

11. V systémovém myšlení jako postupu řešení problému jsou vytvářeny modely, které navozují obraz a obsahují příležitý popis a zcelování jednotlivých prvků řešeného systému

Po přečtení předchozích témat jste jistě postřehli, že jsou koncipována a řazena podle principu následnosti pojmů, jednoho z teorémů psychologie myšlení. Soustava poznatků, kterými dnes oplývá chemie, může být přirovnána k mnohorozměrnému vektorovému prostoru s (neostře) delimitovanými podprostory vytvářenými na základě souvislostí mezi jejich prvky; tyto podprostory se prolínají a nám jde o hledání a nalézání oněch vektorů, spojujících vždy dva body systému – dvě chemické entity (a těmi jsou atomové a molekulové orbitály, radikály, ionty, atomy, molekuly,... supramolekulární systémy). Postupně nám jde o to skloubit více méně separátní poznatky na vyšší etáži poznání v postupně scelované obrazy teorií soudobé chemie. Navazujeme tézí

11.1 Nikdy se nespokojit s dosaženými výsledky, třeba se zdají být úplné, a postupně se dobývat v návaznosti na předchozí k novým, přesnějším poznatkům. Teprve ty umožňují sledovat vývoj v systémech, který řeší přechod změn kvantitativních parametrů v kvalitativně nové systémy – reakční produkty.

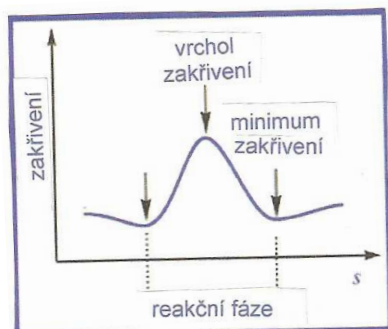
Protože „chemie je věda o zániku a vzniku vazeb“, soustředíme zájem na všechno, co se už ví o změnách chemických vazeb v průběhu reakcí. Takže začíná řeč o mechanismech chemických reakcí. Teoretické studie o nich se obvykle zabývají řešením energetických průběhů procesů a na energie přechodových stavů a reakčních produktů. Skupina Cortése-Guzmána (2011) řeší **vývoj změn struktur** a jejich prostřednictvím může nahlédnout do molekulárních struktur objevujících se cestou podél reakční trasy (jejich terminologií „structural evolution“). Obraz evoluce struktur definují jako vývoj reakčního systému přes parcelaci prostoru jaderné konfigurace v konečný počet strukturních regionů, definovaných pomocí topologie skalárního pole, tedy elektronové hustoty $\rho(r)$. Koncepti založili na QT-AIM a VSCC (Valence shell charge concentration) v jejich intencích a VSCC v tomto pojetí popisuje změny soustředění elektronové hustoty a její úbytek v okolí vazebného prostoru atomu. Námět ověřený na řadě molekul s jejich reakcí můžeme považovat za doplnění modelu VSEPR (Valence shell electron pair repulsion), který sleduje elektronové páry ve valenční sféře atomů podél reakční trasy.

Definicí reakčního mechanismu je mnoho. V uvažované souvislosti termínem reakční mechanismus myslíme jeden z jeho význaných význaků - soubor **elementárních procesů** (EP), také elementárních kroků (ES), které ve své návaznosti umožňují vykombinovat si obraz celé reakce. Teoretická chemie vychází z reakčního zákona, který je v souladu s pozorovanými zákony reakčních rychlostí. Jen si připomeneme, že když mechanismus vysvětluje experimentální výsledky, neznamena to ještě, že návrh mechanismu je korektní.

A co víte: Elementární krok – elementární proces – a také elementární reakce vyjadřuje, jak navzájem interagují sledované edukty. Rovnice v elementárním kroku reprezentuje reakci na molekulární úrovni, ne v celé reakci. Podle počtu částic angažovaných v elementárním kroku rozeznáváme tři druhy EP: unimolekulární, bimolekulární a trimolekulární. Elementární reakční krok má jednu nebo několik rychlostních konstant.

Ze všech modelů, které jsme si popsali, plyne, že je nezbytné parcelovat reakční cestu a právě proto rozkládáme reakční mechanismus v **reakční fáze**, které popisují jednotlivé dílčí chemické procesy probíhající v reakčním komplexu. Například při analýze substitučních reakcí se setkáváme s těmito situacemi (obrázek na str.206) : (i) Prvotní je fáze kontaktu charakterizovaná van der Walsovými interakcemi; (ii) v přípravné fázi se reaktanty „chystají“ k reorganizaci valenčních elektronů; (iii) fázi přechodového stavu představují disociace vazeb a tvorba nových vazeb; (iv) následuje fáze přizpůsobování soustavy do stavu produktů; (v)

fáze separace je korespondentní s fází kontaktů na straně eduktů. Ve smyslu koncepce lokalizovaných adiabatických vibračních modů, které jsou spjaté s vnitřními koordinátami $q_n(s)$ reakčního (aktivovaného) komplexu, je možno určit chemický charakter každé reakční fáze využitím koeficientů adiabatického kaplingu zakřivení. Pokud ($M \ll N$) převládá nad 3N-6 vnitřními souřadnicemi, problém analýzy reakčního mechanismu je redukován na mnohem menší M-rozměrný podprostor, který je samozřejmě snáze řešitelný. Jazykem matematického modelu chemie nazveme reakční fázi epizodou, EPI případně EPI ED (epizodou eduktů, zpravidla AV reakčního centra).



Reakční fáze začíná s minimálním skalárním zakřivením a končí na následujícím minimu zakřivení. Mezi těmito hraničními stavy je maximum, v němž je chemická změna nejvýznamnější. Maxima křivek zakřivení představují štěpení vazeb nebo jejich vznik, minima odpovídají malým distorzím reakčního komplexu před nebo po změně vazby. Každou reakční fázi charakterizují typické struktury přechodového stavu. Tyto změny spolu s reakčními fázemi podél reakční cesty (reakční koordináty) umožňují popsání reakčního mechanismu v terminologii běžné chemikovi.

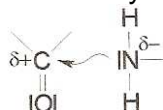
Schematické znázornění chemického procesu vypočtením maxima zakřivení skaláru a s ním souvisejících minim zakřivení. (Upraveno podle Kraka, 2011.)

Na straně 74. jsme v příkladech ataků potenciálních reakčních center a jejich následných změn uvedli nukleofilní atak karbonylové skupiny aminem. Příklad můžeme rozvinout v navozené souvislosti o epizodách EPI:

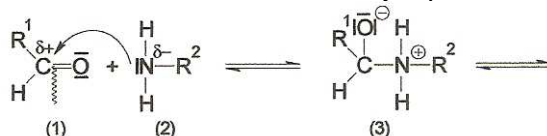
Modelovou reakcí může být vznik azomethinů (aldiminu, Schiffovy báze)



Postupy vyhledání potenciálních reakčních center v molekulách eduktů (substrátu a reagentu, ve schematu aminu) jsme se zabývali v předchozích tématech. Pro uvedený vztah je krokem na startu

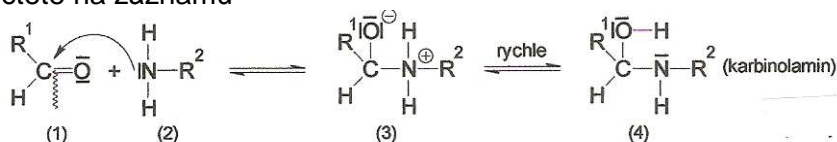


prvotní fáze kontaktu typu van der Waalových interakcí. V přípravné fázi jde v intencích regionální DFT o redistribuci elektronů základního stavu nejprve akumulací elektronů v určitém regionu prostoru (označuje se jako dynamický region akceptoru P) a komplementárním stavem je dynamický region donoru, Q . Regionální potenciály transferu jsou definovány jako lokální příspěvky k celkovému chemickému potenciálu a jejich hodnoty v průběhu další fáze podél reakční koordináty jsou mezi P a Q . Rozdíl mezi regionálními potenciály přenosu odpovídá hnací síle přenosu protonu (PT) z Q na P . Potenciál excitace je pak mírou regionální virtuální excitace navozené místními interakcemi. Je to obraz lokálního charakteru ET , zatímco excitační potenciál odpovídá charakteru celkového procesu. Uvedený výklad (Tachibana, Parr 2004) je v souladu s koncepcí regionální tvrdosti a měkkosti a doplňuje obraz teorie HSAB. Docházíme tedy v první reakční fázi k epizodě EPI¹

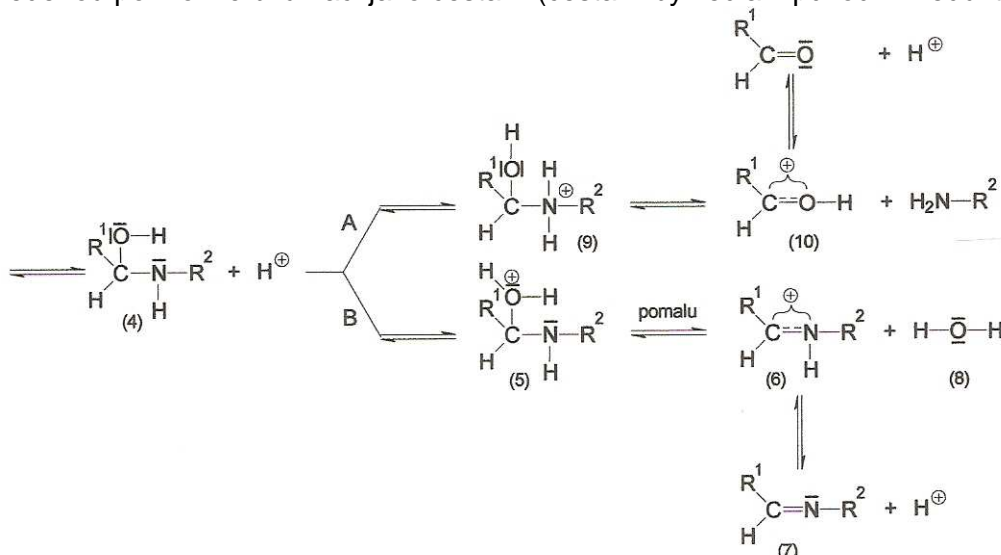


Ve dvoukrokové epizodě se na atomu uhlíku ve VS 0210 uskuteční krokem $2D_N$ konverze na VS 0400, tím zesílí jeho elektronakceptorní kapacita pro interakci s HOMO atomu dusíku; VS atomu dusíku je v základním stavu 2300, po koordinaci přechází na stav 0400, stejně jako atom uhlíku. Všechny tyto konverze valenčních stavů atomů uhlíku a dusíku jsou jako možné a chemicky přípustné uvedeny v soupravách VS atomů. (Kdybychom se postavili do situace chemika, který o řešené reakci nic neví, nebo do prohlížeče programu MOPAC – řešitele, byla by nám vodítkem tabulka elementárních konverzí stavů atomových vektorů ECSAV a v ní vektory v_R na straně 33.

Následující EPI² čtete na záznamu



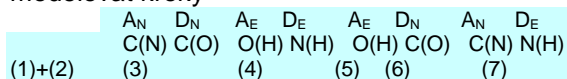
Pokud by byl karbinolamin (4) stabilním systémem (tím je jen v ojedinělých naaranžovaných případech), reakce by druhou reakční fází končila. Má ovšem pokračování třetí epizodou EPI³, uvedenou po možné bifurkaci jako cesta B (cesta A by vedla k původním eduktům)



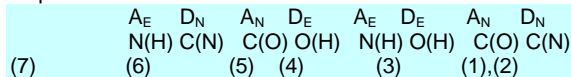
Epizodou EPI³ vzniká protonovaná ionmolekula (5) a ta zákonitě návaznou epizodou EPI⁴ deprotonuje přes ionmolekulu (6) v reakční produkt (7), azomethin. (Molekularita reakce aldehydu s aminem je řešena na str. 133. a můžete porovnat reakční fáze.)

Poznámka, která je na místě: Všimněte si, že záznam sledu dílčích dějů respektuje **princip mikroskopické reverzibility**: Princip mikroskopické reverzibility stanoví, že všechny (dílčí) kroky reakce jsou rovnovážné. V každé dílčí fázi má průběh tam i zpět stejný mechanismus, liší se rychlostní konstantou. Princip mikroskopické reverzibility, respektující druhou větu termodynamiky, je splněn, uplatňuje-li se stejný mechanismus při vzniku reakčních produktů i při jejich rozpadu na výchozí látky za těchto podmínek. (Způsoby experimentálního sledování PMR v.např. Colquhoun, Dowsland 2008.)

Hydrolyza azomethinu (7) vodou, prováděná za stejných podmínek, jaké uvažujeme pro kondenzaci aldehydu s aminem v mírně kyselém prostředí, bude nezbytně procházet stejnými kroky a bude sledovat reakční koordinátu ve směru zprava doleva (ve sledu (6) – (5) – (4) – (3) → aldehyd + amin). Sekvenci elementárních kroků od aldehydu (1) a N-báze (2) k aldiminu (7) a H₃O⁺ můžeme modelovat kroky



a zpětnou reakci takto :



Krok A v přímém směru se mění v krok D, jeho povaha (index) zůstává; rovněž D → A . (Jde o model napovídající, které elementární kroky v jaké návaznosti mají při zákonitých konverzích valenčních stavů atomů reakčních center nastat; časový faktor je věcí kinetiky.)

Nespornou zajímavostí zmiňovaného modelu je jeho vystopování konverzí valenčních stavů atomů až k jejich kořenům: atom reakčního centra je ve zcela jednoznačném valenčním stavu, daném periodickou výstavbou elektronových obalů atomů jednotlivých prvků.

Konverze valenčních stavů atomů mají jednoznačně dané zákonitosti, které určují, jaký VS musí přijít po daném uplatnění vektoru konverzí VS atomů a synthonů (ve smyslu vázaných dvojic, trojic atomů reakčních center. Je tedy zřejmé, že elementární procesy a reakční fáze = epizody EPI, které dovedou kvantoví chemici velice sofistikovanými metodami spočítat, jsou matematickým modelem vyvozovány i v jejich zákonitých návaznostech. Model tedy navrhuje náměty vývoje změn elektronových struktur krok po kroku (EP) od startu reakce přes následné peripetie (*TS*, *IM*, bifurkace,..) k reakčním produktům. Model má svou maticovou a grafovou podobu – ta je pro experimentálního chemika „čitelnější“ a později si jí všimneme podrobněji.

Za **elementární proces** je považována elementární konverze valenčního stavu atomů (ECVS) v celém atomovém vektoru (ECSAV). Odpovídajícím devítisložkovým vektorem \underline{v} popisuje podchycený nebo i fiktivní krok nejjednodušší reorganizace valenčních elektronů na reakčních centrech. EP je vyvozován automaticky operací využívající množinu 66 vektorů v_R . Epizoda sestává z elementárních procesů a představuje nejmenší (nejkratší) možnou změnu jedné (relativně) stabilní struktury v jinou, rovněž stabilní strukturu. (Úplný soubor epizod pro každou konverzi strategického atomového vektoru produkuje program PEACE.) Rozšíření EPI SAV na EPI ED(uktů) umožňují grafy G_{RM} . Dílčím procesem (DP) rozumíme sestavu následných EP v uzavřeném ději, tedy reakční fázi. DP může obsahovat i víc jak jednu epizodu (EPI ED), neboť modeluje jednotlivé typové mechanismy (a ty mohou být a bývají víc jak třikrokové).

Interakční energie, je-li brána jako funkcionál počtu elektronů (N) ve VSA a vnějšího potenciálu (v), může být definována jako rozdíl mezi dvěma interagujícími systémy I a K,

$$\begin{aligned}\Delta E_{int} &= \Delta E_v + \Delta E_\mu \\ \Delta E_v &\approx -1/2[(\mu_I - \mu_K)/(\eta_I - \eta_K)]_v \\ \Delta E_\mu &= -1/2N^2(\eta_{IK} - \eta_{IK}^*)\mu\end{aligned}$$

jsou-li η_{IK} a η_{IK}^* tvrdosti vzniklého systému IK v rovnovážném stavu a v limitu ne-interakce IK. Souhru IK je možno si představit jako dvoustupňový děj: interakce začíná za konstantního vnějšího potenciálu **ekvalizací chemického potenciálu** ΔE_v ; nato se systémy I a K posouvají k rovnovážnému stavu v důsledku změn elektronové hustoty celkového systému při konstantním chemickém potenciálu ΔE_μ . V tomto druhém stadiu se prosazuje **princip maximální tvrdosti** (PMH). Poslední rovnici můžeme přepsat pro vyjádření měkkosti systémů I a K do tohoto tvaru:

$$\Delta E_\mu = -1/2M_{IK}^2 K[1/(S_I + S_K)] = -\lambda[1/(S_I + S_K)]/4$$

K je konstanta úměrnosti, λ vystihuje rozdíl elektronových hustot reagujících atomů I a K.

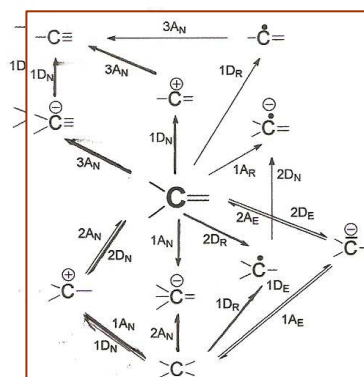
I když chemické reakce bývají někdy součinné, vždy je lze v modelu rozfázovat v separátní kroky a tyto kroky formálně uspořádat ve sledu, který obsahuje kineticky rozhodující krok a krok(y) jej předcházející i krok(y) následující. Pro popis mechanismu na uspokojivé úrovni je důležité znát posloupnost kroků vzniku a zániku vazeb, řády reorganizovaných vazeb, reakční centra účastníci se děje a intra- či intermolekularitu děje.

Konverze valenčních stavů atomů (ECVSA) a valenčních stavů atomových vektorů (CVSAV) generuje příslušný modul programového systému MAPOS. Pro všechny vyvozené situace existují odpovídající matice MER a R a korespondentní subgrafy-grafy G_{RM}^S a G_{RM} . Chemických reakcí je nepřeberně; užitečných matic reakcí a grafů reakčních mechanismů jsou jen desítky. Sjednocování pomocí reakčních mechanismů vede ke kondenzaci, shlukování jednotlivých reakcí do tříd („více stejného“) a vhodné modely reakčních mechanismů to dokáží také. Teorie FIEM a FIS představují rámec pro formulování reakčních mechanismů: nabízejí tedy obrácenou cestu za poznáváním intimních procesů látkových přeměn. Několik (desítek) známých (přesněji: navržených) reakčních mechanismů transponujeme do (několika desítek) grafů reakčních mechanismů. Aparát teorie grafů je „zpracuje dál“. Dokázal by to zcela samostatně a nezávisle, ale zahltl by sebe i nás; proto se průběžně sleduje korespondence modelu s chemickou realitou a to zajišťuje účelnou a účinnou redukci rozvojových řad grafů.

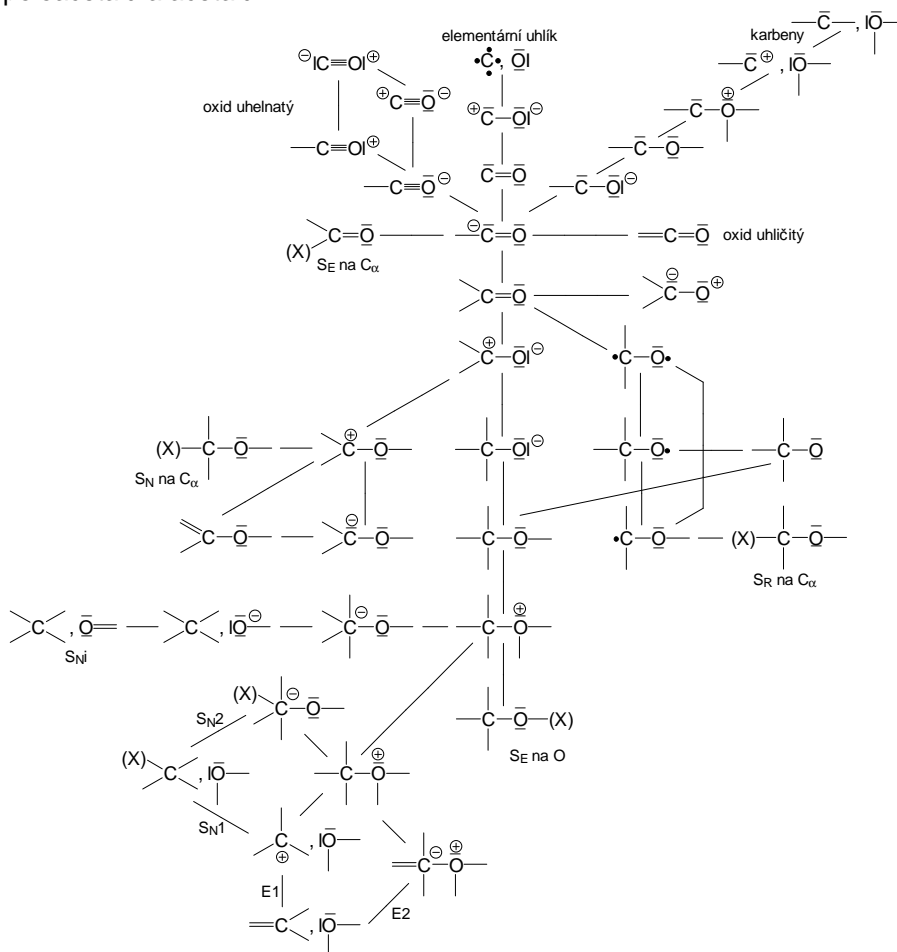
Formálně je možno popsat tyto stránky různým způsobem: Především klasickou Ingoldovou symbolikou. Další podnětné způsoby navrhli Guthrie, Arens, Sinanoglu, Satchell, Nemes, Sana a Leroy, Dubois, Roberts, Littler či Platt.

Vracíme se k tomu, co bylo v předchozích tématech napsáno o valenčních stavech atomů (str. 28) a jejich konverzích (v tabulce na straně 30), k tabelovaným vektorům konverzí v_R (str. 35) a můžete si znovu prohlédnout obarvený graf G_{ECVS} atomů kyslíku (str. 142) a připomenout si symboliku pro elementární procesy (EP), které nainstávají elementární konverze valenčních stavů atomů na vytipovaných (potenciálních) nebo reálných reakčních centrech eduktů (str. 46 nebo 70) a navazují na sebe v zákonitých sekvencích (EPI) reakčních fází. Kromě tabelovaných parametrů VS se v modelu osvědčila jejich grafová podoba G_{ECSAV} , ze které jsou u dvou- a tříatomových reakčních center zpravidla postačující aktuální subgrafy. Úryvky některých z nich byly už uváděny. Tyto modely si zasluhují komentáře.

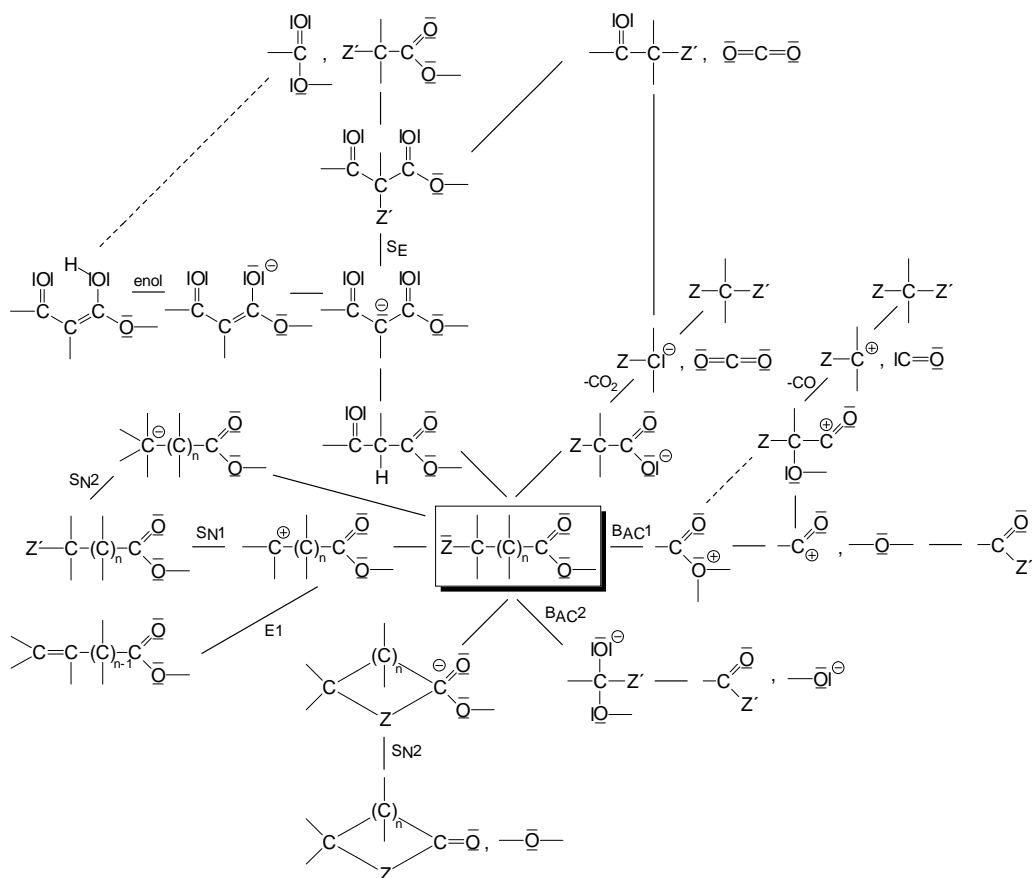
Jednoatomový výsek z grafu G_{ECSV} atomu uhlíku v jeho nejfrekventovanějším valenčním stavu 0210 (v alkenech, allenech, cykloalkenech a především v karbonylových sloučeninách, jejich substitučních a funkčních derivátech). Hrany jsou v subgrafu ohodnoceny signaturami a jsou zvýrazněny tahy po hranách reakčních fází k nejbližším stabilním systémům 0400 ($>C<$) a 0101 ($-C\equiv$). Ohodnocení hran současně napovídá charakter elementárních kroků a tím rovněž typ reagentu (Nu, E, R). To všechno jsou nápovědi volby modelu reakčního mechanismu (téma 2 a téma 4).



Ukázka grafu G_{ECVSA} dvouatomového synthonu může nabídnout simulované elementární kroky možných přeměn struktur C-O- obsažených v molekulách alkoholů, fenolů, etherů, esterů minerálních kyselin, poloacetalů a acetalů:



.Následující graf G_{ECVSA} je zvolen pro víceatomový synthon a, jak při jeho podrobnějším projití shledáte, jsou v jeho některých epizodách přímo vyvozovány následné kroky jak nápověď modelů reakčních mechanismů:

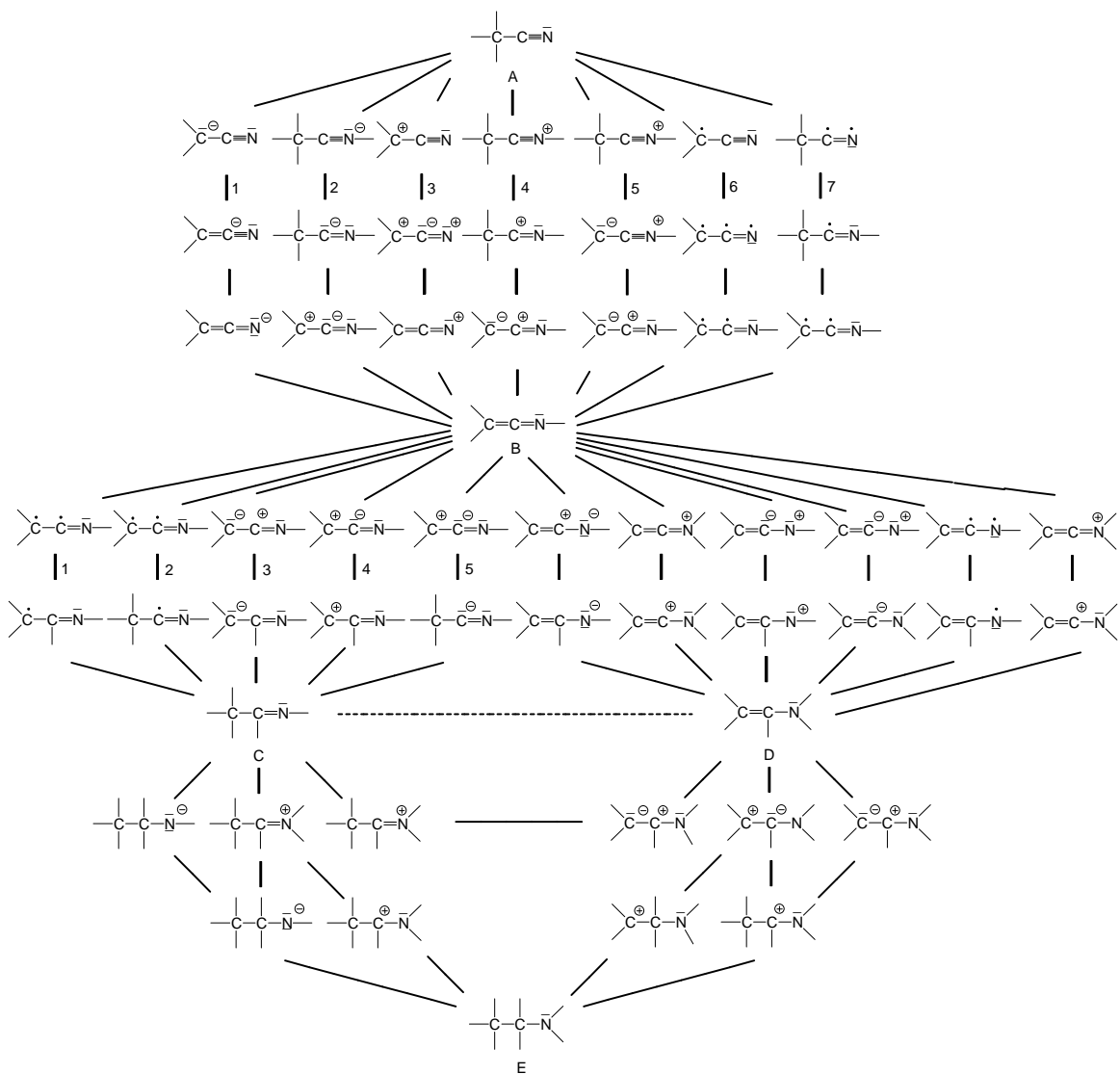


V organické syntéze jsou nitrily kyselin užitečnými meziproducty (při přípravě karboxylových kyselin, jejich amidů, imidoesterů, esterů, také aminů, ketonů, alkoholů a v řadě kondenzací s karbonylovými sloučeninami jako C-kyseliny). V biochemii není kyanokobalamin jediným derivátem s kyanskupinou. Ferriforma cytochromu a_3 vytváří inaktivní komplex s CN^- a v tom tkví podstata toxicity kyanidů (i organických). V mezihvězdném prostoru a v obalech hvězd se nacházejí sloučeniny strukturně blízké nitrilům HCN, MeCN, CH_3^+CHCN , C_2H_5CN , dimer HCN, a kyanopolyynům $H(C\equiv C)_nCN$. Tyto sloučeniny tam mohou být vychytávány dikationty fullerenu C_{60}^{2+} .

Grafu konverzí G_{ECSAV} můžeme přisoudit obrácenou úlohu: Ze základního kurzu chemie znáte významnější reakce nitrilů.

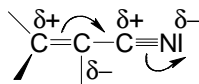
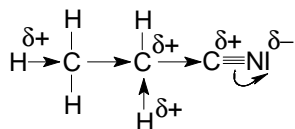
- Význam reakcí nitrilů na $-C^{\delta+}\equiv N^{\delta-}$ skupině, uskutečnitelných jak radikály a nukleofily, tak také elektrofilními činidly, je v tom, že umožňují syntézu karboxylových kyselin a jejich derivátů.
- Vytěsnění $-CN$ skupiny z vazby s uhlíkem je možné jen u aktivovaných systémů.
- Nitrily mající atomy H_{α} , odštěpitelné korespondentními bázemi, přecházejí v konjugované báze, které jsou vhodnými nukleofilními partnery karbonylových sloučenin i jiných látek, majících elektrofilní reakční centrum. Z hlediska metodiky organické syntézy se těmito reakcemi zavádí C-C vazba.
- Adicí vodíku na $-C\equiv N$ případně na $-N=C$ skupinu mohou být připraveny aminy.
- Pro isokyanidovou skupinu $-N=C$ jsou charakteristické 1,1-adice (analogie s karbeny).

V následujícím grafu budeme hledat reakční fáze těchto reakcí, abychom se o ně mohli opřít při navrhování modelů reakčních mechanismů.

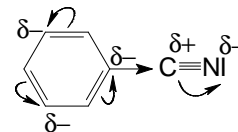


Závěry, ke kterým můžete dospět rekognoskační grafu, mohou být formulovány například takto:

Posuny π - a σ - elektronů a z nich vyvozené zlomkové náboje v molekulách alifatického nasyceného, alifatického nenasyceného



a aromatického nitrilu



zhodnotíme takto:

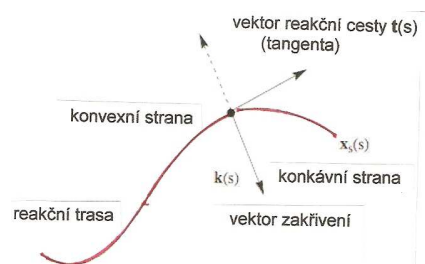
- | | | | | | |
|---|--|---|---|---|--------------------|
| 1 | Výrazná polarita - skupiny $C^{\delta+} \equiv N^{\delta-}$ umožňuje elektrofilní atak atomu dusíku a nukleofilní atak atomu $C^{\delta+}(sp)$. | 1 | dtto | 1 | dtto |
| 2 | Přenos I-efektu způsobuje kyselost H_{α} , takže alkylnitrily jako pseudokyseliny jsou napadatelny bázemi. | 2 | Z uhlíku $C(sp^2)$, jak víme, je H_{α} odštěpován nesnadno (vinylová skupina ruší vliv -I efektu kyanskupiny na H_{α}). | 2 | H_{α} chybí |

- ③ Ačkoliv u nitrilů jako u látek typu $R^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$ musíme připustit štěpení vazby $C_{\alpha}-CN$, jsou podmínky pro heterolýzu $C(sp^3)-CN$ a $C(sp^2)-CN$ na první pohled rozdílné; proto je nutný rozbor individuálních typů sloučenin.
- ④ Na $C(sp^3)$ alkyly mohou probíhat substituce. ④ Na vazbě $C=C$ jsou možné adiční reakce. ④ Na (deaktivovaném) jádře mohou probíhat S_N a také S_E .

Sekvence valenčních stavů atomů, EPI, generované konverzí CVSAV, mohou být první orientační pomůckou chemika řešícího otázku kde, jak a s čím může reagovat daný substrát, jaké podmínky nabídnuté konverze vyžadují, co, jaké produkty mohou vzniknout modelovanou reakcí, a také v obráceném gardu: ze kterých eduktů může být zadaná molekula syntetizována, na které (jaké) reakční fáze může být výchozí struktura fragmentována, jak a v jakých sekvencích mohou být fragmenty spojovány, s jakými vedlejšími produkty je třeba předem počítat. Na tento kvalitativní základ predikcí navazují semikvantitativní a kvantitativní (kvantově mechanické) postupy výpočtů základních parametrů až po výpočty ploch potenciální energie (*PES*). Do popsané kapitoly matematické chemie zapadá také teorie grafů: bude příležitost ukázat vám, jak může být tato část matematiky chemikům užitečná i při modelování chemických reakcí.

V analýze metodologie řešení chemických reakcí jsme zatím dospěli k rozborům rozkladu celku na operativní části. Řešený reakční mechanismus rozkládáme na **reakční fáze** (v modelu epizody) a probíráme jednu z možností, jak nalézt využitelný indikátor sledování jednotlivých fází reakcí. Reakční fázi můžeme definovat využitím jejího zakřivení. Analyzujeme reakční cestu, kterou lze popsat výpočtem jejího směru spolu s tangentou a zakřivením cesty prostřednictvím vektoru zakřivení. Chemické transformace disociací a asociací vazeb jsou vystiženy mimo známých stránek také zakřivením cesty. To se měří délkou vektoru zakřivení (zakřivení skaláru). Při přímém směřování děje usuzujeme na zahájení fyzikální nebo chemické změny.

Zakřivení reakční cesty (reaction path curvature) je tedy užitečným indikátorem sledování jednotlivých fází reakce.



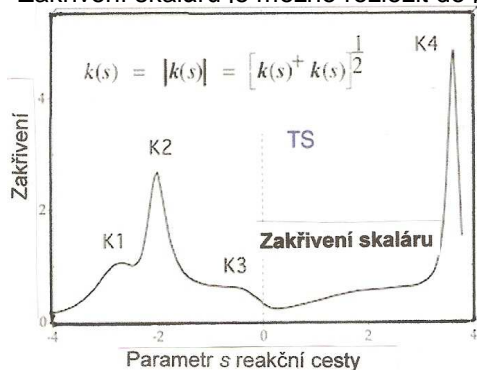
Schematický záznam chemického procesu formou zakřivení skaláru s oběma minimy zakřivení je na straně 239.

Směr reakční cesty a zakřivení reakční cesty

Reakční fáze je definována píkem zakřivení a oblastí reakční cesty danou vybočením minima zakřivení. Zakřivení reakční cesty je užitečným indikátorem sledování jednotlivých fází reakce, do kterých si celkový děj smysluplně rozkládáme. Analyzujeme **reakční cestu** (reaction path), kterou lze popsat výpočtem jejího směru spolu s tangentou a zakřivením. Takže návazné kroky disociací a asociací vazeb jsou vystiženy kromě známých stránek také zakřivením cesty. Při sledování reakční cesty od výchozích eduktů na startu usuzujeme na podstatné znaky zahájených fyzikálních a chemických změn v systému. Každá reakční fáze (EPI) je charakterizována jednoznačnou elektronovou strukturou dílčího systému – valenčními stavy aktérů. Jen připomenou, že tyto sekvence EP v EPI podél reakční cesty jsou jakýmsi „recipe“, předpisem průběhu reakčního mechanismu v chemikovi blízkém jazyku.

Chemický proces trhání a vzniku vazeb je indikován zakřivením cesty (path curvature). Zakřivení lze měřit délkou vektoru zakřivení, tj. skalárním zakřivením. Je-li cesta přímá, pak fyzikální změna nebo ustálená chemická změna v přípravných fázích byla zahájena. Zakřivení cesty tedy ukazuje, kdy nastala dramatická změna v reagující soustavě. Zakřivení cesty je považováno za spolehlivý indikátor identifikace jednotlivých fází chemické reakce.

Zakřivení skaláru je možno rozložit do příspěvků lokalizovaných vibračních módů spjatých s vnitřní



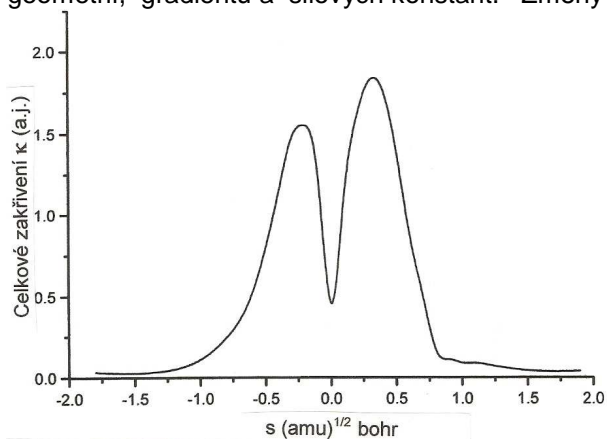
souřadnicí, kterou popisujeme reakční komplex. Tímto postupem se získá podrobná informace o reakčním mechanismu. V obrázku jsou stretching frekvence v místě K2, CH pohyby v K3 a obě jsou v určité souhře. Je znázorněn rozklad zakřivení skaláru v příspěvky lokalizovaných vibračních módů spjatých s vnitřní souřadnicí popisující reakční komplex. HH stretching pohyby jsou v souhře s K2, CH stretching mody s K3 a při podrobné analýze byly zjištěny souhry všech tří uvedených módů.

Skalární zakřivení $k(s)$ jako funkce parametru s reakční cesty (upraveno podle Chemical Reaction Library, 2011.)

Analýza vektoru zakřivení $k(s)$ je v dimenzích $3N-7$ nesnadná (N je počet atomů v reakčním komplexu; reakční komplex je definován jako jednota reaktantů, zakřivení skalární cesty reakce $k(s)$ je vyneseno podél s). Skalární zakřivení v předchozím obrázku identifikuje detaily mechanismu reakce. Obšrný průzkum ukázal, že reakční cesta je zakřivena v oblastech, ve kterých dochází k chemickým transformacím.. Maxima zakřivení reakční cesty podél s identifikují umístění chemické změny, ke které dochází v závěru v sousedství minima zakřivení.

Pro pochopení významu zakřivení může být užitečné schéma, které je převzato z práce Li, Xu, Sun (2000) řešící dynamiku reakční cesty a výpočty teoretických rychlostních konstant reakce transferu vodíku v procesu $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl} + \text{H}_2$.

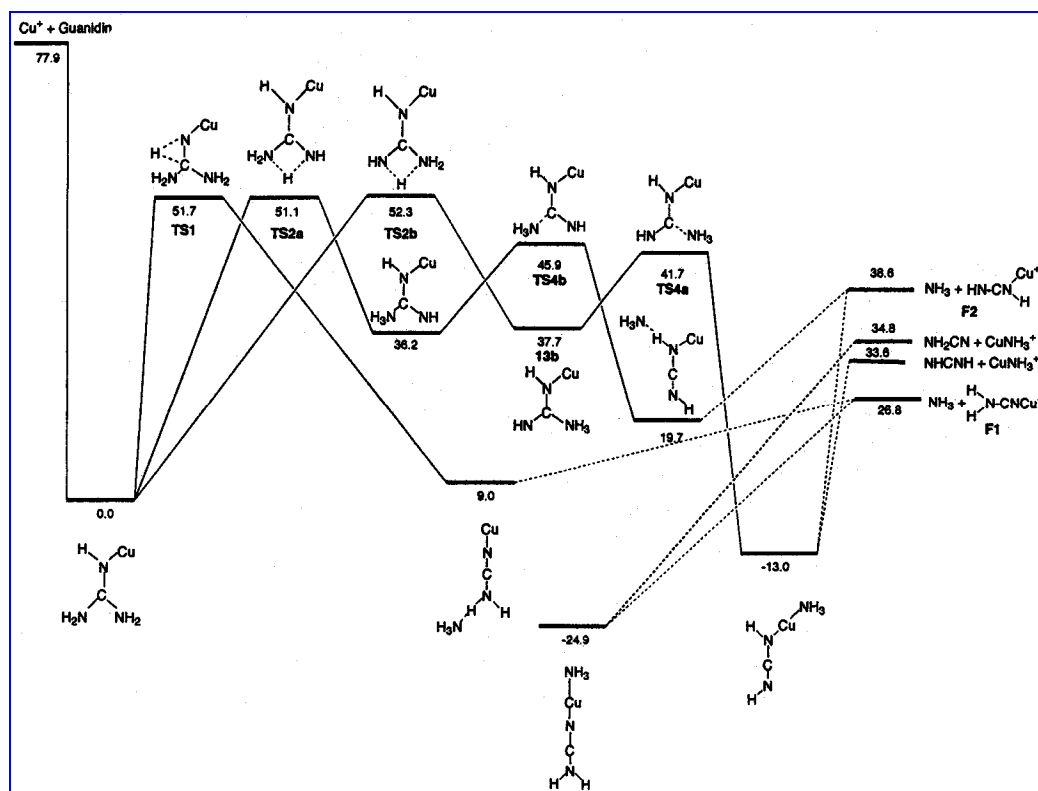
Získali informace o elektronové struktuře včetně geometrií, gradientů a silových konstant. Změny geometrií, vibračních frekvencí, potenciálních energií a celkového zakřivení podél celé reakční cesty, rychlostní konstanty v širokém rozsahu teplot počítali autoři metodami teorie kanonického variačního TS s malou korekcí zakřivení (metodou CVT/CST). Variační efekt je malý a při nižší teplotě je malý tunelový efekt zakřivení pro danou reakci podstatný.



Je vyobrazena změna zakřivení celkové reakční cesty jako funkce s ($\text{amu})^{1/2}$ bohr na úrovni G2//QCISD. Vykazuje dva ostré píky, jeden před ($s = -0,2$ ($\text{amu})^{1/2}$ bohr), druhý za ($s = 0,2$ ($\text{amu})^{1/2}$ bohr) sedlovým bodem. Vypovídá to o silném kaplingu reakční koordináty se stretching vibracemi Si-H' a H'-H'' vazbami. Hodnoty těchto píků, 1,1 a 1,0 a.j., znamenají, že zakřivení reakční cesty není velké. Vypočtené rychlostní konstanty přenosu vodíku ve studované reakci byly v dobré shodě s experimentálními hodnotami.

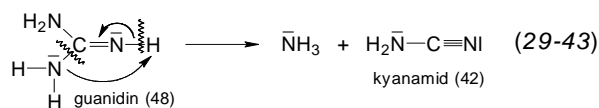
11.2 Cesty ke stále hlubšímu poznávání obrazů vzniku a zániku chemických vazeb se neobejdou bez konstrukcí nových koncepcí a nových teorií a bez adaptací teorií z jiných oblastí vědění.

Kontrola průběhu chemických reakcí je stále v popředí studií, jejichž konečným cílem jsou syntézy nových sloučenin s požadovanými vlastnostmi. Předpokladem je detailní znalost reakčních mechanismů, a na tomto obtížném úkolu mechanického a dynamického popisu procesů, spojených často s tvorbou intermediátu i s krátkou životností, to vyžaduje navrhování a testování sofistikovanějších metod a prostředků. Rychlé pokroky v laserové spektroskopii umožňují přístupnost k přechodným formacím v oblasti piko- až femtosekund. Kvantově chemické metody, zejména ty *ab initio*, jsou hlavním zdrojem poznávání reakčních mechanismů a reakční dynamiky. Hamiltoniánský model reakční cesty umožňuje vyvozování dynamiky reakcí sledováním pohybu reagující částice podél reakční koordináty na ploše potenciální energie.



Energetický profil PES vypočtené pro reakci guanidinu s Cu^+ , zahájenou tvorbou komplexu s relativní energií 0,0 kcal.mol⁻¹. Relativní energie jsou uvedeny rovněž v kcal.mol⁻¹.

K diagramu vysvětlení: Kation Cu^+ vytváří přemostění mezi aminovým a iminovým dusíkem a z komplexu se odštěpuje NH_3 a kyanamid.

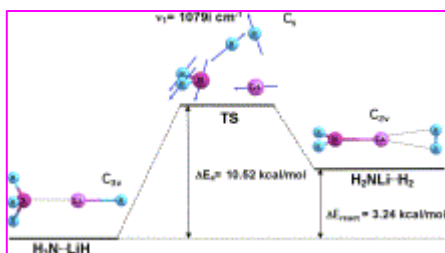


Z výpočtů DFT a spektroskopických technikami FAB (Fast Atom Bombardement), MS a MIKE (Mass-Analyzed Ion Kinetic Energy) plyne, že ion Cu^+ se váže přednostně a pevněji na iminový dusík (pro vazbu na aminový dusík leží lokální minimum o 26 kcal.mol

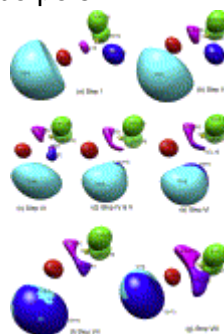
Topologická analýza funkce lokalizace elektronů ELF zprostředkuje detailizaci interakcí mezi reagujícími atomy. Berski ad. (1999) ji ukázali na příkladu charakterizace interakcí mezi atomy halogenů a kyslíku se střední populací N 0,32, 0,61, 0,45 a 0,35e. Pozorovali významný příspěvek 3d core elektronů bromu na valenční sféru v HOBr. Využitím **teorie vývoje vazby, BET** (bonding evolution theory) dospěli k závěru, že vazba O-F je polarizovaná kovalentní, kdežto vazby mezi atomy O a Cl, O a Br a O a I mají blíž k typu D-A (donor-akceptornímu), v nichž je donorem elektronů atom halogenu do valenční sféry LUMO atomu kyslíku. Pozorovaný rozdíl mezi polarizacemi HO^+F^- a HO^+X^+ (Cl, Br, I) se obrátí v topologii map ELF s velkou oblastí lokalizace obklopující atraktory $V(\text{F})$ a $V(\text{F},\text{O})$ v HOF a u ostatních srovnávaných molekul v obvyklých superjámách. Vysoké hodnoty relativní kvantové fluktuační λ (kolem 0,8) u $V(\text{O},\text{X})$ nabízí názor, že kovalentní elektronová hustota je delokalizována nad ostatními jámami. Srovnání střední elektronové populace (N) jam $V(\text{H},\text{X})$ a $V(\text{H},\text{O})$ počítaná pro systémy H-X a H-OX, ukazují, že populace se mění s hodnotami ΔE kyseliny, takže jí může být využito jako přibližné míry kyselosti molekul. Topologická analýza funkce ELF opodstatňuje koncepci elektronegativity a může sloužit k prognóze povahy povahy vazeb O-Hal.

Vytváření iontové a kovalentní vazby během reakce eliminace vodíku z amoniaku hydridem lithným využitím přístupů AIM a BET popsali Kalinowski, Berski a Latajka (2011): Topologickou analýzou elektronové hustoty ρ a funkce ELF reakce $\text{HLi} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2$ autoři sledovali intrinsní reakční koordinátu na cestě od eduktů k produktům a použili k výpočtům B3LYP/aug-cvc-pVTZ program. Zjistili pět separátních stupňů na ρ a osm stupňů

na cestě vývoje ELF. Každý stupeň je charakterizován poklesem energie a tvorbou kritických bodů cp. Úplný popis ELF vyžaduje analýzu (3,-1) cp pro H-H a Li-H vazby. Přechodový stav není spojen s katastrofou elektronové hustoty nebo pole ELF.



Minima a TS na ploše potenciální energie reakce $\text{HLi} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2$. (Berski, Katajka, 2011.)



Postupný vznik lokalizačních jam ($\eta = 0,88$) ELF.

Teorie vývoje vazby BET je součástí teorie katastrof, o které budou další řádky.

Do pole řešení chemikových problémů s poznáváním podstaty reaktivity sloučenin vstupuje **synergetika**. Nový vědní obor formuloval Hermann Haken rozvinutím myšlenky, že k vřazení kterékoli struktury do systému postačuje jen několik parametrů určité třídy. O synergetice se mluví jako o principu podmanění nebo podřízení („enslavement principle“). Názorným příkladem může být nabuzená emise laserového paprsku. V principu jde o obecnou vědu o spontánních interakcích mezi velkými množinami složek (molekul, buněk, neuronů, i lidského bytí) v komplexních systémech. (Vzpomeňte si na schema v úvodu 4. tématu...). Aplikace synergetiky zahrnují fyziku a chemii, bioorganickou a bioanorganickou chemii, biochemii, biologii, psychofyziologii a psychologii, sociologii, a zatím můžeme uvést příklady. Ale je toho víc:

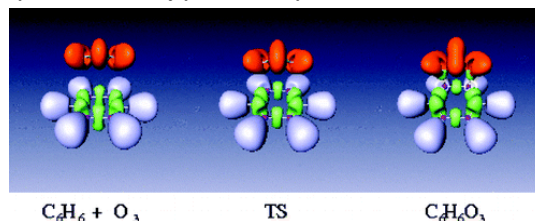
- vědy o strukturách a jejich prvcích
- teorie katastrof
- teorie deterministického chaosu
- teorie komplexity
- kybernetika
- teorie rozhodování
- teorie fraktálů
- teorie her
- teorie informací
- teorie neuronových sítí
- teorie podobnosti
- sémiotika
- matematická fyzika, matematická chemie
- teorie systémů
- teorie samoorganizace
- teorie molekulárního rozpoznávání
- kombinatorická chemie
- teorie kvantové kontroly, kvantová kryptografie ...

S myšlenkou rozvinout eklekticky soubory teorií a metodik mnoha, na první pohled různorodých oborů, do teorie katastrof přišel francouzský matematik René Tom (1960 ad.). Cítil tím k vytvoření nového základu pro matematický přístup k zavedeným oborům lidské činnosti.

Některé z uvedených složek synergetiky zmíním okrajově, o některých si toho můžete přečíst víc, a jsou mezi nimi takové, které si zaslouží vaši větší pozornost. V návaznosti na rozebíranou funkci ELF nelze nepsat o teorii katastrof.

Teorii katastrof věnujeme pozornost zejména proto, že ona přispívá také k porozumění reakčním mechanismům.

Například profily potenciální energie endo- a exo-adicí ozonu na benzen byly vypočteny hybridní metodou H-F DFT B3LYP a následnou analýzou teorií evoluce vazeb (BET). V obou případech je reakce exotermní. Aktivační energie je o 10 kJ.mol⁻¹ nižší pro endo- děj proti exo-průběhu. Vznik endo-aduktu je tedy kineticky favorizován. V obou řešeních bylo podél reakční cesty identifikováno šest oblastí stability a bifurkační katastrofy zodpovědné za změny v topologii systémů. Tak se dospělo k chemickému popisu reakčního mechanismu v termech synchronní heterolytické tvorby vazeb při studované adici. (Ndassa, Silvi, Volatron 2010).



Teorie katastrof je moderním oborem matematiky a zabývá se dynamickými systémy, v nichž studuje a klasifikuje jevy charakterizované náhlými změnami v chování, které jsou vyvolány malými změnami okolností. Teorie katastrof především analyzuje, jak kvalitativní povaha řešení rovnic závisí na parametrech v řešené rovnici, například si všímá nepředvídatelných posunů v systému, v čase nebo velikostech veličin či míře změn.

Teorie katastrof je program. Jeho účelem je stanovit, jak se mění kvalitativní vlastnosti rovnic změnami v některých parametrech rovnic. Předpokládá se, že malé změny hodnot parametrů v rovnicích vyvolají jen malé kvantitativní změny při jejich řešení. Jsou ovšem systémy, ve kterých i malé změny hodnot parametrů mají za následek velké kvantitativní změny v řešení těchto rovnic. (Kdo by si v této souvislosti nevzpomněl na Lorenzův efekt motýlího křídla z teorie deterministického chaosu; ale ta je, jak uvádíme, součástí mnohem obsáhlejší koncepce synergetiky.) Teorie katastrof se soustřeďuje na stanovení hodnot parametrů, v nichž kvalitativní změny vyvolají velké kvantitativní změny. Elementární teorie katastrof studuje, jak kritické body (cp) potenciálu $V(x;c)$ se posouvají, splývají, ztrácejí se, nebo jsou generovány a rozptylovány mezi sebou ve stavovém prostoru $x \in R^n$, když kontrolní parametry $c \in R^n$ jsou měněny.

Pokroky v oborech moderní matematiky, kterými jsou například algebraická geometrie, diferenciální topologie nebo teorie dynamických systémů, přispěly k dotváření teorie katastrof v jejích aplikacích. Pro elementární katastrofy existuje matematická teorie, která může být vyjádřena jako gradient funkce odpovídající energii. Ve fyzice, v chemii a v aplikacích v inženýrských vědách není teorie katastrof ještě plně rozvinutá, ale už je aplikovatelná v optice, teorii laserů, termodynamice, teorii elasticity a co je pro nás důležité – v teorii chemických reakcí. Je užitečná také pro teorii deterministického chaosu nebo stochastického chování při řešení nelineárních deterministických rovnic, pro které jsou charakteristické zvláštní („strange“) atraktory a tak zvané omega exploze.

V obecné teorii katastrof jsou řešena zakřivení, plochy ad., představované množinou minim, maxim a jiných bodů v případech, kdy změny vnějších faktorů vyvolají změnu funkce F proměnného vnitřního činitele x . Body na různých úrovních (rovnováhy energie-minimum apod.) představují jednodušší déle trvající chování než limitní cykly a atraktory, jak je známe například z teorie deterministického chaosu.. Obecná teorie katastrof zahrnuje rovněž změny v chaotickém režimu. (Zobecněná teorie katastrof nás sice zajímá v souvislosti s chemickými problémy, je však aplikována třeba také na ekonomii.)

V pojednáních o teorii katastrof se někdy poukazuje na dvě hlediska: v rigorózní matematické teorii jsou ještě nedořešeny některé problémy charakteristické pro teorii chaosu; a všechny tyto úkoly jsou topologické, tedy nezávislé na souřadnicích popisujících potenciál. Jsou řešeny zatím na kvalitativní úrovni. To ovšem neznamená, že teorie katastrof sama není kvantitativní disciplinou. Pravda, je ve své podstatě topologická, tedy nezávislá na souřadnicích kterými popisujeme potenciál. Svým matematickým aparátem dokáže řešit například problémy kvantové optiky, termodynamiky a další úkoly.

Na podporu těchto tvrzení si můžeme uvést některé definice:

Objekt W , jehož očekávané či možné chování klasifikujeme jako přímou reálnou funkci, popíše rovnice množinou reálných čísel

$$V : R^r \times R^n \mapsto R \text{ nebo } V_{a_1, a_2, \dots, a_r}(x_1, \dots, x_n) = V_{a_1, \dots, a_r}(x_1, \dots, x_n),$$

když r jsou reálné proměnné a_1, a_2, \dots, a_r , označené jako kontrolní parametry. n jsou proměnné x_1, \dots, x_n a V je funkce odpovědi. V mechanice představuje V plochu potenciální energie, kontrolní parametry jsou kaplingové konstanty – velikost různých termů ve výrazech pro potenciální energii. Pro dvourozměrnou potenciální funkci $V_{abc}(x_1, x_2)$ je odpověď dána výškou vrcholů a hloubkou úvalů v kolmém směru v_3 . Vybavíte si analogii s hyperplochou potenciální energie, objekt (systém) směřuje do nejnižší možné polohy popisované plochy. To snižuje jeho potenciální energii na lokální minimum. Můžete to brát jako jednoduchý příklad kritického bodu, cp.

Obecně jsou kritické body $V_{a_1, \dots, a_r}(x_1, \dots, x_n)$ množinou všech bodů $P_i = (x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni})$, o kterých platí uvedený vztah a které mají maxima, minima nebo inflexní body. Hessianská matice H funkce $V_{a_2 \dots a_r}$ je matice $n \times n$ s ij -tým prvkem daným rovnicí

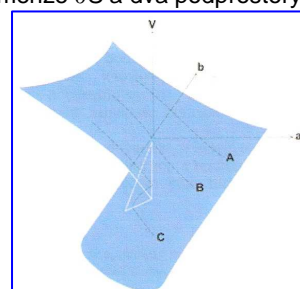
$$h_{ij} = \frac{\partial^2 V_{a_1, \dots, a_r}}{\partial x_i \partial x_j}$$

$$\left(\frac{\partial V_{a_1, \dots, a_r}}{\partial x_j} \right) \Big|_{P_i} = 0$$

Prvek x_0 nazveme strukturně stabilním, jestliže je kritickým bodem a splňuje podmínku nerovnosti $\det(H)_{x_0} \neq 0$.

Je-li S prostor bodů ohraničený ∂S , je jeho ko-dimenze dimenze (S) – dimenze ∂S a dva podprostory V_1, V_2 daného S jsou kolmé, je-li dimenze $(V_1) + \text{dimenze}(V_2) = \text{dimenze}(S)$. Ko-dimenzí rozumějí matematici počet proměnných, které je třeba studovat..

Jako jednoduchý příklad katastrofy je uváděna katastrofa jednocípé proměnné (one-variable cusp catastrophe). Funkcí $V_{ab}(x)$ pro ni je $V_{ab}(x) = 1/4 x^4 + 1/2 a x^2 + b x$ pro $x = x_0 =$ kritický bod, a zobrazena je uvedeným způsobem. Poněvadž hodnota kritického bodu x_0 závisí na kontrolních parametrech a a b , platí, že V_{ab} vyhodnocené pro $x = x_0$ je komplikovanou nelineární funkcí a a b . Když si představíte, že V_{ab} je plocha potenciální energie, kulička (systém) na ní umístěná se musí kutálet (posouvat) do prava. Křivky A, B a C naznačují tři možné cesty. Vše závisí na „odpovědích“ kontrolních parametrů.



Na obrázku je plocha jednocípé katastrofy pro funkci odpovědi V_{ab} jako funkce (a, b) v kritickém bodu. Označeny jsou cesty A, B a C. (Krokidis, 1977.)

K významu teorie katastrof několik příkladů:

Výpočty DFT (B3LYP/6-31G(d)) kombinací funkce ELF a teorie katastrof analyzovali Santos ad. (2005) mechanismus reakce Bergmanovy cyklizace (Z)-hexa-1,5-diy-3-enu na p-benzyn. Celý soubor elektronových transformací této reakce posuzovali z nové kvantově mechanické perspektivy a dospěli k zajímavým poznatkům: Pět oblastí strukturní stability ELF podél intrinzní reakční cesty a čtyři katastrofy jsou zodpovědnými za změny topologie systému a umožnily vysvětlení mechanické deformace jednotky C1-C2-C3 a repulze uzavřené vrstvy mezi terminální skupinou alkylnu : vedou ke vzniku diradikálového charakteru C2 a C5 atomů a jakmile systém dospěje do TS , biradikál s otevřenou slupkou se stabilizuje. Autoři se zabývali také σ -aromaticitou systému v blízkosti TS a π -aromaticitou v koncové fázi reakční cesty.

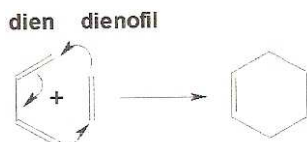
K tvrzení, že teorie katastrof je využívána také pro řešení reakčních mechanismů, najdeme mnoho dokladů. Jeden z nich jako ukázka: Substituční reakce $XCH_3 + X^-$ ($X = F, Cl, Br$) a $ClSiH_3 + Cl^-$ analyzovali Ortiz, Navarrete, Silvi a Bart (2012) metodikou ELF a teorie katastrof (CT) s cílem nahlédnout novým pohledem do procesů trhání a tvorby vazeb při S_N2 reakci v plynné fázi. Výpočty DFT (na úrovni OLYP/6-311++G(d,p)) byl sledován vliv nukleofilu (aniontů F^-, Cl^-, Br^-) a úloha reakčních center (těmi jsou C a Si atomy). Povaha posunů náboje na vazbách C-Hal byla studována váženými Lewisovými rezonančními strukturami a autoři zaznamenali u všech bimolekulárních nukleofilních substitucí na atomu uhlíku progresivní snížení kovalentního charakteru C-X vazeb v komplexu reaktantů v průběhu disociací vazeb ještě před dosažením stadia TS . U vazeb Si-Cl se zachovává kovalentní povaha vazby z fáze izolovaných eduktů po vznik stabilního přechodového komplexu. Analýza ELF topologie podél reakční koordináty ukázala, že všechny reorganizace valenčních elektronů procházejí stejnými body obrátu, ovšem pořadí u reakcí na RC uhlíku a křemíku jsou obrácená. Z takových detailních analýz se postupně skládá stále všeobsáhlejší obraz nukleofilních substitucí.

Například profily potenciální energie endo- a exo-adicí ozonu na benzen byly vypočteny hybridní metodou H-F DFT B3LYP a následnou analýzou teorií evoluce vazeb (BET). V obou případech je reakce exotermní. Aktivační energie je o $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nižší pro endo- děj proti exo-průběhu. Vznik endo-

aduktu je tedy kineticky favorizován. V obou řešeních bylo podél reakční cesty identifikováno šest oblastí stability a bifurkační katastrofy zodpovědné za změny v topologii systémů. Tak se dospělo k chemickému popisu reakčního mechanismu v termech synchronní heterolytické tvorby vazeb při studované adici.

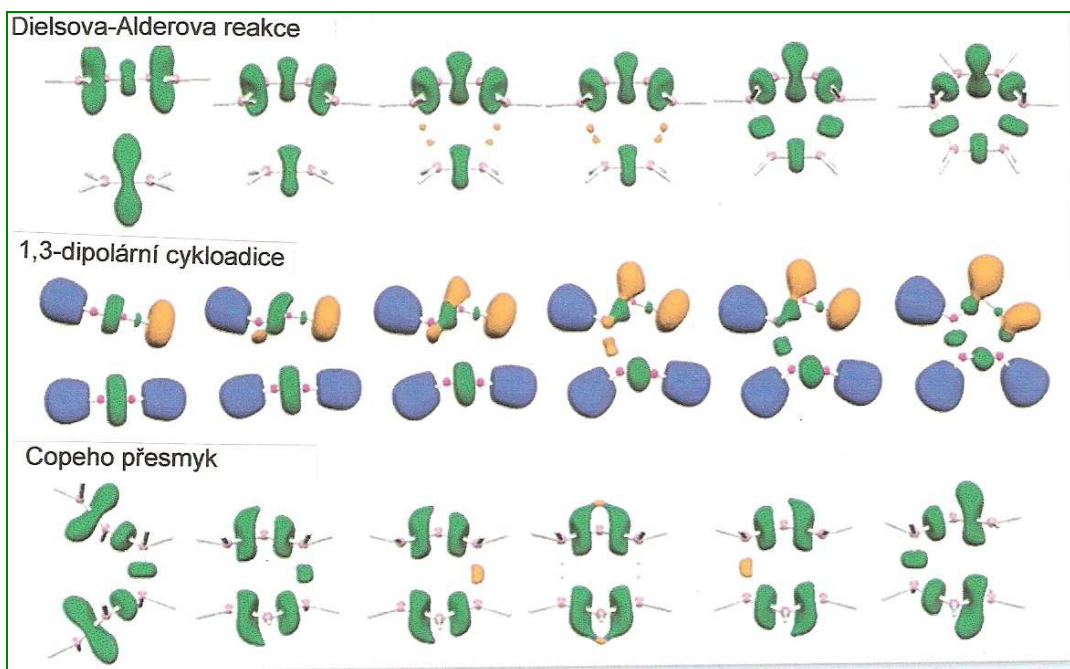
Teorie katastrof je rovněž doplňkem sledování reorganizace lokalizace jam formalismem ELF podél intrinsní reakční koordináty, která popisuje reakční cestu Dielsovy-Alderovy reakce ethenu s buta-1,3-dienem:

Touto metodikou bylo zjištěno sedm dvojných vazeb, atomech uhlíku. V průběhu reakce se elementárním typům: údolím a vrcholům. Přechodová struktura je umístěna ve fázi reorganizace dvojných vazeb C=C ethenu na C–C vazbu a není spojena s nějakou „příhodou“ na intrinsní reakční koordinátě. Analýza prokázala, že k tvorbě dvou C–C vazeb dochází v předposlední fázi při 2.044 Å. (Excerptováno z práce Berski, 2003).



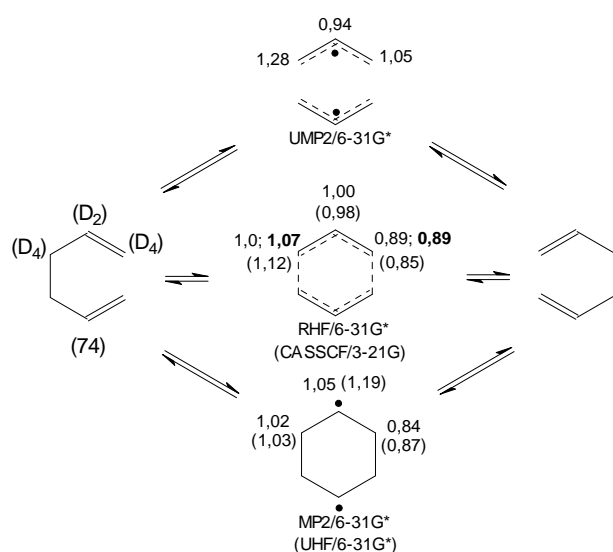
fází charakterizovaných úbytkem a tvorbou soustředění hustoty nevazebných elektronů na účastnících se tvorby σ -vazeb a procesu cyklizace. vyskytuje deset katastrof příslušejících dvěma

Jinou ukázkou příspěvku teorie katastrof k topologii gradientového pole ELF a tedy k bližší analýze reakčních mechanismů najdeme v práci Polo, Andres, Berski, Domingo a Silvi, 2008 a je rovněž o cykloadičních reakcích případně o molekulových přesmycích. Identifikace bodů obrátů spojených s oblastmi strukturní stability ELF podél reakční cesty se vyznačuje jednoznačnou charakteristikou reorganizací sekvencí elektronových párů pokud jde o procesy zániku a tvorby násobných vazeb, způsoby cyklizací, vzniku a zániku dvojných vazeb, přechodů C=C \rightarrow C–C vazeb. U Copeho přesmyku můžeme porovnat dosud tradovaný mechanismus se současným obrazem.



Hexa-1,5-dien, 3-substituované 1,5-dieny, hepta-1,5-dien, konjugované trieny a řada analogů izomerují při zahřátí. Tyto reakce známe jako [3,3]-sigmatropní Copeho přesmyky a pravděpodobně jste se setkali se třemi projekty mechanismu:





Gajewski použil More O'Ferrallovy diagramy ke grafické korelaci experimentálně zjištěných *KIE* s relativním rozsahem změn vazeb na reakčních centrech v přechodových stavech [3,3]-sigmatropních přesmyků.

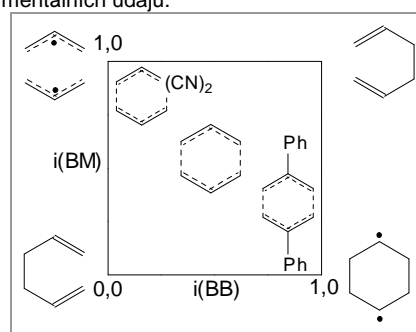
Optimální korespondence s experimentálními daty Copeho přesmyku byla shledána pro mechanismus součinné reorganizace vazeb v přechodovém stavu (obrázek vpravo).

přes dva allylové radikály, „aromatický“ *TS* ze dvou parciálně vázaných jednotek a se strukturou cyklohexan-1,4-diylu.

Ke zjištění váhy jednotlivých námětů byl využit sekundární deuteriový kinetický efekt, *KIE*, který je citlivým indikátorem geometrických změn v přechodovém stavu.

Ve schématu jsou uvedeny hodnoty experimentálních (tučně) a vypočtených *KIE* tří navržených cest pro 1,1,6,6-tetradeuteriohexa-1,5-dien (při vzniku vazeb), 3,3,4,4-tetradeuteriohexa-1,5-dien (při zániku vazeb) a konečně 1,5-dideuteriohexa-1,5-dien, při 248 °C. (V závorkách jsou hodnoty pro atomy H.)

Pro model *TS* 1,4-diylu je tvorba vazeb preferována před jejich zánikem a pro model allylových radikálů je poměr změn vazeb obrácený; obojí se liší od experimentálních údajů.



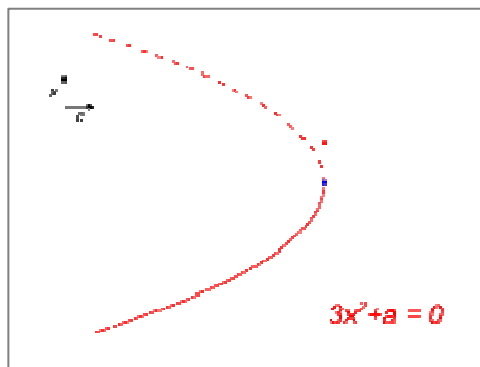
MOF diagram vyjadřující kvantitativní vztah mezi *KIE* a parametry vazebných změn a geometrií na reakčních centrech hexa-1,5-dienu a jeho derivátů.

Kombinovanou funkcí ELF a teorií katastrof se dá také ocenit charakter a situace elektronů mezi atomy vázanými výrazně kovalentní vazbou a vazbou se sklonem ke stavu iontového přenosu náboje. Krokidis, Silvi, Deazamaud-Dandine a Sevin (1998) počítali (metodami MP2, DFT a CASSCF) chování dvojcípé katastrofy spojené s aktuální disociací Cl_2^- pro situace $\text{Li} + \text{Cl}_2$, stabilní i při delších vzdálenostech, a $\text{Li}^+ + \text{Cl}_2^-$ (bližších iontovým stavům). Analýzou topologických parametrů byla spočítána křížení na aktuálních oblastech *PES* a autoři uzavírají studii nálezem, že dvojcípá katastrofa v tomto případě charakterizuje křížení adiabatické plochy ve shodě s klasickou adiabatickou analýzou celkové reakční cesty

Shrňme:

V matematice je teorie katastrof částí teorie bifurkací aplikované na studium dynamických systémů. Zároveň je dílčím speciálním případem obecnější teorie singularity v geometrii. Teorie bifurkací studuje a klasifikuje jevy charakterizované výskytem nenadálých posunů, vyvolaných i nepatrnými změnami okolností. Analyzuje, jak závisí kvalitativní povaha řešení rovnic na jejich parametrech. Těmi nenadálými změnami mohou být například nepředvídatelné časování nebo také třeba velikost sesuvů půdy. Tyto teorie jsou součástí přesně definovaných kvalitativních geometrických struktur. Teorie katastrof analyzuje degenerované kritické body potenciální funkce, nazývané germi geometrií katastrof. Degenerace těchto kritických bodů se mohou rozložit expanzí potenciální funkce v Taylorově řadě při malých poruchách parametrů.

Malé změny některých parametrů v nelineárním systému mohou být příčinou toho, že rovnováhy se ustaví nebo neustaví, nebo třeba že se uplatní přitahování nebo naopak odpuzování entit. Ve větším prostoru parametrů teorie katastrof vyjeví bifurkační body jako dokonale definované kvalitativní geometrické struktury. Nejsou-li degenerované body jen náhodné, ale jsou strukturně stabilní, uplatňují se jako organizační geometrické struktury s nižší znaky v prostoru parametrů potenciálu závisí na dvou nebo proměnných a čtyřech či parametřích, vyskytne se pro tyto sedm nebo jedenáct s odpovídajícími standardními mohou být Taylorovou řadou germů katastrof. Těmto sedmi pojmenování Tom. Závěrem zakřivené katastrofy pro situaci, dvojice extrémál zaniká při $x^3 + ax$. Při negativních hodnotách a má potenciál dvě extrémály, stabilní a nestabilní. Při postupném pomalém růstu parametru a může systém dospět do bodu stabilního minima. Ovšem když $a = 0$ dosáhne stabilní a nestabilní extrémály, jde o bod bifurkace. Při $a > 0$ neexistuje stabilní řešení. Když fyzikální systém projde zakřivenou bifurkací, pak jestliže a dosáhne hodnoty 0, stabilita řešení $a < 0$ náhle zaniká a systém přechází do nového odlišného chování. Hodnota bifurkace parametru a byla nazvána bodem navození změny. (Upraveno podle URVA.)



centra pro partikulární degenerací, s kritickými v okolí. Pokud funkce několika málo aktivních menším počtu aktivních bifurkační geometrie jen generických struktur, formami, ve které transformovány okolo základním typům přířkl připojím reprodukci kdy stabilní a nestabilní zakřivené bifurkaci $V =$

Všechno v našem světě má strukturu, i naše myšlení a v něm poznávací proces jsou strukturované. V pozadí textu, který čtete, můžete dohledat tři stránky poznávacího procesu: Informační stránku postupu řešení, do které spadá sbírání údajů a dat, jejich uspořádání a třídění a modely, principy a teorie, které jsou k operacím s nimi využívány; dynamika poznávacího procesu spočívá v hledání a nacházení příčinných vztahů mezi prvky posuzovaného systému, v analýze chování všech dostupných prvků systému a systému jako celku; smyslem modelování problémové situace je vytváření fungujících modelů pro daný systém, poznání mezí jejich platnosti a posouzení možností jejich extenzí na jiné systémy.

Do jednoho textu jsem jako moto zvolil větu převzatou od F. Feliniho: „Najdu kousíček sochy, mám dojem, že existují ještě další zlomky, a tak hledám, pak lepím a znovu hledám...“.

Tato metaforická myšlenka je parabolou rozpracovanou v synergetice (str. 241) a její součástí – v teorii o systémech. **Teorie systémů** je v obecném hodnocení mezioborovým studiem systémů s cílem vyhodnocovat principy, které mohou být aplikovány na všechny typy systémů na všech úrovních ve všech oborech výzkumu. Má své specializace, nás zajímá systémové myšlení a samoorganizující struktury, a ovšem informativně generalizace vědy o systémech.

Teorie systémů v obecném smyslu se zabývá konfiguracemi částí – prvků, vzájemně pospojovaných a součinných ve vztazích sítí. Systém je také definován jako rodina vztahů mezi součástmi představujícími celek. von Bertalanffy, kterému se připisuje položení základů této mezioborové disciplíny (1968), definuje systém jako prvky které jsou ve stálých vztazích.

Teorie systémů má v chemii úlohu principu. Teorie se o ni opírá při řešení koncepčních úloh, protože zřetelně vymezuje, co do daného systému patří, a naopak charakterizuje rozsah platnosti teoretického výkladu či výpočtu, které mají být aplikovány v daném systému. Teorie systémů má význam také při určování, zda určité teoretické koncepce jsou aplikovatelné na jiný druh nebo typ systému. Zásadní je skutečnost, že každý systém je popsán vhodnými teoretickými modely a je podstatné, že studovaný objekt je rozdělen na systém a jeho okolí. Okolí je doplňkem, komplementem systému – cokoli je ze systému vyňato, ale může být důležité pro jeho posuzování, je korektně definováno za předpokladu, že jsou přesně definovány prvky, které do systému patří.

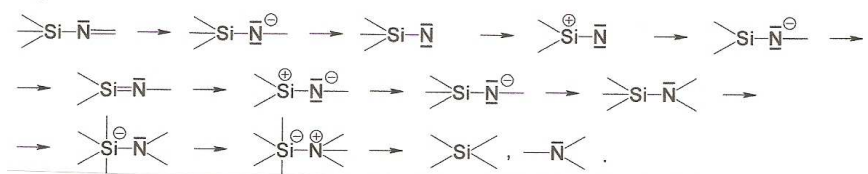
M. Reiher (2002) definoval následující pravidla:

- Koncepce v systémové chemii musejí být definovány v souladu s teoretickým fundamentem, bez jakýchkoli kontradikcí. Definice se řídí principem elementární abstrakce (Lindsay, Margenau 1981), požadujícím, aby všechny prvotní výroky v teoretickém přístupu byly v souladu s formalizací „přímého pozorování“ v naší každodenní praxi. To znamená, že je nutné brát v úvahu všechny základní požadavky fyzikální chemie (princip neurčitosti, princip symetrie, zákony zachování atp.)
- Koncepce v systémové chemii musejí být využitkovatelné ve smyslu poskytování vhledu do otázek kladených při řešení. Koncepce musí být uspokojivě aplikovatelná při explikacích základních vlastností systému a odpovídat i jeho dalšímu vývoji v čase. Tedy být formulována pro predikce mající potřebnou váhu pravděpodobnosti.
- Ve všech koncepčních formulacích jsou obsaženy prvky, vlastnosti a interakce v takovém uspořádání, aby bylo možné vytvářet omezený (malý) počet konstrukčních bloků v duchu dané teorie. Prvky, jejich vlastnosti a interakce musejí být koncepčně konsistentní a odpovídat dané realitě.
- Pochopitelně i v systémové chemii existuje arbitrární konstruování a vyhledávání prvků, vlastností a interakcí. Uplatňuje se tu také jako nástroj Occamova břitva (žil v letech 1286-1347) a jeho zásada přetlumočená z latinské formulace vypovídá, že nic se nemá dělat a řešit víc složitě, než je nutno. Pokud jde o predikční sílu systémového přístupu, musí se opírat o souhrn teretických podkladů, které umožňují posuzovat systém z různých úhlů pohledu.

Prvky jsou interagující a reagující složky systému. Prvkem systému nazveme entitu využitelnou k budování konsistentní teorie s definovaným okruhem aplikovatelnosti, prostou kontradikcí. Z prvků pak sestavujeme sekvence podle potřeby různě dlouhé počtem EP, obrazem změn energií a v různých časových škálách.

Příklad :

Řešme aparát konverzí valenčních stavů atomů a atomových vektorů (zde Si, N) zákonitě odvíjené sekvence reakčních fází sémiotikou epizod EPI:



Reakční fáze končí systémy se stabilními elektronovými strukturami (bez nábojů), jak jste o tom četli ve 3. tématu. O obraz změn energií a změn v čase se budeme zajímat v následujících statích.

Prvky chemických systémů jsou tedy atomy, ionty, radikály, aim, dvouatomové a víceatomové vektory, fragmenty, substrukтуры, molekuly, ale i supramolekuly. Prvky našich systémů jsou edukty, transitní stavy (*TS*), intermediáty (*IM*) a reakční produkty. Studujeme-li jako systém reakční koordinátu (*RC*) případně intrinsní reakční koordinátu (*IRC*) na hyperploše potenciální energie (*PES*), jsou prvky například body počítané podél cesty na *IRC* a jejich energie a gradienty.

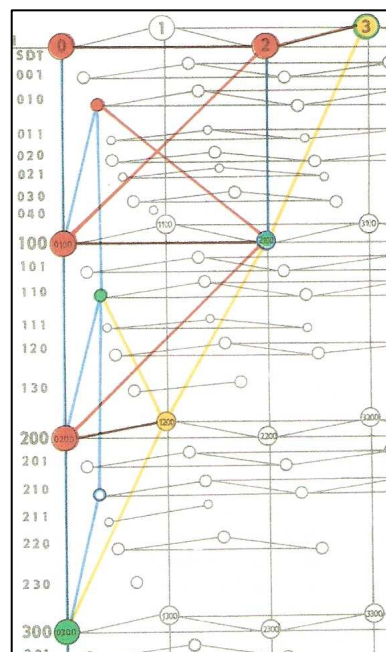
Schrödingerova rovnice obsahuje pouze informaci o polohách a nábojích elektronů a jader. Kvantová chemie se zajímá o polohy a náboje těchto bodů, prvotně ne o tvar systému nebo jeho prvků. Takže této cesty nemůžeme využít k určení prostorového regionu, který může být identifikován s atomem v molekule. Tento problém řeší Baderova teorie AIM a přes atomy v molekule se v praxi dostáváme k předchozím vývodům. Obecný termín pro kterýkoliv atribut prvku systému nebo samotný systém je „vlastnost“. Mluvíme pak o poloze, momentu, kinetické energii, o náboji parciálním a o celkové energii, celkové hmotnosti nebo teplotě. Kromě těchto a dalších fyzikálních vlastností znáte i další typy vlastností, užitečné pro chemii: izolobální analogie, aromaticita molekuly, elektronegativita, van der Waalsův poloměr – to jsou některé z nich. Číselné hodnoty přiřazené těmto vlastnostem na základě teoretických operací mohou být a jsou měněny interakcemi.

Jsou rozlišovány dva typy základních **interakcí**: (a) Vnitřní interakce mezi prvky systému a (b) interakce systému s jeho okolím.

U systému izolovaného od okolí jsou studovány souborné a individuální vlastnosti v potřebném čase v jejich rovnovážném stavu. Vlastnosti v daném systému se mohou

vzájemně ovlivňovat a měnit, avšak souborné vlastnosti zůstávají neměnné. K řešení interakcí systém – okolí jsou využívány různé teoretické přístupy (například nevratná termodynamika nebo kvantové teorie disipativních systémů). Interakcemi mohou být třeba přenos protonu (*PT*) a přenos elektronů (*ET*) mezi atomy reakčních center, molekulami nebo substrukturami, difuze a fluktuace mezi jednotlivými regiony prostoru, výměna fotonu nebo přenos energie (vibrační, translační a rotační energie apod.). Při studiu interakcí jsou využitelné rovněž princip ekvalizace elektronegativit (její vzrůst nebo pokles) a nemusí být nasazen na všechny elektrony systému, případně dynamické studie s vhodnou stupnicí řešení (v čase kroku 1 ps nebo 1 minuty) nebo v časově nezávislém zmrazeném stavu a další.

V úryvku subgrafu konverzí valenčních stavů atomů hliníku, který reprezentuje subsystém s prvky = valenčními stavy atomů označenými vlastnostmi - těmi jsou čtysložkové vektory VS stabilních formací (zeleně), kationtů (červeně) a radikálů (žlutě), sledujete zároveň vnitřní interakce mezi nimi. Vnitřní interakce představují reorganizace valenčních elektronů, které znáte jako elementární konverze ECSAV. Jejich charakter vyjadřují obarvené hrany (nukleofilní/nukleofugní modře, elektrofilní/elektrofugní červeně, radikálové žlutě a redoxní kroky hnědě). Okolí může představovat (sub)graf VS jiného prvku, s nímž může každý prvek tohoto systému vytvářet dovolenými interakcemi dvojice vázaných atomů - dvouatomové synthony, proces reorganizací VS může pokračovat do naplnění reakční fáze.



Základním požadavkem v teorii systémů je přesné definování prostorové návaznosti, tedy **okolí**. O tomto problému je jen málo fyzikálních teorií a řešení vztahu systému s okolím je určováno striktním definováním obou participantů. Okolí je charakterizováno typem modelu univerza a Everett je kvalitativně formalizoval pro kvantově mechanické systémy jako relativní stavy. Kromě těchto přístupů je hledáno řešení v termodynamickém stavu, klasickém stavu nebo v jiném typu stavu definovaném pro určité uspořádání prostoru dynamickými proměnnými. Je psáno, že vlastnost systému existuje pouze v kombinaci s jeho okolím, ale to my víme – „vlastnosti každé věci se projevují jen ve vztahu k jiné věci“... (Například molekula ATP v prostředí enzymu má předpoklad vydávat energii, zatímco molekula ATP rozpuštěná ve vodném prostředí pro to primárně nemá předpoklad.)

V prováděné analýze chemických reakcí považujeme za systém hyperplochu potenciální energie, *PES*, a na ní cestu od eduktů přes transitní stav k reakčním produktům; za prvky takto vymezeného systému pak budeme považovat a hodnotit reakční fáze, metodou fraktálů rozdrobené na epizody EPI skládané z elementárních kroků EP; ve snaze postihnout a dosažitelnými prostředky vystihnout vývoj zániků a vytváření vazeb na cestě modelované intrinsí reakční koordinátou (*IRC*) zákonitě dospějeme k verifikaci povahy, energie a geometrie přechodového stavu (*TS*). Tak si to představoval Descartes, když formuloval v obecné poloze své druhé pravidlo (zde aktualizované na rozbor problému)

11.3 Rozdělit každý systém = problémovou situaci na tolik prvků, kolik je možné a kolik je zapotřebí, abychom dospěli k optimálnímu řešení na úrovni odpovídající dané době.

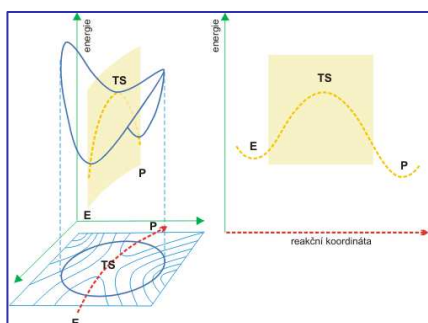
Zopakujeme si základní představy:

V analýze *PES* jsou molekulární procesy popisovány **reakčními drahami** (cestami), *RP*, které představují kontinuální křivky na *PES* a spojují dvě minima cestou přes sedlový bod (který představuje maximum prvního řádu). Obvykle se na křivkách nacházejí strmě klesající

spády. V minimech jsou umístěny stavy eduktů a reakčních produktů, sedlový bod představuje přechodový stav reakce, *TS*. To je běžný mechanistický popis, ve kterém je chemická reakce „skládána“ ze sekvence bodů *RP* a každý z nich je spjat s příslušnou molekulární geometrií. Ovšem ta se mění s tím, jak se reakce rozvíjí v čase a nedá se uspokojivě vysvětlit – pro to má předpoklady dynamický přístup. Řada prací proto referuje o vztazích mezi *RP* formalismem a klasickým Hamiltonovým-Jacobiho (H-J) formalismem.

Připomněli a uvedli jsme si aparát umožňující vyvozovat elementární kroky (EP) konverzí valenčních stavů atomů (VSA), které jsou jednoznačně dány zákonitostmi výstavby elektronových obalů atomů všech chemických prvků; tím jsou také dány možnosti návaznosti jednotlivých EP do dvou- nebo tříkrokových epizod EPI a ty představují „stavební kameny“ pro reakční cesty (RP) skládající postupné putování eduktů (ED) až k přechodovému stavu (*TS*) a z něho k reakčním produktům. Jeho obrazem v teorii transičního stavu (TST) je reakční koordináta (s příkladem jste se už setkali třeba v 6. tématu) . A blíž:

Dějištěm těchto procesů je (hyper)plocha potenciální energie, *PES*.



Grafické znázornění potenciální energie pro jedno- a dvourozměrné děje je snadné, ovšem s nárůstem dimenzí je její vizualizace obtížná.

Už řešení systémů s 3-N rozměrnými proměnnými je komplikované. Jednu z možností navrhl Abraham (2004) sestrojováním nesouvislých grafů, modelujících snazší podchycení jam v energetickém terénu.

Otázku, která zaměstnává teoretickou chemii desítky let, formulovali Komatsuzaki a Berry (2001) opisem „Why and how does a system climb over the mountain?“ A pojednávají o dynamické hierarchii transičních stavů, o tom, kam i my v naší analýze směřujeme, o všem, co souvisí s průchodem reakční soustavy přechodovým stavem detailizovanou cestou od eduktů k produktům. Právě jsme si zopakovali koncepci mechanismu platnou pro většinu tříd chemických reakcí, typickou pro prostor o 3N-6 nezávislých proměnných v systémech s N-participanty. Umíme popsat reakční fázi (EPI) od jednoho minima přes vrchol trasy k následnému minimu, ale co se v reakčním systému děje v těchto etapách, ponouká chemiky k hlubšímu studiu:

Aparát koncepce *TS* a parcelace prostoru, **teorii transičního stavu TST** navodili Eyring a Wigner v souvislosti s přiblížením k vyhodnocení rychlostního koeficientu reakcí. Do teoretické chemie byly uvedeny specifické metody umožňující rozdělovat v konfiguračním prostoru na hyperploše edukty od produktů a vyhnout se problému opakovaného křížení („recrossing“). Analýzy byly omezeny na systémy se dvěma stupni volnosti (DOF, degrees of freedom). V mysli se můžete vrátit do 6. tématu a připomenout si úlohu Marcuse, který našel znaky existence přibližných invariant pohybu v transičním stavu. Chemiky zajímají odpovědi na otázky „Jak se chová složitý systém cestou k *TS* a při průchodu transičním stavem?“ a „Jaký druh trajektorií zprostředkuje převedení systému bariérou představovanou přechodovým stavem?“ (S odpověďmi souvisí například také poznání závislosti reakční rychlosti na teplotě.) .

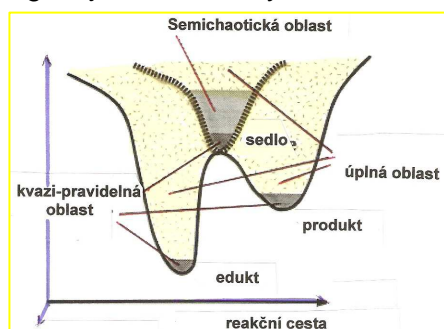
Komatsuzaki a Berry rozlišují tři druhy dynamického chování v kvantitativně identifikovatelných oblastech energií (regionech) při transičním stavu:

(i) Pokud má soustava jen o málo více energie než vyžaduje absolutní minimum pro možnost překonat sedlo ($\sim 0,1\varepsilon$ nad hodnotou sedla) a může se transformovat od eduktů

k produktům, pak jsou akce i frekvence každého DOF v regionu transitního stavu zachovány a každý stupeň volnosti je pravidelný. Region je quasiregulární (kvazi-pravidelný).

(ii) V případě širokého pásma energií, řekněme až k $0,5\varepsilon$ nad sedlo, zůstává jeden DOF, korespondentní s reakční koordinátou ve fázovém prostoru, pravidelný a zachovává svou aktivitu a frekvenci, s malými výkyvy fluktuací těchto kvantit podobný stupni s $E = 0,1\varepsilon$, zatímco ostatní DOF dostávají chaotický charakter s velkými fluktuacemi: Region je semichaotický.

(iii) Při ještě vyšších energiích nabude zóna pravidelného chování podél reaktivní DOF tak nízkých hodnot, že soustava nemůže být zachycena ani ve stadiu eduktů, ani produktů: region je stochastický – se zcela vyvinutým chaotickým chováním.



	quasi-regulární	semichaotická	celá oblast
Počet invariant akce:	$\leq M$	~ 1	~ 0
dynamická korelace mezi trajektoriemi	silná	slabá (ale $\neq 0$)	žádná

Pravidelné a chaotické pohyby v TS:

Analýzou lokálních pravidelností v oblastech přechodových stavů uvedení autoři demonstrovali, jak lze vyhledat ve fázovém prostoru reakční cestu bez zpětného křížení, podél které je transmisní koeficient klasické reakční cesty jednotkový od počátku až do dosažení přiměřeně vysoké energie, nad níž se TS stává chaotickým. Zároveň dali návod, jak je možno zobrazit nelineární, charakteristický fázový prostor rozdělením hyperplochy projekcí do ménědimenzionálních prostorů.. Tím překonali dlouhodobě řešenou nejasnost teorie chemických reakcí, problém opětovného křížení při dostatečně velkých energiích a položili základy zobecněné teorie přechodového stavu, TST, aplikovatelné zejména v případech, kdy zpětné křížení vstupuje rušivě do aplikací konvenční teorie.

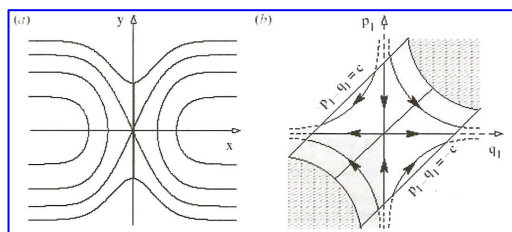
Při vzrůstu energie takřka všechny invarianty jsou rušeny chaotickým pohybem a kaplingem modů v oblasti TS díky nesčetným rezonancím v prostoru nereaktivních modů. Několik blízkých invariant v oceánu chaotických pohybů přetrvá; přetrvávají ty, které jsou spojeny s reakční koordinátou $q(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ v průběhu přechodu transitním stavem. Semichaotická oblast nemůže existovat v blízkosti potenciálních minim, ale nachází se pouze v blízkosti transitního stavu („first-rank transition state“), jen v této oblasti jsou dynamické korelace mezi vstupujícími a vystupujícími trajektoriemi přes TS slabé (ne však nulové). Dimenzionalita křížení sedla je $\cong M - 1$ (M je celková dimenze systému) s výjimkou jednoho rozměru q_i , který odpovídá reakční cestě vnořené do moře chaosu. S uvedenými skutečnostmi souvisí také poznatek, že semiklasická teorie rychlosti založená na lokálně zachovaném tunelování je platná při relativně vysokých nadprahových energiích při TS.

Co už čtenář ví: Základním předpokladem TST je možnost parcelace plochy charakterizovaná vstupem trajektorií vycházejících z eduktů (produktů) s podmínkou pouze jednoho křížení povrchu a končících u produktů (eduktů při reverzibilním sledování děje). Reakční rychlost je úměrná řízenému toku dělicím povrchem. Sestrojení takového povrchu ve specifických systémech, především se dvěma stupni volnosti (DOF, degrees of freedom), není snadné. Jev zpětného křížení dělicího povrchu má za následek vyšší hodnoty toku a tak to teoretici obrátili a snaží se měnit dělení povrchu tak, aby tok byl minimální. To je základ variační teorie přechodového stavu (Wigner 1938).

Pro systémy se dvěma DOF je třeba konstruovat dělicí povrch s trajektoriemi křížícími se jen jednou a majícími minimální tok. Na schématech jsou reprodukovány **PODS**, repulzní periodické orbity dělicí povrch (repulsive PODS, Periodic Orbits Dividing Surface) v symetrickém potenciálu. Při stálé energii spojuje dvě části ekvipotenciálního povrchu, takže odděluje region eduktů (část s $x < 0$ obklopenou ekvipotenciálem, za (a)), od regionu produktu (část s $x > 0$).

Legenda k vyobrazení: (a) Ekvipotenciály a PODS (tučné linie) v blízkosti sedla. (b) Rovina sedla (q_1, p_1) s projekcemi povrchu $H=E$ pro $E>0$ s $(2n-1)$ -dimenzionální energií (šrafované partie), stabilní a nestabilní sférický válec (p_1 -osa a q_1 osa), NHIM je nestálý periodický orbit v počátku, a $(2n-2)$ sféry $p_1 - q_1 = 0$ (dělí plochu). Světle a tmavě šedé regiony jsou projekcemi objemu povrchu energie obklopené vpřed a vzad reaktivním sférickým válcem $W_f(E)$ a $W_b(E)$; $p_1 - q_1 = \pm c$, $c > 0$, delimituje region platnosti normální formy.

(Waalkens, Wiggins, 2004.)



Doplňek:

Úkol variačního počtu zní: stanovit funkce, pro které omezený integrál, závislý na nich a na jejich derivacích až do určitého řádu, nabývá extrémních hodnot. V nejjednodušším případě se má dvěma body $M_1(x_1, y_1)$, $M_2(x_2, y_2)$ v rovině \mathbf{xy} vést přímka $y = y(x)$, pro kterou integrál

$$J = \int f(x, y, y') dx$$
 je minimum nebo maximum. Hledaná funkce (čára, linie) je extrémála.

Jiné křivky, probíhající mezi body M_x , M_y v okolí extrémály, vzniknou variací (změnou) funkce; pro ně má integrál hodnoty větší nebo menší než 1.

Teorie variačního transitního stavu (VTST) je jistým zjemněním TST. Při užití TST k vyjádření rychlosti chemické reakce se rozdělení povrchu provede jako intersekce sedlového bodu prvního řádu a je kolmá na reakční koordinátu ve všech ostatních dimenzích. Při užití VTST je poloha dělicího povrchu mezi regiony eduktů a produktů variačně optimalizována, aby minimalizovala reakční rychlost. Tím se snižují vlivy zpětného křížení a získají se mnohem přesnější výsledky.

Pro výpočty rychlostí chemických reakcí je TST nezastupitelná. Intenzivní studie v rámci této teorie ukázaly, že aplikovatelnost TST není omezena jen na problémy chemických reakcí – je využívána v atomové fyzice, při studiu přesmyků klastrů, ve fyzice tuhého stavu a polovodičů, ale také v kosmologii a astromechanice.

Repulzní PODS řeší problém (lokálního) zpětného křížení (recrossing), neboť tu není žádná trajektorie od eduktů k produktům (a obráceně), jejíž projekce na rovinu konfigurace je tangentou k této části linie.

Na uvedené tři druhy dynamického chování v kvantitativně identifikovatelných oblastech energií (regionech) při transitním stavu (Komatsuzaki a Berry) navazuje krátký rozklad:

Autoři analyzovali výchozí stav reakce z potenciálního údolí a aplikovali jej na povrch potenciální energie Müllera a Browna, obvykle užívaný v chemii k testování algoritmů teorie TST. Hamiltonova funkce pro tento systém je

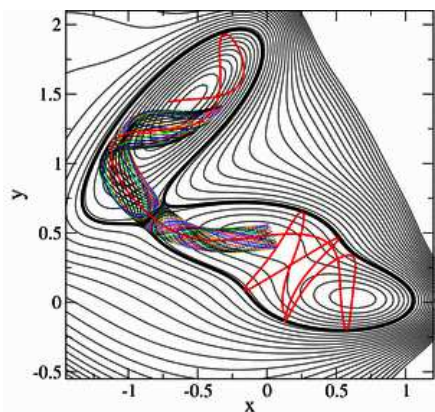
$$H = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2) + V(x, y) \quad (4)$$

s povrchem potenciální energie

$$V(x, y) = \sum_{k=1}^4 A_k \exp \left[a_k (x - x_k^0)^2 + b_k (x - x_k^0)(y - y_k^0) + c_k (y - y_k^0)^2 \right]. \quad (5)$$

Ekvipotenciály tohoto povrchu znázorňuje obrázek. Plocha má dva úvaly: Hluboký úval nahoře a mělký se dvěma lokálními minimy dole. Byl spočítán objem výchozích podmínek každého z úvalů pro danou energii méně nad energií sedla při $(x, y) \approx (-0,822 \ 00, 0,624 \ 31)$ pro přesun do druhého úvalu. Ve fázovém prostoru jsou ony dva úvaly oddělené dělicím povrchem vypočteným Poincarého-Birkhoffovou normalizační procedurou.

Pro uvedený systém se dvěma stupni volnosti (DOF) představuje dělicí povrch dvourozměrná sféra, daná průnikem normálního tvaru hyperplochy $q_1 = 0$ s povrchem energie Σ_E energie E . NHIM je nestabilní periodický orbit; Lyapunovův orbit je sdružený se sedlem. Rozděluje dělicí povrch do dvou hemisfér, představovaných dvěma disky. Každá trajektorie procházející z horního úvalu do dolního kříží jednu hemisféru. Každá trajektorie jdoucí z dolního úvalu do horního se protíná s druhou hemisférou. Tyto trajektorie jsou uvnitř stabilního a nestabilního průchodu NHIM, mají tvar válců a ty jsou v obrázku patrné.

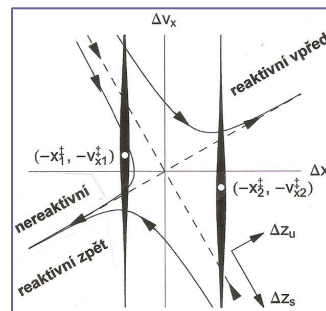


Jsou zobrazeny izopotenciálové kontury Müllerova-Brownova povrchu. Silně vytažené linie odpovídají energii $\Delta E = 3$ nad sedlem při $(x,y) \approx (-0,822\ 00, 0,624\ 31)$. Ve schématu můžete rovněž nalézt lokální části stabilních a nestabilních průchodů NHIM (periodického orbitu) a část trajektorie procházející mezi úvaly. (Waalkens ad., 2005.)

Pokroky v teorii TST nám nabízejí četné geometrické struktury: poskytují obraz dělení povrchů zcela prostých zpětných přechodů (recrossings) a mají místo v tradičně zavedeném parcelování povrchů při výpočtech rychlostí. Umožňují získávat separátory při identifikaci reakčních trajektorií.

Rychlosti získané průchodem separátorů: Protože předpoklad *no-recrossing* v konvenční TST je aproximací, posun *TS* nabízí možnost identifikace reaktivních trajektorií exaktně. Je to nejsnazší způsob identifikace reaktivních posunů v systému koordinát. Na obrázku je znázorněn fázový prostor a můžete se zamyslet nad obsahem legendy.

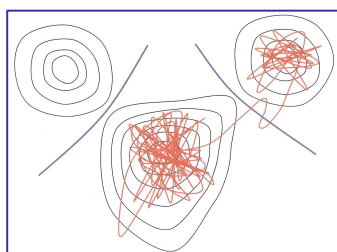
Předpoklad nekřížení v konvenční teorii TST je jistou aproximací a tak pohyb *TS* umožňuje exaktní identifikaci reaktivních trajektorií. V takovém uspořádání je identifikace při pohybu relativního systému souřadnic nejsnazší. Z fázového prostoru na vyobrazení lze soudit, že trajektorie je v další fázi na straně produktu bariéry, je-li $\Delta z_u = z_u - z_{u\alpha}^\# > 0$. Pro trajektorie soustředěné ze souboru bariér je počáteční pozice $x = 0$, takže podmínku reaktivity lze vyjádřit $v_x > v_{\alpha}^+$. Stačí proto studovat pouze trajektorie vycházející ze sedla.



Fázový portrét relativní dynamiky v reaktivním stupni volnosti. Přerušované linie přísluší stabilním a nestabilním rovnovážným bodům, které se uplatní jako oddělovací faktory. Souvislé křivky znázorňují typické trajektorie. Bílá kolečka ve svislicích naznačují dvě možnosti pro polohu a rychlost *TS* trajektorie v čase $t = 0$. Vertikální linie odpovídají korrespondentním ensemblům bariér. Pravděpodobnost hustoty je dána vzdáleností linií. Pro diagonální koordináty Δz_u a Δz_s jsou osy souřadnic posunuty. (Bartsch, Uzer, Mock, Hernandez, 2007.)

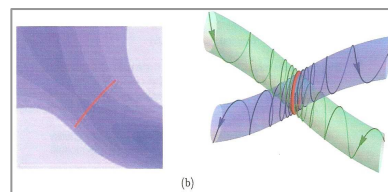
Systém vibruje v jedné ze $3N$ rozměrných jam po určitou dobu, než se mu podaří uniknout do předurčené cesty. Trajektorie si najde vhodnou cestu úměrnou rychlostní konstantě a můžeme předpokládat, že tu nejpříznivější. (Perez, Voter 2008).

V méně frekventovaných případech je pravděpodobnost úniku k určitému konečnému stavu úměrná rychlostní konstantě pro danou dráhu. Podnět může být energetický (bariéra) nebo entropický (bariéra volné energie), a také obojí. V teorii TST je tato rychlostní konstanta aproximována jako tok rozdělovací plochy do dvou stavů. Rychlost v TST je vlastností rovnováhy systému. Můžeme postupovat po velmi dlouhé MD trajektorii a počítat křížení v čase, nebo (pro kanonický soubor) je možno jednoduše stanovit Boltzmannovu pravděpodobnost danou parcelací povrchu podprostoru a násobit ji přibližnou rychlostí v kolmém postavení k dělicímu povrchu. Systém vibruje v jedné z $3N$ -rozměrných jam určitou dobu než najde únikovou cestu. Trajektorie najde vhodnou cestu (vhodnou = úměrnou rychlostní konstantě), tu první, aniž by prohledala všechny únikové tahy.



TST poskytující výpočty reakčních rychlostí není ještě dopracovaná pro systémy v roztocích, kde je konvenční separace povrchů spíše přibližně prostá zpětných návratů (recrossings) mezi edukty a produkty. Jedno z možných řešení nabízejí Hernandez, Uzer a

Bartsch (2010) pro obecné systémy, ve kterých je molekulární rozpouštědlo zcela specifikováno v pozicích jeho atomů. Z jejich prací můžeme v tomto kontextu využít znázornění struktur *TS* s povrchy bez opakovaného křížení a situací, při kterých se vyskytuje zpětné křížení trajektorií.



Schematické znázornění struktur transičních stavů ve dvou stupních volnosti. (a) Náhled na prostor konfigurace: periodický orbit (červeně) odpovídá rozdělení povrchu prostému zpětného křížení. Je promítnut na kontury *PES*. (b) Náhled na fázový prostor: periodický orbit (červeně) definuje počátek reakčního procesu. Stabilní (zeleně) a nestabilní (modře) cesty postupu trajektorií vedou od centra a do něj. (Stabilní a nestabilní trasy se neprotínají ve čtyřrozměrném fázovém prostoru.) (Hern, Uzer, Bartsch, 2010.)

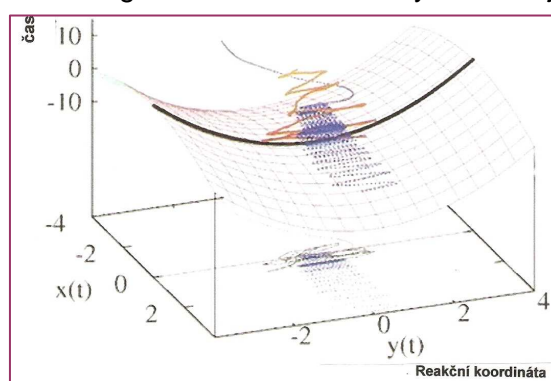
Tuto část rozvahy nad přechodovým stavem chemických reakcí bychom mohli shrnout takto:

Každého chemika zajímá odpověď na zásadní otázku, jak molekuly reaktantů nacházejí reakční cestu pro překročení a průchod transičním stavem. Učebnice předkládají zpravidla klasickou teorii transičního stavu (TST) ve známém obrazu počátku směřování od eduktů v kvazi-rovnováze k průchodu přechodovým stavem (*TS*) a z něj k reakčním produktům (srv. třeba obrázky na str. 210 nebo 254). Trajektorie aktivovaného reakčního systému probíhají hyperplochou potenciální energie (*PES*), kterou rozdělují na regiony eduktů a produktů. Systémy, které plochu kříží ve směru k produktům, k nim dospějí až když dosáhnou stavu produktů. Ví se, že občasné diskrepance mezi rychlostním koeficientem TST a jeho experimentálním vystižením (především u systémů s malým stupněm volnosti DOF (degree of freedom)), jdou na vrub porušení předpokladu neuplatnění vratného křížení (no-recrossing). Jinou verzi můžete nalézt v pracích Kramerse, nebo Groteho a Hynese, kteří řeší vratné křížení reakčních bariér a chemikům blízké reakční koordináty tak, že parcelování povrchů definují v konfiguračním prostoru. Za uvedení stojí také koncepce Davise a Graye: ti první ukázali, že v Hamiltoniánském systému pouze s jednou DOF lze definovat *TS* jako dělítko ve fázovém prostoru, nedochází ke křížení bariér a transmisní koeficient pro takové systémy je jedna. Zformulování obecné teorie pro systémy s vyšší dimenzionalitou je obtížné.

Komatsuzaki a Berry (2000) uvádějí na základě teoretických a experimentálních podkladů, že trajektorie systému procházející *TS* se sbíhají a regulují na rozdíl od trajektorií v potenciálním úvalu; vytvářejí vhodnou lokální invariantu pohybu už při energiích vyšších než má *TS*, jak to odpovídá dynamice v potenciálním úvalu, která je za těchto podmínek zcela chaotická. Navržená nová metoda dovozuje hlubší nahlédnutí do těchto lokálních pravidelností spojených s přechodovým stavem *N*-částicového Hamiltonského systému. Umožňuje vizualizaci parcelování hyperplochy ve fázovém prostoru s projekcemi do podprostorů s několika málo hlavními souřadnicemi a přibližuje obraz komplikovaného průchodu sedlovými body systémů.

Excerptováním publikací o teorii transičního stavu, TST, se tedy doplnil náš předpoklad, že reakční koordináta s místem s největší energií, *TS*, nemívá tak jednoduchý průběh, jak si jej v prvním přiblížení představujeme. Že jsou v podstatě tři možné situace dynamického chování v kvantitativně identifikovatelných oblastech energií *TS*. A že reaktanty nemusí procházet sedlem v *TS* hladce, mohou být i „chaotické“, jak to schematizuje vyobrazení Bartsche, Uzera, Hernandez a Moixe:

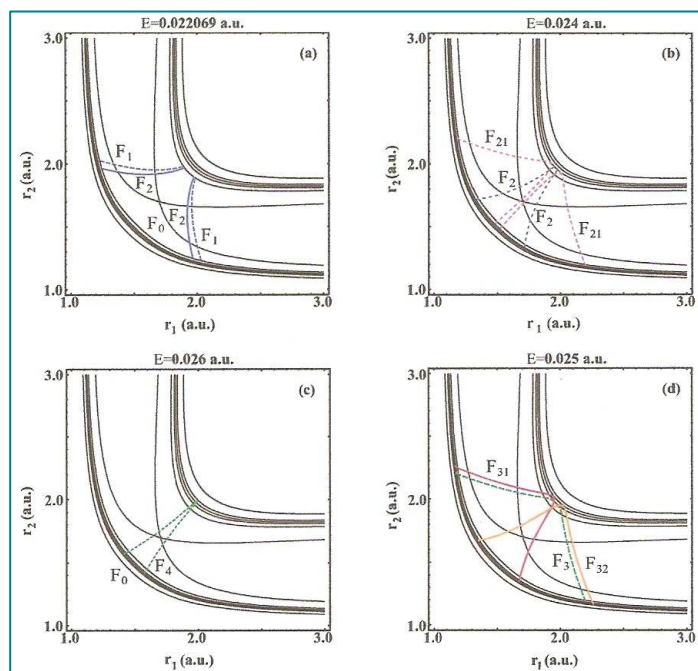
Vladimirov (2008) navrhl univerzální autoparametrický scénář přechodu z pravidelných oscilací do chaotického pohybu v dynamických systémech v konečné i nekonečné dimenzi fázového prostoru. Pro specifickou formu nelinearity v takových systémech dochází k chaotizaci pohybů a autor uvádí tuto sekvenci změn: výchozí klidový stav \Rightarrow limitní cykl \Rightarrow púlený torus \Rightarrow „strange“ atraktor. (Výsledky numerických výpočtů byly potvrzeny experimenty provedenými radiofyzikálními samooscilujícími soubory.)



Bifurkace při separaci povrchů chemických reakcí studovali Inarrea, Palacián, Pascualová, Salas (2011) a dospěli k těmto poznatkům: Využitím normálního tvaru Hamiltoniánu v sousedství fázového prostoru sedlového bodu mohli vystihnout dynamické struktury, řídicí reakce. Při srovnání výsledků postupu dávajícího přednost identifikaci TS v normální formě souřadnic s metodou Monte Carlo se jejich postup ukázal výhodnější. Ovšem hodnoty pravděpodobnosti reakce neodpovídaly velikosti energie. Numerický průběh bifurkací získaný metodou **NHIM** (Normally Hyperbolic Invariant Manifold) při růstu energie ukázal nové periodické orbity způsobované těmito bifurkacemi, což vylučuje existenci jediného nevratného TS a proto při aplikaci vysokých energií nejsou výpočty pravděpodobnosti reakcí spolehlivé. Transitní stav má dvě vlastnosti: je křížen pouze reaktivními trajektoriemi, a povrch je prostý zpětného průchodu v tom smyslu, že reaktivní trajektorie se musejí křížit pouze jednou. Jestliže je reakční rychlost úměrná směřovanému toku přes přechodový stav, pak nesplnění uvedených podmínek vede TST k nadhodnoceným údajům reakčních rychlostí.

Pokud bariéra mezi edukty a produkty odpovídá indexu kritického bodu (sedlového bodu) v Hamiltoniánu reakce, přichází ke slovu nelineární dynamika. Wiggins (1990) dospěl ke stanovisku, že normální hyperbolická invarianta trasy, NHIM, je spojená s geometrií fázového prostoru v sousedství sedlového bodu. S využitím teorie Poicarého a Birkhoffa (kolem 2000) mohl dospět k analyticky rozdělenému povrchu (tedy TS), oddělujícímu edukty od produktů s požadovanou vlastností nevracení se. Je-li Hamiltonián v normální formě, pak všechny geometrické objekty, které určují TS ve fázovém prostoru, představují základnu pro formulování nové teorie přechodového stavu. Podle autorů je tato nová formulace TST aplikovatelná v různých oblastech atomové fyziky nebo v astromechanice. (Pro 2 DOF se NHIM redukuje na Lyapunovův periodický orbit v konfiguračním prostoru.)

Ke sledování vlivu bifurkace na vývoj pravděpodobnosti reakce s energií systému využili dvou modelů pro výpočet potenciální energie reakce, klasického Porterova a Karplusova (PK) povrchu energie a modernějšího modelu BKMP (Boothroyd, Keogh, Martin, Peterson). Vývoj reakční pravděpodobnosti počítaný pomocí obou modelů byl v dobré shodě za podmínky nižších energií. Při růstu energie se v systému vyskytují různé bifurkace, při kterých se objevují nové periodické orbity v okolí sedla. Ty vytvářejí dynamické bariéry, které znemožňují existenci jediného TS bez navracení v systému. Pro vysoké energie teorie TST neposkytuje použitelné výsledky, protože není schopna předvídat jeden dělicí povrch a nemůže být aplikována k výpočtům pravděpodobnosti reaktivity.



Jsou znázorněny projekce v (r_1, r_2) rovině různých periodických pohybů při bifurkacích. Kromě ekvipotenciálních křivek s odpovídajícími energiemi v každém ze čtyř okének jsou vyneseny také ekvipotenciální linie energie sedlového bodu a energie $E = 0,03$ a.j. (Inarrea, 2011.)

Legenda k obrázkům: Znázorňují projekce periodických orbitů a úvodního NHIM do roviny (r_1, r_2) a linie ekvipotenciálních energií. Při růstu energie systému se dva nestabilní periodické orbity F_1 (přerušovaná modrá linie) posouvají z bodu sedla bez další bifurkace. Zato dva stabilní periodické orbity F_2 (plná modrá linie) se přisouvají s rostoucí energií k bodu sedla a posléze se sloučí s původním NHIM (červená linie) v nesymetrické bifurkaci při energii $E \approx 0,02654$ a.j.

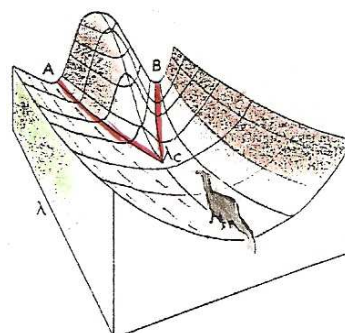
V tomto scénáři bifurkací se rodina F_0 s rostoucí energií na krátký interval stává stabilní. Při posouvání F_2 (modrá linie) k sedlovému bodu dochází k periodicky opakované bifurkaci při $E \approx 0,02207$ a.j. a vytvářejí se dvě nové rodiny periodických orbitů (fialové linie F_{21} a F_{22}). Tyto nové periodické pohyby se nesdružují s výchozí F_2 . Tvary jejich projekcí v rovině (r_1, r_2) můžeme přirovnat k deformovaným obrysům zvonu (obr. (b)). Nové periodické pohyby jsou krátkodobé s rostoucí energií, a přesto jejich výskyt komplikuje vývoj následnými řetězovitými bifurkacemi se zdvojenými periodami. Tyto rodiny se posléze sdružují s rodinou F_2 (modrá linie) v inverzní bifurkaci s $E \approx 0,02651$ a.j. Postupujeme-li dále k vývoji původního NHIM (rodina F_0 , červená linie), setkáme se s druhou bifurkací pro $E \approx 0,02661$ a.j. Při této bifurkaci se objevují dvě nové rodiny nestabilních periodických orbitů (zelená linie F_4). Jejich projekce do roviny (r_1, r_2) má už tvar souměrného obrysu zvonu podle diagonály (c) a je to důsledkem toho, že symetrické stretching F_0 se nesdružují. Taková nová rodina nestabilních periodických pohybů odpovídá poklesu energie a její tvar se s klesající energií rozšiřuje. Její počátek je v sedlovém bodu bifurkace, k němuž spěje při $E \approx 0,02254$ a.j. Jedna odpovídá nestabilní rodině F_4 , která kolabuje s F_0 , druhá rodina F_3 odpovídá stabilním „zvonovitým“ pohybům s růstem energie. Pro energii $E \approx 0,022561$ a.j. dochází k bifurkaci s porušenou symetrií, stává se nestabilní a vytvářejí se dvě nové rodiny stabilních periodických pohybů (oranžová a hnědá linie F_{32} a F_{31}). Obrázek (d) znázorňuje projekci těchto dvou nových stabilních pohybů v rovině (r_1, r_2) .

Ze studia dynamického chování nestabilních periodických orbitů (NHIM) spjatých s transitním stavem, podle výpočtů reakční pravděpodobnosti jako funkce energie systému a v porovnání s výsledky metody Monte Carlo dospěli autoři k závěru, že pro vysoké energie nelze aplikovat teorii transitního stavu (TST) na stanovení pravděpodobnosti reakce. (Metodou NHIM se zabývá řada dalších autorských kolektivů.)

V textu se setkáváte s pojmy atraktor, „strange“~ podivný atraktor, Lorenzův atraktor, nelineární procesy, fraktál, disipativní chaotické procesy, bifurkace a bifurkační bod, chaos a deterministický chaos, fuzzy data, protknutí trajektorií, Lyapunovův exponent, oscilace a fluktuace, stochastický proces, trajektorie, samoorganizace, determinovanost a kauzalita. A s nimi souvisí i zodpovězení otázky poznatelnosti z hlediska základního cíle vědy – dosáhnout obecného poznání. Meze poznatelnosti klade chemii **teorie chaosu**, podobně jako je klade kvantové mechanice Heisenbergův princip neurčitosti. Rozprava o **deterministickém chaosu**, započatá v 60. letech minulého století, vyvolala zásadní změnu ve filozofii vědy. Chaotický systém je takový, který se chová „nepravidelně“, vykazuje mimořádnou citlivost na výchozí podmínky, ale jeho chování je ve skutečnosti deterministické, je popsatelné matematickými rovnicemi a jeho řešení představuje zpravidla soustava diferenciálních rovnic. Obsah slova chaos ve vědeckém kontextu je jiný než v hovorové řeči. „Vědecký chaos“ označuje klasickým způsobem v podstatě nepředpověditelné chování systému, pro které je jinak charakteristický vnitřní řád. Základní struktura sestává z nekonečného počtu nestabilních periodických pohybů, orbitů. Ty se vyjevují ve složitém obrazci časového vývoje chaotického systému, nazvaném zvláštní, strange atraktor.

Naše usuzování zůstává v intencích a v termech rovnovážných modelů (mohli byste se vrátit k vyobrazení vývojové spirály na straně 91). Rigorózně stanovíme počáteční podmínky – a přesto i v deterministických systémech občas potkáváme něco, čemu se dá říct neuspořádanost, chaos. Podle zákonů termodynamiky děje probíhající v uzavřených systémech vedou ke stavu s vyšší entropií: uspořádanost nemůže pocházet z chaosu. To máme na mysli systémy v rovnováze nebo blízko rovnovážných stavů. Tak nás to učí konzervativní paradigmata. Reálné jevy jsou či mohou být uvolněnější – a tedy méně snadno předpověditelné. Jevy, které probíhají v otevřených systémech (jakými jsou živé systémy) jsou nevratné a takové systémy se vždy deterministicky nechovají. (O svých zkušenostech s tím by mohli hovořit kardiologové při čtení EKG.) Mohou nastávat okolnosti, kdy systém dospěje k bodu zlomu (k bifurkaci) a v něm se jeho stav mění nespojitě: pokračuje po jedné ze dvou „nabídnutých“ trajektorií (schéma jste viděli na straně 234).

Problém dinosaura: Závisle na počátečním stavu mohou nelineární systémy dříve či později vést k několika řešením. Ta představují atraktory. Při změnách parametrů takových systémů může dojít k bifurkaci (v bifurkačním bodu se stav systému změní



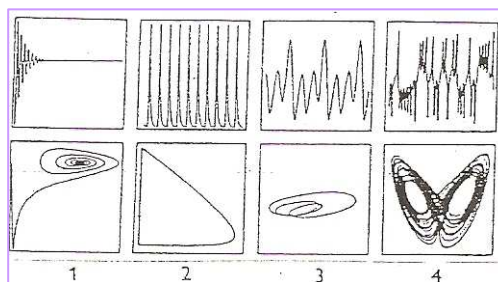
nederministicky, ať už souvisle, nebo skokem) a proces pokračuje podle trajektorie A nebo B. Dinosaur se pohybuje v reliéfu, jehož parametrem je souřadnice λ a ta roste s pohybem dinosaura vpřed. Dokud je λ nižší než kritická hodnota λ_C , má dinosaur k dispozici dva atrakční úvaly A,B, oddělené pahorkem. Docela malá odchylka při bifurkaci vede v dalším postupu vpřed k výraznému rozdílu.

Dokud systém spěl k bifurkačnímu bodu, bylo jeho chování „klasicky“ determinováno a bylo předvídatelné. Předpovídat jeho chování v bifurkačním bodu je v principu také možné, ovšem je třeba překonat nebo obejít překážku: tou je nepřesná znalost specifického stavu (koncentrací, konvekce, teploty apod.). V reálných systémech takovou podrobnou informaci ovšem nikdy nemáme, a tak se nám chování v bifurkačním bodu zdá nepředvídatelné, nederministické. Po průchodu systémem bifurkačním bodem se systém opět dostává do oblasti relativní předpověditelnosti – jeho chování je opět deterministické v klasickém slova smyslu. Informace nezbytné pro řešení takových systémů diferenciálními rovnicemi se získávají nsnadno. K obejití překážky vedou pokusy aplikovat zpětnovazební algoritmus na stabilizaci některého z periodických orbitů (drah) ve zvláštním atraktoru. Vyšlo to: byla formulována teorie kontroly chaosu (1990). A i bez předcházející znalosti diferenciálních rovnic, popisujících chování chaotických soustav, byl vypracován algoritmus využívající malých poruch, které mají udržet chaotický systém ve stabilizovaném periodickém stavu. (Jeho praktický význam oceňuje třeba už zmíněné lékařství při stabilizaci srdečních arytmii.)

Faktorem, který podřizuje chemii a samozřejmě také ostatní vědní, technické a společenské obory zákonitostem deterministického chaosu, je nelinearita kauzálních vztahů (k tomu jsme se vyjádřili ve 4. tématu): důsledek není úměrný příčině. Nepatrná příčina může mít velké důsledky a naopak. To vede k řetězení příčin a následků způsobem, označeným jako deterministický chaos. Výsledek jevů podřizovaných deterministickému chaosu ovšem není náhodný! V tom se popis prostřednictvím deterministického chaosu liší zásadním způsobem od popisu stochastického, ve kterém je chování jednotlivých objektů/částic považováno za náhodné, nepředpověditelné, a řád je vnesen až kanonickým souborem, to je analýzou velkého počtu jednotlivých částic současně (kdy se uplatní ze statistiky známý zákon velkých čísel).

Principiální úlohu v popisu systému prostředky deterministického chaosu má pojem **atraktor**. Píše se, že atraktory jsou ohniska řádu v chaosu. Atraktory v zásadní míře určují chování systému při průchodu bifurkačním bodem: systém je „přitahován“ k nejpříhodnějšímu atraktoru.

V našich úvahách budeme trajektorií rozumět cestování prostorem chemických struktur a reakcí. (Vzpomeneme si, že v geometrii se trajektorií označuje dráha pohybujícího se bodu. Soubor všech poloh zaujatých pohybujícím se bodem v daném časovém intervalu je křivka.) Uvedeme si portréty ve fázovém prostoru: Nahore vývoj v čase, dole trajektorie ve fázovém prostoru. Oba způsoby vyjadřují stejné informace o chování systému v delším (časovém) úseku. 1. Systém konverguje k ustálenému stavu, bodu ve fázovém prostoru. 2. systém se periodicky opakuje k ustálenému stavu, vytváří cyklus (oscilující atraktor). 3. systém se opakuje složitěji, tvoří cyklus s periodou (kvaziperiodický atraktor). 4. systém je chaotický (chaotický, Lorenzův atraktor).



V procesech přeměn látek a energií je jen nemnoho takových, které mají jednoznačný průběh. Spíše je pravidlem, že z výchozího stavu může probíhat s různou pravděpodobností několik procesů. Tuto skutečnost takřka vzorově modeluje aparát konverzí valenčních stavů atomů představujících potenciální reakční centra (srv. 3. téma ad.). Zatímco u dějů s očekávaným průběhem se po a přes seřízení počátečních podmínek může prosadit nečekaná chaos, u procesů pouze předpokládaných nebo neočekávaných je možno očekávat, že chaos může vést k uspořádanosti.

I v deterministickém chaosu existují ostrůvky lokální kauzality (můžete se znovu podívat na vývojovou spirálu v 5. tématu) a, protože každý stav je jednoznačně určen předchozím

stavem, také v něm existují oblasti, ve kterých je chování systému „primitivně“ determinované. Proto má smysl hledat další a širší lineární korelace, používat a rozvíjet tradiční metody deterministického modelování (jako v tradiční kinetice). V takto načrtnutém prostoru chemických reakcí nejsou obavy z redukcionismu opodstatněné.

Podle Prigogina vystihuje termín **samoorganizace** (selforganisation) spontánní vytváření uspořádanosti, řádu v otevřených systémech, které se nacházejí v kritické vzdálenosti od rovnovážných stavů a jsou spojeny s poklesem entropie. Samoorganizace jako (kvazi)nekonečný cyklus prosazující se v rozvětvených řetězcích je předstupněm a podmínkou evolučních procesů. Evoluce je procesem následných samoorganizujících se událostí, kroků. V každém kroku se stabilita, stálost systému ověřuje fluktuacemi, s nestabilitami vyvolávajícími a vlastně vynucujícími nové kroky, kterými systém dospěje do dalšího stabilního stavu.

Na úrovni atomů (AV) a dvou- a víceatomových synthonů v základním stavu

- relativně stabilní stacionární stav, STAB, se konverzí stane nestabilním, INSTAB (str. 51)
- nestabilita spouští proces samoorganizace, vedoucí k nové struktuře STAB (str. 52). Dynamika tohoto procesu je obecně spojena s monotonními změnami hodnot určitých parametrů
- výsledkem samoorganizačního procesu je relativně stabilní stacionární stav STAB. Od něj se může odvinout další cyklus (obr. na str. 51)

Na úrovni interakcí spjatých se samoorganizací

Povahu a podstatu těchto interakcí hledáme

- v atrakci a repulzi, daných donor-akceptorními vztahy hraničních orbitalů reaktantů (str. 46, 81)
- v ovlivnění reakčních center katalyzátory případně solventu (str. 101, 103)
- ve funkčních vztazích: v síle B-A, Nu-E, Red-Ox, L-E, jednak v konkurenci inherentních projevů reakčních center Nu/B, E/A (str. 55 ad.)
- ve vztazích symbiózy měkkých a tvrdých systémů (HSAB) (str. 178)
- v procesu výměny informací mezi reakčním centrem reagentu a několika různými centry v molekule substrátu se stejnou filicitou (str. 69, 93)
- ve vztazích reakčních center a ostatních aktivních center reaktantů s okolím, s dárci energie ($h\nu$ apod.) (str. 73).

Teorie deterministického chaosu se uplatňuje při studiu tzv. **disipativních chaotických procesů**. Pro ně jsou dány podmínky: 1. citlivá závislost na počátečních podmínkách (kdy malá změna daného stavu vyvolá jiný, nečekaný průběh děje; to v bifurkačním bodu); 2. stavová trajektorie konverguje k limitní množině - zvláštnímu atraktoru. V daném kontextu jsou malé okrsky v mnohorozměrném chemickém prostoru nekonsistentní, rozseté. Disipativní chaotické procesy splňují nejméně dvě zmíněné podmínky. Limitní množina je pouze podmnožinou stavového prostoru a může mít navíc fraktální charakter: po jistém přechodném údobí se proces ustálí ve stacionárním režimu. Ten může mít složitý průběh, ale vyčerpává jen nepatrnou část všech představitelných průběhů procesu.

Jsou známy dva typy samoorganizace:

- (i) pravidelná, vedoucí k disipativním strukturám, kterým odpovídají pravidelné, regulární atraktory ve fázovém prostoru dynamiky (pevné body, limitní cykly apod.), a
- (ii) chaotická, vedoucí k turbulentním strukturám, kterým odpovídají zvláštní atraktory.

Se samoorganizací hmotných částic se setkáváme všude kolem nás na atomární, molekulární i makromolekulární, supermolekulární i supramolekulární úrovni. Zmiňme se o té poslední, **supramolekulární chemii**. J.-M. Lehn je průkopníkem jejích aplikací na získávání nových materiálů, molekul využitelných k molekulárnímu rozpoznávání, ke katalýze a k vytváření nanostruktur. Obor supramolekulární chemie se rozvíjí v oblasti anorganických i organických, bioorganických a bioanorganických systémů a jeho výsledky jsou obdivuhodné.

Lehn k tomu (1995) napsal: „*Kromě chemie molekul založené na kovalentních vazbách je tu oblast supramolekulární chemie, chemie mezimolekulárních vazeb, struktur a funkcí supramolekul, vyvážených vazbami substrátu na molekulu receptoru. To je založeno na molekulárním rozpoznávání, umožněném molekulární informací obsaženou v interagujících částicích. Samoorganizace spočívá ve spontánním vytváření dokonale definované supramolekulární architektury*“.

Studiem v oblasti supramolekulární chemie se člověk přibližuje k odpovědi na otázku, jak pracuje Příroda v jedné své funkční složce, samoorganizaci složitých systémů. Bak (1996) soudí, že v přírodě i ve společnosti se statistické rozložení mnoha jevů řídí téměř stejným zákonem. Ve filozofii chemika se s rozvojem poznávání supramolekulární chemie objevilo nové paradigma: dosavadní soustředění na individuální molekulu se posouvá k poznávání a posuzování struktur a vlastností daných interakcemi mnoha molekulárních jednotek. Co bylo naznačeno schématem na úvod 4. tématu, nás vede k pochopení termínu **kooperační efekt** v supramolekule.

Závěrem zmíním skutečně mistrovské práce známého odborníka v supramolekulární chemii Frasera Stoddarta a jeho syntézy uzlů, tvořených dvěma propletenými kruhy ze dvanácti komponent. Jejich napojování bylo usměřováno templáty kovů. A jeden takový ornamentální obraz byl odedávna symbolem moudrosti:



Mozaika Šalamounových kruhů byla symbolem moudrosti. Nacházely se na korunách afrických králů, na hradbách italských opatství nebo na barevných skleněných oknech Keltů.

Zmínku o samoorganizaci v chemii uzavřeme výčtem významných aplikací. Oblasti jejich aplikací jsou

- konverze valenčních stavů atomů v epizodách a jejich návaznost
- molekulární samosdružování
- oscilující chemické reakce
- reakční systémy s uplatněním difuze
- autokatalytické sítě
- tekuté krystaly
- koloidní krystaly
- micely
- Langmuirovy-Blodgetovy filmy
- organogely
- biomimetické procesy
- struktura DNA ...

Ve 12. tématu se vrátíme od mezimolekulárních vztahů opět k chemii „jediné molekuly“ a jejich osudů při látkových přeměnách. V chemii patří k základním gnoseologickým problémům lingvistická a grafická transformace skutečnosti, zobrazování jako vztah mezi molekulárním objektem a jeho modely a způsoby zobrazení. Abychom mohli „co nejdříve“ modelovat dění v atomárním měřítku, přejdeme k sofistikovanému popisu dění v jednotlivých fázích postupu reaktantů podél reakční koordináty a k formám jeho modelování.