

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

Praca doktorska

**Metoda analizy reorganizacji wiązań
na ścieżce reakcji chemicznej**

mgr inż. Mateusz Jędrzejewski

Praca powstała w Katedrze Chemii Fizycznej i Kwantowej

Promotor: prof. dr hab. Ludwik Komorowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Ordon

Wrocław, 2024

Motto

*Dum Deus calculat,
mundus fit.*

Gottfried Wilhelm Leibniz

Podziękowania

Szczególne podziękowania dla prof. Ludwika Komorowskiego, za przyjęcie do grupy badawczej, nieustanne wsparcie oraz możliwość rozwoju naukowego. Za pomoc i wsparcie dr. Piotrowi Ordonowi.

Dziękuję moim koleżankom i kolegom z Wydziału Chemicznego oraz z Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego. Jestem wdzięczny ś.p. prof. Józefowi Lipińskiemu za pomoc na początku mojej drogi naukowej, dr. Jerzemu Hładyszowskiemu za ciekawe dyskusje oraz mgr. Jarosławowi Zaklice za bardzo długą przyjaźń i współpracę.

Serdecznie dziękuję za wsparcie mojej żonie Joannie, dzieciom, teściom oraz Rodzicom za wychowanie i wykształcenie.

Opracowano przy użyciu zasobów udostępnionych przez Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe (<http://wcss.pl>)

Spis treści

CEL PRACY	5
1. EWOLUCJA UKŁADU NA ŚCIEŻCE REAKCJI I ELEMENTY TEORII REAKTYWNOŚCI CHEMICZNEJ (CDFT)	7
1.1 Siła reakcji	9
1.2 Pochodne energii po liczbie elektronów N	11
1.3 Hessian energii w opisie przebiegu reakcji	11
1.4 Teoria indeksów reaktywności (cDFT) – indeksy globalne oraz lokalne i atomowe.....	13
1.5 Pochodne energii w reprezentacji współrzędnych jądrowych	15
2. POCHODNE ENERGII NA DRODZE REAKCJI.....	19
2.1 Ewolucja parametrów opisujących atomy na IRC.....	19
2.2 Rozdzielenie siły reakcji na atomy	22
2.3 Wkłady atomowe do stałej siłowej reakcji	24
3. ZMIANA GLOBALNEJ TWARDOŚCI ORAZ MIĘKKOŚCI NA ŚCIEŻCE REAKCJI	28
4. WKŁADY ELEKTRONOWY I JĄDROWY DO ENERGII ORAZ JEJ POCHODNYCH	32
4.1 Elektronowa i jądrowa siła reakcji	32
4.2 Separacja członu odpychania jąder w stałej siłowej reakcji.	38
4.3 Właściwości macierzy Hessiana.....	39
4.4 Siła Hellmana-Feynmana.....	42
4.5 Właściwości dywergencji sił odpychania międzyjądrowego	43
4.6 Wnioski praktyczne	44
5. WIDMO PODATNOŚCI REAKCJI DLA WIĄZAŃ I ATOMÓW	46
5.1 Elementy macierzy połączeń DFT.....	46
5.2 Widma podatności reakcji	47
5.3 Analiza teoretyczna widm podatności reakcji	52
6. METODY OBLICZENIOWE.....	55
7. PODSUMOWANIE.....	57
8. LITERATURA	63
8.1 Prace własne	63
8.2 Cytowana literatura.....	63

CEL PRACY

Niniejsza praca prezentuje całościowe wyniki procesu tworzenia schematu obliczeniowego, pozwalającego w sposób systematyczny wyznaczać mechanizmy zadanych reakcji chemicznych, poprzez analizę zmienności sił działających na jądra atomów w reagującym układzie. Praca pokazuje implementację rezultatów teoretycznych ogłaszanych kolejno w szeregu publikacjach^[A1-A6]; kompleksowa prezentacja metody była przedmiotem rozdziału w monografii *Chemical Reactivity*.¹

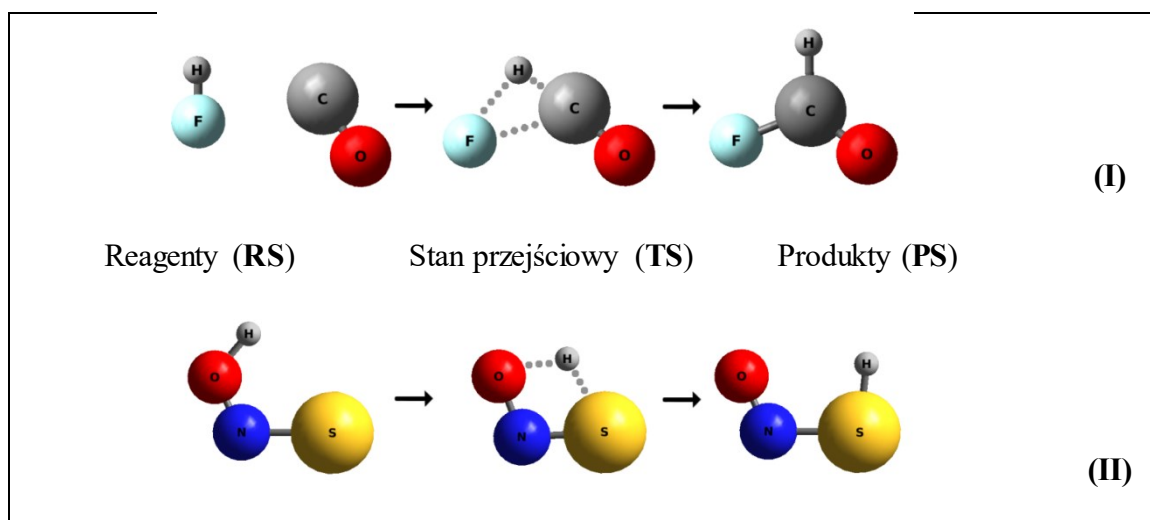
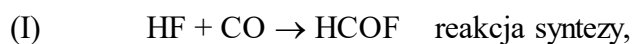
Metody obliczeniowe chemii kwantowej zostały wykorzystane do opisu ewolucji poszczególnych atomów w trakcie reakcji chemicznej, gdy następuje jednocześnie reorganizacja wiązań oraz przemieszczenie atomów. Podstawowym narzędziem obliczeniowym pracy, ilustrującej nową koncepcję obserwacji mechanizmu reakcji chemicznej poprzez analizę zmienności sił działających na jądra atomów w supercząsteczce, stał się schemat ścieżki reakcji znany pod nazwą IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*²). Opisywane w pracy badania rozpoczęto od wyznaczenia ewolucji polaryzowalności oraz indeksów reaktywności dla trajektorii IRC modelowych reakcji. Obliczenia te były kontynuacją prac Ordona i Tachibany^{3,4}, którzy badali zmienność układu molekularnego (supercząsteczki) i zdefiniowali punkt największej reaktywności na ścieżce IRC. Wcześniej Ordon i Komorowski wielokrotnie używali sił Hellmanna-Feynmana do opisu reaktywności cząsteczek^{5,6,7,8,9}. W pracach, których wyniki teoretyczne zaimplementowałem numerycznie^{10,11,12,13,14}, te idee ewolucji reaktywności na IRC oraz wykorzystania sił Hellmanna-Feynmana zostały połączone i doprowadziły do sformułowania metody widma podatności reakcyjnej (*Reaction Fragility Spectrum*), która daje pełny wgląd w zmiany siły wiązań atomów w reakcji chemicznej.

Ważnym krokiem na tej drodze było sformułowanie numerycznego schematu rozkładu siły reakcji¹⁵ na udziały atomowe, aby uzyskać wgląd w mechanizm reakcji¹¹. Siła reakcji spopularyzowana w pracach grupy z Chile, dostarcza ograniczonych informacji o mechanizmie reakcji, gdyż nie określa punktów powstawania i zrywania wiązań; analiza kolejnej pochodnej na tej drodze (stała siłowa reakcji) również nie dała oczekiwanego rezultatu.

Zasadniczą częścią niniejszej pracy stało się opracowanie schematu obliczeniowego pozwalającego dla dowolnej reakcji, dla której znana jest ścieżka IRC, wyznaczyć widmo

podatności reakcyjne atomów oraz wiązań, a przez to bezpośrednio obserwować sekwencję zrywania i tworzenia wiązań, czyli rozpoznanie punktów na trajektorii IRC gdzie gęstość elektronowa zmienia się raptownie bądź skokowo oraz ustalenie dla których atomów i grup te zmiany gęstości mają miejsce. Następnie zautomatyzowałem tę wcześniej zaimplementowaną przeze mnie metodę obliczenia widm reakcji dla obliczonych ścieżek IRC. Ten automat obliczeniowy stał się użytecznym wynikiem obecnej pracy popularyzowany pod roboczym akronimem RFM (*Reaction Fragility Method*).

Celem uzyskania jasnego obrazu kolejnych etapów opracowywania metody RFM, jako jej testowe i robocze zastosowanie wybrano dwie proste reakcje:



1. EWOLUCJA UKŁADU NA ŚCIEŻCE REAKCJI I ELEMENTY TEORII REAKTYWNOŚCI CHEMICZNEJ (CDFT)

Teoria kwantów nie podaje bezpośredniej definicji wiązania chemicznego. Cząsteczka powstaje z atomów dzięki równowadze między elektrostatycznymi siłami odpychania jąder sklejonnych poprzez oddziaływania przyciągające gęstości elektronowej i jąder atomowych. Trwałość konfiguracji jąder zależy od tego czy pozycje przez nie zajmowane są wyznaczone przez minimum energii na powierzchni energii potencjalnej. Pod wpływem zewnętrznej siły, przekazanej np. w formie zderzenia z inną cząsteczką, jądra mogą zostać wybite z położeń równowagi i znaleźć nowe położenia równowagi. Zatem gdy pozycje jąder zostaną zreorganizowane podczas takiej reakcji chemicznej, powstaje inna struktura równowagowa z innym rozkładem (funkcją) gęstości elektronowej, która jest spoiwem tej struktury. Siły reakcji, które prowadzą do nowych produktów możemy obserwować badając trajektorię IRC. Nasze prace pokazały mechanizm tych przemian, czyli sekwencję zrywania i tworzenia wiązań dla wszystkich atomów biorących udział w reakcji chemicznej oraz śledzenia przekształcenia pierwotnej struktury do nowych pozycji atomowych. Ten opis mechanizmu reprezentuje samą istotę wiedzy chemicznej, zarówno na poziomie doświadczalnym, jak i teoretycznym.

Podstawę do opisu transformacji geometrycznej w reakcji chemicznej stworzył K. Fukui¹⁶ jako formalizm wewnętrznej współrzędnych reakcji (*Intrinsic Reaction Coordinate* - IRC), Hamiltonian ścieżki reakcji został z kolei wprowadzony przez Millera i in.¹⁷ Najnowszy przegląd autorstwa Klippensteina i in.¹⁸ podsumował wyzwania dla opisu reakcji chemicznej i wskazał na rolę symulacji w tej gałęzi chemii: chemia obliczeniowa często zastępuje eksperyment jako źródło wiedzy o mechanizmie reakcji. Inny aspekt tego zagadnienia zauważył Peters¹⁹, który podkreślił użyteczną rolę wizualizacji reagujących atomów, co może „sprzyjać odkrywaniu nowych i być może prostszych sposobów zrozumienia mechanizmów złożonych procesów”. Z drugiej strony, prace Hasse i in. pokazują, że schemat IRC nie zawsze oddaje poprawnie aspekty eksperymentalne reakcji na skutek braku uwzględnienia tunelowania.^{20,21}

Istotny wkład w modelowanie obliczeniowe mechanizmu reakcji wniosły prace A. Toro-Labbé, P. Politzera i in.^{22,23,24,25} którzy badali pochodne energii po liczbie postępu reakcji ξ wzdłuż zdefiniowanej ścieżki reakcji (IRC): siłę reakcji i stałą siłową reakcji – odpowiednio

pierwszą i drugą pochodną energii po liczbie postępu reakcji. Sformułowana została hipoteza o tym, że transformacje struktury elektronowej supercząsteczki odbywają się w zakresie od minimum do maksimum tak zdefiniowanej siły reakcji. Sama koncepcja siły reakcji nie daje jednak możliwości ani weryfikacji tej hipotezy, ani nie daje możliwości określenia punktów na trajektorii, gdzie do takiej zmiany struktury elektronowej dochodzi. Przedstawiono wykresy siły reakcji i stałej siłowej reakcji dla wielu procesów,^{26,27,28} dostarczając ilościowego opisu do mechanizmów reakcji wynikających z chemii eksperymentalnej w oparciu o dobrze poznane właściwości reagujących atomów. W dalszej części pracy opisuję, jak hipoteza Torro-Labbé została zweryfikowana przez wyniki otrzymane w schemacie RFS, który jest przedmiotem niniejszej pracy.¹³

P. Politzer i J. S. Murray skupili się na rozróżnieniu między pojęciem wiązania, głównym zagadnieniem wiedzy chemicznej, a znacznie szerszą ideą fizyczną jaką jest oddziaływanie.²⁹ Zarysowują istotne kluczowe punkty w rozwoju teorii kwantowej dotyczące jej rozwoju od fundamentalnych idei matematycznego opisu do rzeczywistości chemicznej: od prac Schrödingera i Borna poprzez Feynmana oraz Hohenberga i Kohna, Badera,^{30,31,32,33,34,35} od funkcji falowej do zmian gęstości elektronowej. Zauważyli liczne krytyczne poglądy dotyczące samej idei atomów w cząsteczce i ich połączeń, które od ponad wieku znane są w chemii jako „wiązania”^{36,37,38,39}. Ten przegląd przypomina szersze zagadnienie istotne z chemicznego punktu widzenia: monitorowanie zmian struktury elektronowej w szeregu atomów przechodzących zmianę między dwoma stanami równowagi, odpowiednio reagentów i produktów. Współczesne metody obliczeniowe otworzyły szeroki dostęp do formalizmu IRC,^{2,16,17} który dziś pozwala na obserwację nie tylko energii, ale także struktury zmieniającego się układu atomów.

Dyskusja, w jakim stopniu formalizm IRC może odtworzyć rzeczywistość, pozostaje otwarta.^{18,21} Metoda przyciąga uwagę na różnych poziomach podejścia opartego na powierzchni energii potencjalnej (PES).⁴⁰ Najprostszy to analiza pochodnych energii po postępie reakcji (ξ) zgodnie z formalizmem IRC.^{15,24,41,42} Bardziej wyrafinowana próba była dziełem Cremera i Kraki, którzy dokonali pełnej analizy normalnych modów wibracyjnych na etapach reakcji i skupiali się na odkryciu czynników stymulujących ich ewolucję w kierunku produktów reakcji.^{43,44,45}

Aby przyciągnąć uwagę społeczności chemicznej, oba rodzaje badań musiały poradzić sobie z wyzwaniem identyfikacji atomów/wiązań w ich wynikach. W przypadku pochodnych energii podejście Badera (QTAIM – *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) przyjęto jako

arbitralną koncepcją roboczą w identyfikowaniu wkładów atomowych.^{46,47} Zaproponowano także własny, nowatorski podział na oddziałujące atomy kwantowe (IQA – *Interacting Quantum Atoms*).⁴⁸ Wczesne badania nad wkładem atomów do siły reakcji wykazały ich związek z ładunkami atomowymi dostarczonymi przez standardowe analizy populacyjne.

Wyróżnienie poszczególnych wiązań w ramach analizy modów normalnych zostało opracowane przez ujednolicone podejście autorstwa E. Kraki i współpracowników (URVA).⁴⁹ Wykazali w jaki sposób ewolucja skalarnej krzywizny toru reakcji pozwala na identyfikację tworzenia/rozrywania poszczególnych wiązań w miarę postępu reakcji.⁵⁰ Zostało to zbudowane na koncepcji adiabatycznych wewnętrznych modów wibracyjnych (AIMO).⁴⁵ Są to adiabatyczne mody normalne wybranych wiązań zgodne z symetrią cząsteczki wyodrębnione z całej struktury modów normalnych. Dekompozycja modów normalnych na adiabatyczne współczynniki krzywizny, wstępnie przypisane wiązaniom, pozwoliła na obserwację zmian chemicznych w kompleksie reakcyjnym wraz z postępem reakcji; tworzenie i zrywanie wiązań zaobserwowano również w analizie gęstości elektronowej w ramach QTAIM.⁴⁰

1.1 Siła reakcji

Koncepcja siły reakcji F_ξ (r. 1.1) wprowadzona przez A. Toro-Labbé i współpracowników otworzyła obiecujące pole badawcze dla teoretycznych i obliczeniowych badań reakcji chemicznych^{26,41,51,52,53} P. Politzer, szczególnie aktywny w tej dziedzinie, analizował również drugą pochodną energii k_ξ (r. 1.1), którą nazwał trafnie stałą siły reakcji.⁵⁴ Koncepcja znalazła zastosowania jako wskaźnik synchroniczności w niektórych reakcjach.^{55,56} Autorzy zademonstrowali, jak pochodne obliczane na IRC zmieniają się wraz z ewolucją reakcji.^{26,41,51,52,53} Siła reakcji została zaproponowana jako wielkość skalarna przy użyciu współrzędnej postępu reakcji jako zmiennej. Jest to parametr skalarny ξ , który jest miarą krokową wzdłuż IRC.^{2,22,42} Inną pochodną eksploatowaną początkowo przez te zespoły badaczy był elektronowy strumień reakcji J_ξ (*Reaction Electronic Flux* – REF):

$$F_\xi = -\frac{dE}{d\xi} \quad k_\xi = \frac{d^2E}{d\xi^2} \quad J_\xi = -\frac{d\mu}{d\xi} \quad (1.1)$$

E oznacza energię elektronową układu, $\mu = (\partial E / \partial N)_v$ jest potencjałem chemicznym elektronów, a ξ jest postępowaniem reakcji na IRC.

Badania wielu reakcji doprowadziły autorów do ogólnych sugestii, że fizycznie znaczące etapy procesu reakcji można zidentyfikować za pomocą matematycznie charakterystycznych punktów na relacji $E(\xi)$;^{15,24} (1) faza przygotowania geometrii, (2) proces tworzenia wiązania, (3) relaksacja geometrii do nowego minimum energetycznego. Nie twierdząc, że w poszczególnych regionach zachodzą wyłącznie efekty strukturalne lub elektronowe, autorzy skłaniają się do ich rozróżnienia⁵⁷: “*obszary początkowe i końcowe jako te, które wykazują tożsamość odpowiednio reagenta(ów) i produktu(ów).*” Linie graniczne pomiędzy trzema regionami ustalono w występujących najczęściej na wykresach $F_{\xi}(\xi)$ punktach ekstremalnej siły reakcji (zerowa stała siłowa reakcji).

Specyfiką metody zastosowanej przez pionierów była analiza energii całego reaktywnego układu jako supercząsteczki na drodze reakcji. Takie podejście, odpowiednie dla małych reagujących cząsteczek, traci atrakcyjność po zastosowaniu w układach, w których właściwa reakcja wpływa tylko na łańcuch boczny lub odległy fragment, pozostawiając resztę reagującej cząsteczki nienaruszoną. W dwóch publikacjach wykazano próby przybliżenia globalnego opisu do rzeczywistości chemicznej poprzez ujawnienie roli pojedynczych atomów. Inostroza-Rivera i in.⁴⁶ obliczyli udziały atomowe w całkowitej energii układu przy użyciu schematu rozkładu energii, opartego na procedurze opracowanej przez Pendas’a i in.⁴⁸ obliczającej całki dwuelektronowe w dowolnych obszarach przestrzeni, odnosząc w ten sposób ich pracę do basenów atomowych (AIM – *Atoms in Molecules*)⁵⁸. Bardziej bezpośrednie podejście zostało przetestowane wcześniej przez Vöhringer-Martinez’a i Toro-Labbe,⁴⁷ którzy obliczyli wkłady do energii aktywacji od każdego atomu w układzie. Zbadano reakcje przeniesienia protonu ($N \leftrightarrow H \leftrightarrow O$) w formamidzie i 2-pirydonie: dominował udział protonu, podczas gdy znaczące wkłady atomów azotu i tlenu były wzajemnie skompensowane; efekt atomu węgla był prawie niezauważalny. Wniosek z tej pracy potwierdzał intuicyjne przypuszczenie, że centralna część ścieżki reakcji jest w dużej mierze zdominowana przez reorganizację elektronów. Okazało się jednak, że inne oczekiwania są zbyt daleko idące: konfiguracja geometryczna układu nie jest ściśle stacjonarna w centralnym obszarze wokół TS, przeciwnie, reorganizacja gęstości elektronowej następuje na skutek przesunięcia atomu wodoru inicjującego proces.

Ta obserwacja doprowadziła autora niniejszego opracowania do poszerzenia pojęcia siły reakcji i stałej siły reakcji, poprzez identyfikację wkładów do tych wielkości od atomów. Atomy można zidentyfikować po ich jądrach, dzięki czemu nie ma potrzeby stosowania

dowolnego schematu podziału gęstości elektronowej. W przeciwieństwie do samej energii, podział pochodnej energii (siły) na atomy można osiągnąć bezpośrednio.

1.2 Pochodne energii po liczbie elektronów N

Oprócz energii oraz jej pochodnej po liczbie postępu reakcji badano również ewolucję innych pochodnych energii, których znaczenie dla opisu własności układu okazało doniosłe. Te pochodne zyskały miano indeksów reaktywności – wielkości określających a priori tendencje i kierunki zachodzenia procesów chemicznych. Te indeksy zostały zdefiniowane z wykorzystaniem twierdzeń oraz pojęć teorii funkcjonału gęstości (DFT), zaś związki między nimi zostały wyprowadzone na sposób fenomenologiczny. Tak stworzona teoria reaktywności chemicznej bywa określana terminem cDFT (conceptual DFT).

Teoria cDFT umożliwia wyprowadzenie związków między różnymi indeksami reaktywności. Jako punkt wyjścia bierze się zasadę wyrównywania elektroujemności wynikającą z DFT. Wyrównana w całej objętości cząsteczki elektroujemność jest pochodną energii (która jest funkcją liczby elektronów N i potencjału zewnętrznego $v(\mathbf{r})$) po liczbie elektronów N .^{59,60} Pochodne elektroujemności określają kierunek zajścia reakcji chemicznej (Funkcja Fukui) oraz wartość przepływu ładunku (twardość). Niestety, te wielkości obliczone są w praktyce poprzez przybliżenie różnic skończonych, nieuniknione dla pochodnych po N – $\mu = -\frac{1}{2}(I + A)$ zaś $\eta = (I - A)$, gdzie I jest energią jonizacji, zaś A powinowactwem elektronowym. Ordon i Tachibana badali ewolucję twardości na ścieżce reakcji i ustalili położenie punktów o najwyższej reaktywności na ścieżce reakcji³ poprzez analizę profilu sztywności molekularnej na ścieżce reakcji: $G_{\xi} = d\eta / d\xi$. Autorzy przedstawili również próbę określenia strumienia elektronowego między regionami w reagującej jednostce.

W pracy Torrent-Sucarrata i in.⁶¹ po raz pierwszy znaleziono niesymetryczne punkty stacjonarne dla profili twardości w prostych reakcjach; ta sama grupa badała również modyfikację twardości poprzez zniekształcenia molekularne wzdłuż modów wibracyjnych węglowodorów wielopierścieniowych.⁶² Odkryte punkty stacjonarne twardości były mniej wrażliwe na technikę obliczeniową niż te dla profilu energetycznego.

1.3 Hessian energii w opisie przebiegu reakcji

Informacje dotyczące atomów związanych kryją się pod wartościami sił $\mathbf{F}_A$ działających na każdy atom w układzie reagującym. Na skutek twierdzenia elektrostatycznego, siła

Hellmanna-Feynmana $\mathbf{F}_A = \mathbf{F}_A^{n-n} + \int \rho(\mathbf{r})\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ obliczona dla atomów na każdym etapie reakcji odzwierciedla strukturę gęstości elektronowej dostosowaną do potencjału zewnętrznego, zgodnie z twierdzeniem Hohenberga-Kohna.³² Stałe siłowe w układzie n atomów $k_{ij} = d^2 E / dR_i dR_j$ tworzą macierz $3n \times 3n$ obliczaną dla każdego etapu ścieżki reakcji (Hessian); R_i i R_j oznaczają współrzędne R_x , R_y , R_z każdego kolejnego atomu. Lokalizacja informacji dostępnej z macierzy Hessianu wokół atomów była w przeszłości przedmiotem ciekawych badań, w większości dziś zapomnianych.

Seminario w metodzie FUERZA⁶³ zademonstrował, jak bezpośrednio z Hessianu wyprowadzić stałe siłowe dla dowolnych wiązań i kątów wyrażonych we współrzędnych wewnętrznych. Przegląd bardziej zaawansowanych metod wyróżniania atomów i wiązań w cząsteczkach przedstawił S. Racioppi i in.⁶⁴ Autorzy zauważają, że nawet złożone schematy obliczeniowe nie prowadzą do uniwersalnego podziału energii układu na fragmenty molekularne. Autor dyskutował porównawczo metodę analizy rozkładu energii (EDA – *Electron Density Analysis*) oraz przestrzeń Hilberta i metodę oddziaływających atomów kwantowych IQA.

Problem ilościowej separacji opisu atomów i wiązań w cząsteczkach pojawiał się także w pracach Parra i Nalewajskiego: „atom w cząsteczce nie da się bezpośrednio zaobserwować doświadczalnie, ani nie da się zmierzyć dostatecznie własności atomu w cząsteczce, aby zdefiniować to jednoznacznie”.⁶⁵ Analiza energetyczna przedstawiona przez Nalewajskiego (*Charge Sensitivity Analysis* – CSA) prowadziła do diagonalizacji macierzy energii w rozdzielczości atomowej.^{66,67,68} Jednak ta metoda z konieczności łączyła podstawowe parametry z dwóch nierównoważnych źródeł: dokładne pozycje jąder i dokładne siły działające na atomy były używane równolegle z populacjami atomów (arbitralnie określonych). Trwałą wartością tej analizy było sformułowanie koncepcji współrzędnej minimalnej energii (*Minimum Energy Coordinate* – MEC) do śledzenia zmian w strukturze elektronowej reagującego układu.

W niniejszej pracy wykorzystano jednoznaczny podział cząsteczki na atomy i wiązania oparty na formalizmie wektorowym (obliczane są dywergencje sił, a nie zwykłe pochodne), Hessian kartezyjski ($3n \times 3n$) jest zredukowany do macierzy połączeń ($n \times n$), której elementy nie tylko opisują wszystkie wzajemne interakcje między atomami w układzie.

1.4 Teoria indeksów reaktywności (cDFT) – indeksy globalne oraz lokalne i atomowe.

Przepływ elektronów między poszczególnymi atomami można wyrazić jako odpowiedź układu elektronowego na bodziec zewnętrzny, którym jest zaburzenie potencjału elektrostatycznego wokół cząsteczki. 40 lat temu, Nalewajski, korzystając z fundamentalnych prac Parra i in.⁶⁹ oraz Parra i Pearsona,⁷⁰ wyprowadził wyrażenie na liczbę elektronów wymienionych między reagującymi podukładami. Autor, wykorzystując zasadę wyrównywania elektroujemności oraz fenomenologiczne związki między twardością a elektroujemnością wyjaśnił i przewidział kierunek przepływu elektronów w reakcji chemicznej. Ten sposób rozumowania i opisu okazał się pionierski i zaowocował powstaniem teorii indeksów reaktywności zwanej w literaturze cDFT (conceptual DFT). Ta nazwa została przyjęta, gdyż zasada wyrównywania elektroujemności wynika z podstawowych twierdzeń teorii funkcjonału gęstości (DFT). Kluczem do analizy cDFT właściwości struktury elektronowej są więc pochodne energii elektronowej od dawna uznawane za indeksy reaktywności. Parr i Nalewajski jako pierwsi sformułowali systematyczne podejście do całego zestawu pochodnych energii jako funkcjonału gęstości elektronowej.^{71,72,73} Zdefiniowali fenomenologiczne transformacje Legendre'a funkcjonału energii dla różnych więzów i wyprowadzili relacje krzyżowe typu Maxwella między pochodnymi funkcjonalnymi. Takie podejście umożliwiło sformułowanie analizy podatności – zidentyfikowanie lokalnych i globalnych funkcji liniowej odpowiedzi na zaburzenia zewnętrzne.^{74,75,76,77,78,79} Ayers i Parr rozwijali to podejście i badali pochodne energii jako funkcje odpowiedniego zestawu parametrów,^{80,81} Ayers i in. przedstawili analizę pochodnych energii do trzeciego rzędu, potwierdzając lub na nowo wykazując związki między różnymi pochodnymi energii.⁸² Zastosowanie metody cDFT w ramach analizy obliczeniowej dynamiki reakcji stanowiło wyzwanie w opisie ewolucji funkcji gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ w trakcie reakcji.⁸³ Kompleksowy przegląd konceptualnej teorii DFT został przedstawiony przez Geerlingsa i in.^{84,85} Współzależność pomiędzy elektronowymi i geometrycznymi stopniami swobody była zaprezentowana w pracy Nalewajskiego,⁸⁶ którego celem było: „*zrozumienie oddziaływań między geometrycznymi i/lub elektronicznymi stopniami swobody zarówno izolowanych cząsteczek, jak i układów reagujących*”.⁸⁷ Sprzężenie między elektronowymi stopniami swobody, a współrzędnymi atomów badał także Ordon i Komorowski⁹ oraz Luty, Ordon i Eckhardt¹⁰². Wynikiem ich analizy była koncepcja lokalnego, skokowego wzrostu reaktywności (metalizacji) wywołanej przez doprowadzenie wartości indeksu twardości do zera za pomocą mechanicznej deformacji cząsteczki.

W niniejszej pracy zostanie omówiona zupełnie nowa wielkość – Reaction Fragility, która może zostać uznana za nowy indeks reaktywności. Przedyskutowana zostanie jej ewolucja na ścieżce reakcji IRC^{88,89} oraz sposób w jaki wyznacza mechanizm reakcji.¹

W pracach K. L. C. Hunt^{90,91,92,93} i in. znaleziono teoretyczne związki między miękkością cząsteczki a jej własnościami elektrodynamicznymi czyli różnymi funkcjami odpowiedzi na zewnętrzne pole, takimi jak tensor intensywności absorpcji w podczerwieni, oscylacyjne stałe siłowe (otrzymane z macierzy Hessianu energii), stałe ekranowania oraz siły Hellmanna-Feynmana.⁹⁴ Wyprowadzenie tych związków było możliwe dzięki wykorzystaniu faktu, że odpowiedź rozkładu ładunku elektronowego na nieskończenie małe przesunięcie położenia jądra w cząsteczce zachodzi poprzez te same nielokalne gęstości polaryzowalności i hiperpolaryzowalności, które charakteryzują zaburzenia wywołane przez zewnętrzne pole elektryczne. Wykazali, że siła działająca na jądro w reagującej cząsteczce zależy od niezakłóconego rozkładu ładunku innego zbliżającego się obiektu, w tym od polaryzacji elektronowej indukowanej przez otoczenie.⁹⁵ Analiza ta dostarczyła ważnych wskazówek na temat potencjalnej roli siły Hellmanna-Feynmana w analizie transformacji struktury elektronowej wzdłuż ścieżki reakcji.

Pochodne energii molekularnej po przemieszczeniach jąder po raz pierwszy pojawiły się w pracy Cohena i in.,⁹⁶ który zaproponował funkcję reaktywności jądrowej (znaną również jako jądrowa funkcja Fukui): pochodną siły Hellmanna-Feynmana (F_A) na jądrze po zmianie liczby elektronów w układzie: $\Phi_A = (\partial F_A / \partial N)_v$. Koncepcja była rozwijana przez wielu autorów.^{5,6,7,8,97,98,99,100,101} Szczegółowy przegląd tych prac oraz pełną analizę pochodnych energii po współrzędnych położen atomów i ich zależności została przedstawiona w pracach grupy wrocławskiej,^{9,102} w których wykazano, w jaki sposób te pochodne opisują obserwowane anharmoniczne efekty drgań molekularnych.¹⁰³

Motywy przewodnim prac Ayersa i in., a także pani Hunt i in., to perspektywa elektronowa zdefiniowana jako odpowiedź gęstości elektronowej na zaburzenia wprowadzone przez pole zewnętrzne wskutek przemieszczenia jąder.¹⁰⁴ Strukturę elektronową obserwuje się w miarę przemieszczania się jąder za pomocą modelu IRC¹⁷ wzdłuż współrzędnej minimalnej energii (MEC87), ewentualnie w połączeniu z teoriami statystycznymi.⁸⁷ Twierdzenie Hohenberga i Kohna³² gwarantuje spełnienie zasady wyrównywania elektroujemności na ścieżce reakcji: jednoznacznie określona gęstość elektronowa pozostaje w równowadze z potencjałem zewnętrznym jąder na każdym etapie wybranej trajektorii, a istnienie

funkcjonału gęstości określa potencjał chemiczny, który dzięki temu jest wyrównany w całym układzie reagującym.³

Analizę obliczeniową pochodnych energii w przebiegu reakcji (ξ) na ścieżce reakcji zapoczątkowali Toro-Labbe i in.^{22,24,41} Analizując siłę reakcji (r. 1.1), autorzy argumentowali, że przegrupowanie elektronowe może zachodzić głównie w centralnym regionie wokół stanu przejściowego (por. p. 1.1).¹⁵ Ordon i Tachibana zbadali zmienność wskaźników reaktywności wzdłuż IRC, aby ustalić stan najbardziej reaktywny chemicznie.^{4,105} Gonzalez i in. zbadali stacjonarne warunki gęstości elektronowej na ścieżce IRC zarówno z punktu widzenia wskaźników reaktywności, jak i teorii informacji.¹⁰⁶ Niniejsza praca opisuje zastosowania opisanego wyżej aparatu pojęciowego do unikalnego opisu zmian atomów i wiązań w układzie reagującym.

1.5 Pochodne energii w reprezentacji współrzędnych jądrowych

W układzie zamkniętym liczba elektronów N jest dobrze zdefiniowana i służy jako zmienna globalna. Otwarty układ może swobodnie wymieniać elektrony z zewnętrznym rezerwuarem, którego potencjał chemiczny μ jest dobrze zdefiniowany i wybrany jako zmienna globalna. Aby przybliżyć analizę do rzeczywistych zastosowań, stosowane są tradycyjne nazwy i definicje pochodnych. Wprowadzono również zwartą notację pochodnych wektorowych.

Odpowiednimi funkcjami stanu są energia elektronowa, w układzie zamkniętym i wielki potencjał $\Omega[\mu, \nu(\mathbf{r})] = E - \mu N$, w układzie otwartym. Pochodnymi globalnymi w obu układach są: $E^{(N)} = \mu$ (potencjał chemiczny), $E^{(NN)} = \eta$ (twardość globalna), $\Omega^{(\mu)} = -N$ (liczba elektronów) and $\Omega^{(\mu\mu)} = -S$ (globalna miękkość).

Obydwa układy są standardowo dzielone na dwie równoważne reprezentacje: potencjału zewnętrznego $\nu(\mathbf{r})$ oraz współrzędnych jądrowych $\{\mathbf{R}\}$. Pochodne ze względu na współrzędną danego atomu $\mathbf{R}_A$ są przedstawione za pomocą notacji dywergencji/gradientu, a nie powszechnie stosowanych pochodnych po każdej współrzędnej z osobna. Ponieważ to sformułowanie ma kluczowe znaczenie dla wyników końcowych, dla obu systemów zebrano niżej również pochodne do trzeciego rzędu włącznie.

Korzystamy z następującej relacji łańcuchowej łączącej pochodne wariacyjne dowolnej wielkości fizycznej X (skalarnej lub wektorowej) po potencjale zewnętrznym razy gradient potencjału $v(\mathbf{r})$:

$$\nabla_A X = \int \frac{\delta X}{\delta v(\mathbf{r})} \nabla_A v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \int \frac{\delta X}{\delta v(\mathbf{r})} \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.2)$$

Gradient potencjału $[v(\mathbf{r})]$ jest wektorem natężenia pola elektrycznego $\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})$, którego źródłem jest jądro A :

$$[\nabla_A v(\mathbf{r})]_N = [\nabla_A v(\mathbf{r})]_\mu \equiv -\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Równanie 1.2 posłuży do przełożenia równań sformułowanych w reprezentacji potencjału zewnętrznego na reprezentację współrzędnych jąder, bardziej odpowiednią do obliczeń. Pierwsze pochodne energii elektronowej (E) są identyczne w obu układach.

$$E^{(v)} = \frac{\partial E}{\partial v(\mathbf{r})} = \rho(\mathbf{r}) \quad \text{ponieważ} \quad dE = \mu dN + \int \rho(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

$$\Omega^{(v)} = \frac{\partial \Omega}{\partial v(\mathbf{r})} = \rho(\mathbf{r}) \quad \text{ponieważ} \quad d\Omega = dE - \mu dN + Nd\mu = -Nd\mu + \int \rho(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.5)$$

W reprezentacji współrzędnych jąder nie można pominąć odpychania międzyjądrowego w pierwszej pochodnej, ponieważ:

$$E_{tot}^{(R)} = \Omega_{tot}^{(R)} = \mathbf{F}_A + \mathbf{F}_A^{n-n} \quad (1.6)$$

Siłę Hellmanna-Feynmana ($\mathbf{F}_A$) działającą na jądro dla dokładnej gęstości $\rho(\mathbf{r})$ otrzymuje się przez przekształcenie (równania 1.1-1.4):

$$\mathbf{F}_A = \int \rho(\mathbf{r}) \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) = -\nabla_A E = -\nabla_A \Omega \quad (1.7)$$

Człon międzyjądrowy $\mathbf{F}_A^{n-n}$ jest reprezentowany przez:

$$\mathbf{F}_A^{n-n} = \sum_{B \neq A}^{atoms} Z_B \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{R}_B) \quad (1.8)$$

Siła $\mathbf{F}_A^{n-n}$ jest nieistotna dla pochodnych siły po N w reprezentacji współrzędnych jądrowych, ponieważ jest niezależna od N . Ponadto, na mocy równania Laplace'a, $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A^{n-n} = 0$ oraz $\nabla_{B \neq A} \cdot \mathbf{F}_A^{n-n} = 0$.

Układ zamknięty jest podstawową platformą do analizy atomów i cząsteczek charakteryzujących się określoną liczbą elektronów. Zdefiniowane tu pochodne mają nazwy oraz symbole zwyczajowe: funkcja Fukui $E^{(vN)} = f(\mathbf{r})$ i liniowa funkcja odpowiedzi gęstości $E^{(vv)} = \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r})$. W reprezentacji współrzędnych jądrowych pochodne drugiego rzędu stają się:

$$E_A^{(RN)} = -[\nabla_A \mu]_N = \left(\frac{\partial \mathbf{F}_A}{\partial N} \right)_{\{\mathbf{R}\}} \equiv \Phi_A \quad \text{Jądrowa funkcja Fukui} \quad (1.9)$$

$$E_{AB}^{(RR)} = [\nabla_A \cdot \mathbf{F}_B]_N \equiv k_{AB} \quad \text{Skumulowana harmoniczna stała siłowa} \quad (1.10)$$

Skumulowane stałe siłowe zostały zdefiniowane jako dywergencje (liczby) tworzące macierz $n \times n$, podczas gdy harmoniczne stałe siłowe są zwykle obliczane jako elementy macierzy Hessianu $3n \times 3n$. Niniejsze sformułowanie jest wystarczające do dalszej analizy pochodnych pola elektrycznego i zostanie szczegółowo omówione w rozdziale 4.5.

Pochodnymi skumulowanymi trzeciego rzędu w reprezentacji współrzędnych jądrowych w systemie zamkniętym są:

Wektor sztywności jądrowej:⁵

$$E_A^{(RNN)} = [\nabla_A \eta]_N = \left(\frac{\partial^2 \mathbf{F}_A}{\partial N^2} \right)_{\{\mathbf{R}\}} \equiv \mathbf{G}_A \quad (1.11)$$

Indeks zmiękczenia (atomu/wiązania):¹⁰⁷

$$E_{AB}^{(RRN)} = [\nabla_A \cdot \nabla_B \mu]_N \equiv \lambda_{AB} \quad (1.12)$$

Skumulowany wektor anharmonizmu:¹⁰³

$$E_{ABC}^{(RRR)} = [\nabla_C \cdot \nabla_B \cdot \mathbf{F}_C]_N \equiv \mathbf{a}_{CBA} \quad (1.13)$$

W układzie otwartym pochodnymi drugiego rzędu w reprezentacji potencjału zewnętrznego są: miękkość lokalna $\Omega^{(v\mu)} = s(\mathbf{r})$ i rdzeń miękkości (*softness kernel*) $\Omega^{(vv)} = -s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. W reprezentacji współrzędnych jądrowych pochodne są powiązane z ich odpowiednikami w systemie zamkniętym.

$$\Omega^{(R\mu)} = [\nabla_A N]_\mu = \left(\frac{\partial \mathbf{F}_A}{\partial \mu} \right)_{\{\mathbf{R}\}} = \Phi_A S \quad \text{Miękkość jądrowa}^{96} \quad (1.14)$$

Pochodne trzeciego rzędu w reprezentacji współrzędnych jądrowych dla układu otwartego zostały również opracowane, lecz nie będą miały zastosowania w niniejszej pracy. Szczególnie interesujące są pochodne gęstości w obydwóch układach¹⁰⁸:

$$E_A^{(vR)} = [\nabla_A \rho(\mathbf{r})]_N = - \int \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1.15)$$

$$\Omega_A^{(vR)} = [\nabla_A \rho(\mathbf{r})]_\mu = \int s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1.16)$$

Liniowa funkcja odpowiedzi $\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ i rdzeń miękkości $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ są związane relacją Parra-Berkowitza¹⁰⁹ (równanie 1.17):

$$\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + s(\mathbf{r})f(\mathbf{r}') \quad (1.17)$$

2. POCHODNE ENERGII NA DRODZE REAKCJI

Punktem wyjściowym pracy jest opis ewolucji układu reagującego na ścieżce reakcji IRC. Zmiany położenia uczestniczących w reakcji atomów wynikają z działających sił. Dlatego podstawą analizy była koncepcja siły reakcji opisana w p. 1.1. Do przetestowania tego podejścia wybrano dwa proste układy reakcji. Reakcja $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$ była wcześniej badana przez Ordona i in.¹⁰ badając ich zmienność twardości elektronowej i polaryzowalności elektronowej na ścieżce reakcji. Reakcja migracji protonu $\text{HONS} \rightarrow \text{ONSH}$ była badana przez kilku autorów w ramach formalizmu sił reakcji^{23,57,110,111,112}. Wspólną cechą obu wybranych reakcji jest jej regionalny charakter w obrębie raczej niewielkich układów atomów: grupa CO w pierwszej reakcji i ONS w drugiej reakcji wydają się być jedynie obserwatorami przebiegu reakcji, ponieważ ich geometria jest nienaruszona. Oczekuje się zatem, że wkłady atomowe do pochodnych energii będą wykazywać znacznie różną rolę atomów w przebiegu reakcji.

Podstawy prezentowanej metody opierają się na wcześniejszych pracach Ordona prezentujących analizę pochodnych energii w ramach konceptualnej analizy DFT oraz wibracyjnego zmiękczenia cząsteczek.¹⁰⁸ Zaproponowano ważne indeksy reaktywności wyprowadzone z DFT (reaktywność jądrowa i sztywność jądrowa) dla atomów związanych, badając siły Hellmana-Feynmana działające na jądra atomów tworzących jednostkę molekularną. Wykazano, jak obliczone siły Hellmana-Feynmana na jądrach można badać w odwzorowaniu właściwości gęstości, zgodnie z podstawowym twierdzeniem Hohenberga i Kohna. Połączenie tej koncepcji z dobrze ugruntowanym schematem obliczeniowym dla IRC otworzyło pole dla analizy numerycznej.

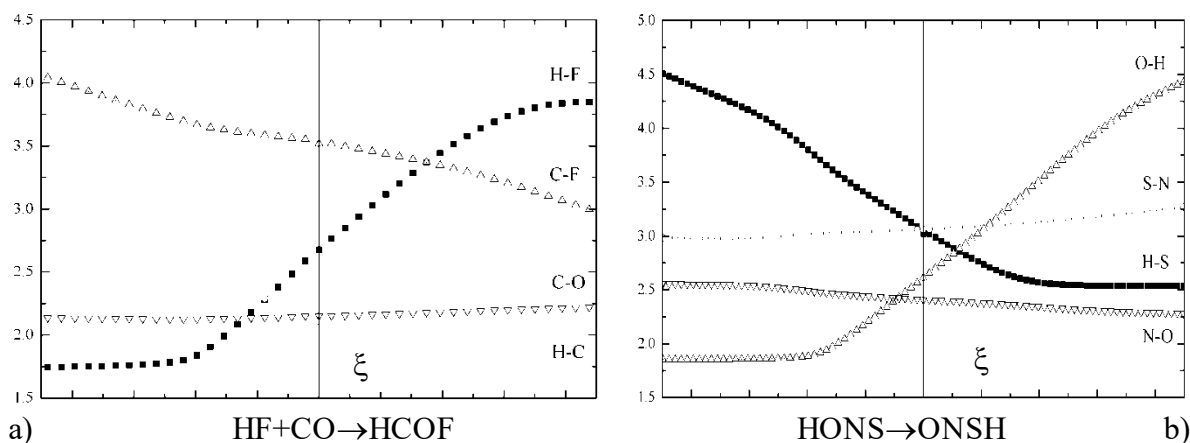
2.1 Ewolucja parametrów opisujących atomy na IRC

Podstawowym parametrem jest zmiana energii całkowitej na ścieżce reakcji. Obliczone energie stanu przejściowego ΔE_{TS} oraz energie reakcji ΔE podano w Tabeli 2.1. Wyliczone wartości są zgodne z podanymi w pracach innych autorów.

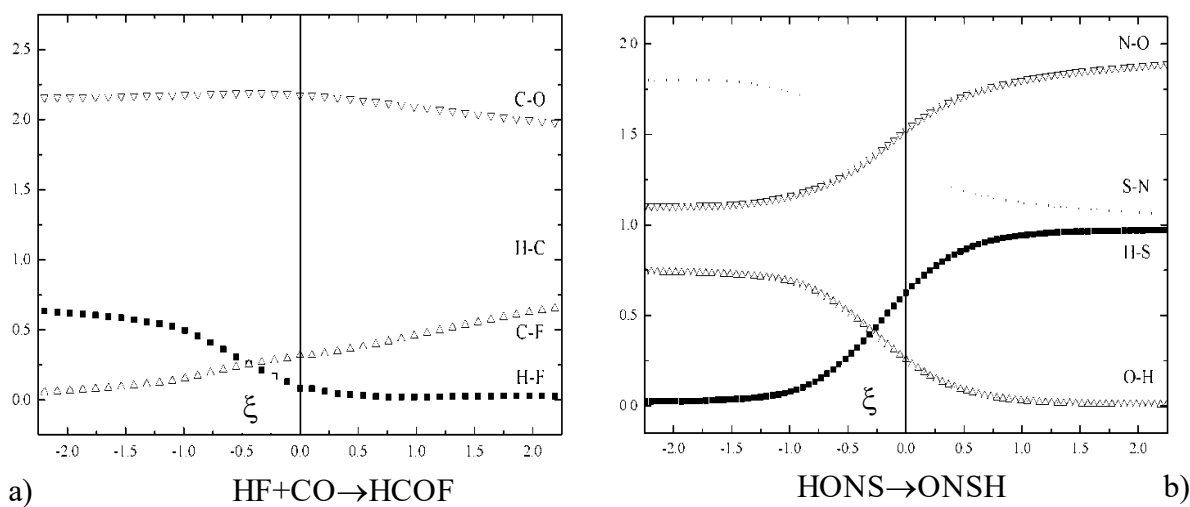
Tabela 2.1

Reakcja		ΔE_{TS} [kcal/mol]	ΔE [kcal/mol]
(I)	$\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$	48,898	-1,238
(II)	$\text{HONS} \rightarrow \text{ONSH}$	26,928	0,080

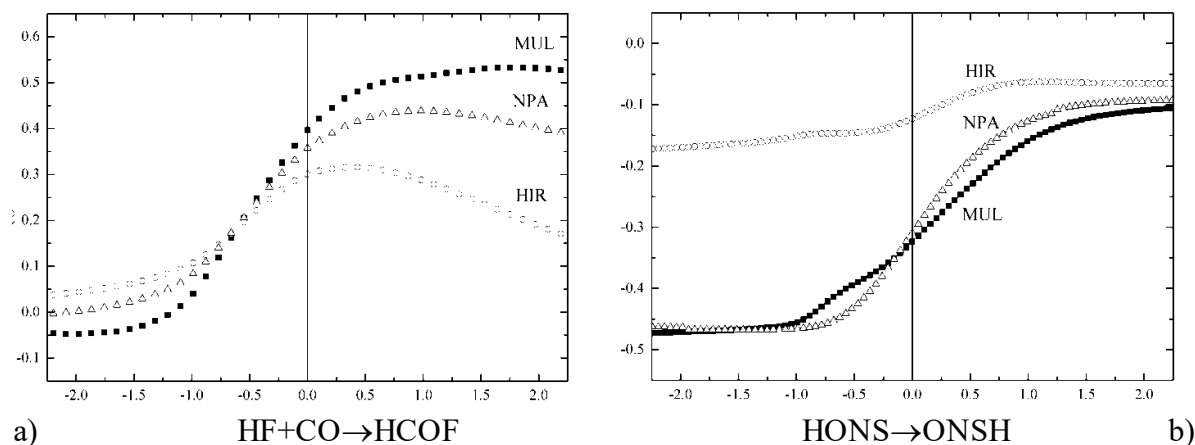
Reagujący układ zmienia położenia jąder, a przez to także długości wiązań, których stan opisują zmieniające się indeksy Wiberga¹¹³; równolegle zmianie ulegają populacje poszczególnych atomów. Obserwacja powyższych zmian dowodzi, że zmiany zachodzą na całej ścieżce reakcji, a nie tylko w rejonie wokół stanu przejściowego (TS).



Rys. 2.1 Zmiana odległości międzyatomowych na ścieżce reakcji [a.u.]



Rys. 2.2 Zmiana wartości indeksów Wiberga dla wiązań na ścieżce reakcji [a.u.]



Rys. 2.3 Zmiana ładunku wyliczonego ze zmiany populacji elektronowej na ścieżce reakcji w trzech kolejnych modelach populacyjnych: Mullikena, Hirshfelda i orbitali naturalnych (NPA): a) Grupa CO; b) grupa ONS⁻.

Reakcja (I) polega na skracaniu odległości atomów węgla i fluoru oraz wodoru i węgla, przy jednoczesnym wydłużaniu wiązania odległości wodoru i fluoru (rys 2.1a). Ma to swoje odbicie w rzędach wiązań Wiberga (Rys. 2.2a): W_{C-F} rośnie od zera do wartości typowej dla wiązania pojedynczego, W_{H-F} maleje do zera. Indeks Wiberga dla grupy CO nieznacznie maleje (rys. 2.2a), przy praktycznie niezmienniej odległości atomów w grupie CO (rys. 2.1a). Jednocześnie populacja elektronowa grupy jako całość maleje (grupa zyskuje ładunek dodatni) wskutek przyłączenia silnie elektroujemnego atomu fluoru oraz atomu wodoru (rys. 2.3a); obrazy z trzech analiz populacyjnych są zgodne.

Reakcja (II) to izomeryzacja, polegająca na przeniesieniu atomu wodoru pomiędzy atomem tlenu i siarki w szkieletcie O-N-S. Odległość atomów wodoru i siarki maleje przy jednoczesnym wzroście odległości atomu tlenu i wodoru (rys. 2.1b), długości wiązań O-N oraz N-S ulegają nieznacznej modyfikacji. Wartości indeksów Wiberga wskazują jednak, że rzędy wiązań w szkieletcie O-N-S ulegają równie znaczącej zmianie jak rzędy wiązań wodoru do atomów O i S (rys. 2.2b): wiązanie O-N staje się podwójne, wiązanie N-S pojedyncze. Ładunek całkowity na grupie ONS rośnie silnie w modelu NPA i MUL, słabo w modelu HIR (rys. 2.3b). Zgodnie z oczekiwaniem, wiązanie H-S jest słabiej spolaryzowane niż wiązanie H-O.

Dla obydwu reakcji punkt TS nie jest szczególnie wyróżniony. Zmiany zachodzą wzdłuż całej ścieżki reakcji. Zmiany wielkości opisujących stan układu elektronowego w badanych układach (indeksy Wiberga i populacje elektronowe) nie zachodzą ściśle w punkcie stanu przejściowego (TS, $\xi=0$), lecz w jego pobliżu. Oznacza to, że punkt charakterystyczny dla

energii globalnej układów nie jest punktem charakterystycznym dla obecnych w układzie wiązań ani atomów. Poszukiwanie innych deskryptorów dla atomów biorących udział w reakcji jest szczegółowo opisane w niniejszej pracy.

2.2 Rozdzielenie siły reakcji na atomy

Siła reakcji pierwotnie została zaproponowana jako właściwość skalarna do scharakteryzowania mechanizmu reakcji - pochodną energii po współrzędnej postępu reakcji jako zmiennej. Jej podział na atomy jest możliwy na podstawie analizy sił działających na atomy układu¹¹:

$$F_{\xi} = -\frac{dE_M}{d\xi} = -\sum_{A \in M}^{\text{atomy}} \nabla_A E_M \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = \sum_A F_A(\xi) \quad (2.1)$$

Tutaj wektor $d\mathbf{R}_A / d\xi$ oznacza zmianę położenia jądra na tym konkretnym kroku. Udział atomu w sile reakcji jest reprezentowany przez iloczyn skalarny tego wektora przez wektor siły działającej na jądro atomu. Gradient energii we wzorze 2.1 jest bowiem z definicji siłą:

$$\mathbf{F}_A = -\nabla_A E_M \quad (2.2)$$

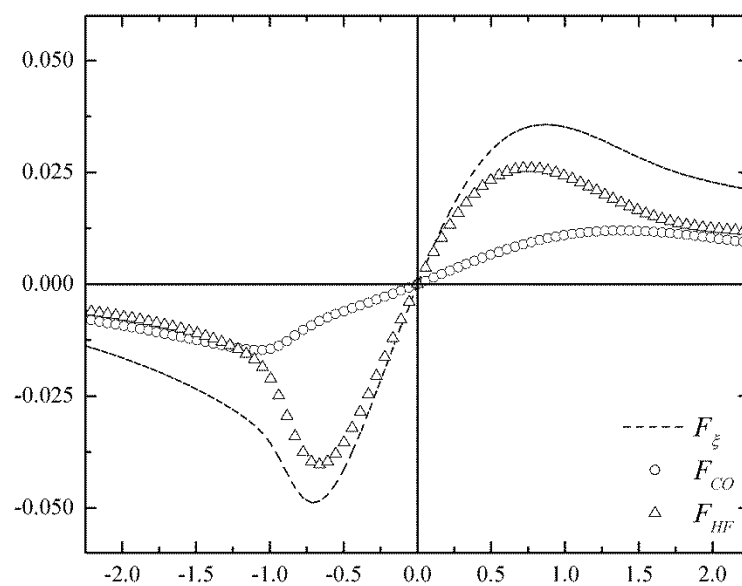
Zatem udział jednego atomu w sile reakcji może być odseparowany i wyraża się jako:

$$F_A(\xi) = \mathbf{F}_A \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = \sum_{i \in A}^{x,y,z} F_{A,i} \frac{dR_{A,i}}{d\xi} \quad (2.3)$$

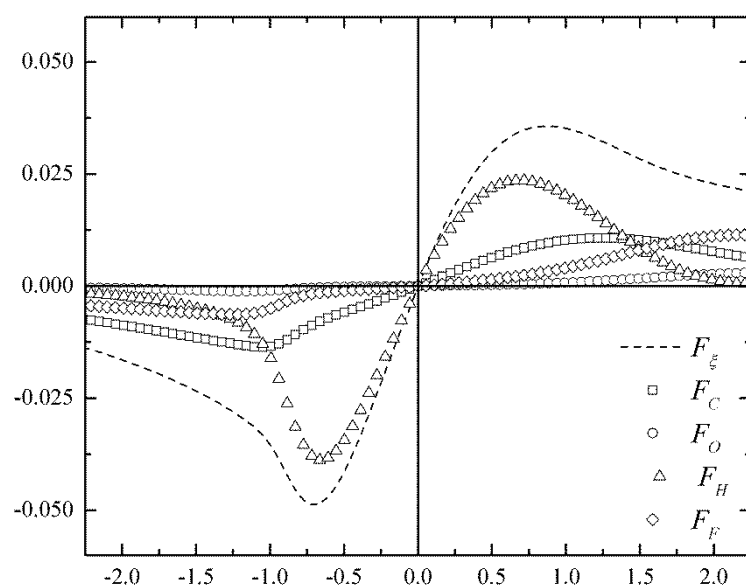
Ponieważ udziały atomowe $F_A(\xi)$ są addytywne (równanie 2.1), sumowanie można uogólnić na dowolne fragmenty złożone z kilku atomów, np.:

$$F_{ABC}(\xi) = F_A(\xi) + F_B(\xi) + F_C(\xi) \quad (2.4)$$

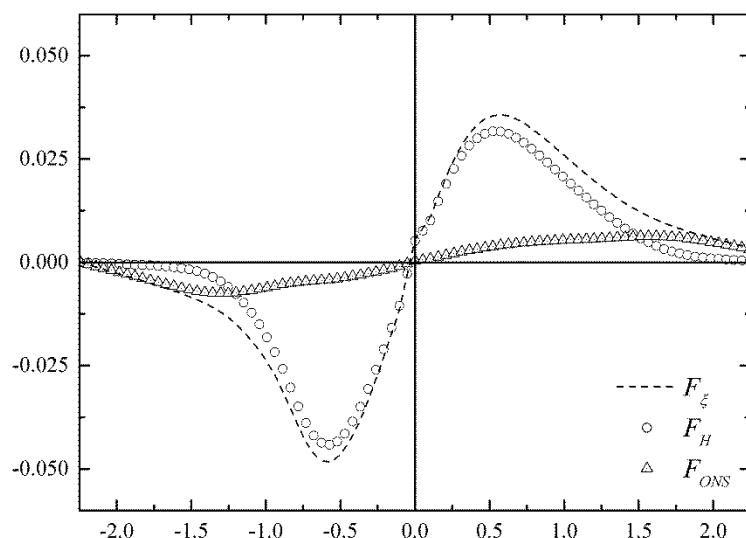
Definicja skalarnej wielkości $F_A(\xi)$ (równanie 2.3) uniezależnia ją od rygoru obliczeniowego (współrzędne kartezjańskie lub ważone masą). Atomowy lub względnie wybrany udział grupy w sile reakcji zawiera efekt dwóch wielkości: siły działającej na jądro i efekt jego wirtualnego przemieszczenia; oba czynniki są zmienne w miarę postępu reakcji.



Rys. 2.4. Siła reakcji dla grup na ścieżce reakcji $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$ (I)



Rys. 2.5 Siła reakcji dla atomów na ścieżce reakcji $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$ (I).



Rys. 2.6 Siła reakcji dla grup na ścieżce reakcji HONS→ONSH (II).

Rozkład siły reakcji na udziały od atomów (rys. 2.5) oraz grup (rys. 2.4 i 2.6) pozwala zauważyć istotne prawidłowości. Zarówno dla reakcji (I) jak i (II) największy wkład w całkowitą siłę reakcji pochodzi od atomu wodoru. W reakcji II (rys. 2.6), sumaryczny udział grupy ONS w sile reakcji jest tak mały, że zaniedbano nawet jego podział na indywidualne atomy. Podział siły reakcji na wszystkie atomy w reakcji (II) ujawnia charakterystyczne zjawisko: ekstremalne punkty na zależności siły reakcji od ξ są efektem globalnym, nie związanym z jakąkolwiek właściwością składowych atomów. Ekstremalne punkty na atomowych udziałach w sile reakcji występują w obszarach dalekich od stanu przejściowego i znacząco różnych od ekstremalnych punktów siły reakcji:

2.3 Wkłady atomowe do stałej siłowej reakcji

Ponieważ F_ξ jest niezależnie podawana jako pochodna energii równaniu 2.2 i 2.3, możliwe jest również śledzenie drugiej pochodnej energii w stosunku do postępu reakcji – stałej siłowej reakcji⁵⁵ $k_\xi = -dF_\xi/d\xi$. Powtarzając schemat z równania 2.2 mamy:

$$k_\xi = -\frac{dF_\xi}{d\xi} = -\sum_A \frac{dF_A(\xi)}{d\xi} = -\sum_A \frac{d}{d\xi} \left[\mathbf{F}_A \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} \right] = \sum_A k_A(\xi) \quad (2.5)$$

Ostateczne sumowanie w równaniu 2.5 jest po wszystkich atomach. Indywidualny wkład od atomu $F_A(\xi)$ można obliczyć przy użyciu wyniku dla równania 2.3. Równanie 2.5

udowadnia, że możliwe jest wyraźne rozdzielenie k_ξ na wkłady z każdej współrzędnej, a zatem k_ξ stała siły reakcji może również być addytywnie złożona z wkładów atomowych. Ze względu na rygor obliczeniowy IRC, przemieszczenia atomowe $\Delta \mathbf{R}_A(\xi)$ obliczone na każdym etapie są odcinkami prostymi równoległymi do działających sił $\mathbf{F}_A$. W konsekwencji, drugie pochodne $d^2 \mathbf{R}_A / d\xi^2$ zanikają na każdym etapie, a udział atomu w stałej siłowej reakcji staje się po prostu rzutem wektora $d\mathbf{F}/d\xi$ na wektor przesunięcia atomu $d\mathbf{R}/d\xi$:

$$k_A(\xi) = -\frac{dF_A(\xi)}{d\xi} = -\frac{d\mathbf{F}_A}{d\xi} \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} \quad (2.6)$$

Pochodne wektora położenia $d\mathbf{R}_A/d\xi$ są łatwo dostępne z geometrii układu na każdym etapie. Pochodna siły reakcji $d\mathbf{F}_A/d\xi$ w równaniu 2.6 można wyeliminować poprzez wykorzystanie stałych sił kartezyjskich k_{ij} w macierzy Hessianu dla struktury na każdym kroku IRC.

$$\frac{dF_{A,i}}{d\xi} = \sum_j^{3N} \frac{dF_{A,i}}{dR_j} \frac{dR_j}{d\xi} = \sum_j^{3N} k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} \quad (2.7)$$

Gdzie R_i, R_j ($i, j \in [x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots]$) są współrzędnymi wektorów $\mathbf{R}_A$. Pochodne sił są po prostu stałymi siłowymi kartezyjskimi: $\frac{dF_i}{dR_j} = k_{ij} = k_{ji}$. W konsekwencji, udział atomowy w stałej siłowej reakcji jest równy (równanie 2.6):

$$k_A(\xi) = \sum_{i \in A}^{x,y,z} k_i(\xi) = -\sum_{i \in A}^{x,y,z} \frac{dR_{A,i}}{d\xi} \sum_j^{3N} k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} \quad (2.8)$$

W równaniu 2.8 wyróżnić można wkłady związane z wyłącznie z atomem A oraz wkłady międzyatomowe typu AB:

$$k_A(\xi) = -\sum_{i \in A}^{x,y,z} \sum_{j \in A}^{x,y,z} k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} \frac{dR_i}{d\xi} - \sum_{i \in A}^{x,y,z} \sum_{B \neq A}^N \sum_{j \in B}^{x,y,z} k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} \frac{dR_i}{d\xi} \quad (2.9)$$

Stąd równanie 2.9 staje się sumą wkładów własnych $k_{AA}(\xi)$ oraz efektem otoczenia sąsiednich atomów $k_{AB}(\xi)$:

$$k_{AA}(\xi) = -\sum_{i \in A}^{x,y,z} \sum_{j \in A}^{x,y,z} k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} \frac{dR_i}{d\xi} \quad (2.10)$$

$$k_{AB}(\xi) = - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B \neq A}^{x,y,z} k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} \frac{dR_i}{d\xi} = k_{BA}(\xi) \quad (2.11)$$

Cały wkład atomowy staje się:

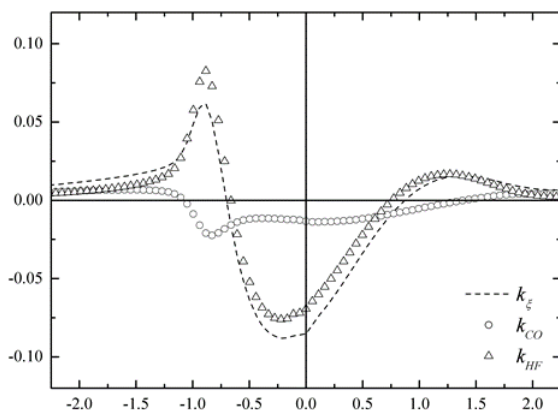
$$k_A(\xi) = k_{AA}(\xi) + \sum_{B \neq A}^N k_{AB}(\xi) \quad (2.12)$$

Stała siły reakcji k_ξ (równanie 2.5) może być podobnie podzielona na sumę czystych wkładów atomowych i udział wiązań:

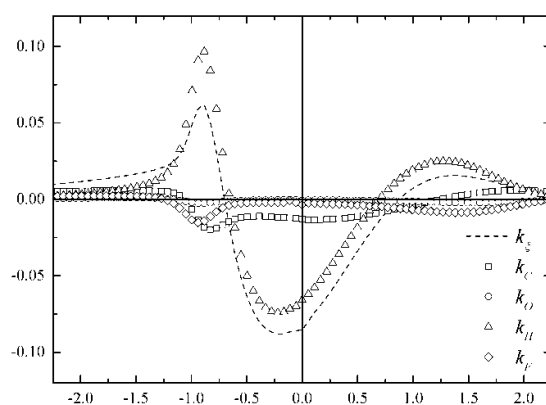
$$k_\xi = \sum_A^N k_{AA}(\xi) + 2 \sum_A^N \sum_{B < A}^N k_{AB}(\xi) = k_\xi^{atoms} + k_\xi^{bonds} \quad (2.13)$$

Każda grupa atomów może być scharakteryzowana w podobny sposób:

$$k_G(\xi) = \sum_{A \in G}^N k_A(\xi) = \sum_{A \in G}^N k_{AA}(\xi) + \sum_{A \in G}^N \sum_{B \neq A}^N k_{AB}(\xi) \quad (2.14)$$

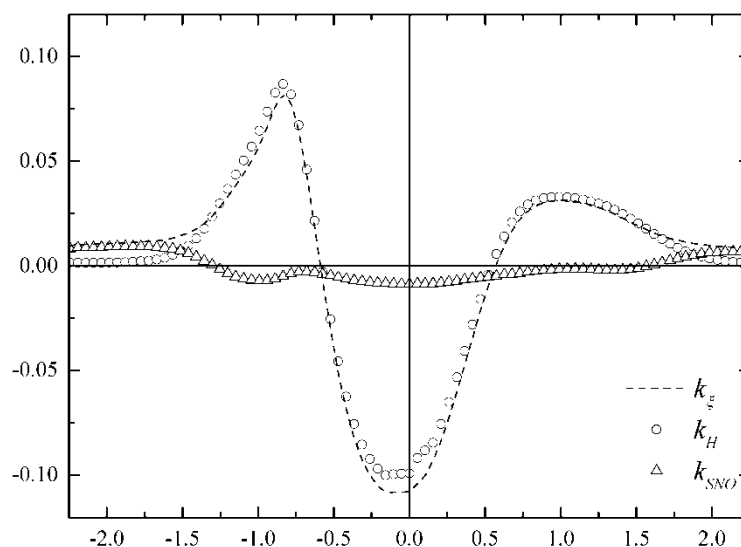


Rys. 2.7 Stała siłowa reakcji dla grup na ścieżce reakcji $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$ (I).

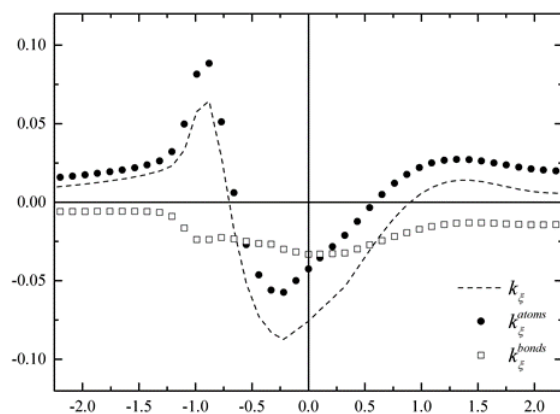


Rys. 2.8 Stała siłowa reakcji dla atomów na ścieżce reakcji $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$ (I)

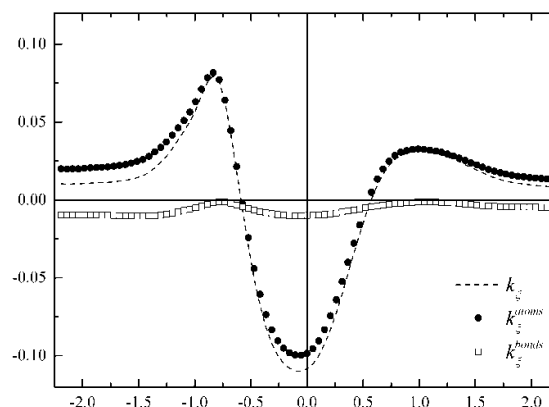
Stałe siłowe na ścieżce reakcji mają charakterystyczne dwa maksima oraz jedno minimum. Dla reakcji (I): największy wkład w całkowitą stałą siłową wnoszą grupy HF (rys. 2.7). Podobnie, udział atomu wodoru w stałej siłowej reakcji jest dominujący w porównaniu do innych atomów. Stała atomowa wodoru (rys. 2.8.) jest dodatnia i osiąga wartość maksymalną, 0.1 Hartree/Bohr² (dla ok. $\xi = -1$), czyli znacząco więcej niż całkowita wartość k_ξ , wartość ta jest kompensowana przez ujemne wkłady w siłę reakcji dla pozostałych atomów. Minimum k_ξ oraz stałej dla atomu wodoru się pokrywają przy ok. $\xi = -0.25$. Dla reakcji (II) (rys. 2.9.) również wodór wnoszą największy wkład, na całej ścieżce. Wkład pozostałych atomów, tj. grupy ONS jest znikomy. Minimum k_ξ pojawia się ok. $\xi = -0.1$.



Rys. 2.9 Siła siłowa reakcji dla grup na ścieżce reakcji HONS→ONSH (II)



Rys. 2.10 Stała siłowa reakcji z wkładami atomowymi i wiązań na ścieżce reakcji HF+CO→HCOF (I)



Rys. 2.11 Stała siłowa reakcji z wkładami atomowymi i wiązań na ścieżce reakcji HONS→ONSH (II)

Dla obydwu badanych reakcji, obliczone wkłady atomowe w stałą siłową reakcji znacznie przewyższają wkłady pochodzące od wiązań (równanie 2.13). Co więcej, to wkłady atomowe są czynnikiem decydującym o kształcie zależności k_ξ od postępu reakcji. W zestawieniu przedstawionym na rys. 2.10 oraz 2.11 obrazem udziałów atomowych staje się jasne, że czynnikiem decydującym o zmienności stałej siłowej reakcji na ścieżce reakcji jest wartość pochodnej $d\mathbf{R}_A/d\xi$ dla atomów, a wśród nich tego atomu, którego przemieszczenia na ścieżce reakcji są największe. Czynniki wewnętrzne dla układu, tj. pochodne energii zawarte w macierzy Hessianu (k_{ij}) nie znajdują znaczącego wyrazu w przebiegu zależności stałych siłowych reakcji od ξ .

3. ZMIANA GLOBALNEJ TWARDOŚCI ORAZ MIĘKKOŚCI NA ŚCIEŻCE REAKCJI

Obserwacje udziałów atomowych w sile reakcji oraz w stałej siłowej reakcji (rozdział 2), a także stwierdzona zmienność stałej siłowej reakcji (rys. 2.7-2.11) wskazują, że stan przejściowy reakcji (TS), choć jest punktem charakterystycznym dla energii E oraz dla siły reakcji F_ξ , niekoniecznie jest tym punktem na ścieżce reakcji, w którym zachodzą istotne zmiany struktury elektronowej. Dalsze poszukiwania skierowano na badanie zmienności na ścieżce reakcji pochodnych energii po liczbie elektronów w układzie (N).

Energia elektronowa $E(\xi)$, potencjał chemiczny $\mu = E^{(N)}$, globalna twardość $\eta = E^{(NN)}$ i globalna miękkość $S=1/\eta$ zmieniają się wraz z postępem reakcji w wyniku zmiennych pozycji jądrowych. Pochodna potencjału chemicznego jest znana jako strumień elektronowy J_ξ (por. rozdział 1.2):

$$J_\xi = -\frac{d\mu}{d\xi} = \frac{dF_\xi}{dN} = \sum_A \frac{d\mathbf{F}_A}{dN} \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = -\sum_A \Phi_A \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} \quad (3.1)$$

Pochodna d/dN jest obliczana ze stałym potencjałem zewnętrznym, czyli dla zamrożonych pozycji atomów $\{\mathbf{R}_A\} = \text{const.}$, co jest równoważne stałemu potencjałowi zewnętrznemu $\alpha(\mathbf{r})$. Symbol $\Phi_A = -E^{(RN)}$ został użyty dla pochodnej znanej jako reaktywność jądrowa:

$$\Phi_A = \frac{d\mathbf{F}_A}{dN} = \frac{d\mathbf{F}_A^{el}}{dN} \quad (3.2)$$

Siła odpychania jąder nie zależy od N . Przy aproksymacji różnic skończonych, typowej dla obliczania wartości potencjału chemicznego μ , wielkość Φ_A może być obliczana na podstawie sił Hellmanna-Feynmana dla odpowiednich jonów:

$$\Phi_A = -\frac{1}{2} \left[\left(\mathbf{F}_A^{el} \right)^+ - \left(\mathbf{F}_A^{el} \right)^- \right] \quad (3.3)$$

W podobny sposób może być obliczana również wartość strumienia elektronowego (r. 3.1):

$$J_\xi = \frac{1}{2} \left(F_\xi^+ - F_\xi^- \right) \quad (3.4)$$

F_{ξ}^{+}, F_{ξ}^{-} to siły reakcji obliczane dla zjonizowanych postaci cząsteczki. Równanie 3.2 i 3.4 zapewnia wartość strumienia elektronowego identyczną z pierwotną definicją w przybliżeniu różnicy skończonej tylko wtedy, gdy sumowanie we wzorze 3.1 rozciąga się na wszystkie atomy w systemie. Pochodną twardości i miękkości po liczbie postępu reakcji ξ oblicza się, wykorzystując kolejną pochodną energii, wskaźnik sztywności jądrowej⁵:

$$\mathbf{G}_A = \frac{d\Phi_A}{dN} = \frac{d^2\mathbf{F}_A}{dN^2} = \frac{1}{2} \left[\left(\mathbf{F}_A^{el} \right)^+ + \left(\mathbf{F}_A^{el} \right)^- \right] - \mathbf{F}_A^{el} \quad (3.5)$$

Pochodna twardości globalnej może być wyrażona jako:

$$\frac{d\eta}{d\xi} = -\frac{d^2F_{\xi}}{dN^2} = -\sum_A \frac{d^2\mathbf{F}_A}{dN^2} \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = -\sum_A \mathbf{G}_A \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} \quad (3.6)$$

Tożsamości podane przez Ordona¹⁰⁸, pozwalają również sformułować pochodną globalnej miękkości $S = 1/\eta$:

$$\frac{dS}{d\xi} = -\frac{1}{\eta^2} \cdot \frac{d\eta}{d\xi} = -S^2 \sum_A \mathbf{G}_A \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} \quad (3.7)$$

Vela i Gazques¹¹⁴ po raz pierwszy wykazali liniową zależność pomiędzy globalną miękkością układu S , a jego polaryzowalnością elektronową wyliczoną z tensora polaryzowalności elektronowej: $\alpha_e = \frac{1}{3} Tr \underline{\underline{\alpha_e}}$. Dipolowa polaryzacja elektronowa jest zdefiniowaną jako tensor przez drugie pochodne energii po zewnętrznym polu elektrycznym ϵ : $\underline{\underline{\alpha_e}} = d^2E/d\epsilon^2$.

Przedstawione pochodne pozwalają na sformułowanie warunków na punkty krytyczne dla zależności strumienia elektronów oraz twardości i miękkości elektronowej. Różniczkowanie równania 3.2 po postępie reakcji ξ daje wynik:

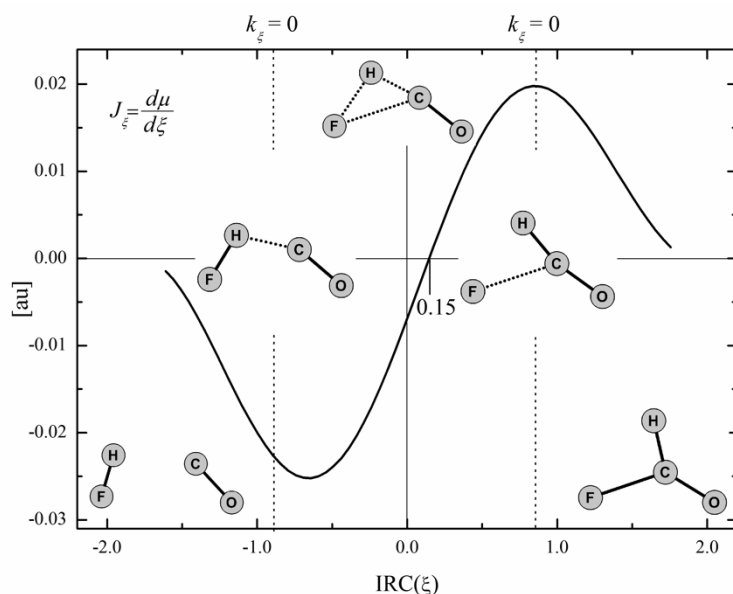
$$\frac{dJ_{\xi}}{d\xi} = \frac{1}{2} \left[k_{\xi}^{+} - k_{\xi}^{-} \right] \quad (3.8)$$

Ponieważ przemieszczenia atomów są zmiennymi niezależnymi, przyjęto $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \frac{d\mathbf{R}_j}{d\xi} = \frac{\partial \delta_{ij}}{\partial \xi} = 0$

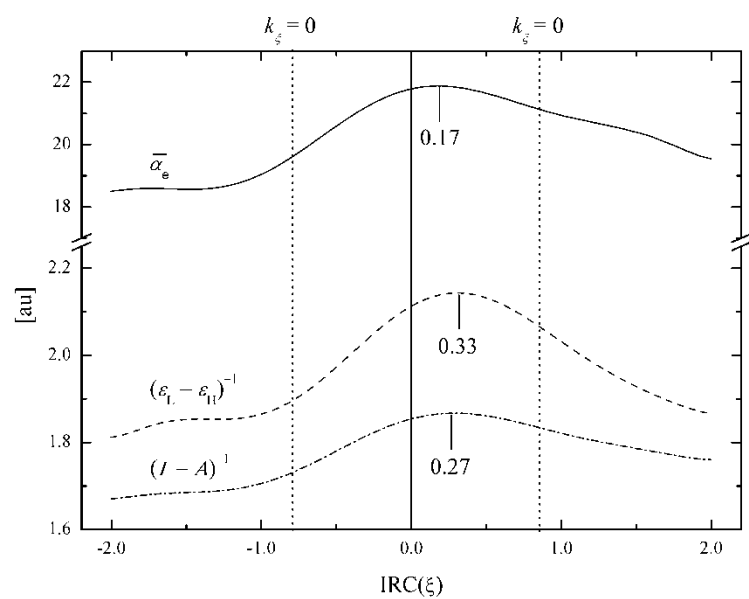
k_{ξ}^{+}, k_{ξ}^{-} są stałymi siłowymi reakcji obliczonymi odpowiednio dla stanów zjonizowanych; punkty krytyczne strumienia elektronowego są zatem określone na podstawie zależności stałych siłowych reakcji od liczby elektronów $k_{\xi}(N)$. Na podstawie równania 3.6 otrzymano dla pochodnej twardości wynik:

$$\frac{d\eta}{d\xi} = F_{\xi} - \frac{1}{2}(F_{\xi}^{+} + F_{\xi}^{-}) = 0 \quad (3.9)$$

Ekstremalna twardość i miękkość pojawiają się w tym samym punkcie na IRC (r. 3.6 i 3.7). Punkty krytyczne dla strumienia elektronowego J (równanie 3.1) i twardości η (wzór 3.6) oraz miękkości S (wzór 3.7) pojawiają się przy nieidentycznych wartościach kroku postępu reakcji ξ . Powyższy wniosek przetestowano w obliczeniach numerycznych, których wynik ilustrują rys. 3.1 oraz 3.2. Na rys. 3.2 przetestowano dwie popularne definicje miękkości globalnej oraz pokazano również zależność od ξ dla niezależnie obliczanej polaryzowalności elektronowej dla badanego układu. Trzy krzywe na rys. 3.2 wykazują maksimum miękkości (polaryzowalności) położone poza punktem TS, w przybliżeniu $\xi = 0,26 \pm 0,11$. Strumień elektronowy wykazuje punkt zerowy przy podobnej wartości poza TS: $\xi = 0,15$ (rys. 3.1). Obliczenia dostarczyły więc dodatkowej przesłanki dla poszukiwania rozkładu wielkości globalnych na przyczynki atomowe, efektywnie decydujące o kształcie zależności wielkości globalnych od postępu reakcji.



Rys. 3.1 Zmiana strumienia elektronowego J_{ξ} na ścieżce reakcji $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$.



Rys. 3.2 Zmienność polaryzowalności elektronowej α_e i miękkości globalnej obliczonej w dwóch przybliżeniach: $(I-A)^{-1}$ i $(\varepsilon_L - \varepsilon_H)^{-1}$. Zaznaczone położenia maksimum na każdej krzywej.

4. WKŁADY ELEKTRONOWY I JĄDROWY DO ENERGII ORAZ JEJ POCHODNYCH

Podział energii całkowitej układu na część elektronową oraz odpychanie jąder:

$$E = E^{el} + E^{nn} \quad E^{el} = T + V_{ee} + V_{en} \quad E^{nn} = \sum_A \sum_{B < A}^{atoms} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.1)$$

Obliczenia wykonane w rozdziale 3 pozwalają przypuszczać, że kluczowe znaczenie dla zmienności wielkości globalnych w układzie reagującym ma zmienność jego energii elektronowej. Podjęto więc zadanie wyodrębnienie w energii wkładu pochodzącego od energii odpychania jąder i obliczenie pochodnych dla ich części elektronowej.

4.1 Elektronowa i jądrowa siła reakcji

Siłę całkowitą działającą na wybrane jądro można rozłożyć na składową elektronową oraz siłę odpychania innych jąder:

$$\mathbf{F}_A = \mathbf{F}_A^{el} + \mathbf{F}_A^{nn} \quad (4.2)$$

Siła działająca na jądra jednoznacznie identyfikuje każdy atom A w cząsteczce M . Jej część elektronowa znana jest jako siła Hellmanna-Feynmana³¹.

$$\mathbf{F}_{A \in M} \equiv - \left(\frac{\partial E_M}{\partial \mathbf{R}_A} \right) \text{ czyli } F_{i,A} = - \frac{dE_M}{dR_{i,A}} \quad (i = x, y, z \in A) \quad (4.3)$$

Wkład do siły działającej na jądro A wskutek odpychania jądrowego ma formę:

$$\mathbf{F}_A^{nn} = -Z_A \sum_{B \neq A}^{atoms} \frac{Z_B}{R_{AB}^3} (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B) \quad (4.4)$$

Siła reakcji zaproponowana przez Torro-Labbé¹⁵ jest natomiast pochodną energii po liczbie postępu reakcji i podlega prostemu podziałowi na udziały atomowe¹¹:

$$F_\xi = - \frac{dE_M}{d\xi} = - \sum_{A \in M} \nabla_A E_M \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = \sum_{A \in M} \mathbf{F}_A \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = \sum_A F_A(\xi) \quad (4.5)$$

gdzie $\frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi}$ jest wektorem zmiany położenia atomu A na ścieżce reakcji.

Stosując definicję siły reakcji odpowiednio dla energii elektronowej oraz dla energii odpychania jąder otrzymamy podział siły reakcji na jej część elektronową i jądrową:

$$F(\xi) = F^{el}(\xi) + F^{nn}(\xi) \quad (4.6)$$

Zarówno wkład elektronowy, jak i jądrowy można rozłożyć na udziały atomowe (równanie 4.5). Człon odpychania jądra oblicza się na podstawie równania 4.4:

$$F_A^{nn}(\xi) = -\nabla_A E^{nn} \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = \mathbf{F}_A^{nn} \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} \quad (4.7)$$

W związku z tym część elektronowa siły reakcji wyraża się jako różnica:

$$F_A^{el}(\xi) = \sum_A^{atoms} (\mathbf{F}_A - \mathbf{F}_A^{nn}) \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = \sum_A^{atoms} \sum_i^{xyz} F_{A,i}^{el} \quad (4.8)$$

Prowadzi to do praktycznej definicji części elektronowej siły reakcji związanej z danym atomem:

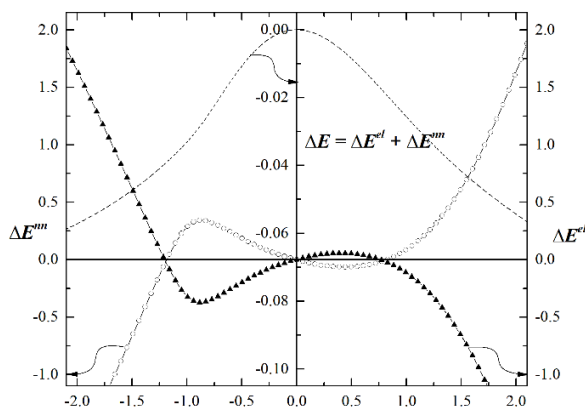
$$F_A^{el} = \sum_i^{xyz} (F_{A,i} - F_{A,i}^{nn}) \frac{dR_{A,i}}{d\xi} \quad (4.9)$$

Kluczową wielkością dla obliczania podziału siły reakcji na udziały elektronowe i jądrowe oraz na udziały atomowe są wartości pochodnych $d\mathbf{R}_A/d\xi$.

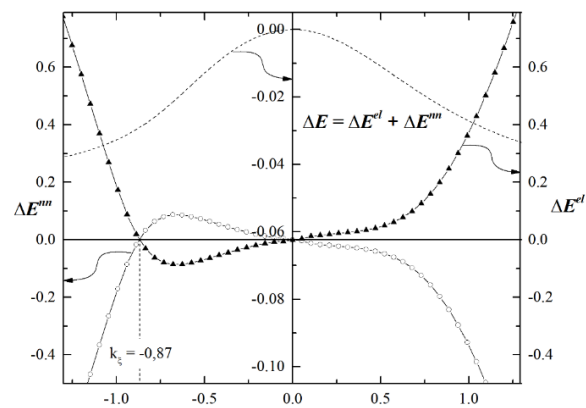
Obliczono zmiany energii na ścieżce reakcji oraz rozdzielono na część jądrową i elektronową. Wynik przedstawiono zbiorczo na rys. 4.1 i 4.2. Energię całkowitą znormalizowano do stanu TS, dla którego przyjęto $E = 0$. Dla energii jądrowej i elektronowej w tym punkcie przyjęto arbitralnie $E^{el} = 0$ oraz $E^{nn} = 0$, zachowując jednak oryginalną jednostkę ich skali. W ten sposób uzyskano ilustrację zmienności energii oraz jej udziałów w postaci jednego rysunku. Punkty charakterystyczne na krzywych zebrano w tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Punkty charakterystyczne na rys. 4.1 i 4.2

Rys. 4.1	ξ	Rys. 4.2	ξ
$\Delta E^{el} = 0$	-1,215 0,773	$\Delta E^{el} = 0$	-0,865
$\max \Delta E^{el} = 0,342$	-0,884	$\min \Delta E^{nn} = -0,086$	-0,678
$\min \Delta E^{el} = -0,064$	0,442	$\max \Delta E^{el} = 0,087$	-0,678
$\max \Delta E^{nn} = 0,058$	0,387		
$\min \Delta E^{nn} = -0,371$	-0,884		



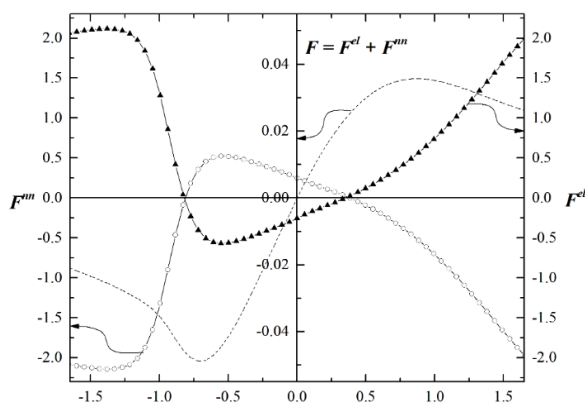
Rys. 4.1. Podział energii na część jądrową i elektronową na ścieżce reakcji:
 $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$.



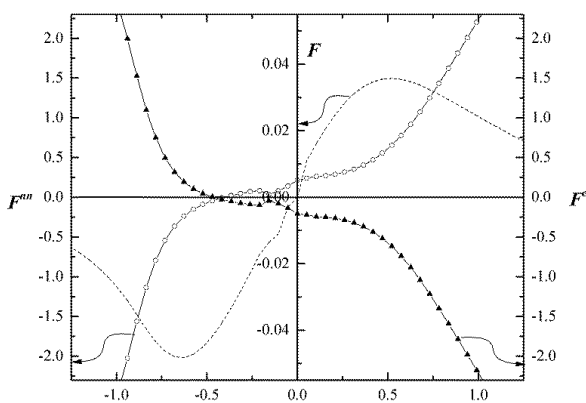
Rys. 4.2. Podział energii na część jądrową i elektronową na ścieżce reakcji:
 $\text{HONS} \rightarrow \text{ONSH}$.

Przebieg zależności energii odpychania jąder dla badanych reakcji jest zgodny z różnym charakterem tych procesów. W reakcji syntezy (I) udział energii jądrowej rośnie do maksimum przy $\xi = -0,8$, potem maleje do minimum przy $\xi = 0,5$ by dalej rosłać monotonicznie. W reakcji wymiany (II) przebieg energii jądrowej wykazuje ekstremum, a jedynie punkt przegięcia przy $\xi = -0,3$.

Podział siły reakcji na część elektronową i jądrową pokazano na rys. 4.3 i 4.4. Ponadto, dla każdej reakcji pokazano udziały grup oraz atomów w całkowitej sile reakcji (rys. 4.5, rys. 4.6 oraz rys. 4.7). Wartości udziału jądrowego oraz elektronowego w sile reakcji są o dwa rzędy wielkości większe od wartości wypadkowej siły reakcji.



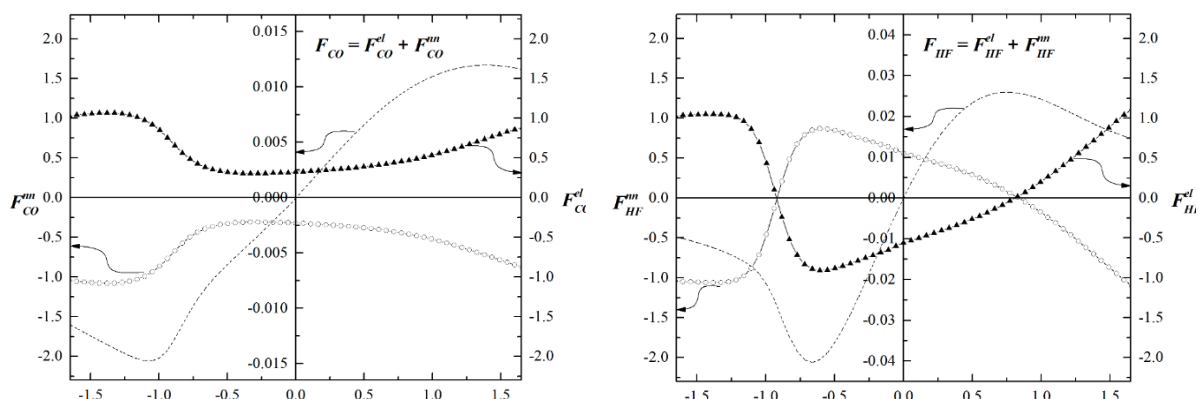
Rys. 4.3. Podział siły reakcji na część jądrową i elektronową na ścieżce reakcji:
 $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$.



Rys. 4.4. Podział siły reakcji na część jądrową i elektronową na ścieżce reakcji:
 $\text{HONS} \rightarrow \text{ONSH}$.

Tabela 4.2 Punkty charakterystyczne na rys. 4.3 i 4.4

Rys. 4.3	ξ	Rys. 4.4	ξ
$F^{el} = 0$	-0,820 0,387	$F^{el} = 0$	-0,470
$F^{nn} = 0$	-0,470	$F^{nn} = 0$	-0,470
$\max \Delta F^{nn} = 0,523$	-0,552		
$\min \Delta F^{el} = -0,567$	-0,552		

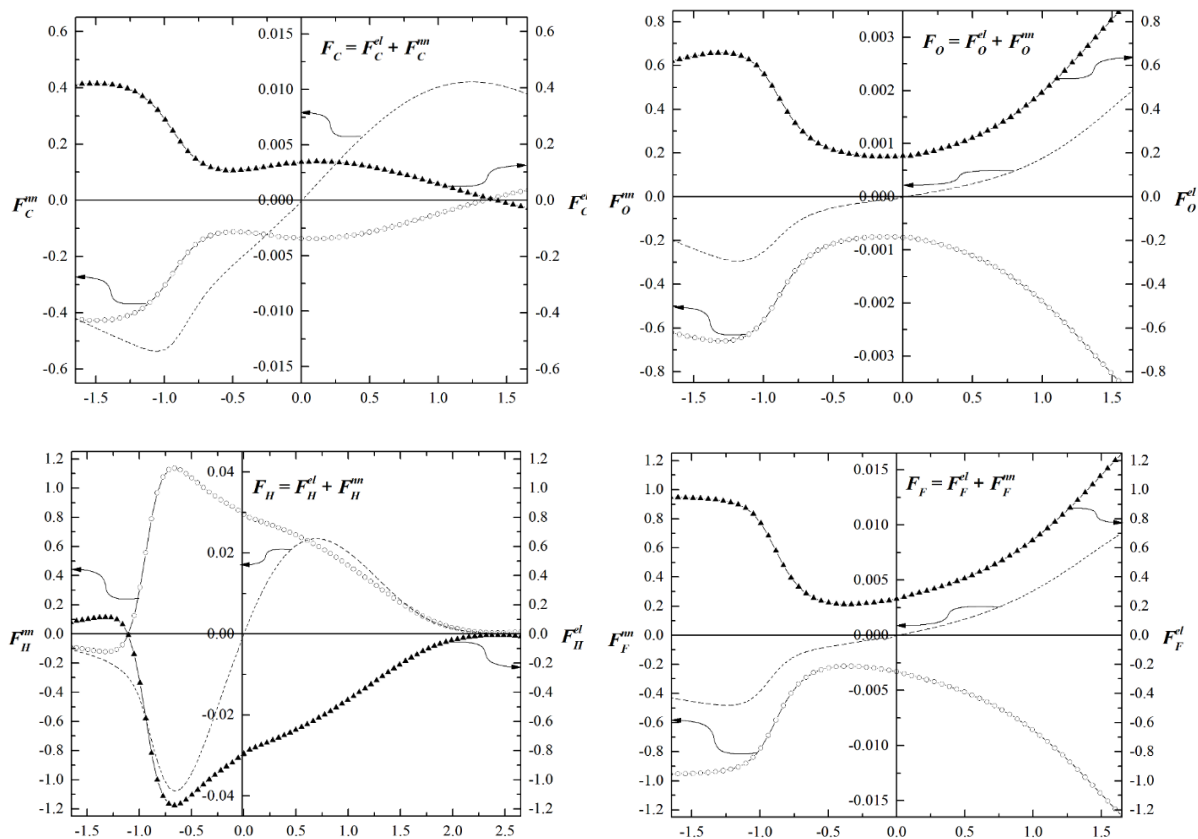


Rys. 4.5. Podział siły reakcji na część jądrową i elektronową dla grup CO i HF na ścieżce reakcji.

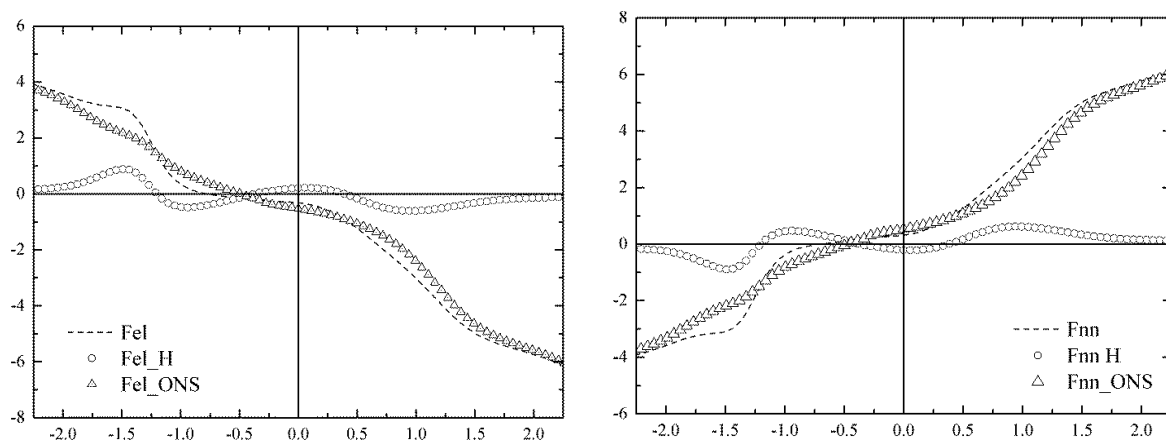
Tabela 4.3 Punkty charakterystyczne na rys. 4.5 (HF)

Rys. 4.1	ξ
$F^{el} = 0$	-0,923 0,832
$F^{nn} = 0$	-0,470
$\max \Delta F^{nn} = 0,523$	-0,608
$\min \Delta F^{el} = -0,567$	-0,663

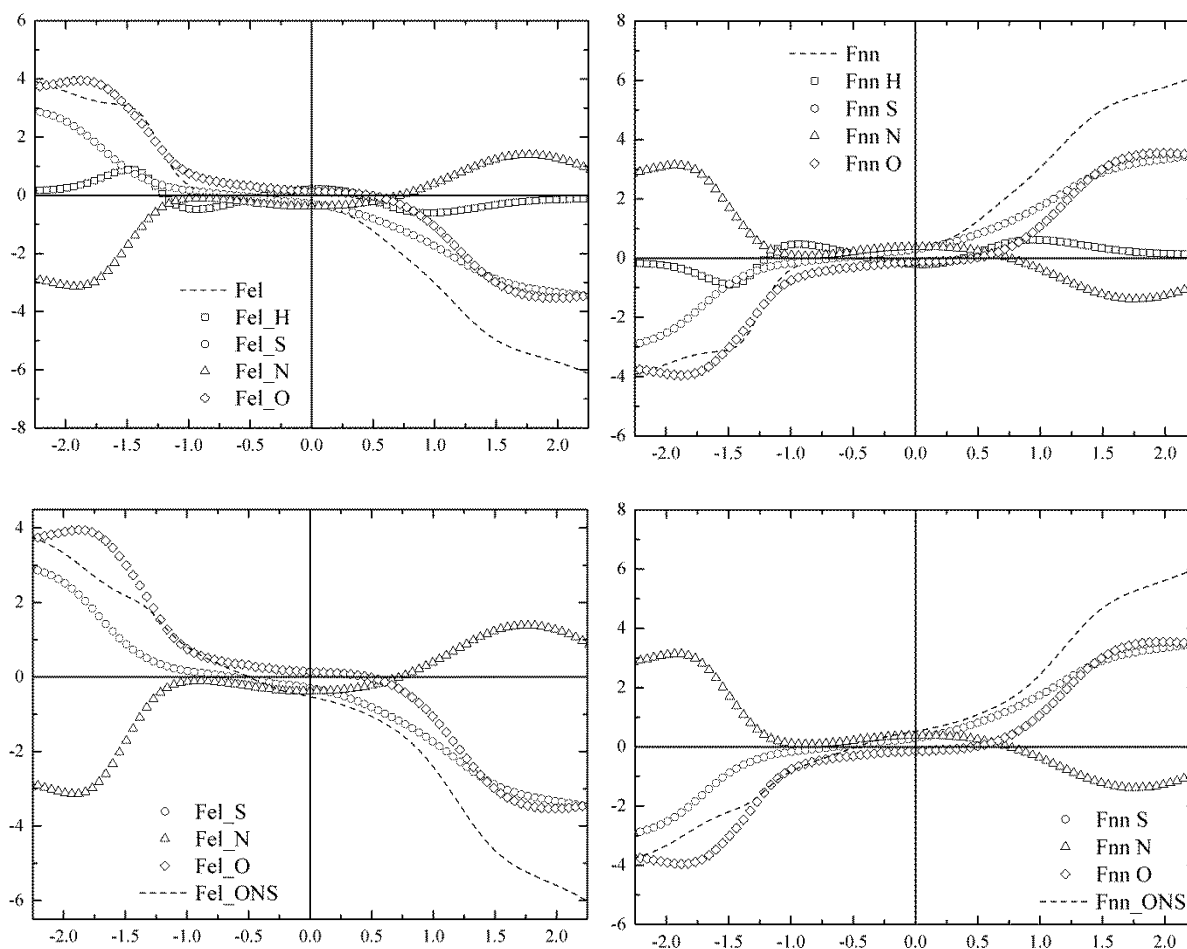
Część elektronowa siły reakcji na całej ścieżce reakcji izomeryzacji maleje liniowo, natomiast część jądrowa rośnie liniowo (rys. 4.7). Wokół TS siły zmieniają znak z dodatniej na ujemną i odwrotnie. Największy wkład zarówno w siłę elektronową i jądrową ma siła działająca na atom wodoru. Siła reakcji elektronowej i jądrowej grupa ONS na całej ścieżce oscyluje wokół zera. Nie wnosi istotnego wkładu do siły całkowitej. Jak siła elektronowa rośnie to w odpowiedzi jądrowa maleje.



Rys. 4.6 Podział siły reakcji na część jądrową i elektronową dla atomów na ścieżce reakcji
 $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$



Rys. 4.7 Podział siły reakcji na część jądrową i elektronową dla grup na ścieżce reakcji
 $\text{HONS} \rightarrow \text{ONSH}$.



Rys. 4.8. Podział siły reakcji na część jądrową i elektronową dla atomów na ścieżce reakcji HONS→ONSH.

Na rysunku 4.8. widać wkłady poszczególnych atomów: O, S, N, O w podziale na część jądrową i elektronową. Po stronie substratów (ujemne ksi) największy wkład w siłę elektronową wnosi O oraz S, a przeciwstawia się temu N. Po części produktów jest odwrotnie. N wnosi największy wkład dodatni, ale przeciwstawia się temu O oraz S. Część siły jądrowej zachowuje się dokładnie odwrotnie na całej ścieżce reakcji. W podziale na grupę ONS obraz jest podobny, bo sam H nie wnosi dużej zmiany w siłę zarówno elektronowej części jak i jądrowe.

4.2 Separacja członu odpychania jąder w stałej siłowej reakcji.

Wyodrębnienie członu pochodzącego z odpychania jądrowego w stałej siłowej reakcji jest bardziej złożone. Dla każdej współrzędnej wybranego atomu mamy ($i, j = x, y, z$):

$$k_i(\xi) = \frac{dR_i}{d\xi} \sum_j \frac{dF_i}{dR_j} \frac{dR_j}{d\xi} + F_i \cdot \frac{d^2 R_i}{d\xi^2} = \frac{dR_i}{d\xi} \sum_j k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} + F_i \cdot \frac{d^2 R_i}{d\xi^2} \quad (4.10)$$

k_{ij} oznacza element macierzy stałej siłowej w układzie kartezjańskim (Hessian). Wkład atomowy może być najbardziej naturalnie zdefiniowany jako:

$$k_A(\xi) = \sum_{i \in A}^{x,y,z} k_i(\xi) \quad (4.11)$$

W obrębie tak zdefiniowanego indywidualnego wkładu atomowego można wyróżnić dwa rodzaje członów o różnym charakterze:

$$k_{AA}(\xi) = \sum_{i \in A}^{x,y,z} F_i \cdot \frac{d^2 R_i}{d\xi^2} + \sum_{i \in A}^{x,y,z} \sum_{j \in A}^{x,y,z} k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} \frac{dR_i}{d\xi} \quad (4.12)$$

$$k_{AB}(\xi) = \sum_{i \in A}^{x,y,z} \sum_{\substack{j \in B \\ B \neq A}}^{x,y,z} k_{ij} \frac{dR_j}{d\xi} \frac{dR_i}{d\xi} \quad (4.13)$$

Udział atomowy w k_ξ składa się zatem z dwóch części:

$$k_A(\xi) = k_{AA}(\xi) + \sum_{B \neq A} k_{AB}(\xi) \quad (4.14)$$

Składowa siły jądrowego odpychania działającego na jądro A jest wyliczalna z wzoru 4.4:

$$F_{A,i}^{nn} \equiv - \left(\frac{\partial E_M^{nn}}{\partial R_{A,i}} \right) = - \sum_{B \neq A}^{atoms} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} (R_{A,i} - R_{B,i}) \quad (4.15)$$

Wyodrębnienie udziału odpychania jądrowego w elementach macierzy k_{ij} wymaga obliczenia

pochodnych $\frac{\partial}{\partial R_{A,i}}, \frac{\partial}{\partial R_{A,j}}, \frac{\partial}{\partial R_{B,i}}, \frac{\partial}{\partial R_{B,j}}$ wyrażenia 4.15. Różne kombinacje dadzą różne

wyniki zgodnie z analizą podaną przez Yamagouchi i in.:¹¹⁵

$$k_{A,i/A,i}^{nn}(\xi) = \frac{dF_{A,i}^{nn}(\xi)}{dR_{A,i}} = - \sum_{B \neq A}^{atoms} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \left\{ 1 - \frac{3(R_{A,i} - R_{A,i})^2}{R_{AB}^2} \right\} \quad (4.16)$$

$$k_{A,i/B,i}^{nn}(\xi) = \frac{dF_{A,i}^{nn}(\xi)}{dR_{B,i}} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \left\{ 1 - \frac{3(R_{A,i} - R_{B,i})^2}{R_{AB}^2} \right\} \quad (4.17)$$

$$k_{A,i/A,j}^{nn}(\xi) = \frac{dF_{A,i}^{nn}(\xi)}{dR_{A,j}} = 3 \sum_{B \neq A}^{atoms} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} (R_{A,i} - R_{B,i})(R_{A,j} - R_{B,j}) \quad (4.18)$$

$$k_{A,i/B,j}^{nn}(\xi) = \frac{dF_{A,i}^{nn}(\xi)}{dR_{B,j}} = -3 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} (R_{A,i} - R_{B,i})(R_{A,j} - R_{B,j}) \quad (4.19)$$

Zastosowanie powyższych wzorów prowadzi do następujących wyrażeń na jądrowe udziały w stałej siłowej reakcji:

$$k_{AA}^{nn}(\xi) = - \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \left\{ (R_{A,x} - R_{B,x}) \frac{d^2 R_{A,x}}{d\xi^2} + (R_{A,y} - R_{B,y}) \frac{d^2 R_{A,y}}{d\xi^2} + (R_{A,z} - R_{B,z}) \frac{d^2 R_{A,z}}{d\xi^2} \right\} + \sum_{j \in M}^{x,y,z} k_{A,i/A,i}^{nn} \left(\frac{dR_{A,i}}{d\xi} \right)^2 + \sum_{i \in M}^{x,y,z} \sum_{j \in M, j \neq i}^{x,y,z} k_{A,i/A,j}^{nn} \frac{dR_{A,j}}{d\xi} \frac{dR_{A,i}}{d\xi} \quad (4.20)$$

$$k_{AB}^{nn}(\xi) = \sum_i^{x,y,z} k_{A,i/B,i}^{nn} \frac{dR_{A,i}}{d\xi} \frac{dR_{B,i}}{d\xi} + \sum_{i \in M}^{x,y,z} \sum_{j \in N, j \neq i}^{x,y,z} k_{A,i/B,j}^{nn} \frac{dR_{A,j}}{d\xi} \frac{dR_{B,i}}{d\xi} \quad (4.21)$$

Ogólny wzór na udział atomowy w części jądrowej stałej siłowej reakcji wynika z r. 4.13

$$k_A^{nn}(\xi) = k_{AA}^{nn}(\xi) + \sum_{B \neq A} k_{AB}^{nn}(\xi) \quad (4.22)$$

W ramach stosowanego przybliżenia do krzywej energii, obliczenie udziałów jądrowych w stałych siłowych (wzór 4.20) byłoby nieskuteczne, ponieważ druga pochodna przemieszczenia atomu po postępie reakcji jest z założenia zerowa. (wzór 2.6 i komentarz poprzedzający). Stosowanie algorytmów krzywoliniowych do przybliżeń lokalnych dla $E(\xi)$ nie usuwałoby bowiem podstawowego założenia metody IRC, w której przesunięcie atomu na kolejnym kroku ścieżki reakcji następuje w kierunku siły działającej na jego jądro, zatem zależność zmiany wektora siły $\Delta \mathbf{F}_A$ od zmiany wektora położenia $\Delta \mathbf{R}_A$ jest z założenia liniowa.

Poszukując innej wielkości charakteryzującej atomy w układzie reagującym na poziomie drugiej pochodnej energii, zwrócono więc uwagę na charakter macierzy Hessianu, której elementy występują w we wzorze na $k_A(\xi)$ (4.20-4.21).

4.3 Właściwości macierzy Hessianu

Elementy Hessianu energii¹¹⁶ dla układu M zdefiniowane są jako:

$$k_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial R_j} \quad (i, j) = (x \in A, y \in B) \quad A, B \in M \quad (4.23)$$

Wartości elementów macierzowych Hessianu zmieniają się wraz z przebiegiem reakcji. Macierz ta jest kluczowa dla obliczenia struktury stanu przejściowego, bowiem to ona określa wartości częstości drgań normalnych, obliczanych dla stanu przejściowego (TS). Są one zmienne na całej ścieżce reakcji (por. rozdział 1a).

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_{A,x}}{\partial R_{A,x}} & \frac{\partial F_{A,x}}{\partial R_{A,y}} & \frac{\partial F_{A,x}}{\partial R_{A,z}} \\ \frac{\partial F_{A,y}}{\partial R_{A,x}} & \frac{\partial F_{A,y}}{\partial R_{A,y}} & \frac{\partial F_{A,y}}{\partial R_{A,z}} \\ \frac{\partial F_{A,z}}{\partial R_{A,x}} & \frac{\partial F_{A,z}}{\partial R_{A,y}} & \frac{\partial F_{A,z}}{\partial R_{A,z}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{xx}^{AA} & k_{xy}^{AA} & k_{xz}^{AA} \\ k_{yx}^{AA} & k_{yy}^{AA} & k_{yz}^{AA} \\ k_{zx}^{AA} & k_{zy}^{AA} & k_{zz}^{AA} \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

Diagonalne elementy tej macierzy są składową diagonalą Hessianu, którego ślad jest jej niezmiennikiem. Stąd płynie wniosek, że zmiana struktury układu reagującego na ścieżce reakcji zmienia nie tylko całkowity ślad macierzy Hessianu, lecz także – a nawet szczególnie – wkład atomu, który jest odrywany od układu. Ten wkład do śladu macierzy Hessianu ma postać identyczną z dywergencją wektora siły na tym atomie liczoną po przemieszczeniu tego jądra:

$$\frac{\partial F_{A,x}}{\partial R_{A,x}} + \frac{\partial F_{A,y}}{\partial R_{A,y}} + \frac{\partial F_{A,z}}{\partial R_{A,z}} \equiv \nabla_A \cdot \mathbf{F}_A \quad (4.25)$$

Skoro lokalny ślad atomowy na diagonalą Hessianu ma charakter dywergencji wektora w przestrzeni kartezjańskiej, jest tym samym niezależny od wyboru układu współrzędnych, jego przesunięcia i obrotu. Podobną własność mają zatem i analogi międzyatomowe:

$$\frac{\partial F_{A,x}}{\partial R_{B,x}} + \frac{\partial F_{A,y}}{\partial R_{B,y}} + \frac{\partial F_{A,z}}{\partial R_{B,z}} \equiv \nabla_B \cdot \mathbf{F}_A \quad (4.26)$$

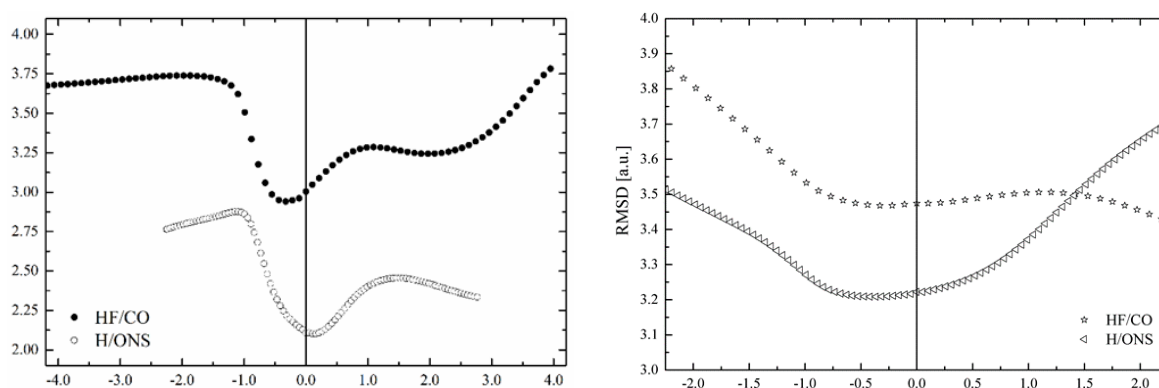
$\nabla_A \cdot \mathbf{F}_B$ reprezentuje ślad macierzy stałych siłowych jako pary atomów A i B:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_{A,x}}{\partial R_{B,x}} & \frac{\partial F_{A,x}}{\partial R_{B,y}} & \frac{\partial F_{A,x}}{\partial R_{B,z}} \\ \frac{\partial F_{A,y}}{\partial R_{B,x}} & \frac{\partial F_{A,y}}{\partial R_{B,y}} & \frac{\partial F_{A,y}}{\partial R_{B,z}} \\ \frac{\partial F_{A,z}}{\partial R_{B,x}} & \frac{\partial F_{A,z}}{\partial R_{B,y}} & \frac{\partial F_{A,z}}{\partial R_{B,z}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{xx}^{AB} & k_{xy}^{AB} & k_{xz}^{AB} \\ k_{yx}^{AB} & k_{yy}^{AB} & k_{yz}^{AB} \\ k_{zx}^{AB} & k_{zy}^{AB} & k_{zz}^{AB} \end{bmatrix} \quad (4.27)$$

Specyficzna forma tej macierzy zmienia się wraz z wyborem układu współrzędnych; jej niezmienny ślad (dywergencja) reprezentuje skumulowaną pochodną $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_B$. Stąd wniosek,

że dywergencje $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_B$ reprezentują istotne udziały w macierzy Hessianu, charakteryzujące oddziaływania międzyatomowe w układzie. Są one zmienne na drodze reakcji, lecz są zachowane przy transformacji układu współrzędnych. Na rys. 4.9 zaprezentowano zmianę śladu macierzy Hessianu w układzie kartezyjskim dla obydwóch badanych reakcji oraz wartość średniej kwadratowej odległości między atomami (RMSD - *Root Mean Square Distance*) w każdym z badanych układów na IRC.

$$\text{RMSD} = \sqrt{\sum_A^{\text{atoms}} \sum_{A < B}^{\text{atoms}} (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)^2} \quad (4.28)$$



Rys. 4.9 Zmiana śladu macierzy Hessianu w dla reakcji $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$ and $\text{HONS} \rightarrow \text{ONSH}$ oraz wartość średniej kwadratowej odległości atomów w układach reagujących (RMSD).

Rysunek 4.9 wskazuje, że istotne zmiany śladu macierzy Hessianu następują w centralnym regionie reakcji wokół TS dla reakcji izomeryzacji (H/ONS). W początkowym i końcowym okresie tej reakcji ($\xi < -1,2$ oraz $\xi > 1,5$) zależność śladu od postępu reakcji ξ jest liniowa, malejąca wraz z oddalaniem od stanu TS w kierunku substratu (RS) lub produktu (PS) z niewielkim nachyleniem w kierunkach kresu reakcji.

Odmienny obraz otrzymano dla reakcji syntezy $\text{HF} + \text{CO}$. Początkowy zakres zmienności liniowej kończy się przy $\xi = -1,5$ następnie wartość śladu osiąga kolejno dwa następujące po sobie lokalne minima, a w części końcowej rośnie stromo, ujawniając istnienie daleko położonego maksimum, jak gdyby przegrupowanie struktury tej reakcji nie zostało zakończone nawet przy wartości $\xi = 3,85$.

Obserwowana zmienność śladu macierzy nie jest skorelowana z punktami ekstremalnych wartości siły reakcji (por. rozdział 2), które dla badanych reakcji mają wartości odpowiednio:

$$\text{H/ONS: } \xi_{\min} = -0,6; \xi_{\max} = 0,6$$

$$\text{HF} + \text{CO: } \xi_{\min} = -0,8; \xi_{\max} = 0,9$$

Dodatkowa niezwykle interesująca właściwość śladu macierzy Hessianu ujawniona na wykresach (rys. 4.9) to niecentralne położenie minimum krzywej dla każdej z dwóch badanych reakcji. Stan przejściowy (TS) który wyznaczony przez maksimum energii całkowitej na ścieżce reakcji nie wydaje się związany ze szczególnym charakterem struktury układu w tym punkcie. Ponieważ całkowity ślad macierzy Hessianu jest sumą udziałów atomowych (równanie 4.25), obserwacja wykresu (rys. 4.9) dla reakcji syntezy pozwala sądzić, że ewolucja pojedynczych wkładów atomowych do śladu ($\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A$) następuje niesynchronicznie, na rozmaitych etapach reakcji. Analiza zmienności wkładów atomowych do śladu macierzy Hessianu jest zatem logiczną wskazówką do dalszego postępowania.

4.4 Siła Hellmana-Feynmana

Równowaga elektronowa w układzie atomów kształtowana jest przez potencjał zewnętrzny jąder $\nu(\mathbf{r})$ oraz jednoznacznie z nim związaną gęstość elektronową $\rho(\mathbf{r})$; energia całkowita układu jest funkcjonalem gęstości $E_M[\rho(\mathbf{r})]$. Pochodna energii układu po przemieszczeniu jednego jądra w układzie wyraża wartość siły działającej na to jądro:

$$\mathbf{F}_{A \in M} \equiv -\nabla_A E_M \quad (4.29)$$

Siła ta jest wynikiem dwojakich oddziaływań: odpychania jąder $\mathbf{F}_A^{nn}$ oraz $\mathbf{F}_A^{el}$ - oddziaływania przyciągającego gazu elektronowego i jądra A :

$$\mathbf{F}_A = \mathbf{F}_A^{nn} + \mathbf{F}_A^{el} \quad (4.30)$$

Siła odpychania jednego jądra przez inne jądra wyraża się jako:

$$\mathbf{F}_A^{nn} \equiv -\nabla_A E^{nn} \quad (4.31)$$

Oddziaływania przyciągające układu elektronów na jądro wyraża się przez funkcję gęstości elektronowej:³¹

$$\mathbf{F}_A^{el} = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.32)$$

$\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})$ jest polem elektrycznym generowanym przez jądro A w punkcie $\mathbf{r}$:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) = -Z_A \frac{(\mathbf{R}_A - \mathbf{r})}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|^3} \quad (4.33)$$

Siła wyrażona równaniem 4.32 jest funkcjonalem gęstości elektronowej i znana jest pod nazwą siły Hellmanna-Feynmana (H-F). Ponieważ gęstość elektronowa jest jednoznacznie określona przez potencjał zewnętrzny w układzie $\nu(\mathbf{r})$, siła H-F działająca na jądro jednoznacznie

identyfikuje atom A w cząsteczce M . Co więcej, wartość całki w r. 4.32 określona jest w przeważającym stopniu przez gęstość elektronową wokół wybranego jądra w obszarze, gdzie jego pole elektryczne jest znaczące (r. 4.33). Każda zmiana położenia jąder w układzie wywołuje zmianę funkcji gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ poprzez zmianę potencjału zewnętrznego $u(\mathbf{r})$, wywołuje zatem stosowną modyfikację funkcji H-F na każdym z atomów układu. Siła Hellmanna-Feynmana na atomach może być ważnym źródłem informacji o zmianie gęstości elektronowej wokół nich, gdy konfiguracja jąder ulega ewolucji na ścieżce reakcji.

4.5 Właściwości dywergencji sił odpychania międzyjądrowego

Podobnie jak dla stałej siłowej reakcji, poszukujemy podziału dywergencji $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A$ oraz $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_B$ na część elektronową i jądrową. Udział jądrowy obliczamy na podstawie r. 4.4. Odpowiednie zastosowanie wzorów 4.16 i 4.18 dla $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A^{nn}$ oraz wzorów 4.17 i 4.19 dla $\nabla_B \cdot \mathbf{F}_A^{nn}$ prowadzi do następujących wyników.

$$\begin{aligned}
 \nabla_A \cdot \mathbf{F}_A^{nn} &= \\
 &= \frac{\partial}{\partial X_A} \left[- \sum_{B \neq A}^N (X_A - X_B) \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \right] + \frac{\partial}{\partial Y_A} \left[- \sum_{B \neq A}^N (Y_A - Y_B) \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \right] + \frac{\partial}{\partial Z_A} \left[- \sum_{B \neq A}^N (Z_A - Z_B) \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \right] = \\
 &= - \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + 3 \sum_{B \neq A}^N (X_A - X_B)^2 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} - \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + \\
 &+ 3 \sum_{B \neq A}^N (Y_A - Y_B)^2 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} - \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + 3 \sum_{B \neq A}^N (Z_A - Z_B)^2 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} = \\
 &= -3 \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + 3 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} \left[(X_A - X_B)^2 + (Y_A - Y_B)^2 + (Z_A - Z_B)^2 \right] = \\
 &= 3 \sum_{B \neq A}^N \left[- \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} (R_{AB})^2 \right] = 0
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

$$\begin{aligned}
\nabla_{B \neq A} \cdot \mathbf{F}_A^{\text{nn}} &= \\
&= \frac{\partial}{\partial X_A} \left[- \sum_{B \neq A}^N (X_A - X_B) \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \right] + \frac{\partial}{\partial Y_A} \left[- \sum_{B \neq A}^N (Y_A - Y_B) \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \right] + \frac{\partial}{\partial Z_A} \left[- \sum_{B \neq A}^N (Z_A - Z_B) \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} \right] = \\
&= - \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + 3 \sum_{B \neq A}^N (X_A - X_B)^2 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} - \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + \\
&+ 3 \sum_{B \neq A}^N (Y_A - Y_B)^2 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} - \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + 3 \sum_{B \neq A}^N (Z_A - Z_B)^2 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} = \\
&= -3 \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + 3 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} \left[(X_A - X_B)^2 + (Y_A - Y_B)^2 + (Z_A - Z_B)^2 \right] = \\
&= 3 \sum_{B \neq A}^N \left[- \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} (R_{AB})^2 \right] = 0
\end{aligned} \tag{4.35}$$

Otrzymane wyniki są zgodne z twierdzeniem Laplace'a w elektrodynamice. Z punktu widzenia obliczeń na ścieżce reakcji, równania 4.34 oraz 4.35 dostarczają ważnej wskazówki: poprzez obliczanie skumulowanych pochodnych sił na atomach po przemieszczeniu jąder jako dywergencji, usuwamy udziały jądrowe, a uzyskana wielkość dostarcza miary zmiennych oddziaływań elektronowych w układzie. Równania 4.34 oraz 4.35 stanowią dowód, że obserwowana zmienność śladu macierzy Hessianu (rys. 4.9) reprezentuje wyłącznie zmienność udziałów elektronowych.

4.6 Wnioski praktyczne

Elementem charakteryzującym wkład pojedynczego atomu w cząsteczkę do jej energii elektronowej są atomowe $(\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A)$ i międzyatomowe $(\nabla_B \cdot \mathbf{F}_A)$ dywergencje wektorów sił na atomach. Wielkości te są łatwo wyliczalne przez sumowanie elementów Hessianu (równanie 4.25 i 4.26). Najważniejszą ich właściwością jest całkowity brak przyczynków międzyjądrowych do ich wartości, reprezentują wyłącznie udziały energii elektronowej, dostarczając zatem ważnej praktycznej miary zmian oddziaływań w cząsteczce zmieniającej swój kształt na drodze reakcji.

Niezienniki typu $\nabla_B \cdot \mathbf{F}_A$ tworzą macierz połączeń DFT: $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$ ($n \times n$, n jest liczbą atomów). Elementy tej macierzy są niezmiennie w odniesieniu do obrotów lub przesunięć układu współrzędnych. Aby podkreślić ich rozróżnienie od elementów Hessianu, nazwano je skumulowanymi stałymi siłowymi.

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} = \begin{bmatrix} \nabla_A \cdot \mathbf{F}_A & \nabla_A \cdot \mathbf{F}_B & \dots & \nabla_A \cdot \mathbf{F}_N \\ \nabla_B \cdot \mathbf{F}_A & \nabla_B \cdot \mathbf{F}_B & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nabla_N \cdot \mathbf{F}_A & \dots & \dots & \nabla_N \cdot \mathbf{F}_N \end{bmatrix} \quad (4.36)$$

Elementy macierzy $\mathbf{C}$ charakteryzują konkretny atom w cząsteczce (elementy diagonalne) oraz zawierają pełne informacje na temat natury międzyatomowego kontaktu (elementy pozadiagonalne) niezależnie od tego, czy pomiędzy atomami istnieje formalne wiązanie czy też zaledwie kontakt przez przestrzeń. Z punktu widzenia roli oddziaływań chemicznych, właściwość ta ma poważne znaczenie, pozwala bowiem oczekiwać, że w elementach międzyatomowych macierzy $\mathbf{C}$ ujawnią się subtelności sposobu wiązania atomów, np. delokalizacja, sprzężenia π -elektronowe, wiązania wodorowe i in.

Ważna właściwość macierzy $\mathbf{C}$ wynika ze sposobu jej obliczania dla układu w stanie równowagi elektronowej przy zadanym układzie jąder. Całkowita siła działająca na jądro w stanie równowagi elektronowej jest zerowa:

$$\sum_B (\mathbf{F}_B^{el} + \mathbf{F}_B^{nm}) = 0 \quad (4.37)$$

Ponieważ dywergencja sił jądrowych jest zerowa, również suma dywergencji sił elektronowych musi być zerowa:

$$\sum_B \nabla_B \cdot \mathbf{F}_A^{el} = 0 \quad (4.38)$$

Stąd ważny wniosek, że suma wierszy (lub kolumn) w macierzy połączeń $\mathbf{C}$ jest zerowa, czyli:

$$\left[\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A^{el} \right]_N = - \sum_B^{atoms} \left[\nabla_A \cdot \mathbf{F}_{B \neq A}^{el} \right]_N \quad (4.39)$$

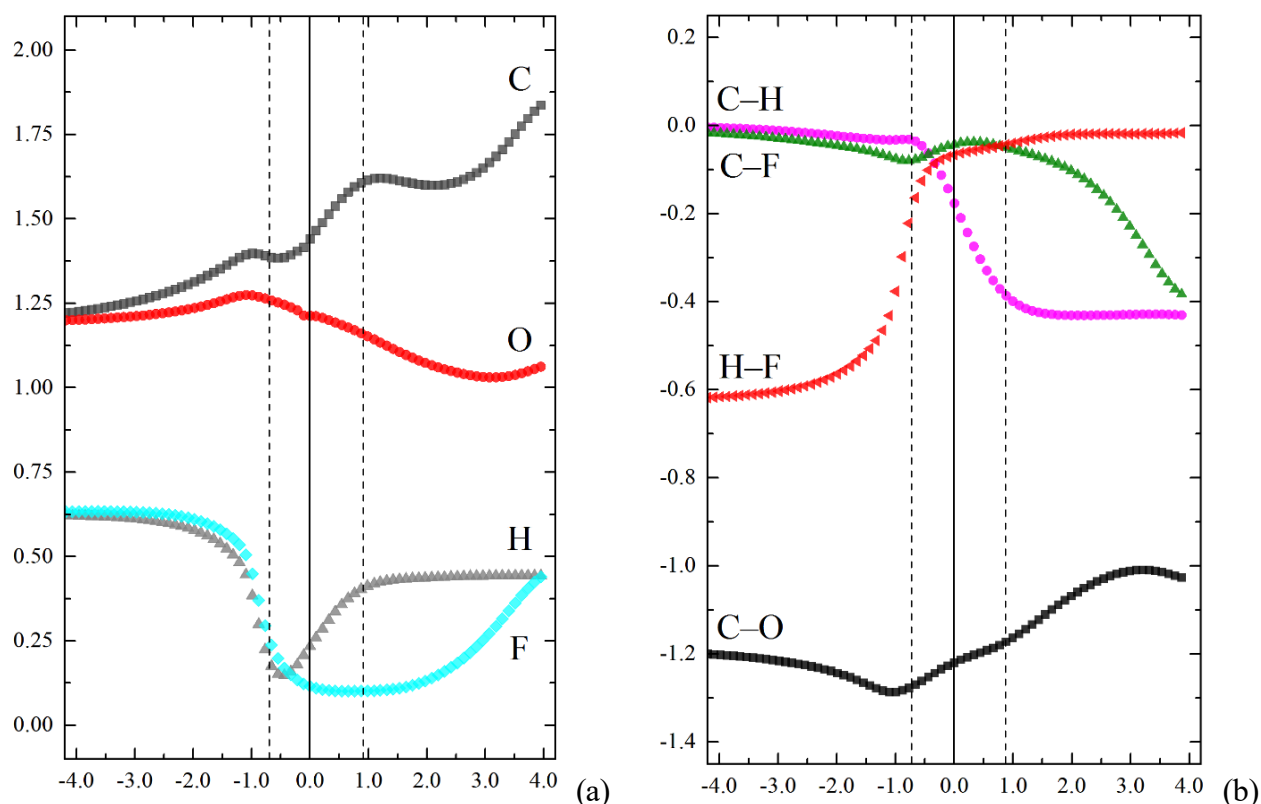
Stworzenie schematu obliczeniowego – zaimplementowanie wzorów opisujących zmienność elementów macierzy $\mathbf{C}$ na ścieżce reakcji jest podstawowym wynikiem niniejszej pracy; wyniki obliczeń zaprezentowano w kolejnym rozdziale.

5. WIDMO PODATNOŚCI REAKCJI DLA WIĄZAŃ I ATOMÓW

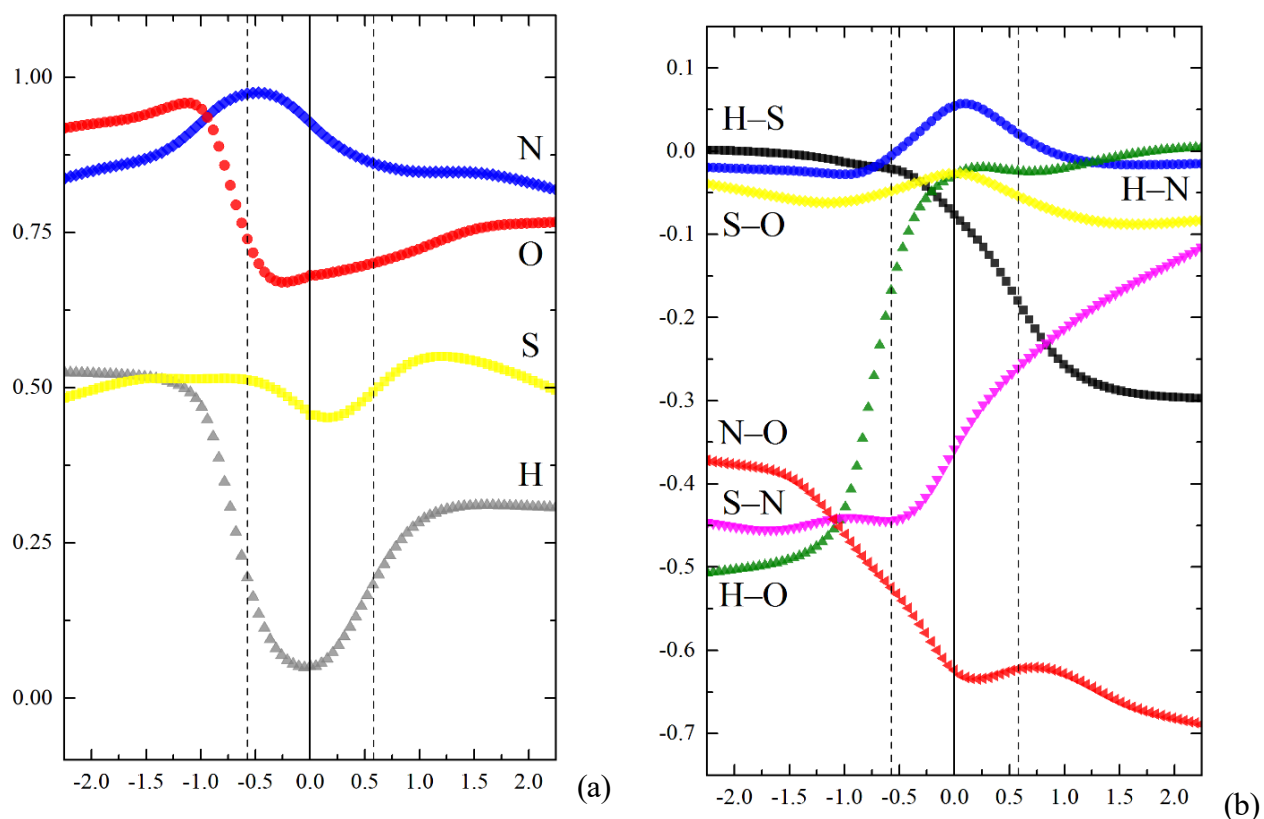
W tym rozdziale zaprezentowano wyniki obliczeń elementów macierzy połączeń oraz ich pochodnych po postępie reakcji ξ . Przedstawiono także zarys analizy teoretycznej tych wyników.

5.1 Elementy macierzy połączeń DFT

Zmienność elementów macierzy połączeń C (*DFT connectivity matrix*, równanie 4.36) pokazano na rysunkach 5.1 oraz 5.2. W regionie reakcji wyznaczonym przez punkty ekstremalnej siły reakcji następują istotne zmiany wartości elementów macierzy połączeń, lecz wybrane atomy i wiązania (C, F oraz C-F na rys. 5.1 oraz O, N, S oraz N-S na rys. 5.2) wykazują znaczącą zmienność także poza tym rejonem.



Rys. 5.1 Elementy macierzy połączeń (a.u.) dla atomów (a) i wiązań (b) w reakcji (I): $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$. Linie przerywane ograniczają region reakcji wg definicji Toro-Labbe i in.²² wyznaczone przez wartości $dF_{\xi}/d\xi = 0$.



Rys. 5.2 Elementy macierzy połączeń (a.u.) dla atomów (a) i wiązań (b) w reakcji (II): HONS→ONSH. Linie przerywane ograniczają „region reakcji” wg definicji Toro-Labbe i in.⁴² wyznaczany przez wartości $dF_\xi/d\xi = 0$.

5.2 Widma podatności reakcji

Obserwacja zmienności elementów macierzy połączeń DFT dostarcza ważnego materiału do opisu przebiegu reakcji, której istota polega na przepływie elektronów, czyli zmianie gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ towarzyszącej zmianie odległości między atomami w układzie. Ponieważ zmienność funkcji najlepiej charakteryzowana jest przez jej pochodną, wykonano obliczenia następujących pochodnych:

$$a_\xi^{AB} \equiv -\frac{d}{d\xi}(\nabla_{B \neq A} \cdot \mathbf{F}_A) \quad \text{podatność (fragility) dla wiązania} \quad (5.1)$$

$$a_\xi^{AA} \equiv \frac{d}{d\xi} \nabla_A \cdot \mathbf{F}_A \quad \text{podatność (fragility) dla atomu} \quad (5.2)$$

Znak (-) w równaniu (5.1) przyjęto arbitralnie, aby zapewnić porównywalność wartości

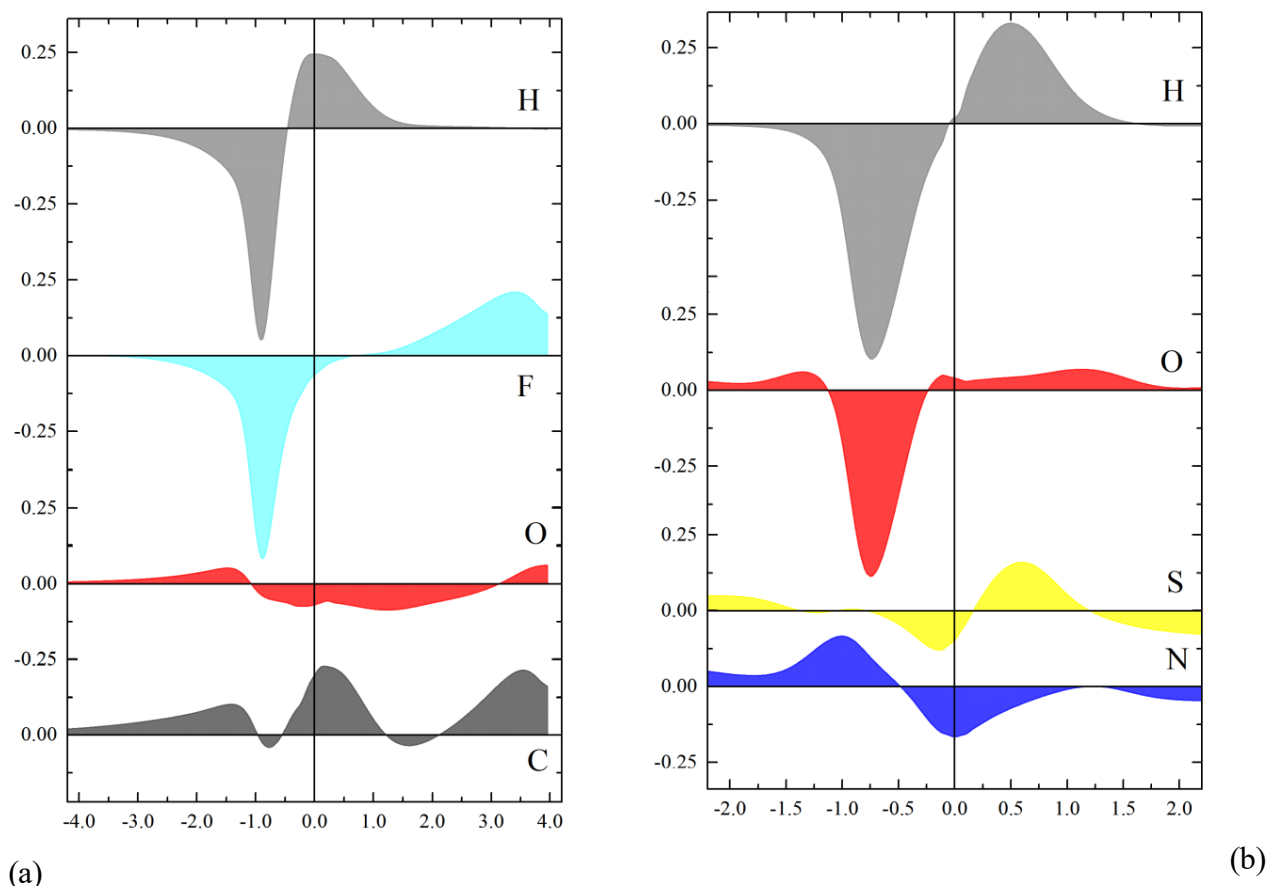
a_ξ^{AB} oraz a_ξ^{AA} , spełniających zależność:

$$a_\xi^{AA} = \sum_{B \neq A} a_\xi^{AB} \quad (5.3)$$

Z kolei suma podatności atomowych dostarcza wartości charakterystycznej dla całej reakcji:

$$a_{\xi} = \sum_A a_{\xi}^{AA} = \sum_A \frac{d}{d\xi} (\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A) = \frac{d}{d\xi} \text{Tr} \mathbf{C} \quad \text{podatność (fragility) reakcji} \quad (5.4)$$

Wartości a_{ξ}^{AB} , a_{ξ}^{AA} oraz a_{ξ} są zmienne na ścieżce reakcji. Profil zmienności a_{ξ}^{AA} przypomina kształt widma charakteryzującego atomy, stąd zaproponowana nazwa tych wykresów.



Rys. 5.3. Widma podatności reakcji dla atomów (a_{ξ}^{AA}) w reakcjach:

(a) HF+CO->HCOF;

(b) HONS->ONSH.

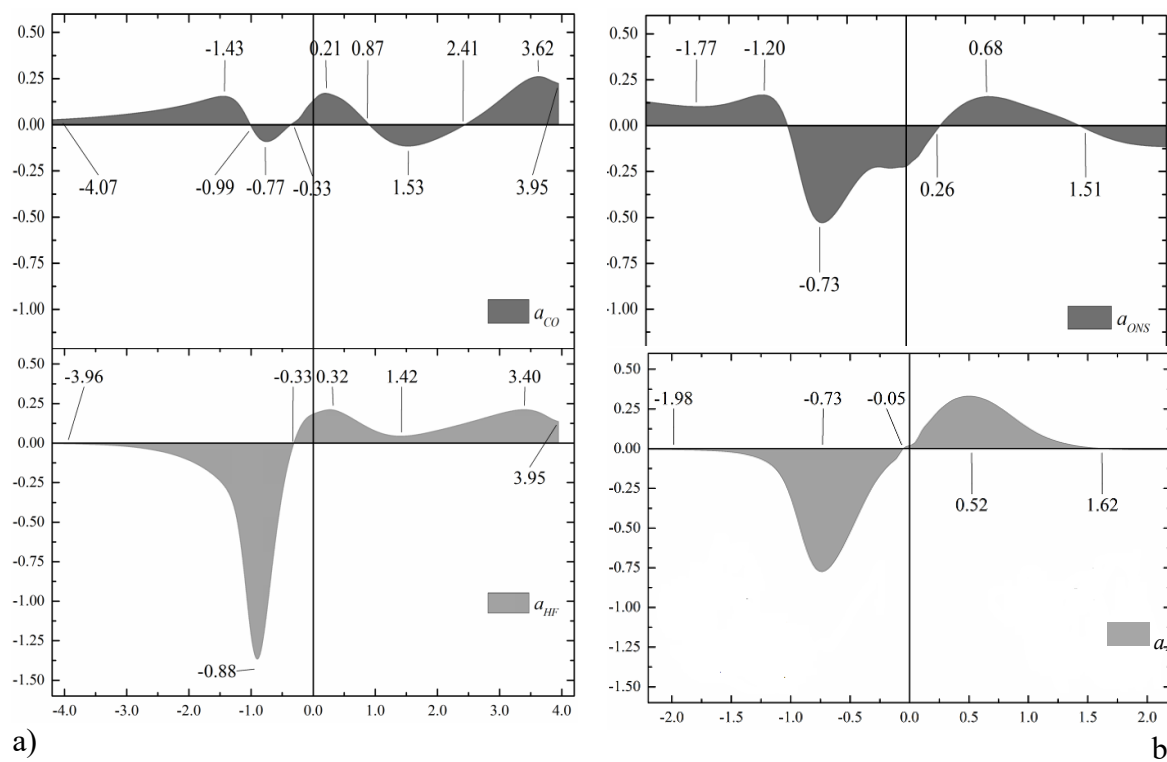
Na rys. 5.3 pokazano widma podatności reakcji. Dla reakcji a) widać pękanie wiązania H-F jako dwa wyraźne ujemne piki dla atomu H oraz F. Następnie tworzenie wiązania H-C ujawnia się jako dwa dodatnie piki dla atomu H oraz C. Na koniec dwa dodatnie piki F i C to obraz tworzenia wiązania F-C. Dla reakcji b) widać wyraźnie ujemne piki dla atomów H i O jako pękania wiązania H-O oraz następnie tworzenie wiązania H-S jako dwa dodatnie piki dla atomów H oraz S.

Na rys. 5.4 pokazano odpowiednie widma podatności dla grup atomów, obliczanych jako pochodna sumy elementów macierzy połączeń atomów tworzących grupę:

$$a_{\xi}^G = \sum_{A \in G} a_{\xi}^{AA} \quad (5.5)$$

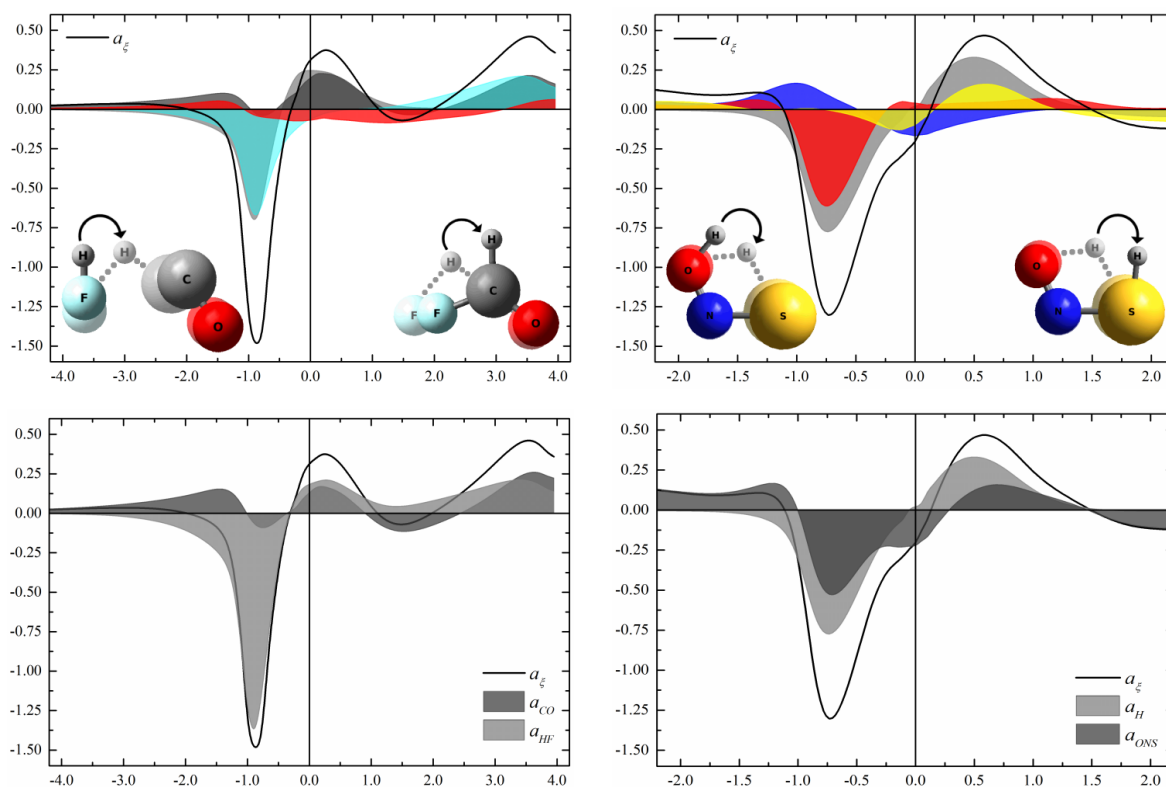
Obraz dla reakcji a) odpowiada sumie dla poszczególnych grup atomów HF, gdzie dla $\xi = -0,88$ następuje pęknięcie wiązania H-F oraz dla $\xi = 0,32$ i dla $\xi = 3,40$ tworzenie wiązań H-C oraz F-C. Grupa CO ma trzy maksima oraz dwa minima.

Obraz dla reakcji b) to wyraźnie pęknięcie wiązania H dla $\xi = -0,73$ i grupy ONS w tym dla identycznego ξ . Następnie tworzenie wiązania H dla $\xi = 0,52$ oraz grupy ONS dla $\xi = 0,68$.



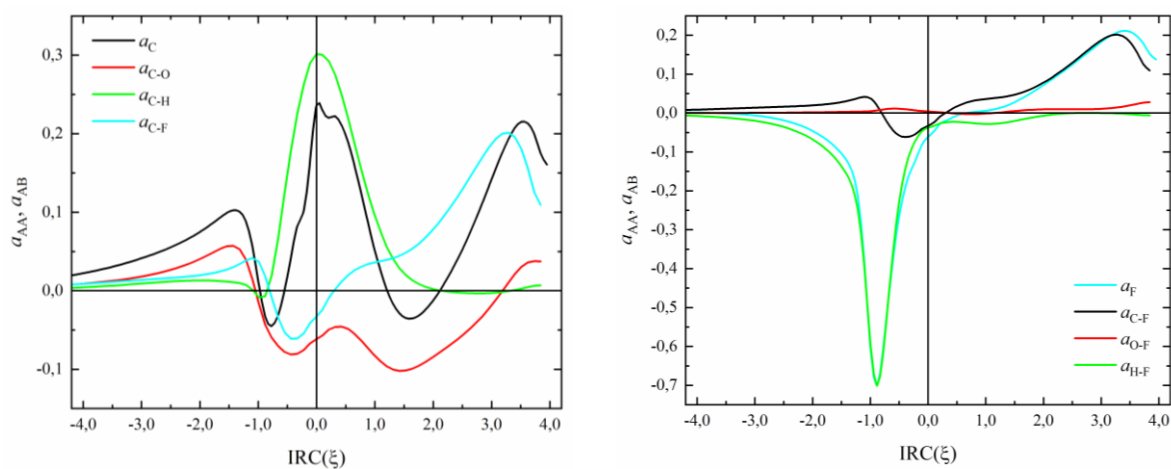
Rys. 5.4 Widma podatności reakcji dla charakterystycznych grup atomów w badanych reakcjach: a) HF/CO; b) H/ONS. Na rysunku zaznaczono wartości ξ dla eksteremalnych wartości a_{ξ}^G .

Wzajemne relacje pomiędzy widmami podatności reakcji dla atomów oraz grup oraz sumaryczną podatnością reakcji pokazano na rys. 5.5.



Rys. 5.5 Rozkład pochodnej a_ξ dla reakcji (r. 5.4, linia ciągła) na udziały atomowe (r. 5.3, w kolorach, powyżej) oraz udziały grupowe (r. 5.5, cieniowane, poniżej).

Inny typ rozkładu podatności reakcji zaprezentowano na rys. 5.6 oraz 5.7, odpowiednio dla obydwu reakcji. Pokazano rozkład podatność reakcji dla wybranych atomów na udziały pochodzące od wiązań tego atomu. Wykresy pokazują, że zastosowana metoda jest wyjątkowym źródłem informacji o ewolucji zarówno samych atomów, jak i ich wiązań, w czasie przebiegu reakcji wzdłuż zadanej ścieżki IRC.



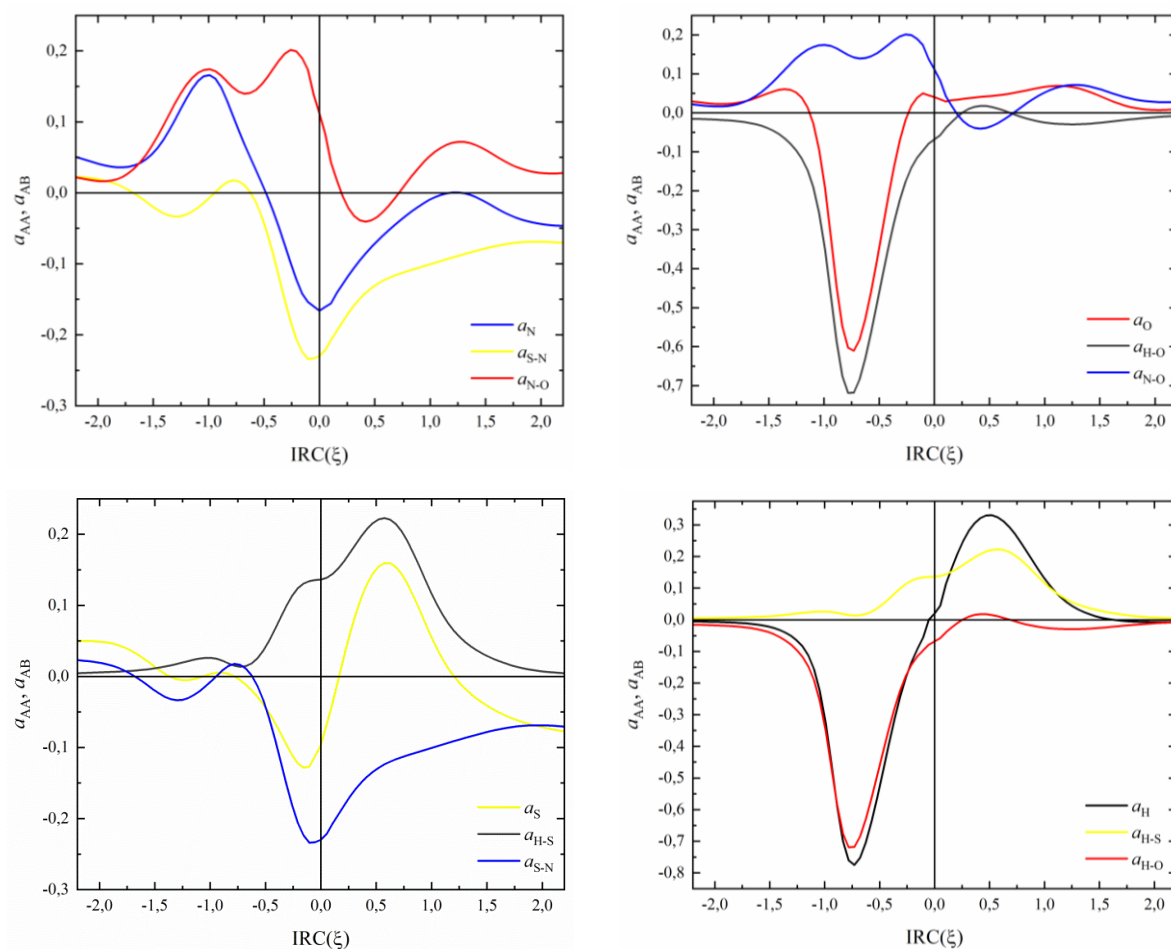
a)

b)

Rys. 5.6 Rozkład podatności reakcji dla atomów a_A na udziały pochodzące od wiązań tego atomu a_{AB} . Reakcja (I): a) atom C oraz b) atom F.

Rys. 5.6 dostarcza przejrzystego obrazu dla reakcji syntezy. Pierwszym efektem kontaktu atomu H z cząsteczką CO jest wzmocnienie wiązania CO ($\xi \cong -1,5$), kolejnym jest tworzenie wiązania H-F ($\xi \cong -1$), które poprzedza formację wiązania H-C ($\xi \cong 0$). W drugim etapie procesu najpierw rozluźnieniu ulega wiązanie C-O ($\xi \cong 1,5$) a dopiero w ostatniej fazie powstaje wiązanie F-C ($\xi \cong 3,5$).

Rys 5.7 dostarcza analogicznych informacji o reakcji wymiany (II). Jej pierwszym etapem jest wyraźnie wzmocnienie wiązania N-O ($\xi \cong -1$), jako bezpośredni skutek pierwszego etapu zrywania wiązania H-O ($\xi \cong -0,75$). Drugi etap to znaczące osłabienie wiązania S-N ($\xi \cong 0,1$), etap trzeci to tworzenie wiązania H-S ($\xi \cong 1$), po którym następuje umocnienie wiązania N-O ($\xi \cong 1,2$). Końcowa akomodacja atomu S w nowym otoczeniu nie zostaje zakończona nawet dla ($\xi \cong 2$). Formalny stan przejściowy reakcji (TS dla $\xi = 0$) nie stanowi szczególnego miejsca na ścieżce reakcji, a proponowane w licznych pracach grupy chilijskiej granice „obszaru reakcyjnego” (por. Rozdział 2) nie są zauważalne na wykresach „*fragility spectra*”.



Rys. 5.7 Rozkład pochodnej a_{ξ} dla atomów na udziały pochodzące od wiązań tego atomu: atomy N, O, S oraz H w reakcji (II).

5.3 Analiza teoretyczna widm podatności reakcji

Część elektronowa siły działającej na atom (siła Hellmana-Feynmana) pozostaje w bezpośredniej zależności od funkcji gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ jako:

$$\mathbf{F}_A^{el} = \int \rho(\mathbf{r}) \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.6)$$

$\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})$ jest wektorem natężenia pola elektrycznego pochodzącego od jądra atomu A i wyraża się jako:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) = -\nabla_A v(\mathbf{r}) = -Z_A \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \quad (5.7)$$

Wynika stąd, że $\nabla_{B \neq A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) = 0$ (por. ref. ¹³). Obliczając dywergencję wektora siły H-F (r. 5.6) otrzymujemy zatem:

$$\nabla_{B \neq A} \cdot \mathbf{F}_A = \int \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{B \neq A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.8)$$

Wartość dywergencji $\nabla_{B \neq A} \cdot \mathbf{F}_A$ jest miarą zmian gęstości elektronowej wokół atomu A , wskutek przesunięcia jądra B . Gradient funkcji gęstości elektronowej liczony po przemieszczeniu wybranego jądra B wyraża się w prosty sposób:¹³

$$\nabla_{B \neq A} \rho(\mathbf{r}) = -\int \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \boldsymbol{\varepsilon}_B(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5.9)$$

$\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ jest liniową funkcją odpowiedzi, w konceptualnej teorii DFT obliczaną jako:

$$\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \quad (5.10)$$

Na podstawie równań 5.8 oraz 5.9 otrzymujemy proste sformułowanie dla niediagonalnego elementu macierzy połączeń (r. 4.36).

$$\nabla_B \cdot \mathbf{F}_A = -\int \int \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}') \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5.11)$$

Aby rozpoznać istotne znaczenie ukryte w równaniu 5.11 trzeba skorzystać przybliżeń wykorzystywanych w konceptualnej teorii DFT (por. rozdział 1.4):

$$s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cong s(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{por. ref. }^{114}) \quad (5.12)$$

$$s(\mathbf{r}) = S f(\mathbf{r}) \cong (S / N) \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{por. ref. }^{59}) \quad (5.13)$$

$s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ jest rdzeniem miękkości (*softness kernel*), $s(\mathbf{r})$ lokalną miękkością, $f(\mathbf{r})$ funkcją Fukui. Związek tych wielkości z liniową funkcją odpowiedzi jest zadany równaniem Parra-Berkowitza:⁸⁵

$$\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + s(\mathbf{r})f(\mathbf{r}') \quad (5.14)$$

Zastosowanie równania 5.14 oraz przybliżeń danych równaniami 5.12 i 5.13 prowadzi do następującego przybliżonego wyrażenia na element pozadiagonalny macierzy połączeń:

$$\nabla_B \cdot \mathbf{F}_A \propto \frac{S}{N} \int \rho(\mathbf{r}) \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.15)$$

W powyższym wyrażeniu zaniedbano niewielki addytywny człon słabo zmienny na ścieżce reakcji. Amplituda widma podatności reakcji dla wiązania $A-B$ w cząsteczce a_{ξ}^{AB} wyraża się w tym przybliżeniu jako pochodna:

$$a_{\xi}^{AB} \propto \frac{d}{d\xi} (\nabla_B \cdot \mathbf{F}_A) \cong \frac{S}{N} \int \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\xi} \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.16)$$

gdzie ξ jest parametrem reprezentującym przebieg reakcji chemicznej. Pochodne pola elektrycznego po postępie reakcji znikają (r. 5.7), jak dowiedziono w materiale uzupełniającym do pracy 13. Otrzymany wynik pokazuje, że zasadniczym czynnikiem powodującym zmianę amplitudy widma podatności reakcji dla wiązania (a_{ξ}^{AB}) jest zmiana wartości pochodnej gęstości elektronowej $d\rho(\mathbf{r})/d\xi$. Jest to czynnik ściśle lokalny, ponieważ zawiera zintegrowany efekt zmiennej gęstości jednocześnie wokół określonych jąder. Obszar cząsteczki, w którym gęstość elektronowa zmienia się słabo, nie wnosi wkładu do całki (r. 5.16).

Niezwykle interesującym czynnikiem w wyrażeniu 5.16 jest iloczyn skalarny wektorów natężenia pól elektrycznych pochodzących od atomów A oraz B w tym samym punkcie, w którym obserwowana jest zmienność funkcji gęstości elektronowej $d\rho(\mathbf{r})$. Znaczny wkład do całki w równaniu 5.16 pochodzi tylko z regionów, w których zarówno pochodna $d\rho(\mathbf{r})/d\xi$, jak i wartości iloczynu skalarnego natężeń pól elektrycznych $[\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_B(\mathbf{r})]$ są znaczące. Wartość iloczynu skalarnego jest największa dla wektorów o kierunkach równoległych, tzn. dla punktów leżących w pobliżu prostej łączącej jądra A i B, natomiast wartości natężenia każdego z wektorów $\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})$ oraz $\boldsymbol{\varepsilon}_B(\mathbf{r})$ (długości wektorów) są jednocześnie największe na odcinku pomiędzy punktami A i B (ich iloczyn skalarny jest w tym obszarze ujemny). Zatem największe przyczynki do iloczynu $(d\rho(\mathbf{r})/d\xi)[\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_B(\mathbf{r})]$ pod całką w r. 5.16 pochodzą z obszaru

między atomami. Tak jest w przypadku wiązań chemicznych, które powstają lub pękają; przynosi to znaczące zmiany gęstości elektronowej w regionach, w których pole elektryczne atomów zachowuje znaczną wartość.

Ważną cechą powyższej analizy jest to, że dostarcza narzędzia do opisanie wpływu reakcji chemicznej (przemieszczenia jąder) na gęstość elektronów wokół atomów, bez wstępnego określenia jego zakresu za pomocą dowolnego z dostępnych arbitralnych algorytmów analizy populacji. Rozpoznanie efektów wprowadzanych przez obszary wiążące wokół atomu (jego wiązań) jest możliwe przy użyciu nediagonalnych elementów w macierzy połączeń. Sumaryczny efekt tych zmian dla wybranego atomu jest obserwowany poprzez zmienność elementów diagonalnych.

6. METODY OBLICZENIOWE

Mój wkład w rozwój metody widm podatności Reaction Fragility polegał na stworzeniu schematu obliczeniowego pozwalającego w sposób automatyczny i kompletny wyznaczać numerycznie wielkości dla omówionych poprzednio podatności Reaction Fragility oraz na przebadaniu numerycznym szeregu konkretnych reakcji.

W obliczeniach kwantowo-chemicznych układ reagujący traktowany jest jako supercząsteczka. W ujęciu teorii indeksów reaktywności (cDFT), odpowiada to opisowi w układzie zamkniętym ($N=\text{const.}$) lub zespołowi kanonicznemu w reprezentacji współrzędnych jądrowych: $E[N, \{R_i\}]$.

Obliczenia profili energii wykonano metodą MP2 (Møller-Plesset level 2) przy użyciu bazy danych 6-311++G(3df,3pd). Zastosowano program Gaussian 09 wersja D. Metoda daje możliwość uzyskania analitycznych drugich pochodnych energii. Procedura obliczania stałych siłowych w każdym punkcie stacjonarnym na ścieżce reakcji jest raczej nietypowa, ale w naszej procedurze niezbędna. W związku z tym, w celu prawidłowej identyfikacji drukowania poszczególnych elementów macierzy Hessianu energii wykonałem testowe obliczenia stałych siłowych k^{nn} dla szkieletu cząsteczki pozbawionego elektronów ($N=0$). Zgodność uzyskanych wyników numerycznych z wartościami analitycznie wyznaczonymi ze wzorów 4.16-4.19 dała możliwość automatycznego odczytywania stałych siłowych z pliku wynikowego. Uzyskano punkty TS dla każdej z obliczonych ścieżek (I) oraz (II). Obliczono częstości drgań celem potwierdzenia siodła pierwszego rzędu. Wykonano po dwie ścieżki w obliczeniach IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) startując z punktów TS. Otrzymano 87 struktur dla reakcji (I) z krokiem 0,10 oraz 98 struktur dla reakcji (II) z krokiem 0,50 współrzędnej IRC określona jako ξ . Dla każdej z uzyskanych struktur obliczono ponownie energię, siły H-F (Hellmanna-Feynmana) oraz macierze Hessianu kartezjańskiego, służące do obliczenia elementów macierzy połączeń ($\underline{\underline{C}}$, r. 4.36). Ponadto obliczano: ładunki wg trzech modeli populacyjnych: Mulliken (MUL), Hirschfeld (HIR) oraz *Natural Orbital Population Analysis* (NPA) oraz indeksy Wiberga.

Celem otwierania szerszego dostępu do obliczania widm podatności reakcji w środowisku chemików, autor niniejszej pracy opracował dedykowane narzędzie obliczeniowe pod nazwą

„*RF Spectrum*”. Na wejściu do programu wymagane są obliczenia wykonane programem Gaussian. Na wyjściu otrzymujemy odpowiednie współczynniki dla całej ścieżki reakcji w formie tekstowej CSV. Można je zwizualizować w dowolnym programie do wykresów. Kluczowe możliwości programu to: obliczanie śladu macierzy ($\underline{\underline{C}}$) na ścieżce reakcji, obliczenie sił i stałych siłowych atomowych na ścieżce reakcji oraz widm atomowych podatności w reakcji oraz widm podatności wiązań (*Reaction Fragility Spectra*). Program jest napisany z języku skryptowym Python z udostępnionym kodem źródłowym

(<https://github.com/MateuszJedrzejewski2/RF Spectrum>).

Program umożliwia łatwą analizę działania oraz możliwość jego rozbudowy i dopisywania nowych funkcjonalności przez każdego zainteresowanego. Program *RF Spectrum* jest konkurencyjny względem istniejących narzędzi do analizy ścieżki reakcji, które nie zyskały dotąd większej popularności.:

a) Kudi (<https://github.com/stvogt/kudi>)

Kudi to narzędzie, które umożliwia ekstrakcję istotnych chemicznie danych na ścieżce reakcji chemicznej takich jak siły reakcji i stałe siłowe; może być używany w połączeniu z Orca 4.0 i Gaussian 09.

b) pyREX (<https://github.com/derricottgroup/pyrex>)

pyREX (Python Reaction Energy eXtension) to darmowa implementacja technik analizy współrzędnych reakcji, która współpracuje z oprogramowaniem chemii kwantowej PSI4 ab-initio. Ten program powstał w grupie badawczej prof. Derricotte w Morehouse College w Atlancie w stanie Georgia. Aktualnie kluczowe funkcje obejmują: obliczanie energii SCF wzdłuż współrzędnej reakcji, analiza siły reakcji, analiza Reaction Electronic Flux (REF), a także analizę Symmetry Adapted Perturbation Theory Decomposition.^{117,118} pyREX jest pierwszym programem poza środowiskiem wrocławskim, w którym zastosowano także praktycznie metodę obserwacji numerycznej „*Reaction Fragility Spectra*”.¹¹⁹

7. PODSUMOWANIE

Zadania podjęte do wykonania w niniejszej pracy miały na celu wypracowanie praktycznego sposobu wyznaczania mechanizmów reakcji korzystając z teoretycznych dokonań opisu ewolucji zachowania pojedynczych atomów w układzie reagującym, gdy układ podlega on zmianie jako całość na ścieżce reakcji. Istniejące i powszechnie dostępne metody rutynowego obliczania struktury stanu przejściowego oraz przebiegu ścieżki reakcji (IRC) pozwalają na szerokie zastosowanie tego typu obliczeń kwantowo-chemicznych także w rozwiązywaniu zagadnień chemicznych, jednak możliwość ich wykorzystania uzależniona jest od rozpoznania informacji chemicznej osiągalnej na tej drodze.

Punktem wyjściowym badań były koncepcje Ordona i Tachibany wyznaczania ewolucji reaktywności supercząsteczki na trajektorii IRC. Pierwszym rozszerzeniem tych idei było przedstawienie siły reakcji i stałej siłowej reakcji w rozdzielczości atomowej. Przypisanie wkładów atomowych sile reakcji pozwoliło na wskazanie atomów, które pokonują najdłuższy dystans podczas przemiany chemicznej, jednak nie pozwoliło na zidentyfikowanie towarzyszących jej zmian gęstości elektronowej. Również rozszerzenie metody na drugą pochodną po liczbie postępu reakcji ξ (stałą siłową reakcji) nie przyniosło oczekiwanego efektu. Interesujące wyniki uzyskane na tej drodze ograniczone były wyłącznie do wielkości globalnych, tj. charakteryzujących supercząsteczkę jako całość; ten punkt widzenia jest mało użyteczny dla analizy strukturalnej w chemii.

Najważniejszym elementem tej pracy jest numeryczne zaimplementowanie koncepcji podatności reakcyjnej atomów i wiązań (*Reaction Fragility*)¹ Ten schemat obliczeniowy pozwala na śledzenie mechanizmu reakcji chemicznej, czyli sekwencji zrywania i tworzenia się wiązań na trajektorii IRC, podając dodatkowo wartość współrzędnej reakcji, dla której zachodzi określona przemiana. Przedstawienia widma podatności reakcji w rozdzielczości atomowej i w rozdzielczości wiązań są jednoznaczne, gdyż wynikają z definicji siły Hellmanna–Feynmana.

Drugim logicznym krokiem było rozpoznanie własności macierzy połączeń DFT, czyli macierzy kwadratowej o wymiarze n (liczba atomów w układzie), której wyrazami są dywergencje sił H-F działających na jądra, z definicji zależne wprost od funkcji gęstości

elektronowej. Dywergencje te jako iloczyny skalarne, są niezależne od transformacji układu współrzędnych (przesunięcie lub obrót); dzięki temu ewolucja elementów zawartych w macierzy gęstości na ścieżce reakcji niesie wprost informacje o następujących na kolejnym kroku reakcji zmianach gęstości elektronowej wokół każdego atomu.

Macierz połączeń (DFT *connectivity matrix*) okazała się kluczową dla rezultatów pracy. Sformułowania drugich pochodnych energii względem przemieszczeń atomowych (skumulowanych stałych siłowych) jako dywergencji sił Hellmanna-Feynmana przyniosło znaczące konsekwencje: dywergencje charakteryzują atomy oraz ich kontakty oraz nie zawierają składnika energii odpychania jądrowego. Całkowity ślad Hessianu jest teraz rozłożony na czyste wkłady atomowe (C_{AA}), co jest alternatywą dla metody Wilsona, polegającej na analizie drgań normalnych.^{120,121} Ta różnica jest korzystna dla monitorowania systemu, w którym zachodzi reakcja. Zmienne wkłady atomowe do macierzy połączeń DFT odzwierciedlają wzmocnienie lub rozluźnienie rzeczywistych wiązań w reakcji w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera.

Obserwacja diagonalnych wyrazów macierzy połączeń pokazuje obszary ich zmienności dla reagentów i produktów w wyraźnie rozgraniczonych zakresach ξ . Aby uwydatnić efekt zmienności wyrazów macierzy gęstości sformułowano propozycję widma podatności reakcji (*Reaction Fragility Spectrum*), tj. obserwacji pochodnej tych wyrazów. Poszczególne pasma (piki) na takich wykresach ujawniają aktywność poszczególnych atomów uczestniczących w zmianach gęstości elektronowej.¹² Na drodze analizy teoretycznej wykazano związek pochodnych wyrazów macierzy połączeń z pochodną funkcji gęstości elektronowej.¹³

Zaproponowana koncepcja widma podatności (*Fragility Spectrum*) jest testowana w dalszych pracach zespołu. Zademonstrowano widma podatności reakcji dla obrotu wokół wiązania peptydowego i ujawniono bezpośrednią zależność między zmianami atomowych elementów macierzy gęstości DFT, a zmianami walencyjności atomów.¹²² Wykazano również relację proporcjonalności między indeksami Wiberga, a międzyatomowymi elementami macierzy gęstości DFT.¹²³ Otrzymano wyniki wskazujące na możliwość oznaczenia indeksu zmiękczenia wiązań (DFT *Bond Softening Index*) na drodze reakcji.¹⁰⁷ Wstępne prace wykazują słabą zależność obserwowanych widm od charakteru metody obliczeniowej oraz zastosowanych baz funkcyjnych.¹²⁴

Główne wyniki tej pracy to zaprojektowanie i wykonanie schematu obliczeniowego wykorzystującego i realizującego numerycznie wyniki teoretyczne opracowane przez nasz zespół naukowy.¹

- a) Definicja podatności reakcji dla atomów jako pochodnych dywergencji sił Hellmanna-Feynmana dla atomu po liczbie postępu reakcji ξ (elementy diagonalne macierzy połączeń DFT).
- b) Udowodnienie przybliżonego związku między podatnością reakcji dla atomów na ścieżce reakcji, a zmianami gęstości elektronowej w regionie bliskim atomowi, z niewielkim udziałem efektów globalnych.
- c) Wykazanie, że widmo podatności reakcji dla atomów wykazuje tendencję do wskazywania wiązań utworzonych lub zerwanych w reakcji i jest zdominowane przez zmienność gęstości elektronowej wiązań dla badanych przykładowych reakcji. Chociaż widmo podatności reakcji koncentruje się na atomie, do analizy nie jest potrzebna żadna formalna definicja atomu w cząsteczce.
- d) Niediagonalne elementy macierzy połączeń zapewniają precyzyjną klasyfikację rzeczywistych wiązań oraz wszelkich kontaktów utworzonych przez atom z dowolnym z jego sąsiadów.

Przyjęta terminologia obserwowanych zjawisk jest oryginalnym wkładem grupy wrocławskiej. Termin *fragility* jest obecny w terminologii chemicznej (*osmotic fragility*); został zaakceptowany przez autorów cytujących prace wrocławskie w języku angielskim, jako stosowny do opisu podatności atomów i wiązań na zmiany. Podążając za ugruntowanym w chemii tłumaczeniu przyjętego wzorca (*osmotic fragility* = podatność osmotyczna), jako polską terminologię chemiczną zaproponowano „podatność reakcji” ze wskazaniem czy dotyczy atomów czy wiązań.

Wyniki obliczeniowe niniejszej pracy dowiodły, że dywergencje sił HF wzdłuż toru reakcji stanowią potencjalne źródło informacji ilościowych o ewolucji gęstości elektronowej w układzie reagującym, z naturalnym wyróżnieniem atomów i wiązań.¹² Dywergencje sił HF dla dowolnego układu n atomów w elektronowym stanie stacjonarnym, teraz pod roboczą nazwą skumulowane stałe siłowe, tworzą nową macierz połączeń DFT ($\underline{\underline{C}}$), która opisuje właściwości elektronowe układu w najbardziej pożądanej w obszarze chemii rozdzielczości atomowej. Ta macierz połączeń DFT reprezentuje rozszerzenie starej, arbitralnej koncepcji macierzy połączeń atomowych (ACM), po raz pierwszy zaproponowanej przez Spialtera^{125,126} i rozwijanej w ramach teorii grafów.^{127,128,129,130,131} Pomysł był stosowany nawet do analizy

struktur krystalicznych.^{132,133} Obecna macierz połączeń DFT, zawierająca łatwo dostępne i dokładne dane liczbowe bezpośrednio związane funkcją gęstości elektronowej realizuje efekt docelowy tamtych wczesnych wysiłków.

Elementy macierzy połączeń DFT (C_{AA} , C_{AB} – skumulowane stałe siłowe) są obliczane w przybliżeniu harmonicznym przez odpowiednie zsumowanie elementów kartezjańskiego Hessianu. Niemniej jednak, gdy są obliczane dla sekwencji stanów stacjonarnych wzdłuż IRC, ich wariacje krok po kroku ujawniają proces poza reżimem harmonicznym – odzwierciedlają modyfikacje wiązań atomowych w wyniku zachodzącej reakcji chemicznej. Ta „metoda na skróty” prowadzi do wyników opisujących zasadniczo tę samą rzeczywistość jak obserwacje krzywizn toru reakcji dostarczone z zaawansowanych rozważań kwantowo-chemicznymi przez E. Krakę i współpracowników¹²³ (adiabatyczne mody drgań wewnętrznych AIMO⁴⁵), w ramach ich zuniifikowanego podejścia (URVA – *Unified Reaction Valey Analysis*).^{43,44,134,135,136}

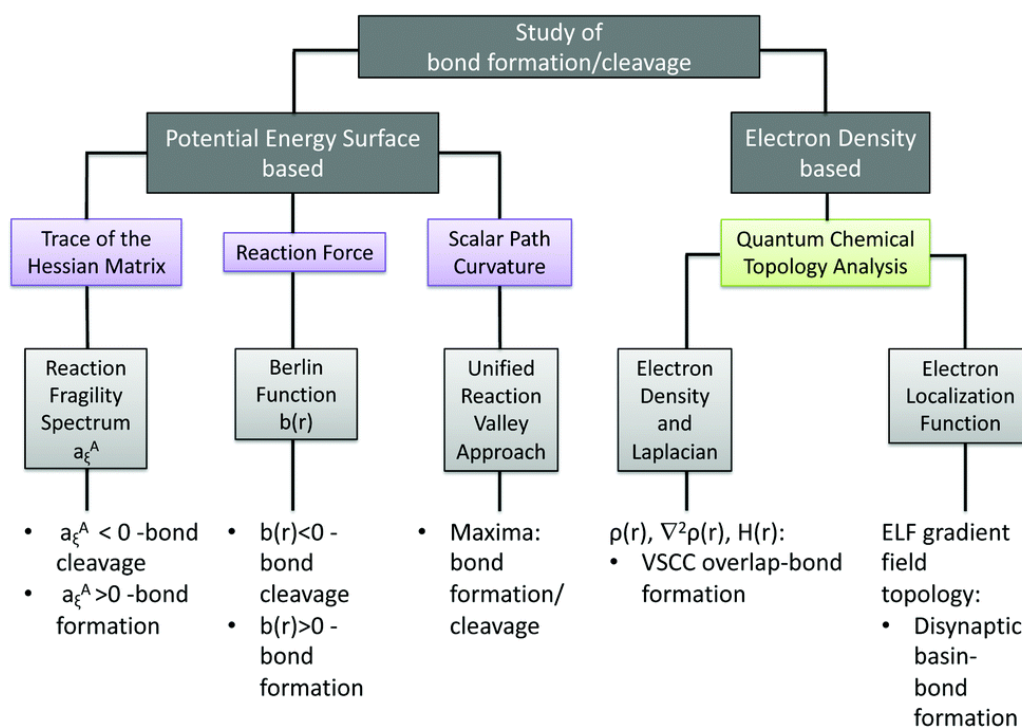
Koncepcja widm podatności reakcji atomów i wiązań (*Fragility Spectra*), która powstała w wyniku niniejszej pracy jest kontynuowana przez grupę badawczą. Pokazano, że pochodne elementów macierzy łączności po postępie reakcji ($dC_{AA}/d\xi$, $dC_{AB}/d\xi$) bardzo dokładnie odtwarzają ewolucję właściwości atomowych na ścieżce reakcji: odpowiednio walencyjności atomów i rzędów wiązań.^{122,123} Ponieważ same siły HF, jak również ich dywergencje, są łatwo dostępne w standardowych obliczeniach chemii kwantowej, metoda może być rutynowo stosowana do monitorowania i obrazowania zmian w reagujących układach, śledzonych wzdłuż ścieżki reakcji. Diagramy widmowe zmian wzdłuż ścieżki reakcji zostały również zademonstrowane dla energii potencjalnej związanych atomów. Uzyskane wyniki pozwoliły na dowodzenie relacji między metodą opartą na macierzy połączeń DFT oraz koncepcją siły reakcji wprowadzoną przez Toro-Labbe.^{15,24,42,46,47} Udowodniono, że podatność reakcji dla atomów (*Atomic Fragility* $a_{\xi}^A = dC_{AA} / d\xi$) jest miarą udziału atomu w globalnej sile reakcji.¹⁴

Zastosowanie analizy teoretycznej do prostych reakcji chemicznych, dobrze rozumianych w najdrobniejszych szczegółach, pozwoliło na systematyczny przegląd dodatkowych użyteczności nowych narzędzi, dostępnych w ramach proponowanych niestandardowych badań metodami obliczeniowej chemii kwantowej. Koncepcja skumulowanych stałych siłowych pozwala na ocenę stabilności wiązania, a nie energii wiązania, analogicznie do standardowej analizy modów normalnych. W dalszych pracach grupy wykazano bezpośrednią relację między formalizmem macierzy połączeń (DFT *connectivity matrix*), a analizą drgań normalnych.¹⁴

Przypisanie miar energii wibracyjnej atomom, a nie wyłącznie modom normalnym może mieć doniosłe znaczenie dla rozważań chemicznych. Opisują one bowiem wyłącznie energię elektronową oraz dostarczają liczbowej miary dla atomów (także wiązań), bez stosowania zdefiniowanej a priori koncepcji atomu.

Wyniki teoretyczne niniejszej pracy ułatwiają głębsze zrozumienie zdarzeń prowadzących do transformacji cząsteczek. Najbardziej naturalnym rozszerzeniem metody byłoby rozważenie zderzenia molekularnego jako punktu początkowego reakcji (źródła energii), przy jednoczesnym zachowaniu podstawowego ograniczenia do elektronowych stanów stacjonarnych układu podlegającego zmianom. Aby zastosować analizę podatności reakcji, konieczne byłoby jej sprzężenie z bezpośrednią symulacją dynamiki zderzeń molekularnych,¹³⁷ co otworzyłoby możliwość badania reakcji poza reżimem IRC.

Publikowane wyniki omawiane w niniejszej pracy zostały zauważone w najnowszym, syntetycznym przeglądzie teoretycznych metod monitorowania serii wydarzeń na IRC, który został przedstawiony przez Nanayakkar i Krakę.⁴⁰ Autorzy sklasyfikowali dwa odrębne nurty wysiłków zmierzających do wizualizacji tworzenia/rozrywania wiązań. Opierają się one na obserwacji odpowiednio: (i) powierzchni energii potencjalnej (PES), (ii) gęstości elektronowej (ED), w których wyróżnili grupę znaczących koncepcji (rys. 7.1).



Rys. 7.1 Klasyfikacja metod opisu wiązań chemicznych wg. Nanayakkara i Kraki (Rysunek cytowany za ref. ⁴⁰).

Według autorów, schematy PES badania reakcji chemicznych to ujednolicone podejście doliny reakcji (URVA) autorstwa Kraki i Cremera.^{138,139,140} oraz *Reaction Fragility*.¹² Autorzy tego przeglądu wykazują ogólną spójność między URVA, a podatnością reakcji, obie metody prowadzą do quasi-spektralnej reprezentacji zmian wiązań. Teorie i wyniki oparte bezpośrednio na gęstości elektronowej (ED) wykorzystują teorię kwantową atomów w cząsteczce wg Badera (QTAIM).⁵⁸ Szczególnie interesującą jest spostrzeżenie autorów przeglądu, że żadne specyficzne zdarzenia wpływające na zmianę gęstości elektronowej nie są przypisane ściśle do stanu przejściowego (TS).¹⁴¹ Jest to znacząca korekta w stosunku do wcześniejszych wyników metody siły reakcji (opartej na PES) promowanej przez Toro-Labbé i in.¹⁵ oraz przez Politzera i in.²⁴, którzy wskazywali obszar wokół TS jako ten etap reakcji, w którym zachodzą zmiany gęstości elektronowej, podczas gdy zmiany położeń atomów miałyby być ograniczone do etapu wstępnego i końcowego reakcji. Wyniki niniejszej pracy potwierdzają natomiast obserwacje Nanayakkara i Kraki. Chociaż koncepcja podatności reakcji przedstawiona w niniejszej pracy została formalnie sklasyfikowana przez Nanayakkar i Krakę jako oparta na PES, widma *Reaction Fragility* stanowią unikalną kombinację informacji z PES i ED. Reprezentują one ewolucję gęstości elektronowej w obszarach wiązań, która w tradycyjnym opisie skutkuje anharmonizmem opisywanym krzywą Morse'a. Tym samym widma *Reaction Fragility* precyzyjnie ujawniają mechanizm reakcji.

8. LITERATURA

8.1 Prace własne

Udział autora to przygotowanie schematów i przeprowadzenie obliczeń numerycznych oraz analiza, wizualizacja i interpretacja wyników:

- [A1] Jędrzejewski, M.; Ordon, P.; Komorowski, L. Variation of the Electronic Dipole Polarizability on the Reaction Path. *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (10), 4203–4207. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1812-1>
- [A2] Jędrzejewski, M.; Ordon, P.; Komorowski, L. Atomic Resolution for the Energy Derivatives on the Reaction Path. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (21), 3780–3787. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03408>
- [A3] Komorowski, L.; Ordon, P.; Jędrzejewski, M. The Reaction Fragility Spectrum. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (48), 32658–32663. <https://doi.org/10.1039/C6CP06519H>
- [A4] Ordon, P.; Komorowski, L.; Jędrzejewski, M. Conceptual DFT Analysis of the Fragility Spectra of Atoms along the Minimum Energy Reaction Coordinate. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147* (13). <https://doi.org/10.1063/1.4995028>
- [A5] Ordon, P.; Komorowski, L.; Jędrzejewski, M.; Zaklika, J. The Connectivity Matrix: A Toolbox for Monitoring Bonded Atoms and Bonds. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (6), 1076–1086. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b10145>
- [A6] Ordon, P.; Zaklika, J.; Jędrzejewski, M.; Komorowski, L. Bond Softening Indices Studied by the Fragility Spectra for Proton Migration in Formamide and Related Structures. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *124* (2), 328–338. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09426>

8.2 Cytowana literatura

-
- ¹ Ordon, P.; Komorowski, L. Reaction fragility method: monitoring evolution of atoms and bonds on a reaction path, [Chapter 9 in:] *Chemical Reactivity vol. 1: Theories and principles*; [Kaya, S., von Szentpaly, L., Serdaroglu, G., Guo, L., Editors.]; Elsevier, **2023**.
- ² Piela, L., *Idee Chemii Kwantowej*, rozdział 14.3 „Wewnętrzna współrzędna reakcji, czyli statyka”, str. 966-969; PWN, Warszawa, Wyd. 2. **2011**.
- ³ Ordon, P.; Tachibana, A. Use of Nuclear Stiffness in Search for a Maximum Hardness Principle and for the Softest States along the Chemical Reaction Path: A New Formula for the Energy Third Derivative γ . *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (23). <https://doi.org/10.1063/1.2741535>
- ⁴ Ordon, P.; Tachibana, A. Nuclear Reactivity Indices within Regional Density Functional Theory. *J. Mol. Model.* **2005**, *11* (4–5), 312–316. <https://doi.org/10.1007/s00894-005-0248-7>
- ⁵ Ordon, P.; Komorowski, L. Nuclear Reactivity and Nuclear Stiffness in Density Functional Theory. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292* (1–2), 22–27. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00645-9](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00645-9)

-
- ⁶ Komorowski, L.; Ordon, P. Vibrational Softening of Diatomic Molecules. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105* (4–5), 338–344. <https://doi.org/10.1007/s002140000244>
- ⁷ Komorowski, L.; Ordon, P. Fluctuations in Electronegativity and Global Hardness Induced by Molecular Vibrations. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, *630* (1–3), 25–32. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00166-0)
- ⁸ Komorowski, L.; Ordon, P. DFT Analysis of Fluctuations in Electronegativity and Hardness of a Molecular Oscillator. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *91* (3), 398–403. <https://doi.org/10.1002/qua.10447>
- ⁹ Ordon, P.; Komorowski, L. DFT Energy Derivatives and Their Renormalization in Molecular Vibrations. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *101* (6), 703–713. <https://doi.org/10.1002/qua.20327>
- ¹⁰ Jędrzejewski, M.; Ordon, P.; Komorowski, L. Variation of the Electronic Dipole Polarizability on the Reaction Path. *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (10), 4203–4207. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1812-1>
- ¹¹ Jędrzejewski, M.; Ordon, P.; Komorowski, L. Atomic Resolution for the Energy Derivatives on the Reaction Path. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (21), 3780–3787. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03408>
- ¹² Komorowski, L.; Ordon, P.; Jędrzejewski, M. The Reaction Fragility Spectrum. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (48), 32658–32663. <https://doi.org/10.1039/C6CP06519H>
- ¹³ Ordon, P.; Komorowski, L.; Jędrzejewski, M. Conceptual DFT Analysis of the Fragility Spectra of Atoms along the Minimum Energy Reaction Coordinate. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147* (13). <https://doi.org/10.1063/1.4995028>
- ¹⁴ Ordon, P.; Komorowski, L.; Jędrzejewski, M.; Zaklika, J. The Connectivity Matrix: A Toolbox for Monitoring Bonded Atoms and Bonds. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (6), 1076–1086. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b10145>
- ¹⁵ Toro-Labbé, A.; Gutiérrez-Oliva, S.; Politzer, P.; Murray, J. S., in *Chemical Reactivity Theory. A density functional Viewpoint*. ed. P. K. Chattaraj, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, U.S.A. 2009.
- ¹⁶ Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - the IRC Approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (12), 363–368. <https://doi.org/10.1021/ar00072a001>
- ¹⁷ Miller, W. H.; Handy, N. C.; Adams, J. E. Reaction Path Hamiltonian for Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 99–112. <https://doi.org/10.1063/1.438959>
- ¹⁸ Klippenstein, S. J.; Pande, V. S.; Truhlar, D. G. Chemical Kinetics and Mechanisms of Complex Systems: A Perspective on Recent Theoretical Advances. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 528–546. <https://doi.org/10.1021/ja408723a>
- ¹⁹ Peters, B. Common Features of Extraordinary Rate Theories. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (21), 6349–6356. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02547>
- ²⁰ Sun, L.; Song, K.; Hase, W. L. A S N 2 Reaction That Avoids Its Deep Potential Energy Minimum. *Science* (80-.). **2002**, *296* (5569), 875–878. <https://doi.org/10.1126/science.1068053>
- ²¹ López, J. G.; Vayner, G.; Lourderaj, U.; Addepalli, S. V.; Kato, S.; DeJong, W. A.; Windus, T. L.; Hase, W. L. A Direct Dynamics Trajectory Study of F + CH₃OOH Reactive Collisions Reveals a Major Non-IRC Reaction Path. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (32), 9976–9985. <https://doi.org/10.1021/ja0717360>
- ²² Martínez, J.; Toro-Labbé, A. The Reaction Force. A Scalar Property to Characterize Reaction Mechanisms. *J. Math. Chem.* **2009**, *45* (4), 928–929. <https://doi.org/10.1007/s10910-009-9521-9>
- ²³ Jaque, P.; Toro-Labbé, A.; Politzer, P.; Geerlings, P. Reaction Force Constant and Projected Force Constants of Vibrational Modes along the Path of an Intramolecular Proton Transfer Reaction. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *456* (4–6), 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.054>
- ²⁴ Politzer, P.; Toro-Labbé, A.; Gutiérrez-Oliva, S.; Murray, J. S., in *Advances in Quantum Chemistry* vol. 64, ed. J. R. Sabin and E. J. Brändas, Elsevier, Amsterdam, N.L. 2012.
- ²⁵ Toro-Labbé, A.; Gutiérrez-Oliva, S.; Concha, M. C.; Murray, J. S.; Politzer, P. Analysis of Two Intramolecular Proton Transfer Processes in Terms of the Reaction Force. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (10), 4570–4576. <https://doi.org/10.1063/1.1777216>
- ²⁶ Herrera, B.; Toro-Labbé, A. The Role of Reaction Force and Chemical Potential in Characterizing the Mechanism of Double Proton Transfer in the Adenine–Uracil Complex. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (26), 5921–5926. <https://doi.org/10.1021/jp065951z>

- ²⁷ Labet, V.; Morell, C.; Toro-Labbé, A.; Grand, A. Is an Elementary Reaction Step Really Elementary? Theoretical Decomposition of Asynchronous Concerted Mechanisms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (16), 4142. <https://doi.org/10.1039/b924589h>
- ²⁸ Ortega, D. E.; Gutiérrez-Oliva, S.; Tantillo, D. J.; Toro-Labbé, A. A Detailed Analysis of the Mechanism of a Carbocationic Triple Shift Rearrangement. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (15), 9771–9779. <https://doi.org/10.1039/C4CP03819C>
- ²⁹ Politzer, P.; Murray, J. S. A Look at Bonds and Bonding. *Struct. Chem.* **2019**, *30* (4), 1153–1157. <https://doi.org/10.1007/s11224-019-01364-3>
- ³⁰ Schrödinger, E. Quantisierung Als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **1926**, *384* (4), 361–376. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>
- ³¹ Feynman, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **1939**, *56* (4), 340–343. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.340>
- ³² Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- ³³ Bader, R. F. W. Bond Paths Are Not Chemical Bonds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (38), 10391–10396. <https://doi.org/10.1021/jp906341r>
- ³⁴ Bader, R. F. W. The Density in Density Functional Theory. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *943* (1–3), 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.10.022>
- ³⁵ Bader, R. F. W. Pauli Repulsions Exist Only in the Eye of the Beholder. *Chem. – A Eur. J.* **2006**, *12* (10), 2896–2901. <https://doi.org/10.1002/chem.200501589>
- ³⁶ Allen, T. L.; Shull, H. The Chemical Bond in Molecular Quantum Mechanics. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35* (5), 1644–1651. <https://doi.org/10.1063/1.1732124>
- ³⁷ Jacobsen, H. Chemical Bonding in View of Electron Charge Density and Kinetic Energy Density Descriptors. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30* (7), 1093–1102. <https://doi.org/10.1002/jcc.21135>
- ³⁸ Foroutan-Nejad, C.; Shahbazian, S.; Marek, R. Toward a Consistent Interpretation of the QTAIM: Tortuous Link between Chemical Bonds, Interactions, and Bond/Line Paths. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20* (32), 10140–10152. <https://doi.org/10.1002/chem.201402177>
- ³⁹ Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. Gilbert N. Lewis and the Chemical Bond: The Electron Pair and the Octet Rule from 1916 to the Present Day. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28* (1), 87–97. <https://doi.org/10.1002/jcc.20545>
- ⁴⁰ Nanayakkara, S.; Kraka, E. A New Way of Studying Chemical Reactions: A Hand-in-Hand URVA and QTAIM Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (27), 15007–15018. <https://doi.org/10.1039/C9CP01933B>
- ⁴¹ Toro-Labbé, A. Characterization of Chemical Reactions from the Profiles of Energy, Chemical Potential, and Hardness. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (22), 4398–4403. <https://doi.org/10.1021/jp984187g>
- ⁴² Toro-Labbé, A.; Gutiérrez-Oliva, S.; Murray, J. S.; Politzer, P. A New Perspective on Chemical and Physical Processes: The Reaction Force. *Mol. Phys.* **2007**, *105* (19–22), 2619–2625. <https://doi.org/10.1080/00268970701604663>
- ⁴³ Konkoli, Z.; Kraka, E.; Cremer, D. Unified Reaction Valley Approach Mechanism of the Reaction $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (9), 1742–1757. <https://doi.org/10.1021/jp962877j>
- ⁴⁴ Konkoli, Z.; Cremer, D. A New Way of Analyzing Vibrational Spectra. I. Derivation of Adiabatic Internal Modes. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67* (1), 1–9. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-461x\(1998\)67:1<1::aid-qual>3.0.co;2-z](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-461x(1998)67:1<1::aid-qual>3.0.co;2-z)
- ⁴⁵ Cremer, D.; Wu, A.; Kraka, E. The Mechanism of the Reaction $\text{FH} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CFH}_2$. Investigation of Hidden Intermediates with the Unified Reaction Valley Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (5), 674–687. <https://doi.org/10.1039/b007733j>
- ⁴⁶ Inostroza-Rivera, R.; Yahia-Ouahmed, M.; Tognetti, V.; Joubert, L.; Herrera, B.; Toro-Labbé, A. Atomic Decomposition of Conceptual DFT Descriptors: Application to Proton Transfer Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (27), 17797–17808. <https://doi.org/10.1039/C5CP01515D>

- ⁴⁷ Vöhringer-Martinez, E.; Toro-Labbé, A. Understanding the Physics and Chemistry of Reaction Mechanisms from Atomic Contributions: A Reaction Force Perspective. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (27), 7419–7423. <https://doi.org/10.1021/jp303075k>
- ⁴⁸ Pendás, A. M.; Blanco, M. A.; Francisco, E. Two-Electron Integrations in the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (10), 4581–4592. <https://doi.org/10.1063/1.1645788>
- ⁴⁹ Kraka, E.; Cremer, D. Computational Analysis of the Mechanism of Chemical Reactions in Terms of Reaction Phases: Hidden Intermediates and Hidden Transition States. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (5), 591–601. <https://doi.org/10.1021/ar900013p>
- ⁵⁰ Zou, W.; Sexton, T.; Kraka, E.; Freindorf, M.; Cremer, D. A New Method for Describing the Mechanism of a Chemical Reaction Based on the Unified Reaction Valley Approach. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (2), 650–663. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01098>
- ⁵¹ Echegaray, E.; Toro-Labbé, A. Reaction Electronic Flux: A New Concept To Get Insights into Reaction Mechanisms. Study of Model Symmetric Nucleophilic Substitutions. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (46), 11801–11807. <https://doi.org/10.1021/jp805225e>
- ⁵² Flores-Morales, P.; Gutiérrez-Oliva, S.; Silva, E.; Toro-Labbé, A. The Reaction Electronic Flux: A New Descriptor of the Electronic Activity Taking Place during a Chemical Reaction. Application to the Characterization of the Mechanism of the Schiff's Base Formation in the Maillard Reaction. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *943* (1–3), 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.11.013>
- ⁵³ Cerón, M. L.; Echegaray, E.; Gutiérrez-Oliva, S.; Herrera, B.; Toro-Labbé, A. The Reaction Electronic Flux in Chemical Reactions. *Sci. China Chem.* **2011**, *54* (12), 1982–1988. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4447-z>
- ⁵⁴ Politzer, P.; Murray, J. S. The Position-Dependent Reaction Force Constant in Bond Dissociation/Formation. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2008**, *73* (6–7), 822–830. <https://doi.org/10.1135/cccc20080822>
- ⁵⁵ Yepes, D.; Murray, J. S.; Politzer, P.; Jaque, P. The Reaction Force Constant: An Indicator of the Synchronicity in Double Proton Transfer Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (31), 11125. <https://doi.org/10.1039/c2cp41064h>
- ⁵⁶ Yepes, D.; Donoso-Tauda, O.; Pérez, P.; Murray, J. S.; Politzer, P.; Jaque, P. The Reaction Force Constant as an Indicator of Synchronicity/Nonsynchronicity in [4+2] Cycloaddition Processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (19), 7311. <https://doi.org/10.1039/c3cp44197k>
- ⁵⁷ Yepes, D.; Murray, J. S.; Santos, J. C.; Toro-Labbé, A.; Politzer, P.; Jaque, P. Fine Structure in the Transition Region: Reaction Force Analyses of Water-Assisted Proton Transfers. *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (7), 2689–2697. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1475-3>
- ⁵⁸ Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, U.K. **1990**.
- ⁵⁹ Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York **1989**.
- ⁶⁰ Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1793–1874. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>
- ⁶¹ Torrent-Sucarrat, M.; Luis, J. M.; Duran, M.; Solà, M. The Hardness Profile as a Tool to Detect Spurious Stationary Points in the Potential Energy Surface. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (23), 10914–10924. <https://doi.org/10.1063/1.1742793>
- ⁶² Torrent-Sucarrat, M.; Geerlings, P.; Luis, J. M. Imaginary Vibrational Modes in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Challenging Test for the Hardness Profiles. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (7), 1065–1070. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700011>
- ⁶³ Seminario, J. M. Calculation of Intramolecular Force Fields from Second-derivative Tensors. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60* (7), 1271–1277. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)60:7<1271::AID-QUA8>3.3.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)60:7<1271::AID-QUA8>3.3.CO;2-J)
- ⁶⁴ Racioppi, S.; Sironi, A.; Macchi, P. On Generalized Partition Methods for Interaction Energies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (42), 24291–24298. <https://doi.org/10.1039/D0CP03087B>
- ⁶⁵ Parr, R. G.; Ayers, P. W.; Nalewajski, R. F. What Is an Atom in a Molecule? *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (17), 3957–3959. <https://doi.org/10.1021/jp0404596>

- ⁶⁶ Nalewajski, R. F.; Korchowiec, J. *Charge Sensitivity Approach to Electronic Structure and Chemical Reactivity*, Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 8, World Scientific, **1997**.
- ⁶⁷ Nalewajski, R. F. The hardness based molecular charge sensitivities and their use in the theory of chemical reactivity, [in] *Chemical Hardness*, ed. K. D. Sen, *Struct. Bond.* **1993**, 80, 115-186.
- ⁶⁸ Baekelandt, B. G.; Janssens, G. O. A.; Toufar, H.; Mortier, W. J.; Schoonheydt, R. A.; Nalewajski, R. F. Mapping between Electron Population and Vibrational Normal Modes within the Charge Sensitivity Analysis. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (24), 9784–9794. <https://doi.org/10.1021/j100024a020>
- ⁶⁹ Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. Electronegativity: The Density Functional Viewpoint. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68 (8), 3801–3807. <https://doi.org/10.1063/1.436185>
- ⁷⁰ Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105 (26), 7512–7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- ⁷¹ Nalewajski, R. F.; Parr, R. G. Legendre Transforms and Maxwell Relations in Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77 (1), 399–407. <https://doi.org/10.1063/1.443620>
- ⁷² Nalewajski, R. F. Internal Density Functional Theory of Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81 (4), 2088–2102. <https://doi.org/10.1063/1.447833>
- ⁷³ Nalewajski, R. F. Reduction of Derivatives and Simple Applications of the Legendre Transformed Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78 (10), 6112–6120. <https://doi.org/10.1063/1.444573>
- ⁷⁴ Nalewajski, R. F. General Relations between Molecular Sensitivities and Their Physical Content. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1988**, 43 (1), 65–72. <https://doi.org/10.1515/zna-1988-0109>
- ⁷⁵ Nalewajski, R. F.; Korchowiec, J. Basic Concepts and Illustrative Applications of the Sensitivity Analysis of Molecular Charge Distribution. *J. Mol. Catal.* **1989**, 54 (3), 324–342. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(89\)80150-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(89)80150-6)
- ⁷⁶ Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. Orbitally Resolved Charge Sensitivity Analysis: Basic Concepts and Relations. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 43 (3), 353–374. <https://doi.org/10.1002/qua.560430306>
- ⁷⁷ Michalak, A.; Mitoraj, M.; Ziegler, T. Bond Orbitals from Chemical Valence Theory. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112 (9), 1933–1939. <https://doi.org/10.1021/jp075460u>
- ⁷⁸ Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5 (4), 962–975. <https://doi.org/10.1021/ct800503d>
- ⁷⁹ Mitoraj, M. P.; Parafiniuk, M.; Srebro, M.; Handzlik, M.; Buczek, A.; Michalak, A. Applications of the ETS-NOCV Method in Descriptions of Chemical Reactions. *J. Mol. Model.* **2011**, 17 (9), 2337–2352. <https://doi.org/10.1007/s00894-011-1023-6>
- ⁸⁰ Ayers, P. W.; Parr, R. G. Beyond Electronegativity and Local Hardness: Higher-Order Equalization Criteria for Determination of a Ground-State Electron Density. *J. Chem. Phys.* **2008**, 129 (5). <https://doi.org/10.1063/1.2957900>
- ⁸¹ Ayers, P. W.; Parr, R. G. Variational Principles for Describing Chemical Reactions: The Fukui Function and Chemical Hardness Revisited. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (9), 2010–2018. <https://doi.org/10.1021/ja9924039>
- ⁸² Cárdenas, C.; Echegaray, E.; Chakraborty, D.; Anderson, J. S. M.; Ayers, P. W. Relationships between the Third-Order Reactivity Indicators in Chemical Density-Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130 (24). <https://doi.org/10.1063/1.3151599>
- ⁸³ Ayers, P. W.; Parr, R. G. Variational Principles for Describing Chemical Reactions. Reactivity Indices Based on the External Potential. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (9), 2007–2017. <https://doi.org/10.1021/ja002966g>
- ⁸⁴ Geerlings, P.; De Proft, F. Conceptual DFT: The Chemical Relevance of Higher Response Functions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10 (21), 3028. <https://doi.org/10.1039/b717671f>
- ⁸⁵ Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**, 103 (5), 1793–1874. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>
- ⁸⁶ Nalewajski, R. F. Probing the Interplay between Electronic and Geometric Degrees-of-Freedom in Molecules and Reactive Systems. In *Advances in Quantum Chemistry*; Elsevier, 2006; Vol. 51, pp 235–305. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(06\)51006-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(06)51006-8)

- ⁸⁷ Nalewajski, R. F. A Coupling between the Equilibrium State Variables of Open Molecular and Reactive Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (6), 1037–1049. <https://doi.org/10.1039/a806523c>
- ⁸⁸ Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (14), 4049–4050. <https://doi.org/10.1021/ja00326a036>
- ⁸⁹ Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - the IRC Approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (12), 363–368. <https://doi.org/10.1021/ar00072a001>
- ⁹⁰ Liu, P.-H.; Hunt, K. L. C. Molecular Softness, Hypersoftness, Infrared Absorption, and Vibrational Raman Scattering: New Relations Derived from Nonlocal Polarizability Densities. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (24), 10597–10604. <https://doi.org/10.1063/1.469844>
- ⁹¹ Hunt, K. L. C. Vibrational Force Constants and Anharmonicities: Relation to Polarizability and Hyperpolarizability Densities. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (9), 3552–3560. <https://doi.org/10.1063/1.470239>
- ⁹² Tisko, E. L.; Li, X.; Hunt, K. L. C. Relation of Vibrational Hyper-Raman Intensities to γ -Hyperpolarizability Densities. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (16), 6873–6879. <https://doi.org/10.1063/1.470366>
- ⁹³ Hunt, K. L. C. Relationships between Electric Field Shielding Tensors and Infrared or Raman Intensities: An Explanation Based on Nonlocal Polarizability Densities. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (9), 4909–4915. <https://doi.org/10.1063/1.456587>
- ⁹⁴ Feynman, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **1939**, *56* (4), 340–343. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.340>
- ⁹⁵ Hunt, K. L. C.; Liang, Y. Q. Forces on Nuclei in Interacting Molecules: New Analytical Results Obtained with Nonlocal Polarizability Densities. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95* (4), 2549–2559. <https://doi.org/10.1063/1.460959>
- ⁹⁶ Cohen, M. H.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Kudrnovský, J. Electronic and Nuclear Chemical Reactivity. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101* (10), 8988–8997. <https://doi.org/10.1063/1.468026>
- ⁹⁷ Baekelandt, B. G.; Cedillo, A.; Parr, R. G. Reactivity Indices and Fluctuation Formulas in Density Functional Theory: Isomorphic Ensembles and a New Measure of Local Hardness. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (19), 8548–8556. <https://doi.org/10.1063/1.470165>
- ⁹⁸ Berkowitz, M.; Ghosh, S. K.; Parr, R. G. On the Concept of Local Hardness in Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (24), 6811–6814. <https://doi.org/10.1021/ja00310a011>
- ⁹⁹ Baekelandt, B. G. The Nuclear Fukui Function and Berlin's Binding Function in Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105* (11), 4664–4667. <https://doi.org/10.1063/1.472329>
- ¹⁰⁰ De Proft, F.; Liu, S.; Geerlings, P. Calculation of the Nuclear Fukui Function and New Relations for Nuclear Softness and Hardness Kernels. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (18), 7549–7554. <https://doi.org/10.1063/1.476188>
- ¹⁰¹ Balawender, R.; Geerlings, P. Nuclear Fukui Function from Coupled Perturbed Hartree–Fock Equations. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (2), 682–691. <https://doi.org/10.1063/1.1331359>
- ¹⁰² Luty, T.; Ordon, P.; Eckhardt, C. J. A Model for Mechanochemical Transformations: Applications to Molecular Hardness, Instabilities, and Shock Initiation of Reaction. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (4), 1775–1785. <https://doi.org/10.1063/1.1485968>
- ¹⁰³ Komorowski, L.; Ordon, P. Anharmonicity of a Molecular Oscillator. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *99* (3), 153–160. <https://doi.org/10.1002/qua.20130>
- ¹⁰⁴ H. Electron-Cloud Following and Preceding and the Shapes of Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (1), 30–37. <https://doi.org/10.1021/ja00808a005>
- ¹⁰⁵ Ordon, P.; Tachibana, A. Investigation of the Role of the C-PCM Solvent Effect in Reactivity Indices. *J. Chem. Sci.* **2005**, *117* (5), 583–589. <https://doi.org/10.1007/bf02708365>
- ¹⁰⁶ Gonzalez, C. A.; Squitieri, E.; Franco, H. J.; Rincon, L. C. Stationary Conditions of the Electron Density Along the Reaction Path: Connection with Conceptual DFT and Information Theory. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (3), 648–660. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08650>
- ¹⁰⁷ Ordon, P.; Zaklika, J.; Jędrzejewski, M.; Komorowski, L. Bond Softening Indices Studied by the Fragility Spectra for Proton Migration in Formamide and Related Structures. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *124* (2), 328–338. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09426>

- ¹⁰⁸ Ordon, P. Wpływ deformacji molekularnych na chemiczne indeksy DFT, praca doktorska, Politechnika Wrocławska **2003**.
- ¹⁰⁹ Berkowitz, M.; Parr, R. G. Molecular Hardness and Softness, Local Hardness and Softness, Hardness and Softness Kernels, and Relations among These Quantities. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88* (4), 2554–2557. <https://doi.org/10.1063/1.454034>
- ¹¹⁰ Herrera, B.; Toro-Labbé, A. Theoretical Study of the $\text{HXNY} \rightarrow \text{XNYH}$ ($\text{X,Y} = \text{O,S}$) Intramolecular Proton Transfer Reactions. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (10), 1830–1836. <https://doi.org/10.1021/jp036415z>
- ¹¹¹ Gutiérrez-Oliva, S.; Herrera, B.; Toro-Labbé, A.; Chermette, H. On the Mechanism of Hydrogen Transfer in the $\text{HSCH(O)} \rightleftharpoons \text{(S)CHOH}$ and $\text{HSNO} \rightleftharpoons \text{SNOH}$ Reactions. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (8), 1748–1751. <https://doi.org/10.1021/jp0452756>
- ¹¹² Morell, C.; Herrera, B.; Gutiérrez-Oliva, S.; Cerón, M.-L.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. A Relation between Different Scales of Electrophilicity: Are the Scales Consistent Along a Chemical Reaction? *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (26), 7074–7081. <https://doi.org/10.1021/jp209955c>
- ¹¹³ Mayer, I. Bond Order and Valence Indices: A Personal Account. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28* (1), 204–221. <https://doi.org/10.1002/jcc.20494>
- ¹¹⁴ Vela, A.; Gazquez, J. L. A Relationship between the Static Dipole Polarizability, the Global Softness, and the Fukui Function. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (4), 1490–1492. <https://doi.org/10.1021/ja00160a029>
- ¹¹⁵ Yamaguchi, Y.; Osamura, Y.; Goddard, J. D.; Schaefer H. F. III, A new dimension to Quantum Chemistry: Analytic derivative methods in *ab initio* molecular electronic structure theory, Oxford University Press, New York – Oxford, **1994**.
- ¹¹⁶ https://pl.wikipedia.org/wiki/Macierz_Hessego
- ¹¹⁷ Derricotte, W.; Joseph, H. Intramolecular Proton Transfer in the Isomerization of Hydroxyacetone: A Detailed Characterization Based on Reaction Force Analysis and the Bond Fragility Spectrum. **2020**. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.12049062.v2>
- ¹¹⁸ Derricotte, W. D. Symmetry-Adapted Perturbation Theory Decomposition of the Reaction Force: Insights into Substituent Effects Involved in Hemiacetal Formation Mechanisms. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (36), 7881–7891. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b06865>
- ¹¹⁹ https://pyrex.readthedocs.io/en/latest/methods/reaction_fragility.html#example
- ¹²⁰ Wilson, E. B. Jr; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations* Dover Publications, New York, USA, **1980**.
- ¹²¹ Cyvin, S. J. *Molecular vibrations and mean square amplitudes* Elsevier: Amsterdam, **1968**.
- ¹²² Zaklika, J.; Komorowski, L.; Ordon, P. Evolution of the Atomic Valence Observed by the Reaction Fragility Spectra on the Reaction Path. *J. Mol. Model.* **2019**, *25* (5), 134. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4029-0>
- ¹²³ Zaklika, J.; Komorowski, L.; Ordon, P. Bond Fragility Spectra for the Double Proton-Transfer Reaction in the Formic Acid-Type Dimers. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (19), 4274–4283. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b00595>
- ¹²⁴ Hładyszowski, J.; Ordon, P.; Zaklika, J.; Komorowski, L. Reaction spectrum for the SN_2 test process: $\text{XCH}_3 + \text{Y}$, Konferencja *Modelling and Design of Molecular Materials*, **2018**.
- ¹²⁵ Spialter, L. The Atom Connectivity Matrix (ACM) and Its Characteristic Polynomial (ACMCP): A New Computer-Oriented Chemical Nomenclature. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (13), 2012–2013. <https://doi.org/10.1021/ja00896a022>
- ¹²⁶ Spialter, L. The Atom Connectivity Matrix (ACM) and Its Characteristic Polynomial (ACMCP). *J. Chem. Doc.* **1964**, *4* (4), 261–269. <https://doi.org/10.1021/c160015a018>
- ¹²⁷ Hyde, E.; Matthews, F. W.; Thomson, L. H.; Wiswesser, W. J. Conversion of Wiswesser Notation to a Connectivity Matrix for Organic Compounds. *J. Chem. Doc.* **1967**, *7* (4), 200–204. <https://doi.org/10.1021/c160027a004>
- ¹²⁸ Kudo, Y.; Yamasaki, T.; Sasaki, S.-I. The Characteristic Polynomial Uniquely Represents the Topology of a Molecule. *J. Chem. Doc.* **1973**, *13* (4), 225–227. <https://doi.org/10.1021/c160051a011>
- ¹²⁹ Thorpe, M. F.; Galeener, F. L. Network Dynamics. *Phys. Rev. B* **1980**, *22* (6), 3078–3092. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.3078>

- ¹³⁰ Basak, S. C.; Magnuson, V. R.; Niemi, G. J.; Regal, R. R. Determining Structural Similarity of Chemicals Using Graph-Theoretic Indices. *Discret. Appl. Math.* **1988**, *19* (1–3), 17–44. [https://doi.org/10.1016/0166-218X\(88\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0166-218X(88)90004-2)
- ¹³¹ Sato, M. Hamiltonian Graph Representation of Zeolite Frameworks and Si, Al Ordering in the Framework. *J. Math. Chem.* **1991**, *7* (1), 341–352. <https://doi.org/10.1007/BF01200831>
- ¹³² Mackay, A. L. Generalized Structural Geometry. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1974**, *30* (3), 440–447. <https://doi.org/10.1107/S0567739474000945>
- ¹³³ O’Keeffe, M. A Method Calculating Bond Valences in Crystals. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1990**, *46* (2), 138–142. <https://doi.org/10.1107/S0108767389011104>
- ¹³⁴ Konkoli, Z.; Larsson, J. A.; Cremer, D. A New Way of Analyzing Vibrational Spectra. II. Comparison of Internal Mode Frequencies. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67* (1), 11–27. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)67:1<11::AID-QUA2>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)67:1<11::AID-QUA2>3.0.CO;2-1)
- ¹³⁵ Konkoli, Z.; Cremer, D. A New Way of Analyzing Vibrational Spectra. III. Characterization of Normal Vibrational Modes in Terms of Internal Vibrational Modes. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67* (1), 29–40. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)67:1<29::AID-QUA3>3.3.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)67:1<29::AID-QUA3>3.3.CO;2-F)
- ¹³⁶ Konkoli, Z.; Larsson, J. A.; Cremer, D. A New Way of Analyzing Vibrational Spectra. IV. Application and Testing of Adiabatic Modes within the Concept of the Characterization of Normal Modes. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67* (1), 41–55. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)67:1<41::AID-QUA4>3.3.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)67:1<41::AID-QUA4>3.3.CO;2-Y)
- ¹³⁷ Pratihari, S.; Ma, X.; Homayoon, Z.; Barnes, G. L.; Hase, W. L. Direct Chemical Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (10), 3570–3590. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12017>
- ¹³⁸ Kraka, E.; Cremer, D. Characterization of CF Bonds with Multiple-Bond Character: Bond Lengths, Stretching Force Constants, and Bond Dissociation Energies. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (4), 686–698. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800699>
- ¹³⁹ Kraka, E.; Cremer, D. Computational Analysis of the Mechanism of Chemical Reactions in Terms of Reaction Phases: Hidden Intermediates and Hidden Transition States. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (5), 591–601. <https://doi.org/10.1021/ar900013p>
- ¹⁴⁰ Zou, W.; Sexton, T.; Kraka, E.; Freindorf, M.; Cremer, D. A New Method for Describing the Mechanism of a Chemical Reaction Based on the Unified Reaction Valley Approach. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (2), 650–663. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01098>
- ¹⁴¹ Sexton, T.; Kraka, E.; Cremer, D. Extraordinary Mechanism of the Diels–Alder Reaction: Investigation of Stereochemistry, Charge Transfer, Charge Polarization, and Biradicaloid Formation. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (7), 1097–1111. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b11493>