

Количественное описание нековалентных взаимодействий в кристаллах при использовании электронной плотности. Межмолекулярные водородные связи

Е.О. Левина¹, М.В. Венер², А.А. Астахов², В.Г. Цирельсон²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Межмолекулярные водородные связи (Н-связи) играют определяющую роль в формировании структуры и специфических свойств двухкомпонентных молекулярных кристаллов лекарственного назначения и ряда супрамолекулярных систем. Важнейшей характеристикой Н-связи является её энергия. В отличие от газовой фазы, оценка энергии Н-связи в кристалле расчетными или экспериментальными методами является затруднительной. Развитие численных подходов, позволяющих решить эту проблему, представляет собой актуальную задачу вычислительных методов физики твердого тела.

Перспективным методом является квантово-топологический анализ электронной плотности, дополненный эмпирической корреляцией между плотностью кинетической энергии в критической точке (КТ) Н-связи, $g(\mathbf{r}_b)$, и её энергией:

$$E_{int} = 0,429 \cdot g(\mathbf{r}_b) \quad (1)$$

где E_{int} – энергия нековалентного взаимодействия (в частности, Н-связи), $g(\mathbf{r}_b)$ – плотность кинетической энергии в КТ связи.

Значение $g(\mathbf{r}_b)$ получают из кристаллической электронной плотности, рассчитанной методом Кона-Шэма, или различными способами извлекают из экспериментальной электронной плотности [1], полученной в результате прецизионного рентгеноструктурного эксперимента [2]. В последнем случае, одним из самых популярных способов является градиентное разложение с точностью до членов второго порядка (приближение Киржница) [3]:

$$g(\mathbf{r}_b) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}_b) + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}_b) \quad (2)$$

В данной работе была изучена применимость приближения Киржница для большого числа молекулярных кристаллов (некоторые из которых приведены в табл. 1) с межмолекулярными квазилинейными Н-связями, энергия которых изменяется от ~ 20 до ~ 100 кДж/моль.

Н-связи в рассмотренных кристаллах можно условно разделить на три группы:

1) Связи средней силы, характеризующиеся энергиями 25 – 50 кДж/моль, относительно низкой электронной плотностью в КТ связи ($\rho(\mathbf{r}_b) < 0,06$ а.е.) и положительным лапласианом, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_b)$. Максимальное значение лапласиана достигается для расстояний $0 \dots 0 \sim 2,60$ Å, что может рассматриваться как граница между средними и сильными Н-связями (рис. 1).

2) Сильные Н-связи характеризующиеся значениями $0,06 < \rho(\mathbf{r}_b) < 0,12$ а.е., $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_b) > 0$ и энергией в диапазоне 50 – 85 кДж/моль.

3) Сверхсильные Н-связи с энергией выше 85 кДж/моль имеют $\rho(\mathbf{r}_b) > 0,12$ а.е. и отрицательные значения лапласиана в КТ связи, что указывает на близость этих взаимодействий к ковалентным. В частности, энергия F–Н...F связи в рассмотренном кристалле $K^+(FHF)^-$ сопоставима с энергией ковалентной связи в ионе H_2^+ .

Для оценки границ применимости приближения Киржница были сопоставлены значения $g(\mathbf{r}_b)$, полученные непосредственно из расчета (точные значения $g(\mathbf{r}_b)$), и значения, оцененные по формуле (2) через теоретически рассчитанные величины электронной плотности и лапласиана в КТ связи (приближенные значения $g(\mathbf{r}_b)$). Было найдено, что ошибка приближения Киржница возрастает по мере увеличения силы взаимодействия. Для Н-связей средней силы ошибка, вызванная приближенным характером выражения (2) составляет всего 2 – 4%, тогда как для сверхсильных Н-связей расхождение между точной и приближенной $g(\mathbf{r}_b)$ может достигать 15%. При использовании электронной плотности, восстановленной из данных прецизионного рентгеноструктурного эксперимента, ошибка в оценке $g(\mathbf{r}_b)$ возрастает за счет дополнительной ошибки в оценке $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_b)$. Так, для Н-связей в кристалле KHC_2O_4 экспериментально найденное значение плотности кинетической энергии в КТ оказалось заниженным на 19%, а для связей в кристалле мочевины-фосфорная кислота на 32%. Это объясняется тем, что использование мультипольной модели, применяемой при извлечении кристаллической электронной плотности из

экспериментальных данных, приводит к деформации кривизны электронной плотности вблизи КТ связи, что влечет за собой увеличение ковалентной составляющей соответствующего взаимодействия.

Выражение (1) позволяет получать значения энергий сильных и средних Н-связей хорошо согласующиеся с литературными данными.

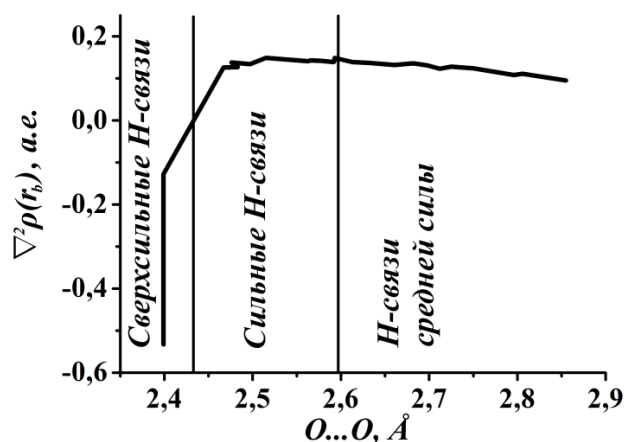


Рис. 1. Зависимость лапласиана электронной плотности в КТ связи, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, от расстояния $O\dots O$ в кристаллах с Н-связями.

Таблица 1

Классификация межмолекулярных Н-связей в молекулярных кристаллах. Приведены значения $g(\mathbf{r}_b)$, полученные непосредственно из расчета (точные $g(\mathbf{r}_b)$) и величины относительных ошибок для значений $g(\mathbf{r}_b)$ ^{а)}, оцененных при помощи приближения Киржница (ошибка приближенных $g(\mathbf{r}_b)$) через теоретически рассчитанные величины $\rho(\mathbf{r}_b)$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$.

Кристалл	A...A, Å	$\rho(\mathbf{r}_b)$, а.е.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, а.е.	Точные $g(\mathbf{r}_b)$, а.е.	Ошибка приближенных $g(\mathbf{r}_b)$, %	E_{int} ^{б)} , кДж/моль
Сверхсильные Н-связи						
$K^+(FHF)^-$	2,259	0,184	-0,418	0,1190	-15,5	134,1
$H_5O_2^+ClO_4^-$ ^{в)}	2,399	0,191	-0,533	0,0898	3,4	101,2
	2,399	0,151	-0,127	0,0895	13,8	100,8
Сильные Н-связи						
$H_3C_3N_2OH$	2,467	0,101	0,126	0,0746	12,5	83,9
$KNO(CH_2COO)_2$	2,483	0,094	0,127	0,0696	8,9	78,3
$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$	2,563	0,069	0,141	0,0536	5,7	60,3
$KHCO_3$	2,593	0,059	0,149	0,0492	3,1	55,4
Н-связи средней силы						
$HCOOH$	2,613	0,057	0,139	0,0459	3,0	51,7
$H_5O_2^+ClO_4^-$	2,712	0,039	0,123	0,0345	-2,9	38,8
Лед II	2,796	0,033	0,108	0,0275	1,6	31,0
$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	2,855	0,026	0,095	0,0221	2,1	24,5

^{а)} знак «-» перед значениями относительной ошибки указывает, что найденное значение приближенной $g(\mathbf{r}_b)$ оказалось заниженным относительно точного значения; ^{б)} значения получены при использовании точных значений $g(\mathbf{r}_b)$; ^{в)} согласно расчетам мостиковый протон в $H_5O_2^+$ незначительно смещен от середины расстояния между атомами кислорода катиона, что и является причиной двух строк квантово-топологических параметров и E_{int} .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 13-03-00767 и 14-03-01031).

Литература

1. Astakhov A.A., Stash A.I., Tsirelson V.G. Improving approximate determination of the noninteracting electronic kinetic energy density from electron density // Int. J. Quant. Chem. 2016 V. 116 P. 237.
2. Abramov Yu.A. On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution // Acta Cryst. 1997 V. A53 P. 264.
3. Kirzhnits D.A. Quantum Corrections to the Thomas-Fermi Equation // Sov. Phys. JETP 1957.V. 5. P. 64.