

Лекция 3

Электростатические взаимодействия валентно не связанных атомов макромолекулы. Аппроксимация мультипольными взаимодействиями. Определение атомных мультиполей. Монопольное приближение. Оптимальные атомные заряды. Эффекты поляризуемости. Водородная связь. Основные параметры. Природа.

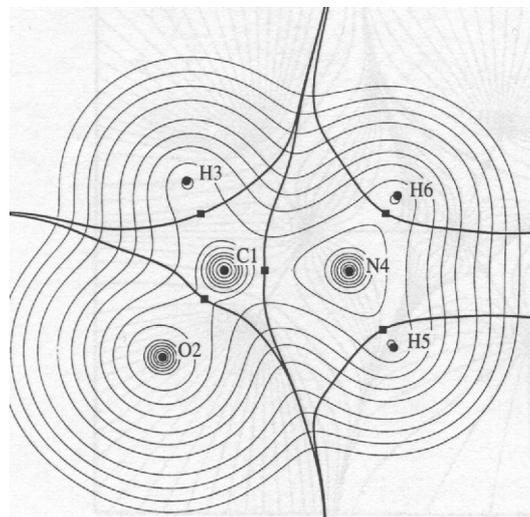
Электростатические взаимодействия –

взаимодействие распределений зарядов ассоциированных с атомами в молекуле

$$\rho_A(\mathbf{r})$$

- распределения плотности заряда атомов –
- не симметричные
- имеют не нулевой полный заряд q ,
- дипольный μ ,
- квадрупольный Θ и
высшие мультипольные моменты

Рис. Электронная плотность атомов молекулы
формамида O-CH-NH₂.
Разделение на атомы в молекуле.



Поверхности разделяющие молекулу на атомы в молекуле -
критические поверхности минимума электронной плотности вдоль
вектора нормали $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ к этой поверхности

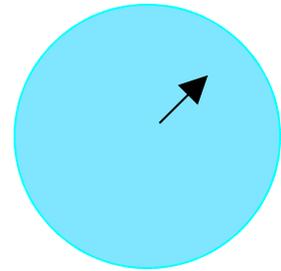
$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) = 0$$

Аппроксимация мультипольными взаимодействиям

Атомы А и В обладают

- зарядами q_A , q_B
- дипольными моментами μ_A , μ_B
- квадрупольными моментами Θ_A , Θ_B

\mathbf{r}



определение моментов по распределению плотности заряда

$$q_A = \int \rho_A(\mathbf{r}) dV$$

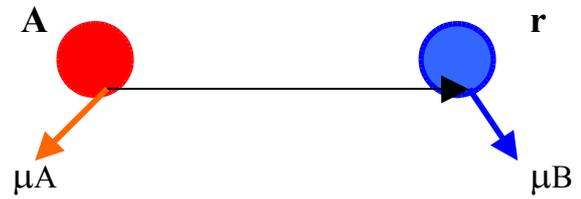
$$\mu_A = \int \mathbf{r} \rho_A(\mathbf{r}) dV$$

(3.1)

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int [3r_\alpha r_\beta - r^2] \rho_A(\mathbf{r}) dV$$

Энергия электростатического взаимодействия

B



$$\begin{aligned}
 V_{elec}(r) = & \frac{q_A q_B}{r} \\
 & + \frac{q_A (\boldsymbol{\mu}_B \mathbf{r})}{r^3} - \frac{q_B (\boldsymbol{\mu}_A \mathbf{r})}{r^3} \\
 & + \frac{r^2 (\boldsymbol{\mu}_A \boldsymbol{\mu}_B) - 3(\boldsymbol{\mu}_B \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_A \mathbf{r})}{r^5} \\
 & + \frac{q_A r^\alpha \Theta_B^{\alpha\beta} r^\beta}{r^5} + \frac{q_B r^\alpha \Theta_A^{\alpha\beta} r^\beta}{r^5} \\
 & + \frac{\{\boldsymbol{\mu} \leftrightarrow \Theta\}}{r^4} \\
 & + \frac{\{\Theta \leftrightarrow \Theta\}}{r^5} + \dots
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

энергия в виде ряда по степеням $1/r$

Определение атомных мультиполей

- расчеты методами квантовой механики –
 $\rho \rightarrow q, \mu, \Theta$

экспериментальные данные - q, μ, Θ

- **трансферабельность распределения заряда** для характерных химических фрагментов между молекулами и с малых молекул на большие

$$\{q, \mu, \Theta\}_A \sim \{q, \mu, \Theta\}_B$$

Наиболее употребляемо в современных параметризациях силовых полей – монопольное приближение

Электронная плотность атомов молекулы \approx
точечные заряды в центрах атомов

Оптимальное распределение зарядов на атомах –

- заряды, которые **правильно воспроизводят электростатический потенциал вокруг молекулы**

- имеем кв. мех. $V_{\text{elect}}(\mathbf{r})$ вокруг молекулы в точках \mathbf{r}_k - в окрестности поверхности молекулы

- решается условная оптимизационная задача, в которой заряды атомов q_a вариационные переменные

$$\sum_k [V_{\text{elect}}(\mathbf{r}_k) - \sum_a \frac{q_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_k|}]^2 = R(q_a) = \min\{q_a\}$$

+ условия на переменные $\{q_a\}$

Например,

$$\sum q_a = 0 \quad \text{условие электронейтральности}$$

Эффекты поляризуемости

Атомы имеют электрические дипольные поляризуемости - α_A

Новые эффекты – поляризационные взаимодействия

Природа –

- поляризация атома внешним полем \mathbf{E} ,
которое генерируется всеми другими атомами
- появление дипольного момента μ на атоме,

$$\mu_{ind} = \alpha \mathbf{E}$$

- взаимодействие поляризационного момента μ с внешним полем \mathbf{E}

Энергия поляризации

$$U_{pol}(E, \alpha) = - \int_0^E \mu_{ind} d\mathbf{E} = - \frac{1}{2} \alpha E^2$$

Расчет величины индуцированного дипольного момента –

самосогласованная задача,

поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$ на атоме i зависит от дип. момента $\mu_{\text{ind}}(\mathbf{j})$ индуцированного на атоме j ,

который зависит от поля генерируемого дип.моментом $\mu_{\text{ind}}(\mathbf{i})$ на атоме i

$$\mu_i = \alpha_i \left[\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{j \neq i} \frac{3\mathbf{r}_{ij}(\mu_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{\mu_j}{r_{ij}^3} \right]$$

расчет μ_i методом итераций до сходимости итераций,

$$\mu_i^{k+1} = \alpha_i \left[\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{j \neq i} \frac{3\mathbf{r}_{ij}(\mu_j^k \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{\mu_j^k}{r_{ij}^3} \right]$$

$$\mu_i^{(k+1)} \sim \mu_i^k$$

Эффект поляризации

- эффективное увеличение дипольных моментов валентных связей (или атомных зарядов) по сравнению с газовой фазой,
~ 30% (с 1.8 до 2.4 Д) для молекул воды

Водородная связь

Ряд соединений –

- вода, спирты, амины, фенолы образуют ассоциаты из молекул,
- имеют высокие $T_{пл.}$ и $T_{кип.}$ ($T_{кип.}$ повышена 180° для воды относительно кислорода),
- сильные межмолекулярные взаимодействия

Водородная связь

X-H ... Y

X- донор, Y- акцептор

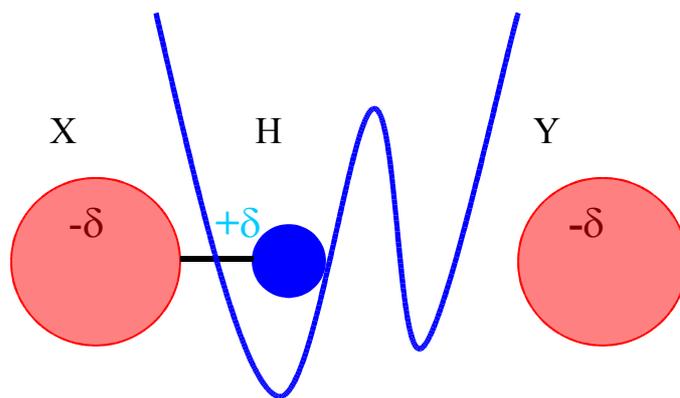
X, Y = O, N, F, Cl, S - электроотрицательные атомы

Таблица. 3 Энергии водородных связей

| X-H ... Y | R_{XY} , Å | E_{dis} , kcal/mole |
|-----------|--------------|--------------------------------|
| O-H O< | 2.8 | -5.3 -- -5.8 (~ -5.0, exp.) |
| O-H O= | 2.8 | - 5.9 |
| N-H O< | 2.9 | - 3.1 |
| N-H O= | 2.9 | - 4.0 |
| O-H N< | 2.9 | - 4.5 |
| N-H N< | 3.1 | - 3.0 |
| N-H S< | 3.7 | -1.0 |

Геометрия Н-связи

энергия от положения Н
вдоль связи



два минимума для положения Н

Центры атомов X-H Y находятся на одной прямой

Природа Н –связи

- **слабая электростатическая связь**
- равновесие обеспечивается электростатическим взаимодействием диполя X-H с зарядом атома акцептора Y ,
- отталкивательным взаимодействием донора X и акцептора Y
- линейность следствие минимальности взаимодействия U_{XY} в этой конфигурации при сохранении дистанции H...Y.

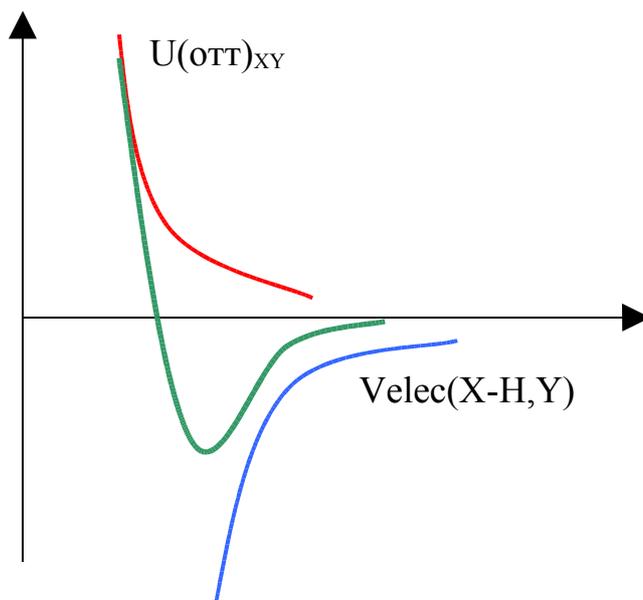


Таблица 4. Параметры потенциалов взаимодействия Н-связи для воды

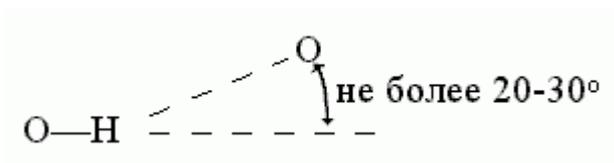
| H-O-H ... O-H H | TIP3P amber6 | SPC gromos96 |
|--------------------------------------|--------------|--------------|
| q_H | 0.417 | 0.410 |
| q_O | -0.834 | -0.820 |
| VDW $R_{\min}(\text{O-O}), \text{Å}$ | 3.536 | 3.553 |
| VDW ϵ_{\min} kcal/mole | -0.1520 | -0.1554 |

Энергия Н-связи

$$U_{Hbond}(X-H, Y) = V_{XY}^{vdw}(r_{XY}) + \frac{q_x q_y}{r_{XY}} + \frac{q_y q_H}{r_{HY}}$$

Деформация линейности Н-связи

X-H---Y



?-X---H

