

MODERNÍ TEORETICKÉ METODY ANALÝZY ELEKTRONOVÉ STRUKTURY MOLEKUL

Věnováno RNDr. Zdeňkovi Havlasovi, Dr.Sc., k jeho 65. narozeninám.

ROBERT PONEC

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 132,
Praha 6, Suchbátka 2
rponec@icpf.cas.cz

Došlo 21.10.15, přijato 15.12.15.

Klíčová slova: molekulární struktura, chemická vazba, párová populační analýza, analýza doménově průměrovaných Fermiho děr

Obsah

1. Úvod
2. Teoretická část
3. Párová populační analýza
4. Analýza doménově průměrovaných Fermiho děr
5. Závěr

1. Úvod

Rozhodující zásluha na formování současného pohledu na fenomén chemické vazby a potažmo i chemické struktury bezesporu náleží G. N. Lewisovi¹, který jako první správně rozpoznal souvislost mezi chemickou vazbou a elektronovou strukturou a jeho myšlenka spojující chemickou vazbu se sdíleným elektronovým párem se stala jedním ze základních postulátů celé moderní chemie. Byť tento model byl formulován ještě před objevem kvantové mechaniky, jeho naprosto mimořádná úspěšnost se stala zdrojem inspirace i pro následně fyzikálně fundované kvantově chemické přístupy k problematice chemické vazby a je zajímavé, že také první řešení Schrödingerovy rovnice pro molekulu vodíku, založené na tzv. metodě valenční vazby (VB), bezprostředně vychází z představy elektronového párování^{2,3}. Není proto překvapivé, že Lewisův model dodnes představuje zdroj inspirace i pro moderní chemickou teorii^{4–19} a Lewisovu přínosu pro pochopení podstaty chemické vazby se také nejnověji dostalo ocenění ve formě speciálního čísla časopisu *J. Comput. Chem.*²⁰.

Ačkoli hledané paralely mezi klasickým a kvantově chemickým popisem chemické struktury lze relativně snadno potvrdit v rámci starších přístupů založených na analýze přibližných vlnových funkcí, podobná chemická interpretace vlnových funkcí získávaných z moderních sofistikovaných výpočtů je mnohem složitější. Pro překonání tohoto problému se proto paralelně s rozvojem výpočetních kvantově chemických metod prosazuje trend zavádění nových pomocných výpočetních metod umožňujících

transformovat strukturní informaci složitě skrytou v abstraktních vlnových funkcích do jazyka blízkého klasickému chemickému myšlení. Z řady takovýchto postupů se s největším zájmem setkala především Baderem navržené viriální rozdělení elektronové hustoty na příspěvky odpovídající jednotlivým atomům (QTAIM)^{21,22}, v jehož rámci byly zavedeny další pomocné veličiny jako tzv. „bond critical points“ a „bond paths“, jejichž původní interpretace jako indikátorů existence chemických vazeb²² však byla v poslední době zpochybněna^{23,24}. Zajímavý alternativní způsob detekce chemických vazeb představuje také využití tzv. elektronové lokalizační funkce (ELF)^{25,26} a analýza přirozených vazebných orbitalů (NBO)^{27,28}. Z dalších postupů se širokému využití těší také numerická data poskytovaná nejrůznějšími variantami tzv. vazebných indexů a populací^{29–37}.

Řada těchto přístupů extrahuje požadovanou strukturní informaci z matice hustoty prvního řádu, nicméně role elektronového párování antcipovaná v Lewisově modelu naznačuje, že nejpřirozenější nástroj pro popis a studium povahy chemických vazeb představuje párová hustota, jako nejjednodušší veličina popisující elektronové páry na mikroskopické úrovni^{38,39}. Do rámce přístupů snažících se o systematické využití strukturní informace, skryté v moderních state-of-the-art vlnových funkcích obecně a párových hustotách zvláště, patří i originální přístupy založené na tzv. párové populační analýze^{40,41} a analýze doménově průměrovaných Fermiho děr^{42–44}. Obě uvedené metodiky se osvědčily při objasňování struktury jak izolovaných molekul s netriviálním vazebným uspořádáním, tak dalších neklasických systémů jako jsou např. transiční stavy, vícejaderné kovové clustery či nekonečné periodické struktury v pevných látkách. Několik ukávek takového využití bude uvedeno v následující části.

2. Teoretická část

Podle postulátů kvantové mechaniky je veškerá informace o mikroskopickém systému obsažena ve vlnové funkci získané řešením příslušné Schrödingerovy rovnice. Zatímco pro pozorovatelné veličiny je získání příslušných informací naprosto přímočaré a redukuje se na výpočet vlastních hodnot příslušných operátorů, v případě strukturních informací je situace mnohem složitější. Příčinou je skutečnost, že základní strukturní jednotka, chemická vazba, není asociována s žádným operátorem, takže získávání strukturních informací z vlnových funkcí nutně vychází z dalších, často intuitivních předpokladů a úvah. Problémem, který komplikuje extrakci strukturních informací z vlnové funkce, je především to, že pouze část informací inherentně obsažených v abstraktní vlnové funkci má nějaký bezprostřednější vztah k molekulární struktuře.

Z tohoto důvodu se proto pro analýzu struktury molekul lépe hodí veličiny typu elektronových hustot či matic hustoty, v nichž je část redundantních informací eliminována integrací přes vybraný počet souřadnic. Z takového přístupu vychází i originální metodiky tzv. párové populační analýzy a analýzy doménově průměrovaných Fermiho děr. Základem obou uvedených metodik je (bezspinová) párová hustota definovaná rovnicí (1) jako integrál ze čtverce vlnové funkce (rovnice (1)):

$$\pi(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N$$

kde integrace probíhá přes prostorové a spinové souřadnice $N-2$ elektronů a spinové souřadnice zbývajících dvou elektronů. Výsledná veličina (párová hustota) tedy závisí na prostorových souřadnicích obou elektronů a jako taková je funkcí šesti prostorových proměnných. Je to tedy stále veličina dosti komplikovaná a je zřejmé, že k tomu, abychom z ní získali informaci o chování elektronových párů získali, je třeba ji podrobit ještě dodatečnému matematickému zpracování.

3. Párová populační analýza

Jednou z možností, jak zmenšit objem informací obsažených v párové hustotě tak, aby se ozřejmila souvislost s klasickou představou molekuly jako množiny atomů spojených chemickými vazbami, je integrace přes souřadnice obou zbývajících elektronů. Výsledkem takové integrace jsou pak čistě numerická data párových populací udávající rozložení elektronových párů v molekule. Pro účely interpretace tohoto rozložení v termínech chemických vazeb se jako mimořádně vhodný ukázal rozvoj párové hustoty v bázi dvouelektronových funkcí, tzv. geminalů⁴⁰. V této bázi lze totiž párovou hustotu přirozeně rozčlenit na příspěvky spojené s jednotlivými atomy a jejich dvojicemi, což je velice blízké klasické představě molekuly složené z atomů a lokalizovaných chemických vazeb spojujících vybrané dvojice atomů. Nicméně aby takováto asociace mezi párovými populacemi a chemickými vazbami byla úspěšná, je třeba vzít do úvahy ještě jeden komplikující faktor, kterým je skutečnost, že celkový počet elektronových párů v molekule s N elektrony je $N(N-1)/2$, zatímco počet vazeb (plus případně volných elektronových párů) je pouze $N/2$. Řešení uvedené diskrepance také elegantně přináší geminalový rozvoj párové hustoty. V této bázi má totiž párová hustota blokově diagonální tvar s bloky odpovídajícími singletově a tripletově spřaženým párům. V rámci Hartreeovy-Fockovy aproximace pro closed shell molekuly jsou příslušné populace dány vztahy (rovnice (2)), kde P a S označují matici hustoty a řádů vazeb a překryvovou matici a sumace běží přes atomové orbitály na příslušných atomech.

Budeme-li předpokládat, že singletové páry odpovídají vázaným stavům, zatímco tripletové páry budou va-

$$\begin{aligned} \Pi_{AA}^s &= \frac{1}{4} \sum_{\mu}^A (PS)_{\mu\mu}^2 + \frac{1}{4} \sum_{\mu < \nu}^A ((PS)_{\mu\mu}(PS)_{\nu\nu} + (PS)_{\mu\nu}(PS)_{\nu\mu}) \\ \Pi_{AA}^t &= \frac{3}{4} \sum_{\mu < \nu}^A ((PS)_{\mu\mu}(PS)_{\nu\nu} - (PS)_{\mu\nu}(PS)_{\nu\mu}) \\ \Pi_{AB}^s &= \frac{1}{4} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B ((PS)_{\mu\mu}(PS)_{\nu\nu} + (PS)_{\mu\nu}(PS)_{\nu\mu}) \\ \Pi_{AB}^t &= \frac{3}{4} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B ((PS)_{\mu\mu}(PS)_{\nu\nu} - (PS)_{\mu\nu}(PS)_{\nu\mu}) \end{aligned} \quad (2)$$

zebný efekt singletových párů částečně rušit, lze výsledný celkový vazebný efekt charakterizovat pomocí efektivních vazebných populací, definovaných jako rozdíl mezi příspěvky vazebných singletových a antivazebných tripletových párových populací (rovnice (3)).

$$\begin{aligned} \Pi_{AA}^{eff} &= \Pi_{AA}^s - \frac{1}{3} \Pi_{AA}^t \\ \Pi_{AB}^{eff} &= \Pi_{AB}^s - \frac{1}{3} \Pi_{AB}^t \end{aligned} \quad (3)$$

Užitečnost asociace chemických vazeb s efektivními párovými populacemi je potvrzována jednak potřebnou normalizací k počtu párů $N/2$, ale rozhodující význam má především schopnost těchto populací překvapivě přesně rozlišovat mezi páry chemicky vázaných a nevázaných atomů, přičemž u vázaných atomů hodnoty efektivních populací současně odrážejí i multiplicitu dané vazby. Stejnou schopnost vykazují i dříve zavedené Wibergovy indexy²⁹ a ekvivalence obou indexů tak v podstatě potvrzuje, že původně intuitivně zavedené indexy skutečně odrážejí těsnou, Lewisem předpokládanou roli elektronových párů v chemických vazbách. Uvedená párová populační analýza tak v podstatě představuje způsob, jak strukturální informaci z abstraktních vlnových funkcí přímo transformovat na klasický strukturální vzorec molekuly⁴⁵.

Takovouto transformaci lze však úspěšně využít pouze v případech molekul dobře popsaných klasickým strukturálním vzorcem s lokalizovanými 2c-2e vazbami. Nicméně kromě velkého množství takovýchto sloučenin existuje i dosti početná třída molekul, pro niž lokalizovaný popis selhává a u nichž se uplatňuje další typ strukturálního paradigmatu, tzv. vícecentrické vazby. Typickým příkladem v tomto směru je široká třída elektronově deficitních boranů, ale vícecentrické delokalizované vazby se významně uplatňují také v polycyklických aromatických uhlovodících, kde je jim připisována odpovědnost za projev spojené s fenoménem aromaticity. Získávání strukturálních informací o takovýchto neklasických typech vazeb vychází z aplikace základních myšlenek párové populační analýzy na geminalový rozvoj mocnin párové hustoty Π^2 , Π^3 atd. Tento rozvoj totiž zachovává blokově diagonální tvar samotné párové hustoty Π , takže lze opět zavést efektivní populace s tím jediným rozdílem, že v případě mocnin Π^k

se objevují příspěvky nejen jednotlivých atomů a jejich dvojic, ale také trojic, čtveřic atd., které je možné asociovat právě s příspěvky vícecentrických vazeb⁴¹. Oprávněnost takové asociace byla následně potvrzena nejen ekvivalencí s dříve intuitivně zavedenými tzv. vícecentrickými vazebnými indexy^{46–51}, ale významnou podporou je opět schopnost těchto indexů překvapivě spolehlivě detegovat přítomnost těchto vícecentrických vazeb v molekulách. To se s výhodou uplatňuje např. při analýze struktury elektronově deficitních boranů⁵², kde dřívější postupy, např. Lipscombova pravidla^{53,54}, umožňovala pouze určit přítomnost a počet 3c-2e vazeb v molekule, ale jejich následné umístění v rámci molekuly bylo odkázáno pouze na zkušenost a intuici. Významným faktorem, který usnadňuje interpretaci vícecentrických vazebných indexů, je možnost odvodit idealizované hodnoty těchto indexů pro různé typy modelových vazebných topologií pomocí jednoduchého analytického modelu⁵⁵ (Schéma 1).

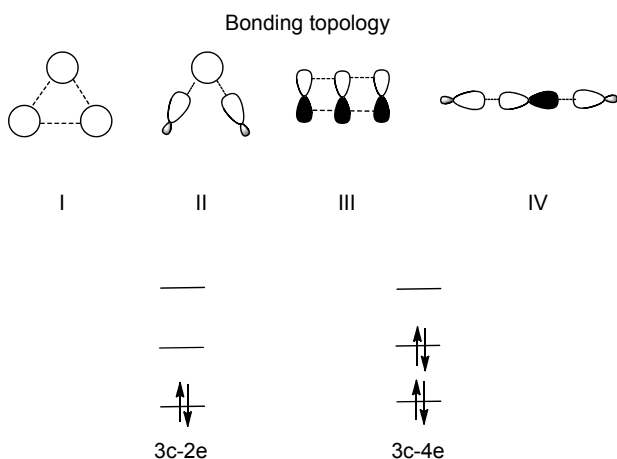


Schéma 1

Idealizované hodnoty 3c indexů vyplývající z uvedeného analytického modelu jsou uvedeny v tab. I, z níž je vidět, že přes jednoduchost uvedeného modelu výsledné indexy překvapivě dobře souhlasí s hodnotami získanými z realistických *ab-initio* výpočtů.

Kromě pozoruhodného souhlasu modelových a ze skutečných výpočtů získaných hodnot vazebných indexů

poskytuje analytický model ještě další významnou informaci týkající se počtu elektronů začleněných do multicentrických vazeb. Tuto informaci poskytuje znaménko příslušného indexu. Pro 3c-2e vazby jsou hodnoty indexu kladné, zatímco v případě 3c-4e vazeb nabývá index hodnot záporných^{50,51}. Několik příkladů demonstrujících hodnoty 3c indexů pro systémy s 3c-4e vazbami je také uvedeno v tab. I. Využitelnost uvedených populací navíc zdůrazňuje i možnost začlenění všech jednotlivých variant do rámce Baderovy QTAIM teorie^{32,36,37,56,57}.

Rostoucí zájem o využití uvedených indexů se projevuje i v recentních snahách rozšířit možnosti jejich výpočtů za rámec Hartreeovy-Fockovy aproximace do oblasti moderních korelovaných kvantově chemických výpočtů^{32,36,37,57–60}.

V poslední době nalézá významné využití také aplikace vícecentrických vazebných indexů pro kvantitativní charakterizaci rozsahu cyklické konjugace uplatňující se např. v polycyklických aromatických uhlovodících, jakož i dalších potenciálně aromatických systémech, jako jsou např. „all-metal“ clustery, což otvírá zajímavou možnost využití příslušných vícecentrických vazebných indexů jako nového užitečného nástroje pro kvantitativní charakterizaci aromaticity či homoaromaticity^{61–63}.

Příklad takového využití poskytuje studie⁶², v níž byla nalezena překvapivě dobrá a velice univerzální korelace mezi hodnotami multicentrických vazebných indexů a energetickým příspěvkem charakterizujícím aromatickou stabilizaci, s níž jednotlivé šesti-, deseti- a čtrnáctičlenné cykly přispívají k stabilizaci polycyklických aromatických uhlovodíků. Nové zajímavé možnosti poskytuje také využití multicentrických vazebných indexů v oblasti pericyklické reaktivity⁶⁴, kde otvírá možnost nezávislé podpory pro Dewarovu teorii aromaticity tranzitních stavů⁶⁵, formulované jako alternativní formulace Woodwardových-Hoffmannových pravidel⁶⁶. Řadu nových zajímavých možností otvírá i možnost využít vazebné indexy pro popis vazebného uspořádání v pevných látkách⁶⁷.

4. Analýza doménově průměrovaných Fermiho děr

Také tato metodika bezprostředně využívá strukturní informace inherentně obsažené v párové hustotě, ale na

Tabulka I

Porovnání idealizovaných hodnot 3-centrického vazebného indexu pro vybrané systémy s různou vazebnou topologií, s hodnotami z reálných *ab-initio* SCF výpočtů

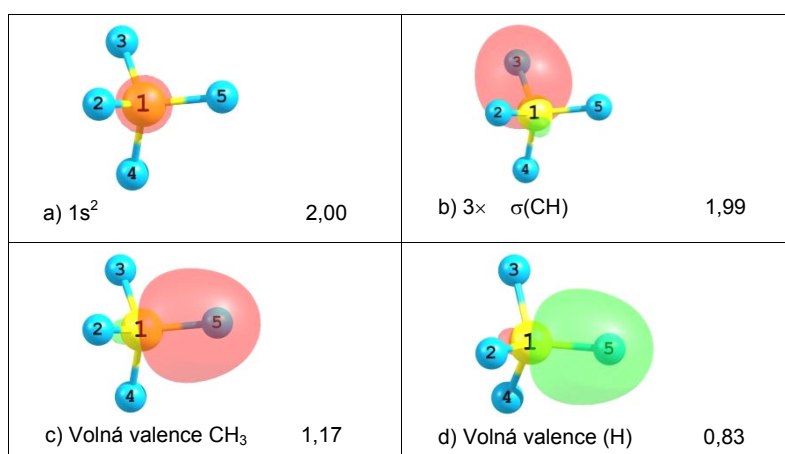
Molekula	Typ vazby	Vazebná topologie	Idealizovaná hodnota	Skutečná hodnota (báze)
H ₃ ⁽⁺⁾	3c-2e	I	0,444	0,444 (6-31G*)
Allylkation	3c-2e	III	0,375	0,316 (6-31G*)
Diboran	3c-2e	II	0,375	0,356 (6-31G*)
Allylanion	3c-4e	III	-0,375	-0,386 (6-31G*)
F ₃ ⁽⁻⁾	3c-4e	IV	-0,375	-0,341 (TZVP)

rozdíle od čistě numerických dat poskytovaných párovou populační analýzou je v rámci této metody rozložení vazebných elektronových párů v molekule primárně popisováno pomocí velice názorného vizuálního výstupu. První návrhy využití Fermiho děr pochází ze 70. let, kdy s jejich pomocí bylo studováno, jak se mění rozložení elektronů v molekule v závislosti na tom, kde se nachází druhý (referenční) elektron z páru¹⁹. Praktické použití uvedeného přístupu je však značně omezeno výraznou citlivostí výsledných rozložení na víceméně arbitrární poloze referenčního elektronu, takže pro získání relevantních strukturních informací by bylo třeba analyzovat velké množství dat o distribuci elektronů odpovídající každé zvolené poloze referenčního elektronu. Tuto významnou nevýhodu eliminuje přístup, v němž je fixování polohy referenčního elektronu v jediném bodě nahrazeno mnohem méně významným omezením, umožňujícím pohyb referenčního elektronu v nějaké vhodné zvolené oblasti. Výsledkem takového zobecnění je pojem doménově průměrované Fermiho díry, definované pomocí selektivní integrace tzv. párové korelační funkce³⁸ vztahem (4), kde $\rho(r_1)$ a $\pi(r_1, r_2)$ představují elektronovou a párovou hustotu a Ω označuje oblast, přes níž se provádí průměrování.

$$g_{\Omega}(r_1) = \rho(r_1) \int_{\Omega} \rho(r_2) dr_2 - 2 \int_{\Omega} \pi(r_1, r_2) dr_2 \quad (4)$$

Ačkoli uvedená obecná definice umožňuje vygenerovat Fermiho díry pro v podstatě libovolnou oblast Ω , už v prvních systematických studiích se ukázalo^{42–44}, že zajímavé a chemicky relevantní informace poskytují tyto díry v případě, že se integrace (průměrování) provádí přes oblasti odpovídající atomárním oblastem získaným z Baderovy QTAIM analýzy. V takovém případě bylo ukázáno, že příslušné Fermiho díry přinášejí informaci o valenčním

stavu daného atomu v molekule. Vygenerovat a analyzovat je však možné také díry průměrované přes složitější oblasti tvořené sjednocením několika atomárních oblastí, odpovídajících např. různým funkčním skupinám nebo zajímavým molekulárním fragmentům. V takovém případě přinášejí příslušné díry informaci o elektronových párech (chemických vazbách, volných elektronových párech), které zůstávají v daném fragmentu zachovány, jakož i o volných (dangling) valencích vzniklých formálním přetržením vazeb potřebným pro izolaci daného fragmentu ze zbytku molekuly. Uvedené strukturní informace jsou získávány postupem, který v prvním kroku zahrnuje diagonalizaci matice reprezentující příslušnou Fermiho díru v bázi molekulových nebo atomových orbitalů. Tato primární diagonalizace poskytuje set vlastních hodnot a s nimi asociovaných vlastních vektorů, které jsou v dalším kroku podrobeny tzv. isopyknické transformaci⁶⁸, což je druh lokalizační procedury, jejímž cílem je převedení původních vlastních vektorů, které jsou obecně delokalizované přes celou doménu Ω , na lokalizované funkce připomínající chemické vazby, volné elektronové páry atd. Asociace výsledných lokalizovaných DAFH funkcí s příslušnými chemickými vazbami, elektronovými páry případně volnými valencemi, je výrazně usnadněna vizuální inspekcí příslušných DAFH funkcí a významné doplňující informace poskytují také numerické hodnoty populací příslušných DAFH funkcí. Zatímco pro chemické vazby či volné elektronové páry jsou hodnoty populací blízké 2, v případě přetržených (dangling) valencí nepolárních vazeb jsou typické hodnoty blízké 1. Uvedenou interpretaci děr lze názorně demonstrovat na jednoduchém příkladě Fermiho díry průměrované přes CH_3 fragment molekuly methanu. Intuitivně lze očekávat, že v uvedeném fragmentu zůstane zachována, kromě $1s^2$ core elektronového páru, který se neúčastní na vazbách, také 3 elektronové páry CH vazeb a jedna volná (dangling) valence vzniklá formálním



Obr. 1. DAFH funkce a příslušné a jejich populace z analýzy fragmentů CH_3 (a–c) a H (d) v molekule methanu. Analýza provedena na úrovni SCF aproximace v 6-31G* bázi

přetržením zbývající CH vazby. Výsledky DAFH analýzy takovýto kvalitativní obrázek plně potvrzují. Tato analýza poskytuje 5 nenulových vlastních hodnot, z nichž 4 jsou velice blízké dvěma, a jedna je blízká jedné. Vizuální inspekce příslušných lokalizovaných DAFH funkcí (obr. 1) ukazuje, že jedna vlastní hodnota rovná dvěma odpovídá core $1s^2$ elektronovému páru na uhlíkovém atomu a zbývající 3 pak elektronovým pářím CH vazeb methylové skupiny. Stejně tak je v souladu s očekáváním také poslední DAFH funkce, jejíž tvar i populace rovna 1,17 naznačuje korespondenci s volnou (dangling) valencí formálně přetržené CH vazby. Tato interpretace je následně podporována výsledky DAFH analýzy Fermiho díry průměrované přes komplementární oblast H atomu formálně přetržené CH vazby. Analýza této díry poskytuje jednu vlastní hodnotu rovnou 0,87, což plně koresponduje s očekávanou existencí komplementární volné valence spojené s H atomem. Uvedenou interpretaci také potvrzuje vedle výrazné vizuální podobnosti obou volných valencí také komplementarita příslušných populací ($1,17 + 0,83 = 2$), která jasně naznačuje, že formálně přetržená CH vazba je tvořena sdíleným elektronovým párem, přičemž uvedené populace ($1,17$ a $0,83$) představují příspěvky CH_3 a H fragmentů k víceméně ideálně sdílenému páru CH vazby.

Přestože soulad mezi klasickým očekáváním a výsledky DAFH analýzy je velice povzbudivý, samotné potvrzení klasických představ v uvedeném případě žádnou novou informaci nepřináší. Největší přínos lze proto od uvedené analýzy očekávat v případě aplikace na molekuly s netriviálním vazebným uspořádáním, které v jistém smyslu překonávají klasická strukturální paradigmat. Příkladem v tomto směru mohou být např. vícejaderné anorganické komplexy s přímou vazbou mezi kovy, molekuly s vícecentrickými vazbami⁶⁹, vícejaderné kovové karbonyly^{70,71}, či hypervalentní sloučeniny⁴⁴. Analýze takovýchto systémů byla věnována řada prací, v nichž byla např. potvrzena existence trojné d^3-d^3 vazby mezi kovy⁷² v komplexech molybdenu a wolframu⁷³ a naopak zpochybněna existence čtverné Re-Re vazby⁷⁴ v dianiontu $Re_2Cl_8^{(2-)}$. Analýza uvedeného komplexu ukázala⁷⁵, že ačkoli se vazby Re-Re účastní čtyři elektronové páry (σ , 2π , δ), vazebný příspěvek δ páru je částečně anihilován nezanedbatelnou populací antivazebného δ^* orbitalu, takže ve výsledku má Re-Re vazba charakter efektivní trojné vazby. Obdobný mechanismus částečné anihilace vazebného účinku jednoho z vazebných pářů se uplatňuje i v případě vazby Cr-Cr, kde původní očekávání pětinasobné vazby komplexů⁷⁶ s vazbou Cr-Cr byla na základě DAFH analýzy korigována s výsledkem, že vazba má charakter efektivní čtverné vazby⁷⁷. Ačkoli realistický popis systémů s vazbami mezi kovy obecně vyžaduje zahrnutí elektronové korelace, aplikace DAFH analýzy na systémy takového rozsahu bohužel zatím přesahuje možnosti současných výpočetních metod. Uvedené výsledky byly proto vesměs získány z analýzy Fermiho děr na úrovni DFT teorie, nicméně je povzbudivé, že výsledná redukce efektivního řádu vazeb mezi kovy je potvrzována i sofistikovanými state-of-the-art CASSCF výpočty^{78,79}. Samotný formalis-

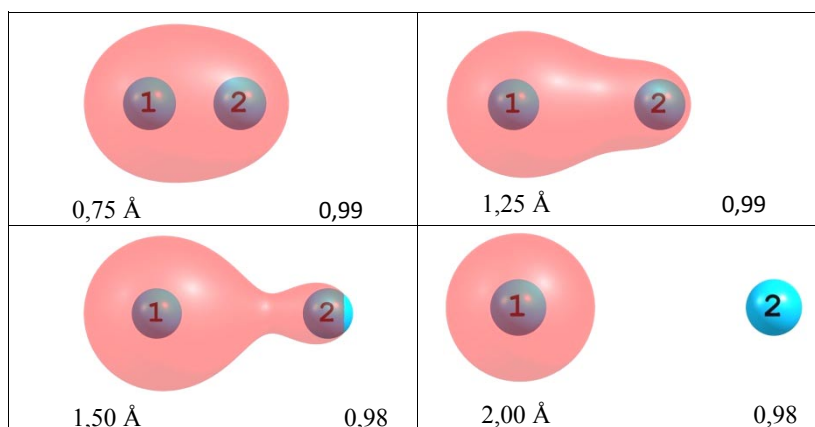
mus DAFH analýzy je nicméně zcela obecný a první výsledky jeho rozšíření za rámec jednodeterminantální SCF nebo DFT aproximace byly už publikovány. Zvláště zajímavá je v této souvislosti možnost detailního náhledu do elektronové reorganizace doprovázející disociaci chemických vazeb např. v molekule H_2 a N_2 (cit.⁶⁹). Interpretaci výsledků DAFH analýzy těchto systémů výrazně přispěl také analytický model⁸⁰, vycházející z jednoduché VB vlnové funkce popisující vazebný elektronový pár v homoatomické dvouatomové molekule jako rezonanční hybrid kovalentní a iontové vlnové funkce konstruované z atomových orbitalů a a b lokalizovaných na jednotlivých atomech (rovnice (5)).

$$\begin{aligned}\Psi_{VB}(1,2) &= \cos \omega \Psi_{cov}(1,2) + \sin \omega \Psi_{ion}(1,2) \\ \Psi_{cov}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) + b(1)a(2)] \Theta \\ \Psi_{ion}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)a(2) + b(1)b(2)] \Theta\end{aligned}\quad (5)$$

V rámci tohoto popisu lze proces disociace vazby popsat systematickou změnou parametru ω v rozmezí $0 - \pi/4$, kdy $\omega = \pi/4$ odpovídá SCF vlnové funkci, která rozumně popisuje systém v okolí rovnovážné geometrie, zatímco čistě kovalentní vlnová funkce, která popisuje disociovaný stav, odpovídá hodnota parametru $\omega = 0$. Z vlnové funkce (5) lze jednoduchým výpočtem dospět k obecnému výsledku, který udává tvar Fermiho díry průměrované přes oblast jednoho z atomů (A), z něhož je zřejmé, že Fermiho díra má v tomto případě, bez ohledu na velikost parametru ω , jedinou vlastní hodnotu rovnou jedné (rovnice (6)). Závislost na parametru ω se však projevuje na tvaru příslušné DAFH funkce f :

$$\begin{aligned}g_A(1) &= 1 \times [\cos \omega a(1) + \sin \omega b(1)]^2 \\ f_A(1) &= [\cos \omega a(1) + \sin \omega b(1)]\end{aligned}\quad (6)$$

kteřá v případě $\omega = \pi/4$, odpovídajícím SCF popisu, připomíná obsazený $1\sigma_g$ molekulární orbital. Systematický pokles parametru ω , který v rámci takového popisu modeluje efekt způsobený v reálné molekule růstem meziatomové vzdálenosti, se projeví asymetrií příslušné DAFH funkce v důsledku rostoucího příspěvku orbitalu a a klesajícího příspěvku orbitalu b . Limitní případ této asymetrie se pak projeví v případě úplné disociace ($\omega = 0$), kterému odpovídá, v souladu s intuitivním očekáváním kompletní lokalizace DAFH funkce na atomu A, a je jistě povzbudivé, že kvalitativní obraz naznačený uvedeným jednoduchým modelem je zcela v souladu s výsledky analýzy disociace molekuly H_2 , vycházejícími z korelovaných SC-*ab-initio* výpočtů s TVZP bázi (obr. 2).



Obr. 2. DAFH funkce a příslušné populace pro atom H v molekule H_2 . Závislost popisuje průběh disociace vazebného elektronového páru v závislosti na systematické změně meziatomové vzdálenosti. Analýza byla provedena na úrovni full-CI vlnové funkce v TZVP bázi

5. Závěr

Uvedená práce seznamuje čtenáře s možnostmi aplikace moderních originálních metod založených na extrakci strukturních informací z párové matice hustoty pro analýzu struktury a vazebného uspořádání molekul především v případech neklasických systémů přesahujících tradiční vazebná paradigmat. Zásadní přínos uvedených metod spočívá v tom, že vedle velice názorného vizuálního popisu molekulární struktury v termínech blízkých klasickému chemickému myšlení přináší i zajímavá numerická data využitelná např. pro kvantitativní charakterizaci aromaticity nejen polycyklických aromatických uhlovodíků, ale i dalších potenciálně aromatických systémů jako jsou „all-metal“ clustery atd.

LITERATURA

- Lewis G. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762 (1916).
- Heitler W., London F.: *Z. Phys.* **44**, 455 (1927).
- Rumer G.: *Göttingen Nachr.* **337** (1932).
- Pauling L.: *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1367 (1931).
- Pauling L.: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1939.
- Coulson C. A.: *Valence*, 2. vyd. Oxford University Press, Oxford 1961.
- Lennard-Jones J. E.: *J. Chem. Phys.* **20**, 1024 (1952).
- Berlin T.: *J. Chem. Phys.* **19**, 208 (1951).
- Ruedenberg K.: *Rev. Mod. Phys.* **14**, 326 (1962).
- Edmiston C., Ruedenberg K.: *J. Chem. Phys.* **43**, S97 (1965).
- Foster J. M., Boys S. F.: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).
- Pipek J., Mezey P. G.: *J. Chem. Phys.* **90**, 4916 (1989).
- Daudel R., Odier S., Brion H.: *J. Chim. Phys.* **51**, 74, 358, 553 (1954).
- Bader R. F. W., Stephens M. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7391 (1975).
- Daudel R., Bader R. F. W., Stephens M. E., Borrett D. S.: *Can. J. Chem.* **52**, 1310 (1974).
- Salem L.: *Nouv. J. Chim.* **2**, 559 (1978).
- Julg A., Julg P.: *Int. J. Quant. Chem.* **13**, 483 (1978).
- Hiberty P. C.: *Int. J. Quant. Chem.* **19**, 259 (1981).
- Luken W. L., Beratan D. N.: *Theor. Chim. Acta* **61**, 2651 (1981).
- J. Comput. Chem: Special issue - 90 Years of Chemical Bonding 28*, (2007) (Frenking G., Shaik S., ed.).
- Bader R. F. W.: *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford 1990.
- Bader R. F. W., Johnson S., Tang T. H., Popelier P. L. A.: *J. Phys. Chem.* **100**, 15398 (1996).
- Bader R. F. W.: *J. Phys. Chem. A* **113**, 10391 (2009).
- Pendás A. M., Francisco E., Blanco M. A., Gatti C.: *Chem. Eur. J.* **12**, 9362 (2007).
- Savin A., Becke D. A., Flad J., Nesper J., Preuss H., von Schnering H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 409 (1991).
- Savin A., Silvi B.: *Nature* **371**, 683 (1994).
- Weinhold F., Wilson E. B.: *J. Chem. Phys.* **47**, 2298 (1967).
- Reed A. E., Weinhold F.: *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- Wiberg K. B.: *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968).
- Roby K. R.: *Mol. Phys.* **27**, 81 (1974).
- Mayer I.: *Chem. Phys. Lett.* **97**, 270 (1983).
- Cioslowski J., Mixon S. T.: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4142 (1991).
- Fulton R.: *J. Phys. Chem.* **97**, 7516 (1993).
- Gopinathan M. S., Jug K.: *Theor. Chim. Acta* **63**, 497 (1983).
- Karafiloglou P.: *Chem. Phys.* **128**, 373 (1990).
- Fradera X., Austen M. A., Bader R. F. W.: *J. Phys. Chem. A* **103**, 304 (1999).
- Angyan J., Loos M., Mayer I.: *J. Phys. Chem.* **98**, 5244 (1994).
- McWeeny R.: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).

39. Löwdin P. O.: Phys. Rev. 97, 1474 (1955).
40. Ponec R., Strnad M.: Int. J. Quant. Chem. 50, 43 (1994).
41. Ponec R., Bochicchio R.: Int. J. Quant. Chem. 54, 99 (1995).
42. Ponec R.: J. Math. Chem. 21, 323 (1997).
43. Ponec R.: J. Math. Chem. 23, 85 (1998).
44. Ponec R., Duben A. J.: J. Comput. Chem. 8, 760 (1999).
45. Ponec R.: Croat. Chem. Acta 67, 55 (1994).
46. Sannigrahi A. B., Kar T.: Chem. Phys. Lett. 173, 569 (1990).
47. Sannigrahi A. B., Kar T.: J. Mol. Struct. (Theochem) 496, 1 (2000).
48. Giambiagi M., de Giambiagi M. S., Mundim K. C.: Struct. Chem. 1, 123 (1990).
49. Mundim K. C., Giambiagi M., de Giambiagi M. S.: J. Phys. Chem. 98, 6118 (1994).
50. Kar T., Sanchez Marcos E.: Chem. Phys. Lett. 192, 14 (1992).
51. de Giambiagi M. S., Giambiagi M.: Z. Naturforsch. 49a, 754 (1994).
52. Ponec R., Jug K.: Int. J. Quant. Chem. 60, 75 (1996).
53. Lipscomb W. N.: Acc. Chem. Res. 8, 257 (1973).
54. Wade K.: *Electron Deficient Compounds*. Studies in Modern Chemistry, T. Nelson, London 1971.
55. Ponec R., Mayer I.: J. Phys. Chem. A 101, 1738 (1997).
56. Bochicchio R., Ponec R., Torre A., Lain L.: Theor. Chem. Acta 105, 292 (2001).
57. Lain L., Torre A., Bochicchio R.: J. Phys. Chem. A 108, 4132 (2004).
58. Feixas F., Sola M., Barroso J. M., Ugalde J. M., Matito E.: J. Chem. Theory Comput. 10, 3055 (2014).
59. Feixas F., Rodriguez-Halla M., Matito E., Sola M.: J. Chem. Theory Comput. 1053, 173 (2015).
60. Feixas F., Matito E., Poater J., Sola M.: Chem. Soc. Rev. 44, 6434 (2015).
61. Bultinck P., Ponec R., Van Damme S.: J. Phys. Org. Chem. 18, 706 (2005).
62. Ponec R., Fias S., Van Damme S., Bultinck P., Gutman I., Stankovič S.: Coll. Czech. Chem. Commun. 74, 147 (2009).
63. Ponec R., Bultinck P., Gallegos S. A.: J. Phys. Chem. A 109, 6606 (2005).
64. Ponec R., Mandado M.: J. Phys. Org. Chem. 22, 1225 (2009).
65. Dewar M. J. S.: Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 10, 761 (1971).
66. Woodward R. B., Hoffmann R.: *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
67. Ponec R.: J. Comput. Chem. 32, 3114 (2011).
68. Cioslowski J.: Int. J. Quant. Chem. 38 (Suppl. 24) 15, (1990).
69. Ponec R., Cooper D. L.: Faraday Discuss. 135, 31 (2007).
70. Ponec R., Lendvay G., Chaves J.: J. Comput. Chem. 29, 1387 (2008).
71. Ponec R.: Comput. Theor. Chem. 1053, 195 (2015).
72. Cotton F. A.: Acc. Chem. Res. 6, 225 (1978).
73. Ponec R., Yuzhakov G., Carbó-Dorca R.: J. Comput. Chem. 24, 1829 (2003).
74. Cotton F. A.: Inorg. Chem. 4, 334 (1965).
75. Ponec R., Yuzhakov G.: Theor. Chem. Acc. 118, 791 (2007).
76. Nguyen T., Sutton A. D., Brynda M., Fettinger J. C., Long G. J., Power P.: Science 310, 844 (2005).
77. Ponec R., Feixas F.: J. Phys. Chem. A 113, 8394 (2009).
78. Roos B., Borin A., Gagliardi L.: Angew. Chem. Int. Ed. 46, 1469 (2007).
79. Radius U., Breher F.: Angew. Chem. Int. Ed. 45, 3006 (2006).
80. Ponec R., Cooper D. L., Savin A.: Chem. Eur. J. 14, 3338 (2008).

R. Ponec (*Institute of Chemical Processes, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Modern Theoretical Methods of the Analysis of Molecular Electron Structure**

The paper systematically surveys the results of new original methods for the analysis of molecular electron structure invented during past few years at the author's laboratory. The primary source of the structural information for both of the methods under study, namely the pair population analysis and the analysis of the domain averaged Fermi holes, is the pair density as the simplest quantity describing the behavior of electron pairs at microscopic level. The output of the pair population analysis is represented by numerical values of bond indices that allow one to directly transform the structural information inherently hidden in the abstract wave function into classical structural formula. On the other hand, the analysis of the domain averaged Fermi holes provides appealing visual description of molecular structure in terms close to classical chemical thinking and its main potential lies in the application to molecules with nontrivial bonding pattern such as multicenter bonding, direct metal-meta bonding, hyper-valence etc.