

**ZASTOSOWANIE TOPOLOGICZNEJ ANALIZY
GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ DO OPISU
ODDZIAŁYWAŃ NIEKOWALENCYJNYCH**

**THE USE OF TOPOLOGICAL ANALYSIS OF
ELECTRON DENSITY IN CHARACTERIZATION OF
NONCOVALENT INTERACTIONS**

**Barbara Bankiewicz^{1,2}, Agnieszka Rybarczyk-Pirek¹,
Magdalena Małecka¹, Małgorzata Domagała¹,
Marcin Palusiak^{1,*}**

¹ *Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki,
ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź*

² *Zakład Chemii Teoretycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku,
ul. Hurtowa 1, 15-339 Białystok
e-mail: marcinp@uni.lodz.pl

Abstract

Słowo wstępne

1. Wprowadzenie do teorii

1.1. Parametry topologiczne wiązań chemicznych

1.2. Przybliżenie Abramova

1.3. Funkcja źródła

2. Parametry QTAIM vs energia oddziaływania

3. Zastosowanie deskryptorów opartych na QTAIM do analizy oddzia-
ływań międzycząsteczkowych w kryształach

4. Kontrowersje wokół oddziaływań typu H...H

5. Zależność obliczeń QTAIM od bazy i metody

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



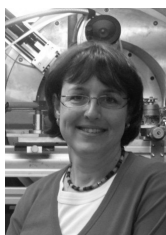
Mgr Barbara Bankiewicz pracuje jako asystent w Zakładzie Chemii Teoretycznej w Instytucie Chemii Uniwersytetu w Białymstoku. Zainteresowania naukowe B. Bankiewicz dotyczą oddziaływań międzycząsteczkowych. Szczególną uwagę poświęca badaniom wiązań wodorowych oraz wiązań halogenowych w oparciu o metody kwantowo-chemiczne, stanowiących tematykę pracy doktorskiej.



Dr Agnieszka Rybarczyk-Pirek jest absolwentem Wydziału Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Obecnie zatrudniona na etacie adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego jest współautorem 35 publikacji o zasięgu międzynarodowym. Jej główne zainteresowania naukowe dotyczą analizy oddziaływań międzycząsteczkowych w stanie krystalicznym. W swoich badaniach wykorzystuje eksperymentalne metody dyfrakcji rentgenowskiej oraz metody teoretyczne bazujące na analizie topologicznej rozkładu gęstości elektronowej.



Dr Małgorzata Domagała ukończyła studia na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Swoją dotychczasową działalność naukową i zawodową związała z uczelnią macierzystą, w której w 2007 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Obecnie pracuje jako adiunkt w Katedrze Chemii Teoretycznej i Strukturalnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Jej główne zainteresowania naukowe skupiają się wokół niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych w ciele stałym i fazie gazowej. Metodyka prowadzonych badań oparta jest na dyfrakcji rentgenowskiej i obliczeniach kwantowo-mechanicznych.



Dr Magdalena Małecka ukończyła studia na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Łódzkiego. Całe swoje życie zawodowe związała z krystalograficznym ośrodkiem Uniwersytetu Łódzkiego, w którym najpierw pracowała na stanowisku naukowo-technicznym, następnie jako asystent i od roku 1999 jako adiunkt. Odbiła staże naukowe w Philipps University w Marburgu (prof. W. Massa), University of Bayreuth (prof. S. van Smaalen) oraz w Uniwersytecie Adama Mickiewicza (prof. M. Jaskólski). Jej zainteresowania naukowe obejmują szeroki zakres badań strukturalnych, ze szczególnym uwzględnieniem analizy wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań wodorowych. Badania strukturalne bardzo często wspomagane są metodami chemii kwantowej, a w ostatnich latach badaniami eksperymentalnej gęstości elektronowej w oparciu

o pomiary synchrotronowe. Jest autorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i licznych wystąpieniach konferencyjnych w kraju i zagranicą.



Dr hab. Marcin Palusiak, prof. UŁ, w 2001 roku ukończył studia na Wydziale Fizyki i Chemii UŁ, w 2005 obronił pracę doktorską w dziedzinie chemii strukturalnej (promotor prof. Sławomir J. Grabowski), a w 2010 uzyskał stopień doktora habilitowanego (tematyka habilitacji w dziedzinie fizycznej chemii organicznej). Odbił szereg staży krajowych i zagranicznych, m.in. w Uniwersytecie Warszawskim (prof. Tadeusz M. Krygowski, fizyczna chemia organiczna), Uniwersytecie w Gironie (prof. Miquel Sola, chemia obliczeniowa), Wolnym Uniwersytecie w Amsterdamie (prof. F. Matthias Bickelhaupt, chemia teoretyczna), Uniwersytecie w Ratyźbonie (prof. Arno Pfitzner, krystalografia). W swoich badaniach porusza się na styku chemii eksperymentalnej i teoretycznej, koncentrując się na: badaniach nad naturą wiązania chemicznego, efektach π -elektronowych i miarach aromaticzności, oddziaływaniach niekowalencyjnych, astrochemii. Jest autorem lub współautorem 65 artykułów w pismach o zasięgu międzynarodowym.

ABSTRACT

All atomic and molecular properties are governed by an electron density distribution. Thus, the methods that deal with an analysis of the electron density distribution should have a particular appeal for chemists and help to understand the electron structure of molecules. The Quantum Theory of Atoms in Molecules gives the unique opportunity to have an insight into a region (e.g., an atom) of a given system (e.g. a molecule), delivering partitioning scheme which is defined explicitly within the rigorous quantum theory, from one side, and is applicable for experimentally available set of observables, from the other side. In that way QTAIM delivers a chemist a theoretical tool to study a small part of a molecule only, instead of dealing with the total energy of a whole system. In consequence, QTAIM has become one of the most powerful utilities of modern chemistry, forming a bridge between advanced theoretical and experimental techniques. In particular the properties of the electron density function in the so-called bond critical point (BCP, the (3, -1) saddle point on electron density curvature) seem to be valuable information for chemists, since it was proven in many papers that the chemical bonding can be characterized and classified on the basis of electron density characteristics measured in BCPs .

In this review we firstly give a brief introduction to the theory, explaining most basic terms and dependences. In the main part of the review we discuss application of QTAIM in the qualitative and quantitative analysis of several various noncovalent interactions, focusing readers attention on such aspects as classification of interactions and interaction energy assessment. Both theoretical and experimental approaches are taken into account. We also discuss extensions of QTAIM to the analysis of the so called *source function* – the method which additionally enlarge interpretative possibilities of its parent theory.

Finally, we give some examples which perhaps escape a rigorous QTAIM definition of chemical bonding. We acquaint the potential reader with arguments being *pro*- and *against* the QTAIM-based deterministic model of a chemical bond.

Keywords: Quantum Theory of Atoms in Molecules, electron density, topological analysis, chemical bonding, noncovalent bonding

Słowa kluczowe: teoria kwantowa Atomy w Cząsteczkach, gęstość elektronowa, analiza topologiczna, wiązanie chemiczne, oddziaływanie niekowalencyjne

WSTĘP

Zgodnie z definicją zawartą w Kompendium Terminologii Chemicznej IUPAC [1] z wiązaniem chemicznym mamy do czynienia wtedy, gdy siły działające między atomami, lub grupami atomów, prowadzą do utworzenia trwałego bytu cząsteczkowego. Zaletą tej definicji jest jej ogólność, wadą – brak precyzji. Warto zatem bliżej ją przeanalizować. W pierwszej kolejności zastanówmy się, o jakich siłach jest mowa? Niewątpliwie muszą to być siły wynikające z oddziaływań między jądrami atomowymi i elektronami (chmurą elektronową), czyli odpychanie typu jądro-jądro, odpychanie typu elektron-elektron oraz przyciąganie typu jądro-elektron. Mówiąc o wiązaniu chemicznym siłą rzeczy rozważamy oddziaływania międzyatomowe. W myśl zacytowanej definicji wiązanie chemiczne może powstać jedynie w przypadku, gdy wymienione powyżej siły związane z odpychaniem są kompensowane przez przyciąganie chmury elektronowej jednego atomu przez jądro sąsiada i *vice versa*.

Zgodnie ze sformułowanym w późnych latach trzydziestych ubiegłego wieku, twierdzeniem Hellmana-Feynmana, jeśli znany jest przestrzenny rozkład ładunku elektronowego (w oryginale jako wynik rozwiązania równania Schrödingera, gdyż metody eksperymentalne nie mogły być w tym czasie nawet brane pod uwagę), to wszystkie siły działające w układzie można wyznaczyć w oparciu o klasyczną elektrostatykę [2, 3]. Innymi słowy, siła działająca na jądro w cząsteczce jest siłą elektrostatyczną będącą wynikiem oddziaływania tego jądra z innymi jądrami oraz z chmurą elektronową (w geometrii równowagowej wszystkie siły równoważą się). Zatem twierdzenie Hellmana-Feynmana identyfikuje siły międzyatomowe wspomniane w cytowanej definicji wiązania chemicznego. Jeśli jednak, w myśl wspomnianego twierdzenia, siły odpowiadające za powstanie wiązań międzyatomowych są zawsze wynikiem tego samego rodzaju oddziaływań elektrostatycznych to jak odróżnić wiązanie np. kowalencyjne od jonowego? Sprawa komplikuje się jeszcze bardziej, gdy uświadomimy sobie, że te same siły odpowiadają również za powstawanie wiązań wodorowych czy oddziaływań powszechnie klasyfikowanych jako van der Waalsa [4]. Cytując Johna Slatera: „*The writer believes that there is no very fundamental distinction between the van der Waals binding and covalent binding. If we refer them back to the electronic charge distribution, which as we have seen is solely responsible for the interatomic forces, we have the same type of behavior in both cases*” [4]. W tym miejscu liczne grono chemików mogłoby poczuć dyskomfort. Wielu z nich nie zaklasyfikowałoby oddziaływania van der Waalsa jako wiązania chemicznego.

Wracając jednak do podanej na początku definicji wiązania chemicznego, pojawia się pytanie: co należy rozumieć pod pojęciem trwałego bytu cząsteczkowego? Nawet najtrwalsze cząsteczki chemiczne ulegają rozpadowi w sprzyjających warunkach. Z drugiej strony stabilizowana wiązaniami wodorowymi struktura lodu jest niewątpliwie trwała. O trwałości drugorzędowej struktury DNA też nikogo nie trzeba przekonywać. Każdy chemik intuicyjnie doskonale odróżnia wiązanie kowalencyjne od wiązania jonowego czy wodorowego, swobodnie posługując się tymi

terminami w codziennej pracy badacza. W tytule przedłożonego czytelnikowi opracowania użyto terminu „oddziaływanie niekowalencyjne” w kontekście relatywnie słabych, najczęściej (choć nie zawsze!) międzycząsteczkowych oddziaływań. Jednak podanie jednoznacznej definicji klasy wiązań niekowalencyjnych w oparciu o zjawiska fizyczne odpowiadające za ich powstanie byłoby równie trudne, co zdefiniowanie każdego innego typu wiązania chemicznego. Pamiętać należy, że w praktyce wszelkie klasyfikacje wiązań chemicznych bazują na umownych podziałach oraz modelach, mających zastosowanie jedynie do wąskiej grupy (klasy) wiązań chemicznych. Jednym z istotnych celów niniejszej pracy jest przedstawienie metodologii, która pozwala na kategoryzację całego spektrum wiązań chemicznych, w tym również wiązań niekowalencyjnych. Aby nieco przybliżyć zakres omawianych zagadnień, warto posłużyć się cytatem z pracy R.F.W. Badera: *There are two schools of thought in chemistry: one derived from the valence bond and molecular orbital models of bonding, the other appealing directly to the measurable electron density and the quantum mechanical theorems that determine its behavior* [5]. Podczas pracy nad przedłożonym czytelnikowi opracowaniem, autorom bliższe było drugie podejście.

1. WPROWADZENIE DO TEORII

Kwantowa teoria Atomów w Cząsteczkach (ang. *Quantum Theory of Atoms In Molecules*, QTAIM) jest pomostem łączącym zaawansowaną mechanikę kwantową z klasyczną chemią doświadczalną. Daje niepowtarzalną możliwość zbadania właściwości fizycznych poszczególnych atomów lub fragmentów cząsteczki, bez konieczności traktowania jej jako niepodzielnej całości, co odróżnia teorię QTAIM od metod kwantowo-chemicznych bazujących na opisie układu za pomocą funkcji falowej. Charakterystyczne cechy atomów, jak na przykład ich granice i właściwości, w większym lub mniejszym stopniu są zachowane, jeśli analizowane są w różnorodnych układach. Podział układu w ramach teorii QTAIM opiera się na jego fizycznych właściwościach, a konkretnie na rozkładzie gęstości elektronowej reprezentującej badany układ. Umożliwia tym samym analizę właściwości danego atomu lub fragmentu molekularnego wewnątrz cząsteczki bez konieczności stosowania arbitralnego niefizycznego podziału jej przestrzeni. Teoria QTAIM okazała się być doskonałym narzędziem do analizy różnorodnych oddziaływań występujących w cząsteczkach, jonach, kompleksach, różnej wielkości agregatach molekularnych czy nawet kryształach. Warto wspomnieć, że twórcą teorii QTAIM jest kanadyjski uczyony Richard F.W. Bader (1931–2012) z McMaster University [6].

Teoria QTAIM to usystematyzowana analiza rozkładu ładunku elektronowego. Opiera się na wyznaczeniu i analizie funkcji gęstości elektronowej, jej parametrów w tzw. punktach krytycznych (ang. *critical points*, CP) oraz topologicznej analizie pola gradientu. Gęstość elektronowa jest wielkością opisującą prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym miejscu, którą można rozpatrywać jako funkcję trzech przestrzennych współrzędnych kartezjańskich x , y i z . Każdy elektron

w modelu wieloelektronowym cząsteczki opisany jest przez funkcję falową reprezentującą orbital molekularny Ψ_i oraz przez przestrzenne i spinowe współrzędne $q_i = (x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$. Liczbę stanów wszystkich N elektronów cząsteczki skrótowo zapisujemy jako $Q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$. Gęstość elektronową cząsteczki opisuje następujący wzór:

$$\rho(x, y, z) = N \int d\tau' \Psi^*(Q) \Psi(Q)$$

gdzie $\int d\tau'$ oznacza całkowanie po przestrzennych i spinowych współrzędnych wszystkich elektronów cząsteczki oprócz jednego [7].

Aby scharakteryzować daną funkcję należy wyznaczyć jej punkty stacjonarne przy pomocy gradientu. Gradient $\nabla\varphi$ jest wektorem zdefiniowanym na skalarnej funkcji $\varphi(x, y, z)$. Gradient zawsze zwrócony jest w kierunku największego wzrostu wartości funkcji φ .

$$\text{grad } \varphi(x, y, z) = \nabla \varphi(x, y, z) = \left[\frac{\partial \varphi(x, y, z)}{\partial x}, \frac{\partial \varphi(x, y, z)}{\partial y}, \frac{\partial \varphi(x, y, z)}{\partial z} \right] = \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right]$$

Wyróżniamy cztery typy punktów krytycznych, będących punktami stacjonarnymi funkcji gęstości elektronowej, w których gradient gęstości elektronowej $\nabla\rho$ jest równy zero.

$$\nabla\rho = \vec{i} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial \rho}{\partial z} \rightarrow \begin{cases} = \vec{0} \text{ (w punkcie krytycznym i w } \infty) \\ \neq \vec{0} \text{ (w każdym innym punkcie)} \end{cases}$$

gdzie \vec{i} , \vec{j} i \vec{k} , to wersory osi układu współrzędnych kartezjańskich. Wektor zerowy oznacza, że każda składowa gradientu w danym punkcie jest równa zero.

Punkty krytyczne odpowiadają lokalnym maksimum, dwóm rodzajom punktów siodłowych oraz lokalnym minimum funkcji gęstości elektronowej. Aby odróżnić punkty stacjonarne i właściwie je scharakteryzować należy obliczyć hesjan, lub inaczej macierz Hessego, czyli macierz drugich pochodnych danej funkcji po wszystkich możliwych kombinacjach współrzędnych. W przypadku gęstości elektronowej macierz Hessego (od nazwiska niemieckiego matematyka, Ludwiga Otto Hessego, 1811–1874) jest macierzą złożoną z dziewięciu pochodnych.

$$\nabla\nabla\rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}$$

Diagonalizacja macierzy prowadzi do uzyskania wartości własnych hesjanu (λ) gęstości elektronowej.

$$\nabla\nabla\rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial z'^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix}$$

W każdym punkcie krytycznym wyznaczane są wartości własne hesjanu oraz wektory własne $\nabla\nabla\rho$. Równanie własne ma trzy rozwiązania:

$$\nabla\nabla(\rho)u_i = \lambda_i u_i (i = 1, 2, 3)$$

gdzie λ_i jest i -tą wartością własną hesjanu, zaś u_i jest kolumnowym wektorem trzech składowych reprezentujących wektor własny. Wzajemnie prostopadłe trzy wektory własne zbiegają się z tzw. głównymi osiami krzywizny, a odpowiadające im wartości własne określają gęstość elektronową wzdłuż tych osi.

Suma wartości własnych hesjanu określa laplasjan gęstości elektronowej ($\nabla^2\rho$), jeden z najważniejszych parametrów charakteryzujących wiązania chemiczne w ramach teorii QTAIM.

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Punkty krytyczne są charakteryzowane przy pomocy dwóch wartości liczbowych (ω, σ) [8]. Ranga ω (ang. *rank*) określa liczbę niezerowych wartości własnych. Stabilne energetycznie cząsteczki posiadają punkty krytyczne rangi trzeciej. Punkty o niższej randze ($\omega < 3$) posiadające co najmniej jedną zerową krzywiznę są topologicznie niestabilne. Wartość σ jest sumą znaków niezerowych wartości własnych hesjanu. Wyróżniamy cztery typy stabilnych punktów krytycznych posiadających trzy niezerowe wartości własne:

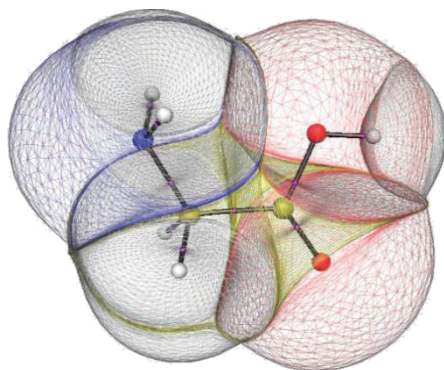
- (3,-3) – trzy ujemne krzywizny, lokalne maksimum gęstości elektronowej,
- (3,-1) – dwie ujemne krzywizny, gęstość elektronowa osiąga maksimum w płaszczyźnie zdefiniowanej przez wektory własne oraz minimum wzdłuż osi prostopadłej do tej płaszczyzny,
- (3,+1) – dwie dodatnie krzywizny, gęstość elektronowa osiąga minimum w płaszczyźnie zdefiniowanej przez wektory własne oraz maksimum wzdłuż osi prostopadłej do tej płaszczyzny,
- (3,+3) – trzy dodatnie krzywizny, lokalne minimum gęstości elektronowej.

Każdy z wyżej wymienionych punktów krytycznych, zestawionych w Tabeli 1, identyfikowany jest z elementem struktury chemicznej cząsteczek.

Tabela 1. Charakterystyka stabilnych topologicznie punktów krytycznych gęstości elektronowej
 Table 1. Characteristic of four types of stable critical points

Nazwa	Akronim	$\sigma(\lambda_1)$	$\sigma(\lambda_2)$	$\sigma(\lambda_3)$	(ω, σ)
atraktor (ang. <i>attractor, nuclear critical point</i>)	NCP	-	-	-	(3, -3)
punkt krytyczny wiązania (ang. <i>bond critical point</i>)	BCP	-	-	+	(3, -1)
punkt krytyczny pierścienia (ang. <i>ring critical point</i>)	RCP	-	+	+	(3, +1)
punkt krytyczny klatki (ang. <i>cage critical point</i>)	CCP	+	+	+	(3, +3)

Podział przestrzeni fizycznej zajmowanej przez cząsteczkę, oparty o topologiczne cechy skalarne pola gęstości elektronowej, pozwala wyróżnić rozłączne obszary definiujące atomy w danej cząsteczce (Rys. 1). Powierzchnia, na której składowa normalna gradientu gęstości elektronowej jest równa zero (tzw. powierzchnia zerowego przepływu, ang. *zero-flux surface*), ogranicza obszary o niezerowej wartości $\nabla\rho$ wyznaczając w ten sposób granice atomu. Każdy z tych obszarów zawiera jądro atomowe, stanowiące atraktor pola gradientu gęstości elektronowej, i nazywany jest basenem atrakcji danego atomu, lub krócej basenem atomowym.



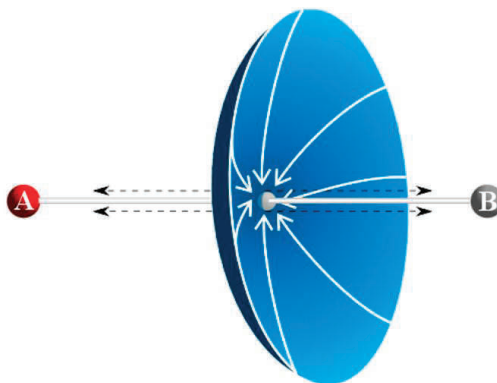
Rysunek 1. Topologia gęstości elektronowej cząsteczki glicyny. Na rysunku uwzględniono międzyatomowe powierzchnie graniczne w przestrzeni cząsteczki [4]. Rysunek wykonany przy pomocy programu MORPHY98

Figure 1. The electron density topology of the molecule of glycine. Interatomic surfaces are also shown. Graphic made with the MORPHY98 program

Teoria QTAIM pozwala stwierdzić czy dwa atomy są połączone wiązaniem chemicznym. Jeżeli dwa atomy leżą na jednej powierzchni międzyatomowej, na której znajduje się punkt siodłowy pierwszego rzędu funkcji gęstości elektronowej możemy przypuszczać, że są ze sobą związane lub ze sobą oddziałują. Para trajektorii gradientu wychodząca z punktu krytycznego kończąca się na dwóch jądrach atomowych określa linię interakcji (ang. *Atomic Interaction Line, AIL*). Linię interakcji nazywamy ścieżką wiązania (ang. *Bond Path, BP*), jeżeli wzdłuż tej linii gęstość elektronowa osiąga wartości maksymalne w stosunku do innych sąsiadujących linii interakcji łączących dane atomy. Ścieżka wiązania nie zawsze pokrywa się z prostą łączącą dwa atomy, ponieważ punkt krytyczny może znajdować się poza tą prostą.

Wielkość oddalenia punktu krytycznego od osi wiązania może być traktowana jako miara naprężenia wiązania.

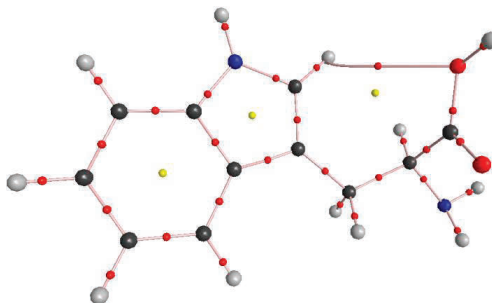
Występowanie punktu krytycznego wiązania na ścieżce wiązania między dwoma jądrami atomowymi jest topologicznym warunkiem koniecznym i wystarczającym potwierdzającym istnienie wiązania chemicznego między dwoma atomami (Rys. 2), warunek ten będzie dyskutowany w dalszej części niniejszego opracowania.



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie ścieżki wiązania między atomami A i B wraz z punktem krytycznym wiązania. Strzałki wskazują kierunek wzrostu gęstości elektronowej

Figure 2. Schematic representation of bond path linking atoms A and B together with the corresponding bond critical point. Arrows indicate direction of electron density increase

Ścieżki wiązań oraz punkty krytyczne gęstości elektronowej danej cząsteczki mogą być zobrazowane za pomocą grafu molekularnego. Na Rysunku 3 przedstawiono graf molekularny cząsteczki tryptofanu. Czarne, szare, niebieskie i czerwone duże sfery oznaczają atraktory odpowiadające odpowiednio atomom węgla, wodoru, azotu oraz tlenu. Małe czerwone sfery określają położenie punktów krytycznych wiązania (BCP). Żółte punkty to punkty krytyczne pierścienia (RCP). Linie reprezentują ścieżki wiązań.



Rysunek 3. Graf molekularny cząsteczki tryptofanu wykonany przy pomocy programu AIM2000

Figure 3. The molecular graph of tryptophan. Graphic made with the use of AIM2000 program

Warto też wspomnieć o tzw. eliptyczności wiązania. Eliptyczność wiązania, (ε), określa rozkład gęstości elektronowej w płaszczyźnie stycznej do powierzchni międzyatomowej w punkcie BCP (przekrój wiązania) i określona jest wzorem:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$$

gdzie λ_1, λ_2 są wartościami własnymi hesjanu gęstości elektronowej.

Jak już wspomniano, w punkcie krytycznym wiązania zachodzi związek: $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq 0 \leq \lambda_3$. Eliptyczność jest wielkością bezwymiarową. Pozwala ona np. stwierdzić, czy dane wiązanie chemiczne ma przekrój cylindryczny czy eliptyczny. Wiązanie CC w cząsteczce etanu będzie (w przekroju) cylindryczne, ale wiązanie CC w etenie, z uwagą na udział wiązania π , będzie miało przekrój eliptyczny.

1.1. PARAMETRY TOPOLOGICZNE WIĄZAŃ CHEMICZNYCH

Na podstawie wartości gęstości elektronowej ρ_{BCP} oraz innych parametrów topologicznych mierzonych w punktach krytycznych wiązania (BCP) można wnioskować o właściwościach całego spektrum wiązań chemicznych. Istnieje bowiem szereg korelacji między parametrami geometrycznymi i energetycznymi charakteryzującymi wiązania, a wielkościami opisującymi punkt krytyczny oddziaływania, takimi jak laplasjan gęstości elektronowej ($\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$), całkowita gęstość energii elektronowej (H_{BCP}) oraz jej dwie składowe: gęstość energii potencjalnej (V_{BCP}) i gęstość energii kinetycznej (G_{BCP}).

W przypadku oddziaływań takich, jak wiązanie wodorowe czy halogenowe informacji dostarczają wielkości mierzone w punktach krytycznych odpowiednich kontaktów.

Ujemna wartość laplasjanu gęstości elektronowej w punkcie krytycznym, świadcząca o lokalnej koncentracji gęstości elektronowej w przestrzeni między oddziałującymi atomami, wskazuje na kowalencyjny charakter wiązania. Wartość dodatnią laplasjanu obserwujemy w przypadku lokalnego rozrzedzenia gęstości elektronowej w przestrzeni między oddziałującymi atomami typowego dla tzw. oddziaływań zamknięto-powłokowych takich, jak wiązania jonowe, oddziaływania van der Waalsa, wiązania wodorowe. Laplasjan gęstości elektronowej jest ściśle związany z elektronowymi parametrami energetycznymi lokalnym twierdzeniem wirialnym:

$$1/4 \nabla^2 \rho_{\text{BCP}} = 2G_{\text{BCP}} + V_{\text{BCP}}$$

a ponadto,

$$H_{\text{BCP}} = G_{\text{BCP}} + V_{\text{BCP}}$$

gdzie H_{BCP} to gęstość energii elektronów w punkcie krytycznym wiązania, a pozostałe dwa parametry to jej dwie składowe: kinetyczna i potencjalna. Gęstość energii kinetycznej elektronów (G_{BCP}) jest wielkością dodatnią z definicji, zaś gęstość energii potencjalnej elektronów (V_{BCP}) jest z definicji ujemna. Laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym osiąga wartość ujemną, gdy wartość bezwzględna V_{BCP} będzie dwukrotnie większa od wartości G_{BCP} ($|V_{BCP}| > 2G_{BCP}$). Tego typu sytuacja obserwowana jest dla klasycznych wiązań kowalencyjnych, ale również dla bardzo silnych wiązań wodorowych (np. w jonie $[FHF]^-$) [10]. Gdy wartość bezwzględna V_{BCP} będzie w zakresie $2G_{BCP} > |V_{BCP}| > G_{BCP}$, wtedy laplasjan będzie miał wartość dodatnią, ale jednocześnie całkowita gęstość energii elektronowej (H_{BCP}) przyjmie ujemną wartość. Taka charakterystyka opisuje oddziaływania o częściowo kowalencyjnej naturze.

Na podstawie wartości laplasjanu gęstości elektronowej ($\nabla^2 \rho_{BCP}$) oraz gęstości całkowitej energii elektronów (H_{BCP}) można dokonać podziału wiązań wodorowych ze względu na moc (patrz rozdział 3) [11].

W oparciu o teorię QTAIM Koch i Popelier [12] zaproponowali osiem niezależnych kryteriów topologicznych dowodzących istnienia wiązania wodorowego. Oprócz występowania ścieżki wiązania, punktu krytycznego wiązania oraz płaszczyzny międzyatomowej, dodatkowe warunki są następujące:

- wartość gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania zawiera się w przedziale 0,002–0,034 a.u.,
- wartość laplasjanu gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania zawiera się w przedziale 0,024–0,139 a.u. (Kryterium to nie dotyczy ekstremalnie silnych wiązań wodorowych, które charakteryzuje ujemna wartość laplasjanu oraz gęstość elektronowa rzędu 0,1 a.u. typową dla wiązań kowalencyjnych),
- obserwowane jest wzajemne przenikanie się gęstości elektronowych atomu wodoru i atomu akceptora,
- następuje odpływ gęstości elektronowej od atomu wodoru,
- atom wodoru ulega energetycznej destabilizacji,
- dochodzi do zmniejszenia dwubiegunowej polaryzacji atomu wodoru,
- atom wodoru zmniejsza swoją objętość.

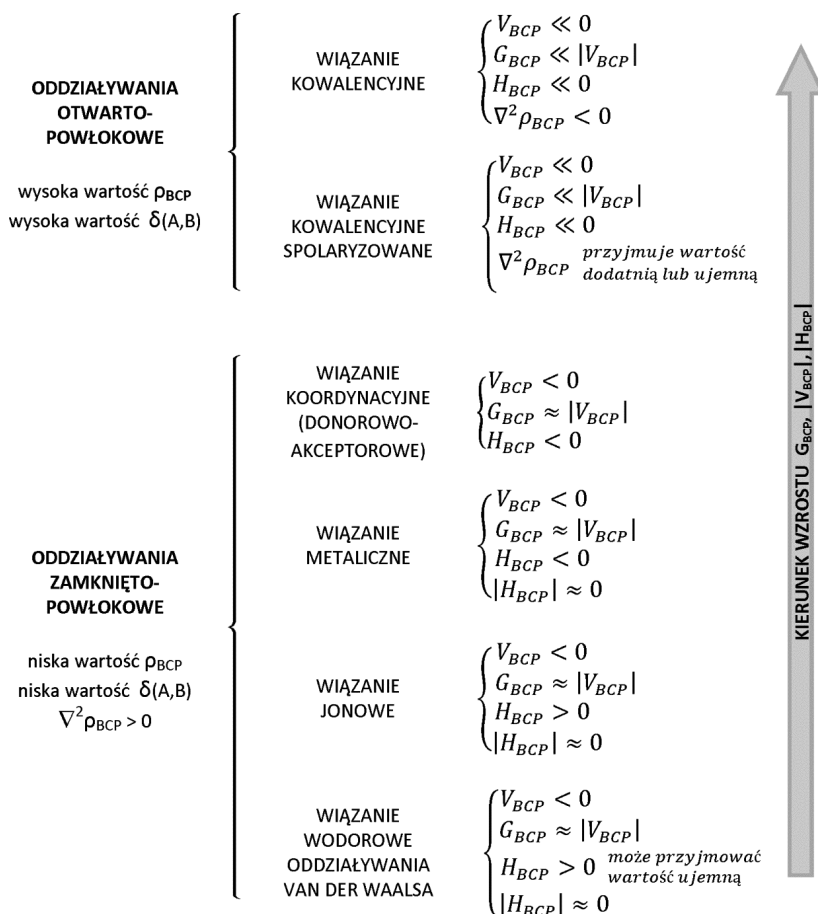
Kolejnymi parametrami, które mogą informować o charakterze wiązania są indeks lokalizacji $\lambda(A)$ oraz indeks delokalizacji $\delta(A,B)$ [10].

$$\lambda(A) = - \int_A (2\Gamma(r_1, r_1) - \rho(r_1)\rho(r_1)) dr_1 dr_2$$

$$\delta(A, B) = -2 \int_{A, B} (2\Gamma(r_1, r_1) - \rho(r_1)\rho(r_1)) dr_1 dr_2$$

gdzie $\rho(r)$ oraz $\Gamma(r_1, r_2)$ to odpowiednio gęstość jedno- i dwuelektronowa.

Indeks lokalizacji $\lambda(A)$ określa liczbę elektronów zlokalizowanych na jednym atomie, zaś indeks delokalizacji $\delta(A,B)$ określa liczbę elektronów uwspólnionych między dwoma atomami A i B. Indeks $\delta(A,B)$ może być traktowany jako miara kowalencyjności wiązania. W klasycznej chemii odpowiednikiem $\delta(A,B)$ jest rząd wiązania, z tą różnicą, że $\delta(A,B)$ może być wyznaczony dla dowolnej pary atomów w cząsteczce, również takiej, w której dwa atomy formalnie nie tworzą wiązania chemicznego.



Schemat 1. Podział wiązań chemicznych na podstawie parametrów QTAIM punktów krytycznych wiązań (BCP) [10]. Przedstawiona charakterystyka wiązań wodorowych dotyczy wiązań o średniej mocy

Scheme 1. Classification of chemical interactions based on the QTAIM parameters of bond critical points. The characteristic correspond to the medium strength hydrogen bonds

1.2. PRZYBLIŻENIE ABRAMOVA

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, ważne źródło dodatkowej informacji o charakterze oddziaływań międzyatomowych stanowią funkcje gęstości energii całkowitej $H(r)$ (ang. *total electron energy density*), kinetycznej $G(r)$ (ang. *kinetic electron energy density*) i potencjalnej $V(r)$ (ang. *potential electron energy density*) elektronów. Dwie ostatnie wielkości związane są z laplasjanem gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$ lokalnym twierdzeniem wirialnym dla stanu stacjonarnego (patrz Rozdział 1.1 tego opracowania).

Znajomość rozkładu jednoelektronowej funkcji gęstości jest niewystarczająca do wyznaczenia $G(r)$, $V(r)$ i $H(r)$. W praktyce wymagana jest znajomość funkcji falowej układu [13], co nie stanowi trudności przy zastosowaniu metod chemii teoretycznej. W warunkach eksperymentalnych wartości odpowiednich funkcji mogą zostać oszacowane na podstawie zaproponowanego w 1997 roku przez Abramova przybliżenia lokalnej gęstości energii kinetycznej elektronów [14]:

$$G(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(r)^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{72} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} + \frac{1}{6} \nabla^2\rho(r)$$

Powyższe równanie bardzo dobrze sprawdza się w przypadku analizy regionów związanych z oddziaływaniami międzyatomowymi tj. w średnich odległościach od jąder atomowych (rzędu 0,8–2,2 Å), natomiast zawodzi w pobliżu jąder [15]. Naturalną konsekwencją jest możliwość zastosowania odpowiednich funkcji w punktach krytycznych, gdzie gradient gęstości elektronowej $\nabla\rho(r)$ równy jest zero i równanie Abramova ulega uproszczeniu:

$$G(r)_{CP} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(r)_{CP}^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{6} \nabla^2\rho(r)_{CP}$$

Powyższa zależność w kombinacji z równaniem wynikającym z twierdzenia wirialnego daje pełen wgląd w gęstość energii elektronów oraz jej dwie składowe (oczywiście w ramach przybliżenia Abramova bazującego na jednoelektronowej funkcji gęstości). Otrzymane tym sposobem wartości $G(r)$, $V(r)$ i $H(r)$ pozwalają na klasyfikację oddziaływań międzycząsteczkowych na zamknięto- bądź otwartopowłokowe wg Schematu 1, zaś w przypadku wiązań wodorowych umożliwiają klasyfikację wg schematu zaproponowanego przez Rozas (patrz Rozdział 2).

1.3. FUNKCJA ŹRÓDŁA

Według Badera i Gattiego każdy punkt przestrzeni \mathbf{r}' jest lokalnym źródłem gęstości elektronowej (ang. *local source of charge density*, LS) oddziałującym na dowolny punkt przestrzeni \mathbf{r} [16]. Zatem gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$ w punkcie \mathbf{r} będzie sumą udziałów pochodzących od wszystkich źródeł lokalnych:

$$\rho(r) = \int LS(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot d\mathbf{r}',$$

gdzie lokalne źródło gęstości elektronowej (LS) jest zdefiniowane jako :

$$LS(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{4\pi}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \nabla^2 \rho(\mathbf{r}')$$

Zgodnie z założeniami teorii QTAIM, całkowanie LS w obszarach definiujących atomy (basenach atomowych), doprowadza do wyrażenia gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ jako sumy udziałów atomowych

$$\rho(r) = S(r, \Omega) + \sum_{\Omega' \neq \Omega} S(r, \Omega'), r \in \Omega,$$

gdzie każdy z powyższych składników nazwany jest funkcją źródła (ang. *source function*, SF) atomu Ω w odniesieniu do gęstości elektronowej $\rho(r)$.

Gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$ w dowolnym punkcie \mathbf{r} (punkcie referencyjnym) może być określona jako suma dwóch składników: własnej, wewnętrznej funkcji źródła $S(r, \Omega)$ i sumie funkcji źródła $\sum_{\Omega' \neq \Omega} S(r, \Omega')$ pochodzących od pozostałych atomów w cząsteczce. Przedstawiony model, będący ilościową miarą względnego znaczenia atomów, okazał się bardzo przydatnym narzędziem do analizy wiązań chemicznych, w tym również oddziaływań niekowalencyjnych [16–18].

Wartość atomowej funkcji źródła $S(r, \Omega)$ najczęściej wyrażana jest jako procentowy udział w gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$:

$$S\%(r, \Omega) = \left[\frac{S(r, \Omega)}{\rho(r)} \right] \cdot 100\%$$

Zazwyczaj punktem referencyjnym jest punkt krytyczny wiązania.

Badanie udziałów atomowych $S(\%)$ atomu donora (D), wodoru (H) i akceptora (A) w ρ_{BCP} wiązania wodorowego (D-H...A) jest wygodnym narzędziem służącym do opisu charakteru oddziaływania, szczególnie w odniesieniu do gęstości elektronowych pozyskanych na drodze eksperymentu. Analizę funkcji źródła w szerokim zakresie prowadził Gatti, który zastosował ją do klasyfikacji różnych typów wiązań i oddziaływań, między innymi wiązań wodorowych, wiązań wielocentrowych, wiązań metal-metal i metal-ligand w związkach metaloorganicznych [18–21]. Tabela 2 przedstawia procentowy udział atomów donora $S\%(D)$, wodoru $S\%(H)$ i akceptora $S\%(A)$ w gęstości elektronowej mierzonej w BCP wiązania wodorowego D-H...A dla różnych prototypowych wiązań wodorowych wspomaganych dodatkowymi efektami, tj.: ładunkiem – CAHB (ang. *charge assisted hydrogen bonds*), rezonansem – RAHB (ang. *resonance assisted hydrogen bonds*), polaryzacją – PAHB (ang. *polarization assisted hydrogen bonds*) oraz izolowanych, nie wspomaganych dodatkowymi efektami – IHB (ang. *isolated hydrogen bonds*) [22].

Tabela 2. Przykładowe procentowe udziały atomowe S% (atomów donora, wodoru, akceptora – D, H, A) w gęstości elektronowej punktu krytycznego wiązania wodorowego: – (CAHB) – dimer kwasu mrówkowego i anionu mrówczanowego; +(CAHB) – dimer jonu oksoniowego z wodą; RAHB – cząsteczka aldehydu malonowego; PAHB – trimer wody; IHB – dimer wody

Table 2. Atomic percentage contributions of the hydrogen S%(H), donor S%(D) and acceptor S%(A) atoms in BCP electron density of prototypical hydrogen-bonded complexes: +(CAHB) – oxonium ion – water molecule complex; – (CAHB) – formic acid-formate anion complex; RAHB – malonaldehyde; PAHB – cyclic homodromic water trimer; IHB – water dimer

typ wiązania	$d_{D...A}$ [Å]	$d_{H...A}/d_{D...H}$ [Å]	$\nabla^2_{\rho_{BCP}}$	S%(H)	S%(D)	S%(A)	S%(H+A)	S%(H+D+A)
– (CAHB)	2,409	1,204/1,204	–0,415	31,4	9,6	51,7	83,1	92,7
+(CAHB)	2,430	1,216/1,214	–0,392	32,1	8,3	49,9	82,0	90,3
RAHB*	2,370	1,209/1,209	–0,425	32,2	8,5	48,8	80,9	89,5
RAHB	2,538	1,639/1,008	0,148	2,1	34,7	34,0	36,1	70,8
PAHB	2,749	1,850/0,984	0,092	–14,4	53,1	31,0	16,6	69,7
IHB	3,020	2,077/0,943	0,067	–72,3	106,6	18,7	–53,7	53,0

* stan przejściowy związany z przeniesieniem protonu w cząsteczce aldehydu malonowego

Najsilniejsze wiązania wodorowe, a więc wspomagane ładunkiem \pm (CAHB) i rezonansem (RAHB) zawsze charakteryzują się dodatnimi udziałami atomu wodoru, przy czym dla tych ostatnich mają one niskie wartości. W konsekwencji suma udziałów wszystkich atomów S%(D+H+A) wynosi ponad 90% w przypadku \pm (CAHB) i około 30% dla RAHB. Natomiast słabsze wiązania wodorowe (PAHB i IHB) charakteryzują się ujemnymi udziałami od atomu wodoru S%(H), nawet –70% w przypadku IHB.

2. PARAMETRY QTAIM VS ENERGIA ODDZIAŁYWANIA

W swojej monografii Bader pisze [6], że obecność ścieżki wiązania i odpowiadającego jej BCP jest uniwersalnym kryterium istnienia wiązania chemicznego między dwoma centrami atomowymi połączonymi tą ścieżką, bez względu na rodzaj tego wiązania. Konsekwencją tego stwierdzenia jest kolejne, zgodnie z którym obecność ścieżki wiązania i odpowiedniego BCP jest warunkiem koniecznym i wystarczającym, jaki musi być spełniony, aby wystąpiło wiązanie chemiczne [23]. Należy tu zwrócić uwagę na pewną subtelność językową. W swojej późniejszej pracy z 2009 roku [24] Bader pisze, że ścieżka wiązania nie dowodzi istnienia wiązania chemicznego (ang. *chemical bond*), jest natomiast warunkiem wystarczającym na istnienie zjawiska fizycznego określanego mianem – cytując z języka angielskiego – *chemical bonding*. W dalszej części wspomnianego opracowania Bader dyskutuje różnicę w znaczeniu terminów *chemical bond* oraz *chemical bonding*. Przynajmniej w odczuciu piszących te słowa, różnica znaczeniowa między tymi dwoma terminami jest nader ulotna, co być może wynika bezpośrednio z różnic semantycznych języka polskiego i angielskiego. Jednak sięgając do bogatej literatury w tematyce

QTAIM można odnieść wrażenie, że nie tylko autorzy niniejszej pracy mają wątpliwości interpretacyjne związane z terminami *bond* oraz *bonding*. Najwyraźniej mają je także inni badacze wykorzystujący QTAIM (w tym także anglojęzyczni), niezależnie do strefy językowej czy geograficznej, z której pochodzą [24]. Konsekwencją jest swoista dyskusja na łamach szanujących się periodyków naukowych nad słusznością deterministycznego stwierdzenia Badera zacytowanego w pierwszych zdaniach tego rozdziału [25]. Część tej dyskusji, poświęcona jedynie kontaktom typu H...H, zostanie przybliżona w rozdziale czwartym niniejszego opracowania. Natomiast w dalszej części tego rozdziału przedyskutowana będzie relacja między parametrami QTAIM a mocą wiązań międzycząsteczkowych, której miarą fizyczną jest energia oddziaływania.

W ujęciu modelu wiązania chemicznego bazującego na koncepcji Linusa Paulinga [26], moc wiązania chemicznego (którego miarą fizyczną może być np. energia dysocjacji) jest w ścisłej relacji z rzędowością wiązania. Z kolei rząd wiązania związany jest z jego długością. W roku 1981 Bader i współpracownicy [27] przeanalizowali zależność między długością wiązania i jego rzędem, rozszerzając obszar analizy na właściwości funkcji gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązań między atomami węgla w grupie cząsteczek prostych węglowodorów. W ten sposób zaobserwowali bardzo wyraźny związek między wartością gęstości elektronowej w BCP, a długością odpowiedniego wiązania. W oparciu o tę zależność zaproponowali matematyczną relację (wyrażoną w j.a., regresja sporządzona dla 30 punktów) między odległością międzyatomową R_{CC} a wartością ρ_{BCP} :

$$\rho_{BCP} = -0,184R_{CC} + 0,777$$

Jak widać z powyższego zapisu, relacja ta jest funkcją liniową i sprawdza się doskonale w przedziale odległości międzyatomowych wiązań CC w węglowodorach aromatycznych. Idąc tym tropem, Boyd i Choi opublikowali w roku 1985 jako pierwsi [28] korelację między ρ_{BCP} i odległością H...N w mostku wodorowym typu F-H...N. Korelacja ta, wyrażona w j.a. dla ρ_{BCP} i Å dla odległości H...N, przedstawiona była jako funkcja liniowa (wartości podane zgodnie z oryginałem):

$$\rho_{BCP} = -0,02944 r(NH) + 0,1309, cc = 0,991$$

Co szczególnie istotne z punktu widzenia niniejszego opracowania, autorzy wspomnianej pracy, dysponując jawnie wyznaczoną energią badanych wiązań wodorowych, dodatkowo pokusili się o sporządzenie podobnej zależności dla ρ_{BCP} i teŹ energii. W rezultacie uzyskali relację przedstawioną funkcją liniową:

$$\rho_{BCP} = -0,0003904 E_{HB} + 0,008539, cc = 0,999$$

gdzie E_{HB} , to energia wiązania wodorowego wyrażona w kJ/mol. Warto dodać, że wyznaczone energie wiązania wodorowego były z przedziału 16,35–55,24 kJ/mol

(3,91–13,20 kcal/mol), czyli mieściły się w relatywnie dużym zakresie wartości. Powyższa relacja, to pierwsze doniesienie publikacyjne, w którym przedstawiono związek między energią wiązania wodorowego i gęstością elektronową w jego punkcie krytycznym. Dwa lata później [29] ci sami autorzy wykazali podobne zależności dla laplasjanu gęstości elektronowej.

W roku 1998 Espinosa i in. opublikowali jedną z ważniejszych prac traktujących o wykorzystaniu QTAIM w badaniach wiązań wodorowych [30]. W pracy tej przeanalizowano zależności między gęstością energii elektronów w BCP wiązań wodorowych i energią tych wiązań. W efekcie stwierdzono, że dwie składowe gęstości energii elektronów, tj. gęstość energii potencjalnej, V_{BCP} oraz gęstość energii kinetycznej, G_{BCP} mogą być wyrażone jako eksponencjalne funkcje odległości H...A w mostku wodorowym. W konsekwencji zależności między energią wiązania wodorowego i jego długością autorzy zaproponowali przybliżoną metodę wyznaczania energii wiązania wodorowego w oparciu o wartości gęstości energii potencjalnej elektronów w BCP wiązania wodorowego. Metoda bazuje na prostej relacji matematycznej między dwoma wspomnianymi parametrami energetycznymi i jest wyrażona wzorem:

$$E_{\text{HB}} = \frac{1}{2} V_{\text{BCP}}$$

gdzie V_{BCP} to gęstość energii potencjalnej elektronów w BCP wiązania wodorowego, wyrażona w kJ/mol. Należy podkreślić, że wspomniane badania przeprowadzono w oparciu o eksperymentalnie uzyskane gęstości elektronowe, a gęstości energii w odpowiednich BCP otrzymano w oparciu o przybliżenie Abramova (patrz rozdz. 1.2).

W kolejnych latach w wielu pracach potwierdzono wyraźną zależność między parametrami QTAIM i energią wiązania wodorowego [31–34]. Co istotne, we wszystkich zacytowanych pracach matematyczne relacje między parametrami QTAIM i energią wiązania wodorowego wyrażano za pomocą funkcji liniowej. Należy jednak podkreślić, że fizyczny sens lepiej odzwierciedla zależność nieliniowa (wykładnicza) [33, 35, 36]. Jedynie w małym zakresie zmienności zależność liniowa jest spełniona.

Jednak parametry QTAIM nie zawsze w sposób wiarygodny odzwierciedlają moc danego wiązania, czy to wodorowego, czy innego. Tu, jako ilustracją, można posłużyć się przypadkiem wiązania wodorowego wspomaganego ładunkiem [37–39], czyli takiego, w którym jeden bądź oba oddziałujące przez mostek wodorowy fragmenty cząsteczkowe są obdarzone formalnym ładunkiem (np. mostek solny typu $\text{H}_3\text{N}^+\text{H}\dots\text{Cl}^-$). Niedawno przeanalizowano serię międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu D-H...X (gdzie D = N, P, a X = Cl, Br) z różnie rozładowanym ładunkiem formalnym, poczynawszy od mostków wodorowych niewspomaganych ładunkiem, a skończywszy na mostkach solnych [40, 41]. Wykonano analizę topologiczną gęstości elektronowej w tych mostkach i przedstawiono war-

tości gęstości elektronowej w odpowiednich BCP jako funkcję odległości w mostku wodorowym. Okazało się, że dla wszystkich typów badanych oddziaływań zależność ta odpowiadała jednej funkcji wykładniczej. Co szczególnie ważne, zależności energii w funkcji odległości (D)H...X różniły się drastycznie dla różnych mostków wodorowych. Dowodzi to ewidentnie, że parametry funkcji gęstości elektronowej w danym BCP niekoniecznie związane są bezpośrednio z energią danego wiązania, ale przede wszystkim zależą od typu oddziaływających atomów oraz odległości między nimi. Innymi słowy, parametry gęstości elektronowej w BCP są charakterystyką ściśle lokalną, i nie zawsze wiążą się bezpośrednio z parametrami globalnymi, jak np. energią oddziaływania międzycząsteczkowego. W szczególności należy o tym pamiętać podczas analizy oddziaływań występujących w kryształach, gdzie geometria np. mostków wodorowych zależy również od efektów upakowania w kryształ.

Warto wspomnieć, że właściwości topologiczne punktów krytycznych oddziaływań atom wodoru – akceptor stanowią podstawę schematu klasyfikacji wiązań wodorowych według Rozas i współpracowników [11]. Podział zaproponowany w oparciu o wartości laplasjanu $\nabla^2\rho(r)$ i gęstości energii całkowitej elektronów $H(r)$ w punktach krytycznych wiązań wodorowych przedstawia Tabela 3.

Tabela 3. Podział wiązań wodorowych, bazujący na parametrach QTAIM
Table 3. H-bonds classification made on the basis of QTAIM characteristics

energia wiązania EHB	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$	H_{BCP}	charakter wiązania wodorowego
poniżej 12 kcal/mol	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$	$H_{\text{BCP}} > 0$	słabe wiązania wodorowe
12–24 kcal/mol	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$	$H_{\text{BCP}} < 0$	wiązania wodorowe średniej mocy
powyżej 24 kcal/mol	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} < 0$	$H_{\text{BCP}} < 0$	silne wiązania wodorowe

3. ZASTOSOWANIE DESKRYPTORÓW OPARTYCH NA QTAIM DO ANALIZY ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYZĄSTECZKOWYCH W KRYSTAŁACH

Teoria Badera (QTAIM) stanowi użyteczne narzędzie służące do analizy rozkładu gęstości elektronowej otrzymanej na drodze obliczeń teoretycznych oraz badań eksperymentalnych, zarówno w obszarach wewnątrz- jak i międzycząsteczkowych. Metodą pozwalającą na otrzymanie eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej jest wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska.

W celu wymodelowania eksperymentalnej gęstości elektronowej kryształu najczęściej stosowany jest model multipolowy wprowadzony w 1978 r. przez Hansena i Coppensa [42]. Warto wspomnieć, że istnieją jeszcze inne metody modelowania gęstości elektronowej takie jak: metoda maksymalnej entropii (MEM) [43], udoładnienie obsadzeń orbitali molekularnych [44, 45] oraz wyznaczenie funkcji falowych z zastosowaniem więzów eksperymentalnych [46–48].

Analizę topologiczną eksperymentalnej gęstości elektronowej przeprowadza się wykorzystując założenia QTAIM w oparciu o parametry dostępne dla multipolowego modelu cząsteczki takie jak: gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, funkcja gęstości energii całkowitej elektronów ($H(\mathbf{r})$) i jej składowe (w oparciu o przybliżenie Abramova) oraz funkcja źródła (SF). Te parametry są stosowane w jakościowej analizie różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w strukturach krystalicznych.

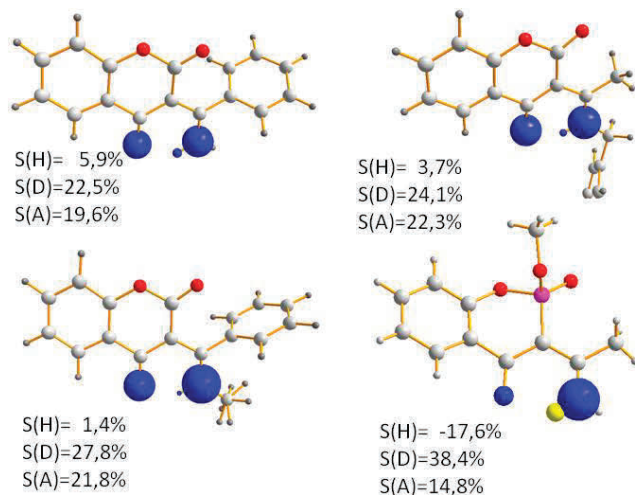
Wraz z podjęciem badań nad eksperymentalną gęstością elektronową pojawiły się prace opisujące inny niż wcześniej uważano, charakter wiązania wodorowego. Nawet do dziś dnia wielu badaczy postrzega wiązanie wodorowe jako oddziaływanie o charakterze elektrostatycznym. Tymczasem już w 1977 roku Stevens i in. zakwestionowali takie podejście [49], badając bardzo krótkie wiązanie wodorowe typu O-H...O, ($d_{\text{O...O}} = 2,45 \text{ \AA}$) występujące w strukturze krystalicznej kompleksu octanu sodu i kwasu octowego. Badania wykonane w oparciu o pomiary dyfrakcji rentgenowskiej i neutronowej pozwoliły na bardzo precyzyjną lokalizację atomu wodoru w mostku wodorowym i opis jego ruchów termicznych. Na mapach deformacyjnej gęstości elektronowej zaobserwowano akumulację gęstości elektronowej pomiędzy każdym z dwóch atomów tlenu a atomem wodoru, co według autorów miało świadczyć o kowalencyjnym charakterze badanych oddziaływań. W późniejszych pracach zastosowanie topologicznej analizy gęstości elektronowej potwierdziło kowalencyjny charakter krótkiego wiązania wodorowego O-H...O ($d(\text{O...O}) = 2,44 \text{ \AA}$) łączącego cząsteczki uwodornionego bursztynianu metyloamoniowego [50].

Nie zawsze jednak charakterystyka wiązania wodorowego jest tak jednoznaczna, stąd konieczność poszukiwania innych narzędzi przydatnych w opisie oddziaływań międzycząsteczkowych. Tego rodzaju deskryptorem stała się w ostatnich latach funkcja źródła [16]. Jako pierwsi, funkcję źródła, wykorzystali Overgaard i współpracownicy [51] analizując udziały atomów wodoru w ρ_{BCP} wiązań z niską barierą potencjału (ang. *low barrier hydrogen bond*, LBHB) oraz z pojedynczą studnią potencjału (ang. *single-well*). W swojej pracy wskazali oni na zależność między mocą wiązania wodorowego i procentowymi udziałami atomów wodoru i donora w gęstości elektronowej BCP.

Interesujące zastosowanie funkcji źródła przedstawia praca Sørensen i współpracowników [52]. Autorzy badali dwa krótkie wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, które powinny być chemicznie równoważne. Analiza funkcji źródła wskazała na przewagę charakteru elektrostatycznego jednego z nich ($S\%(\text{H}) < 0$) oraz kowalencyjnego drugiego ($S\%(\text{H}) > 0$).

Analiza funkcji źródła została ostatnio wykorzystana w celu zaklasyfikowania wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N-H...O, występujących w cząsteczkach pochodnych chromonu i oksafosfinianu [53–55], do jednego z typów zaproponowanych przez Gilliego [22]. Parametry geometryczne wewnątrzcząsteczkowych pierścieni powstających na skutek tworzenia wspomnianych wiązań N-H...O, wskazują, że oddziaływania te należałoby zakwalifikować jako wspomagane rezo-

nanssem (RAHB). Nieco inny obraz daje analiza funkcji źródła. Jedynie dla trzech pochodnych chromonu, niewielkie lecz dodatnie udziały atomowe $S\%(H)$ w ρ BCP wiązań wodorowych N-H...O, potwierdzają oczekiwany charakter oddziaływań (RAHB). Natomiast w pochodnej oksafosfinianu ujemny udział $S\%(H)$ klasyfikuje badane wiązanie jako izolowane (IHB) [19].



Rysunek 4. Procentowy udział atomów atomu wodoru $S\%(H)$, donora $S\%(D)$, i akceptora $S\%(A)$ w gęstości elektronowej punktu krytycznego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N-H...O. Udziały przedstawiono jako kule wielkości proporcjonalnej do wartości udziałów atomowych (udziały dodatnie – kolor niebieski, udziały ujemny – kolor żółty)

Figure 4. Percentage atomic source contributions in BCP electron density of the N-H...O. Contributions are displayed as spheres whose sizes are proportional to the percentage contribution from each atoms involved in the hydrogen bond. Blue color represents a positive contribution and yellow represents negative contribution of the source function

W badaniach zasad Schiffa [56] analiza funkcji źródła wskazała na wysoką sumę udziałów atomowych ($S\%(D+H+A)$ około 90%), pozwalając tym samym zaklasyfikować wiązanie O-H...O jako wspomagane ładunkiem (CAHB). Z kolei badane w tej samej pracy wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N-H...O, ze względu na większy udział atomu donora niż akceptora w gęstości elektronowej punktu krytycznego wiązania, zostało opisane jako wspomagane polaryzacją (PAHB), a nie rezonanssem (RAHB). Podobne wyniki zaobserwowano dla wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych O-H...O występujących w kryształach 2,5-diacetylohydrochinonu [57]. Ujemny udział funkcji źródła atomu wodoru ($S\%(H) = -11,9\%$) w gęstości elektronowej punktu krytycznego klasyfikuje badane wiązania wodorowe jako wspomagane polaryzacją.

Znajomość rozkładu eksperymentalnej gęstości elektronowej umożliwia wyznaczenie jej laplasjanu, a zastosowanie równania Abramova i twierdzenia wirialnego pozwala wyznaczyć gęstość energii całkowitej elektronów $H(r)$ w punktach krytycznych wiązań [11]. Zastosowanie kryteriów Rozas we wspomnianych bada-

niach wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N-H...O [53–55] potwierdziło, że w przypadku pochodnych chromonu wiązania te należą do oddziaływań zamknięto-powłokowych średniej mocy ($H(r) > 0$). Z kolei wiązanie N-H...O w cząsteczce oksafosfinianu zostało opisane jako bardzo słabe oddziaływanie o charakterze zamknięto-powłokowym. Wyniki te pozostają w dobrej zgodności z wnioskami płynącymi z analizy funkcji źródła.

Klasyfikacja Rozas jest często stosowana w badaniach wiązań wodorowych typu C-H...O. We wspomnianych pracach [53–55] otrzymane niskie wartości laplasjanu gęstości elektronowej (rzędu $0,7\text{--}2,6e/\text{\AA}^5$) oraz dodatnie wartości gęstości energii całkowitej elektronów ($H_{\text{BCP}} = 4,16\text{--}6,45$ kJ/mol) w punktach krytycznych oddziaływań C-H...O, jednoznacznie potwierdzają ich słaby i zamknięto-powłokowy charakter. Zastosowanie równania Espinosy [30] pozwala oszacować energię tych oddziaływań na około $4,5\text{--}9,8$ kJ/mol. W przypadku kryształów pochodnych izoindoli [58] analiza topologiczna punktów krytycznych wiązań pozwoliła na rozróżnienie oddziaływań wodorowych średniej mocy (O-H...O i O-H...N) i słabych (C-H...O). Charakter tych ostatnich określają dodatkowo wartości laplasjanu $\nabla^2\rho(r)$ i gęstości energii potencjalnej elektronów $H(r)$, przy energii oddziaływania rzędu $5\text{--}7$ kJ/mol.

Wykorzystanie deskryptorów opartych na teorii QTAIM, umożliwiło w tej samej pracy porównanie słabych wiązań wodorowych C-H...O oraz oddziaływań typu C-H... π , $\pi\cdots\pi$ i H...H. Pomimo zbliżonych wartości gęstości elektronowych w punktach krytycznych wiązań ($\rho(r)$) odpowiednie wartości pozostałych parametrów topologicznych charakteryzujących te ostatnie oddziaływania ($\nabla^2\rho(r)$, $H(r)$) są nieznacznie niższe od otrzymanych dla słabych wiązań wodorowych.

Tabela 4. Zestawienie parametrów topologicznych punktów krytycznych wiązań dla różnych rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych [58]

Table 4. Comparison of topological parameters characterizing various intermolecular interactions [58]

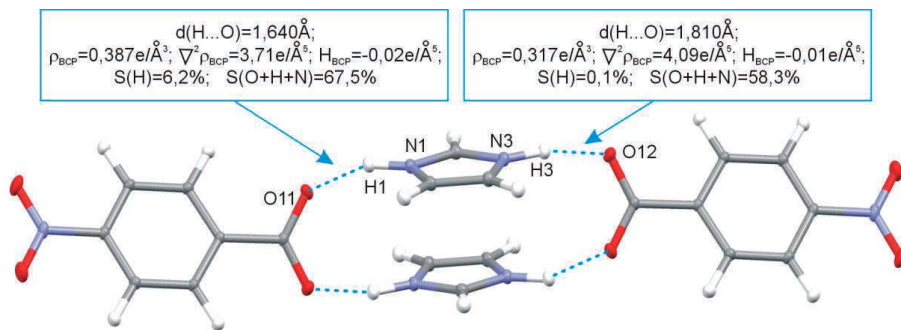
oddziaływanie	d [Å]	ρ_{BCP} [$e/\text{\AA}^3$]	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ [$e/\text{\AA}^3$]	H_{BCP} [kJ/mol]
O-H...O	$1,75 \div 1,79$	$0,206 \div 0,261$	$2,85 \div 3,02$	$-4,42 \div -5,88$
O-H...N	1,89	0,226	1,82	-9,72
C-H...O	$2,42 \div 2,51$	$0,029 \div 0,043$	$0,72 \div 0,95$	$4,65 \div 5,44$
C-H... π	$2,83 \div 3,01$	$0,032 \div 0,051$	$0,42 \div 0,48$	$2,50 \div 2,74$
$\pi\cdots\pi$	$3,40 \div 3,52$	$0,028 \div 0,051$	$0,36 \div 0,50$	$2,30 \div 2,50$
H...H	$2,16 \div 2,37$	$0,034 \div 0,041$	$0,40 \div 0,54$	$2,50 \div 3,53$

Wgląd w strukturę krystaliczną kompleksów molekularnych, soli lub kokryształów (ogólnie kryształów wieloskładnikowych) daje możliwość badania oddziaływań powstających między cząsteczkami różnych związków chemicznych. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania kryształami wieloskładnikowymi, głównie ze względu na ich zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, ale również w związku z rozwojem badań nad możliwościami projektowania sieci krystalicz-

nych opartych na wiązaniach niekowalencyjnych. W nurcie tych badań zawierają się ostatnie publikacje dotyczące analizy eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej w solach i kokryształach [59–61]. W swoich pracach autorzy koncentrują się głównie na klasyfikacji oddziaływań międzycząsteczkowych na zamknięto- lub otwarto-powłokowe, na ich opisie za pomocą kryteriów Rozas oraz na oszacowaniu energii wiązań wodorowych z użyciem równania Espinosy.

Sz szczególnie interesująca jest praca dotycząca silnych wiązań wodorowych O...H...N w polimorficznych odmianach kompleksu kwasu szczawiowego i amidu kwasu izonikotynowego [62]. Tytułowe oddziaływania należą do silnych krótkich wiązań wodorowych (ang. *short strong hydrogen bond*, SSHB), które uważane są za modelowe układy odniesienia w badaniach nad procesem przeniesienia protonu. Wysokie wartości gęstości elektronowej ($0,77\text{--}0,97\text{ e}/\text{Å}^3$) oraz ujemne wartości laplasjanu ($-3,31\text{ e}/\text{Å}^5$, $-6,87\text{ e}/\text{Å}^5$) w punktach krytycznych wiązań wskazują na ich kowalencyjny charakter, zaś analiza funkcji źródła ($S(\text{H}) = 26,2\text{--}30,8$; $S(\text{O}+\text{H}+\text{N}) = 77,7\text{--}82,3$) jednoznacznie klasyfikuje badane oddziaływania jako silne wiązania wodorowe o charakterze kowalencyjnym.

Podobne wiązania wodorowe, choć nie tak silne, występują w strukturze soli kwasu *p*-nitrobenzoesowego z imidazolem [63]. Dwa wiązania wodorowe N-H...O wiążące kationy z anionami w sposób istotny różnią się długością kontaktu międzycząsteczkowego ($1,64\text{Å}$ i $1,81\text{Å}$). Dodatkowo wartości laplasjanu i ujemne gęstości energii całkowitej elektronów klasyfikują je jako wiązania średniej mocy, zaś wyniki analizy funkcji źródła wskazywałyby, że jedynie krótsze z nich mogłoby być opisane jako wspomagane ładunkiem, a dłuższe jako wspomagane rezonansem.



Rysunek 5. Parametry geometryczne i topologiczne wiązań wodorowych N-H...O w krystalicznej strukturze kompleksu anion kwasu *p*-nitrobenzoesowego – kation imidazolu

Figure 5. Geometrical and topological parameters of N-H...O hydrogen bonds in the crystal structure of imidazole – *p*-nitrobenzoic acid salt

W opisanych przykładach zastosowanie deskryptorów opartych na QTAIM pozwala na szczegółową analizę i opis pełnego spektrum oddziaływań międzycząsteczkowych. W świetle ostatnich badań szczególnie użyteczna staje się analiza funkcji źródła. Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, że we wszystkich cytowanych

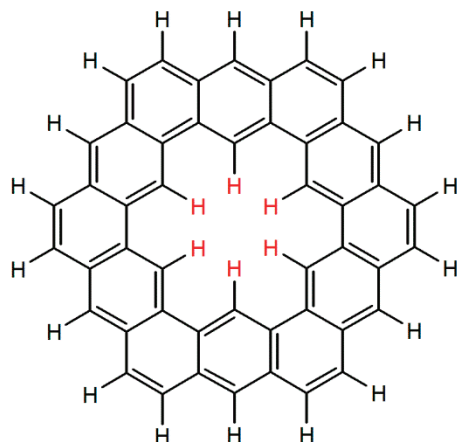
pracach standardowym podejściem jest analiza gęstości elektronowej w BCP oddziaływań. Tymczasem badania profili funkcji źródła wzdłuż ścieżek wiązań wodorowych N-H...O, prowadzą Gattiego i współpracowników do wniosku, że analiza punktów w obszarze basenu atomowego wodoru może dostarczyć więcej informacji o zmianach gęstości elektronowej będących skutkiem oddziaływań międzycząsteczkowych, niż analiza tylko punktu krytycznego wiązania [18]. Stwierdzenie Gattiego: "...*(it) raises doubts about the use of the BCP properties only when discussing intermolecular interactions in crystals*" stawia pytanie dotyczące poprawności wyboru punktów referencyjnych, a zarazem otwiera drogę do dalszych dyskusji i badań nad możliwościami aplikacyjnymi QTAIM.

4. KONTROWERSJE WOKÓŁ ODDZIAŁYWAŃ TYPU H...H

W związku z wątpliwościami dotyczącymi nie tylko przedmiotowej, ale i semantycznej interpretacji kryterium istnienia słabych oddziaływań, na przykład typu H...H, trudno pominąć dyskusję tego zagadnienia w niniejszej pracy. Zgodnie z teorią QTAIM topologicznym warunkiem koniecznym i wystarczającym, potwierdzającym istnienie wiązania chemicznego między dwoma atomami, jest występowanie punktu krytycznego wiązania na ścieżce wiązania między dwoma jądrami atomowymi [6]. Od początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku pojawiło się wiele prac teoretycznych wskazujących, bez względu na poziom przeprowadzonych obliczeń [64], że ścieżki wiązań i odpowiadające im punkty krytyczne wiązania pojawiają się także pomiędzy atomami, które – przynajmniej formalnie – wiązaniem połączone nie są [64–75].

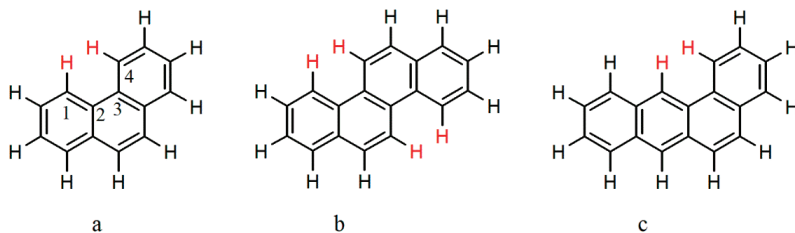
Pierwsze prace Cioslowskiego i in. [64–67] wykazały, że takie pojawiające się dodatkowe ścieżki wiązań charakteryzują się niskimi wartościami gęstości elektronowej w BCP i dodatnimi wartościami laplasjanu. Kontakty takie podzielić można na dwie kategorie [64]. Pierwsza, to wiązania wynikające z oddziaływania zdelokalizowanych elektronów, występujące najczęściej w kompleksach typu charge transfer lub organicznych parach jonowych. Wiązania takie mają zwykle dużą eliptyczność, z wektorem własnym wskazującym maksymalną (ujemną) krzywiznę, skierowanym prostopadle do płaszczyzny pierścienia. Przykładem takich oddziaływań są wiązania N...N powstające w parze jonowej $C(NH_2)_3^+$ i $C(CN)_3^-$ lub O...O w anionie $C(NO_2)_3^-$ [64]. Druga kategoria obejmuje wiązania powstające w wyniku oddziaływań sterycznych, najczęściej odpychających, mające małą eliptyczność z wektorem własnym wskazującym maksymalną (ujemną) krzywiznę, skierowanym równoległe do płaszczyzny pierścienia.

Typowym przykładem są kontakty H...H pojawiające się w cząsteczce kekulenu, wewnątrz której ułożenie sześciu atomów wodoru prowadzi do powstania mocno zakrzywionych ścieżek wiązań zamykających dodatkowy pierścień sześcioczłonowy [64].



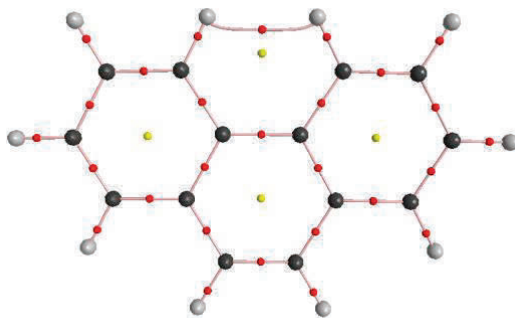
Rysunek 6. Schemat cząsteczki kekulenu. Kolorem czerwonym zaznaczono atomy wodoru tworzące dodatkowy, sześcioczłonowy pierścień
 Figure 6. Kekulene molecule. H atoms forming an extra 6-membered ring are marked with red

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku płaskich wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawierających fragment fenantrenowy. Dodatkowe ścieżki wiązań i odpowiadające im BCP tworzą się w cząsteczkach fenantrenu czy benzoantracenu, gdzie atomy wodoru w pozycjach 1 i 4 zamykają dodatkowy pierścień sześcioczłonowy a w przypadku chryzenu nawet dwa takie pierścienie [65, 66].



Rysunek 7. Schemat cząsteczki węglowodorów aromatycznych: a) fenantren, b) chryzen, c) benzoantracenu. Kolorem czerwonym zaznaczono sterycznie oddziałujące ze sobą atomy wodoru
 Rysunek 7. Molecules of selected aromatic hydrocarbons: a) phenanthrene, b) chrysene, c) benzoanthracene. The H atoms forming steric interactions are marked with red

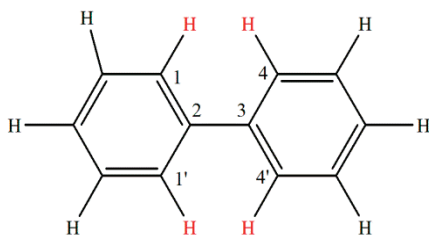
Analiza położenia punktów krytycznych wiązania i pierścienia oraz ścieżek wiązania w tych węglowodorach wykazała, że stopień zakrzywienia linii ścieżek wiązania H...H zależy od różnicy pomiędzy długością ścieżki tego kontaktu a odległością między atomami wodoru. Zasadniczo, zakrzywienie tych linii wzrasta wraz ze wzrostem odległości między atomami wodoru, podczas gdy odległość między BCP i RCP utworzonego dodatkowo pierścienia wykazuje tendencję odwrotną.



Rysunek 8. Graf molekularny cząsteczki fenantrenu wykonany w programie AIM2000

Figure 8. Molecular graph of phenanthrene. Graphics made with the use of AIM2000 program

W celu dalszego poznania natury takich dodatkowych wiązań H...H, występujących między atomami wodoru odseparowanymi trzema wiązaniami C-C Cioslowski i Mixon [66] przeprowadzili dodatkowe badania. Przeanalizowali topologiczne właściwości gęstości elektronowej w cząsteczce bifenylu dla różnych kątów torsyjnych pomiędzy pierścieniami fenyłowymi monitorując dokładnie BCP i odpowiadające im BP oraz RCP.



Rysunek 9. Schemat cząsteczki bifenylu

Figure 9. Biphenyl molecule

Analiza ta wykazała, że odległość między atomami wodoru R_{HH} jest zmienną, która nie tylko decyduje o tym czy pojawi się ścieżka wiązania H...H, ale także wpływa na własności gęstości elektronowej związanej z punktami krytycznymi tego wiązania. $R_{HH} = 2,178 \text{ \AA}$ to odległość przy której punkty krytyczne wiązania i pierścienia pokrywają się. Dla policyklicznych węglowodorów aromatycznych odległość między atomami wodoru jest mniejsza niż $2,18 \text{ \AA}$, dlatego w cząsteczkach kekulenu, fenantrenu, chryzenu i benzoantracenu pojawiają się ścieżki wiązań i odpowiadające im BCP między atomami wodoru. W cząsteczce bifenylu w geometrii równowagowej (dla kąta torsyjnego $45,5^\circ$) odległość między atomami wodoru jest większa, co zapobiega pojawieniu się takich ścieżek. Ścieżki wiązań pojawiają się natomiast w płaskiej cząsteczce bifenylu (konformacja płaska jest stanem przejściowym tego układu). Dla oddziaływań H...H odległość ta powinna być traktowana jako zetknięcie się powierzchni atomowych i może być porównywana z podwojeniem promienia van der Waalsa dla atomu wodoru – ok. $2,4 \text{ \AA}$. Wartości odległości międzyatom-

wych dla innych par atomów lub grup funkcyjnych zostały zdefiniowane w podobny sposób [65].

Tworzące się dodatkowe BP i BCP w cząsteczce bifenylu są wynikiem niewiążących odpychających oddziaływań podobnie jak we wspomnianych wcześniej cząsteczkach węglowodorów aromatycznych. Autorzy zaapelowali więc o interpretowanie obecności ścieżki wiązania pomiędzy parą atomów niepołączonych wiązaniem jako linii wskazującej na decydujące oddziaływania w badanym układzie cząsteczkowym, które mogą być zarówno wiążące lub niewiążące, przyciągające lub odpychające [65, 67].

Odpychający charakter oddziaływań H...H pomiędzy atomami wodoru w pozycji *orto*- w płaskiej cząsteczce bifenylu wykazali również Poater, Solà i Bickelhaupt [76, 77]. Autorzy, stosując model orbitali molekularnych Kohna-Shama połączony z dekompozycją energii (EDA), potwierdzili, że ścieżki wiązań i punkty krytyczne nie są wyznacznikami stabilizującego charakteru oddziaływań H...H. Prace te silnie skrytykował sam Bader [78], przedstawiając argumenty przeciwstawiające się arbitralnemu podziałowi energii oddziaływania. Krytyka zaprezentowana została w odniesieniu do sił Feynmana [3] i Ehrenfesta [79] oraz twierdzeń o wiriale w mechanice kwantowej jak również obserwowalnymi własnościami badanego układu.

Pojawienie się dodatkowych ścieżek wiązań dla słabych oddziaływań nie ogranicza się tylko do oddziaływań H...H. Topologiczna analiza rozkładu gęstości QTAIM wskazuje na istnienie wiązań pomiędzy atomami Ng...C i Ng...Ng (Ng = atom gazu szlachetnego) [68–72], O...O [64, 73], N...N [64], X...X i X...O (X = atom halogenu) [67, 74, 75, 80]. Jednak badania nad naturą tych oddziaływań bazujące często na analizie różnych schematów dekompozycji energii wykazują, że powstające między tymi atomami oddziaływania nie mają charakteru stabilizującego ale antywiążący [68–71] czy odpychający [72]. Ponadto za tworzenie się takich dodatkowych ścieżek wiązań i punktów krytycznych im odpowiadających może być również odpowiedzialna wysoka symetria badanego układu [71].

Należy jednak podkreślić, że Bader i jego współpracownicy w bardzo przekonujący sposób bronią koncepcji istnienia ścieżek wiązań i odpowiadających im punktów krytycznych jako ostrego kryterium potwierdzającego występowanie wiążącego oddziaływania między atomami [5, 24, 78, 81–84]. Zrozumiałym jest zatem podział środowiska badaczy w rozumieniu i interpretacji topologii rozkładu gęstości elektronowej oddziaływań między atomami, a konsensus w tej dyskusji, trwającej na łamach czasopism naukowych, nie został jeszcze osiągnięty.

5. ZALEŻNOŚĆ OBLICZEŃ QTAIM OD BAZY I METODY

Jest powszechnie wiadomym, że geometria pojedynczej cząsteczki, a tym bardziej układów stabilizowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, będzie zależna od zastosowanej metody obliczeniowej oraz bazy. Ponieważ praktycznie

wszystkie parametry QTAIM są ściśle zależne od geometrii badanego układu, to w tym kontekście również obliczenia QTAIM są w oczywisty sposób zależne od zastosowanego przybliżenia. Inaczej prezentuje się zależność obliczeń QTAIM od metody i bazy, gdy wyeliminować zmienność geometrii. Niedawno wykonano analizę parametrów topologicznych gęstości elektronowej w prostych kompleksach modelowych stabilizowanych słabym wiązaniem wodorowym typu C-H...N ($F_3CH\cdots NH_3$, $F_3CH\cdots NCH$ oraz $FCCH\cdots NH_3$) [35]. Dla wszystkich przypadków wykorzystano geometrię uzyskaną w procedurze optymalizacji na poziomie B3LYP/aug-cc-pVTZ, i dla tak uzyskanych stałych położenia jąder atomowych wygenerowano rozkład gęstości elektronowej, stosując 11 różnych zestawów baz funkcyjnych typu Pople'a i Dunninga (począwszy od 6-31++G(d,p), a skończywszy na aug-cc-pVQZ) oraz metodę HF i DFT-B3LYP. Przeanalizowano następujące parametry: ρ_{BCP} , $\nabla^2\rho_{BCP}$, H_{BCP} , G_{BCP} oraz V_{BCP} .

Okazało się, że jeśli wyeliminować czynnik związany z różną geometrią wynikającą z różnego przybliżenia zastosowanego w obliczeniach, to parametry QTAIM są w niewielkim tylko stopniu zależne od zastosowanej metody i bazy. Trzy z badanych parametrów okazały się praktycznie niezależne od przybliżenia (ρ_{BCP} , G_{BCP} oraz V_{BCP}). W przypadku laplasjanu można było zauważyć pewną zależność od zastosowanego przybliżenia, co nie powinno dziwić z uwagi na czułość tego parametru. Jednak nawet w tym przypadku jakościowo wyniki były zbieżne dla wszystkich zastosowanych przybliżeń. Dla dwóch baz wartość H_{BCP} zmieniła znak, co wiązało się z tym, że dla najsłabszych oddziaływań parametr ten jest bardzo bliski zeru i również w omawianym przypadku oscylował w okolicach tej wartości.

Na podstawie bliższej analizy uzyskanych danych stwierdzono, że jedynie relatywnie małe bazy cc-pVDZ i aug-cc-pVDZ dają nieco odmienne rezultaty w porównaniu z ich bardziej wiarygodnymi odpowiednikami. Z tego względu ich użycie w obliczeniach QTAIM nie jest rekomendowane. Warto zauważyć, że dosyć powszechnie używana baza typu 6-311++G(d,p) dała wyniki niezwykle bliskie tym, uzyskanym za pomocą najbardziej rozbudowanych baz typu Dunninga. Warto o tym pamiętać, szukając najodpowiedniejszej bazy do obliczeń dla układów modelowych z geometrią uzyskaną metodami rentgenografii strukturalnej.

Co ciekawe, w odróżnieniu od słabych wiązań wodorowych, znacznie większą czułość na metodę/bazę wykazują parametry QTAIM dla wiązań kowalencyjnych [36]. W szczególności parametry wiązań kowalencyjnych wielokrotnych oraz wiązań kowalencyjnych spolaryzowanych okazały się być relatywnie czułe na zmianę warunków obliczeń, nawet przy zachowanej geometrii. Nadal jednak zależność wyników obliczeń QTAIM od zastosowanej metody i bazy jest znacznie mniejsza, niż można by oczekiwać. Jest to dobry sygnał dla badaczy prowadzących obliczenia QTAIM dla układów posiadających geometrię uzyskaną na drodze badań eksperymentalnych.

PODSUMOWANIE

Kwantowa teoria Atomy w Cząsteczkach stanowi pomost między ideami mechaniki kwantowej a eksperymentem, w którym właściwości układu fizycznego reprezentowane są przez zbiór mierzalnych obserwabli. QTAIM pozwala na podział przestrzeni cząsteczki lub dowolnego większego układu (w tym periodycznego) na fragmenty (atomy), bez konieczności odwoływania się do arbitralnych założeń, a jedynie w oparciu o fizyczną, obserwowalną i mierzalną własność tego układu, mianowicie rozkład gęstości elektronowej. W ten sposób QTAIM jednoznacznie definiuje tak podstawowe pojęcia jak atom, wiązanie chemiczne, czy powierzchnia międzyatomowa. W konsekwencji daje ogromne możliwości interpretacyjne badaczowi, który dysponuje informacją o rozkładzie gęstości elektronowej otrzymanej na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych lub z pomiarów eksperymentalnych. W niniejszej pracy przedstawiono możliwości zastosowania QTAIM do opisu wiązań chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań niekowalencyjnych. Położono nacisk na kryteria występowania oddziaływań niekowalencyjnych, możliwość ich klasyfikacji oraz metody szacowania ich mocy. Nie pominięto przypadków dyskusyjnych, które niekoniecznie poddają się deterministycznej interpretacji zaproponowanej przez otoczenie R.F.W. Badera.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the „Gold Book”), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. Last update: 2012-08-19; version: 2.3.2.
- [2] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Franz Deuticke, Leipzig, Wiedeń 1937.
- [3] R.P. Feynman, Phys. Rev. 1939, **56**, 340.
- [4] J.C. Slater, J. Chem. Phys., 1972, **57**, 2389.
- [5] R.F.W. Bader, [w:] J. Phys. Chem. A, 2010, **114** (28), 7431.
- [6] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [7] P. Popelier, *Atoms in Molecules. An Introduction*, Pearson Education Limited, Prentice Hall, Harlow, 2000.
- [8] C.F. Matta, R.J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design., An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules*, T. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [9] M. Rafat, P.L.A. Popelier, J. Comput. Chem., 2007, **28**, 2602 oraz Galeria witryny internetowej grupy badawczej P.L.A. Popelier’a: <http://www.chemistry.manchester.ac.uk/groups/popelier/index.htm>, stan z 01.12.2013 (za zgodą autorów).
- [10] S.J. Grabowski, Chem. Rev., 2011, **111**, 2597.
- [11] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, J. Am. Chem. Soc., 2000, **122**, 11154.
- [12] U. Koch, P. Popelier, J. Chem. Phys., 1995, **99**, 9747.

- [13] I. Mata, I. Alkorta, E. Espinosa, E. Molins, J. Elguero, Topological Properties of the Electron Distribution in Hydrogen-bonded Systems [w:] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules from Solid State to DNA and Drug Design*, edytorzy: C.F. Mattai R.J. Boyd; Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [14] Y.A. Abramov, *Acta Crystallogr.*, 1997, **A53**, 264.
- [15] O. Gavez, P.C. Gomez, L.F. Pacios, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **285**, 263.
- [16] R.F.W. Bader, C. Gatti, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**, 233.
- [17] C. Gatti, F. Cargnoni, L. Bertini, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 422.
- [18] C. Gatti, L. Bertini, *ActaCrystallogr.*, 2004, **A60**, 438.
- [19] C. Gatti, F. Cargnoni, L. Bertini, *J. Comput. Chem.* (2003), **24**, 422.
- [20] C. Gatti, D. Lasi, *Faraday Discuss.*, (2007), **135**, 55.
- [21] C. Gatti, *Struct. Bond.*, 2012, **147**, 193.
- [22] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.*, 2000, **552**, 1.
- [23] R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 7314.
- [24] R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 10391.
- [25] M. Jabłoński, M. Palusiak, *Chem. Phys.*, 2013, **415**, 207.
- [26] Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., pierwsze wydanie 1932.
- [27] R.F.W. Bader, T.-H. Tang, Y. Tal, F.W. Biegler-Konig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 946.
- [28] R.J. Boyd, S. Cheng Choi, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **120**, 80.
- [29] R.J. Boyd, S. Cheng Choi, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **129**, 62.
- [30] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **285**, 170.
- [31] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 5551.
- [32] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 10739.
- [33] S.J. Grabowski, *J. Mol. Struct.*, 2001, **562**, 137.
- [34] M. Palusiak, S.J. Grabowski, *J. Mol. Struct.*, 2002, **642**, 97.
- [35] M. Jabłoński, M. Palusiak, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 2240.
- [36] M. Jabłoński, M. Palusiak, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 12498.
- [37] G. Gilli, P. Gilli *The Nature of Hydrogen, Bond* Oxford University Press, Oxford, 2010.
- [38] M. Palusiak, I. Janowska, S.J. Grabowski, *Acta Cryst.*, 2005, **C61**, m55.
- [39] A.J. Rybarczyk-Pirek, *Struct. Chem.*, 2012, **23**, 1739.
- [40] B. Bankiewicz, M. Palusiak, *Comp. Theor. Chem.*, 2011, **966**, 113.
- [41] B. Bankiewicz, P. Matczak, M. Palusiak, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 452.
- [42] N.K. Hansen, P. Coppens, *ActaCryst.*, 1978, **A34**, 909.
- [43] S. van Smaalen, J. Netzel, *Phys. Scr.*, 2009, **79**, 048304.
- [44] D.E. Hibbs, S.T. Howard, J.P. Huke, M.P. Waller, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1772.
- [45] M.P. Waller, S.T. Howard, J.A. Platts, R.O. Piltz, D.J. Willock, D.E. Hibbs, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 7603.
- [46] D. Jayatilaka, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 798.
- [47] D. Jayatilaka, D.J. Grimwood, *ActaCryst.* 2001, **A57**, 76.
- [48] L. Chęcińska, W. Morgenroth, C. Paulmann, D. Jayatilaka, B. Dittrich, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 2084.
- [49] E.D. Stevens, M.S. Lehmann, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2829.
- [50] C. Flensburg, S. Larsen, R.F. Stewart, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 10130.
- [51] J. Overgaard, B. Schiøtt, F.K. Larsen, B. Iversen, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3756.
- [52] J. Sørensen, H.F. Clausen, R.D. Poulsen, J. Overgaard, B. Schiøtt, *J. Phys. Chem. A.*, 2007, **111**, 345.
- [53] M. Małecka, L. Chęcińska, A. Rybarczyk-Pirek, W. Morgenroth, C. Paulmann, *Acta Cryst.*, 2010, **B66**, 687.
- [54] M. Małecka, *Struct. Chem.*, 2010, **21**, 175.

- [55] M. Małecka, S. Mondal, S. van Smaalen, C. Paulmann, *Acta Cryst.*, 2013, **B69**, 621.
- [56] A. Makal, W. Schilf, B. Kamiński, A. Szady-Chmielewska, E. Grech, K. Woźniak, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 421.
- [57] A. Rybarczyk-Pirek, L. Chęcińska, M. Małecka, C. Paulmann „2,5-Diacetylhydroquinon – experimental and theoretical charge density studies”, materiały konferencyjne 55. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 27-29 czerwca 2013.
- [58] L. Chęcińska, S. Grabowsky, M. Małecka, A.J. Rybarczyk-Pirek, A. Józwiak, C. Paulmann, P. Luger, *Acta Cryst.*, 2011, **B67**, 569.
- [59] D.J. Wolstenholme, J.J. Weigand, E.M. Cameron, T.S. Cameron, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 282.
- [60] V.R. Hathawar, R. Pal, T.N. Guru Row, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 3306.
- [61] M. Gryl, A. Krawczuk-Pantula, K. Stadnicka, *Acta Cryst.*, 2011, **B67**, 144.
- [62] M. Schmidtman, L.J. Farrugia, D.S. Middlemiss, M.J. Gutmann, G. J. McIntyre, C.C. Wilson, *J. Phys. Chem. A.*, 2009, **113**, 13985.
- [63] A. Rybarczyk-Pirek, A. Poulain, M. Kubicki „Charge density study on *p*-nitrobenzoic – imidazole salt” materiały konferencyjne 55. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 27-29 czerwca 2013.
- [64] J. Cioslowski, S.T. Mixon, W.D. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1083
- [65] J. Cioslowski, S.T. Mixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4382.
- [66] J. Cioslowski, S.T. Mixon, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 443.
- [67] J. Cioslowski, L. Edgington, B.B. Stefanov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10381.
- [68] A. Haaland, D.J. Shorokhov, N.V. Tverdova, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 4416.
- [69] T. Strenalyuk, A. Haaland, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 10223.
- [70] A. Krapp, G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8256.
- [71] E. Cerpa, A. Krapp, A. Vela, G. Merino, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 10232.
- [72] E. Cerpa, A. Krapp, R. Flores-Moreno, K.J. Donald, G. Merino, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 1985.
- [73] A.H. Pakiari, K. Eskandari, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2007, **806**, 1.
- [74] A. Vila, R.A. Mosquera, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2001, **546**, 63.
- [75] C.F. Matta, N. Castillo, R.J. Boyd, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 3669.
- [76] J. Poater, M. Solà, F.M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 2889.
- [77] J. Poater, M. Solà, F.M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 2902.
- [78] R.F.W. Bader, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 2896.
- [79] R.F.W. Bader, F. De-Cai, *J. Chem. Theory and Comp.*, 2005, **1**, 403.
- [80] M. Jabłoński, M. Palusiak, *Chem. Phys.*, 2013, **415**, 207.
- [81] J. Hernandez-Trujillo, F. Cortes-Guzman, D.-C. Fang, R.F. W. Bader, *Faraday Discuss.*, 2007, **135**, 79.
- [82] C.F. Matta, R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6365.
- [83] R.F.W. Bader, J. Hernandez-Trujillo, F. Cortes-Guzman, *J. Comput. Chem.*, 2007, **28**, 4.
- [84] R.F.W. Bader, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 7769.