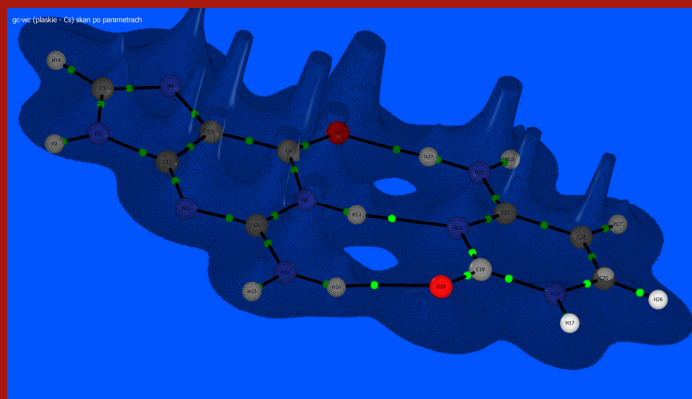




Politechnika Wrocławska

Podstawy teoretyczne i możliwości aplikacyjne kwantowej teorii atomów w cząsteczkach - QTAIM



27.02.2015 Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe



Atoms in Molecules

wstęp

- Chemia klasyczna
molekuła = atomy + wiązania
- Chemia kwantowa
molekuła = jądro atomowe + elektrony
- QTAIM łączy oba podejścia



Atoms in Molecules

wstęp

- Funkcja falowa
wielowymiarowa, trudna do wizualizacji i interpretacji

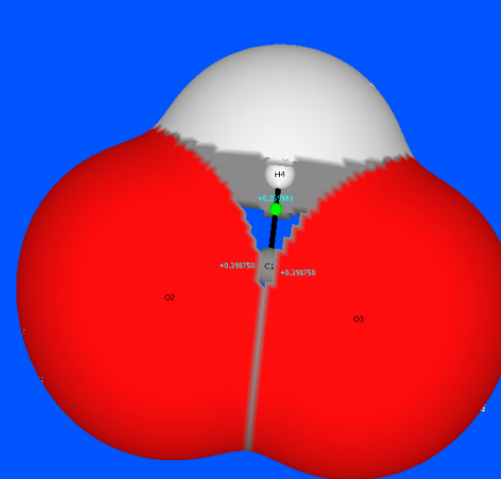
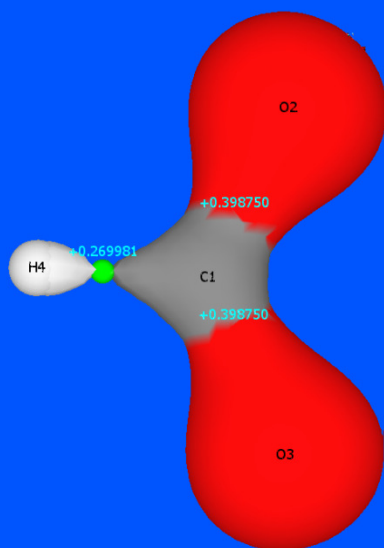
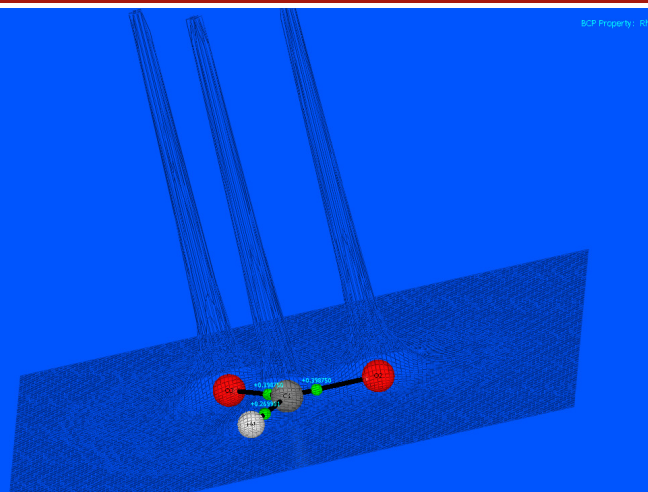
- gęstość elektronowa

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\text{spins}} \left(\int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int d\tau_N \psi^* \psi \right)$$

łatwa do wizualizacji, intuicyjna interpretacja, uzyskiwana z funkcji falowej (bez straty informacji) lub bezpośrednio z eksperymentu

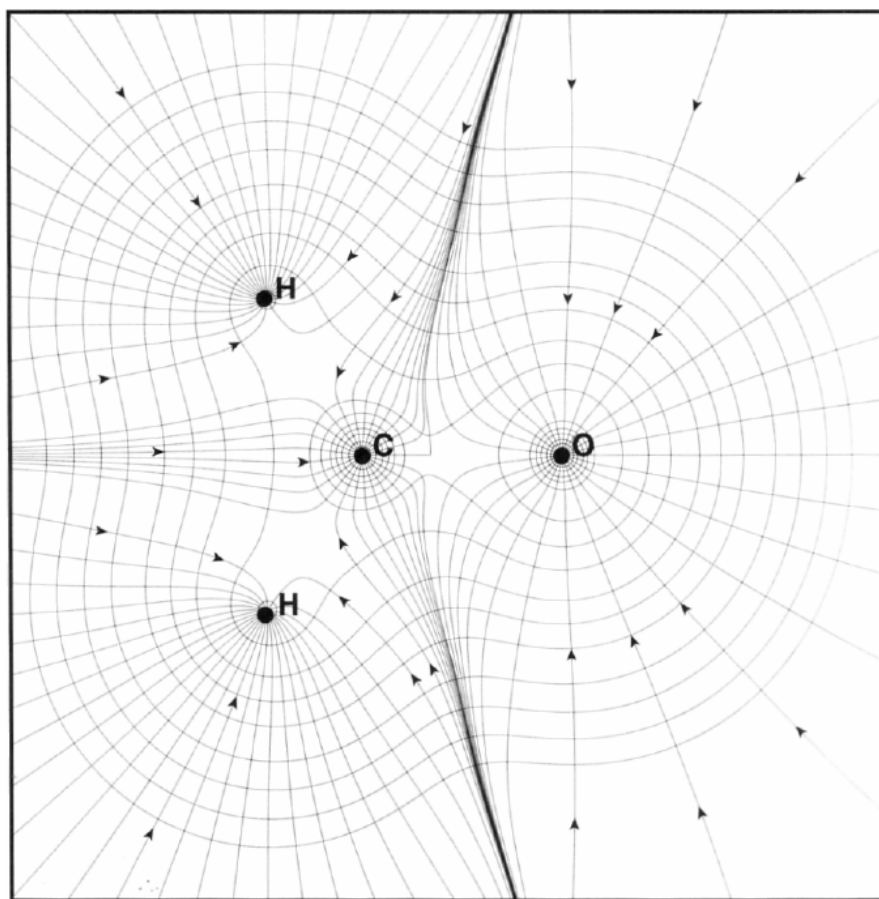


Atoms in Molecules wstęp





Atoms in Molecules gradient paths





Atoms in Molecules

punkty krytyczne

Aby scharakteryzować pole skalarne gęstości elektronowej podajemy liczbę i rodzaj związanych z nim punktów krytycznych czyli takich w których gradient gęstości elektronowej równy jest zeru.

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad \nabla\rho = 0$$

Informacji o charakterze tych punktów dostarcza nam druga pochodna.

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$



Atoms in Molecules

punkty krytyczne

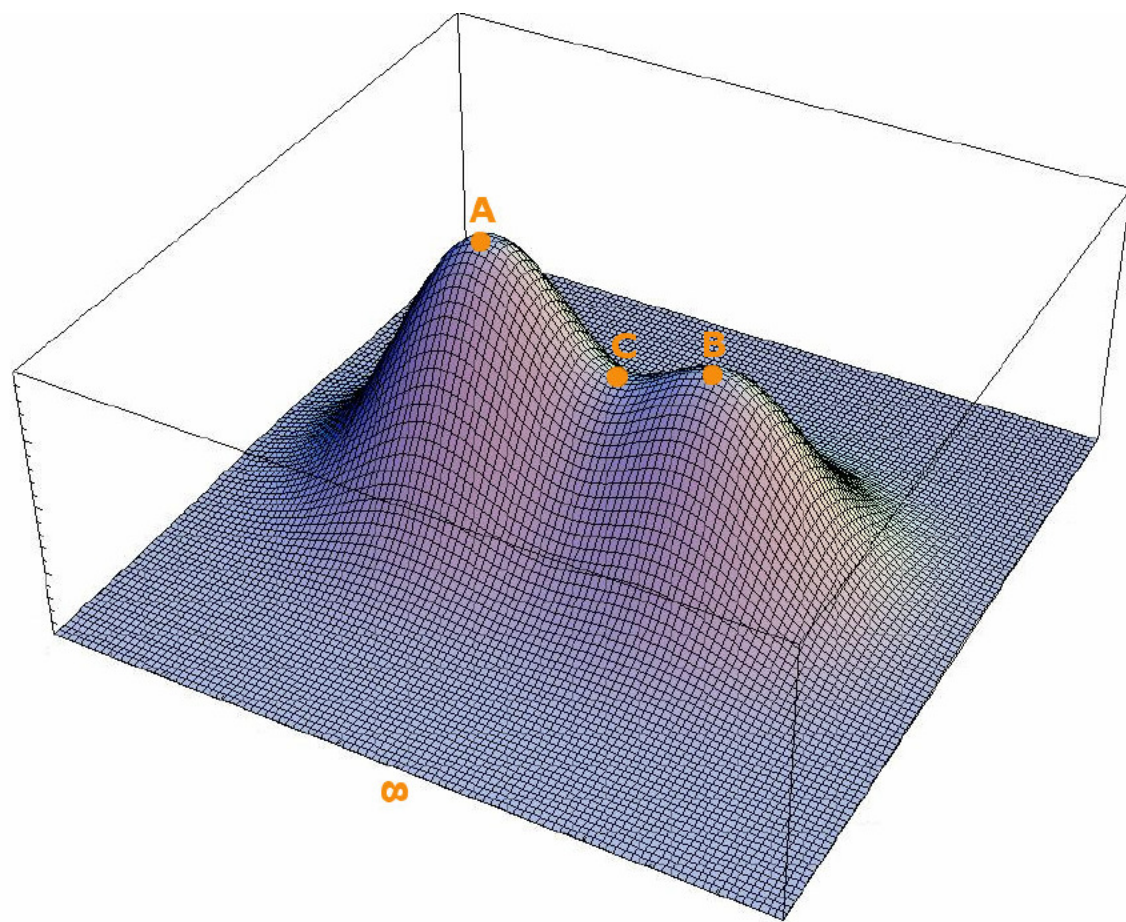
Charakteryzując poszczególne punkty krytyczne używamy pary liczb (r,s) ; pierwsza - r - rząd (*rank*) - mówi o ilości niezerowych wartości λ_i , a druga - s - sygnatura (*signature*) - jest sumą znaków.

- $(3,-3)$ - lokalne maksimum, maksimum gęstości elektronowej wzdłuż wszystkich osi wyznaczonych w procesie diagonalizacji drugich pochodnych, są to najczęściej punkty w których znajdują się jądra atomowe - $N(NA)$ (*(non) nuclear attractor*),
- $(3,-1)$ - lokalny punkt siodłowy, minimum gęstości elektronowej wzdłuż jednej osi, maksimum wzdłuż pozostałych - BCP (*bond critical point*), w teorii AIM jego występowanie jest warunkiem istnienia wiązania chemicznego,
- $(3,1)$ - lokalny punkt siodłowy, maksimum gęstości wzdłuż jednej osi i minimum dla pozostałych - RCP (*ring critical point*),
- $(3,3)$ - lokalne minimum, minima gęstości elektronowej wzdłuż wszystkich osi - CCP (*cage critical point*),
- $(0,0)$ - punkt krytyczny w nieskończoności



Atoms in Molecules

punkty krytyczne

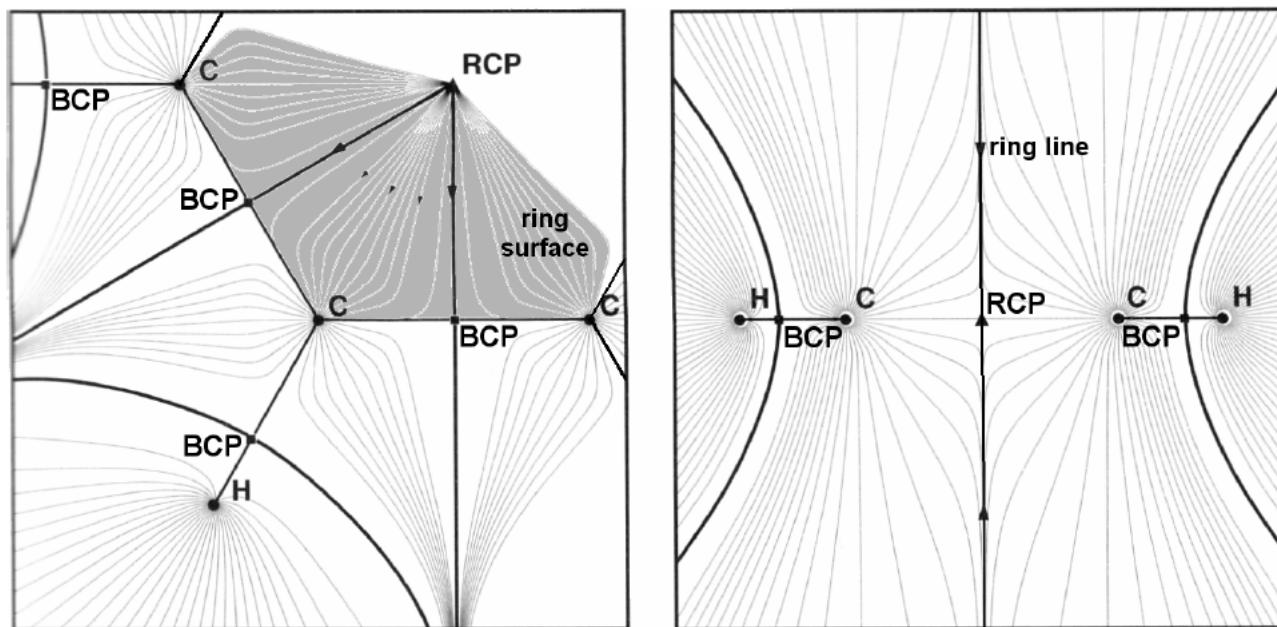


A i B – (3,-3)
C – (3,-1)

∞



Atoms in Molecules punkty krytyczne

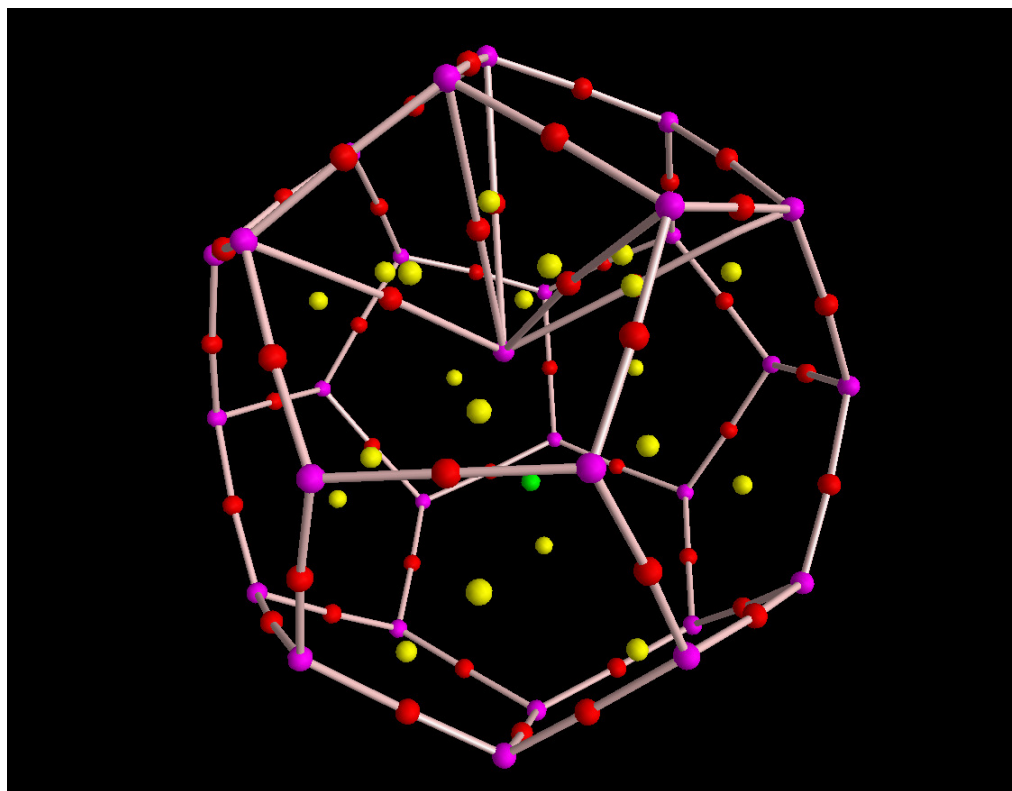


RCP – (3,1)



Atoms in Molecules

punkty krytyczne



CCP – (3,3)



Atoms in Molecules

punkty krytyczne

Ilość punktów krytycznych dla danego układu nie jest dowolna i określa ją reguła Poincarego-Hopfa:

$$(N(NA) - BCP + RCP - CCP = 1$$

Właściwości punktów krytycznych:

- gęstość elektronowa w punkcie krytycznym $\rho(r)$

- laplasjan gęstości $\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$

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

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

-eliptyczność ε (*ellipticity*) -asymetria rozkładu ρ w płaszczyźnie prostopadłej do ścieżki wiązania w BCP



Atoms in Molecules

punkty krytyczne

Właściwości punktów krytycznych:

- gęstość energii kinetycznej $G(\mathbf{r})$

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{8m} \sum_i n_i \nabla \rho_i \frac{\nabla \rho_i}{\rho_i}$$

-gęstość energii potencjalnej $V(\mathbf{r})$

$$\frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$

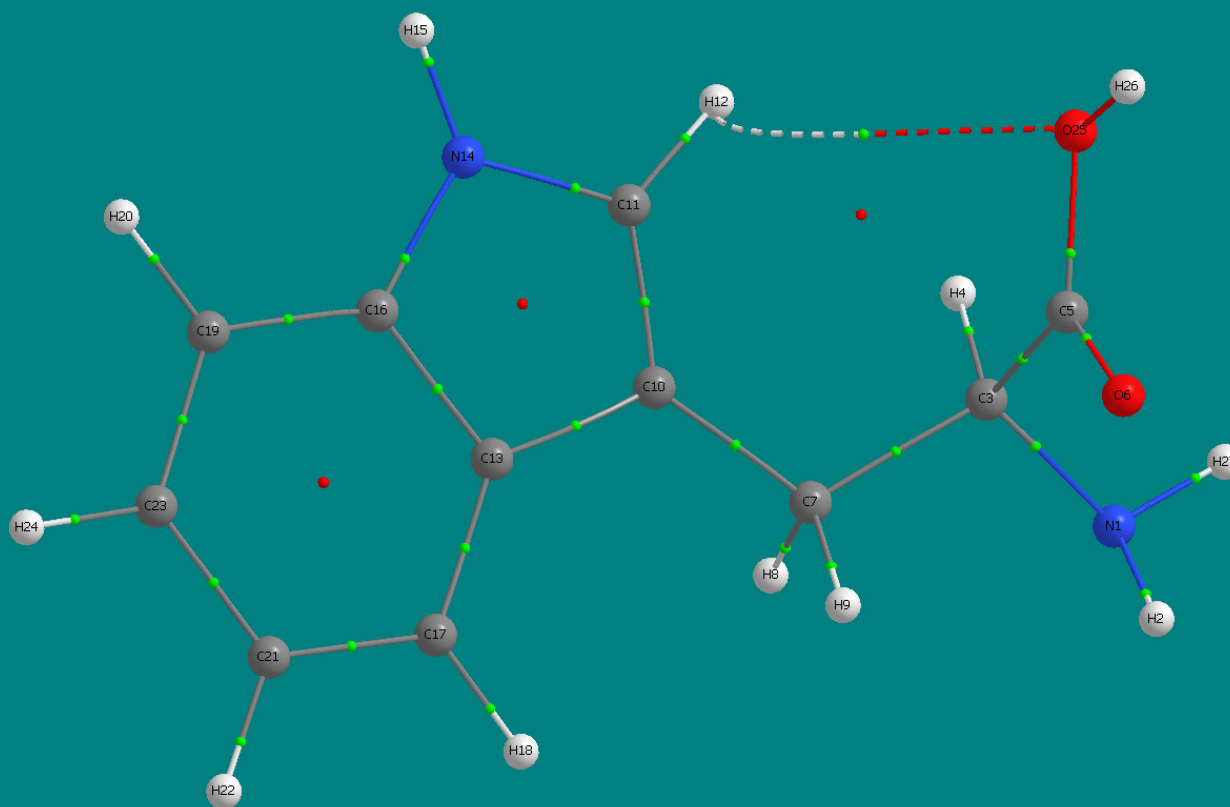
-lokalna gęstość energii całkowitej $H(\mathbf{r})$

$$H(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$



Atoms in Molecules graf molekularny

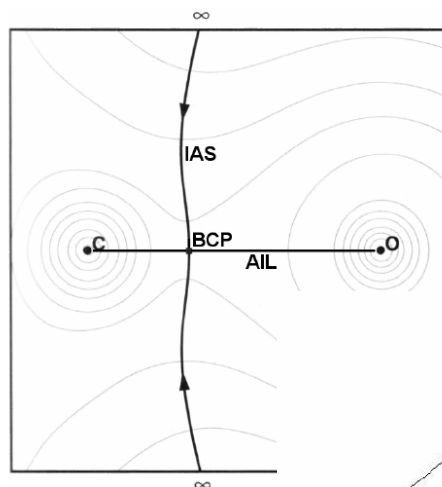
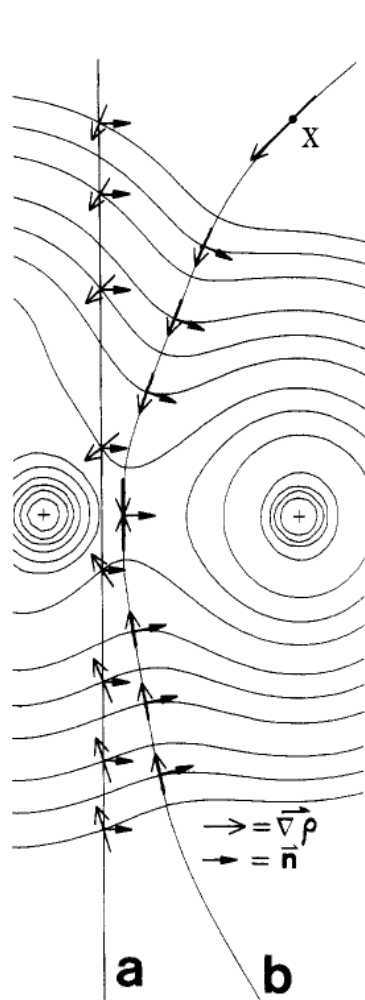
Tryptophan, 26 June 97.





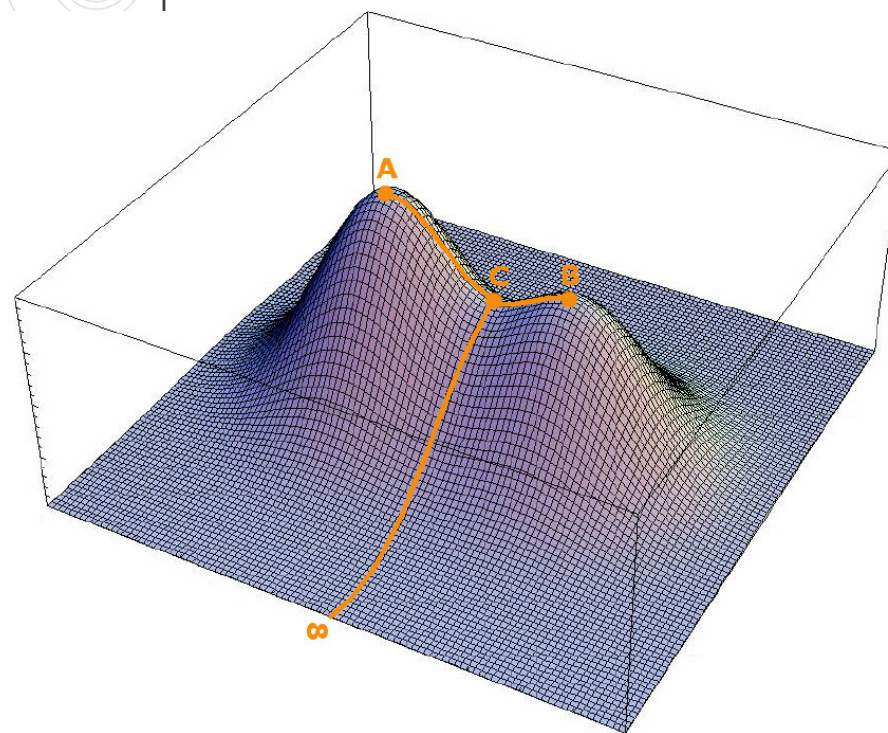
Atoms in Molecules

Interatomic surface (IAS)



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

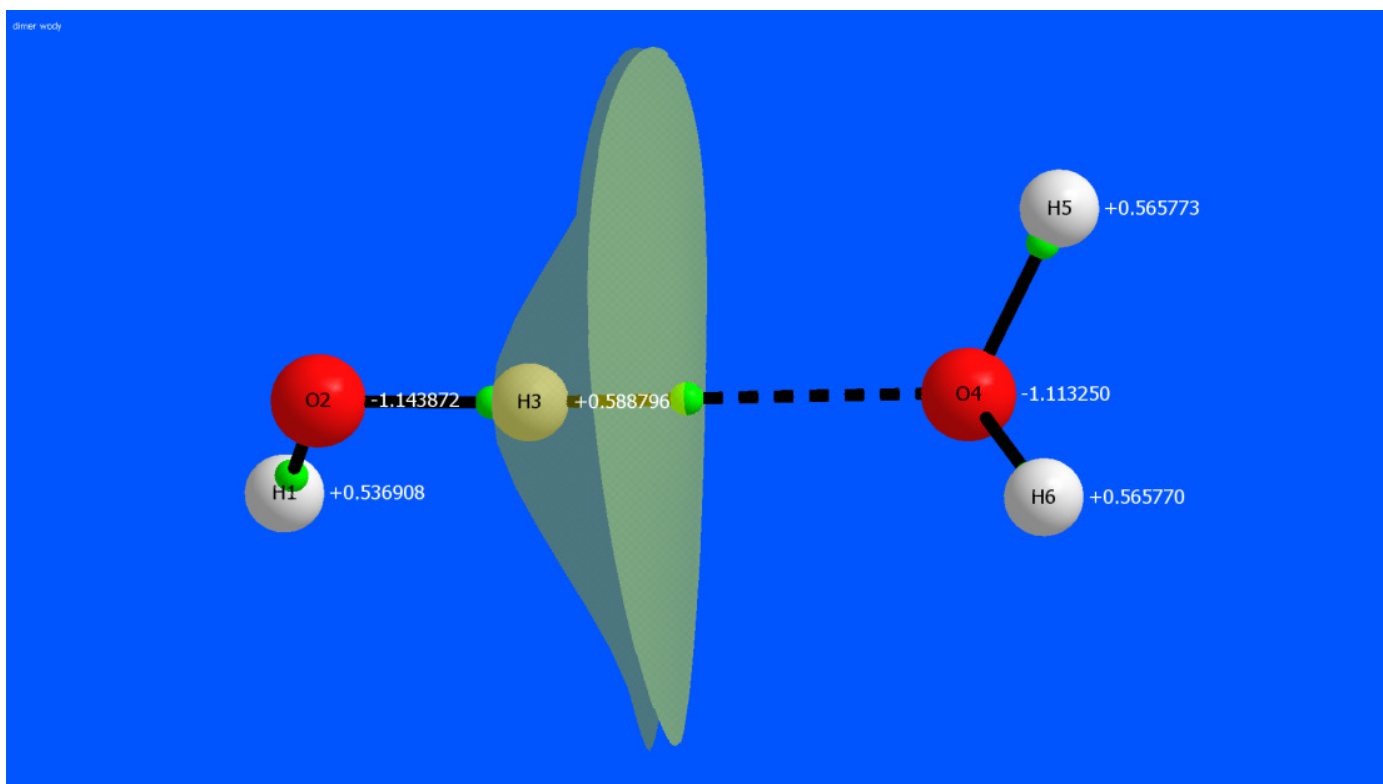
Zero-flux surface





Atoms in Molecules

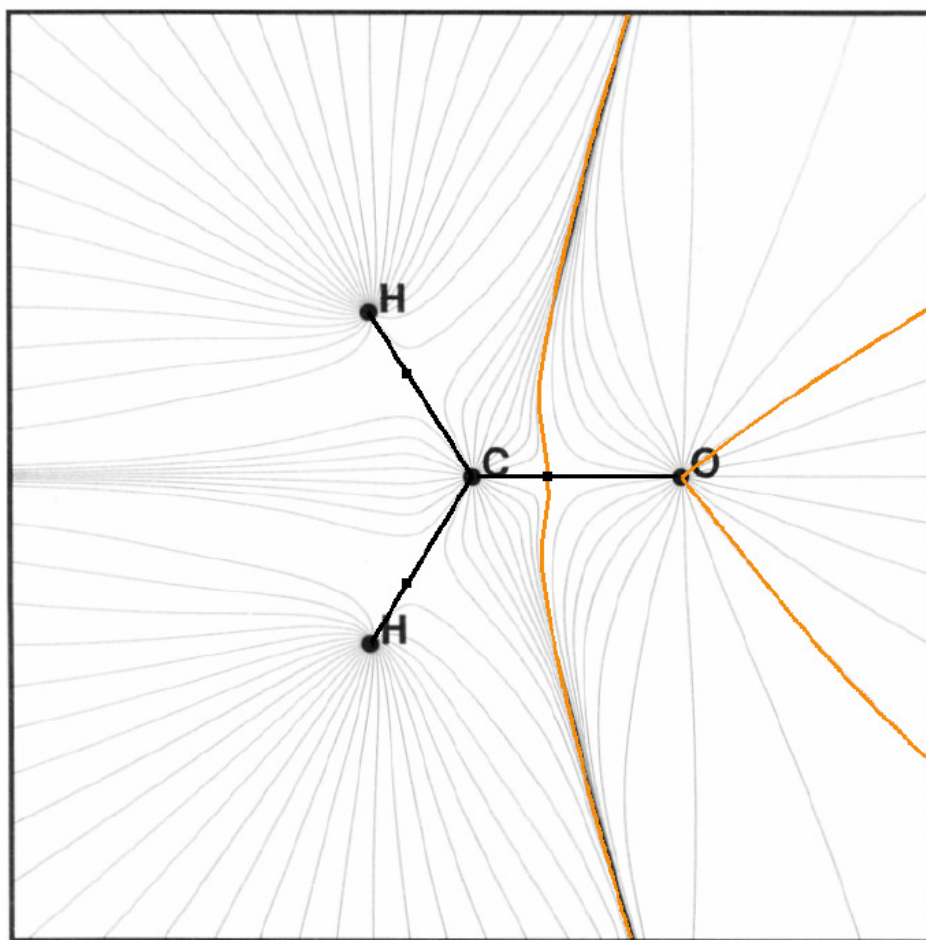
Interatomic surface (IAS)





Atoms in Molecules

Interatomic surface (IAS)



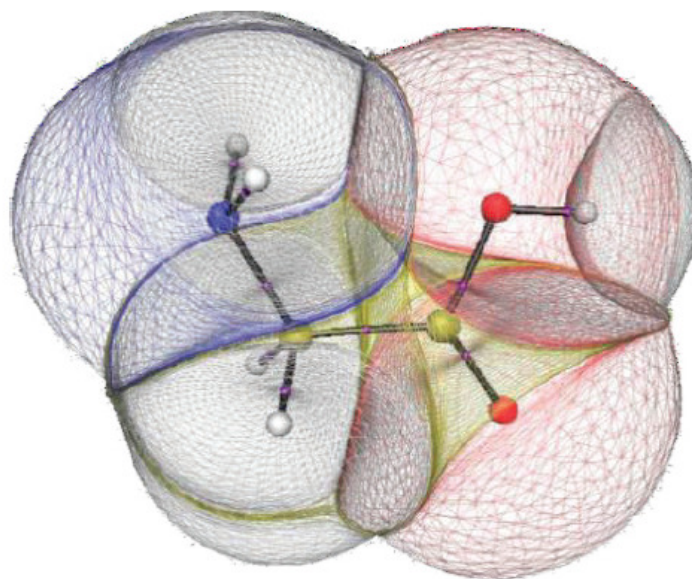
UWAGA:

Jest nieskończona ilość IAS



Atoms in Molecules

Interatomic surface (IAS)



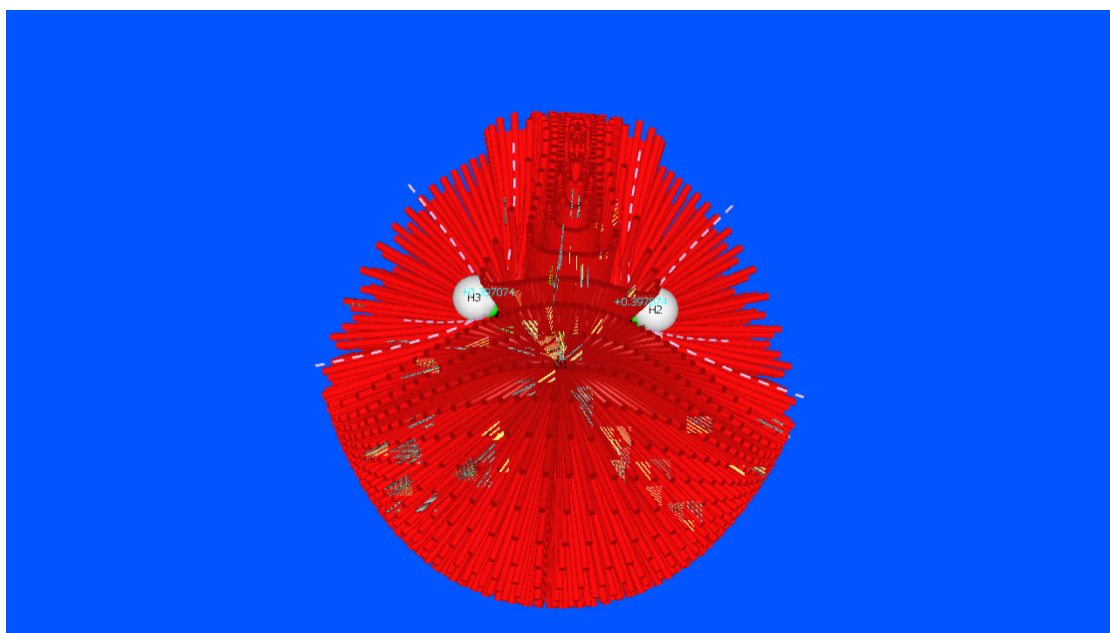
Rysunek 1. Topologia gęstości elektronowej cząsteczki glicyny. Na rysunku uwzględniono międzyatomowe powierzchnie graniczne w przestrzeni cząsteczki [4]. Rysunek wykonany przy pomocy programu MORPHY98

Zastosowanie topologicznej analizy gęstości elektronowej do opisu oddziaływań niekowalencyjnych, B. Bankiewicz, A. Rybarczyk-Pirek, M. Małecka, M. Domagała, M. Palusiak, *Wiadomości Chemiczne* 2014, **68**,5-6



Atoms in Molecules

Wreszcie atom



Atom = *nuclear attractor* + wszystkie *gradient paths*, które się na nim kończą ograniczony przez *zero-flux surface*



Atoms in Molecules

Wreszczie atom

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau. \quad \text{populacja elektronowa} \quad q(\Omega) = (Z_{\Omega} - N(\Omega))e. \quad \text{ładunek}$$

$$\mathbf{M}(\Omega) = -e \int_{\Omega} \mathbf{r}_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau. \quad \text{atomowy moment dipolowy}$$

$$\lambda(A) = - \int_A (2\Gamma(r_1, r_1) - \rho(r_1) \rho(r_1)) dr_1 dr_2 \quad \text{Indeks lokalizacji}$$

$$\delta(A, B) = -2 \int_{A, B} (2\Gamma(r_1, r_1) - \rho(r_1) \rho(r_1)) dr_1 dr_2 \quad \text{Indeks delokalizacji}$$

Number of electrons

$$N(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} (N \int d\tau' \psi^* \psi)$$

Laplacian of atom

$$L(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} L(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} (-\frac{1}{4} \nabla^2 \rho)$$

Lagrangian kinetic energy

$$G(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} G(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} ((\hbar^2/2m) N \int d\tau' \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi)$$

Hamiltonian kinetic energy

$$K(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} K(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} ((\hbar^2/2m) N \int d\tau' \psi \cdot \nabla^2 \psi^* + \nabla^2 \psi \cdot \psi)$$

Virial field

$$V(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} (-\mathbf{x} \cdot \nabla \cdot \sigma(\mathbf{x}) + \nabla \cdot (\mathbf{x} \cdot \sigma(\mathbf{x})))$$

Energy of atom

$$E(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} (K(\mathbf{x}) \cdot (1 - R))$$

Total integrated volume (0.001 au isosurface)

$$\text{VOL}_1(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} (1, \text{ if } \rho(\mathbf{x}) \geq 0.001, \text{ else } 0)$$

Total integrated volume (0.002 au isosurface)

$$\text{VOL}_2(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} (1, \text{ if } \rho(\mathbf{x}) \geq 0.002, \text{ else } 0)$$

Electron density over integrated volume (0.001 au isosurface)

$$\text{NVOL}_1(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} (\rho(\mathbf{x}), \text{ if } \rho(\mathbf{x}) \geq 0.001, \text{ else } 0)$$

Electron density over integrated volume (0.002 au isosurface)

$$\text{NVOL}_2(A) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} (\rho(\mathbf{x}), \text{ if } \rho(\mathbf{x}) \geq 0.002, \text{ else } 0)$$



Atoms in Molecules

Wreszczie atom

AIM2000

TABLE I.
Definitions of Atomic Properties for Basin Integration.

Name of Atomic Property	Definition of Property for Atom A with Basin Ω
Number of electrons	$N(A) = \int_{\Omega} dx \rho(x) = \int_{\Omega} dx (N \int d\tau' \psi^* \psi)$
Laplacian of atom	$L(A) = \int_{\Omega} dx L(x) = \int_{\Omega} dx (-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho)$
Lagrangian kinetic energy	$G(A) = \int_{\Omega} dx G(x) = \int_{\Omega} dx ((\hbar^2/2m) N \int d\tau' \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi)$
Hamiltonian kinetic energy	$K(A) = \int_{\Omega} dx K(x) = \int_{\Omega} dx ((\hbar^2/2m) N \int d\tau' \psi \cdot \nabla^2 \psi^* + \nabla^2 \psi \cdot \psi)$
Virial field	$V(A) = \int_{\Omega} dx (-x \cdot \nabla \cdot \sigma(x) + \nabla \cdot (x \cdot \sigma(x)))$
Energy of atom	$E(A) = \int_{\Omega} dx (K(x) \cdot (1 - R))$
Missing information	$I(A) = \int_{\Omega} dx (-\rho/N) \cdot \ln(\rho/N)$
Atomic average of $1/r$	$R_{-1}(A) = \int_{\Omega} dx (\rho/r_A)$
Atomic average of r	$R_1(A) = \int_{\Omega} dx (\rho \cdot r_A)$
Atomic average of r^2	$R_2(A) = \int_{\Omega} dx (\rho \cdot r_A^2)$
Atomic average of r^4	$R_4(A) = \int_{\Omega} dx (\rho \cdot r_A^4)$
Atomic average of $\nabla \rho \cdot x/r_A$	$GR_{-1}(A) = \int_{\Omega} dx (\nabla \rho \cdot x/r_A)$
Atomic average of $\nabla \rho \cdot x$	$GR_0(A) = \int_{\Omega} dx (\nabla \rho \cdot x)$
Atomic average of $\nabla \rho \cdot x \cdot r_A$	$GR_1(A) = \int_{\Omega} dx (\nabla \rho \cdot x \cdot r_A)$
Atomic average of $\nabla \rho \cdot x \cdot r_A^2$	$GR_2(A) = \int_{\Omega} dx (\nabla \rho \cdot x \cdot r_A^2)$
Electric dipole (x)	$\begin{pmatrix} M_x(A) \\ M_y(A) \\ M_z(A) \end{pmatrix} = \int_{\Omega} dx (\rho \cdot d_A)$
Electric dipole (y)	
Electric dipole (z)	
Attraction of density A by nucleus A	$V_{ne}^0(A) = \int_{\Omega} dx (-Z_A \rho(x)/r_A)$
Attraction of density A by nucleus A (corr.)	$VC_{ne}^0(A) = \frac{-2(\hbar^2/2m)}{N} V_{ne}^0(A)$
Attraction of density A by all nuclei	$V_{ne}(A) = \int_{\Omega} dx (-\sum_B Z_B \rho(x)/r_B)$
Attraction of density A by all nuclei (corr.)	$VC_{ne}(A) = \frac{-2(\hbar^2/2m)}{N} V_{ne}(A)$
Electron-electron repulsion contribution to energy of atom A	$V_{ee}(A) = \int_{\Omega} dx V_{ee}(x)$
Electron-electron repulsion contribution to energy of atom A (corr.)	$VC_{ee}(A) = \frac{-2(\hbar^2/2m)}{N} V_{ee}(A)$
Potential energy of repulsion (corr.)	$V_{rep}(A) = 2E(A) - VC_{ne}(A)$
Total potential energy of atom	$V_{tot}(A) = VC_{ne}(A) + V_{rep}(A)$
Atomic quadrupole (xx)	$\begin{pmatrix} Q_{xx}(A) & Q_{xy}(A) & Q_{xz}(A) \\ Q_{xy}(A) & Q_{yy}(A) & Q_{yz}(A) \\ Q_{xz}(A) & Q_{yz}(A) & Q_{zz}(A) \end{pmatrix}$
Atomic quadrupole (xy)	
Atomic quadrupole (xz)	
Atomic quadrupole (yy)	
Atomic quadrupole (yz)	
Atomic quadrupole (zz)	$= \int_{\Omega} dx (-3\rho \cdot d_A \cdot d_A^T + \rho \cdot d_A^T \cdot d_A \cdot E)$
Force exerted on nucleus A by density of A (x)	$\begin{pmatrix} F_{Ax}(A) \\ F_{Ay}(A) \\ F_{Az}(A) \end{pmatrix} = \int_{\Omega} dx (\rho \cdot Z_A \cdot d_A \cdot d_A^2)$
Force exerted on nucleus A by density of A (y)	
Force exerted on nucleus A by density of A (z)	
Force exerted on all other nuclei by density of A (x)	$\begin{pmatrix} F_{Bx}(A) \\ F_{By}(A) \\ F_{Bz}(A) \end{pmatrix} = \int_{\Omega} dx (\sum_B \rho \cdot Z_B \cdot d_B/r_B^3)$
Force exerted on all other nuclei by density of A (y)	
Force exerted on all other nuclei by density of A (z)	

TABLE I.
(Continued)

Name of Atomic Property	Definition of Property for Atom A with Basin Ω
Total integrated volume (0.001 au isosurface)	$VOL_1(A) = \int_{\Omega} dx (1, \text{ if } \rho(x) \geq 0.001, \text{ else } 0)$
Total integrated volume (0.002 au isosurface)	$VOL_2(A) = \int_{\Omega} dx (1, \text{ if } \rho(x) \geq 0.002, \text{ else } 0)$
Electron density over integrated volume (0.001 au isosurface)	$NVOL_1(A) = \int_{\Omega} dx (\rho(x), \text{ if } \rho(x) \geq 0.001, \text{ else } 0)$
Electron density over integrated volume (0.002 au isosurface)	$NVOL_2(A) = \int_{\Omega} dx (\rho(x), \text{ if } \rho(x) \geq 0.002, \text{ else } 0)$
Basin virial	$V_{BAS}(A) = \int_{\Omega} dx (-x \cdot \sigma(x))$
Surface virial	$V_{SURF}(A) = -2K(A) - V_{BAS}(A)$
Ehrenfest force (x)	$\begin{pmatrix} EF_x(A) \\ EF_y(A) \\ EF_z(A) \end{pmatrix} = \int_{\Omega} dx (-\nabla \cdot \sigma(x))$
Ehrenfest force (y)	
Ehrenfest force (z)	

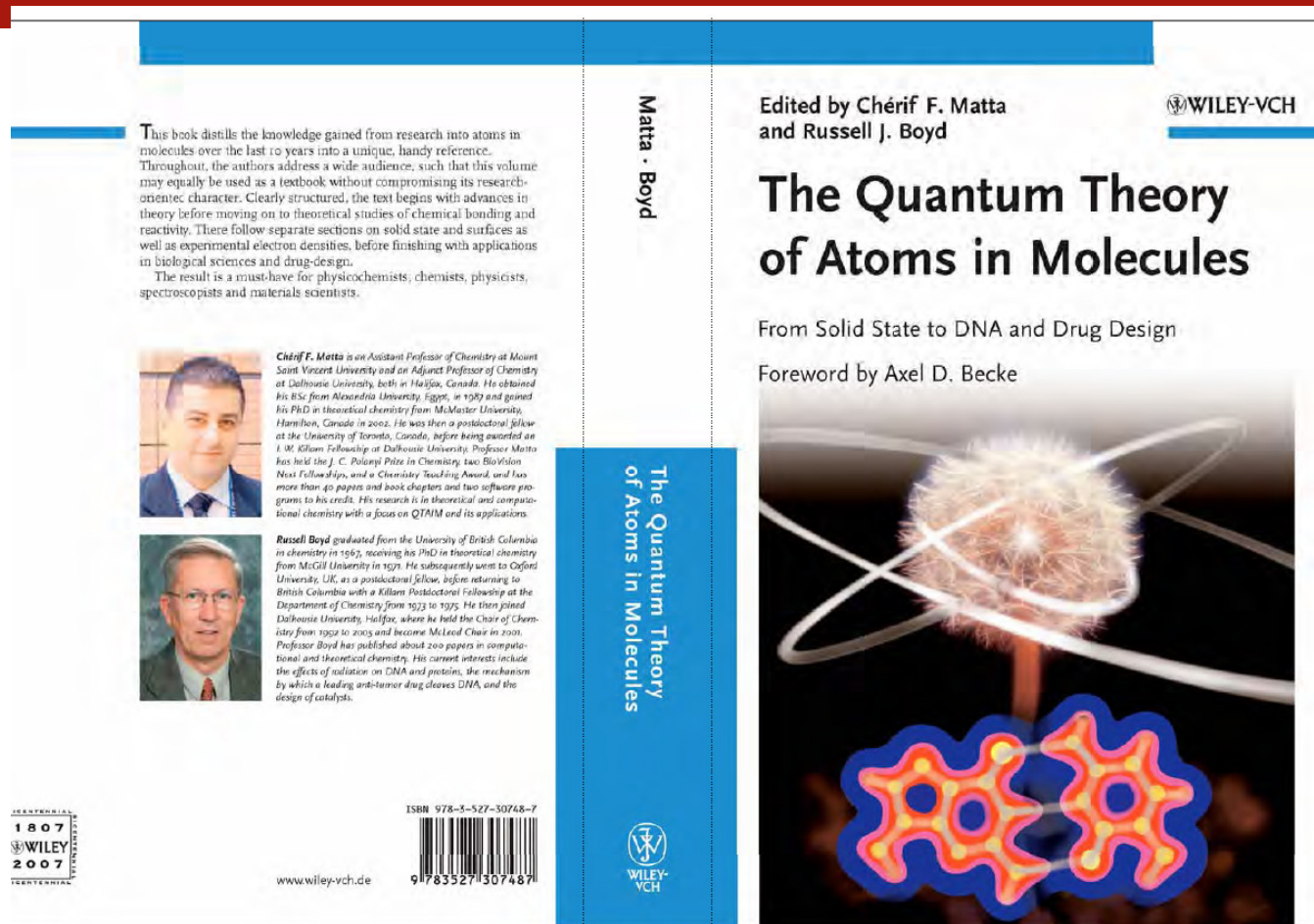
TABLE II.
Definition of Properties for Surface Integration.

Name of Surface Property	Definition of Property for Surface S between Atoms A and B
Surface integral of electron density	$N(S) = \int_S dx \rho(x)$
Surface integral of Laplacian density	$L(S) = \int_S dx L(x)$
Lagrangian kinetic energy	$G(S) = \int_S dx G(x)$
Hamiltonian kinetic energy	$K(S) = \int_S dx K(x)$
Surface integral of $\nabla \rho \cdot n(x)$	$GRN(S) = \int_S dx (\nabla \rho \cdot n(x))$
Hypervirial gradient ($n = -1$), atom A	$VR_{-1,A}(S) = \int_S dx (\rho d_A^T \cdot n(x)/r_A)$
Hypervirial gradient ($n = -1$), atom B	$VR_{-1,B}(S) = \int_S dx (-\rho d_B^T \cdot n(x)/r_B)$
Hypervirial gradient ($n = 0$), atom A	$VR_{0,A}(S) = \int_S dx (\rho d_A^T \cdot n(x))$
Hypervirial gradient ($n = 0$), atom B	$VR_{0,B}(S) = \int_S dx (-\rho d_B^T \cdot n(x))$
Hypervirial gradient ($n = 1$), atom A	$VR_{1,A}(S) = \int_S dx (\rho d_A^T \cdot n(x)/r_A)$
Hypervirial gradient ($n = 1$), atom B	$VR_{1,B}(S) = \int_S dx (-\rho d_B^T \cdot n(x)/r_B)$
Hypervirial gradient ($n = 2$), atom A	$VR_{2,A}(S) = \int_S dx (\rho d_A^T \cdot n(x)/r_A^2)$
Hypervirial gradient ($n = 2$), atom B	$VR_{2,B}(S) = \int_S dx (-\rho d_B^T \cdot n(x)/r_B^2)$
Hypervirial gradient ($n = -1$), total	$VR_{-1} = VR_{-1,A} + VR_{-1,B}$
Hypervirial gradient ($n = 0$), total	$VR_0 = VR_{0,A} + VR_{0,B}$
Hypervirial gradient ($n = 1$), total	$VR_1 = VR_{1,A} + VR_{1,B}$
Hypervirial gradient ($n = 2$), total	$VR_2 = VR_{2,A} + VR_{2,B}$
Virial of force exerted on surface of A	$V_A(S) = \int_S dx (-d_A^T \cdot \sigma \cdot n(x))$
Virial of force exerted on surface of B	$V_B(S) = \int_S dx (d_B^T \cdot \sigma \cdot n(x))$
Total virial of force exerted on surface	$V(S) = V_A(S) + V_B(S)$
Total force exerted on electrons of atom A (x)	$\begin{pmatrix} SGN_{Ax}(S) \\ SGN_{Ay}(S) \\ SGN_{Az}(S) \end{pmatrix} = \int_S dx (-\sigma \cdot n(x))$
Total force exerted on electrons of atom A (y)	
Total force exerted on electrons of atom A (z)	
Gradient of force exerted on electrons of atom A	$SGN(S) = \int_S dx (\text{div}(\sigma) \cdot n(x))$
Total integrated area (0.001 au isosurface)	$AREA(S) = \int_S dx (1, \text{ if } \rho \geq 0.001, \text{ else } 0)$



Politechnika Wroclawska

Atoms in Molecules Literatura



http://www.chem.utoronto.ca/~cmatta/QTAIM_Book_Sample.pdf



Atoms in Molecules Aplikacje

Basis Set and Method Dependence in AIM Calculations

J. Phys. Chem. A, Vol. 114, No. 5, 2010 2241

2240

J. Phys. Chem. A 2010, 114, 2240–2244

Basis Set and Method Dependence in Atoms in Molecules Calculations

Miroslaw Jabłoński^{*,†} and Marcin Palusiak[‡]

*Department of Quantum Chemistry, Nicolaus Copernicus University, PL-87 100 Toruń, Poland, and
Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź, PL-90 236 Łódź, Poland*

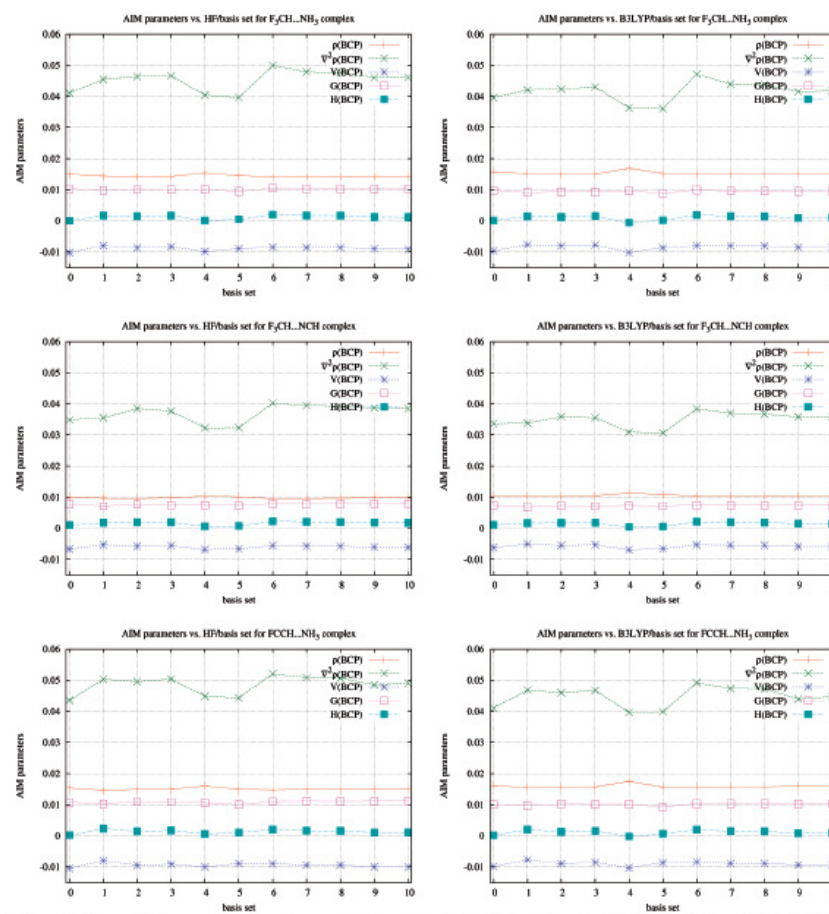


Figure 1. Values of chosen AIM parameters depending on a basis set (horizontal axis) and method (HF on the left-hand side, DFT/B3LYP on the right-hand side) for weak H-bonded complexes: $F_2CH \cdots NH_3$ (upper row), $F_2CH \cdots NCH$ (central row), and $FCCH \cdots NH_3$ (lower row). Basis sets are given numerical values: (0) 6-31++G(d,p), (1) 6-311++G(d,p), (2) 6-311++G(2df,2pd), (3) 6-311++G(3df,3pd), (4) cc-pVDZ, (5) aug-cc-pVDZ, (6) cc-pVTZ, (7) aug-cc-pVTZ, (8) d-aug-cc-pVTZ, (9) cc-pVQZ with g-functions removed, (10) aug-cc-pVQZ with g-functions removed. Points have been connected for a better visualization of results.



Atoms in Molecules

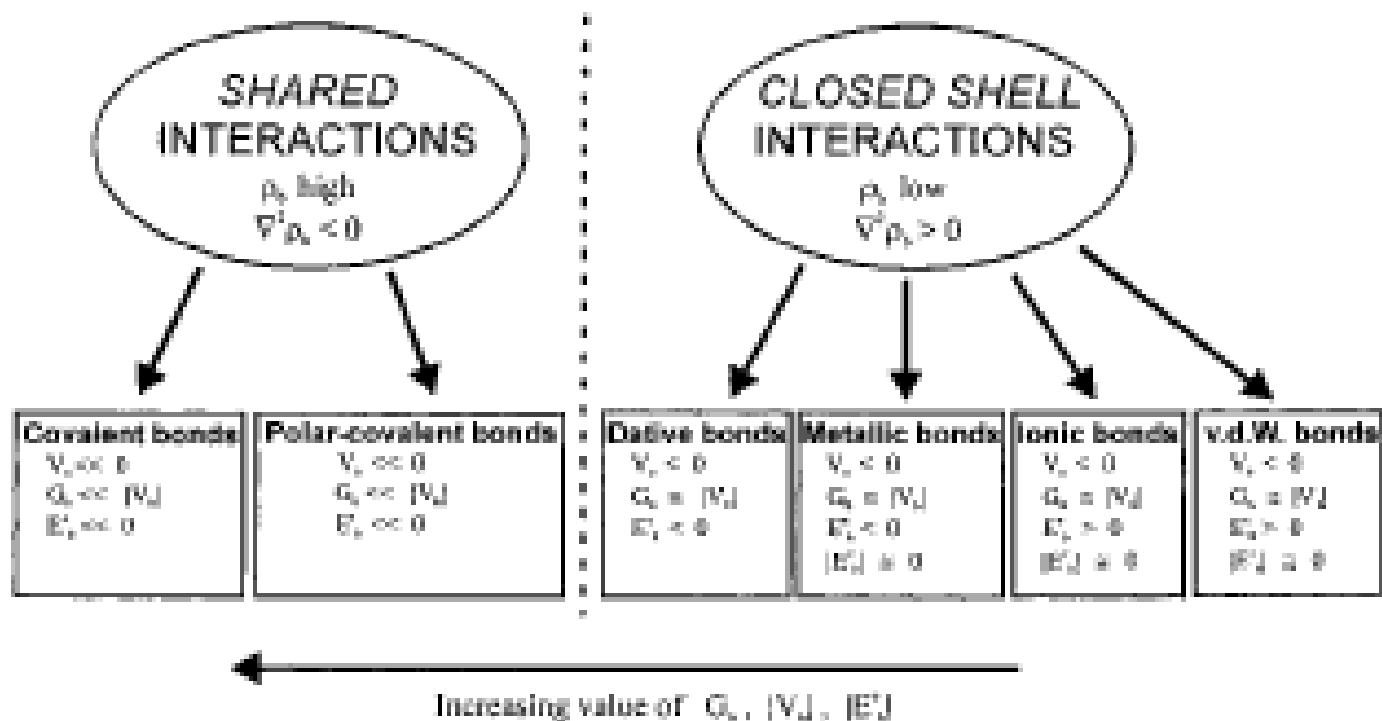
Aplikacje

2360

Inorg. Chem. 2000, 39, 2360–2366

Experimental Electron Density Analysis of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: Metal–Metal and Metal–Ligand Bond Characterization

Riccardo Bianchi,[†] Giuliana Gervasio,^{*,‡} and Domenica Marabello[‡]





Atoms in Molecules

Aplikacje

Hydrogen Bonding—New Insights

Edited by

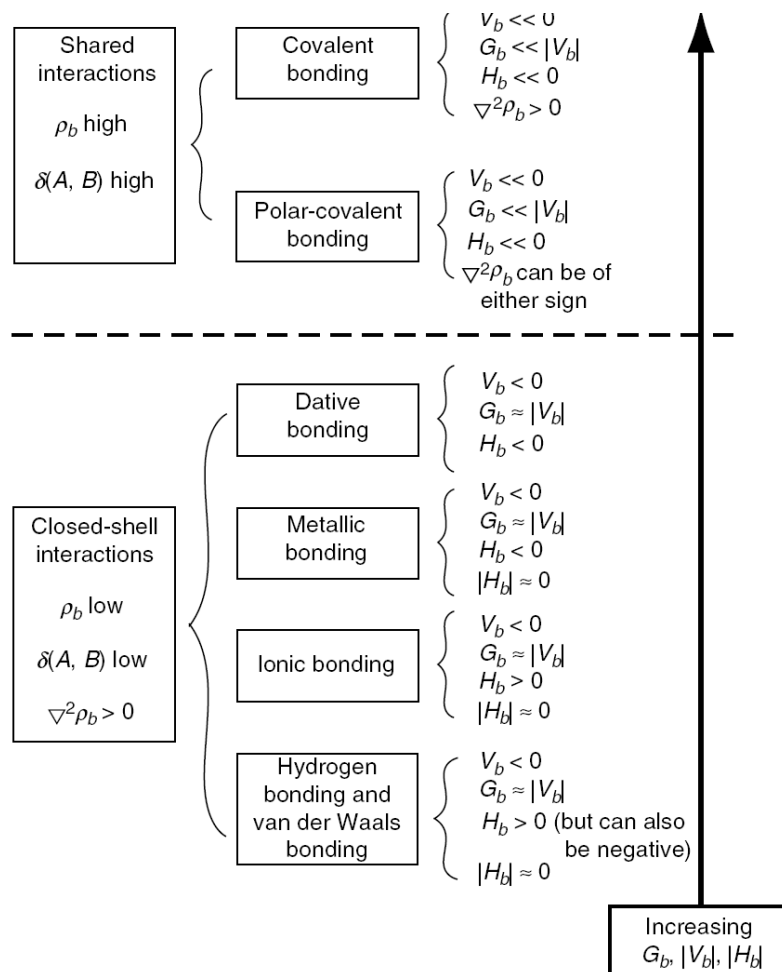
SLAWOMIR J. GRABOWSKI

*Department of Physics and Chemistry
University of Łódź
Poland*

CHAPTER 9

**HYDROGEN-HYDROGEN BONDING:
THE NON-ELECTROSTATIC LIMIT OF
CLOSED-SHELL INTERACTION BETWEEN
TWO HYDROGEN ATOMS.
A CRITICAL REVIEW**

CHÉRIF F. MATTA



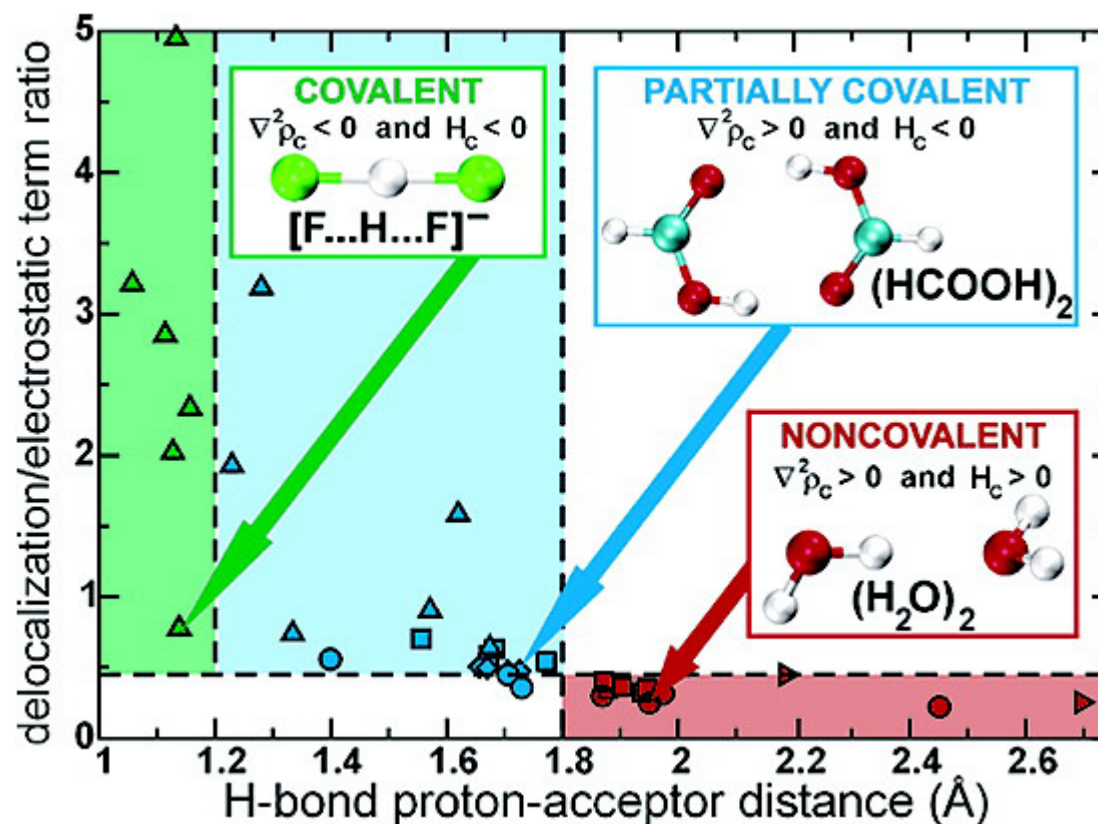


Atoms in Molecules

Aplikacje

Rozas I, Alkorta I, Elguero J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11154.

S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, E. Dyguda, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 6444.





Atoms in Molecules

Aplikacje

J. Phys. Chem. **1995**, 99, 9747–9754

9747

Characterization of C–H–O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density

U. Koch and P. L. A. Popelier*

- prawidłowy wzorec topologiczny (tj. istnienie *punktu krytycznego wiązania*¹ oraz ścieżki wiązania),
- odpowiednia wartość gęstości elektronowej $[\rho(r)]$ w punkcie krytycznym wiązania (0,002 – 0,034 j.at.),
- odpowiednia wartość Laplasjanu $[\nabla^2\rho(r)]$ w punkcie krytycznym wiązania (0,024 – 0,139 j.at.),
- wzajemne przenikanie się atomów H i Y,
- zmiana wartości ładunku na atomie wodoru,
- destabilizacja energii wodoru,
- spadek polaryzacji dipolowej,
- zmniejszenie objętości atomowej wodoru.

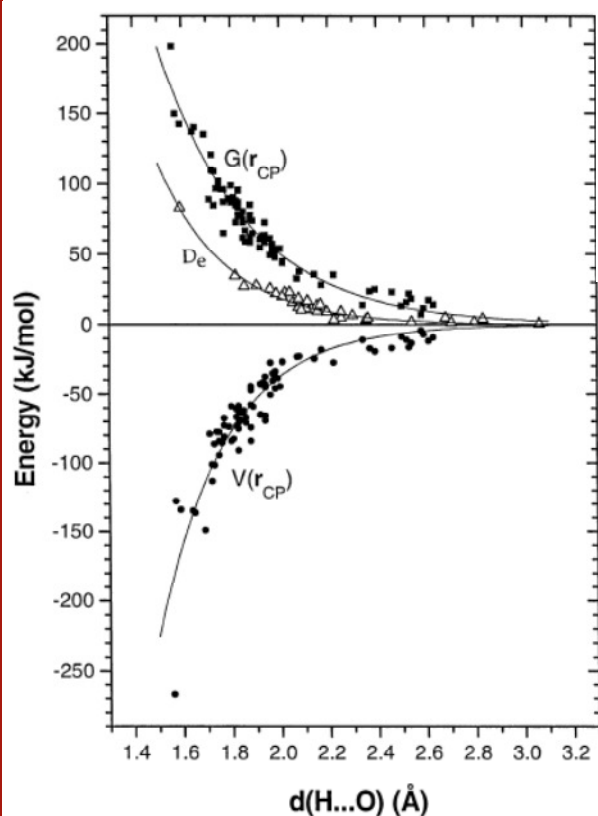


Atoms in Molecules

Aplikacje

SEVIER

Chemical Physics Letters 285 (1998) 170–173



Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities

E. Espinosa ^{a,b}, E. Molins ^a, C. Lecomte ^b

any statistically significant change. Therefore, a proportionality can be proposed between the HB energy ($E_{\text{HB}} = -D_e$) and $V(r_{\text{CP}})$:

$$E_{\text{HB}} = \frac{1}{2}V(r_{\text{CP}}), \quad (3)$$

the proportionality factor being in volume atomic units. This equation points to a positive correlation between both energetic properties.



Atoms in Molecules

Aplikacje

CAHB:

$(\text{FHF})^-$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{HCN}$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{OH}^-$, $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_4^+$

XH $\cdots\pi$:

$\text{C}_5\text{H}_5^- \cdots \text{HF}$, $\text{C}_5\text{H}_5^- \cdots \text{HCCH}$, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HF}$, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HF}$, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{HF}$, $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ (T-shaped dimer), $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{CH}_4$, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{CHCl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CH}_4$ and $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CHCl}_3$

CH $\cdots\text{Y}$:

$\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{NCCH}_3$, $\text{H}_3\text{CH} \cdots \text{NCCH}_3$, $\text{HCCH} \cdots \text{NCCH}_3$, $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{OCH}_2$, $\text{H}_3\text{CH} \cdots \text{OCH}_2$, $\text{HCCH} \cdots \text{OCH}_2$, $\text{H}_3\text{CH} \cdots \text{SH}_2$, $\text{HCCH} \cdots \text{SH}_2$, $\text{HCCH} \cdots \text{S}(\text{CH}_3)_2$.

XH $\cdots\text{Y}$:

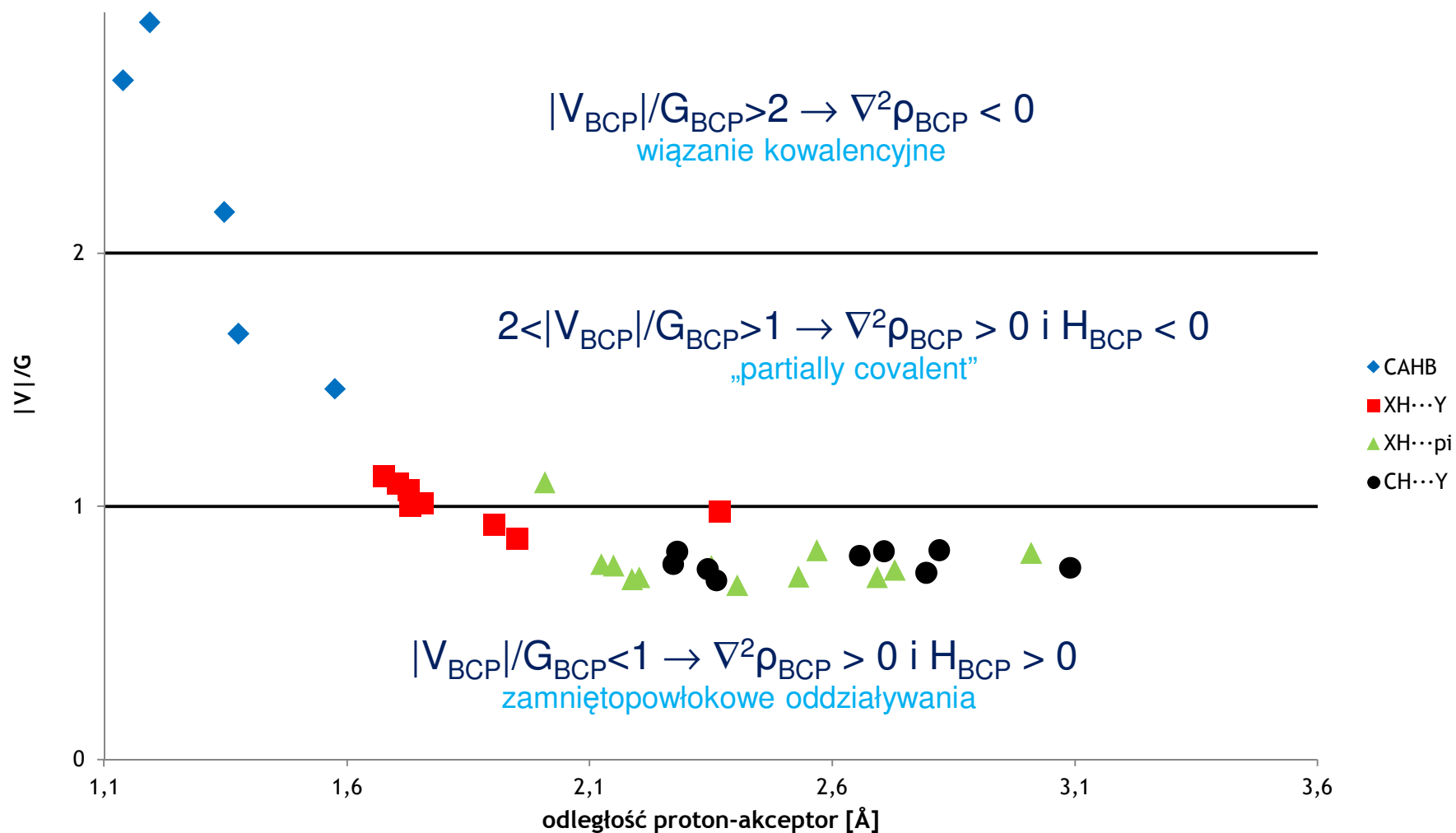
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$, $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, $(\text{HCOOH})_2$, $(\text{HCONH})_2$, $(\text{HCSNH})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$ (trans-linear dimer), $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$

S. Grabowski, P. Lipkowski, *Characteristics of X-H $\cdots\pi$ interactions: Ab initio and QTAIM studies*, J. Phys. Chem. A **115** (18), 4765-4773 (2011)



Atoms in Molecules

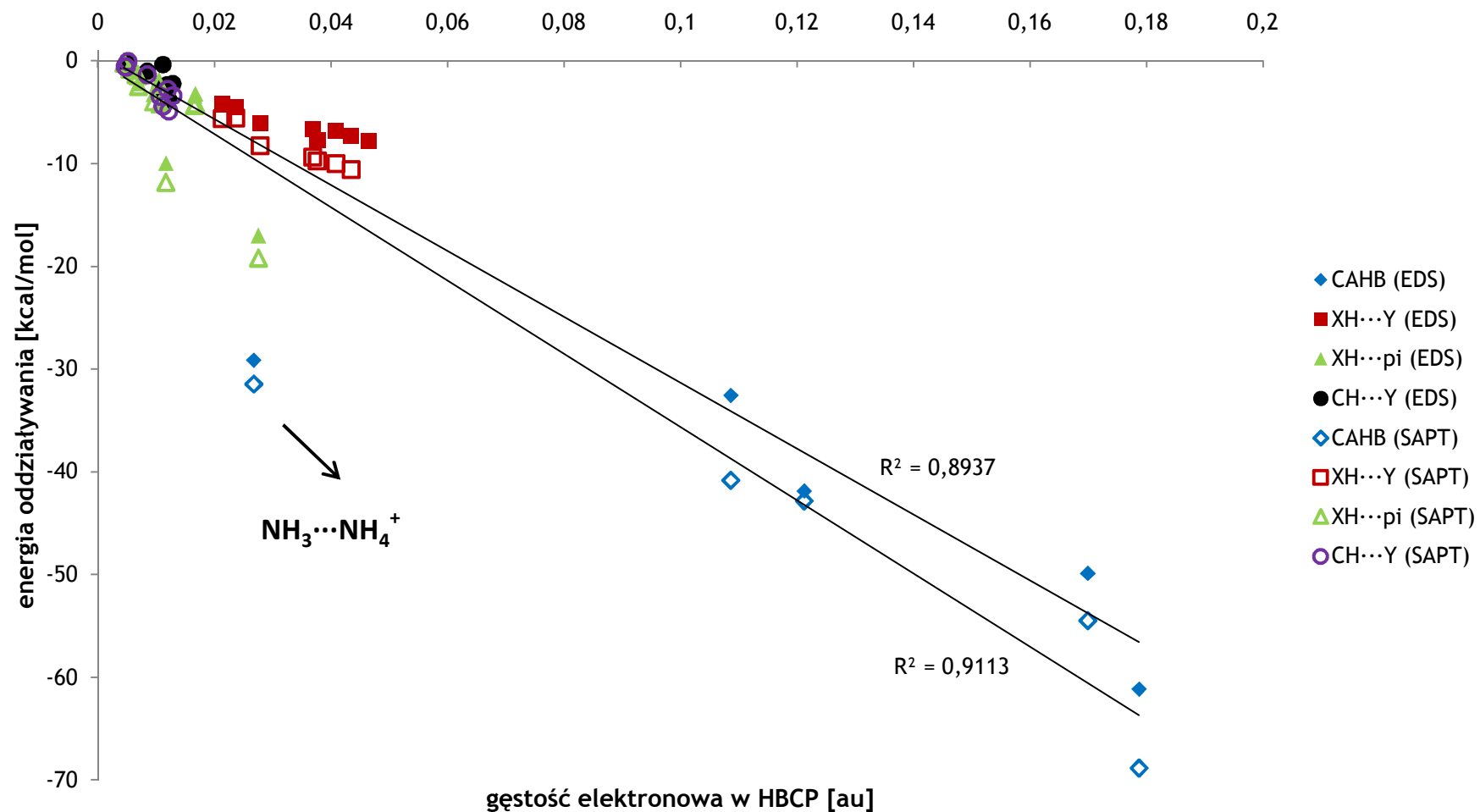
Aplikacje





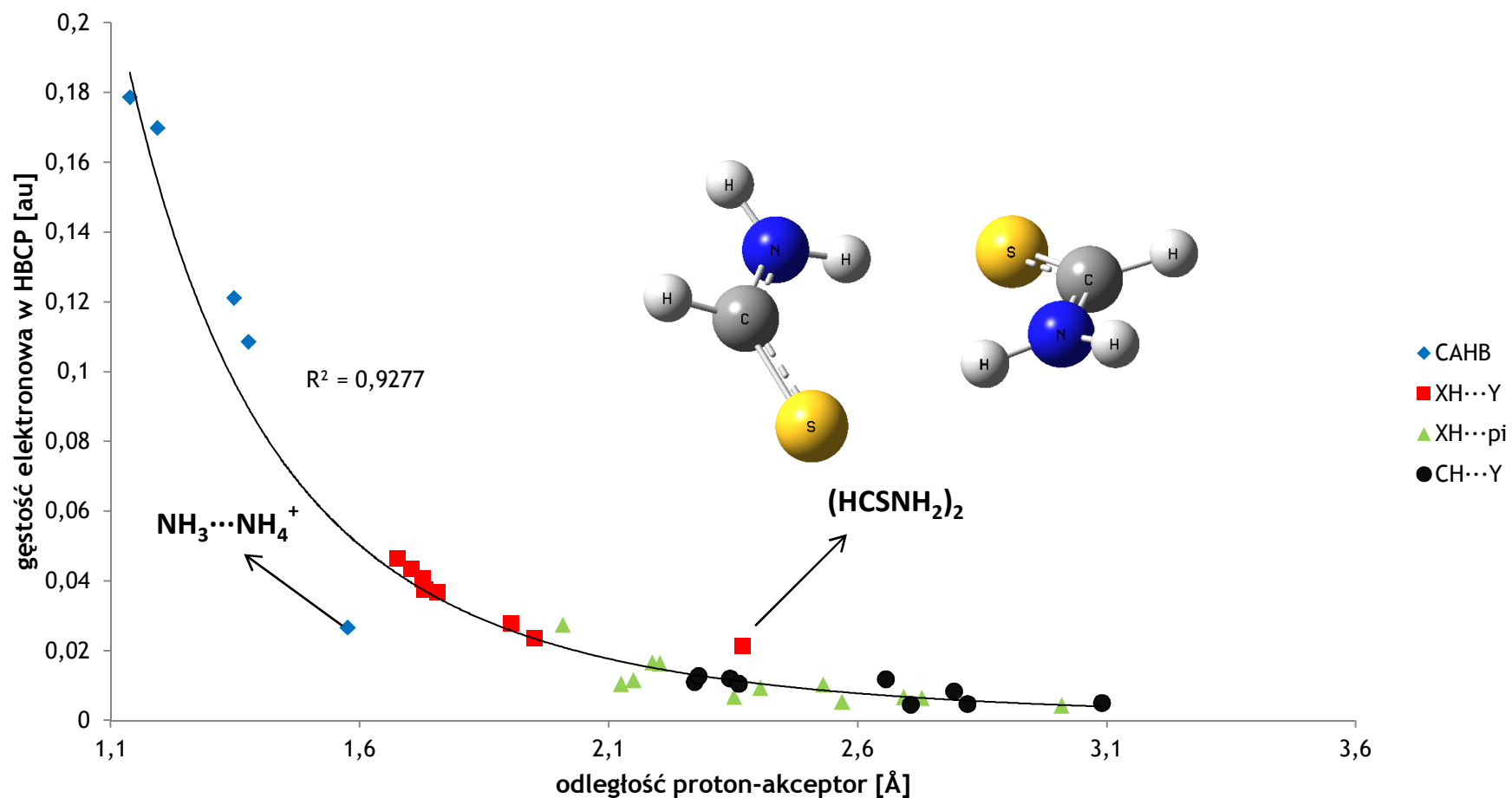
Atoms in Molecules

Aplikacje





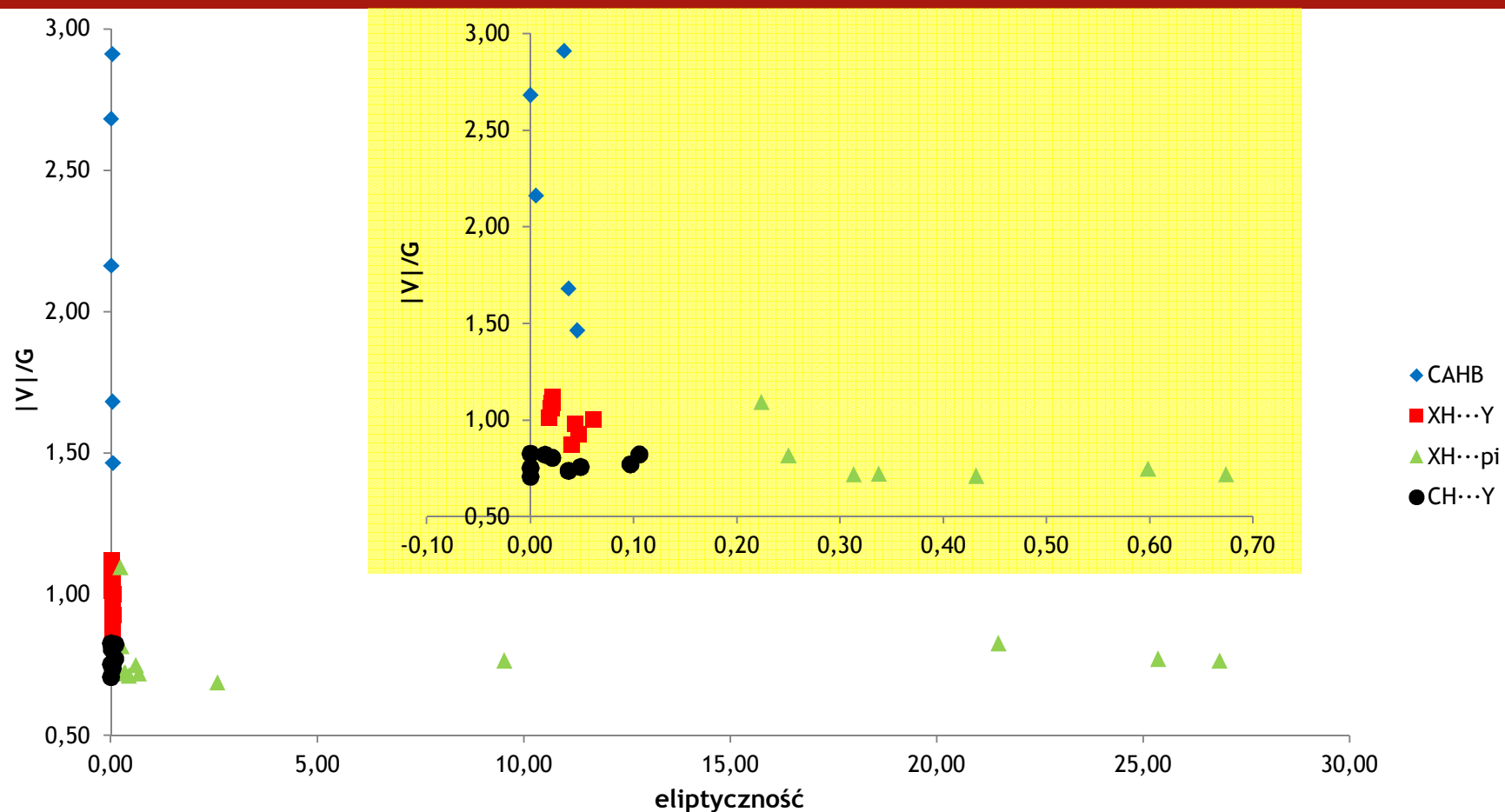
Atoms in Molecules Aplikacje





Atoms in Molecules

Aplikacje

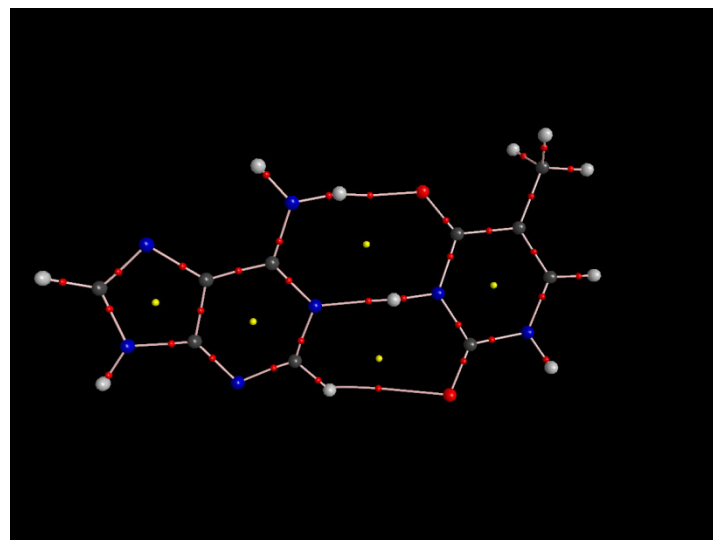
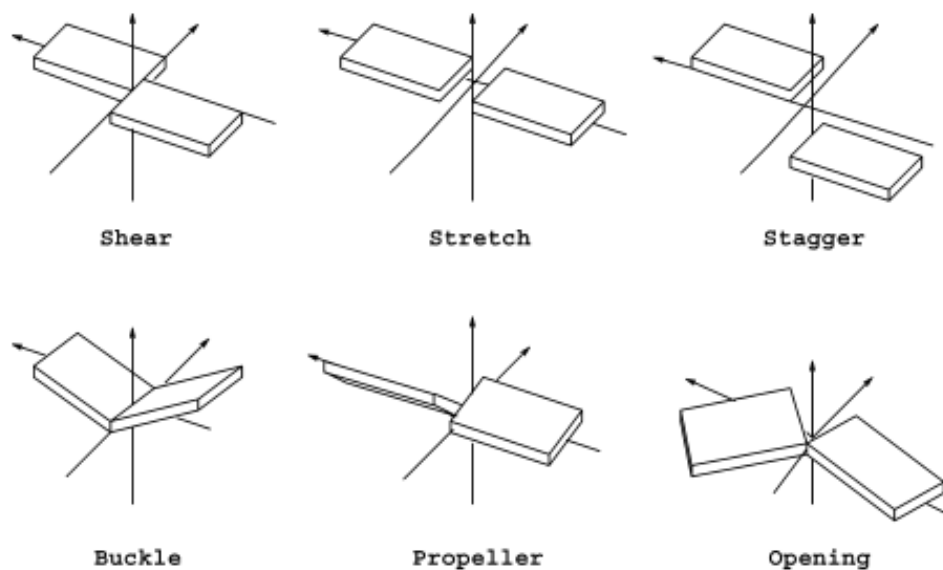




Atoms in Molecules

Aplikacje

Ż. Czyżnikowska, R. W. Góra, R. Zaleśny, P. Lipkowski, K. Jarzemska, P. Dominiak, J. Leszczynski, *Structural variability and the nature of intermolecular interactions in Watson-Crick B-DNA base pairs*, J. Phys. Chem. B 114 9629-9644 (2010)



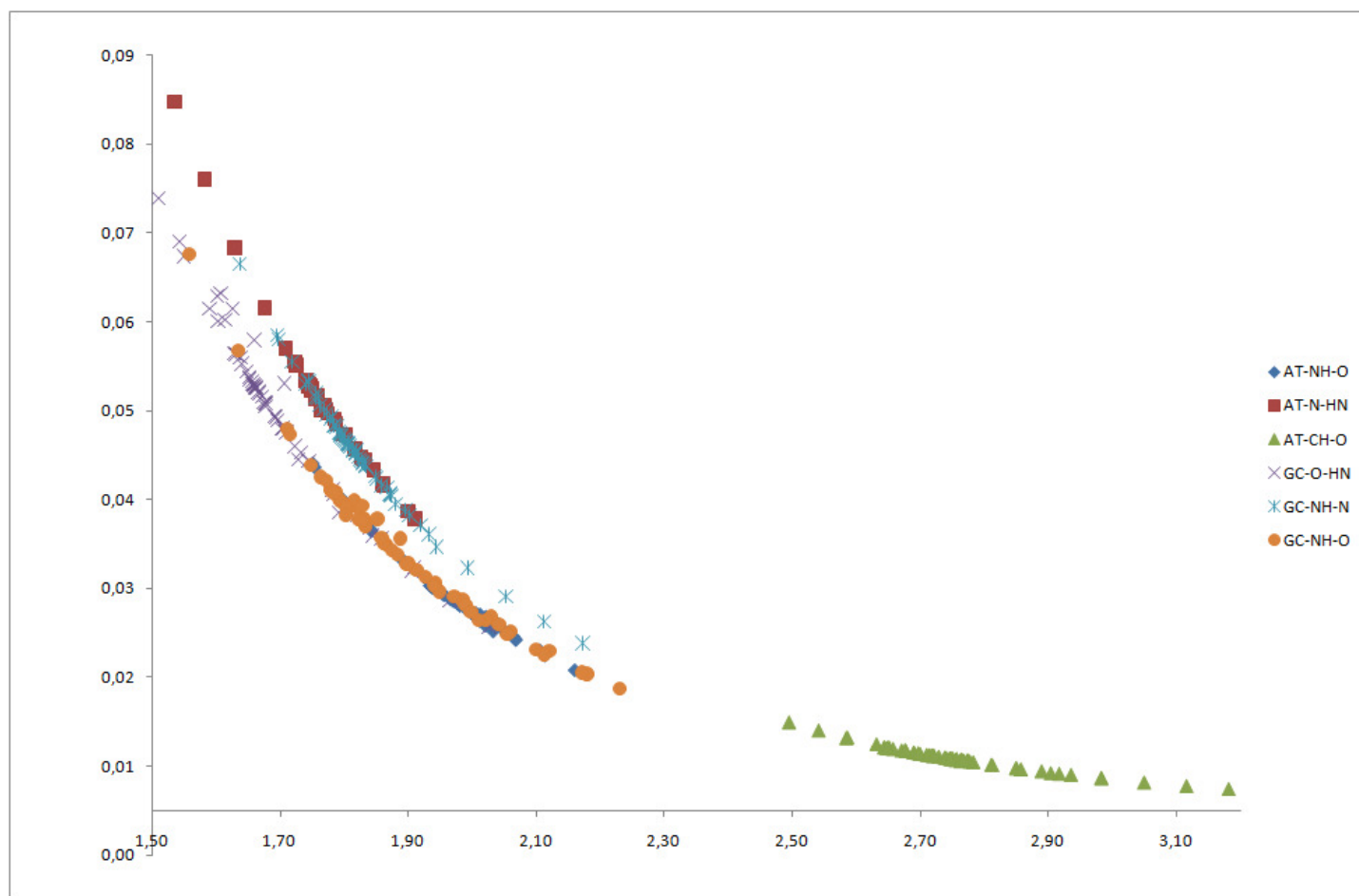
G-C od -6.7 do -24.0 kcal/mol

A-T od -4.3 do -12.4 kcal/mol



Atoms in Molecules

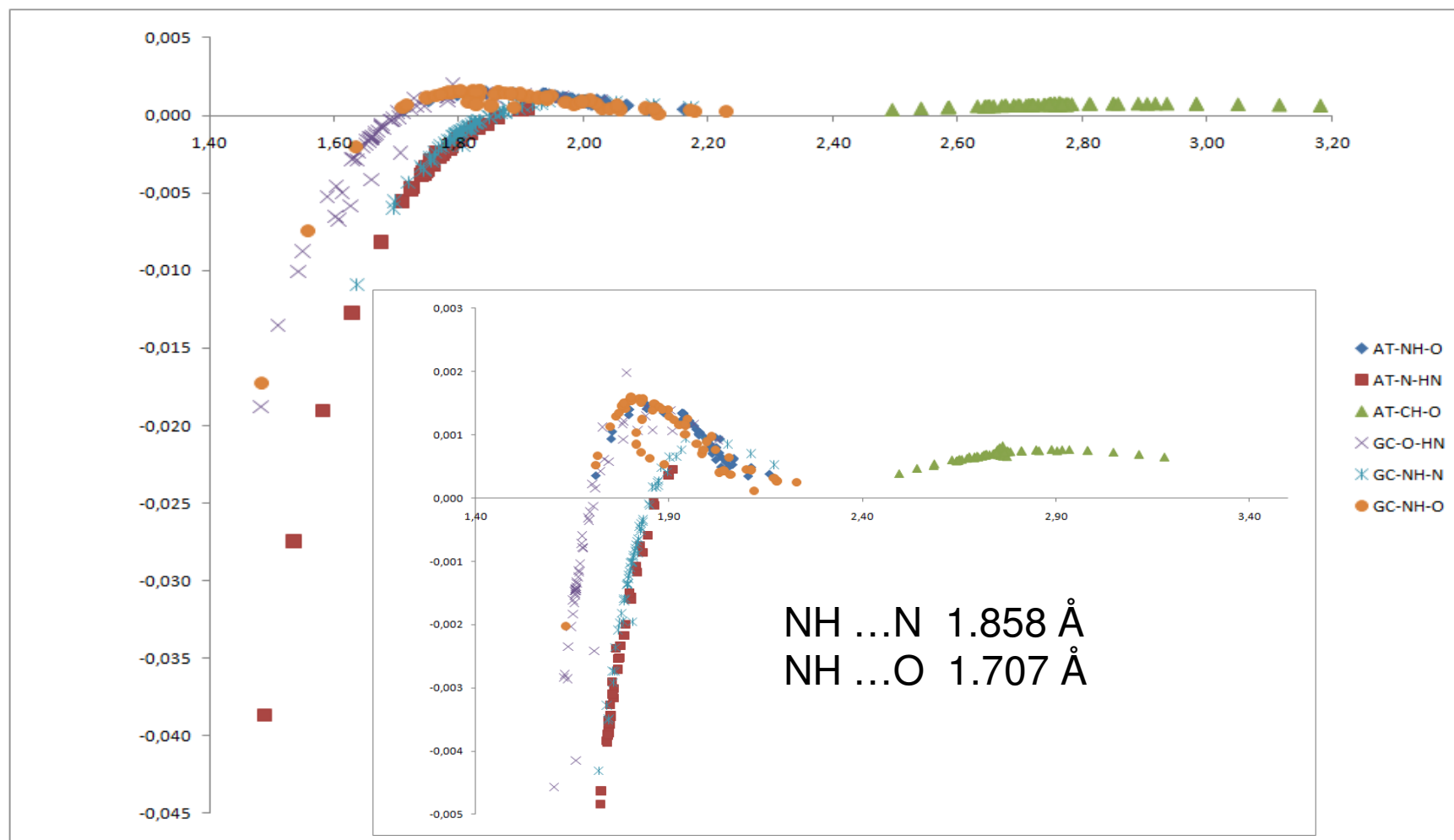
Aplikacje





Atoms in Molecules

Aplikacje

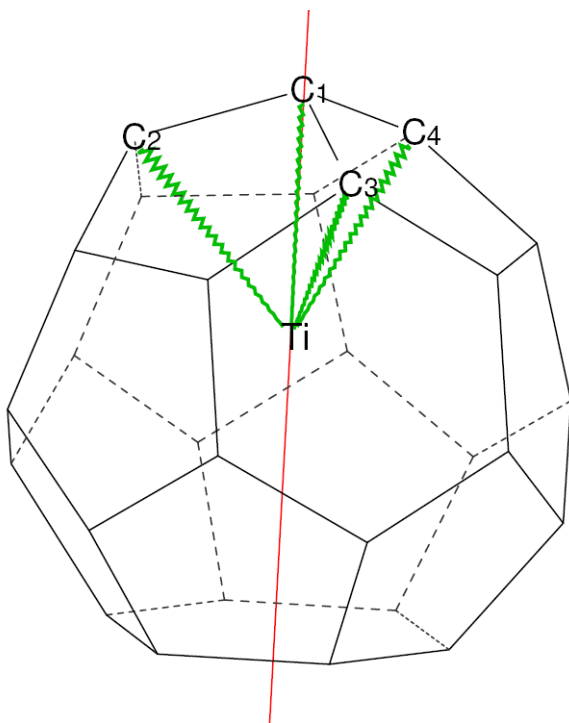




Atoms in Molecules

Aplikacje

BCP	$R_{\text{Ti}\dots\text{C}}$	$\rho(r_{\text{BCP}})$	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$	$V(r_{\text{BCP}})$	$G(r_{\text{BCP}})$	$H(r_{\text{BCP}})$	$\varepsilon(r_{\text{BCP}})$
Ti...C ₁	2.069	0.096	0.283	-0.126	0.098	-0.028	0.000
Ti...C ₂₋₄	2.087	0.089	0.294	-0.120	0.097	-0.023	0.719



**On the electronic structure, bonding, spectra, and
linear and nonlinear electric properties of Ti@C₂₈**

Bartłomiej Skwara,[†] Robert W. Góra,^{*,†} Robert Zaleśny,[†] Paweł Lipkowski,[†]
Wojciech Bartkowiak,[†] Heribert Reis,[‡] Manthos G. Papadopoulos,^{*,‡} Josep M.
Luis,[¶] and Bernard Kirtman^{*,§}



Atoms in Molecules

Aplikacje

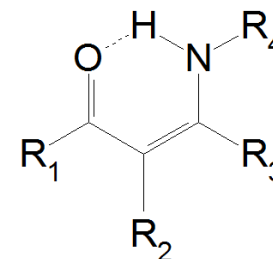
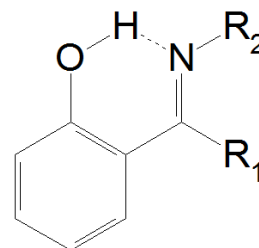
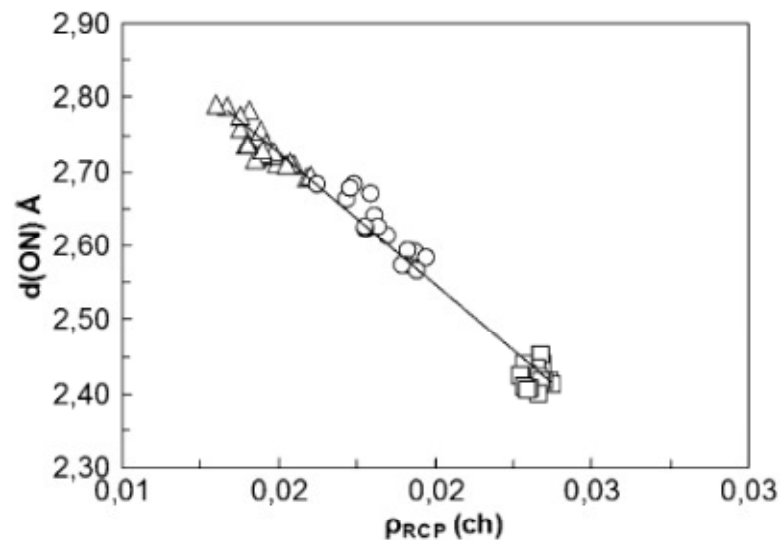


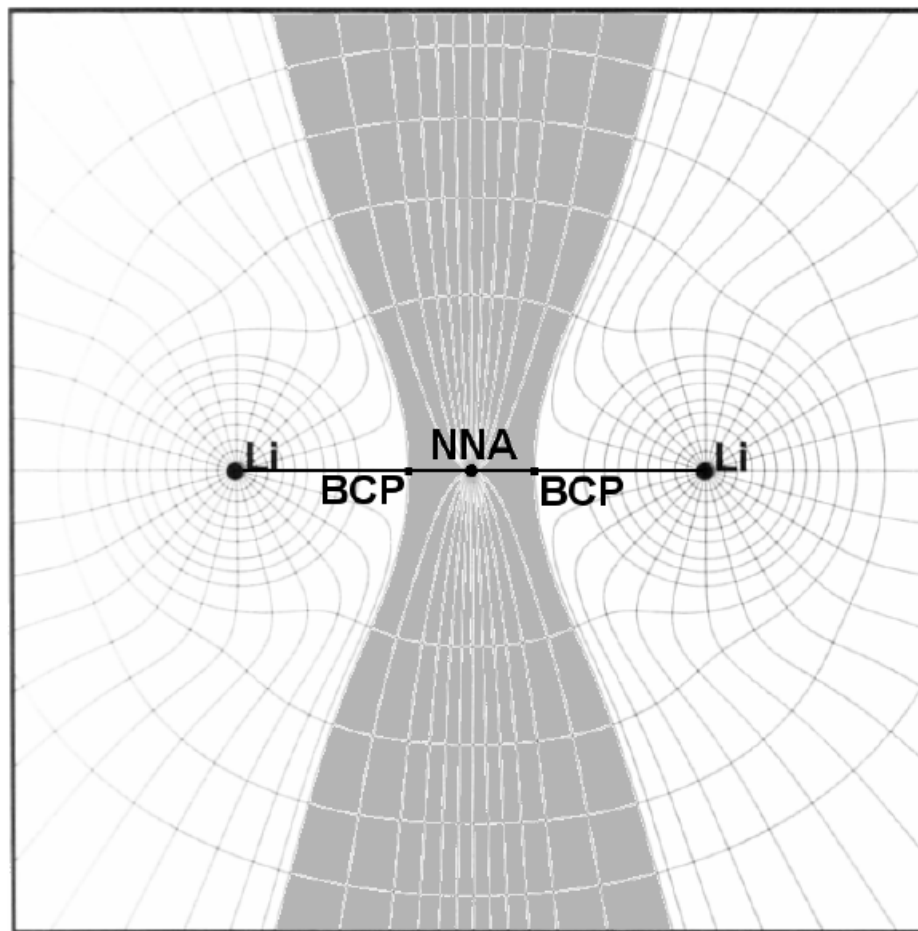
Fig. 5 Correlations between hydrogen bond length ($d(ON)$, Å) and electron density at chelate chain critical points ($\rho_{RCP}(ch)$, a.u.)

A. Martyniak, P. Lipkowski, N. Boens, A. Filarowski, *J. Mol. Model.*, **2012**, 18, 257-263.



Atoms in Molecules

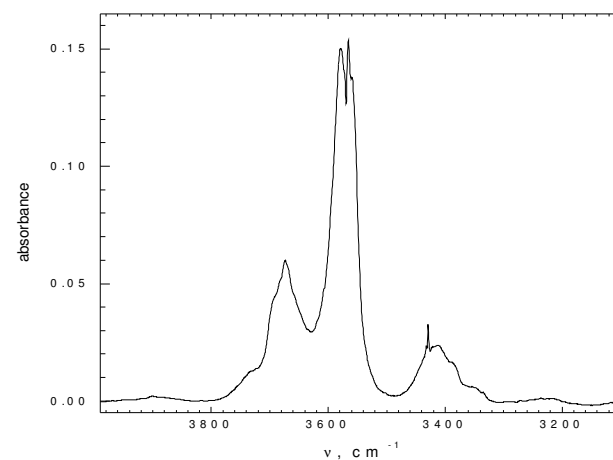
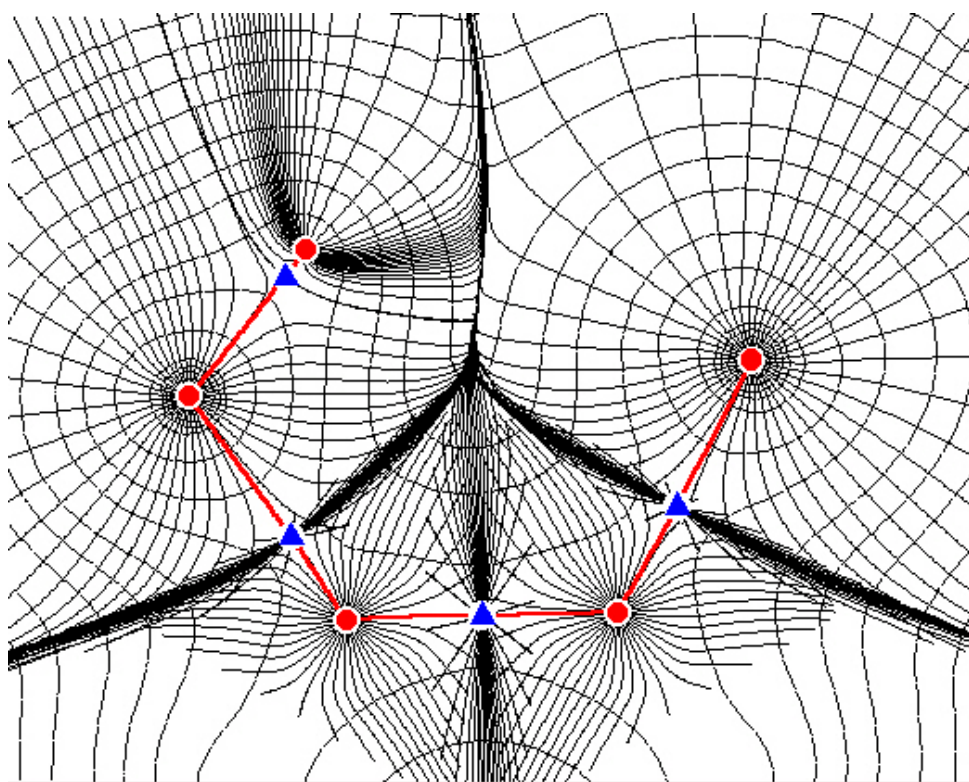
Uwaga na NNA





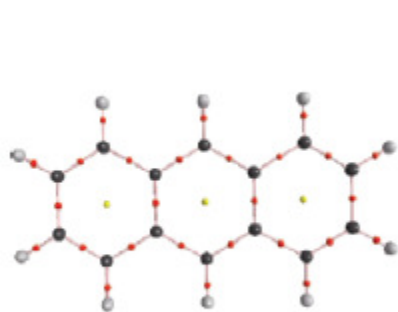
Atoms in Molecules

Aplikacje

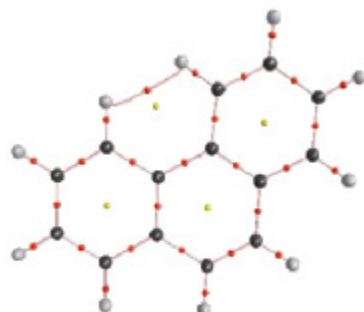




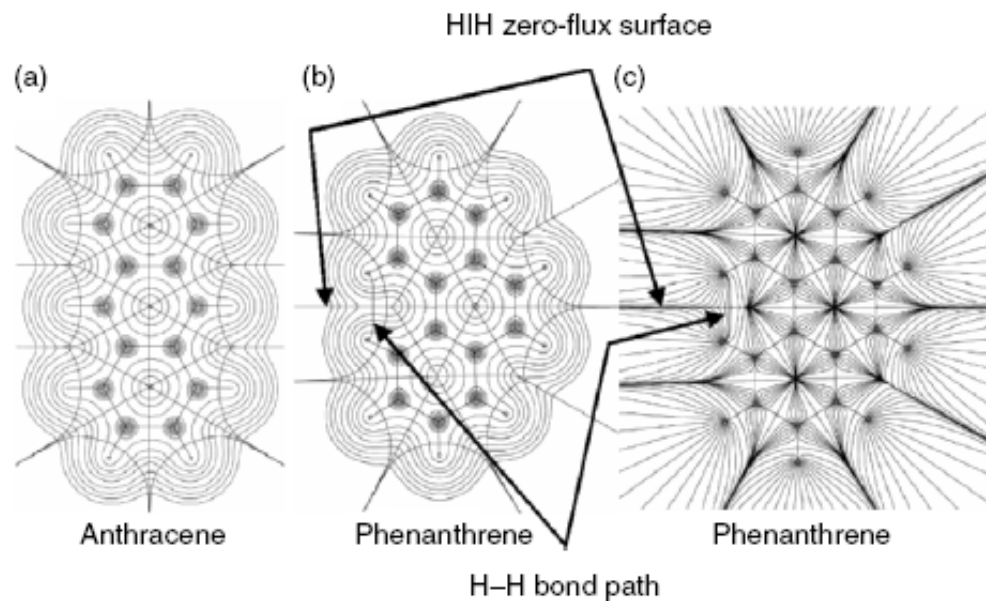
Atoms in Molecules Aplikacje



Anthracene



Phenanthrene





Atoms in Molecules

WFN, WFNX

Gaussian

out=wfn (out=wfx) density=current 6D 10F

MP2(full)

Gamess

```
$CTRL  AIMPAC=.TRUE.  ISPHER=-1  
$MP2    MP2PRP=.TRUE.
```

Z pliku *.dat musimy wyciąć wszystko poniżej
----- TOP OF INPUT FILE FOR BADER'S AIMPAC PROGRAM -----



Politechnika Wroclawska

AIMPAC

<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/imagemap/imagemap.htm>

„CALCULATION OF THE AVERAGE PROPERTIES OF ATOMS IN MOLECULES.”;

F.W. Biegler Konig, R.F.W. Bader, T. Tang; Journal of Computational Chemistry;
Volume 13 (No. 2); 1982

+

program darmowy

LINUX

ext94b – lokalizacja punktów krytycznych
proaimv – całkowanie po basenach
atomowych

-

brak interfejsu
graficznego

50 atomów,
100 orbitali

500 prymitywnych g.

szybkość działania



Politechnika Wroclawska

AIM2000

<http://www.aim2000.de/>

Biegler-König, F; Schönbohm, J.; Bayles, D; AIM2000 - *A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules*, J. Comp. Chem. 2001, 22, 545-559.

+

interfejs graficzny

możliwość generowania rysunków

-

szybkość

kłopoty z lokalizacją CP

problemy z przenoszeniem danych

kiepskiej jakości rysunki

ograniczenie do funkcji f

uboga dokumentacja

nie wspiera ECP



Politechnika Wroclawska

AIMAll

<http://aim.tkgristmill.com/>

AIMAll (Version 11.06.19), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS USA,
2011 (aim.tkgristmill.com)

+

same

-

cena (300\$)