

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 świąt 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 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
- znajomość powierzchni en. oddz., która opisuje wzajemne trajektorie reagentów, jest potrzebna do wyjaśnienia mechanizmów reakcji elementarnych i uzyskania stałych równowagi reakcji

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: atomy, cząsteczki lub jony molekularne. 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 $E(\text{AB})$, $E(\text{A})$ i $E(\text{B})$ to obliczone dla ustalonych położeń 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

- **Oddz. międzycząsteczkowe** a **oddz. walencyjne**
- Oba rodzaje oddziaływań mają to same źródło — oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy naładowanymi cząstkami składającymi się na atomy i molekuły
- Rozróżnienie to konwencja bazująca na sile oddziaływań:
 - -0.1 kJ/mol (oddziaływania Van der Waalsa w dimerze helu)
 - -20 kJ/mol (wiązania wodorowe między cząsteczkami wody)
 - -440 kJ/mol (energia oddziaływania rodnika CH_3 i atomu H)
- Wyodrębnienie oddziałujących podukładów w danym układzie jest w zasadzie arbitralne — brak w mechanice kwantowej sposobu na wydzielenie z dowolnego zbioru jąder i elektronów poszczególnych cząsteczek, które składają się na ten układ
- Pojęcie oddziaływań międzycząsteczkowych nabiera swojego intuicyjnego sensu tylko wtedy, gdy badane podukłady znajdują się odpowiednio daleko od siebie

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 \mathcal{M} (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, związanych z przybliżonym charakterem metody \mathcal{M} , 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** \mathcal{M} dla dimeru AB, oraz dla każdego z monomerów A i B
- konsystencja rozmiarowa metody \mathcal{M} : $\tilde{E}(AB) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \tilde{E}(A) + \tilde{E}(B)$

Metoda supermolekularna

Energia oddziaływania (w hartree) dimeru helu dla $R = 5.6$ bohr

	FCI/d-aug-cc-pV7Z	wynik “dokładny”
$2E(\text{He})$	-5.807 120 485	-5.807 448 754
$E(\text{He}_2)$	-5.807 155 087	-5.807 483 590
E_{int}	-0.000 034 602	-0.000 034 836

- błędy energii obliczonych względem “dokładnych” są rzędu $3 \cdot 10^{-4}$
- sama energia oddziaływania jest rzędu $3 \cdot 10^{-5}$
- mimo to błąd E_{int} to tylko 0.7%
- zaszło kasowanie błędów!

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}_{int} 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

Rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera (RS)

Metoda przybliżonego rozwiązania r. Schrödingera dla hamiltonianu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

- znamy zestaw rozwiązań dla hamiltonianu niezaburzonego \hat{H}_0

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$

- $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0$ stanowi małe zaburzenie

Uzmienniamy $\hat{H}(\lambda)$, $\lambda \in \mathbb{C}$, (tylko $\lambda = 1$ daje fizyczne rozwiązanie) i rozwijamy rozwiązanie w szereg względem potęg λ

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

$$\Psi_n(\lambda) = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots, \quad \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(k)} \rangle = 0, k > 0$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

i rozwiązujemy $\hat{H}(\lambda) \Psi_n(\lambda) = E_n(\lambda) \Psi_n(\lambda)$ dla kolejnych potęg λ

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad E_n^{(2)} = - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

dla stanu podstawowego ($n = 0$) $E_0^{(2)}$ jest zawsze ujemna!

Zastosowanie rachunku zaburzeń

Punkt wyjścia:

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

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

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

$$\hat{V}_{AB} = \sum_{a=1}^{K_A} \sum_{b=1}^{K_B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{a=1}^{K_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{b=1}^{K_B} \frac{Z_b}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}}$$

gdzie

- N_A i N_B oznaczają liczby elektronów w cząsteczkach A i B
- K_A i K_B oznaczają liczby jąder
- Z_a i Z_b to ładunki jąder
- r_{ab} , r_{aj} , r_{bi} , r_{ij} to odległości między cząstkami, np. $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$

Hamiltonian \hat{H} można podzielić na:

$$\text{operator niezaburzony} \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$$

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

Jeśli znamy rozwiązania równania Schrödingera dla monomerów:

$$\hat{H}_A \Psi_{n_A}^A = E_{n_A}^A \Psi_{n_A}^A \quad \hat{H}_B \Psi_{n_B}^B = E_{n_B}^B \Psi_{n_B}^B$$

to funkcja własna $\Psi^{(0)}$ operatora \hat{H}_0 ma postać:

$$\Psi^{(0)} = \Psi_0^A \Psi_0^B$$

a odpowiadająca jej energia to:

$$E^{(0)} = E_0^A + E_0^B$$

Założyliśmy, że interesuje nas oddz. monomerów w stanach podstawowych $n_A = 0, n_B = 0$

Wtedy

$$E_{\text{int}} = E(\text{AB}) - E(\text{A}) - E(\text{B}) = E - E^{(0)} = E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

Energia oddziaływania jest sumą perturbacyjnych poprawek do energii!

$$\Psi^{(0)} = \Psi_0^A \Psi_0^B$$

Funkcja $\Psi^{(0)}$ w powyższej postaci (przybliżenie polaryzacyjne)

- jest antysymetryczna względem zamiany współrzędnych dwóch dowolnych elektronów oddzielnie w molekule A i oddzielnie w molekule B
- nie jest antysymetryczna względem zamiany współrzędnych pary elektronów: jednego z molekuly A i jednego z molekuly B

ale dokładna funkcja falowa dla dimeru AB musi być antysymetryczna względem zamiany współrzędnych dwóch dowolnych elektronów, niezależnie od tego, do której molekuly arbitralnie je przypisaliliśmy

$$\Psi^{(0)} = \Psi_0^A \Psi_0^B$$

- $\Psi_0^A \in \mathcal{H}(A, N_A, \gamma^{\text{antysym}})$ — przestrzeń Hilberta N_A -elektronowych antysymetrycznych funkcji monomeru A
- $\Psi_0^B \in \mathcal{H}(B, N_B, \gamma^{\text{antysym}})$ — przestrzeń Hilberta N_B -elektronowych antysymetrycznych funkcji monomeru B
- chcemy znaleźć dokładne rozwiązanie dla dimeru:
 $\Psi \in \mathcal{H}(AB, N_A + N_B, \gamma^{\text{antysym}})$ — przestrzeń $(N_A + N_B)$ -elektronowych antysymetrycznych funkcji dimeru AB
- ale funkcja zerowego rzędu należy do przestrzeni iloczynowej

$$\Psi^{(0)} \in \mathcal{H}(A, N_A, \gamma^{\text{antysym}}) \otimes \mathcal{H}(B, N_B, \gamma^{\text{antysym}})$$

- np. dla oddziaływania dwóch atomów wodoru: $\Psi_0^A = \chi_A(\mathbf{x}_1)$, $\Psi_0^B = \chi_B(\mathbf{x}_2)$

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)} &= \chi_A(\mathbf{x}_1)\chi_B(\mathbf{x}_2) \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} [\chi_A(\mathbf{x}_1)\chi_B(\mathbf{x}_2) - \chi_A(\mathbf{x}_2)\chi_B(\mathbf{x}_1)]}_{\text{antysymetryczna} \rightarrow \text{fizyczna}} + \underbrace{\frac{1}{2} [\chi_A(\mathbf{x}_1)\chi_B(\mathbf{x}_2) + \chi_A(\mathbf{x}_2)\chi_B(\mathbf{x}_1)]}_{\text{symetryczna} \rightarrow \text{NIEfizyczna}} \end{aligned}$$

Przestrzeń iloczynową zawsze można rozłożyć na sumę przestrzeni o zdefiniowanej symetrii permutacyjnej

$$\begin{aligned}\Psi^{(0)} &\in \mathcal{H}(A, N_A, \gamma^{\text{antysym}}) \otimes \mathcal{H}(B, N_B, \gamma^{\text{antysym}}) \\ &= \mathcal{H}(AB, N_A + N_B, \gamma^1) \oplus \mathcal{H}(AB, N_A + N_B, \gamma^2) \oplus \dots\end{aligned}$$

- γ^i numerują różne możliwe symetrie permutacyjne
- tylko jedna z γ^i odpowiada fizycznej antysymetrycznej funkcji
- pozostałe γ^i odpowiadają przypadkom niefizycznym, np. stan bozonowy dla dimeru helu o konfiguracji $1\sigma_g^4$ (sic!)
- jeśli jakiś stan niefizyczny ma niższą energię niż szukany stan fizyczny, to polaryzacyjny rachunek zaburzeń:
 - będzie zbiegał do tej niższej, niefizycznej, energii (do matematycznego stanu podstawowego)
 - będzie rozbiegał
- polaryzacyjny rachunek zaburzeń jest zwykle rozbieżny gdy monomery mają więcej niż 1 elektron

Przybliżenie polaryzacyjne przy perturbacyjnym obliczaniu energii oddziaływania jest akceptowalne dla dużych odległości między A i B

Dla małych odległości, aby uzyskać poprawne wyniki, trzeba wymuszać poprawną antysymetrię funkcji falowej
→ rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT)

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

- energii oddziaływania elektrostatycznego – 1. rząd
- energii oddziaływania indukcyjnego – 2. rząd
- energii oddziaływania dyspersyjnego – 2. rząd

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

- energia oddziaływania wymiennego

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

Pierwszy rząd rachunku zaburzeń

Wychodzimy z ogólnego wzoru na poprawkę pierwszego rzędu do energii w rachunku zaburzeń

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle$$

i wprowadzamy zdefiniowane wcześniej \hat{H}' i $\Psi^{(0)}$

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int (\Psi_0^A \Psi_0^B)^* \hat{V}_{AB} (\Psi_0^A \Psi_0^B) d\tau \\ &= \sum_{a=1}^{K_A} \sum_{b=1}^{K_B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{a=1}^{K_A} \int \frac{Z_a \rho_{00}^B(\vec{r}_j)}{r_{aj}} d\vec{r}_j - \sum_{b=1}^{K_B} \int \frac{\rho_{00}^A(\vec{r}_i) Z_b}{r_{bi}} d\vec{r}_i + \int \frac{\rho_{00}^A(\vec{r}_i) \rho_{00}^B(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \end{aligned}$$

gdzie $\rho_{00}^A(\vec{r}_i)$ i $\rho_{00}^B(\vec{r}_j)$ to jednoelektronowe rozkłady gęstości związane z funkcjami falowymi Ψ_0^A i Ψ_0^B , na przykład

$$\rho_{00}^A(\vec{r}_i) = N_A \int |\Psi_0^A(1 \dots i \dots N_A)|^2 d\tau^{(i)}$$

przy czym $d\tau^{(i)}$ oznacza całkowanie po współrzędnych (przestrzennych i spinowych) wszystkich elektronów poza elektronem i oraz sumowanie po współrzędnej spinowej elektronu i

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

$$E_{\text{elst}} = \int \frac{\rho^{\text{A}}(\vec{r}_1)\rho^{\text{B}}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$\rho^{\text{X}}(\vec{r}) = \sum_{x=1}^{K_{\text{X}}} Z_x \delta(\vec{r} - \vec{r}_x) - \rho_{00}^{\text{X}}(\vec{r})$$

gdzie para (X, x) to (A, a) lub (B, b) , oraz

- $Z_x \delta(\vec{r} - \vec{r}_x)$ to rozkład dodatniego ładunku w jądrze x (opisany deltą Diraca zlokalizowaną na jądrze x)
- $-\rho_{00}^{\text{X}}(\vec{r})$ to rozkład ujemnego ładunku elektronowego związany z niezaburzoną funkcją falową Ψ_0^{X}

Rozwinięcie multipolowe E_{elst}

$$E_{\text{elst}} = \int \frac{\rho^{\text{A}}(\vec{r}_1)\rho^{\text{B}}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \int \varphi^{\text{A}}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)\rho^{\text{B}}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

- dla dużych odległości międzymonomerowych nakrywanie funkcji falowych obu monomerów jest zanedbywalne
→ obie cząsteczki uważamy za dwa niezależne rozkłady ładunków
 - potencjał elektrostatyczny, $\varphi^{\text{A}}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$, generowany przez jedną cząsteczkę poza obszarem przez nią efektywnie zajmowanym można przedstawić w postaci rozwinięcia multipolowego
 - gęstość ładunku drugiej cząsteczki, $\rho^{\text{B}}(\vec{r}_2)$, także możemy przedstawić w postaci rozwinięcia multipolowego
- energia elektrostatyczna to wtedy energia oddziaływania trwałych momentów multipolowych drugiej cząsteczki (B) w stałym polu generowanym przez trwałe momenty multipolowe pierwszej (A)

Potencjał elektrostatyczny generowany przez rozkład ładunków:

- mamy rozkład przestrzenny ładunków punktowych q_i w pozycjach \vec{r}_i skoncentrowany wokół początku układu współrzędnych
- wyznaczamy potencjał w punkcie \vec{R} , takim że $|\vec{R}| \gg |\vec{r}_i|$

Na początek przyjmijmy, że wektor \vec{R} jest skierowany wzdłuż osi Z , czyli $\vec{R} = [0, 0, Z]$

$$\begin{aligned}\varphi(\vec{R}) &= \sum_i \frac{q_i}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} = \sum_i \frac{q_i}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + (Z - z_i)^2}} \\ &= \sum_i q_i \left(\frac{1}{Z} + \frac{z_i}{Z^2} + \frac{\frac{1}{2}(2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2)}{Z^3} + \dots \right) \\ &= \frac{\sum_i q_i}{Z} + \frac{\sum_i q_i z_i}{Z^2} + \frac{\sum_i q_i \frac{1}{2}(3z_i^2 - r_i^2)}{Z^3} + \dots\end{aligned}$$

$$\varphi(\vec{R}) = \frac{\sum_i q_i}{Z} + \frac{\sum_i q_i z_i}{Z^2} + \frac{\sum_i q_i \frac{1}{2}(3z_i^2 - r_i^2)}{Z^3} + \dots$$

Możemy to przepisać jako:

$$\varphi(\vec{R}) = \frac{M^{(0)}}{Z} + \frac{M_z^{(1)}}{Z^2} + \frac{M_{zz}^{(2)}}{Z^3} + \dots$$

gdzie

- $M^{(0)} = \sum_i q_i$
→ całkowity ładunek, $M^{(0)} \equiv q$
- $M_\alpha^{(1)} = \sum_i q_i r_{i,\alpha}$
→ 3 składowe wektora momentu dipolowego, $M_\alpha^{(1)} \equiv \mu_\alpha$
- $M_{\alpha\beta}^{(2)} = \sum_i q_i \frac{1}{2}(3r_{i,\alpha}r_{i,\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2)$
→ 9 składowych tensora momentu kwadrupolowego, $M_{\alpha\beta}^{(2)} \equiv Q_{\alpha\beta}$
5 niezależnych!
- $M_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}$ → 27 składowych tensora mom. oktopolowego (7 niezależnych!)

$\alpha(\beta, \gamma) = x, y, z$ numeruje trzy kartezyjskie składowe danego wektora lub tensora

Ogólna (kartezjańska) postać rozwinięcia multipolowego potencjału:

$$\varphi^A(\vec{R}) = \sum_{l_A=0}^{\infty} \frac{(-1)^{l_A}}{(2l_A - 1)!!} M_{\alpha_1 \dots \alpha_{l_A}}^{(l_A), A} T_{\alpha_1 \dots \alpha_{l_A}}$$

dla przejrzystości zapisu pominięto l sumowań po $\alpha_1, \dots, \alpha_l$

gdzie 3^l składowych momentów 2^l -polowych $M_{\alpha_1 \dots \alpha_l}^{(l)}$ można obliczyć jako

$$M_{\alpha_1 \dots \alpha_l}^{(l)} = \frac{(-1)^l}{l!} \sum_i q_i r_i^{2l+1} \nabla_{\alpha_1} \dots \nabla_{\alpha_l} \left(\frac{1}{r_i} \right)$$

a zależność od składowych wektora \vec{R} jest zawarta w

$$T_{\alpha_1 \dots \alpha_l} = \nabla_{\alpha_1} \dots \nabla_{\alpha_l} \left(\frac{1}{R} \right)$$

wiedząc, że $\nabla_{\alpha} r = \frac{r_{\alpha}}{r}$ łatwo obliczyć pochodne $\frac{1}{r}$:

$$\nabla_{\alpha} \frac{1}{r} = -\frac{r_{\alpha}}{r^3}$$

$$\nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \frac{1}{r} = \frac{3r_{\alpha} r_{\beta}}{r^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3}$$

Energia rozkładu ładunków w niejednorodnym polu potencjału

- mamy rozkład przestrzenny ładunków punktowych q_j w pozycjach \vec{r}_j skoncentrowany wokół pewnego położenia \vec{R}
- ładunki znajdują się w polu elektrostatycznym, którego zmienność przestrzenna jest niewielka

$$\begin{aligned} E &= \sum_j q_j \varphi(\vec{R} + \vec{r}_j) = \sum_j q_j \sum_l \frac{1}{l!} r_{j,\beta_1} \cdots r_{j,\beta_l} \underbrace{\nabla_{\beta_1} \cdots \nabla_{\beta_l} \left(\varphi(\vec{R} + \vec{r}_j) \right)}_{\text{pochodne po } \vec{r}_j} \Big|_{\vec{r}_j=0} \\ &= \sum_l \frac{1}{l!} \left(\sum_j q_j r_{j,\beta_1} \cdots r_{j,\beta_l} \right) \underbrace{\nabla_{\beta_1} \cdots \nabla_{\beta_l} \left(\varphi(\vec{R}) \right)}_{\text{pochodne po } \vec{R}} \end{aligned}$$

czyli część zależna od rozkładu ładunków została odseparowana od potencjału i jego pochodnych obliczonych w punkcie odniesienia. Możemy wprowadzić momenty multipolowe

$$E^B = \sum_{l_B=0}^{\infty} \frac{1}{(2l_B - 1)!!} M_{\beta_1 \cdots \beta_{l_B}}^{(l_B), B} \nabla_{\beta_1} \cdots \nabla_{\beta_{l_B}} \left(\varphi(\vec{R}) \right)$$

Energia oddziaływania rozkładów ładunków w rozw. multipolowym

Łączymy:

- rozwińnięcie multipolowe potencjału generowanego przez rozkład A
- z wyrażeniem na energię rozwińnięcia multipolowego rozkładu B w zewnętrznym polu

$$\begin{aligned} E &= \sum_{l_A} \sum_{l_B} \frac{(-1)^{l_A}}{(2l_A - 1)!!(2l_B - 1)!!} M_{\alpha_1 \dots \alpha_{l_A}}^{(l_A), A} T_{\alpha_1 \dots \alpha_{l_A} \beta_1 \dots \beta_{l_B}} M_{\beta_1 \dots \beta_{l_B}}^{(l_B), B} \\ &= q^A q^B \frac{1}{R} \\ &+ (\mu_\alpha^A q^B - q^A \mu_\alpha^B) \frac{R_\alpha}{R^3} \\ &+ \left(\frac{1}{3} Q_{\alpha\beta}^A q^B - \mu_\alpha^A \mu_\beta^B + \frac{1}{3} q^A Q_{\alpha\beta}^B \right) \frac{3R_\alpha R_\beta - \delta_{\alpha\beta} R^2}{R^5} \\ &+ \dots \end{aligned}$$

Alternatywna postać wyrażenia na energię wykorzystująca sferyczną definicję momentów multipolowych

$$E = \sum_{l_A l_B} \sum_{m_A m_B} (-1)^{l_A} \left(\frac{(2l_A + 2l_B + 1)!}{(2l_A)!(2l_B)!} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_A & l_B & l_A + l_B \\ m_A & m_B & -m_A - m_B \end{pmatrix} \\ \times M_{m_A}^{(l_A),A} M_{m_B}^{(l_B),B} \frac{C_{l_A+l_B}^{-m_A-m_B}(\hat{R})}{R^{l_A+l_B+1}}$$

gdzie $2l + 1$ składowych momentów 2^l -polowych $M_m^{(l)}$ można obliczyć jako

$$M_m^{(l)} = \sum_i q_i r_i^l C_l^m(\hat{r}_i)$$

- wszystkie składowe sferycznych mom. multipolowych są niezależne
- sformułowanie sferyczne jest wygodniejsze gdy $l \geq 2$

$$M_0^{(0)} = q$$

$$M_1^{(1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x + i\mu_y)$$

$$M_0^{(1)} = \mu_z$$

$$M_{-1}^{(1)} = +\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x - i\mu_y)$$

$$M_2^{(2)} = +\frac{1}{\sqrt{6}}(Q_{xx} - Q_{yy} + 2iQ_{zz})$$

$$M_1^{(2)} = -\sqrt{\frac{2}{3}}(Q_{xz} + iQ_{xy})$$

$$M_0^{(2)} = Q_{zz}$$

$$M_{-1}^{(2)} = +\sqrt{\frac{2}{3}}(Q_{xz} - iQ_{xy})$$

$$M_{-2}^{(2)} = +\frac{1}{\sqrt{6}}(Q_{xx} - Q_{yy} - 2iQ_{zz})$$

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

(Sferyczne) momenty 2^l -polowe dowolnej molekuly zdefiniowane są w ogólności:

$$M_m^{(l)} = \int \Psi^* \hat{M}_m^{(l)} \Psi d\tau$$

gdzie $\hat{M}_m^{(l)}$ to operator (sferycznego) momentu 2^l -polowego

$$\hat{M}_m^{(l)} = \sum_i q_i r_i^l C_l^m(\hat{r}_i)$$

(sumowanie przebiega po wszystkich ładunkach q_i w molekule)

Alternatywnie, jeśli znamy rozkład gęstości ładunku w molekule, $\rho(\vec{r})$, możemy obliczyć momenty multipolowe jako:

$$M_m^{(l)} = \int r^l C_l^m(\hat{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

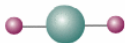
Modelowe rozkłady ładunków dające 2^l -pol jako najniższy nieznikający moment multipolowy



monopol



dipol 2^1



kwadrupol 2^2



kwadrupol 2^2



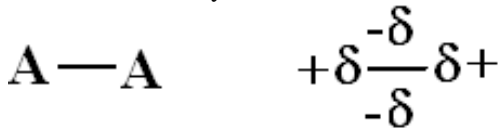
oktupol 2^3



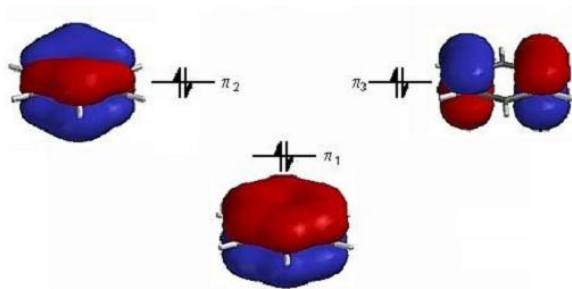
oktupol 2^3

$$l = 2$$

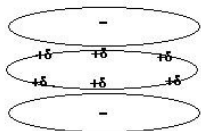
kwadrupol — dowolna cząsteczka dwuatomowa homojądrowa



$$l = 2$$



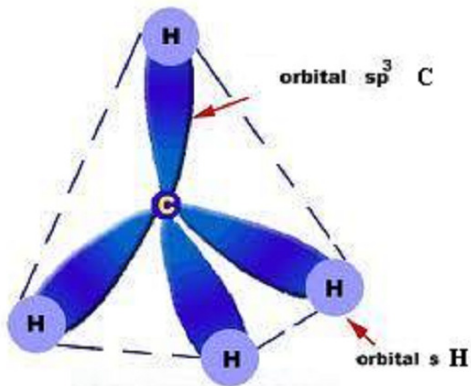
najwyższe zajęte MO benzenu



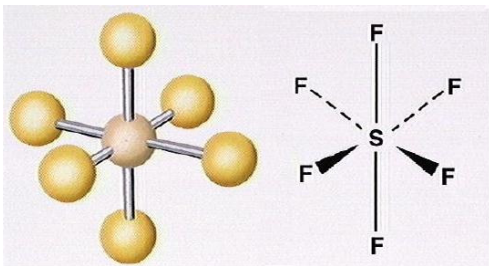
kwadrupol

$$l = 3$$

Metan: najniższy nieznikający multipol — oktupol



$$l = 4$$



heksadekapol 2^4

$l = 0$ jony

$l > 0$ cząsteczki neutralne

$l = 1$ większość cząsteczek BEZ środka symetrii

$l = 2$ większość cząsteczek Z środkiem symetrii

$l = 3$ cząsteczki o symetrii T_d (metan)

$l = 4$ cząsteczki o symetrii O_h (SF_6 , OsF_8)

$l = 6$ cząsteczki o symetrii I_h (fulleren C_{60})

Szczególny przypadek — neutralne atomy w zależności od wartości całkowitego orbitalnego momentu pędu L

$L = 0$, stany S całkowity **BRAK** momentów multipolowych

$L > 0$, stany P, D, F, \dots $l = 2$

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 dipol–ładunek ($l_A = 1, l_B = 0$)

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

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

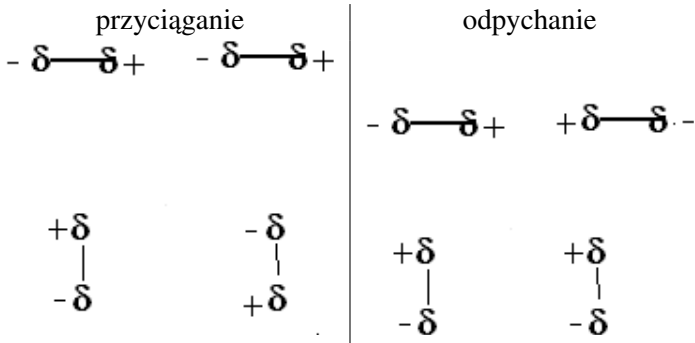
$$E_{\text{elst}} \propto -\frac{q^A (\vec{\mu}^B \cdot \hat{R})}{R^2}$$

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

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

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

Oddziaływanie dipoli



$$E_{\text{elst}} \propto R^{-3} [\vec{\mu}^A \cdot \vec{\mu}^B - 3(\vec{\mu}^A \cdot \hat{R})(\vec{\mu}^B \cdot \hat{R})]$$

$$\propto R^{-3} |\vec{\mu}^A| |\vec{\mu}^B| [\sin \theta_A \sin \theta_B \cos(\varphi_A - \varphi_B) - 2 \cos \theta_A \cos \theta_B]$$

θ_A, θ_B — kąty między wektorami $\vec{\mu}^A$ i $\vec{\mu}^B$ a kierunkiem wyznaczonym przez \vec{R}

φ_A, φ_B — kąty między wektorami $\vec{\mu}^A$ i $\vec{\mu}^B$ a dowolną płaszczyzną zawierającą \vec{R}

Oddziaływanie kwadrupoli

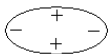
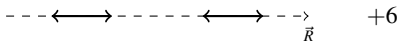
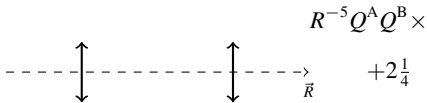
Dla dwóch cząsteczek o wyróżnionej osi tensor momentu kwadrupolowego ma postać $\begin{bmatrix} -Q/2 & 0 & 0 \\ 0 & -Q/2 & 0 \\ 0 & 0 & Q \end{bmatrix}$

$$E_{\text{elst}} \propto R^{-5} Q^A Q^B \frac{3}{4} \left[1 - 5 \cos^2 \theta_A - 5 \cos^2 \theta_B - 15 \cos^2 \theta_A \cos^2 \theta_B + 2 (\sin \theta_A \sin \theta_B \cos(\varphi_A - \varphi_B) - 4 \cos \theta_A \cos \theta_B)^2 \right]$$

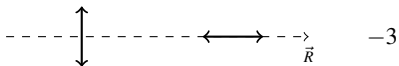
kwadrupole (np. cząsteczki benzenu)



odpychanie



przyciąganie



Drugi rząd rachunku zaburzeń

- w układzie dwóch oddziałujących cząsteczek, każda z molekuł znajduje się w polu elektrycznym generowanym przez drugą molekułę → 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{V}_{AB}
- efekty polaryzacyjne pojawiają się w poprawkach do funkcji falowej od 1., a w poprawkach do energii od 2. rzędu rachunku zaburzeń, np.

$$E^{(2)} = - \sum_{(n,m) \neq (0,0)} \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_m^B | \hat{V}_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)}$$

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

(0,0)	(0,1)	(0,2)	(0,3)	...
(1,0)	(1,1)	(1,2)	(1,3)	...
(2,0)	(2,1)	(2,2)	(2,3)	...
(3,0)	(3,1)	(3,2)	(3,3)	...
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= - \sum_{(n,m) \neq (0,0)} \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_m^B | \hat{V}_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} \\
 &= - \sum_{m > 0} \frac{|\langle \Psi_0^A \Psi_m^B | \hat{V}_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_m^B - E_0^B)} && E_{\text{ind}}(A \rightarrow B) \\
 &\quad - \sum_{n > 0} \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_0^B | \hat{V}_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A)} && E_{\text{ind}}(B \rightarrow A) \\
 &\quad - \sum_{\substack{n > 0 \\ m > 0}} \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_m^B | \hat{V}_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} && E_{\text{disp}}
 \end{aligned}$$

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
-
- trwały moment multipolowy na A, $M^{(l),A}$, jest źródłem pola elektrycznego zanikającego z odległością jak $1/R^{l+2}$
 - pole to indukuje moment dipolowy na B rzędu: $\mu_{\text{ind}}^B \sim \alpha^B \times M^{(l),A} / R^{l+2}$, gdzie α^B jest statyczną polaryzowalnością dipolową monomeru B
 - oddziaływanie indukowanego dipola μ_{ind}^B z indukującym go 2^l -polem jest rzędu

$$E_{\text{ind}}(A \rightarrow B) \sim \frac{M^{(l),A} \mu_{\text{ind}}^B}{R^{l+1+1}} = \frac{(M^{(l),A})^2 \alpha^B}{R^{2l+4}}$$

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

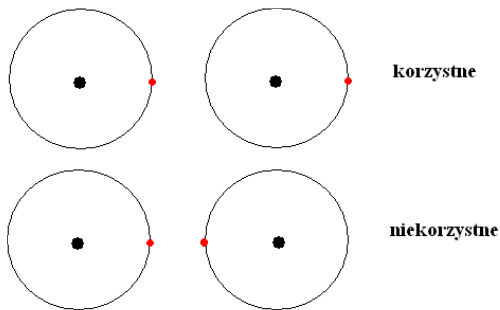
Ostatecznie

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

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



oddziaływanie chwilowych dipoli

Oddziaływanie chwilowych dipoli daje dla dużych odległości R wkład (London):

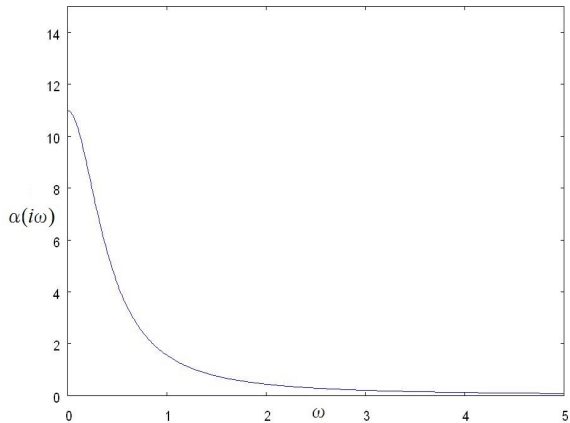
$$E_{\text{disp}} \propto \frac{1}{R^6} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega,$$

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

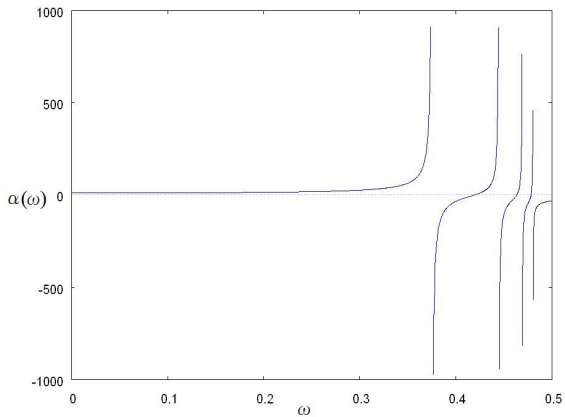
$$\begin{aligned} \alpha^X(i\omega) &= \sum_{k>0} \left(\frac{|\langle \Psi_k^X | \mu_x^X | \Psi_0^X \rangle|^2}{(E_k^X - E_0^X) + i\omega} + \frac{|\langle \Psi_k^X | \mu_x^X | \Psi_0^X \rangle|^2}{(E_k^X - E_0^X) - i\omega} \right) \\ &= 2 \sum_{k>0} \frac{(E_k^X - E_0^X) |\langle \Psi_k^X | \mu_x^X | \Psi_0^X \rangle|^2}{(E_k^X - E_0^X)^2 + \omega^2} \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty \frac{2a}{a^2 + \omega^2} \frac{2b}{b^2 + \omega^2} d\omega = \frac{2\pi}{a+b}$$

Wykres dynamicznej polaryzowalności dipolowej
dla częstości urojonej $i\omega$



Dygresja: Wykres dynamicznej polaryzowalności dipolowej
dla częstotliwości rzeczywistej ω



Energia dyspersyjna:

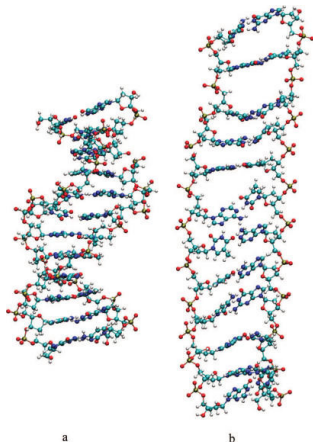
- jest przejawem korelacji elektronowej zachodzącej między oddziałującymi monomerami, czyli oba monomery muszą mieć elektrony
- jest zawsze ujemna (daje efekt przyciągający)
- występuje także dla układów, które nie mają żadnych stałych momentów multipolowych, np. dla oddziaływania między neutralnymi 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. Černý, M. Kabelač, P. Hobza

Nieuwzględnienie oddziaływania dyspersyjnego prowadzi do

- zwiększenia odległości między zasadami nukleinowymi
- utraty helikalności
- cząsteczka DNA przybiera strukturę drabinową

Warunki pojawienia się danego typu oddziaływania

- elektrostatyczne OBA monomery mają trwałe nieznikające momenty multipolowe
- indukcyjne przynajmniej JEDEN monomer ma trwały nieznikający moment multipolowy, a DRUGI ma elektrony
- dyspersyjne OBA monomery muszą mieć elektrony

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

charakter przyciągający (-), charakter odpychający (+)

Wymuszanie poprawnej symetrii permutacyjnej funkcji falowej

Zdefiniujmy antysymetryzator ($\mathcal{A}^\dagger = \mathcal{A}$, $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$, $[\mathcal{A}, \hat{H}] = 0$)

$$\mathcal{A} = \frac{N_A! N_B!}{(N_A + N_B)!} (1 + \mathcal{P}) \mathcal{A}_A \mathcal{A}_B$$

gdzie

- \mathcal{A}_A i \mathcal{A}_B to antysymetryzatory monomerów A i B; dla Ψ^A i Ψ^B będących poprawnymi funkcjami monomerów mamy $\mathcal{A}_A \Psi^A = \Psi^A$ i $\mathcal{A}_B \Psi^B = \Psi^B$
- $\mathcal{P} = -\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_3 + \dots$, zawiera wszystkie permutacje (z odpowiednimi znakami) wymieniające jedną parę (\mathcal{P}_1), dwie pary (\mathcal{P}_2), itd., elektronów między monomerami [co najwyżej $\min(N_A, N_B)$]

W pierwszym przybliżeniu możemy wtedy obliczyć energię oddziaływania jako

$$E^{(1)} = \frac{\langle \mathcal{A} \Psi_0^A \Psi_0^B | \hat{H} - (E_0^A + E_0^B) | \mathcal{A} \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle}{\langle \mathcal{A} \Psi_0^A \Psi_0^B | \mathcal{A} \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle} = \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \hat{V}_{AB} | \mathcal{A} \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle}{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \mathcal{A} \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle}$$

Energię tę możemy przedstawić jako sumę znanej już energii elektrostatycznej E_{elst} i nowego członu — energii wymiennej E_{exch}

$$E^{(1)} = E_{\text{elst}} + E_{\text{exch}}$$

$$E_{\text{elst}} = \langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \hat{V}_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle \quad E_{\text{exch}} = \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \hat{V}_{AB} - E_{\text{elst}} | \mathcal{P} \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle}{1 + \langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \mathcal{P} \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle}$$

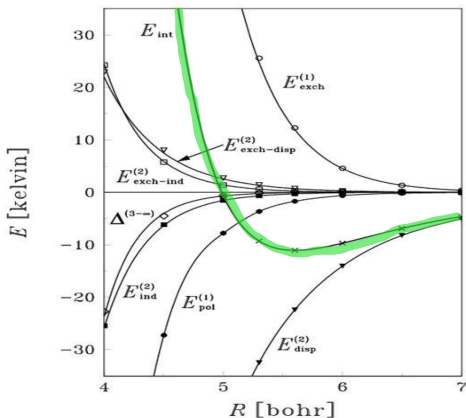
Energia wymienna E_{exch} jest rezultatem zasady Pauliego oraz tunelowania elektronów pomiędzy oddziałującymi atomami lub molekułami

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

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

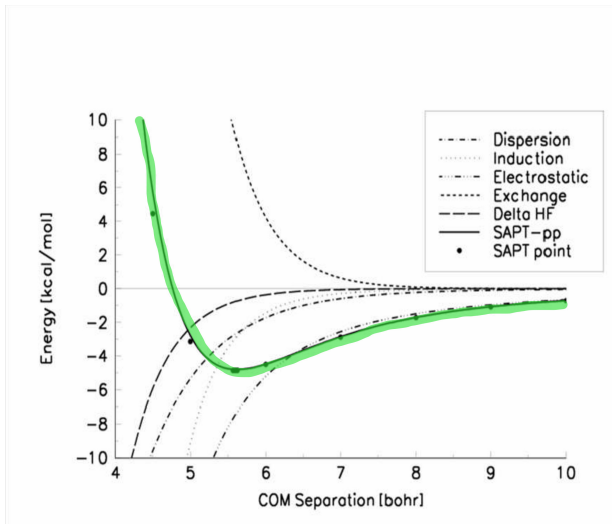
- w przypadku układów zamkniętopowłokowych jest zawsze dodatnia (odpychająca) — molekuły i atomy zamkniętopowłokowe odpychają się na małych odległościach właśnie dzięki siłom wymiennym
- jest trudna do dokładnego obliczenia (trudniejsza niż inne wkłady do energii oddziaływania), szczególnie dla dużych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

Składowe energii oddziaływania dla dimeru helu



- energia oddziaływania elektrostatycznego $E_{elst}^{(1)}$ oznaczona jest tu jako $E_{pol}^{(1)}$
- symbole $E_{exch-ind}^{(2)}$ i $E_{exch-disp}^{(2)}$ oznaczają (bardzo małe) składowe wymiennie-indukcyjną i wymiennie-dyspersyjną

Składowe energii oddziaływania dla dimeru wody



Modele potencjału oddziaływania $V(R)$

Krzywa Morse'a:

$$V(R) = D_e \left[e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)} \right]$$

gdzie D_e (głębokość minimum), R_e (położenie minimum) i a są parametrami dopasowania. Dla krzywej Morse'a znane jest analityczne rozwiązanie równania Schrödingera.

- dobry do obliczeń widm wibracyjnych cząsteczek, do przewidywania własności kryształów
- dla $R \rightarrow 0$ ma skończoną wartość, więc nie opisuje odpychania jąder
- dla dużych odległości zanika do zera eksponencjalnie, zamiast jak wielomian w $1/R$, więc nie nadaje się do zastosowań, gdzie istotny jest poprawny opis zachowania dalekozasięgowego

Modele potencjału oddziaływania $V(R)$

W symulacjach komputerowych popularny jest tani do wielokrotnego obliczania potencjał Lennard-Jonesa (potencjał 12-6):

$$V(R) = 4\varepsilon \left[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6 \right]$$

gdzie ε i σ są parametrami dopasowania
(dla $R_{\min} = \sqrt[6]{2}\sigma$ potencjał ma minimum, $V(R_{\min}) = -\varepsilon$)

- przyciągający człon $1/R^6$ modeluje dyspersję dipol-dipol
- odpychający człon $1/R^{12}$ nie ma uzasadnienia fizycznego (można wybrać dowolną potęgę > 6); wybór podyktowany wygodą numeryczną
- jeśli w układzie występuje oddziaływanie ładunek-dipol brakuje członu $1/R^4$

Modele potencjału oddziaływania $V(R)$

W bardzo dokładnych obliczeniach stosuje się bardziej realistyczny i dużo dokładniejszy potencjał wynikający z teorii SAPT:

$$V(R) = e^{-\alpha R} (P_{-1}R^{-1} + P_0 + P_1R + P_2R^2) - \sum_n C_n f_n(\eta R)/R^n,$$

gdzie C_n są stałymi asymptotycznymi (obliczonymi niezależnie lub dofitowanymi), α , η i P_i są parametrami dopasowania, a $f_n(x)$ jest funkcją tłumiącą Tanga-Toenniesa

$$f_n(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!}$$

o własnościach

$$\lim_{x \rightarrow 0} f_n(x) = O(x^{n+1}), \quad \lim_{x \rightarrow \infty} f_n(x) = 1$$

Różne: Oddziaływanie rezonansowe

- oddziaływanie to występuje pomiędzy
 - 1 dwoma **takimi samymi** atomami lub molekułami A i B
 - 2 jeśli znajdują się w **różnych** stanach kwantowych Ψ_i i Ψ_j
- funkcja falowa dimeru AB dla dużych odległości nie jest wówczas iloczynem funkcji monomerów $\Psi_i^A \Psi_j^B$ lecz jest superpozycją dwóch struktur rezonansowych

$$\Psi^{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_i^A \Psi_j^B \pm \Psi_j^A \Psi_i^B)$$

- jest to oddziaływanie dalekozasięgowe — zanika z odległością jak $1/R^{2l+1}$

$$E_{\text{res}} \propto \frac{|\langle \Psi_i | \hat{M}_m^{(l)} | \Psi_j \rangle|^2}{R^{2l+1}}$$

gdzie l jest najmniejszą możliwą wartością, dla której element macierzowy w liczniku nie znika

- jeśli przejście dipolowe jest dozwolone, czyli $l = 1$, to oddziaływanie rezonansowe zanika jak $1/R^3$

Różne: Oddziaływanie Casimira (retardacyjne)

- jest to oddziaływanie typu dyspersyjnego wynikające ze skończonej wartości prędkości światła (efekt relatywistyczny); oddziaływanie przenoszone jest przez wymianę wirtualnych fotonów
- dla małych odległości R oddziaływanie to maleje jak c^{-2}/R^4 , gdzie c to prędkość światła; jest to wtedy bardzo mała poprawka do oddziaływania dyspersyjnego
- dla bardzo dużych odległości ($R > 100$ bohr) efekt relatywistyczny całkowicie kasuje nierelatywistyczne oddziaływanie dyspersyjne (Londona) i energia oddziaływania maleje jak $1/R^7$, a w szczególności jak

$$E_{\text{int}} \propto \frac{c \alpha_A(0) \alpha_B(0)}{R^7}$$

- osłabienie oddziaływania o jedną potęgę R wynika z faktu, że dipol indukowany oddziałuje z opóźnieniem z dipolem indukującym, który zdążył się już trochę w tym czasie przekreślić
- oddziaływanie odkryto w latach 40-tych (Vervy i Overbeek) badając własności koloidów; teoretycznie wyjaśnił je Hendrik Casimir w 1948 roku jako efekt skończonej prędkości światła

Różne: Oddziaływanie van der Waalsa atomu z powierzchnią

- w przypadku oddziaływania atomu z dwuwymiarową cienką płaszczyzną, np. grafenem, zależność od odległości mnoży się przez R^2 (wynika to z całkowania po tej płaszczyźnie); zależność energii oddziaływania od odległości R od tej płaszczyzny ma wówczas postać

$$E_{\text{int}}^{\text{atom-płaszczyzna}} \propto \frac{1}{R^4}$$

- w przypadku oddziaływania atomu z powierzchnią i wnętrzem ciała stałego, np. kryształu, zależność od odległości mnoży się przez R^3 (wynika to z całkowania po półprzestrzeni zajętej przez to ciało stałe

$$E_{\text{int}}^{\text{atom-powierzchnia}} \propto \frac{1}{R^3}$$

gdzie R jest odległością atomu od powierzchni ciała

- efekt retardacji osłabia te oddziaływania o jedną potęgę R tak jak w przypadku oddziaływania atom-atom

$$E_{\text{int,ret}}^{\text{atom-płaszczyzna}} \propto \frac{1}{R^5}, \quad E_{\text{int,ret}}^{\text{atom-powierzchnia}} \propto \frac{1}{R^4}$$

Różne: Oddziaływanie van der Waalsa ciał makroskopowych

- w przypadku oddziaływania dwóch powierzchni płaskich (półprzestrzeni), np. kryształów, zależność od ich odległości mnoży się dodatkowo przez R (wynika to z sumowania (całkowania) po wnętrzu kryształu)
- zależność energii oddziaływania od odległości R pomiędzy kontaktującymi się powierzchniami ma wówczas postać

$$E_{\text{int}}^{\text{powierzchnia-powierzchnia}} \propto \frac{1}{R^2}$$

jest to energia na jednostkę powierzchni kontaktu — w przeciwnym przypadku energia ta byłaby nieskończona

- efekt retardacji osłabia tę energię oddziaływania o jedną potęgę R , tak jak w przypadku oddziaływania atom-atom czy atom-powierzchnia

$$E_{\text{int,ret}}^{\text{powierzchnia-powierzchnia}} \propto \frac{1}{R^3}$$

- wzory te, wynikające z sumowania oddziaływań van der Waalsa $1/R^6$, zostały potwierdzone doświadczalnie