

Лекция №7

Исследование распределения
электронной плотности в
кристаллах и молекулах

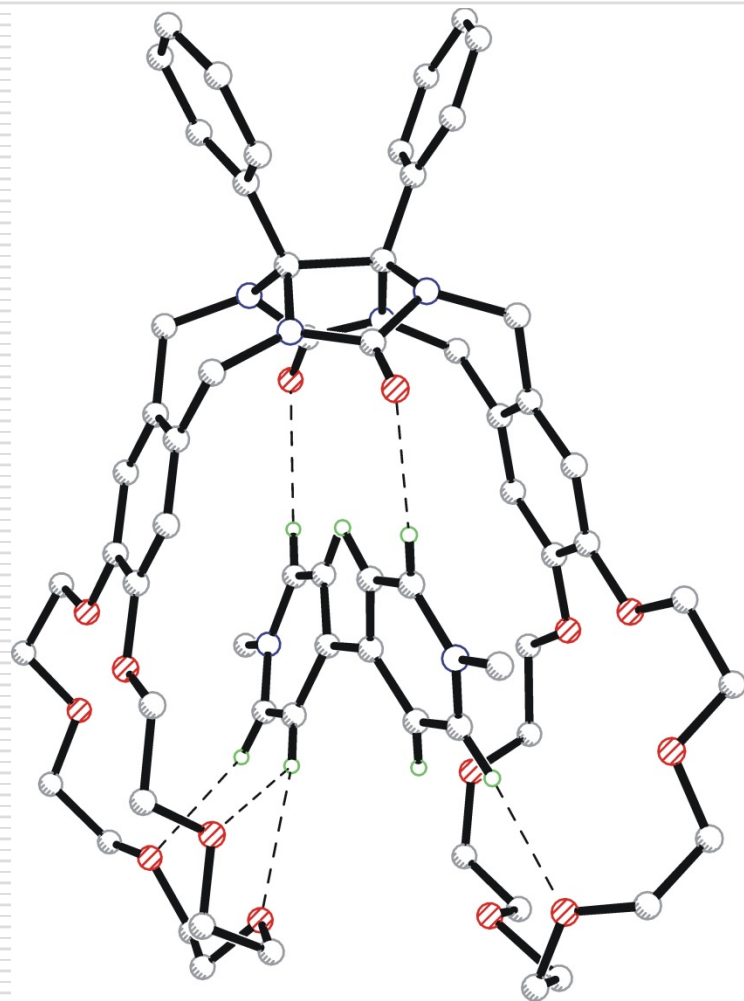
Важность исследования распределения электронной плотности

- Природа химической связи и взаимодействий в молекулах
 - Молекулярные орбитали, атомные орбитали, неподеленные пары электронов являются только умозрительными МОДЕЛЯМИ описывающими электронную структуру вещества и не могут быть исследованы экспериментально
 - Электронная плотность является экспериментально измеряемой величиной
-

Задачи экспериментального исследования распределения электронной плотности

- Определение наличия и природы химической связи в молекулах и кристаллах
 - Изучение деформации электронной плотности под действием межмолекулярных взаимодействий
 - Исследование свойств атомов в молекулах и кристаллах
-

Межмолекулярные водородные связи в супрамолекулярном комплексе «молекулярная клипса»-дипиридил



Задача: какие из этих взаимодействий являются водородными связями?

H-bond	H...O, Å	C-H...O, град.
C-H...O=C	2.21	138
C-H...O=C	2.69	125
C-H...O-C ₂	2.30	175
C-H...O-C ₂	2.61	138
C-H...O-C ₂	2.56	139
C-H...O-C ₂	2.33	157

H...O van der Waals radii sum

2.72 Å Bondi (1964)

2.61 Å Rowland & Taylor (1996)

2.46 Å Zefirov (1997)

Ключевая роль РСА в экспериментальном исследовании распределения электронной плотности

- Рентгеноструктурный анализ единственный метод в котором экспериментальные данные прямо связаны с распределением электронной плотности

$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$, где F – структурная амплитуда

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Обычный и прецизионный PCA

Обычный PCA

Стандартные
параметры

Определение координат атомов:
химическая формула
конформация
Геометрические параметры

Прецизионный PCA

Особо точные
параметры

Особо точное
определение координат атомов:
Распределение ЭП
Тепловое движение атомов

Приближение сферически симметричных атомов

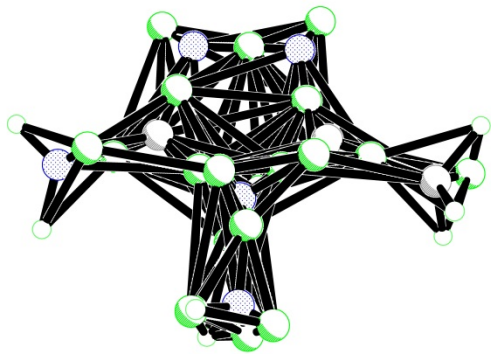
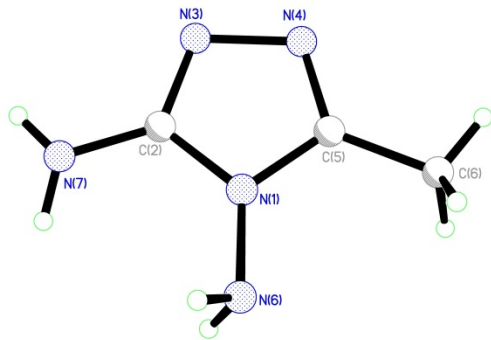
- Все атомы имеют сферическую симметрию
- Вся электронная плотность сосредоточена внутри атомной сферы

Электронная плотность в молекуле как сумма плотностей сферически симметричных атомов

$$\rho^{\text{про}}(\mathbf{r}) = \sum_a \rho_a^{\text{ат}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)$$

Молекула построенная из сферически симметричных атомов называется ПРОМОЛЕКУЛА

Результат обычного PCA



REM Highest difference peak 0.482, deepest hole -0.265,
1-sigma level 0.059

Q1	1	0.9720	0.5344	0.0767	11.00000	0.05	0.48
Q2	1	0.9021	0.4390	-0.0040	11.00000	0.05	0.44
Q3	1	1.0107	0.5114	0.1606	11.00000	0.05	0.41
Q4	1	0.8775	0.4778	-0.0169	11.00000	0.05	0.41
Q5	1	0.9549	0.4693	0.0781	11.00000	0.05	0.39
Q6	1	0.9187	0.3377	0.0025	11.00000	0.05	0.36
Q7	1	0.8432	0.4127	-0.0857	11.00000	0.05	0.33
Q8	1	0.8664	0.5307	-0.0452	11.00000	0.05	0.31
Q9	1	0.9311	0.4066	0.0755	11.00000	0.05	0.26
Q10	1	0.9734	0.5903	0.1145	11.00000	0.05	0.26
Q11	1	0.9171	0.5391	0.0215	11.00000	0.05	0.26
Q12	1	0.9157	0.3366	0.0888	11.00000	0.05	0.25
Q13	1	0.9294	0.4424	0.1158	11.00000	0.05	0.25
Q14	1	0.9574	0.4600	0.0064	11.00000	0.05	0.22
Q15	1	0.9668	0.3758	0.0842	11.00000	0.05	0.22
Q16	1	0.9018	0.4319	0.0708	11.00000	0.05	0.21
Q17	1	1.0414	0.5249	0.1258	11.00000	0.05	0.21
Q18	1	0.9383	0.4136	-0.0016	11.00000	0.05	0.19
Q19	1	0.7644	0.3633	-0.1406	11.00000	0.05	0.19
Q20	1	0.8948	0.4364	-0.0756	11.00000	0.05	0.17

Деформационная электронная плотность

Основные предпосылки к определению:

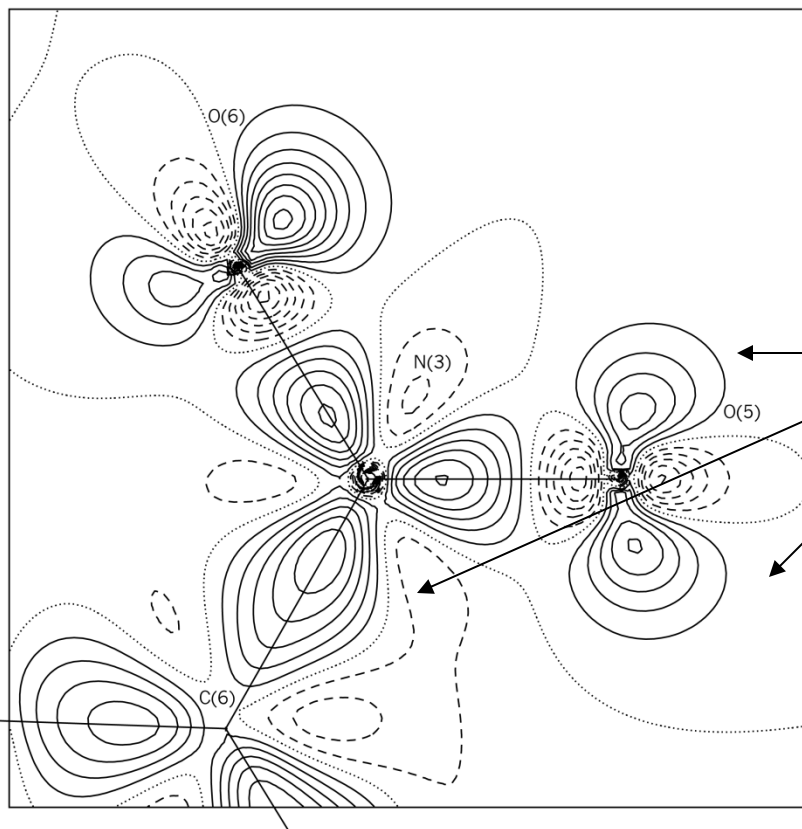
- Атомы в молекуле теряют сферическую симметрию вследствие взаимодействия друг с другом
- Электронная плотность не равна нулю за пределами атомной сферы

Деформационная электронная плотность

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho^{\text{про}}(\mathbf{r})$$

Где $\rho(\mathbf{r})$ – полная электронная плотность,
 $\rho^{\text{про}}(\mathbf{r})$ – электронная плотность промолекулы

Деформационная электронная плотность (пример)



**Карта деформационной
электронной плотности
для нитрогруппы**

Накопления деформационной
электронной плотности за
пределами атомных сфер

Требования к прецизионному рентгендифракционному эксперименту

- Высокое качество монокристаллов:**
 - низкая мозаичность (высокая степень упорядоченности кристаллов)
 - отсутствие двойникования
 - отсутствие разупорядоченности
 - высокая отражающая способность
 - Очень точное определение координат атомов в кристалле**
-

Методы точного определения координат атомов в кристалле: высокоугловое уточнение

- Экспериментальное разрешение:
 $H = 2\sin\theta/\lambda$ – для каждого эксперимента зависит только от угла θ . Для Mo излучения $H_{\text{макс}} = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$.

Основная идея метода:

Основной вклад в рассеяние рентгеновских лучей при большом H вносят остовные (невалентные) электроны.

Суть метода:

Окончательное уточнение структуры проводить с использованием отражений для которых $H > 1-1.5 \text{ \AA}^{-1}$.

$$N_{\text{refl}} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) (H_{\text{max}})^3 V / m$$

m – объем асимметрической части ячейки

Методы точного определения координат атомов в кристалле: X-N метод

Дифракция нейтронов происходит не на электронной плотности, а на ядрах атомов. Поэтому нейтронография позволяет точно определить положения ядер атомов

Основная идея метода:

Использовать координаты атомов полученные из нейтрондифракционных экспериментов

Суть метода:

Окончательное уточнение структуры проводить с использованием зафиксированных координат атомов взятых из нейтрондифракционного эксперимента

Методы точного определения координат атомов в кристалле: мультипольное уточнение

Основная идея метода:

Одновременное уточнение координат атомов и характера несферического распределения электронной плотности

Суть метода:

Полная электронная плотность может быть представлена как сумма плотности промолекулы и деформационной плотности:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{про}}(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$$

Деформационную электронную плотность можно разложить в ряд учитывающий разные вклады

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{a,k} c_{ak} \rho_{ak}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$$

Мультипольное уточнение: метод Хансена-Коппенса

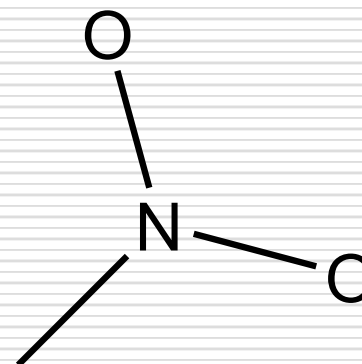
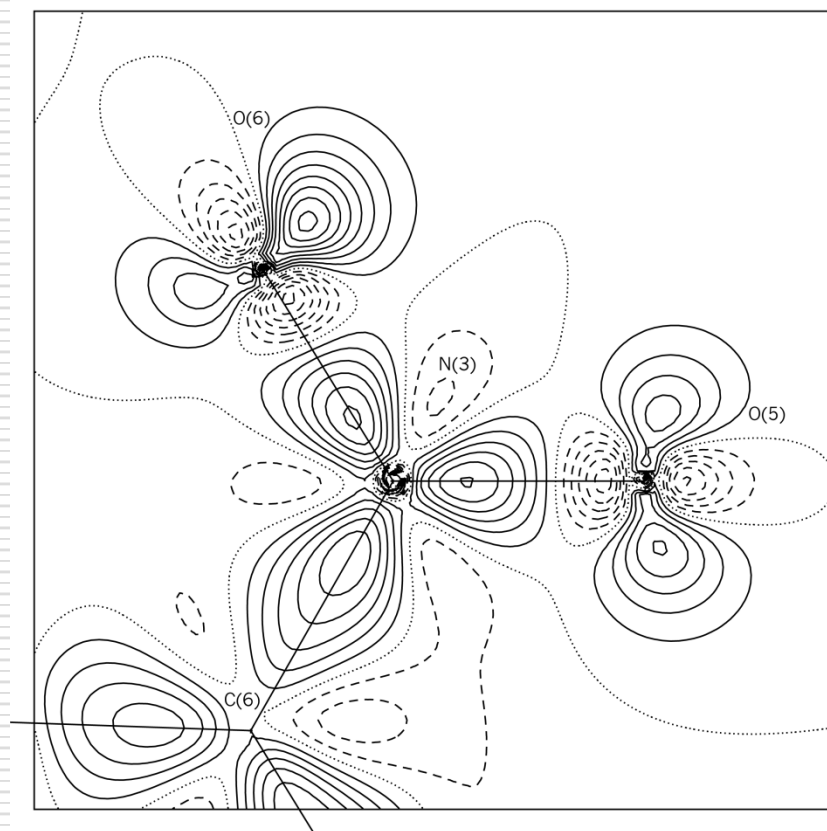
Разложение электронной плотности каждого атома

$$\rho^{at}(r) = P_{core} \rho_{core}(r) + \kappa'^3 P_{val} \rho_{val}(\kappa' r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa''^3 R_{kl}(\kappa'' r) \sum_{m=-l_{vax}}^{+l_{max}} P_{lm} Y_m^l(\vartheta, \varphi)$$

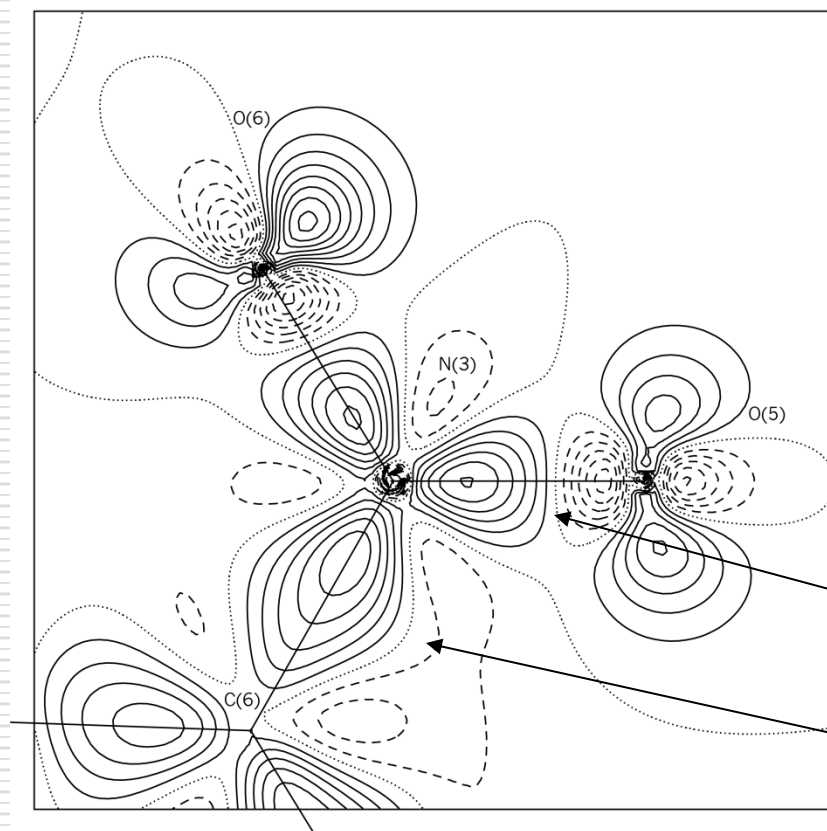
где P_{core} , P_{val} , P_{lm} — уточняемые методом наименьших квадратов коэффициенты заселенностей мультиполей.

Электронная плотность каждого атома представляется как суперпозиция сферической остовной части и монополя, диполя, квадруполя и октуполя для валентной части

Деформационная электронная плотность: нитрогруппа

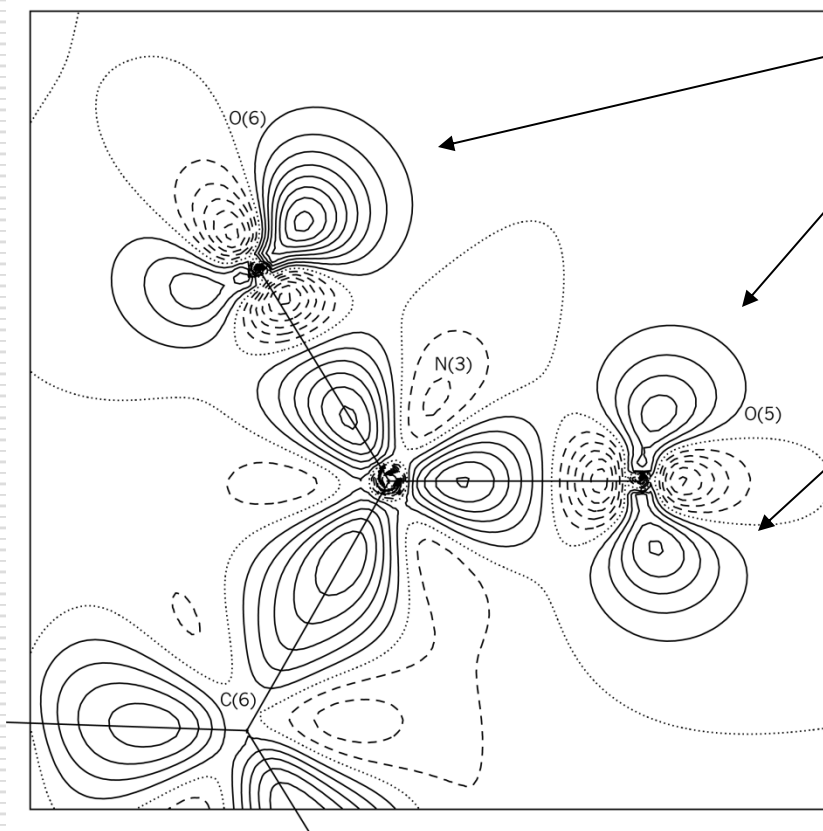


Деформационная электронная плотность: нитрогруппа



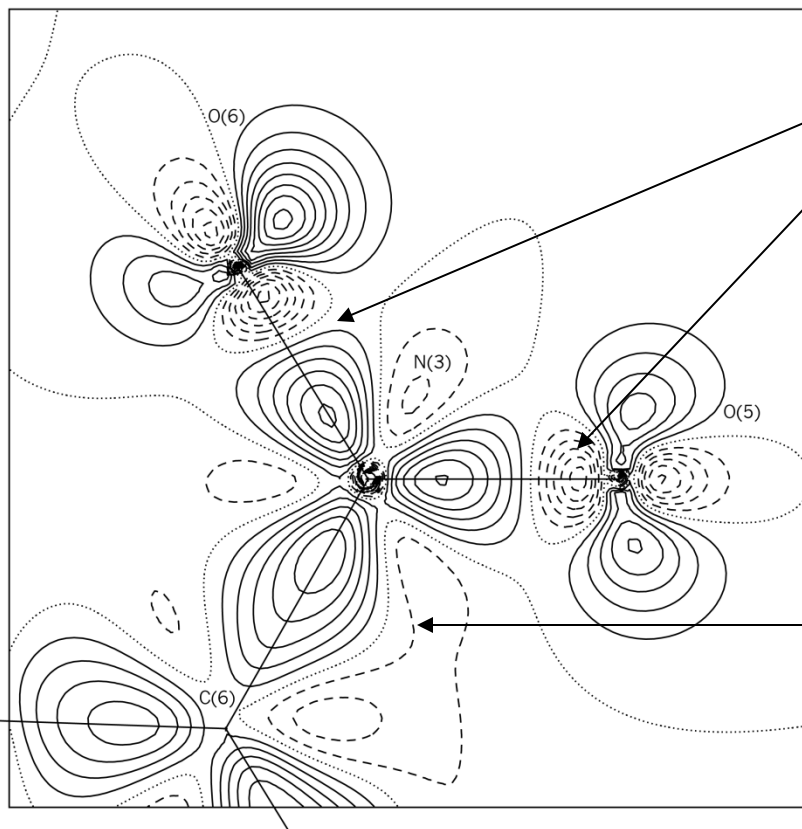
Накопление электронной плотности между атомами при образовании ковалентных связей

Деформационная электронная плотность: нитрогруппа



Расположение неподеленных электронных пар атомов кислорода

Деформационная электронная плотность: нитрогруппа



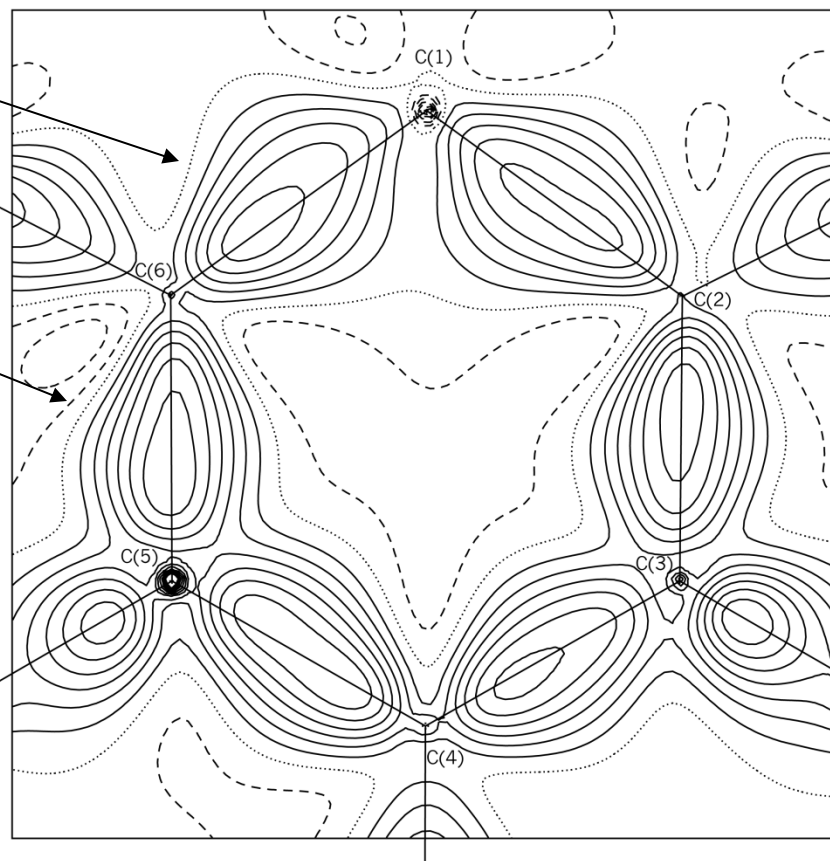
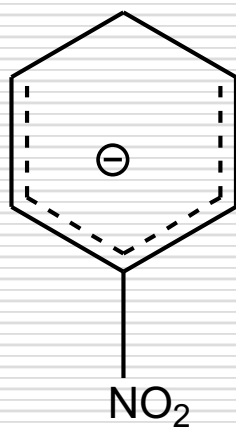
Смещение электронной плотности в полярной связи N-O

Менее полярная связь C-N

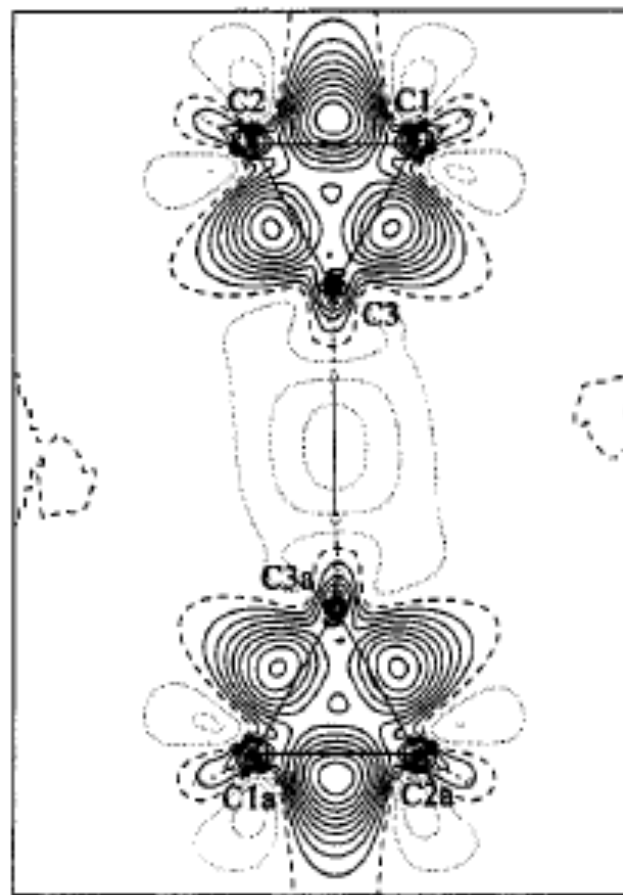
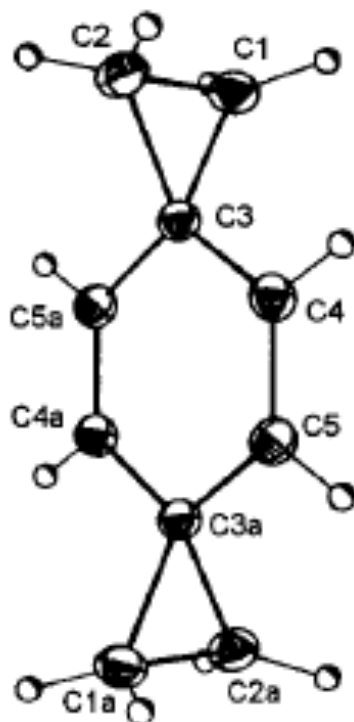
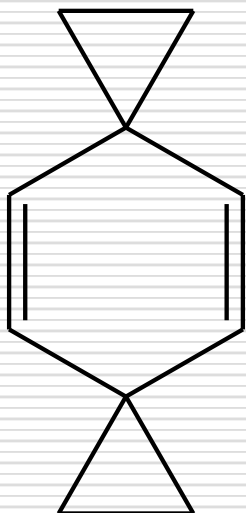
Деформационная электронная плотность: циклогексадиеновое кольцо

Более слабая связь C-C

Более сильная связь C-C

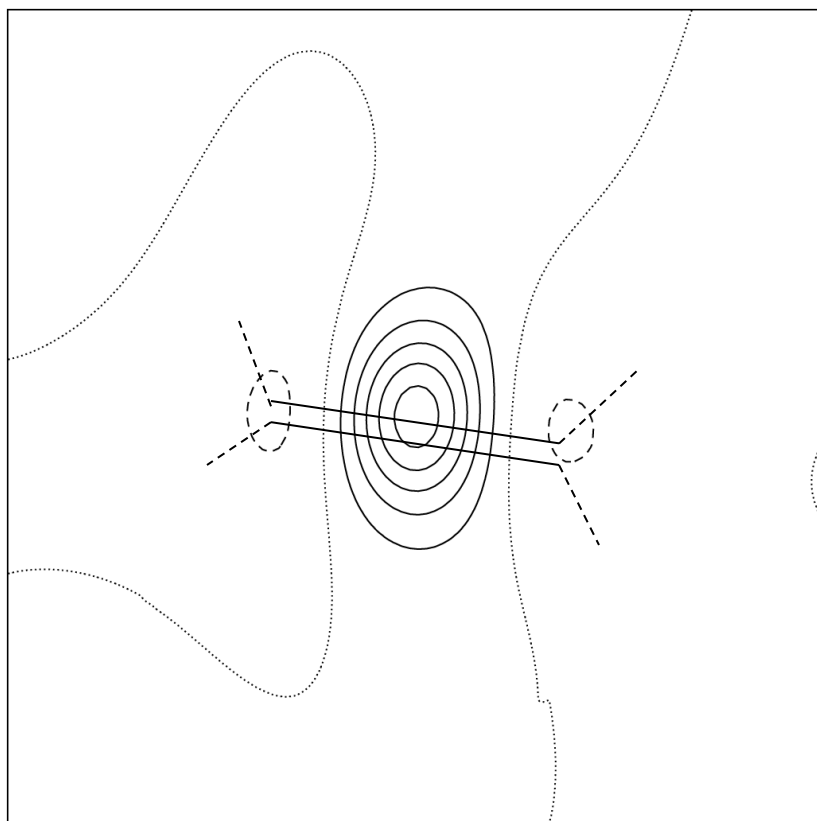


Деформационная электронная плотность: банановые связи



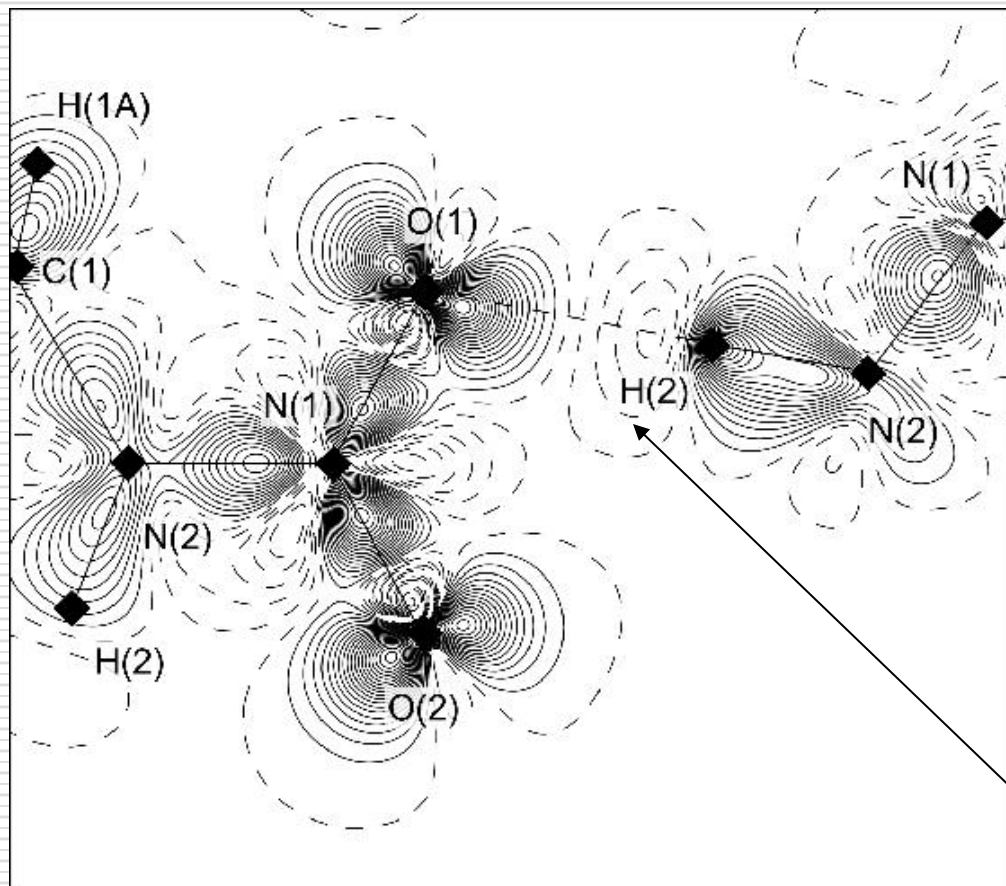
(a)

Деформационная электронная плотность: сопряжение



Деформационная электронная плотность в плоскости перпендикулярной двойной связи $C=C$ и проходящей через ее середину

Деформационная электронная плотность: водородная связь



Деформационная электронная плотность фрагмента кристалла содержащего межмолекулярную водородную связь N-H...O

Водородная связь

От качества к количеству

- Деформационная электронная плотность дает качественное описание взаимодействий
 - Количественное описание распределения электронной плотности неоднозначно в терминах деформационной электронной плотности
 - Теория Р.Бэйдера «Атомы в молекулах» (AIM) – основа количественного описания распределения электронной плотности.
-

По долинам и по взгорьям

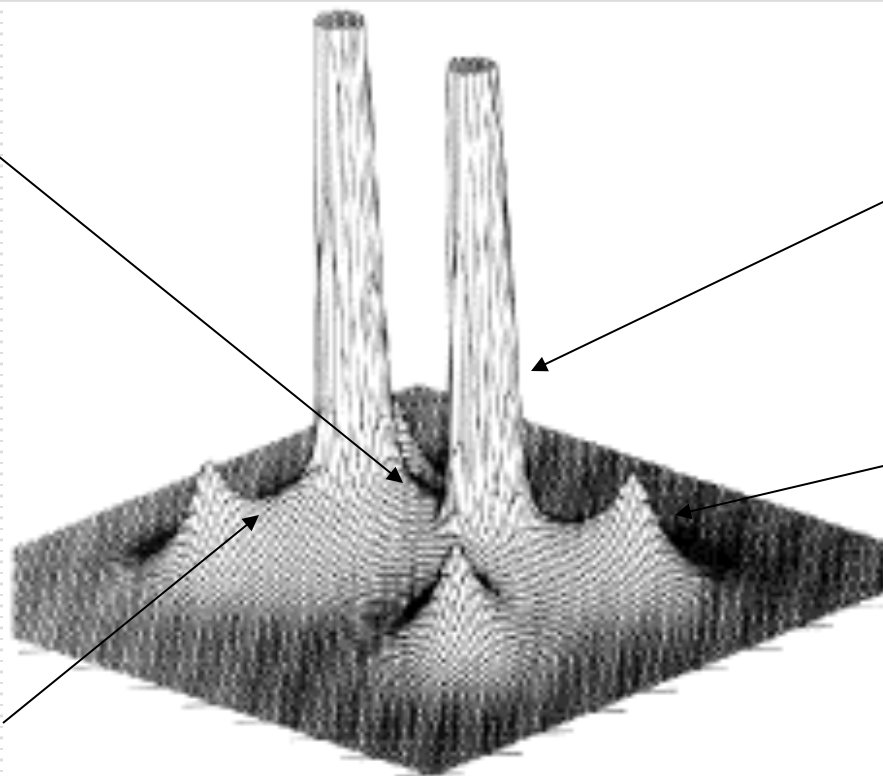
Распределение полной электронной плотности в молекуле этилена

Область связи
C=C

Атом углерода

Атом водорода

Область связи
C-H

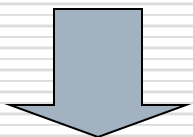


Топологический анализ распределения электронной плотности

- Основная идея – проанализировать топологию распределения электронной плотности
 - Анализ можно представить как анализ поверхности некоей функции с обнаружением и количественной характеристикой экстремумов
-

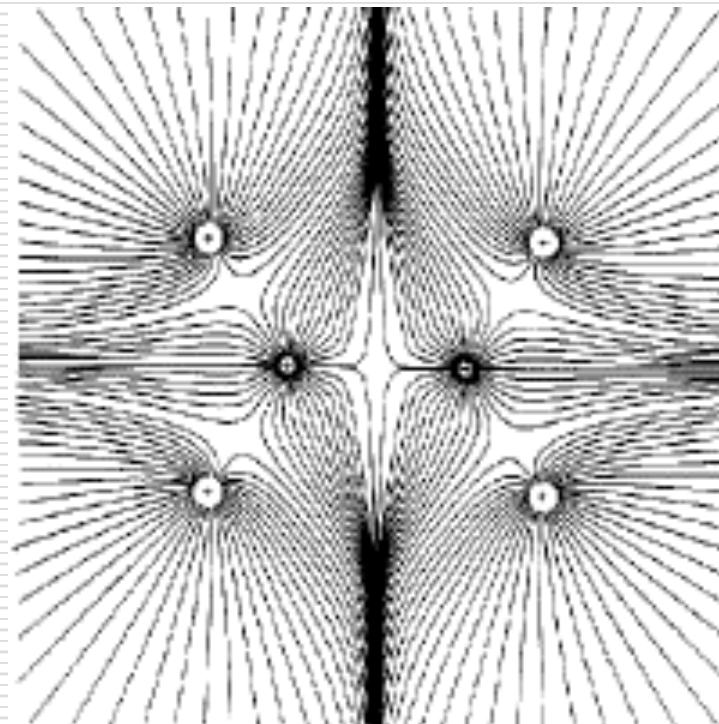
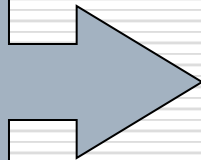
Поле градиента электронной плотности

Электронная плотность – скалярная величина. Поле скалярной величины построить нельзя.

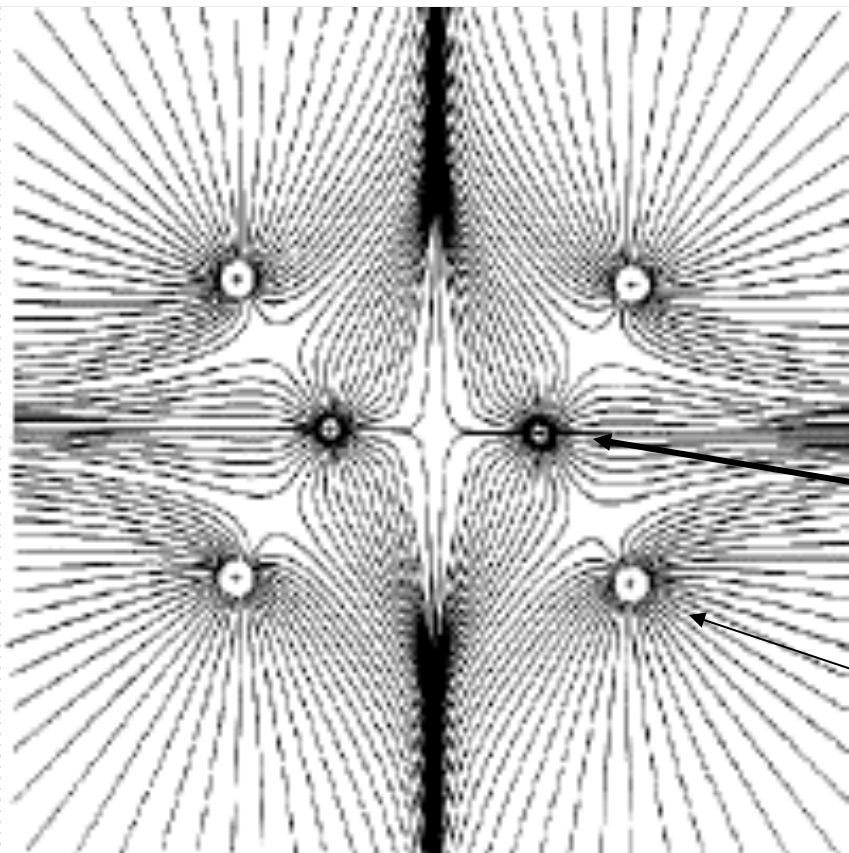


Градиент электронной плотности – векторная величина. Можно построить поле.

Поле $\text{grad } \rho$ для молекулы этилена. Сечение в плоскости молекулы



Особенности поля градиента электронной плотности



Аттракторы поля. Точки на которых сходятся все силовые линии поля уходящие в бесконечность. Аттракторы всегда соответствуют положению ядер атомов молекулы

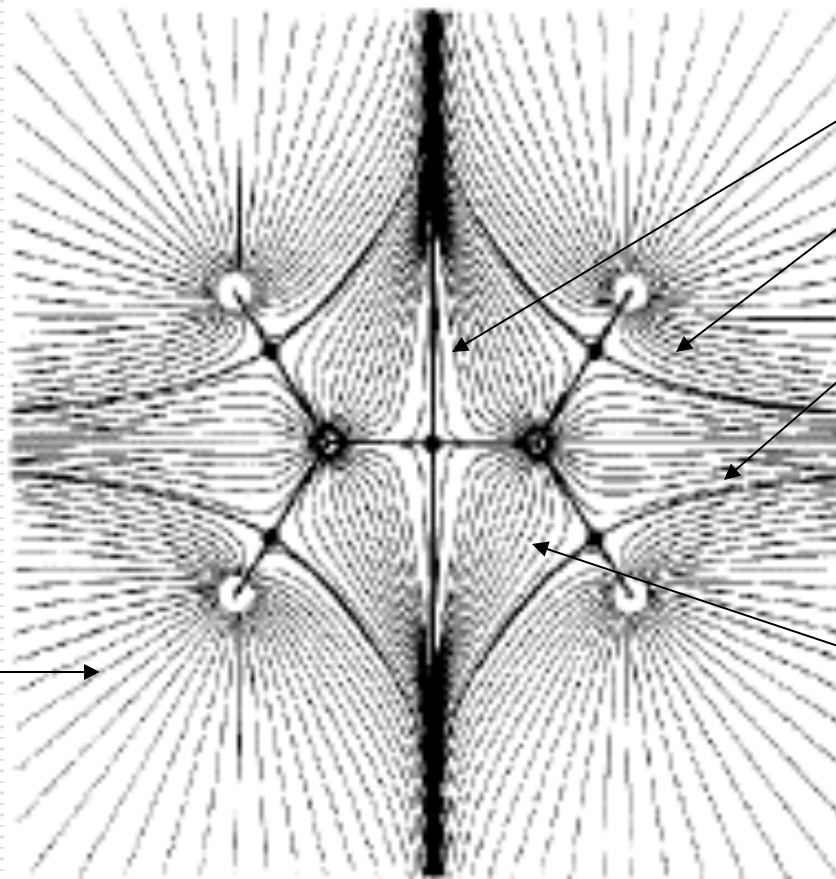
Аттрактор С

Аттрактор Н

Особенности поля градиента электронной плотности

Атомные
бассейны –
области
электронной
плотности
отделенные
поверхностями
нулевого
потока ЭП

Бассейн
Атома Н



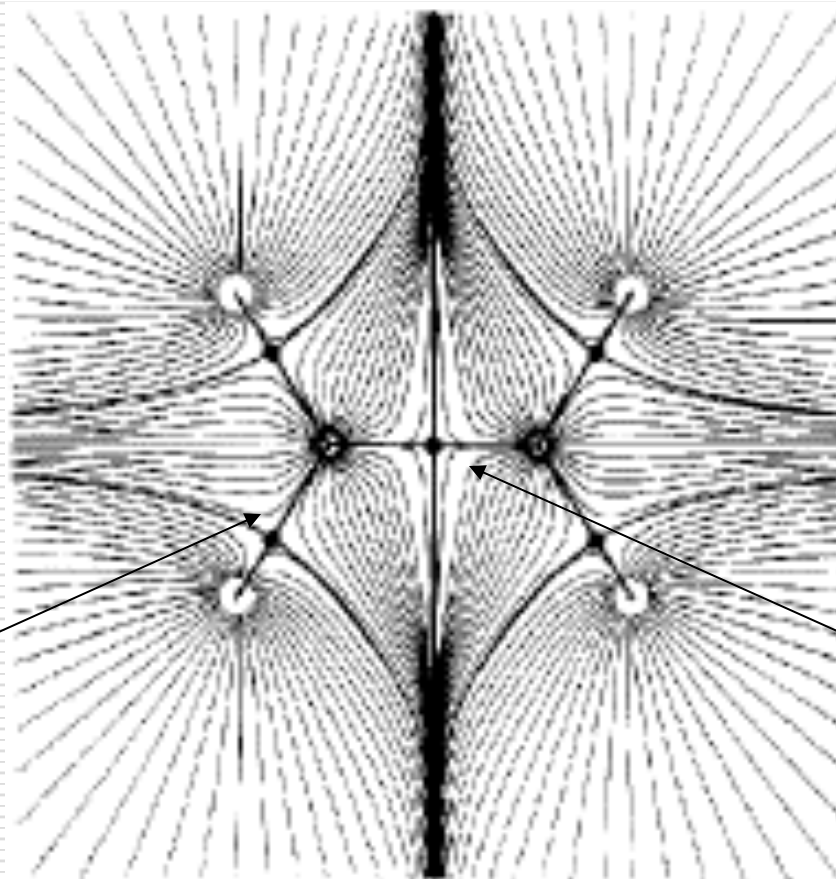
Поверхности
нулевого
потока
электронной
плотности
($\text{grad } \rho = 0$)

Бассейн
Атома С

Особенности поля градиента электронной плотности

Пути химических связей – линии максимальной электронной плотности между атомами перпендикулярные поверхности нулевого потока

Путь связи C-N



Путь связи C=C

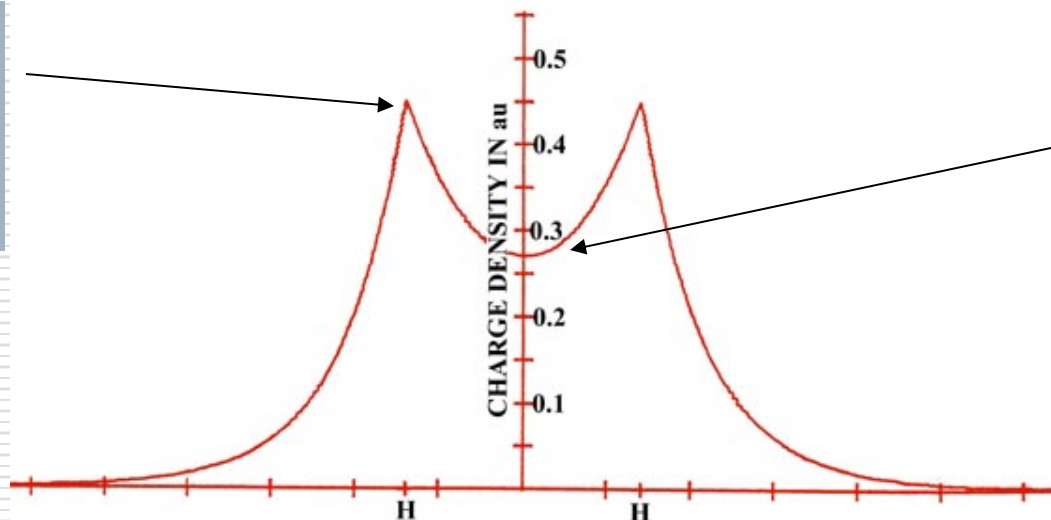
Критические точки распределения электронной плотности

- ❑ Критические точки распределения электронной плотности это экстремумы на поверхности ЭП.
 - ❑ Характеризуют минимумы, максимумы и точки перегиба
 - ❑ Описываются выражением вида (A, B) , где:
 - A- размерность пространства в котором построена электронная плотность (как правило 3);
 - B- сумма знаков градиентов ЭП по координатным осям пространства. Знак градиента указывает уменьшается (-) или увеличивается (+) электронная плотность при смещении по данному направлению.
-

Критические точки распределения электронной плотности

Распределение ЭП вдоль химической связи

Критическая
Точка (3,-3)-
Положение
атома



Критическая
Точка (3,-1)-
Положение
точки
перегиба
вдоль связи.

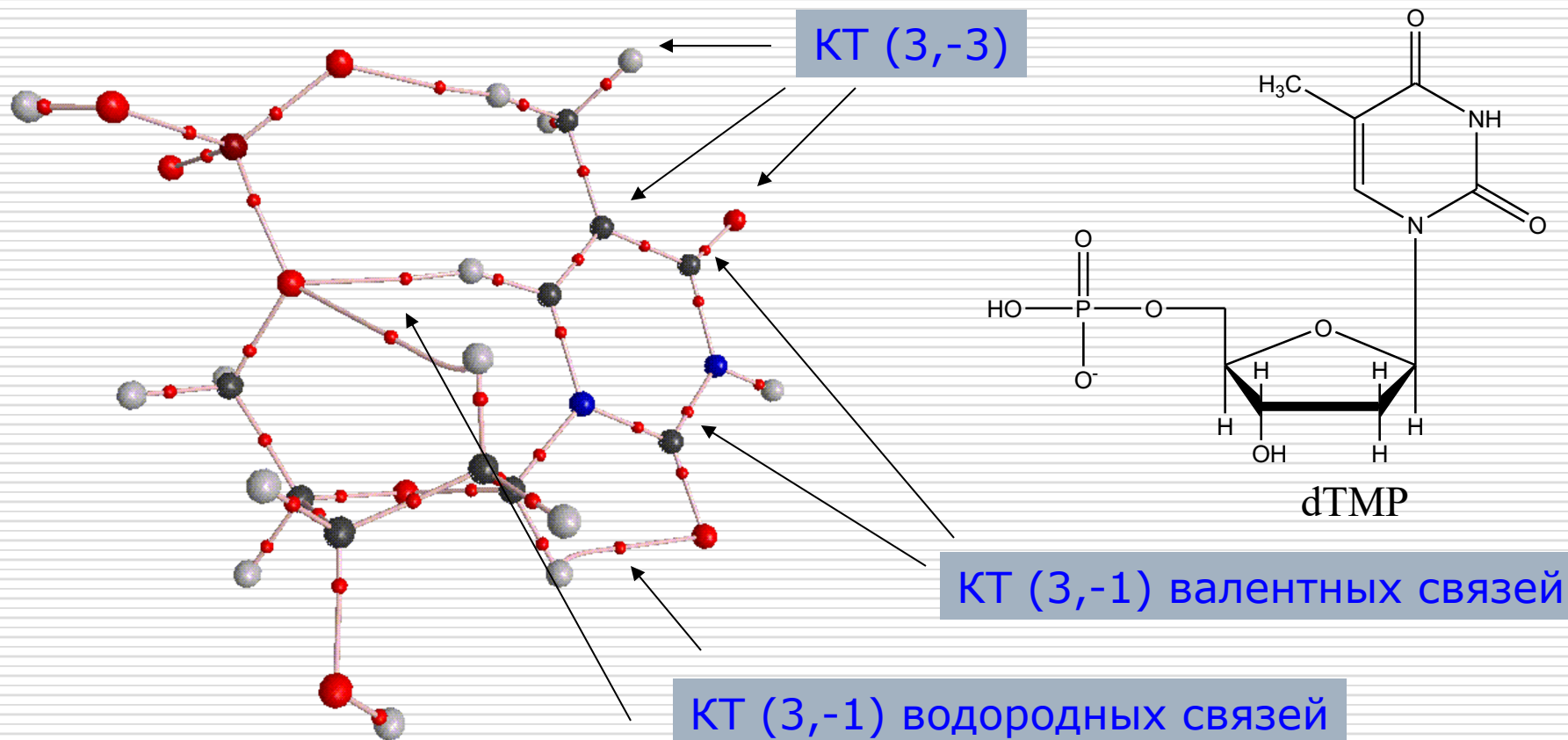
Точка (3,-1): в двух направлениях ЭП уменьшается, в одном растёт

Точка (3,-3) ЭП во всех направлениях уменьшается

Химический смысл критических точек в распределении электронной плотности

- КТ (3,-3) – критические точки атомов (локальные максимумы) – обязательный атрибут ЛЮБОГО атома
 - КТ (3,-1) – критические точки связей (седловые точки)– обязательные атрибут ЛЮБОЙ химической связи
 - КТ (3,+1) – критические точки колец (седловые точки)– обязательный атрибут ЛЮБОГО кольца
 - КТ (3,+3) – критические точки полостей (локальные минимумы) – обязательный атрибут ЛЮБОЙ полости
-

Молекулярные графы в теории AIM

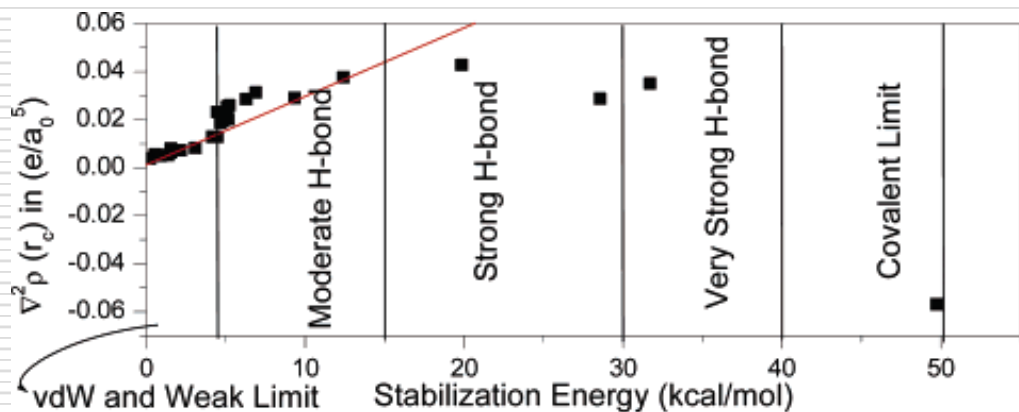


КТ (3,+1) не показаны

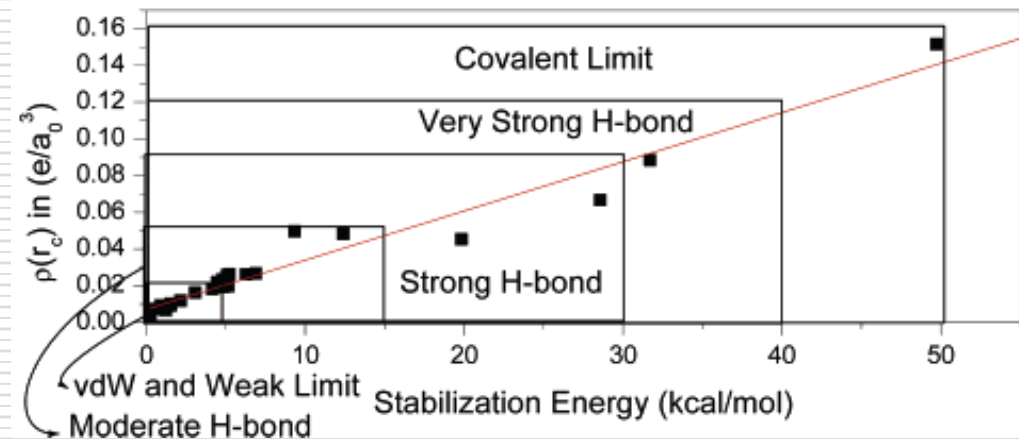
Характеристики критических точек связей

- ρ – величина электронной плотности, $e/\text{\AA}^3$
 - $\nabla^2\rho$ - величина Лапласиана электронной плотности, $e/\text{\AA}^5$
 - ε – эллиптичность электронной плотности
 - $V(r)$ – плотность потенциальной энергии
-

Характеристики критических точек связи: электронная плотность



(b)



(a)

Величина электронной плотности и Лапласиана электронной плотности напрямую связана с энергией химической связи.

Это справедливо не только для валентных связей, но и для невалентных, например, водородных связей

Характеристики критических точек связи: Лапласиан электронной плотности

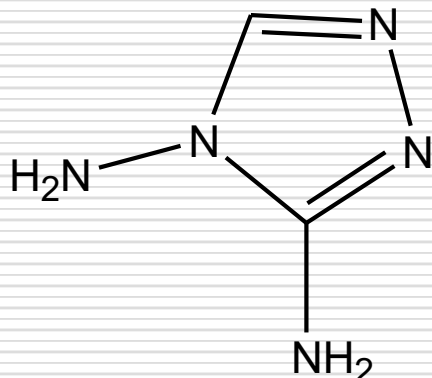
- Величина Лапласиана электронной плотности коррелирует с энергией связи
- Знак Лапласиана электронной плотности указывает на тип химической связи:

$\nabla^2\rho < 0$ – наблюдается концентрация электронной плотности в пространстве между атомами – ковалентная связь (доминирует орбитальная составляющая связи)

$\nabla^2\rho > 0$ – наблюдается разрежение электронной плотности в пространстве между атомами – ионная связь (доминирует электростатическая составляющая связи)

Соотношение между Лапласианом и электронной плотностью: флуктуирующие связи

Деформационная электронная плотность в кристалле 3,4-диамино-1,2,4-триазола

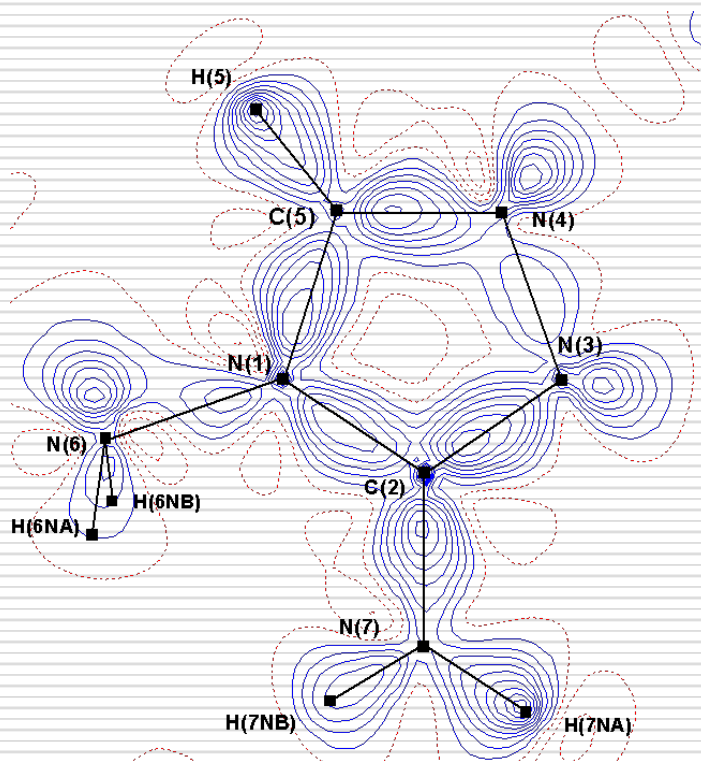


Характеристики КТ связей

C(2)=N(3): $\rho=0.380$, $L=-0.945$ $\epsilon=0.21$

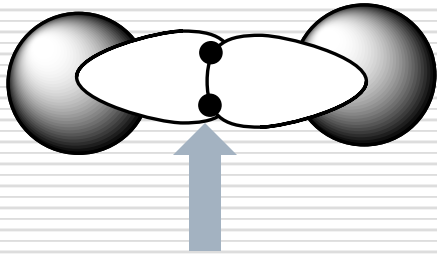
N(3)-N(4): $\rho=0.318$, $L=-0.029$ $\epsilon=0.01$

N(1)-N(6): $\rho=0.319$, $L=-0.065$ $\epsilon=0.07$



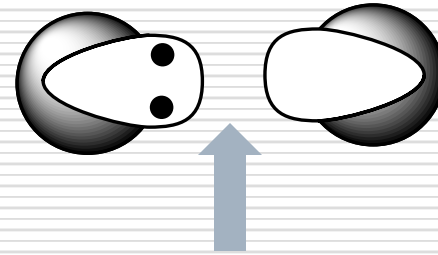
Соотношение между Лапласианом и электронной плотностью: флуктуирующие связи

Обычная ковалентная связь



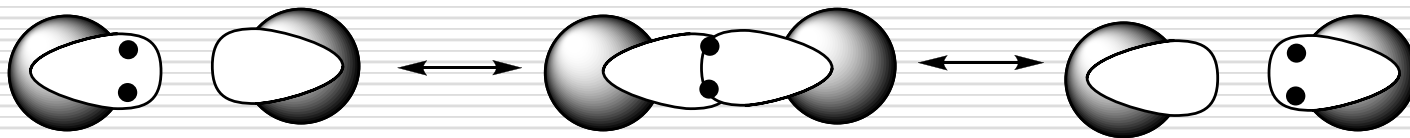
Накопление электронной плотности между атомами
 $\rho \gg 0, L \ll 0$

Обычная ионная связь



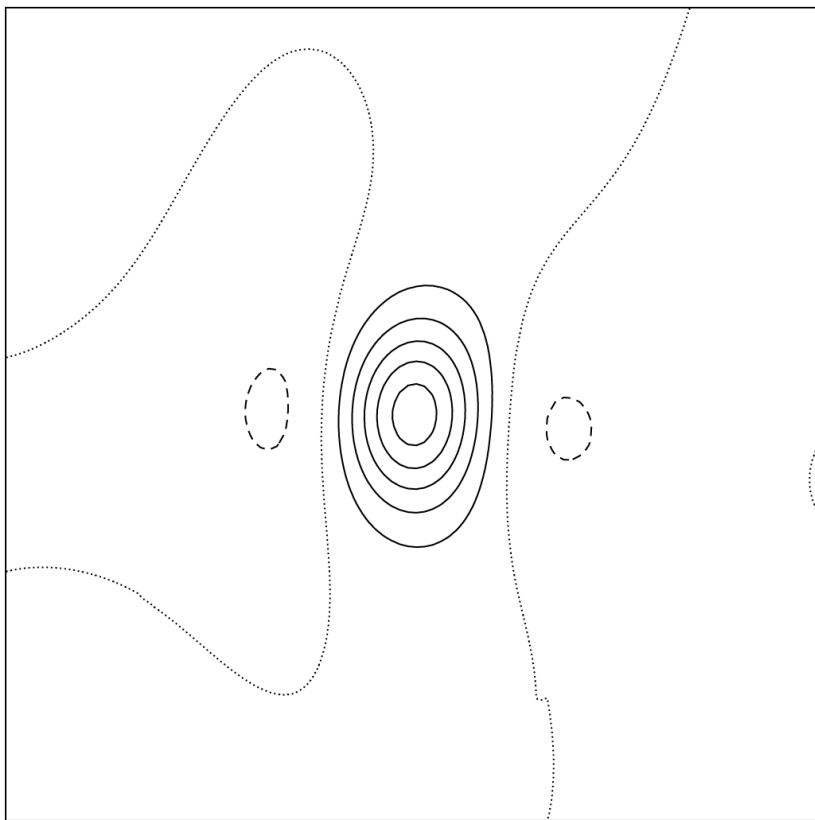
Разрежение электронной плотности между атомами
 $\rho \gg 0, L \gg 0$

Флуктуирующая связь



Флуктуации электронной плотности между атомами: $\rho \gg 0, L = 0$ Характерно для связей между гетероатомами с неподеленными парами: O-O, F-F и др.

Характеристики критических точек связи: эллиптичность электронной плотности



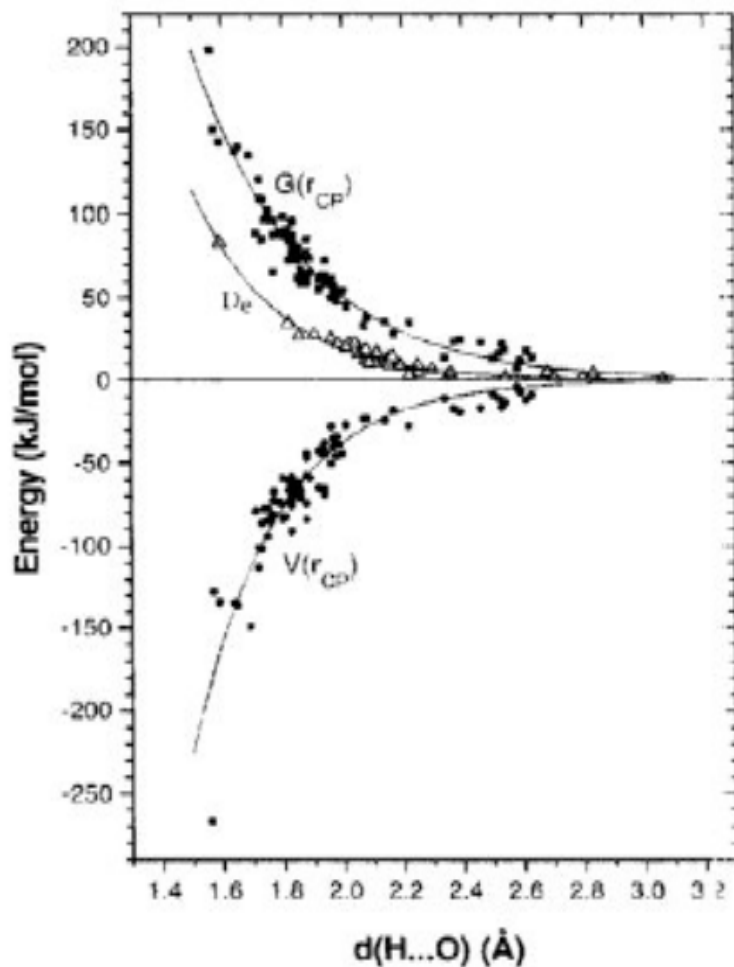
- Является количественной характеристикой несферичности распределения электронной плотности на химических связях.
- $\epsilon=0$ для σ -связей (например C-C в этане)
- $\epsilon>0$ для двойных связей, содержащих π -компоненту (например C=C в этилене)
- $\epsilon=0$ для тройных связей, содержащих π -компоненту (например C-C в ацетилене)
- Величина эллиптичности коррелирует с энергией пи-связывания

Уточненные топологические критерии существования водородных связей

- Существование критической точки связи (ВСП) между атомом водорода и акцептором протона
 - Величина ЭП в ВСП должна быть в пределах 0.002-0.035 ае
 - Величина Лапласиана ЭП должна быть в пределах 0.024-0.139 ае

 - Эллиптичность ЭП в ВСП не должна превышать 0.22
 - Расстояние между ВСП и ближайшей критической точкой кольца (3,+1) не должно быть короче 1.1 ае
-

Характеристики критических точек связи: плотность потенциальной энергии

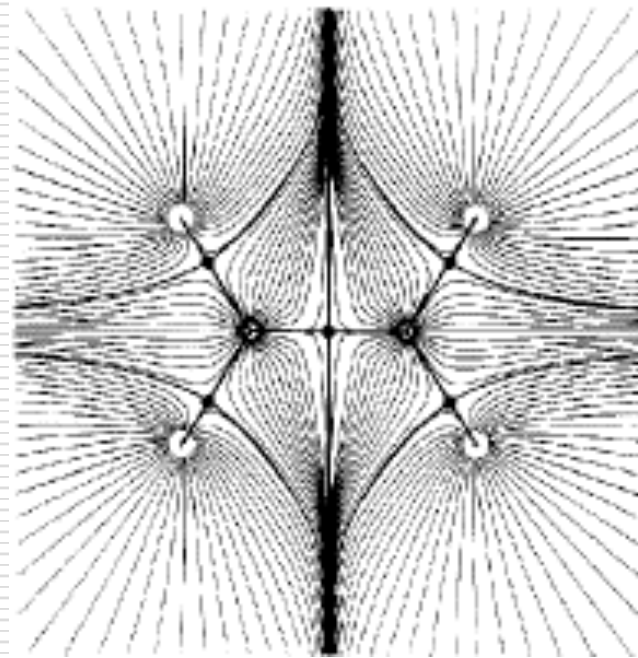


Плотность потенциальной энергии
связана с энергией
межмолекулярных
взаимодействий

$$E_{\text{взаимод}} = 313.754V(r)$$

Определение зарядов атомов в теории AIM

- Проблема определения зарядов атомов – нет однозначной схемы разделения ЭП между атомами в любых методах.
- Преимущество теории AIM – однозначность определения области электронной плотности принадлежащей атомам через определение атомных бассейнов.
- Математически строгий расчет зарядов на атомах путем интегрирования электронной плотности по объему атомного бассейна.
- Заряд определяется как:
 $Q=N-\rho$
где N -количество электронов у атома
 ρ -общая электронная плотность в бассейне атома



Вопросы

