

10. K řešení podstatné výchozí stránky řešení chemických reakcí je navržena řada funkcí. Návazně je účelné probírat ty funkční, osvědčené, ověřené a srovnávat jejich výhody i omezení.

„Všichni vědci doufají, že dokáží svět popsat matematickými vztahy, předpovídat co by mohlo a mělo nastat, a třeba i běh dějů kontrolovat a řídit. Filozofové to však považují za nemístně ambiciózní představy. I oni chtějí světu porozumět, pochopit co je skryté pod povrchem věcí a procesů, ale problémy bytí, poznání a vědění a otázky hodnot řeší logicky.“ Napsal John Barth. To, co jste četli v předchozích tématech, vám napovídá, že „ambice“ fyziků a chemiků už nejsou přehnané, již se začínají naplňovat.

Náš svět jsou atomy, molekuly a elektrony v nich a mezi nimi – chemické vazby a jejich osudy při transformacích valenčních stavů atomů vystupujících jako reakční centra. Bader ve své teorii atomu v molekule, AIM, dal chemikům do rukou výkonné prostředky pro popis a racionalizaci takových základních koncepcí, jakými jsou chemická vazba, elektronová hustota, elektronegativita, polarizovatelnost a ostatní k nim přidružené, o kterých jste četli v předchozích tématech. Jeho teorií byla inspirována topologická analýza dalších funkcí, proponovaných kvantovými výpočty, a propracována do jednoduché interpretace funkce lokalizace elektronů, ELF. Pro mnohoelektronové systémy zavedl Kohn koncepci NEM, „nearsightedness of electronic matter“, a o to nám v této fázi analýzy jde, nahlédnout co nejbližší do existence, rozložení a pohybu elektronů, to v návaznosti na předchozí statě. Kohn vychází z významných idejí kterými jsou Paulingova chemická vazba, transferabilita (přenositelnost) a Yangův počítačový princip „rozděl a zvládni to“ (je to parabola na římské „divide et impera“).

10.1 Řešení lokalizace a pohybu valenčních elektronů v průběhu chemické reakce v intencích principu „rozděl a zvládni to“.

Whitehead (2002) uvádí svoji expansívní metodu přenositelného atomového ekvivalentu větou *„transferabilita vlastností atomů a funkčních skupin je koncept přímo vyplývající z chemie“*. Chemie je věda o otevřených subsystémech, které si v širokém rozsahu podržují svou identitu v různém molekulárním okolí.

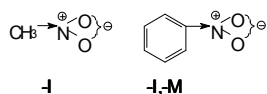
Transferabilita fyzikálních a chemických vlastností atomů a funkčních skupin je základní ideou pro rozvíjení chemie při systemizování té spousty chemických látek a pro kvalifikování jejich vlastností, tedy také reaktivity. Na koncepci transferability pracují všechny teoretické a kvantově chemické metodologie, od výpočtů termochemických parametrů (využitím aditivity funkčních skupin (Benson)) nebo vazebných schémat pro řešení molekulárních modelů termodynamických vlastností kapalných látek; s koncepcí transferability pracuje efektivní molekulová mechanika. Podmínkou funkčnosti matematického popisu atomu v molekule a VSA je také platnost **principu maximální transferability** (Schwarz 1975). Je dokázáno, že fragmenty molekul, funkční skupiny až po aim podržují své určité významné a charakteristické vlastnosti v různém molekulárním okolí.

Koncepce přenositelnosti a podobnosti jsou souvztažné: jsou-li dvě části molekul podobné, jsou přenositelné a obráceně. Matta (2001) považuje transferabilitu za kvantitativní vyjádření podobnosti. O principu **molekulární podobnosti (MS)** můžete číst v dalších tématech.

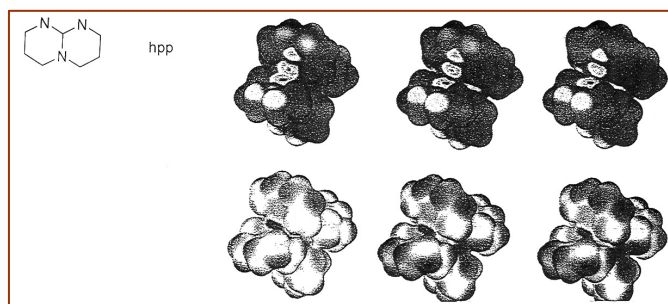
Přenositelnost funkčních skupin z jedné molekuly na druhou je dána přenositelností jejich elektronových hustot. Vizuální podobnost hustoty partie společně dvěma různým molekulám je vystižena přenositelností jejich vlastností. Ze známých vlastností substruktur vycházíme při predikcích jejich chování v jiných („nám ještě neznámých“) strukturách.

Chemik ví, že nitroskupina je vždy elektronakceptorní a že vnořena do kterékoliv struktury, si toto chování podrží.

Poznatek získaný třeba při rozboru chování nitromethanu jako referenčního systému přenášíme na nitroareny, a opodstatněně. Zde máme na mysli elektronové efekty NO₂ skupiny,



Jak „hmatatelnou“ podobu může mít porovnávání podobnosti izomerních ensemblů molekul v soudobé kvantové chemii, napovídá vyobrazení: Obal elektronové hustoty představuje molekulární formaci, a tak molekulové hustoty poskytují vhodný prostředek k analýze tvarů (podoby) molekul. O všem, o tvaru, vazebných poměrech, o konformačních situacích molekul se dozvídáme velice názorně především z elektronových hustot. Znázorněný molekulový elektrostatický potenciál $V(r)$ kolem molekul komplexů $M_2(hpp)_4$ je vypočítán z elektronové hustoty $\rho(r)$.



V reálu kopíruje „obálka“ elektronové hustoty aktuální formy molekul, a obráceně vypočítané a zjištěné elektronové hustoty usnadňují analýzu tvaru molekul. Z práce Ayerse (2005) je převzato vyobrazení orbitalových hustot HOMO komplexů $Cr_2(hpp)_4$, $Mo_2(hpp)_4$ a $W_2(hpp)_4$ (v nichž je přemosťujícím ligandem hpp, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido [1,2-a]-pyrimidin). Jsou vypočteny metodou DFT z hodnot $\rho(r)$ a všimněte si podobnosti těchto tří molekulárních útvarů. Na dolní půlce obrázku jsou jejich elektrostatické potenciály $V(r)$, vytvořené kolem molekul.

Teoretický základ transferability v metodologii fragmentace molekul na atomy v molekule tkví v tom, že lokalizování vlastností vyčleněných atomů a funkčních skupin můžeme vyjádřit opisem: je dáno dosahem „dohlédnutí“ jednoelektronové redukované matice hustoty $\Gamma^{(1)}$; maticových prvků mezi dvěma body prostoru ubývá poměrně rychle se vzdáleností mezi těmito body. Na úrovni Hartreeho-Fockova jednoduchého determinantu určuje $\Gamma^{(1)}$ matice hustot vyššího řádu a rovněž stavovou funkci. $\Gamma^{(1)}$ určuje všechny měřitelné vlastnosti a jejich hustoty v reálném prostoru včetně celkové energie a jejich složek. Důsledkem pak je, že vlastnosti energie a jiné závisí jen na jeho bezprostředním okolí a jsou zcela nezávislé na odloučených partiích molekuly. Dosah „dohlédnutí“ (Prodanova a Kohnova „Nearsightness“, str. 205) matice hustoty poskytuje fyzikální základ transferability funkčních skupin a atomů v molekulách.

Molekulární celek je rozčleněn, každý fragment se zbaví i atomů vodíku, jak to vyžaduje splnění charakterizace valenčního stavu atomů participujících na vazbách, aby se dospělo k množině molekulárních fragmentů s uzavřenými elektronovými slupkami. Pro každý fragment se spočítají SCF metodou zprůměrované vlastnosti. Jejich sumací se dospěje aproximací k vlastnostem celé molekuly. Přesnost dosažitelná naznačeným postupem je dána simultánní aditivitou vlastností a jejich transferabilitou z elektronového prostředí výchozí molekuly do odpovídajícího prostředí ve fragmentu.

Každá vlastnost Ω je reprezentována elektronovou hustotou $\rho(r)$, kterou můžeme označit za vlastnost „obalující“ reálný prostor; ta přisuzuje každému bodu r v reálném prostoru hodnotu vlastnosti, která vystihuje přibližnou interakci jednoho elektronu v r se všemi ostatními částicemi v molekule.

Příspěvek atomu A k molekulární vlastnosti Ω se získá integrací $\rho_A(r)$ přes objem jeho jámy,

$$\Omega(A) = \int_{A\rho} \rho_{\Omega}(r) dr$$

Víme, že všechny vlastnosti atomu v molekule, náboj, dipól a vyšší multipóly, energie, objem atd., všechny lze tedy získat z teoretických nebo experimentálních elektronových hustot. Promítnete-li si v duchu principy, o které opíráme svá řešení chemických úloh, nepochybně těmi významnými a užitečnými to budou princip transferability, podobnosti a

aditivity: správnost téze, že atomy a funkční skupiny si podrží své charakteristické vlastnosti v různém molekulárním prostředí, je potvrzována na každém kroku.

V matematickém popisu aim (Ayers) je řešena kvantifikace **maximální transferability** (MT) definováním vzdálenosti mezi dvěma elektronovými hustotami

$$d_1(\rho_A^{\text{ref}}; \rho_A^M), \text{ která má být co nejmenší,}$$

$$d_1(\rho_A^{\text{ref}}; \rho_A^M) \equiv \|\rho_A^M(r) - \rho_A^{\text{ref}}(r)\|_1 \equiv \int |\rho_A^M(r) - \rho_A^{\text{ref}}(r)| dr$$

Intuitivně předpokládáme, že má-li být rozdíl vlastností $|Q_i[\rho_A^{\text{ref}}(r)] - Q_i[\rho_A^M(r)]|$ co nejmenší, musí být $d_1(\rho_A^{\text{ref}}; \rho_A^M)$ co nejmenší. Bylo dokázáno, že vlastnosti aim jsou v molekulárních systémech přenositelné.

Dynamická analýza ρ při modelování aktivních center enzymů využívá informací o tvarech těsně blízkých potenciálním substrátům. V krystalografii a při sestřování *ab initio* matic ρ makromolekul využívá aproximovaných konformací makromolekul modifikovanými ρ , těsně blízkých konformacím z databáze.

Funkční skupiny, vyvozované kombinacemi aim, jsou, víme, přenosné mezi podobnými strukturami v mezích experimentálních chyb, ovšem absolutní transferabilitu vlastností nelze očekávat. O přibližování se k získávání numerických informací o stupni přenositelnosti atomů a skupin můžete nalézt zprávy v řadě studií. Ty, které jsou zajímavé, si uvedeme.

Metody založené na fragmentaci molekul předpokládají spolu s transferabilitou také **aditivitu** vlastností: vlastnosti substruktur (atomů, skupin) se musejí skládat až do dosažení vlastností celku (Benson 1995),

$$\langle \Omega \rangle = \sum_A \Omega(A)$$

$\langle \Omega \rangle$ je očekávaná molekulární hodnota operátoru, $\Omega(A)$ je přibližná hodnota vlastnosti Ω atomu A a sumace se provádí nad všemi atomy v molekule. Při výpočtu $\Omega(A)$ se prostor molekuly parceluje na atomy oddělené jámami napojené na povrchy s lokálním nulovým tokem v gradientovém vektorovém poli elektronové hustoty $\rho(r)$

$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0$ pro všechna r na povrchu; $n(r)$ je vektor normalizovaný k povrchu systému.

Je uznávaný názor, že aditivita je fyzikálním důsledkem exhaustivní parcelace reálného prostoru na nepřekrývající se atomy. A dodáme ještě Bensonovu hierarchii úrovní aproximace: první je atomová aditivita (je matematickým vyjádřením hmotnostní rovnováhy v systému), druhá je aditivita vazeb, na třetí etáži je aditivita skupin (GA). Vstupní předpoklad GA metod totiž sleduje prvotní aspekt, že termodynamické vlastnosti chemických systémů lze parcelovat do množiny příspěvků, které jsou spjaty s malým počtem substruktur.

V pracech řešících v intencích DFT fragmentaci molekul a skládání molekulárních celků z fragmentů najdeme několik schémat aditivity pro chemický elektronový potenciál a tvrdost. Např.

Sandersonovo schéma aditivity (1982) vychází z jeho principu vyrovnání elektronegativity; elektronegativita molekuly je dána geometrickým průměrem elektronegativit izolovaných atomů nebo fragmentů vytržených z molekulárních celků: $\mu_n^s = -(\prod_i^n \mu_i)^{1/n}$; μ_i je chemický potenciál fragmentu; pro tvrdost je pak η fragmentu $\eta_n^s = (\mu_n^s/n) \sum(\eta_i/\mu_i)$.

Chemický potenciál je funkcí počtu atomů N a funkcionálu vnějšího potenciálu $v(r)$, $\mu = (\partial E/\partial N)_{v(r)}$ (23), a tak Toro-Labbé navrhl nové schéma (2002) $F_n^0 = \int (\partial_n^s / \partial v)_N dr \approx (\mu_n^s/n) \sum_i^n (f_i/\mu_i)$, v němž F_n^0 je bezrozměrná veličina, ve které jsou obsaženy reaktivity fragmentů funkcionálu funkcemi f_i .

Ghoshovo schéma aditivity pro tvrdost (1985) vyjadřuje globální tvrdost jako reciprokou globální měkkost počítanou z lokálních měkkostí fragmentů: $1/\eta_n^s = 1/n \sum_1^n 1/\eta_j$

Tvrdost lze počítat také podle schematu Datty (2003) $\eta_n^s = (\prod_i^n \eta_i)^{1/2}$

(Výpočty byly provedeny např. na úrovni RHF se standardní bazí 6-311G* (v souboru Gaussian 98).)

Na straně 168. byla uvedena analýza a vizualizace molekulárních elektrostatických potenciálů, MESP (MEP), která je v chemii široce využívána. Molekulární elektrostatický

potenciál je reprezentován také **přenositelnými ekvivalenty atomů, TAE** (Transferable Atom Equivalents), které vycházejí z integrovaných momentů atomových multipólů spjatých s každým typem TAE. Rozložení elektrostatických potenciálů na molekulárním povrchu je porovnáváno s analytickými *ab initio* výpočty a s empiricky získanými (Gasteiger) modely parciálních nábojů, například na peptidech. Molekulární elektrostatické potenciálové pole vytvářené metodou TAE vystihuje rovněž konformační změny molekul a popisuje dobře také intermolekulární interakce dlouhého dosahu (van der Waalsova typu apod.). Různé implementace TAE mají využití v molekulární mechanice. (Whitehead, Breneman, Sukumar a Ryan 2003). Politzer uvedl do výpočetní chemie metodu modelování QSAR/QSPR mnoha pozorovatelných a deskriptorů pro modelování ADME (Adjustable Density Matrix for Electrons), avšak metoda TAE je zejména pro mnohaatomové systémy (léčiva, peptidy, nanochemii) výhodnější.

Pro rekonstrukce TAE je zaveden program RECON.

Už dvakrát jste mohli číst v předchozích statích termín koncepce dohlédnutí elektronů v mnohoatomových systémech, „nearsightedness“. V Kohnově pojetí jde o popis skutečnosti, že pro fixní chemický potenciál závisejí lokální elektronové vlastnosti jako (a hlavně) hustota $\rho(r)$ významně na efektivním externím potenciálu pouze pro blízké body. Paulingova koncepce chemické vazby je stále dobrou aproximací, vlastnosti vazby závisejí pouze na relativním postavení vázaných atomů a na jejich okolí. Po celá desetiletí byla empirickým a počítačovým fenoménem; Prodan a Kohn (2005) uskutečnili jeho vyústění ve vlastnost, kterou nazvali NEM (nearsightedness of electronic matter) a která vychází z koncepce teorie DFT, chemického potenciálu a dominantní úlohu v ní má vnější potenciál. Vyústuje v experimentální základnu transferability a ta (cituji Prodana a Kohna) „je determinována známou chemií funkčních skupin, které ve spojení s pozorovatelnými vlastnostmi elektronové hustoty umožňují formulování fyziky otevřených systémů – kvantovou teorii atomů v molekulách, QTAIM“. Ještě dva poznatky stojí za uvedení: Z informací získaných experimentální chemií lze vyvodit, že chemická transferabilita se prostírá od pozorování vlastností charakteristických pro danou skupinu (substrukturu, fragment) až po ni samu. A ten druhý v novém teorému vycházejícím z elektronové hustoty konstatuje shodu experimentu s teorií: elektronová hustota atomu v molekule nebo krystalu podmiňuje její aditivní příspěvek ke všem vlastnostem systému jako celku.

Shrnutí: • Prodanův a Kohnův (PK) princip dohlédnutí elektronů může být aplikován v DFT k osvětlení povahy transferability.

- Vhled do funkčních derivátů může být užitečný pro formální studie funkcionalů elektronové hustoty.
- „Dohlédnutelnými“ kvantitami jsou funkce energie, tvrdosti, měkkosti a dielektrická funkce v konstantě $-\mu$.
- Není podchytitelný příspěvek vztahující se na přenos elektronů (*ET*).
- Nelokální podíl funkcionalu výměny – korelace je úzce vázán na Fukuiho funkci.
- Pro každý bod v prostoru, r_0 o poloměru $R(r_0, \Delta\rho)$ neovlivněný žádnou změnou vnějšího potenciálu, která je vzdálenější než R jednotek od r_0 , je vyvolána změna elektronové hustoty u r_0 větší než $\Delta\rho$. Ke změně musí dojít při konstantním chemickém potenciálu. Teorém neplatí pro změny při konstantním počtu elektronů N .

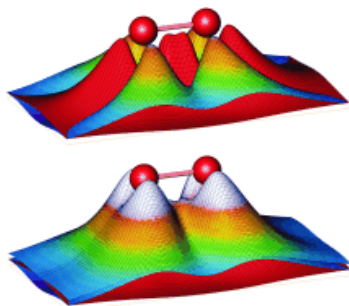
Protože elektronová hustota je hlavní nositelkou informace o DFT a QTAIM, a protože HK teorém určuje energii uzavřeného systému, a hustota určuje energii otevřeného systému, elektronová hustota ρ představuje most mezi těmito dvěma přístupy.

Novou verzi klasického Hellmannova-Feynmanova teorému nabídl chemikům Carfi (2010) ve své myšlence, která byla inspirována Bohmovou představou o významu topologie pro kvantovou mechaniku. Carfi se soustředil na kontinuitu pozorovatelných faktorů (dále jen pozorovatelných jako substantiva) v Hilbertových prostorech s tím, že cílená topologie je v podstatě kompatibilní s lineární strukturou prostoru následných pozorovatelných a posuzováno z praktického hlediska je to

jedna z nejsnáze řešitelných topologií. Autor dodává, že tento základní teorém kvantové mechaniky v jím navržené podobě je provázán se dvěma úhelnými kameny funkcionální analýzy – s Banachovým-Steinhausovým teorémem a Blairovým teorémem. (Práce je uvedena vysvětlením fyzikálního základu Carriho ideje a jejím matematickým řešením.)

10.2 Každá věc má mnoho stránek a k podchycení jejich mnohosti je zapotřebí mnoha modelů.

K analýze vazebné situace v molekule a krystalické látce v reálném prostoru jsou využívány různé deskriptory. Ty jsou funkcemi nebo funkcionály mnohoelektronové vlnové funkce získané kvantově mechanickými výpočty. Populární je **elektronová lokalizační funkce ELF**. Původní formulace ELF je založena na zakřivení pravděpodobnosti sféricky zprůměrované hustoty elektronového páru, ovšem jeho hustota není dostupná výpočty funkcionálu hustoty, proto zavedl Savin se spolupracovníky (1995) alternativní definici (ELF-S) vycházející z Pauliho hustoty kinetické energie neinteragujících elektronů, tedy z Kohnových-Shamových (KS) orbitalů. Zdokonalení se dosáhlo zavedením vztahu k uniformnímu elektronovému plynu. Určitou slabinou konceptu ELF bylo s počátku objasnění jeho fyzikálního obsahu. Postupně bylo možno definovat míru lokalizovatelnosti, uvedenou jako **indikátor lokalizovatelnosti elektronů ELI** (Electron Localizability Indicator), založený na funkcionálu hustoty spinového páru. Vypovídá o korelaci jejich pohybů. V aproximaci Hartreeho a Focka (HF) může být ELI dána do vztahu s ELF (Kohout, Frank, Wagner; Bezugly, Wielgus ad., 2006 -2010).



Indikátor rozkladu elektronové lokalizovatelnosti (ELI) v aditivní příspěvky orbitalů představuje nový nástroj pro analýzu fyzikálně-chemických mechanismů, které představují topologické znaky ELI v molekule nebo v tuhé látce na jedno- či mnohorozměrné úrovni teorie. Na obrázku jsou separátní σ a π a kombinované $\sigma\pi$ příspěvky parametru F. Jde o novou interpretaci tradiční funkce lokalizace ELF v souboru ELI. Navržený přístup lze uplatnit při výpočtech molekul a krystalických látek a jeho výhodnost doložili autoři na atomu argonu, homonukleárních dimerech N_2 a F_2 , nenasycených uhlovodících C_2H_4 a C_6H_6 i na molekulách obsahujících přechodné kovy Sc^{2+} a TiF_4 .

Původní funkci lokalizace elektronů, ELF, navrhli Becke a Edgecombe (1990) v intencích Kohnovy-Shamovy teorie. Je úspěšně využívána k vizualizaci struktury atomových obalů, distribuci vazby a volných elektronových párů v molekulách, ke klasifikaci a rozlišení jednoduchých a násobných vazeb, a k monitorování změn v rozložení elektronů během procesů vzniku a zániku vazeb. Funkce ELF je interpretována jako neaditivní (meziorbitalová) Fischerova míra informace obsažené v rozložení elektronových hustot.

Ke stanovení lokalizační funkce elektronů ELF na základě elektronové hustoty a její první a druhé derivace slouží hustota kinetické energie a získaná modifikovaná funkce splňuje všechny znaky charakteristické pro spárování elektronů. Přesné elektronové hustoty se získávají z RTG dat difrakčních měření. ELF jako prostředek ilustrující teorii vazby je charakterizována prostorovou lokalizací elektronového páru v atomech, molekulách a krystalických systémech, odvislou od pravděpodobnosti nalezení elektronu v sousedství jiného elektronu se stejným spinem a s tím spojenou funkcí Fermiho díry (Tsirelson, Stash 2001). Ta přímo vystihuje vliv Pauliho výměnné repulze elektronů s paralelními spiny. Rozvinováním funkcí Taylorovou řadou se dospěje ke kladné funkci hustoty kinetické energie elektronů

$$D_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i \nabla \varphi_i(\mathbf{r}) \nabla \varphi_i(\mathbf{r}) - (1/4) |\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|^2 / \rho_{\sigma}(\mathbf{r}),$$

jsou-li $\varphi_i(\mathbf{r})$ Hartreeho-Fockovy orbitaly, $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ hustota σ -elektronů spinů v řešeném systému. Čím menší je

pravděpodobnost párování paralelních spinů, tím větší je lokalizace referenčního elektronu. Je to proto, že D_{σ} je nízká v oblastech s vysokou lokalizací elektronových párů.

D je malé v oblastech prostoru, v nichž se nacházejí elektrony. Arbitrárně je pro míru lokalizace udanou D zavedeno srovnání s korespondentní hodnotou pro analogický elektronový plyn s hustotou spinu $D_{\sigma}^0(\mathbf{r})$. Poměr χ_{σ} těchto hodnot je bezrozměrný index lokalizace. V konečném kroku je ELF definována v termeh χ_{σ} mapováním jejich hodnot do rozmezí $0 \leq \text{ELF} \leq 1$ vztahem

$$\text{ELF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \chi_{\sigma}^2(\mathbf{r})}$$

ELF = 1 odpovídá úplné lokalizaci, ELF = 1/2 je výrazem pro plyn.

(Becke a Edgecombe původně zavedli bezrozměrnou skalární funkci ELF $\eta = [1 + (D_r / D_{r,0})^2]^{-1/2}$.)

Ayers (1994) navrhl výpočty míry lokalizace elektronů, které spojují Beckeho a Edgecombeho řešení s Laplacianem elektronové hustoty. Skalární pole nabízejí intuitivní obraz chemické vazby. Funkce ELF je ceným prostředkem pro interpretaci širokého okruhu vazebných situací. Diskriminace mezi vyšší nebo sníženou (de)lokalizací elektronů v cyklických π -konjugovaných systémech je důležitá pro ELF. Steinmann, Mo a Cormiboef (2011) se spolupracovníky zavedli k rozlišení lokálních vlastností silně a slabě π -(de)lokalizovaných modelových systémů indikátor lokalizovatelnosti elektronů ELI-D a lokalizovaný orbitální lokátor LOL. (Ten například odlišuje jednoznačně anuleny s $4n/4n+2$ π -elektrony od jejich anorganických analog nebo deriváty hyperkonjugovaných cyklopentadienů.) Funkce LOL_{π} může sloužit také ke zpřesnění intuitivního obrazu π -vazby.

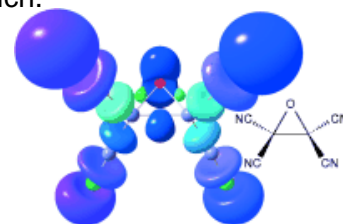
K dosud navrženým a používaným škálám aromaticity přispěli topologickou analýzou funkce lokalizace elektronů ELF v odvozených příspěvcích σ a π Santos, Andres, Aizman a Fuentealba (2005) v hodnotách bifurkace, které testovali jak na aromatických, tak také na antiaromatických sloučeninách. Stupnice aromaticity je založena na hodnotách příspěvků ELF_{σ} a ELF_{π} a autoři ji testovali na sériích standardních arenů i na antiaromatickém systému.

Jako další indikátor lokalizace elektronů navrhla Navarrete-López, Garza a Vargas (2008) Kohnovu-Shamovu (KS) **kinetickou hustotu energie** (KDE): vychází z lokálního elektrostatického potenciálu (ALEP) a lokální ionizační energie (ALIE). Rovnicemi vyjádřenou elektronovou slupku atomárních systémů, danou aplikací KS-KDE, dospěli ke třem příspěvkům: jsou jimi orbitální, Coulombická a výměnná korelace. Řešení pro systémy s otevřenou i úplnou slupkou dochází k maximům daným Coulombickým příspěvkem, a k minimům při orbitálním příspěvku KS-KDE. Výsledky autoři porovnávali s jinými indikátory (ALEP, ALIE) a s funkcí radiální distribuce. Funkce ALEP a ALIE, konstruované na jiném základu, jsou obsaženy v KS-KDE indikátoru.

V kvantové chemii je ELF mírou pravděpodobnosti nalezení elektronu v okolním prostoru referenčního elektronu v místě daného bodu r s týmž spinem. Z fyzikálního hlediska jde o míru rozsahu prostorového umístění referenčního elektronu a mapování pravděpodobnosti elektronového páru v systémech s mnoha elektrony.

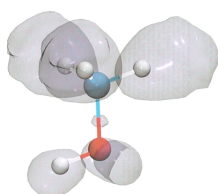
Chemikovi je funkce ELF sympatická také proto, že exaktně zpracovává jeho intuitivní předpoklady o lokalizaci elektronů ve studovaných systémech. ELF odlišuje core a valenční elektrony a rozlišuje kovalentní vazby a volné elektronové dvojice, takže někde se píše o ELF jako prostředku „věrné vizualizace metody VSEPR v akci“. Funkce elektronové hustoty je invariantní vzhledem k transformacím valenčních elektronů při reakcích.

Možnosti využití rtg. difrakce k určení lokalizace elektronových párů ELF v molekule a jejich dovedení k vizualizaci demonstrovali Grabowski, Jayatilaka, Mebs a Luger (2010) na sérii epoxidů, u kterých kvantifikovali napětí kruhů a efekty substituentů. Porovnání s experimentálními analýzami včetně elektronových hustot ukázala výhody jejich nové metody.



Složitosti řešení problému změn elektronové hustoty při chemických reakcích odpovídá, jak si ukazujeme v předchozích statích, zavádění různých deskriptorů pro analýzu vazebných situací v molekulách v reálném prostoru.

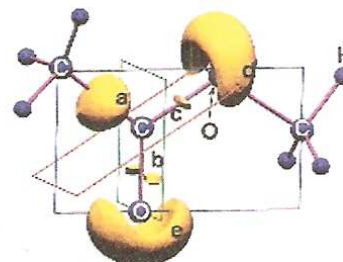
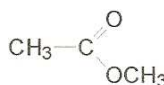
Chemická vazba je posuzována z různých hledisek, především jak ji řeší fyzika a jak chemie. Hodnocení je optimální, je-li komplexní. Prvotním hlediskem je samozřejmě záměr či potřeba konkrétní aplikace výstupů. V tom spočívají difference v pohledu na vznik a existenci chemické vazby. Koncepce chemické vazby v současné podobě maže meze mezi strategiemi fyziků, chemiků i teoretiků jiných oborů a můžete v ní nacházet mezioborovou kooperaci a snahy o standardizaci řešení a o společný jazyk. Zásadní příspěvek k rozvoji této fáze sjednocování musíme hledat v běžném využívání počítačů a aplikacích počítačové vědy, informatiky a informačních technologií. Zde můžeme vystopovat genezi nového řešení základních otázek vztahujících se k chemické vazbě ve funkci lokalizace elektronů, ELF; její předností je schopnost řešení prakticky všech tříd chemických sloučenin, od malých molekul k biomolekulám s přesahem do nanotechnologií. Kvalifikaci metod ELF silně podtrhuje využívání názorného grafického jazyka.



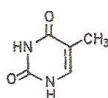
Příklady:

Model ELF methanolu CH_3OH nepotřebuje komentář. (Sakong, 2012)

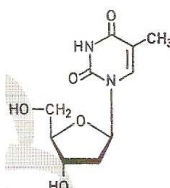
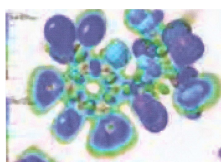
Máme-li na mysli ELF malých molekul, můžete v literatuře nalézt spoustu příkladů; zvolil jsem trojrozměrnou reprezentaci izopovrchu methyl-acetátu z publikace Savina ad. (1997). Model molekuly je doplněn sekci odpovídající rovině elektronové hustoty jedné substruktury:



Využití funkce lokalizace elektronů ELF a jejích modifikací k řešení vazebných poměrů v biomolekulách je rovněž rozsáhlé. Tak třeba rozložení elektronové hustoty nukleosidu thymidinu bylo získáno klasickým postupem modifikovaného multipólu z řady dat nasbíraných měření rtg. s vysokým rozlišením. Autoři (Hübschle, Ditrich, Grabowski, Messerschmidt a Luger, 2008) srovnávali různé metody užívané k ověření vlastností topologických vazeb a atomů a dospěli k závěru, že aplikace modelu fitování vlnové funkce spolu s ELF získané z experimentálních rentgenografických měření umožňují grafickou reprezentaci a topologickou analýzu molekuly. Populace jam ELF odvodili z experimentů a elektronové populace v disynaptických valenčních jamách byly dány úspěšně do kvantitativních vztahů k řádům vazeb.



thymin (Thy)



thymidin (dT)

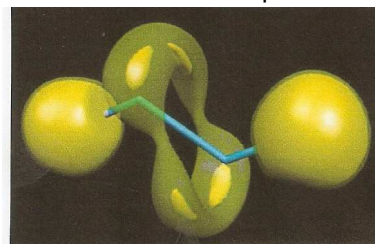
Pro využití metody ELF při nepřesnostech experimentálních dat metody založené na stanovení modelu náboj-hustota byl aplikován postup fitování vlnové funkce s následným využitím funkce ELF s experimentálními X-daty. Populace jam ELF byly odvozeny z experimentu a byla zjištěna dobrá korelovatelnost elektronové populace ve vazebných jamách s řády vazeb.

Rozložení elektronové hustoty nukleosidu thymidinu bylo získáno klasickým postupem modifikovaného multipólu z řady dat nasbíraných měření rtg. s vysokým rozlišením. Autoři (Hübschle, Ditrich, Grabowski, Messerschmidt a Luger, 2008) srovnávali různé metody užívané k ověření vlastností topologických vazeb a atomů a dospěli k závěru, že aplikace modelu fitování vlnové funkce spolu s ELF získané z experimentálních rentgenografických měření umožňují grafickou

reprezentaci a topologickou analýzu molekuly. Populace jam ELF odvodili z experimentů a elektronové populace v disynaptických valenčních jamách byly dány úspěšně do kvantitativních vztahů k řádům vazeb.

Možnosti využití studií ELF doplním ještě odkazem na výpočty úlohy tvrdých a měkkých kationtů kovů ve velkých biologických systémech na straně 180 (de Courcy, Pedersen ad., 2010).

Lewisova koncepce sdílených elektronových párů nepochybně hraje v chemii podstatnou roli. Nesnáze jsou ve snaze dospět ke spojitosti mezi vysokou dimenzionalitou kvantové mechaniky (ve vlnové funkci $|\Psi|^2$ a trojrozměrným prostorem molekulárních struktur. Ze způsobů, jak to lze řešit, uvádějí Scemama, Caffarel a Savin (2006) například využití jiných třírozměrných funkcí v lokalizovaných orbitalech, elektronové lokalizační funkce ELF nebo rozkladu aplikovaném v populační analýze, a sami zavádějí využití variační kvantové metody Monte Carlo (VCM), operující přímo s funkcí $|\Psi|^2$. Ta kontroluje přímo prostorové rozložení elektronů. Kvantová mechanika požaduje nelokalizované páry, umožňující definovat oblasti s možností překryvu. Metoda navržená a odzkoušená na jednodušších molekulách uvedenými autory řeší pravděpodobnost nalezení daného počtu elektronových párů s opačnými spiny, v některých případech shodnými s oblastmi jam ELF nebo oblastmi lokalizace orbitalů.



Jou znázorněny izopovrchy funkce ELF trans-struktury Si₂H₂. Izopovrch ELF = 0,88 je vybarven transparentní žlutou barvou a izopovrch ELF = 0,94 sytě žlutou: reprezentuje polohy maxim.

Ke zopakování:

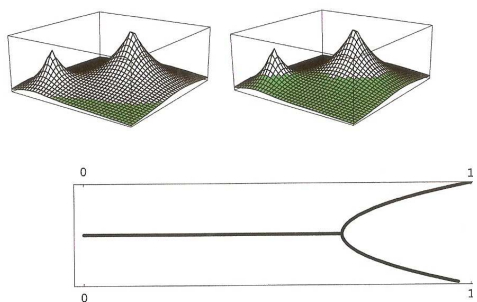
V kvantové chemii představuje funkce lokalizace elektronů ELF míru pravděpodobnosti nalezení elektronu v nejbližším okolí prostoru referenčního elektronu, umístěného v daném bodu a se stejným spinem. Z fyzikálního pohledu vytyčuje ELF rozsah prostorového umístění referenčního elektronu a poskytuje metodu pravděpodobnosti mapování elektronového páru v mnohoelektronových systémech. Pro chemii je ELF výhodným způsobem analýzy lokalizace elektronu, shodným s intuitivním pojetím elektronové hustoty, kovalentní vazby a iontových párů. Je také invariantní z hlediska transformací molekulových orbitalů.

Jádrem koncepce ELI, indikátoru lokalizovatelnosti elektronu, je separace celého prostoru v konečný počet regionů, z nichž každý obsahuje stejné a fixní množství náboje σ spinu. Na úrovni HF indikátor ELI a funkce ELF_{Be} a ELF_S jsou vyjádřeny stejnou rovnicí. ELF_S je funkcí elektronové hustoty, ELF_{Be} a ELI jsou založeny na hustotě elektronového páru.

Počítačové programy pro ELF databáze od Noury, Krokidis, Fuster, Silvi obsahují algoritmy pro generování 3 D sítí ELF, poskytují data o bodech jam a provádějí integraci jednoelektronové hustoty a dvojice funkcí nad jámami. (Computers & Chemistry 1999). K nalezení je řada dalších programových systémů pro operace s ELF.

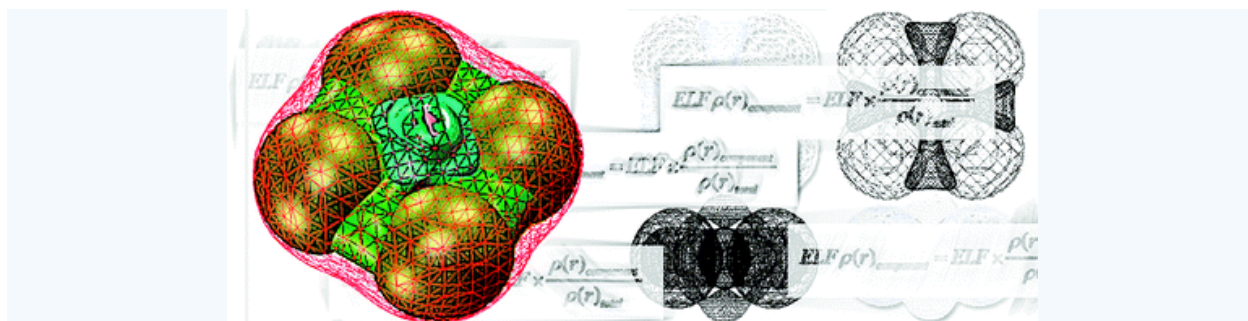
Koncepce ELF je považována za solidní základ interdisciplinární součinnosti nejen v samotné chemii, ale i v příbuzných vědních oborech. Ve věku stálého zdokonalování počítačové techniky a počítačové vědy má ELF tu pravou kvalifikaci pro popis chemických vazeb prakticky všech chemických systémů: molekul spadajících do oktetové chemie, hypervalentních molekul, molekul s násobnými vazbami i bioorganických molekul, klastrů a supramolekulárních systémů. Její už zmíněnou nedocenitelnou předností je využívání názorného grafického jazyka.

Korelace mezi ELF a chemickou vazbou je topologická, ne energetická. Dá se říct, že ELF reprezentuje organizaci chemické vazby v prostoru. Pojmenování „funkce lokalizace elektronů“ naznačuje vztah k fyzikálním koncepcím lokalizovaných a delokalizovaných elektronů (vzpomeneme si na náčrty orbitalů). Absolutní hodnota parametru η v kritických bodech není rozhodující, analyzována je topologie a chemická informace může být získána z atraktorů ELF, do nichž patří ostatní topologické prvky. Účelným způsobem charakterizování parametru $\rho(r)$ chemické vazby ve sloučenině je **bifurkační diagram**, také diagram interkonekce jam. Atraktory mohou být přiřazeny k vazbám, volným elektronovým párům, atomovým slupkám a k dalším účastníkům chemických vazeb.



Bifurkační diagram

Přiřazení je to empirické, kontrolní parametr (tím je struktura molekuly) může a nemusí být signifikantní. Typ informace obou diagramů je podobný, liší se pouze množstvím poskytované informace: bifurkační diagram je vnořen do korespondentního diagramu interkonekce jam. Bifurkační diagram v 3-D grafice znázorňuje hodnoty nejvyššího sedlového bodu každé jámy. Graficky mohou být tyto hodnoty určeny z bifurkačních bodů redukovatelných lokalizačních oblastí.



Zobrazení lokalizovaných a delokalizovaných vazeb získaných aplikací adaptivní parcelace hustoty poskytuje kvalitativní popis elektronové struktury, ovšem bez kvantitativní informace. Deskriptory jako ELF obsahují kvantitativní charakteristiky vazby a mohou být využity spolu s váženou ELFp pro náboj-hustotu k charakterizaci lokalizovaných a nelokalizovaných vazeb v různých systémech. Parametr ELFp poskytuje detailnější popis než standardní ELF zejména pro analýzu vazeb v aromatických, konfliktních aromatických a antiaromatických molekulách. K výpočtům ELFp slouží kanonické molekulové orbitály a lokalizované mnohocentrové dvouelektronové vazby ($nc-2e$). (Zubarev, Domin, Lester 2010).

Funkce lokalizace elektronů ELF je v poslední době oblíbeným a rozšířeným nástrojem umožňujícím porozumění speciálním charakteristikám chemických vazeb. V chemické interpretaci představuje ELF indikátor regionů v prostoru, v němž lze nejpravděpodobněji nalézt lokalizovaný elektronový pár. Při aplikaci metody ELF ke studiu delokalizace aromatických systémů se ukázalo, že analýza celkové ELF nedává jasnou informaci o aromaticitě, proto byly zavedeny parametry separující σ a π složky. Několik škol se zabývalo vypracováním kvantitativní stupnice aromaticity a ta byla ve shodě s ostatními zavedenými metodologiemi ($\eta(ZP)$, REPE, RE, I_A , $\eta(B)$, CDF ad.)

Aplikací topologické analýzy ELF na delokalizované vazby se zabývali mj. Savin, Silvi a Colonna (1994). O jaké molekulární systémy jde, víte: allylový kation, *trans*-buta-1,3-dien, benzen a většinu arenů i heteroarenů. Při srovnání s nekonjugovanými systémy (ethenem, propenem) topologická analýza ukázala, že valenční atraktory gradientového pole ELF lze klasifikovat na základě jejich synaptického pořadí (spojením s atraktory core). Vypočtené populace jam (N) při integrované hustotě nad jámami atraktorů a jejich standardní odchylky σ vedly autory k závěru, že populace jam a jejich relativní fluktuace definované jako $\lambda = \sigma(2)/(N)$ jsou těmi citlivými kritérii delokalizace v posuzovaných systémech. Pro dokonale lokalizované vazby C–C a izolované C=C je hodnota λ blízká 0,4, u delokalizovaných vazeb roste její hodnota k 0,5. Další kritérium delokalizace je možno hledat

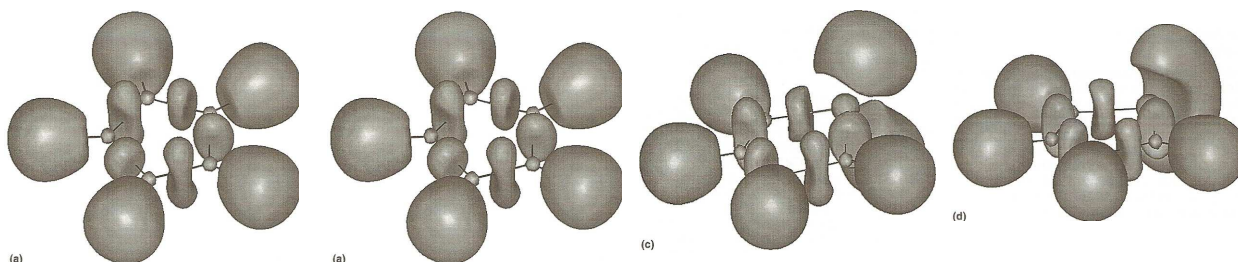
v posloupnosti jam, která je definována na základě redukce oblastí lokalizace. Je také zajímavé, že pro řadu systémů nedochází k delokalizaci pouze u disynaptických jam atraktorů C,C , ale také u sousedních disynaptických atraktorů jam při protonaci.

Ještě k aplikaci topologické analýzy ELF na aromatickou elektrofilní substituci:

Vlivy substituentů na aromatické jádro při elektrofilní aromatické substituci jsme si zmínili v souvislosti s teorií HSAB (str.193), pro kterou je podstatná znalost hustoty elektronů v jednotlivých polohách kruhu a samozřejmě také funkce lokalizace elektronů ELF. Ta, jak víme, předpokládá parcelaci molekulárního povrchu na jámy atraktorů, které mají jasný chemický význam. Pořadí jam je dáno bifurkací oblastí lokalizace. Pro π -donorní substituenty (HO, H₂N, F, Ph, Cl,..) je aromatická partie nejprve otevřena v těsné blízkosti substituovaného atomu uhlíku a až poté v sousedství *meta*-atomu uhlíku. Pro substituenty EWG (CN, CHO, NO₂, CF₃, CCl₃) je otevřena nejprve v *ortho*- a *para*-polohách. Orientující vliv při S_EAr koreluje s těmito bifurkacemi. Experimentální favorizované polohy vždy odpovídají elektronegativním atomům uhlíku, těm, jejichž struktura povrchu má vyšší hodnoty ELF. Z toho lze vyvodit názor, že lokální Pauliho repulze mají nezanedbatelný význam pro orientační efekty a ty jsou komplementární efektu přenosu náboje (ET), s nímž počítá standardní kvantově chemický obraz. (Fuster, Sevin, Silvi, 2000).

Skalární pole umožňují intuitivní náhled na chemickou vazbu (Steimann, Mo, Cormiboef, 2011). Diskriminace mezi vyšší nebo nižší (de)lokalizací elektronů v cyklických π -konjugovaných systémech se projevuje při kanonické vlnové funkci a stavy s lokalizovanými elektrony (diabatickými) se dvěma těsně spjatými skalárními poli: indikátor lokalizace elektronů ELI-D a lokátor lokalizovaného orbitalu (LOL) rozlišují slabě π -delokalizované struktury. LOL osvětluje jemné rozdíly mezi anuleny se $4n/4n+2$ elektrony a jejich anorganickými analogy stejně jako rozdíly mezi hyperkonjugovanými deriváty cyklopentadienů.

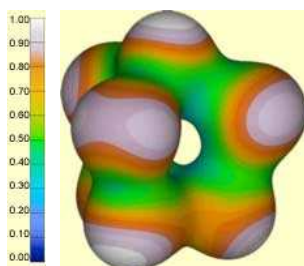
Názorné informace o funkci ELF získáváme v její grafické formě. Zde jsou vyobrazeny isopovrchy ELF (ELF = 0,85) pro antiaromatické systémy cyklopentadienylový kation (a), borol (b), fosfol (c) a anion fosfolu (d), které jsou uspořádány podle E(H) hodnot. Při pozornějším náhledu postřehnete změny v povaze jam formálně (v klasických vzorcích) jednoduchých C±C vazeb s rostoucími hodnotami E(H). Cyklopentadienylový kation s největší antiaromaticitou v uvedené řadě struktur vykazuje jednoduchou vazbu tvarem spíše sférickou, její povaha je elipsoidní; kromě aniontu fosfolu, který je vysoce stabilizovaný rezonancí, jsou všechny vazby téměř rovnocenné. Ve fosfolu je jeden volný pár, v jeho aniontu jsou páry dva. Můžeme myslet na kvantitativní vztah mezi jámami ELF populace vazeb, elektronové páry a rezonanční stabilizační energii. (Chesnut, Bartolotti, 2000).



A ještě legenda k vyobrazením: Izopovrchy ELF pro (a) (E(H) = -59,05 kcal.mol⁻¹), (b) borol (E(H) = -22,45 kcal.mol⁻¹), (c) fosfol (E(H) = 5,92 kcal.mol⁻¹) a (d) (E(H) = 21,39 kcal.mol⁻¹). Ve všech případech je heteroatom (nebo C⁺) v pozadí horní části obrázků.

Pro podrobnější studium funkce lokalizace elektronů ELF s jejími modifikacemi odkazují mj. na Silvi, Savin, Classification of chemical bonds on topological analysis of electron localization functions (Nature 1994), k nelokalizovaným vazbám je možno hledat výklad Savin, Silvi, Colonna, Topological analysis of electron localization function applied to delocalized bonds (Can.J.Chem. 1996). O interpretacích a nesnázích při aplikacích ELF publikoval své zkušenosti Savin (J. Mol. Struct.: THEOCHEM 2005). Stupnici aromaticity sestavenou metodou topologické analýzy ELF včetně σ a π příspěvků publikovali Santos, Andres, Aizman a Fuentealba, 2005.

Chemici využívají také možnosti kombinovat znázornění elektronové hustoty $\rho(r)$ s funkcionálem elektronové hustoty ELF: isopovrch elektronové hustoty definuje celkový povrch, na který se promítá $\eta(r)$. Ovšem pro jednu a tutéž hodnotu elektronové hustoty v molekule se získají různé hodnoty ELF,



takže mezi těmito dvěma kvantitami není žádná korespondence. (V dřívějších pracích byly uváděny černobílé řezy ELF, na které byly promítány náhodně umístěné barevné body tak, že body lokální hustoty byly proporcionalní elektronové hustotě $\log \rho(r)$.)

Projekce izopovrchu celkové elektronové hustoty ($\rho^{\text{ipso}} = 0,04$ elektronů/bohr³)
(Max Plack Institut, 2002.)

10.3 Zobecňování se děje podle dvou principů: podle principu pojmového zobecňování a podle principu relačního zobecňování. Je třeba opakovaně posuzovat, zda byly vyčerpány všechny dostupné možnosti pojmového zobecňování v modelování změn elektronové hustoty při reakcích.

Zalistujme si v předchozích stránkách (nebo v paměti), abychom hledali další univerzální koncepci, metodu nebo prostředek, umožňující analýzu chemických systémů a jejich transformací. Na str. 169. jsme se setkali s aplikací topologie při řešení Fukuiho funkce a v komentáři nám prof. Ponec napověděl, co všechno dnes chemie řeší aparátem topologie.

Snad nebude zbytečné shrnutí: Chemie využívá topologie při popisu a predikci struktury molekul v 3-D prostoru. Tím, že poskytuje determinanty chemické vazby a chemických vlastností atomů, topologie umožňuje vytváření modelů pro vysvětlování úlohy vlnových funkcí při vzniku vazeb mezi atomy. Molekulární topologie spadá do matematické chemie, jejíž náplní je algebraický popis chemických sloučenin.

Topologie se nezajímá o detaily skalárního pole a často umožňuje použití zjednodušených řešení. K modelování topologie slouží skalární pole jako elektronová hustota, Madelungovo pole, kovalentní pole a elektrostatický potenciál. Každé skalární pole má svou vlastní topologii a každé poskytuje u informaci o povaze chemické vazby a struktury ze svého pohledu. Je-li analýza těchto topologií kombinována s jednoduchou elektrostatickou teorií a několika málo empirickými údaji, dospěje se ke kvantitativnímu modelu lokalizované chemické vazby a k náhledu na její povahu.

Aplikovaná topologie umožňuje vysvětlovat, jak velké molekuly dospívají do své výsledné podoby a jak biologické molekuly získávají svou aktivitu.

Podle Silviho je úlohou topologické teorie chemické vazby vytvořit matematický most mezi chemickými koncepcemi vazby a volných elektronových párů a kvantovou mechanikou. Teorie dynamických systémů umožňuje dospívat k parcelaci geometrického molekulárního prostoru na jámy atraktorů, které mají chemický význam. Jedna taková korespondence byla autorem a jeho spolupracovníky dosažena mezi jámami a chemickými objekty popsanými termy chemické vazby. Zavedli funkci operátorů populace a jejich prostřednictvím dospěli ke kvantitativní informaci mj. koncepcie mesomerie.

V této souvislosti bychom měli ještě zmínit matematický základ koncepce ELF: Víme, že ELF představuje kontinuální a diferencovatelné skalární pole $\eta(\mathbf{r})$ v trojrozměrném prostoru s odpovídající elektronovou hustotou $\rho(\mathbf{r})$. Topologická analýza skalárního pole je technikou podobná způsobu navrženému Baderem pro $\rho(\mathbf{r})$. Topologickou analýzu $\eta(\mathbf{r})$ povádějí chemici prostřednictvím gradientu vektorového pole $\nabla\eta(\mathbf{r})$ a to, jak už víte, je charakterizováno kritickými body (cp), když $\nabla\eta(\mathbf{r}) = (0,0,0)$. Tím jsou reprezentována lokální maxima, minima a sedlové body $\eta(\mathbf{r})$. Rozlišení mezi jednotlivými druhy kritických bodů

umožňují Hessianovy matice $\underline{H}(\eta(r_c))$, reálné, symetrické 3x3 matice prostých a smíšených druhých derivací $\eta(r_c)$:

$$H(\vec{r}_c) = \begin{pmatrix} \partial^2/\partial x^2 & \partial^2/\partial x \partial y & \partial^2/\partial x \partial z \\ \partial^2/\partial y \partial x & \partial^2/\partial y^2 & \partial^2/\partial y \partial z \\ \partial^2/\partial z \partial x & \partial^2/\partial z \partial y & \partial^2/\partial z^2 \end{pmatrix}$$

Diagonalizací $\underline{H}(\eta(r_c))$ se získají vlastní hodnoty (eigenvalues) h_{xx}, h_{yy}, h_{zz} a ty představují složky ortogonálního tenzoru v jeho systému lokálních souřadnic. Jednotlivé kritické body jsou charakterizovány svým přiřazením r („rank“) a signaturou s . Pro řadu r je charakteristický počet nenulových vlastních hodnot hessianu a signatura s . Pro kritický bod cp s jednou nebo několika vlastními hodnotami je zavedeno označení degenerovaný kritický bod. Ten je důležitý při změnách topologie. Shodně s Baderovou teorií AIM v trojrozměrném prostoru existují čtyři různé typy nedegenerovaných kritických bodů: atraktor (3,-3), repelor (3,3) a sedlové body (3,1) a (3,-1). (Upraveno podle Krokidise, 1999).

Pozorování všední skutečnosti s otevřenýma očima nás přivádí ke zkušenosti, která nás vede do vědecké plurality: vysvětlování jedné věci jedním způsobem, byť důvěryhodné, nijak nepřekáží tomu, abychom ji nezkusili vysvětlit i jiným způsobem. A také toto platí: zdařilé vysvětlení jedné věci jedním způsobem by nás mělo podněcovat pokusit se tímtež způsobem objasnit také jinou věc (a jiné věci). Peer Bak šel dál a v pojednání o samoorganizovaném kritičnu nabádá vědce, aby se snažili odhalit, co mají všechny jevy společného. Cestou k tomu cíli může být soudobé interdisciplinární řešení problémů týmy pracovníků různých profesí a založení, kteří se snaží nalézt společnou řeč, aby řešení problému posunuli dál, a blíží k tomu společnému.

Ve třetím a čtvrtém tématu jsme napověděli útržky z teorie informací (IT). Řadu let nazad si získává na významu Shannonova informační teorie při studiu kvantově chemických problémů.

Výstřižek: V práci *A Mathematical Theory of Communication* zveřejnil Claude Shannon (1948) základní paradigma teorie klasifikace informace, do něhož spadá teorém kódování zdroje, s ním spojený počet bitů nezbytných pro reprezentaci výsledků nejistého děje daný entropií. Teorie informace je dnes spjata s řadou teoretických a aplikovaných disciplin: její aplikace a entropii jako nástroj řešení nacházíme v adaptivních systémech, anticipačních systémech, v umělé inteligenci, komplexních systémech, ve vědě o komplexitě, kybernetice, informatice, neuronových sítích, teorii kódování, vědě o systémech, mimo dalších disciplin.

Jádrem teorie informace je **informační entropie**. Je mírou úrovně lokalizace/delokalizace distribuce a entropie rozložení náboje elektronů $\rho(r)$ je definována termy kontinuální distribuce (srv. str. 62)

$$S_p = - \int \rho(r) \ln \rho(r) dr$$

Hustotu náboje elektronů známe jako významnou teoretickou kvantitu, které kromě toho, že je v základech teorie DFT, neexperimentálně přístupná a bezesporu je užitečným nástrojem při interpretaci (často komplikované) mnohorozměrné vlnové funkce. Ještě připomínka – velká hodnota S_p vypovídá o větší delokalizaci hustoty náboje, malá hodnota o opaku. Míra lokalizace je v kvantové chemii přímo úměrná takovému fenoménu, kterým je chemická vazba. Korespondentní Shannonova entropie prostorového momentu je definována

$$S_\pi = - \int \pi(\mathbf{p}) \ln \pi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} ,$$

parametr $\pi(\mathbf{p})$ je moment elektronové hustoty, S_π má nejvyšší hodnotu v systémech, v nichž jsou elektrony neurčitelné povahy a nízké hodnoty nacházíme v systémech s velkým podílem relaxovaných (~ s nízkým \mathbf{p}) elektronů.

Samozřejmě byla formulována také informačně teoretická interpretace funkce lokalizace elektronů, ELF, v termech Fisherovy míry informace. Je využita ke stanovení funkcionalů

kinetické energie, k odvození Kohnových-Shamových rovnic teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT. Není třeba nabízet vaší pozornosti to, jak je všechno kolem transformací elektronů při chemických reakcích propojeno, jak jedno souvisí s jiným a jinými... Je tu souvislost také s Friedenovým principem extrému fyzikální informace a s formulací lokálního termodynamického popisu elektronové struktury molekul. S originálním pojetím alternativní míry lokalizace elektronů v molekulárních systémech ve spojitosti s koncepcí ELF vstoupil do literatury především Nalewajski s řadou svých spolupracovníků (2003 ad.): zavedl **informačně teoretickou funkci lokalizace elektronů IT-ELF**, která se v praxi na mnoha systémech osvědčila.

Dvouelektronová funkce pravděpodobnosti, kterou definovali funkci ELF Becke a Edgecombe v intencích Kohnovy-Shamovy teorie, je Nalewajskim a kol. (Nalewajski, Köster, Escalante, 2005) interpretována jako neaditivní meziorbitalová Fisherova informace, která v sobě nese zprávu o rozložení elektronů. Normalizace pravděpodobnosti předpokládá využívání odpovídající míry hustoty (faktory tvaru elektronové hustoty) a v tom je podstata modifikované funkce IT-ELF (Information-Theoretic Electron Localization Function). Tato modifikovaná Fisherova informační hustota je podle autorů rovnocenná originální dvouelektronové funkci pravděpodobnosti. Jako doplňkové lokalizační funkce se uplatňují jak Fisherova informace, tak současně kvantily spojené s údaji vzdáleností informace.

V textu je zmíněn termín Fisherova informace. V matematické statistice a v teorii informace je Fisherova informace definována jako varianta výsledku, nebo jako očekávaná hodnota sledované informace. V Bayesianově statistice asymptotická distribuce pozdního modu závisí na Fisherově informaci a na počátečním modu, jak bylo anticipováno Laplacem pro exponenciální rodiny. Fisherova informace se používá také při výpočtech Jeffreyova apriorního přístupu, užívaného v Bayesianově statistice. x je číselná hodnota, která je zpracovávána statisticky; x může být nenumerický údaj, nebo $x \leq -1$ nebo $x \leq 1$; Pak rovnice pro Fisherovu transformaci je

$$z' = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right)$$

Fisherova informační funkce uvádí vztah mezi informací a přesností chyby měření. Idealizace informace a přesností volby míry je účinně realizována testováním pomocí počítačů.

Entropické principy teorie informací lze uplatnit také při definování molekulárních fragmentů, substruktur a aim. Byly zavedeny aditivní a neaditivní složky úbytku entropie a funkcionály Fisherovy informace. Informační propojení mezi chemickými vazbami ve fragmentech molekul (které představují distinktní partie molekul v bimolekulárních systémech) jsou vyhledávány v intencích teorie komunikace orbitalů. Výsledky odpovídají intuitivním očekáváním. Lze odvodit přesné obsazení podslupky HOMO, které reprodukuje průměrná obsazení AO ve valenčním stavu (o VS byla už zmínka a ještě bude pojednáno v dalším textu). Tento přístup se uplatňuje také v pravděpodobnosti rozptylu elektronů po mnoha centrech v molekulách. (Nalewajski 2010).

V chemickém jazyku běžný termín molekuly sestávající z atomů dovybavil Bader svou teorií atomu v molekule, AIM, která stojí na parcelaci hustoty náboje molekul v uzavřené jámy korespondentní atomům v systému. Každý ze zkonstruovaných subsystémů je propojen povrchem s nulovým tokem $T(\mathbf{r})$ splňujícím podmínku $\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0$, a $\forall \mathbf{r} \in T(\mathbf{r})$ (\mathbf{n} je jednotkový vektor kolmý k povrchu $T(\mathbf{r})$). Entropii subsystému Ω_i definují Sagar a Minhuy Ho (2008) tak, že $S_{\Omega_i} = -\int_{\Omega_i} \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ je integrací přes subsystém nebo jámu Ω_i . Celkovou entropii lze získat sumací entropií subsystémů.

Shannonovy entropie nad jámami, nebo lokální Shannonovy entropie umožňují studium struktury nebo lokalizace hustoty elektronového náboje nad atomovou jámou. Lze analyzovat vlivy korelace elektronů na molekulární elektronové hustoty celku a v jamách i funkčních skupinách.

S parametrem S_p mohou chemici přesně určit lokalizaci nebo strukturu hustoty náboje vyvolanou přenosem náboje (CT) do okolí v různých izoelektronových seriích. Přenos náboje, se kterým jste se už setkali v přechozích statích, je tu definován jako množství elektronů přesouvajících se do nebo z jam atomů nebo funkčních skupin.

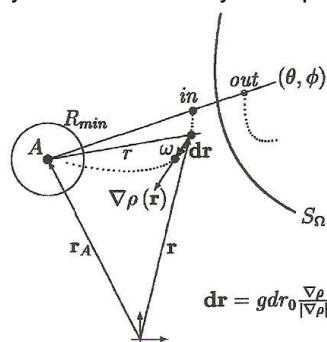
K často frekventovanému termínu jámy (v originálu basin): V obrazu Lewisovy teorie se předpokládá lokalizační funkce, jejíž gradient pole umožňuje parcelaci molekulárního prostoru na příslušné nepřekrývající se objemy – substruktury, označované jako jámy. K podmínkám:

Prostor obsazený atomem ($Z > 2$) se rozdělí dovnitř a pak jde o core jámy (core basins, cb), obklopující atomové jádro, a pak dojde na vnější region – slupku valenčních elektronů, soustřeďující své valenční jámy (valence basis, vb) ; ty se rozbíhají do nekonečna.

Valenční jáma (vb) je sdílena s valenčními elektronovými slupkami dalších atomů.

Je vysoká pravděpodobnost nalézt $Z-n_v$ elektrony s core jámami (cb); jejich n je pořadové číslo skupiny v periodické soustavě prvků, do které patří prvek (\equiv konvenční počet valenčních elektronů).

Je vysoká pravděpodobnost nalézt stejný počet elektronů ve valenční jámě(vb) náležejících systému s uzavřenými slupkami.



Počet elektronů $N(\Omega_A)$ v každém A je dán integrovanou hustotou $N(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Údaj $N(\Omega_A)$ je statistická pravděpodobnost, jejíž variace udává míru lokalizace elektronů. Jeho nulová hodnota odpovídá dokonalé lokalizaci v Ω_A , vysokou hodnotu nacházíme při malé lokalizaci.

V práci o numerických výpočtech kritických vlastností a atomových jam uvádí Katan (2002) schematický diagram ilustrující pohybující se bod v radiálních souřadnicích. Cesty gradientu dovnitř (plné kruhy) a ven (otevřené kruhy) středují jámu kolem atraktoru A a jsou delimitovány povrchem S_Ω \mathbf{r}_A a \mathbf{r} ; vyznačují polohy atraktoru a pohybujícího se bodu v systému absolutních karteziánských souřadnic. Bod $\mathbf{r}(\theta, \phi)$ je určen v jámě Ω , je-li následovná dráha gradientu proti sféře středované k atraktoru a s poloměrem R_{min} natolik malým, aby zůstal v jámě. $g dr_0$ je přírůstek délky kroku.

Nalewajskim (2005 ad.) navržená míra elektronové lokalizace v molekulárních systémech, informačně teoretická ELF, IT-ELF, je využívána při interpretaci elektronové struktury v atomárních nebo molekulárních systémech. Původní ELF byla konstruována na základě reciprocitního vztahu

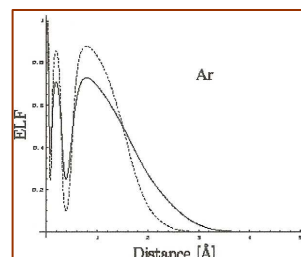
$$ELF_\sigma(\mathbf{r}) = (1 + \chi_\sigma[\rho_\sigma; \mathbf{r}]^2)^{-1} \quad \text{a} \quad \chi_\sigma[\rho_\sigma; \mathbf{r}] = D_\sigma[\rho_\sigma; \mathbf{r}] / D_\sigma^0(\mathbf{r})$$

s přihlédnutím k aproximaci hodnoty lokální hustoty (LDA)

$$D_\sigma^0(\mathbf{r}) = D_\sigma^0[\rho_\sigma; \mathbf{r}] = [3(6\pi)^{2/3} / 5] \rho_\sigma(\mathbf{r})^{5/3}$$

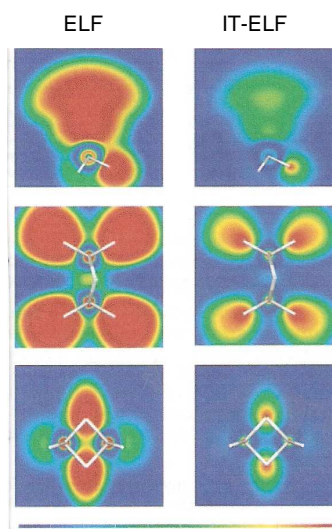
Hodnoty lokální hustoty LDA nacházíme v rozmezí 0 až 1, přičemž ELF=1 odpovídá dokonalé delokalizaci a ELF=1/2 je u delokalizovaného (homogenního) elektronového plynu.

Hodnoty celkové a IT MO mohou být vyjadřovány v termech celkového faktoru tvaru a pravděpodobností orbitálních subsystemů v molekulách. Nabízejí také možnost grafické vizualizace. Na následujícím schématu je graf IT-ELF funkce $elf_\sigma(\mathbf{r})$ argonu. Přerušovaná křivka odpovídá původní funkci $ELF_\sigma(\mathbf{r})$, popsané předchozí rovnicí. Kvalitativní chování obou křivek je, jak vidíte, velice podobné.



Obecně platí, že IT-ELF vykazuje menší vnější amplitudy, tedy i větší prostorovou extenzi než původní ELF. (Obr. Nalewajski 2005.)

Na obrázcích vpravo jsou ilustrativní srovnání zobrazení ELF a IT-ELF tří srovnatelných molekul PH_3 a B_2H_6 , těch v různých řezech. Kvalitativně je topologie obou funkcí stejná. Atomové slupky struktur i volné elektrony jsou rozestřeny v obou funkcích. Podstatný rozdíl je v úbytku vnějších amplitud, progresivnějším v případě čtverce inverzního vztahu původní ELF. Důsledkem je, že IT-ELF vytváří chemicky „měkčí“, to je více rozmáznutou distribuci lokalizovaných elektronů ve srovnání s „tvrdším“ rozložením v ELF. IT-ELF také rozlišuje volné elektronové páry a atomy vodíku zřetelněji než v originální funkci ELF.



Legenda: shora první je PH_3 , dva obrázky pod ním B_2H_6 ve dvou různých řezech. Barevná stupnice pod obrázky odpovídá elektronovým hustotám. (Nalewajski, 2005.)

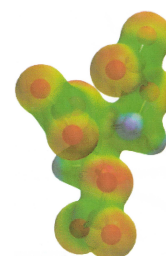
Při rešerších najdete další metodu – je jí **aproximace teorie funkcionálu elektronové hustoty DFT s funkcí ELF** (Castro, Burnus, Marques a Gross, 2007). Uvedení autoři publikovali teorii, podle které existuje korespondence 1:1 mezi hustotou základního stavu mnohoelektronového systému, n , a jejím vnějším potenciálem v . Za tohoto předpokladu lze psát pozorovatelné jako funkcionál hustoty. Pro každý interagující systém pak existuje pomocný neinteragující systém fermionů spadajících do vnějšího potenciálu, odlišného od původního systému, takový, že hustoty obou systémů jsou identické. Pak je možné řešit neinteragující systém a získat pozorovatelnou hustotu v interakci užitím vhodného funkcionálu hustoty. Jednočásticové rovnice poskytují orbitály jednočásticových orbitalů, konformních s řešením problému neinteragujícího systému Kohnovými-Shamovými rovnicemi.

Novou třídu kvantových subsystémů, označenou jako kvantově separované jámy, uvedli Haidarzadeh a Shahbazian (2010). Ještě zmíním několik dalších publikací o funkci ELF: Savin, Nesper, Wongert, Fässler 1997; Raub, Jansen 2001; Matito, Silvi, Duran, Sola 2006; Rasanene, Castro 2008. Pochopitelně najdete o tomto významném přístupu k řešení chemické reaktivity mnoho dalších informací.

10.4 Lidská imaginace je nevyčerpatelná. Je jen třeba umět vnímat souvislosti a jejich dosud neobjevená odvětví rozvinout vhodným aparátem do nové koncepce, principu, i teorie.

Vybavme si společně, co všechno napověděl svou teorií elektronové dvojice před devadesátí lety G.N. Lewis.

Walter Kohn už v letech 1964-65 zveřejnil své studie o tom, že energie kvantově chemického systému je jednoznačně určována elektronovou hustotou. S touto kvantitou se pracuje snáze než s komplikovanou vlnovou funkcí Schrödingerovy rovnice. Kohn předpokládal, že bude v budoucnu vyvozena řada rovnic, které pomohou řešit elektronovou hustotu a energii systémů. A byla to především teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT, která pro svoji jednoduchost a schopnost počítat i velké molekulární útvary zaujala prominentní postavení v teoretické chemii při řešení jejího přednostního úkolu – chemické reaktivity.



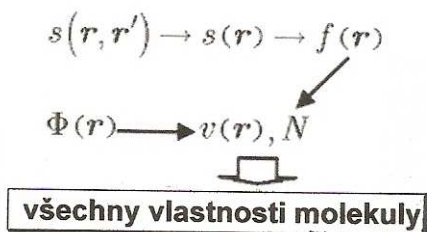
Elektronová hustota nitroglycerinu. (Meentes ad., 2008.)

Na předchozích stránkách jste si mohli doplnit představu o významu funkce lokalizace elektronů, ELF, pro pátrání po podstatě chemických reakcí. Čtli jste, jak účinným nástrojem je pro pochopení kvalitativní stránky chování elektronů v soustavě atomových jader. Vysvětluje

velkou proměnlivost vazebných situací od kovalentních a iontových ke kovovým vazbám. Je dobře definovanou funkcí s pragmatickou charakteristikou. Nezávisí ani na metodě výpočtu ani na použitém programovém systému. Její aplikovatelnost na poznávání nových jevů pozorovaných u vazeb je doložena a je neoddiskutovatelná. Její vztah k Pauliho vylučovacímu principu je stále předmětem studií i v souvislosti s koncepcí vazby elektronovou dvojicí na atomech přechodných kovů a otevřených *d*-slupek. (Chválu ELF jsem z části parafrázoval od Fuentealby.)

ELF může mít funkci míry informace. To je zjištění Nalewajského a jeho spolupracovníků. Neaditivní informační míry lze využít k posouzení elektronové struktury molekul (Nalewajski 2010) na základě poznatku, že entropických principů teorie informací je využíváno při definování fragmentů molekul. Aditivní a neaditivní složky úbytku entropie a Fisherovy informační funkcionály umožňují zpracovat stockholder vázané atomy a kinetickou energii chemické vazby k implikacím predikcí citlivosti nábojů k řešení chemických reakcí. Informační propojení mezi chemickými vazbami v molekulárních fragmentech (substrukturách, aim,...), představující separované části jedné molekuly nebo reaktantů (to třeba v bimolekulárních reakcích) je zjišťováno postupy teorie orbitalové komunikace. Míra odpovídajícího překrývání „pravděpodobností“ podmíněného spojování je současně ověřována sledováním informační entropie. Využití rozptylu informace k posouzení hybridizace orbitalů navrhl jako intuitivní předpoklad také Nalewajski (2007), Je možno odvodit přesnou podslupku obsazeného HOMO orbitalu, která vystihuje přibližné obsazení AO ve valenčním stavu. Proces autor rozšířil také na pravděpodobnost rozptýlení hustot ve víceatomových molekululách zprostředkovanou obsazenými MO ve studovaných systémech.

S alternativou využití elektronové hustoty k popisu Coulombových systémů přišel Ayers se spolupracovníky (2007 ad.). Podnítily je nesnáze při odvozování funkcionálů efektivní kinetické energie a obrátili pozornost na lokální kinetickou energii jako na základní deskriptor molekulárních systémů. Elektronová hustota (*ED*) je vyjádřena jako funkcionál lokální kinetické energie. Podobné výsledky získali i pro další kvantitativní – třeba lokální teplotu a Kohnův-Shamův potenciál. Opodstatněnost aplikované cesty stvrdili autoři shodou s relevantními základními deskriptory. V řadě publikací ukázali, že Fukuiho měkkost, měkkost jádra, potenciál, všechny že plně Coulombova systému. Dospěli chemikům vzhled do podstaty indikátorů reaktivity a rozšířili funkce tvarů molekul.



V řadě funkce, lokální elektrostatický určují každou vlastnost k názoru, že poskytují všech uvedených svou koncepcí i na

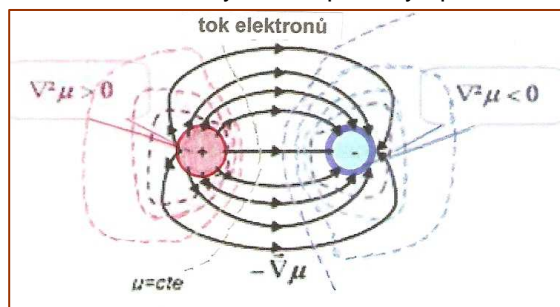
Nabitě částice se podle nábojů přitahují nebo odpuzují. Všechny Coulombovy systémy obsahují obojí náboje. Pokud za daných okolností dojde k přitahování, je Coulombův systém popsán jako směs „volně nabitých částic“ a pro systém v rovnováze byly odvozeny rovnice (Saha), ovšem z hlediska klasické statistické teorie nemůže být Coulombův systém s bodovými náboji opačných znamének formulován konsistentně, protože není stabilní. Úkol dostává kvantově mechanický popis. Ukázalo se, že Hohenbergův-Kohnův teorém není pro mnohoelektronové Coulombovy systémy postačující. Pro Coulombův elektronový systém platí

$$v(x) \equiv v_{\{z_j\}, \{r_j\}}(x) = - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j e^2}{|x - r_j|}$$

když $\{Z_j : j = 1, 2, \dots, M\}$ jsou valenční náboje jader a $\{r_j : j = 1, 2, \dots, M\}$ jsou polohy jader. Další rovnice nabízejí počítání energie systému s uplatněním operátoru kinetické energie a operátoru repulzní energie.

Typickým znakem Coulombova systému je existence dvou verzí chemického potenciálu: běžný chemický potenciál $\mu_i(n, T)$ je lokální parametr závislý na elektronové hustotě a teplotě. Elektrochemický potenciál představuje součet potenciálu $\mu_i(n, T)$ a průměrného elektrostatického potenciálu (není lokálním parametrem).

V této souvislosti je možno zmínit Ayersovu práci (2011) o aplikaci síly elektronové hustoty na řešení chemické reaktivity. Koncepte síly uplatněné elektronovou hustotou je založena na úvaze, že zmíněná

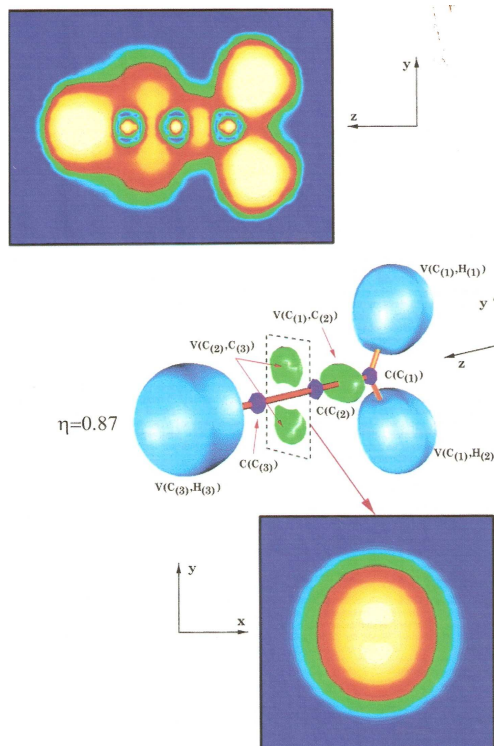


síla je dána gradientem lokálního chemického potenciálu. Úzce související koncepte jako linie silového pole a lokálního elektronového toku byly definovány pro řešení chemické reaktivity spolu s výpočty místa molekulární hustoty v jeho vývoji v čase. Studie je dovedena od divergence síly k určování vlastností a projevů nukleofilního a elektrofilního centra v reaktantech. Ayers dospěl k vystižení vztahů mezi silou a lokálními DFT deskriptory. (Morell, Ayers, 2011.)

Pojednání o korelované úpravě ELF se točí kolem významu a využitelnosti funkce lokalizace elektronů při určování lokalizace elektronových párů v reagujících systémech. Tím je dána také **úloha ELF při studiu reakčních mechanismů**. Matito, Silvi, Duran a Sola (2006) doplnili všeobecné poznatky o ELF posouzením možností uplatnění monodeterminantních metod a navrhli zavedení formulování uplatnění ELF pro mono- a multikonfigurační vlnové funkce. Jimi popsána metoda nevyžaduje počítání s homogenním elektronovým plynem (HEG). Efekt elektronové korelace v ELF, dosažený zavedením interakční konfigurace s jednoduchými a dvojitými výpočty je ve sdělení diskutován ve světle výsledků odvozených z množiny atomárních a molekulárních systémů.

Při analýze intimních procesů probíhajících v reakčních mechanismech se opět setkáme s valenčními stavy atomů (VSA) a jejich konverzemi (CVSAV). Víte, že prvním elementárním krokem vždy musí vzniknout nestabilní elektronová formace a tou jsou také radikály. Projekt ELFzvládá samozřejmě také řešení homolytických reakcí.

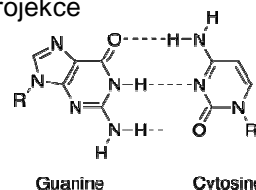
Za příklad zvolený z takřka nepřehledného množství publikací si můžeme uvést ELF studii propargylového radikálu $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}\cdot$, ve kterém Krokidis ad. (1999) stanovili způsob vazby topologickou analýzou metodou ELF, počítanou s různými vlnovými funkcemi (HF, LSDA, MP2, CASSCF, QCISD, BLYP, B3LYP).



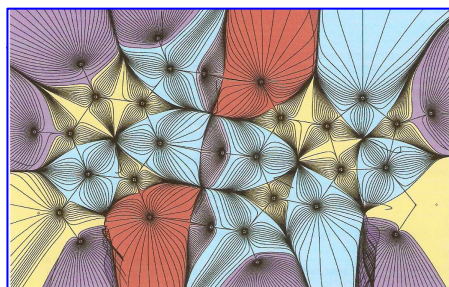
Shledali, že ELF je nejen nezávislá na kvantově chemické aproximaci, ale je způsobilá také vytvářet topologicky ekvivalentní molekulární substruktury. Parcelace prostoru funkcí ELF v rezonanční oblasti poskytuje objektivní charakterizaci studovaného radikálu, a fragmenty v sobě nesou rezonanční „zápis“ téměř shodných příspěvků struktur allenylu $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}\cdot$ a propargylu $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}\cdot$; poznatky studie vysvětlují již dříve poznaný rozdíl mezi frekvencemi *in-plane* a *out-of-plane* vazebných způsobů $\angle\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}\text{H}_{(3)}$, plynoucích z topologií $\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}$ vazebné partie.

ELF funkce propargylového radikálu: Nahoře vyobrazení je projekce v rovině molekuly. Uprostřed izopovrchy $\eta(r)$; jámy C-H a C-C vazeb jsou uvedeny modře a zeleně, core atomů uhlíku jsou tmavomodré. Dole: Projekce ELF do roviny kolmé k ose $\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}$, ve které jsou dvě disynaptické jámy $\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}$ vazby.

Kapacita kvantově mechanických metod při studiu molekulárních struktur je nevyčerpatelná. Příklad: Chérif F. Matta (2010) zobrazil gradient vektorového pole elektronové hustoty dimeru molekul guaninu (vpravo) –cytosinu (vlevo) Watsonova-Crickova páru bazí. Projekce linií izokontur je v rovině molekul. Linie spojující jádra jsou v Baderově terminologii stopy vazeb (bp). Na obrázku můžete sledovat gradient vektorového pole odpovídající elektronové hustotě. Gradient vektorového pole vyznačuje přirozenou parcelaci elektronové hustoty na nepřekrývající se regiony, do kterých spadá vždy jedno atomové jádro.



(K barevnému odlišení: pro atomy kyslíku červená barva, modrá je pro atomy uhlíku, žlutá pro oblast atomů kyslíku a fialovou jsou označeny atomy vodíku. Silně vytažená linie shora dolů má vyznačit separaci povrchů s nulovým tokem dvou monomerů.) (Matta, 2010.)



Atomová jádra jsou atraktory, přitahují linie gradientu vektorového pole. Znázorněna je konturová mapa $\rho(r)$, která odpovídá mapě reliéfu elektronové hustoty v rovině molekul Watsonova-Crickova dimeru. Protínání linií, které spojují jádra (stopy vazeb) s asociovaným meziatomovým povrchem, se vyskytují v kritických bodech vazeb (bcp), jejichž $\nabla \rho(r) = 0$.

K termínům krátká vsuvka o tom, že stopa vazby (bp) není chemická vazba. Bader (2009) považoval za účelné upozornit na záměnu obou termínů chemiky přesto, že mají jiný obsah. Fyzikům se zdá, že v termínu chemická vazba se nabaluje široké spektrum interakcí, které jsou řešeny separátně, zatímco stopa vazby, přístupná experimentální verifikaci a jako subjekt teorémů kvantové mechaniky má v sobě všechny znaky interakcí určujících vlastností látek. Bader definuje operátor stopu vazby jako Diracovu pozorovatelnou, dávající stopě vazby měřitelnou očekávanou hodnotu kvantově mechanického operátoru. Stopa vazby je považována za „most hustoty“ spojující navzájem atomy a její koncepci vyslovil v roce 1926 Schrödinger.

Kritické body na stopě vazby, která popisuje trasu mezi vázanými atomy, a podle které dosahuje elektronová hustota maxima vzhledem k bočnímu rozložení elektronů, jsou kritické body vazby, bcp (Bond critical points). Elektronová hustota v bcp, $\rho(r)$, udává svým r polohu bcp.

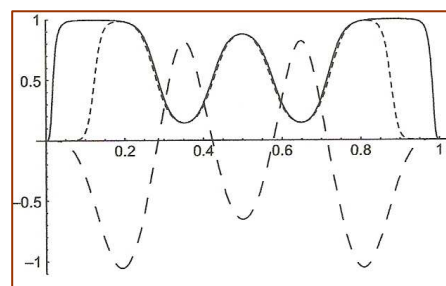
Široké pole aplikací ELF vede chemiky samozřejmě k nápadům na zdokonalování a vylepšování systému. Takže toto nosné téma neopouštíme a neuzavíráme, zejména když se v etapě kumulace poznatků nabídlo jeho propojení s dalšími, někdy – jak už to bývá – vzdálenými teoriemi.

Jednu ukázkou si můžeme uvést: **Teorie katastrof** (Thom) byla aplikována (Polo, Andres, Berski, Domingo, Silvi 2008) v souvislosti se snahami chemiků rozvíjet topologii funkce lokalizace elektronů na gradientové pole spojené s racionalizací reorganizace párování elektronů. Autoři ukázali na příkladech, že jde o účinný nástroj použitelný při stopování vývoje reakčních mechanismů. Identifikace bodů stočení spojených se stabilitou strukturních oblastí ELF podél reakční trasy má charakteristické rysy sekvence transformací elektronových párů v průběhu reakcí. V podstatě jde o rozvíjení původní **aplikace teorie katastrof vycházející z ELF**, se kterou přišli Krokidis ad. v roce 1998. a ještě se o ní zmíníme.

Každý výklad nějakých vztahů, jejich metody řešení, a víme, že také každý princip a každá teorie mají své meze, a i když se v praxi v dané době osvědčují, je chemik ostražitý: myslí na relativitu a dočasnost svého poznání. Tak je tomu i s funkcí lokalizace elektronů ELF. Na některé stránky a nesnáze poukázal už v roce 2005 Savin. Předně na možnosti interpretací ELF a na (tehdy ještě) poměrně malý rozsah zkušeností s interpretací interagujících systémů. Koncepce je budována na definici založené na rozdílu mezi lokální kinetickou energií; to usnadňuje její používání. Je použitelná na řešení neinteragujících soustav (v Kohnově-Shamově pojetí) a snadno přístupná k získávání experimentálních dat. Postřehli jste jistě zmínky o dalších funkcích vztahovaných k ELF. Uvedu ještě **umístění lokalizovaného orbitalu LOL** (Localized orbital locator) obrázkem, v němž jsou kvantiviny LOL srovnány pro jednorozměrný systém se třemi částicemi v boxu. Nejběžnějším způsobem

analýzy ELF je grafická interpretace, i když názornější trojrozměrná vizualizace nebývá snadná. V praxi se chemici spokojují s 2-D řezy nebo schematy izopovrchů.

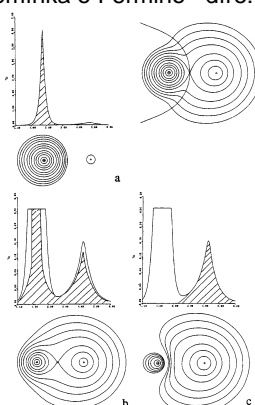
Srovnání ELF a funkce k ní vztažené, LOL: ELF interpretuje plná křivka, LOL křivka krátce přerušovaná. Rozdíl mezi funkcemi mobility Fermiho díry pro daný systém a jednotný elektronový plyn (dlouze přerušovaná linie) představuje funkci polohy. (Podle Savina.)



I když maxima jsou při interpretacích užitečná, pro hodnoty ELF není absolutní škála (ne všechny maximální hodnoty ELF jsou pro atomové sloupky těsně k hodnotě 1. Relativní bývá také vymizení separace mezi maximy dané symetrií. Jisté omezení je dáno lokální povahou ELF, do níž se promítají nelokální stavy. A pak myšlenka separace prostoru do regionů obsahujících dvojici elektronů má jisté fyzikální omezení: je jím Heisenbergův princip neurčitosti.

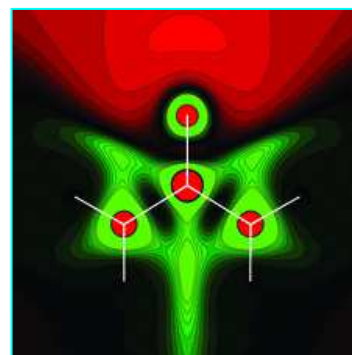
Shrneme: ELF je funkcí 3-D souřadnic, její hodnota je vysoká v regionech, ve kterých jsou lokalizovány orbitaly. Je úzce spjata s řadou odvozených funkcí, také s funkcí LOL a s funkcí mobility Fermiho díry. Tuto poslední větu bychom si mohli upřesnit:

Připomínka o Fermiho díře:



Konturový náčrt velikosti hustoty Fermiho díry v LiH, jejího profilu a α -spinové hustoty podél mezijaderné osy pro tři polohy elektronů: (a) při jádru Li atomu, (b) v kritickém bodu vazby bcp a (c) u protonu. Za (a) je znázorněna také α -spinová hustota LiH podél ohraničení určujícího atomové jámy Li a H. Šrafované plochy vyznačují velikost Fermiho díry a rozsah, v němž je jiná stejná spinová hustota vyloučena pro každou hodnotu abscisy, $|r_1 - r_2|$. V (b) jsou díra a hustota referenčního elektronu delokalizovány nad celou molekulou. V (a) a v (c) jsou obě kvantily lokalizovány na jámách Li a

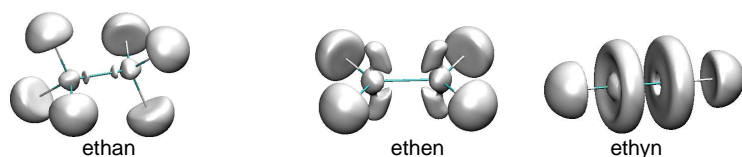
H. Obrysy hustoty Fermiho díry v sousedství jámy v (a) a v (c) jsou příliš malé a na záznamu se neobjeví. Kontury jsou v atomových jednotkách. (Jayatilaka, Grimwood, 2004.)



Obrázek vpravo: Znázornění experimentálně získaného zobrazení funkce mobility Fermiho díry (FHMF, Fermi hole mobility function) močoviny. Je interpretována jako povrch potenciální energie přenosu elektronu (ET). Vyobrazení bylo získáno Hartreeho-Fockovou vlnovou funkcí při měření strukturálních faktorů r_{Tg} difrakční metodou. (Jayatilaka, Grimwood, 2004). Je interpretováno jako vyvození a testování informace o lokalizaci elektronů, kvantifikované lokalizační funkcí ELF a reálnou a aproximovanou funkcí mobility Fermiho díry (FHMF). V uvedeném roce to byl v literatuře první záznam FHMF. Výsledky všech experimentů byly souhlasné, jen přibližná funkce ELF vykazovala jisté odchylky od korektní ELF.

Ve fyzice a v chemii je lokalizace/delokalizace elektronů některými autory vnímána obezřetně pro její spíše kvalitativní využívání chemiky. Teoretičtí chemici přikládají velkou důležitost významu teorie elektronové struktury a informacím získávaným o lokalizaci elektronů z vlnových funkcí. Resta (1999) zavedl míru mající podstatnou důležitost v **tenzoru elektronové lokalizace**: definuje jej jako fluktuaci operátoru polohy elektronu, v matematické terminologii jako druhý kumulační moment elektronové distribuce. Zavedená kvantita, rozpracovaná v matematické části Ángyánem (2009), je vztažena k imaginární části tenzoru dipólové polarizovatelnosti závislého na frekvenci ve smyslu flukтуаčně-dissipativního teorému. Fyzikální stránka tenzoru je jednoduchá: elektronový systém pod vlivem silných

spontánních kvantových fluktuací reaguje na vnější poruchy, je tedy silně polarizovatelný. Tensor elektronové lokalizace je další mírou lokalizovatelnosti. Můžeme si ještě zmínit jiné kvantivity, například indexy charakterizující delokalizaci mezi oblastmi a jejich obdoby, všechny vztahené na funkci lineární odpovědi systému elektronů.



Funkce elektronové lokalizace, označená jako indikátor lokality Fermiho díry FHLI (Fermi-hole-locality indicator) je dána transformační funkcí $FHLI(r) = (1 + \frac{1}{2} \xi(r))$. Funkce je blízká zobrazeným strukturám ELF. (Ángyán, 2009.)

Téma o metodách a prostředcích získávání informací o vyhledávání potenciálních reakčních centrech v reaktantech uzavřu odkazem na jedno z jejich mnoha praktických využití v praxi:

Široce sledovaným tématem v soudobé chemii jsou katalyzované reakce a jednou z oblastí je katalýza přechodnými kovy. Raybaud (2012) publikoval své poznatky o využití DFT teorie k poznávání aktivních míst v materiálech na bázi sulfidů. Výpočty povrchové energie MoS_2 mu umožnily řešit rovnovážnou morfologii Co a Ni promotovaných MoS_2 nanočástic. Vypočtené údaje byly experimentálně ověřeny STM a X-fotoelektronovou spektroskopií. Ve shodě s analýzou ELF chemických interakcí mohl autor vysvětlit katalytickou funkci adsorpčních energií organických molekul.

Jsou zobrazeny v trojrozměrné verzi lokalizační jámy ELF. a) 2-methylthiopen adsorbovaný na místě CoMo, b) dimethylbut-1-en s reaktivním místem Mo atomu. (Raybaud, 2009.)

