

Лекция 2

Расчет поверхности потенциальной энергии.

Приближение атомов в молекуле. Энергия макромолекулы как энергия взаимодействия атомов и деформации валентной структуры.

Составляющие потенциальной энергии. Деформация валентных связей и углов. Энергия внутреннего вращения.

Невалентные, ван дер ваальсовы взаимодействия.

Три характерные области потенциальной энергии взаимодействия пары атомов. Взаимодействия на больших расстояниях. Дисперсионный ряд.

Формула Лондона. Взаимодействия атомов на малых расстояниях.

Представление в виде суммы короткодействующих и далекодействующих взаимодействий. Характерные параметры потенциалов для атомов и простых молекул. Модельные выражения для парных потенциалов.

Расчет поверхности потенциальной энергии

Квантовомеханический подход молекула = ядра + электроны

Поскольку массы ядер на 3-4 порядка больше массы электрона, то скорости (частоты) движения электронов на 2 порядка выше

$$\frac{\omega_{\text{el}}}{\omega_{\text{nuc}}} \sim \sqrt{\frac{M}{m}} \sim 100 \quad (2.1)$$

Поэтому движение электронов практически независимо от движения ядер – адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера (1923) – полная волновая функция аппроксимируется произведением ядерной и электронной частей

$$\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n) = \Xi(\mathbf{R}_i)\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) \quad (2.2)$$

где $\Xi(\mathbf{R}_i)$ ядерная часть, $\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i)$ электронная волновая функция с положениями ядер как параметры

$$H_{\text{el}}\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) = V(\mathbf{R}_i)\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) \quad (2.3)$$

Электронный гамильтониан

$$H_{\text{el}} = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{nn'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|}, \quad (2.4)$$

индексы i, j ядра; n, n' электроны, $\mathbf{R}_i, \mathbf{P}_i$ координаты и импульсы ядер, $\mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, Z_i$ заряд ядра i, M_i, m массы ядер и электрона.

Уравнение Шредингера для ядерной волновой функции

$$\left[\sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + V(\mathbf{R}_i) \right] \Xi(\mathbf{R}_i) = E \Xi(\mathbf{R}_i). \quad (2.5)$$

При комнатных температурах может быть заменено классическими Ньютоновскими уравнениями движения ядер в эффективном потенциале $V(\mathbf{R}_i)$ создаваемом распределением электронной плотности -

$V(\mathbf{R}_i)$ - это и есть поверхность потенциальной энергии для движения ядер (атомов).

$V(\mathbf{R}_i)$ - ППЭ - непрерывная функция координат ядер

Квантовая трактовка ППЭ

- все еще невозможна для больших молекул

Приближенные модели ППЭ

Требования к модели ППЭ –

ППЭ основного электронного состояния

корректное описание ППЭ в окрестности важнейших областей ППЭ:

1. локальные минимумы + окрестности
2. пути конформационных переходов + окрестности

- слабые термические возмущения, $T \sim 300 - 400 \text{ K}$

- основной тип возбуждений – малые деформации длин связей, валентных углов и
- большие внутренние вращения

Приближение – атомы в молекуле

Механическая модель молекулы

Основная рабочая концепция в структурной химии -

атомы в молекуле обладают определенными узнаваемыми свойствами, одинаковыми в одинаковых химических группах

молекула = набор атомов различных химических сортов

электронная плотность молекулы = Σ электронных плотностей атомов (Бадер, 1990)

Потенциальная энергия молекулы = энергия взаимодействия между атомами, составляющими молекулу

Модельное представление ППЭ –

Сумма энергий всех возможных групп валентно связанных атомов

$$\begin{aligned} U = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = & \Sigma \text{ валентные связи (12)} + \Sigma \text{ валентные углы (123)} \\ & + \Sigma \text{ квартеты (1234)} \\ & + \Sigma \text{ атомы разделенные более чем 3-мя} \\ & \text{валентными связями} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = & \text{ энергия деформации валентного остова} + \\ & \text{ энергия взаимодействия валентно не связанных атомов} \end{aligned}$$

Энергия деформации валентного остова

Во внутренних координатах $\mathbf{b}_{ij}, \alpha_{ijk}, \phi_{ijkl}$ ППЭ имеет простой вид -

поскольку отклонения $\mathbf{b}_{ij}, \alpha_{ijk}$ от равновесных значений

при комнатных T невелики

$$\Delta \mathbf{b} \sim 0.1 \text{ \AA} \quad \Delta \alpha \sim 3-5^\circ \sim 0.1 \text{ rad}$$

$U(\mathbf{b}_{ij}, \alpha_{ijk}, \phi_{ijkl}) = U(\mathbf{b}0_{ij}, \alpha0_{ijk}, \phi_{ijkl}) +$ ряд по деформациям связей и углов

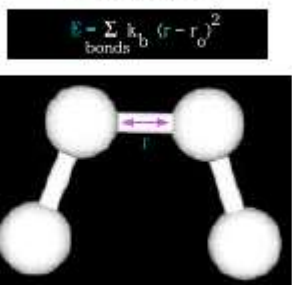
$$U(\mathbf{b}, \alpha; \varphi) = U(\mathbf{b}0, \alpha0; \varphi) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 U}{\partial b^2_{ij}} (b_{ij} - b0_{ij})^2 + \tag{2.6}$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha^2_{ij}} (\alpha_{ij} - \alpha0_{ij})^2 + O(\Delta b^3) + O(\Delta \alpha^3)$$

$$K_{\text{деф}}(\text{вал. связи}) = 400-900 \text{ ккал/моль/\AA}^2$$

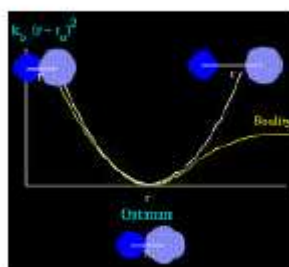
$$K_{\text{деф}}(\text{вал. углы}) = 50 - 100 \text{ ккал/моль/рад}^2$$

Энергии деформации

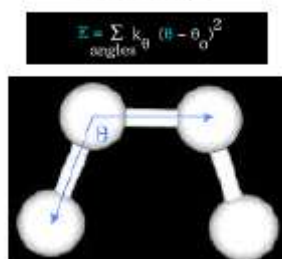
Bond length



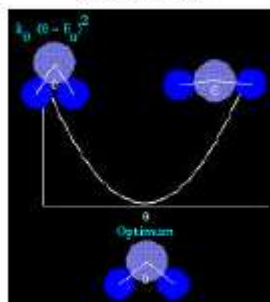
Bond length



Bond angle



Bond angle



Энергия деформации валентного остова =

$$\Delta U_{\text{def}} (\Delta b_{ij}, \Delta \alpha_{ijk}) = \Sigma \text{ all bonds (12)} + \Sigma \text{ all bond angle (123)}$$

- малые пространственные перемещения
- ничтожная часть доступного фазового пространства

Таблица 1. Энергии деформаций длин связей и валентных углов и отношение частот колебаний к тепловой энергии при T=300 К.

Vibrational mode	Wave number (1/λ) [cm ⁻¹]	Frequency $\nu = c/\lambda$ [s ⁻¹]	Ratio $h\nu/(k_B T)$
O-H stretch	3600	1.1×10^{14}	17
C-H stretch	3000	9.0×10^{13}	14
O-C-O asym. stretch	2400	7.2×10^{13}	12
C=O (carbonyl) stretch	1700	5.1×10^{13}	8
C-N stretch (amines)	1250	3.8×10^{13}	6
O-C-O bend	700	2.1×10^{13}	3

Энергия внутреннего вращения вокруг валентных связей

= Σ квартеты (1234)

Большие пространственные перемещения атомов –

- изменения углов вращения в четверках



валентно связанных атомов 1-2-3-4

углы вращения – главные переменные фазового конформационного пространства макромолекулы

Энергия внутреннего вращения

- энергия валентно связанных атомов 1-2-3-4 в зависимости от угла вращения ϕ между связями 1-2 и 3-4

Свойства -

$U(\phi)$ - четная, $U(\phi) = U(-\phi)$

Общая функциональная форма

$$U(\phi) = U_0 + \sum_{n=1} a_n \cos(n\phi) \quad (2.7)$$

Реальная функциональная форма $U_{1234}(\phi)$ -
симметрия орбиталей на атомах 2-3

Порядок гармоник :

$n = 1, 2, 3, 4, 6$ -

Энергии гармоник:

$a_n \sim 0.1 - 1.0$ kcal/mol

Этан - Csp3 – Csp3

$$U(\phi) = \frac{1}{2} V_3 [1 + \cos(3\phi)] \quad (2.8)$$

$$V_3 = 2.9 \text{ kcal/mole}$$

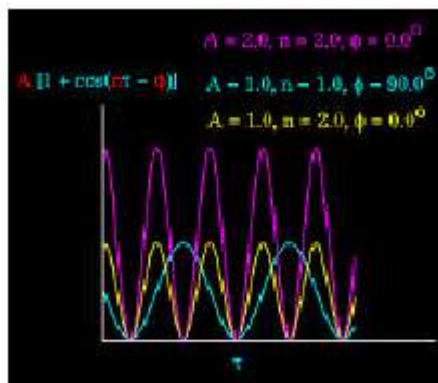
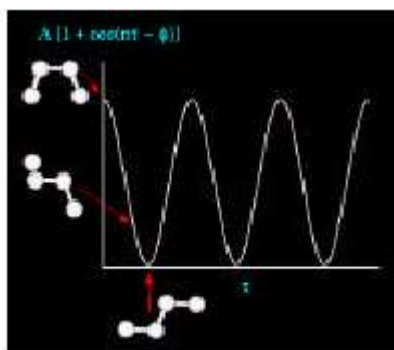
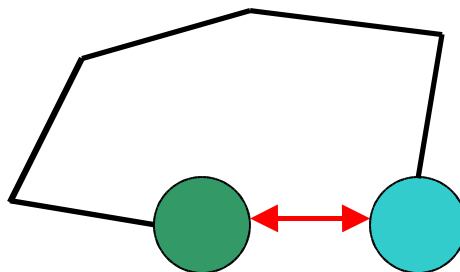


Таблица. Потенциалы внутреннего вращения для некоторых типов связей

1-2---3-4	V_0	n	min
X-sp ³ -sp ³ -X	1.0	3	g ⁺ ,g ⁻ ,t
X-sp ³ -sp ² -X	0.1	3, 2	cis,trans
X-sp ² -sp ² -X	>10,0	2	cis,trans

Взаимодействия валентно не связанных атомов

= Σ атомы разделенные более чем 3-мя вал. связями



Парное приближение –

Σ атомы разделенные более чем 3-мя вал. связями =

Σ пары атомов (разделенных более чем 3-мя вал. связями)

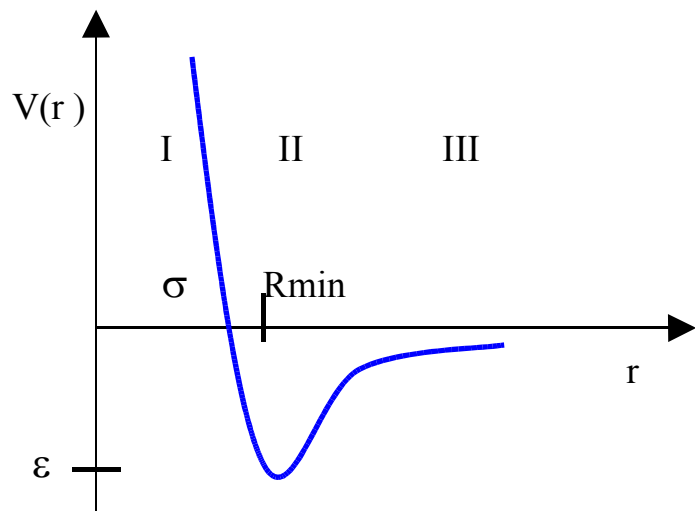
Парные атом-атомные взаимодействия

- пара инертных атомов не образует химической связи также как и пара атомов в молекуле, разделенных длинной цепочкой валентных связей
- замкнутые (эффективно) электронные оболочки

пара инертных атомов – модель потенциала невалентного взаимодействия
– ван дер ваальсовы взаимодействия

Квантовая механика -

- характерный вид потенциальной энергии взаимодействия в зависимости от расстояния между атомами



Потенциальная энергия взаимодействия $V(\mathbf{r})$

$$V(\mathbf{r}) = E(A,B) - E(A) - E(B)$$

или

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{HF}}(\mathbf{r}) + V_{\text{corr}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

сумма хартри-фоковского (HF) взаимодействия $V_{\text{HF}}(\mathbf{r})$ и корреляционной электронной энергии $V_{\text{corr}}(\mathbf{r})$

Хартри-фоковское взаимодействие

$$V_{\text{HF}}(\mathbf{r}) = V_{\text{exch}}(\mathbf{r}) + V_{\text{elect}}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

$V_{\text{elect}}(\mathbf{r})$ - энергия электростатических взаимодействий плотностей зарядов (ядра + электроны) атомов A, B

$V_{\text{exch}}(\mathbf{r})$ – энергия обменных взаимодействий электронных плотностей атомов A, B

Взаимодействие на малых расстояниях – область I

Перекрытие электронных плотностей атомов A и B приводит к отталкиванию атомов A и B.

Обменное взаимодействие - $V_{\text{exch}}(\mathbf{r})$

- перекрытие электронных плотностей атомов с заполненными электронными оболочками ведет к повышению потенциальной энергии $E(A, B)$

Повышение плотности (числа) электронов в области пространства ведет к увеличению скорости части электронов –

принцип Паули - электроны это фермионы, все фермионы занимают разные состояния в фазовом пространстве $= \Delta \mathbf{r} \bullet \Delta \mathbf{p}$

- разные квантовые состояния (\mathbf{p}) для электронов в одной области пространства ($\Delta \mathbf{r}$)
- **увеличение кинетической энергии при увеличении плотности электронов**

$$V_{\text{exch}}(\mathbf{r}) = T[\rho(A)+\rho(B)] - T[\rho(A)] - T[\rho(B)] \quad (2.11)$$

Кинетическая энергия электронного газа

$$T[\rho(r)] = \int [\rho(r)]^{5/3} d^3 \mathbf{r} \quad (2.13)$$

электронная плотность на периферии атома – водородоподобная

$$\rho(r) = N_e \frac{\beta^2}{8\pi} \exp(-\beta r) \quad (2.14)$$

тогда

$$V_{\text{exch}}(r) \sim N_e^{5/3} \beta^2 \exp(-\beta r) \quad (2.15)$$

Электростатическое взаимодействие сферически симметричных

распределений зарядов атомов А, В

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \text{ядра} + \text{электроны} \\ &= N_e \left[\delta(r) - \frac{\beta^3}{8\pi} \exp(-\beta r) \right]\end{aligned}\tag{2.16}$$

оказывается слабым короткодействующим притяжением

$$V_{\text{elect}}(r) \sim -N_e^2 \beta \exp(-\beta r)\tag{2.17}$$

Взаимодействие на больших расстояниях – область III

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{corr}}(\mathbf{r})$$

Энергия корреляции движения электронов в атомах А и В - стремление системы уменьшить потенциальную энергию

Корреляция – это взаимная поляризуемость

$A \rightarrow B$

μ_A создает мгновенный поляризационный дипольный момент на атоме В

$$\Delta\mu_{BA} \sim -\alpha_B \mu_A / r^3 + 3\alpha_B \mathbf{r}(\mu_A \mathbf{r}) / r^5 \quad (2.18)$$

момент $\Delta\mu_{BA}$ коррелирован с исходным моментом μ_A

корреляционная энергия = средняя энергия взаимодействия мгновенных диполей μ_A и $\Delta\mu_{BA}$

Мгновенная энергия равна

$$\begin{aligned} \Delta V_{AB}(\mathbf{r}) &= (\mu_A \Delta\mu_{BA}) / r^3 - 3(\mathbf{r}\mu_A)(\mathbf{r}\Delta\mu_{BA}) / r^5 \\ &= -\alpha_B (\mu_A)^2 / r^6 - 3\alpha_B (\mu_A \mathbf{r})^2 / r^8 \end{aligned} \quad (2.19)$$

среднее по времени (наблюдаемое) корреляционное взаимодействие

$$\langle \Delta V_{AB}(\mathbf{r}) \rangle = -2\alpha_B \langle \mu_A^2 \rangle / r^6 \quad (2.20)$$

Корреляционное взаимодействие атомов А и В в дипольном приближении

$$V_{\text{corr}}(\mathbf{r}) \sim -\alpha_B \langle \mu_A^2 \rangle / r^6 - \alpha_A \langle \mu_B^2 \rangle / r^6 \quad (2.21)$$

Полное корреляционное взаимодействие

- дисперсионный ряд

$$V_{\text{corr}}(r) = - \sum C_n / r^{2n}, \quad n = 3, 4, \dots \quad (2.23)$$

Приближенные формулы для дисперсионных коэффициентов

Формула Лондона

$$C_6 = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (2.24)$$

I_A, I_B – потенциалы ионизации

формула Слейтера -Кирквуда

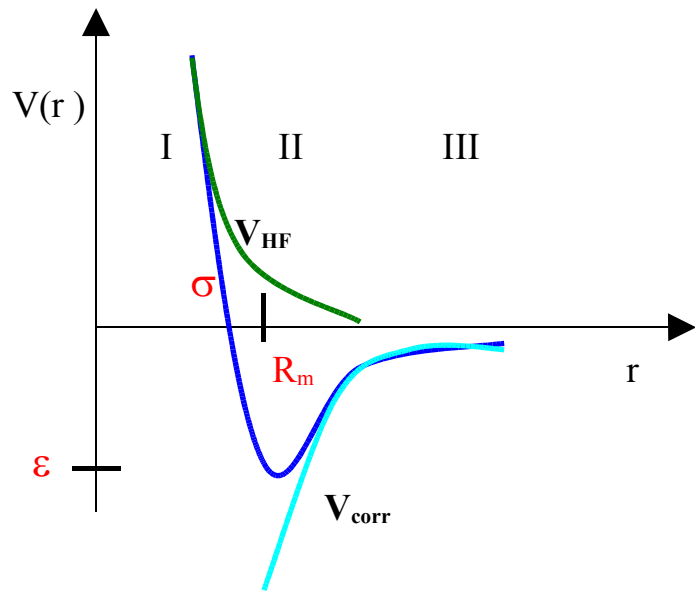
$$C_6 = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{1}{\left(\frac{\alpha_A}{N_A}\right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha_B}{N_B}\right)^{1/2}} \quad (2.25)$$

N_A, N_B - числа электронов на внешней оболочке – число поляризующихся электронов

- возможна оценка параметров взаимодействий из характеристик атомов.

Модельные выражения для парных потенциалов

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{HF}}(\mathbf{r}) + V_{\text{corr}}(\mathbf{r})$$



$$V(r) = A \exp(-\beta r) - \frac{C_6}{r^6} \quad \text{6-exp}$$

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad \text{6-12 или Ленарда-Джонса}$$

форма 6-12 через параметры глубины и положение минимума потенциала

$$V(r) = \epsilon \left[\frac{r_{\text{min}}^{12}}{r^{12}} - 2 \frac{r_{\text{min}}^6}{r^6} \right]$$

Таблица 2. Параметры взаимодействия некоторых атомов

A - B	ϵ , kcal/mole (K)		Rmin, A
He -He	0.021	10.4	2.97
Ne-Ne	0.089	42.0	3.102
Ar -Ar	0.28	141.6	3.76
H ₂ - H ₂	0.072	36.1	3.0
N ₂ - N ₂	0.178	90.2	4.17
O ₂ - O ₂	0.280	141.5	3.50
Kr-Kr	0.40	202.0	4.007

Характерные величины параметров

$$\epsilon \sim 0.05 - 0.2 \quad \text{kcal/mol}$$

$\sigma \sim 0.95 \cdot R_{\min} \sim R_{vdw}$ - величина ван дер ваальсова радиуса атома,

$$R_{\min} \sim 2.5 - R_{\min} 4.0 \text{ \AA}$$

Комбинационные правила оценки параметров пары разных атомов

$$R_{\min} (AB) = [R_{\min} (AA) + R_{\min} (BB)] / 2$$

$$\epsilon(AB) = [\epsilon(AA) \epsilon(BB)]^{1/2}$$