

Oddziaływania międzycząsteczkowe

A i B zamkniętopowłokowe cząsteczki, jony molekularne lub atomy.

Energia oddziaływania E_{oddz} między A i B:

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

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

Problem: E_{AB} , E_{A} i E_{B} - duże wartości, E_{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}_{A} i \hat{H}_{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_{α} i Z_{β} to ładunki jąder, N_{A} i N_{B} oznaczają liczby elektronów, a M_{A} i M_{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 $\hat{H}_{\text{B}}\Psi_{\text{B}} = E_{\text{B}}\Psi_{\text{B}}$.

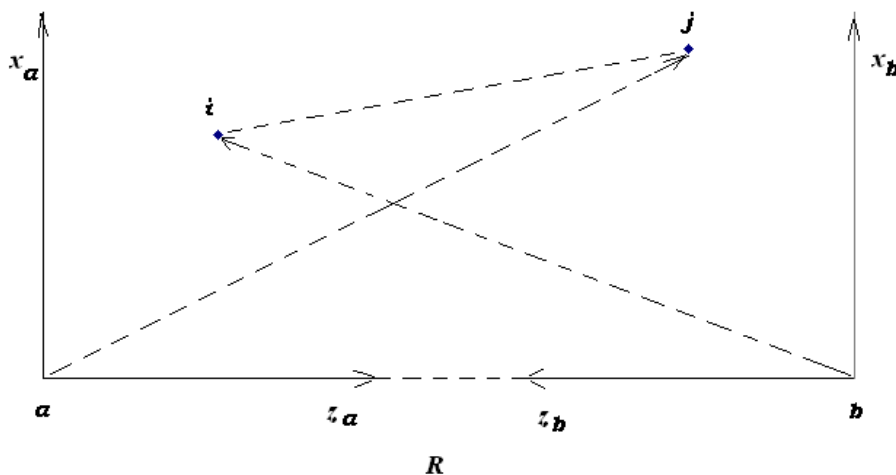
Wówczas funkcją własną \hat{H}^0 jest $\Psi^0 = \Psi_{\text{A}}\Psi_{\text{B}}$. Funkcja Ψ^0 nie jest antysymetryczna względem zamiany elektronów między A i B. Dla dużych odległości między A i B można przyjąć Ψ^0 w takiej postaci (**przybliżenie polaryzacyjne**) i stosować rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera.

Wówczas pierwsza poprawka do energii odpowiada zwykłej energii elektrostatycznego oddziaływania **niezaburzonych** rozkładów ładunku elektrycznego w A i B (**energia elektrostatyczna** E_{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 μ_x^A , μ_y^A , μ_z^A :

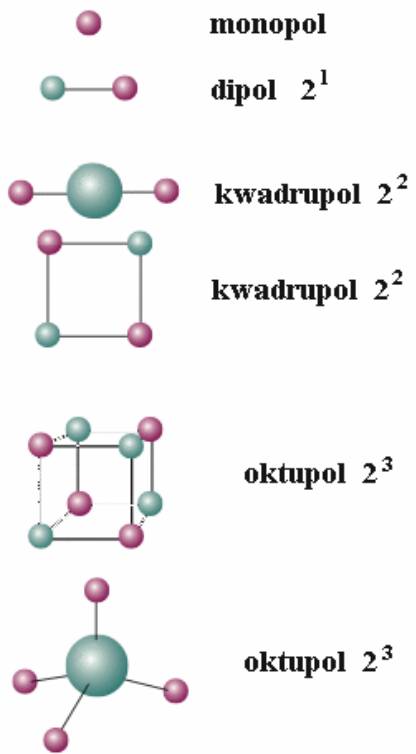
$$\mu_x^A = \int \Psi_A^* \sum_i q_i x_i \Psi_A d\tau$$

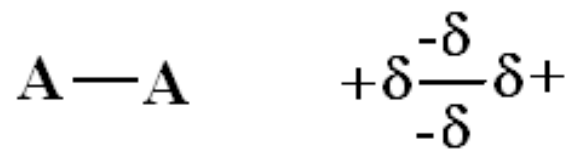
$$\mu_y^A = \int \Psi_A^* \sum_i q_i y_i \Psi_A d\tau$$

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

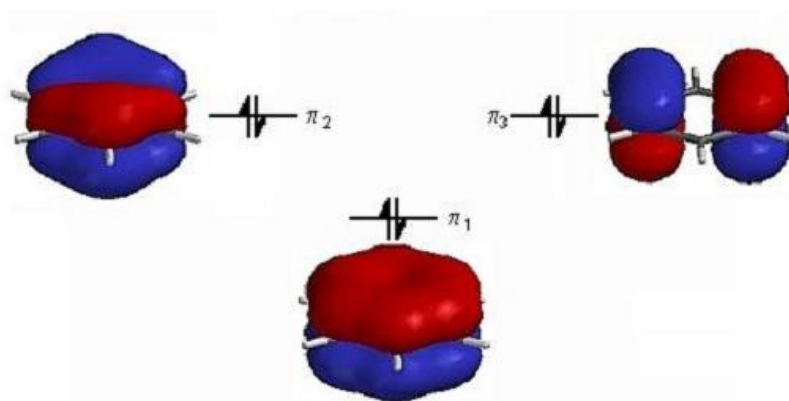
gdzie sumowanie przebiega po wszystkich ładunkach q_i w cząsteczce A.

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 $l=2$)

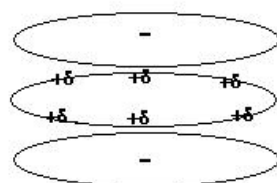




kwadrupol - dowolna cząsteczka dwuatomowa homojądrowa

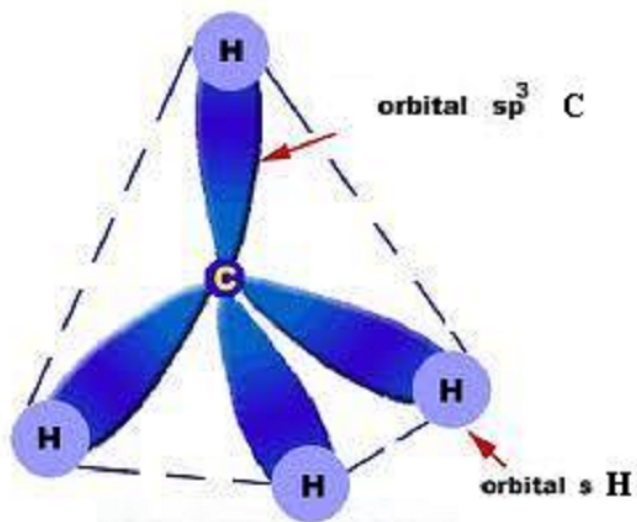


najwyższe zajęte MO benzenu

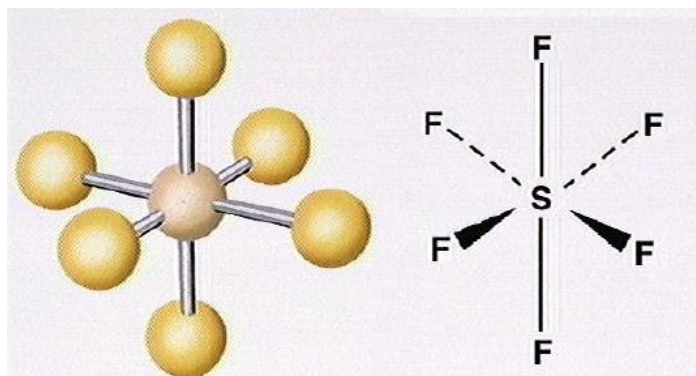


kwadrupol

Metan -najniższy nieznikający multipol - oktupol



SF₆ -najniższy nieznikający multipol - heksadekapol



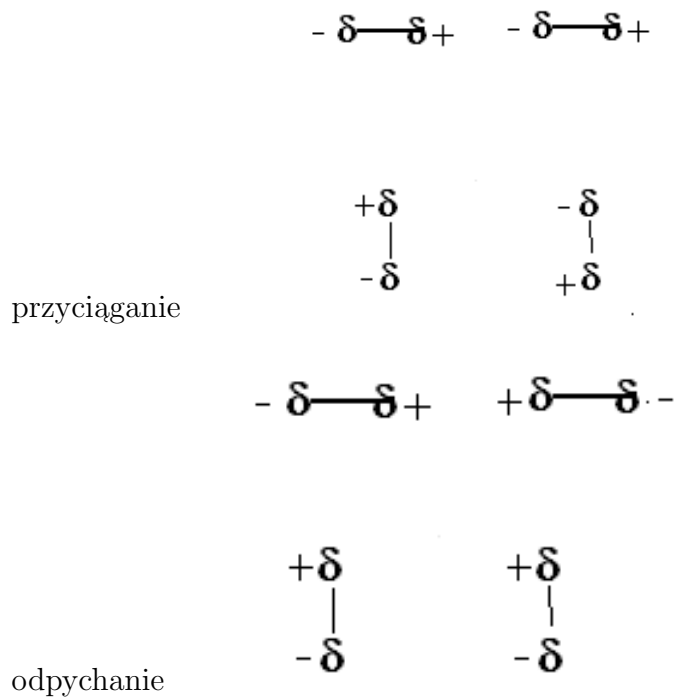
Możliwe jest określenie, w jaki sposób energia elektrostatyczna zmienia się z R .

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:

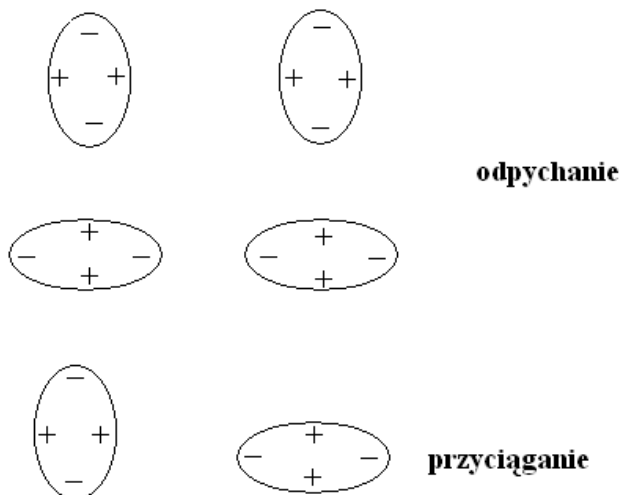
$E_{\text{elst}} = \frac{1}{R^3} [\vec{\mu}^A \cdot \vec{\mu}^B - 3(\vec{\mu}^A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}^B \cdot \vec{n})]$, gdzie $\vec{n} = \vec{R}/R$, a \vec{R} jest wektorem łączącym środki cząsteczek A i B.

E_{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_{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.

Oddziaływanie stałego dipola z indukowanym przez niego dipolem:

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

Niech 2^l -pol najniższy nieznikający multipol molekuly X

Wtedy dla dużych R

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

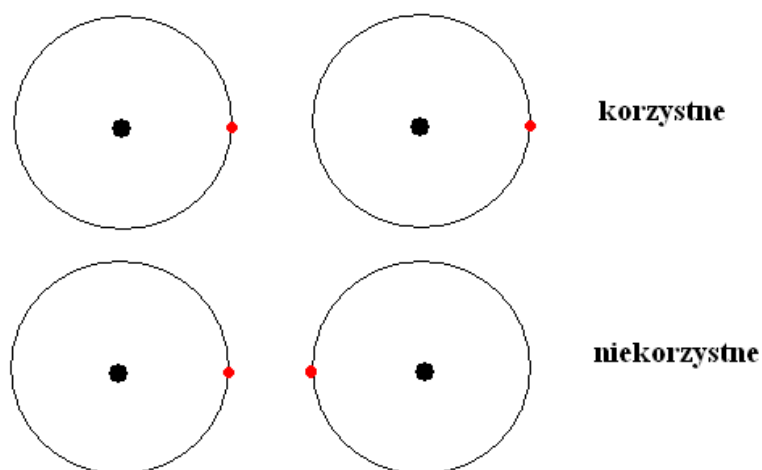
Pole elektryczne 2^l -pola maleje z odległością jak $\frac{1}{R^{l+2}}$

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

energia dyspersyjna, E_{disp} - energia korelacji chwilowych multipoli, które powstają pod wpływem fluktuacji rozkładu ładunku:

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

(zawsze ujemna - przyciąganie)



odziaływanie chwilowych dipoli

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

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

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

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

rachunki zaburzeń o adaptowanej symetrii