

Электронная плотность и теория «Атомы в молекулах»

Иван Федянин

ВХК РАН

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

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.

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.

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 84

9

[illegible]

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

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

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!

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

Для одноэлектронных пространственных орбиталей (закрытые оболочки):

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

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 \mathbf{D} — матрица плотности (в терминах метода HF):

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

Можно! Этим занимается теория функционала плотности (DFT).

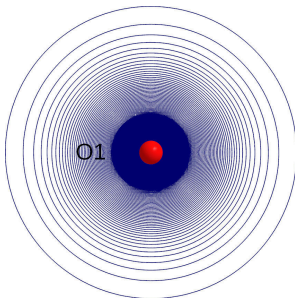
Теоремы Хозенберга-Кона:

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.

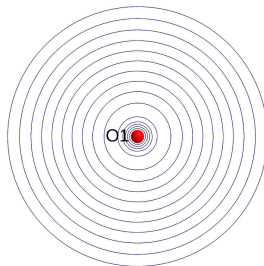
Обе теоремы легко доказываются, и базируются на том факте, что в гамильониане системы $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{field} + \dots = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ первые два члена являются универсальными, и гамильтониан однозначно определяется именно \hat{V}_{ext}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

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

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



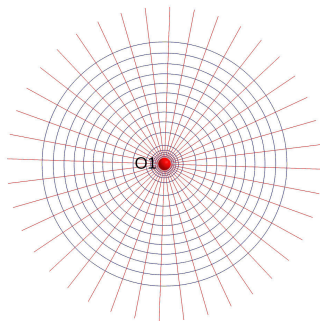
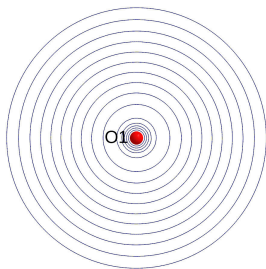
Контуры: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, ...



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

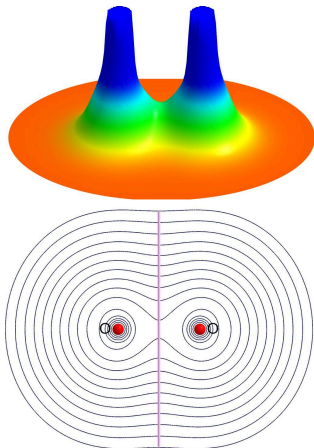
Контурные карты и градиентные линии распределения $\rho(\mathbf{r})$

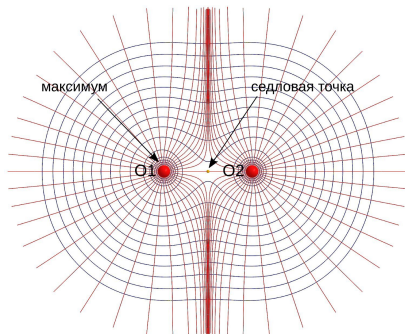
Как получить больше информации о скалярном поле $\rho(\mathbf{r})$? Превратить его в векторное, например, используя градиент $\nabla\rho(\mathbf{r})$



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.





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

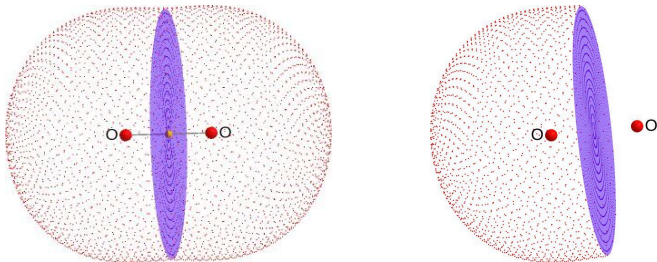
$$\nabla \rho(\mathbf{r}_s) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_s) = 0$$

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

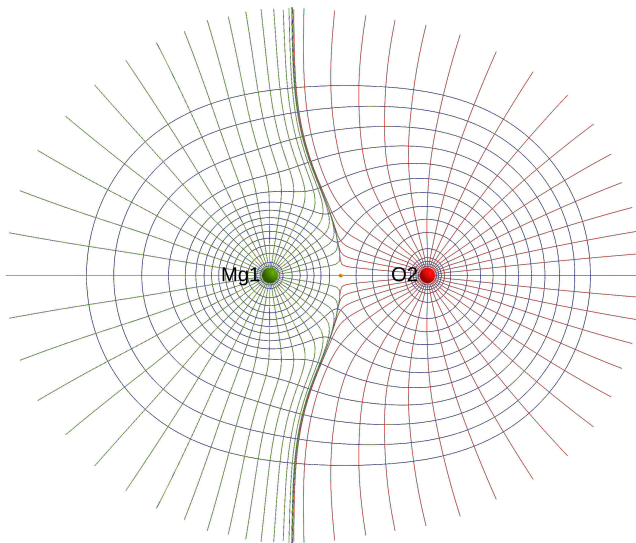
в терминах векторного анализа соответствуют поверхности, через которую поток $\nabla \rho(\mathbf{r})$ равен нулю.

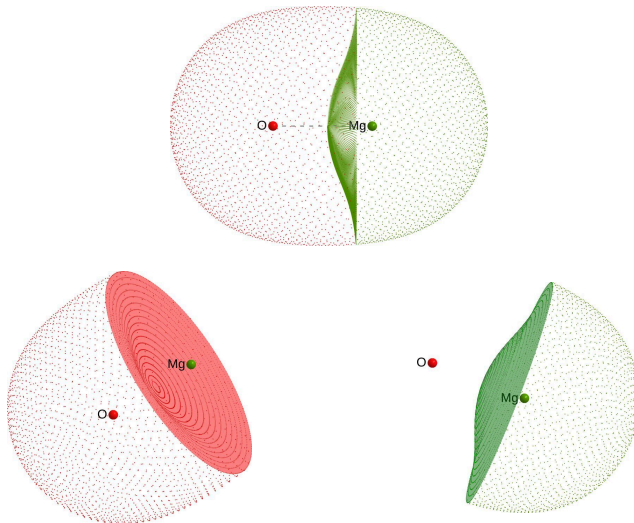
ядро — *сток*, или *аттрактор*;

атом — *бассейн*, ограниченный поверхностью нулевого потока.

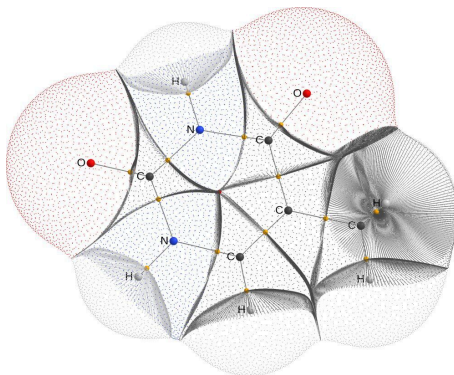


Молекула / атомы ограничены поверхностью $\rho(\mathbf{r}) = 0.001$ а.е.





Молекула / атомы ограничены поверхностью $\rho(r) = 0.001$ 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:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{диагонализация}} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix} \equiv \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

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

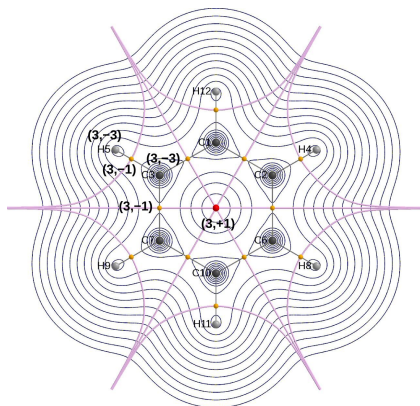
$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

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:

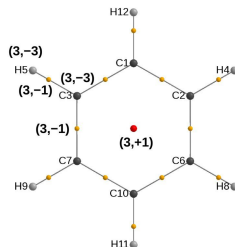
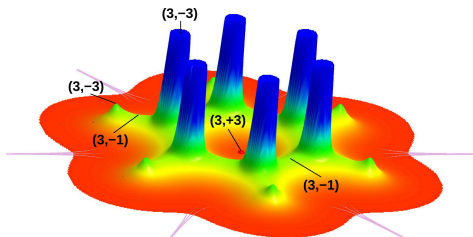
- $(3, -3)$ — (локальный) максимум, все три $\{\lambda_i\}$ отрицательны
- $(3, -1)$ — седловая точка
- $(3, +1)$ — «перевёрнутая» седловая точка
- $(3, +3)$ — (локальный) минимум



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

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

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

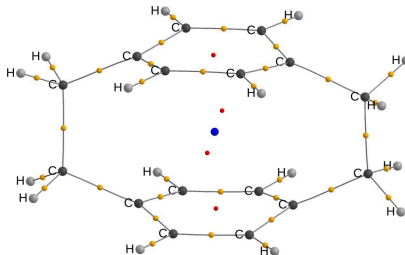
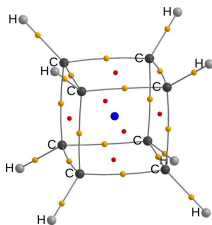
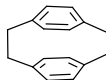
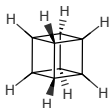


$(3, -3)$: NCP (“Nuclear Critical Point”), на ядрах (или очень близко)

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

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

Молекулярный граф — графическое изображение КТ и *связевых путей*



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

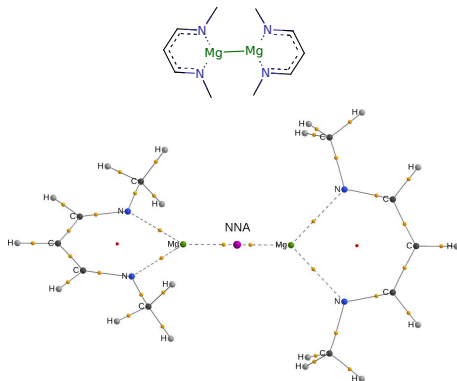
(3, −1): BCP (“Bond Criticap point”), на линиях связей

(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”)

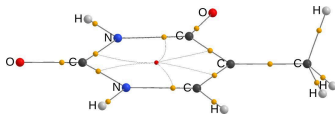
Внеядерные аттракторы, «атомы без ядра»



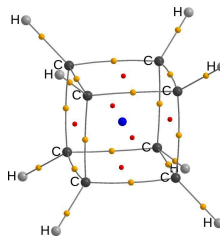
Также встречаются в *электридах*, экзотических системах (H_3^+) и сильно искажённых геометриях (при больших силах на атомах).

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

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



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



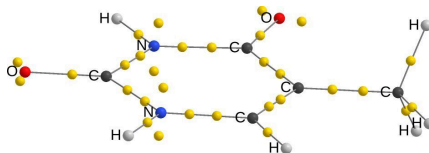
$$16+(0)-20+6-1=1$$

Лапласиан 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

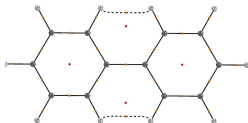
В некоторых программах анализируется функция $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, и локальной концентрации соответствуют точки $(3,-3)$ этой функции!

Является ли наличие ВСР признаком «химической связи»?

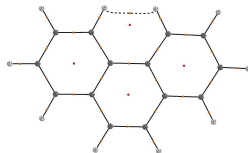
В случае наличия в структуре «традиционной» *«химической связи»* с очень редкими исключениями между атомами есть КТ (3, −1).

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».

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

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

Как можно охарактеризовать связь через локальные величины в КТ?

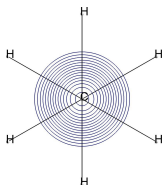
Эллиптичность связи ε в КТ $(3, -1)$ — мера цилиндричности связи

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

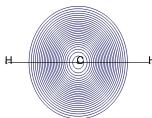
(6)

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

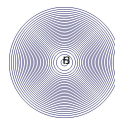
- Для простых ковалентных связей обычно $\varepsilon = 0$
- Для ковалентных связей с большим вкладом π -компоненты обычно $\varepsilon \approx 0.2 - -0.4$
- Для нековалентных связей ε может быть любой.



Этан
 $\varepsilon = 0.00$



Этилен
 $\varepsilon = 0.38$



Ацетилен
 $\varepsilon = 0.00$

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

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:

$$\begin{array}{ll} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \ll 0 & [\rho(\mathbf{r}) \gtrsim 0.5 \text{ е } \text{А}^{-3}] \quad \text{— ковалентная связь} \\ \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \geq 0 & [\rho(\mathbf{r}) \lesssim 0.5 \text{ е } \text{А}^{-3}] \quad \text{— нековалентная связь} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{lll} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \gtrsim 0 & h_e(\mathbf{r}) < 0 & [\rho(\mathbf{r}) \text{ } 0.1\text{--}0.5 \text{ е } \text{А}^{-3}] \quad \text{— взаимодействие промежуточного типа} \\ & & \text{(связи с d -металлами,} \\ & & \text{прочные водородные связи)} \\ \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \gg 0 & h_e(\mathbf{r}) > 0 & [\rho(\mathbf{r}) \text{ } 0.0\text{--}0.1 \text{ е } \text{А}^{-3}] \quad \text{— взаимодействия закрытых оболочек} \\ & & \text{(ионные связи,} \\ & & \text{слабые Н-связи} \\ & & \text{ван-дер-ваальсовы взаимодействия)} \end{array}$$

Любое деление условно!

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

Более переносимые функции:

$v(\mathbf{r})$ — плотность потенциальной энергии;

$g(\mathbf{r})$ — плотность кинетической энергии.

Эмпирическая корреляция Эспинозы-Моллинса-Лекомта (ЭМЛ)

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

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 ($V, q, v(\mathbf{r}), g(\mathbf{r})m, h_e(\mathbf{r}), \dots$).

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 очень мощный микроскоп?»

- Можно «увидеть» только физически наблюдаемую величину.
 $\rho(\mathbf{r})$ —наблюдаемая величина.
- Увидим ли мы атомы в молекуле? Или, как в случае орбитальных методов атомов в молекуле не существует?
Распределение $\rho(\mathbf{r})$ 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.