

Электронная плотность и теория «Атомы в молекулах»

Иван Федягин

ВХК РАН

Величина

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \equiv \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

определяет вероятность нахождения системы в точке (x_1, x_2, \dots, x_N)

Рассмотрим произведение волновых функций с несовпадающими координатами:

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1)$$

Если функция может быть рассмотрена как вектор, то $\Gamma^{(N)}$ матрица, которая называется *матрицей плотности*, $2N$ -мерная функция.

Наибольший интерес представляют матрицы плотности низших порядков, в которых большая часть переменных проинтегрирована:
приведённые матрицы плотности [“reduced density matrices”].

Например, матрица плотности второго порядка:

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1)(N-2) \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \, d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2)$$

$\Gamma^{(2)}$ зависит от координат четырёх электронов. С помощью этой величины можно точно посчитать энергию системы, включая все обменные и корреляционные члены. По сути, это переформулирование квантовой механики (без рецептов практического применения).

Сложность: N^{12} , и это очень много (для CCSD(T) N^7). Но, по сравнению с X^{3N} это существенное преимущество.

Матрица плотности первого порядка:

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = N(N-1) \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (3)$$

$\Gamma^{(1)}$ Несёт уже меньше информации, и её недостаточно для полной аналитической переформулировки квантовой механики.

Уже не содержит информацию об обменно-корреляционном вкладе в энергию (но содержит информацию о кинетической энергии).

Сложность N^6 , и её уже можно использовать для реальных вычислительных задач.

Приближённые матрицы $\Gamma^{(1)} \equiv \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ используются в некоторых теоретических методах (например, модели взаимодействующих квантовых атомов

["Interacting Quantum Atoms", IQA], совместно с $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$).

Наконец, диагональные элементы $\Gamma^{(1)}(x'_1; x_1)$,

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) \equiv \rho(\mathbf{r}_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (4)$$

Можно перейти от спин-координат к обычным, проинтегрировав спиновую часть для x_1 , что приведёт к 1

$\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность.

$\rho(\mathbf{r})$ — это измеряемая величина!

$\rho(r)$ — зависит всего от 3 переменных декартовых координат!

В случае одного электрона всё просто:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

Для одноэлектронных пространственных орбиталей (закрытые оболочки):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\varphi(\mathbf{r})_i|^2$$

При использовании метода МО ЛКАО и базисных наборов $\{\tilde{\varphi}(\mathbf{r})_\mu\}$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\nu} \tilde{\varphi}(\mathbf{r})_{\mu}^* \tilde{\varphi}(\mathbf{r})_{\nu}$$

где D — матрица плотности (в терминах метода HF):

$$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^{N/2} \begin{pmatrix} c_{1i}^* c_{1i} & c_{1i}^* c_{2i} & \cdots & c_{1i}^* c_{Ki} \\ c_{2i}^* c_{1i} & c_{2i}^* c_{2i} & \cdots & c_{2i}^* c_{Ki} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{Ki}^* c_{1i} & c_{Ki}^* c_{2i} & \cdots & c_{Ki}^* c_{Ki} \end{pmatrix}$$

Можно ли вместо $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ использовать в расчётах $\rho(r)$?

Можно! Этим занимается теория функционала плотности (DFT).

Теоремы Хоэнберга-Кона:

1. Для системы одинаковых взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $V_{ext}(\mathbf{r})$ плотность однозначно определяется этим внешним потенциалом. И наоборот, данному распределению $\rho(\mathbf{r})$ однозначно соответствует $V_{ext}(\mathbf{r})$. Таким образом, потенциал является *функционалом* от распределения плотности: $V_{ext}(\mathbf{r}) = V[\rho(\mathbf{r})]$. Это не значит, что потенциал в *точке* \mathbf{r} зависит от $\rho(\mathbf{r})$ в этой точке, но потенциал в каждой точке зависит от *всей* функции распределения электронной плотности (*функционал — «функция от всей функции»*).
 2. Плотность однозначно определяет и полную энергию электронной системы, т. е. энергия также является функционалом от плотности $E = E[\rho(\mathbf{r})]$. Минимум энергии при этом соответствует функции $\rho(\mathbf{r})$ основного состояния.

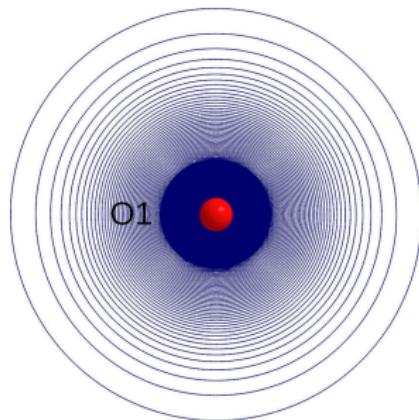
Обе теоремы легко доказываются, и базируются на том факте, что в гамильтониане системы $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{field} + \dots = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ первые два члена являются универсальными, и гамильтониан однозначно определяется именно \hat{V}_{ext} .

Исходя из DFT, любое свойство системы при заданном положении атомов определяется распределением $\rho(\mathbf{r})$.

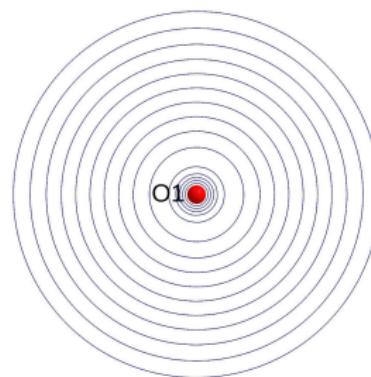
Контурные карты распределения $\rho(\mathbf{r})$

Если электронная плотность настолько важна, какую информацию из её распределения (помимо энергии) можно извлечь?

Как вообще выглядит распределение $\rho(\mathbf{r})$ для атомов и молекул?



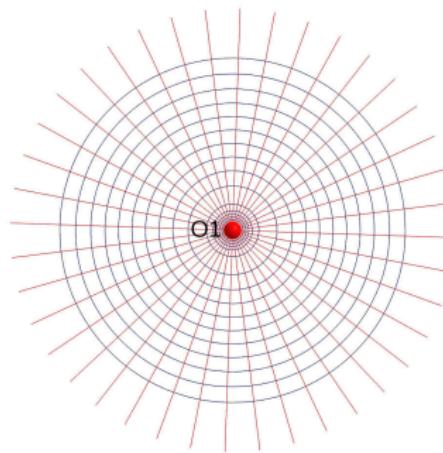
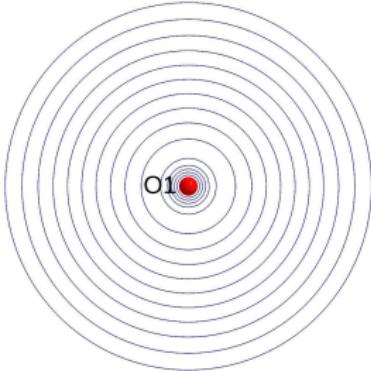
Контуры: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, ...



Контуры: 0.001, 0.002, 0.004, 0.008, ...

Контурные карты и градиентные линии распределения $\rho(\mathbf{r})$

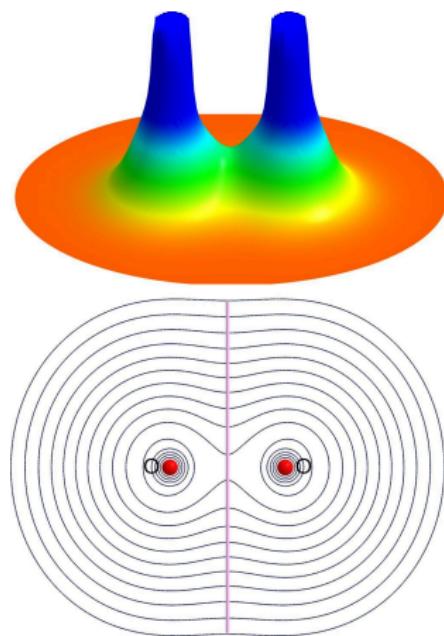
Как получить больше информации о скалярном поле $\rho(\mathbf{r})$? Превратить его в векторное, например, используя градиент $\nabla\rho(\mathbf{r})$



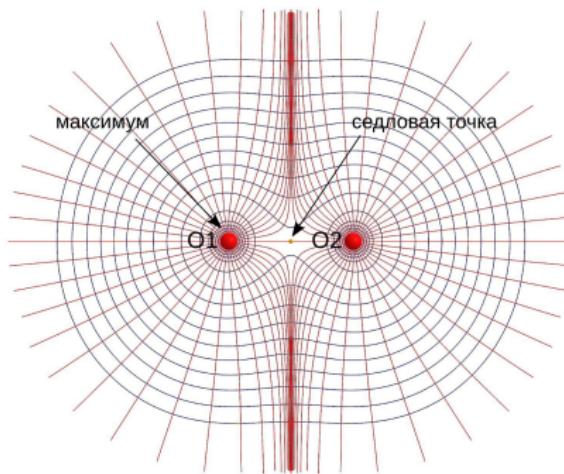
Градиентные линии:

- \perp изолиниям $\rho(\mathbf{r})$;
- показывают направление наискорейшего возрастания функции;
- в общем случае начинаются в одной особой точке функции с $\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ и заканчиваются в другой;
- для изолированного атома начинаются в ∞ и заканчиваются на ядре.

Двухатомная молекула: контурная и рельефная карта $\rho(\mathbf{r})$



Двухатомная молекула: контуры $\rho(\mathbf{r})$ и градиентные пути



Межатомные поверхности — «поверхности нулевого потока», в каждой точке которой

$$\nabla \rho(\mathbf{r}_s) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_s) = 0$$

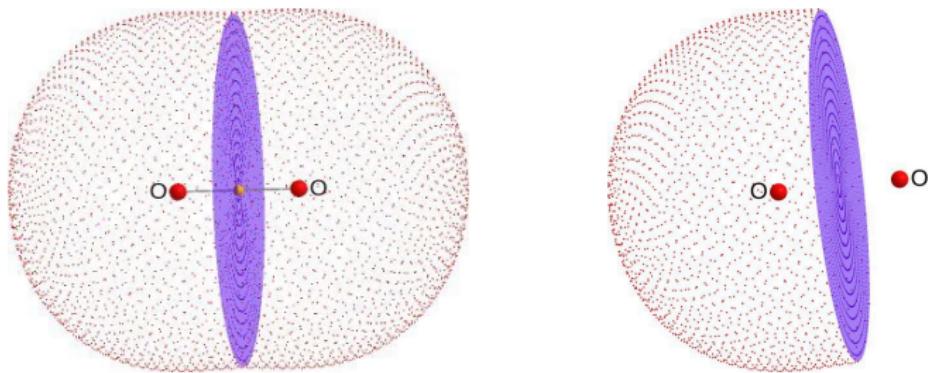
где $\mathbf{n}(\mathbf{r}_s)$ — единичный вектор нормали к поверхности;

в терминах векторного анализа соответствуют поверхности, через которую поток $\nabla \rho(\mathbf{r})$ равен нулю.

ядро — сток, или атTRACTор;

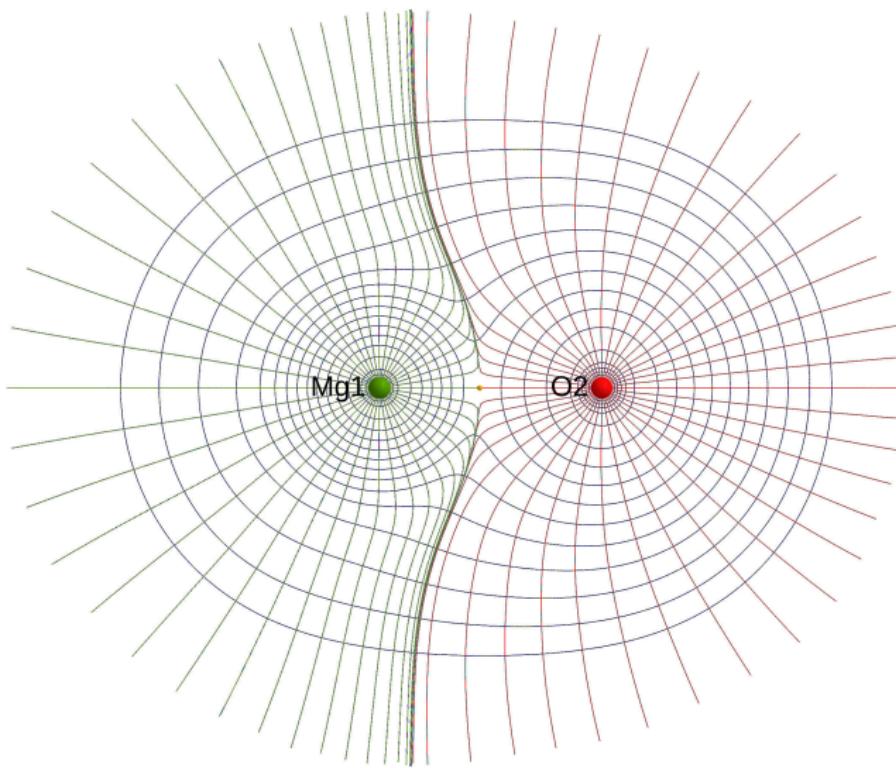
атом — бассейн, ограниченный поверхностью нулевого потока.

Двухатомная молекула: атомные бассейны

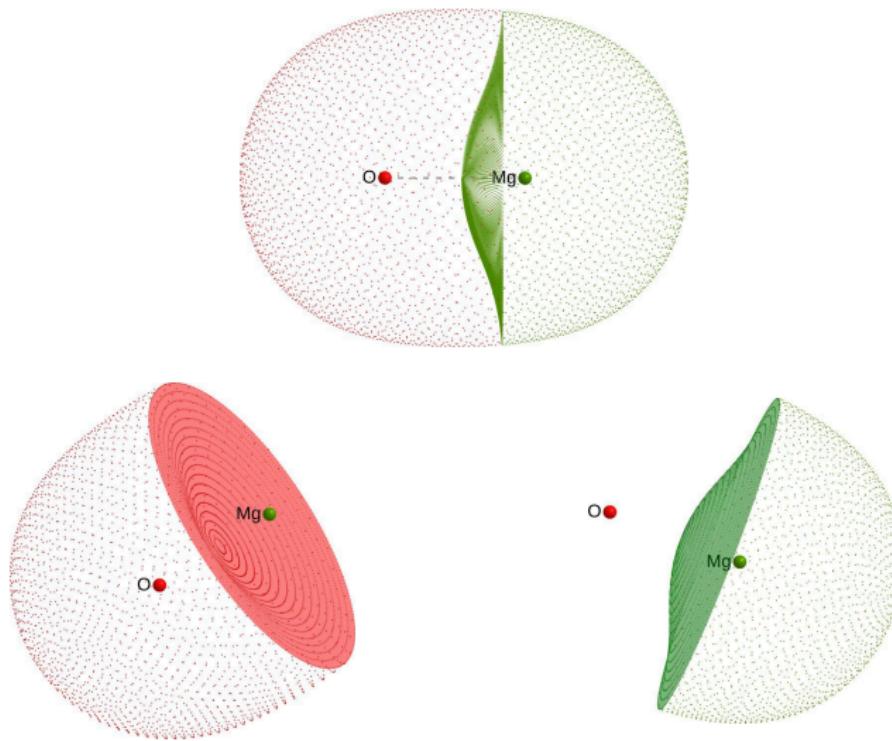


Молекула / атомы ограничены поверхностью $\rho(\mathbf{r}) = 0.001$ а.е.

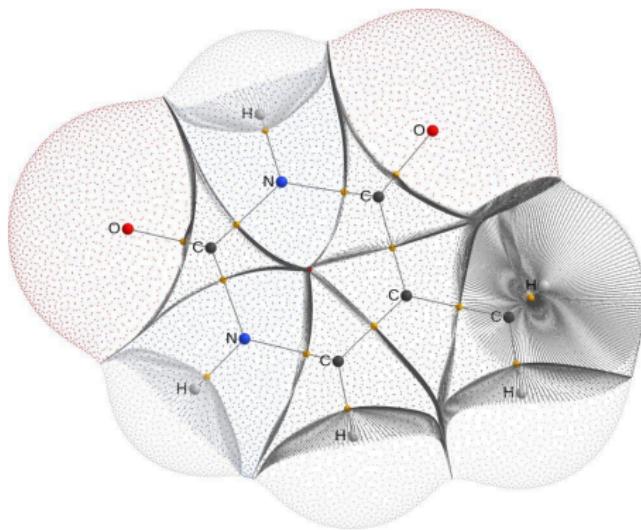
Гетероатомная двухатомная молекула



Гетероатомная молекула: атомные бассейны



Молекула / атомы ограничены поверхностью $\rho(\mathbf{r}) = 0.001$ а.е.



Р. Бейдер: квантовохимическое (через интегралы по траекториям) и топологическое описание через распределение $\rho(\mathbf{r})$ совпадают.

Межатомные поверхности разбивают молекулы на подсистемы — атомные бассейны (атомы), при этом интегральные свойства атомов являются аддитивными (суммируются в свойства молекулы) и в определённой степени переносимыми.

Атомный бассейн при интегрировании обычно обозначается как Ω .

Примеры свойств:

- Объём (конечен для 3D объектов, для изолированных 99% электронной плотности обычно заключено в поверхность 0.001 а.е.):

$$V_A = \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}$$

- Число электронов и заряд:

$$N_A = \int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
$$q = N_A - Z_A$$

- Атомная энергия ($h_e(\mathbf{r})$ — плотность электронной энергии):

$$E_A = \int_{\Omega_A} h_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- Лапласиан электронной плотности:

$$E_A = \int_{\Omega_A} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$$

- $\mu(\mathbf{r})$, $Q(\mathbf{r})$ — дипольный и квадрупольный моменты

В любой критической точке (КТ, “Critical Point”, CP) $\nabla \rho(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$

Для трёхмерной функции $\rho(\mathbf{r})$ возможно четыре типа критических точек. Тип точки определяется матрицей Гессе в этой точке:

$$\left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{array} \right) \xrightarrow{\text{диагонализация}} \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{array} \right) \equiv$$
$$\Lambda = \left(\begin{array}{ccc} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{array} \right)$$

Собственные значения матрицы гессиана $\{\lambda_i\}$ определяют тип точки.

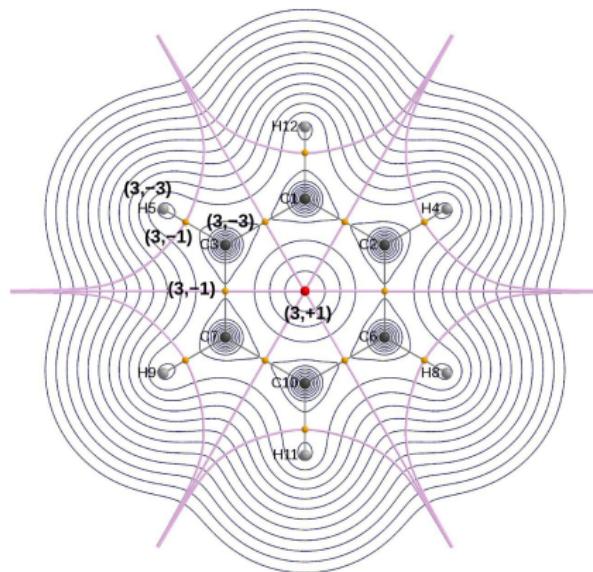
$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

Тип критической точки обозначается как (**ранг, сигнатура**)

- Ранг — число ненулевых значений $\{\lambda_i\}$. Для стабильных систем всегда 3.
- Сигнатура — сумма знаков $\{\lambda_i\}$

Возможные варианты:

- (3, -3) — (локальный) максимум, все три $\{\lambda_i\}$ отрицательны
(3, -1) — седловая точка
(3, +1) — «перевёрнутая» седловая точка
(3, +3) — (локальный) минимум

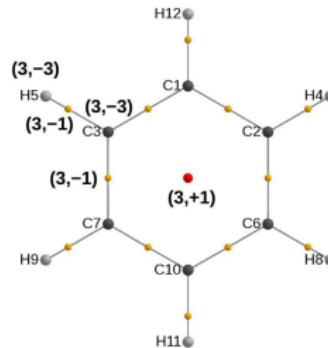
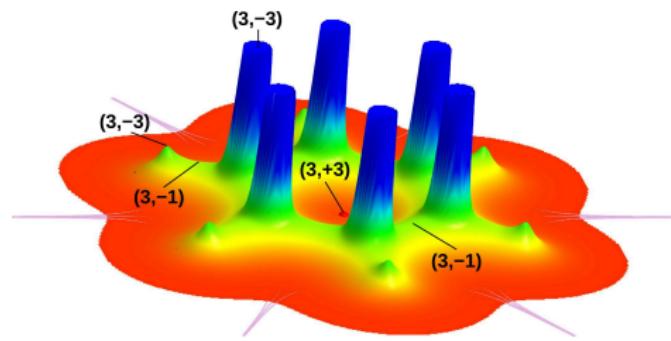


$(3, -3)$: NCP (“Nuclear Critical Point”), на ядрах (или очень близко)

$(3, -1)$: BCP (“Bond Critical point”), на линиях связей

$(3, +1)$: RCP (“Ring Critical point”), в центрах циклов

Молекулярный граф

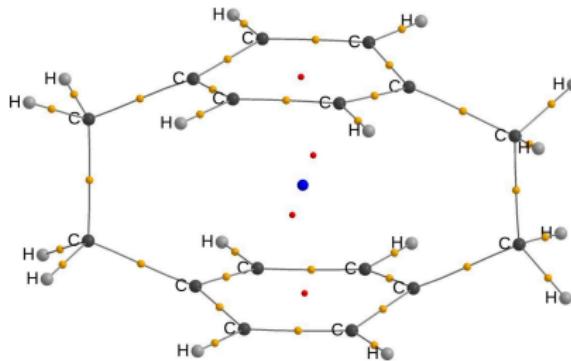
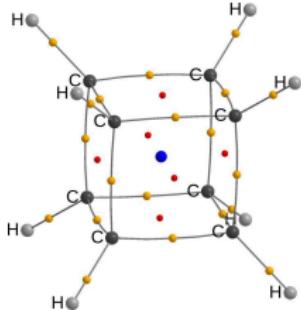
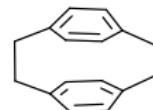
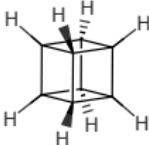


(3, -3): NCP (“Nuclear Critical Point”), на ядрах (или очень близко)

(3, -1): BCP (“Bond Critical point”), на линиях связей

(3, +1): RCP (“Ring Critical point”), в центрах циклов

Молекулярный граф — графическое отображение изображение КТ и связевых путей



(3, -3): NACP (“Nuclear Attractor Critical Point”), на ядрах (или очень близко)

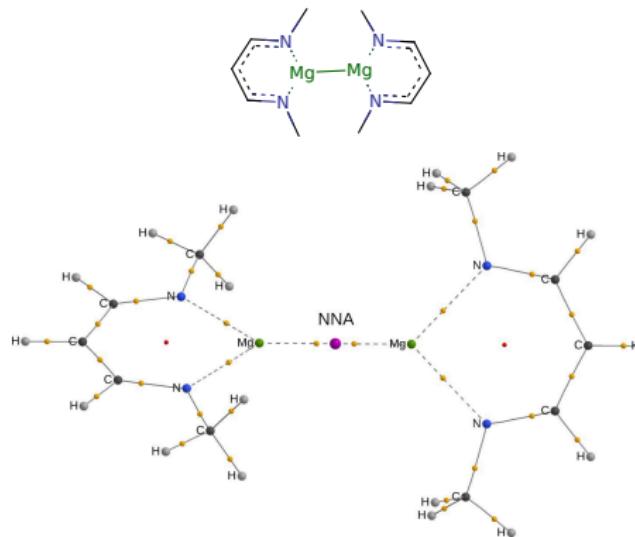
(3, -1): BCP (“Bond Critical point”), на линиях связей

(3, +1): RCP (“Ring Critical point”), в центрах циклов

(3, +3): CCP (“Cage Critical point”), в центрах клеток

(3, -3) : NNACP (“Non-Nuclear Attractors Critical Point”)

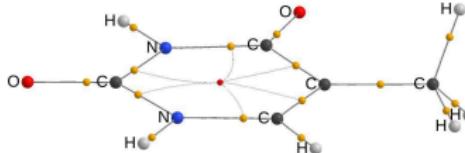
Внекядерные аттракторы, «атомы без ядра»



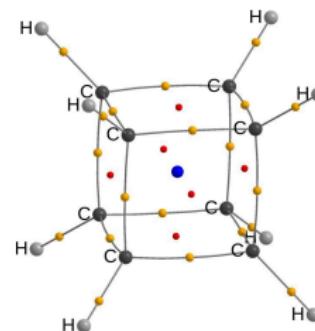
Также встречаются в электридах, экзотических системах (H_3^+)
и сильно искажённых геометриях (при больших силах на атомах).

Число критических точек различного типа не случайно, а определяется соотношением Пуанкаре-Хопфа. В случае трёхмерной функции, $\rho(\mathbf{r})$,

$$n(\text{NACP}) + (n(\text{NNACP})) - n(\text{BCP}) + n(\text{RCP}) - n(\text{CCP}) = 1 \quad (5)$$



$$15+(0)-15+1-0=1$$



$$16+(0)-20+6-1=1$$

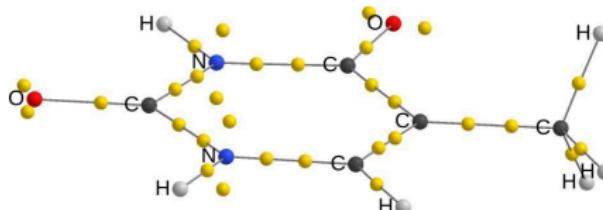
Лапласиан $\rho(\mathbf{r})$

Лапласиан электронной плотности — скалярная величина

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

определяющая степень локальной концентрации $\rho(\mathbf{r})$.

Критические точки (3,+3) $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ показывают максимальную концентрации $\rho(\mathbf{r})$ и соответствуют положению электронных пар.



КТ (3, +3) тимина: желтые точки

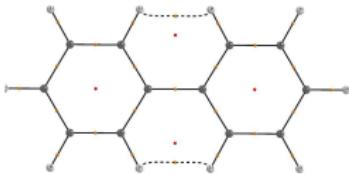
В некоторых программах анализируется функция $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, и локальной концентрации соответствуют точки (3, -3) этой функции!

Является ли наличие ВСР признаком «химической связи»?

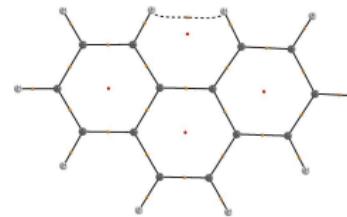
В случае наличия в структуре «традиционной» «химической связи» с очень редкими исключениями между атомами есть КТ (3, -1).

Верно ли обратное? Для «традиционных» «химических связей» да.

Но являются ли связями водородные связи? Ионные? Ван-дер-ваальсовы взаимодействия?



Бифенил (D_{2h})



Фенантрен (C_{2v})

Никто не знает точно, что такое «химическая связь».

Является ли наличие ВСР признаком «химической связи»?

J. Phys. Chem. A **2009**, *113*, 10391–10396

10391

Bond Paths Are Not Chemical Bonds

Richard F. W. Bader

Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, ON L7L 2T1, Canada

Received: July 5, 2009; Revised Manuscript Received: August 14, 2009

Свзевый путь указывает не на «химическую связь», а на связывающее (стабилизирующее) взаимодействие.

Как можно охарактеризовать связь через локальные величины в КТ?

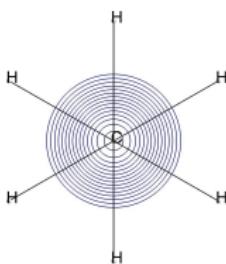
Эллиптичность связи ε в КТ (3, -1) — мера цилиндричности связи

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$$

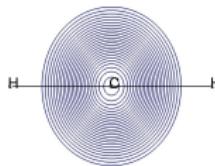
(6)

$\{\lambda_i\}$ сортируется по возрастанию, при этом в КТ (3, -1) λ_3 положительна.

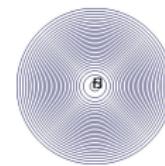
- Для простых ковалентных связей обычно $\varepsilon = 0$
- Для ковалентных связей с большим вкладом π -компоненты обычно $\varepsilon \approx 0.2 - -0.4$
- Для нековалентных связей ε может быть любой.



Этан
 $\varepsilon = 0.00$



Этилен
 $\varepsilon = 0.38$



Ацетилен
 $\varepsilon = 0.00$

Не является надёжным критерием порядка связи, хотя иногда используется в этом качестве!

Классификация связей по типам

В КТ лапласиан

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

В КТ $(3, -1)$ $\lambda_3 > 0$,

поэтому сумма λ_1 и λ_2 определяют степень локальной концентрации:

$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \ll 0$ $[\rho(\mathbf{r}) \gtrsim 0.5 \text{ e A}^{-3}]$ — ковалентная связь

$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \geq 0$ $[\rho(\mathbf{r}) \lesssim 0.5 \text{ e A}^{-3}]$ — нековалентная связь

Нековалентные связи, в свою очередь, разделяют с помощью $h_e(\mathbf{r})$ на

$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \gtrsim 0$ $h_e(\mathbf{r}) < 0$ $[\rho(\mathbf{r}) 0.1\text{--}0.5 \text{ e A}^{-3}]$ — взаимодействие промежуточного типа
(связи с d-металлами,
прочные водородные связи)

$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \gg 0$ $h_e(\mathbf{r}) > 0$ $[\rho(\mathbf{r}) 0.0\text{--}0.1 \text{ e A}^{-3}]$ — взаимодействия закрытых оболочек
(ионные связи,
слабые Н-связи
ван-дер-ваальсовы взаимодействия)

Любое деление условно!

Энергетические характеристики связей через производные $\rho(r)$ в КТ

Можно ли оценить прочность связей через значения каких-то функций в КТ (3, -1)?

Эмпирические наблюдения для связей одного типа:

- чем прочнее связь, тем выше значение $\rho(r)$;
- для ковалентных чем прочнее связь, тем ниже значение $\nabla^2 \rho(r)$.

Более переносимые функции:

$v(r)$ — плотность потенциальной энергии;

$g(r)$ — плотность кинетической энергии.

Эмпирическая корреляция Эспинозы-Моллинса-Лекомта (ЭМЛ)

$$E_{\text{cont}} = -\frac{1}{2} \frac{1}{a_0^3} v(r)$$

Не подходит для ковалентных связей!

Много кто пользуется, но она плохо работает...

Топологическое определение атома универсально. Оно приводит к аддитивности интегралов не только $\rho(\mathbf{r})$ и схожих функций в 3-мерном пространстве $(V, q, v(\mathbf{r}), g(\mathbf{r})\mathbf{m}, h_e(\mathbf{r}), \dots)$.

Аддитивными оказываются функции, получаемые из обобщения $\rho(\mathbf{r})$, $\Gamma^{(1)}(\mathbf{x}'; \mathbf{x})$ (1-RDM) и $\Gamma^{(2)}(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2'; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ (2-RDM).

С использованием RDM возможно разделить V_{ee} на V_{cl} и V_{xc} (и далее на V_x и V_c), и анализировать внутри- и межатомные вклады в свойства молекулы.

В теории взаимодействующих квантовых атомов (“Interacting Quantum Atoms”, IQA), общая энергия:

$$E = E_{\text{intra}} + E_{\text{inter}} = T^{\text{AA}} + V_{Ne}^{\text{AA}} + V_{ee}^{\text{AA}} + V_{Ne}^{\text{AB}} + V_{Ne}^{\text{BA}} + V_{ee}^{\text{AB}}$$

Внутриатомные свойства возникают при интегрировании по одному и тому же атомному бассейну, а межмолекулярные — по двум.



Ричард Бейдер (1931—2012)

«Что бы мы увидели, рассматривая устройство молекулы в оцень мощный микроскоп?»

- Можно «увидеть» только физически наблюдаемую величину.
 $\rho(r)$ —наблюдаемая величина.
- Увидим ли мы атомы в молекуле? Или, как в случае орбитальных методов атомов в молекуле не существует?
Распределение $\rho(r)$ определяет границы атомов.
- Увидим ли мы связи между атомами?
Связевые пути обычно означают наличие связи.
- Можем ли мы понять, как каждый атом влияет на структуру молекулы в целом?
С помощью анализа атомных бассейнов, межатомных поверхностей и т. д. можно проследить вклад каждого атома в свойства молекулы.
- Где взять такой микроскоп?
Рентгеновский дифрактометр плюс немного (ну почти) математики.