

9. Prohlubování poznatků podstatných pro stále preciznější analýzu průběhu chemických reakcí.

„Chemie je věda o změnách, o transformacích. Každá věda začíná s axiomy o integritě některých svých objektů. Inženýr věří v integritu ocelového nosníku. Chemik věří, že porozumí látkovým změnám za předpokladu, že se dějí mezi dvěma dokonale definovanými stavy. Zásadními předpoklady chemie jsou integrita atomů, fragmentů, funkčních skupin, molekul, a přenositelnost, transferabilita jejich stránek a projevů“. (R. Hoffmann, P. László 1991).

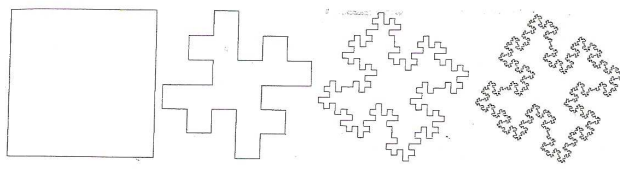
Předchozí témata měla poslání jakési předmluvy – repetice k hlubšímu uvažování nad základní teoretickou výbavou chemika snažícího se přibližovat se ke stále zpřesňovanému obrazu intimního dění, které probíhá pod povrchem chemických rovnic. Co čeká čtenáře následujících témat, mohou parafrázovat myšlenkou R. Bauma: Kouzlem chemie je ponoření do detailů, a na neštěstí je nemožné ono kouzlo chemie sdělit někomu jinému mimo vědu.

Metodologie předpokládá vybudování vyjadřovací soustavy, určení obsahu a významu výrazů a pojmů a stanovení postupů – myšlenkových operací a algoritmů pro správné usuzování a vyvozování závěrů. Uvedený proces uplatňuje chemik v několika etážích – mám na mysli šíři a hloubku obsahu a stále rozvíjeného významu pojmů a termů, kdy se vynořují a jsou popisovány nové obsahy a vzájemná návaznost zavedených pojmů a termů, kdy jsou do teoretické chemie zaváděny nové pojmy, nová matematická řešení a jsou nacházeny (i nečekané) souvislosti s obory „mimo chemii“ (třeba s teorií informací, umělé inteligence, s kognitivními vědami, s integrací kvantové chemie a teorie grafů, se simulací dynamiky chemických reakcí na NMR kvantovém počítači, s parametrizací valenčních stavů atomů využitím metody XANES a Mössbauerovy spektroskopie ad.). Zvláště poslední uváděné příklady vypovídají o obrovském rozmachu přístrojového parku („hloupých geniů“) a o jeho dosahu do aplikací v teoretické a experimentální chemii, která je jen díky tomu doplňována o nové svébytné obory (bioorganickou chemii, femtochemii, nanochemii, chemii materiálů apod.).

V naší analýze myšlenkových a pracovních postupů řešení základních problémů chemie odkloním vaši pozornost k poznatku J. Drobníka (1992), že lidské poznání má povahu **fraktálů**. V neurovědách dospěli badatelé k rozpracování obsahu tohoto pojmu: Fraktál je obrazec „rozervaný“, ale

Z Kvasničkova vyobrazení fraktálové struktury snadno pochopíte,

v detailech stále se opakující (Mandelbrot 1975). Když celek, jakkoliv složitý, rozkládáme na části, má každá část stejně složitou strukturu jako původní celek. Každou část pak zkoumáme zase jako celek.

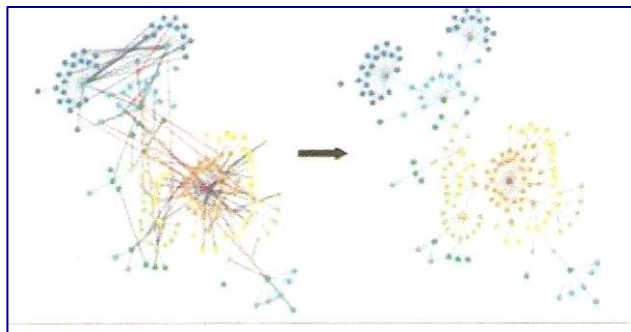


že s rekurzí je možno jít libovolně hluboko.

Fraktál je objekt nebo kvantita, o které platí **efekt sebepodobnosti** („self-similarity“) ve všech jejích subjednotkách. Fraktál posuzují matematici jako geometrický objekt, který je „rozcuchaný“ nebo nepravidelný na všech stupních či délkách. Charakteristické pro něj je, že může být dělen na části se sobě podobnou strukturou a ta se zachovává v různých úrovních zvětšení či zmenšení. Může být vytvářen rekurzivním nebo iterativním procesem. Fraktálová geometrie je matematický obor, který popisuje situace klasickou geometrií nevysvětlené a je aplikována i v technologiích a v počítačové kreaci uměleckých děl.

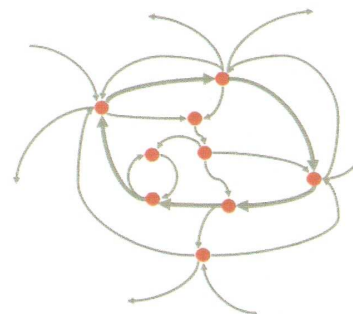
V těchto tématech se vracíme k principům chemické teorie a k jejím základním termům. Co o nich bylo řečeno všeobecně, budeme probírat v postupně podrobnější verzi, metodologie je v podstatě stejná, ovšem půjdeme do stále obsažnějších nuancí, jak to odpovídá vztahu reálného světa a fraktálových sítí.

Fraktálové vlastnosti sítí v chemickém prostoru bývají znázorňovány strukturou stromu. Síť, jak naznačuje vyobrazení, je schematizována skeletem a jeho „úlomky“ (ve slově fraktál je kořenem



latinské sloveso frango – frangere - fractum, lámat). Skelet je speciálním typem košatého stromu, tvořeného hranami s maximální centralitou, ty ostatní hrany sítě jsou krátká odbočení. Každý skelet vykazuje fraktálovou stupnici podobnou měřítku v původní síti. Počet boxů – v našem postupu termů - ve skeletu je stejný jako v našem rozboru.

A ještě jednu paralelu fraktálové geometrie s fraktálovým obrazem myšlení uvedu: V síti se vyskytuje řada bloků a chemických termů a individuí, které na sebe vzájemně navazují, jsou mezi nimi existující a zjištěné vztahy i interakce, jaké jsme poznali v původním bloku termů a pojmů. Vzhledem k povaze procedury mohou být typy interakcí rozdílné, nejspíš ovšem precizněji formulované.



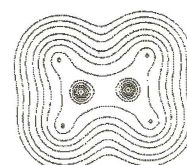
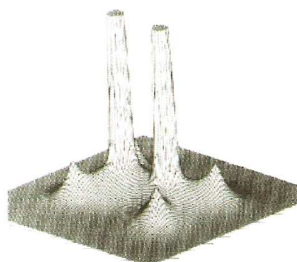
Ve 4. tématu jsme se snažili řešit vztah holismu a redukcionismu v obecné poloze a v chemii. Mohlo by se zdát, že fraktálová geometrie a ji kopírující fraktálové myšlení je příklon k redukcionismu, když od obecného širokého a snazšího poznávání jdeme k rozborům jednotlivin. Nám však nejde o nic jiného než o postupné, ovšem dočasné vyčleňování principiálních pilířů chemické teorie, kterým sledujeme jediný účel: jejich hlubší a přesnější poznávání (to je stejně nikdy nekončícím procesem...). V logickém sledu, naznačeném v několika schématech, začneme u atomu.

9.1 Třetí Descartovo pravidlo: Myslet po pořádku, začít od věcí, které jsou nejjednodušší a nejsnáze poznatelné, a ponenáhlu stoupat jako po stupních až k poznání nejsložitějšího...

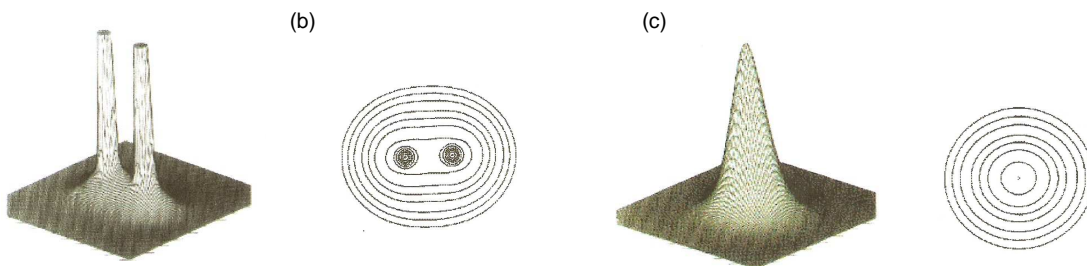
Ne, že by **atom** byl tím nejjednodušším, ale je tím prvním. V tomto kroku se soustředíme na Baderem rozpracovanou teorii **atomu v molekule** (Atom-in-Molecule, AIM), která byla chemiky přijata do jejich pojmového a myšlenkového fondu pro svou názornost operací s charakteristickými vlastnostmi látek a jejich změn. Návazně na předchozí opakování většiny z vás známých pojmů a funkcí se porozhlédneme v prostoru zaujímaném atomy. Všimneme si, jak jsou elektrony rozloženy v prostoru přitažlivého pole vyvolaného jádrem, která se uplatňují jako bodové atraktory vnořené do oblaku záporného náboje, elektronové hustoty $\rho(r)$. A právě elektronová hustota je obrazem způsobu, jakým je náboj elektronů distribuován v reálném prostoru. Je to jedna z vlastností hmotných systémů, která je měřitelná.

Je zobrazena elektronová hustota v rovině dvou atomů uhlíku a čtyř atomů vodíku v molekule ethenu jako projekce do třetí dimenze. Vedlejší konturová mapa doplňuje vaši představu, ve které chybí absolutní maxima $\rho(r)$ v polohách jader atomů uhlíku (jejich hodnoty jsou velké). (Bader, 2005)

(a)

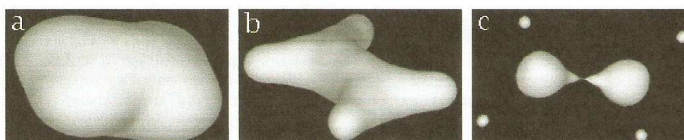


Bader přibližuje projekce a mapy elektronových hustot naší představivosti dalšími ukázkami, tentokrát zobrazením příkladu molekuly ethenu v rovině získané otočením o 90° kolem osy C-C; obsaženy jsou pouze jádra atomů uhlíku (na vyobrazení vlevo).



Zůstáváme stále u zobrazení elektronové hustoty ethenu; obrázek vpravo znázorňuje situaci v rovině kolmé na C-C osu v jejím středu. Co představuje v prvním z obrázků sedlový bod, je nyní maximem v rovině kolmé na osu C-C. Bod uprostřed odpovídá dvěma negativním zakřivením k této ose a jednomu kladnému zakřivení podél osy.

Obálky elektronové hustoty molekuly ethenu pro hodnoty (v a.j.) 0,002 (a), 0,20 (b) a 0,36 (c). Atomová jádra představují body vnořené do prostorové distribuce záporného náboje, který je postupně difuznější pro body postupně odstraňované od jader. (Bader Research Group, 1995.)



Chceme-li pojednat podrobněji o atomu v molekule (aim) v intencích teorie AIM, pak nutně nacházíme souvislost s vazbou (ale té se budeme věnovat zvlášť vzápětí),

s topologickým atomem jako kvantovým atomem,
s Laplacianem elektronové hustoty,
s Lewisovými a VSEPR modely a
s fenoménem přenositelnosti, transferability.

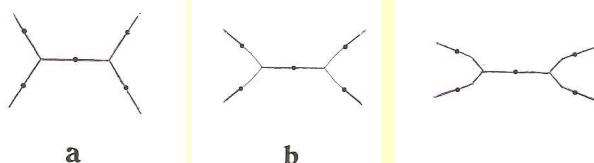
Podstatné informace o nich jste četli v předchozích tématech. Co je třeba ještě dodat, uvedeme si zde. Především se seznámíme podrobněji s tezí, že **topologický atom je kvantový atom**.

O topologii obecně jste mohli číst z citace R. Ponce na straně 169. Tam také jsme se seznamovali s topologickými aspekty interpretace Fukuiho funkce. Jádrem AIM teorie je analýza topologických vlastností rozložení elektronové hustoty $\rho(r)$. Topologické charakteristiky skalárního pole jsou shrnuty ve vlastnostech jejich kritických bodů (cp) a ty jsou základem reprezentace jejich elektronové struktury. Topologická analýza elektronové hustoty je studium prostorového rozložení elektronové hustoty. Topologická analýza umožňuje kvantitativní zpracování informací obsažených na mapách elektronových hustot. Vstupem do topologické analýzy je funkce $\rho(r)$, což je celková elektronová hustota v molekule nebo krystalu a výstupem jsou číselné údaje popisující veličiny jako je řád vazby, dvojný charakter vazby a podobně. Funkci $\rho(r)$ můžeme získat buď z kvantově-chemických výpočtů nebo z multipólového upřesňování, což nabízí se velmi zajímavou možností přímého srovnání teorie s experimentem.

Z funkce $\rho(r)$ můžeme vypočítat řadu dalších veličin, například:
první a druhé derivace: $dr(r)/dx_i$, $d^2r(r)/dx_i dx_j$, gradient a laplacian elektronové hustoty: $\tilde{\nabla}r(r)$, $\tilde{\nabla}^2r(r)$, Hessovskou matici $A(r)$: matice 3x3, jejíž prvky jsou druhé derivace $d^2r(r)/dx_i dx_j$ nebo vlastní hodnoty (eigenvalues) Hessovské matice, tzv. zakřivenosti l_1, l_2, l_3 .

Za zvlášť významnou stránku funkce elektronové hustoty $\rho(r)$ a jejich derivací při formování struktury molekul považuje Bader možnost využít topologické analýzy této funkce. Ukázal, že struktura mnohoatomového systému s konfigurací jader $\{R\}$ je plně a jednoznačně definována množinou a typem kritických bodů (cp, critical points) elektronové hustoty $\{r_c\}$, ve kterých gradient $\rho(r)$ je nulový [$\nabla\rho(r) = 0$]. Typ cp je definován Hessovskou maticí $A(r_c)$.

Vlastní hodnoty (eigenvalues) matice $A(r_c)$ (hlavní složky zakřivení $\rho(r)$ v kritickém bodu cp) definují typ cp, označený jako (ω, λ) , je-li ω řád matice (počet nenulových vlastních hodnot), a λ je algebraický součet označení vlastních hodnot. V oblasti energeticky stabilních konfigurací jader (kdy síly působící na atomy jsou rovny nule) mají kritické body $\rho(r)$ v molekule pořadí tři. Kritický bod s hodnotou $\omega < 3$ je degenerovaný a nestabilní. V tom případě malá změna elektronové hustoty, kterou je způsoben posun atomů, vede buď k zániku cp nebo k jeho bifurkaci ve stabilní kritické body s $\omega = 3$.

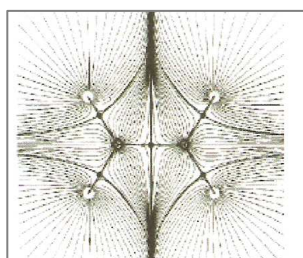


Molekulární graf ethenu (a) v jeho rovnovážné geometrii, HCH=115,6°; (b) HCH =85,6°, o 45 kcal.mol⁻¹ vyšší energie ve srovnání s (a); (c) HCH=58,8°, o 189 kcal.mol⁻¹ vyšší energie než (a). Kritické body vazeb, bcp, jsou vyznačeny tečkami. (Bader, 1995.)

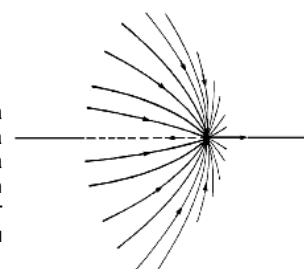
Jsou-li všechny vlastní hodnoty matice $A(r_c)$ záporné, odpovídá kritický bod lokálnímu maximu $\rho(r)$. Když jsou všechny kladné, odpovídá lokálnímu minimu. V případě, že jsou obě vlastní hodnoty záporné (kladné), odpovídá hodnota $\rho(r)$ v cp maximu (minimu) v rovině definované dvěma kladnými (zápornými) vlastními hodnotami λ_i a minimu (maximu) podél osy kolmé na tuto rovinu. Kritický bod typu (3, -3) odpovídá poloze jádra, typ cp (3,+3) odpovídá tvorbě klíčky (polyedrické) struktury, sedlo cp (3,-1) má speciální úlohu ve strukturním uspořádání, protože je indikátorem chemické vazby. Obecně pak platí, že počet a typ cp uplatněných v mnohaelektronovém systému je definován vztahem Poincarého a Hopfa $n - b + r - c = 1$; n je počet jader, b je počet stop vazby (bond path), r je počet kruhů a c počet polyedrických sestav. Pro danou molekulu je množina (n,b,r,c) charakteristická.

Podrobnou charakteristiku distribuce $\rho(r)$ poskytuje vektorové pole $\nabla\rho(r)$. Všechny gradientové linie vycházející z nekonečna končí v cp (3,-3), atomová jádra jsou považována za atraktory vektorového pole. Množina trajektorií končí v kritickém bodu vazby, bcp (bond critical point) a definuje meziatomový povrch. V rovině jeden z párů končících v kritickém bodu, je znázorněn na schématu.

V rovnovážné geometrii se linie maximální hustoty označuje jako stopa vazby (bp, bond path), protože množina bp v dané molekule, molekulární graf, v ní pokrývá síť chemických vazeb (ukázky MG jsou uvedeny pro molekuly ethenu).



Rozložení trajektorií končících v jádru. Množina trajektorií končí v daném jádru – atraktoru a pokrývá jámu atraktoru. Ve vyobrazení je zakreslena množina trajektorií, které končí a začínají v kritických bodech vazby cbp (jsou vyznačeny tečkami). Jen jeden pár (nekonečné) množiny trajektorií končí v kritickém bodu ležícím v této rovině. Modelován je systém ethenu.



Průsečík povrchů s nulovým tokem gradientu $S(\Omega, r)$ mezi dvojicemi sousedních atomů odpovídají existenci cp (3,-1), což je nutná a postačující podmínkou existence chemické vazby (bez rozlišení typu a pevnosti). Trajektorie, které začínají v cp (3,-1) a končí v cp (3,-3) určují linii podél které $\rho(r)$ dosahuje maxima mezi ostatními sousedními body. Jsou-li takové gradientové trajektorie přítomny, odpovídá to soustředění elektronové hustoty v meziatomovém prostoru a je to nutná a postačující podmínka existence chemické vazby.. Pak

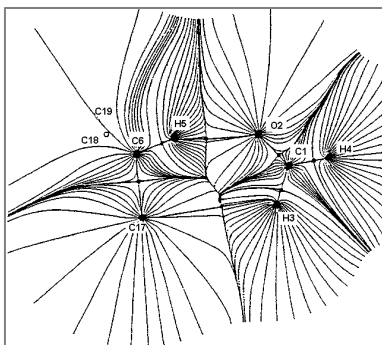
sedlový cp (3,-1) a gradientové linie procházejí tímto bodem, a cp (3,-3) je tím kritickým bodem.

Analýza vlastních hodnot λ_i Hessianovy matice řeší detailní popis charakteru interakcí atomů. Stopa vlastních hodnot je rovna Laplacianu elektronové hustoty v daném cp: $\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. V cp (3,-1) záporné hodnoty λ_1 a λ_2 odpovídají vlastním hodnotám kolmým na linii vazby, zatímco kladná λ_3 je orientovaná podél linie vazby. Takže λ_1 a λ_2 jsou mírou kontrakce elektronové hustoty ve směru cp (3,-1) podél vazby, naproti tomu λ_3 udává posun elektronové hustoty od cp (3,-1) k jádru atomu.

Poměr vlastních hodnot λ_1/λ_2 odpovídá popisu charakteru interakcí mezi atomy. Z poměru $|\lambda_1/\lambda_2| > 1$, $[\nabla^2\rho(r)] < 0$ vyvodíme, že charakter interakcí odpovídá typické kovalentní vazbě (v AIM termínech jde o „shared interaction“). A je-li poměr $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$, $[\nabla^2\rho(r)] > 0$, odpovídá to interakcím s uzavřenými slupkami které jsou charakteristické pro iontové, silně polární kovalentní a vodíkové vazby a také pro van der Waalsovy vazby a pro specifické intermolekulární vazby (například v supramolekulární chemii).

(Podle Bushmarinova, Lysenka a Antipina, 2009)

V následujícím vyobrazení můžeme sledovat trajektorie strmého růstu v $\rho(r)$; chemická vazba mezi dvěma atomy je znázorněna stopou vazby, místo s minimální hodnotou ρ na stopě vazby je kritický bod vazby, bcp, představující sedlový bod $\rho(r)$ (stopa vazby představuje dvojici trajektorií, z nichž každá naznačuje spojení atomových jader s bcp).



Znázornění topologie teoretické funkce elektronové hustoty v systému chloroform / formaldehyd vytvářejícím H-vazbu C-H...O. Hustoty $\rho(r)$. Kritické body cp hustoty $\rho(r)$ jsou maximy a body, jejichž první derivace slábnou.

Jsou čtyři typy cp v trojrozměrném prostoru (rank 3, tj. -3) – ta jsou označena ccp (cage critical point).

Sedlové body, odpovídající minimu v jednom směru v prostoru, a maximum ve dvou kolmých směrech, jsou kritické body vazby, bcp, (3,-1).

Sedlové body představující minima ve dvou kolmých směrech v prostoru, a minimum ve třetím směru jsou „ring kritické body“, rcp, (3,+1). Trajektorie zakončené u jádra atomů představují molekulovou jámu (basin). Jámy dvou sousedních atomů jsou odděleny trajektoriemi, které nekončí u jader („meziatomové povrchy“). (Bader, 1995.)

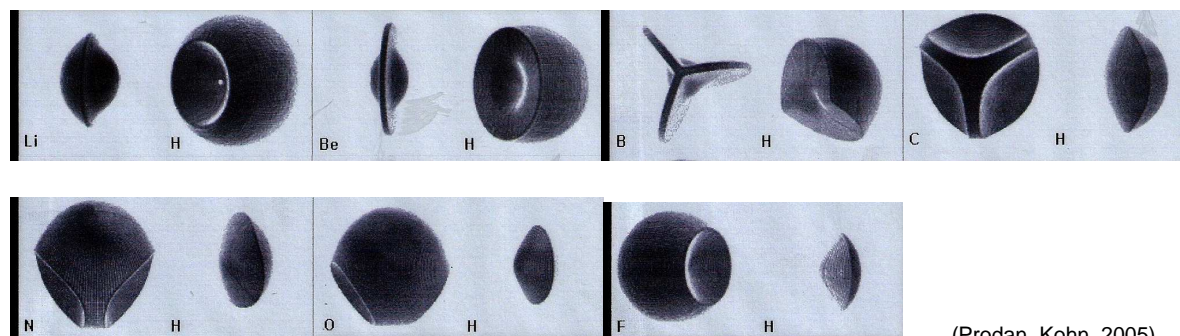
Trajektorie spojující jádra kritickým bodem vazby, bcp, jsou stopy vazeb. Elektronová hustota v bcp je minimem na stopě vazby a maximem na meziatomovém povrchu. Polohy bcp jsou ve zobrazení jako obvykle vyznačeny tečkami.

Definice atomu v termínech topologie elektronové hustoty má smysl, jsou-li jeho vlastnosti predikovány kvantovou mechanikou. Bylo snahou chemiků od počátku oba přístupy a jejich aparáty sjednotit. Atom můžeme definovat jako oblast reálného prostoru ohraničeného povrchy s nulovým tokem v poli gradientu vektoru elektronové hustoty. Meziatomová plocha splňuje podmínku ohraničení nulového toku vyjádřenou rovnicí $\nabla\rho(\mathbf{r}_s) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_s) = 0$ pro každý bod \mathbf{r}_s na ploše $S(\mathbf{r}_s)$, $\mathbf{n}(\mathbf{r}_s)$ je jednotkový vektor kolmý na povrch v bodě \mathbf{r}_s . Každý atom vyskytující se i ve víceatomových systémech je otevřený systém s možností toků náboje a momentu v jeho vymezeném prostoru.

Schwingerovo zobecnění principu akce, obsaženého v principu stacionární akce, spolu se stanovením rovnice pole, poskytuje variační derivaci Heisenbergovy rovnice pro pohyb pozorovatelné veličiny \hat{Q} . Tento princip vyjadřuje změnu v uplatnění infinitesimálních interakcí na površích ve vzdálenosti a v čase. Jde o kvantový popis otevřeného systému, jak jej vystihuje fyzika. Otevřený systém splňující podmínku vyjádřenou předchozí rovnicí se nazývá zvláštní otevřený systém. Tak jednoduchý princip fyziky určuje vlastnosti celého systému a atomů v něm obsažených. Vlastnosti topologických atomů se shodují s vlastnostmi atomů zavedených v chemii: Jejich vlastnosti jsou aditivní a přenositelné; experimentální zkušenost vypovídá o transferabilitě atomů a funkčních skupin, takže je

možno stanovovat charakteristické aditivní příspěvky skupin u všech vlastností (objemu, energie, elektrické polarizovatelnosti a magnetické susceptibility – tedy u všech, které jsou uplatněny v modelu atomu v chemii).

Na obrázku jsou elektronové hustoty od hodnoty 0,001 a.j., které obsahují téměř všechny elektronové náboje systému a zároveň vypovídají o jejich van der Waalsových velikostech a tvarech. Průřezníky meziatomových povrchů atomu nebo skupiny s touto obálkou předvádějí skupiny jako prostorové objekty, jak čtete z vyobrazení. Jsou uvedeny hydridy prvků druhé periody AH_n , $A = Li, Be, B, C, N, O, F$. Všimněte si změny velikosti a tvaru atomu vodíku od hydridového iontu v LiF ke struktuře HF, v níž má atom vodíku kladný náboj (i když nemusí vystupovat jako proton) a téměř poloviční elektronovou hustotu.



(Prodan, Kohn, 2005)

Hohenbergův a Kohnův teorém vypovídá o výsadní úloze funkcionálu externího potenciálu při aplikaci na uzavřený systém se stálým počtem elektronů. Ovšem transferabilita jako jedna z fundamentálních vlastností chemie je problémem fyziky otevřených systémů. O sjednocení náhledu na problém se pokusili Prodan a Kohn (2005) a navrhli řešení pro velké molekuly nazvané (volně) sblížení dohlédnutí v elektronových systémech („Near sightedness of electronic matter“, NEM). Tato koncepce může vysvětlit skutečnost, že pro konstantní chemický potenciál závisejí lokální elektronové vlastnosti, zejména hustota $\rho(r)$, na efektivním vnějším potenciálu pouze v blízkosti bodů. Změny tohoto potenciálu překračující vzdálenost R mají omezený vliv na lokální elektronové vlastnosti a s klesající funkcí R se blíží k nule. To je hodnocení z pohledu fyzika. Chemik vyzvedává především úlohu funkčních skupin, o kterých víte, že od konce 19. století představují základní kámen při odvozování množiny charakteristických statických, reakčních a spektroskopických vlastností. V diskuzi o NEM bylo třeba překonat rozdíly ve zmíněných definicích atomu v molekule nebo v krystalu. Umožnilo to rozšíření Schwingerova principu stacionárního působení na otevřený systém. Řešení shrnuje Bader (2008) v definici atomu jako otevřeného kvantového systému. Použitím operátoru Lagrangeovy funkce dosáhl separování gradientu operátoru hustoty. V tomto kroku zůstávají rovnice pohybu nezměněny a získá se třída operátorů umožňujících transformace pro otevřený systém podobné těm pro celkový uzavřený systém. Otevřený systém Ω spjatý s povrchem $S(\Omega, r)$ má toto řešení: $\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0$, $\forall r \in S(\Omega, r)$. Pouze pozorovatelné veličiny jako „vlastní otevřené systémy“ jsou popisovány korektně rovnicemi pohybu a jen takové systémy řeší měřitelnými hodnotami otevřené systémy atomů a funkčních skupin v chemii. Bader uvedl v tomto duchu do chemie kvantovou teorii atomů v molekulách, QTAIM.

Teorie AIM propojuje kvantovou mechaniku se standardními chemickými koncepcemi, kterými jsou především atom a chemická vazba. Teorie je soustředěna na částice (elektrony a atomová jádra) v potenciálovém poli. Standardní chemické znalosti jsou založeny na modelu atomu, takže na jedné straně operujeme ve výpočtech s fyzikálně korektními kvantově mechanickými termíny a na druhé straně máme k dispozici modely pro chemika srozumitelné a vycházející z konvenční chemické intuice.

V teorii DFT i QTAIM je výsadním nositelem informací elektronová hustota. Ta zároveň slouží jako most mezi fyzikálním (NEM) a chemickým (formalismem DFT) posuzováním chemických procesů. Další a další otázky, které se při řešení konkrétních úloh vynořují, je možno řešit v duchu teorie QTAIM, přepisující chemii funkčních skupin do jazyka kvantové mechaniky. Dá se říct, že teorie QTAIM supluje spojení DFT, Lewisovy a Paulingovy koncepce a kvantové chemie.

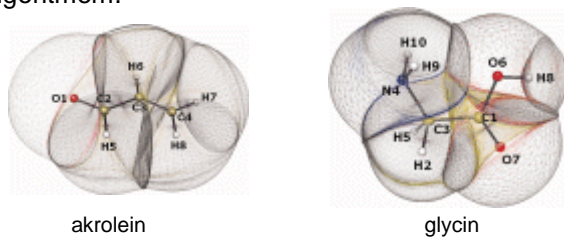
Kvantově chemická topologie si získala postavení metody umožňující chemický vzhled do mnoha různých a přitom rozdílných oblastí jako jsou chemie přechodných kovů a prvků hlavních skupin, biochemie, chemie reakcí na površích, vysoce rozlišující krystalografie a mineralogie, a také do řešení kvantitativních vztahů struktura-reaktivita, van der Waalsových komplexů, reakčních mechanismů a chemie radikálových reakcí – abychom vyjmenovali ty nejzajímavější. Podstatou kvantově chemické topologie je opět gradient vektorového pole, vějíř gradientových stop (GP, gradient paths) v 3-D prostoru. GP je trajektorii nejprudšího stoupání v 3-D funkci – elektronová hustota ρ , její Laplacian L nebo funkce elektronové lokalizace ELP (Effective core potential, v Hamiltoniánu).

U gradientu vektorového pole jsou popsány čtyři typy kritických bodů v 3-D prostoru. Zajímavé je spojení nad objemem topologického atomu, což je atomová jáma, spojující GP začínající v nekonečnu a končící u jádra. Také v této koncepci se setkáváme s kritickými body vazby, bcp. Ty jsou jedním ze dvou typů sedlových cp, nacházejících se mezi dvěma topologicky spojenými jádry. Spojení se účastní dva GP začínající u bcp a v teorii AIM mají své označení – stopa vazby.

K dispozici je několik programů pro QTAIM, nejstarší PROAIM je částí souboru programů AIMPAC, pak IAS, integrace v PROAIM je základem dalších programů, např. FASTIN 10, také TOPXD, VALTOPO a WINPRO a najdete ještě další. (Popelier P., 2007). Původní AIM2000 (Biegler-König, Schönbohm, 2002) je průběžně doplňován a zdokonalován.

Ze sdělení Rafata a Popeliera (2007) o vizualizaci a integraci kvantově topologických atomů prostorovou separací na konečné prvky si můžeme prohlédnout vyobrazení záběrů jam:

Na obrázcích jsou znázorněny záběry atomových jam akroleinu a glycinu zpracované běžným algoritmem.



Jsou uvedena pouze napojení atomů. Červené trojúhelníky patří k partii jam atomů kyslíku, žluté trojúhelníky patří jamám atomů uhlíku a šedé trojúhelníky představují jámy atomů vodíku. Zvětšení je ukončeno při $p = 10^{-3}$ a.j., což je hodnota vnější obálky s konstantní elektronovou hustotou.

Uvedení autoři uvádějí řadu dalších příkladů, na kterých testovali možnosti svého nového algoritmu, a to pro 2-D integrace atomových spojů, pro 3-D integrace jam a 6-D integrace pro Coulombovské interakční energie.

9.2 Postupem od jedné závislosti a vztahu k dalším v jejich vzájemné souvislosti se s prohlubováním poznatků o jednotlivých detailech dospívá k postupnému zobecňování.

Je pochopitelné, že když je elektronová hustota tím ústředním termem teorie chemické reaktivity, nabalují se na tento pojem další parametry reaktivity. Topologie elektronové hustoty úspěšně mapuje koncepce atomů, chemických vazeb a chemické struktury, ale nenabízí pro elektronové hustoty ρ maxima, která by odpovídala elektronovým pářům Lewisova modelu. Ten je pro atomární hypotézu důležitý zejména jako dosud nepřekonaný návod k pochopení chemické vazby, reaktivity molekul a prostorové stavby, geometrie

molekul. O fyzikální bázi tohoto nejvýznamnějšího modelu vypovídá už (na str. 39) zmíněný Laplacian elektronové hustoty $\nabla^2\rho(r)$, jehož charakteristiky si připomeneme:

V regionech s negativním Laplacianem je dominantní potenciální energie a záporný náboj je koncentrovaný. V regionech, v nichž je Laplacian kladný, dominuje kinetická energie a dochází k úbytku záporného náboje. Laplacian pokrývá obálku struktury atomu v podobě alternujících slupek koncentrace náboje a úbytku náboje. Chemická reakce je obrazem kombinace koncentrace náboje v koncentraci náboje valenční vrstvy donoru současně s úbytkem náboje v koncentraci náboje valenční vrstvy akceptoru.

Při posuzování geometrie molekul se chemici vracejí k méně připomínavému modelu VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion).

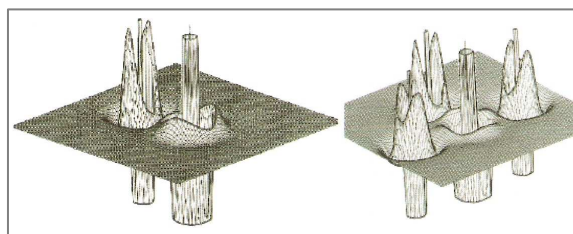
Opět jen pro připomenutí:

Teorie **VSEPR** (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) (Nyholm, Gillespie, 1957) umožňuje určit tvar neiontových molekul sloučenin nepřechodných prvků na základě odpuzování mezi elektronovými páry centrálního atomu. Tvar molekuly ovlivňují pouze valenční elektrony. Rozlišujeme čtyři typy interakcí mezi elektrony v molekule:
 Volný elektronový pár je odpuzován jiným volným elektronovým párem (nejsilnější interakce).
 Volný elektronový pár je odpuzován vazebným elektronovým párem.
 Vazebný elektronový pár je odpuzován vazebným elektronovým párem s interakcí π .
 Vazebný elektronový pár je odpuzován jiným vazebným elektronovým párem (nejslabší interakce).
 Tyto interagující elektronové páry pak musí být v molekule rozmístěny tak, aby výsledné prnutí bylo co nejmenší.

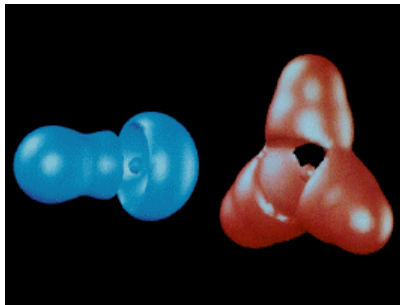
Laplacian je derivací skaláru gradientu vektorového pole elektronové hustoty a vypovídá o místě soustředění elektrického náboje ($\nabla^2\rho < 0$) nebo o jeho úbytku ($\nabla^2\rho > 0$); z lokální koncentrace náboje se vychází při mapování elektronových dvojic Lewisových a VSEPR modelů. Jednotná sféra koncentrace náboje ve valenční slupce volného atomu je předpokladem vytváření lokálních maxim a minim. Počet lokálních maxim v Laplacianu ve valenční vrstvě, což jsou lokální koncentrace valenčních nábojů (vzpomeneme si na rozbor valenčních stavů atomů, VSA) se svými relativními polohami a velikostmi, odpovídá počtu a korespondentním vlastnostem lokalizovaných elektronových párů, které předpokládá model VSEPR molekulární geometrie. Sledujete jistě logickou návaznost koncepcí, modelů a teorií v přirozeném vývoji myšlení chemiků a fyziků.

Promítnutí VSEPR modelu do Laplacianu ρ může s velkou názorností ilustrovat řada modelů; z literatury zvolím třeba tento:

Reliéf Laplacianu elektronové hustoty molekuly ClF_3 v ekvatoriální rovině (vlevo) a (vpravo) v rovině, v níž jsou všechna čtyři jádra. VSEPR model předpokládá T-geometrii této molekuly se dvěma ne vazebnými elektronovými páry. (Podrobnosti můžete nalézt v Baderových publikacích.)



Povrchy s nulovou hodnotou povrchu $\nabla^2\rho$ molekul oxidu uhelnatého CO (modře) a boranu BH_3 (červeně) jsou reprodukovány na následující obrázku. Tyto povrchy obepínají oblasti, ve kterých je elektronový náboj maximálně zkoncentrován a představují tedy reaktivní povrchy. Stejně povrchy naznačují koncentrace náboje vnitřní vrstvy u jader uhlíku a bodu – jsou zřetelně menší. VSCC (Valence shell charge concentration) atomu uhlíku má „výčnělek“ směřující k „jamce“ VSCC atomu boru. Uspořádání VSCC atomu boru ve vztahu k atomu vodíku předurčuje BH_3 k uplatnění jako silné Lewisovy kyseliny. V horním vyobrazení diagram v ekvatoriální rovině vykazuje přítomnost dvou ne vazebných a tří vazebných koncentrací náboje a maximum, které je jiným pohledem na (3,-1) kritický bod mezi dvěma ne vazebnými maximy, je to tedy kritický bod s jedním pozitivním zakřivením. (Batheway, Gillespie, 1995.)



Teorie AIM propojuje kvantovou mechaniku se standardními chemickými koncepcemi, kterými jsou především atom a chemická vazba. Teorie je soustředěna na částice (elektrony a atomová jádra) v potenciálovém poli. Standardní chemické znalosti jsou založeny na modelu atomu, takže na jedné straně operujeme ve výpočtech s fyzikálně korektními kvantově

mechanickými termy a na druhé straně máme k dispozici modely pro chemika srozumitelné a vycházející z konvenční chemické intuice.

QTAIM je účinným a dnes už populárním nástrojem v rukou chemika: Nabízí sjednocující fyzikální pohled do chemie. Obsáhlou informaci může čtenář nalézt například v knize F. Matta, R. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. Wiley 2007.

V této fázi naší analýzy myšlenkových procesů chemika při řešení jeho primárních problémů stačí zopakovat, že přístup v intencích teorie atomu v molekule, AIM, a kvantové teorie QTAIM představuje kvantově chemický model, který charakterizuje chemickou vazbu systému na bázi topologie kvantové hustoty náboje. Výpočty mnoha fyzikálních a chemických entit zavedené teorií AIM vycházejí z parcelace molekulárního prostoru na atomové objemy obsahující přesně jedno atomové jádro. Při dalším rozvíjení a aplikacích teorie může AIM představovat v přeneseném smyslu i víceatomové substruktury, fragmenty a promolekuly. Za poslední desetiletí se rozvinula teorie AIM v jeden z nejužívanějších teoretických nástrojů chemie. Teorie definuje atom jako vlastní otevřený systém, formaci která může sdílet energii a elektronovou hustotu, tedy může být definována terminologií lokálních zakřivení elektronové hustoty. Pro matematiky představují teoremy AIM topologii elektronové hustoty. Pro teoremy QTAIM je molekulární struktura dána stacionárními body elektronové hustoty. Shrnutí:

Molekula může být parcelována na množinu atomových objemů, které jsou rozděleny do serií podle gradientu vektorového pole. Vlastnosti atomů – náboj, dipólový moment a energie jsou počítány integrováním odpovídajících operátorů přes atomový objem.

Mezi dvěma atomy existuje vazba, pokud jejich atomové objemy sdílejí společný meziatomový povrch a na něm je kritický bod $(3,-1)$. Kritický bod definuje Bader jako bod v prostoru, jehož gradient je nulový. V kritickém bodu $(3,-1)$ jsou vlastní hodnoty („eigenvalues“) Hessovské matice negativní, ostatní vlastní hodnoty jsou kladné. To můžeme vyjádřit také takto: kritický bod vazby, cbp, představuje sedlový bod prvního řádu ve skalárním poli elektronové hustoty. Stopa vazby je linie, podél které dosahuje elektronová hustota maxima vzhledem k okolí.

Meziatomové vazby jsou v teorii AIM klasifikovány jako uzavřené nebo sdílené, je-li Laplacian elektronové hustoty v kritickém bodu kladný nebo záporný.

Geometrické pnutí vazby lze měřit zjištěním odchylky bcp od meziatomové vazby mezi dvěma atomy. Velká odchylka odpovídá většímu pnutí vazby.

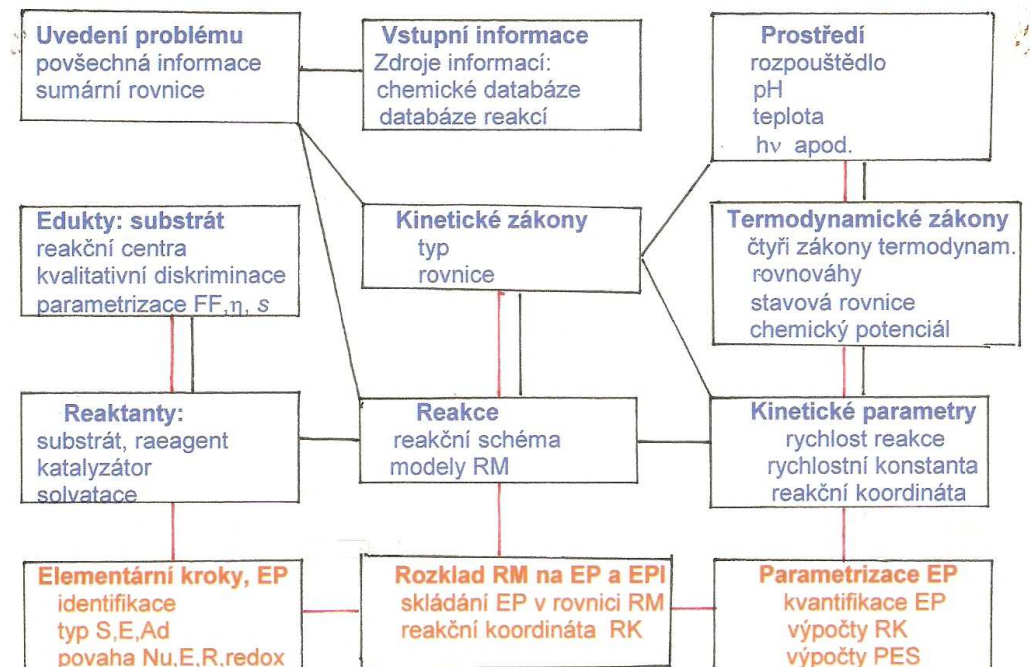
Různé formy souvislosti objektivního světa a jeho poznání vyjadřují filozofické kategorie jednotlivého, zvláštního a obecného. V našich myšlenkových rozborech problému, jak lze dospět k pravdě se blížícímu porozumění podstatě chemických transformací, jsme se nyní soustředili na individuální, jednotlivé poznatky, bez kterých bychom se nedopídili podstaty těchto procesů. Filozofie poznávacího procesu v jeho určité fázi připouští relativní samostatnost, vydělenost jednotlivého, jeho unikátní kvalitativní a kvantitativní určenost. Když kategorie jednotlivého a jedinečného protěže takový metodologický přístup, který hledá specifiku jevů, dějů a jejich hlavních komponent, nezapomínáme na stále platnou devizu, že úplný proces poznání je založen především na cestě od zkoumání jednotlivin přes zvláštní k obecnému poznání jako cíli. Tím cílem je reakční mechanismus. Současný rozvoj teorie a technických prostředků přeje našemu snažení dospívat v poznání jednotlivých momentů a faktorů skladby molekul a průběhu reakcí do dostatečné hloubky, a v oscilování mezi oněmi póly neztrácíme z mysli siluetu Aristotela, který už tehdy věděl, že obecné a jednotlivé existují jen v nerozlučné spojitosti. Tak se podívejme, do jaké hloubky poznání chemie dospěla – bez nároku na úplnost zprávy.

9.3 Prováděný rozbor studovaného reakčního systému je třeba doplňovat především o posuzování postupných změn kvantitativních stránek základních parametrů. Dá se vysledovat, jak překročením míry posuzovaných faktorů se vytváří kvalitativně nový systém – reakční produkty.

Z části intuicí a logickou dedukcí opřenu o bohatou empirii, z části pomocí sofistikovaných matematických modelů, také díky rozvoji a aplikacím teoretické a fyzikální chemie a především kvantově chemickými výpočty se teorie chemie dostala na úroveň, v níž mohou chemici, biochemici, biologové, farmaceutický výzkum a materiálová chemie řešit i

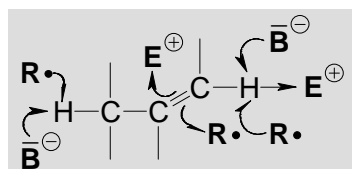
složitě problémy na solidních teoretických základech, umožňujících pravděblízké predikce a cílevědomé řízení reakcí.

Co jsme doposud v předchozích tématech, která mají resumovat metodologii poznávání současného obsahu chemie, rozvedli poněkud obšírněji:



Když v koncentrovaném excerptu uvedu, co je myšleno úvodem této stať, bude to více méně opakováním vám známých operací.

- V zadání úlohy je řečně sloučenina, jejíž molekula obsahuje C=C vazbu. Po ohledání jejího okolí dospějeme k substruktuře až ke skeletu, o kterém intuicí a logickou dedukcí vypovíme toto:



Na C=C vazbách alkenů mohou probíhat adice

především $\text{Ad}_E \quad \text{Ad}_N \quad \text{Ad}_R$

na H-C vazbách lze uskutečnit disociace

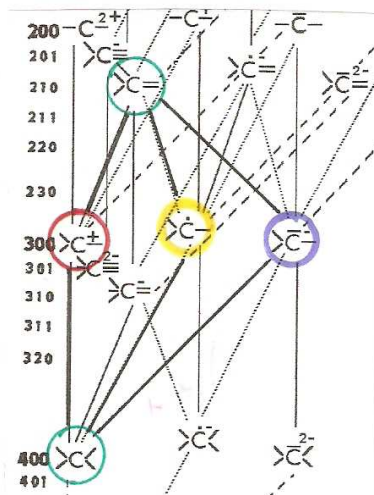
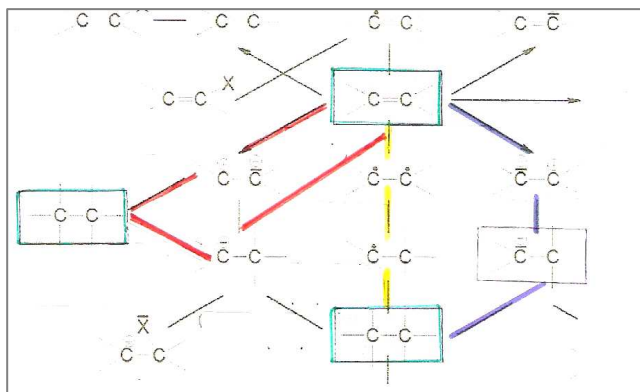
$\text{D}_E \quad \text{D}_R \quad \text{D}_N$

na H-C a C=C jsou možné eliminace

$\text{E} \quad \text{I}$

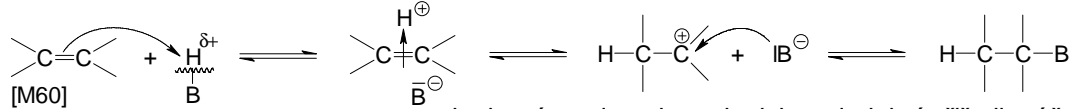
Atomy uhlíku v $>\text{C}=\text{C}<$ vazbě jsou v sp^2 hybridním stavu a v matematickém modelu jsme jim na straně 50 přisoudili vektor 0210, vázané dvojici pak 0210,2,0210. Možné konverze vektoru 0210 můžete vyhledat v grafu CVSA (str.52) a z vyvozených možností ataků reakčních center zvolme charakteristické adice.

Úryvek grafu zvýrazňuje všechny tři možnosti interakcí reakčního centra C=C s elektrofilu, s nukleofily a s radikály. (Atomové vektory v eduktu a v produktu jsou okroužkovány zeleně.)

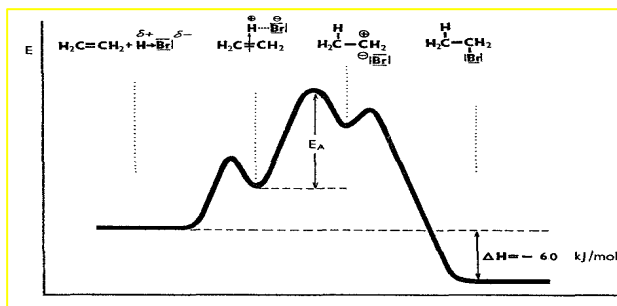


Druhý fragment grafu konverzí VSAV dvouatomového synthonu (vlevo) obsahuje tutěž nabídku reorganizací valenčních elektronů, respektující osudy obou atomů i vazby mezi nimi. V obou subgrafech jsou uváděny meziproducty, které se vytvářejí v prvních krocích změn a ty v dalším kroku (také přes další kroky, jak to čtete o průběhu nukleofilní adice) přecházejí ve stabilní struktury okroužkované nebo ovroubené zeleně).

Z ataků reakčního centra zvolíme pro alkeny typickou elektrofilní adici. Průběh a výsledek elektrofilního napadení C=C vazby, pokud si nejsme jisti, zapíšeme po sesbírání vstupních informací s respektováním supponovaných kroků Ad a D schématem,



V první fázi reakce vzniká (jak je potvrzeno například spektrálními daty) π -komplex. Rozpad π -komplexu spojený se změnou struktury látky (tedy ne na výchozí složky, neboť i tato možnost přichází v úvahu) předpokládá koordinaci páru π -elektronů a protonu jako reagentu prostřednictvím σ -vazby; σ -komplex představovaný karbokationem se může stabilizovat přijetím elektronového páru, kterým disponuje báze IB^{\ominus} . Elektrofilní atak C=C vazby kyselinou H-B končí přechodem obou atomů uhlíku z hybridního stavu sp^2 na hybridní stav sp^3 , tedy adicí. Průběh a výsledek odpovídá elektrofilní adici (Ad_E).



r.k.

Náčrt energetického průběhu adice bromovodíku na ethen: v jamkách jsou lokalizovány vznik π -komplexu a krok připojení bromidového iontu na karbokation. Aktivační energie $E_A = 143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, změna aktivační entropie $\Delta^{\ddagger}S$ je $-63 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Exotermickou reakcí se uvolní reakční teplo, jehož hodnota $\Delta H = -66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (jiný zdroj uvádí hodnotu $\Delta H = -60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

I když některé reakce jsou součinné, můžeme je v modelu rozfázovat v separátní kroky a tyto kroky formálně uspořádat ve sledu, který obsahuje kineticky rozhodující krok a krok(y) jej předcházející i krok(y) následné. Pro popis mechanismu na vyhovující úrovni je důležité znát reakční centra v molekulách eduktů, posloupnost kroků vzniku (A) a zániku (D) vazeb, řady reorganizovaných vazeb, a intra- či intermolekularitu procesu. Formálně jsou tyto stránky popisovány různými způsoby: Především klasickou Ingoldovou symbolikou. Další podnětné způsoby navrhli a používali Guthrie, Arens, Sinanoglu, Satchell, Nemes, Sana a Leroy, Dubois, Roberts, Littler. V dále popisovaném modelu jsme zavedli podle Ugiho návrhu přepis mechanismů maticemi a přetlumočili jsme je názornou formou grafů, G_{RM} , které jsou doplněny lineárními alfanumerickými kódy (ANCOD). Ty představují úspornou formu přepisu grafových modelů zachovávající všechny důležité informace: V alfanumerickém kódu ANCOD: $G_{RM} \rightarrow S_1, S_2, S_3, S_4$; položka S_1 specifikuje typ EP, $S_1 = x_2^{(1)}x_2^{(2)}\dots x_2^{(n)}$, S_2 násobnost vazeb (1,2,3), řetězec S_3 topologii G_{RM} v obecném označení vrcholů (I,J), (J,N),... a položka S_4 zahrnuje čtyři vstupy čtyřsložkového kódu tak, že specifikuje, zda daný EP nastává/nenastává na dvou vrcholech eduktového molekulového grafu MG.

Klasifikačními hledisky modelu jsou tedy posloupnost kroků, počet komponent, rozhodující kroky, orientace (regioselektivita) a rozpis doplňují heuristiky pro umístění modelů v MOF diagramech.

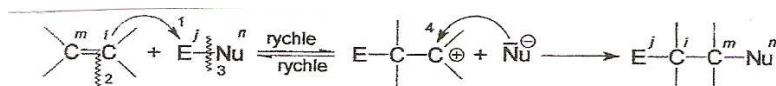
Pro řešené modelování elektrofilních adicí na C=C vazby si uvedeme z banky ANCOD ukázkou:

Řetězce ANCOD elektrofilních adicí na C=C vazby

(ae1)	Ad _E 2	ADAD	1211	(IK)(IJ)(LJ)(LK)	1010
(ae2)	Ad _E 3	ADAD AD	1211 11	(IK)(IJ)(LJ)(LN) (MN)(MK)	1010 10
(ae3)	Ad _E 2	DADA	2111	(IJ)(IK)(LK)(LJ)	0101
(ae4)	Ad _E 3	A DADA D	1 1121 1	(LM) (LK)(IK)(IJ)(LJ) (LM)	1 0101 0
(ae5)	Ad _E 2	ADDA	1211	(IK)(IJ)(LK)(LJ)	1001
(ae6)	Ad _E 3	DAAD AD	2111 11	(IJ)(IK)(LJ)(MK) (MN)(LN)	0110 10
(ae7)	Ad _{Ekarb}	ADA	121	(IJ)(IM)(JM)	100
(ae8)	Ad _E	ADAD ADAD	1211 1111	(IK)(IM)(NM)(NK)(IJ)(IK)(JL)(KL)	1010 1010
(ae9)	Ad _E	ADAD DA	1212 21	(IJ)(IM)(NM)(KJ)(NK)(LK)	1010 01
(ae10)	Ad _{E=C}	ADADAD ADAD	1311111111	(IJ)(IM)(NM)(LJ)(LK)(NK) (IK)(IJ)(LJ)(LK)	101010 1010
(ae11)	1,3-cAd	ADAD	1212	(IJ)(IM)(NM)(JK)	1212

- (ae1) elektrofilní adice s účastí dvou složek (single-step), také s tříčlenným aktivovaným komplexem
 (ae2) elektrofilní adice s účastí tří složek (single-step) s šestičlenným cyklickým přechodovým stavem
 (ae3) elektrofilní adice s účastí dvou složek (multistep) s tvorbou stabilnějšího karbokationtu
 (ae4) elektrofilní adice s účastí tří složek (multistep) s karbokationtem určujícím rychlost
 (ae5) elektrofilní adice s účastí dvou složek (stabilizace karbokationtu asociací nukleofilu)
 (ae6) elektrofilní adice s účastí tří složek (s rychlou tvorbou a rozpadem karbokationtu)
 (ae7) elektrofilní adice karbenů na C=C vazby
 (ae8) solvometalace – karbonylace
 (ae9) hydroxylace C=C vazeb reagenty MnO₄⁻, OsO₄⁻
 (ae10) elektrofilní adice na C≡C vazby (hydratace alkynů solemi Hg²⁺)
 (ae11) 1,3-dipolární cykloadice.

Pro věrohodné přiřazení modelu jednotlivé adiční reakce typu Ad_E k některé kategorii reakčních mechanismů jsou nezbytné experimentální údaje o vlivu struktury substrátu na rychlost reakce a o stereochemii a regiochemii produktů. Jako ukázka stačí tyto příklady:

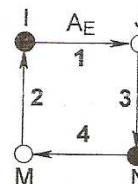


Model mechanismu elektrofilní adice na násobné vazby s karbokationtovým produktem. Krokem určujícím rychlost reakce je A⁴.

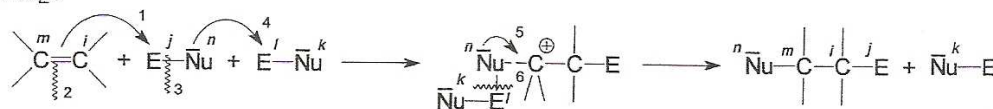
(2-2+), 4RC

ADDA 1211 (IJ)(IM)(NJ)(NM) 1001

MSR: R8



Ad_E3

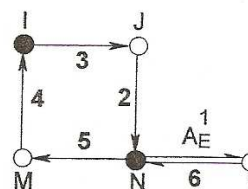


Mechanismus elektrofilní adice na násobné vazby s třísložkovým přechodovým stavem. Tvorba C⁺ určuje rychlost adice, krok D⁶ určuje produkt.

(3-3+), 5RC

A DADA d 1 1121 1 (NL)(NJ)(IJ)(IM)(NM)(KL) 101010

MSR: 1R8



(Vysvětlivky a příklad:

$\frac{DADA}{S_1} \frac{1112}{S_2} \frac{(J,I)(J,N)(M,N)(M,I)}{S_3} \frac{0100}{S_4}$

Poznáme, že čtyřsložkový ANCOD slouží také ke stanovení vektoru vzdálenosti dvou G_{RM}

$$d(G_{RM}, G_{RM}') = (d_1, d_2, d_3, d_4)$$

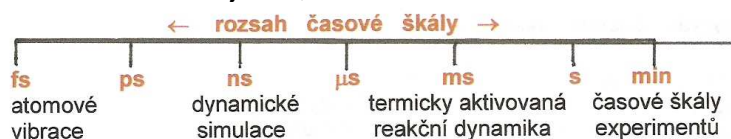
a ke shlukování modelů G_{RM}, založenému na jejich podobnosti.)

Matematický model generuje elementární kroky, kterými se zákonitě a v jednoznačně daných posloupnostech přeměňují valenční stavy atomů reakčních center při reorganizaci valenčních elektronů cestou od eduktů k produktům. Rozvíjení těchto nápopovědí v sekvence

epizod, z nichž se posléze skládají náměty modelů reakčních mechanismů, jsme si právě uvedli. Psychologie, která studuje podstatu myšlenkového procesu vedoucího k vyřešení problému, stanoví zásady a pravidla vyvozování důsledků z premis a pracuje s pravděpodobnostním vyplýváním. Takže logickým vyplýváním dospíváme od zodpovězení otázky co se při transformacích valenčních elektronů děje k otázce jak disociace a asociace vazeb probíhají. Je v přirozené zvědavosti chemika docházet při konstruování těchto obrazů co nehlouběji k intimním scénám, v nichž vlastně chemie začíná. Člověk si má klást takové cíle, na které stačí; v naší úvaze tedy na jejichž dosahování má odpovídající technické a teoretické prostředky. Posuďte sami:

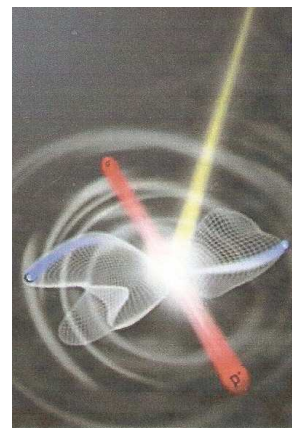
9.4 Jít k podstatě chemických reakcí vyžaduje pochopení podmínek jejich vzniku, poznání zákonitostí jejich průběhu a mechanismu jejich řešení.

K odpovědi si musíme ujasnit, kam až člověk v dnešní době dohlédne:



Chemie dnes disponuje prostředky (třeba LTD, Long time dynamics, a uvedu další), které simulují dynamiku fyzikálních a chemických procesů v časové škále delší než dosavadní tradiční molekulární dynamika, dosahující piko- a nano-sekundové oblasti. Časový záběr je dnes možný na femtosekundové úrovni. Chemici sledují už za hranicemi představitosti a možností – pohyb elektronů.

Ve sledování myšlenkových pochodů chemika v jeho cestě za poznáváním stále důkladnějšího a detailnějšího obrazu procesů probíhajících v reakční soustavě je soudobá chemie již vybavena pro danou dobu dostačujícím teoretickým aparátem a dokonalou technikou. Prostředky dostačujícími k tomu, aby například mezinárodní tým fyziků a chemiků (Weber, Rascingo, Wim Vanroose, McCurdy ad., 2005) mohl napovědět odpověď na stále otevřenou otázku, co drží molekulu pohromadě, jak spleť je tanec elektronů při vzniku chemické vazby, a spočítat, co se odehrává při její disociaci, je-li vystavena například fotofragmentaci. Rekonstrukcí takového procesu se můžeme dopátrat, jak molekula vznikla.

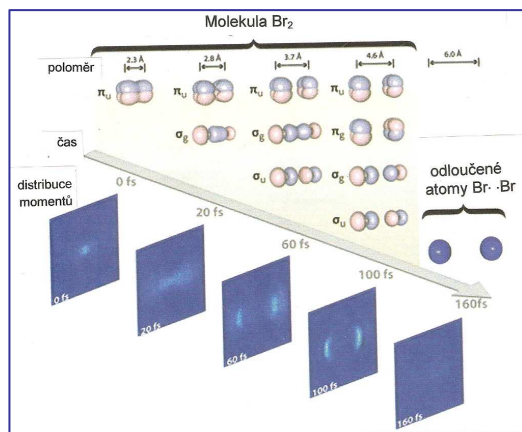


Od Vanrooseho (2005) pochází tento snímek: Molekula vodíku je rozbita vysoce energetickým fotonem. Vymrštěné elektrony (modré) se pohybují po trajektoriích (znázorněných smyčkami) v závislosti na jejich vzdálenosti od jader vodíku (zde červených) v momentu ataku fotonem. V délce vazby se obráží korelace elektronů molekuly H₂.

Sledování a zobrazování změn v molekulách na úrovni elektronů se dají srovnávat s úspěchy v poznávání procesů přenosu náboje (CT) v chemii, ve fyzice, v biologii a nově také v chemii materiálů. Využitím techniky reakčního mikroskopu lze sledovat, jak disociace v celkové elektronové hustotě reorganizuje systém ze stavu molekuly do stavu atomů. Můžeme si uvést příklad sledování osudu valenčních elektronů při disociaci molekuly bromu.

Intenzivní ultrakrátký laserový puls ionizuje molekulu bromu v různých časových úsecích její disociace a dá se měřit celkový signál ionizace a angulární distribuce výtěžku ionizace. Kolektiv autorů (Wen Li, Hogle, Zhou, Becker ad., 2010) tak mohl pozorovat změny elektronové hustoty v neuvěřitelně dlouhém časovém intervalu a zjistit, že elektrony se neumísťují na jednotlivé atomy bromu, dokud fragmenty jsou dostatečně vzdáleny (~ 5,5 Å)

v oblasti, v níž křivky potenciální energie disociace jsou takřka degenerované. Autoři dodávají, že jejich experimenty jsou v souladu s paralelními výpočty rychlostí ionizace molekuly bromu v silném ionizačním poli.

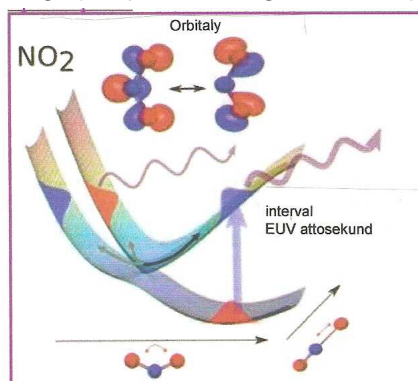


Dynamiku distribuce elektronové hustoty v průběhu reakce lze studovat třemi procedurami. Generování vyšší harmonické může vyvolávat charakteristické stavy díky kvantovým interferencím a difracím elektronu pocházejícího z molekuly a molekulu novou koligací vytvářejícího. Druhý způsob získávání informací o elektronové dynamice spočívá v mapování rozložení elektronové hustoty ve valenční sféře molekuly měřením ionizačního výtěžku fragmentu po vystavení molekuly účinku silného laserového pole. Výsledný iontový výtěžek udává symetrii molekulového orbitalu, z něhož byl elektron ionizován. Třetí způsob je charakterizován kaplingem mezi excitovaným elektronem a pohybu jádra v molekule; to umožňuje fotoelektronová

spektroskopie (Time-resolved photoelectron spectroscopy, TRPES). Získají se údaje o tom, jak se mění vazebné energie elektronů v různých valenčních orbitalech v průběhu disociace molekuly.

V horní půli obrázku jsou vypočtené elektronové hustoty molekulových orbitalů znázorněny jako funkce internukleární separace molekuly bromu; v době po dosažení 400 nm disociačního pulsu dochází k přerušení vazby. V dolní půli pak měřená angulární závislost Br^+ iontu z ionizované molekuly Br_2 je funkcí času po zásahu disociačním pulsem. Jak experiment, tak výpočty dovolují závěr, že elektrony se usazují na individuálních atomech v časové škále ≈ 140 fs po pulsu vedoucím k disociaci.

Pro sledování pohybu elektronů zvolil Wörner se spolupracovníky (2009) attosekundovou spektroskopií a jako model mu posloužila molekula oxidu NO_2 , ve které mají dva stavy elektronů stejnou energii pro jednotlivé geometrie, popisované obvykle jako konický průnik. Elektron v aranžmá k molekule a ztrácí energii světla elektronů získali elektronů a o jeho vývoji nabízí náhled na reakční experimentálními nedostupný. Pokus je počítačové simulace Získané zkušenosti mají konstrukce solárních Chemici získávají modelů reakčních



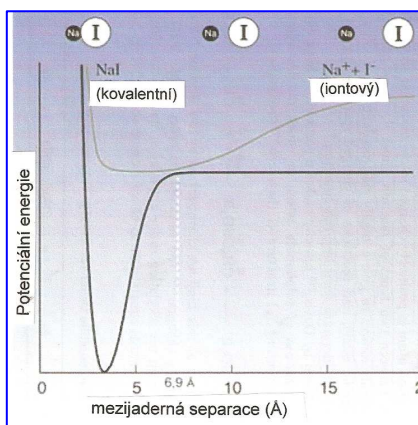
experimentu se vrací ve formě světla. Měřením detailní informaci o rozložení v čase. Taková informace mechanismus, technikami do té doby zároveň ideálním rozvinutím fotochemických procesů. výstupy i ve fotochemii, pro buněk a umělou fotosyntézu. podklady pro sestrojování mechanismů. A jak je to

v tomto případě s inspirací podpořenou analogií se vzory z jiné oblasti? Sítnice v našem oku je osvětlena, elektrony se rozpo pohybují a molekuly sítnice (retinal) mění svou formu a tím se posléze přeměnění informace vyvolaná světlem v elektrickou informaci zpracovanou lidským mozkiem. Wörnerův závěr zní: to, že náš experiment je tak důležitý, je potvrzeno verifikací teoretických modelů.

Zopakují, co sami víte: vývoj vědeckého poznání probíhá ve dvou odlišných fázích. Ve „stabilizovaném období“ se poznání vyvíjí hromaděním poznatků až „naráz“, v nazrálé situaci věda dospěje k převratně novému vidění světa. V teoretické chemii bylo takových okamžiků mnoho a vždy došlo k posunu nazírání chemiků na řešené problémy. V roce 1999 bylo takovou velkou chvílí udělení Nobelovy ceny Ahmedu H. Zewailovi za (citují) „jeho studie přechodových stavů chemických reakcí využitím femtosekundové spektroskopie“.

Chemikům tím nabídl porozumění mechanistickému základu Arrheniovy rovnice pro teplotní závislost reakcí a van't Hoffovy rovnice řešící vliv teploty na chemickou rovnováhu.

K Zewailovým prvním experimentům patří záznam disociace jodkyanu a disociace jodidu sodného: První puls excituje iontový pár $\text{Na}^+ \text{I}^-$, jehož rovnovážná vzdálenost mezi jádry je $1,8 \text{ \AA}$, na aktivovanou formu $[\text{NaI}]^*$ a u té se předpokládá kovalentní vazba. Vibracemi molekuly se její vlastnosti mění. V určitém bodu vibračního cyklu při dosažení vzdálenosti jader $6,9 \text{ \AA}$ se stává pravděpodobným pád molekuly do jejího základního stavu nebo rozpad na atomy jodu a sodíku.



Legenda k obrázku:

Křivky potenciální energie znázorňují základní stav a excitovaný stav NaI. Horní křivka odpovídá vibracím molekuly v excitovaném stavu. Je-li vzdálenost mezi jádrem Na a I krátká, převažuje charakter kovalentní vazby, zatímco při větším oddálení dominuje iontová vazba. Jakmile systém projde bodem $6,9 \text{ \AA}$, je pravděpodobnost pohybu systému podle dolní křivky. Podle té se může vrátit k základnímu stavu nebo odstartovat vpravo a rozpadnout se na ionty Na^+ a I^- .

Sledování osudu vazeb mezi partnery probíhá na ultrazvukové časové škále několik femtosekund. Hovoří se o vysokorychlostní kameře, která snímá „filmy“ sledovaných procesů, u kterých přitom jde především o přechodové stavy (intermediáty).

Femtosekundová spektroskopie zcela změnila obraz, který si chemici vytvářejí o chemických reakcích. Platí tu ovšem rčení, že k revoluci došlo skrze evoluci. Všechno získané předtím je v chemtochemii zúročeno. Dnes jsou chemici schopni sledovat pohyby atomů, které si představovali, v reálném čase. Na pomyslné vývojové spirále opět dochází k explozi výzkumů v tomto oboru, přesvědčit se o tom můžete při hledání hesla femtochemie. S takovou kamerou v rukou je to už jen fantazie a představitost, co klade meze chemikům pro navozování nových problémů. A připraveni jsou i vědci přílehlých oborů, medicíny, femtobiologie se již konstituovala, začíná zájem farmakochemie a samozřejmě chemie materiálů. Je potěšitelné, že vybavením pro femtochemická měření již disponuje pracoviště Karlovy univerzity a České akademie věd.

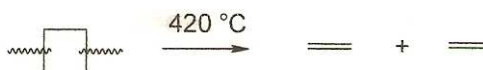
Pokud je toto uvedení vůbec zapotřebí:

Femtochemie je obor chemie studující reakce v časové škále femtosekund ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Procesy, které probíhají v tomto časovém úseku, jsou pohyby jader (vibrace). Pro ně je charakteristická rychlost ca 1 km/s , pohyby molekul trvají zhruba 10 až několik 100 fs. Kmity molekul při trhání a vzniku vazeb tedy spadají do femtosekundové chemie – femtochemie.

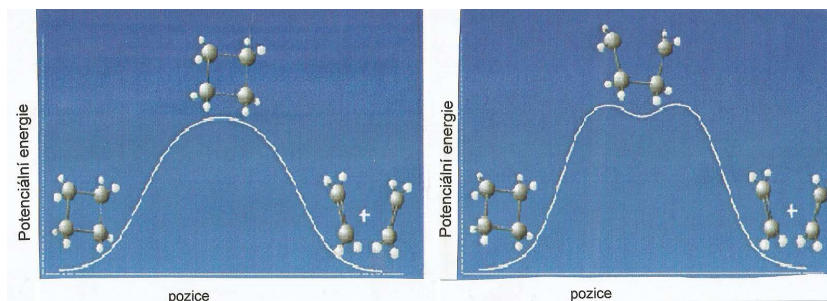
Typický femtosekundový experiment probíhá se dvěma následnými pulsy, nabuzující puls přivádí molekulu do vzbuzeného (dynamického) stavu a druhý časově opožděný testovací puls „odčítá“ dynamické informace systému v různých časových bodech. Typický je to ionizující puls a odečtená informace se měří ve formě fotoelektronů nebo fotofragmentů. Interval mezi oběma pulsy se mění, jeden s malou odklikou se zpozdí o $0,03 \text{ nm}$, to odpovídá rozdílu 100 fs. Informace představuje „otisk prstu“ systému k okamžiku záchytu sdělení.

Matematicky se takové femtosekundové experimenty zpracovávají prostředky časově závislé poruchové teorie. Když byly dány možnosti měření těchto procesů, teorie i experimentální chemici se snažili s nimi manipulovat (například aby mohli zvyšovat výtěžky reakcí). tento úsek bádání byl pojmenován kvantovou kontrolou. od roku 2008 operují chemici laserovými pulsy v trvání méně jak 5 fs, takže se dá pozorovat a ovlivňovat dynamika elektronů. využití mají ultrakrátké, silné a fázově stabilní laserové pulsy v astrofyzice a při vytváření vyšších harmonických.

Již ze základní organické chemie víte, že molekula cyklobutanu se vynucenou fragmentací rozpadá na dvě molekuly ethenu:

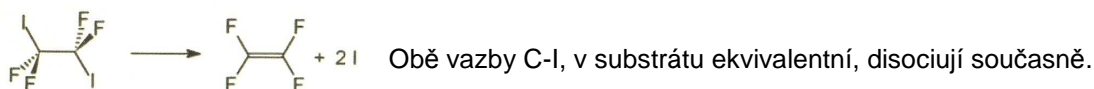


Z jedné z ukázek Zewailových snímkování reakcí se dozvídáme, jaký může být průběh těchto fragmentací:



Na vyobrazení vlevo je znázorněna polohová energie při natahování a trhání obou vazeb C-C, v pravé části záznamu lze sledovat průběh a výsledek fragmentace molekuly cyklobutanu při disociaci vazeb jedné po druhé.

V předchozích statích jsme si uváděli teorie, metody a prostředky, které umožňují chemikům odpovídat na jednu z důležitých otázek – proč jsou některé vazby v reakčních centrech reaktivnější než v jiných nebo za jiných okolností, a také jak tomu je, jsou-li v jedné molekule dvě ekvivalentní vazby. K té druhé otázce máme ilustraci v příkladu fragmentace cyklobutadienu. Také k zodpovězení první otázky přispěli Zewailovi spolupracovníci sledováním průběhu fragmentace tetrafluorodijodethanu; produkty jsou tetrafluoroethylen a dva atomy jodu,

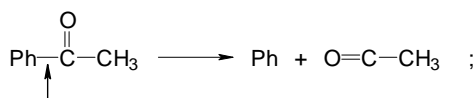


Ideálem chemiků je dopracovat se k možnosti kontrolovat a, ještě lépe, řídit reakce molekul. Předpokladem je znát detaily kvantově mechanické vlnové funkce popisující řešený problém.

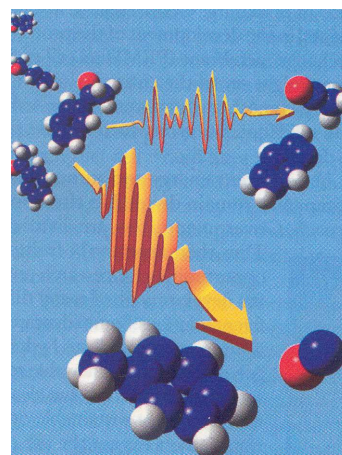
Řešení takového zvládnutí problému vlnové funkce bylo koncem 90. let minulého století zahájeno vyvedením molekuly z její kvantové dynamiky pomocí počítačem řízeného učícího se algoritmu.

Druhým předpokladem zvládnutí problému bylo využití silných laserových polí, vyvolávajících rezonanci energetických hladin molekuly s „barvou“ laserového paprsku. To je náznak způsobu dovolujícího selektivní disjunkci určitých vazeb a vytváření nových vazeb. Podstatné je, že se daří excitovat vazbu volby.

Vše vstupuje do našeho povědomí prvním příkladem, i když ten je posléze v záplavě nových informací zasut novými poznatky. Tím prvním příkladem v tématu „Quantum Control“ je výsledek interakce molekul acetofenonu (na obrázku vlevo nahoře) s intenzivními modifikovanými laserovými pulsy: jedním (horním) pulsem je štěpena zvolená vazba mezi fenylem a karbonylovým uhlíkem



puls (na náčrtku dolní) štěpí i vazbu $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ a dochází k rekombinaci $\text{Ph} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{Ph}-\text{CH}_3$ s odstoupením CO.

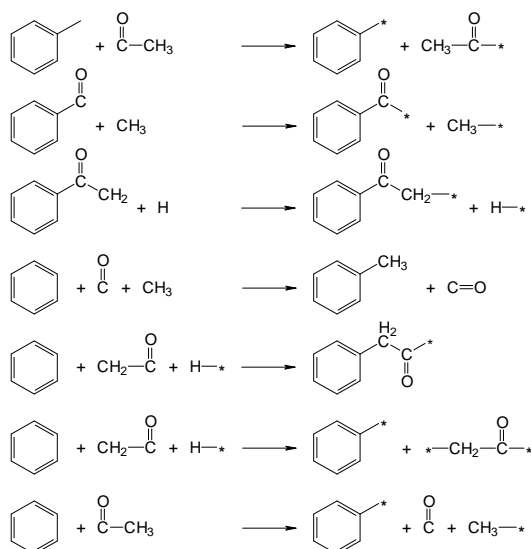
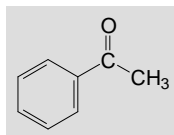


Příklad je zároveň nabídkou k ověření funkčnosti v textu zmiňovaného matematického modelu chemie:

Programu PEGAS byl zadán vzorec acetofenonu s tím, aby hrál o osudy vazeb v zadané struktuře. Nabídka programu byla jako vždy bohatá; z ní jsme vybrali část.

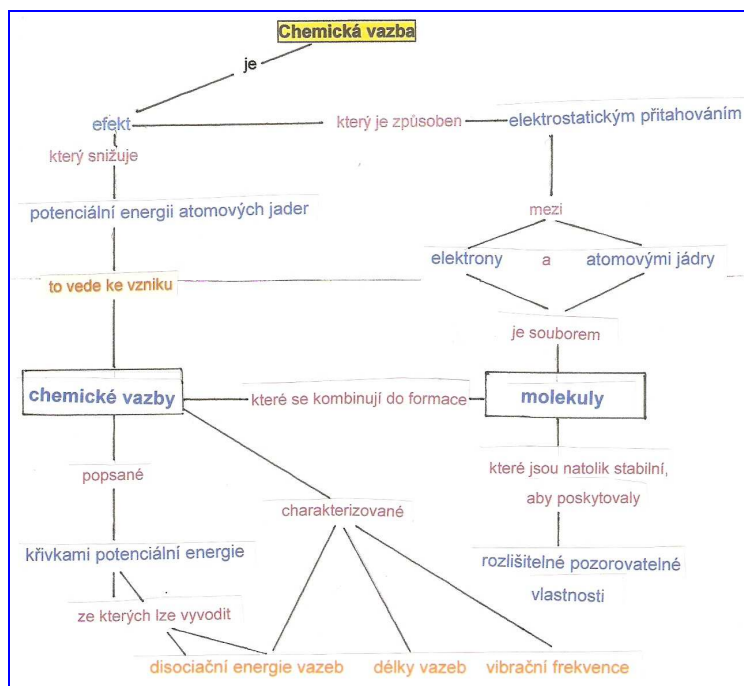
Výpis je zjednodušen, řešení je generováno pro homo- a heterolytické děje; * je označen tzv. virtuální jednovazný atom (reprezentující případně i skupinu), potenciálně stabilizující vzniklý fragment.

Nacházíme i variantu z experimentu Lewisovy skupiny (2001); produkty označili autoři za neočekávané. Raději bychom řekli, že přesahují dosavadní zkušenost i erudovaných chemiků. Teď už je známo, že byly experimentálně realizovány i některé další počítačem generované fragmentace a rekombinace molekul acetofenonu.



To, o čem chemici dosud jen snili, řízeným dějem zasáhnout vybranou partii substruktury v mnohaatomové molekule a k tomu ještě usoudit, jaký optimální typ reorganizace valenčních elektronů ($D_N-D_E-D_R$, A_N-A_E, A_R , red-ox) zvolit a naaranžovat, už přestává být pouhou tužbou.

Vzpomeňme si na obecnou tézi, že celek je vždycky nějak obsažen v každé ze svých částí. Připomenutím a uvedením „částí“ které ve své souvislosti dávají obraz většího celku, jsme dospěli k pohledu na chemickou vazbu. Znovu, co o ní víme:



Od Lewisovy koncepce elektronového páru a jeho úlohy v teorii chemické vazby se odvíjejí vlastnosti hustoty elektronové dvojice a topologie Laplacianu elektronové hustoty. Tyto funkce se staly mostem ke kvantově mechanickému popisu vazby Feynmanem, Ehrenfestem a viriálním teorémem, pro který představuje vazba důsledek elektrostatických sil, které se uplatňují v molekulárním systému.

Ve zkráceném curricula, uvedeném hesly

1916 ⇒ Lewisovo první sdělení ⇒ Vazebné elektrony ⇒ Feynmanův teorém ⇒ kvantová mechanika ⇒ MO teorie ⇒ model VSEPR ⇒ VB teorie ⇒ Baderova teorie AIM ⇒ Laplacian ⇒ tunelový efekt ⇒ viriální teorém ⇒ VRML ⇒ ... si připomínáme metodou majáků koncepce,

principy, teorie a modely, na kterých dnes buduje a tvoří svou novou ideologii teorie vazby.

9.5 Vazba představuje komunikační systém, v němž se uskutečňuje výměna informací mezi jejími komponentami a energiemi.

Asi bychom měli tuto stat' začít připomínkou klasifikace vazeb a jejich modelů. I ten, kdo o chemii ve škole jen zavádil, umí vyjmenovat základní typy chemických vazeb. Ale vystačí praktikující nebo teoretický chemik opravdu s běžnou klasifikací vazeb, když ta se vyvíjela z aproximativních teorií, je sice vžitá, ale v některých případech málo precizní? A slovo precizní v nás vždy nabudí myšlenku – precizní vědou je matematika, a matematikou podepřená kvantová mechanika - mohly by ty chemikům napovědět něco zásadního ke klasifikaci vazeb?

Z teorií a modelů vycházejících z kovalentních vazeb, od nichž jsou odvozovány výklady iontových a kovových vazeb, bude snad vhodné připomenout především moderní teorie vazby VBT (Valence Bond Theory), LFT (Ligand Field Theory) a MO (Molecular Orbital Theory); ty vycházejí z předpokladu, že vazby mezi atomy zprostředkovávají sdílené elektrony ve směrovaných orbitalech. Tento postulát neobsahuje jednodušší model VSEPR (Valence Shell Electron Pair Theory a CFT teorie (Crystal Field Theory) je aproximací založenou na geometriích *d*-orbitalů odvozených kvantovou mechanikou. Předpokládá, že ligandy destabilizují svou elektronovou hustotou *d*-orbitaly kovu a tím přispívají ke snižování energie interakcí. Teorie VBT, od které se vlastně vyvíjela moderní teorie chemické vazby, posuzuje vazby jako slabě překrývané orbitaly atomů, které sdílejí elektrony v intencích oktetového pravidla nebo pravidla 18 elektronů. Teorie je blízká Lewisovým strukturám, protože molekulární geometrie molekul je odvozena z hybridizací orbitalů. Teorie VSEPR je z užívaných modelů nejjednodušší. Molekulární geometrii popisuje na podkladě repulzí elektronových polí se zahrnutím vazeb a volných elektronových párů. Obejde se bez respektování tvaru molekul. LFT model je hybridem mezi CFT a MO teoriemi nebo spíše aproximativní aplikací MO teorie na komplexy přechodných kovů. Nejfrekventovaněji využívaná je teorie MO: předpokládá, že vazby jsou dány lineární kombinací atomových orbitalů (AO). Při ní každá dvojice AO zapojená do tvorby vazby vytváří vazebný a antivazebný orbital. Podrobněji jste tohle četli už v 5. tématu. Výpočetní chemie aplikuje vhodné momenty modelů vazeb k simulování různých chemických fenoménů spjatých s vazbami.

O kvantově mechanickém základu chemické vazby (Bader, Hernández-Trujillo, Cortés-Guzmán 2007, J.Comput.Chem. v čísle dedikovaném „90 Years of Chemical Bonding“), sdělují autoři zhruba toto:

O vazbě mezi atomy se uvažuje jako o výsledku uplatnění elektrostatických sil elektron-elektron (e-e), jádro-jádro (n-n) a elektron-jádro (e-n), které se mohou uplatňovat v molekule na kterou nepůsobí žádné pole. Samozřejmě jen síly e-n mohou způsobovat přitažlivost mezi atomy (postulovali Lennard-Jones a Pople). Nelze opomenout tři protichůdné tendence: jádra se vzájemně odpuzují, elektrony navzájem také a při vzniku vazby vzrůstá kinetická energie. Tyto síly jsou určovány operátory potenciální energie v Hamiltoniánu. Podle teorémů kvantové mechaniky výsledná vlnová funkce umožňuje stanovení elektrostatické síly působící na jádra a na elektrony. Síla působící na elektrony (Ehrenfestova síla) je dána rovnicí pohybu operátoru elektronového momentu \mathbf{p} . Síla působící na jádro, Feynmanova síla, se počítá pomocí rovnice pro operátor gradientu jádra. Obě síly přispívají k virialu sil působících na elektrony v intencích tohoto teorému. Teorém molekulárního virialu je ve vztahu k teorémům Ehrenfesta a Feynmana o silách dodávajících elektronům jejich kinetickou energii. Díky těmto teorémům dostává chemik do rukou prostředky nezbytné k popisu sil uplatňujících se v molekule a viriální teorém poskytuje pochopení vztahů mezi těmito silami a energií molekul, jejich kinetickými a potenciálovými příspěvky způsobem, který myšlenkově inicioval Slater.

Hellmannův-Feynmanův teorém je klíčovou složkou kvantově mechanických řešení sil působících na jádra v molekulách a v tuhých látkách. A naopak tyto síly jsou podstatnou

složkou výpočtů *ab initio* struktur v průmyslovém měřítku a dynamiky v chemii, molekulární biologii a v chemii materiálů.

V kvantové mechanice Hellmannův-Feynmanův teorém (1937,1939) dává do vztahu celkovou energii s očekávanými derivacemi parametru Hamiltoniánu pro tž parametr. Nejčastěji je teorém využíván pro výpočty sil v molekulách s předpokladem, že prostorová distribuce elektronů je stanovena řešením Schrödingerovy rovnice; všechny síly v systému mohou být počítány podle koncepcí klasické elektrostatiky. H-F teorém

$$\frac{dE}{d\lambda} = \int \psi^*(\lambda) \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} \psi(\lambda) d\tau,$$

je-li \hat{H}_λ operátor Hamiltoniánu závislý na parametru λ , $\psi(\lambda)$ je vlnová funkce („eigenfunction“) Hamiltoniánu, závislá na parametru λ , E je energie („eigenvalue“) vlnové funkce a $d\tau$ vystihuje integraci nad oblastí vlnové funkce. Například v Hartreeho-Fockově (H-F) teorii je vlnová funkce neplnohodnotnou aproximací skutečné vlnové funkce, protože je optimalizována s respektováním Hamiltoniánu, a to je příležitost k použití H-F teorému. Z topologického hlediska teorém hodnotí D. Carfi a uvádí, že ve své klasické verzi pokrývá teorém funkci Hilbertova prostoru s jeho pozorovatelnými termy. Zavádí novou verzi klasického Hellmannova-Feynmanova teorému, vycházející z námětu A. Bohma o uplatnění topologie v kvantové mechanice. Uvádí ji do vztahu ke dvěma pilířům funkcionální analýzy, kterými jsou Banachův-Steinhausův teorém a Baireův teorém.

Ehrenfestův teorém je považován za most mezi kvantovou a klasickou mechanikou, který dává do vztahu časové derivace očekávaných hodnot k očekávaným hodnotám příslušných operátorů. Hledané hodnoty jsou počítány kvantově mechanickými operátory a výsledky se blíží co nejdříve korespondentním klasickým rovnicím (Gilmore 2010).

V diskuzi o chemické vazbě, jejíž vlastnosti jsou určovány fyzikou otevřených systémů, se uplatňuje síla působící na atom v molekule (aim) a určující potenciální energii spjatou se Slaterovým molekulárním viriálním teorémem: je označována jako Ehrenfestova síla. Působí napříč meziatomovým povrchem vázané dvojice atomů (dvouatomového vektoru, reakčního centra) svým přitažlivým efektem mezi atomy a propojený viriál povrchu je mírou příspěvku k energii vyvolané vytvořením utvářejícího se povrchu a je stabilizujícím faktorem. Ehrenfestova síla určuje adhezivní vlastnosti těchto povrchů. Ehrenfestův teorém pro soustavu elektronů v časově závislé působící vnější síle je vlastně analogem Newtonova druhého zákona pohybu pro interagující klasické částice. Teorém je přeložen do termínů zprůměrované síly vnitřních sil vyvolaných každým elektronem, do vývoje těchto sil v čase a do poloh elektronů. Uvedená charakteristika vychází ze Schrödingerovy teorie v termech polí a jejich kvantovaných zdrojů. V kvantové mechanice je teorém vyjádřen v termech „odpovědí“ elektronů na vnější pole v intencích elektronové hustoty. Struktura vnějších polí je vyjádřena pro základní a excitovaný stav analyticky řešitelného Hookeho atomu. Koncepce vnitřního pole je rozvinuta v kvantované hustotě teorie funkcionálu systému S.

Složky chemické vazby, kinetická a potenciální energie, spojuje virální teorém. V předchozích tématech jsme si opakovali procedury výpočtů vazebných energií a distribuce nábojů v kovalentní vazbě s využitím termínů překryv orbitalů a výměnné interakce. Jde o popis přibližných operací, ovšem o povaze a podstatě samotné vazby mnoho nevyovídají. Ani Schrödingerova rovnice a Hamiltonův operátor nevyovídají o podstatě vlnových funkcí, kinetická a potenciální energie jsou důsledky vlnové podstaty systémů. Platí, že kinetická energie odpovídající dané vlnové funkci je větší, zmenšuje-li se oblast okupovaného prostoru. Potenciální energie má původ v coulombických interakcích mezi nabitými částicemi. Relativní hodnoty těchto obou energií jsou nezávislé na aproximaci zvolené k popisu vazby, a nám jde o poznání samé povahy vazby. V první větě čtete výrok, že jednu cestu k řešení souhry obou energií nabízí virální teorém.

Virální teorém (původ slova je v latinském *vis* ~ síla) navrhl Clausius v 19. století. V dnešní formulaci splňuje propojení klasické mechaniky (kterou řešil Clausius) s kvantovou mechanikou. V mnohačasticovém systému s mnoha jádry a elektrony, tedy v molekulách, splňuje průměrná celková kinetická energie (T) a průměrná celková potenciální energie (V) následující vztah, jsou-li coulombické síly působící na ně při momentu p_i a poloze r_i , $0 = 2(T) + (V)$, pak skalární hodnota je

$$C_{vir} = \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i$$

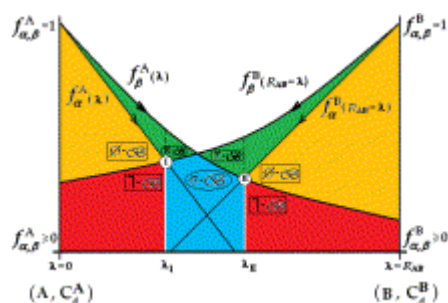
V teorii DFT viriál výměnného potenciálu udává výměnnou energii, ale viriál korelačního potenciálu neposkytuje informaci o korelační energii. Hustota energie výměny-korelace (ECE, Exchange-correlation energy) je jednoznačně definována funkcí ECE. Hustota viriální energie se počítá běžnými funkcími (LDA, PBE, BLYP) pro víceatomové systémy. Známé rozdíly mezi potenciály vyvolanými těmito funkcími se prosazují v hustotě jejich energie.

Viriální teorém informuje o tom, že pro izolovaný soubor částic ve stacionárním stavu, v němž se síly řídí zákonem pro elektrostatické síly, platí vztah $\langle \mathbf{KE} \rangle = \mathbf{U}$, dvojnásobek kinetické energie se rovná potenciální energii s opačným znaménkem. Celková energie souboru částic je $\epsilon = \mathbf{KE} + \mathbf{U}$ a spojením obou vztahů se vyvodí $\epsilon = -\mathbf{KE}$. Autoři tohoto řešení soudí, že energii chemické vazby při mezijaderných separacích lze řešit jinak než minimem křivky vazebné energie. Tato vzdálenost může být jiná než rovnovážná a musejí spolupůsobit nějaké externí síly, a výsledkem je příspěvek k dodatečnému energetickému termu molekuly. $\langle \mathbf{KE} \rangle = \mathbf{U} - \mathbf{r} \times \langle \mathbf{de}/\mathbf{dr} \rangle$ a příspěvky kinetické a potenciální energie \mathbf{e} se odvodí z výrazu $\mathbf{KE} = \epsilon - \mathbf{r} \times \langle \mathbf{de}/\mathbf{dr} \rangle$, při čemž $\mathbf{U} = 2\epsilon + \mathbf{r} \times \langle \mathbf{de}/\mathbf{dr} \rangle$. Byly zpracovány závislosti experimentální hodnoty E vs. $-r$, U vs. $-r$ a \mathbf{KE} vs. $-r$. Dodatečné repulze e-e a p-p působí proti vzniku vazby. Opačný případ nastává při kratších mezijaderných vzdálenostech.

Korolkov (1992) přispěl k teorii vazby novou ideologií, koncepcí která je od dosavadních přístupů v principu jiná. Předpokládá korektnější popis elektronových struktur molekul, a také nový způsob popisu. Navrhuje aplikovat viriální teorém ve zjednodušené podobě poruchové teorie ve smyslu Heitlerovy-Londonovy aproximace. Vychází ze skutečnosti, že výklad chemické vazby není týž pro každý konkrétní případ. Korolkovova idea se dá shrnout takto: Příspěvky kinetické a potenciální energie k celkové energii molekuly se řeší v souladu s viriálním teorémem; jde o snížení elektronové kinetické energie na interakce atomových valenčních orbitalů ve vícecentrové mnohaelektronové molekule, které nekompensuje zvýšení elektronové kinetické energie při sblížení atomových core. Vazby, které tak vznikají, pocházejí ze stabilizace na úrovni atomových core v důsledku snížení vnitřních interakcí při distribuci valenčních elektronů v destabilizovaných delokalizovaných MO, a v odpovídajícím snížení hustot nábojů valenčních elektronů v oblasti core. Stabilizační energie kontrakce vnitřních hladin atomů v molekule (aim) je co do typu potenciální. Je dána účinnější funkcí elektrostatického potenciálu v blízkosti jader.

O chemické vazbě v termech **funkcionálu chemické akce** a jeho reformulace rehabilitací elektronegativit, lineární odpovědi a měkkosti elektronové hustoty publikoval nové paradigma Putz (2008). Jeho verze se obejde bez tradiční analýzy MO vazby, oblasti vazby identifikuje vhodnou úpravou variačního principu chemické akce podél celé formace vazby.

Variační princip vypovídá, že dosáhne-li diferencovatelný funkcional F svého minima v jistém bodu, pak $F'(C) = 0$; Stal se cenným nástrojem pro studium parciálních diferenciálních rovnic. (Když diferencovatelná funkce F dosáhne nižší hodnoty, pak pro každé $E > 0$ existuje bod u , jehož derivace může být malá.) Variační metoda je významná aproximativní metoda využívaná v kvantové mechanice. Při srovnání s poruchovou teorií je variační metoda hrubší v situacích, kdy je obtížné určit vhodný Hamiltonian, jehož porucha je malá, ale ještě řešitelná. V opačných případech je poruchová teorie výhodnější než variační metoda. Variační teorém formuluje situace, kdy energie jisté funkce E je menší než energie základního stavu.



Fenomenologická reprezentace chemické vazby vycházející z ideje chemické akce na dva systémy, A a B, pro kterou jsou vyjádřeny rovnicemi vazebné funkce.

Ve vyobrazení najdete vazebné body, rozlišení σ vazeb (modré pole), oblasti antivazebných situací (červeně), nevazebných (oranžově) a π vazeb (zeleně), pro popis lokalizace elektronových párů, separaci párů spinů, pro oblasti bez vazeb a delokalizace elektronů podél cesty vazby (pro molekuly H_2 a HF).

v publikaci jsou konturované mapy hustot získané aplikacemi rovnic vazeb a vazebných funkcí pro chemické akce $C_a^H = \chi_{aM}^H = 7.18 \text{ eV}$, $C_a^F = \chi_{aM}^F = 10.4 \text{ eV}$ a délky vazeb v molekulách $R_{H_2} = 0.741 \text{ \AA}$ a $R_{HF} = 0.908378 \text{ \AA}$. (Putz, 2009)

9.6 Jednota jevů a podstaty a jejich rozdíl tvoří objektivní základy jednoty smyslového a racionálního prvku v poznání chemické vazby, pohyb vědění od smyslového k racionálnímu.

Na otázku, proč tento název statě, odpovím citací výroku významné osobnosti, která přispěla k rozvoji kvantových teorií chemické vazby, C.A. Coulsona (1910-1974): *Často se nám zdá, že vazba mezi dvěma atomy je zcela reálná, hmatatelná, blízká porozumění, že se mi takovou někdy jeví. Když z té představy procitnu s jistým zklamáním, chápu, že chemická vazba není reálnou věcí, objektem. Ona neexistuje. Nikdo ji neviděl. Nikomu se to nepodaří. Je to smýšlenka naší představivosti.*

Při pátrání za podstatou chemické vazby se fyzikům, matematikům, kvantovým chemikům podařilo k dnešním dnům změřit, někdy nepřímo a někdy doslova pozorovat, vidět řadu fenoménů a objektů spjatých s chemickými vazbami; všimli jsme si jich v předchozích tématech. Chemici znají pozorovatelné vlastnosti, které odlišují jednotlivé typy vazeb. Řadu desetiletí o chemické vazbě hovoří, kreslí si její různé názorné i matematické modely a symboly, tak se nedivme, že podléháme klamu mít chemickou vazbu za „věc“. (Jen s jedním výrokem Coulsona nemusíme souhlasit – ano, nikdo ještě vazbu „neviděl“, ale kde jsou meze kognitivních schopností člověka a jeho technických možností? Z filozofického pohledu se podstata jeví a k podstatě chemické vazby už má teoretická chemie dost co říct...). Zatím je pro nás chemická reakce jev, efekt, jak jste si všimli v jednom z předchozích svodných grafů. S Alenkou v říši divů si říkáme „let’s pretend...“, dělejme jako. A my se konkrétně zabýváme tím, co chemie může a umí na projevech vazeb pozorovat, počítat, simulovat, modelovat. A „vidět“.

Při listování periodiky byla takřka emociálním zážitkem tato vizualizace molekuly: trojúhelníková deprese vpravo dole představuje **atom** arsenu. Body ve středu oválu jsou vazebná umístění jednotlivého elektronu. Žluté tečky v této partii jsou vazebné lokalizace, ve kterých je elektron v kvantovém stavu. (Pramen: David Bert, Purdue University, 2012.) Ovšem od publikování Coulsonova výroku uplynulo půl století...

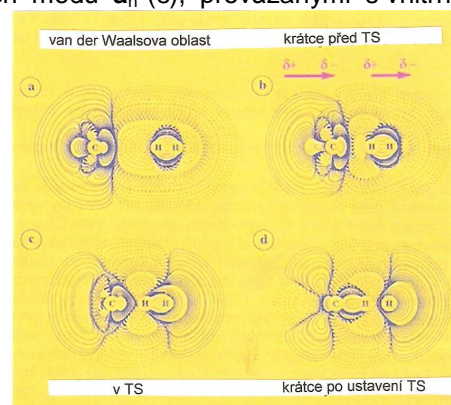
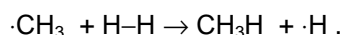


Výchozí *lemma*: K chemické vazbě dochází jsou-li jeden nebo více elektronů současně přitahovány dvěma atomovými jádry. Útvar, který tak vzniká, je v prototypovém případě agregát atomů, u kterého zjišťujeme distinktní pozorovatelné vlastnosti a projevy - molekula.

Chemikům se daří vizualizovat reorganizace elektronů v prostoru a čase při rozkladu molekuly na atomy. Příklad byl uveden na straně 197 a tomuto přitažlivému zviditelnému modelování osudů elektronů se budeme věnovat v následujícím tématu soustředěnému na reakční mechanismy.

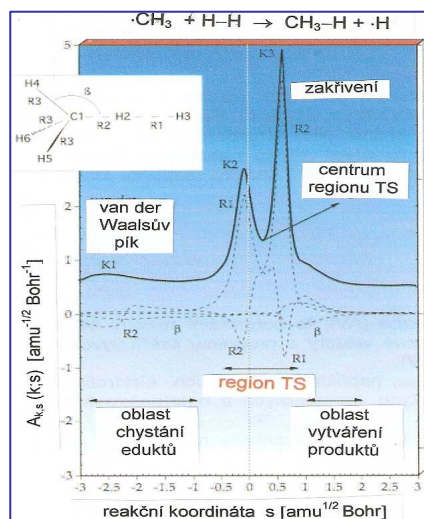
Od roku 1997. se prosadila při studiu mechanismů reakcí metoda známá pod zkratkou **URVA** (Unified Reaction Valley analysis), založená na Hamiltoniánské reakční cestě, vnitřní reakční koordinátě (*IRC*), symbol s , na charakterizaci normálních módů $\omega_i(s)$, vektoru reakční cesty $\eta(s)$ a vektoru zakřivení $\mathbf{k}(s)$ v termech zobecněných adiabatických módů $\mathbf{a}_n^g(s)$, provázanými s vnitřními parametry, kterými chemici popisují reakční komplex (*TS*). K analýze reakčních mechanismů využitím metody URVA se vrátíme. Zde je příležitost k uvedení ukázky změn sil mezi edukty analýzou rozložení elektronové hustoty reakčního komplexu, počítané v různých bodech podél reakční koordináty.

Autoři sledovali změny které se udály v distribuci rozdílů elektronové hustoty cestou od eduktů, těmi jsou trimethylový radikál a molekula vodíku (a) těsně po projití přechodovým stavem (d) ,



K obrázku: Silně vytažené linie odpovídají vzrůstu, přerušované linie poklesu elektronové hustoty reakčního komplexu vzhledem k hustotám eduktů před reakcí. V oblasti van der Waalsově vede výměnná repulze mezi partnery k polarizaci jejich hustoty. Čím blíže se reaktanty přibližují, tím silnější je polarizace. Hustota je přetlačována k atomu vodíku a k atomu C methylového radikálu. Dipólový moment je indukován v molekule H₂ a důsledkem je vývoj induktivních sil: Přitažlivé síly rostou. V oblasti TS jsou přitažlivé a odpudivé síly vybalancovány, vazba H–H postupně zaniká a vytváří se nová C–H vazba.

Ze studie o metodě URVA je převzata také druhá ukázka sledování osudu reorganizovaných elektronů. Kromě známých situací energií a poloh eduktů a oblasti tvorby reakčních produktů a pochopitelně postavení přechodového stavu si všímá zakřivení reakční cesty, které v podstatě signalizuje oblast, ve které dochází ke kritické fázi chemického procesu. Popisky ve vyobrazení jsou plně informativní, je modelován osud změn na reakční cestě při radikálové substituci z předchozího příkladu.



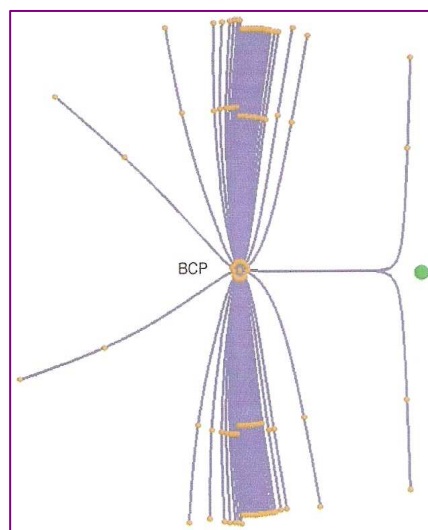
Rozklad zakřivení reakční cesty $k(s)$ (silně vytažená křivka) v termeh amplitud kaplingu zakřivení v adiabatickém modu $A_{n,s}(s)$ (přerušované linie). Zakřivení $k(s)$ je posunuté o 0,5 jednotek ke kladným hodnotám, aby bylo možno rozlišit $k(s)$ od $A_{n,s}(s)$. Poloha přechodového stavu odpovídá $s=0 \text{ amu}^{1/2} \text{ bohr}$ a je uvedena vertikální přímkou.

Uvedli jsme si důvody, proč při hledání odpovědi na základní otázku Co vlastně je chemická vazba, musí fyzici a chemici konstruovat různé modely z různých aspektů. Laemers (1999) mluví o myšlenkových modelech pro koncepty chemické vazby a uvádí čtyři: v typologii Normana (1983) to jsou cílový systém, konceptuální model, myšlenkový model uživatele a vědecká konceptualizace. (Do cílového systému řadí jako výchozí nástroj klasifikaci vazeb, základem konceptuálního modelu je usuzování z analogie.) O myšlenkový model uživatele se pokoušíme v této analýze a pro ukázky vědecké konceptualizace hledáme odpovědi a náměty u odborníků.

Modely vytvářené v zaujetí těmito náměty vycházejí z dosavadních úspěchů kvantové mechaniky, matematiky a výpočetní chemie na úseku chemie. Topologie, teorie grafů a klasická kvantová chemie představují základ pro nové formy mezioborových výzkumů a nemůžeme opomenout psychologické důsledky kritického metodologického hodnocení výpočetních modelů. Takový globální model přivádí chemiky k filozofii chemie z různých stran, k epistemologickým a metodologickým úvahám proto, že jde o prolínání konceptuálního světa a jeho objektů získaných rozvojem empirických poznatků.

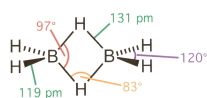
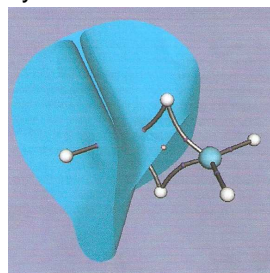
Kvantová chemická topologie (QCT) je už delší dobu uznávána jako nástroj umožňující vhléd do podstaty většiny chemických oblastí a vztahů, zejména kvantitativních vztahů mezi strukturou a aktivitou, van der Waalsových komplexů a řady dalších. Kvantová chemická topologie vychází z vektoru gradientu pole, svazku gradientů stop vazeb (GP, Gradient Paths) v trojrozměrném prostoru. Navazujeme na Poncovu charakteristiku topologie na straně 168. a na zmínku o kvantově topologických atomech a vazbách. GP je trajektorie nejprudšího nárůstu v 3D funkci, kterou je elektronová hustota ρ , její Laplacian $\nabla^2\rho$, nebo ELP (Effective core potential, v Hamiltoniánu). Vektor gradientu pole obsahuje kritické body (vzpomeneme si na teorii AIM), cp, a jsou čtyři typy cp v 3D prostoru. Další pojmy, se kterými pracuje kvantová topologie atomů a vazeb, jsou atomová jáma a snopek GP vycházejících „z nekonečna“ a končících v atomovém jádře.

Příklad mezer stop uvnitř povrchu. Gradienty stop (modře) jsou trasovány z kruhu kolem kritického bodu vazby, BCP. Míra elipticity naznačuje, že stopy nejsou rozmístěny pravidelně, jsou dále od povrchu. Uvedený kritický bod kruhu, RCP (zelený) zvýrazňuje nerovnoměrné rozložení stop. (Schéma navazuje na obrázek distribuce vektorového pole $\nabla\rho(r)$.)



Vizuální reprezentace atomů a molekul je řešena mnoha výzkumnými týmy: začínalo se trojrozměrnými modely z kuliček spojovaných tyčinkami, převáděnými do podoby flexibilních grafických zobrazení a těchto způsobů bylo využíváno hlavně pro znázorňování složitých (biologických) struktur a krystalických systémů. Molekulární simulace formy usnadňují a poskytují chemikům strukturní detaily rychlým zpracováním. Vlastnosti atomů získávají chemici třemi způsoby: parcelací prostorů orbitalů, parcelací Hamiltoniánu a parcelací elektronové hustoty. Z nich má největší šanci a nejčastější použití metoda založená na elektronových hustotách.

Ty jsou základem teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT. K dispozici je řada počítačových schémat. Už citovaná Popelierova skupina rozvíjí topologii elektronové hustoty jako východisko definice atomu a vazby a vytvořila programy, které spojují obrazy atomových tvarů s vlastnostmi atomů. Integrační algoritmus implementovaný v AIMPAC nazvaný PROAIM uvádí, který topologický atom leží v určitém bodu řešeného prostoru. Jen jako ukázkou kapacity programů jejich týmu převezmu vyobrazení tvaru molekuly:



Kvantově topologický atom boru v diboranu B_2H_6 . Jádro atomu boru (modré) a jádra atomů vodíku (bílá) jsou propojena stopami vazeb (šedé). Kritické body vazeb, bcp, jsou zvýrazněny nachovou barvou a kritické body kruhů (rcp) růžově. (Rafat, Devereux, Popelier, 2005.)

Kvantově chemická topologie si získala postavení metody umožňující chemický vhléd do mnoha různých a přitom rozdílných oblastí jako jsou chemie přechodných kovů a prvků hlavních skupin, biochemie, chemie reakcí na površích, vysoce rozlišující krystalografie a mineralogie, a také do řešení kvantitativních vztahů struktura-reaktivita, van der Waalsových komplexů, reakčních mechanismů a chemie radikálových reakcí – abychom vyjmenovali ty nejzajímavější. Podstatou kvantově chemické topologie je opět gradient vektorového pole, vějíř gradientových stop (GP, gradient paths) v 3D prostoru. GP je trajektorií nejprudšího stoupání v 3D funkci – elektronová hustota ρ , její Laplacian L nebo funkce elektronové lokalizace ELP (Effective core potential, v Hamiltoniánu).

U gradientu vektorového pole jsou popsány čtyři typy kritických bodů v 3-D prostoru. Zajímavé je spojení nad objemem topologického atomu, což je atomová jáma, spojující GP začínající v nekonečnu a končící u jádra. Také v této koncepci se setkáváme s kritickými body vazby, bcp. Ty jsou jedním ze dvou typů sedlových cp, nacházejících se mezi dvěma topologicky spojenými jádry. Spojení se účastní dvě GP začínající u bcp a v teorii AIM mají své označení – stopa vazby.

K dispozici je několik programů pro QTAIM, nejstarší PROAIM je částí souboru programů AIMPAC, pak IAS, integrace v PROAIM je základem dalších programů, např. FASTIN 10, také TOPXD, VALTOPO a WINPRO a najdete ještě další. (Popelier P., 2007). Původní AIM2000 (Biegler-König, Schönbohm, 2002) je průběžně doplňován a zdokonalován. Pro výpočty komplikovaných topologií může být vhodný program PROMOLDEN (Pendás, Luaña) a také OCTRE algoritmus, implementovaný v lokální verzi MORPHY, soustředěný na tvar atomových jam a Laplacian ρ . Nový

integrační algoritmus je založený na prostorovém síťování (rozkládání) topologických atomů: ty se parcelují do několika regionů jednoduchého tvaru, matematici je znají jako konečné prvky buď v 2D nebo v 3D prostorch.

Vypodobení kvantově topologických atomů a vazeb můžete nalézt především v publikacích Popeliera a kol. Ve sdělení (2005) popisují algoritmus pro vizualizaci atomů a vazeb v molekulách a van der Walsových komplexech, založenou na topologii elektronové hustoty. V teorii kvantově chemické topologie, o které se v jiných souvislostech zmiňují, jsou jednoduchým způsobem vyvozovány atomární vlastnosti (náboj, dipólový moment, elektronegativita, atomový objem ad.) od tvarů atomů. Publikovaný algoritmus ve spojení s grafickým programem MORPHY slouží jako snadně ovladatelný a efektivní řešitel i složitých meziatomárních povrchů velkých systémů včetně biomolekul.

Z publikace Popeliera ad. je převzato vyobrazení ferrocenového komplexu: Meziatomová plocha (IAS) na levé straně vybarvený šedě, atomy vodíku bílé. šedými plnými znázorňují černé přerušované spoje. kotouček, kritický bod kruhu (rcb) růžový kvantově topologického atomu a vazeb




obrázku je transparentní. Atom železa je jeho jádro modře; atomy uhlíku jsou žluté, Stopy kovalentních vazeb jsou zvýrazněny liniemi, stopy nekovalentních vazeb Kritický bod vazby (bcp) je červený a kritický bod klíčky je červený. Obrázek vám nabízí názorný náhled na obsah pojmů z Baderovy teorie AIM - bcp a rcp, se kterými jste se setkávali v předchozích tématech.

9.7 Nové metody a stále hlubší pronikání k podstatě analyzovaných jevů a procesů předpokládají postupné zpřesňování dosažených poznatků.

Soustředíme se na přínos topologické analýzy funkcí lokalizace elektronů pro klasifikaci chemických vazeb. O této problematice jste už hodně četli především na úrovni podkladů získaných fenomenologickými přístupy. Nabízí se možnost posoudit klasifikaci vazeb na základě topologické analýzy lokálních kvantově mechanických funkcí.

Silvi a Savin (1994) ve své studii ukázali, jak může být tento problém řešen využitím topologické analýzy lokálních kvantově chemických funkcí opřených o Pauliho vylučovací princip. Lokální maxima zmíněných funkcí definují lokalizační atraktory a ty jsou trojí: vazebné, nevazebné a core. Vazebné atraktory jsou mezi core atraktory (víme, že ty se týkají jader plus elektronů mimo valenční vrstvu) a charakterizují interakce uskutečňované sdílením elektronů. Počet vazebných atraktorů souvisí s multiplicitou vazeb. Právě prostorové uspořádání a lokalizace atraktorů je základem Silvim a Savinem rigorózně definované klasifikace vazeb. Prostorové uspořádání lokalizačních atraktorů je základem definované klasifikace vazeb na vysloveně kovalentní vs. iontových, samozřejmě na základě elektronových hustot. Diferenční topologická analýza lokálních skalárních funkcí je základem matematického řešení. Pro souvislou rozlišitelnou funkci $g(\mathbf{r})$ definovanou pro určitý bod v trojrozměrném prostoru (\mathbf{R}^3) definuje gradient \mathbf{X} vektorové pole. Definice teorie pole gradientového vektoru je ostatně úspěšně rozvíjena v rámci teorie dynamických systémů. Postup umožňuje identifikovat trajektorie, jejichž body odpovídající $t \rightarrow -\infty$ a $t \rightarrow \infty$ jsou α -nebo ω limitami. Množina ω -limit představuje množinu atraktorů dynamického systému. Jáma atraktoru je množinou bodů, jejichž atraktor představuje ω -limitu v souladu s Baderovou definicí chemické vazby založenou na elektronové hustotě $\rho(\mathbf{r})$. Silvi a Savin analyzovali dále identifikaci objektů spojených s těmito vazbami a usuzují, že topologický typ oblasti hustoty je spjatý s izopovrchy, které se mohou a nemusí s hustotou měnit. Změna topologického typu, k níž dochází při kritické hodnotě na počátku, představuje bifurkaci.

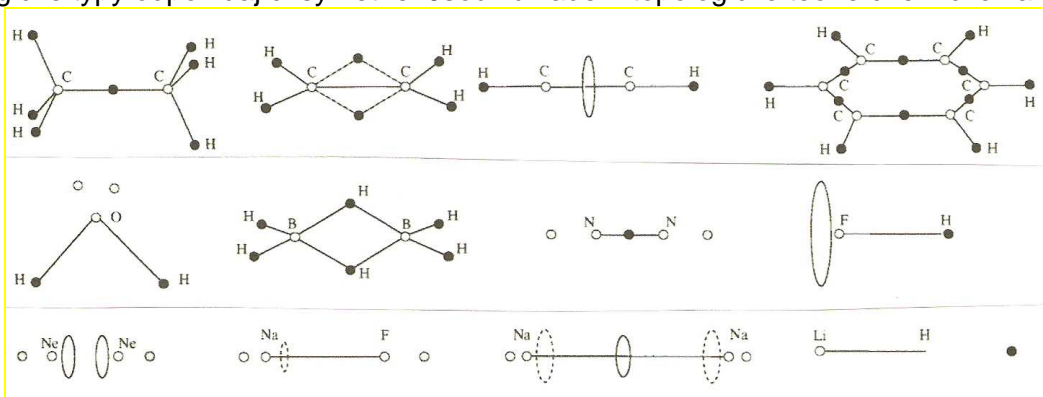
Pauliho princip, jak soudí jmenovaní autoři, nemusí být jediným důvodem souvislosti elektronové hustoty s vazbou. Teorie VSEPR jej považuje za podstatný moment. V dalších souvislostech, zejména na základě prací Artmanna, Lenard-Jonese, Stephense a Badera, se

ukázala užitečnost dalších lokalizačních funkcí. Alternativní interpretaci lokalizačních funkcí elektronů, $\eta(r)$, je možno vypočítat využitím lokální kinetické energie $K(r)$

$$K(r) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi^* \nabla_i^2 \Psi \, d\tau'$$

je-li ψ N-částicová vlnová funkce a je podstatné, že integrování jde přes souřadnice prostoru a spinu.

Pro dynamické systémy jsou typické nulrozměrné atraktory. I když je tato vlastnost uplatněna ve většině systémů, výjimky samozřejmě jsou známy. Integrál hustoty náboje přes jámy atraktoru udává počet elektronů příslušejících do této jámy. Prostorová symetrie atomů $SO(3)$ grupy a lineárních molekul ($C_{x,v}$ grupy) v souladu s Pauliho principem znamená, že příslušné atomové atraktory jsou buď bodové atraktory rozmístěné při jádru (tzv. atraktory K-vrstvy) nebo koncentrické stérické atraktory. Atraktor vnější sféry odpovídá valenční sféře. V lineárních molekulách se bodové atraktory nacházejí na meziatomové ose a kruhové atraktory jsou středovány na této ose. Bodové, kruhové a sférické atraktory jsou generické topologické typy odpovídající symetrie. Jsou základem topologické teorie chemické vazby.

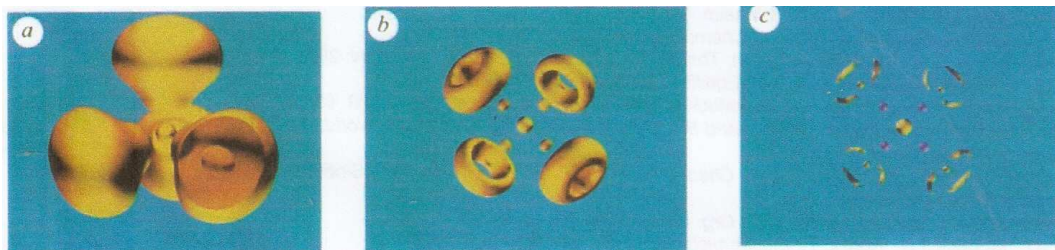


Atraktory vazeb v molekulách C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , H_2O , B_2H_6 , N_2 , HF , Ne_2 , NaF , Na_2 a LiH . Konvenční struktury jsou znázorněny nepřerušovanými liniemi spojujícími jádra. Například v grafu C_2H_6 jsou vazebné atraktory blízko protonům, v hydridech (LiH) jsou nejjisté, protože lokalizační funkce je hodnotou blízká 1, v oblasti směřující do nekonečna. C_2H_4 a B_2H_6 mají podobná zobrazení atraktorů (připomínají „banánovou“ reprezentaci dvojných vazeb v ethenu). Počet elektronů připadajících na bodový atraktor ležící v daném prvku symetrie je větší jak 2. Obráceně platí, že elektronová dvojice přispívá ke kruhovému atraktoru. Dále můžete nalézt podobnost grafů acetyleny a molekuly N_2 . Diagram Ne_2 odpovídá repulzním interakcím, mezijaderné separování se blíží 1 Å. (Silvi, Savin, 1994.)

Publikované výsledky byly vybrány ze stovky typických systémů, pro které byly počítány Hartreeovy-Fockovy vlnové funkce a ELF (Elektron localization function) a vizualizovaný aplikací software SciAn. Pro funkci ELF počítanou z HF a Kohnových-Shamových orbitalů platí

$$ELF = 1/[1+(D/D_0)^2]$$

a její hodnota je mezi 0 a 1 ; 1 odpovídá úplné lokalizaci. Následující obrázek ilustruje koncept oblasti lokalizace a znázorňuje usnadnění analýzy výkonnou grafikou:

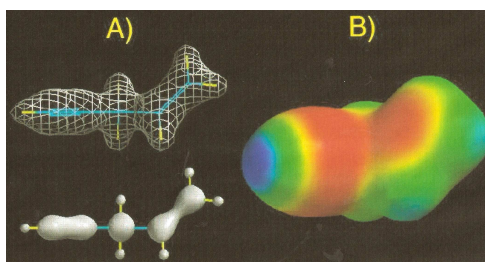


Oblasti lokalizace CF_4 . (a) až (c) Uvádějí redukci těchto lokalizačních oblastí. Pod $ELF = 0,37$ je jich šest, pět core a jedna valenční. Bifurkace u hodnoty $ELF = 0,37$ rozkládá oblast (a) do čtyř atomových sfér. Mapa $ELF = 0,75$ znázorňuje core uhlíku obdané čtyřmi valenčními oblastmi atomů fluoru. Vazebné atraktory způsobují vřutě ve směru k centru uhlíku. K další bifurkaci dochází při hodnotě $ELF = 0,78$: vede k atraktorům bcp a nevazebnému kruhovému atraktoru (bcp). Každý kruh je rozložen do tří nevazebných bodových atraktorů s $ELF = 0,883$. Vazebné atraktory při hodnotě $ELF = 0,879$ jsou uvedeny červenými sférami, protože vazebná izoplocha 0.885 zakapsluje core a nevazebné atraktory (c). (Silvi, Savin, 1994)

Je samozřejmé, že topologie elektronové hustoty určuje tvar atomů v molekulách. Topologii systémů udávají maxima elektronové hustoty v polohách při jádrech. Ta v sobě nese informaci o přirozené parcelaci molekulárního prostoru v jednojaderné separátní regiony, W , které známe jako Baderovy atomy v molekulách, aim . Plocha která udržuje atom v molekule odpovídá nulovému toku gradientu vektorového pole elektronové hustoty a splňuje podmínku $\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$ pro všechna r spadající do prostoru $S(\Omega)$; r je poloha vektoru, $n(r)$ je jednotkový vektor kolmý na $S(\Omega)$.

Tvar atomů uspořádaných v molekule dává tvar také tomuto vyššímu celku. Názorně si to můžeme ukázat na příkladu molekuly uhlovodíku pent-4-en-1-ynu, ve kterém jsou jednoduché, dvojně a trojně vazby. Pod A) je dole znázorněn povrch identifikačních bodů, jejichž elektronová hustota je větší (0,2 a.j.). Jsou zřetelné oblasti vysoké elektronové hustoty: jedna kolem každého atomového jádra, jedna obalující mezijadernou oblast C=C vazby, a jedna připadá na C≡C vazbu. Nejsou uvedeny mezijaderné oblasti C-C a C-H vazeb. Ze srovnání plyne, že násobné vazby jsou elektrony bohatší než jednoduché vazby. Vyobrazení je velice blízké záznamu chemického strukturního vzorce uváděné molekuly. V horní části poloviny obrázku pod A) síťovaný povrch identifikuje body s relativně vysokou elektronovou hustotou (0,08 a.j.). Povrch pokrývá všechny mezijaderné oblasti a odpovídá kovalentnímu charakteru všech zúčastněných vazeb.

V pravé části obrázku pod B) je připojena vybarvená mapa molekulárního elektrostatického potenciálu o povrchu izodenzity 0,002. Červeně je vyznačen nejvyšší potenciál – s vysokou hodnotou elektronů, modrý je nejvyšší potenciál (méně obsazený elektrony). Vazbě C=C odpovídají dvě elektrony obohacené oblasti, jedna nad rovniou jader, druhá (zakrytá) je pod ní. O vazbě C≡C vypovídá oblast elektrony bohatá, umístěná jako kruh kolem vazby CC. Z mapy se také dozvídáme, že atom vodíku na C_{sp} alkyne je mnohem chudší na elektrony než ostatní H atomy. Obraz je konzistentní s π -vazebnými modely a je v souladu s pořadím elektronegativit $sp^3 < sp^2 < sp$.



Naznačenou metodu topologické analýzy elektronových lokalizačních funkcí můžeme považovat za jeden z prvních kroků k vytvoření neempirického základu klasifikace chemických vazeb.