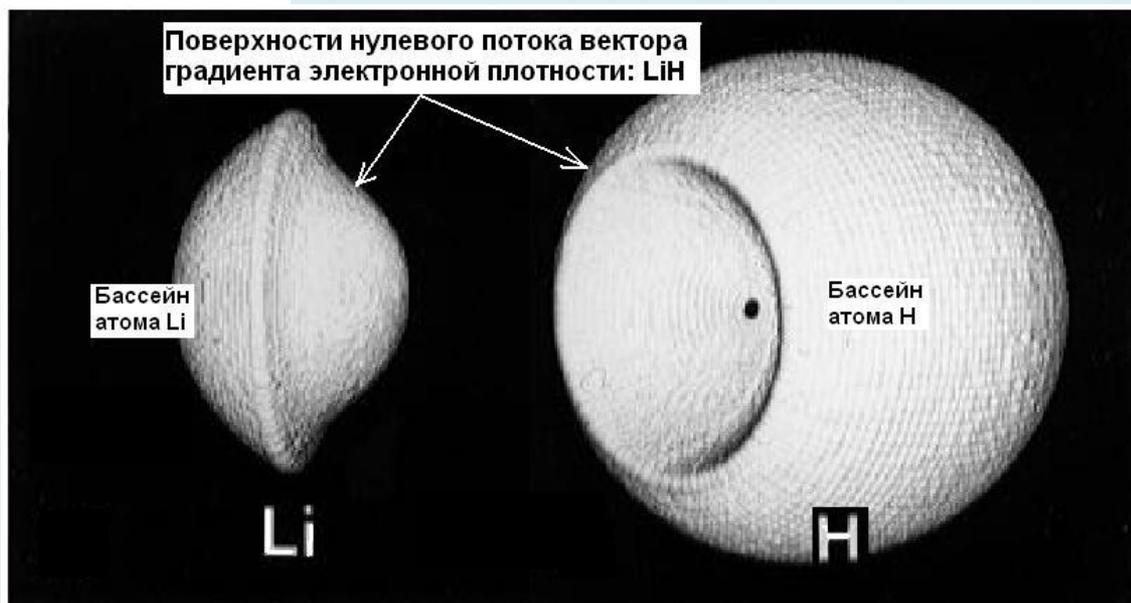
$n(r)$ -единичный вектор, нормальный к поверхности в точке r .

Из условия нулевого потока: любая межатомная поверхность образуется градиентными траекториями, заканчивающимися в критической точке связи r_b (3, -1), лежащей на этой же поверхности.

Поверхность нулевого потока градиента электронной плотности молекулы LiH: двухмерное и трехмерное изображения



Трехмерное изображение атомных бассейнов в молекуле LiH.



Собственный вектор гессиана, отвечающий положительной кривизне в точке r_b , задает направления двух градиентных траекторий, которые заканчиваются в двух соседних ядрах. Они определяют **линию связи**: вдоль этой линии ЭП максимальна по отношению к любым малым боковым смещениям.

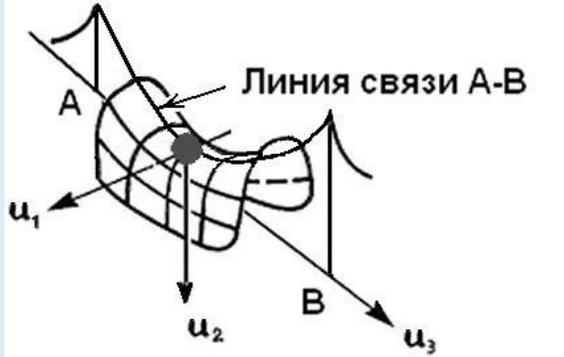
Существование линии связи является необходимым и достаточным условием образования связи между атомами.

В циклических молекулах собственные векторы, отвечающие двум положительным собственным значениям гессиана, вычисленным в критической точке (3,1), образуют поверхность, на которой ЭП минимальна в этой точке. Точка (3,1) называется **циклической критической точкой**.

Точка (3,3) **соответствует локальному минимуму ЭП**: она встречается в клеточных молекулах.

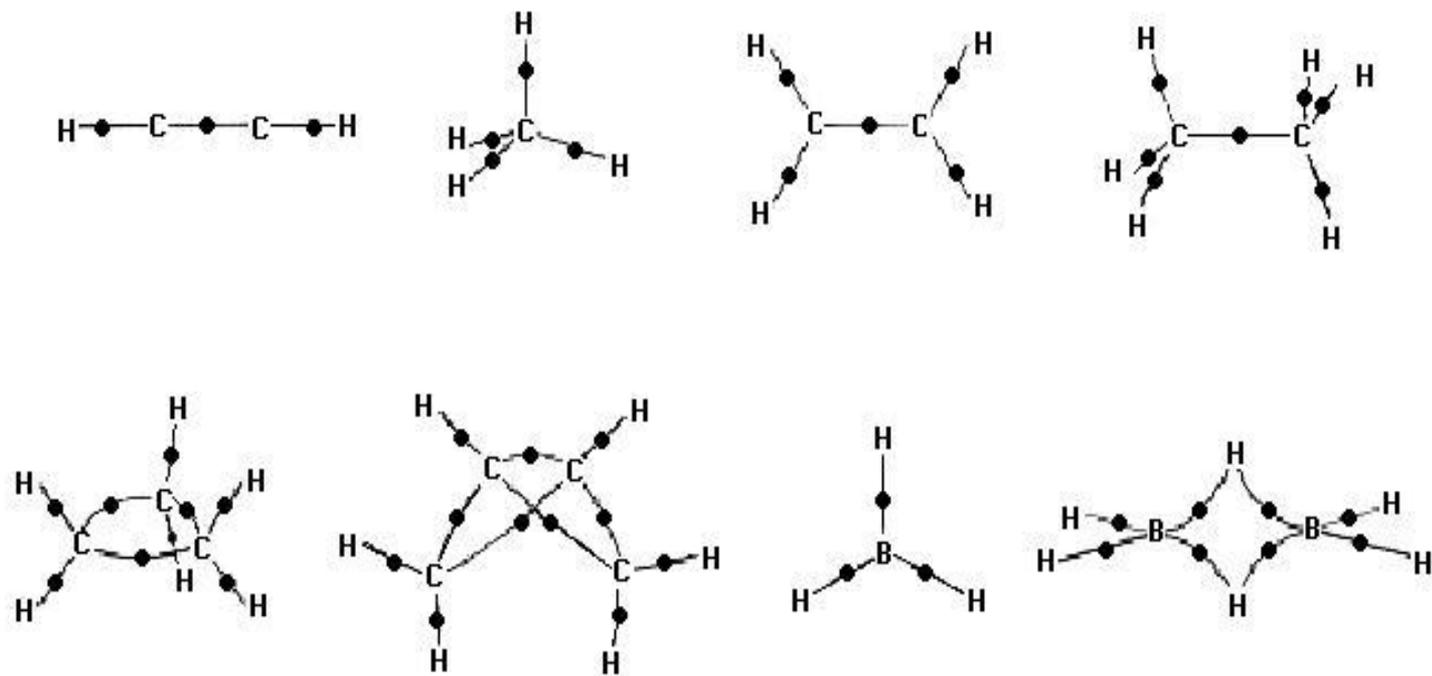
Пример системы, в которой реализуются все типы критических точек - плоская циклическая молекула S_2N_2 .

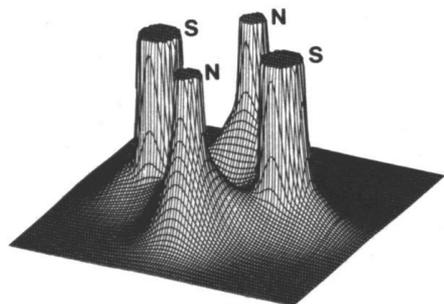
Критическая точка (3,1) - единственное место, где соприкасаются бассейны атомов S и атомов N, химическая связь между которыми отсутствует.



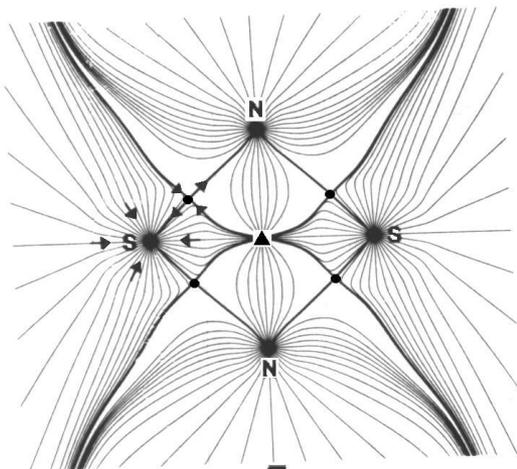
Топология электронной плотности вдоль линии связи между атомами А и В; u_1 , u_2 и u_3 – собственные векторы гессиана электронной плотности, направленные перпендикулярно линии связи (u_1 и u_2) и параллельно ей (u_3).

Молекулярные графы для некоторых молекул, сгенерированные распределением электронной плотности. Критические точки связи обозначены черными точками.

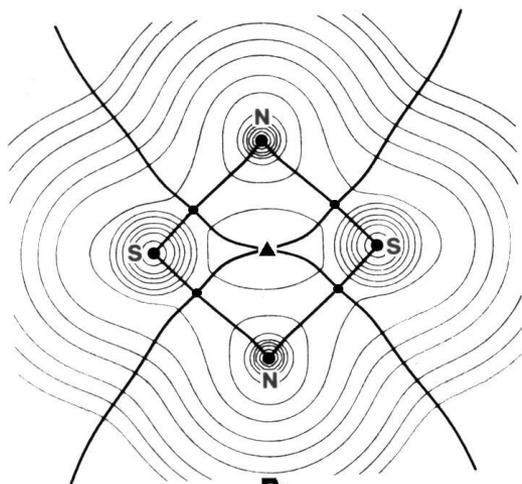




а



б

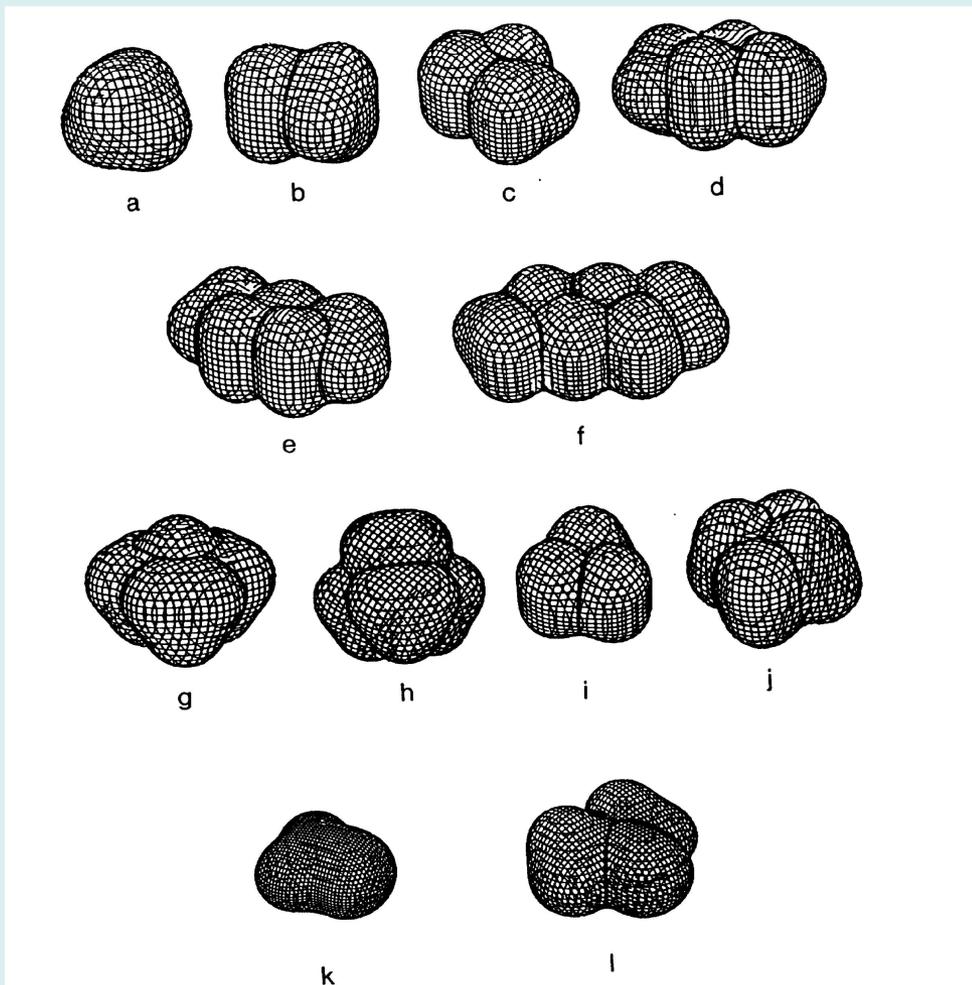


в

Молекула S_2N_2 : трехмерное изображение распределения электронной плотности (а), поле градиента электронной плотности (б) и карта электронной плотности, на которой видны «следы» разделяющих атомы поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (в).

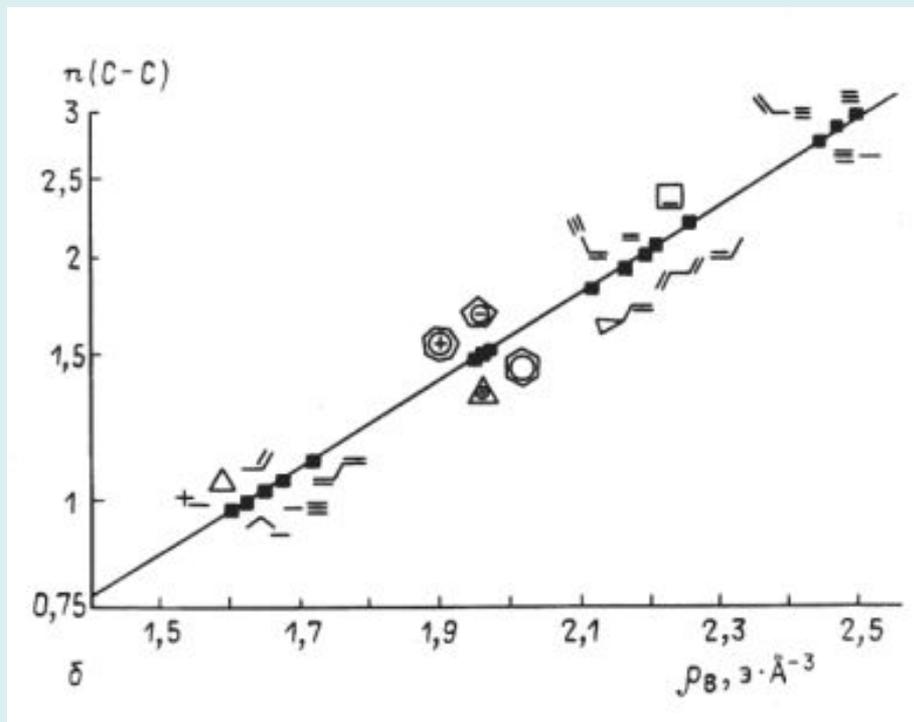
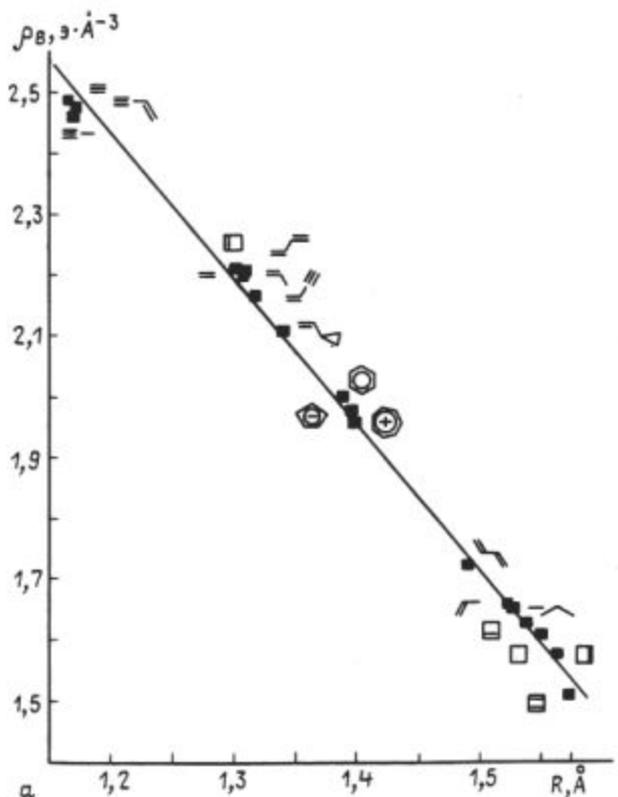
Критические точки связи обозначены точками, циклическая критическая точка — треугольником.

Форма молекул, определяемая по уровню ЭП 0. 001 а.е. (a)-(f) нормальные алканы от метана до гексана; (g) изобутан; (h) неопентан; (i) циклопропан; (j) циклобутан; (k) формальдегид; (l) ацетон.



«Следы» поверхностей нулевого потока ЭП показаны для нескольких молекул. Они определяют метильные, метиленовые и карбонильные группы, а также атомы Н. Например, в молекуле изобутана (g) видны 3 метильные группы и атом Н сверху.

Соотношения между электронной плотностью в критической точке связи ρ_b и межъядерным вектором R (а) и кратностью связи n (б) для связей С-С.



Значение ЭП в критической точке (3, -1) коррелирует с длиной линии связи L и с порядком связи n :

$$\rho(r_b) = aL + b,$$

$$n = \exp \{A[\rho(r_b) - B]\}$$

Величины коэффициентов a , b , A и B зависят от базиса, в котором рассчитана ЭП и от сорта связанных атомов.

Заряды на атомах в топологической теории определяются интегрированием ЭП в пределах бассейнов.

Пример: Заряды на атомах в молекуле H_2O , вычисленные разными способами и в разных базисах

Метод/ Базис		Малликен	Левдин	Бейдер
HF/STO-3G	O	-0.366	-0.253	-0.821
	H	0.183	0.127	0.411
HF/4-31G	O	-0.785	-0.569	-0.998
	H	0.393	0.284	0.499
HF/6-31G**	O	-0.674	-0.454	-1.226
	H	0.337	0.227	0.613
MP2/6-31G**	O	-0.647	-0.438	-1.162
	H	0.323	0.219	0.581

Вывод: величины атомных зарядов зависят от способа их определения

Химическая информация и лапласиан ЭП $\nabla^2\rho$.

Если ЭП в т. r превышает среднее значение ЭП в соседних точках, то $\nabla^2\rho(r) < 0$; в противном случае $\nabla^2\rho > 0$.

Разница между локальным значением и средним в ближайшей окрестности максимальна в критических точках ЭП. Таким образом, электроны концентрируются в регионах, где $\nabla^2\rho < 0$ и деконцентрируются там, где $\nabla^2\rho > 0$.

Вода, двухатомные молекулы

$\nabla^2\rho$ связывает плотности кинетической $g(r)$ и потенциальной $v(r)$ энергий соотношением

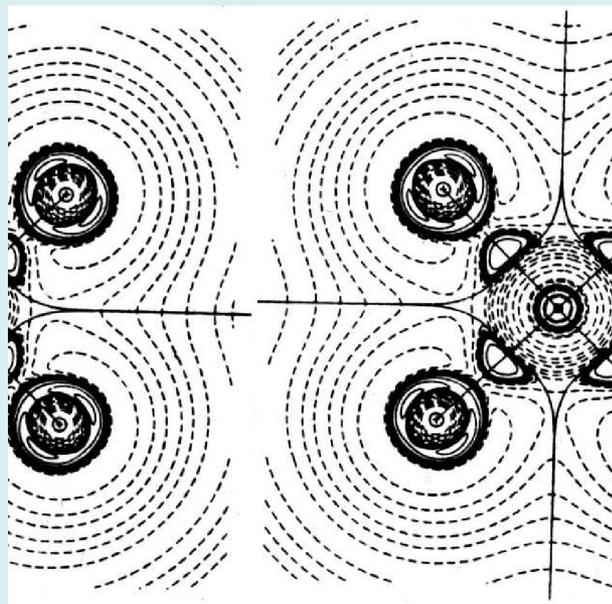
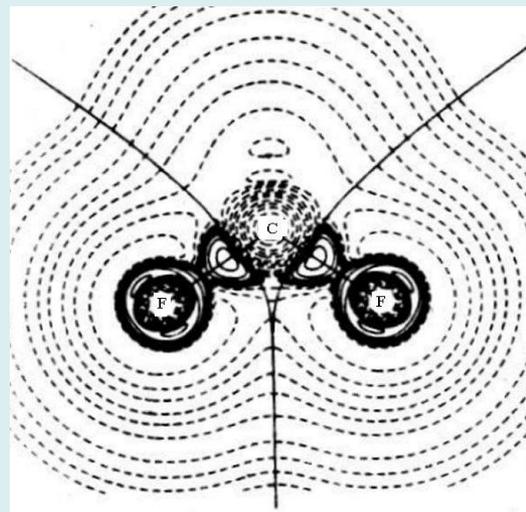
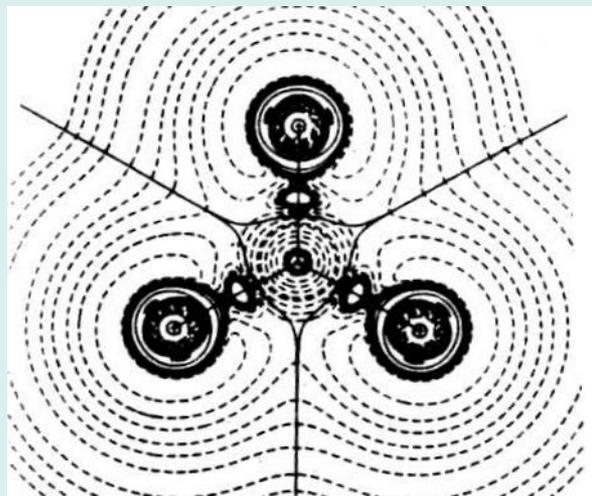
$$2g(r) + v(r) = (1/4) \nabla^2\rho(r).$$

Это - локальная форма теоремы вириала.

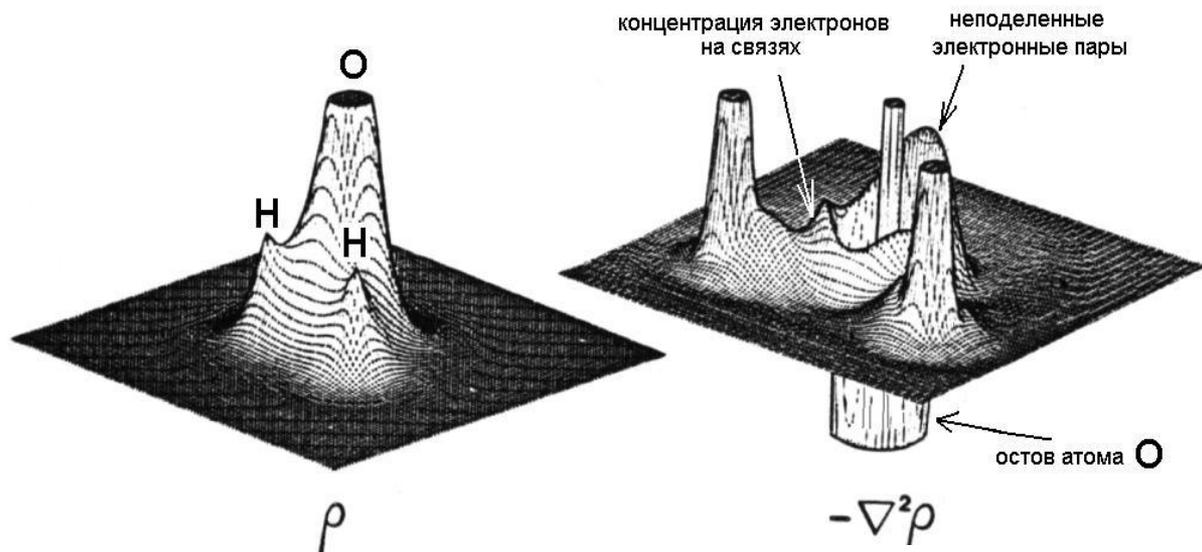
$g > 0$, а $v < 0$, значит там, где происходит концентрация электронов, плотность потенциальной энергии выше.

Значение $\nabla^2\rho$ в т. r_b определяется соотношением между отрицательными и положительными собственными значениями гессиана λ_1 , λ_2 и λ_3 , т.е. зависит от характера химической связи. $\nabla^2\rho$ позволяет естественным образом разделить все атомные взаимодействия на два класса, в зависимости от распределения ЭП между ядрами.

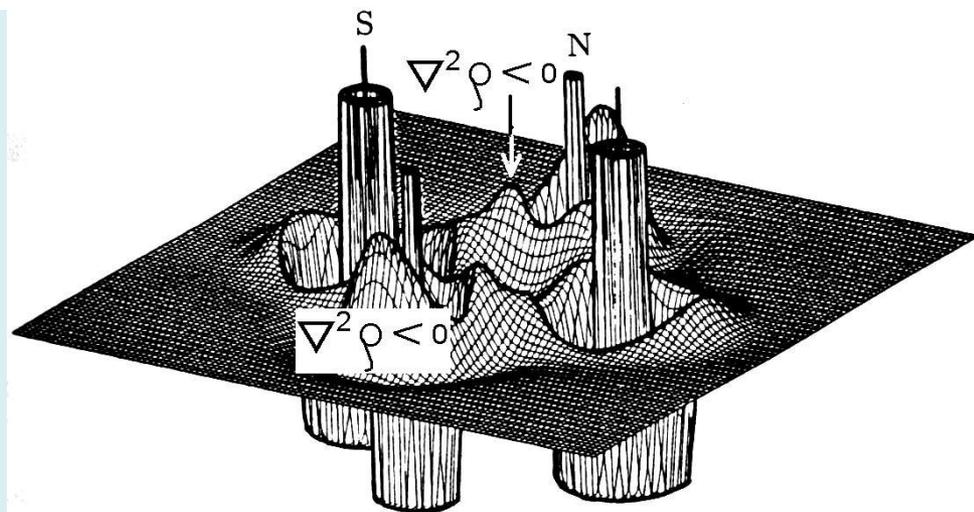
Лапласиан электронной плотности в молекулах BF_3 , CF_4 , SF_6



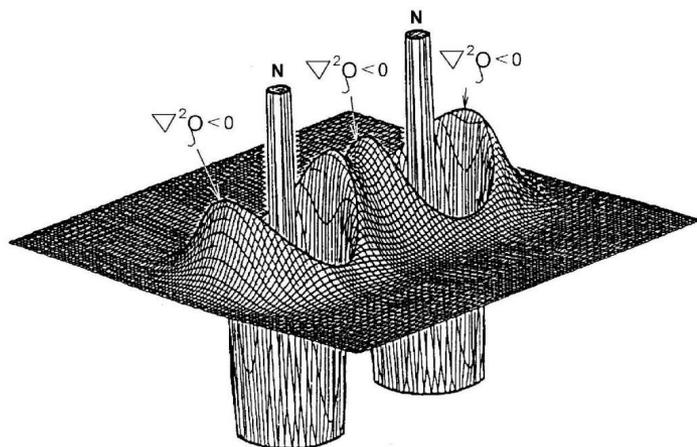
Распределение электронной плотности и лапласиан электронной плотности (изображена функция $\nabla^2\rho < 0$) в плоскости ядер молекулы воды. Концентрация электронов на связях О-Н и в области неподеленных пар атома О, а также оболочечная структура атома О видны только на карте $\nabla^2\rho$.



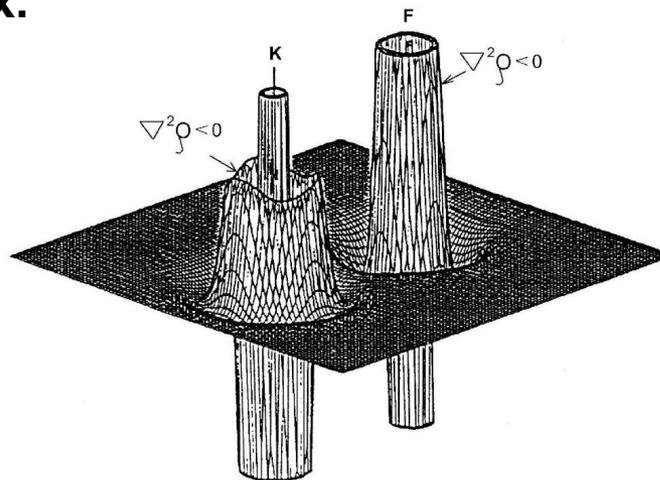
Лапласиан электронной плотности (изображена функция $\nabla^2\rho < 0$) в плоскости ядер молекулы S_2N_2 . Полярно-ковалентный характер связи S-N проявляется в сдвиге максимума отрицательного лапласиана к атому N.



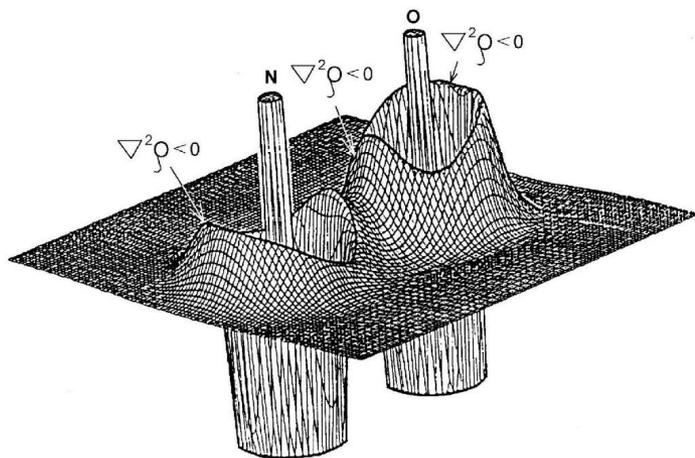
Распределение лапласиана электронной плотности в ковалентных, полярно-ковалентных, ионных и ван-дер-ваальсовых химических связях.



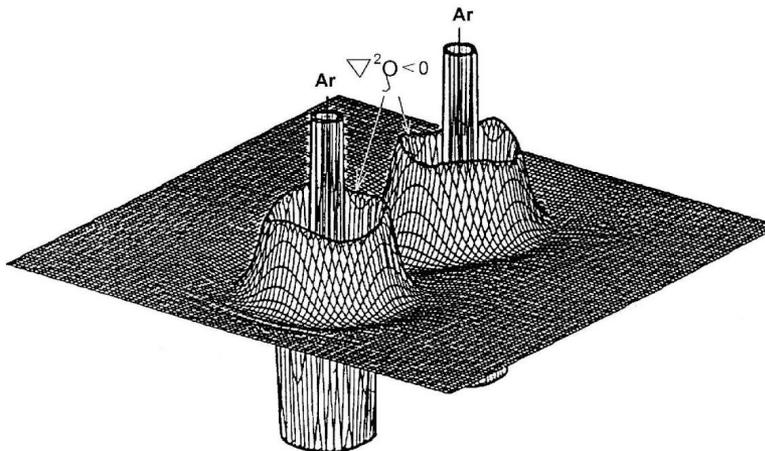
N₂



KF



NO



Ar₂

1) Если $\nabla^2\rho < 0$, то ЭП концентрируется вокруг критической точки (3-1) и взаимодействие атомов можно отнести к ковалентному типу. Потенциальная энергия электронов вокруг r_b превосходит кинетическую энергию (следствие теоремы вириала).

2) Если $\nabla^2\rho > 0$ в точке r_b , то ЭП смещена к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрирована в атомных бассейнах. Это отражает действие принципа Паули. Такие атомные взаимодействия считаются взаимодействиями типа замкнутых оболочек (или ионного типа).

Локальная электронная энергия:

$$h_e(r) = g(r) + v(r), \quad g(r) > 0, \quad v(r) < 0.$$

h_e - важная характеристика связывания в многоэлектронных системах. Знак h_e показывает кинетическая или потенциальная энергия доминирует в точке r . Если в межъядерной области $h_e < 0$, здесь доминирует $V(r)$: это свидетельствует, что распределение электронов между ядрами является стабилизирующим.

В противном случае распределение ЭП в межъядерной области дестабилизирует систему.

Топологические характеристики связей в критических точках (3, -1) для молекул этана, этилена и ацетилена

СВЯЗЬ	$R_e,$ Å	$\rho,$ $\text{э} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2 \rho,$ $\text{э} \cdot \text{Å}^{-5}$	$\lambda_1,$ $\text{э} \cdot \text{Å}^{-5}$	$\lambda_2,$ $\text{э} \cdot \text{Å}^{-5}$	$\lambda_3,$ $\text{э} \cdot \text{Å}^{-5}$	ε
C-C	1.530	1.52	-9.94	-9.11	-9.11	8.28	0.00
C=C	1.322	2.25	-22.30	-16.12	-13.23	7.04	0.22
C≡C	1.194	2.69	-30.46	-15.46	-15.46	0.46	0.00
C-H (C_2H_6)	0.960	1.55	-8.78	-13.01	-13.01	16.24	0.00
C-H (C_2H_4)	1.071	1.40	-5.47	-13.22	-5.24	12.99	1.52
C-H (C_2H_2)	1.043	1.42	-7.12	-10.26	-10.24	13.38	0.00

Форма распределения ЭП в поперечном сечении простых и кратных связей различается; соответственно различается здесь и кривизна ЭП в разных направлениях. Для оценки асимметрии распределения ЭП в плоскости молекулы в топологической теории используется параметр эллиптичности:

$$\varepsilon = \lambda_1 / \lambda_2 - 1, \quad |\lambda_1| > |\lambda_2|.$$

16

Для ординарных связей $\lambda_1 = \lambda_2$ и $\varepsilon = 0$.

Признаки наличия ковалентной химической связи между парой атомов.

Связь образуется, если:

- 1) между атомами существует критическая точка $(3, -1)$ (необходимое условие);
- 2) плотность локальной электронной энергии N_e в этой точке отрицательна (достаточное условие).

Дать аналогичные определения ионной, водородной и ван-дер-ваальсовой связям, отделяя их друг от друга, *не удастся*. Для этих связей характерны положительные значения плотности локальной электронной энергии в r_b , поэтому в рамках топологического анализа их и приходится объединять под общим названием взаимодействия типа замкнутых оболочек.

Характеристики атомных взаимодействий в терминах локальных свойств электронной плотности

Молекула	Собственные значения гессиана в критической точке r_b					
	$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	λ_1	λ_2	λ_3	λ_1/λ_3
Взаимодействия ковалентного типа						
H ₂	0.27	-1.38	-0.99	-0.99	0.60	1.64
N ₂	0.72	-3.04	-1.93	-1.93	0.82	2.37
NO	0.59	-2.04	-1.65	-1.65	1.26	1.31
O ₂	0.55	-1.01	-1.47	-1.47	1.93	0.76
Взаимодействия типа замкнутых оболочек						
He ₂	0.04	0.25	-0.08	-0.08	0.40	0.19
NaF	0.05	0.47	-0.09	-0.09	0.64	0.14
Водородная связь (замкнутые оболочки)						
Димер (H ₂ O) ₂	0.02	0.06	-0.02	-0.02	0.11	0.22