

**ZASTOSOWANIE TOPOLOGICZNEJ ANALIZY
FUNKCJI LOKALIZACJI ELEKTRONÓW (ELF) DO
BADANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ MOLEKUŁ**

APPLICATION OF TOPOLOGICAL ANALYSIS OF
ELECTRON LOCALISATION FUNCTION (ELF) TO
STUDY ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULES

Sławomir Berski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: slawomir.berski@chem.uni.wroc.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Funkcja lokalizacji elektronów (ELF)
2. Analiza topologiczna ELF
3. Rys historyczny
4. Zastosowanie analizy topologicznej ELF do opisu struktury elektro-
nowej CuB

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Sławomir Berski – od 1992 roku pracuje w Zespole Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Od 2015 roku zatrudniony na stanowisku profesora nadzwyczajnego. Zajmuje się obliczeniową chemią kwantową, a szczególnie zastosowaniem metod chemicznej topologii kwantowej do opisu struktury elektronowej molekuł i badania mechanizmów reakcji chemicznych. Przebieg swojej pracy naukowej związał z prof. Zdzisławem Latajką (UWr), pod opieką którego zajmował się

modelowaniem struktury i właściwości kompleksów molekularnych z oddziaływaniami niekowalencyjnymi, prof. Janem Lundellem z Uniwersytetu w Jyväskylä, z którym połączyło go zainteresowanie związkami chemicznymi gazów szlachetnych, oraz prof. Bernardem Silvim z Uniwersytetu Paryskiego, we współpracy z którym do dziś zajmuje się wykorzystaniem funkcji lokalizacji elektronów (ELF) do opisu struktury elektronowej molekuł oraz badania mechanizmów reakcji chemicznych (Teoria Ewolucji Wiązania, BET). Będąc bezpośrednim świadkiem genezy, rozwoju i zastosowań topologicznej analizy ELF w teoretycznej chemii molekularnej jest współautorem 65 prac naukowych dotyczących zastosowań ELF, w tym 20 dotyczących reakcji chemicznych oraz 2 artykułów przeglądowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-0431-9305>

ABSTRACT

In 1990 Becke and Edgecombe proposed a description of electron localisation in atomic and molecular systems based on the formalism of the second-order reduced density matrices in the form of Electron Localisation Function, ELF. In 1994 Silvi and Savin, of Pierre and Marie Curie University in Paris, presented how to describe local electronic structure of chemical bonds and how to classify them based on topological analysis of ELF, thereby used the methodology developed in 1970s by Bader to study the topology of molecular electron density. In 2003 Popelier formulated a capacious methodology: „Quantum Chemical Topology”, which groups under one umbrella all methods of computational quantum chemistry using concepts such as: attractor, basin of attractor, gradient vector field, gradient path, and in 2010 a conference was held, entitled: „Twenty Years ELF” referring to the 20 year period of reserach using the topological analysis of ELF. The author, since 1994 working – in collaboration with Prof. Silvi – on the application of the topological analysis of ELF for elucidation of electronic structure of molecules and mechanism of chemical reactions, discusses the methodology of research and presents example of the results concerning the nature of chemical bonding in molecular systems.

Keywords: ELF, electron localisation function, topology, attractor, chemical bond, CuB

Słowa kluczowe: ELF, funkcja lokalizacji elektronów, topologia, atraktor, wiązanie chemiczne, CuB

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AIM	- Atomy w Molekułach (ang. <i>Atoms in Molecules</i>)
BET	- ang. <i>Bonding Evolution Theory</i>
CP	- punkt krytyczny (ang. <i>critical point</i>)
DORI	- ang. <i>Density Overlap Region Indicator</i>
ELF	- Funkcja Lokalizacji Elektronów (ang. <i>Electron Localisation Function</i>)
ELI (ELI-D)	- ang. <i>Electron Localizability Indicator</i>
EPLF	- ang. <i>Electron Pair Localisation Function</i>
EPS	- potencjał elektrostatyczny
FLU	- ang. <i>Aromatic Fluctuation Index</i>
FPLO	- ang. <i>Full-Potential Local-Orbital Approach</i>
IT-ELF	- ang. <i>Information Theory Electron Localisation Function</i>
LED	- ang. <i>Localised Electron Detector</i>
LDF	- Lokalny Funkcjonał Gęstości Elektronowej (ang. <i>Local Density Functional</i>)
LOL	- ang. <i>Localized Orbital Locator</i>
NCI	- ang. <i>Non-Covalent Interactions index</i>
NICS	- ang. <i>Nucleus-independent Chemical Shifts</i>
P	- ang. <i>parity function</i>
QCT	- Chemiczna Topologia Kwantowa (ang. <i>Quantum Chemical Topology</i>)
SEDD	- ang. <i>single exponential decay detector</i>
TDELF	- ang. <i>Time-dependent Electron Localisation Function</i>

WPROWADZENIE

Większość współczesnych metod analizy natury wiązania chemicznego wywodzi się z koncepcji funkcji falowej jako nośnika pełnej informacji o układzie fizycznym [1, 2]. Chemia kwantowa oferuje liczne metody przybliżeń funkcji falowej, których konsekwencją – w najprostszym wariacie – jest pojęcie spinoorbitalu molekularnego i konfiguracji elektronowej. Aby obraz struktury elektronowej wiązania chemicznego, wynikający ze zwykle zdelokalizowanych orbitali molekularnych, mógł być porównany z klasycznymi wzorami Lewisa (powszechnymi w chemii), konieczne są procedury lokalizacji [3–6]. Formalnie nieograniczona ilość takich metod stwarza wielorakie możliwości interpretacji, a w konsekwencji i różnorodnych sposobów reprezentacji wiązań chemicznych [7]. Niewątpliwą „niedogodnością” jaką niosą z sobą orbitale molekularne jest fakt, że są abstrakcją matematyczną (przestrzeń Hilberta) i nie mogą być bezpośrednio obserwowane w pomiarach fizycznych [8–11].

Drugą grupę stanowią metody bazujące na gęstości elektronowej jako podstawowej wielkości mierzalnej eksperymentalnie. W tym kontekście niezaprzeczalne zasługi ma teoria funkcjonałów gęstości elektronowej [12], która w pewnym sensie „zrównuje” obydwie podejścia pokazując, że informacja o stanie podstawowym cząsteczki może być uzyskana także na bazie informacji o rozkładzie gęstości elektronowej [13].

Podstawowa metoda badania topologicznych właściwości gęstości elektronowej – Atomy w Molekułach (AIM) – opracowana przez Badera [14] przez długi czas dostarczała jednoznaczne kryterium identyfikacji wiązania chemicznego poprzez lokalizację punktu krytycznego na ścieżce gradientowej łączącej maksima gęstości elektronowej, zlokalizowane zwykle na jądrach atomowych. W ostatnich latach jednak coraz częściej pojawiają się opinie kontestujące, przytaczające przykłady układów molekularnych, w których punkty krytyczne wiązań sugerują obecność wiązań chemicznych, będące w sprzeczności z powszechnie w chemii utrwalonymi regułami [15–18].

Trudności interpretacyjne powstające w wyniku „dostosowywania” współczesnych pojęć kwantowo - mechanicznych do koncepcji wiązania chemicznego, która poprzedziła wprowadzenie i rozwój chemii kwantowej, odzwierciedlają fakt, że wiązanie chemiczne nie jest obserwabłą kwantowo-mechaniczną. Nie dziwi więc fakt, że powstają „nieortodoksyjne” próby jego wytłumaczenia odwołujące się, na przykład, do teorii informacji [19].

Ze względu na nieskomplikowany i dający się zastosować do analizy wielu pól skalarnych aparat matematyczny analizy Badera – bazujący na teorii pól gradientowych i topologii różniczkowej – Popelier [20–22] zdefiniował nową (i pojemną) metodologię, „Chemiczną Topologię Kwantową” (QCT) z centralnym umiejscowieniem metody AIM. Podstawowymi pojęciami QCT są: gradientowe pole wektorowe, punkt krytyczny, ścieżka gradientowa oraz atraktor i jego basen. Szczególnie interesujące wyniki uzyskano po zastosowaniu aparatu QCT do analizy właściwości

molekularnych rozkładów funkcji lokalizacji elektronów (ang. *electron localisation function*, ELF), zdefiniowanej przez Beckego i Edgcombe'a [23], która w odróżnieniu od metody AIM identyfikuje wiązanie chemiczne nie w postaci punktu siodłowego o indeksie 1, ale lokalnego atraktora, co po zanurzeniu jego basenu w polu gęstości elektronowej daje możliwość obliczenia populacji całego wiązania chemicznego [24, 25]. Proste połączenie topologicznej analizy gęstości elektronowej i topologicznej analizy ELF, zostało opracowane przez Rauba i Jansena [26] jako metoda ilościowej charakteryzacji polarności wiązania chemicznego.

1. FUNKCJA LOKALIZACJI ELEKTRONÓW (ELF)

W 1990 roku Becke i Edgcombe [23] zaproponowali sposób lokalizacji elektronu oparty na pojęciu prawdopodobieństwa znalezienia pary elektronów o jednakowym spinie [27, 28], który został rozwinięty na bazie metody Hartree-Focka. Nowa koncepcja stanowiła naturalne rozszerzenie badań Beckego nad zachowaniem się dziur Fermiego w układach niejednorodnych [29]. Ponadto zaproponowana metoda lokalizacji elektronu była podobna – pod pewnymi względami – do prac Lukena na temat lokalizacji orbitali i ruchliwości dziur Fermiego [30, 31].

Definicja funkcji lokalizacji elektronów (ELF) jest oparta na pojęciach: 1) całkowitej gęstości elektronowej, $\rho(x,y,z)$, 2) gradientie całkowitej gęstości elektronowej, $\nabla\rho(x,y,z)$, 3) lokalnej gęstości energii kinetycznej, $K(x,y,z)$ oraz 4) warunkowego prawdopodobieństwa znalezienia pary elektronów (1,2) o jednakowych spinach, $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$, gdzie 1 i 2 to współrzędne położenia elektronów 1 i 2.

Przez pojęcie lokalnej gęstości energii kinetycznej $K(x,y,z)$ rozumiana jest energia kinetyczna cząstki znajdująca się w objętości dv wokół punktu, którego położenie w przestrzeni jest określone przez współrzędne x , y i z . Dla układu jednocząstkowego najczęściej stosowane definicje to:

$$K(x,y,z) = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\Psi^*(x,y,z)\nabla^2\Psi(x,y,z)$$

oraz
$$K(x,y,z) = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)|\nabla\Psi(x,y,z)|^2$$

gdzie $\Psi(x,y,z)$ jest funkcją falową układu. Jak wykazał Cohen [32] definicje te są sobie równoważne i przyjęcie jednej z nich podyktowane może być tylko wygodą prowadzonych rozważań.

Korzystając ze sformułowania teorii Hartree-Focka na podstawie formalizmu macierzy gęstości elektronowej, prawdopodobieństwo warunkowe, $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$, jednoczesnego znalezienia elektronu o wskaźniku 1 z zadany spinem σ w punkcie przestrzeni o współrzędnych oznaczonych jako 1 – zwanym punktem odniesienia – w przypadku, gdy elektron o wskaźniku 2 z takim samym spinem σ znajduje

się w punkcie przestrzeni o współrzędnych oznaczonych jako 2, jest zdefiniowane w postaci:

$$P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2) = \frac{P_2^{\sigma\sigma}(1,2)}{\rho_\sigma(1)},$$

gdzie $P_2^{\sigma\sigma}(1,2)$ to prawdopodobieństwo niezależnego znalezienia jednocześnie dwóch elektronów o wskaźnikach 1 i 2 z takimi samymi spinami σ w punktach przestrzeni o współrzędnych 1 i 2, natomiast $\rho_\sigma(1)$ to całkowita gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu 1 o spinie σ w punkcie przestrzeni o współrzędnej 1.

Warunkowe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu 2 w punkcie odniesienia 1, ze względu na właściwości macierzy gęstości, wynosi 0 i jest to odzwierciedleniem zakazu Pauliego, $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,1) = 0$.

Becke na podstawie badań nad modelami dziur Fermiego zauważył, że rozwinięcie w szereg Taylora sferycznie uśrednionego warunkowego prawdopodobieństwa znalezienia pary elektronów 1, 2 ($P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$) dostarcza informacji o lokalnym oddziaływaniu korelacyjno-wymiennym w przypadku, gdy elektron o wskaźniku 2 zbliża się do punktu odniesienia (tzn. elektronu o wskaźniku 1). Dla sfery o promieniu s , wokół punktu odniesienia o współrzędnych x, y, z , wyrażenie na $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$ przyjmuje postać:

$$P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(x,y,z;s) = \frac{1}{3} \left[K_\sigma(x,y,z) - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma(x,y,z))^2}{\rho_\sigma(x,y,z)} \right] s^2 + \dots,$$

gdzie $K_\sigma(x,y,z)$ to dodatnio zdefiniowana lokalna gęstość energii kinetycznej dla elektronów o spinie σ , która na bazie przybliżenia Hartree-Focka-Roothana jest zdefiniowana:

$$K_\sigma(x,y,z) = \sum_i^\sigma |\nabla \Psi_i(x,y,z)|^2.$$

W równaniu na $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(x,y,z;s)$ wyrażenie w nawiasie kwadratowym jest obliczane dla punktu odniesienia (elektronu 1). Wyższe człony w rozwinięciu Taylora dla $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$ nie są rozważane.

Informacje o lokalizacji elektronu w punkcie odniesienia wynikają z rozwinięcia w szereg Taylora. Większy stopień lokalizacji elektronu 1 ze spinem σ jest odwrotnie proporcjonalny do warunkowego prawdopodobieństwa znalezienia w bliskiej odległości elektronu 2 z takim samym spinem σ . Ponieważ równanie definiujące $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(x,y,z;s)$ nie przyjmuje wartości ujemnych i jest równe zero w przypadku układów jednoelektronowych – prawdopodobieństwo spotkania dwóch elektronów o jednakowych spinach wynosi 0 – to wzrost stopnia lokalizacji elektronu w punkcie o współrzędnych x, y i z odpowiada malejącej wartości równania:

$$D_{\sigma}(x, y, z) = K_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{\nabla \rho_{\sigma}(x, y, z)}{\rho_{\sigma}(x, y, z)},$$

gdzie wielkość $D_{\sigma}(x, y, z)$ została wprowadzona dla oznaczenia wyrażenia w nawiasie kwadratowym po prawej stronie równania na $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(x, y, z, s)$.

Związek pomiędzy stopniem lokalizacji elektronu a wielkością $D_{\sigma}(x, y, z)$ jest zależnością „odwrotną” z punktu widzenia, że mała wartość $D_{\sigma}(x, y, z)$ odpowiada dużej wartości lokalizacji elektronu. Z tego powodu Becke i Edgecombe [23] zaproponowali, aby funkcję lokalizacji elektronów (ELF) zdefiniować w postaci:

$$\eta(x, y, z) = \frac{1}{1 + \chi_{\sigma}^2(x, y, z)},$$

$$\text{gdzie } \chi_{\sigma}(x, y, z) = \frac{D_{\sigma}(x, y, z)}{D_{\sigma}^0(x, y, z)}$$

jest bezwymiarowym indeksem określającym stopień lokalizacji elektronu w punkcie o współrzędnych x, y, z w odniesieniu do jednorodnego gazu elektronowego. Wielkość $D_{\sigma}(x, y, z)$ jest obliczana dla gęstości elektronowej $\rho(x, y, z)$ o spinie σ na podstawie równania:

$$D_{\sigma}^0(x, y, z) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}(x, y, z)$$

Zgodnie z wyrażeniem definiującym $\eta(x, y, z)$, funkcja lokalizacji elektronów jest ograniczona wartościami 0 i 1, tzn. $0 < \eta \leq 1$,
gdzie:

$\eta(x, y, z) = 0,5$ oznacza, że lokalizacja elektronu w punkcie o współrzędnych x, y, z jest równa lokalizacji elektronu obliczonej dla modelu jednorodnego gazu elektronowego,

$\eta(x, y, z) = 1,0$ oznacza, że elektron jest całkowicie zlokalizowany w punkcie o współrzędnych x, y, z .

Korzystając z właściwości, że macierz gęstości dla układu wieloelektronowego, zdefiniowana w ramach formalizmu Hartree-Focka oraz warunkowe prawdopodobieństwo znalezienia pary elektronów $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1, 2)$ są niezmiennicze ze względu na transformację unitarną zajętych orbitali molekularnych $\psi_i(x, y, z)$, przedstawiona definicja funkcji lokalizacji elektronów jest także niezależna od postaci $\psi_i(x, y, z)$.

Savin i in. [33] wykazali, że oprócz interpretacji ELF bazującej na wielkości $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1, 2)$ możliwa jest interpretacja w ramach formalizmu metody lokalnych funkcjonałów gęstości elektronowej (LDF) [13, 34]. Zauważono, że prawa strona równania:

$$D_{\sigma}(x, y, z) = K_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_{\sigma}(x, y, z))^2}{\rho_{\sigma}(x, y, z)}$$

jest formalnie identyczna z wyrażeniem na różnicę pomiędzy dodatnio zdefiniowaną lokalną energią kinetyczną dla układu nieoddziałujących fermionów $K_\sigma(\rho)$, pojawiającą się w równaniach Kohna-Shama [13] i lokalną energią kinetyczną układu bozonów występującą w funkcjonale von Weizsäckera [35]. Na tej podstawie stwierdzono, że $D_\sigma(x,y,z)$ reprezentuje miarę lokalnego nadmiaru energii kinetycznej, która jest konsekwencją obowiązywania zakazu Pauliego w układzie fermionów.

Kinetyczna interpretacja wielkości $D_\sigma(x,y,z)$ jest bardzo ważna, ponieważ stanowi o prawidłowości obliczenia funkcji lokalizacji elektronów dla stanu podstawowego układów, gdzie lokalna energia kinetyczna $K_\sigma(\rho)$ może być dokładnie wyznaczona na bazie metody funkcjonałów gęstości elektronowej. Ponadto możliwe jest obliczenie funkcji ELF dla eksperymentalnie wyznaczonej gęstości elektronowej ρ korzystając z metod pozwalających na przejście od rozkładu ρ do zredukowanej macierzy gęstości pierwszego rzędu $\rho_1(1)$.

Zastosowanie interpretacji kinetycznej pozwoliło na redefinicję wyrażenia na funkcję lokalizacji elektronów. W przypadku układów zamkniętopowłokowych lokalna energia kinetyczna dla układu elektronów o spinie σ ma postać:

$$K_\alpha(\rho) = K_\beta(\rho) = \frac{1}{2}K(\rho),$$

gdzie

$$\rho_\alpha(x,y,z) = \rho_\beta(x,y,z) = \frac{1}{2}\rho(x,y,z).$$

Korzystając z powyższych równań $K_\sigma(\rho)$ i $\rho^\sigma(x,y,z)$, wyrażenia na $D_\sigma(x,y,z)$ i $D_\sigma^0(x,y,z)$, definiujące funkcję lokalizacji elektronów, przyjmują nową postać:

$$D_\sigma(x,y,z) = \frac{1}{2}K(\rho) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(x,y,z)|^2}{\rho(x,y,z)} \text{ i } D_\sigma^0(x,y,z) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}}(x,y,z),$$

w których po prawej stronie równości nie występuje wyspecyfikowanie współrzędnej spinowej σ [36].

2. ANALIZA TOPOLOGICZNA ELF

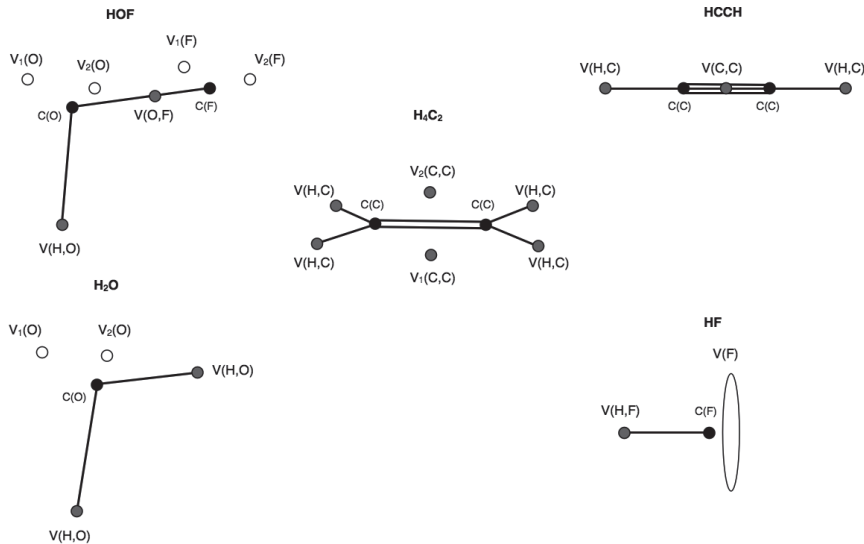
W 1994 roku Silvi i Savin [24] zaproponowali, aby analizę ELF, która jest funkcją skalarną przeprowadzić dla jej pola gradientowego w sposób analogiczny do analizy topologicznej pola gradientowego gęstości elektronowej (AIM). Obraz struktury elektronowej molekuł m.in. C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , H_2O , B_2H_6 , N_2 , HF , Ne_2 , NaF , Na_2 i LiH , jaki uzyskano na podstawie topologicznej analizy funkcji lokalizacji elektronów, był generalnie zgodny z przedstawieniem wynikającym z teorii wiązań walencyjnych Lewisa, co pozwoliło na nadanie chemicznej interpretacji zna-

lezione atraktorów i ich basenom lokalizacyjnym. Niewłaściwy wynik uzyskano dla cząsteczki LiH [24].

Podstawę topologicznej analizy ELF i chemicznej interpretacji stanowi lokalizacja punktów krytycznych (CP), dla których trzy wartości własne Hessianu są ujemne. Znalezione punkty krytyczne o indeksie 0 – maksima lokalne funkcji ELF – odpowiadają położeniom powłok elektronowych, wolnych par elektronowych i kowalencyjnych wiązań międzyatomowych.

Ze względu na symetrię atomów i molekuł chemicznych obserwowane są trzy rodzaje atraktorów pola ELF: atraktory punktowe, kołowe i sferyczne. W przypadku izolowanych atomów w stanie podstawowym występują koncentryczne atraktory sferyczne charakteryzujące poszczególne powłoki elektronowe oraz punktowy atraktor zlokalizowany w pozycji jądra atomowego. Dla molekuł liniowych możliwe jest występowanie atraktora punktowego leżącego na osi symetrii lub atraktora kołowego centrowanego na osi wiązania. Obniżenie symetrii układów molekularnych wskutek oddziaływań międzycząsteczkowych lub utworzenia wiązań chemicznych powoduje zastąpienie atraktorów typu sferycznego i kołowego przynajmniej jednym atraktorem punktowym.

Ze względu na budowę atomów rozróżnia się atraktory rdzeniowe charakteryzujące elektrony rdzeni atomowych i atraktory walencyjne odpowiadające walencyjnej gęstości elektronowej. Atraktory rdzeniowe mogą być zlokalizowane dla wszystkich atomów za wyjątkiem wodoru i helu.



Rysunek 1. Atraktory rdzeniowe i walencyjne pola ELF w cząsteczkach HOF, H₂O, H₄C₂, HCCH i HF
 Figure 1. The core and valence attractors of ELF field for the HOF, H₂O, H₄C₂, HCCH and HF molecules

Ze względu na budowę cząsteczek chemicznych wyróżnia się trzy typy atraktorów: atraktory rdzeniowe charakteryzujące gęstość elektronową powłok rdzeni

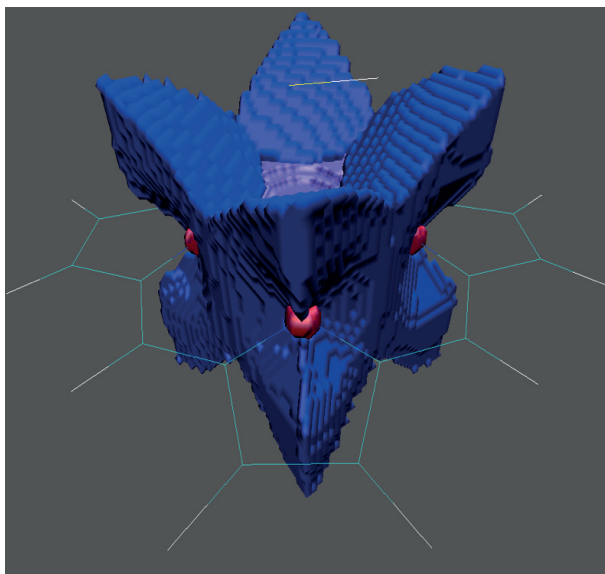
atomowych, atraktory wiążące – znajdujące się pomiędzy atraktorami rdzeniowymi - charakteryzujące wiązania chemiczne utworzone przez elektrony powłok walencyjnych i atraktory niewiążące charakteryzujące walencyjną gęstość elektronową niebiorącą udziału w tworzeniu wiązań chemicznych. Dla atraktorów wiążących i niewiążących spotykane są atraktory zarówno typu punktowego jak i kołowego.

Zgodnie z propozycją Savina i in. [25] atraktory oznaczane są symbolem T_i (nazwa atomu), gdzie T oznacza typ atraktora: „C” – atraktor rdzeniowy, „V” – atraktor walencyjny, natomiast „i” jest opcjonalną liczbą numerującą poszczególne atraktory, którą podaje się w przypadku występowania kilku atraktorów tego samego typu (np. ze względu na symetrię) dla danego atomu, np. atraktory dwóch wolnych par elektronowych związanych z atomami tlenu w cząsteczce H_2O oznaczone są jako $V_1(O)$ i $V_2(O)$. Przykładowe zbiory atraktorów rdzeniowych i walencyjnych pola ELF zlokalizowanych w cząsteczkach HOF, H_2O , H_4C_2 , HCCH i HF przedstawione są na Rysunku 1.

Baseny lokalizacyjne atraktora definiuje się na podstawie przebiegu ścieżek gradientowych pola ELF jako zbiór wszystkich punktów, z których śledzenie trajektorii prowadzi do jej końca, którym jest atraktor [37].

Rozróżnia się dwa rodzaje basenów lokalizacyjnych:

1. redukowalne, które zawierają więcej niż jeden atraktor,
2. nieredukowalne, zawierające tylko jeden atraktor.



Rysunek 2. Baseny rdzeniowe atomów azotu i żelaza C(N), C(Fe) oraz baseny walencyjne atomu azotu w kompleksie okso-żelazoporfiryny z SH-(Por+Fe^{IV}=O(SH))

Figure 2. The core basins of nitrogen and iron, C(N), C(Fe) and valence basins of nitrogen in the iron-oxo porphyrin complex (Por+Fe^{IV}=O(SH))

Baseny lokalizacyjne oznaczane są w sposób identyczny do opisu atraktorów tzn. nieredukowalny basen lokalizacyjny zawierający atraktor T_i (nazwa atomu) oznaczony jest jako basen lokalizacyjny T_i (nazwa atomu). Zgodnie z rodzajem atraktorów spotykanych w układach chemicznych wyróżnia się: baseny rdzeniowe i baseny walencyjne oraz baseny wiążące i baseny niewiążące. Należy podkreślić, że nomenklatura basenów lokalizacyjnych jest taka sama jak atraktora, którego basen jest rozważany. Np. w cząsteczce H_2O zlokalizowane jest pięć atraktorów pola ELF: $C(O)$, $V(H,O)$, $V(H,O)$, $V_1(O)$ i $V_2(O)$ oraz pięć basenów lokalizacyjnych: $C(O)$, $V(H,O)$, $V(H,O)$, $V_1(O)$ i $V_2(O)$ które związane są z podanymi atraktorami. Każdy basen lokalizacyjny zajmuje pewną przestrzeń molekularną, której miarą jest objętość basenu V . Przykładowe baseny lokalizacyjne pola ELF w kompleksie okso-żelazoporfiryny z SH^- ($Por^+ Fe^{IV}=O(SH)$) przedstawione są na Rysunku 2.

Wprowadzenie definicji basenu lokalizacyjnego umożliwia określenie warunków, na podstawie których możliwe jest „powiązanie” atraktorów walencyjnych z określonymi atraktorami rdzeniowymi. Atraktor walencyjny jest „powiązany” z atraktorem rdzeniowym, jeżeli basen lokalizacyjny atraktora rdzeniowego i atraktora walencyjnego są w pewnej części ograniczone tą samą powierzchnią. Proton jest z formalnego punktu traktowany taka samo, jak rdzenie atomowe. Ilość atraktorów rdzeniowych „powiązanych” z danym atraktorem walencyjnym określa jego rząd synaptyczny (ang. *synaptic order*) [25, 38]. W celu odróżnienia oznaczenia atraktorów walencyjnych od opisu orbitali atomowych wprowadzona została nowa nomenklatura przedstawiona w Tabeli 1.

W opisie wiązania chemicznego, który jest oparty na topologicznej analizie ELF, jeżeli wiązanie kowalencyjne dotyczy atomu H, to odpowiedni atraktor pola ELF związany z tym wiązaniem jest klasyfikowany jako walencyjny atraktor protonowy. W celu wyznaczenia rzędu synaptycznego atraktora protonowego, proton jest traktowany jako rdzeniowy atraktor i basen lokalizacyjny, a wiązanie X-H za pomocą walencyjnego atraktora i basenu disynaptycznego rzędu – $V(X,H)$ lub $V(H,X)$. Wyjątkiem są układy zawierające bardzo silne wiązania wodorowe, w przypadku których lokalizowane są tzw. pseudo-rdzeniowe powłoki elektronowe wokół protonu.

Tabela 1. Nomenklatura atraktorów i basenów walencyjnych
Table 1. Nomenclature of attractors and localisation basins

Rząd synaptyczny	Typ atraktora/basenu	Oznaczenie
0	asynaptyczny	$V(\text{asyn})$
1	monosynaptyczny	$V(X_i)$
2	disynaptyczny	$V(X_p, Y_j)$
> 2	polisynaptyczny	$V(X_p, Y_p, \dots)$

Na podstawie propozycji Badera [39], dotyczącej klasyfikacji oddziaływań międzymolekularnych (AIM), podobny rozdział wprowadzono na bazie topologicznej

analizy funkcji lokalizacji elektronów. Istnieją dwa podstawowe typy oddziaływań międzycząsteczkowych:

- 1) oddziaływania o „u Wspólnionych elektronach” (ang. *shared-electron interaction*),
- 2) oddziaływania o „zamkniętych powłokach” lub o „niewspólnionych elektronach” (ang. *closed-shell, unshared-electron interaction*) [24].

Wiązania kowalencyjne, donorowo-akceptorowe i metaliczne stanowią podgrupy oddziaływań o „u Wspólnionych elektronach”, natomiast wiązania jonowe, wiązania wodorowe, wiązania litowe, wiązania halogenowe, wiązania van der Waalsa i inne oddziaływania zdominowane np. przez energię elektrostatyczną lub dyspersyjną, stanowią podgrupy oddziaływań o „zamkniętych powłokach” (ang. *closed-shell*). Na podstawie topologicznej analizy ELF stwierdzono, że dla oddziaływań o „u Wspólnionych elektronach” (*shared-electron*) można zawsze zlokalizować przynajmniej jeden atraktor wiążący, $V(A,B)$, pomiędzy atraktorami rdzeniowymi, $C(A)$, $C(B)$, atomów tworzących wiązanie A-B. Dla wiązań trzycentrowych obserwuje się trisynaptyczne atraktory wiążące. W przypadku oddziaływań o „zamkniętych powłokach” w obszarze oddziaływania międzyatomowego nie występują atraktory wiążące. Przedstawiona klasyfikacja nie dotyczy wiązań chemicznych z atomem wodoru.

W piśmiennictwie anglojęzycznym dla skrótowego zapisu terminu *electron localisation function* (funkcja lokalizacji elektronów) stosuje się akronim ELF lub oznacza się funkcję jako $\eta(r)$. Stosując akronim omija się rzeczownik *function*, starając się raczej nie dublować tego słowa, np. *The topological analysis of ELF*, a nie *The topological analysis of ELF function*. Jeżeli konieczne jest zastosowanie słowa *function* stosuje się oznaczenie funkcji, np. *The topological analysis of $\eta(r)$ function*.

3. RYS HISTORYCZNY

Z perspektywy historycznej należy wymienić kilka wydarzeń istotnych dla ugruntowywania się koncepcji ELF w świadomości chemików wykorzystujących metody obliczeniowe chemii kwantowej, jej rozwoju oraz zastosowania do opisu struktury elektronowej molekuł. Naukowcy ze szkoły francuskiej – jeżeli przyjmujemy, że w ujęciu socjologicznym wszyscy, którzy w swoich badaniach stosują analizę topologiczną ELF opracowaną przez prof. Silviego tworzą szkołę naukową – jako pierwowzór przytaczają badania Daudela, który zajmował się zagadnieniem podziału przestrzeni molekularnej na rozłączne obszary odpowiadające klasycznym koncepcjom, takim jak: rdzeń atomowy, powłoka walencyjna [40, 41]. Był on autorem określenia „loge”, regionu molekularnego (nienasyconego basenu atraktora [24]), który charakteryzuje się wysokim prawdopodobieństwem znalezienia określonej liczby elektronów o zadanym spinie. Propozycja Daudela, ze względu na aparat matematyczny, który wymagał kosztownych obliczeń N -cząstkowych funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa, nie doczekała się szerszej akceptacji w śro-

dowisku naukowym [43]. Kolejnym krokiem w realizacji celu jakiego podjął się Daudel była opracowana przez Badera w latach 70. metodologia badania topologii molekularnej gęstości elektronowej (AIM) [14]. Sławny kanadyjski chemik kwantowy w latach 1979–1981 opublikował cykl prac, w których użył określenie (także w tytułach) „topologia kwantowa” (ang. *quantum topology*) [44–48]. Sposób podziału przestrzeni molekularnej bazuje na koncepcji gradientowego pola wektorowego gęstości elektronowej i prowadzi do wydzielenia „atomów w molekułach”, gdzie atom definiowany jest poprzez atraktor pola $\rho(r)$ i jego basen. Stanowiący główny przedmiot tego artykułu opis lokalizacji elektronu w układach atomowych i molekularnych zaproponowali w 1990 roku Becke i Edgecombe [23] na bazie analizy topologicznej funkcji lokalizacji elektronów, ELF.

- 1990 — **Becke i Edgecombe [23] - definicja ELF na bazie metody Hartree-Focka.**
- 1991 — *Savin, Becke i wsp.* [49] - topograficzna analiza ELF dla 25 układów molekularnych.
- 1992 — *Savin i wsp.* [50] - topograficzna analiza ELF wiązań Si-Si w karbosilanach.
- 1992 — *Savin i wsp.* [33] - analiza topograficzna ELF dla kryształów C, Si, Ge, α -Sn, β -Sn. Obliczenia LDF. Interpretacja ELF w odniesieniu do gęstości energii kinetycznej Pauliego.
- 1993 — *Gadre i wsp.* [51] - definicja DELF bez odniesienia do orbitali molekularnych.
- 1994 — **Silvi, Savin [24] - analiza topologiczna ELF (wektorowego pola gradientowego). Ilustracja położenia atraktorów pola ELF w 12 układach molekularnych.**
- 1995 — *Savin, Silvi, Colonna* [25] - nomenklatura basenów lokalizacyjnych, populacja basenu lokalizacyjnego, względna fluktuacja populacji, diagram bifurkacyjny pola ELF. Charakterystyka wiązań C-C, C=C i C \equiv C i wiązania zdelokalizowanego w benzenie.
- 1996 — *Bader i wsp.* [52] - homeomorfizm pomiędzy domenami lokalizacyjnymi pola ELF i domenami pola $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$.
- 1996 — Kohout, Savin [53] – populacja powłok atomowych w obliczeniach dla funkcji ELF.
- 1997 — *Krokidis i wsp.* [54] - teoria ewolucji wiązania chemicznego (BET). Zastosowanie teorii katastrof Thoma do opisu bifurkacji pola ELF podczas reakcji chemicznych.
- 1997 — *Kohout, Savin* [55] - wpływ rozseparowania elektronów rdzeniowych od walencyjnych na topologię ELF. Pierwsze obliczenia ELF dla atomu Be na bazie gęstości elektronowej.
- 1998 — *Noury i wsp.* [56] - analiza wariancji populacji basenu lokalizacyjnego w opisie delokalizacji elektronowej.
- 1998 — *Fuentalba* [57] - definicja EPS-ELF na bazie potencjału elektrostatycznego i bez odniesienia do orbitali molekularnych.
- 1998 — *Burdett, McCormick* [58] - interpretacja ELF poprzez wkłady gęstości elektronowej i strukturę zajętych orbitali molekularnych (płaszczyzny węzłowe).
- 1999 — *Llusar i wsp.* [59] - koncepcja *wiązania protokowalencyjnego* wynikająca z analizy topologicznej ELF wiązań N-N, O-O i F-F „ubogich” w gęstość elektronową.
- 1999 — *Noury i wsp.* [60] - opis programu TopMoD z grupy Silviego.
- 2000 — *Fuster i wsp.* [61-63] - powiązanie preferowanych miejsc ataku elektro- i nukleofilowego oraz miejsc protonacji w molekułach z bifurkacjami pola ELF.
- 2000 — *Chevreau, Sevin* [64] - charakterystyka wiązań naprężonych C-C w świetle badań ELF.
- 2000 — *Fuster i wsp.* [65] - ELF-topologiczny opis wiązania diwodorowego.
- 2000 — *Silvi, Gatti* [66] - charakterystyka wiązań metalicznych w kryształach Li, Na, K, V, Al, Ca, Sc i Cu - analiza topologiczna ELF na bazie obliczeń metodą Hartree-Focka w wariancie periodycznym.
- 2001 — *Raub, Jansen* [26] - połączona analiza ELF i AIM dla FCN, HF, HCl, HBr, NaCl i NeAr. Indeks polarności wiązania ρ_{AB} .
- 2001 — *Llusar i wsp.* [67] - ELF-topologiczny opis wiązania metal - metal w $M_2(\text{HNCHNH})_4$ M= Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd. Rola fluktuacji gęstości elektronowej rdzeń - rdzeń.

- 2002 — *Fourré i wsp.* [68] - ELF-topologiczny opis aniono-rodników z wiązaniem trójelektronowym.
- 2002 — *Silvi* [38] - synaptyczność basenów jako narzędzie opisu wiązań wielocentrowych.
- 2002 — *Chestnut, Bartolotti* [69] - analiza topologiczna ELF dla modelowego kompleksu $(Li)_2TCNE$ z rezonansem gęstości ładunku.
- 2002 — *Silvi i wsp.* [70] - ELF-topologiczny opis struktury elektronowej mono podstawionych halogenopochodnych ($X = F, Cl, Br$) fenoli. Efekt cis i trans podstawników.
- 2002 — *Noury, Silvi* [71] - charakterystyka wiązań chemicznych w molekułach hiperwalencyjnych z atomami P, As, S, Se, Te, Cl, Br za pomocą analizy topologicznej ELF. Rola oktetu elektronowego oraz walidacja modelu VSEPR w świetle badań topologicznych ELF.

Rysunek 3. Publikacje naukowe dotyczące ELF w latach 1990–2002
Figure 3. Scientific papers on the ELF from 1990 to 2002

- 2002 — *Kohout i wsp.* [72] - ELF-topologiczny opis wiązań z metalami przejściowymi - Rola elektronów z basenów rdzeniowych w tworzeniu się struktury wiązań chemicznych. Zakwestionowanie interpretacji ELF jako miary odpychania Pauliego elektronów.
- 2002 — *Tsirelson, Stash* [73] - przybliżona metoda wyznaczenia ELF (rozwiniecie Kirzhnitsa) na bazie gęstości elektronowej oraz jej pierwszej i drugiej pochodnej.
- 2003 — *Lepetit i wsp.* [74] - ELF-topologiczna analiza aromatyczności i homoaromatyczności w [N]annulenach i [N]cykloalkanach.
- 2003 — *Chamorro i wsp.* [75] - analiza rozkładu elektronów w basenach pola ELF.
- 2003 — *Silvi* [76] - alternatywna do ELF definicja lokalnego indykatora natury wiązań chemicznych wykorzystująca pojęcie skalowanego ilorazu populacji par elektronów o identycznych i przeciwnych spinach, która jest zawarta w próbkowanym elemencie przestrzeni wokół punktu referencyjnego, $c_n(r)$.
- 2003 — *Pilme i wsp.* [77] - ELF-topologiczny opis wiązań w M-CO, M to metal przejściowy: Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu.
- 2003 — *Melin, Fuentalba* [78] - zastosowanie dekompozycji ELF na wkłady pochodzące od gęstości elektronowej o spinie α i β (ELF_α, ELF_β) do opisu struktury elektronowej układów rodniowych.
- 2004 — *Kohout* [79] - funkcjonal gęstości par elektronów o jednakowym spinie jako miara lokalizacji elektronów, ELI. Funkcja ELI nie zawiera odniesienia do jednorodnego gazu elektronowego.
- 2004 — *Santos i wsp.* [80] - zastosowanie dekompozycji ELF na wkłady pochodzące od orbitali molekularnych σ i π (ELF_σ, ELF_π) do opisu struktury elektronowej układów z rezonansem wiązań.
- 2004 — *Gillespie i wsp.* [81] - ELF-topologiczny opis wiązań w MX_n ($M = Ca - Mn, X = F, H, CH_3, O; n = 2-6$) o formalnej konfiguracji elektronowej metalu d^0 .
- 2004 — *Savin* [82] - ELF-topologiczny opis przejścia fazowego kryształu jodu molekularnego. Nowa interpretacja ELF jako lokalnej miary prawdopodobieństwa znalezienia więcej niż jednego elektronu w małej objętości przestrzeni.
- 2004 — *Erdmann i wsp.* [83] - zastosowanie TDELFA do badania dynamiki układu modelowego składającego się z dwóch elektronów i trzech jonów.
- 2004 — *Silvi* [84] - analiza macierzy kowariancji dla populacji basenów lokalizacyjnych pola ELF w opisie delokalizacji gęstości elektronowej w molekułach.
- 2004 — *Jayatilaka i Grimwood* [85] - analiza rozkładów przybliżonej ELF (*Tsirelson i Stash*) dla kryształów $NH_3, CO(NH_2)_2$ i $(CO)_4(NH)_2$ w oparciu eksperymentalnie wyznaczoną funkcję falową.
- 2004 — *Kohout i wsp.* [86] - rozszerzenie definicji ELI dla funkcji skorelowanych. Opis programu DGrid.
- 2005 — *Burnus* [87] - definicja ELF dla układów czasowo-zależnych, TDELFA.
- 2005 — *Poater i wsp.* [88] - przegląd wyników dotyczących delokalizacji elektronowej w molekułach uzyskanych z badań topologiczną analizą $\rho(r)$ i ELF.
- 2005 — *Shaik i wsp.* [89] - koncepcja wiązania z przesunięciem gęstości elektronowej (*charge-shift bonding*) na bazie teorii wiązań walencyjnych i w odniesieniu do analizy topologicznej ELF.

- 2005 | *Silvi i wsp.* [90] - przegląd wyników uzyskanych za pomocą topologicznej analizy ELF do układów molekularnych o różnych typach wiązań.
- 2005 | *Pilmé i wsp.* [91] - ELF-topologiczny opis wiązań w kompleksach M-L (M= Sc-Cu; L= CO, N₂, C₂H₂, CN⁻, NH₃, H₂O i F⁻).
- 2005 | *Nalewajski i wsp.* [92] - definicja ELF na bazie teorii informacji, IT-ELF. Rola nieaddytywnej składowej informacji Fishera w rozdzielczości orbitali molekularnych.
- 2005 | *Ayers* [93] - związek ELF z lokalną kowariancją rozkładu par elektronowych. Rola przybliżeń lokalnej gęstości energii kinetycznej (Thomas-Fermi, Weisacker, rozwinięcie gradientowe) w kontekście metody DFT bez orbitali molekularnych.

Rysunek 4. Publikacje naukowe dotyczące ELF w latach 2002–2005

Figure 4. Scientific papers on the ELF from 2002 to 2005

- 2005 | *Ponec, Chaves* [94] - podział przestrzeni molekularnej na rozłączne domeny charakteryzujące się minimalną fluktuacją gęstości elektronowej w kontekście domen lokalizacyjnych pola ELF.
- 2005 | *Gibbs i wsp.* [95] - homeomorfizm pomiędzy domenami pola różnicowej gęstości elektronowej $\Delta\rho(\mathbf{r})$ i domenami lokalizacyjnymi pola ELF. Obliczenia dla układów periodycznych w bazie fal płaskich.
- 2005 | *Gallegos i wsp.* [96] - podział przestrzeni molekularnej na rozłączne domeny charakteryzujące się maksymalnym prawdopodobieństwem znalezienia danej liczby elektronów w kontekście domen lokalizacyjnych pola ELF.
- 2005 | *Matito i wsp.* [97] - opis fluktuacji gęstości elektronowej w układach aromatycznych na bazie basenów lokalizacyjnych pola ELF. Definicja FLU - *the aromatic fluctuation index*.
- 2005 | *Alikhani i wsp.* [98] - ELF-topologiczny opis wiązania wodorowego.
- 2005 | *Savin* [99] - „O znaczeniu basenów ELF” - dla doskonale zlokalizowanych orbitali baseny pola ELF odpowiadają domenom z maksymalnym prawdopodobieństwem znalezienia pary elektronów.
- 2006 | *Pilmé i wsp.* [100] - ELF-topologiczny opis wiązań chemicznych w molekułach AF₆E (A= Se, Te, I, As, Sb, S, Cl, Br, Ar, Kr) and XeF₆.
- 2006 | *Alikhani, Shaik* [101] - ELF-topologiczny opis struktury elektronowej w klasternach ⁿ⁺¹Li_n (n=2-6) z maksymalnym spinem (*no-pair bonding, ferromagnetic bonding*).
- 2006 | *Ormeci i wsp.* [102] - implementacja ELF w metodzie FPLO do obliczeń układów periodycznych.
- 2007 | *Polo i wsp.* [103] - ELF-topologiczny opis mostkowego wiązania C-C w propellanach. Wiązanie z fluktuującą gęstością elektronową (*charge-shift bonding*)
- 2007 | *Fourré, Silvi* [104] - ELF-topologiczny opis wiązania dwu-centrowego trój-elektronowego w rodnikach.
- 2007 | *Fourré i wsp.* [105] - ELF-topologiczny opis efektu indukcyjnego w konceptualnej chemii organicznej.
- 2007 | *Wagner i wsp.* [106] - rozkład funkcji ELI na addytywne wkłady od orbitali molekularnych. Reinterpretacja ELF w odniesieniu do konstrukcji indykatora ELI.
- 2008 | *Pilmé, Piquemal* [107] - rozkład molekularnego pola elektrostatycznego w przybliżeniu multipolowym na bazie basenów lokalizacyjnych pola ELF.
- 2008 | *Martin Pendás* [108] - analiza odpychania elektrostatycznego pomiędzy basenami pola ELF jako mapa do reguł Gillespiego-Nyholma.
- 2009 | *Fernandez i wsp.* [109] - korelacja wartości w punkcie bifurkacji pola ELF (ELF_o, ELF_z) z wartościami NICS dla 24 związków aromatycznych.
- 2010 | *Feixas i wsp.* [110] - redefinicja wyrażań na ELF i populację basenu lokalizacyjnego za pomocą orbitali naturalnych i ich obsadzeń z pominięciem macierzy gęstości 2. rzędu.
- 2011 | *Contreras-García, Recio* [111] - sformułowanie funkcji lokalizacji elektronów na bazie formalizmu metody wiązań walencyjnych, wskaźnik delokalizacji EDI na bazie ELF.
- 2011 | *Steinmann i wsp.* [112] - analiza porównawcza ELF, ELI-D i LOL w opisie delokalizacji elektronowej molekuł cyklicznych ze sprzężonym układem wiązań π .

2012	<i>Pilmé i wsp.</i> [113] - zformułowanie ELF w formalizmie relatywistycznym. Obliczenia dla I ₂ i At ₂ .
2016	<i>Rodríguez-Mayorga i wsp.</i> [114] - opis mechanizmu harpunowego (<i>harpoon mechanism</i>) za pomocą ELF.
2016	<i>Silvi, Ratajczak</i> [115] - delokalizacją gęstości elektronowej (X-H) w 21 kompleksach molekularnych z wiązaniem wodorowym o różnej mocy w kontekście analizy topologicznej ELF.
2017	<i>Lepetit i wsp.</i> [116] - przegląd wyników badań uzyskanych metodami topologicznymi (ELF, ELI-D) dla wiązań metal - metal.

Rysunek 5. Publikacje naukowe dotyczące ELF w latach 2005–2017

Figure 5. Scientific papers on the ELF from 2005 to 2017

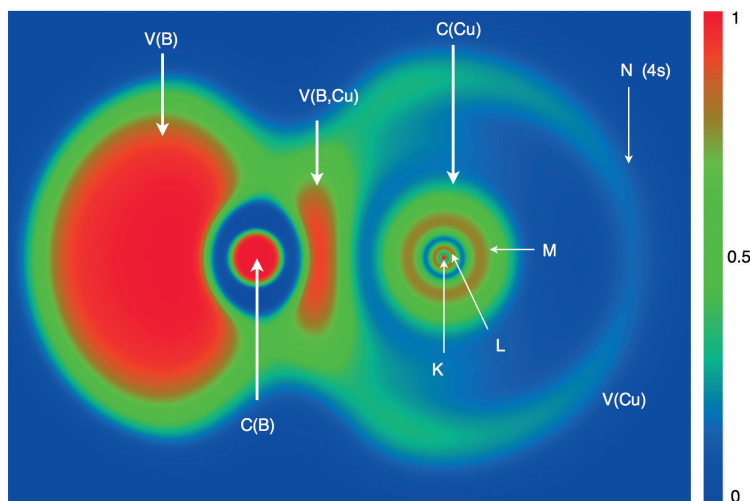
Na Rysunkach 3–5 w sposób chronologiczny przedstawione zostały publikacje naukowe dotyczące ELF, które w odczuciu autora są ważne dla rozwoju metodologii lub ilustrują ciekawe zastosowania ELF wraz z krótkim opisem. Pominięte zostały prace dotyczące zastosowania topologicznej analizy ELF do badania mechanizmów reakcji, gdyż wymagają one osobnego omówienia. Z subiektywnej perspektywy autora, który w praktyczny sposób wykorzystuje ELF do badań naukowych, najważniejsze opracowania są następujące: 1990 r. – Becke i Edgecombe proponują opis lokalizacji elektronu w postaci ELF [23], 1992 r. – Savin podaje interpretację ELF w odniesieniu do teorii funkcjonałów gęstości elektronowej [33], 1994 r. – Silvi i Savin w artykule, który opublikowano w „Nature” [24] proponują opis struktury elektronowej molekuł w oparciu o topologiczną analizę ELF (bez dyskusji basenów lokalizacyjnych), 1995 r. – Savin i in. omawiają nomenklaturę atraktorów i basenów lokalizacyjnych oraz przedstawiają pierwsze wyniki dotyczące populacji elektronowej basenów lokalizacyjnych [25], 1997 r. – Krokidis z grupy prof. Silwiego prezentuje metodologię badania mechanizmów reakcji chemicznych na bazie analizy topologicznej ELF i teorii katastrof – Teorię Ewolucji Wiązania (*Bonding Evolution Theory*, BET) [54], 1999 r. – Llusar i in. [59] przedstawiają koncepcję wiązania protokowalencyjnego, niewątpliwie przyczynę do sformułowania „fluktuacyjnego mechanizmu wiązania chemicznego” lub „wiązania z przesunięciem ładunku” (ang. *charge-shift bond*) przez Shaika w 2005 r. [89], 2001 r. – Raub i Jansen proponują połączony sposób analizy pola gęstości elektronowej i ELF oraz definiują indeks polarności wiązania [26], 2002 r. – Silvi precyzyjnie opisuje koncepcję synaptyczności basenów lokalizacyjnych pola ELF [38], 2004 r. – Silvi przedstawia opis delokalizacji gęstości elektronowej za pomocą macierzy kowariancji populacji elektronowej basenów lokalizacyjnych [84]. Metodologia badawcza opisana w ciągu 14 lat od momentu opublikowania pracy, w której podano definicję funkcji ELF [23] stanowi podstawowy „warsztat” naukowca zajmującego się zastosowaniem topologicznej analizy funkcji ELF do badania układów molekularnych.

Próba zebrania wszystkich metod obliczeniowych chemii kwantowej, które wykorzystują pojęcia takie jak: pole wektorowe, punkt krytyczny pola wektorowego, atraktor, basen atraktora, separatorysa i ścieżka gradientowa [20, 21] w ramach jednej metodologii została podjęta przez Popeliera w 2003 roku, który sformułował

termin „Chemiczna Topologia Kwantowa”. Lakonicznie Popelier definiuje „Chemiczną Topologię Kwantową” tymi słowami: „*Quantum Chemical Topology (QCT) is a branch of quantum chemistry that uses a gradient vector field to operate on quantum systems and study them*” [117]. Podsumowanie 20-letniego okresu badań wykorzystujących analizę topologiczną ELF odbyło się w 2010 roku w Paryżu w czasie konferencji pt. „Twenty Years ELF” [118].

4. ZASTOSOWANIE ANALIZY TOPOLOGICZNEJ ELF DO OPISU STRUKTURY ELEKTRONOWEJ CuB

Badanie struktury elektronowej molekuł za pomocą topologicznej analizy ELF może być zrealizowane na kilku poziomach, które różnią się rodzajem i zaawansowaniem uzyskiwanych informacji. Najprostsze badanie polega na dwu lub trójwymiarowej wizualizacji rozkładu funkcji $\eta(r)$ i lokalizacji obszarów (domen lokalizacyjnych), gdzie wartość ELF jest duża (lub mała) oraz dyskusji kształtu i wzajemnego rozmieszczenia domen pola ELF. Ponieważ domeny pola ELF mogą być powiązane z klasycznymi elementami struktury elektronowej cząsteczek chemicznych, jak wolna para elektronowa, wiązanie chemiczne kowalencyjne, czy rdzeń atomowy, analiza rozmieszczenia odpowiadających im domen pozwala na „eksperymentalną” weryfikację klasycznych koncepcji. Z drugiej strony brak domeny lokalizacyjnej z wysokim stopniem lokalizacji elektronu w obszarze oczekiwanego wiązania chemicznego może być pośrednio zinterpretowany jako „ilustracja” wiązania jonowego, np. w LiF, NaCl.



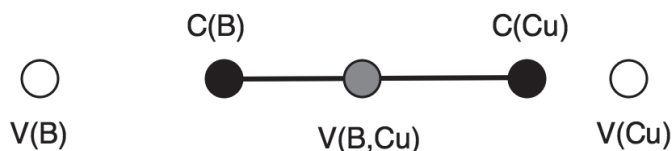
Rysunek 6. Domeny lokalizacyjne pola ELF w cząsteczce CuB. W nazewnictwie domen lokalizacyjnych zastosowano nomenklaturę basenów lokalizacyjnych

Figure 6. Localisation domains have been named according to localisation basin molecule

Metodologia standardowej analizy topograficznej i topologicznej ELF zostanie przedstawiona na przykładzie stanu podstawowego cząsteczki CuB; dokładne omówienie uzyskanych wyników zostało przedstawione w pracy [119]. Na Rysunku 6 przedstawiony jest dwuwymiarowy rozkład ELF dla stanu podstawowego cząsteczki CuB w singletowym stanie elektronowym. Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane metodą CCSD/6-311+G(d)//CCSD(T)/6-311+G(d). W obszarze rdzenia atomu boru obserwowana jest kulista domena pola ELF, gdzie wartość funkcji przyjmuje wartości z zakresu 0,95–1,00 i odpowiada ona gęstości elektronowej powiązanej z orbitalem $1s^2$ atomu B. W obszarze rdzeniowym atomu miedzi topografia ELF jest dużo bardziej skomplikowana, co związane jest z obecnością trzech powłok elektronowych K, L, M, które reprezentowane są przez trzy koncentryczne rejony, odpowiadające małej (zielony kolor) i wysokiej (pomarańczowy kolor) lokalizacji elektronu. Można zauważyć, że maksymalny stopień lokalizacji elektronu (kolor czerwony, ELF = 1,00) jest obserwowany tylko dla centralnego obszaru atomu Cu, który odpowiada powłoce K, natomiast maksima ELF odpowiadające kolejnym powłokom elektronowym wykazują mniejszy stopień lokalizacji elektronu (kolor pomarańczowy). Tak więc topograficzna analiza rozkładu ELF potwierdza formalną strukturę elektronową atomów na bazie koncepcji funkcji falowej (orbitali atomowych), w której zakłada się przyporządkowanie elektronów orbitalom atomowym rdzenia atomowego i powłoce walencyjnej. W przestrzeni walencyjnej najbardziej spektakularna jest obecność rozciągłej domeny walencyjnej, która znajduje się pomiędzy domenami rdzeniowymi atomów B i Cu. Charakteryzuje ona dwucentrowe wiązanie chemiczne B-Cu, a jego kowalencyjna natura, wynikająca z uwspólnienia elektronów walencyjnych pochodzących z atomów B i Cu jest potwierdzona wysoką wartością ELF (kolor czerwony) w obszarze całej domeny. Należy podkreślić, że topograficzna analiza ELF dostarcza potwierdzenia kolejnego konceptu powstałego przed rozwojem mechaniki kwantowej, czyli wiązania chemicznego, które zostało zredefiniowane na gruncie mechaniki kwantowej, choćby w formalizmie metody Hartree-Focka-Roothana [120]. O ile omawiana domena może być powiązana z tzw. wiążącą gęstością elektronową, to niewiążąca gęstość elektronowa może być skojarzona z dwoma domenami, które są zlokalizowane na lewo od domeny rdzeniowej atomu B oraz na prawo od domen rdzeniowych atomu Cu. Pierwsza, bardzo duża domena z wysokim stopniem lokalizacji elektronu na bardzo dużym obszarze, charakteryzuje gęstość elektronową atomu boru, która nie bierze udziału w tworzeniu wiązania kowalencyjnego B-Cu. Z kolei słabo widoczna (niewielka lokalizacja elektronów) i najbardziej zewnętrzna koncentryczna domena w rejonie atomu Cu odpowiada gęstości elektronowej powłoki walencyjnej N i orbitalu atomowego 4s. Przy takiej interpretacji wnikanie koncentrycznej domeny powiązanej z orbitalem 4s w obszar gdzie zlokalizowana jest domena wiążąca wiązania B-Cu dostarcza ilustracji sugerującej udział elektronów 4s w tworzeniu wiązania B-Cu.

Na kolejnym etapie opisu struktury elektronowej molekuł stosowana jest analiza pola gradientowego ELF do lokalizacji punktów krytycznych o indeksie 0, czyli

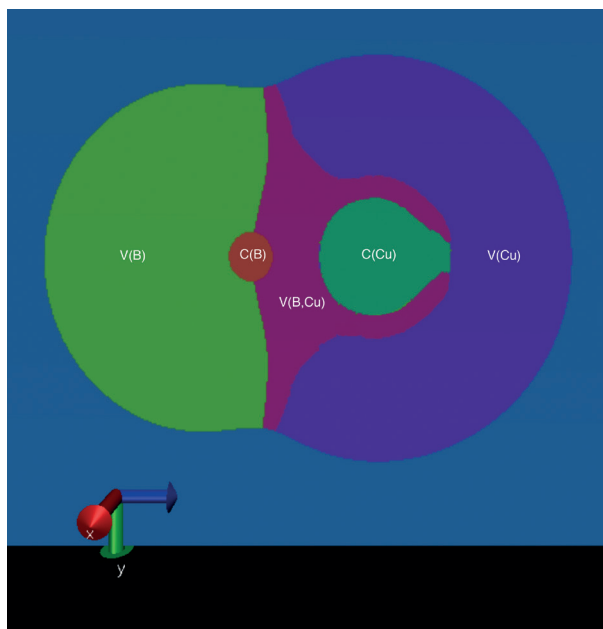
lokalnych maksimów (atraktorów) pola ELF. Generalnie nie są analizowane punkty krytyczne o wyższych indeksach. Sporadycznie rozpatrywane są punkty siodłowe o indeksie 1, których parametry numeryczne, $\eta_{CP}(r)$, $\rho_{CP}(r)$, mogą być stosowane do opisu wiązań wodorowych [98]. Jak pokazali Silvi i Savin [24] atraktory i ich baseny mogą być powiązane z klasycznymi koncepcjami, takimi jak: rdzeń atomowy, wiązanie chemiczne czy wolna para elektronowa. Dla cząsteczki CuB pięć atraktorów pola ELF pokazano na Rysunku 7.



Rysunek 7. Atraktory rdzeniowe i walencyjne pola ELF w cząsteczce CuB
 Figure 7. The core and valence attractors of ELF field for the CuB molecule

Dwa atraktory charakteryzują elektrony z przestrzeni rdzeniowej, a trzy atraktory elektrony z przestrzeni walencyjnej. Maksima ELF, związane z domenami rdzeniowymi atomów B i Cu na Rysunku 6 mogą być powiązane z atraktorami punktowymi C(B) i C(Cu). W przypadku rdzenia atomu miedzi, gdzie obserwuje się kilka domen lokalizacyjnych, analiza pola gradientowego ELF, zrealizowana w procedurze standardowej, pokazuje tylko jeden atraktor punktowy C(Cu) w pozycji jądra atomowego. Na tym etapie analizy można stwierdzić, że atraktor C(Cu) charakteryzuje ten obszar przestrzeni molekularnej cząsteczki CuB, który utożsamiany jest z elektronami opisanymi formalną konfiguracją $[Ar]3d^{10}$ orbitali atomowych Cu. Lokalizacja i analiza punktów krytycznych dla podpowłok rdzenia atomowego wymaga specjalnego traktowania i wykracza poza procedurę standardową. Walencyjna gęstość elektronowa scharakteryzowana jest przez trzy atraktory punktowe: V(B), V(Cu) i V(B,Cu) zlokalizowane na osi symetrii B-Cu. Atraktor V(Cu) znajduje się wyraźnie bliżej atraktora rdzeniowego C(Cu) niż atraktor walencyjny V(B) w sąsiedztwie atraktora C(B), co związane jest z innym rozkładem wartości ELF w tych obszarach. Niemniej, brak jest w literaturze przedmiotu jakościowej dyskusji położenia atraktorów pola ELF w kontekście właściwości fizyko-chemicznych molekuł. Monosynaptyczne atraktory niewiążące V(B), V(Cu) charakteryzują tzw. niewiążącą gęstość elektronową, która nie bierze udziału w tworzeniu wiązania kowalencyjnego B-Cu. Atraktor wiążący disynaptyczny V(B,Cu) odpowiada tzw. wiążącej gęstości elektronowej, którą utożsamia się z tworzeniem wiązania chemicznego B-Cu i która w klasycznej koncepcji kowalencyjnego wiązania chemicznego wynika z uwspólnienia gęstości elektronowej. Zgodnie z interpretacją podaną przez Silviego i Savina [24] lokalizacja atraktora V(B,Cu) dostarcza jednoznacznego potwierdzenia, że wiązanie B-Cu ma charakter kowalencyjny. Ponadto uzyskujemy racjonalizację struktury Lewisa dla molekuly CuB w postaci wzoru $|B - Cu|$, gdzie pionowe kreski odpowiadają atraktorom (i basenom) niewiążącym V(B) i V(Cu), a pozioma kreska

odpowiada atraktorowi (i basenowi) wiążącemu $V(B,Cu)$. W Tabeli 2 przedstawione zostały wartości ELF dla wszystkich atraktorów. Można zauważyć doskonałą lokalizację ($\eta(r)=1$) elektronów w obszarze rdzeniowej gęstości elektronowej (atraktory $C(B)$ i $C(Cu)$) oraz pewien poziom zdelokalizowania elektronów powiązanych z atraktorami walencyjnymi $V(B)$, $V(Cu)$ i $V(B,Cu)$. Relatywnie duży stopień delokalizacji elektronów walencyjnych widoczny jest dla elektronów opisanych atraktorem i basenem $V(Cu)$, dla którego wartość ELF jest poniżej 0,5.



Rysunek 8. Baseny lokalizacyjne związane z atraktorami pola ELF w cząsteczce CuB
Figure 8. The localisation basins associated with attractors of ELF for the CuB molecule

Badaniem uzupełniającym dla dyskusji liczby, rodzaju i położenia atraktorów rdzeniowych i walencyjnych w badanej molekuie jest analiza topologii basenów lokalizacyjnych związanych z atraktorami pola ELF. Wykorzystywane jest pojęcie synaptyczności basenu lokalizacyjnego [38]. Na Rysunku 8 przedstawiony jest przekrój basenów lokalizacyjnych w płaszczyźnie symetrii molekuły. Widoczne przekroje basenów związane są z atraktorami $C(B)$, $C(Cu)$, $V(B)$, $V(Cu)$ i $V(B,Cu)$. Można zauważyć diametralne różnice pomiędzy obrazem domen lokalizacyjnych (Rys. 6) a obrazem basenów lokalizacyjnych. O ile przekrój basenów rdzeniowych odpowiada wyobrażeniu o ich sferycznym kształcie, o tyle kształt basenu $V(B,Cu)$, który odpowiada gęstości elektronowej, która tworzy wiązanie chemiczne B-Cu już tak intuicyjnie przewidywalny nie jest. W tworzeniu wiązania B-Cu poza gęstością elektronową znajdującą się centralnie pomiędzy obszarami rdzeniowymi bierze udział także gęstość elektronowa z peryferyjnych rejonów przylegających do basenu $C(Cu)$. Disynaptyczny charakter basenu $V(B,Cu)$ może być bardzo łatwo potwier-

dzony, jeżeli zauważy się, że ma on wspólne powierzchnie graniczne tylko z dwoma basenami rdzeniowymi C(B) i C(Cu). Podobnie monosynaptyczny typ basenów V(B) i V(Cu) wynika z obecności wspólnych powierzchni granicznych tylko z jednym basenem rdzeniowym, odpowiednio C(B) dla V(B) i C(Cu) dla V(Cu). Należy zaznaczyć, że topograficzna analiza basenów lokalizacyjnych jest bardzo rzadko prezentowana w pracach naukowych.

Ostatnim elementem topologicznego opisu struktury elektronowej molekuł na bazie ELF jest analiza wartości numerycznych, które obliczane są dla basenów lokalizacyjnych (Ω_i) pola ELF [25, 56, 84]. W Tabeli 2 przedstawione są wartości średniej populacji elektronowej basenu lokalizacyjnego (\bar{N}), odchylenia standardowego (σ), które uważa się za miarę delokalizacji gęstości elektronowej basenu lokalizacyjnego Ω_i i wybrane wartości kowariancji (cov), które określają zależności pomiędzy średnimi populacjami elektronowymi basenów lokalizacyjnych Ω_i i Ω_j . Wartości cov interpretowane są w celu określenia, z którymi basenami i w jakim stopniu zachodzi delokalizacja gęstości elektronowej.

Populacja elektronowa basenu C(B), która wynosi 2,04e, zgadza się bardzo dobrze z koncepcją obsadzenia obszaru rdzenia atomu boru przez elektrony opisane spinoorbitalami z formalnej konfiguracji $1s^2$. W przypadku dużo większego basenu C(Cu) jego populacja elektronowa 27,03e może być wyjaśniona jako wynikająca z lokalizacji w obszarze rdzeniowym elektronów opisanych konfiguracją elektronową $[\text{Ar}]3d^9$. Taka interpretacja prowadzi do wniosku, że jeden elektron z podpowłoki 3d oraz elektron z ostatniej powłoki walencyjnej 4s biorą udział w tworzeniu wiązania kowalencyjnego B-Cu a także dają wkład do populacji niewiążącego basenu V(Cu). Populacja basenu V(Cu) wynosi 0,66e, co potwierdza częściowo tę interpretację i pozwala zweryfikować hipotezę o niewiążącej parze elektronów zlokalizowanej na atomie Cu we wzorze Lewisa $|\text{B-Cu}|$. Mniejsza niż 2e wartość populacji dla V(Cu) sugeruje, że opis struktury elektronowej molekuly CuB wymaga także uwzględnienia struktury Lewisa $|\text{B}^{\delta-}\text{Cu}^{\delta+}|$, gdzie w obszarze wiązania zlokalizowane są cztery elektrony, a dwa elektrony pochodzą od atomu Cu. Jak duży może być wkład tej struktury do równowagi mezomerycznej można wnioskować na podstawie populacji wiązania chemicznego B-Cu, która wynosi 2,40e. Pokazuje ona, że wiązanie bor-miedź ma dominujący charakter pojedynczy, jak sugeruje wzór Lewisa $|\text{B-Cu}|$, natomiast domieszka charakteru podwójnego, zgodnie ze wzorem Lewisa $|\text{B}^{\delta-}\text{Cu}^{\delta+}|$, jest niewielka. Należy zaznaczyć, że możliwość obliczenia populacji elektronowej wiązania kowalencyjnego jest jednym z najciekawszych wyników, jakie można uzyskać z topologicznej analizy funkcji ELF. Trzeci walencyjny basen lokalizacyjny, jaki wykazała analiza topologiczna funkcji ELF, to basen V(B), który charakteryzuje niewiążącą gęstość elektronową w przestrzeni walencyjnej atomu boru. Jego populacja elektronowa wynosi 1,84e, a więc jest zbliżona do formalnej wartości 2e przewidzianej wzorami Lewisa $|\text{B-Cu}|$ i $|\text{B}^{\delta-}\text{Cu}^{\delta+}|$. Niemniej zasadne jest rozważenie trzeciej formalnej struktury Lewisa, gdzie para elektronów z atomu B jest donowana do przestrzeni wiązania bor-miedź, $|\text{B}^{\delta+}\text{Cu}^{\delta-}|$. Ponieważ

populacje basenów $V(B,Cu)$ i $V(B)$ są zbliżone do $2e$ (2,40e, 1,84e), tak więc udział struktur Lewisa $[B^{\delta-} \leftarrow Cu^{\delta+}, B^{\delta+} \rightarrow Cu^{\delta-}]$ w równowadze tautomerycznej jest niewielki. Ilościowe udziały trzech struktur Lewisa mogą być zweryfikowane na bazie obliczeń kwantowo-chemicznych, na przykład, za pomocą metody wiązań walencyjnych.

Tabela 2. Parametry topologiczne obliczone dla molekuly CuB metodą CCSD/6-311+G(d) // CCSD(T)/6-311+G(d)

Table 2. Topological parameters calculated for the CuB molecule using the CCSD/6-311+G(d) // CCSD(T)/6-311+G(d) method

Nr	att/bas	$\eta(r)$	$\bar{N}[e]$	$Cu \Omega_i[e]$	$B \Omega_i[e]$	σ	cov ¹⁾
1	C(B)	1,000	2,04	0,0	2,04	0,39	-0,32 V(B), -0,14 V(B,Cu)
2	C(Cu)	1,000	27,03	27,03	0,0	0,97	-0,67 V(B, Cu), -0,29 V(Cu)
3	V(B)	0,995	1,84	< 0,1	1,77	0,59	-0,32 C(B), -0,29 V(B,Cu)
4	V(Cu)	0,322	0,66	0,0	0,66	0,68	-0,29 C(Cu), -0,25 V(B,Cu)
5	V(B,Cu)	0,908	2,40	1,34	1,06	1,10	-0,67 C(Cu), -0,29 V(B), -0,19 V(Cu)

¹⁾ tylko dwie największe wartości.

att/bas - atraktor / basen rdzeniowy lub walencyjny; $\eta(r)$ – wartość ELF dla atraktora; \bar{N} – średnia populacja elektronowa basenu lokalizacyjnego; $Cu|\Omega_i$ – wkład gęstości elektronowej atomu Cu do populacji basenu lokalizacyjnego; $B|\Omega_i$ – wkład gęstości elektronowej atomu B do populacji basenu lokalizacyjnego; σ – odchylenie standardowe populacji basenu lokalizacyjnego; cov - kowariancja średnich populacji elektronów basenów lokalizacyjnych Ω_i

Analiza wkładów atomowych, reprezentowanych przez baseny atomowe Cu i B pola gęstości elektronowej, do basenów lokalizacyjnych pola ELF ($Cu|\Omega_i$ i $B|\Omega_i$), zaproponowana przez Rauba i Jansena [26], pozwala na obliczenie indeksu polarności wiązania kowalencyjnego B-Cu. Przede wszystkim, zanurzenie basenów lokalizacyjnych w polu $\rho(r)$ pokazuje, że baseny rdzeniowe C(B) i C(Cu) zawierają tylko elektrony rdzeni atomowych, podobnie jak baseny niewiążące V(B) i C(Cu) charakteryzują tylko walencyjną gęstość elektronową atomów boru i miedzi. Najciekawszy wynik uzyskuje się dla wiązania B-Cu, dla którego wkłady atomowe B i Cu wynoszą odpowiednio 1,06e i 1,34e, co pokazuje, że wiązanie składa się w 44% z gęstości elektronowej pochodzącej z atomu B i w 56% z gęstości elektronowej z atomu Cu. Indeks polarności, p_{CuB} , wynosi tylko 0,11, a więc wiązanie jest w niewielkim stopniu spolaryzowane w stronę atomu Cu.

Jako ostatnia przedyskutowana zostanie delokalizacja gęstości elektronowej, która powiązana jest z basenami lokalizacyjnymi pola ELF. Podstawy teoretyczne badania delokalizacji gęstości elektronowej zostały przedstawione w pracach [25, 56, 84]. Miarą delokalizacji jest wariancja (σ^2) i odchylenie standardowe (σ) populacji elektronowej basenu Ω , natomiast które baseny lokalizacyjne, (Ω_i) i „stopień” w jakim biorą one udział w delokalizacji wyrażone są poprzez kowariancje populacji basenu ($cov[\Omega_i, \Omega_j]$). W Tabeli 2 dwie ostatnie kolumny przedstawiają wartości σ i $cov[\Omega_i, \Omega_j]$ dla pięciu basenów pola ELF w cząsteczce CuB. Odchylenia standardowe populacji basenów C(B), C(Cu), V(B) i V(B,Cu) pokazują niewielki stopień zdelokalizowania gęstości elektronowej w tych basenach. Natomiast wartość

$\sigma(0,68e)$ obliczona dla basenu niewiążącego $V(\text{Cu})$, która jest porównywalna z wartością $\bar{N}(0,66e)$, wskazuje na wysoki stopień zdelokalizowania gęstości elektronowej z obszaru walencyjnego, który nie bierze udziału w tworzeniu wiązania B-Cu. Analiza kowariancji pokazuje, że gęstość elektronowa basenu $V(\text{Cu})$ zachodzi głównie z basenem rdzeniowym miedzi, $\text{cov}[V(\text{Cu}),C(\text{Cu})] = -0,29$ i z basenem wiązania chemicznego B-Cu, $\text{cov}[V(\text{Cu}),V(\text{B,Cu})] = -0,25$. W podobny sposób można przeanalizować delokalizację gęstości elektronowej wiązania kowalencyjnego $V(\text{B,Cu})$, która zachodzi głównie z basenem rdzeniowym $C(\text{Cu})$ oraz w przestrzeni walencyjnej, z basenami $V(\text{B})$ i $V(\text{Cu})$, o czym świadczą wartości $\text{cov}[V(\text{B,Cu}),C(\text{Cu})] = -0,67$, $\text{cov}[V(\text{B,Cu}),V(\text{B})] = -0,29$ i $\text{cov}[V(\text{B,Cu}),V(\text{Cu})] = -0,19$. Należy zauważyć dużo większą delokalizację z obszarem rdzeniowym atomu miedzi niż z obszarami walencyjnymi.

Podsumowując, w strukturze elektronowej cząsteczki CuB można wyróżnić dwa obszary (baseny) rdzeniowe i trzy walencyjne, które odpowiadają fragmentom przestrzeni molekularnej, gdzie oczekiwana jest gęstość elektronowa rdzeni atomowych B i Cu, niewiążąca gęstość elektronowa atomów B i Cu oraz wiązanie chemiczne B-Cu. Wiązanie B-Cu ma charakter kowalencyjny, jest tworzone średnio przez 1,2 pary elektronowe (topologiczny rząd wiązania) z populacją całkowitą 2,40e, co sugeruje dominujący charakter pojedynczy wiązania. Jest ono spolaryzowane w niewielkim stopniu w stronę atomu Cu, który w rejonie wiązania (basenu lokalizacyjnego $V(\text{B,Cu})$) lokuje tylko o 0,28e więcej gęstości elektronowej niż atom B.

Przedstawiony powyżej opis struktury elektronowej cząsteczki CuB za pomocą topologicznej analizy ELF zawiera wszystkie standardowe etapy takiej analizy. Należy jednak zaznaczyć, że możliwe jest również bardziej rozbudowane studium, gdzie badane są wszystkie punkty krytyczne molekularnego pola ELF [54]. Z drugiej strony najczęściej spotykane w literaturze przedmiotu są opracowania na bazie graficznej analizy (topograficznej) rozkładu wartości ELF w molekułach bez analizy jej wektorowego pola gradientu i parametrów topologicznych.

UWAGI KOŃCOWE

Analiza topologiczna ELF jest jedną z metod z arsenału Chemicznej Topologii Kwantowej – metodologii badawczej z obszaru obliczeniowej chemii kwantowej, której aparat matematyczny do badania topologii gęstości elektronowej przystosował Bader [14] – a która stanowi atrakcyjną alternatywę dla klasycznych metod badania struktury elektronowej molekuł, jak teoria orbitali molekularnych czy teoria wiązań walencyjnych. Na początku 2019 roku chemia teoretyczna dysponuje już szerokim wachlarzem tzw. molekularnych pól skalarnych, które wyrażają skomplikowane informacje, oferowane przez molekularną mechanikę kwantową, w postaci funkcji rzeczywistych o intuicyjnej dla chemików interpretacji [121]. Poza wspomnianymi $\rho(r)$, ELF i ELI należy wymienić: *Localized Orbital Locator*, (LOL)

[122], *parity function*, P, [123,124], *Electron Pair Localisatin Function*, (EPLF) [125], *Localised Electron Detector*, (LED) [126], *single expotential decay detector* (SEDD) [127,128], *Non-Covalent Interactions index*, (NCI) [129] czy *Density Overlap Region Indicator* (DORI) [130]. Nie ulega jednak wątpliwości, że najwięcej informacji o wariantach definicji, zastosowaniach, czy ograniczeniach wiemy odnośnie ELF. Na pewno wynika to z faktu, że od momentu kiedy Silvi i Savin wykazali użyteczność topologicznej analizy ELF [24] minęło już sporo czasu, ale nie bez znaczenia jest też chwytliwy akronim z popkulturalnym odniesieniem. Czy analiza topologiczna funkcji lokalizacji elektronów zostanie zastąpiona innym rodzajem opisu struktury elektronowej np. za pomocą automatów komórkowych [131], czy jeszcze bardziej rewolucyjnego formalizmu pokaże przyszłość, natomiast już dzisiaj poza orbitalem molekularnym, „atomem w molekułe” możemy analizować także własności base-nów pola ELF.

PODZIĘKOWANIE

Panu Profesorowi Zdzisławowi Latajce dziękuję za wszelką pomoc i przychylność okazywaną przez 26 lat współpracy. Dziękuję Wrocławskiem Centrum Superkomputerowo-Sieciowemu (WCSS) za umożliwienie wykonania obliczeń kwantowo-chemicznych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Heisenberg, Z. Angew. Phys., 1927, **43**, 172.
- [2] N. Bohr, Naturwiss., 1928, **16**, 245.
- [3] S.F. Boys, Rev. Mod. Phys., 1960, **32**, 296.
- [4] C. Edmiston, K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys., 1963, **35**, 457.
- [5] W. von Niessen, J. Chem. Phys., 1972, **56**, 4290.
- [6] J. Pipek, P.G. Mezey, J. Chem. Phys., 1989, **90**, 4916.
- [7] R. Hoffmann, P. Laszlo, Angew. Chem. Int. Ed., 1991, **30**, 1.
- [8] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J.C. Kieffer, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, Nature, 2004, **432**, 867.
- [9] J.M. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe, J.C.H. Spence, Nature, 1999, **401**, 49.
- [10] E.R. Scerri, J. Chem. Educ., 2000, **77**, 1492.
- [11] J. Autschbach, J. Chem. Educ., 2012, **89**, 1032.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 1964, **136**, B864.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., 1965, **140**, A1133.
- [14] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1990.
- [15] A. Bach, D. Lentz, P. Luger, J. Phys. Chem. A, 2001, **105**, 7405.
- [16] I. Alkorta, J. Elguero, Struct. Chem., 2004, **15**, 117.
- [17] R.F.W. Bader, J. Phys. Chem. A, 2009, **113**, 10391.
- [18] J. Poater, J.J. Dannenberg, M. Solà, F.M. Bickelhaupt, Int. J. Chem. Model., 2008, **1**, 63.
- [19] R.F. Nalewajski, *Information Theory of Molecular System*, Elsevier, Amsterdam 2006.

- [20] N.O.J. Malcolm, P.L.A. Popelier, *Faraday Discuss.*, 2003, **124**, 353.
- [21] P.L.A. Popelier, F.M. Aicken, *Chem. Phys. Chem.*, 2003, **4**, 824.
- [22] P.L.A. Popelier, *On quantum chemical topology*, [w:] *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*. 22, R. Chauvin i in. (Red.), Springer International Publishing, Szwajcaria 2016.
- [23] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397.
- [24] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 1994, **371**, 683.
- [25] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 1088.
- [26] S. Raub, G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.*, 2001, **106**, 223.
- [27] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 335.
- [28] R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press: Londyn 1969.
- [29] A.D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.*, 1983, **23**, 1915.
- [30] W.L. Luken, D.N. Beratan, *Theor. Chim. Acta*, 1984, **61**, 265.
- [31] W.L. Luken, J. C. Culberson, *Theor. Chim. Acta*, 1984, **66**, 279.
- [32] L. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 788.
- [33] A. Savin, J. Jepsen, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, **31**, 187.
- [34] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 1981, **23**, 5048.
- [35] C.F. Von Weizsacker, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.*, 1934, **96**, 431.
- [36] *Electron Localizability. Chemical bonding analysis in direct and momentum space*, <http://www2.cpfs.mpg.de/ELF/>, dostęp 15.02.2019.
- [37] R.H. Abraham, C.D. Shaw, *Dynamics. The geometry of behavior*, Wyd. 2, Addison-Wesley Publishing Company, The Advanced Book Program, California 1992.
- [38] B. Silvi, *J. Mol. Struct.*, 2002, **614**, 3.
- [39] R.F.W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 1943.
- [40] R. Daudel, H. Brion, S. Odier, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2080.
- [41] C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel, P. Kottis, *Adv. Quantum Chem.*, 1972, **6**, 93.
- [42] C.E. Shannon, *Bell Sys. Tech. J.*, 1948, **27**, 379.
- [43] *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*, C.F. Matta, R.J. Boyd (Red.), Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [44] R.F.W. Bader, S.G. Anderson, A.J. Duke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1389.
- [45] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 4316.
- [46] R.F.W. Bader, Y. Tal, S.G. Anderson, T.T. Nguyen-Dang, *Isr. J. Chem.*, 1980, **19**, 8.
- [47] R.F.W. Bader, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 2871.
- [48] Y. Tal, R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, M. Ojha, S.G. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 5162.
- [49] A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, **30**, 409.
- [50] A. Savin, H.-J. Flad, J. Flad, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, **31**, 185.
- [51] S.R. Gadre, S.A. Kulkarni, R.K. Pathak, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 3574.
- [52] R.F.W. Bader, S. Johnson, T.-H. Tang, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 15398.
- [53] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quant. Chem.*, 1996, **60**, 875.
- [54] X. Krokidis, S. Noury, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 7277.
- [55] M. Kohout, A. Savin, *J. Comp. Chem.*, 1997, **18**, 1431
- [56] S. Noury, F. Colonna, A. Savin, B. Silvi, *J. Mol. Str.*, 1998, **450**, 59.
- [57] P. Fuentalba, *Int. J. Quant. Chem.*, 1998, **69**, 559.
- [58] J.K. Burdett, T.A. McCormick, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 6366.
- [59] R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés, S. Noury, B. Silvi, *J. Comp. Chem.*, 1999, **20**, 1517.
- [60] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comp.&Chem.*, 1999, **23**, 597

- [61] F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Comp. Chem.*, 2000, **21**, 509.
- [62] F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 852.
- [63] F. Fuster, B. Silvi, *Chem. Phys.*, 2000, **252**, 279.
- [64] H. Chevreau, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**, 9.
- [65] F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, Z. Latajka, *J. Mol. Str.*, 2000, **555**, 75.
- [66] B. Silvi, C. Gatti, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 947.
- [67] R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés, F. Fuster, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 9460.
- [68] I. Fourré, B. Silvi, A. Sevin, H. Chevreau, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2561.
- [69] D.B. Chesnut, L.J. Bartolotti, *Chem. Phys.*, 2002, **278**, 101.
- [70] B. Silvi, E.S. Kryachko, O. Tishchenko, F. Fuster, M.T. Nguyen, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 1659.
- [71] S. Noury, B. Silvi, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2164.
- [72] M. Kohout, F. R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acc.*, 2002, **108**, 150.
- [73] V. Tsirelson, A. Stash, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **351**, 142.
- [74] C. Lepetit, B. Silvi, R. Chauvin, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 464.
- [75] E. Chamorro, P. Fuentalba, A. Savin, *J. Comp. Chem.*, 2003, **24**, 496.
- [76] B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 3081.
- [77] J. Pilmé, B. Silvi, M.E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 4506.
- [78] J. Melin, P. Fuentalba, *Int. J. Quant. Chem.*, 2003, **92**, 381.
- [79] M. Kohout, *Int. J. Quant. Chem.*, 2004, **97**, 651.
- [80] J.C. Santos, W. Tiznado, R. Contreras, P. Fuentalba, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 1670.
- [81] R.J. Gillespie, S. Noury, J. Pilmé, B. Silvi, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3248.
- [82] A. Savin, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 2025.
- [83] M. Erdmann, E.K.U. Gross, V. Engel, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 9666.
- [84] B. Silvi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 256.
- [85] D. Jayatilaka, D. Grimwood, *Acta Crystallogr., Sect A: Found. Crystallogr.* 2004, **A60**, 111.
- [86] M. Kohout, K. Pernal, F.R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acta*, 2004, **112**, 453.
- [87] T. Burnus, M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. A*, 2005, **71**, 010501(r)
- [88] J. Poater, M. Duran, M. Solà, B. Silvi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3911.
- [89] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D.L. Lauvergnat, P.C. Hiberty, 2005, **11**, 6358.
- [90] B. Silvi, I. Fourré, M.E. Alikhani, *Monatsh. Chem.*, 2005, **136**, 855.
- [91] J. Pilmé, B. Silvi, M.E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10028.
- [92] R.F. Nalewajski, A.M. Köster, S. Escalante, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10038.
- [93] P.W. Ayers, *J. Chem. Sci.*, 2005, **117**, 441.
- [94] R. Ponec, J. Chaves, *J. Comp. Chem.*, 2005, **26**, 1205.
- [95] G.V. Gibbs, D.F. Cox, N.L. Ross, T.D. Crawford, R.T. Downs, J.B. Burt, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10022.
- [96] A. Gallegos, R. Carbó-Dorca, F. Lodier, E. Cancès, A. Savin, *J. Comp. Chem.*, 2005, **26**, 455.
- [97] E. Matito, M. Duran, M. Solà, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014109.
- [98] M.E. Alikhani, F. Fuster, B. Silvi, *Struct. Chem.*, 2005, **16**, 203.
- [99] A. Savin, *J. Chem. Sci.*, 2005, **117**, 473.
- [100] J. Pilmé, E.A. Robinson, R.J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 6198.
- [101] M.E. Alikhani, S. Shaik, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **116**, 390.
- [102] A. Ormeci, H. Rosner, F.R. Wagner, M. Kohout, Y. Grin, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 1100.
- [103] V. Polo, J. Andrés, B. Silvi, *J. Comp. Chem.*, 2007, **28**, 857.
- [104] I. Fourré, B. Silvi, *Heteroat. Chem.*, 2007, **18**, 135.
- [105] I. Fourré, H. Gérard, B. Silvi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2007, **811**, 69.
- [106] F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Y. Grin, 2007, **13**, 5724.
- [107] J. Pilmé, J.-P. Piquemal, *J. Comp. Chem.*, 2008, **29**, 1440.

- [108] A. Martín Pendás, E. Francisco, M.A. Blanco, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **454**, 396.
- [109] A. Fernandez, L. Rincon, R. Almeida, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2009, **911**, 118.
- [110] F. Feixas, E. Matito, M. Duran, M. Solá, B. Silvi, *J. Chem. Theory Comp.*, 2010, **6**, 2736.
- [111] J. Contreras-García, J. M. Recio, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **128**, 411.
- [112] S. N. Steinmann, Y. Mo, C. Corminboeuf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 20584.
- [113] J. Pilmé, E. Renault, T. Ayed, G. Montavon, N. Galland, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 2985.
- [114] M. Rodríguez-Mayorga, E. Ramos-Cordoba, P. Salvador, M. Solà, E. Matito, *Mol. Phys.*, 2016, **114**, 1345.
- [115] B. Silvi, H. Ratajczak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 27442.
- [116] C. Lepetit, P. Fau, K. Fajerweg, M.L. Kahn, B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **345**, 150.
- [117] P.L.A. Popelier, E.A.G. Brémond, *Int. J. Quantum Chem.*, 2009, **109**, 2542.
- [118] Konferencja „Twenty Years ELF”. 21-24 czerwca, 2010 r., Paryż, Francja.
- [119] G. Mierzwa, A.J. Gordon, S. Berski, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 17096.
- [120] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
- [121] L. Vannay, B. Meyer, R. Petraglia, G. Sforazzini, M. Cerriotti, C. Corminboeuf, *JCTC*, 2018, **14**, 2370.
- [122] H.L. Schmider, A.D. Becke, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 2000, **527**, 51.
- [123] H.L. Schmider, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 11134.
- [124] H.L. Schmider, A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 3184.
- [125] A. Scemana, M. Caffarel, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, *JCTC*, 2011, **7**, 618.
- [126] H.J. Bohórquez, R.J. Boyd, *Theor. Chem. Acc.*, 2010, **127**, 393.
- [127] P. de Silva, J. Korchowiec, T.A. Wesolowski, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 3462.
- [128] P. de Silva, J. Korchowiec, T.A. Wesolowski, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 164301.
- [129] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498.
- [130] P. de Silva, C. Corminboeuf, *JCTC*, 2014, **10**, 3745.
- [131] S. Wolfram, *New kind of science*, Wolfram Research, 2002.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 stycznia 2019