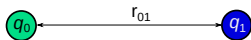


Заряды и электростатические взаимодействия

Иван Федянин

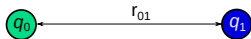
ВХК РАН

September 26, 2024



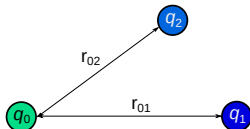
Закон кулона для двух частиц:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_0 q_1}{r_{01}}$$



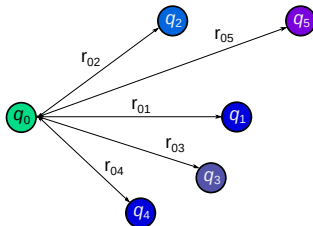
Если заряд q_0 равен 1, то потенциал его взаимодействия с q_1 будет:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r_{01}}$$



Потенциал взаимодействия q_0 с двумя заряженными частицами:

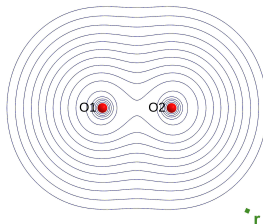
$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r_{01}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_2}{r_{02}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q_1}{r_{01}} + \frac{q_2}{r_{02}} \right)$$



Потенциал взаимодействия q_0 с N заряженными частицами:

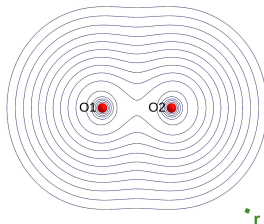
$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{r_{0i}}$$

Молекулярный электростатический потенциал [Molecular electrostatic potential, MESP]



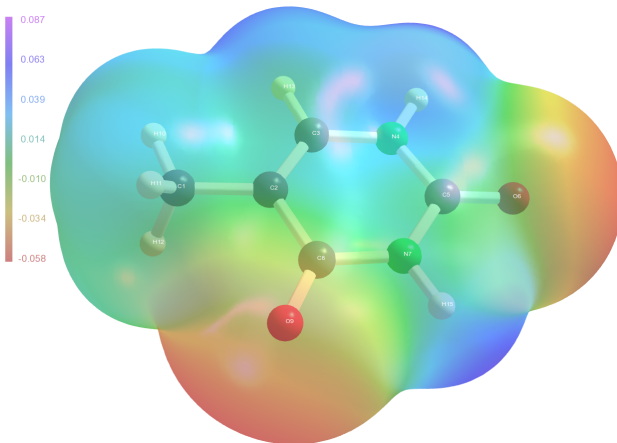
$$V(r) = - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Молекулярный электростатический потенциал [Molecular electrostatic potential, MESP]

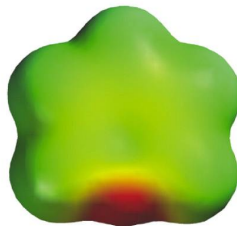
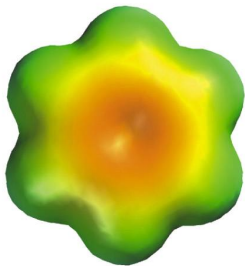


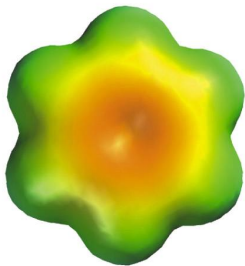
$$V(r) = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_A - r|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Энергия электростатического взаимодействия электронной плотности и ядер молекулы с точечным *положительным* зарядом в точке \mathbf{r} .

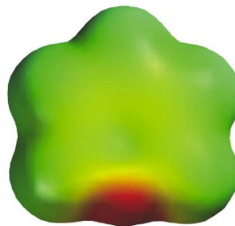


Тимин

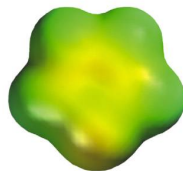
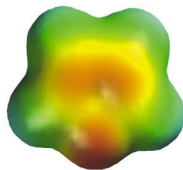
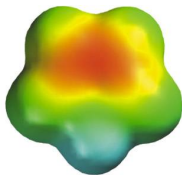


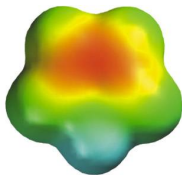


Бензол

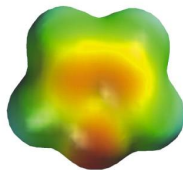


Пиридин

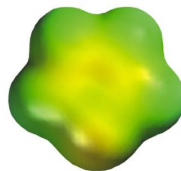




Пиррол



Фуран



Тиофен

- Эмпирические
 - Параметризуемые по свойствам
 - Основанные на электростатическом потенциале (CHELPG, ...)
- Основанные на электронной плотности (real-space)
 - С чётким разбиением пространства (AIM, Вороного-Дирихле)
 - С нечётким разбиением пространства (Хиршфельд, итеративный Хиршфельд, Беке?)
- Основанные на волновой функции
 - Малликен, Лёвдин
 - NPA

Преимущества:

- Эмпирические, зависят от выбора обучающего набора

Недостатки:

- Хорошо описывают ESP: подходят для использования в силовых полях

Бейдеровские заряды (*en. Bader, AIM, Atoms in Molecules charges*)

электронная заселённость:

$$N_A = \int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

заряд:

$$q = -N_A + Z_A$$

Преимущества:

- Физически наиболее обоснованы

Недостатки:

- «Слишком большие» (по сравнению с другими)
- Сами по себе плохо описывают MESP (без мультиполей)

Промолекула:

$$\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})$$

Весовая функция для атома i :

$$w_i(\mathbf{r}) = \frac{\rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})}{\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r})}$$

Электронная плотность, принадлежащая атому

$$\rho_i^{\text{b.a.}}(\mathbf{r}) = w_i(\mathbf{r}) \rho^{\text{mol}}(\mathbf{r})$$

Деформационная плотность атома:

$$\delta\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^{\text{b.a.}}(\mathbf{r}) - \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})$$

Деформационная плотность молекулы:

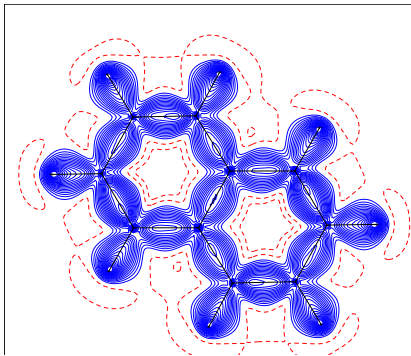
$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{pro}}(\mathbf{r})$$

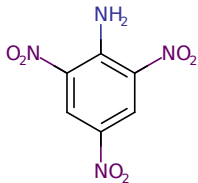
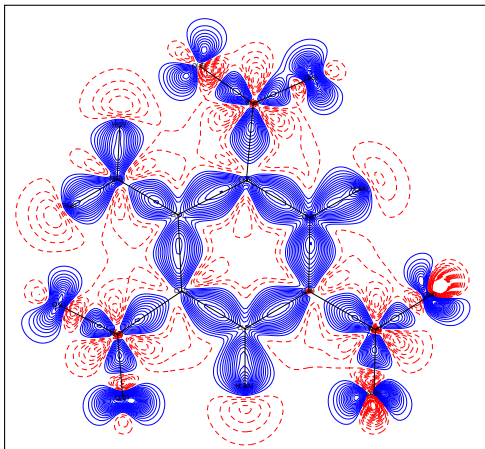
Деформационная плотность через деформационную плотность молекулы:

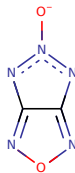
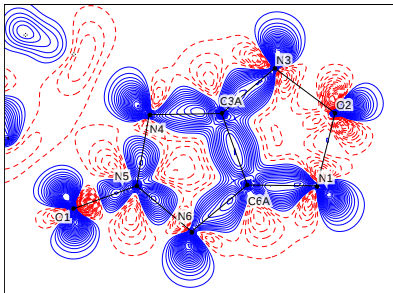
$$\delta\rho_i(\mathbf{r}) = w_i(\mathbf{r})\Delta\rho(\mathbf{r})$$

Деформационная плотность молекулы:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{pro}}(\mathbf{r})$$







Хиршфельдовские заряды (*en. Hirschfeld, "Stockholder" charges*)

электронная заселённость:

$$Q_i = - \int \rho_i^{b.a.}(\mathbf{r}) \, dv$$

заряд:

$$q_i = Q_i + Z_i$$

заряд, ещё проще и численно более стабильно:

$$q_i = - \int \delta \rho_i(\mathbf{r}) \, dv = - \int w_i(\mathbf{r}) \Delta \rho(\mathbf{r}) \, dv$$

Преимущества:

- Легко получаются, имеют логичное обоснование

Недостатки:

- Не очень стабильны в зависимости от молекулы
- Плохо подходят для описания заряженных систем
- Плохо описывают MESP

Итеративные хиршфельдовские заряды (*en. Hirshfeld-I charges*)

$$\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})$$

Весовая функция для атома i :

$$w_i(\mathbf{r}) = \frac{\rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})}{\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r})}$$

1. Вычислить хиршфельдовские заселённости $\{Q_i\}$ с использованием $\{\rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})\}$
2. Преобразовать электронную плотность атомов $\{\rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})\}$ так, чтобы *проатомы* имели заселённости $\{Q_i\}$
3. Повторять шаги 1-2 до сходимости

Преимущества:

- Численно стабильны для схожих молекул
- Схожи с другими зарядами, лучше описывают MESP

Недостатки:

- Теряют логическую обоснованность
- Требуют особых математических подходов

Молекулярная орбиталь:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = c_{i\mu}\phi_\mu(\mathbf{r}) + c_{i\nu}\phi_\nu(\mathbf{r})$$

Электронная плотность орбитали:

$$\psi_i^2(\mathbf{r}) = c_{i\mu}^2\phi_\mu^2(\mathbf{r}) + c_{i\nu}^2\phi_\nu^2(\mathbf{r}) + 2c_{i\mu}c_{i\nu}\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$$

Если проинтегрировать по всему пространству, то:

$$\int \psi_i^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 = c_{i\mu}^2 + c_{i\nu}^2 + 2c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu}$$

Как поделить эту электронную плотность между атомами?

$$\psi_i(\mathbf{r}) = c_{i\mu}\phi_\mu(\mathbf{r}) + c_{i\nu}\phi_\nu(\mathbf{r})$$

$$c_{i\mu}^2 + c_{i\nu}^2 + 2c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu} = 1$$

Пусть с i -й орбитали атому, на котором центрирована функция $\phi_\mu(\mathbf{r})$ принадлежит $c_{i\mu}^2$ электронов, $\phi_\nu(\mathbf{r})$ — $c_{i\nu}^2$ электронов, и добавим каждому по $c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu}$ (т.е. разделим их пополам!)

$$\psi_i(\mathbf{r}) = c_{i\mu}\phi_\mu(\mathbf{r}) + c_{i\nu}\phi_\nu(\mathbf{r})$$

Часть матрицы заселенности для i -й орбитали:

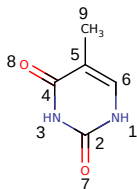
$$P_i = \begin{pmatrix} c_{i\mu}^2 & 2c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu} \\ 2c_{i\mu}c_{i\nu}S_{\mu\nu} & c_{i\nu}^2 \end{pmatrix}$$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = c_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) + c_{ik}\phi_k(\mathbf{r})$$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^K c_{\mu i} \tilde{\varphi}_{\mu}$$

$$\mathbf{D}_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{N/2} \begin{pmatrix} c_{i1}^* c_{i1} & c_{i1}^* c_{i2} & \dots & c_{i1}^* c_{iK} \\ c_{i2}^* c_{i1} & c_{i2}^* c_{i2} & \dots & c_{i2}^* c_{iK} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{iK}^* c_{i1} & c_{iK}^* c_{i2} & \dots & c_{iK}^* c_{iK} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{P}_{\mu\nu} = \mathbf{D}_{\mu\nu} \mathbf{S}_{\mu\nu}$$



Заряды различных типов в тимине: PBE0/def2-TZVPP

Атом	AIM	CHELPG	Hirshfeld	Hirshfeld-I	Mulliken
N1	-1.25	-0.46	-0.06	-0.71	-0.13
H1	0.45	0.34	0.15	0.40	0.21
C2	1.94	0.76	0.19	1.06	0.27
N3	-1.22	-0.59	-0.07	-0.88	-0.09
H3	0.46	0.35	0.15	0.42	0.22
C4	1.44	0.67	0.16	0.84	0.19
C5	0.00	-0.09	-0.04	-0.22	-0.09
C6	0.42	-0.01	0.02	0.21	0.04
H6	0.06	0.16	0.06	0.10	0.11
O7	-1.22	-0.59	-0.32	-0.65	-0.39
O8	-1.19	-0.55	-0.29	-0.56	-0.43
C9	0.06	-0.27	-0.08	-0.46	-0.23
H9A	0.03	0.08	0.04	0.14	0.09
H9B	0.03	0.10	0.05	0.16	0.11
H9C	0.00	0.10	0.05	0.16	0.11