

Oddziaływania międzycząsteczkowe

Monika Musiał

Wstęp

Klasyczne wiązania chemiczne to najczęściej wiązania kowalencyjne lub jonowe, a więc takie jakie występują w cząsteczkach chemicznych. Ich energia wynosi od kilkudziesięciu aż do kilkuset kcal/mol (np. dla atomów połączonych wiązaniem potrójnym).

Poza tymi typowymi wiązaniami chemicznymi (tj. atomowymi, jonowymi, metalicznymi) istnieją także oddziaływania słabe, o energiach rzędu 1-10 kcal/mol. Oddziaływania te można podzielić na dwie kategorie: oddziaływania *specyficzne*, które występują między ściśle określonymi rodzajami cząsteczek oraz oddziaływania *uniwersalne* (inaczej: niespecyficzne), czyli takie, występujące we wszystkich układach. Przykładem oddziaływań należących do pierwszej grupy jest tzw. *wiązanie wodorowe*, natomiast do grupy drugiej należą *oddziaływania van der Waalsa*.

Wiązanie wodorowe

Jest to szczególny typ wiązania występujący pomiędzy grupami atomów należących do różnych cząsteczek, ale także może ono wystąpić w obrębie jednej cząsteczki. Schematyczny zapis wiązania wodorowego ma postać



Wiązanie wodorowe $A - H \cdots B$ powstaje wtedy, gdy atom wodoru, związany z atomem pierwiastka o dużej elektroujemności (A – donor protonu), oddziałuje z atomem B (akceptor protonu), posiadającym wolną parę elektronową. Wiązanie to odgrywa istotną rolę w przestrzennej budowie białek i dzięki nim struktury białek są trwałe. Występuje ono również między cząsteczkami wody i odpowiada za jej szczególne własności. Wynikiem tego jest, np. dość wysoka temperatura wrzenia wody oraz fakt, że lód ma mniejszą gęstość niż woda i pływa po jej powierzchni.

Wiązanie to zaznacza się zwykle linią przerywaną:



Miedzy atomem wodoru z wiązania $A - H$ a wolną parą elektronową atomu B występuje silne przyciąganie elektrostatyczne. Donorami protonu są m.in. grupa hydroksylowa, aminowa, tiolowa, halogenowodorowa, silanolowa oraz węglowodorowa, natomiast akceptorami protonu są atomy silnie elektroujemne, czyli np. fluor, chlor, azot, tlen, siarka, a także układy π -elektronowe, występujące w nienasyconych związkach organicznych. Klasyczne wiązanie wodorowe (czyli silne wiązanie wodorowe, energie powyżej 4 kcal/mol) posiada długość ok. 1.5 Å. Natomiast słabsze mogą mieć długość nawet do 3.0 Å.

Międzcząsteczkowe wiązania wodorowe występują głównie między cząsteczkami wody oraz kwasów karboksylowych a wewnątrzcząsteczkowe głównie w biocząsteczkach, np. w białkach, DNA (główny nośnik informacji genetycznej organizmów żywych), etc. Wiazania te mogą szybko powstawać i zanikać i ma to szczególne znaczenie w reakcjach biochemicznych, które głównie zachodzą w temperaturze pokojowej.

Oddziaływania van der Waalsa

Zasadniczym wyróżnikiem oddziaływań van der Waalsa jest, jak już wspomniano, ich uniwersalność oraz fakt, że występują one między cząsteczkami lub atomami o zamkniętych powłokach elektronowych. Oddziaływania van der Waalsa decydują o wielu istotnych zjawiskach w przyrodzie, m.in. takich jak struktura cieczy i ciał stałych, solwatacja, absorbcja, własności gazów rzeczywistych i wiele innych. Energie oddziaływania są bardzo małe, rzędu 1-2 kcal/mol, ale bardzo istotne dla procesów występujących w otaczającym nas świecie ze względu na powszechność ich występowania.

Siły van der Waalsa mają charakter elektrostatyczny, a ich źródłem są wzajemne oddziaływania jąder i elektronów w atomach i cząsteczkach. W ramach metod *ab initio* możliwe są dwa główne podejścia znajdowania energii oddziaływania:

- *metoda supermolekularna*
- metoda perturbacyjna

W pierwszej grupie metod w celu obliczenia energii oddziaływania korzystamy z następującej zależności:

$$E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B)$$

Jak widać z powyższego równania *energia oddziaływania (E_{int}) definiowana jest jako różnica energii tzw. supercząsteczki (lub inaczej dimeru), E_{AB} , oraz energii pojedynczych cząsteczek (tzw. monomerów) E_A i E_B .*

Energia E_{int} jest o kilka rzędów wielkości mniejsza od energii supercząsteczki oraz od energii pojedynczych cząsteczek, w związku z tym wymagana jest duża dokładność numeryczna przy jej wyznaczaniu. Ponadto stosowana metoda obliczeniowa powinna posiadać cechę tzw. *wymiarywej ekstensywności*, bowiem w przeciwnym razie energia dimeru AB w nieskończonej odległości nie jest sumą energii izolowanych monomerów A i B.

Obliczenia energii oddziaływań przy użyciu metody supermolekularnej obarczone są tzw. błędem superpozycji bazy (*basis set superposition error - BSSE*), mającym swe źródło w tym, że monomery w dimerze „pożyczają” funkcje bazy drugiego monomeru, a więc przy opisie dimeru używa się pełniejszej bazy funkcyjnej niż w przypadku obliczeń dla samych monomerów. Innymi słowy, izolowane fragmenty są opisywane przy użyciu ich własnych baz funkcyjnych, a w oddziałującym układzie (dimerze) na każdej z nich efektywnie wzrasta liczba funkcji bazowych o orbitale wirtualne innych izolowanych fragmentów układu. Efektem tego jest zmniejszenie energii całkowitej złożonego układu w odniesieniu do izolowanych fragmentów a w konsekwencji do zwiększenia energii tworzenia kompleksu. Sensownym remedium na te problemy jest obliczanie energii monomerów w bazie dimeru, co jednak powoduje pewne zwiększenie kosztów obliczeń. Metoda usuwania błędu superpozycji bazy (*counter-poise correction - CP*), czyli innymi słowy metoda przeciwwagi, znana jest również pod nazwą metody Boysa-Bernadiego.

Dimer helu

CCSDT/aug-cc-pVQZ

Wyniki obliczeń dla He-He:

- całkowita energia CCSDT dla He-He:
-5.8050991 j.a.
- całkowita energia CCSD dla He:
-2.9025336 j.a.
- całkowita energia CCSD dla He z CP:
-2.9025352 j.a.

Energia oddziaływania obliczona metodą supermolekularną bez CP:

$$E_{int} = E_{HeHe} - 2 * E_{He} =$$
$$- 5.8050991 - 2 * (-2.9025336) = -0.0000319 \text{ j.a.}$$

Energia oddziaływania obliczona metodą supermolekularną z CP (czyli dla przypadku kiedy obliczenia dla monomeru wykonywane były w bazie dimeru):

$$E_{int} = E_{HeHe} - 2 * E_{He} =$$
$$- 5.8050991 - 2 * (-2.9025352) = -0.0000287 \text{ j.a.}$$

W ramach pakietu ACES2 stosuje się tzw. atomy „GHOST” (oznaczane jako GH), ”duchy”, które mają zerowy ładunek i pomagają w obliczeniach supermolekularnych eliminować BSSE.

Przykłady plików wejściowych (inputów tzw. ZMATów) w ramach pakietu ACES2

OBLICZENIA DLA DIMERU HELU

HE

HE 1 R

R=2.9

*ACES2(CALCLEVEL=CCSDT,BASIS=AUG-CC-PVQZ)

OBLICZENIA DLA HELU
HE

*ACES2(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=AUG-CC-PVQZ)

OBLICZENIA DLA HELU Z CP
HE
GH 1 R

R=2.9

*ACES2(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=AUG-CC-PVQZ)

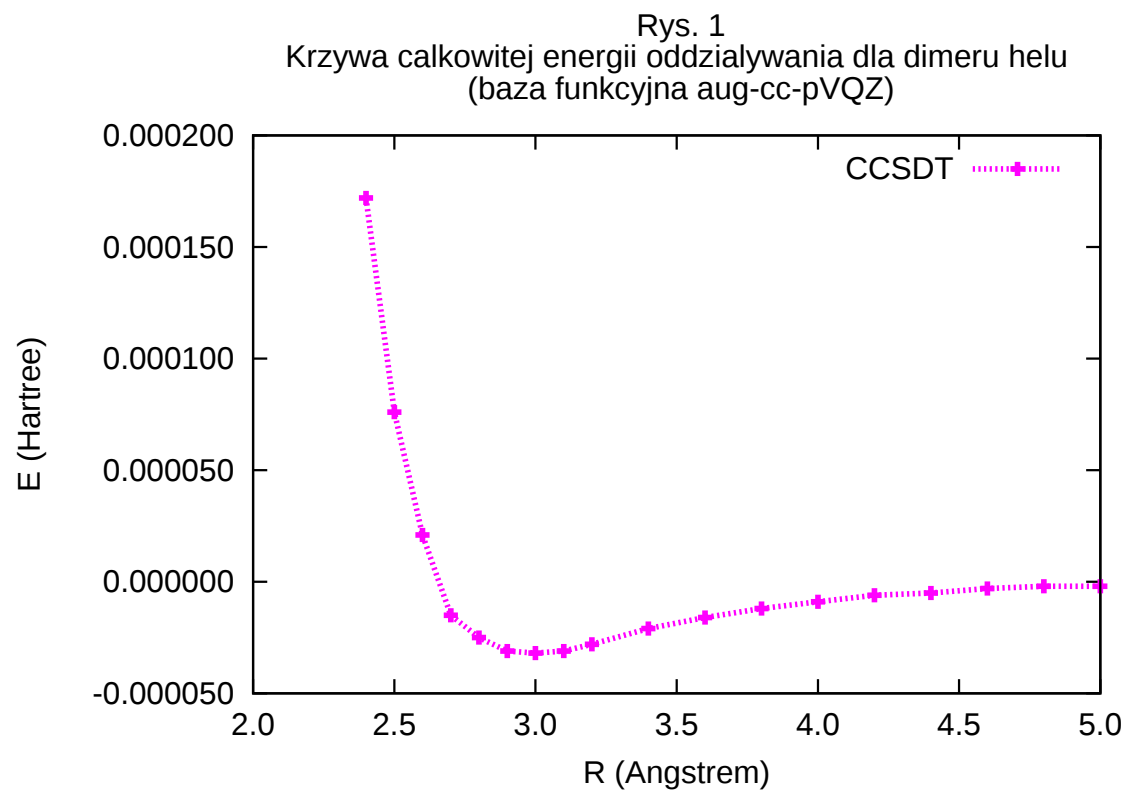
Podejście supermolekularne do obliczania energii oddziaływań międzycząsteczkowych jest jak widać bardzo proste i łatwe z praktycznego punktu widzenia, ale jego ujemną stroną jest to, iż nie daje ono żadnej informacji o naturze oddziaływania, jako że wszystkie efekty fizyczne zawarte są w jednej liczbie. Z kolei zaletą tego podejścia jest możliwość obliczania E_{int} bez względu na odległość oddziałujących układów.

W ogólności kreśląc krzywe energii oddziaływania dwóch dowolnych układów w stanie podstawowym w większości przypadków otrzymujemy jakieś minimum. Jeśli nie jest to głębokie minimum, będące wynikiem utworzenia wiązania kowalencyjnego, to dla dużych odległości wystąpi tzw. *minimum van der Waalsa*. Dla naszego testowego przykładu, czyli dimeru helu, z obliczeń supermolekularnych przy użyciu metody CCSDT i bazy aug-cc-pVQZ, minimum van der Waalsa występuje dla $R = 2.9 \text{ \AA}$ o głębokości zaledwie 0.000032 j.a. (0.00087 eV; 0.02 kcal/mol). Ilustruje to rys. 1.

$$gm = E_A + E_B - E_{AB}$$

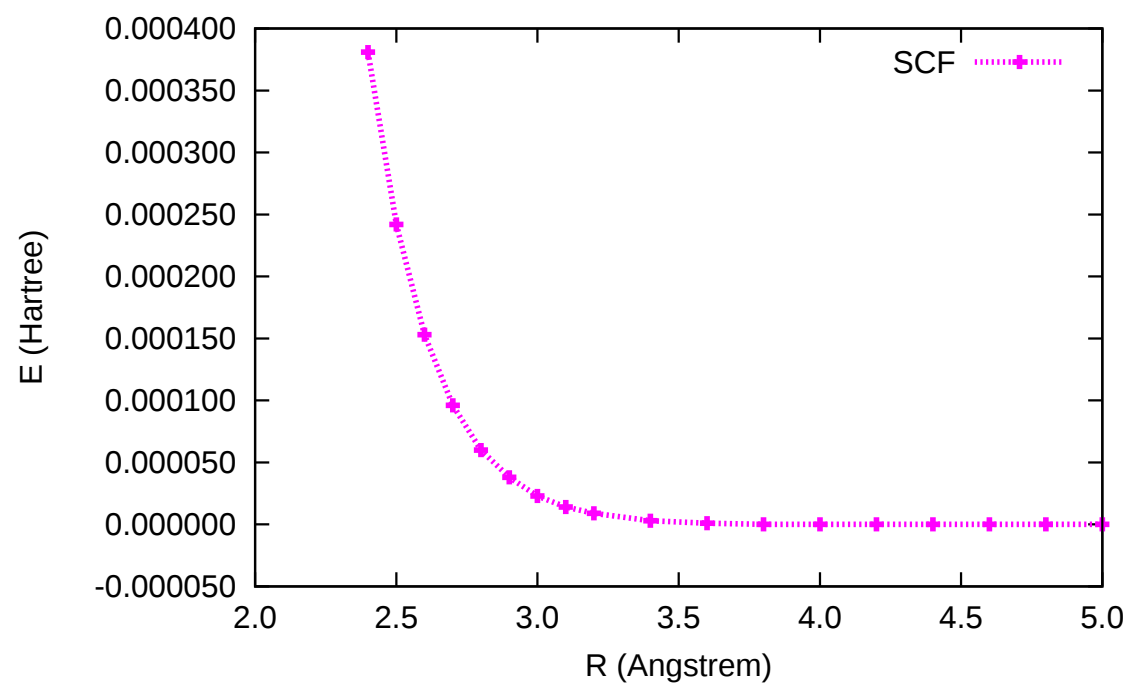
$$1 \text{ j.a.} = 27.2113957 \text{ eV}$$

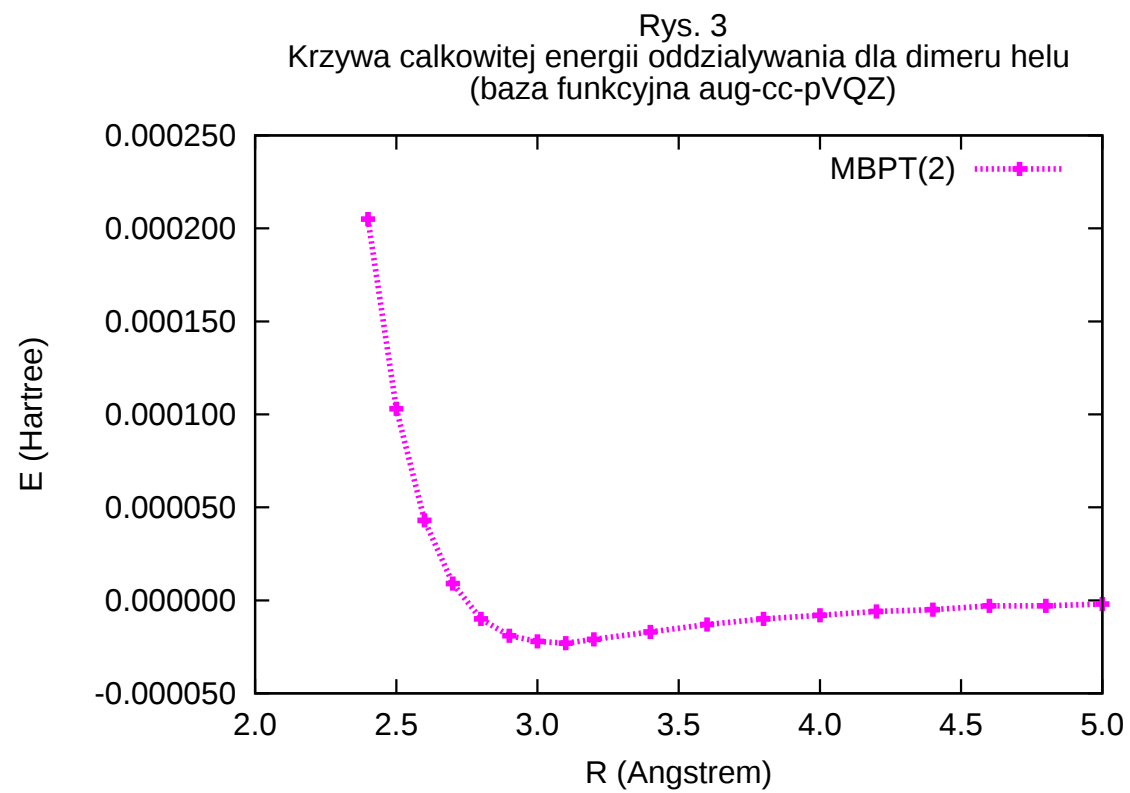
$$1 \text{ eV} = 23.068 \text{ kcal/mol}$$

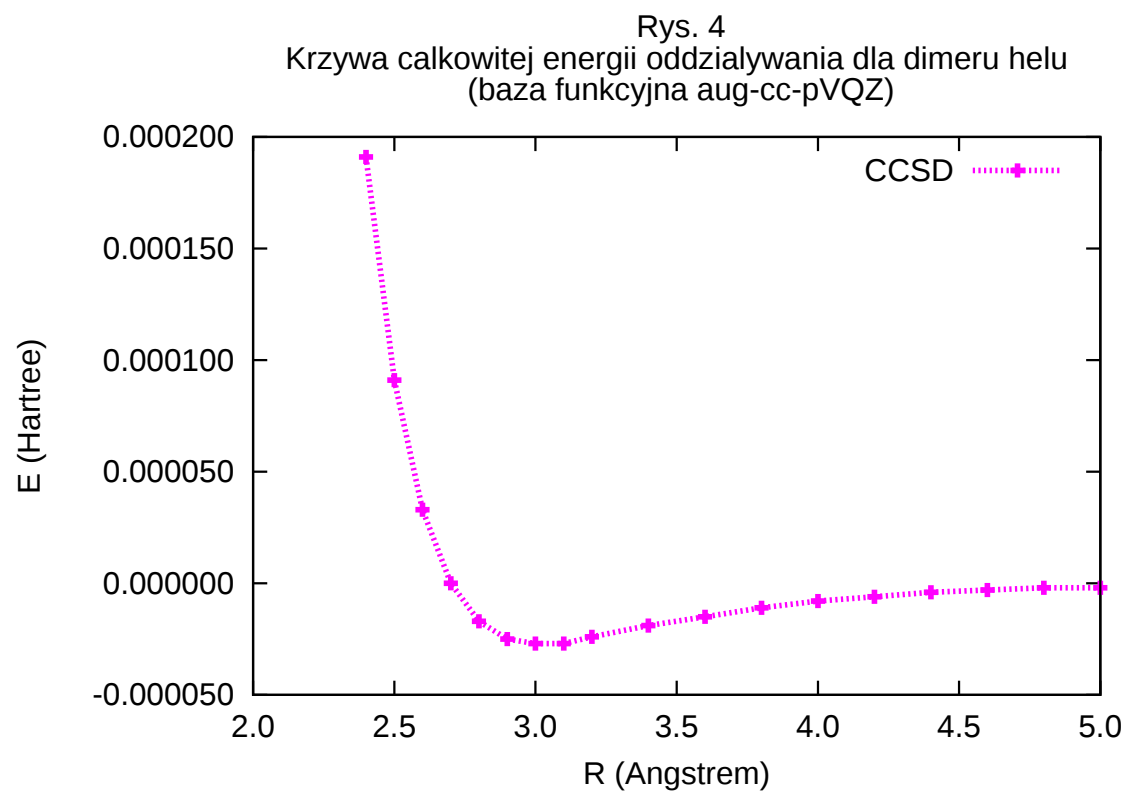


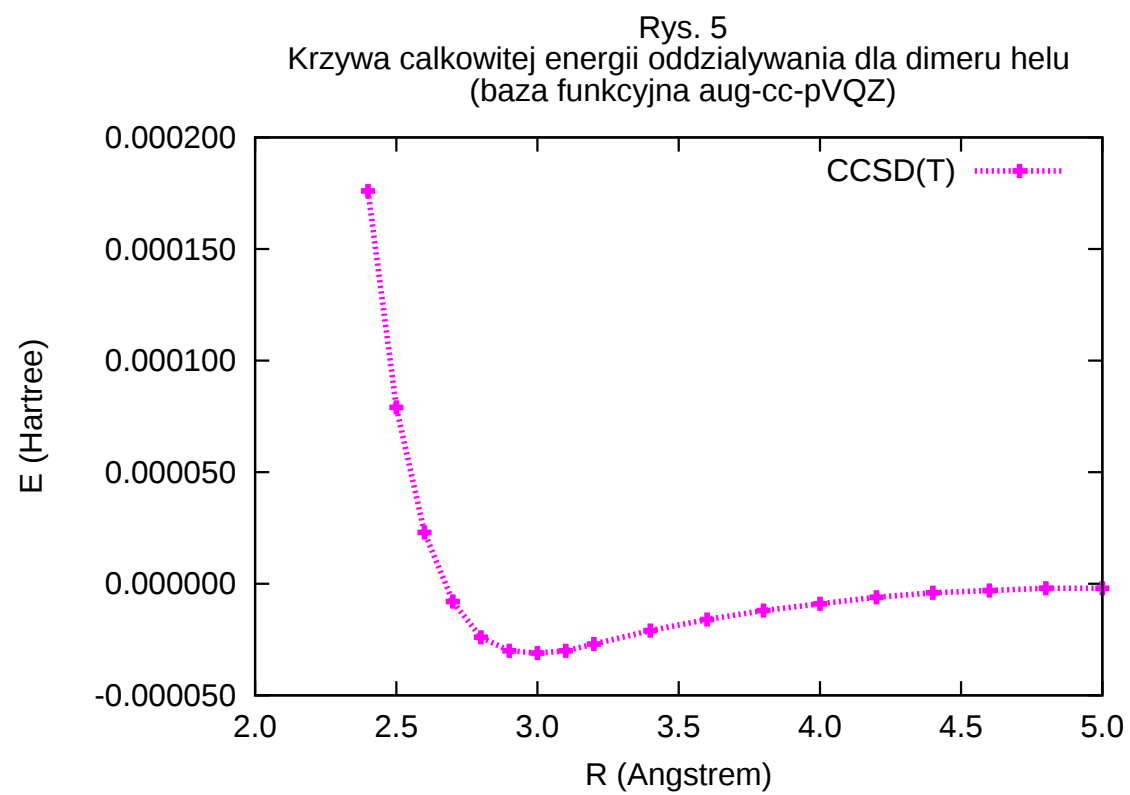
Dla porównania przedstawiono również na poniższych czterech rysunkach (rys. 2, 3, 4 i 5) krzywe dla metody SCF, tj. pola samouzgodnionego (*self consistent field*), zwanej też metodą HF oraz dla metody MBPT(2) (drugi rząd wielociałowego rachunku zaburzeń, *second-order many-body perturbation theory*) a także dla metody CCSD (CC z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych i podwójnych, *CC with Singles and Doubles*) i CCSD(T) (CC z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych oraz perturbacyjną poprawką pochodzącą od operatora wzbudzeń trzykrotnych, *CC with Singles, Doubles and perturbative Triples*).

Rys. 2
Krzywa całkowitej energii oddziaływania dla dimeru helu
(baza funkcyjna aug-cc-pVQZ)

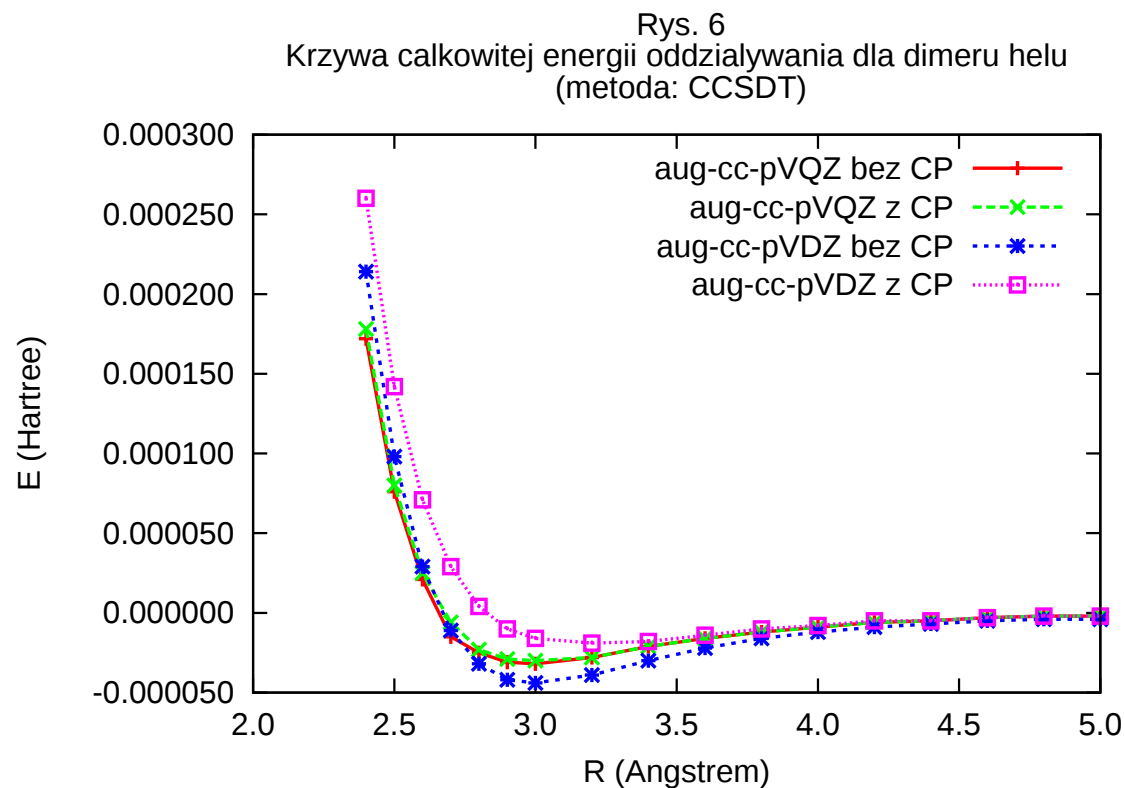




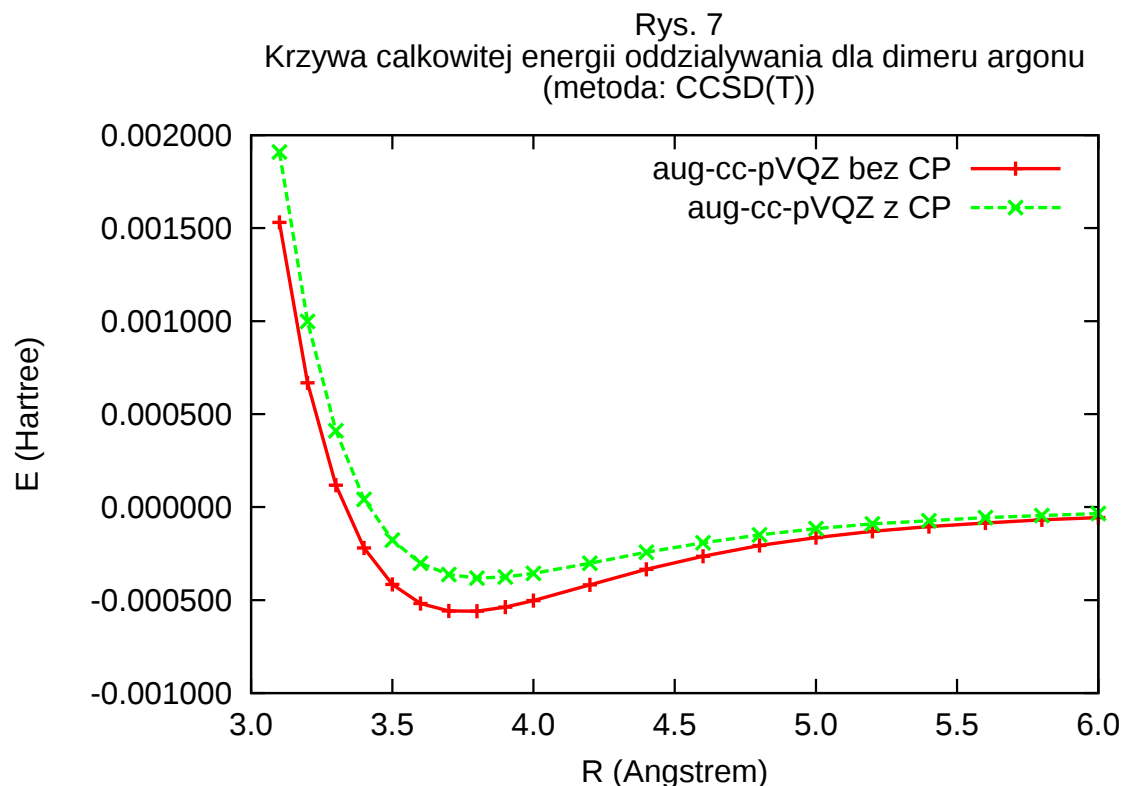




Na rysunku 6 przedstawiono wykresy zależności energii oddziaływania od odległości międzyatomowej dla dimeru helu przy użyciu metody CCSDT w bazach aug-cc-pVQZ i aug-cc-pVDZ (z błędem (bez CP) i bez błędu superpozycji bazy (z CP)).



Na rysunku 7 przedstawiono wykresy zależności energii oddziaływania od odległości dla dimeru argonu przy użyciu metody CCSD(T) w bazie aug-cc-pVQZ (z błędem (bez CP) i bez błędu superpozycji bazy (z CP)).



Jak widać z powyższego rysunku w przypadku dwóch atomów argonu minimum Van der Waalsa występuje dla $R = 3.76$ Å i ma głębokość 0.24 kcal/mol dla obliczeń z CP. Dla obliczeń bez CP obserwujemy charakterystyczne pogłębienie krzywej (minimum ma głębokość 0.35 kcal/mol).

Na koniec kilka słów o drugim z wymienionych na początku podejść, tj. **podejściu perturbacyjnym**, które pozwala na lepsze zrozumienie i interpretowanie otrzymywanych wyników (podaje składniki energii oddziaływania), ale jest bardziej skomplikowane z obliczeniowego punktu widzenia. Najpowszechniej używaną metodą perturbacyjną jest rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii SAPT (*symmetry-adapted perturbation theory*), zaproponowany i opracowany w Pracowni Chemii Kwantowej Uniwersytetu Warszawskiego i dostępny w **pakiecie SAPT**.

W metodzie tej operatorem zaburzenia jest operator oddziaływania międzycząsteczkowego definiowany jako różnica hamiltonianu dla dimeru i sumy hamiltonianów dla monomerów. Rachunek zaburzeń zastosowany do takiego podziału hamiltonianu nazywany jest rachunkiem polaryzacyjnym. Pierwszy rząd tego rachunku daje energię elektrostatyczną, drugi rząd – energię polaryzacyjną drugiego rzędu, która dzieli się dalej na część indukcyjną i dyspersyjną (odpowiedzialną za przyciąganie się atomów gazów szlachetnych). W przeciwieństwie do metody supermolekularnej tutaj energię oddziaływania oblicza się bezpośrednio jako sumę kilku poprawek:

$$E_{int} = E_{pol}^{(1)} + E_{pol}^{(2)} + \dots$$

Poprawka pierwszego rzędu, $E_{pol}^{(1)}$, interpretowana jest jako elektrostatyczne oddziaływanie dwóch rozkładów gęstości ładunku elektrycznego związanego z monomerami A i B. Innymi słowy, jest to oddziaływanie trwałych momentów multipolowych monomeru A z B.

Wkład do energii oddziaływania pochodzący od drugiego składnika z ostatniego równania (tj. $E_{pol}^{(2)}$) opisuje oddziaływanie indukowanych momentów multipolowych monomeru A z trwałymi momentami multipolowymi monomeru B i na odwrót.