

## Oddziaływania międzycząsteczkowe

A i B zamkniętopowłokowe cząsteczki, jony molekularne lub atomy.

Energia oddziaływania  $E_{\text{oddz}}$  między A i B:

$$E_{\text{oddz}} = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) \quad (1)$$

gdzie  $E_{\text{AB}}$ ,  $E_{\text{A}}$  i  $E_{\text{B}}$  to obliczone dla ustalonych położenia jąder (przybliżenie Born-Oppenheimera) energie elektronowe odpowiednio dla układu A + B (zwanego dimerem AB), A i B. Geometrie A i B takie same jak w A + B.

Przybliżoną wartość energii oddziaływania  $E_{\text{oddz}}$  można obliczyć według wzoru (1), przyjmując jako  $E_{\text{AB}}$ ,  $E_{\text{A}}$  i  $E_{\text{B}}$  ich przybliżone wartości obliczone **taką samą metodą i w tej samej bazie**. Jest to **metoda supermolekularna** obliczania energii oddziaływania.

Problem:  $E_{\text{AB}}$ ,  $E_{\text{A}}$  i  $E_{\text{B}}$  - duże wartości,  $E_{\text{oddz}}$  - mała wartość.

Do obliczania energii oddziaływania można także zastosować metody rachunku zaburzeń.

Operator Hamiltona  $\hat{H}$  dla dimeru AB:  $\hat{H} = \hat{H}_{\text{A}} + \hat{H}_{\text{B}} + \hat{H}_{\text{AB}}$ ,

gdzie  $\hat{H}_{\text{A}}$  i  $\hat{H}_{\text{B}}$  to operatory Hamiltona dla A i B, natomiast:

$$\hat{H}_{\text{AB}} = \sum_{\alpha}^{M_{\text{A}}} \sum_{\beta}^{M_{\text{B}}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{j=1}^{N_{\text{B}}} \sum_{\alpha=1}^{M_{\text{A}}} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha j}} - \sum_{i=1}^{N_{\text{A}}} \sum_{\beta=1}^{M_{\text{B}}} \frac{Z_{\beta}}{r_{\beta i}} + \sum_{i=1}^{N_{\text{A}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{B}}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

przy czym  $Z_{\alpha}$  i  $Z_{\beta}$  to ładunki jąder,  $N_{\text{A}}$  i  $N_{\text{B}}$  oznaczają liczby elektronów, a  $M_{\text{A}}$  i  $M_{\text{B}}$  - liczby jąder w cząsteczkach A i B.

Można przyjąć, że operator niezaburzony  $\hat{H}^0 = \hat{H}_{\text{A}} + \hat{H}_{\text{B}}$ , natomiast operator zaburzenia  $\hat{H}' = \hat{H}_{\text{AB}}$

Niech  $\hat{H}_{\text{A}}\Psi_{\text{A}} = E_{\text{A}}\Psi_{\text{A}}$  i  $\hat{H}_{\text{B}}\Psi_{\text{B}} = E_{\text{B}}\Psi_{\text{B}}$ .

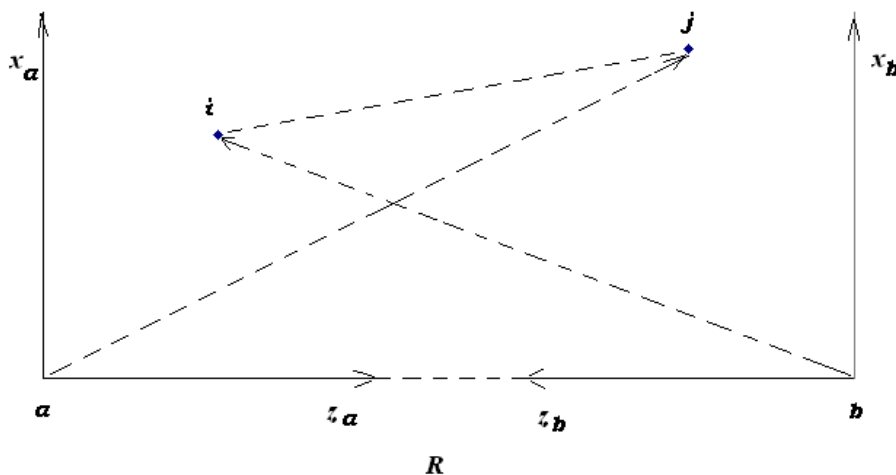
Wówczas funkcją własną  $\hat{H}^0$  jest  $\Psi^0 = \Psi_{\text{A}}\Psi_{\text{B}}$ . Funkcja  $\Psi^0$  nie jest antysymetryczna względem zamiany elektronów między A i B. Dla dużych odległości między A i B można przyjąć  $\Psi^0$  w takiej postaci (**przybliżenie polaryzacyjne**) i stosować rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera.

Wówczas pierwsza poprawka do energii odpowiada zwykłej energii elektrostatycznego oddziaływania **niezaburzonych** rozkładów ładunku elektrycznego w A i B (**energia elektrostatyczna**  $E_{\text{elst}}$ ).

Dla dużych odległości można także zastosować rozwinięcie operatora  $\hat{H}_{AB}$  z równania (2) w szereg względem potęg odległości  $R$  między A i B.

(W. Kołos, *Chemia kwantowa*, PWN 1978)

$a$  i  $b$  - atomy zamkniętopowłokowe



$$x_{aj} = x_{bj}, y_{aj} = y_{bj}, z_{aj} = -z_{bj} + R$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_{ai} - x_{aj})^2 + (y_{ai} - y_{aj})^2 + (z_{ai} - z_{aj})^2}$$

$$r_{ij} = [(x_{ai} - x_{bj})^2 + (y_{ai} - y_{bj})^2 + (z_{ai} + z_{bj} - R)^2]^{\frac{1}{2}} =$$

$$[(x_{ai} - x_{bj})^2 + (y_{ai} - y_{bj})^2 + (z_{ai} + z_{bj})^2 - 2R(z_{ai} + z_{bj}) + R^2]^{\frac{1}{2}} =$$

$$R \left\{ 1 - \frac{2}{R}(z_{ai} + z_{bj}) + \frac{1}{R^2} [(x_{ai} - x_{bj})^2 + (y_{ai} - y_{bj})^2 + (z_{ai} + z_{bj})^2] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Rozwinięcie w szereg funkcji:

$$(1 + x)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 - \dots + \frac{(-\frac{1}{2})(-\frac{1}{2}-1)(-\frac{1}{2}-2)\dots(-\frac{1}{2}-n+1)}{n!}x^n$$

$$\text{Przyjmując } x = \frac{2}{R}(z_{ai} + z_{bj}) + \frac{1}{R^2} [(x_{ai} - x_{bj})^2 + (y_{ai} - y_{bj})^2 + (z_{ai} + z_{bj})^2]$$

otrzymuje się (uwzględniając wszystkie człony do rzędu  $R^{-3}$ ):

$$\frac{1}{r_{ij}} = R^{-1} \left\{ 1 - \frac{2}{R}(z_{ai} + z_{bj}) + \frac{1}{R^2} [(x_{ai} - x_{bj})^2 + (y_{ai} - y_{bj})^2 + (z_{ai} + z_{bj})^2] \right\}^{-\frac{1}{2}} =$$

$$\frac{1}{R} \left\{ 1 + \frac{1}{R}(z_{ai} + z_{bj}) - \frac{1}{2R^2} [(x_{ai} - x_{bj})^2 + (y_{ai} - y_{bj})^2 - 2(z_{ai} + z_{bj})^2] \right\}$$

$$+ O(R^{-4})$$

Z wyrażenia dla  $\frac{1}{r_{ij}}$  otrzymuje się łatwo  $\frac{1}{r_{aj}}$  i  $\frac{1}{r_{bi}}$  podstawiając:

$$x_{ai} = y_{ai} = z_{ai} = 0 \quad \rightarrow \quad r_{aj}$$

$$x_{bj} = y_{bj} = z_{bj} = 0 \quad \rightarrow \quad r_{bi}$$

Po podstawieniu:

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \frac{q^a q^b}{R} - \frac{1}{R^2} (q^a z_b + q^b z_a) + \\ & \frac{1}{2R^3} [q^a (x_b^2 + y_b^2 - 2z_b^2) + q^b (x_a^2 + y_a^2 - 2z_a^2) \\ & + \frac{1}{R^3} (x_a x_b + y_a y_b + 2z_a z_b) + O(R^{-4}) \end{aligned}$$

gdzie  $x_a = \sum_{i=1}^{N_a} x_{ai}$ ,  $x_b = \sum_{j=1}^{N_b} x_{bj}$ , a  $q^a$  i  $q^b$  oznaczają efektywne ładunki atomów  $a$  i  $b$

Pozwala to na wyrażenie pierwszej poprawki do energii przy pomocy właściwości A i B, takich jak wypadkowe ładunki ( $q^A$ ,  $q^B$ ), momenty dipolowe ( $\vec{\mu}^A$ ,  $\vec{\mu}^B$ ) i wyższe tzw. momenty multipolowe oraz określenie, w jaki sposób energia elektrostatyczna zmienia się z  $R$ .

Moment dipolowy  $\vec{\mu}^A$  - wektor o składowych  $\mu_x^A$ ,  $\mu_y^A$ ,  $\mu_z^A$ :

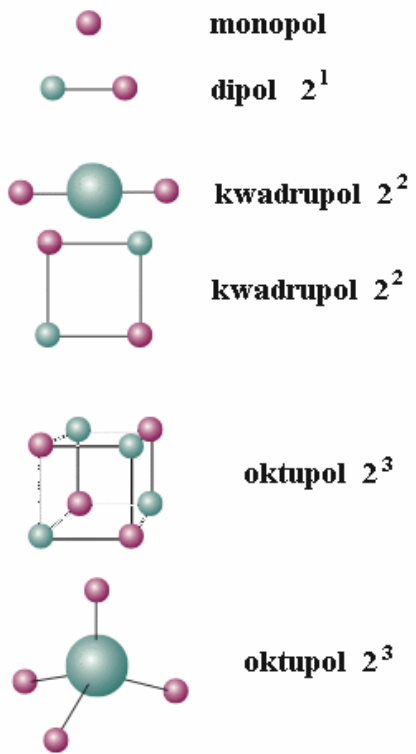
$$\mu_x^A = \int \Psi_A^* \sum_i q_i x_i \Psi_A d\tau$$

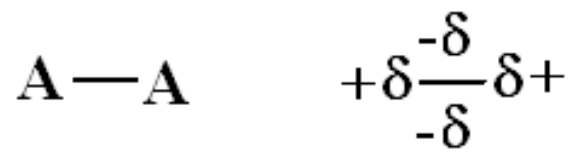
$$\mu_y^A = \int \Psi_A^* \sum_i q_i y_i \Psi_A d\tau$$

$$\mu_z^A = \int \Psi_A^* \sum_i q_i z_i \Psi_A d\tau$$

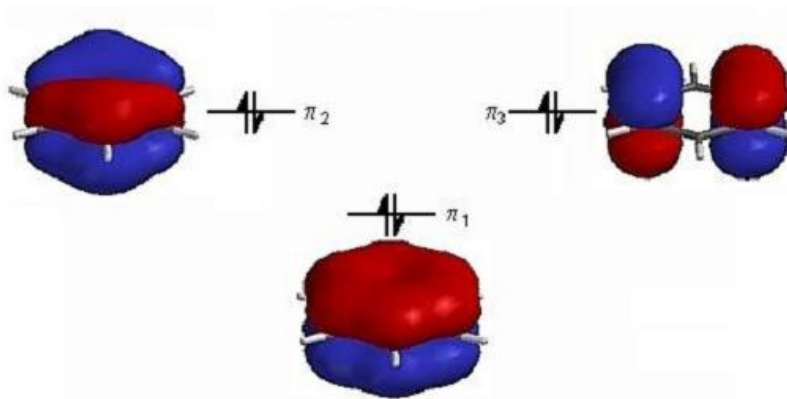
gdzie sumowanie przebiega po wszystkich ładunkach  $q_i$  w cząsteczce A.

Operatory wyższych momentów multipolowych zawierają wyższe potęgi współrzędnych  $x_i$ ,  $y_i$  i  $z_i$  ( $l$ -te potęgi dla  $2^l$ -pola, np.  $x_i^2$ ,  $x_i y_i$  itp. występują w operatorach składowych momentu kwadrupolowego, dla którego  $l=2$ )

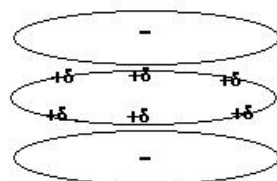




kwadrupol - dowolna cząsteczka dwuatomowa homojądrowa

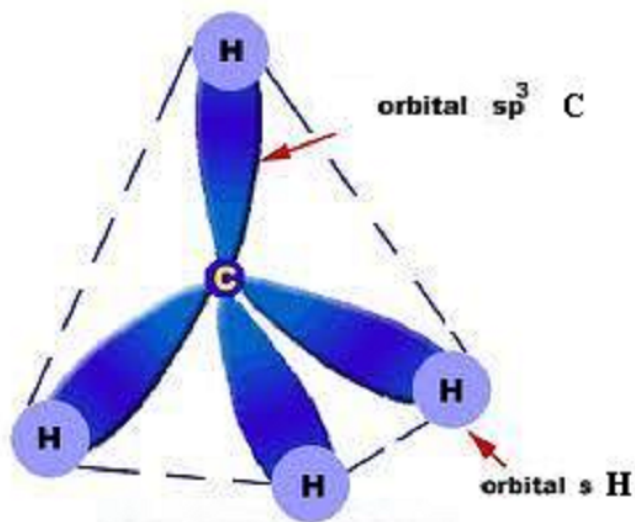


najwyższe zajęte MO benzenu

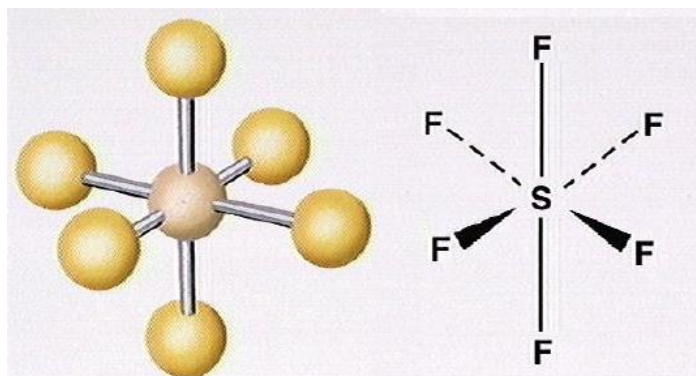


kwadrupol

Metan -najniższy nieznikający multipol - oktupol



SF<sub>6</sub> -najniższy nieznikający multipol - heksadekapol



heksadekapol 2<sup>4</sup>

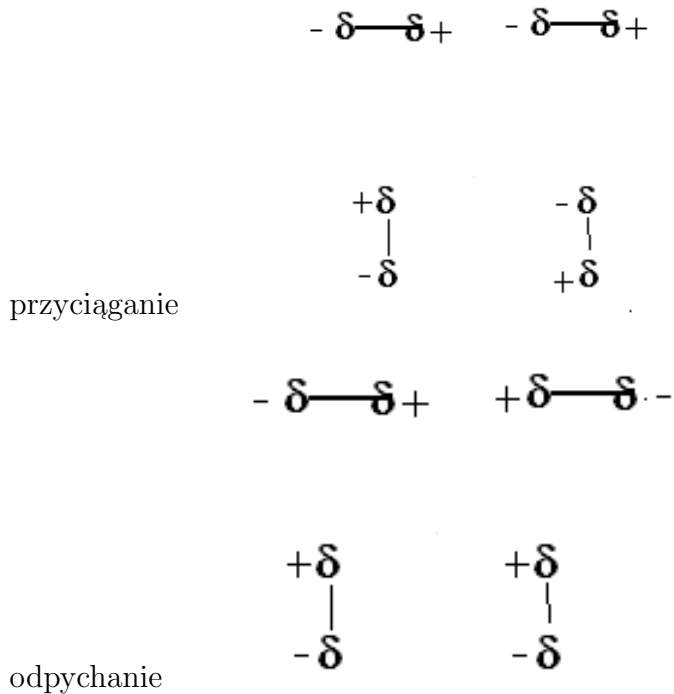
Możliwe jest określenie, w jaki sposób energia elektrostatyczna zmienia się z  $R$ .

Można pokazać, że dla obojętnych cząsteczek A i B, które mają momenty dipolowe  $\vec{\mu}^A$  i  $\vec{\mu}^B$ , dla dużych  $R$  dominuje oddziaływanie dipol-dipol i energia elektrostatyczna:

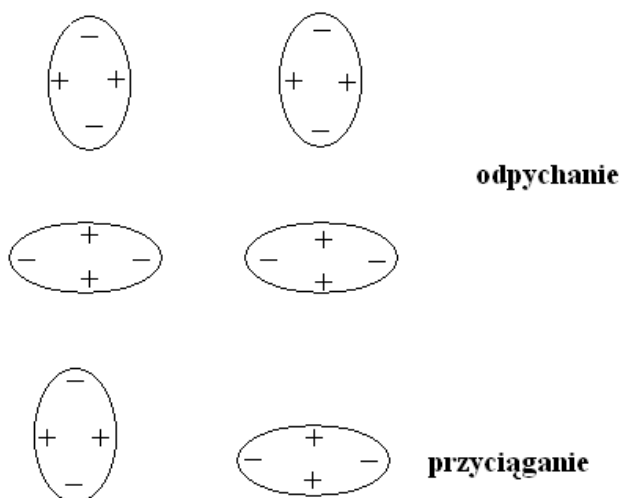
$E_{\text{elst}} = \frac{1}{R^3} [\vec{\mu}^A \cdot \vec{\mu}^B - 3(\vec{\mu}^A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}^B \cdot \vec{n})]$ , gdzie  $\vec{n} = \vec{R}/R$ , a  $\vec{R}$  jest wektorem łączącym środki cząsteczek A i B.

$E_{\text{elst}}$  ujemna (przyciąganie) lub dodatnia (odpychanie).

Oddziaływanie dipoli



**kwadrupole (np. cząsteczki benzenu)**



Z wyrażenia na drugą poprawkę do energii:

$$E_n^{(2)} = \int \Psi^{0*} \hat{H}_{AB} \Psi^{(1)} d\tau \quad (3)$$

wynika, że w energii oddziaływania będą także składowe zależące od poprawki do funkcji falowej, czyli od zmiany gęstości elektronowych dla A i B pod wpływem zaburzenia. Takie wkłady do energii oddziaływania dzieli się na **energię indukcyjną** i **energię dyspersyjną**.

**Energia indukcyjna**  $E_{\text{ind}}$  - oddziaływanie stałych momentów multipolowych (ładunku, dipola itd.) A z dipolem indukowanym na B pod wpływem pola elektrycznego wytwarzanego przez A i oddziaływanie stałych momentów multipolowych (ładunku, dipola itd.) B z dipolem indukowanym na A pod wpływem pola wytwarzanego przez B. (Zawsze ujemna - przyciąganie.)

Oddziaływanie stałego dipola z indukowanym przez niego dipolem:

$$E_{\text{ind}} \sim \frac{1}{R^6}$$



Niech  $2^{l_X}$ -pol najniższy nieznikający multipol molekuly X

Wtedy dla dużych  $R$

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

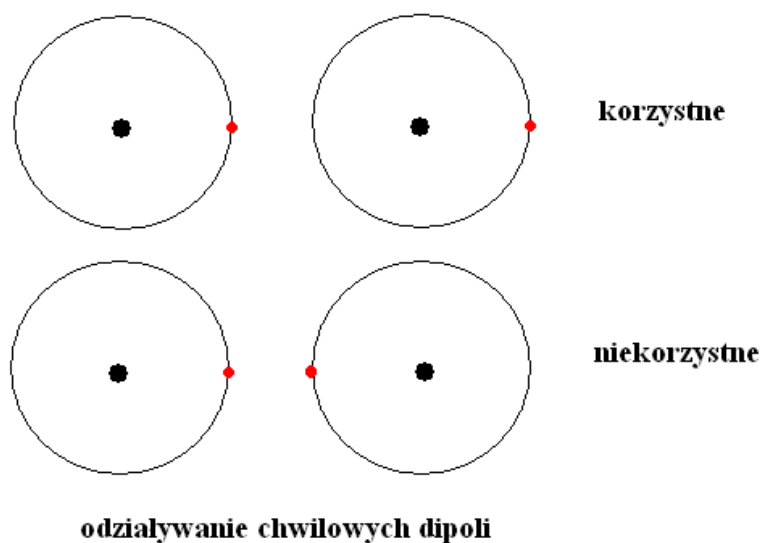
Pole elektryczne  $2^l$ -pola maleje z odległością jak  $\frac{1}{R^{l+2}}$

$$E_{\text{ind}} \sim \frac{1}{R^{2l_X+4}}$$

**Energia dyspersyjna**,  $E_{\text{disp}}$  - energia korelacji chwilowych multipoli, które powstają pod wpływem fluktuacji rozkładu ładunku:

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

(zawsze ujemna - przyciąganie)



Ze względu na korelację przeważają sytuacje korzystne - stąd ujemny wkład do energii (obniżenie energii).

Zależność składowych energii oddziaływania od odległości  $R$  między układami  
dla różnych układów (dla dużych  $R$ ) .

	$R^{-(l_A+l_B+1)}$	$R^{-(2l_X+4)}$	$R^{-6}$
Układ	$E_{\text{elst}}$ (znak)	$E_{\text{ind}}$	$E_{\text{disp}}$
He...He	brak	brak	$R^{-6}$
He...H <sup>+</sup>	brak	$R^{-4}$	brak
H <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub>	$R^{-5}$ (> 0 albo < 0)	$R^{-8}$	$R^{-6}$
H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O	$R^{-3}$ (> 0 albo < 0)	$R^{-6}$	$R^{-6}$

Z rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera:

$$E_{\text{oddz}} = E_{\text{elst}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}}$$

Rachunki zaburzeń o adaptowanej symetrii:

$$E_{\text{oddz}} = E_{\text{elst}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{exch}} \quad ,$$

gdzie  $E_{\text{exch}}$  - energia wymienna (odpychania walencyjnego), malejąca wykładniczo z  $R$ .