



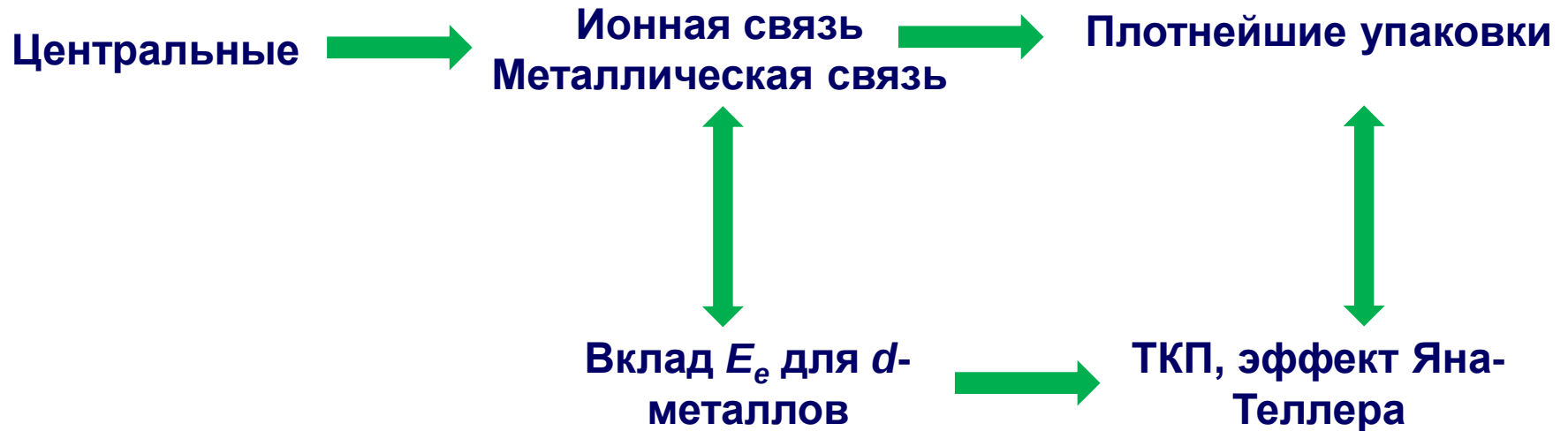
Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Химическая связь в твердом теле:
кристаллохимические и квантовохимические
аспекты.

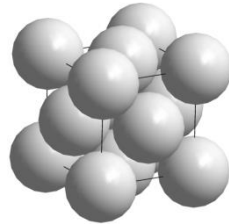
Содержание

1. Еще раз о видах взаимодействий и моделях
2. Описание химической связи: концепция QTAIMAC
3. Описание химической связи: концепция ELF

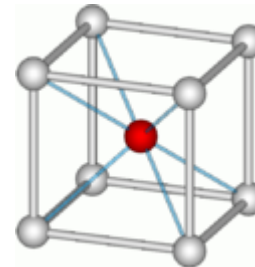
1. Виды взаимодействий и модели



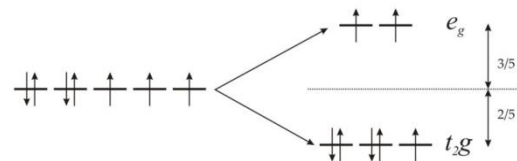
- Топология - ПШУ



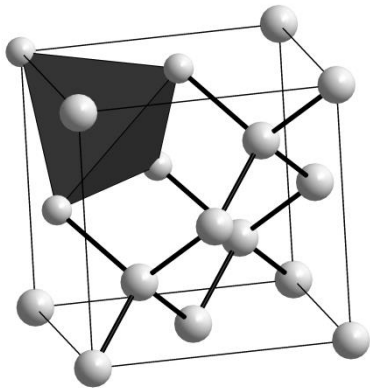
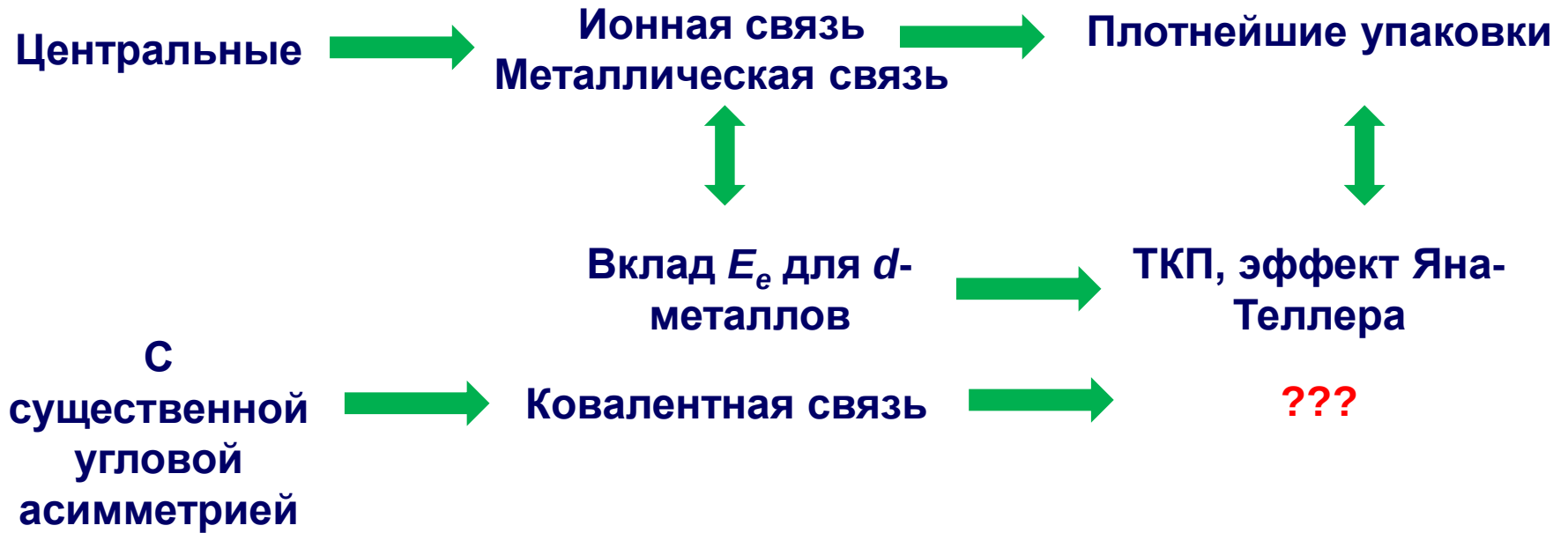
- Геометрия полиэдров – правила Полинга



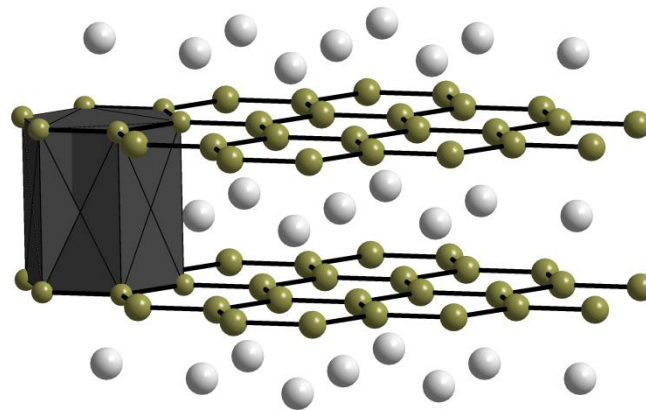
- Дополнительный вклад - ТКП



1. Виды взаимодействий и модели



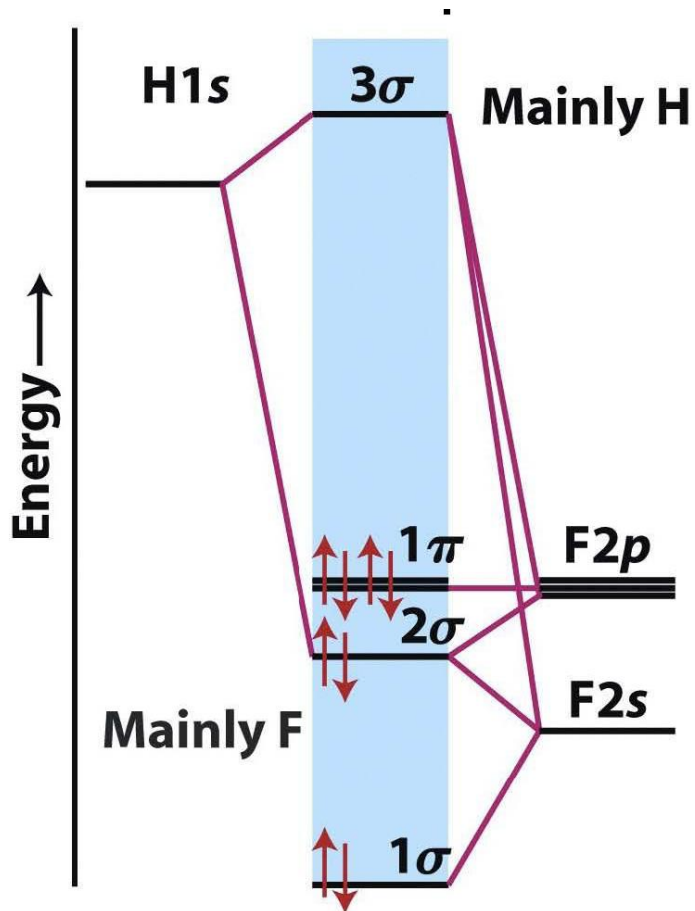
Si



MgB₂

1.1. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

Пример: молекула HF

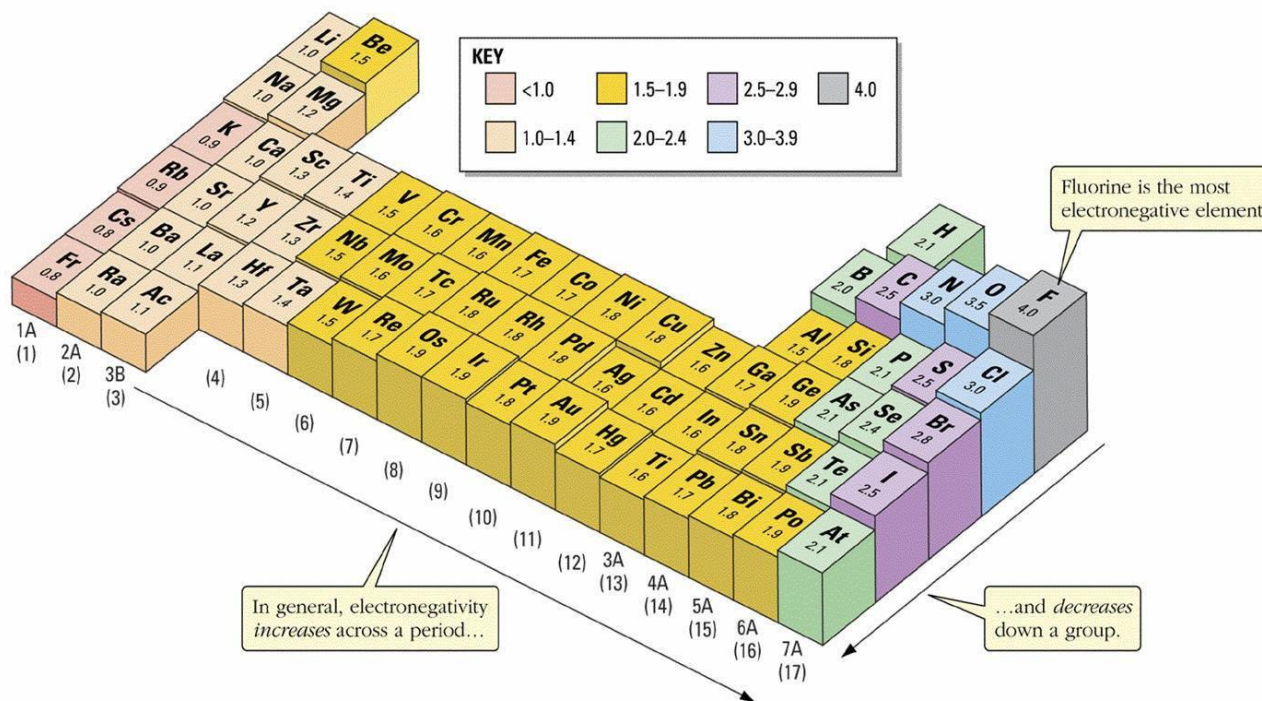


- Наибольший вклад – в орбитали, близкие по энергии и подходящие по симметрии
- Предельный случай – «полный перенос заряда» – при значительной разнице в энергиях
- Система стремится к понижению энергии – заполнению связывающих орбиталей

1.2. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

Как предсказать перенос заряда? - Электроотрицательность

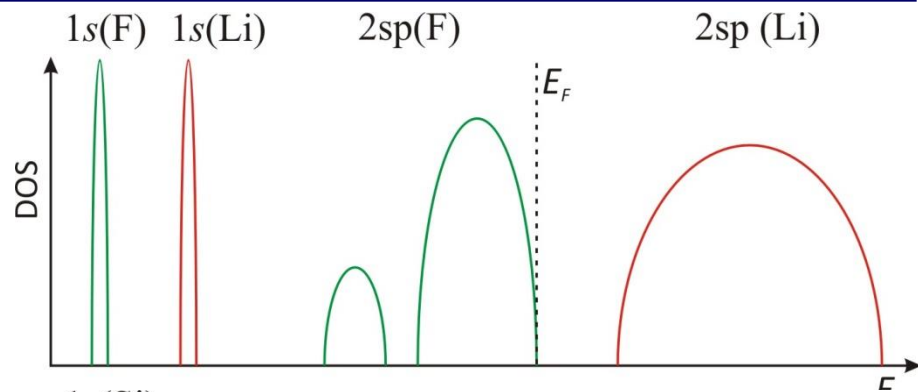
- Зависит от потенциала ионизации и сродства к электрону
- Неплохо коррелирует с энергией верхней занятой атомной орбитали
- Но корреляция – это еще не зависимость (потому что мы рассматриваем взаимодействия)



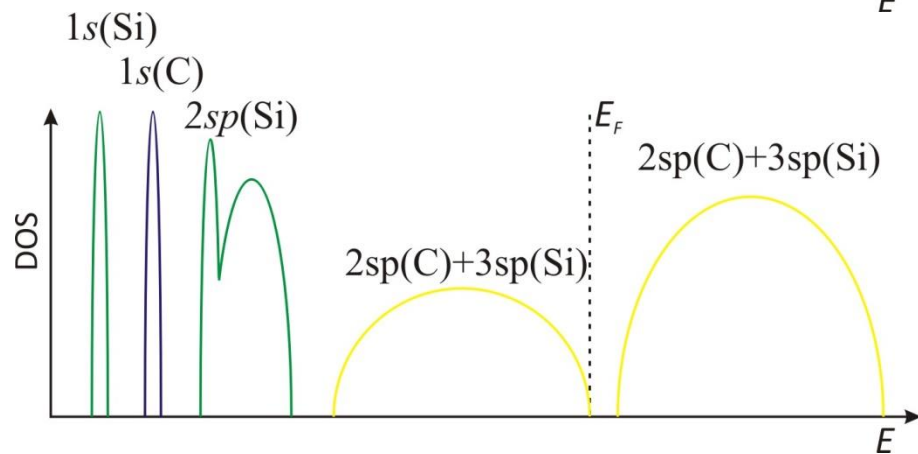
1.2. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

А что с кристаллами?

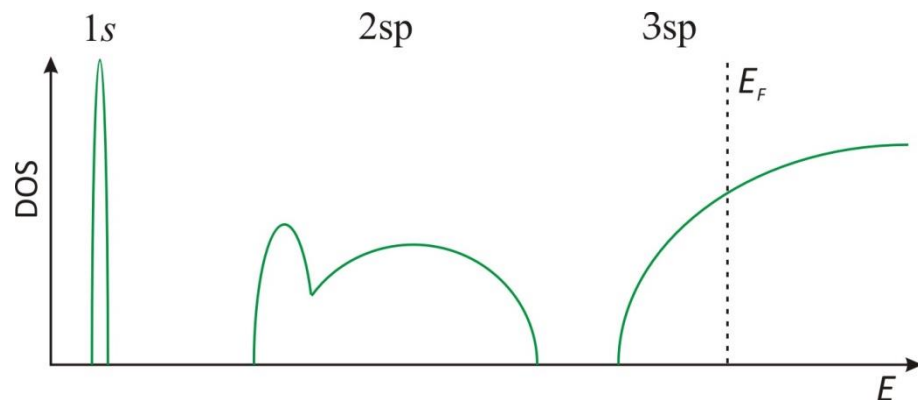
LiF – валентная зона с основным вкладом F, зона проводимости – с вкладом Li



SiC – в валентную зону вклад и C, и Si. Аналогично с зоной проводимости



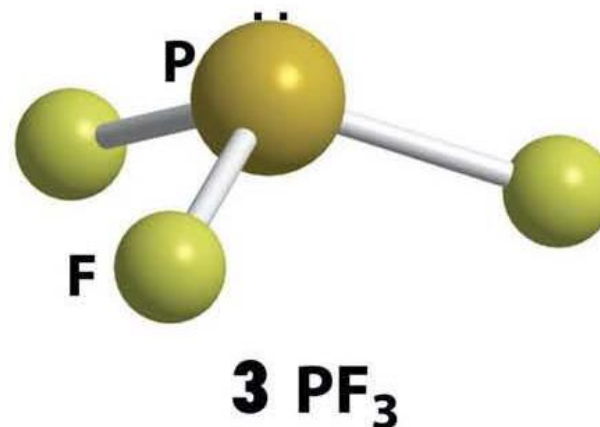
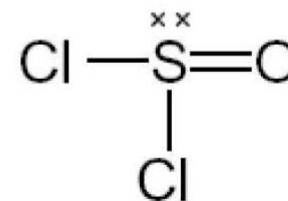
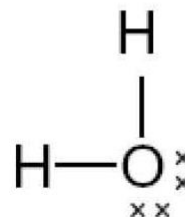
Al – зона (3sp) частично заполнена.



1.3. Ковалентные взаимодействия – что это такое?

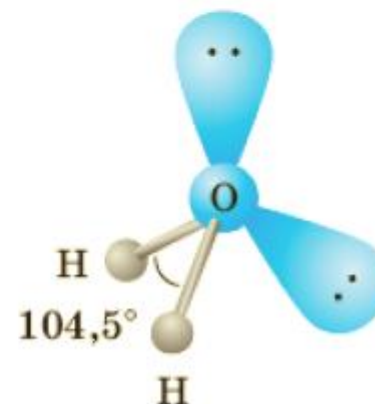
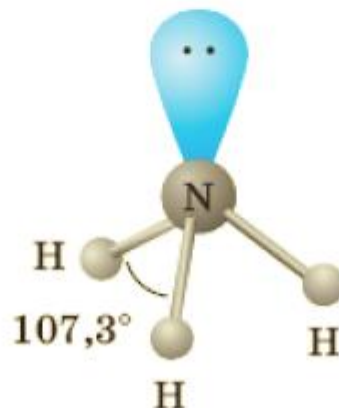
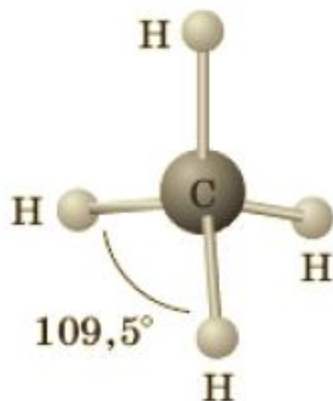
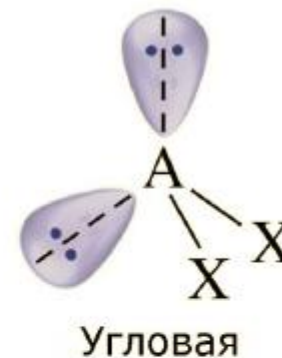
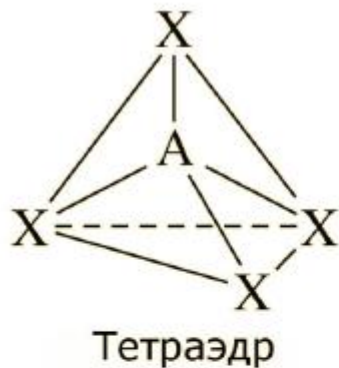
А можно как-то попроще? На пальцах? – Концепция Льюиса!

- Ковалентная связь образуется, если атомы имеют общую электронную пару
- Атом стремится к образованию октета – устойчивой 8-ми электронной конфигурации (для s,p элементов)
- На геометрию системы влияют и неподеленные электронные пары (by Гиллеспи)
- Концепция Льюиса живет уже 100 лет!



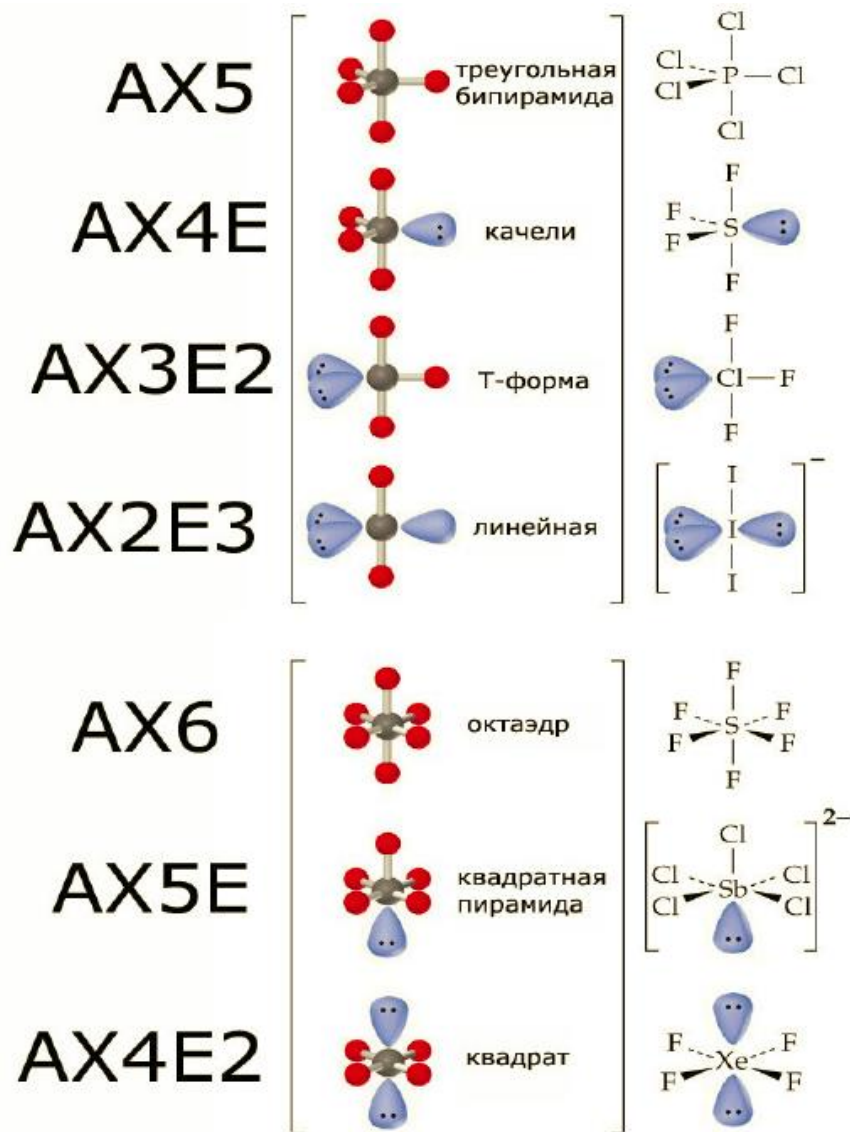
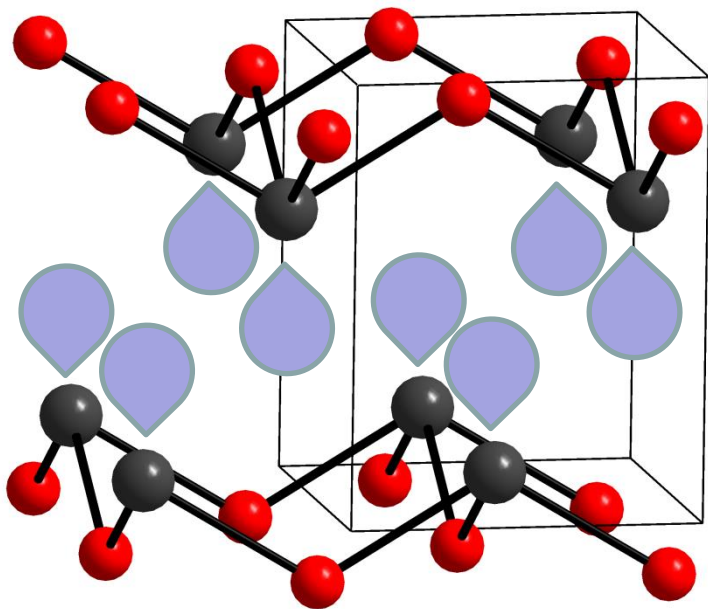
1.4. Координационные полиэдры при ковалентном взаимодействии

- Геометрия – отталкивание электронных пар (модель ОЭПВО)



1.4. Координационные полиэдры при ковалентном взаимодействии

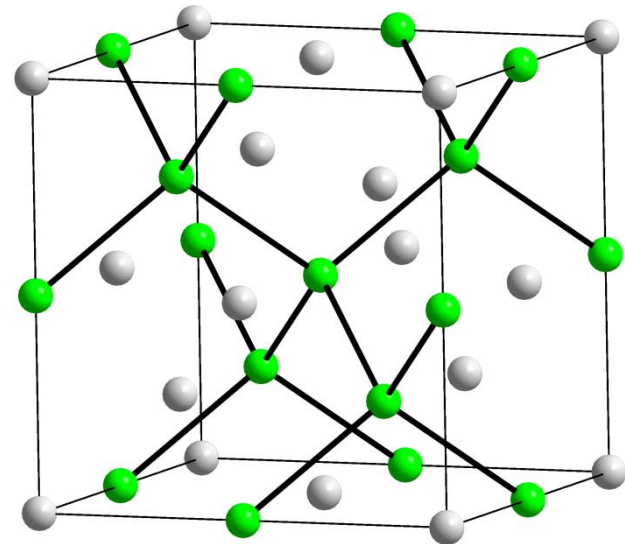
- Модель ОЭПВО весьма удачно предсказывает геометрию молекул
- Можно придумать даже мостики к квантовой химии
- Неподеленные пары - важный фактор структурообразования (Pb^{2+} , Bi^{3+})



1.5. Концепция Цинтля

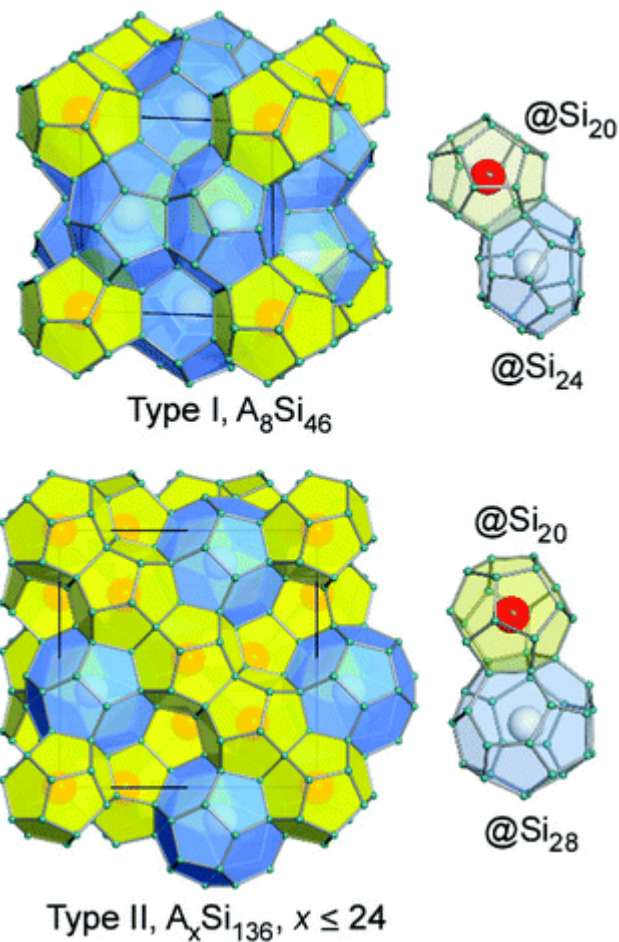
Чисто ковалентных кристаллов мало (Si, C, SiC, GaAs...). Как соотносятся разные виды взаимодействий?

- В кристалле есть подрешетка катионов, полностью передающих заряд аниону (Na^+I^-)
- Анионы стремятся к формированию октета – в т.ч., за счет образования ковалентных связей ($\text{I}^- = \dots 6s^2 6p^2$ – нужно еще 4 связи).
- Подрешетка I^- - структура алмаза (4 связи), Na заполняет пустоты.



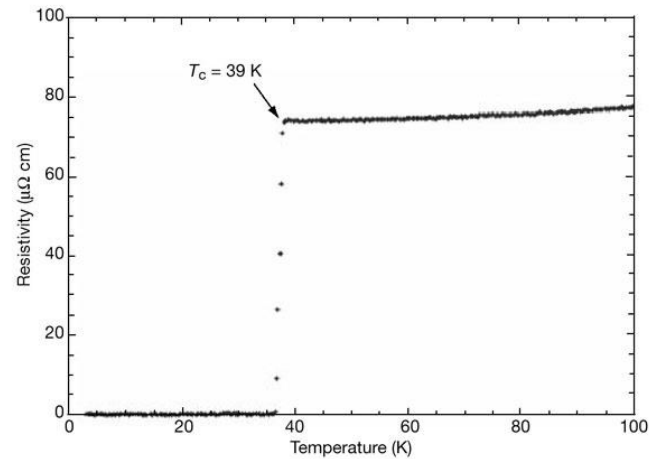
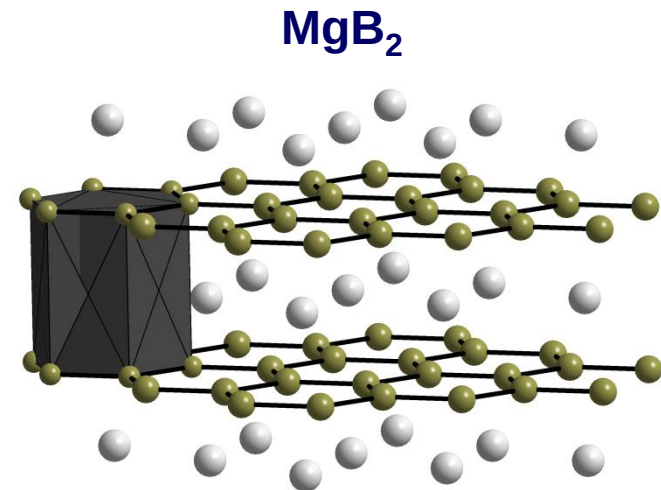
1.5. Концепция Цинтля

- Хорошо подходит для фаз с выраженной катионной и анионной подрешетками
- Плохо работает для d -элементов – но есть попытки улучшить
- Применяется (и с большим успехом) для описания очень сложных структур (клатраты, типа $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$)
- Активно дополняется сообществом (заполнение зоны проводимости, сложные анионы)



1.5. Концепция Цинтля

- $\text{MgB}_2 = \text{Mg}^{2+}(\text{B}^-)_2$
- $\text{B}^- = 2s^2 2p^2$. Должна быть подрешетка типа алмаза.
- Магний туда не влезет ☹!
- Формируются анионы $(\text{B}^-)_\infty$ -
изоэлектронны графитовым сеткам
 $(\text{C})_\infty$
- Это не фаза Цинтля! К тому же, это
(сверх)проводник.
- Но концепция вполне применима
(хотя не без оговорок)



1.6. Как-то все сложно...

- В реальных структурах могут вносить существенный вклад разные виды взаимодействий.
- Качественные («простые») модели – не всегда верное решение сложной проблемы
- Описание структурообразования из первых принципов – квантовая химия.

2. Как описывать ковалентную связь?

Методы “обратного пространства”

Методы “прямого пространства”

Пространство

Гильбертово пространство
одноэлектронных функций (орбиталей)

Реальное пространство
кристалла (x,y,z)

Функции

Атомные орбитали и блоховские функции

Реальные (электронная плотность ρ) или
гипотетические функции R-пространства

Метод анализа

Расчет индикативных функций $f(\chi_1, \chi_2, \varepsilon)$

Топологический анализ

Используемые данные

Результаты квантово-химического

$$\begin{array}{c} \text{расчета} \\ \{\varphi_{ki}\} \leftrightarrow \{c_{kij}\} \end{array}$$

Результаты квантово-химического
расчета и/или данные XRD

Связь методов?

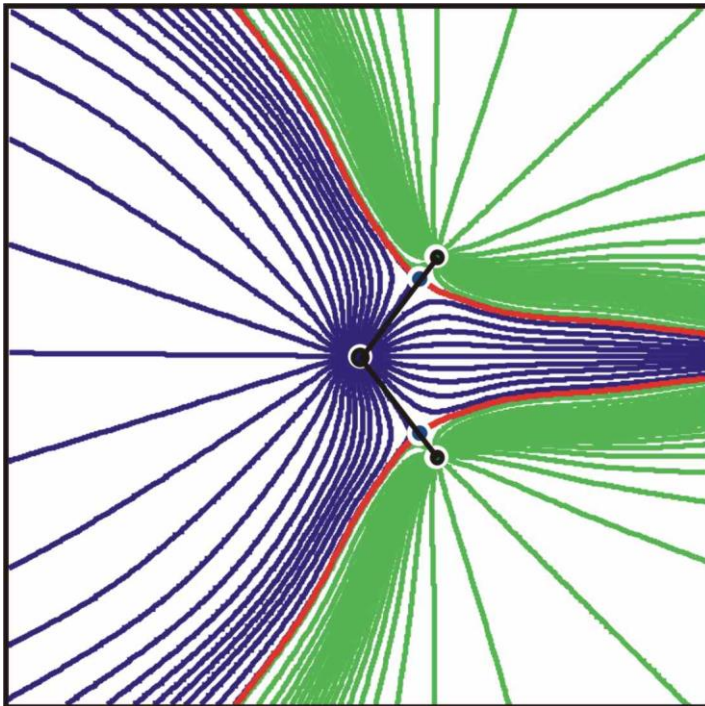
Теорема Хоэнберга - Кона: $\Psi_1 \leftrightarrow \rho_1$

2.1 QTAIMAC: Quantum Theory of Atoms In Molecules And Crystals

Топологический анализ электронной плотности (ED) конечной системы

Межатомные поверхности $S_{\text{int}} : \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S_{\text{int}}$

Вода H_2O



1. Определение $\rho(\mathbf{r})$
2. Расчет $\nabla \rho$
3. Определение критических точек ($\nabla \rho = 0$) и их сигнатуры
4. Определение атомных подпространств (atomic basins)
5. Расчет параметров атомов:

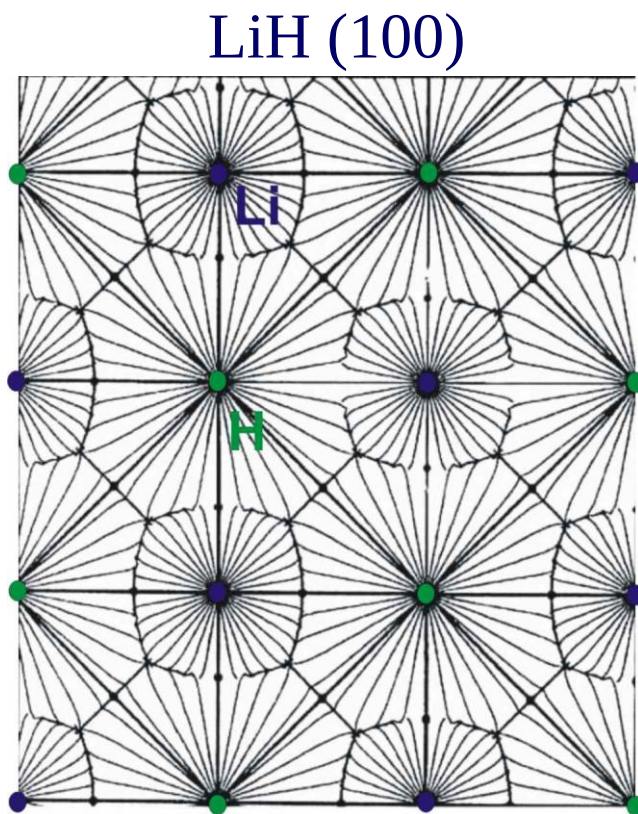
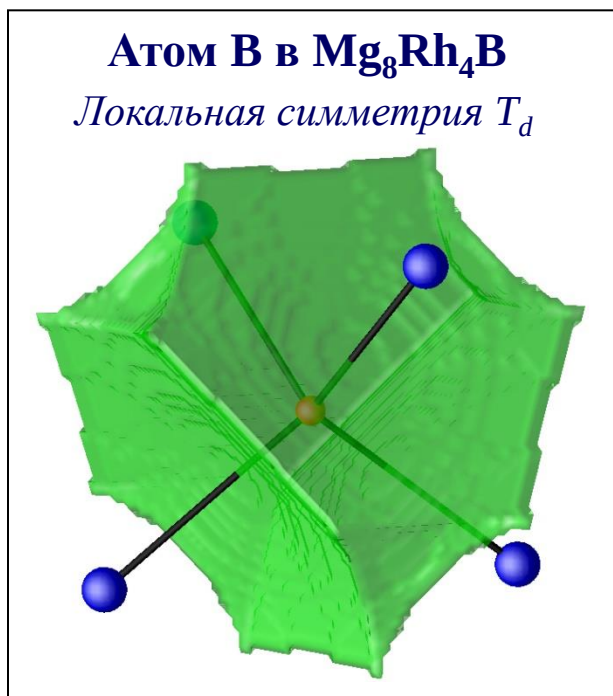
$$q_{\text{atom}} = \int_{V_{\text{atom}}} \Psi^* \hat{Q} \Psi d\mathbf{r}$$

2.1 QTAIMAC: Quantum Theory of Atoms In Molecules And Crystals

Особенности топологии ED для бесконечных структур

1. Все атомные подпространства замкнуты и конечны, симметрия объекта совпадает с точечной симметрией атома

2. Наличие топологической “связи”
- точки (3,-1) - не обязательно
говорит о наличии
химической связи между атомами



From: C.Gatti, Z.Krist., 220 (2005) 399

2.1 QTAIMAC: Quantum Theory of Atoms In Molecules And Crystals

Использование $\Delta\rho$ как индикативной функции связи

Локальная теорема вириала:

$$\frac{1}{4}\Delta\rho(\mathbf{r}) = 2T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$

$$\left. \begin{array}{l} T(\mathbf{r}) \geq 0 \forall \mathbf{r} \\ V(\mathbf{r}) \leq 0 \forall \mathbf{r} \end{array} \right\} \leftrightarrow \begin{cases} \Delta\rho > 0 \rightarrow T_{\text{excess}} \\ \Delta\rho < 0 \rightarrow V_{\text{excess}} \end{cases}$$



$bcp = (3,-1)$ точка на
межатомной поверхности

$\Delta\rho(bcp) < 0$: ковалентная связь

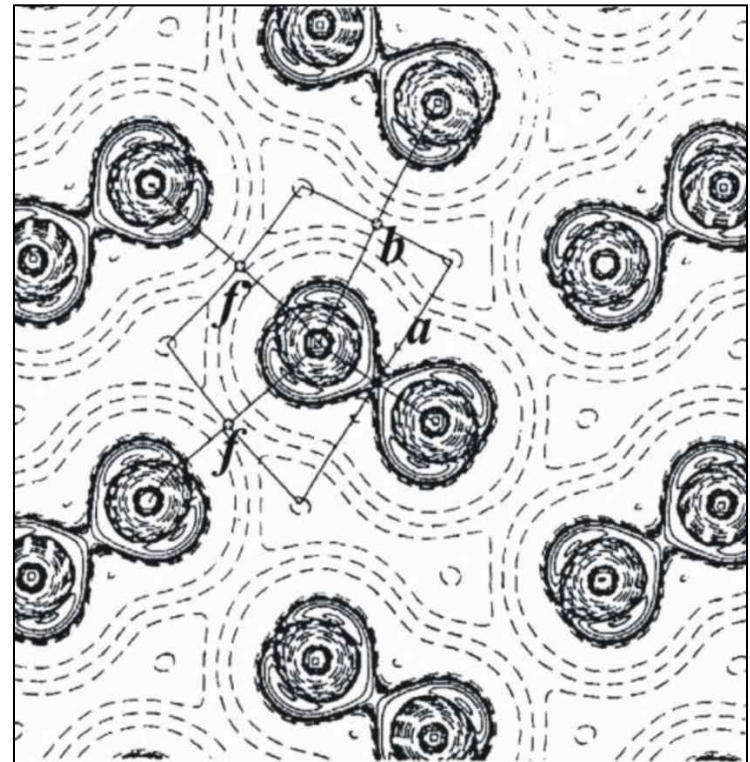
$\Delta\rho(bcp) > 0$: взаимодействия замкнутых
оболочек
(В.-д.В., ионная связь и т.п.)

Величины $T(bcp)$ и $V(bcp)$ можно
сопоставлять с длиной/энергией связи:

$$T(bcp) = 12 \cdot 10^3 \exp(-2.79 \cdot d_{H-O})$$

$$V(bcp) = 54 \cdot 10^3 \exp(-3.65 \cdot d_{H-O})$$

Espinosa et.al., Chem.Phys.Lett., 285 (1998) 170



Контурная карта $\Delta\rho$ в твердом хлоре.
Показаны линии графа кристалла и $(3,-1)$
точки.

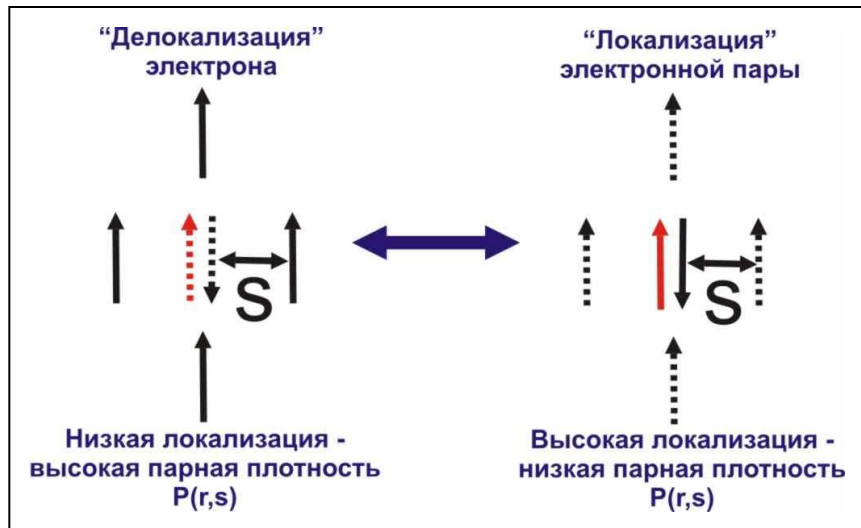
В точке a $\Delta\rho < 0$, в точках f и b $\Delta\rho > 0$

From: C.Gatti, Z.Krist., 220 (2005) 399

3.1 ELF - Electron Localization Function

Парная плотность: современный взгляд

Парная плотность (α, α)



HF:

$$\zeta_q^\sigma(\mathbf{r}_i) \approx \frac{1}{6} q_\sigma^{8/3} \frac{t_{P,\sigma}}{\rho_\sigma(\mathbf{r}_i)^{5/3}}$$

$$ELF(\mathbf{r}) = \eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{t_{P,\sigma}(\mathbf{r})}{c_F \rho_\sigma(\mathbf{r})^{5/3}} \right)^2}$$

Becke, Edgecombe. *J.Chem.Phys.*, **92** (1990) 5397

$$\rho^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\sigma_1 \int d\sigma_2 \int_V d\mathbf{r}_3 \dots \int_V |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)|^2 d\mathbf{r}_n$$

$$D^{\sigma\sigma}(\Omega) = \int_\Omega d\mathbf{r}_1 \int_\Omega \rho^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

+

$$\rho^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho^\sigma(\mathbf{r}_1) \rho^{\sigma'}(\mathbf{r}_2) (1 + f^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))$$

↓

$$D^{\sigma\sigma}(\Omega) = \frac{1}{2} (q_\sigma^2 + F^{\sigma\sigma}(\Omega))$$

Для малого постоянного q :

$$ELI(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{1 + (c_q \zeta_q^\sigma(\mathbf{r}_i))}$$

$$\zeta_q^\sigma(\mathbf{r}_i) = D^{\sigma\sigma}(\Omega_i) \forall \mathbf{r}_i \in \Omega_i$$

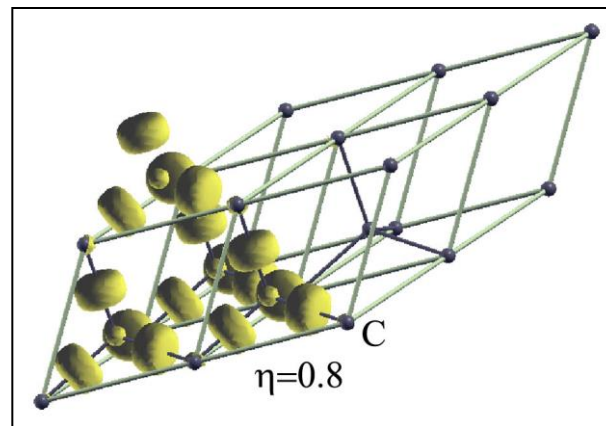
M.Kohout, *J.Quant.Chem.*, **97** (2004) 651

3.2. ELF - Electron Localization Function

Гибридные методы: топологический анализ ELF/ED

Ход анализа:

1. Расчет распределения ELF/ED
в элементарной ячейке

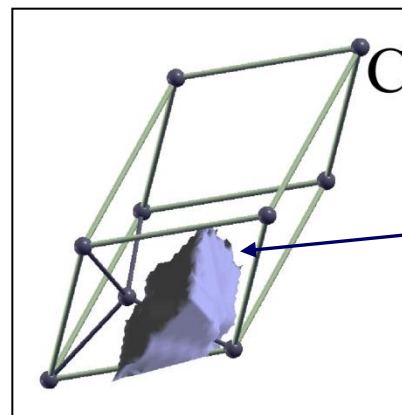


2. Топологический анализ ELF:

2.1 Расчет $\nabla \eta$

2.2 Определение критических точек

2.3 Определение подпространств
максимумов и их характера
(атомные оболочки,
неподеленные пары,
n-центровые связи)



Показана часть
подпространства
ковалентной
связи C-C

3. Интегрирование ρ

в подпространствах η .



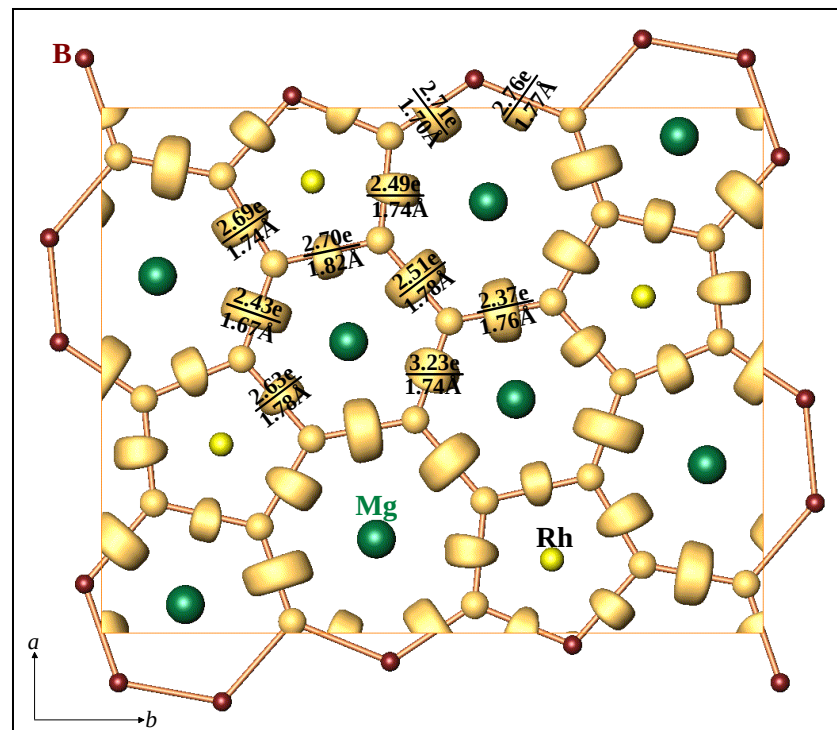
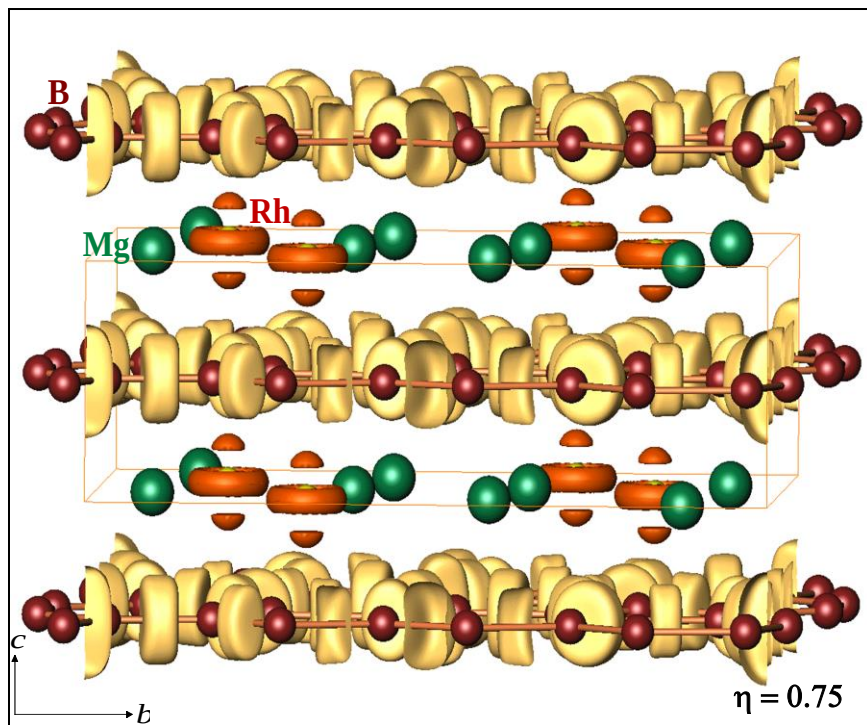
$$C_{\text{core}} = 2.01e^{-}, \text{C-C} = 1.99e^{-}$$

4. Расчет электронного баланса

3.3. ELF - Electron Localization Function

Анализ характера химической связи в кристаллах

“ Mg_2RhB_6 ” - гипотетическая структура, аналог $\text{Mg}_2\text{Rh}_{1-x}\text{B}_{6+2x}$



1. Сильная ковалентная связь В-В в боридном полианионе ($2.43e^- \div 3.23e^-$, $n_{\text{aver}} = 2.67e^-$)
Средний заряд на атоме бора -1.02 ($-0.94 \div -1.15$)
2. Преимущественно ионное взаимодействие Mg/Rh-В ($\text{Mg}^{1.96+}$, $\text{Rh}^{1.97+}$)
3. $[\text{Mg}^{2+}]_2[\text{Rh}^{2+}][\text{B}^{1-}]_6$ - формальный электронный баланс