

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). Badanie natury tych wiązań jest przedmiotem m.in. chemii kwantowej, a warunkiem ich powstania jest tzw. oddziaływanie walencyjne, będące wynikiem nakrywania się funkcji falowych oddziałujących układów. Energia tych oddziaływań maleje wykładniczo ze wzrostem odległości i to narzuca ograniczenia na długość wiązania, która dla typowych wiązań wynosi od jednego do kilku Å.

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*.

Tematem niniejszego ćwiczenia jest wykonanie obliczeń i przeanalizowanie odpowiednich krzywych dla oddziaływań van der Waalsa, ale dla kompletności opisu oddziaływań międzycząsteczkowych pokrótce scharakteryzowano także wiązanie wodorowe.

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), oddziałuje z atomem B, posiadającym wolną parę elektronową. Atomami A mogą być atomy tlenu, azotu, chloru, bromu, fluoru, jodu, a także w szczególnych przypadkach atomy węgla. 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:



Między atomem wodoru z wiązania $A-H$ a wolną parą elektronową atomu B występuje silne przyciąganie elektrostatyczne. Jednakże natura tego wiązania jest bardziej skomplikowana i nie można jej wytłumaczyć jedynie za pomocą elektrostatyki, gdyż oprócz przyciągania elektrostatycznego zachodzi również przeniesienie ładunku z akceptora na atom wodoru i związane z nim atomy a także polaryzacja chmury elektronowej akceptora i donora. Donorami protonu są m.in. grupa hydroksylowa, aminowa, tiolowa, halogenowodorowa, silanolowa oraz węglowodorowa, natomiast akceptorami protonu są atomy silnie elektroujemne, czyli jak już wspomniano 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. Energia wiązania wodorowego składa się głównie z energii przyciągania kulombowskiego, energii polaryzacji oraz przeniesienia ładunku i energii odpychania. Wraz ze zmniejszaniem się odległości znaczącą rolę zaczyna odgrywać polaryzacja, a następnie przeniesienie ładunku. Dalsze skracanie odległości między atomami powoduje odpychanie. Przy znacznych odległościach dominuje energia kulombowskiego przyciągania. Równowagowa odległość atomów biorących udział w wiązaniu wodorowym jest określona przez wypadkową sił przyciągających.

Międzcząsteczkowe wiązania wodorowe występują głównie między cząsteczkami wody oraz kwasów karboksylowych a wewnątrzcząsteczkowe głównie w białkach, np. w białkach, DNA (główny nośnik informacji genetycznej organizmów żywych), etc. Wiązania 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. *wymiarowej ekstensywności*, bowiem w przeciwnym razie energia dimeru AB w nieskończonej odległości nie jest sumą energii izolowanych monomerów A i B. Jedną z najważniejszych metod post-hartree-fockowskich, która tę cechę posiada jest *metoda sprzężonych klasterów* (*coupled cluster, CC*). Należy ona do grupy metod opartych na eksponencjalnej parametryzacji funkcji falowej, pozwalająca na osiągnięcie wysokich dokładności w opisie struktury elektronowej molekuł. *Użycie eksponencjalnego rozwinięcia funkcji falowej:*

$$\Psi_o = \Psi_{CC} = e^T |\Phi_o\rangle$$

gwarantuje ekstensywność metody:

$$E_{CC}^{AB} = E_{CC}^A + E_{CC}^B$$

czyli poprawną separację nieoddziałujących fragmentów, nawet jeżeli dokonujemy obcięcia operatora klasterowego (T), tzn. ograniczamy jego rozwinięcie do wzbudzeń określonego typu. Funkcja $|\Phi_o\rangle$ we wzorze na postać funkcji

falowej jest funkcją referencyjną i jest nią najczęściej wyznacznik Hartree-Focka (HF). W ogólności operator klasterowy T jest operatorem wzbudzeń jedno-, dwu- i więcej elektronowych.

Pakiem metod kwantowochemicznych, który dysponuje szerokim wachlarzem metod CC jest pakiet *ACES2* (*Advanced Concepts in Electronic Structure*: <http://www.qtp.ufl.edu/ACES>). W związku z tym obliczenia supermolekularne w ramach tego zadania zostaną wykonane przy użyciu tego pakietu.

ACES2 program jest pakietem Quantum Theory Project, University of Florida. Autorzy: J. F. Stanton, J. Gauss, S. A. Perera, J. D. Watts, A. D. Yau, M. Nooijen, N. Oliphant, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balkova, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Huber, J. Pittner, W. Cencek, D. Taylor, R. J. Bartlett. Całki: VMOL (J. Almlof, P. Taylor); VPROPS (P. R. Taylor); ABACUS (T. U. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Joergensen, J. Olsen, P. R. Taylor); HONDO/GAMESS (M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery).

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. 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,SYMMETRY=ON
UNITS=ANGSTROM,SPHERICAL=ON)

OBLICZENIA DLA HELU

HE

ACES2*(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=AUG-CC-PVQZ,SYMMETRY=ON
UNITS=ANGSTROM,SPHERICAL=ON)

OBLICZENIA DLA HELU Z CP

HE

GH 1 R

R=2.9

ACES2*(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=SPECIAL,SYMMETRY=ON
UNITS=ANGSTROM,SPHERICAL=ON)

HE:AUG-CC-PVQZ

GH:AUG-CC-PVQZ

Jako metodę (CALCLEVEL) wybrano do modelowych ćwiczeń wariant metody CC uwzględniający wzbudzenia pojedyncze (S), podwójne (D) i potrójne (T) w rozwinięciu operatora klasterowego (akronim: CCSDT), bazę funkcyjną (BASIS) aug-cc-pVQZ w reprezentacji sferycznej (SPHERICAL=ON) oraz obliczenia wykonano z symetrią (SYMMETRY=ON) i dla $R = 2.9 \text{ \AA}$ (stąd UNITS=ANGSTROM). Więcej informacji o słowach kluczowych dla tego pakietu można znaleźć na stronie internetowej <http://www.qtp.ufl.edu/ACES>.

Postać pliku do uruchamiania programu, *skrypt_aces2*, jest następująca:

```
cd /scr/zcht/  
mkdir he2  
cd he2  
unalias rm  
rm *  
ls  
cp /home/zcht/dat/ZMAT ZMAT  
ln -s /home/zcht/aces2/basis/GENBAS GENBAS  
/home/zcht/aces2/bin/xaces2 >/home/zcht/he2.out  
rm *
```

Wyniki obliczeń znajdują się w pliku he2.out (lub w he.out dla monomeru) w tzw. pliku wyjściowym (*outputcie*). Interesujące nas energie oddziaływań otrzymamy odejmując od całkowitej energii dimeru (wziętej z outputu dla He₂) całkowite energie monomerów (wzięte z outputów dla He).

Wyniki obliczeń wzięte z outputów:

- całkowita energia CCSDT dla He₂: -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:

$$E_{int} = E_{He_2} - 2 * E_{He} = -5.8050991 - 2 * (-2.9025336) = -0.0000319 \text{ j.a.}$$

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

$$E_{int} = E_{He_2} - 2 * E_{He} = -5.8050991 - 2 * (-2.9025352) = -0.0000287 \text{ j.a.}$$

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.

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 Rayleigha-Schroedingera 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 związane-

go z monomerami A i B (stąd nazywana jest **energią elektrostatyczną** i oznaczana jako E_{elst}). 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. Suma tych wkładów nazywana jest **energią indukcyjną drugiego rzędu**, $E_{ind}^{(2)}$. Oprócz tych składników mamy jeszcze jedną komponentę wyrazu $E_{pol}^{(2)}$. Jest nią tzw. **energia dyspersyjna** ($E_{disp}^{(2)}$), związana z oddziaływaniem indukowanych momentów multipolowych monomerów. Ma charakter czysto korelacyjny i w związku z tym, nie jest odtwarzana w metodzie supermolekularnej na poziomie Hartree-Focka (stąd mała przydatność metody HF w obliczaniu E_{int}). Energia oddziaływania indukcyjnego jest zazwyczaj mała a energia elektrostatyczna zależy silnie od wartości momentu dipolowego cząsteczek. Siły indukcyjne i dyspersyjne są przyciągające (energie ujemne), a znak energii oddziaływania elektrostatycznego zależy od rodzaju oddziałujących molekuł i ich wzajemnego ustawienia. W wielu przypadkach wszystkie trzy siły są przyciągające. Na ogół oddziaływania elektrostatyczne i dyspersyjne są addytywne a indukcyjne nie. Wymienione powyżej typy energii oddziaływania zanikają wolno ze wzrostem odległości i w związku z tym reprezentują energię oddziaływań dalekiego zasięgu. W zasadzie polaryzacyjny rachunek zaburzeń daje poprawny opis energii oddziaływania jedynie dla dużych odległości międzymolekularnych. Aby mieć poprawny opis dla mniejszych odległości, wprowadza się tzw. **efekty wymienne**, także wyznaczane w ramach metody SAPT. Wówczas E_{int} ma następujące składowe:

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

gdzie:

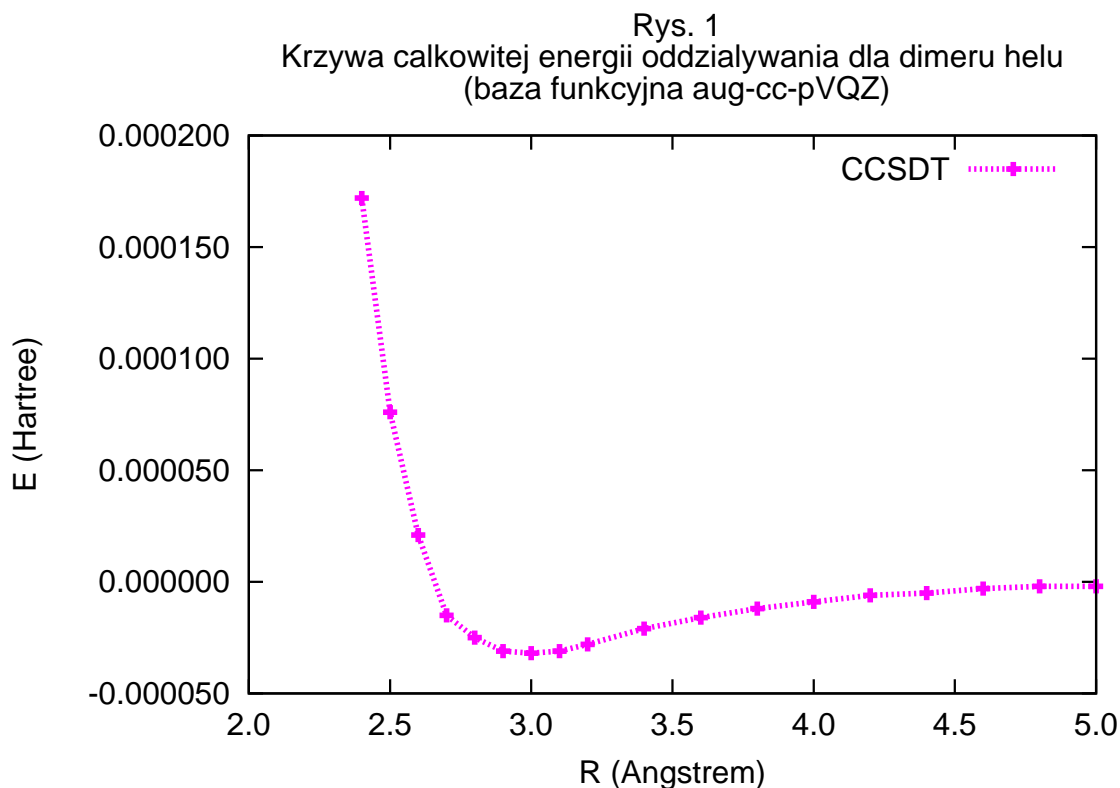
$$E^{(1)SAPT} = E_{elst}^{SAPT} + E_{exch}^{(1)SAPT}$$

$E_{exch}^{(1)SAPT}$ jest efektem antysymetryzacji funkcji falowej dimeru i występuje w każdym rzędzie rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii. Tak więc w drugim rzędzie oprócz energii indukcyjnej i dyspersyjnej będziemy mieć jeszcze dodatkowo energię indukcyjno-wymienną ($E_{ind-exch}^{(2)SAPT}$) oraz dyspersyjno-wymienną ($E_{disp-exch}^{(2)SAPT}$):

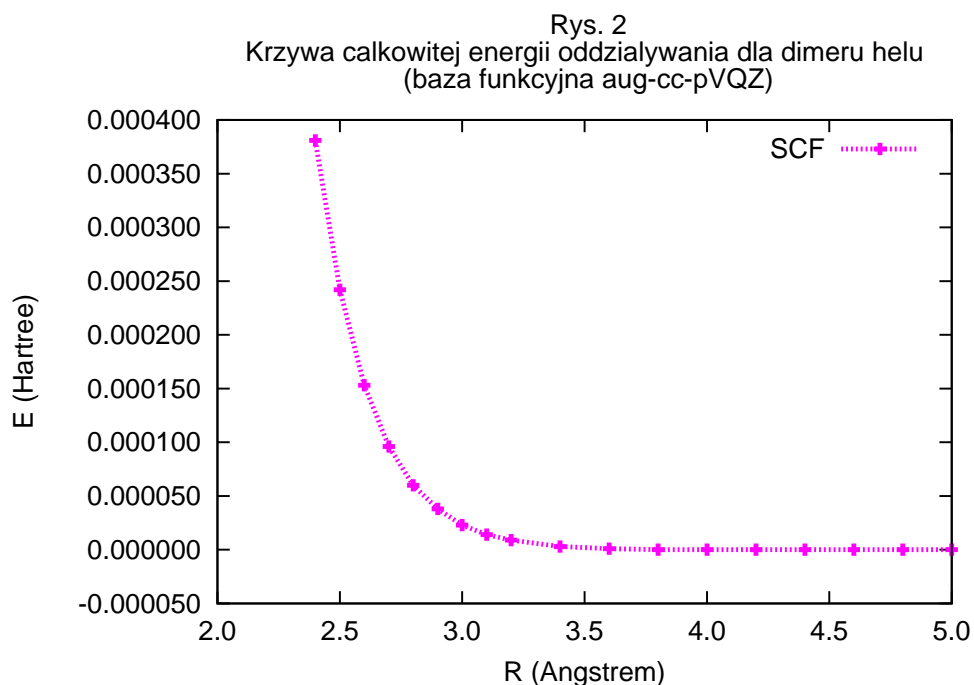
$$E^{(2)SAPT} = E_{ind}^{(2)SAPT} + E_{disp}^{(2)SAPT} + E_{ind-exch}^{(2)SAPT} + E_{disp-exch}^{(2)SAPT}$$

Wkłady wymienne szybko maleją ze wzrostem odległości międzymolekularnych, dlatego polaryzacyjny rachunek zaburzeń daje sensowne wyniki dla dużych odległości. W przypadku obliczeń energii oddziaływania dla małych i średnich odległości wkłady wymienne są niezbędne.

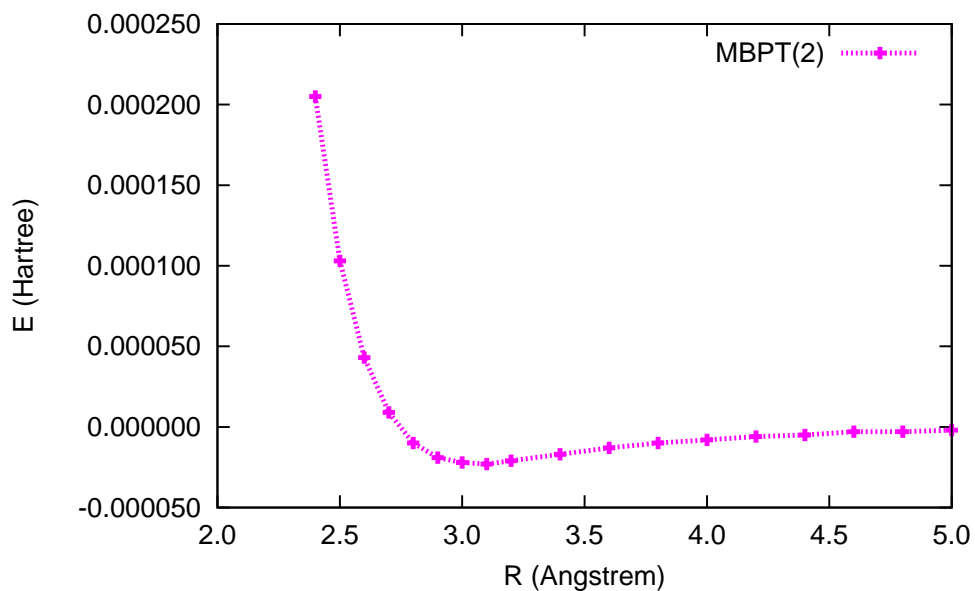
W ogólności kreśląc krzywe energii oddziaływania dwóch dowolnych układów w stanie podstawowym w większości przypadków otrzymujemy jakieś minimum. Jeśli nie jest to głębokie minimum, będące wynikiem utworzenia wiązania kowalencyjnego, to dla dużych odległości wystąpi tzw. *minimum van der Waalsa*. Dla 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.



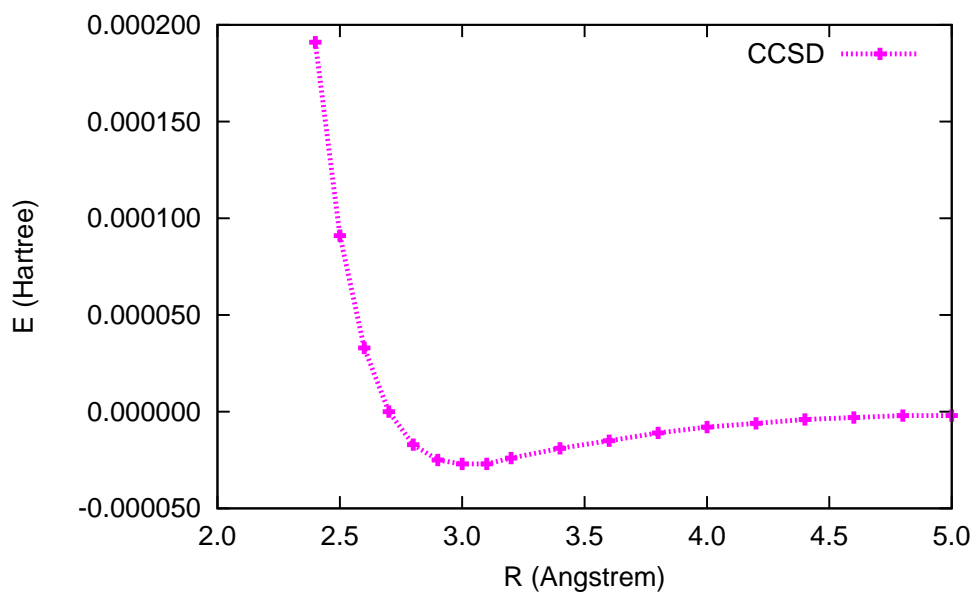
Dla porównania przedstawiono również na poniższych czterech rysunkach (rys. 2, 3, 4 i 5) krzywe dla metody SCF, tj. pola samouzgodnionego (*self consistent field*), zwanej też metodą HF oraz dla metody MBPT(2) (drugi rząd wielociałowego rachunku zaburzeń, *second-order many-body perturbation theory*) 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*).

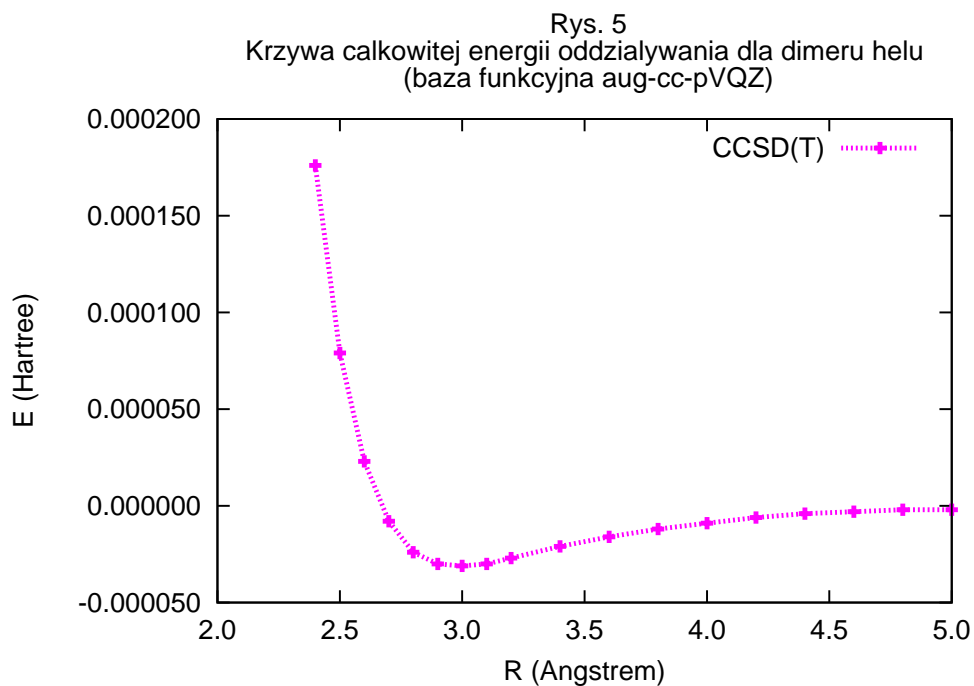


Rys. 3
 Krzywa całkowitej energii oddziaływania dla dimeru helu
 (baza funkcyjna aug-cc-pVQZ)



Rys. 4
 Krzywa całkowitej energii oddziaływania dla dimeru helu
 (baza funkcyjna aug-cc-pVQZ)

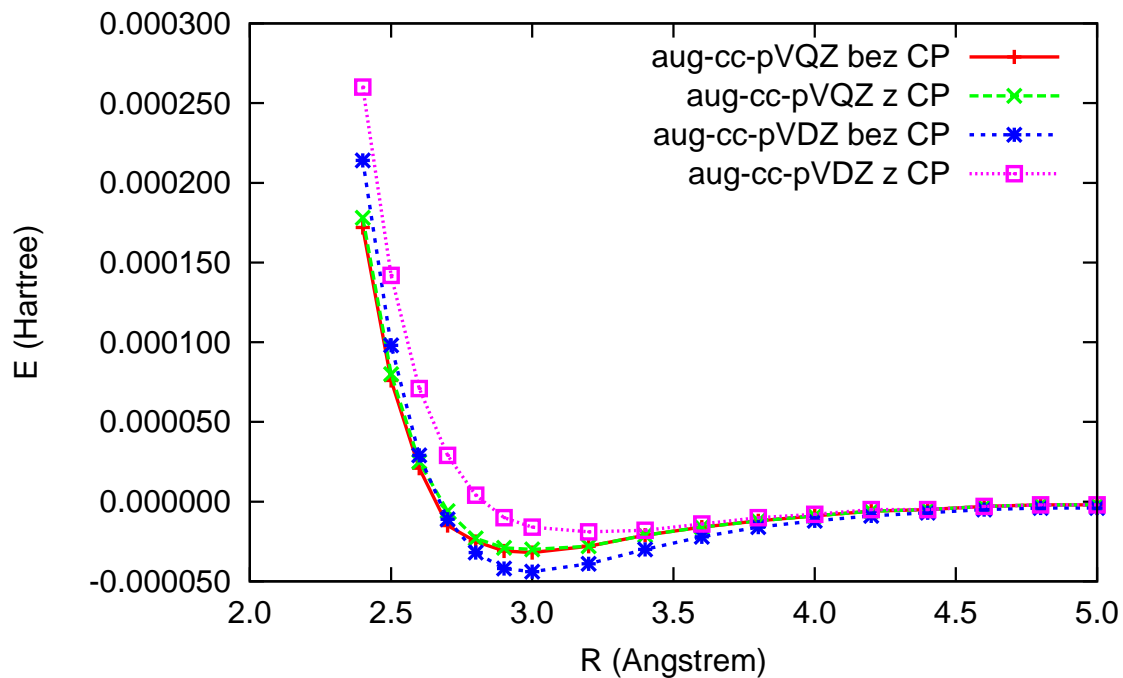




Jak widać z powyższych wykresów metoda CCSDT daje najgłębsze minimum, a metoda SCF, która nie uwzględnia efektów korelacyjnych, nie wskazuje minimum (stąd jej mała przydatność w obliczeniach energii oddziaływania).

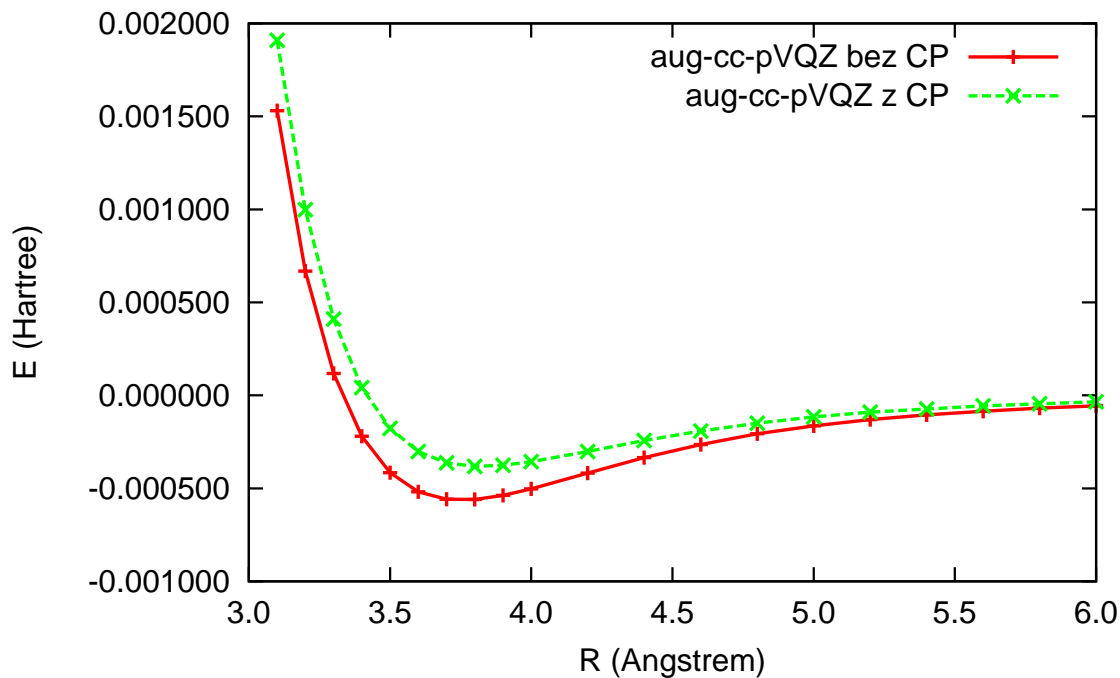
Na rysunku 6 przedstawiono wykresy zależności energii oddziaływania od odległości międzyatomowej dla dimeru helu przy użyciu metody CCSDT w bazach aug-cc-pVQZ i aug-cc-pVDZ (z błędem (bez CP) i bez błędu superpozycji bazy (z CP)).

Rys. 6
Krzywa całkowitej energii oddziaływania dla dimeru helu
(metoda: CCSDT)



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)).

Rys. 7
Krzywa całkowitej energii oddziaływania dla dimeru argonu
(metoda: CCSD(T))



Jak widać z powyższego rysunku w przypadku dwóch atomów argonu minimum Van der Waalsa występuje dla $R = 3.76 \text{ \AA}$ 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).