

Oddziaływania międzycząsteczkowe

Fakt występowania i charakter **słabych, niekowalencyjnych** oddziaływań międzycząsteczkowych wynika z obserwowalnych właściwości materii:

- w standardowych zakresach energii (temperatury i ciśnień) nie można materii ścisnąć do punktu →
WYSTĘPUJE KRÓTKOZASIĘGOWE ODPYCHANIE
- istnieje materia skondensowana (ciecze i ciała stałe) →
WYSTĘPUJE DALEKOZASIĘGOWE PRZYCIĄGANIE
bez oddziaływań świat byłby jednorodnym gazem
- przez dostarczenie energii (np. ogrzanie) można przenieść materię w gazowy stan skupienia →
ENERGIA DYSOCJACJI
ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH JEST MNIEJSZA
NIŻ WIĄZAŃ KOWALENCYJNYCH

Używając koncepcji oddziaływań międzycząsteczkowych:

- można uzyskać stałe równowagi reakcji poprzez znajomość powierzchni energii oddziaływania
- można przewidzieć termodynamiczne i kinetyczne własności gazów i cieczy
 - odchylenia od równania gazu doskonałego
np. równanie van der Waalsa $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT$
 - współczynniki procesów transportu
np. przewodności cieplnej, dyfuzji
- można przewidzieć własności kryształów
 - geometria równowagowa
 - energia wiązania
 - widmo wzbudzeń fononowych
- możemy wyjaśnić tworzenie struktur wyższego rzędu przez związki chemiczne
 - występowanie wiązań wodorowych i procesy *Charge Transfer*
 - stabilność DNA i RNA
 - struktury i procesy biologiczne,
np. budowa błon komórkowych, praca mięśni

Energie oddziaływania:

- nie są mierzone bezpośrednio w żadnym eksperymencie
- bezpośrednio mierzone są pewne wielkości wynikające z istnienia oddziaływań międzycząsteczkowych
- z eksperymentów możemy uzyskać semiempiryczne potencjały modelowe z parametrami uzyskanymi przez fitowanie do zmierzonych danych

Oddziaływania możemy też opisywać w czysto teoretyczny sposób:

- musimy sformułować teorię fizyczną łączącą oddziaływanie z daną mierzoną wielkością
- podejście teoretyczne bazuje na uniwersalności praw mechaniki kwantowej, która obowiązuje na poziomie atomowym i molekularnym
- pozwala na wyznaczenie pewnych własności w warunkach niedostępnych eksperymentalnie (np. wysokie temperatury, duże ciśnienia)
- dla prostych układów obliczenia teoretyczne są dokładniejsze niż istniejące eksperymenty

Energia oddziaływania

Dla uproszczenia rozważań rozpatrzmy dwa zamkniętopowłokowe układy: cząsteczki, jony molekularne lub atomy. Oba układy oznaczamy odpowiednio A i B

Energia oddziaływania E_{int} między A i B jest zdefiniowana jako:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}})$$

gdzie E_{AB} , E_{A} i E_{B} to obliczone dla ustalonych położenia jąder (przybliżenie Borna-Oppenheimera) energie elektronowe odpowiednio:

- układu A + B (zwanego dimerem AB)
- monomeru A
- monomeru B

Geometrie monomerów A i B są takie same jak w dimerze A + B

Energia oddziaływania zależy od:

- odległości R pomiędzy molekułami A i B
- wzajemnej orientacji molekuł A i B
- geometrii wewnętrznej A i B
- stanów kwantowych A i B

Istnieją dwie ogólne metody obliczania energii oddziaływania:

- metoda supermolekularna
- metoda perturbacyjna
 - rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera (przybliżenie polaryzacyjne)
 - rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii — SAPT (*Symmetry-Adapted Perturbation Theory*)

Metoda supermolekularna

W metodzie supermolekularnej obliczamy przybliżone energie elektronowe \tilde{E}_{AB} , \tilde{E}_A i \tilde{E}_B dla dimeru AB oraz dla monomerów A i B korzystając z metody przybliżonej X (np. HF, CCSD, DFT) i wykonujemy odejmowanie:

$$\tilde{E}_{\text{int}} = \tilde{E}_{AB} - (\tilde{E}_A + \tilde{E}_B)$$

Metoda supermolekularna polega na kasowaniu się błędów w tym odejmowaniu

Warunkami koniecznymi kasowania się błędów są:

- użycie tej samej **bazy** dla dimeru AB, oraz dla każdego z monomerów A i B
- użycie tej samej **metody** X dla dimeru AB, oraz dla każdego z monomerów A i B
- konsystencja rozmiarowa metody X

Metoda supermolekularna

Zalety:

- uniwersalność
- koncepcyjna prostota

Wady:

- wynik nie daje zrozumienia natury oddziaływania (jego zależności od własności monomerów)
- kasowanie błędów może nie wystąpić
- \tilde{E}_{AB} , \tilde{E}_A i \tilde{E}_B to duże liczby, a \tilde{E}_{oddz} ma zwykle małą wartość (wiele rzędów wielkości mniejszą niż energie z których jest liczona) → utrata cyfr przy odejmowaniu i mała precyzja wyniku
- tzw. błąd superpozycji bazy (BSSE) gdy baza dla A lub baza dla B jest podzbiorem bazy dla AB → błąd ten, zawsze ujemny, może być znaczny dla małych baz i powinien być zawsze eliminowany

Zastosowanie rachunku zaburzeń

Punkt wyjścia:

Hamiltonian \hat{H} dla dimeru AB można zapisać w postaci:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{AB}$$

gdzie \hat{H}_A i \hat{H}_B to hamiltoniany dla monomerów A i B, a \hat{H}_{AB} uwzględnia elektrostatyczne oddziaływanie elektronów i jąder monomeru A z elektronami i jądrami monomeru B

$$\hat{H}_{AB} = \sum_{\alpha=1}^{M_A} \sum_{\beta=1}^{M_B} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^{M_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha j}} - \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{\beta=1}^{M_B} \frac{Z_{\beta}}{r_{\beta i}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}}$$

gdzie

- N_A i N_B oznaczają liczby elektronów w cząsteczkach A i B
- M_A i M_B oznaczają liczby jąder
- Z_{α} i Z_{β} to ładunki jąder

Hamiltonian \hat{H} można podzielić na:

operator niezaburzony $\hat{H}^0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$

operator zaburzenia $\hat{H}' = \hat{H}_{AB}$

Jeśli znamy rozwiązania równania Schrödingera dla monomerów:

$$\hat{H}_A \Psi_A = E_A \Psi_A \quad \hat{H}_B \Psi_B = E_B \Psi_B$$

to funkcja własna Ψ^0 operatora \hat{H}^0 ma postać:

$$\Psi^0 = \Psi_A \Psi_B$$

Funkcja Ψ^0 w powyższej postaci (przybliżenie polaryzacyjne)

- jest antysymetryczna względem zamiany elektronów oddzielnie w molekuale A i oddzielnie w molekuale B
- nie jest antysymetryczna względem zamiany elektronów między A i B

podczas gdy dokładna funkcja falowa dla dimeru AB musi być antysymetryczna względem zamiany dowolnych elektronów

Przybliżenie polaryzacyjne jest akceptowalne dla dużych odległości między A i B

Stosując polaryzacyjny rachunek zaburzeń można pokazać, że o ile odległości międzymolekularne nie są zbyt małe, to energia oddziaływania jest w dobrym przybliżeniu sumą:

- energii oddziaływania elektrostatycznego
- energii oddziaływania indukcyjnego
- energii oddziaływania dyspersyjnego

Jeśli dodatkowo wymusi się poprawną symetrię permutacyjną funkcji falowej (metoda SAPT) to pojawia się dodatkowy wkład:

- energia oddziaływania wymiennego

$$E_{\text{int}} = E_{\text{elst}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{exch}}$$

Energia elektrostatyczna E_{elst} to zwykła energia elektrostatycznego oddziaływania niezaburzonych rozkładów ładunku elektrycznego dla monomerów A i B

$$\begin{aligned} E_{\text{elst}} &= \int (\Psi_A \Psi_B)^* \hat{H}_{AB} (\Psi_A \Psi_B) d\tau \\ &= \int \frac{\rho^A(\vec{r}_1) \rho^B(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

gdzie

$$\rho^X(\vec{r}) = \sum_{x=1}^{M_X} \rho_x(\vec{r}) - \rho_{\text{el}}^X(\vec{r})$$

- $\rho_x(\vec{r})$ to rozkład dodatniego ładunku w jądrze x
- $\rho_{\text{el}}^X(\vec{r})$ to rozkład ujemnego ładunku elektronowego

Dla dużych odległości międzymonomerowych R , E_{elst} zanika jak

$$E_{\text{elst}} \propto \frac{1}{R^{l_A+l_B+1}}$$

gdzie l_X oznacza, że **najniższy nieznikający moment multipolowy** molekuly X to moment 2^{l_X} -polowy

Moment 2^l -polowy dowolnej molekuly, M_l^m , zdefiniowany jest jako:

$$M_l^m = \int \Psi^* \hat{M}_l^m \Psi d\tau$$

gdzie \hat{M}_l^m to operator momentu 2^l -polowego

$$\hat{M}_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i q_i r_i^l Y_l^m(\theta_i, \phi_i)$$

(sumowanie przebiega po wszystkich ładunkach q_i w molekule)

W szczególności:

- M_0^0 to całkowity ładunek molekuly, $Q = \sum_i q_i$
- (M_1^{-1}, M_1^0, M_1^1) to składowe momentu dipolowego, $\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$



monopol



dipol 2^1



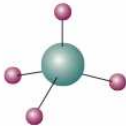
kwadrupol 2^2



kwadrupol 2^2



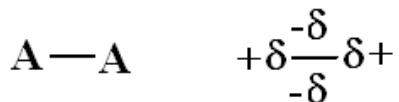
oktupol 2^3



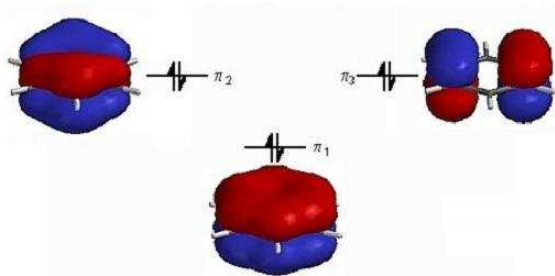
oktupol 2^3

$$l = 2$$

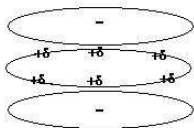
kwadrupol — dowolna cząsteczka dwuatomowa homojądrowa



$$l = 2$$



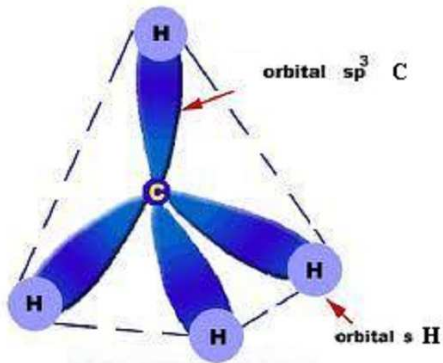
najwyższe zajęte MO benzenu



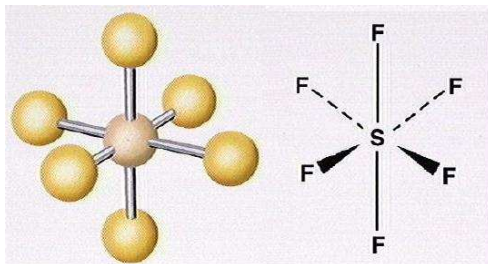
kwadrupol

$$l = 3$$

Metan: najniższy nieznikający multipol — oktupol



$$l = 4$$



heksadekapol 2^4

E_{elst} może być **ujemna (przyciąganie)** lub **dodatnia (odpychanie)**

- Oddziaływanie ładunek–ładunek ($l_A = 0, l_B = 0$)

$$E_{\text{elst}} \propto \frac{Q^A Q^B}{R}$$

- Oddziaływanie ładunek–dipol ($l_A = 0, l_B = 1$)

$$E_{\text{elst}} \propto -\frac{Q^A (\vec{\mu}^B \cdot \vec{n})}{R^2}$$

- Oddziaływanie dipol–ładunek ($l_A = 1, l_B = 0$)

$$E_{\text{elst}} \propto \frac{(\vec{\mu}^A \cdot \vec{n}) Q^B}{R^2}$$

- Oddziaływanie dipol–dipol ($l_A = 1, l_B = 1$)

$$E_{\text{elst}} \propto \frac{\vec{\mu}^A \cdot \vec{\mu}^B - 3(\vec{\mu}^A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}^B \cdot \vec{n})}{R^3}$$

Wektor \vec{R} jest skierowany od A do B, $\vec{n} = \vec{R}/R$

Oddziaływanie dipoli

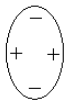
przyciąganie



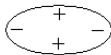
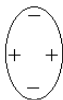
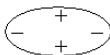
odpychanie



kwadrupole (np. cząsteczki benzenu)



odpychanie



przyciąganie

- W układzie dwóch oddziałujących cząsteczek, każda z molekuł znajduje się w polu elektrycznym generowanym przez drugą molekułę \rightarrow gęstość elektronowa każdej z molekuł będzie uległa zaburzeniu (polaryzacji) względem sytuacji gdy druga molekuła jest nieobecna
- W energii oddziaływania pojawią się składowe wynikające z tej zmiany gęstości elektronowych dla monomerów A i B, czyli z poprawki do funkcji falowej pod wpływem zaburzenia \hat{H}_{AB}

$$E^{(2)} = \int (\Psi_A \Psi_B)^* \hat{H}_{AB} \Psi^{(1)} d\tau$$

- Energię $E^{(2)}$ dzielimy na dwa wkłady o nieco różnych fizycznych mechanizmach:
energię indukcyjną i energię dyspersyjną

Energia indukcyjna E_{ind} to suma dwóch wkładów:

- $E_{\text{ind}}(A \rightarrow B)$ — oddziaływanie stałych momentów multipolowych A (ładunku, dipola itd.) z dipolem indukowanym na B pod wpływem pola elektrycznego wytwarzanego przez A
- $E_{\text{ind}}(B \rightarrow A)$ — oddziaływanie stałych momentów multipolowych B (ładunku, dipola itd.) z dipolem indukowanym na A pod wpływem pola elektrycznego wytwarzanego przez B

Np. trwały moment dipolowy na A: μ^A

indukuje moment dipolowy na B: $\mu_{\text{ind}}^B \sim \mu^A / R^3 \times \alpha^B$

który oddziałuje z indukującym go momentem dipolowym na A:

$$E_{\text{ind}}(A \rightarrow B) \sim \frac{\mu^A \mu_{\text{ind}}^B}{R^3} = \frac{(\mu^A)^2 \alpha^B}{R^6}$$

gdzie α^B jest statyczną polaryzowalnością dipolową monomeru B

Dla dużych odległości międzymonomerowych R , oba wkłady do E_{ind} zanikają jak

$$E_{\text{ind}}(A \rightarrow B) \propto \frac{1}{R^{2l_A+4}}, \quad E_{\text{ind}}(B \rightarrow A) \propto \frac{1}{R^{2l_B+4}}$$

gdzie l_X oznacza, że **najniższy nieznikający moment multipolowy** molekuly X to moment 2^{l_X} -polowy

Ostatecznie

$$E_{\text{ind}} \propto \frac{1}{R^{2l_{\text{min}}+4}}$$

gdzie l_{min} to mniejsza z liczb l_A, l_B

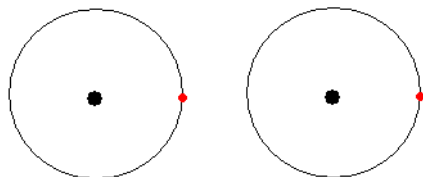
- energia indukcyjna jest zawsze ujemna (daje efekt przyciągający)
- dla mniejszych odległości wyższe (niż najniższy nieznikający) multipole dają istotny wkład do energii oddziaływania indukcyjnego
- dla bardzo małych odległości może wystąpić duży, silnie przyciągający wkład krótkozasięgowy (katastrofa polaryzacyjna)

Energia dyspersyjna E_{disp} jest rezultatem oddziaływania indukcyjnego chwilowych multipoli powstających w wyniku kwantowych fluktuacji rozkładu ładunku elektrycznego

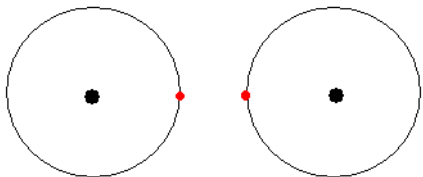
Np. oddziaływanie chwilowych dipoli daje wkład:

$$E_{\text{disp}} \propto \frac{1}{R^6} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega,$$

gdzie $\alpha^X(i\omega)$ jest polaryzowalnością dynamiczną monomeru X dla urojonej częstości $i\omega$



korzystne



niekorzystne

odziaływanie chwilowych dipoli

Energia dyspersyjna:

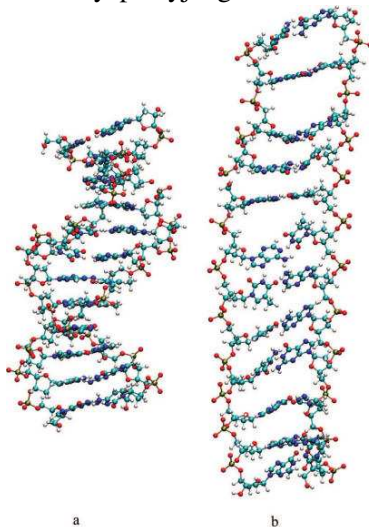
- jest przejawem korelacji elektronowej zachodzącej między oddziałującymi monomerami, czyli oba monomery muszą mieć elektrony
- jest zawsze ujemna (daje efekt przyciągający)
- występuje także dla układów, które nie mają żadnych stałych momentów multipolowych, np. dla oddziaływania między neutralnymi atomami w stanach S , m.in. dla gazów szlachetnych

Dla dużych odległości międzymonomerowych R , E_{disp} zanika jak

$$E_{\text{disp}} \propto \frac{1}{R^6}$$

ponieważ dipole zawsze powstają pod wpływem fluktuacji

Wpływ oddziaływania dyspersyjnego na strukturę DNA



JACS 2008, J. Cerný, M. Kabeláč, P. Hobza

Układ				E_{elst}	E_{ind}	E_{disp}
A	B	l_A	l_B	$R^{-(l_A+l_B+1)}$	$R^{-(2l_X+4)}$	R^{-6}
He	He	—	—	—	—	R^{-6}
He	H ⁺	—	0	—	R^{-4}	—
H ₂	H ₂	2	2	R^{-5} (— albo +)	R^{-8}	R^{-6}
H ₂ O	H ₂ O	1	1	R^{-3} (— albo +)	R^{-6}	R^{-6}

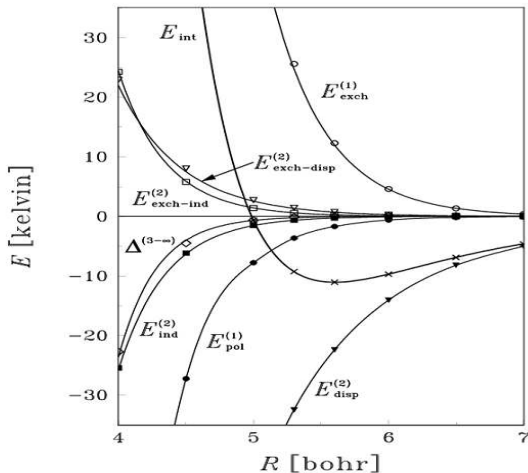
Energia wymienna E_{exch} jest rezultatem zasady Pauliego oraz tunelowania elektronów pomiędzy oddziałującymi atomami lub molekułami

- jest krótkozasięgowa
— zanika wykładniczo z odległością jak $R^\gamma e^{-\alpha R}$
- dla małych odległości jest proporcjonalna do całki nakrywania się gęstości elektronowej $\rho_{\text{el}}^{\text{A}}(\vec{r})$ monomeru A z gęstością elektronową $\rho_{\text{el}}^{\text{B}}(\vec{r})$ monomeru B

$$E_{\text{exch}} \propto \int \rho_{\text{el}}^{\text{A}}(\vec{r}) \rho_{\text{el}}^{\text{B}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

- w przypadku układów zamkniętopowłokowych jest zawsze dodatnia (odpychająca) — molekuły i atomy zamkniętopowłokowe odpychają się na małych odległościach właśnie dzięki siłom wymiennym
- jest trudna do dokładnego obliczenia (trudniejsza niż inne wkłady do energii oddziaływania), szczególnie dla dużych R

Składowe energii oddziaływania dla dimeru helu



Energia oddziaływania elektrostatycznego $E_{\text{elst}}^{(1)}$ oznaczona jest tu przez $E_{\text{pol}}^{(1)}$. Symbole $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$ i $E_{\text{exch-disp}}^{(1)}$ oznaczają (bardzo małe) składowe wymiennie-indukcyjną i wymiennie-dyspersyjną.

Składowe energii oddziaływania dla dimeru wody

