

Ćwiczenie 3: Oddziaływania międzycząsteczkowe. Energia oddziaływania.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie energii oddziaływań międzycząsteczkowych w dimerach kwasu octowego, metanolu i wody.

Wprowadzenie:

Energię oddziaływania dwóch cząsteczek można wyznaczyć jako różnicę energii danego dimeru oraz energii pojedynczych cząsteczek które wchodzi w skład tego dimeru. Wartość ta wynika jedynie z oddziaływania międzycząsteczkowego i jest nieco inna niż energia tworzenia dimeru. Pojedyncza cząsteczka wchodząc w oddziaływanie z drugą cząsteczką może ulegać mniejszym lub większym zmianom konformacji. Zatem energia tworzenia dimeru jest efektem dwóch składowych – energii oddziaływania międzycząsteczkowego oraz zmiany konformacji molekuly. Ponieważ dla większości przypadków zmiana konformacji i wynikająca z nich zmiana energii, są bardzo niewielkie, w ćwiczeniu zajmiemy się wyłącznie obliczaniem energii oddziaływania międzycząsteczkowego.

Obliczanie energii oddziaływania opiera się na wyznaczeniu optymalnej geometrii dimeru oraz obliczeniu energii cząsteczek wchodzących w skład dimeru, ale z zachowaniem ich geometrii z dimeru! Po drugie niezwykle istotne jest zachowanie tej samej bazy oraz wielkości bazy. Otóż zarówno dobór bazy jak i jej wielkość ma istotny wpływ na wynik uzyskiwanych całkowitych energii elektronowych. Aby móc wykonywać jakieś działania (np. odejmowanie), obliczenia dla wszystkich molekuł muszą być przeprowadzone nie tylko w tej samej bazie (co jest oczywiste), ale wielkość tej bazy musi być zachowana. W innym przypadku nasze działania będą obarczone błędem, który określa się jako błąd superpozycji bazy (BSSE - *Basis Set Superposition Error*). A zatem jeżeli obliczamy energię oddziaływania to obliczenia dla dimeru oraz oddzielnych składowych dimeru (pojedynczych cząsteczek) muszą być wykonane w bazie dla dimeru.

Podsumowując poprawna formuła obliczenia energii oddziaływania, które uwzględnia poprawkę BSSE, wygląda następująco:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{AB}}(\text{AB})^{\text{dimer}} - E_{\text{A}}(\text{AB})^{\text{dimer}} - E_{\text{B}}(\text{AB})^{\text{dimer}}$$

E_{int} – energia oddziaływania międzycząsteczkowego

$E_{\text{AB}}(\text{AB})^{\text{opt}}$ – energia dimeru, optymalna geometria dimeru, baza dimeru AB.

$E_{\text{A}}(\text{AB})^{\text{dimer}}$ – energia cząsteczki A w bazie AB i z geometrią dimeru.

$E_{\text{B}}(\text{AB})^{\text{dimer}}$ – energia cząsteczki B w bazie AB i z geometrią dimeru.

W jaki sposób obliczyć te wartości? W przypadku energii dimeru $E_{\text{A}}(\text{AB})^{\text{dimer}}$ jest to po prostu energia dimeru o optymalnej geometrii. Aby obliczyć wartości $E_{\text{A}}(\text{AB})^{\text{dimer}}$ i $E_{\text{B}}(\text{AB})^{\text{dimer}}$ należy wziąć geometrię dimeru i jedną część molekuly potraktować jako tzw. „duchy” – czyli atomy, które nie posiadają elektronów, ale którym program przypisze bazę orbitali (proszę pamiętać że orbital jest jedynie funkcją matematyczną). Można to zrobić wstawiając znak dwukropka ‘:’ po symbolu atomu.

! HF 3-21G

*xyz 0 1

C -0.37389910789274 -0.49094716080063 -0.22248134118671

F -1.16528444974163 -1.58761110033969 -0.60965034631429

H	-0.30205911760591	0.20976394846174	-1.03763722640977
H	-0.82298219018998	-0.00400605490472	0.62674166027107
H	0.61284860254205	-0.83317018172268	0.04052845203685
C:	1.88102549205905	2.04520281417242	1.71572671608863
H:	1.47532433795294	2.99451505790458	2.02790589439631
H:	2.91741769154756	2.16163144046625	1.44081156900895
F:	1.15813532715983	1.58203408417743	0.59714547728882
H:	1.79243703416883	1.32752821258531	2.51625341482014

*

Zadania:

1. Wykonaj optymalizację geometrii następujących dimerów: woda, kwas octowy, metanol. HF / STO-3G.
2. Oblicz energie cząsteczek wchodzących w skład dimeru z zachowaniem ich geometrii i bazy dimeru. Sprawdź parametry wiązań wodorowych (odległości O...O, H...O, kąt O-H...O).
3. Wyznacz energię oddziaływania międzycząsteczkowego w badanych parach.
4. Zadanie opcjonalne: Dla wody wyznacz energię oddziaływania międzycząsteczkowego (korzystając z wcześniej zoptymalizowanych geometrii) z włączonym polem rozpuszczalnika – opcja CPCM(water) w wierszu poleceń. Obliczenia wykonaj metodą M062X w bazie 6-311+G(d,p).
5. Zadanie opcjonalne: Porównaj energię oddziaływania w heterodimerze woda...metanol, gdzie w przypadku pierwszym woda jest donorem wiązania wodorowego, zaś w przypadku drugim metanol jest donorem wiązania wodorowego. Które oddziaływanie jest silniejsze i dlaczego?