

# 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 – donator protonu), oddziałuje z atomem B (akceptor protonu), posiadającym wolną parę elektronową (A, B - pierwiastki silnie elektroujemne). Atomami A mogą być atomy tlenu, azotu, fluoru, chloru, bromu, 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. Donorami protonu są m.in. grupa hydroksylowa, aminowa, tiolowa, halogenowodorowa, silanowa oraz węglowodorowa, natomiast akceptorami protonu są atomy silnie elektroujemne, czyli jak już wspomniano fluor, chlor, azot, tlen, siarka, a także układy  $\pi$ -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. 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 wyznaczeniu. Ponadto stosowana metoda obliczeniowa powinna posiadać cechę tzw. *wymiarewej 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<sub>2</sub>:**

- całkowita energia CCSDT dla He<sub>2</sub>:  
-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):**

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

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=SPECIAL)

HE:AUG-CC-PVQZ  
GH:AUG-CC-PVQZ

---

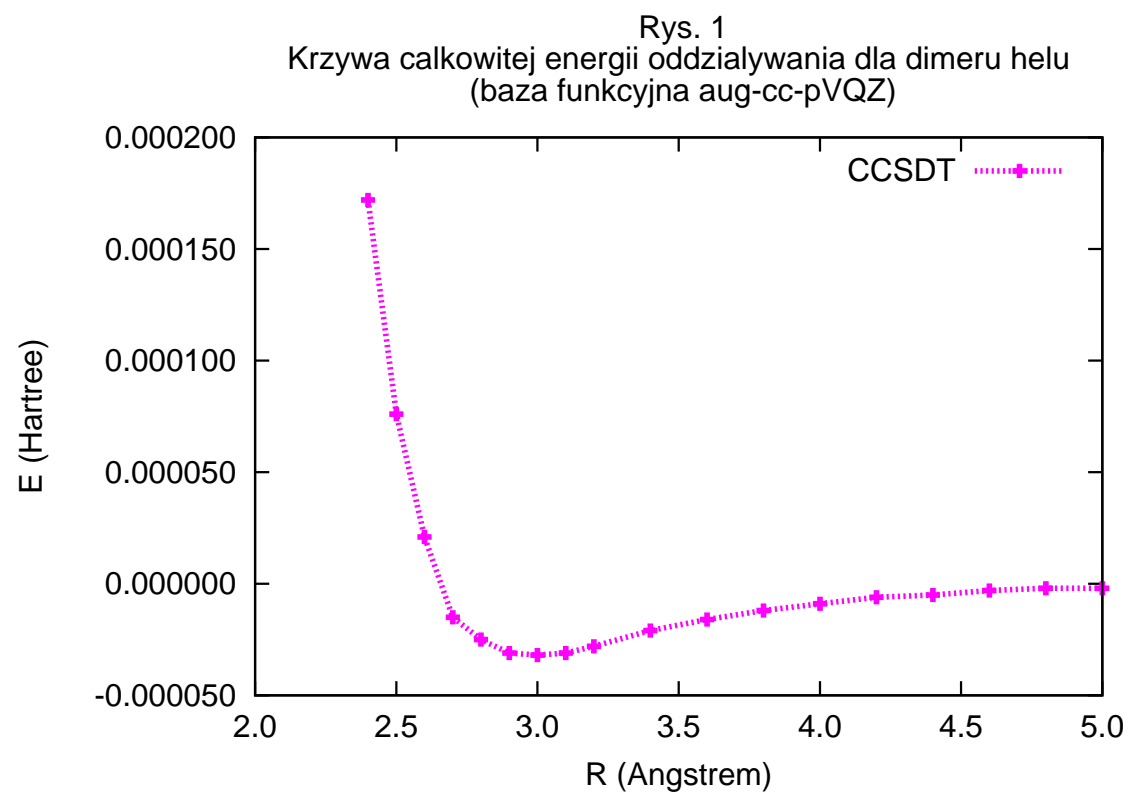
Podejście supermolekularne do obliczania energii oddziaływań międzycząsteczkowych jest jak widać bardzo proste i łatwe z praktycznego punktu widzenia, ale jego ujemną stroną jest to, iż nie daje ono żadnej informacji o naturze oddziaływania, jako że wszystkie efekty fizyczne zawarte są w jednej liczbie. 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.

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

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

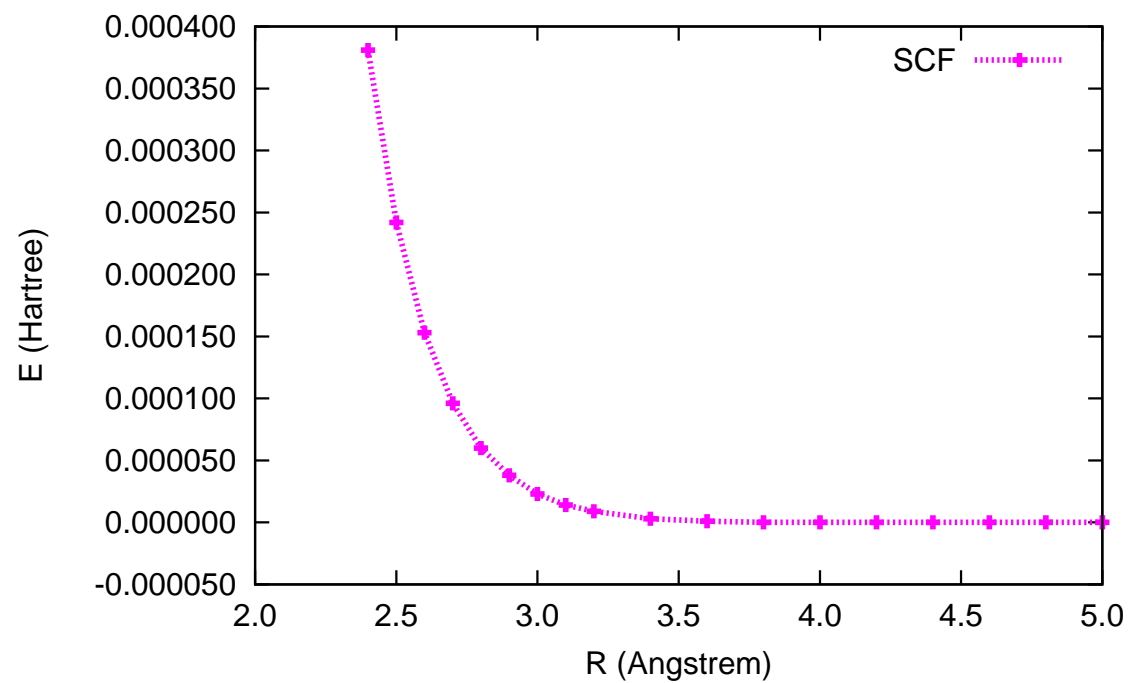
$$1 \text{ eV} = 23.068 \text{ kcal/mol}$$



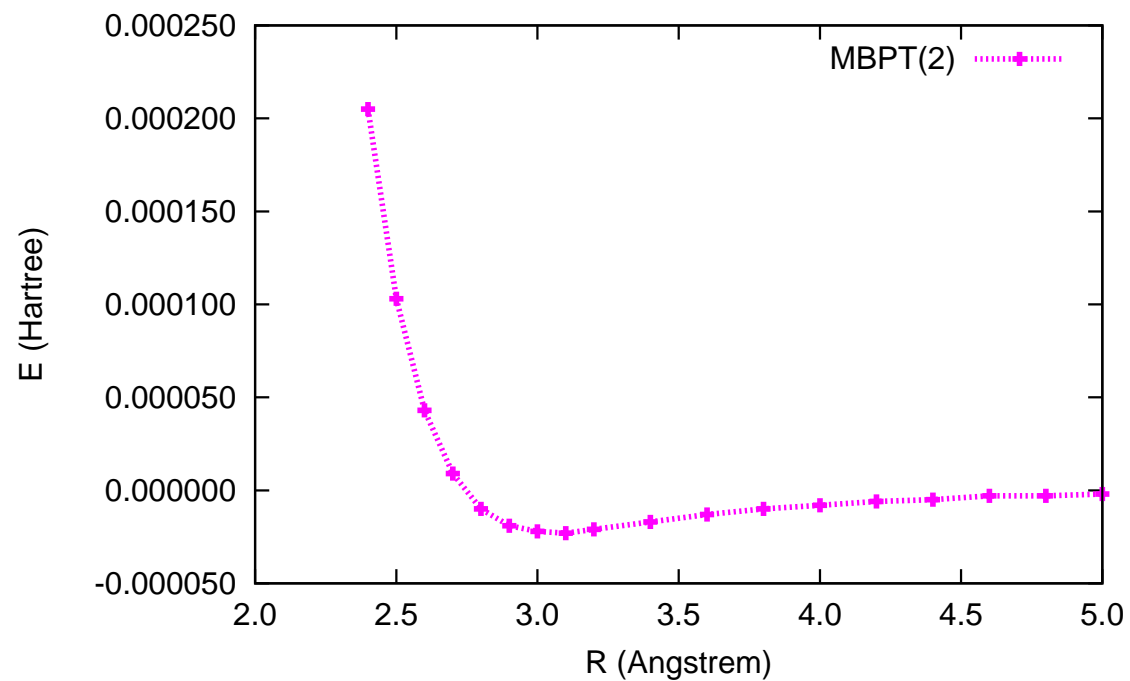
Dla porównania przedstawiono również na poniższych czterech rysunkach (rys. 2, 3, 4 i 5) krzywe dla metody SCF, tj. pola samouzgodnionego (*self consistent field*), zwanej też metodą HF oraz dla metody MBPT(2) (drugi rząd wielociałowego rachunku zaburzeń, *second-order many-body perturbation theory*)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

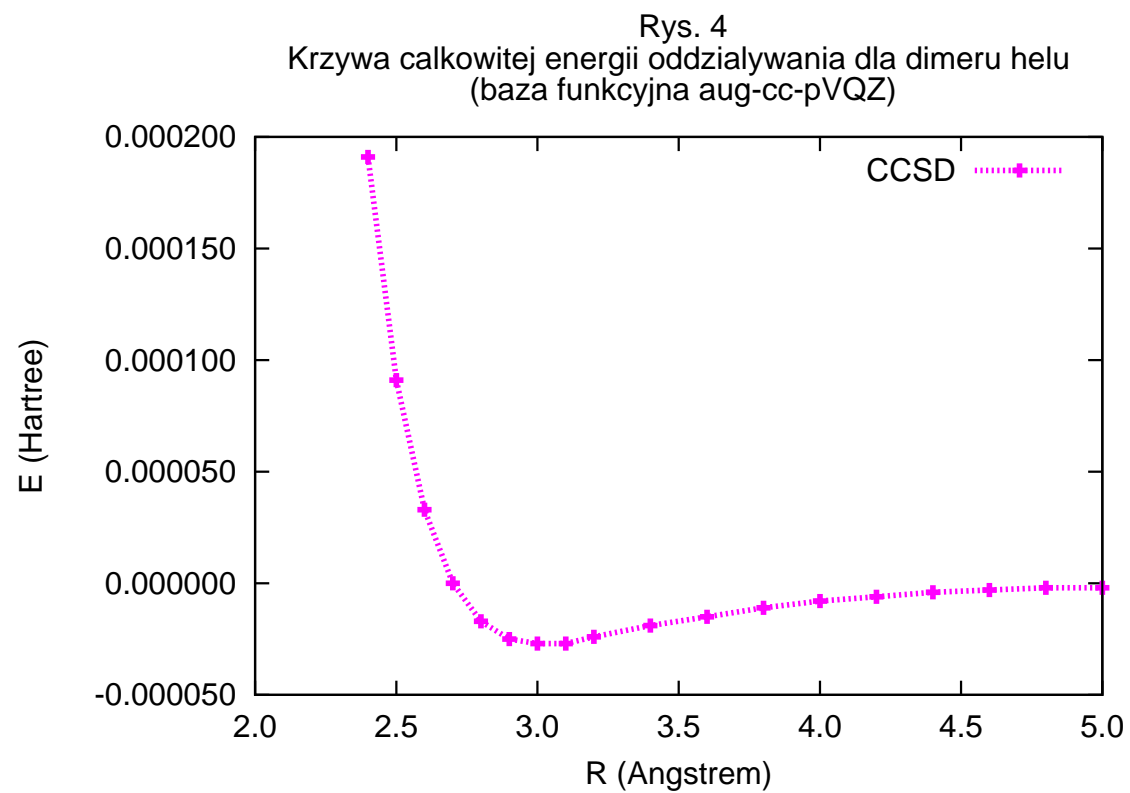


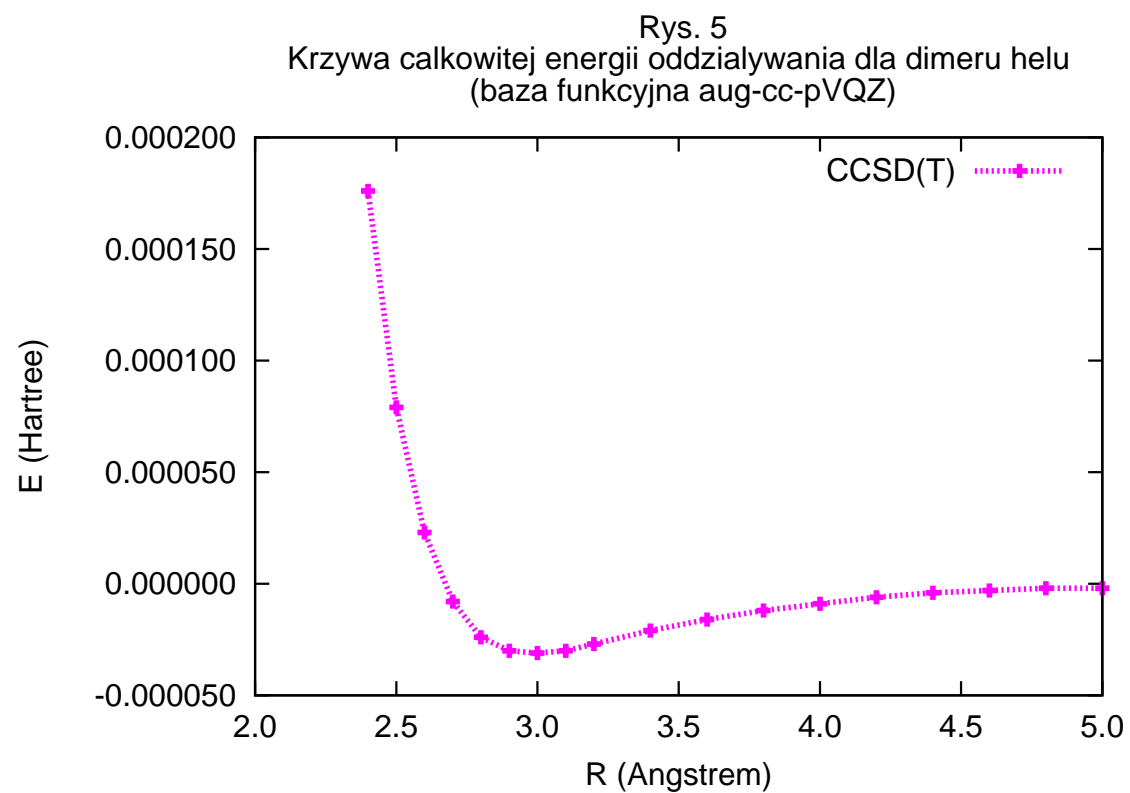
Rys. 2  
Krzywa całkowitej energii oddziaływania dla dimeru helu  
(baza funkcyjna aug-cc-pVQZ)



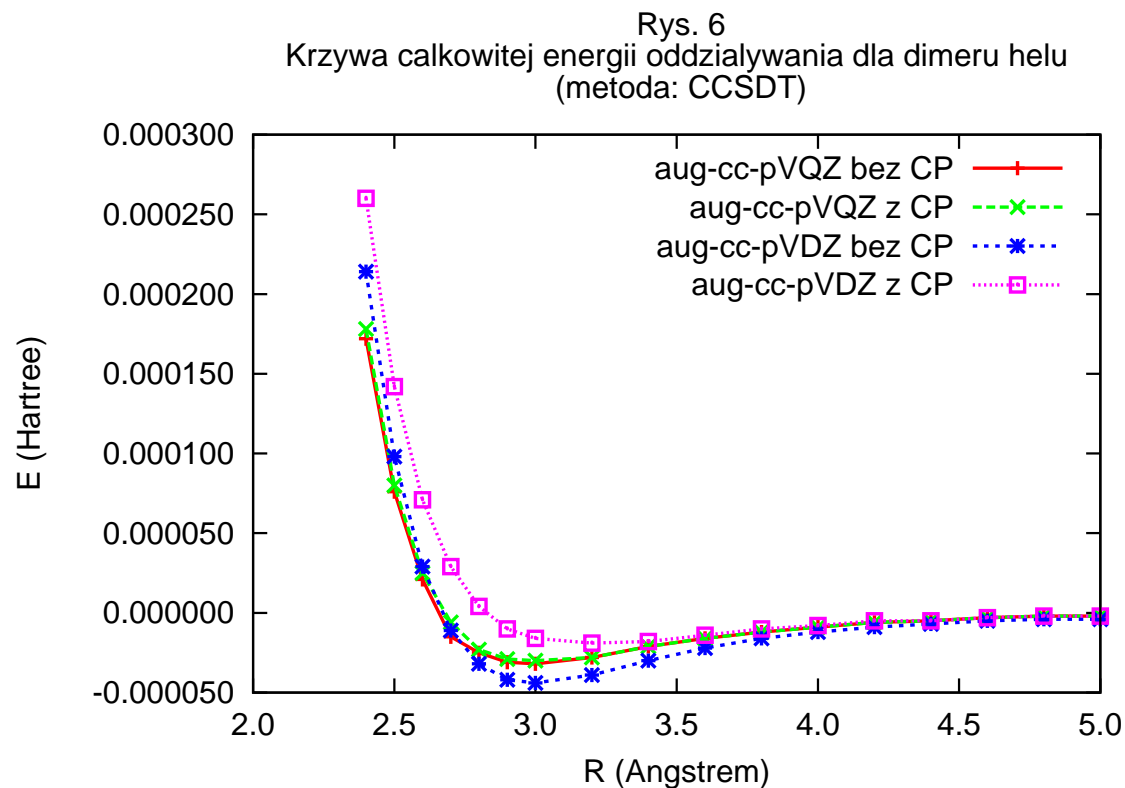
Rys. 3  
Krzywa całkowitej energii oddziaływania dla dimeru helu  
(baza funkcyjna aug-cc-pVQZ)



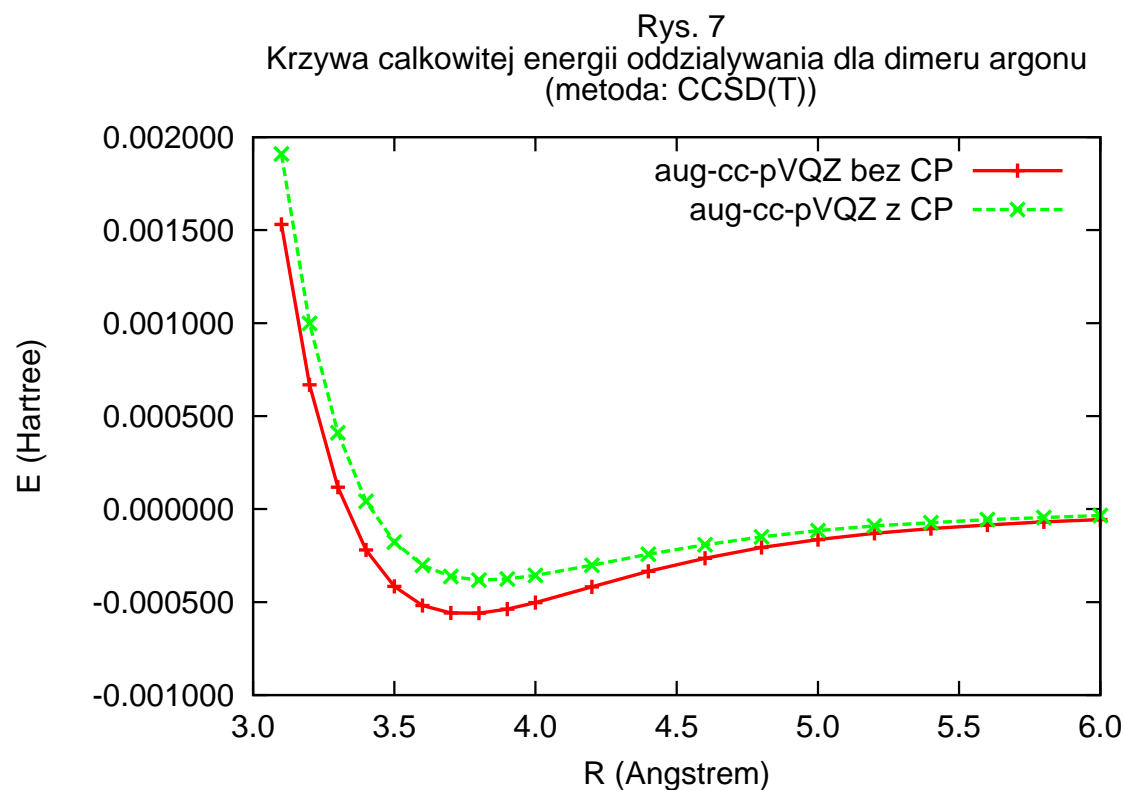




Na rysunku 6 przedstawiono wykresy zależności energii oddziaływania od odległości międzyatomowej dla dimeru helu przy użyciu metody CCSDT w bazach aug-cc-pVQZ i aug-cc-pVDZ (z błędem (bez CP) i bez błędu superpozycji bazy (z CP)).



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  $R = 3.76 \text{ \AA}$  i ma głębokość  $0.24 \text{ kcal/mol}$  dla obliczeń z CP. Dla obliczeń bez CP obserwujemy charakterystyczne pogłębienie krzywej (minimum ma głębokość  $0.35 \text{ kcal/mol}$ ).

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.