

Metoda analizy reorganizacji wiązań na ścieżce reakcji chemicznej

Mateusz Jędrzejewski

Streszczenie (PL)

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

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

Drugim logicznym krokiem było rozpoznanie własności macierzy połączeń DFT, czyli macierzy kwadratowej o wymiarze n (liczba atomów w układzie), której wyrazami są dywergencje sił H-F działających na jądra, z definicji zależne wprost od funkcji gęstości elektronowej. Dywergencje te jako iloczyny skalarne, są niezależne od transformacji układu współrzędnych (przesunięcie lub obrót); dzięki temu ewolucja elementów zawartych w macierzy gęstości na ścieżce reakcji niesie wprost informacje o następujących na kolejnym kroku reakcji zmianach gęstości elektronowej wokół każdego atomu.