

C3

POLITECHNIKA WROCLAWSKA
INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ I FIZYCZNEJ

Komunikat Nr 152

**BADANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ
I ODDZIAŁYWAN MIEDZYZASTECZKO-
WYCH W UKŁADACH MOLEKULARNYCH
O ZNACZENIU BIOLOGICZNYM**

Wacław Andrzej SOKALSKI

**Słowa kluczowe: rachunek zaburzeń, oddziaływania
miedzycząsteczkowe, zasady kom-
plementarne, dimer kwasu wrótko-
wego, wiązanie wodorowe.**

Nr. 3149

Wrocław 1976

**Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże
Wyspiańskiego 27, 50- 370 Wrocław**

mgr Andrzej Sokalski



3149

alc-838/D/76

Panu Docentowi Henrykowi Chojnackiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu tej pracy oraz za pomoc i życzliwość okazywaną w trakcie jej wykonywania.

Panu Profesorowi Włodzimierzowi Kołosowi dziękuję bardzo za umożliwienie mi odbycia stażu w Pracowni Chemii Kwantowej Instytutu Podstawowych Problemów Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

1.	WPROWADZENIE	1
2.	WYBÓR METODY OBLICZANIA ENERGII ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH	3
3.	RACHUNEK ZABURZEŃ II RZĘDU Z UWZGLĘDNIENIEM EFEKTÓW WYMIANY	11
4.	ROZWINIĘCIE PERTURBACYJNE ENERGII ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZY- CZĄSTECZKOWYCH W PRZYBLIŻENIU ORBITALI MOLEKULARNYCH . .	18
4.1.	Oddziaływania elektrostatyczne	19
4.2.	Oddziaływania wymienne	24
4.3.	Oddziaływania indukcyjne	32
4.4.	Oddziaływania dyspersyjne	34
4.5.	Oddziaływania konfiguracji jonowych	35
5.	SKŁADOWE ENERGII ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W ROZWINIĘCIU ORBITALI ATOMOWYCH	41
5.1.	Baza orbitali atomowych	42
5.2.	Przybliżone wyznaczanie całek atomowych	46
5.3.	Energia oddziaływań elektrostatycznych	57
5.4.	Atomowe rozwinięcie multipolowe	60
5.5.	Energia oddziaływań wymiennych	63
5.6.	Energia oddziaływań indukcyjnych	66
5.7.	Energia oddziaływań dyspersyjnych	67
5.8.	Energia oddziaływań "charge-transfer"	68
6.	WYNIKI OBLICZEŃ ENERGII ODDZIAŁYWAŃ DLA WYBRANYCH UKŁA- DÓW Z WIĄZANIEM WODOROWYM	70
6.1.	Linowe wiązanie wodorowe w $(H_2O)_2$	72
6.2.	Dimery amoniaku, wody i fluorowodoru	78

6.3.	Zagadnienia konformacyjne w układach z wiązaniem wodorowym	82
6.4.	Kompleksy amin alifatycznych z metanolem	89
6.5.	Jonowe kompleksy $\text{NH}_4^+:\text{NH}_3$ oraz $\text{H}_3\text{O}^+:\text{H}_2\text{O}$	92
6.6.	Oddziaływania siarkowodoru z wodą i metanem	95
7.	KRYTERIUM OCENY WZGLĘDNYCH ENERGII STABILIZACJI KOMPLEKSÓW MOLEKULARNYCH	98
8.	ODDZIAŁYWANIA 6-TIOGUANINY W B-DNA	104
9.	MECHANIZM PRZEGRUPOWANIA PROTONÓW W DIMERZE KWASU MRÓWKOWEGO JAKO MODEL MUTACJI SPONTANICZNYCH	112
10.	SCHEMAT OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH	120
11.	STRESZCZENIE	121
12.	LITERATURA	125

1. WPROWADZENIE

Oddziaływania cząsteczek wchodzących w skład złożonych układów molekularnych, najczęściej nie mogą być w pełni poznane za pomocą stosowanych obecnie technik doświadczalnych. Z drugiej strony, współczesne metody chemii kwantowej pozwalają na uzyskiwanie wyników uzupełniających lub wręcz zastępujących brak niektórych wielkości eksperymentalnych, umożliwiając ponadto wniknięcie w sens fizyczny obliczanych wielkości oraz powiązanie ich ze strukturą molekularną odpowiednich cząsteczek. Ze względu na ograniczone możliwości współczesnych maszyn cyfrowych, przedmiotem dokładnych obliczeń nieempirycznych mogą być obecnie stosunkowo niewielkie, co najwyżej kilkuatomowe cząsteczki. Z tego też względu dla większych układów molekularnych, konieczne jest stosowanie metod przybliżonych.

Pomimo dużego zainteresowania oddziaływaniami międzycząsteczkowymi średniego zasięgu, decydującymi o powstawaniu i własnościach kompleksów molekularnych, większość proponowanych dotąd przybliżonych modeli teoretycznych, opartych najczęściej na klasycznej teorii oddziaływań międzycząsteczkowych, nie pozwala uzyskać zadowalających wyników dla dużych układów molekularnych. Stąd też głównym celem niniejszej pracy było opracowanie przybliżonej metody obliczania, oddziaływań międzycząsteczkowych, pozwalającej na co najmniej jakościową ocenę stabilności kompleksów z wiązaniem wodorowym w stanie podstawowym.

Celem przeanalizowania zakresu stosowalności wykorzystywanych przybliżeń oraz ilościowej oceny uzyskiwanych wyników, wykonano szereg obliczeń dla prostych kompleksów molekularnych z wiązaniem wodorowym, dla których znane są odpowiednie wielkości wyznaczone eksperymentalnie, względnie uzyskane w wyniku dokładnych obliczeń.

Opracowaną metodę zastosowano następnie do oszacowania energii oddziaływań w zasadach komplementarnych, celem przeanalizowania konsekwencji wynikających z faktu wbudowywania się pewnych analogów do kwasów nukleinowych, prawdopodobnej przyczynie niektórych mutacji chemicznie indukowanych.

Podjęto również próbę pośredniego sprawdzenia hipotezy Löwdina tłumaczącej mechanizm powstawania mutacji spontanicznych w organizmach żywych podwójnym efektem tunelowym protonów w wiązaniach wodorowych łączących parę zasad komplementarnych. W tym celu przedstawiono wyniki obliczeń krzywych energii potencjalnej dla efektu przegrupowania protonów w cyklicznym dimerze kwasu mrówkowego, traktując układ ten jako prosty model pary zasad komplementarnych.

2. WYBÓR METODY OBLICZENIA ENERGII ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH

Pierwsze próby teoretycznego opisu oddziaływań międzycząsteczkowych metodami mechaniki kwantowej podejmowane były już w roku 1930 [1]. Jednakże ze względu na duże trudności natury matematycznej i obliczeniowej do chwili obecnej brak jest ogólnej teorii, pozwalającej na praktyczne badanie krzywych energii potencjalnej dla dowolnych układów molekularnych w szerokim zakresie odległości międzycząsteczkowych [2-11]. Większość proponowanych dotąd metod obliczania energii oddziaływań międzycząsteczkowych wywodziła się z rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera [2-8], opartego na przybliżeniu polaryzacyjnym [12]. Potencjał oddziaływania w takim przypadku najczęściej był rozwijany w szereg multipolowy względem potęg $1/R$. Uzyskanym w ten sposób wyrazom nadawano klasyczną interpretację tzw. energii van der Waalsa określającej oddziaływanie trwałych względnie indukowanych momentów multipolowych izolowanych cząsteczek. Dla niewielkich odległości międzycząsteczkowych przybliżenie polaryzacyjne jednakże zawodzi wskutek występowania efektu międzycząsteczkowej wymiany elektronów wynikającej z nierozróżnialności elektronów w oddziałujących cząsteczkach, zaś rozwinięcie multipolowe staje się rozbieżne [2,8]. Ponadto wspomniana metoda wymaga między innymi znajomości trwałych momentów multipolowych i anizotropii polaryzowalności izolowanych molekuł, co dodatkowo ogranicza możliwości stosowania modelu klasycznego. Obliczenia tego typu dawały zadowalające rezultaty jedynie dla oddziaływań dalekiego zasięgu, tzn. dla $R \gg 5\text{Å}$, podczas gdy z punktu widzenia zastosowań w biologii molekularnej najważniejsze mogą być oddziaływania średniego zasięgu tzn. w okolicach odległości równowagowych słabych kompleksów molekularnych zawartych w przedziale $1.5\text{Å} < R < 5\text{Å}$, przy których

zaczynają dominować oddziaływania wymienne odpowiedzialne za odpychania bliskiego zasięgu. Wśród stosowanych współcześnie metod teoretycznego badania oddziaływań średniego zasięgu w dużych układach molekularnych można wyodrębnić dwie zasadnicze grupy.

Do pierwszej zaliczyć można metody wariacyjne oparte na formalizmie pola samouzgodnionego Hartree-Focka w przybliżeniu Roothaana-Halla [13-14], w których energia oddziaływania ΔE określona jest różnicą energii supercząsteczki AB i energii izolowanych cząsteczek A i B

$$\Delta E = E^{AB} - (E^A + E^B) \quad (1)$$

Zaletą metody, obok prostoty modelu jest możliwość badania struktury molekularnej oddziałujących składników w kompleksie np. określenie stopnia przeniesienia ładunku, badanie zmian w rozkładzie gęstości elektronowej, względnie zmian geometrii składników. Optymalizacja geometrii wymaga jednakże znacznego nakładu obliczeń, przy czym zgodność wyników we wszystkich przypadkach nie jest zadowalająca w porównaniu z eksperymentem [15]. Niewątpliwą zaletą modeli wariacyjnych jest możliwość badania przy ich pomocy bardzo silnych oddziaływań, w tym również prowadzących do powstawania kowalencyjnych wiązań chemicznych. Niestety, metody wariacyjne obarczone są szeregiem wad. Mianowicie, w miarę zwiększania rozmiarów układu oraz odległości międzycząsteczkowych następuje szybka utrata dokładności, związana z koniecznością odejmowania od siebie mało różniących się między sobą dużych liczb określających odpowiednie energie po prawej stronie równania (1).

Np. dla dimeru wody o równowagowej geometrii ΔE stanowi zaledwie 0,005% wartości sumy $E^A + E^B$. Ogranicza to możliwość stosowania tego modelu do badania oddziaływań dalekiego zasięgu. Jednocześnie wspomniane metody nie stwarzają możliwości równie przejrzystego i naturalnego /jak w metodach perturbacyjnych/ wniknięcia w naturę oddziaływań międzycząsteczkowych oraz dokonania podziału energii oddziaływań na składowe o określonym znaczeniu fizycznym, co pozwoliłoby na wyodrębnienie najistotniejszych wyrazów oraz dałoby możliwość uproszczenia modelu, który dzięki temu mógłby być stosowany do dużych układów molekularnych. Podejmowane ostatnio próby [16-20] formalnego podziału energii oddziaływań uzyskanej metodami SCF na składowe, nie prowadzą do uzyskania prostych modeli oddziaływań międzycząsteczkowych, ponieważ nie pozwalają na oddzielne wyznaczenie poszczególnych składowych. Główną wadą metod wariacyjnych są trudności związane z obliczaniem oddziaływań dyspersyjnych, wynikające z nieuwzględnienia w metodzie Hartree-Focka efektów międzyelektronowej korelacji. Stąd też metoda ta stosunkowo źle opisuje oddziaływania w układach niepolarnych, w których dominującym efektem stabilizującym, szczególnie dla dużych odległości międzycząsteczkowych, są oddziaływania dyspersyjne. Obliczenia wykonane dla takich układów standardowymi metodami LCAO MO SCF bez dodatkowego uwzględnienia oddziaływań dyspersyjnych oraz błędu superpozycji bazy [21,22] mogą prowadzić nawet do jakościowo niepoprawnych wyników [11,23-24]. Próby częściowego nawet oszacowania efektów korelacyjnych drogą uwzględnienia superpozycji konfiguracji, względnie drogą stosowania wielokonfiguracyjnej metody Hartree-Focka związane są ze znacznym wzrostem kosztów obliczeń, tak, że ograniczone były dotąd

do stosunkowo niewielkich układów molekularnych [25] .

Istnieje również możliwość dodawania do wartości uzyskiwanych metodą Hartree-Focka energii oddziaływań dyspersyjnych uzyskanej w rachunku zaburzeń [23,26-28] . Dla układów z wiązaniem wodorowym najlepsze wyniki w tym zakresie uzyskano ostatnio, stosując metodę wariacyjno-perturbacyjną [29-30] . Obliczona w ten sposób krzywa energii potencjalnej dla dimeru wody pozwoliła na uzyskanie prawidłowego opisu oddziaływań dalekiego zasięgu, o czym może świadczyć niezła zgodność wyznaczonej teoretycznie stałej van der Waalsa C_6 z opublikowanymi ostatnio empirycznymi oszacowaniami tej wielkości [31] . Ponadto, otrzymana krzywa energii potencjalnej pozwoliła na znacznie lepsze niż dotąd [32] zreprodukowanie własności ciekłej wody [33] . W okolicy minimum krzywej energii potencjalnej otrzymano prawie zupełną zgodność energii oddziaływań wyznaczonej metodą LCAO MO SCF z sumą energii oddziaływań elektrostatycznych, wymiennych oraz indukcyjnych /z uwzględnieniem konfiguracji jonowych/ otrzymanych w rachunku zaburzeń II rzędu, co może świadczyć o równoważności obydwu metod w omawianym zakresie oddziaływań. Należy jednak podkreślić, że wyniki jakościowo względnie ilościowo zgodne z danymi doświadczalnymi były dotąd wyłącznie uzyskiwane przy zastosowaniu w metodach typu ab initio szerokich baz funkcyjnych. W praktyce oznacza to ograniczenie wielkości badanych tą drogą układów do najprostszych, niewiele większych od rozważanego poprzednio dimeru wody.

Spośród przybliżonych półempirycznych metod SCF za stosunkowo najlepiej opisującą oddziaływania międzycząsteczkowe uważana jest [34,35] metoda CNDO/2 [36-40] . Jednakże dla większości badanych

układów przewiduje ona zbyt krótkie odległości równowagowe R^{eq} oraz zbyt duże energie oddziaływań ΔE [34-35]. Nie jest to jednakże regułą, ponieważ dla układów jonowych uzyskuje się z kolei zbyt duże odległości równowagowe [11,41-43]. Znane są też przypadki uzyskania metodą CNDO/2 informacji sprzecznych z dokładniejszymi obliczeniami dla kompleksów molekularnych typu $\pi-\pi$ [44]. Ze względu na półempiryczny charakter metody trudno ustalić jakie czynniki mogą być odpowiedzialne za opisane wyżej wady metody CNDO/2. Niepokojącym wydaje się ponadto fakt, że mniej przybliżona metoda NDDO opisuje bardzo źle oddziaływania międzycząsteczkowe [45]. Możliwe jest, że opisane powyżej nieprawidłowości są przynajmniej częściowo wynikiem stosowania w omawianych metodach minimalnych baz funkcyjnych, znacznie różniących się od odpowiednich baz Hartree-Focka. W takim przypadku należy spodziewać się szczególnie dużego błędu superpozycji bazy [11,21,46]. Uwzględnienie tego efektu, wymagające przeprowadzenia obliczeń energii monomerów A oraz B w bazie supercząsteczki AB nie jest możliwe, ze względu na przyjętą w znanych metodach półempirycznych parametryzację uniemożliwiającą dokonanie podziału elementów macierzowych rdzenia molekularnego na część kinetyczną i potencjalną. Oszacowanie efektu superpozycji bazy dla minimalnych baz walencyjnych wydaje się jednak możliwe w ramach przybliżonej nieempirycznej metody [47], w której odpowiednie całki kinetyczne i potencjalne są wyliczane teoretycznie. Należy zaznaczyć, że możliwe jest opracowanie parametryzacji [48] pozwalającej na uzyskiwanie krzywych potencjalnych poprawniejszych od otrzymywanych w metodzie CNDO/2. Jednakże we wszystkich metodach stosujących jakiegokolwiek parametry empiryczne niemożliwe jest dokonanie oceny "a priori" względnie "a posteriori" dokładności uzyski-

wanych wyników oraz zakresu stosowalności metody.

Drugą grupę metod teoretycznego badania oddziaływań międzycząsteczkowych, pod wieloma względami bardzo atrakcyjną, stanowią obliczenia oparte na rachunku zaburzeń uwzględniającym efekty wymienne. Rozwiązanie problemu wymiany związane jest jednak z dużymi trudnościami natury matematycznej. Mianowicie operator Hamiltona dla układu niezaburzonego $\hat{H}^{(0)}$ nie komutuje z operatorem antysymetryzacji $\hat{\mathcal{A}}$ odpowiadającym wymianie elektronów pomiędzy oddziałującymi cząsteczkami A i B tzn. :

$$[\hat{H}^{(0)}, \hat{\mathcal{A}}] \neq 0 \quad (2)$$

Stąd też funkcje własne układu niezaburzonego $\phi_0^{(0)}$ nie są funkcjami własnymi hamiltonianu \hat{H} , opisującego oddziałujących cząsteczek A i B, pomiędzy którymi występuje zjawisko międzycząsteczkowej wymiany elektronów i spełniającego relację :

$$[\hat{H}, \hat{\mathcal{A}}] = 0 \quad (3)$$

W ramach rachunku zaburzeń rozwiązanie równania Schrödingera

$$(\hat{H} - E)\Psi = 0 \quad (4)$$

opisującego supercząsteczkę AB możliwe jest między innymi dla następującej postaci próbnej funkcji falowej Ψ [6,49]

$$\Psi = \hat{\mathcal{A}} \phi^{(0)} + \eta \quad (5)$$

Zastosowanie w rozwinięciu (5) wyłącznie funkcji własnych układu niezaburzonego $\phi^{(0)}$ może prowadzić do rozwiązań równania (4) pozbawionych sensu fizycznego [50]. Natomiast antysymetryzowane funkcje $\hat{\mathcal{A}} \phi^{(0)}$ spełniają

zakaz Pauliego, lecz z kolei nie są już funkcjami własnymi operatora $\hat{H}^{(0)}$. Dopiero uwzględnienie w rozwinięciu (5) odpowiedniej poprawki $\eta = \Psi - \hat{\mathcal{L}}\phi^{(0)}$ pozwala na uzyskanie funkcji falowej Ψ o właściwej symetrii jako, że grupa symetrii hamiltonianu układu niezaburzonego G_0 jest podgrupą grupy symetrii G układu oddziałującego AB. Metody konsekwentnie uwzględniające symetrię funkcji Ψ określane są dlatego niekiedy jako rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii.

W okresie ostatnich 10 lat zaproponowano szereg równoważnych z matematycznego punktu widzenia [51-57] metod pozwalających na uwzględnienie efektów wymiennych w rachunku zaburzeń różniących się jednak zbieżnością rozwinięć perturbacyjnych oraz wrażliwością wyników na rodzaj stosowanej bazy funkcyjnej. Wykonane ostatnio prace [58-60] zmierzające do uogólnienia i praktycznego sprawdzenia znanych schematów obliczeń stworzyły podstawy do dokonania wyboru metody nadającej się do przybliżonego określania energii oddziaływań dla dużych układów molekularnych. Stosunkowo najlepsze rezultaty uzyskiwano [59-60] stosując metodę Murrella-Shawa [49] względnie równoważną metodę Mushera-Amosa [61] już w II rzędzie rachunku zaburzeń. W takim przypadku wspomniane metody sprowadzają się zasadniczo do schematu Murrella, Randica i Williamsa [62]. Za wyborem schematu tej metody./z pewnymi jednak modyfikacjami/przemawiają następujące względy. Możliwe jest bezpośrednio uzyskanie najważniejszych składowych energii oddziaływań średniego zasięgu, łącznie z oddziaływaniami wymiennymi w ramach jednego modelu. Dotąd przy ocenie energii oddziaływań wymiennych, o ile je w ogóle uwzględniano dla większych układów molekularnych, posługiwano się zwykle półempirycznymi zależnościami [63] względnie prostymi empirycznymi atomowymi funkcjami potencjalnymi [2,5,7,9], nie reprezentującymi jed-

nak ścisłego modelu fizycznego i ograniczonymi do wąskich klas układów molekularnych oraz reprodukowanych wielkości fizycznych. Dysponując możliwością dokonania podziału energii oddziaływania na addytywne wyrazy o określonym znaczeniu fizycznym, możliwe jest dalsze upraszczanie modelu drogą wyodrębnienia najbardziej istotnych składowych. Opisane dotąd pozytywne oraz negatywne wyniki [64-73] wskazują jednakże na potrzebę dokładnego przeanalizowania niektórych przybliżeń stosowanych w obliczeniach oddziaływań molekularnych.

3. RACHUNEK ZABURZEŃ II RZĘDU Z UWZGLĘDNIENIEM EFEKTÓW WYMIANY

Celem wyznaczenia energii oddziaływań dla układu oddziałujących cząsteczek A oraz B należy rozwiązać w sposób przybliżony równanie Schrödingera (4) opisujące supercząsteczkę AB wychodząc ze znanych /zwykle również przybliżonych/ rozwiązań analogicznych równań dla izolowanych cząsteczek A i B :

$$\left(\hat{H}^A - E_m^A\right) \phi_m^A = 0 \qquad \left(\hat{H}^B - E_n^B\right) \phi_n^B = 0 \qquad (6)$$

gdzie indeksy m oraz n oznaczają odpowiednie stany elektronowe, tzn., m, n = 0 oznaczają stan podstawowy, natomiast m, n ≠ 0, określają stany lokalnie wzbudzone. Wyrażając ogólnie funkcję falową $\phi_j^{(0)}$ dla nieoddziałujących cząsteczek A i B w postaci iloczynu odpowiednich funkcji falowych ϕ_m^A oraz ϕ_n^B :

$$\phi_j^{(0)} = \phi_m^A \cdot \phi_n^B \qquad (7)$$

możemy zapisać operator $\hat{H}^{(0)}$ oraz energię całkowitą $E^{(0)}$ układu niezaburzonego w postaci odpowiednich sum operatorów Hamiltona \hat{H}^A i \hat{H}^B względnie energii E_m^A i E_n^B dla izolowanych cząsteczek A i B. Stąd :

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_j^{(0)}\right) \phi_j^{(0)} = 0 \qquad (8)$$

Stosując rachunek zaburzeń możemy przedstawić operator Hamiltona dla supercząsteczki AB w postaci :

$$\hat{H} = \hat{H}^A + \hat{H}^B + \hat{V} \quad (9)$$

gdzie \hat{V} jest operatorem opisującym oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy elektronami r, s oraz jądrami atomów a, b należącymi odpowiednio do cząsteczek A względnie B :

$$\hat{V} = \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} \frac{e^2}{R_{rs}} + \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} - \sum_{r \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_b e^2}{R_{rb}} - \sum_{a \in A} \sum_{s \in B} \frac{Z_a e^2}{R_{as}} \quad (10)$$

Z_a, Z_b oznaczają odpowiednie ładunki jąder /względnie rdzeni atomowych/ natomiast $R_{rs}, R_{ab}, R_{rb}, R_{as}$ odpowiednie odległości. Pozostałe oddziaływania w rozważanych układach typu spin-spin, spin-orbita, efekty relatywistyczne i ewentualnie grawitacyjne można zaniedbać jeśli nie żądamy dokładności większej niż 0,1 kcal/mol [74] .

Zaniedbane zostaną również efekty związane z nieuwzględnieniem wewnątrzcząsteczkowej korelacji ruchu elektronów, które mogą niekiedy kompensować efekty związane z międzycząsteczkową korelacją [75] .

Mogą one wносить istotny wkład do całkowitej energii oddziaływań [29, 76] lecz uwzględnienie tych efektów wymagałoby znacznych nakładów obliczeń i dla metod przybliżonych nie wydaje się celowe.

Energję oddziałującego układu /oznaczaną odąd jako E / oraz odpowiednią funkcję falową można wyrazić w postaci szeregu kolejnych poprawek k -tego rzędu :

$$E = \sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)} \quad \Psi = \sum_{k=0}^{\infty} \Psi^{(k)} \quad (11)$$

Dla cząsteczek A i B oddziałujących w stanie podstawowym mamy :

$$E^{(0)} = E_0^{(0)} = E_0^A + E_0^B \quad (12)$$

stąd otrzymujemy następnie :

$$\Delta E = \sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)} - E^{(0)} = \sum_{k=1}^{\infty} E^{(k)} \quad (13)$$

Istotnym elementem modelu jest przyjęcie postaci próbnej funkcji falowej Ψ zgodnie z równaniem (5) . Jako zerowe przybliżenie Ψ stosowana jest funkcja :

$$\Psi^{(0)} = \hat{\mathcal{A}} \phi_0^{(0)} \quad (14)$$

Poprawka η rozwijana jest natomiast w bazie lokalnie wzbudzonych konfiguracji $\{\phi_j^{(0)}\}$

$$\eta = \sum_{k=1}^{\infty} \Psi^{(k)} = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j \neq 0}^{\infty} a_j^{(k)} \phi_j^{(0)} \quad (15)$$

Stosowanie antysymetryzowanych funkcji $\hat{\mathcal{A}} \phi_j^{(0)}$ w rozwinięciu (15) nie jest konieczne o ile w poprawkach II i wyższych rzędów nie będą uwzględnione oddziaływania wymienne względnie polaryzacyjno-wymienne. Pominięcie wspomnianych efektów ze względu na ich znikomy udział w całkowitej energii oddziaływań [77-79] wydaje się uzasadnione.

Operator antysymetryzujący funkcję falową $\phi_0^{(0)}$ względem dowolnej wymiany elektronów pomiędzy cząsteczkami A i B znajdującymi się w stanach singletowych można zapisać następująco :

$$\hat{\mathcal{A}} = \sqrt{\frac{N_A! \cdot N_B!}{(N_A + N_B)!}} \sum_{i=0}^{\min\{N_A, N_B\}} (-1)^i \hat{P}_{AB}^i \quad (16)$$

gdzie N_A i N_B oznaczają liczby elektronów w izolowanych cząsteczkach A i B, zaś \hat{P}_{AB}^i jest operatorem zamiany współrzędnych dla "i" par elektronów znajdujących się w różnych cząsteczkach ($\hat{P}_{AB}^0 \equiv 1$). Kolejne poprawki $E^{(k)}$ można wyznaczyć mnożąc równanie (4) lewostronnie przez $\phi_0^{(0)*}$ i następnie całkując po całej przestrzeni konfiguracyjnej :

$$\langle \phi_0^{(0)} | \hat{H} - E | \hat{\mathcal{A}} \phi_0^{(0)} + \eta \rangle = 0 \quad (17)$$

Korzystając z faktu, że operatory $\hat{\mathcal{A}}$ i \hat{H} komutują (3) otrzymujemy :

$$\langle \phi_0^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} (\hat{H} - E) | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_0^{(0)} | \hat{H} - E | \eta \rangle = 0 \quad (18)$$

Ponieważ :

$$\hat{H} - E = \hat{H}^{(0)} + \hat{V} - E^{(0)} - \Delta E \quad (19)$$

z teorematu Brillouina ($\langle \phi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi_j^{(0)} \rangle = 0$ dla $j \neq 0$) oraz równania (8) wynika zależność :

$$\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} (\hat{V} - \Delta E) | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle + \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{V} | \eta \rangle = 0 \quad (20)$$

Po przekształceniu otrzymujemy następnie wyrażenie na ΔE :

$$\Delta E = \frac{\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} \hat{V} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle}{\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle} + \frac{\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{V} | \eta \rangle}{\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle} \quad (21)$$

w którym pierwszy wyraz jest poprawką I rzędu :

$$E^{(1)} = \frac{\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} \hat{V} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle}{\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle} \quad (22)$$

Korzystając z rozwinięcia (15) mamy :

$$\Delta E = E^{(1)} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(k)} \rangle}{\langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle} \quad (23)$$

Dla określenia poprawki II rzędu $E^{(2)}$ wymagana jest znajomość poprawki do funkcji falowej I rzędu $\psi^{(1)}$. Celem jej wyznaczenia należy pomnożyć równanie (4) przez $\phi_j^{(0)*}$ a następnie wynik scałkować po całej przestrzeni konfiguracyjnej :

$$\langle \phi_j^{(0)} | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0 \quad (24)$$

Analogicznie do przekształceń (18-20) otrzymujemy :

$$\langle \phi_j^{(0)} | \hat{\mathcal{A}}(\hat{v} - \Delta E) | \phi_0^{(0)} \rangle + a_j \langle \phi_j^{(0)} | \hat{H} - E | \phi_0^{(0)} \rangle + \sum_{i \neq 0, j}^{\infty} a_i \langle \phi_j^{(0)} | \hat{v} | \phi_i^{(0)} \rangle = 0 \quad (25)$$

Współczynniki rozwinięcia a_j poprawki η do funkcji falowej Ψ mogą być wyznaczone z zależności :

$$a_j = - \frac{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{\mathcal{A}}(\hat{v} - E) | \phi_0^{(0)} \rangle}{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{H} - E | \phi_j^{(0)} \rangle} - \sum_{i \neq 0, j}^{\infty} a_i \frac{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{v} | \phi_i^{(0)} \rangle}{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{H} - E | \phi_j^{(0)} \rangle} \quad (26)$$

Powyższe równanie zawiera jednak po obydwu stronach współczynniki rozwinięcia (15) . Mogą one być wyznaczone iteracyjnie z zależności (26), o ile w pierwszym przybliżeniu pominiemy drugi wyraz równania (26) :

$$a_j^{(1)} = - \frac{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{\mathcal{A}}(\hat{v} - E) | \phi_0^{(0)} \rangle}{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{H} - E | \phi_j^{(0)} \rangle} \quad (27)$$

W dalszych przybliżeniach można posłużyć się rekurencyjną zależnością :

$$a_j^{(k)} = - \sum_{i \neq 0, j}^{\infty} a_i^{(k-1)} \frac{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{v} | \phi_i^{(0)} \rangle}{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{H} - E | \phi_j^{(0)} \rangle} \quad (28)$$

O ile spełniona jest nierówność :

$$\langle \phi_j^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)} \rangle \ll \langle \phi_j^{(0)} | \hat{H}^{(0)} - E | \phi_j^{(0)} \rangle \quad (29)$$

szereg (23) jest szybko zbieżny. Wykorzystując otrzymane zależności otrzymujemy poprawkę energii II rzędu.

$$E^{(2)} = - \sum_{i \neq 0}^{\infty} \frac{\langle \phi_0^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)} \rangle \langle \phi_i^{(0)} | \hat{Q}(\hat{V} - E^{(1)}) | \phi_0^{(0)} \rangle}{\langle \phi_0^{(0)} | \hat{Q} | \phi_0^{(0)} \rangle \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H} - E | \phi_i^{(0)} \rangle} \quad (30)$$

Ponieważ jednak w II rzędzie rachunku zaburzeń nie będą uwzględniane oddziaływania polaryzacyjno-wymienne poprawka $E^{(2)}$ dla takiego przypadku przyjmuje prostszą postać :

$$E^{(2)} = - \sum_{i \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)} \rangle|^2}{\langle \phi_i^{(0)} | \hat{H} - E | \phi_i^{(0)} \rangle} \quad (31)$$

gdzie i, i' oraz j, j' oznaczają indeksy odpowiednich zajętych orbitali molekularnych /oznaczanych dalej jako $\phi_i^A, \phi_{i'}$ względnie $\phi_j^B, \phi_{j'}$.

Uwzględniane w obliczeniach składowych energii $E^{(2)}$ konfiguracje pojedynczo wzbudzone dla stanów singletowych ${}^1\phi_m^A$ oraz ${}^1\phi_n^B$ mogą być przedstawione w postaci unormowanej kombinacji wyznaczników :

$${}^1\phi_m^A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| k(1) \bar{i}(2) \dots \bar{i}'(N_A) \right| + \left| i(1) \bar{k}(2) \dots \bar{i}'(N_A) \right| \right) \quad (35)$$

względnie

$${}^1\phi_n^B = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 1(1') \bar{j}(2') \dots \bar{j}'(N'_B) \right| + \left| j(1') \bar{1}(2') \dots \bar{j}'(N'_B) \right| \right) \quad (36)$$

gdzie k oraz l oznaczają odpowiednie indeksy obsadzonych w wyniku lokalnego wzbudzenia orbitali molekularnych cząsteczek A oraz B. Ponieważ w stanie podstawowym orbitale te nie są obsadzone, w dalszych rozważaniach oznaczone będą jako vac. Celem odróżnienia w zapisie elektronów pochodzących z cząsteczki B oznaczono je dalej jako $1', 2', \dots, N'_B$.

4.1. Oddziaływania elektrostatyczne

Uzyskane wyrażenie (22) na poprawkę $E^{(1)}$ można przedstawić w postaci rozwinięcia :

$$E^{(1)} = \frac{\langle \phi_0^{(0)} | \hat{V} | \phi_0^{(0)} \rangle - \langle \phi_0^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 \hat{V} | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_0^{(0)} | \hat{P}_{AB}^2 \hat{V} | \phi_0^{(0)} \rangle - \dots}{1 - \langle \phi_0^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_0^{(0)} | \hat{P}_{AB}^2 | \phi_0^{(0)} \rangle - \dots} \quad (37)$$

Wyrażenie w mianowniku (37) wynika z rozwinięcia wyrażenia :

$$\sqrt{\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}} \langle \phi_0^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} | \phi_0^{(0)} \rangle \quad (38)$$

które można przedstawić w postaci szeregu wyrażeń zawierających kolejne parzyste potęgi międzycząsteczkowych całek nakładania $\langle \psi_i^A(1) | \psi_j^B(1) \rangle \equiv \langle i | j \rangle$. I tak np. dla układów zamkniętopowłokowych, drugi wyraz w (38) wyraża się równaniem :

$$\langle \phi_0^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 | \phi_0^{(0)} \rangle = 2 \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{j \in B}^{occ} \langle 1 | j \rangle \quad (39)$$

Celem zilustrowania zbieżności rozważanego szeregu przedstawiono w tabeli 1 wartości dwóch kolejnych elementów rozwinięcia (38) obliczone dla różnych długości liniowego wiązania wodorowego w dimerze wody. Rozwinięcie (38) w okolicy odległości równowagowych rozważanego dimeru ($2,76 \text{ \AA} \leq R_{O-H...O}^{eq} \leq 2,98 \text{ \AA}$ [133]) jest więc stosunkowo szybko zbieżne.

Podobny podział wyrażenia występującego w liczniku wzoru (37) względem kolejnych potęg całek nakładania nie jest możliwy, ponieważ np. wyraz $\langle \phi_0^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 \hat{V} | \phi_0^{(0)} \rangle$ zawiera człony zależne zarówno od zerowej, pierwszej jak i drugiej potęgi międzycząsteczkowych całek nakładania.

Tabela 1

Wartości dwóch kolejnych elementów rozwinięcia
wyrażenia (38) dla różnych długości wiązania
wodorowego w dimerze wody

$R_{O-H...O} [\text{Å}]$	$\langle \phi_o^{(0)} \hat{P}_{AB}^1 \phi_o^{(0)} \rangle$	$\langle \phi_o^{(0)} \hat{P}_{AB}^2 \phi_o^{(0)} \rangle$	$\frac{\langle \phi_o^{(0)} \hat{P}_{AB}^2 \phi_o^{(0)} \rangle}{\langle \phi_o^{(0)} \hat{P}_{AB}^1 \phi_o^{(0)} \rangle} \quad 100 \%$
1,8	1,093	0,522	47,5
2,1	0,515	0,114	22,1
2,4	0,221	0,021	10,5
2,7	0,089	0,0034	3,8
3,0	0,034	0,0005	1,4

Stosowany powszechnie dotąd podział wyrażenia (37) względem potęg międzycząsteczkowych całek nakładania i oddziaływania jest więc niejednoznaczny [49, 62]. Jest to źródłem pewnej dowolności w podziale wyrażenia (37) na składowe opisujące oddziaływania elektrostatyczne i wymienne, np. w opublikowanej ostatnio pracy przeglądowej [11] przedstawiono dwa warianty takiego podziału. Schuster et al. [11] przypisują obydwu wariantom równoważność, powołując się przy tym na brak fizycznego kryterium pozwalającego na jednoznaczne przedstawienie wspomnianych wyrażeń. Polemizując z poglądami wyrażonymi we wspomnianej pracy, wydaje się, że dokonanie jednoznacznego podziału wyrażenia (37) jest możliwe w oparciu o posiadające

sens fizyczny pojęcie liczby uwzględnianych par elektronów wymienianych pomiędzy oddziałującymi cząsteczkami. Przekształcając równanie (37) można wyodrębnić zeń wyrażenie nie zawierające operatorów międzycząsteczkowej wymiany, analogiczne do wyrażenia uzyskiwanego w ramach przybliżenia polaryzacyjnego :

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} = & \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle + \\
 & - \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 (\hat{V} - \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle) | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle + \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{P}_{AB}^2 (\hat{V} - \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle) | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle - \dots \\
 + & \frac{1 - \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle + \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{P}_{AB}^2 | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle - \dots}{(40)}
 \end{aligned}$$

Pierwszy wyraz w (40) odpowiada klasycznym oddziaływaniom elektrostatycznym /kulombowskim/ E^{EL} pomiędzy trwałymi ładunkami elektrycznymi zlokalizowanymi w obrębie izolowanych cząsteczek A i B :

$$E^{EL} = \langle \phi_{\circ}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\circ}^{(0)} \rangle \quad (41)$$

Rozważania dotyczące drugiej części wyrażenia (40) kontynuowane będą w następnym rozdziale. Zapisując wyrażenie (41) przy pomocy oznaczeń (35) i (36) otrzymujemy :

$$\begin{aligned}
 E^{EL} = & \left\langle i(1) \bar{i}(2) \dots \bar{i}(N_A) \middle| \cdot \middle| j(1') \bar{j}(2') \dots \bar{j}(N_B) \middle| \hat{V} \middle| i(1) \bar{i}(2) \dots \bar{i}(N_A) \middle| \cdot \right. \\
 & \left. \cdot \middle| j(1') \bar{j}(2') \dots \bar{j}(N_B) \middle| \right\rangle \quad (42)
 \end{aligned}$$

Spośród $(N_A!)^2 (N_B!)^2$ możliwych permutacji współrzędnych elektronów w obrębie izolowanych cząsteczek A i B, wobec ortonormalności odpowiednich spinorbitali molekularnych niezerowe udziały w wyrażeniu (42) mogą pochodzić jedynie z $N_A! \cdot N_B!$ iloczynów spinorbitali charakteryzujących się identyczną numeracją elektronów w wyrażeniach po lewej i po prawej stronie operatora /o ile operator ten nie uwzględnia dodatkowej permutacji elektronów/. Po uwzględnieniu czterech czynników normujących, zgodnie z przyjętą postacią funkcji wyznacznikowej (32), możliwe jest przeprowadzenie dalszych rozważań dla iloczynów odpowiednich spinorbitali molekularnych w miejsce wyznaczników Slatera :

$$E^{EL} = \langle \bar{i}(1)\bar{i}(2)\dots\bar{i}(N_A)j(1')j(2')\dots j(N'_B) | \hat{V} | \bar{i}(1)\bar{i}(2)\dots\bar{i}(N_A)j(1')j(2')\dots j(N'_B) \rangle \quad (43)$$

W przypadku uwzględnienia kolejnych wyrazów operatora zaburzenia \hat{V} dla oddziaływań elektron-elektron otrzymujemy wyrażenie :

$$4 \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{j \in B}^{occ} \langle i(1)j(1') | \frac{e^2}{R_{11'}} | i(1)j(1') \rangle \quad (44)$$

wynikające z zastąpienia sumowania wszystkich par elektronów należących do cząsteczek A i B odpowiednimi sumami obsadzonych orbitali molekularnych. Postępując analogicznie z pozostałymi elementami operatora \hat{V} otrzymujemy wyrażenia na energię oddziaływań elektrostatycznych :

$$\begin{aligned}
 E^{EL} = & 4 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle 1(1)^2 \left| \frac{e^2}{R_{11'}} \right| j(1')^2 \rangle + 2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{b \in B}^{\text{occ}} \langle 1(1) \left| \frac{-Z_b e^2}{R_{1b}} \right| 1(1) \rangle \\
 & + 2 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{a \in A} \langle j(1') \left| \frac{-Z_a e^2}{R_{1'a}} \right| j(1') \rangle + \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \quad (45)
 \end{aligned}$$

Oddziaływania elektrostatyczne E^{EL} dla układów zamkniętopowłokowych mogą być zarówno stabilizujące jak i odpychające. Ponieważ stanowią one dla układów polarnych najbardziej specyficzną i znaczącą składową całkowitej energii oddziaływań mogą niekiedy stanowić podstawę prostych modeli badania oddziaływań międzycząsteczkowych dla dużych układów molekularnych [80-82].

4.2. Oddziaływania wymienne

Pozostałe wyrazy w zależności (37), wynikają z uwzględnienia kolejnych międzycząsteczkowych efektów wymiany elektronów. Stąd też można je określić jako oddziaływania wymienne. Wyodrębniając z drugiej części wyrażenia (40) wyrazy związane z efektem międzycząsteczkowej wymiany jednej pary elektronów otrzymujemy równanie:

$$E^{EX} = - \frac{\langle \phi_o^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 (\hat{V} - E^{EL}) | \phi_o^{(0)} \rangle}{1 - \langle \phi_o^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 | \phi_o^{(0)} \rangle} \quad (46)$$

różniące się od uprzednio stosowanych wyrażen na energię oddziaływań wymiennych [62,64-73] obecnością członu $\langle \phi_o^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 | \phi_o^{(0)} \rangle$ w mianowniku (46).

Ze względu na szybką zbieżność rozwinięcia (38) dla słabych oddziaływań różnica ta ma raczej znaczenie formalne, natomiast dla oddziaływań silniejszych wyrażenie (46) pozwala na uzyskiwanie bardziej stromych krzywych potencjalnych. Ponadto, wyrazy w liczniku wyrażenia (40), odpowiadające kolejno uwzględnianym wymianom elektronów, uzyskują jednolitą zależność względem parzystych potęg międzycząsteczkowych całek nakładania w przeciwieństwie do wyrazów występujących w liczniku wyrażenia (37).

Wyznaczając wartość licznika w wyrażeniu (46) należy określić wartość całki $\langle \phi_0^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 \hat{V} | \phi_0^{(0)} \rangle$, natomiast pozostałe wielkości są dane wyrażeniami (39) i (45). Celem wyznaczenia wartości całki

$\langle \phi_0^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 \hat{V} | \phi_0^{(0)} \rangle$ należy uwzględnić następujące składowe :

a/ składowa wynikająca z działania operatora wymiany \hat{P}_{AB}^1 na te same elektrony, na które działa dwuelektronowa część operatora \hat{V} .

Spinorbitale molekularne obsadzone elektronami nie występującymi w operatorze oddziaływania \hat{V} i operatorze wymiany \hat{P}_{AB}^1 nie zostały uwzględnione w stosowanym tu zapisie.

Postępując analogicznie jak poprzednio w przekształceniach (42 i 44) oraz uwzględniając dodatkowo międzycząsteczkową wymianę elektronów o numerach i oraz i' otrzymujemy :

$$\begin{aligned} & \langle | i(1) \dots | \cdot | j(1') \dots | \hat{P}_{11'}^1 \frac{e^2}{R_{11'}} | i(1) \dots | \cdot | j(1') \dots | \rangle = \\ & = \langle i(1) \dots j(1') | \frac{e^2}{R_{11'}} | i(1') \dots j(1) \rangle = \\ & = 2 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i(1) j(1) | \frac{e^2}{R_{11'}} | i(1') j(1') \rangle \end{aligned} \quad (47)$$

W Składowa wynikająca z działania operatora wymiany \hat{P}_{AB}^1 na jeden z elektronów występujących w dwuelektronowej części operatora \hat{V} :

$$\langle 1(1) \dots 1'(3) | \cdot | j(1') \dots | \hat{P}_{31}^1 \frac{e^2}{R_{11'}} | 1(1) \dots 1'(3) | \cdot | j(1') \dots \rangle$$

$$+ \langle 1(1) \dots | \cdot | j(1) \dots j(3') | \hat{P}_{13}^1 \frac{e^2}{R_{11'}} | 1(1) \dots | \cdot | j(1') \dots j(3') | \rangle$$

$$= \langle 1(1) \dots 1'(3) \dots j(1') | \frac{e^2}{R_{11'}} | 1(1) \dots 1'(1') \dots j(3) \rangle$$

$$+ \langle 1(1) \dots j(1') \dots j'(3') | \frac{e^2}{R_{11'}} | 1(3') \dots j(1') \dots j'(1) \rangle$$

$$= 4 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \langle 1(1) | \frac{e^2}{R_{11'}} | i'(1') j(1') \rangle \langle i'(3) | j(3) \rangle$$

$$- 2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle 1(1) | \frac{e^2}{R_{11'}} | i(1') j(1') \rangle \langle 1(3) | j(3) \rangle$$

$$+ 4 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{i' \in B}^{\text{occ}} \sum_{j' \in B}^{\text{occ}} \langle 1(1) j'(1) | \frac{e^2}{R_{11'}} | j(1')^2 \rangle \langle 1(3') | j'(3') \rangle$$

$$- 2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle i(1) j(1) | \frac{e^2}{R_{11'}} | j(1)^2 \rangle \langle i(3') | j(3') \rangle \quad (48)$$

c/ Składowa wynikająca z działania operatora wymiany \hat{P}_{AB}^1 na elektrony nie występujące w dwuelektronowej części operatora \hat{V}

$$\begin{aligned} & \langle |i(1) \dots i'(3)| \cdot |j(1') \dots j'(3')| \hat{P}_{33'} \frac{e^2}{R_{11'}} |i(1) \dots i'(3)| \cdot |j(1') \dots j'(3')| \rangle = \\ & = \langle i(1) \dots i'(3) \dots j(1') \dots j(3') | \frac{e^2}{R_{11'}} | i(1) \dots i'(3) \dots j(1') \dots j(3') \rangle = \\ & = 8 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \sum_{j' \in B}^{\text{occ}} \langle i(1)^2 | \frac{e^2}{R_{11'}} | j(1')^2 \rangle \langle i'(3) | j'(3) \rangle \langle i'(3') | j'(3') \rangle = \\ & - 4 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \langle i(1)^2 | \frac{e^2}{R_{11'}} | j(1')^2 \rangle \langle i'(3) | j(3) \rangle \langle i'(3') | j(3') \rangle \\ & - 4 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{j' \in B}^{\text{occ}} \langle i(1)^2 | \frac{e^2}{R_{11'}} | j(1')^2 \rangle \langle i(3) | j'(3) \rangle \langle i(3') | j'(3') \rangle \\ & + 2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle i(1)^2 | \frac{e^2}{R_{11'}} | j(1')^2 \rangle \langle i(3) | j(3) \rangle \langle i(3') | j(3') \rangle \quad (49) \end{aligned}$$

d/ Składowa wynikająca z działania operatora wymiany \hat{P}_{AB}^1 na elektron występujący w jednoelektronowej części operatora \hat{V} :

$$\begin{aligned}
 & \sum_{a \in A} \langle |i(1) \dots i(3) \rangle \cdot |j(1') \dots | \hat{P}_{31}^1 \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} | i(1) \dots i(3) \rangle \cdot |j(1') \dots \rangle \\
 & + \sum_{b \in B} \langle |i(1) \dots | \cdot |j(1') \dots j(3') \rangle \left| \hat{P}_{13}^1 \frac{-Z_b e^2}{R_{b1}} \right| i(1) \dots | \cdot |j(1') \dots j(3') \rangle \\
 & = \sum_{a \in A} \langle i(1) \dots i(3) \dots j(1') \dots \left| \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} \right| i(1) \dots i'(1') \dots j(3) \rangle \\
 & + \sum_{b \in B} \langle i(1) \dots j(1') \dots j'(3') \dots \left| \frac{-Z_b e^2}{R_{b1}} \right| i(3') \dots j(1') \dots j'(1) \rangle \\
 & = 2 \sum_{a \in A} \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{j \in B}^{occ} \langle i'(1') \left| \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} \right| j(1') \rangle \langle i'(3) | j(3) \rangle \\
 & + 2 \sum_{b \in B} \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{j \in B}^{occ} \langle i(1) \left| \frac{-Z_b e^2}{R_{b1}} \right| j'(1) \rangle \langle i(3') | j'(3') \rangle \quad (50)
 \end{aligned}$$

e/ Składowa wynikająca z działania operatora wymiany \hat{P}_{AB}^1 na elektrony nie występujące w jednoelektronowej części operatora \hat{V} :

$$\begin{aligned}
 & \sum_{a \in A} \langle |i(1) \dots i(3)| \cdot |j(1') \dots j(3')| \hat{P}_{33'} \frac{-Z_a e^2}{R_{a1'}} |i(1) \dots i(3)| \cdot |j(1') \dots j(3')| \rangle \\
 & + \sum_{b \in B} \langle |i(1) \dots i(3)| \cdot |j(1') \dots j(3')| \hat{P}_{33'} \frac{-Z_b e^2}{R_{b1}} |i(1) \dots i(3)| \cdot |j(1') \dots j(3')| \rangle \\
 & = \sum_{a \in A} \langle |i(1) \dots i(3) \dots j(1') \dots j(3')| \frac{-Z_a e^2}{R_{a1'}} |i(1) \dots i(3) \dots j(1') \dots j(3')| \rangle \\
 & + \sum_{b \in B} \langle |i(1) \dots i(3) \dots j(1') \dots j(3')| \frac{-Z_b e^2}{R_{b1}} |i(1) \dots i(3) \dots j(1') \dots j(3')| \rangle \\
 & = 4 \sum_{a \in A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \sum_{j' \in B} \langle j(1') \frac{-Z_a e^2}{R_{a1'}} j(1') i(3) | j(3) \rangle \langle i(3') | j'(3') \rangle \\
 & - 2 \sum_{a \in A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle j(1') \frac{-Z_a e^2}{R_{a1'}} j(1') \rangle \langle i(3) | j(3) \rangle \langle i'(3') | j(3') \rangle \\
 & + 4 \sum_{b \in B} \sum_{i \in A} \sum_{i' \in A} \sum_{j \in B} \langle i(1) \frac{-Z_b e^2}{R_{b1}} i(1) \rangle \langle i(3) | j(3) \rangle \langle i'(3') | j'(3') \rangle \\
 & - 2 \sum_{b \in B} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i(1) \frac{-Z_b e^2}{R_{b1}} i(1) \rangle \langle i(3) | j(3) \rangle \langle i(3') | j'(3') \rangle
 \end{aligned}$$

f/ Składowa związana z działaniem części operatora \hat{V} odpowiadającej odpychaniu jąder względnie rdzeni atomowych :

$$\sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \langle i(1) \dots i'(3) | \cdot | j(1') \dots j'(3') | \hat{P}_{33} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} | i(1) \dots i'(3) | | j(1') \dots j'(3') | \rangle$$

$$= \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{i' \in A} \sum_{j' \in B} \langle i'(3) j'(3) \rangle \langle i'(3) | j'(3) \rangle \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \quad (52)$$

Część wyprowadzonych zależności (47 ÷ 52) składających się na całość $\langle \phi_o^{(0)} | \hat{P}_{AB}^1 | \phi_o^{(0)} \rangle$ redukuje się z analogicznymi wyrazami wynikającymi z pozostałej części licznika wyrażenia (46) prowadząc do wyrażenia o znacznie prostszej postaci (56).

Celem dalszego uproszczenia zapisu pominięte zostaną indeksy określające współrzędne elektronów zgodnie z konwencją :

$$\langle i(1) j(1) | \frac{e^2}{R_{11'}} | i(1') j(1') \rangle \equiv \langle i j | i j \rangle \quad (53)$$

oraz

$$\langle i(1) | \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} | j(1) \rangle \equiv v_{a,1j} \quad (54)$$

$$\langle i(1) | j(1) \rangle \equiv \langle i | j \rangle \quad (55)$$

Stąd energia oddziaływań wymiennych przy uwzględnieniu wymiany jednej pary elektronów przyjmuje postać :

$$\begin{aligned}
 E^{EX} = & \left\{ -2 \sum_{i \in A}^{OCC} \sum_{j \in B}^{OCC} \left[\langle i j | i j \rangle + \left(2 \sum_{i' \in A}^{OCC} \langle i' i' | i j \rangle - \langle i i | i j \rangle \right) \right. \right. \\
 & + 2 \sum_{j' \in B}^{OCC} \langle i j | j j \rangle - \langle i j | j j \rangle + \sum_{a \in A} V_{a, ij} + \sum_{b \in B} V_{b, ij} \left. \langle i | j \rangle \right. \\
 & \left. + \left(\langle i i | j j \rangle - 2 \sum_{i' \in A}^{OCC} \langle i' i' | j j \rangle - 2 \sum_{j' \in B}^{OCC} \langle i i | j j' \rangle - \sum_{a \in A} V_{a, jj} - \sum_{b \in B} V_{b, ii} \right) \langle i | j \rangle^2 \right\} / \\
 & \left(1 - 2 \sum_{i \in A}^{OCC} \sum_{j \in B}^{OCC} \langle i | j \rangle^2 \right) \quad (56)
 \end{aligned}$$

Oddziaływania wymienne, określane niekiedy jako odpychanie walencyjne, wynikające z uwzględnienia zakazu Pauliego, nie mają odpowiednika klasycznego. Uwzględnienie oddziaływań wymiennych dominujących na odległościach krótszych od równowagowych, pozwala na otrzymanie jakościowo prawidłowych krzywych potencjalnych w rachunku zaburzeń, ponieważ w tym zakresie są one często jedyną składową odpychającą.

Zgodnie z sugestiami płynącymi z obliczeń [83], wskazującymi na znikomy udział podwójnych wymian elektronów w całkowitej energii oddziaływania w okolicach minimum van der Waalsa dla He_2 , w dalszych obliczeniach zaniedbano efekty wymiany większej ilości par elektronów.

Podobne wnioski uzyskano dla układów z międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi [69,73], natomiast w kompleksach molekularnych, w których występuje znaczne przenikanie gęstości elektronowych /np. w kompleksach typu $\pi - \pi$ / wskazywano pierwotnie [67] na konieczność uwzględnienia również dwukrotnych wymian elektronów ze względu na gorszą w takich przypadkach zbieżność wyrażenia w liczniku (37) . Omówione powyżej wnioski uzyskane zostały jednak w ramach przybliżenia π -elektronowego i nie znalazły potwierdzenia w późniejszych obliczeniach uwzględniających wszystkie elektrony walencyjne [69, 73] . Należy zaznaczyć, że bardziej dogodnym sposobem badania udziału wielokrotnych wymian elektronów w dokładnych obliczeniach wydaje się metoda podana ostatnio przez Jezior-skiego [29] .

4.3. Oddziaływania indukcyjne

Rozważając poprawkę $E^{(2)}$ wynikającą z rachunku zaburzeń II rzędu (31) , możemy wyodrębnić w niej składowe równoważne klasycznym modelom oddziaływań indukcyjnych oraz dyspersyjnych. Podział ten wynika z postaci funkcji falowych występujących we wzorze (31) . Oddziaływaniom indukcyjnym opisującym efekt polaryzacji rozkładu ładunku w pierwszej z oddziałujących cząsteczek wywołany polem elektrostatycznym trwałego rozkładu ładunku w obrębie drugiej z rozważanych cząsteczek odpowiada uwzględnienie wszystkich konfiguracji opisujących lokalne wzbudzenia w obrębie pierwszej cząsteczki. Wyrażenie w liczniku (31) dla określonej konfiguracji $1 \phi_m^A$ odpowiadającej lokalnemu wzbudzeniu elektronu w cząsteczce A z zapełnionego orbitalu "i" na niezapełniony orbital "k" przyjmuje postać :

$$\begin{aligned}
 & \langle |1(1) \bar{1}(2) \dots| \cdot |j(1') \dots| \hat{V} | \frac{1}{\sqrt{2}} (|k(1) \bar{1}(2) \dots| + |1(1) \bar{k}(2) \dots|) \cdot |j(1') \dots \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(4 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle 1(1) k(1) | \frac{e^2}{R_{11'}} | j(1') j(1') \rangle + 2 \langle 1(1) | \frac{-Z_b e^2}{R_{b1}} | k(1) \rangle \right) \\
 &= \sqrt{2} \left(2 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle 1 k | jj \rangle + V_{b,ik} \right) \quad (57)
 \end{aligned}$$

Analogiczne wyrażenie pojawia się w przypadku lokalnych wzbudzeń z zapełnionego orbitalu "j" na niezapełniony orbital "l" w cząsteczce B :

$$\sqrt{2} \left(2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \langle j1 | i1 \rangle + V_{a,j1} \right) \quad (58)$$

Odpowiednie wyrażenie w mianowniku (31) dla wzbudzenia w cząsteczce A może być zapisane :

$$E_k^A - E_1^A + 2 \langle ik | ik \rangle - \langle 11 | kk \rangle \quad (59)$$

a dla wzbudzenia w cząsteczce B przyjmuje postać :

$$E_1^B - E_j^B + 2 \langle j1 | j1 \rangle - \langle jj | 11 \rangle \quad (60)$$

Stąd energia oddziaływań indukcyjnych E^{IND} wyrażona jest wzorem :

$$E^{\text{IND}} = -2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{k \in A}^{\text{vac}} \frac{\left(2 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle ik | jj \rangle + V_{b,ik} \right)^2}{E_k^A - E_i^A + 2 \langle ik | ik \rangle - \langle ii | kk \rangle} - 2 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{l \in B}^{\text{vac}} \frac{\left(2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \langle jl | il \rangle + V_{a,jl} \right)^2}{E_l^B - E_j^B + 2 \langle jl | jl \rangle - \langle jj | ll \rangle} \quad (61)$$

gdzie E_i^A , E_k^A , E_j^B , E_l^B oznaczają energie własne odpowiednich orbitali molekularnych wyznaczone dla izolowanych cząsteczek A i B.

4.4. Oddziaływania dyspersyjne

Oddziaływaniom dyspersyjnym opisującym efekty wzajemnej polaryzacji rozkładu ładunku w obydwu oddziałujących cząsteczkach jednocześnie, odpowiada uwzględnienie we wzorze (31) konfiguracji opisujących jednocześnie wzbudzenia lokalne w obydwu oddziałujących cząsteczkach ${}^1\phi_m^A$ oraz ${}^1\phi_n^B$. Stosując identyczne oznaczenia jak w przypadku oddziaływań indukcyjnych otrzymujemy następujące równanie na wyrażenie w liczniku (31) :

$$\left\langle \left| 1(1)\bar{1}(2)\dots \right| \cdot \left| j(1')\bar{j}(2')\dots \right| \hat{V} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| k(1)\bar{1}(2)\dots \right| + \left| i(1)\bar{k}(2)\dots \right| \right) \right\rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 1(1')\bar{j}(2')\dots \right| + \left| j(1')\bar{1}(2')\dots \right| \right) \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle 1(1) \dots j(1') \left| \hat{V} \right| k(1) \dots l(1') \right\rangle = 2 \left\langle ik | jl \right\rangle \quad (62)$$

Odpowiednie wyrażenie w mianowniku (31) przyjmuje wówczas postać :

$$E_k^A - E_1^A + 2 \left\langle ik | ik \right\rangle - \left\langle ii | kk \right\rangle + E_1^B - E_j^B + 2 \left\langle j1 | j1 \right\rangle - \left\langle jj | 11 \right\rangle \quad (63)$$

Energia oddziaływań E^D może być wyrażona zależnością :

$$E^D = -4 \frac{\sum_{i \in A}^{occ} \sum_{k \in A}^{vac} \sum_{j \in B}^{occ} \sum_{l \in B}^{vac} \left\langle ik | jl \right\rangle^2}{E_k^A - E_1^A + 2 \left\langle ik | ik \right\rangle - \left\langle ii | kk \right\rangle + E_1^B - E_j^B + 2 \left\langle j1 | j1 \right\rangle - \left\langle jj | 11 \right\rangle} \quad (64)$$

Oddziaływania indukcyjne i dyspersyjne określane są łącznie jako oddziaływania polaryzacyjne i jak to wynika z postaci wzoru (31), gdzie licznik i mianownik zawsze przyjmują wartości dodatnie, mogą być wyłącznie oddziaływaniami stabilizującymi.

4.5. Oddziaływania konfiguracji jonowych

Oprócz uwzględnionych w składowych oddziaływań indukcyjnych i dyspersyjnych konfiguracji lokalnie wzbudzonych, możliwe są również wzbudzenia związane z międzycząsteczkowym przeniesieniem /delokalizacja/ ładunku, prowadzące do powstania konfiguracji jonowych $A^- B^+$ względnie $A^+ B^-$. Dla niektórych układów molekularnych np. kompleksów elektrono-donoro-akceptorowych /EDA/ względnie dla układów, w których oddziaływania prowadzą do utworzenia wiązań chemicznych, można spodziewać się pewnego udziału konfiguracji

jonowych w wielkości energii oddziaływań średniego zasięgu. Pośrednio może wskazywać na to częściowe powodzenie teorii Mullikena [84] w opisie kompleksów EDA oraz modeli reaktywności chemicznej uwzględniających efekty "charge-transfer" [85]. Dokładne obliczenia potwierdzają znaczny udział konfiguracji jonowych w energii oddziaływań indukcyjnych bliskiego zasięgu [86], lecz do chwili obecnej brak jest ostatecznych wniosków na temat ich roli w stabilizacji poszczególnych typów kompleksów molekularnych. Główną trudność w jednoznacznym sformułowaniu w rachunku zaburzeń energii delokalizacji /"charge transfer"/ następuje konieczność zastosowania w tym przypadku innej bazy funkcyjnej niż dla pozostałych składowych. Konfiguracje z przeniesieniem ładunku ϕ_P^{CT} odpowiadające na przykład przeniesieniu elektronu z zapełnionego orbitalu "i" cząsteczki A na niezapełniony orbital "l" cząsteczki B konstruowane są następująco :

$${}^1\phi_P^{CT} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1(1) \bar{1}(2) \dots| \cdot |j(1') \dots| + |1(1) \bar{1}(2) \dots| \cdot |j(1') \dots| \right) \quad (65)$$

Ponieważ jednak funkcje falowe ${}^1\phi_P^{CT}$ opisujące konfiguracje jonowe nie są ortogonalne w stosunku do funkcji opisujących konfiguracje lokalnie wzbudzone, uzyskane przy ich pomocy składowe energii oddziaływań mogą być nieaddytywne w stosunku do określonych uprzednio energii oddziaływań polaryzacyjnych. Stosując dostatecznie szeroką bazę i uwzględniając kontinuum lokalnych wzbudzeń, w zasadzie możliwe byłoby uwzględnienie oddziaływań opisywanych konfiguracjami jonowymi w ramach rozważanych uprzednio oddziaływań indukcyjnych.

Niektóre wzbudzenia odpowiadające lokalnemu przeniesieniu ładunku w kierunku drugiej cząsteczki mogłyby bowiem reprezentować formalnie konfiguracje jonowe. Stosując jednakże z konieczności dla większych układów minimalną bazę funkcyjną, dysponuje się ograniczonymi możliwościami reprodukcji udziału konfiguracji "charge transfer" przy pomocy samych konfiguracji lokalnie wzbudzonych, szczególnie dla oddziaływań bliskiego i średniego zasięgu. Celem przynajmniej częściowego oszacowania oddziaływań typu "charge-transfer" bliskiego i średniego zasięgu może okazać się przydatne wykorzystanie wykazanej przez Duijneveltda [64,66] formalnej równoważności rozwinięcia rozważanego członu oddziaływań w bazie konfiguracji lokalnie wzbudzonych $\left\{ \phi_m^{LE} \right\}$ odpowiedniemu rozwinięciu w bazie konfiguracji jonowych $\left\{ \phi_p^{CT} \right\}$. Ponieważ spełniona jest zależność $\langle \phi_p^{CT} | \phi_o^{(0)} \rangle \neq 0$, na poprawkę II rzędu w miejsce zależności (20) otrzymujemy równanie :

$$\langle \phi_o^{(0)} | \hat{\mathcal{V}}(\hat{V} - \Delta E) | \phi_o^{(0)} \rangle + \langle \phi_o^{(0)} | \hat{V} - \Delta E | \eta \rangle = 0 \quad (66)$$

$$E^{(2)} = - \sum_{p \neq 0}^{\infty} \frac{\langle \phi_o^{(0)} | \hat{V} - E^{(1)} | \phi_p^{CT} \rangle \langle \phi_p^{CT} | \hat{\mathcal{V}}(\hat{V} - E^{(1)}) | \phi_o^{(0)} \rangle}{\langle \phi_o^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \phi_o^{(0)} \rangle \langle \phi_p^{CT} | \hat{H} - E | \phi_p^{CT} \rangle} \quad (67)$$

$$E^{(2)} = - \sum_{p \neq 0}^{\infty} \frac{\left(\langle \phi_o^{(0)} | \hat{V} - E^{EL} | \phi_p^{CT} \rangle \right)^2}{\langle \phi_p^{CT} | \hat{H} - E | \phi_p^{CT} \rangle} \quad (68)$$

Celem wyznaczenia wartości licznika wyrażenia (68) dla konfiguracji jonowych $1\phi_p^{CT}$ uzyskanych w wyniku wzbudzenia elektronu z zapełnionego orbitalu "i" cząsteczki A na niezapełniony orbital "1" cząsteczki B należy wykonać następujące przekształcenia :

$$\begin{aligned}
 & \langle |1(1)\bar{1}(2)\dots\rangle \cdot |j(1')\dots\rangle \hat{V}_{-E}^{EL} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1(1)\bar{1}(2)\dots\rangle + |1(1)\bar{1}(2)\dots\rangle \right) \cdot |j(1')\dots\rangle \right\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(4 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle 11 | jj \rangle + 2 \sum_{b \in B} V_{b,11} + 8 \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle i' i' | jj \rangle \langle 1 | 1 \rangle \right. \\
 &+ 4 \sum_{b \in B} \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} V_{b,i' i'} \langle 1 | 1 \rangle - 2 \sum_{b \in B} V_{b,11} - 4 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle 11 | jj \rangle \langle 1 | 1 \rangle \\
 &+ 4 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{a \in A} V_{a,jj} \langle 1 | 1 \rangle + 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \langle 1 | 1 \rangle \left. \right) \\
 &- \frac{1}{\sqrt{2}} 2 \langle 1 | 1 \rangle \left(4 \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle i' i' | jj \rangle + 2 \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \sum_{b \in B} V_{b,i1'} \right. \\
 &+ 2 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{a \in A} V_{a,jj} + \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \left. \right) = \\
 &= \sqrt{2} \left[2 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle 11 | jj \rangle + \sum_{b \in B} V_{b,11} - \left(2 \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle i' i' | jj \rangle + \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \sum_{b \in B} V_{b,i1'} \right) \langle 1 | 1 \rangle \right] \quad (69)
 \end{aligned}$$

natomiast odpowiednie wyrażenie w mianowniku (68) przyjmie postać :

$$E_1^B - E_1^A + 2 \langle 11 | 11 \rangle - \langle 11 | 11 \rangle \quad (70)$$

W analogiczny sposób można otrzymać zależność dla wyrazów występujących w liczniku (68) w przypadku konfiguracji odpowiadających wzbudzeniu elektronu z zapełnionego orbitalu "j" cząsteczki B na niezapełniony orbital "k" cząsteczki A :

$$\sqrt{2} \left[2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \langle jk | 1i \rangle + \sum_{a \in A} V_{a,jk} - \left(2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j' \in B}^{\text{occ}} \langle 1i | j'j' \rangle + \sum_{j' \in B}^{\text{occ}} \sum_{a \in A} V_{a,j'j'} \langle j | k \rangle \right) \right] \quad (71)$$

Ponieważ wyrażenie w mianowniku (68) jest następujące :

$$E_k^A - E_j^B + 2 \langle kj | kj \rangle - \langle kk | jj \rangle \quad (72)$$

stąd energię delokalizacji /"charge transfer"/ E^{CT} można wyrazić jako :

$$E^{\text{CT}} = -2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{l \in B}^{\text{vac}} \frac{\left[2 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle 11 | jj \rangle + \sum_{b \in B} V_{b,11} - \left(2 \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \langle i'1 | jj \rangle + \sum_{i' \in A}^{\text{occ}} \sum_{b \in B} V_{b,i'1} \langle 1 | 1 \rangle \right) \right]^2}{E_1^B - E_1^A + 2 \langle 11 | 11 \rangle - \langle 11 | 11 \rangle}$$

$$-2 \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{k \in A}^{\text{vac}} \frac{\left[2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \langle jk | ii \rangle + \sum_{a \in A} V_{a,jk} - \left(2 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{j' \in B}^{\text{occ}} \langle ii | j'j' \rangle + \sum_{j' \in B}^{\text{occ}} \sum_{a \in A} V_{a,j'j'} \langle j | k \rangle \right) \right]^2}{E_k^A - E_j^B + 2 \langle kj | kj \rangle - \langle kk | jj \rangle}$$

(73)

O ile w uzyskanym powyżej wyrażeniu uwzględnione zostałyby sumowanie po kontinuum stanów wzbudzonych, wyrażenie (73) reprezentowałoby, analogicznie jak wzór (61), sumę oddziaływań indukcyjnych oraz "charge transfer" wynikających z uwzględnienia konfiguracji, które można określić łącznie jako jednowzbudzone. W ramach minimalnej bazy funkcyjnej efekty indukcyjne, uwzględnione częściowo we wzorze (73), są jednakże za niskie, zwłaszcza dla oddziaływań dalekiego zasięgu (64). W praktyce, dla oddziaływań średniego zasięgu w układach z wiązaniem wodorowym, wartości uzyskiwane ze wzoru (61) są znacznie mniejsze od otrzymywanych z zależności (73), co może świadczyć o znacznym udziale oddziaływań "charge transfer" w energii stabilizacji w porównaniu z udziałem efektów indukcyjnych. Ponieważ w minimalnej bazie zależność (61) reprezentuje głównie efekty indukcyjne, natomiast wzór (73) energię delokalizacji, wydaje się uzasadnione szacowanie wspomnianych oddziaływań z obydwu wymienionych wyżej wyrażen. Wobec znacznej różnicy wielkości uzyskiwanych ze wzorów (61) i (73) efekty nieaddytywne dla oddziaływań średniego zasięgu wydają się raczej niewielkie.

5. SKŁADOWE ENERGII ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W ROZWINIĘCIU ORBITALI ATOMOWYCH

Wyprowadzone w poprzednim rozdziale wyrażenia (45, 56, 61, 64 oraz 73), odpowiadające składowym oddziaływań elektrostatycznych, wymiennych, indukcyjnych, dyspersyjnych oraz "charge transfer", zostały opisane przy pomocy orbitali molekularnych φ_i^A względnie φ_j^B , wyznaczonych dla izolowanych cząsteczek A i B. Z kolei orbitale molekularne wyrażone są najczęściej w postaci liniowej kombinacji orbitali atomowych χ :

$$\varphi_i^A = \sum_{r \in A} c_{ir}^A \chi_r^A \quad \varphi_j^B = \sum_{s \in B} c_{js}^B \chi_s^B \quad (74)$$

Najprostsze modele oparte na przybliżeniu π -elektronowym [67] nie mogą być stosowane do badania oddziaływań międzycząsteczkowych w układach z wiązaniem wodorowym, natomiast metody nieempiryczne uwzględniające wszystkie elektrony i nie stosujące żadnych przybliżeń wymagają tak dużego nakładu obliczeń numerycznych, że badanie przy ich pomocy dużych układów molekularnych staje się nieopłacalne. Stąd też wypływa wniosek, że w obecnym stadium rozwoju metod chemii kwantowej uzasadnione jest stosowanie w tym celu przybliżonych metod uwzględniających co najmniej wszystkie elektrony walencyjne.

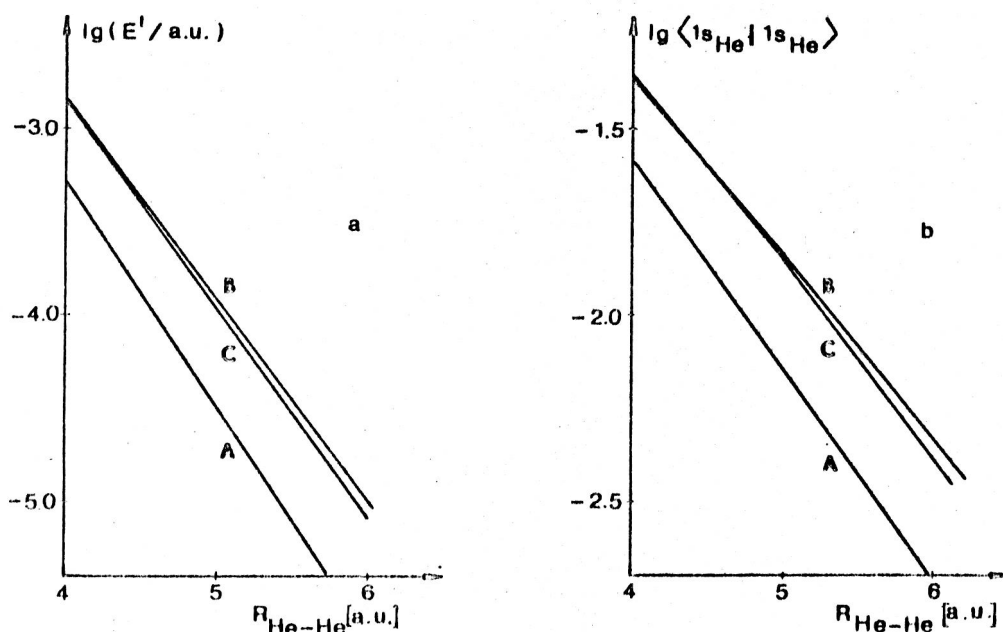
5.1. Baza orbitali atomowych

Celem wyznaczenia współczynników C_{ir}^A względnie C_{js}^B rozwinięcia (74) orbitali molekularnych ψ_i^A , ψ_j^B w odpowiednich bazach orbitali atomowych $\{\chi^A\}$, $\{\chi^B\}$ stosowana jest powszechnie metoda pola samouzgodnionego Hartree-Focka w przybliżeniu Roothaana-Halla [13-14]. Uzyskanie tą drogą dokładnych funkcji falowych wymagałoby jednak zastosowania bardzo szerokiej bazy funkcyjnej w rozwinięciu LCAO MO. O ile miałyby zostać uwzględnione efekty wewnątrzcząsteczkowej korelacji elektronowej, wówczas konieczne byłoby dodatkowo uwzględnienie dużej liczby konfiguracji wzbudzonych. Niestety możliwości współczesnych maszyn cyfrowych ograniczają tego typu postępowanie do stosunkowo małych cząsteczek. Dlatego też, w obliczeniach struktury elektronowej układów molekularnych o większych rozmiarach najbardziej optymalne ze względu na jakość wyników oraz koszt obliczeń wydaje się korzystanie z funkcji przybliżonych, uzyskanych w ramach minimalnej bazy orbitali atomowych dla wszystkich elektronów walencyjnych.

Celem poprawy wyników uzyskiwanych w minimalnej bazie orbitali Slatera wydaje się celowe stosowanie wykładników pozwalających na reprodukcję w interesującym /z punktu widzenia badanych oddziaływań/ zakresie odległości, całek nakładania maksymalnie zbliżonych do wartości otrzymywanych w ramach szerokich baz funkcyjnych. Jednocześnie, dzięki mniejszej wrażliwości innych całek /kulombowskich oraz przyciągania elektron-jądro/ na zmiany wykładnika [89], można spodziewać się stosunkowo niewielkich błędów w opisie oddziaływań międzycząsteczkowych.

Shaw [90] pokazał na przykładzie układu He_2 , że możliwe jest zreprodukowanie, dla obszaru minimum van der Waalsa obydwu składowych energii oddziaływań I rzędu /energii oddziaływań elektrostatycznych i wymiennych/ uzyskanych w szerokiej bazie 4 STO [91], w minimalnej bazie orbitali typu Slatera drogą doboru wykładnika $\xi = 1.525$. Celem porównania wyników otrzymanych w obydwu omówionych wyżej bazach z wielkościami uzyskanymi [92] w minimalnej bazie orbitali Slatera $\xi = 1,6875$ (wykładnik wyznaczony z reguł Slatera [87]) / przedstawiono na rys. 1 odpowiednie zależności energii oddziaływań I rzędu w skali logarytmicznej w obszarze minimum van der Waalsa.

Wyniki Shawa posłużyły w niniejszej pracy do pośredniego sprawdzenia tezy, zgodnie z którą możliwa jest reprodukcja energii oddziaływań I rzędu uzyskiwanych w szerokiej bazie funkcyjnej, o ile w obliczeniach z minimalną bazą funkcyjną zastosowane zostaną wykładniki pozwalające na prawidłową reprodukcję przebiegu odpowiednich całek nakładania w rozważanym zakresie odległości. W tym celu wykonano obliczenia odpowiednich całek nakładania typu $\langle 1s | 1s \rangle$ dla $(\text{He})_2$ w analogicznych do stosowanych przez Shawa bazach funkcyjnych. Z wyników przedstawionych na rys. 1a można wysnuć wniosek, że celem zapewnienia poprawnego opisu oddziaływań elektrostatycznych i wymiennych w minimalnej bazie orbitali typu Slatera celowe jest stosowanie wykładników zapewniających prawidłowy opis całek nakładania dla rozważanych odległości międzyatomowych. Jednakże, należy spodziewać się, że w bardziej złożonych układach uzyskanie dobrej reprodukcji wyników dokładnych w ramach minimalnej bazy orbitali typu Slatera nie będzie możliwe w tym samym stopniu co w przytoczonym powyżej przykładzie.



Rys.1. Zależność energii oddziaływań I rzędu E^I oraz całki nakładania $\langle 1s_{\text{He}} | 1s_{\text{He}} \rangle$ od odległości $R_{\text{He-He}}$ w układzie He_2 .

A - minimalna baza orbitali Slatera

$$/ \xi_{\text{He}} = 1,6875 / [92]$$

B - baza 4 STO [91]

C - minimalna baza orbitali typu Slatera OMAO

$$/ \xi_{\text{He}} = 1,525 / [90]$$

Przyjęcie w obliczeniach minimalnej bazy funkcyjnej prowadzi w konsekwencji do znacznego ograniczenia ilości uwzględnianych konfiguracji wzbudzonych /w porównaniu do kontinuum/. Stąd też składowe energii oddziaływań II rzędu, niezależnie od doboru wykładników, mogą być zbyt małe. Ponieważ jednak wyrazy wchodzące w skład poprawki II rzędu są mniej wrażliwe na zmiany wykładników w ramach minimalnej bazy funkcyjnej, wydaje się celowe ze względu

na dominującą rolę oddziaływań wymiennych i elektrostatycznych w opisie krzywych potencjalnych stosowanie przy obliczaniu całek międzycząsteczkowych minimalnej bazy orbitali typu Slatera OMAO z wykładnikami podanymi przez Cusachsa i współpracowników [93] pozwalającej na przybliżoną reprodukcję całek nakładania uzyskiwanych dla orbitali Clementiego [88] w zakresie od ok. 1\AA do ok. 5\AA . Podobne własności wykazują również orbitale typu Slatera z wykładnikami wyznaczonymi według reguł opracowanych przez Burnsa [94]. Szczególnie istotnym zagadnieniem pozostaje wybór wykładnika dla wodoru, który w odróżnieniu od wykładników dla cięższych atomów wykazuje tendencje do względnie dużych zmian w zależności od rodzaju związanego z nim atomu. Analizy funkcji falowych uzyskanych w obliczeniach, w których prowadzono optymalizację wykładników dla szeregu wodoroków [95] wskazują na znaczne podobieństwo odpowiednich części radialnych w porównaniu z wielkościami uzyskanymi w dokładnych obliczeniach dla wolnych atomów II okresu. Dla wodoru natomiast, wartość wykładnika zależy w znacznym stopniu od rodzaju atomu z jakim jest on związany w cząsteczce zmieniając się w szeregu od LiH do HF w granicach od 0,952 do 1,533 [95], względnie według Ransila dla szeregu od LiH do NH_3 w granicach od 0,98 do 1,41 [96-97]. Z kolei wyniki uzyskane przez Hehre [98] wskazują na mniejsze zróżnicowanie optymalnych wykładników dla wodoru /w szeregu od CH_4 do HF wykładniki zmieniają się od 1,16 do 1,32/ lecz jednocześnie stwierdzono [99], że wielkość optymalnego wykładnika dla wodoru w szeregu cząsteczek może zależeć w znacznym stopniu od atomów bezpośrednio z wodorem nie związanych. Ponieważ proces optymalizacji para-

metrów nieliniowych jakimi są wykładniki w obliczeniach LCAO MO dla dużych układów molekularnych byłby bardzo kosztowny, Celowe jest przyjęcie w przybliżonych obliczeniach dla wodoru wartości 1,0.

5.2. Przybliżone wyznaczanie całek atomowych

Wyrażenia (45, 56, 61, 64, 73) rozwinięte w notacji orbitali atomowych wymagają wyznaczenia znacznej liczby całek trój- i czterocentrowych, których określenie w bazie typu Slatera jest zadaniem szczególnie żmudnym i czasochłonnym, uniemożliwiającym prowadzenie obliczeń dla dużych układów molekularnych. Dlatego też bardzo istotnym elementem opracowanego modelu oddziaływań międzycząsteczkowych jest wybór sposobu przybliżonego określania wspomnianych całek oraz określenie zakresu stosowalności wybranych przybliżeń.

Na wstępie rozważone zostaną konsekwencje wynikające z przyjęcia do obliczeń funkcji falowych izolowanych składników kompleksu AB wyznaczonych metodami przybliżonymi. Dalsze rozważania oparte będą głównie o schemat powszechnie stosowanej metody CNDO/2 [36-40]. Metoda ta pozwala na uzyskiwanie względnie poprawnego opisu walencyjnej struktury elektronowej dla stosunkowo dużych cząsteczek przy znacznej prostocie schematu obliczeń w porównaniu z metodami nieempirycznymi. Głównym przybliżeniem stosowanym w tej metodzie, posiadającym istotny wpływ na dalsze rozważania jest założenie zerowego różniczkowego nakładania orbitali atomowych ZDO w obrębie izolowanych cząsteczek A i B. Przybliżenie to sprowadza się do relacji:

$$\chi_r(1) \chi_{r'}(1) = |\chi_r(1)|^2 \delta_{rr'} \quad (76)$$

odpowiadającej formalnie zastosowaniu bazy ortogonalnej. W praktyce jednak, pomimo stosowania w metodzie CNDO/2 nieortogonalnej bazy orbitali walencyjnych typu Slatera $\{\chi\}$, do wyznaczania nie-diagonalnych elementów macierzy Hartree-Focka, wskutek przyjęcia przybliżenia ZDO, bazę tę można traktować jako ortogonalną. Umożliwia to konsekwentnie w odniesieniu do schematu metody CNDO/2, stosowanie przybliżenia ZDO w opisie gęstości elektronowych zlokalizowanych w obrębie każdej z izolowanych cząsteczek A lub B.

Rozważając z kolei bazę orbitali atomowych supercząsteczki A i B, tzn. $\{\chi^A\} \oplus \{\chi^B\} = \chi$ można uważać podprzestrzenie $\{\chi^A\}$ i $\{\chi^B\}$ jako ortogonalne w obrębie poszczególnych cząsteczek, natomiast elementy obydwu rozważanych podprzestrzeni dla skończonych odległości międzycząsteczkowych nie będą spełniały warunku ortogonalności. Dla określenia sposobu przybliżonego opisu gęstości elektronowych w obrębie przestrzeni międzycząsteczkowej $\chi_r^A(1) \cdot \chi_s^B(1)$, w sytuacji gdy orbitale χ_r^A i χ_s^B nie są wzajemnie ortogonalne, celowe jest rozważenie analitycznej relacji wspomnianej gęstości w odniesieniu do analogicznej wielkości wyrażonej w ortogonalnej bazie supercząsteczki AB $\{\chi^0\}$. Celem znalezienia ortogonalnej bazy $\chi^0 = \{\chi^0\}$ możliwe jest przedstawienie jej w postaci :

$$\chi^0 = \chi T \quad (77)$$

Dla określenia unitarnej macierzy transformacji \mathbb{T} można zastosować schemat symetrycznej ortogonalizacji zaproponowanej przez Löwdina [100] :

$$\mathbb{T} = (\mathbb{1} + \mathbb{S})^{-\frac{1}{2}} \quad (78)$$

gdzie $\mathbb{1}$ oznacza macierz jednostkową, natomiast \mathbb{S} macierz całek nakładania w bazie o elementach S_{rs} zdefiniowanych zgodnie z wcześniejszymi założeniami :

$$S_{rs} = \langle \chi_r^A | \chi_s^B \rangle (1 - \delta_{AB}) \quad (79)$$

Macierz \mathbb{S} przyjmuje więc następującą blokową postać :

$$\mathbb{S} = \begin{pmatrix} 0 & \|\langle \chi_r^A | \chi_s^B \rangle\| \\ \|\langle \chi_s^B | \chi_r^A \rangle\| & 0 \end{pmatrix} \quad (80)$$

Wyrażenie $(\mathbb{1} + \mathbb{S})^{-\frac{1}{2}}$ można następnie rozwinąć w szereg :

$$(\mathbb{1} + \mathbb{S})^{-\frac{1}{2}} = \mathbb{1} - \frac{1}{2} \mathbb{S} + \frac{3}{8} \mathbb{S}^2 - \frac{5}{16} \mathbb{S}^3 + \dots \quad (81)$$

Stąd dla funkcji falowej χ_r^0 wynika następująca relacja :

$$\chi_r^0 = \chi_r - \frac{1}{2} \sum_{r'} \chi_{r'} \langle \chi_{r'} | \chi_r \rangle + \frac{3}{8} \sum_{r'} \sum_{r''} \chi_{r''} \langle \chi_{r''} | \chi_{r'} \rangle \langle \chi_{r'} | \chi_r \rangle - \dots \quad (82)$$

Przechodząc w analogiczny jak powyżej sposób do wyrażenia gęstości $\chi_r^0(1) \chi_s^0(1)$ dla $r \in A$ oraz $s \in B$, z dokładnością do drugiej potęgi międzycząsteczkowej całki nakładania otrzymujemy :

$$\chi_r^0 \chi_s^0 = \chi_r^A \chi_s^B - \langle \chi_r^A | \chi_s^B \rangle (\chi_r^A \chi_r^A + \chi_s^B \chi_s^B) + f(\mathbb{S}^2) \quad (83)$$

Ponieważ lewa strona równania (83) równa się zeru mamy stąd :

$$\chi_r^A \chi_s^B = \frac{1}{2} \langle \chi_r^A | \chi_s^B \rangle (\chi_r^A \chi_r^A + \chi_s^B \chi_s^B) + f(\mathbb{S}^2) \quad (84)$$

Wyprowadzona zależność (84) równoważna jest znanemu przybliżeniu Mullikena [101]. Istotnym problemem związanym ze stosowaniem przybliżenia (84) jest jednak kwestionowana ostatnio przez Graya i Stone'a [102] zbieżność szeregu (81) dla bazy orbitali walencyjnych. Warunkiem koniecznym zbieżności szeregu (81) jest :

$$\varrho < 1 \quad (85)$$

gdzie ϱ jest spektralnym promieniem szeregu (81) . Promień ϱ można określić z relacji :

$$\varrho = \max \{ |\lambda_i| \} \quad (86)$$

gdzie λ_1 reprezentuje wartości własne macierzy \mathbb{S} . Wystarczający warunek zbieżności szeregu (81) może być określony również w znacznie prostszy sposób z teorematu Gerszgorina [103] :

$$\rho \ll \max_r \left\{ \sum_s |s_{rs}| \right\} \quad (87)$$

Celem zbadania zakresu odległości międzycząsteczkowych, dla których szereg (81) jest zbieżny wykonano odpowiednie obliczenia testowe dla dimeru wody z liniowym wiązaniem wodorowym. /Tabela 2/.

Tabela 2

Zależność promienia zbieżności ρ szeregu (81) od długości wiązań wodorowych $R_{O-H...O}$ w dimerze wody

$R_{O-H...O}$ [Å]	$\max\{ \lambda_1 \}$	$\max_r \left\{ \sum_s s_{rs} \right\}$
1,5	1,200	2,069
1,8	0,941	1,703
2,1	0,693	1,290
2,4	0,486	0,921
2,7	0,328	0,629
3,0	0,216	0,417

Szereg (81) staje się rozbieżny dopiero dla $R_{O-H...O} < 1,7$ Å, a więc dla wartości znacznie mniejszej od równowagowej odległości $R_{O-H...O}$ w dimerze wody ($2,76$ Å $\ll R_{O-H...O}^{eq} \ll 2,98$ Å [133]). Wydaje się zatem uzasadnione korzystanie w dalszych obliczeniach z przybliżenia Mullikena przy wyznaczaniu międzycząsteczkowych całek wielocentrowych o ile rozwinięcie (81) jest zbieżne.

Przybliżone obliczenia mogą być więc prowadzone w bazie $\mathcal{K} = \{\chi^A\} \oplus \{\chi^B\}$ bez konieczności jej ortogonalizacji, o ile przy określaniu międzycząsteczkowych całek wielocentrowych zastosowane zostanie przybliżenie Mullikena przy jednoczesnym zachowaniu przybliżenia ZDO w obrębie obydwu izolowanych cząsteczek A i B. Ogólnie obydwa przybliżenia można zapisać równaniem :

$$\chi_r^A \chi_s^B = (1 - \delta_{AB}) \frac{1}{2} \langle \chi_r^A | \chi_s^B \rangle (\chi_r^A \chi_r^A + \chi_s^B \chi_s^B) \quad (88)$$

Należy z kolei rozważyć konsekwencje wynikające z przyjęcia do obliczeń przybliżenia Mullikena. W tym celu przeanalizowane zostały odpowiednie unitarne transformacje obydwu stron równania (84) odpowiadające obrotom układu współrzędnych. Rozpatrując inwariantny względem obrotu układu współrzędnych, operator \hat{Q} reprezentujący potencjał elektrostatyczny związany z dodatnim ładunkiem zlokalizowanym na jądrze atomu "a", tj. $-\frac{Z_a e^2}{R_{a1}}$, względnie potencjał związany z rozkładem gęstości elektronu "2" $\langle \chi(2) \chi(2) | \frac{e^2}{R_{12}} \rangle$, możemy zapisać odpowiednią postać przybliżenia Mullikena jako :

$$\hat{Q} | \chi_r \chi_s \rangle = \frac{1}{2} \langle \chi_r | \chi_s \rangle (\hat{Q} | \chi_r \chi_r \rangle + \hat{Q} | \chi_s \chi_s \rangle) \quad (89)$$

Dokonując następnie unitarnej transformacji \hat{U} otrzymujemy nową bazę $\{\chi'\} = \mathcal{K}'$

$$\mathcal{K}' = \mathcal{K} U \quad (90)$$

stąd zaś

$$\psi'_r = \sum_{r'} \psi_{r'} U_{r'r} \quad (91)$$

Wyrażając lewą stronę równania (89) w bazie $\{\psi'\}$ otrzymujemy :

$$\sum_{r'} \sum_{s'} \hat{Q} |\psi_{r'} \psi_{s'}\rangle U_{r'r} U_{s's} \quad (92)$$

natomiast prawa strona równania (89) równa jest :

$$\sum_{r'} \sum_{s'} \frac{1}{2} \langle \psi_{r'} \psi_{s'} | \hat{Q} | \psi_{r'} \psi_{r'} \rangle U_{r'r} U_{s's} + \sum_{s'} \hat{Q} | \psi_{s'} \psi_{s'} \rangle U_{s's}^2 \quad (93)$$

Celem zapewnienia niezmienniczości wielkości wyrażonej równaniem (89) względem dowolnej transformacji unitarnej \hat{U} lewa strona zależności (89) musi transformować się w identyczny sposób jak strona prawa. Wynika stąd, iż muszą być spełnione warunki :

$$\hat{Q} | \psi_r \psi_r \rangle = \sum_{r'} \hat{Q} | \psi_{r'} \psi_{r'} \rangle U_{r'r}^2 \quad (94)$$

$$\hat{Q} | \psi_s \psi_s \rangle = \sum_{s'} \hat{Q} | \psi_{s'} \psi_{s'} \rangle U_{s's}^2$$

Warunki (94) będą mogły być spełnione, gdy wszystkie orbitale atomowe $\psi_{r'}$, względnie $\psi_{s'}$, zlokalizowane na tym samym atomie będą reprezentowały tę samą symetrię, np. w przypadku stosowania wyłącznie orbitali typu s. Przyjęcie tego założenia jest konsekwentne z postępowaniem realizowanym w ramach metody CNDO/2 [36-40]

stosowanej w niniejszej pracy do wyznaczania przybliżonych funkcji falowych dla izolowanych cząsteczek A i B. Wszystkie międzycząsteczkowe dwucentrowe całki kulombowskie typu

$\langle \psi_r(1) \psi_r(1) | \frac{e^2}{R_{12}} | \psi_s(2) \psi_s(2) \rangle$ oraz całki przyciągania elektron - jądro typu

$\langle \psi_r(1) | \frac{-Z_a e^2}{R_{1a}} | \psi_r(1) \rangle$ wyznaczone były analitycznie w bazie

walencyjnych orbitali typu Slatera ns zgodnie z zależnościami podanymi przez Roothaana [106] .

Przybliżenie Mullikena stosunkowo źle opisuje pojawiające się w obliczeniach dwucentrowe całki rezonansowe , mające duży wpływ na końcowe rezultaty :

$$\langle \psi_a(1) | \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} | \psi_b(1) \rangle \quad (95)$$

Stosując do wyznaczania wspomnianych całek przybliżenie Mullikena :

$$\langle \psi_a | \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} | \psi_b \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_a | \psi_b \rangle \left(\langle \psi_a | \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} | \psi_a \rangle + \langle \psi_b | \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} | \psi_b \rangle \right) \quad (96)$$

uzyskiwano raczej niezadowalające wyniki w obliczeniach energii oddziaływań międzycząsteczkowych [69, 70, 71] . Fujita, Imamura i Nagata [70] proponują w związku z tym obliczanie wspomnianych wyżej całek z półempirycznej zależności :

$$\langle \psi_a | \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} | \psi_b \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_a | \psi_b \rangle \left(-Z_a \langle \psi_a \psi_a | \frac{e^2}{R_{12}} | \psi_a \psi_a \rangle + \langle \psi_b | \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} | \psi_b \rangle \right) \quad (97)$$

konsekwentnej z analogiczną zależnością stosowana w metodzie CNDO/2. Wreszcie, ostatnio Bachler, Mark i Polansky [107] zalecają stosowanie w tym celu przybliżonej zależności :

$$\left\langle \psi_a \left| \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} \right| \psi_b \right\rangle = -2 \left\langle \psi_a | \psi_b \right\rangle Z_a / R_{ab} \quad (98)$$

Dla zilustrowania błędu spowodowanego przyjęciem przybliżonych zależności (96-98) przeprowadzono obliczenia testowe dla szeregu całek występujących w obliczeniach dla układów z wiązaniem wodorowym O...H w zakresie odległości $R_{O...H}$ od 1,3 Å do 2,5 Å. Dla porównania podano również dokładne wartości całek rezonansowych, obliczone z zależności podanych przez Roothaana [106]. Celem porównania wyników z podobną analizą wykonaną przez Fujitę, Imamurę i Nagatę [70], obliczenia wykonano dla stosowanych przez wspomnianych autorów wykładników $\xi_H = 1,2$ oraz $\xi_O = 2,275$.

Tabela 3

Zależność całki typu $\left\langle \psi_{2s}^O \left| \frac{-Z_O e^2}{R_{O1}} \right| \psi_{1s}^H \right\rangle$ [eV]
od odległości $R_{O...H}$ [Å]

Zależność $R_{O...H}$ [Å]	(96)	(97)	(98)	Wartość dokładna
1	2	3	4	5
1,3	- 36,20	- 28,89	- 10,10	- 36,51
1,5	- 25,08	- 19,84	- 6,24	- 24,94
1,7	- 17,14	- 13,46	- 3,89	- 16,81
1,9	- 11,58	- 9,04	- 2,41	- 11,22

1	2	3	4	5
2,1	- 7,76	- 6,02	- 1,49	- 7,42
2,3	- 5,15	- 3,98	- 0,92	- 4,88
2,5	- 3,40	- 2,62	- 0,56	- 3,19

Tabela 4

Zależność całki typu $\langle \chi_{2p}^0 | \frac{-Z_0 e^2}{R_{01}} | \chi_{1s}^H \rangle$ [eV]
 od odległości $R_{0...H}$ [Å]

Zależność $R_{0...H}$ [Å]	(96)	(97)	(98)	Wartość dokładna
1,3	- 32,75	- 26,13	- 9,10	- 27,45
1,5	- 23,75	- 18,79	- 5,95	- 19,51
1,7	- 16,80	- 13,19	- 3,82	- 11,55
1,9	- 11,65	- 9,09	- 2,42	- 9,24
2,1	- 7,96	- 6,18	- 1,51	- 6,22
2,3	- 5,37	- 4,15	- 0,95	- 4,15
2,5	- 3,59	- 2,76	- 0,59	- 2,74

Tabela 5

Zależność całki typu $\langle \chi_{1s}^H | \frac{-Z_H e^2}{R_{H1}} | \chi_{2s}^0 \rangle$ [eV]
 od odległości $R_{0...H}$ [Å]

Zależność $R_{0...H}$ [Å]	(96)	(97)	(98)	Wartość dokładna
1	2	3	4	5
1,3	- 6,29	- 4,53	- 1,69	- 5,16
1,5	- 4,36	- 3,10	- 1,05	- 3,26

1	2	3	4	5
1,7	- 2,98	- 2,09	- 0,65	- 2,0257
1,9	- 2,02	- 1,40	- 0,40	- 1,24
2,1	- 1,35	- 0,93	- 0,25	- 0,76
2,3	- 0,90	- 0,61	- 0,15	- 0,46
2,5	- 0,59	- 0,40	- 0,09	- 0,28

Wielkości zestawione w Tabelach 3-5 wskazują, że w zależności od rozpatrywanego typu całek, wyniki zbliżone do wartości dokładnych uzyskiwane są bądź to z zależności (96) bądź też ze wzoru (97), lecz żadne ze wspomnianych przybliżeń nie gwarantuje możliwości dobrej reprodukcji wszystkich typów całek. Zupełnie złe wyniki uzyskiwane są natomiast ze wzoru (98). Stąd też w dalszych obliczeniach dwucentrowe całki rezonansowe (95) wyznaczano analitycznie według zależności podanych przez Roothaana [106] nie stosując w tym przypadku przybliżenia Mullikena, Fujita, Imamura i Nagata [70] w swoich rozważaniach uzasadniających stosowanie wzoru (98) przypisują całce $\langle \chi_{2s}^0 | \frac{-Z_b e^2}{R_{01}} | \chi_{1s}^H \rangle$ dla $R_{0...H} = 1,7 \text{ \AA}$ wartość $- 6 \times 2,03 \text{ eV}$, podczas gdy wyznaczona w niniejszej pracy wartość wynosi $- 6 \times 2,8015 \text{ eV}$ /Tabela 3/. Z kolei jednak można zauważyć, że wartość otrzymana przez wspomnianych autorów jest bliska wielkości uzyskanej /Tabela 5/ dla całki typu

$$\langle \chi_{1s}^H | \frac{-Z_H e^2}{R_{H1}} | \chi_{2s}^0 \rangle (- 2,0257 \text{ eV}).$$

Zauważona różnica jest więc prawdopodobnie wynikiem pomyłki w cytowanej pracy [70].

5.3. Energia oddziaływań elektrostatycznych

Celem uproszczenia dalszego zapisu przyjęte zostały następujące oznaczenia :

$$P_{rr'}^A \equiv 2 \sum_{i \in A}^{occ} C_{ir}^A C_{ir'}^A, \quad P_{ss'}^B \equiv 2 \sum_{j \in B}^{occ} C_{js}^B C_{js'}^B \quad (99)$$

gdzie $P_{rr'}^A$ oraz $P_{ss'}^B$ oznaczają odpowiednie elementy macierzy rzędów wiązań. Analogicznie do przyjętych wcześniej oznaczeń (53-55) określone są odpowiednie całki w bazie orbitali atomowych :

$$\left\langle \chi_r^A(1) \chi_{r'}^A(1) \left| \frac{e^2}{R_{12}} \right| \chi_s^B(2) \chi_{s'}^B(2) \right\rangle \equiv \langle r r' | s s' \rangle \quad (100)$$

oraz

$$V_{a,rs} \equiv \left\langle \chi_r^A(1) \left| \frac{-Z_a e^2}{R_{a1}} \right| \chi_s^B(1) \right\rangle \quad \langle r | s \rangle \equiv \left\langle \chi_r^A(1) \left| \chi_s^B(1) \right\rangle \quad (101)$$

Rozwijając otrzymane uprzednio wyrażenie na składową energii oddziaływań elektrostatycznych (45) w bazie orbitali atomowych $\mathcal{H} = \{ \chi^A \} \oplus \{ \chi^B \}$, zgodnie z wprowadzonymi wcześniej oznaczeniami otrzymujemy :

$$\begin{aligned}
 E_{EL} = & \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} P_{rr}^A P_{ss}^B \langle rr | ss \rangle + \sum_{r \in A} \sum_{b \in B} P_{rr}^A V_{b,rr} + \\
 & + \sum_{s \in B} \sum_{a \in A} P_{ss}^B V_{a,ss} + \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \quad (102)
 \end{aligned}$$

Zależność (102) jest niekiedy sprowadzana do prostszej postaci [67, 80-82, 85] przez wprowadzenie założeń odpowiadających zaniedbaniu efektów penetracyjnych :

$$V_{a,ss} = - \frac{Z_a}{R_{ab}}, \quad V_{b,rr} = - \frac{Z_b}{R_{ab}}, \quad \langle rr | ss \rangle = \frac{1}{R_{ab}} \quad (103)$$

gdzie r oraz s oznaczają orbitale o symetrii s zlokalizowane odpowiednio na atomach a i b . Wzór (102) sprowadza się wówczas do postaci :

$$E_{qq}^{EL} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{q_a q_b}{R_{ab}} \quad (104)$$

gdzie q_a, q_b oznaczają ładunki zlokalizowane odpowiednio na atomach a oraz b . Wyrażenie (104) odpowiada modelowi punktowego rozkładu ładunku [67, 72, 80-82, 85, 107] z zaniedbaniem efektów penetracyjnych związanych z przestrzennym rozkładem gęstości elektronowej wokół atomów. Obliczenia wykonane przez Chojnackiego i Sokalskiego [108-109] dla par zasad komplementarnych w równowagowych odległościach /Tabela 6/ wskazują na znaczny udział efektów penetracyjnych E_{pen}^{EL} i konieczność korzystania z zależności [102].

Tabela 6

Oszacowanie wielkości efektów penetracyjnych [kcal/mol] w parach zasad komplementarnych dla geometrii równowagowej /konfiguracja Watsona-Cricka/ [110]

Zależność	E_{qq}^{EL}	E_{pen}^{EL}	$E_{qq}^{EL} + E_{pen}^{EL}$	ΔH
Para zasad	(104)		(102)	
adenina-tymina	- 1,30	- 4,65	- 5,95	- 7,9 [111]
guanina-cytozyna	- 7,38	- 5,40	- 12,78	- 11,1 [112]

Duży udział efektów penetracyjnych w oddziaływaniach elektrostatycznych układów z wiązaniami wodorowymi, może więc powodować, że energie oddziaływań uzyskiwane w ramach modelu punktowego rozkładu ładunku są zwykle zbyt małe [80-82]. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na zastanawiająco dobrą zgodność wyników uzyskanych przy zastosowaniu zależności (106) z wielkościami odpowiadającymi najlepszym dotąd doświadczalnym oszacowaniom energii oddziaływań w rozważanych parach zasad komplementarnych. Jest to niewątpliwie zgodność w znacznym stopniu przypadkowa, ponieważ otrzymano ją przy zaniedbaniu pozostałych składowych energii oddziaływań. O ile jednak w ramach dalszych obliczeń okaże się, że pozostałe składowe energie oddziaływań dla geometrii równowagowych w kompleksach molekularnych podobnego typu wykazywać będą tendencję do wzajemnego kompensowania się, możliwe wydaje się ulepszenie stosowanych dotąd modeli oddziaływań [80-82] uwzględniających tylko

punktowy rozkład ładunku, przez wprowadzenie niewiele bardziej złożonej zależności (102) . Model tego rodzaju mógłby mieć zastosowanie przy przybliżonym badaniu oddziaływań bardzo dużych układów molekularnych z wiązaniami wodorowymi.

5.4. Atomowe rozwinięcie multipolowe

Spośród wszystkich rozpatrywanych dalej składowych energii oddziaływań międzycząsteczkowych stosunkowo najbardziej poprawnie powinny być opisywane w omawianym modelu oddziaływania elektrostatyczne ze względu na wykorzystywaną przy ich wyznaczaniu minimalną ilość przybliżeń /niewykorzystywane jest między innymi przybliżenie Mullikena/. Głównym przybliżeniem pozostaje w tym przypadku przyjęcie przy wyznaczaniu międzycząsteczkowych całek kulombowskich $\langle rr|ss \rangle$ wyłącznie sferycznej symetrii orbitali walencyjnych. Pozwala to, jak pokazano w poprzednim rozdziale, na uwzględnienie efektów penetracyjnych przy założonym przestrzennym izotropowym rozkładzie gęstości elektronowej wokół atomów. Jednakże w kompleksach molekularnych z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym rozkład gęstości elektronowej, szczególnie wokół atomów z wolnymi parami elektronowymi, jest silnie asymetryczny tak, iż wypadkowy ładunek ujemny pochodzący od elektronów w otoczeniu rozważanego atomu może być zlokalizowany poza jądrem atomowym. Wynika stąd wniosek, że dla uzyskania prawidłowego opisu oddziaływań elektrostatycznych, konieczne jest w takich przypadkach uwzględnienie poza punktowym rozkładem ładunków na atomach, również wyższych momentów multipolowych. Należy dodać, że powszechnie stosowane rozwinięcie energii

oddziaływań elektrostatycznych względem molekularnych momentów multipolowych dla odległości mniejszych od ok. 10 Å staje się rozbieżne [113-114]. Jednakże w świetle ostatnich prac Reina i współpracowników [113-115] oraz Dovesi [116], analogiczne rozwinięcie względem atomowych momentów multipolowych wykazuje znacznie lepszą zbieżność tak, że dla geometrii zbliżonej do równowagowych odległości międzycząsteczkowych możliwe jest uzyskanie zadowalających rezultatów przy zaniedbaniu momentów wyższych od atomowego momentu dipolowego. Ponieważ wyrażenie (102) reprezentuje oddziaływania typu "ładunki punktowe - ładunki punktowe"/określane niekiedy jako unipol-unipol względnie monopol-monopol / E_{qq}^{EL} oraz efekty penetracyjne E_{pen}^{EL} , uzasadnione wydaje się ze względu na potrzebę poprawnego opisu wolnych par elektronowych, uwzględnianie oddziaływań typu "ładunki punktowe - dipole atomowe" $E_{q\mu}^{EL}$ oraz "dipole atomowe - dipole atomowe" $E_{\mu\mu}^{EL}$ [5]

$$E_{q\mu}^{EL} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \left[\frac{q_b (\vec{\mu}_a \cdot \vec{R}_{ab})}{R_{ab}^3} + \frac{q_a (\vec{\mu}_b \cdot \vec{R}_{ba})}{R_{ab}^3} \right] \quad (105)$$

$$E_{\mu\mu}^{EL} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{1}{R_{ab}^3} \left[(\vec{\mu}_a \cdot \vec{\mu}_b) - \frac{3}{R_{ab}^2} (\vec{\mu}_a \cdot \vec{R}_{ab}) \cdot (\vec{\mu}_b \cdot \vec{R}_{ab}) \right] \quad (106)$$

gdzie $\vec{\mu}_a, \vec{\mu}_b$ określają wektory odpowiednich dipoli atomowych zlokalizowanych na atomach a względnie b, zaś \vec{R}_{ab} oznacza wektor łączący atomy a i b.

Podział składowej multipolowej $E_{\text{mult}}^{\text{EL}}$ na czynniki $E_{\text{qq}}^{\text{EL}}$, $E_{\text{q}\mu}^{\text{EL}}$, $E_{\mu\mu}^{\text{EL}}$ itd., posiada charakter względny, zależny od przyjętego sposobu podziału gęstości elektronowej w cząsteczce.

Np. dla oddziaływań polarnych lecz obojętnych cząsteczek, pierwszy wyraz $E_{\text{qq}}^{\text{EL}}$ w atomowym rozwinięciu multipolowym odpowiada częściowo oddziaływaniom typu dipol molekularny - dipol molekularny uzyskanym w klasycznym rozwinięciu energii oddziaływań elektrostatycznych w szereg względem molekularnych momentów multipolowych.

Otwartym problemem pozostaje nadal określenie atomowych momentów dipolowych w izolowanych cząsteczkach A lub B. Pomimo, że wielkości te nie są bezpośrednio mierzalne doświadczalnie, znane są oszacowania eksperymentalne atomowych momentów dipolowych dla niektórych układów z wolnymi parami elektronowymi uzyskane przy pomocy pomiarów rentgenograficznych i neutronograficznych [117]. Przypisują one np. wolnej parze typu sp^3 w amoniaku moment 1.0 D, podczas gdy z kolei nieempiryczne obliczenia teoretyczne wskazują na większą wartość 1.45 D [118]. Formalnie molekularny moment dipolowy μ^{mol} dowolnej obojętnej cząsteczki A można przedstawić jako :

$$\vec{\mu}^{\text{mol}} = \sum_{a \in A} \left(q_a \vec{R}_{oa} + \vec{\mu}_a^{\text{at}} \right) \quad (107)$$

gdzie \vec{R}_{oa} jest wektorem wodzącym wyznaczonym od dowolnego punktu "o", natomiast $\vec{\mu}_a^{\text{at}}$ oznacza wektor atomowego dipola zlokalizowanego na atomie a. Pierwsza składowa sumy (107) odpowiada punktowemu modelowi rozkładu ładunku w cząsteczce, natomiast drugą składową można dalej zapisać w postaci :

$$\mu_a^{\text{at}} = -e \sum_{r \in a} \sum_{r' \in a} P_{rr'}^A \langle \psi_r(1) | \hat{R}_{a1} | \psi_{r'}(1) \rangle \quad (108)$$

gdzie indeksy r oraz r' oznaczają sumowanie po wszystkich orbitalach atomowych zlokalizowanych na atomie a . Całki występujące we wzorze (108), zgodnie z założeniami metody CNDO/2 /w odróżnieniu od metod typu INDO czy NDDO/, powinny być równe zeru. Jednakże nie uwzględniając w zależności (108) przybliżenia ZDO uzyskuje się w ramach metody CNDO/2 znacznie lepszą zgodność otrzymywanych w ten sposób momentów dipolowych w porównaniu z wartościami doświadczalnymi [40]. Wydaje się więc uzasadnione w ramach rozpatrywanego modelu oddziaływań międzycząsteczkowych szacowanie atomowych momentów dipolowych z zależności (108) bez stosowania w tym przypadku przybliżenia ZDO. Dla bazy sp otrzymuje się [119] wówczas wyrażenie :

$$\vec{\mu}_a^{\text{at}} = -2e \frac{(2n_a+1)}{2\sqrt{3}} \zeta_a \left(P_{n_a s, n_a p_x}^A \cdot \vec{i} + P_{n_a s, n_a p_y}^A \cdot \vec{j} + P_{n_a s, n_a p_z}^A \cdot \vec{k} \right) \quad (109)$$

gdzie n_a odpowiada głównej liczbie kwantowej dla powłoki walencyjnej atomu a , ζ_a określa odpowiedni wykładnik Slatera [87], natomiast \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} oznaczają wersory w wybranym układzie współrzędnych.

5.5. Energia oddziaływań wymiennych

Rozwijając wyrażenie (56) w bazie orbitali atomowych, przy uwzględnieniu uprzednio wprowadzonych przybliżeń (74) i (88),

otrzymano następujące wyrażenie na energię oddziaływań wymiennych :

$$\begin{aligned}
 E^{EX} = & \left\{ -\frac{1}{8} \sum_{r \in A} \sum_{t \in A} P_{rt}^A \sum_{s \in B} \langle r|s \rangle \sum_{u \in B} P_{su}^B (\langle tt|ss \rangle + \langle rr|tt \rangle + \langle rr|uu \rangle + \langle ss|uu \rangle) \right. \\
 & - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i|j \rangle \sum_{s \in B} C_{sj}^B \sum_{r \in A} C_{ri}^A \langle r|s \rangle \sum_{t \in A} (P_{tt}^A - C_{ti}^A)^2 (\langle rr|tt \rangle + \langle ss|tt \rangle) \\
 & - \sum_{j \in B} \sum_{i \in A} \langle i|j \rangle \sum_{r \in A} C_{ri}^A \sum_{s \in B} C_{sj}^B \langle r|s \rangle \sum_{u \in B} (P_{uu}^B - C_{uj}^B)^2 (\langle rr|uu \rangle + \langle ss|uu \rangle) \\
 & - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i|j \rangle \sum_{r \in A} C_{ri}^A \sum_{s \in B} C_{sj}^B \left[\langle r|s \rangle \sum_{\substack{a \in A \\ a \neq r}} (V_{a,rr} + V_{a,ss}) + 2 V_{a,rs} \right] \\
 & - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i|j \rangle \sum_{r \in A} C_{ri}^A \sum_{s \in B} C_{sj}^B \left[\langle r|s \rangle \sum_{\substack{b \in B \\ b \neq s}} (V_{b,rr} + V_{b,ss}) + 2 V_{b,rs} \right] \\
 & + 2 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i|j \rangle^2 \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} (C_{ri}^A)^2 P_{ss}^B + C_{sj}^B)^2 P_{rr}^A - C_{ri}^A)^2 C_{sj}^B)^2 \langle rr|ss \rangle \\
 & + 2 \left. \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i|j \rangle^2 \sum_{s \in B} C_{sj}^B \sum_{a \in A} V_{a,ss} + 2 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i|j \rangle^2 \sum_{r \in A} C_{ri}^A \sum_{b \in B} V_{b,rr} \right\} \\
 & / \left(1 - 2 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \langle i|j \rangle^2 \right) \tag{110}
 \end{aligned}$$

Należy zwrócić uwagę, że podobne wyrażenie wyprowadzone zostało przez Cooka i Schuga [65] z tym, że w drugim i trzecim wyrazie licznika (110) wspomniani autorzy podali błędną wartość stałego czynnika 2 zamiast wartości 1. Błąd ten został następnie powtórzony w ostatnio opublikowanej pracy przeglądowej [9]. W odróżnieniu od dotychczasowych sformułowań [65, 68] w wyrażeniu na energię oddziaływań wymiennych (110) występują dokładne wartości dwucentrowych całek rezonansowych $V_{a,rs}$; $a \in r$ względnie $V_{b,rs}$; $b \in s$ oraz zawarte jest dotąd nie uwzględniane wyrażenie w mianowniku.

Celem redukcji czasu obliczeń energii oddziaływań wymiennych wg zależności (110) korzystne jest wstępne wyliczanie następujących sum częściowych dla ustalonych wartości i oraz s :

$$2 \sum_{i' \in A}^{occ} \langle i' i' | i s \rangle - \langle i i | i s \rangle = \sum_{r \in A} C_{ri}^A \langle r | s \rangle \sum_{t \in A} (P_{tt}^A - C_{ti}^A)^2 (\langle rr | tt \rangle + \langle ss | tt \rangle) \quad (111)$$

oraz dla ustalonych wartości j oraz r :

$$2 \sum_{j' \in B}^{occ} \langle i j | j' j \rangle - \langle r j | j j \rangle = \sum_{s \in B} C_{sj}^B \langle r | s \rangle \sum_{u \in B} (P_{uu}^B - C_{uj}^B)^2 (\langle rr | uu \rangle + \langle ss | uu \rangle) \quad (112)$$

W wyrażeniach po lewej stronie równań (111-112) indeksy r względnie s odnoszą się do orbitali atomowych, pozostałe zaś oznaczają orbitale molekularne. Międzycząsteczkowe całki nakładania $\langle i | j \rangle$ określone zostały zgodnie z zależnością :

$$\langle i | j \rangle = \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} C_{ir}^A C_{js}^B \langle r | s \rangle \quad (113)$$

5.6. Energia oddziaływań indukcyjnych

Wyrażenia na energię oddziaływań indukcyjnych otrzymujemy rozwijając zależność (61) w bazie orbitali atomowych ψ . Rozważając mianownik pierwszego wyrazu (61) otrzymujemy :

$$E_k^A - E_1^A + \sum_{r \in A} \sum_{t \in A} (2C_{rk}^A C_{ri}^A C_{tk}^A C_{ti}^A - C_{rk}^A{}^2 C_{ti}^A{}^2) \langle rr|tt \rangle \quad (114)$$

Ostatnią relację można nieco uprościć zaniedbując wyrażenie wynikające z rozwinięcia całki wymiany $2 \langle jk|ik \rangle$ występującej we wzorze (59) , której udział w określeniu wartości mianownika (59) jest w przybliżeniu dwukrotnie mniejszy niż w przypadku uwzględnienia w (59) całki kulombowskiej $\langle ii|kk \rangle$.

Zatem :

$$E^{\text{IND}} = -2 \frac{\begin{matrix} \text{occ} & \text{vac} \\ | & | \\ i \in A & k \in A \end{matrix} \left[\sum_{r \in A} C_{ri}^A C_{rk}^A \left(\sum_{s \in B} P_{ss}^B \langle rr|ss \rangle + \sum_{b \in B} v_{b,rr} \right) \right]^2}{E_k^A - E_1^A + \sum_{r \in A} \sum_{t \in A} (2C_{rk}^A C_{ri}^A C_{tk}^A C_{ti}^A - C_{rk}^A{}^2 C_{ti}^A{}^2) \langle rr|tt \rangle}$$

$$- 2 \frac{\begin{matrix} \text{occ} & \text{vac} \\ | & | \\ j \in B & l \in B \end{matrix} \left[\sum_{s \in B} C_{sj}^B C_{sl}^B \left(\sum_{r \in A} P_{rr}^A \langle rr|ss \rangle + \sum_{a \in A} v_{a,ss} \right) \right]^2}{E_1^B - E_j^B + \sum_{s \in B} \sum_{u \in B} (2C_{sl}^B C_{sj}^B C_{ul}^B C_{uj}^B - C_{sl}^B{}^2 C_{uj}^B{}^2) \langle ss|uu \rangle}$$

(115)

5.7. Energia oddziaływań dyspersyjnych

Postępując analogicznie jak w poprzednim rozdziale możemy otrzymać wyrażenie na energię oddziaływań dyspersyjnych w postaci :

$$E^D = -4 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{k \in A}^{\text{vac}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{l \in B}^{\text{vac}} \frac{\left[\sum_{r \in A} \sum_{s \in B} C_{r1}^A C_{rk}^A C_{sj}^B C_{sl}^B \langle rr | ss \rangle \right]^2}{E_k^A - E_i^A + E_l^B - E_j^B} \quad (116)$$

O ile przy obliczaniu wartości wyrażenia (116) wykorzystane zostaną wyliczone wcześniej sumy częściowe :

$$\langle ik | ss \rangle = \sum_{r \in A} C_{r1}^A C_{rk}^A \langle rr | ss \rangle \quad (117)$$

wówczas możliwe jest zredukowanie sześciokrotnego sumowania we wzorze (116) do sumowania pięciokrotnego (118) . Daje to w efekcie znaczną redukcję czasu obliczeń numerycznych szczególnie dla większych układów molekularnych. Należy zwrócić uwagę, że w wyrażeniu po lewej stronie równania (117) indeksy i oraz k odnoszą się do orbitali molekularnych, natomiast indeks s do orbitali atomowych. W takim przypadku energia oddziaływań dyspersyjnych wyrażona jest wzorem :

$$E^D = -4 \sum_{i \in A}^{\text{occ}} \sum_{k \in A}^{\text{vac}} \sum_{j \in B}^{\text{occ}} \sum_{l \in B}^{\text{vac}} \frac{\sum_{s \in B} C_{sj}^B C_{sl}^B \langle ik | ss \rangle}{E_k^A - E_i^A + E_l^B - E_j^B} \quad (118)$$

W zależnościach (116) i (118) pominięto w mianowniku wyrazy wynikające z uwzględnienia odpowiednich całek wymiany i kulombowskich, ponieważ związane byłoby to z koniecznością dodatkowego wykonywania sześciokrotnego sumowania, podczas gdy błąd spowodowany zaniedbaniem tych efektów daje w rezultacie wartości energii dyspersyjnej niższe o ok. 20 % od wartości uzyskanych bez wykorzystania tego przybliżenia. Niewielka liczba konfiguracji wzbudzonych uwzględnianych w obliczeniach wykorzystujących minimalną bazę / w odniesieniu do występującego w rzeczywistości kontinuum stanów wzbudzonych/ powoduje, że energie oddziaływań indukcyjnych i dyspersyjnych wyznaczone w rozważanym modelu mogą być znacznie niższe od wielkości uzyskiwanych w szerokich bazach molekularnych.

5.8. Energia oddziaływań "charge transfer"

Rozwijając wyrażenie (73) w bazie orbitali atomowych otrzymujemy na wyrażenie w mianowniku pierwszego członu (73) zależność :

$$E_1^B - E_1^A + \frac{1}{2} \sum_{r \in A} C_{r1}^A \sum_{s \in B} C_{s1}^B \langle r|s \rangle \sum_{t \in A} C_{t1}^A \sum_{u \in B} C_{u1}^B \langle t|u \rangle (\langle rr|tt \rangle + \langle tt|ss \rangle + \langle rr|uu \rangle + \langle ss|uu \rangle) - \sum_{r \in A} C_{r1}^A{}^2 \sum_{s \in B} C_{s1}^B{}^2 \langle rr|ss \rangle \quad (119)$$

Wartość wyrażenia wynikającego z rozwinięcia całki wymiennej $2 \langle 11|11 \rangle$ w zależności (70) jest bardzo mała /udział mniejszy od 0,2 %/. Tak więc uzasadnione może być stosowanie wzoru :

$$\begin{aligned}
 E^{CT} = & -2 \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{l \in B}^{vac} \left(\frac{1}{2} \sum_{r \in A} c_{ri}^A \sum_{s \in B} c_{sl}^B \left\{ \langle r|s \rangle \left[\sum_{u \in B} P_{uu}^B (\langle rr|uu \rangle + \langle ss|uu \rangle) + \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. + \sum_{\substack{b \in B \\ b \neq s}} (V_{b,rr} + V_{b,ss}) \right] + 2 V_{b,rs} \right\} \right. \\
 & - \left. \langle 1|1 \rangle \sum_{r \in A} c_{ri}^A \left[\sum_{u \in B} P_{uu}^B \langle rr|uu \rangle + \sum_{b \in B} V_{b,rr} \right]^2 \right) / \\
 & \left(E_1^B - E_1^A - \sum_{r \in A} c_{ri}^A \sum_{s \in B} c_{sl}^B \langle rr|ss \rangle \right) \\
 & -2 \sum_{j \in B}^{occ} \sum_{k \in A}^{vac} \left(\frac{1}{2} \sum_{r \in A} c_{rk}^A \sum_{s \in B} c_{sj}^B \left\{ \langle r|s \rangle \left[\sum_{t \in A} P_{tt}^A (\langle tt|ss \rangle + \langle rr|tt \rangle) \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. + \sum_{\substack{a \in A \\ a \neq r}} (V_{a,rr} + V_{a,ss}) \right] + 2 V_{a,rs} \right\} - \langle k|j \rangle \sum_{s \in B} c_{sj}^B \left[\sum_{t \in A} P_{tt}^A \langle tt|ss \rangle + \sum_{a \in A} V_{a,ss} \right]^2 \right) / \\
 & \left(E_k^A - E_j^B - \sum_{r \in A} c_{rk}^A \sum_{s \in B} c_{sj}^B \langle rr|ss \rangle \right) \tag{120}
 \end{aligned}$$

W zależności (120), w odróżnieniu od innych sformułowań energii delokalizacji [68], stosowano dokładne wartości dwucentrowych całek polaryzacyjnych ($V_{a,rs}$ $a \in r$ względnie $V_{b,rs}$ $b \in s$).

6. WYNIKI OBLICZEŃ ENERGII ODDZIAŁYWAŃ DLA WYBRANYCH UKŁADÓW Z WIĄZANIEM WODOROWYM

Głównym celem obliczeń przedstawionych w niniejszym rozdziale jest określenie zakresu stosowalności rozważanego modelu oddziaływań międzycząsteczkowych. Dotychczas opublikowane na ten temat prace [69-71] podają znacznie rozbieżne oceny. Wyniki Fujity i współpracowników [69] oraz Konopli [73] uzyskane ostatnio dla dużych układów z wiązaniem wodorowym są jakościowo zgodne z danymi eksperymentalnymi. Z kolei jednak Hobza i Zahradnik [71] badając najprostsze dimery z wiązaniami wodorowymi uzyskiwali bardzo małe energie oddziaływań i zbyt duże odległości równowagowe. Fueno i współpracownicy [70] natomiast stosując analogiczne postępowanie nie byli w stanie uzyskać dla $(HF)_2$ minimum na krzywej potencjalnej.

Obliczenia energii oddziaływań wykonano dla szeregu układów molekularnych z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, dla których znane są odpowiednie dane doświadczalne względnie wyniki dokładniejszych obliczeń, pozwalające na dokonanie co najmniej jakościowej oceny wyników. Całkowitą energię oddziaływań ΔE obliczano jako sumę wyprowadzonych w poprzednim rozdziale składowych (102), (105), (106), (110), (115), (118) oraz (120) :

$$\Delta E = E_{pen}^{EL} + E_{qq}^{EL} + E_{q\mu}^{EL} + E_{\mu\mu}^{EL} + E^{EX} + E^{IND} + E^D + E^{CT} \quad (121)$$

Do wielkości doświadczalnych, najczęściej porównywanych z teoretycznymi krzywymi potencjalnymi $E = E(R)$, należą: entalpia tworze-

nia kompleksu ΔH_T^0 /zmierzona w temperaturze T/, geometria równowagowa kompleksu oraz niekiedy parametr zderzenia ζ / $E(\zeta) = 0$ /. Aby możliwe było bezpośrednie porównanie energii oddziaływania ΔE uzyskanej teoretycznie z doświadczalnie wyznaczoną wartością ΔH_T^0 , konieczna jest między innymi znajomość poprawek wibracyjnych ΔE_T^0 (osc) uwzględniających zmiany energii poziomów oscylacyjnych w wyniku asocjacji cząsteczek, zgodnie z relacją :

$$\Delta H_T^0 = \Delta E + \Delta E_T^0(\text{transl}) + \Delta E_T^0(\text{rot}) + \Delta E_T^0(\text{osc}) + \Delta(PV) \quad (122)$$

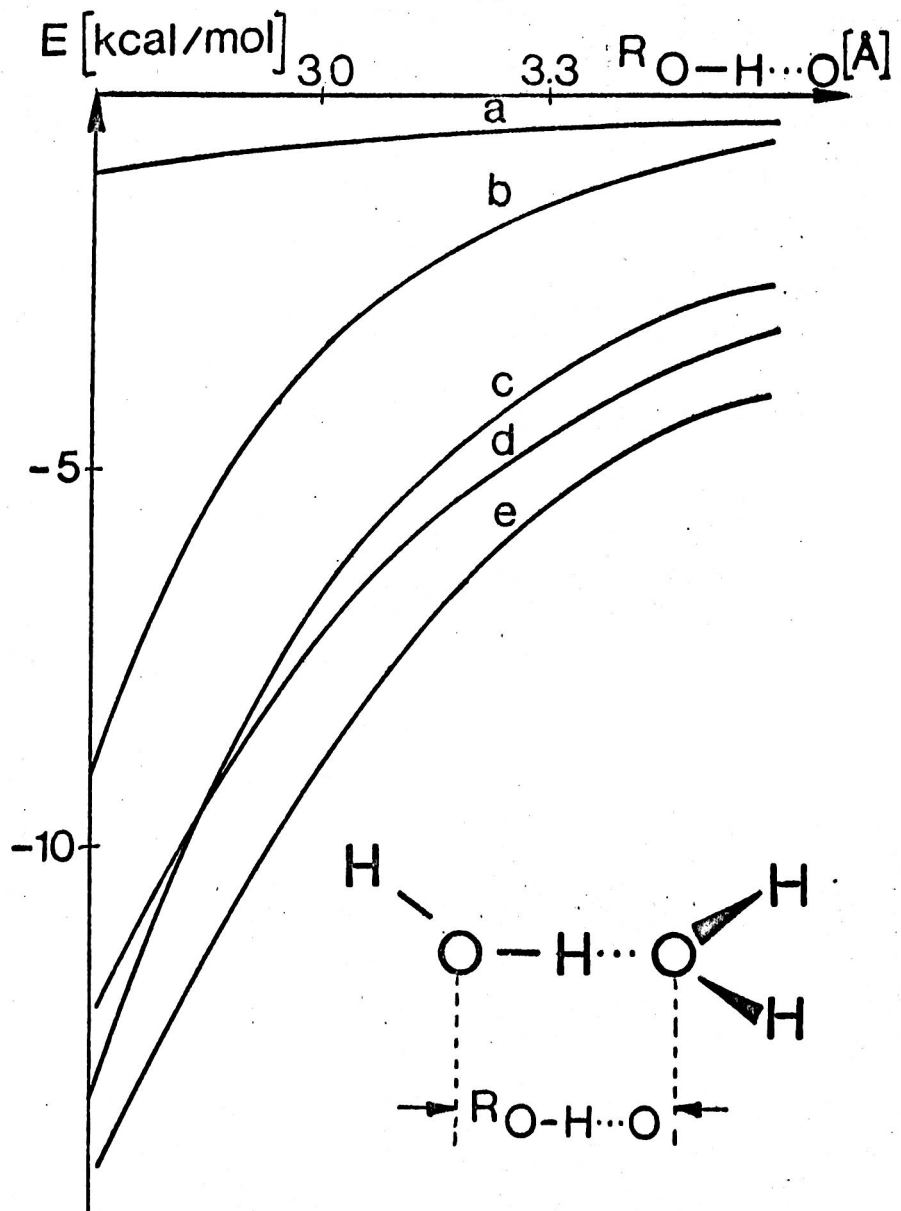
Wartość poprawki ΔE_T^0 (osc) najczęściej nie może być wyznaczona ze względu na nieznaną wszystkich częstości podstawowych odpowiadających drganiom międzycząsteczkowym, stąd też nawet najdokładniej wyznaczone teoretycznie wartości ΔE nie mogą być często bezpośrednio porównywane z dostępnymi wielkościami eksperymentalnymi. Pomimo, że ilość dostępnych informacji doświadczalnych dla układów z międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi jest bardzo duża [120-121], większość z nich obciążona jest poważnymi błędami wynikającymi ze specyfiki stosowanych technik pomiarowych, własności oddziałujących cząsteczek oraz wpływu otoczenia o ile np. pomiary wykonywane były w fazie ciekłej. Najodpowiedniejsze do porównań z wielkościami teoretycznymi wyniki uzyskane w fazie gazowej są jeszcze nieliczne i ograniczone do układów z silnymi wiązaniami wodorowymi. Często wyniki uzyskane odmiennymi technikami doświadczalnymi dla tego samego układu znacznie się różnią [74, 120-121]. Stąd też w systematycznych badaniach jakościowych zmian energii oddziaływań od układu do układu istotne

znaczenie mogą posiadać wyniki przybliżonych obliczeń teoretycznych, szczególnie gdy dla rozważanej klasy kompleksów molekularnych niedostępne są jednolite informacje doświadczalne.

6.1. Liniowe wiązanie wodorowe w $(\text{H}_2\text{O})_2$

Wyniki otrzymywane rozważaną metodą obarzone są szeregiem błędów wynikających z przyjętych założeń, przy czym głównym źródłem błędów może być przyjęty sposób wyznaczania całek. Z tego względu wykonane zostały obliczenia zmierzające do określenia wpływu niektórych przyjętych przybliżeń na końcowe rezultaty. Wybrano dimer wody $(\text{H}_2\text{O})_2$ jako jeden z najprostszych i najbardziej intensywnie dotąd badanych układów z liniowym wiązaniem wodorowym, w którym jedną z najbardziej znaczących składowych energii oddziaływań jest energia oddziaływań elektrostatycznych. Na rys. 2 przedstawiono szereg uzyskanych dla tego przypadku krzywych opisujących zależność energii oddziaływań elektrostatycznych od długości wiązania wodorowego $R_{\text{O}-\text{H}\dots\text{O}}$.

Krzywe 2 a-c odpowiadają różnym wariantom opisu energii oddziaływań elektrostatycznych przy wykorzystaniu funkcji falowych uzyskanych półempiryczną metodą CNDO/2, natomiast krzywe 2 d-e przedstawiają najdokładniejsze z dotąd opublikowanych nieempirycznych oszacowań energii oddziaływań elektrostatycznych [20, 29-30]. Krzywa 2a odpowiadająca [72-73, 80-82] modelowi punktowego rozkładu ładunku [104], daje zbyt niskie wartości energii oddziaływań elektrostatycznych.



Rys. 2. Zależność energii oddziaływań elektrostatycznych od długości wiązania wodorowego $R_{O-H...O}$ w dimerze wody

$a: E_{qq}^{EL}, \quad b: E_{qq}^{EL} + E_{pen}^{EL}, \quad c: E_{qq}^{EL} + E_{q\mu}^{EL} + E_{\mu\mu}^{EL} + E_{pen}^{EL},$
 $d: E^{EL} [29-30], \quad e: E^{EL} [20]$

Nieco lepsze rezultaty uzyskano uwzględniając, zgodnie z zależnością (102), obok oddziaływań ładunków punktowych E_{qq}^{EL} również efekty penetracyjne E_{pen}^{EL} . Niestety oddziaływania elektrostatyczne dalekiego zasięgu oszacowane z zależności (102) są zbyt małe. Zgodnie z rozważaniami opisanymi w rozdziale 5.4., dopiero uwzględnienie dalszych elementów rozwinięcia multipolowego (105-106) może prowadzić do zadowalającego opisu oddziaływań elektrostatycznych reprezentowanych krzywą 2c.

Bardziej dokładne obliczenia energii oddziaływań elektrostatycznych w ramach rozważanego modelu wydają się niecelowe ze względu na przybliżony charakter funkcji falowych wykorzystywanych w obliczeniach. Istotne składowe energii oddziaływań /obok składowej elektrostatycznej/ to energia oddziaływań wymiennych E^{EX} oraz charge transfer E^{CT} . Znaczny wpływ na wielkość obydwu składowych posiada sposób wyznaczania dwucentrowych całek rezonansowych omówiony bliżej w rozdziale 5.2.

W tabeli 7 zestawiono składowe energii oddziaływań dla dimeru wody uzyskane przy zastosowaniu do opisu wspomnianych całek przybliżeń (96-97) względnie dokładnych zależności [106].

Wyniki zestawione w tabeli 7 wskazują na istotne znaczenie rodzaju stosowanych dotąd [67-73] przybliżeń (96-97) na uzyskiwane przy ich pomocy wartości energii oddziaływań wymiennych oraz składowej charge-transfer. Wariant b prowadzi nawet do stabilizujących efektów wymiennych, co jest wynikiem jakościowo błędnym, natomiast wariant a prowadzi do zbyt dużej wartości energii oddziaływań wymiennych w porównaniu z przedstawionymi w prawej części tabeli 7 najdokładniejszymi aktualnie oszacowaniami teoretycznymi, otrzymanymi w ramach nieempirycznej metody wariacyjno-perturbacyjnej [29-30] oraz metody SCF [20].

Tabela 7

Obliczone składowe energii oddziaływań [kcal/mol]
dla liniowego wiązania wodorowego w dimerze wody

Wariant	a	b	c	c	c	[29-30]	[20]
Funkcje falowe	CNDO/2	CNDO/2	CNDO/2	INDO	obinitio all valence	ab initio	ab initio
$R_{O-H...O} [Å]$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,98
E^{EL}	- 6,60	- 6,60	- 6,60	- 6,77	- 2,49	- 7,12	- 8,98
E^{EX}	+18,22	-13,54	+ 8,97	+ 8,32	+ 1,23	+ 4,90	+ 4,19
E^{IND}	- 0,03	- 0,03	- 0,03	- 0,04	- 0,02	} -1,63	- 0,47
E^{CT}	- 1,27	- 0,48	- 2,50	- 2,39	- 1,46		- 2,17
E^D	- 0,13	- 0,13	- 0,13	- 0,13	- 0,14	- 1,54	-
ΔE	+10,19	-19,15	- 0,27	- 1,01	- 2,88	- 5,41	-

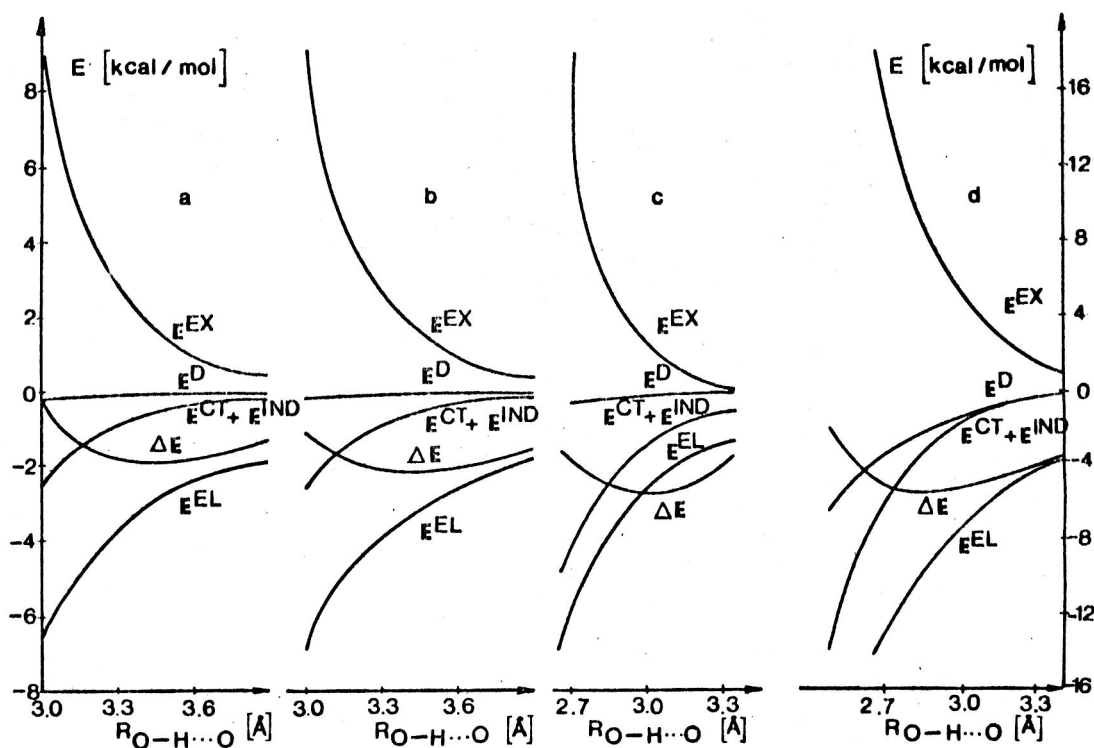
- a/ całki rezonansowe (95) wyznaczone zgodnie z przybliżeniem (96)
 b/ całki rezonansowe (95) wyznaczone zgodnie z przybliżeniem (97)
 c/ całki rezonansowe (95) dokładne [106] .

Z tego też względu najbardziej uzasadnione wydaje się stosowanie w dalszych rozważaniach wariantu c. Dokładniejsze obliczenia dla dimeru wody [29-30], w których uwzględniono znaczną liczbę konfiguracji wzbudzonych, wskazują na znaczny udział energii oddziaływań dyspersyjnych w stabilizacji tego układu.

Uzyskanie lepszej zgodności ilościowej wymagałoby zrezygnowania ze stosowania wprowadzonych przybliżeń, co z kolei uniemożliwiłoby praktycznie wykonywanie obliczeń dla dużych układów molekularnych. Stąd ten wyniki uzyskiwane opracowaną metodą stanowią mogą jedynie podstawę do rozważań jakościowych. Innym źródłem błędów jest przyjęcie w obliczeniach przybliżonych funkcji falowych, uzyskiwanych między innymi półempiryczną metodą CNDO/2.

Dla określenia zależności wyników od rodzaju przyjętej funkcji falowej celowe wydawało się wykonanie obliczeń wykorzystujących funkcje falowe uzyskane innymi metodami. Na rys. 3 przedstawiono przebieg zależności poszczególnych składowych energii oddziaływań międzycząsteczkowych od długości liniowego wiązania wodorowego w dimerze wody dla funkcji falowych uzyskanych metodą CNDO/2 /rys. 3a/, INDO /rys. 3b/ oraz metodą ab initio uwzględniającą wszystkie elektrony walencyjne w bazie STO-3G [122] /rys. 3c/. W ostatnim przypadku wszystkie całki wyznaczone w bazie typu Slatera z optymalnymi wykładnikami wg Hehre [98-99]. Dla porównania składowych energii oddziaływań w tabeli 7 umieszczono wyniki otrzymane dla różnych funkcji falowych.

Przedstawione na rys. 3a-c zależności nie różnią się jakościowo między sobą, co świadczy o małej wrażliwości metody na rodzaj przybliżonych funkcji falowych. Niemniej jednak w żadnym z omówionych przypadków uzyskane wielkości nie mogą być przedmiotem ilościowych rozważań. Uzyskiwane systematycznie zbyt duże wartości energii oddziaływań wymiennych oraz zbyt małe wartości energii oddziaływań dyspersyjnych prowadzą w rezultacie do zbyt dużych odległości równowagowych $R_{O-H...O}^{eq}$ oraz w konsekwencji zbyt małych wartości energii oddziaływań.



Rys. 3. Składowe energii oddziaływań dla dimeru wody z liniowym wiązaniem wodorowym uzyskane z wykorzystaniem funkcji falowych wyznaczonych :

- a - metodą CNDO/2, b - metodą INDO,**
- c - metodą ab initio, uwzględniającą**
- wszystkie elektrony walencyjne [122].**

Skala energii po prawej stronie rysunku odnosi się wyłącznie do krzywych d przedstawiających wyniki dokładnych obliczeń nieempirycznych Jeziorskiego i van Hemerta [29-30]

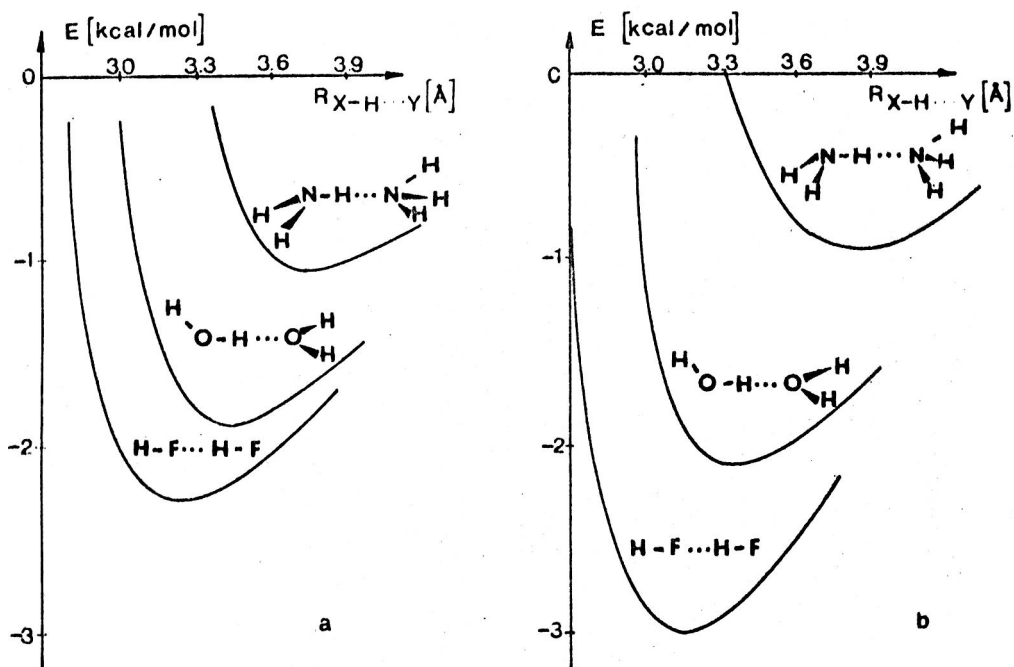
6.2. Dimery amoniaku, wody i fluorowodoru

Dla dokonania oceny jakościowego opisu oddziaływań wykonano obliczenia dla szeregu dimerów z liniowymi wiązaniami wodorowymi z udziałem NH_3 , H_2O oraz HF jako protonodonorów oraz protonoakceptorów. Pomimo, że układy te jako najprostsze modele wiązań wodorowych, były przedmiotem licznych obliczeń oraz badań eksperymentalnych, do rzadkości należą próby systematycznej analizy natury oddziaływań dla tego typu układów przeprowadzone na podstawie wyników uzyskanych w ramach tego samego modelu [66, 123].

Funkcje falowe izolowanych składników kompleksów wyznaczano stosując standardową metodę CNDO/2 [36-40] dla doświadczalnej geometrii cząsteczek NH_3 [124], H_2O [125], HF [126]. Przedstawione na rys. 4 a krzywe potencjalne otrzymane dla $(\text{NH}_3)_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$ oraz $(\text{HF})_2$ porównano z analogicznymi zależnościami otrzymanymi przy pomocy funkcji falowych obliczonych metodą INDO /rys. 4 b/.

Wyniki przedstawione na rys. 4 świadczą o jakościowej zgodności uzyskiwanych krzywych potencjalnych niezależnie od metody użytej do wyznaczenia funkcji falowych dla izolowanych składników kompleksu. Na rys. 5 podano krzywe energii potencjalnej otrzymane dla 6 konformacji dimerów przedstawionych schematycznie obok każdej krzywej.

Przedstawione w tabeli 8 odległości równowagowe $R_{\text{X-H}\dots\text{Y}}^{\text{eq}}$ są systematycznie za duże, a w konsekwencji tego uzyskiwane energie oddziaływań ΔE są zbyt małe. Niemniej jednak spełnione są następujące relacje jakościowe :



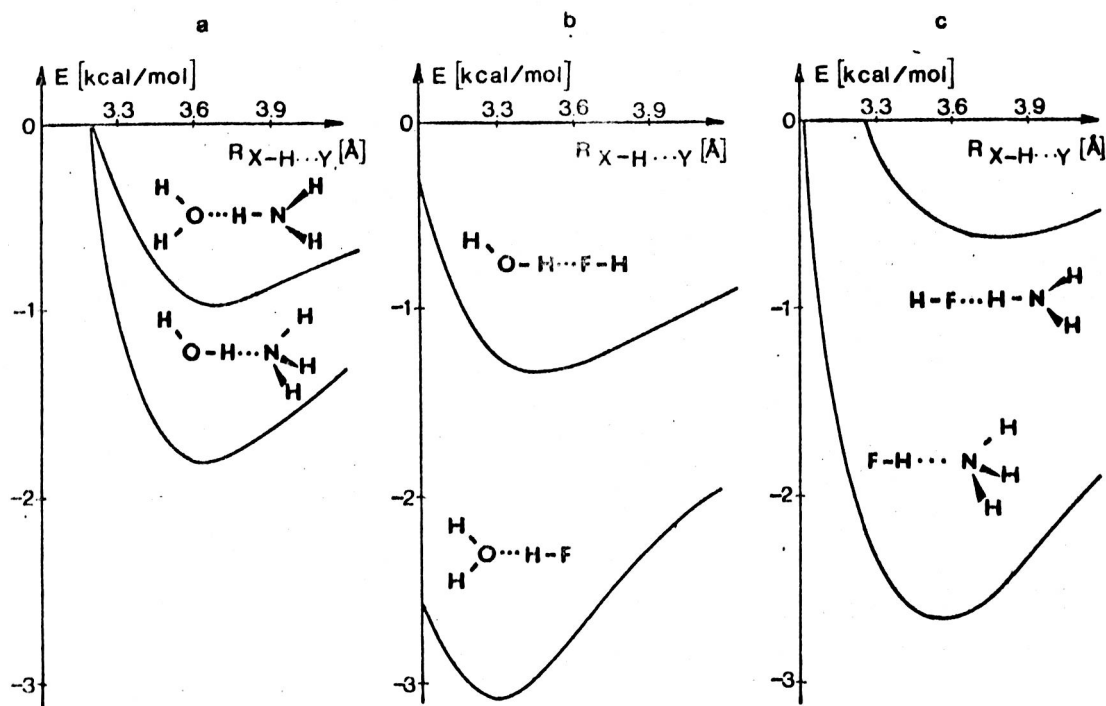
Rys. 4. Krzywe energii potencjalnej uzyskane dla dimerów $(\text{NH}_3)_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{HF})_2$ z wykorzystaniem funkcji falowych otrzymanych :
 a - metodą CNDO/2, b - metodą INDO

$$|\Delta E (\text{NH}_3)_2| < |\Delta E (\text{H}_2\text{O})_2| < |\Delta E (\text{HF})_2| \quad (123)$$

oraz

$$R_{\text{H}_2\text{N}-\text{H}\dots\text{NH}_3} > R_{\text{HO}-\text{H}\dots\text{OH}_2} > R_{\text{F}-\text{H}\dots\text{FH}} \quad (124)$$

Analogiczne relacje są również spełnione w obrębie poszczególnych par dimerów przedstawionych na rys. 5 a-c.



Rys. 5. Krzywe energii potencjalnej uzyskane dla dimerów z liniowym wiązaniem wodorowym z udziałem NH_3 , H_2O oraz HF jako protonoakceptorów oraz protono-donorów

Podane w tabeli 8 wyniki, otrzymane ostatnio przez Pople'a i współpracowników [123], pomimo dobrej zgodności z badaniami doświadczalnymi, obarczone są również szeregiem błędów. Są one przede wszystkim wynikiem zaniedbania efektów dyspersyjnych sięgających według najnowszych oszacowań $-1,54$ kcal/mol [29-30] względnie $-1,62$ kcal/mol [76]. Przy czym w oszacowaniu [76] uwzględniono również wewnątrzcząsteczkowe efekty korelacyjne. Innym źródłem błędów może być niedoskonałość zastosowanej funkcyjnej bazy [123], tak, iż w lepszych bazach uzyskiwano na ogół niższe wartości energii oddziaływań [136].

Tabela 8

Składowe energii oddziaływań w [kcal/mol] uzyskane dla równowagowych geometrii dimerów z liniowym wiązaniem wodorowym

Protono donor X	NH ₃	H ₂ O	HF	H ₂ O	NH ₃	HF	H ₂ O	HF	NH ₃
Protono akceptor Y	NH ₃	H ₂ O	HF	NH ₃	H ₂ O	H ₂ O	HF	NH ₃	HF
R ^{eq} _{X-H...Y}	3,75Å	3,45Å	3,3Å	3,60Å	3,70Å	3,30Å	3,45Å	3,50Å	3,30Å
E ^{EL} _{qq}	-0,087	-0,414	-0,905	-0,251	-0,127	-0,939	-0,397	-0,546	-0,102
E ^{EL} _{qμ}	-0,455	-1,210	-1,592	-1,087	-0,500	-2,291	-0,905	-2,087	-0,345
E ^{EL} _{μμ}	-0,549	-0,774	-0,550	-0,839	-0,464	-0,891	-0,477	-0,920	-0,244
E ^{EL} _{multp}	-1,091	-2,398	-3,048	-2,147	-1,092	-4,122	-1,780	-3,554	-0,891
E ^{EL} _{pen}	-0,354	-0,542	-0,527	-0,467	-0,281	-0,713	-0,396	-0,508	-0,096
E ^{EL}	-1,445	-2,940	-3,575	-2,645	-1,374	-4,835	-2,176	-4,062	-0,788
E ^{EX}	0,732	1,648	1,740	1,256	0,803	2,431	1,252	1,817	0,314
E ^{IND}	-0,005	-0,016	-0,024	-0,008	-0,011	-0,033	-0,015	-0,020	-0,010
E ^{CT}	-0,317	-0,528	-0,411	-0,369	-0,330	-0,606	-0,358	-0,369	-0,107
E ^D	-0,048	-0,053	-0,036	-0,047	-0,046	-0,055	-0,035	-0,041	-0,021
ΔE	-1,085	-1,890	-2,307	-1,813	-0,958	-3,100	-1,334	-2,676	-0,612
ΔE ^{SCF} _[123]	-2,9	-5,6	-5,9	-6,5	-2,8	-9,2	-4,0	-12,2	-2,6
R ^{SCF} _{X-H...Y} _[123]	3,44Å	2,99Å	2,78Å	3,05Å	3,40Å	2,74Å	3,11Å	2,77Å	3,38Å
ΔH ⁰ _{exp}	-3,7 [120]	-2,9 [128]	-5,0 [130]			-7,1 [132]			
R ^{exp} _{X-H...Y}	-4,5 [127]	-5,2 [129]	-7,0 [131]			2,68Å [135]			
		2,98Å [133]	2,79Å [134]						

Stąd więc zgodność omawianych wyników [123] z wielkościami wyznaczonymi doświadczalnie może być w pewnym stopniu przypadkowa i wywołana kompensowaniem się nieuwzględnianych oddziaływań dyspersyjnych z błędem superpozycji bazy.

Spośród wyznaczonych składowych energii największy udział w całkowitej energii oddziaływań wykazują oddziaływania elektrostatyczne E^{EL} , następnie oddziaływania wymienne E^{EX} oraz efekty charge-transfer E^{CT} . Różnice energii oddziaływań pomiędzy różnymi układami determinowane są również głównie przez oddziaływania elektrostatyczne, przy czym największy udział w tym przypadku ma składowa multipolowa $E_{multp}^{EL} = E_{qq}^{EL} + E_{q\mu}^{EL} + E_{\mu\mu}^{EL}$.

6.3. Zagadnienia konformacyjne w układach z wiązaniem wodorowym

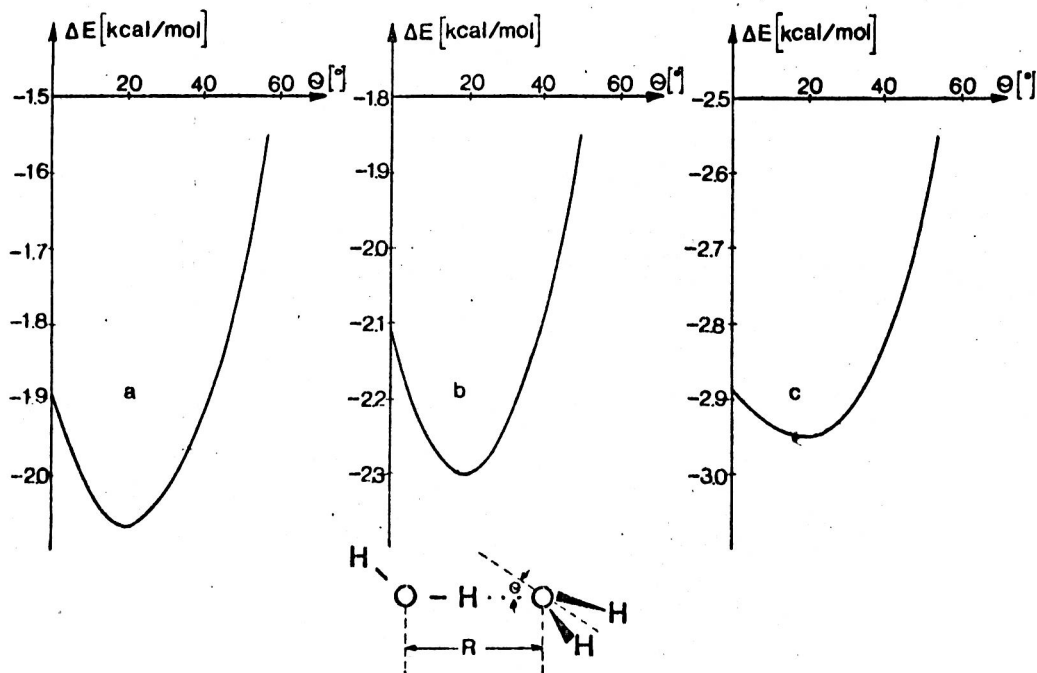
Struktura większości układów tworzących w fazie gazowej międzycząsteczkowe wiązania wodorowe jest obecnie w małym stopniu poznana doświadczalnie. Stąd też istotną rolę w badaniach konformacji oddziałujących cząsteczek mogą odgrywać wyniki badań teoretycznych.

W przypadku układów z pojedynczym wiązaniem wodorowym, obok długości wiązania wodorowego, wielkością charakterystyczną dla konformacji kompleksu może być również orientacja protonoakceptora, związana z hybrydyzacją orbitali walencyjnych, zlokalizowanych na atomie cząsteczki protonoakceptora biorącym udział w powstawaniu wiązania wodorowego.

W przypadku dimeru wody geometrię układu można opisać przy pomocy dwóch parametrów; rozważanej w poprzednim rozdziale, równowagowej długości wiązania wodorowego $R_{O-H...O}^{eq}$ oraz równowagowej wielkości kąta θ^{eq} /rys. 6/.

We wszystkich trzech wariantach obliczeń przedstawionych na rys. 6 otrzymano podobną wartość $\Theta^{eq} = 20^\circ$, co jest wynikiem jakościowo poprawnym, lecz znacznie różniącym się od oszacowań eksperymentalnych $\Theta_{exp}^{eq} = 60^\circ$ [133].

Wartości $\Theta^{eq} = 0^\circ$ otrzymywane metodami półempirycznymi SCF [34] należy zaliczyć do wyników niepoprawnych, natomiast wartości uzyskane metodami nieempirycznymi silnie zależą od wyboru bazy funkcyjnej zmieniając się w zakresie $25^\circ \leq \Theta^{eq} \leq 57,8^\circ$.



Rys. 6. Zależność energii oddziaływania ΔE od kąta Θ w dimerze wody otrzymana dla równowagowej długości wiązania wodorowego $R_{O-H...O}^{eq}$ dla funkcji falowych uzyskanych metodami:
 a - CNDO/2, b - INDO, c - metodą ab initio,
 z uwzględnieniem wszystkich elektronów walencyjnych [122]

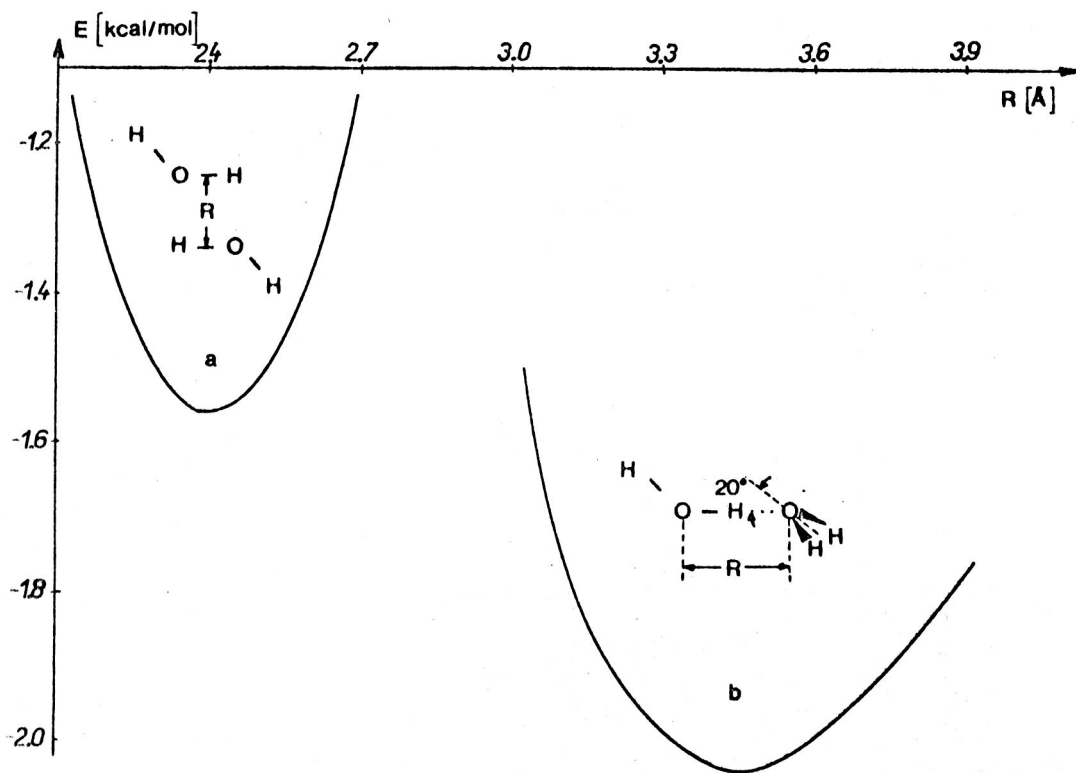
Tabela 9

Składowe energii oddziaływań międzycząsteczkowych
 [kcal/mol] w $(H_2O)_2$ uzyskane dla różnych wartości
 θ zbliżonych do θ^{eq}

Funkcje falowe	CNDO/2			INDO			ab initio /all valence/ [122]		
	0°	20°	40°	0°	20°	40°	0°	20°	40°
E_{qq}^{EL}	-0,414	-0,433	-0,430	-0,666	-0,694	-0,689	-0,415	-0,430	-0,428
E_{qa}^{EL}	-1,210	-1,288	-1,241	-1,528	-1,619	-1,554	-0,767	-0,806	-0,767
E_{aa}^{EL}	-0,774	-0,898	-0,914	-0,754	-0,875	-0,890	-0,291	-0,338	-0,344
E_{multp}^{EL}	-2,398	-2,619	-2,586	-2,948	-3,189	-3,135	-1,474	-1,575	-1,539
E_{pen}^{EL}	-0,542	-0,547	-0,565	-0,911	-0,919	-0,946	-1,013	-1,017	-1,030
E_{EL}	-2,940	-3,166	-3,151	-3,860	-4,108	-4,081	-2,487	-2,592	-2,569
E_{EX}	1,648	1,657	1,704	2,661	2,673	2,742	1,233	1,188	1,073
E_{IND}	-0,016	-0,016	-0,013	-0,029	-0,028	-0,024	-0,023	-0,022	-0,019
E_{CT}	-0,528	-0,500	-0,422	-0,820	-0,779	-0,663	-1,462	-1,391	-1,203
E^D	-0,053	-0,049	-0,041	-0,070	-0,065	-0,054	-0,141	-0,133	-0,113
ΔE	-1,890	-2,075	-1,925	-2,120	-2,308	-2,082	-2,881	-2,951	-2,832
$R_{O-H...O}^{eq}$ [Å]	3,45			3,3			3,0		

Uzyskane wyniki /tabela 9/ wskazują, że względne stabilności poszczególnych konformerów determinowane są głównie przez oddziaływania elektrostatyczne. Tłumaczy to w pewnym stopniu powodzenie metod, w których stosuje się molekularne potencjały elektrostatyczne do badania zagadnień konformacyjnych układów z wiązaniami wodoro-

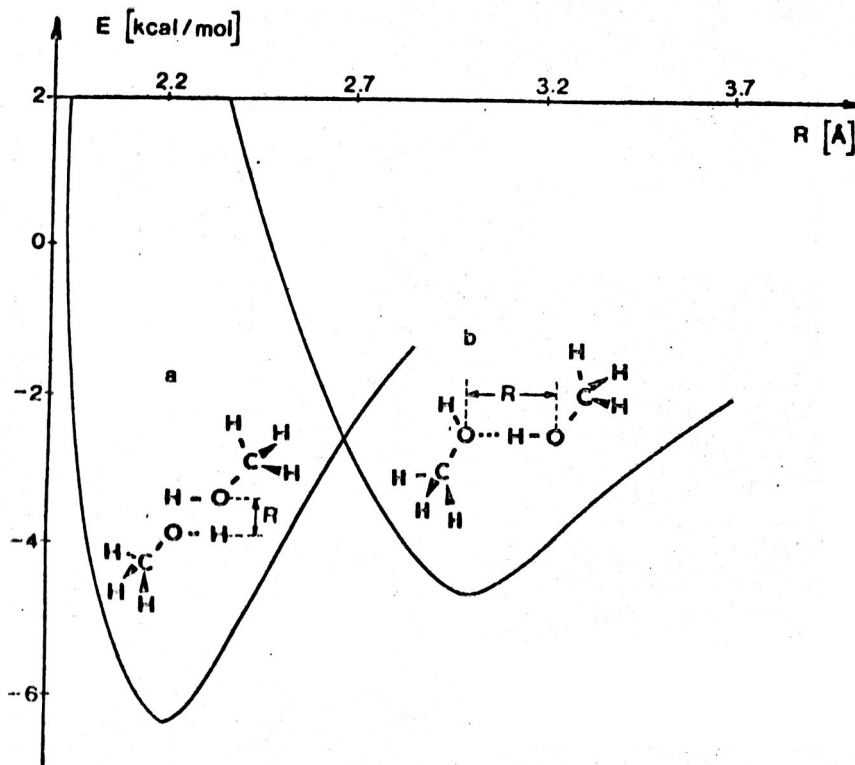
wymi [138] oraz w badaniach reaktywności chemicznej [116]. Głównym czynnikiem determinującym konformację układu są oddziaływania dipoli atomowych E^{EL} , a więc oddziaływania związane głównie z orientacją wolnych par elektronowych. Spośród pozostałych składowych energii oddziaływań istotną rolę odgrywa wyraz E^{CT} . Potwierdza to wnioski Kollmana [139], według których dla ustalonej odległości równowagowej $R_{X-H...Y}^{eq}$ konformacja kompleksu z wiązaniem wodorowym determinowana jest głównie przez oddziaływania elektrostatyczne oraz oddziaływania donoro-akceptorowe. Stwarza to podstawy do stosowania w badaniach konformacji kompleksów molekularnych uproszczonego modelu uwzględniającego jedynie oddziaływania elektrostatyczne oraz składową charge transfer [140],



Rys. 7. Krzywe energii potencjalnej dla $(H_2O)_2$ z cyklicznym /a/ oraz liniowym /b/ wiązaniem wodorowym

Krzywe energii potencjalnej /rys. 7/, uzyskane dla przedstawionych obok geometrii dimerów wody, zgodnie z dostępnymi informacjami doświadczalnymi [133] oraz wynikami obliczeń teoretycznych [76] przeprowadzonych zaawansowanymi metodami wskazują, że konformacja z liniowym wiązaniem wodorowym jest formą najbardziej trwałą.

Odmienne wnioski wypływają natomiast z wyników obliczeń przeprowadzonych dla metanolu /rys. 8/,

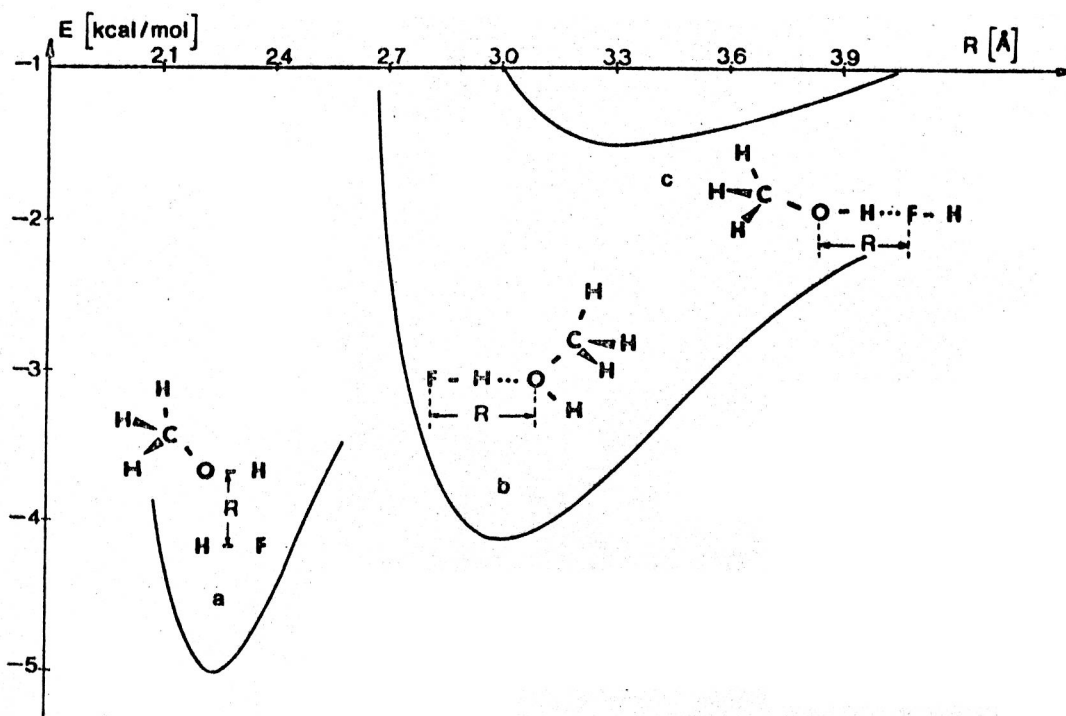


Rys. 8. Krzywe energii potencjalnej dla dimeru metanolu z cyklicznym /a/ oraz liniowym /b/ wiązaniem wodorowym

We wszystkich omawianych odtąd obliczeniach korzystano wyłącznie z funkcji falowych uzyskanych metodą CNDO/2.

tak, iż w tym przypadku bardziej stabilną konformacją wydaje się być forma cykliczna. Wynik ten nie jest zgodny z dotychczasowymi obliczeniami [141-143] wykonanymi metodami półempirycznymi (EHT, CNDO/2), zaś dostępne dane doświadczalne dostarczają na ten temat sprzecznych informacji [121, 144-147]. Informacje eksperymentalne uzyskane zostały jednak dla fazy, w której oddziaływania z rozpuszczalnikiem mogą być czynnikiem znacznie zaburzającym strukturę tworzących się dimerów.

Doświadczalne badania kompleksów fluorowodoru z szeregiem związków organicznych wskazują na anomalną /prawdopodobnie cykliczną/ strukturę kompleksu fluorowódór i metanol [149]. Wykonane przez Tsudę et al. [149] obliczenia metodą CNDO/2 /model supercząsteczki/ nie potwierdziły jednak tej hipotezy. Ponieważ metoda CNDO/2 prawdopodobnie faworyzuje struktury liniowe, interesujące wydawało się wykonanie obliczeń opracowaną metodą perturbacyjną dla trzech różnych konformacji wymienionego układu /rys. 9/.



Rys. 9 . Krzywe energii potencjalnej otrzymane dla trzech konformacji kompleksu metanolu z fluorowodorem.

Otrzymane wyniki, zgodnie z przypuszczeniami Tsudy i współpracowników [149], wskazują na większą stabilność formy cyklicznej.

Tabela 10

Składowe energie oddziaływań w kcal/mol dla liniowych i cyklicznych dimerów $(H_2O)_2$, $(CH_3OH)_2$ oraz kompleksu HF : CH₃ OH

Układ	$(H_2O)_2$		$(CH_3OH)_2$		HF : CH ₃ OH		
	liniowa Rys.7b	cykliczna Rys.7a	cykliczna Rys.8a	liniowa Rys.8b	cykliczna Rys.9a	liniowa Rys.9b	liniowa Rys.9c
R [Å]	3,45	2,40	3,00	2,20	2,25	3,00	3,30
E ^{EL} _{qq}	-0,433	-0,272	-0,596	-0,425	-0,859	-1,222	-0,428
E ^{EL} _{qμ}	-1,288	-0,742	-1,889	-1,175	-2,275	-3,091	-1,048
E ^{EL} _{μμ}	-0,898	-0,340	-1,252	-0,455	-1,343	-1,141	-0,580
E ^{EL} _{multp}	-2,619	-1,355	-3,737	-2,055	-4,477	-5,455	-2,057
E ^{EL} _{pen}	-0,547	-1,651	-2,730	-3,450	-2,261	-2,129	-0,673
E ^{EL}	-3,166	-3,007	-6,467	-5,506	-6,738	-7,585	-2,730
E ^{EX}	1,657	3,935	5,064	4,602	3,920	5,760	1,897
E ^{IND}	-0,016	-0,018	-0,036	-0,019	-0,024	-0,076	-0,019
E ^{CT}	-0,500	-2,390	-3,010	-5,227	-2,111	-2,105	-0,591
E ^D	-0,049	-0,094	-0,262	-0,290	-0,076	-0,159	-0,057
ΔE	-2,075	-1,574	-4,711	-6,440	-5,029	-4,165	-1,501

Wyniki obliczeń /tabela 10/ świadczą, iż względne trwałości rozważanych konformerów określone są głównie przez oddziaływania donoro-akceptorowe oraz oddziaływania wymienne. Ponieważ obydwie wspomniane składowe są najbardziej wrażliwe na rodzaj stosowanych przybliżeń, wyniki te należy traktować jedynie jako wskazówkę do ewentualnego podjęcia dalszych, bardziej dokładnych badań.

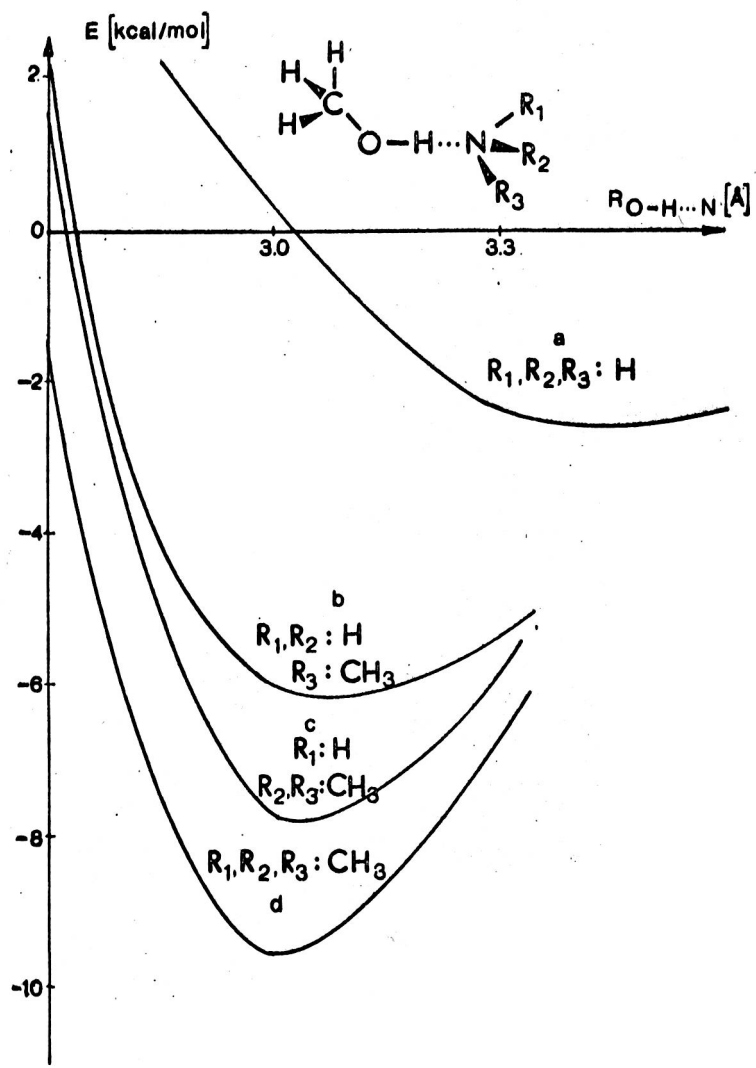
6.4. Kompleksy amin alifatycznych z metanolem

Należy zaznaczyć, iż wciąż do rzadkości należą dane o stabilności kompleksów z wiązaniem wodorowym w fazie gazowej, uzyskane jedną i tą samą metodą eksperymentalną. Przedmiotem systematycznych badań w fazie gazowej były między innymi kompleksy metanolu z szeregiem amin alifatycznych [150]. Celem sprawdzenia opracowanej metody perturbacyjnej przeprowadzono obliczenia energii oddziaływań dla kompleksów metanolu z amoniakiem, metyloaminą, dwumetyloaminą oraz trójmetyloaminą /rys. 10/.

Obliczone energie stabilizacji dla kompleksów /rys. 10/ są jakościowo zgodne z ustaloną doświadczalnie relacją [150] opisującą zdolności elektrodonorowe szeregu :



Różnice energii oddziaływań w tych układach wynikają głównie z oddziaływań typu charge transfer /tabela 11/. Mniej istotną rolę odgrywa natomiast energia oddziaływań elektrostatycznych, co można wiązać z malejącą polarnością cząsteczek protonoakceptorów w szeregu od amoniaku ($\mu^{\text{CNDO}/2} = 2,07\text{D}$, $\mu^{\text{exp}} = 1,468\text{D}$ [40]) do trójmetyloaminy ($\mu^{\text{CNDO}/2} = 1,71\text{D}$, $\mu^{\text{exp}} = 0,612\text{D}$ [40]).



Rys. 10. Krzywe energii potencjalnej dla kompleksów metanolu z amoniakiem /a/, metyloaminą /b/, dwumetyloaminą /c/ oraz trójmetyloaminą /d/.

Tabela 11

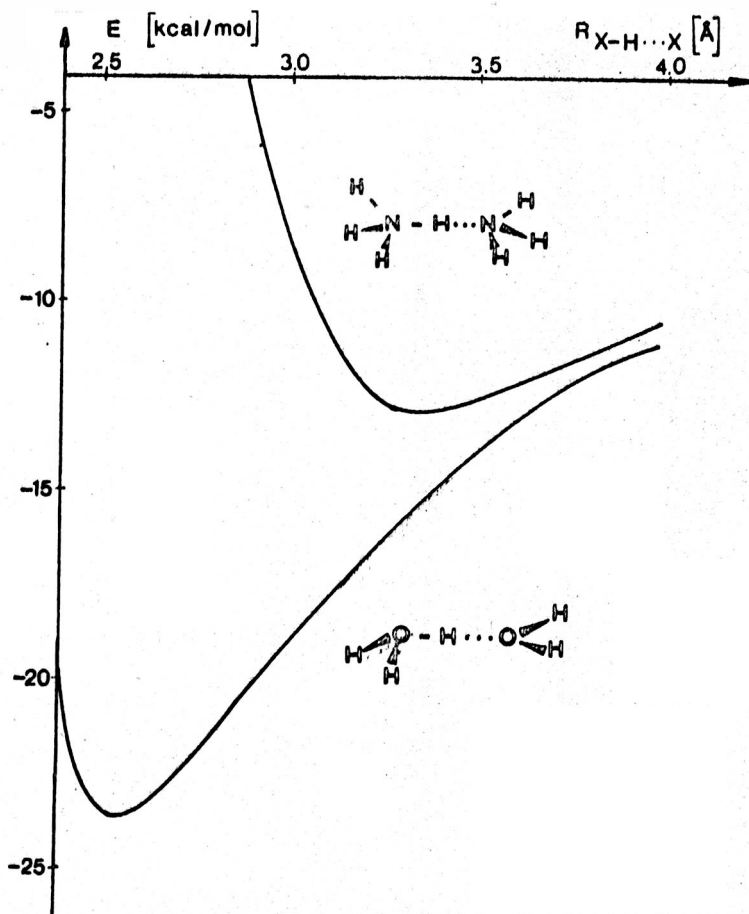
Składowe energii oddziaływań w [kcal/mol]
dla kompleksów metanolu z amoniakiem,
metyloaminą, dwumetyloaminą oraz trójmetylo-
aminą

Protonodonor Protonoakceptor	CH ₃ OH NH ₃	CH ₃ OH CH ₃ NH ₂	CH ₃ OH (CH ₃) ₂ NH	CH ₃ OH (CH ₃) ₃ N
$E_{O-H...N}^{eq} [\text{Å}]$	3,45	3,10	3,05	3,00
E_{qq}^{EL}	- 0,278	- 0,375	- 0,340	- 0,309
$E_{q\mu}^{EL}$	- 1,239	- 1,827	- 1,757	- 1,744
$E_{\mu\mu}^{EL}$	- 1,048	- 1,388	- 1,359	- 1,402
E_{multp}^{EL}	- 2,566	- 3,592	- 3,454	- 3,455
E_{pen}^{EL}	- 0,782	- 3,011	- 3,434	- 4,165
E^{EL}	- 3,349	- 6,603	- 6,887	- 7,621
E^{EX}	1,493	3,398	3,156	3,148
E^{IND}	- 0,010	- 0,022	- 0,030	- 0,045
E^{CT}	- 0,628	- 2,650	- 3,418	- 4,575
E^D	- 0,085	- 0,328	- 0,419	- 0,552
ΔE	- 2,578	- 6,200	- 7,599	- 9,645
$\Delta H_{exp}^{\circ} [150]$		- 5,55	- 6,15	- 6,9

6.5. Kompleksy jonowe NH_4^+ : NH_3 oraz H_3O^+ : H_2O

Wiązania wodorowe w układach jonowych są zwykle znacznie silniejsze od analogicznych wiązań powstających z udziałem cząsteczek obojętnych. Ze względu na wielkość zaburzenia należy w takich przypadkach oczekiwać gorszej niż zwykle zbieżności rozwinięcia perturbacyjnego (13). Stąd też większość dotychczasowych obliczeń energii oddziaływań dla układów jonowych wykonywana była metodami wariacyjnymi, pozwalającymi na uzyskiwanie wyników zbliżonych do odpowiednich wartości doświadczalnych [10-11]. Próby dokonania podziału energii oddziaływań w ramach metody LCAO MO SCF w układach jonowych z wiązaniem wodorowym podjęte zostały ostatnio przez Schustera [11]. Wstępne wyniki [11] wskazują jednak na znaczną rolę efektu superpozycji bazy w składowej oddziaływań charge transfer. Największy udział w całkowitej energii oddziaływań przypisywany jest w tym przypadku klasycznym oddziaływaniom elektrostatycznym jon - dipol molekularny, natomiast o wiele mniejsze są pozostałe składowe [11].

Wyniki obliczeń /tabela 12/, podobnie jak odpowiednie dane eksperymentalne, wskazują na większą stabilność układu H_3O^+ : H_2O niż kompleksu NH_4^+ : NH_3 . Uzyskane zbyt małe wartości energii stabilizacji są prawdopodobnie wynikiem niepoprawnej reprodukcji oddziaływań wymiennych, jak również wynikiem nieuwzględnienia znacznej deformacji [11] oddziałujących cząsteczek w trakcie tworzenia kompleksów. Zgodnie z oczekiwaniami, energia stabilizacji związana jest ze znacznym udziałem oddziaływań elektrostatycznych, szczególnie typu ładunku punktowe - dipole atomowe.



Rys. 11. Krzywe energii potencjalnej uzyskane dla kompleksów $NH_4^+ : NH_3$ oraz $H_3O^+ : H_2O$

Cechą charakterystyczną układów jonowych jest znaczny wzrost oddziaływań donorowo-akceptorowych oraz indukcyjnych przy niewielkim udziale oddziaływań dyspersyjnych. Może to tłumaczyć powodzenie metod typu LCAO MO SCF /w których zaniedbuje się efekty korelacyjne/ stosowanych w badaniach oddziaływań w układach jonowych [10-11] .

Tabela 12

Składowe energii oddziaływań [kcal/mol] dla kompleksów $\text{NH}_4^+ : \text{NH}_3$ oraz $\text{H}_3\text{O}^+ : \text{H}_2\text{O}$

Kompleks	$\text{NH}_4^+ : \text{NH}_3$	$(\text{NH}_3)_2$	$\text{H}_3\text{O}^+ : \text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_2\text{O})_2$
$R_{\text{X-H}\dots\text{X}}^{\text{eq}} [\text{Å}]$	3,30	3,30*	2,55	2,55*
$E_{\text{qq}}^{\text{EL}}$	- 4,41	- 0,15	- 10,45	- 1,23
$E_{\text{q}\mu}^{\text{EL}}$	-11,33	- 0,73	- 20,62	- 3,58
$E_{\mu\mu}^{\text{EL}}$	0,08	- 0,81	- 0,41	- 1,92
$E_{\text{multp}}^{\text{EL}}$	-15,66	- 1,68	- 31,49	- 6,72
$E_{\text{pen}}^{\text{EL}}$	- 1,36	- 1,73	- 12,95	-13,61
E^{EL}	-17,03	- 3,42	- 44,44	-20,34
E^{EX}	8,27	5,71	61,23	54,43
E^{IND}	- 0,63	- 0,06	- 3,38	- 0,15
E^{CT}	- 3,39	- 1,50	- 36,74	- 12,44
E^{D}	- 0,11	- 0,11	- 0,46	- 0,35
ΔE	-12,90	0,67	- 23,79	- 21,14
$\Delta H_{\text{exp}}^{\text{O}} [11]$	-24,80	-	- 31,6	-

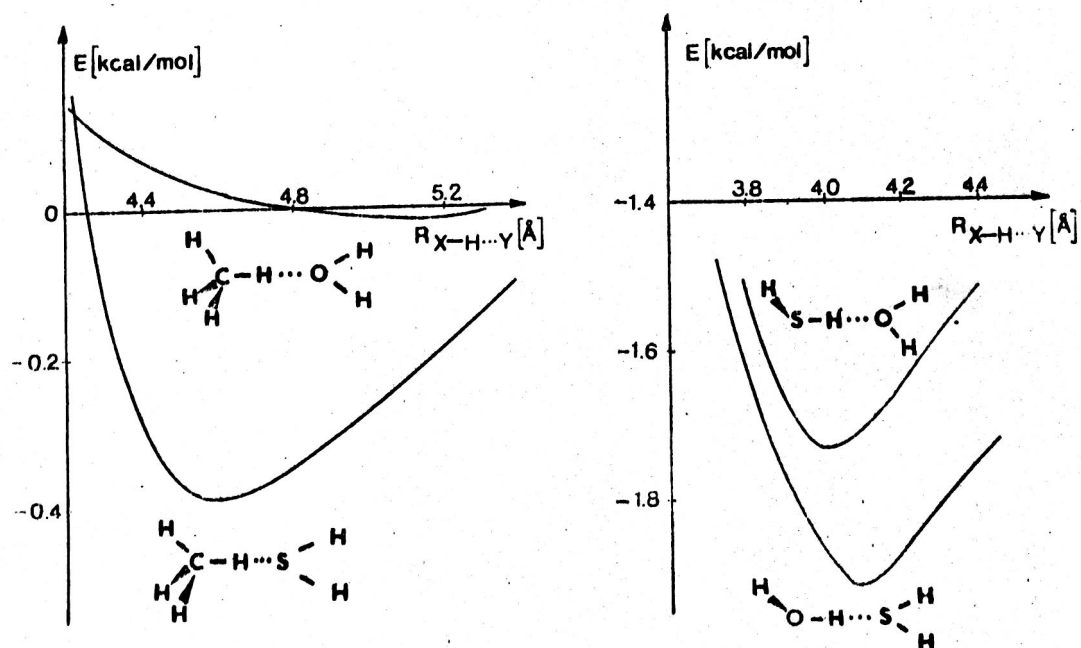
* przyjęte odległości różnią się od odpowiednich wartości równowagowych /tabela 8/

6.6. Oddziaływania siarkowodoru z wodą i metanem

Wiązania wodorowe z udziałem atomu siarki uważane były dotąd powszechnie [74, 120-121, 151-152] za słabsze od analogicznych wiązań z udziałem tlenu. Często przytaczanym argumentem mającym przemawiać za wspomnianymi poglądami był fakt, że wiązania wodorowe z udziałem atomu siarki są znacznie dłuższe od wiązań tlenowych. Jednakże uzyskane ostatnio wyniki [153-154] świadczą, że w pewnych układach molekularnych wiązania takie mogą być bardziej stabilne. Obliczenia wariacyjne, wykonywane zarówno metodami nieempirycznymi [155] jak i półempirycznymi [156] wskazują, że układ $H_2O : H_2S$ nie spełnia stwierdzonych korelacji pomiędzy długością wiązania wodorowego a energią stabilizacji, mianowicie dłuższe wiązanie wodorowe $H_2S \dots H-OH$ jest silniejsze od krótszego wiązania w dime-
rze $H_2O \dots H-SH$.

W związku z tym przeprowadzono obliczenia dla następujących dimerów z liniowymi wiązaniami wodorowymi : $HO-H \dots SH_2$, $HS-H \dots OH_2$, $H_3C-H \dots OH_2$ oraz $H_3C-H \dots SH_2$ /rys. 12/. Układ $CH_4 : H_2O$ może być traktowany jako najprostsz model oddziaływań hydrofobowych. W obliczeniach przyjęto wyznaczoną doświadczalnie geometrię cząsteczki H_2S [157], zaś w obliczeniach metodą CNDO/2 dla atomu siarki stosowano bazę sp.

Uzyskane wyniki dla układu $H_2O : H_2S$ są zgodne z rezultatami dotychczasowych obliczeń [155-156], natomiast większa trwałość wiązań wodorowych w układzie $H_3C-H \dots SH_2$ znajduje potwierdzenie w wynikach otrzymanych ostatnio przez Spencera et al. [154].



Rys. 12. Krzywe energii potencjalnej dla kompleksów siarkowodoru z metanem i wodą

Względna trwałość kompleksów metanu określona jest głównie różnicami w wielkości oddziaływań „charge transfer”. Potwierdza to przypuszczenie Fukui et al. [158] oraz Kollmana [155], że oddziaływania „charge transfer” mogą odgrywać istotną rolę w stabilizacji układów zawierających pierwiastki III szeregu układu okresowego. Podobne wnioski uzyskano także z badań widm w podczerwieni [159].

Tabela 13

Składowe energii oddziaływań w [kcal/mol]
uzyskane dla dimerów siarkowodoru z wodą
i metanem

Protonodonor	CH ₄	CH ₄	H ₂ O	H ₂ S
Protonoakceptor	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ O
$R_{X-H...Y}^{eq}$ [Å]	5,1	4,6	4,1	4,0
E_{qq}^{EL}	- 0,002	- 0,002	- 0,103	- 0,156
$E_{q\mu}^{EL}$	- 0,004	- 0,012	- 0,846	- 0,820
$E_{\mu\mu}^{EL}$	0	0	- 0,796	- 0,961
E_{multp}^{EL}	- 0,006	- 0,014	- 1,745	- 1,938
E_{pen}^{EL}	- 0,008	- 0,114	- 0,165	- 0,318
E_{EL}^{EL}	- 0,014	- 0,128	- 1,911	- 2,257
E^{EX}	0,030	0,083	0,430	1,119
E^{IND}	- 0,002	- 0,001	- 0,004	- 0,017
E^{CT}	- 0,014	- 0,312	- 0,398	- 0,516
E^D	- 0,008	- 0,036	- 0,037	- 0,064
ΔE	- 0,009	- 0,395	- 1,920	- 1,737

7. KRYTERIUM OCENY WZGLĘDNYCH ENERGII STABILIZACJI KOMPLEKSÓW MOLEKULARNYCH

Niekiedy zachodzi potrzeba dokonania jakościowej oceny trwałości w obrębie grupy strukturalnie podobnych układów molekularnych tworzących np. ten sam typ wiązań wodorowych. Omówione poprzednio wyniki teoretyczne oraz dane eksperymentalne wskazują, że energie stabilizacji nawet dla tego samego typu wiązań wodorowych /np. O-H...O/ zależą od struktury molekularnej fragmentów cząsteczek nie biorących bezpośredniego udziału w tworzeniu wiązania.

Dla małych kompleksów molekularnych uzyskiwane równowagowe długości wiązań wodorowych $R_{X-H...Y}^{eq}$ /tabela 8/ są za duże, lecz dla większych układów molekularnych otrzymuje się bardziej poprawne wartości $R_{X-H...Y}^{eq}$. Przyczyną tych rozbieżności jest sumowanie się błędów wyznaczania poszczególnych składowych energii oddziaływań. Wynikają one ze stosowanych przybliżeń, których wpływ jest zależny od rodzaju rozpatrywanej składowej, geometrii i wielkości układu molekularnego.

Inną możliwością badania względnych energii stabilizacji jest obliczanie energii oddziaływań dla doświadczalnych geometrii równowagowych. Możliwe jest wówczas porównywanie roli poszczególnych składowych bez wprowadzania dodatkowych błędów wywołanych przyjęciem nierzeczywistej struktury układu /np. zbyt dużej długości wiązań wodorowych $R_{X-H...Y}/$.

Tabela 14

Składowe energie oddziaływań w [kcal/mol] dla eksperymentalnie wyznaczonych geometrii równowagowych dimerów $(H_2O)_2$ [133], $(HF)_2$ [134], $F-H...OH_2$ [135] oraz $(HCOOH)_2$ [160] w fazie gazowej

Układ	$(H_2O)_2$	$(HF)_2$	$F-H...OH_2$	$(HCOOH)_2$
$R_{X-H...Y}$ [Å]	2,98	2,79	2,68	2,703
E_{qq}^{EL}	- 0,695	- 1,550	- 1,863	- 4,023
$E_{q\mu}^{EL}$	- 2,019	- 2,820	- 4,660	- 4,425
$E_{\mu\mu}^{EL}$	- 1,201	- 0,910	- 1,628	0,678
E_{multp}^{EL}	- 3,916	- 5,280	- 8,151	- 7,770
E_{pen}^{EL}	- 2,972	- 3,460	- 6,160	-20,289
E^{EL}	- 6,888	- 8,741	-14,311	-28,060
E^{EX}	9,696	10,798	22,019	37,450
E^{IND}	- 0,028	- 0,056	- 0,128	- 0,821
E^{CT}	- 2,680	- 2,661	- 5,702	-18,623
E^D	- 0,137	- 0,100	- 0,196	- 1,711
ΔE	- 0,038	- 0,760	1,680	-11,749
$E-E^{EX}$	- 9,658	-11,558	- 20,339	-49,199
$E^{EL}+E^{CT}$	- 9,568	-11,402	- 20,013	-46,683
ΔH_{exp}^0	- 2,9 [128] - 5,2 [129]	- 5,0 [130] - 7,0 [131]	- 7,1 [132]	-14,8 [161]

Wielkości zestawione w tabeli 14 wskazują, że błędy popełniane przy obliczaniu energii oddziaływań wymiennych nie wykazują tendencji do kompensowania się z błędami pozostałych składowych. Stąd też wartości ΔE uzyskane dla doświadczalnych geometrii równowagowych nie odzwierciedlają nawet jakościowych relacji pomiędzy odpowiednimi wartościami ΔH_{exp}^0 . Głównym źródłem obserwowanych rozbieżności są dyskutowane wcześniej przybliżenia stosowane przy wyznaczaniu składowej oddziaływań wymiennych, np. stosowanie przybliżenia Mullikena przy wyznaczaniu całek wielocentrowych, przyjęcie sferycznej symetrii orbitali walencyjnych przy wyznaczaniu dwucentrowych i jednocentrowych całek kulombowskich, uwzględnienie jedynie pojedynczej wymiany elektronów, stosowanie minimalnej bazy funkcyjnej. Dlatego też w jakościowych rozważaniach /dla doświadczalnych geometrii równowagowych/, bardziej uzasadnione wydaje się przyjęcie za względną miarę trwałości kompleksu sumy składowych stabilizujących układ /oddziaływań van der Waalsa/ $\Delta E - E^{\text{EX}}$. Spośród tych składowych w rozważanym modelu o względnej stabilności poszczególnych kompleksów decyduje energia oddziaływań elektrostatycznych E^{EL} oraz składowa „charge transfer” E^{CT} . Jest to zgodne z wysuwanymi wcześniej przypuszczeniami [109, 139-140, 162-164], wskazującymi na szczególną rolę obydwu wspomnianych wyrazów określających względną trwałość kompleksów molekularnych. Zrozumiały jest więc ograniczony zakres stosowalności niektórych prostych modeli oddziaływań dla układów z wiązaniem wodorowym. I tak model elektrostatyczny pozwala na otrzymanie zadowalającego opisu własności słabych wiązań wodorowych, podczas gdy dla silnych wiązań lepsze wyniki uzyskano stosując modele [164] oparte na teorii przeniesienia

ładunku Mullikena [84]. Rola oddziaływań, charge transfer' wzrasta w miarę zwiększania się energii dysocjacji wiązania wodorowego /tabela 14/, co znajduje potwierdzenie w badaniach wykonanych przez Ratajczaka [164] oraz oszacowaniach van Duijneveltda i Murrella [166] przeprowadzonych w ramach uproszczonego, trójatomowego modelu wiązania wodorowego.

Wielkość przeniesionego ładunku może być wyznaczona metodami typu SCF, jednakże wyniki obliczeń bardzo silnie zależą od rodzaju zastosowanej bazy funkcyjnej. I tak np. dla kompleksu $H_2CO...H-OH$ wielkości te, wyznaczone dla stanu podstawowego w bazach ST0-3G+p oraz 4-31+p [167], różnią się znacznie /0,010 oraz 0,047/. Według Yamabe i Morokumy [168] największe zmiany w rozkładzie ładunku związane są ze składową, charge transfer' i prowadzą do względnie dużego wzrostu gęstości elektronowej w obrębie przestrzeni międzyatomowej $H...Y$, co wskazuje na kowalencyjną naturę wiązania wodorowego. Jednocześnie wynik taki [168] pozwala wyjaśnić fakt, dlaczego wielkość przeniesionego ładunku wyznaczona metodami typu LCAO MO SCF w istotny sposób zależy od rodzaju zastosowanej bazy funkcyjnej /szczególnie, o ile funkcje zlokalizowane są wyłącznie na jądrach atomów/. W takim przypadku podział ładunku gromadzącego się w przestrzeni między atomami $H...Y$ zależy w dużym stopniu od jakości funkcji, zlokalizowanych na obydwu atomach.

Przedstawione dotąd wyniki wskazują, że suma składowych energii oddziaływań elektrostatycznych E^{EL} oraz oddziaływań donoroakceptorowych E^{CT} , obliczonych dla wyznaczonej doświadczalnie geometrii równowagowej w obrębie grupy podobnych strukturalnie kompleksów molekularnych stanowi uproszczone kryterium oceny względ-

nych energii stabilizacji. Pełne potwierdzenie tej tezy wymagałoby jednak wykonania znacznie większej liczby dokładniejszych obliczeń dla różnych klas kompleksów molekularnych.

Można przypuszczać, że wnioski uzyskane dla stosunkowo najlepiej poznanych układów z wiązaniami wodorowymi odnoszą się również do szerszej klasy połączeń molekularnych określanych niekiedy jako kompleksy elektrono-donor-akceptorowe [162-164, 169-171]. I tak np. w kompleksach molekularnych typu $\pi - \pi$, powstających z udziałem słabo polarnych cząsteczek, dominujące znaczenie mogą odgrywać oddziaływania „charge-transfer” oraz efekty dyspersyjne. Herndon i Feuer [104] stosując prostą zależność półempiryczną :

$$E^{DEL} = -2 \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{l \in B}^{vac} \left[\left(\sum_{r \in A} \sum_{s \in B} C_{ri}^A C_{sl}^B H_{rs} \right)^2 / (E_l^B - E_i^A) \right] - 2 \sum_{j \in B}^{occ} \sum_{k \in A}^{vac} \left[\left(\sum_{r \in A} \sum_{s \in B} C_{rk}^A C_{sj}^B H_{rs} \right)^2 / (E_k^A - E_j^B) \right] \quad (125)$$

uzyskali dla szeregu kompleksów typu $\pi - \pi$ czterocyjanoetylenu z węglowodorami aromatycznymi bardzo dobrą korelację obliczonych wartości E^{DEL} z odpowiednimi wartościami doświadczalnymi entalpii. Zależność (125) wydaje się być najważniejszą składową wyrażenia (120) opisującego oddziaływania charge transfer E^{CT} , przy czym elementy H_{rs} odpowiadają wówczas zależności :

$$H_{rs} = \sum_{u \in B} P_{uu}^B \langle rs | uu \rangle + \sum_{b \in B} V_{b,rs} \quad (126)$$

względnie relacji :

$$H_{rs} = \sum_{t \in A} P_{tt}^A \langle rs | tt \rangle + \sum_{a \in A} V_{a,rs} \quad (127)$$

W półempirycznej wersji metody perturbacyjnej zależności (126-127) przybliżano najczęściej [104, 108-109, 140] wzorem Wolfsberga-Helmholza [105] :

$$H_{rs} = \frac{1}{2} K (I_r + I_s) \langle r | s \rangle \quad (128)$$

gdzie I_r, I_s oznaczają energie odpowiednich stanów walencyjnych, natomiast stała $K = 1$ [108-109] .

Należy dodać, że w wyniku dalszych uproszczeń w (125) można otrzymać wyrażenia na odpowiednie indeksy reaktywności chemicznej [85] , co wskazuje, że zależność (125) opisuje poprawnie specyficzne własności oddziałujących układów.

8. ODDZIAŁYWANIA 6-TIOGUANINY W B-DNA.

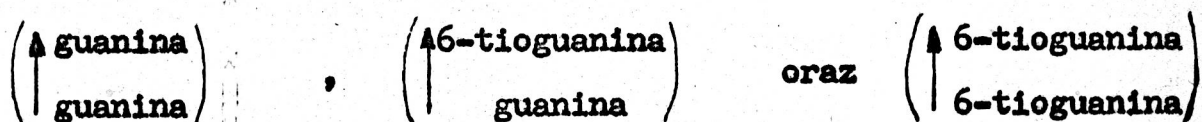
Oddziaływania pomiędzy zasadami komplementarnymi posiadają fundamentalne znaczenie w procesie przekazywania informacji genetycznych [172 - 173]. Oddziaływania te zależą od struktury molekularnej zasad, zgodnie z regułą komplementarności, w myśl której guanina (G) może łączyć się wyłącznie z cytozyną (C), adenina (A) z tyminą (T), zaś w RNA adenina wiąże się z kolei z uracylem (U). Należy przypuszczać, że ewentualne zmiany w strukturze molekularnej normalnych zasad wchodzących w skład kwasów nukleinowych mogą być przyczyną występowania zaburzeń w przekazywaniu informacji genetycznych np. w procesach replikacji lub transkrypcji.

Ze względu na zasadnicze trudności eksperymentalne do rzadkości należą obecnie próby interpretacji zmian w strukturze DNA, jako właściwej przyczyny mutacji indukowanych działaniem niektórych analogów wbudowujących się w miejsce naturalnych składników DNA. Do intensywnie badanych analogów zasad purynowych mających zastosowanie w chemoterapii nowotworów należy 6-tioguanina (6-TG) oraz jej formy nukleozydowe lub nukleotydydowe [174]. Do chwili obecnej zgromadzono szereg przekonujących dowodów doświadczalnych wskazujących na to, że przyczyną zahamowania wzrostu nowotworów podatnych na działanie 6-TG jest wbudowywanie się tego analogu do DNA [175 - 181]. Z kolei w DNA pochodzącym ze szczepów niewrażliwych na działanie tego związku stwierdzono znacznie mniejszą zawartość wbudowanej 6-TG [178-179]. Jednocześnie nie stwierdzono, aby hamowanie biosyntezy naturalnych zasad purynowych było związane ze stopniem podatności badanych szczepów na działanie 6-tioguaniny [179]. Nadal niejasny pozostaje jednak mechanizm mutagennego działania 6-TG [182-183]. Mechanizm taki może np. być związany z zaburzeniami

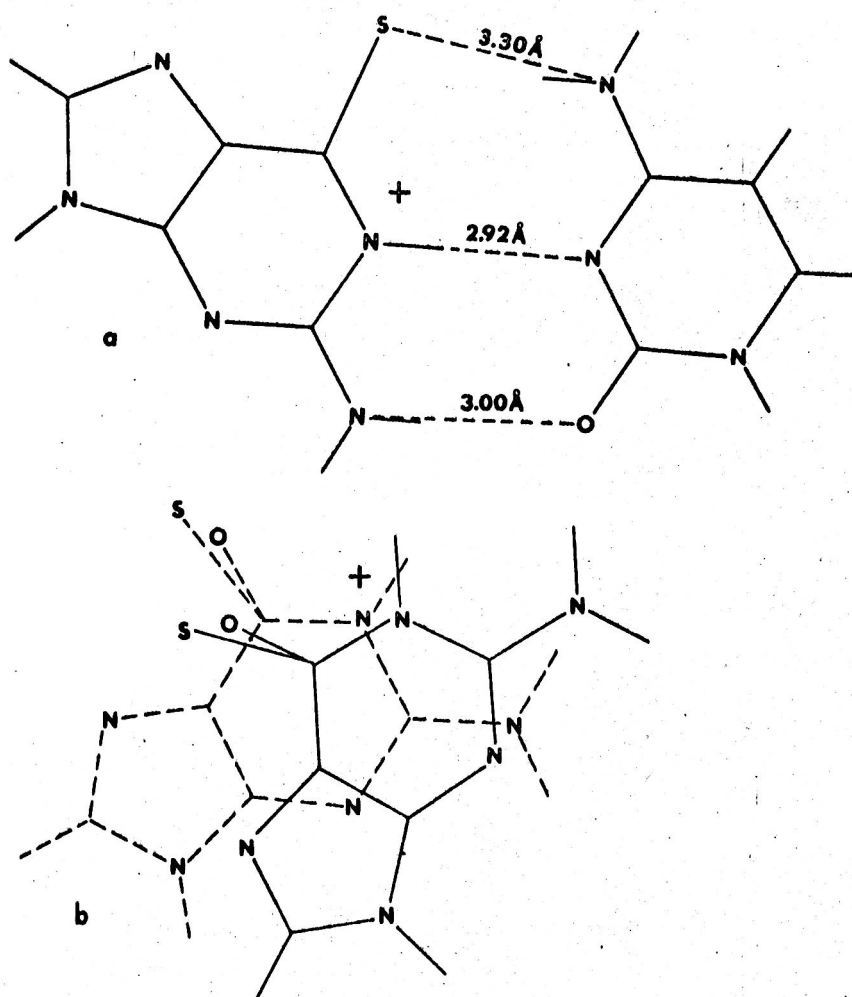
procesu replikacji względnie transkrypcji, w trakcie których ulegają rozerwaniu wiązania wodorowe łączące pary zasad komplementarnych. Zastąpienie normalnej zasady 6-TG może być związane ze zmianą energii wiązań wodorowych oraz oddziaływań pionowych /typu $\pi-\pi$ / pomiędzy sąsiadującymi zasadami w tym samym łańcuchu polinukleotydowym.

Wobec braku odpowiednich informacji doświadczalnych jedyną możliwością oszacowania względnych wielkości wspomnianych oddziaływań pozostają obliczenia teoretyczne. W tym celu zastosowano uproszczony model jakościowej analizy energii oddziaływań [109] uwzględniający oddziaływania elektrostatyczne $E_{qq}^{EL} + E_{pen}^{EL}$ wyznaczone według zależności (102) oraz energię delokalizacji E^{DEL} obliczoną zgodnie ze wzorem (125). Obliczenia wykonano dla następujących par zasad komplementarnych w konfiguracji Watsona-Cricka: adenina : tymina, guanina : cytozyna oraz 6-tioguanina : cytozyna dla geometrii równowagowej [108 - 109] przyjmując w przypadku pary 6-TG : C (rys.13a) długości wiązań C = S oraz N - H...S zgodnie z oszacowaniami Bugga i Thewalta wynikającymi z badań krystalograficznych 6-tioguaniny [184] oraz 6-tioguanozydu [185].

Celem oszacowania zmian energii oddziaływań pionowych wykonano obliczenia dla następujących układów:



przyjmując dla sąsiadujących puryn względny kąt obrotu wokół osi DNA równy 36° oraz odległość między płaszczyznami zasad wynoszącą 3.38 \AA (rys.13b), co odpowiada równowagowej geometrii charakterystycznej dla natywnej formy B-DNA [201].



Rys.13. Przyjęte w obliczeniach geometrie równowagowe dla:

- a/ pary zasad 6-tioguanina : cytozyna w konfiguracji Watsona-Cricka,
- b/ sąsiadujących zasad purynowych odpowiadających strukturze B-DNA [201] przedstawionych w rzucie prostopadłym do płaszczyzny niżej położonej zasady oznaczonej linią przerywaną, (+) wskazuje położenie osi spirali DNA.

Wyniki obliczeń /tabela 15/ wskazują, że pomiędzy energiami oddziaływań par zasad komplementarnych spełniona jest następująca relacja:

$$|\Delta E_{6-TG:C}| > |\Delta E_{G:C}| > |\Delta E_{A:T}| \quad (129)$$

Tabela 15

Obliczone względne energie oddziaływań [kcal/mol] dla normalnych zasad komplementarnych i 6-tioguaniny.

U k ł a d	$E_{qq}^{EL} + E_{pen}^{EL}$	E^{DEL}	$E_{qq}^{EL} + E_{pen}^{EL} + E^{DEL}$
adenina - tymina [108]	-5.95	-13.25	-19.20
guanina - cytozyna [108]	-12.78	-13.74	-26.52
6-TG - cytozyna [109]	-17.25	-18.76	-36.01
(↑ guanina) (guanina) [109]	2.38	-0.533	1.85
(↑ 6-tioguanina) (guanina) [109]	3.23	-3.285	0.05
(↑ 6-tioguanina) (6-tioguanina) [109]	5.52	-0.591	4.93

Relacja $|\Delta E_{G:C}| > |\Delta E_{A:T}|$ zgodna jest z dostępnymi oszacowaniami eksperymentalnymi [111 - 112] oraz wynikami przybliżonych obliczeń przeprowadzonych nieempiryczną metodą perturbacyjną* z uwzględnieniem m.in. oddziaływań wymiennych /tabela 16/. W tabeli tej podano również rezultaty najbardziej w tym zakresie zaawansowych obliczeń wykonanych ostatnio przez Fujitę et al. [189] oraz Konoplię [73]. Należy zwrócić jednak uwagę, że w obydwu pracach [73, 189] zastosowano półempiryczną zależność (97) prowadzącą w przypadku małych układów z wiązaniem wodorowym do zbyt niskich wartości oddziaływań wymiennych /tabela 7/. W innych wykonywanych dotąd obliczeniach energii oddziaływań dla par zasad komplementarnych [186 - 188, 190] nie uwzględniano "explicite" oddziaływań wymiennych.

* H.Chojnacki, W.A.Sokalski, Wyniki nieopublikowane.

Tabela 16

Wyniki obliczeń energii oddziaływań w [kcal/mol] w parach zasad komplementarnych dla równowagowej konfiguracji

Watsona-Cricka [201] .

Składowa	Fujita et al. [189]		Konoplia [73]		niniejsza praca	
	A : T	G : C	A : T	G : C	A : T	G : C
E_{qq}^{EL}	} -9.7	} -19.0	-5.77	-15.32	-2.26	-8.33
E_{pen}^{EL}			—	—	-6,14	-7,81
E_{qm}^{EL}	—	—	—	—	-3.77	-9.47
E_{mu}^{EL}	—	—	—	—	-1.10	-2.39
E_{multp}^{EL}	—	—	—	—	-7.13	-20.20
E^{EL}	-9.7	-19.0	-5.77	-15.32	-13.27	-28.02
E^{EX}	10.9	10.8	2.66	4.19	68.90	68.39
E^{IND}	} -4.4	} -5.9	-0.67	-2.22	-0.25	-1.21
E^D			-0.78	-0.95	-2.39	-2.95
E^{CT}	-0.02	-0.04	-	-	-3.21	-4.31
ΔE	-1.75	-11.10	-4.52	-13.26	49.77	31.90
$\Delta E - E^{EX}$	-12.65	-21.90	-7.18	-17.45	-19.13	-36.49

O względnej stabilności obydwu par zasad decydują oddziaływania elektrostatyczne, w tym przede wszystkim oddziaływanie między ładunkami punktowymi oraz wolnymi parami elektronowymi, co potwierdza wyrażone wcześniej /rozdział 5.3/ przypuszczenia:

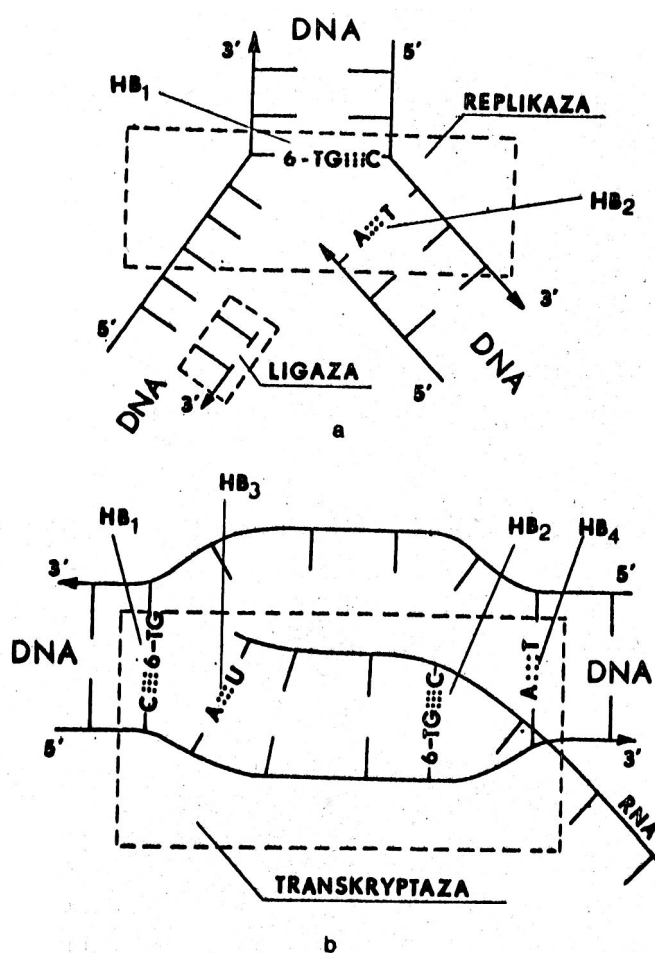
Przyjmując, iż poczynione założenia w zastosowanym modelu oddziaływań, zaniedbanie wpływu reszt cukrowych oraz oddziaływań z oto-

czaniem nie zmieniają jakościowych relacji (129) między obliczonymi względnyimi energiami stabilizacji, uzyskane wyniki wskazują, że zarówno poziome jak i pionowe oddziaływania cząsteczki 6-tioguaniny wbudowanej do DNA mogą być silniejsze od analogicznych oddziaływań guaniny. Podobne zwiększenie efektów stabilizujących stwierdzono ostatnio również dla polinukleotydów zawierających 2 - tiouracyl [191]. Względne energie stabilizacji par zasad A : T oraz G : C określone są głównie przez oddziaływania elektrostatyczne. Natomiast układ 6-TG : C różni się od pary G : C głównie wielkością oddziaływań donoro-akceptorowych, co znajduje potwierdzenie w wynikach badań doświadczalnych wskazujących, że różnice w energii oddziaływań układów tworzących wiązania wodorowe z udziałem atomów siarki w porównaniu z analogami tlenowymi, określone są głównie przez składowe charge transfer [158 - 159] : Może to więc również świadczyć o ograniczeniach modelu elektrostatycznego i konieczności badania oddziaływań donoro-akceptorowych przy ocenie względnej stabilności kompleksów molekularnych.

Dotychczas stawiane hipotezy [184 - 185, 192] dotyczące molekularnego mechanizmu mutagennego działania 6-tioguaniny wbudowanej do DNA, wskazywały głównie na możliwość zaburzenia struktury II rzędowej polinukleotydu w wyniku destabilizacji struktury spiralnej. Jednakże nie tłumaczy to faktu dlaczego 6-TG hamuje w większym stopniu biosyntezę RNA niż DNA [193] : Ponadto, nie każda cząsteczka 6-TG włączona do DNA prowadzi do mutacji letalnej. Proces inkorporacji analogu do RNA zostaje bowiem zahamowany dopiero w obecności aktynomycyny D blokującej proces transkrypcji [194] :

Pojedynczy etap replikacji katalizowanej przez replikazę /rys. 14a/ polega na rozerwaniu wiązań wodorowych HB_1 oraz osłabieniu

odpowiednich oddziaływań pionowych. Z kolei przyłączający się odpowiedni nukleozydotrójfosforan tworzy nową komplementarną parę zasad HB_2 . Jednocześnie uwolniona zostaje grupa pirofosforanowa oraz utworzone wiązanie fosfodwuestrowe. Sprzężenie tych procesów z wysoko energetyczną reakcją rozszczepienia pirofosforanu pozwala na przebieg replikacji normalnego DNA z szybkością około 1000 - 1600 etapów na sekundę.



Rys.14. Molekularne modele replikacji (a) oraz transkrypcji (b) DNA z wbudowaną 6-TG obrazujące najbardziej niekorzystne energetycznie etapy obydwu procesów.

Jeżeli wiązanie HB_1 powstaje przy udziale 6-TG, zaś wiązanie HB_2 tworzy adenina z tyminą /rys.14a/, wówczas bilans energii swobodnej

danego etapu duplikacji może ulec zachwianiu hamując przebieg całego procesu. W przypadku transkrypcji /rys.14b/ w pojedynczym etapie biosyntezy RNA rozrywane są wiązania wodorowe HB₁ i HB₂ oraz powstają dwie nowe pary zasad HB₃ i HB₄. Wynika stąd, że proces ten może być hamowany w jeszcze większym stopniu w przypadku inkorporacji 6-tioguaniny do DNA. Natomiast procesy metaboliczne mogą odgrywać tu rolę czynnika wtórnego, sterującego między innymi wydajnością inkorporacji analogu do DNA [182 - 183] : Stąd niektóre szczepy komórek nowotworowych o specyficznym metabolizmie mogą charakteryzować się znaczną zdolnością wbudowywania 6-TG do DNA. Możliwe jest wówczas uzyskanie pożądanej selektywności mutagennego działania leku na tkanki rakowe.

9. MECHANIZM PRZEGRUPOWANIA PROTONÓW W DIMERZE KWASU MRÓWKOWEGO JAKO MODEL MUTACJI SPONTANICZNYCH.

Jedną z teorii [195 - 197] tłumaczących przyczynę powstawania mutacji spontanicznych jest mechanizm polegający na wbudowywaniu do DNA niewłaściwych /rzadkich/ form tautomerycznych zasad komplementarnych [197]. Teoria ta nie wyjaśnia jednak, dlaczego w układach, w których proces replikacji został całkowicie zahamowany lub zwolniony [196], następuje kumulacja mutacji spontanicznych zależna liniowo od czasu.

Odmienne mechanizm sugeruje natomiast hipoteza Löwdina [199], wskazująca na możliwość wystąpienia mutacji w wyniku tautomerycznego przegrupowania protonów w wiązaniach wodorowych łączących parę zasad komplementarnych. Jakkolwiek samorzutne przegrupowanie protonów pozwala wyjaśnić kumulację mutacji spontanicznych w warunkach zahamowanego procesu replikacji, do chwili obecnej brak jest jednak przekonujących dowodów doświadczalnych [200] względnie teoretycznych [110,165,202] potwierdzających takie przypuszczenia. Najbardziej zaawansowane w tym zakresie obliczenia Clementiego et al. [202] wykonane dla pary zasad guanina : cytozyna, nie potwierdziły jednak możliwości wystąpienia przegrupowania tautomerycznego protonów w tym układzie.

Ze względu na duże rozmiary par zasad komplementarnych przedmiotem szczegółowych badań stały się ostatnio mniejsze układy modelowe. Jednym z najczęściej badanych modeli jest cykliczny dimer kwasu mrówkowego o znanej strukturze w fazie gazowej [160] i własnościach umożliwiającym dokonywanie porównań z wielkościami uzyskanymi z obliczeń. Wszystkie z obliczonych dotąd teoretycznie wysokości bariery H_1 /tabela 17/ są znacznie większe od dostępnych oszacowań empirycznych. Jednakże w większości przypadków obliczenia te wykonano dla równowa-

gowej geometrii szkieletu ciężkich atomów w dimerze $(\text{HCOOH})_2$.

Tabela 17

Parametry bariery potencjalnej z podwójnym minimum dla równoczesnego ruchu protonów w dimerze kwasu mrówkowego.

Metoda	$R_{\text{O-H}\dots\text{O}} [\text{Å}]$	$H_1^* [\text{eV}]$	$H_2^{**} [\text{eV}]$	Symetria cząsteczki
CNDO/2 [203]	2.73	3.5	2.35	C_{2h}
ab initio:				
GTO:9,5/4+p [202]	2.73	2.22	1.57	C_{2h}
GTO:9,5/4 [202]	2.73	1.87	1.33	C_{2h}
GTO:7,3/3 [202]	2.73	1.22	-	C_{2h}
ab initio:				
baza mieszana [204]	2.73	2.57	1.62	C_{2h}
GTO:8,3/4 [204]	2.73	2.44	2.06	C_{2h}
CNDO/MN [205]	2.73	7.3	0	D_{2h}
oszacowanie empiryczne [206]	2.73	0,8-0,86	0	D_{2h}
ab initio:				
GTO:STO-3G+p [167]	2.73	2.21	1.19	C_{2h}
CNDO/2 [207]	2.73	2.58	0	D_{2h}
CNDO/2 [208]	2.703	3.04	2.09	C_{2h}
CNDO/2 [208]	2.577	0.735	0.23	C_{2h}

* H_1 - różnica energii między niższym minimum i maksimum.

** H_2 - różnica energii między obydwoma minimami.

Jedynie Ady i Brickmann [204] oraz Schuster et al. [207] badali ostatnio wpływ deformacji długości wiązań C = O oraz C - O na postać bariery potencjalnej dla równoczesnego ruchu protonów, znajdując maksimum na dwuwymiarowej powierzchni potencjalnej dla układu o symetrii D_{2h} /tzn. $R_{C=O} = R_{C-O}$ /. Warunek ten nie może być jednak zrealizowany w podstawowych stanach oscylacyjnych odpowiadających $\nu(C=O)$ oraz $\nu(C-O)$ ponieważ wydłużenie wiązania C = O oraz skrócenie wiązania C - O musiałyby być wówczas większe od odpowiednich średniokwadratowych amplitud drgań [160] /tabela 18/. W przeprowadzonych badaniach mechanizmu przegrupowania protonów w $(HCOOH)_2$ podjęto próbę określenia wpływu nieuwzględnianych dotąd deformacji związanych z zerowymi drganiami szkieletu dimeru, na kształt otrzymywanych krzywych energii potencjalnej. Dokładne obliczenia barier potencjalnych wymagałyby zastosowania metody typu ab initio z szeroką bazą funkcyjną oraz uwzględnienia efektów korelacyjnych pomimo, iż wiadomo, że efekty te kompensują się w pewnym stopniu wraz z rozszerzaniem bazy funkcyjnej [202, 204, 209]. Jednakże metoda CNDO/2 [36 - 40] znacznie mniejszym nakładem obliczeń pozwala otrzymać krzywe energii potencjalnej dla równoczesnego ruchu protonów, jakościowo zgodne z wynikami obliczeń nieempirycznych [207, 209]. Wadą tej metody jest jednak tendencja do skracania równowagowych długości wiązania wodorowego $R_{O-H...O}^{eq}$ [203]. Wykonane ostatnie obliczenia [210 - 211] metodą ab initio /przewidującą prawidłowe wartości $R_{O-H...O}^{eq}$ [202]/ wskazują, że skrócenie $R_{O-H...O}$ poniżej wartości równowagowej powoduje obniżenie wysokości bariery H_1 dla przegrupowania obydwóch protonów, podobnie jak to ma miejsce w przypadku zastosowania metody CNDO/2 [203]. Można więc wnosić, że kierunek zmian wysokości bariery H_1 pod wpływem skrócenia wartości $R_{O-H...O}$ w metodzie CNDO/2 pozostaje prawidłowy.

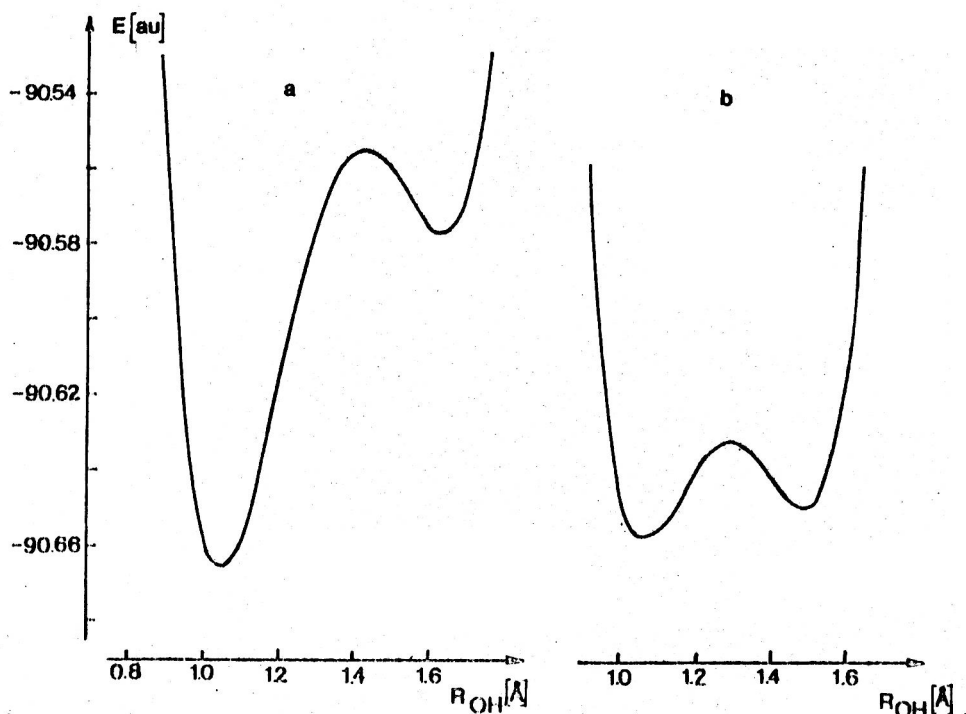
Prawdopodobne wydają się dwa różne mechanizmy tautomerycznego przegrupowania protonów: klasyczny drogą wzbudzenia termicznego, względnie kwantowo-mechaniczny podwójny efekt tunelowy. Prawdopodobieństwo obydwu procesów zależy silnie od wysokości bariery H_1 , przy czym dla efektu tunelowego istotna jest również szerokość bariery [212]. W dalszych rozważaniach jako prostą miarę efektów spowodowanych określoną deformacją szkieletu przyjęto względną zmianę H_1 w odniesieniu do wartości H_1^{eq} uzyskanej dla równowagowej geometrii dimeru:

$$\Omega = (H_1^{eq} - H_1) / H_1 \cdot 100\% \quad (130)$$

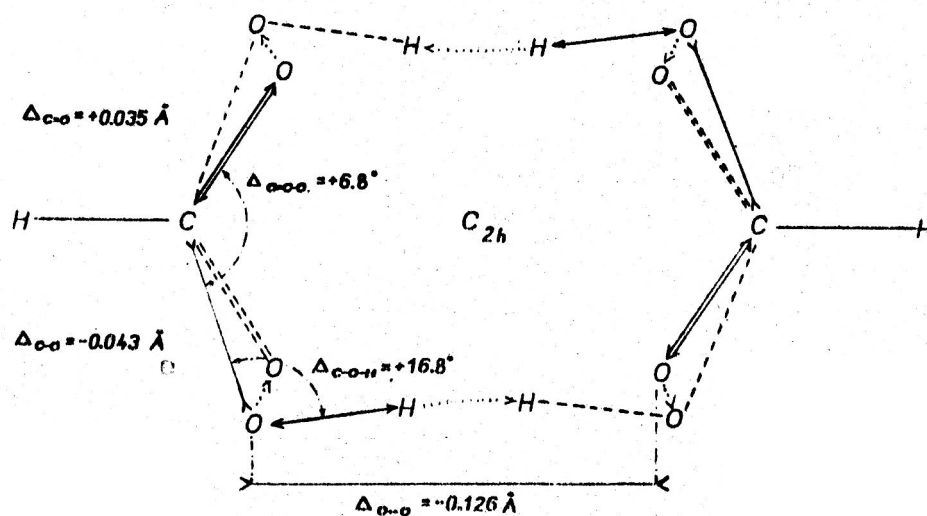
Przyjmując, że podczas przegrupowania układ zachowuje symetrię C_{2h} można do minimum zredukować wartości H_2 i uzyskać najbardziej korzystny kształt bariery dla wystąpienia efektu tunelowego. Krzywą energii potencjalnej /rys.15a/ obliczono dla równoczesnego ruchu protonów w wiąźaniach wodorowych $(HCOOH)_2$ przyjmując dla pozostałych atomów eksperymentalną geometrię równowagową [160]. Uzyskana wartość $H_1 = 3.04$ eV zbliżona jest do wartości otrzymanych uprzednio [203, 207] metodą CNDO/2 /tabela 17/, zaś niewielką różnicę należy przypisać przyjęciu nowej, dokładniejszej struktury dimeru [160] w miejsce przyjmowanej dotąd geometrii [213]. Uzyskana wartość H_1 jest znacznie większa od dotychczasowych oszacowań empirycznych lub nieempirycznych /tabela 17/. Dzięki ilościowym relacjom [40, 207] między wielkościami uzyskanymi metodami nieempirycznymi oraz półempirycznymi możliwe jest jednak badanie mechanizmu przegrupowania protonów w $(HCOOH)_2$ w sposób jakościowy. W tym celu badano szereg możliwych deformacji szkieletu dimeru uwzględniając w obliczeniach ekstremalne wychylenia równe odpowiednim amplitudom średniokwadratowym [160] /rys.16/

Zgodnie z wynikami dotychczasowych badań Ady i Brickmanna [204] oraz Schustera et al. [207] wydłużenie wiązań C = O oraz skrócenie wiązań C - O powoduje zmniejszenie wysokości bariery o wartość mniejszą niż 14% [207]. Największy jednak wpływ /rzędu 53%/ na redukcję wysokości bariery posiada nieuwzględniane dotąd skrócenie długości wiązania wodorowego O - H...O. Deformacja ta powoduje jednocześnie zmniejszenie szerokości bariery, co ma istotny wpływ na prawdopodobieństwo wystąpienia efektu tunelowego [212]. Inną deformacją występującą w procesie przegrupowania dimeru jest inwersja kątów $\angle C - O - H$ oraz $\angle C = O \dots H$. Pełna inwersja polegająca na wzroście wartości kąta $\angle C - O - H$ o 16.8° oraz redukcji $\angle C = O \dots H$ o tą samą wartość powoduje zmianę wysokości bariery H_1 o 7.4% oraz znaczne obniżenie wartości H_2 . Wartość 16.8° zbliżona jest do wielkości oszacowanej na podstawie stałej siłowej ($0.45 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ [214]) oraz liczby falowej (1450 cm^{-1} [215]) dla drgania $\delta(C-O-H)$. Ostatnią z uwzględnionych deformacji była zmiana kąta $\angle O = C - O$ o wartość 6.8° oszacowaną pośrednio na podstawie amplitudy wewnątrzcząsteczkowych drgań $O \dots O$ [160]. Wzrost wartości kąta $\angle O = C - O$ o 6.8° powoduje zmniejszenie wysokości bariery zaledwie o 1.6%.

W porównaniu z równowagą geometrią dimeru /rys.16, linia ciągła/ forma uzyskana w wyniku złożenia optymalnych deformacji /tab.18/ charakteryzuje się znacznie niższą i węższą barierą H_1 oraz bardziej symetryczną postacią potencjału dla podwójnego przeniesienia protonu /rys.15b/. Jakkolwiek obliczone wartości nie mogą być bezpośrednio porównywane z wielkościami doświadczalnymi, to jednak wskazują one, że uwzględnienie deformacji /tabela 18/, w tym głównie skrócenie długości wiązania wodorowego, pozwala na uzyskanie znacznie większego prawdopodobieństwa przegrupowania tautomerycznego $w(\text{HCOOH})_2$.



Rys.15. Krzywe energii potencjalnej uzyskane metodą CNDO/2 dla równowagowej (a) oraz zdeformowanej (b) formy $(\text{HCOOH})_2$.



Rys.16. Dimer kwasu mrówkowego z oznaczonymi najbardziej korzystnymi ze względu na prawdopodobieństwo wystąpienia przegrupowania deformacjami szkieletu ciężkich atomów. Linie ciągłe oznaczają początkową, zaś przerywane końcową geometrię równowagową. Symbole (...>) oznaczają kierunki ruchu poszczególnych atomów podczas przegrupowania.

Tabela 18

Optymalne długości wiązań R^{opt} oraz kątów χ^{opt} prowadzące do uzyskania minimalnej wysokości bariery H_1

Wiązanie	R^{eq} [Å]	Δ [Å]	R^{opt} [Å]	Ω [%]
$R_{C=O}$	1.220 [160]	+0.035 [160]	1.255	} $\Delta 14$ [207]
R_{C-O}	1.323 [160]	-0.043 [160]	1.280	
$R_{O-H...O}$	2.703 [160]	-0.126 [160]	2.577	
Kąt	χ^{eq} [°]	Δ [°]	χ^{opt} [°]	
χ_{C-O-H}	108.5 [160]	+16.8	125.3	} 7.4
$\chi_{C=O...H}$	125.3 [160]	-16.8	108.5	
$\chi_{O=C-O}$	126.2 [160]	+6.8	133.0	1.6

Wykonane na tej podstawie dalsze obliczenia [208] wskazują, że przegrupowanie może nastąpić głównie drogą podwójnego efektu tunelowego z zerowego poziomu oscylacyjnego ν_{O-H} . Bardziej dokładne obliczenia wykonane ostatnio przez Chojnackiego i Laskowskiego [212] dla modelowych barier potencjalnych wskazują również na znaczny wpływ drgań bariery na prawdopodobieństwo wystąpienia efektu tunelowego.

Proponowany mechanizm przegrupowania tautometrycznego winien składać się z trzech etapów: odpowiedniej deformacji szkieletu ciężkich atomów /tabela 18/ w granicach odpowiednich drgań zerowych, podwójnego efektu tunelowego protonów oraz procesu relaksacji wszystkich atomów do położenia równowagowych, odpowiadających nowej formie tautomerycznej /rys.16, linia przerywana/.

W przeciwieństwie do dotychczasowych poglądów [200, 216] podane tu rozważania znajdują częściowe potwierdzenie w ostatnio uzyskanych wynikach doświadczalnych [217 - 219]. Należy przypuszczać, że podobny mechanizm może mieć miejsce również w szeregu innych układach z wielokrotnymi wiązaniami wodorowymi np. w parach zasad komplementarnych, dla których dotychczasowe badania ograniczone były wyłącznie do równowagowych geometrii [140, 202]. Dodatkowym czynnikiem zwiększającym prawdopodobieństwo wystąpienia efektu tunelowego może być lokalne pole elektryczne wynikające z molekularnego otoczenia zasad [220]. Możliwe byłoby wówczas potwierdzenie teorii Löwdina pozwalającej wyjaśnić kumulację mutacji spontanicznych w warunkach zahamowanej replikacji DNA [221]. Nie jest jednakże wykluczone, że w normalnych warunkach ilość obserwowanych mutacji spontanicznych uzależniona jest od przebiegu procesów enzymatycznej naprawy błędów kodu genetycznego i szeregu innych procesów wtórnych [222].

10. SCHEMAT OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH.

Obliczenia energii oddziaływań międzycząsteczkowych wykonane zostały w Centrum Obliczeniowym Politechniki Wrocławskiej na maszynie cyfrowej ODRA 1305 o pojemności jednostki centralnej 128 K słów 24 bitowych z wykorzystaniem pakietu pamięci dyskowej.

Opracowany system obejmuje następujące programy :

- a/ program obliczania współrzędnych kartezjańskich na podstawie długości wiązań i kątów walencyjnych [223] ,
- b/ program metody CNDO/2 [224] ,
- c/ procedury obliczania jedno oraz dwucentrowych całek nakładania [225] , całek kulumbowskich, całek przyciągania elektron jądro oraz całek rezonansowych,
- d/ procedury transformacji współrzędnych oraz wektorów własnych /typu translacja-rotacja-translacja/ umożliwiającej generowanie dowolnych konformacji oddziałujących cząsteczek,
- e/ program obliczania składowych energii oddziaływań elektrostatycznych, wymiennych, indukcyjnych, dyspersyjnych oraz oddziaływań charge transfer. Celem optymalizacji obliczeń energii oddziaływań wymiennych oraz dyspersyjnych zastosowano technikę wstępnego wyliczania sum częściowych (111 - 112) oraz (117)
- f/ program sterujący, umożliwiający m.in. przechowywanie pośrednich wyników obliczeń w pamięci dyskowej oraz na taśmie magnetycznej.

Większość wymienionych programów została napisana przez Autora niniejszej pracy w języku Fortran IV /wersja 1900 dla EMC ODRA serii 1300/. W pracy wykorzystano również funkcje falowe uzyskane metodą ab initio w bazie orbitali walencyjnych typu STO-3G przy pomocy programu napisanego przez doc.dr hab.H.Chojnackiego i mgr inż.T.Wójcika [122] oraz programu CNINDO udostępnionego przez mgr A.Jaworskiego [208]

11. S T R E S Z C Z E N I E

W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania przybliżonej metody badania oddziaływań międzycząsteczkowych w kompleksach molekularnych opartej na rachunku zaburzeń II rzędu z uwzględnieniem w poprawce I rzędu efektów wymiennych. Zastosowany schemat obliczeń zbliżony do metody Murrella, Randiča i Williamsa [62] pozwala na oddzielne wyznaczanie poszczególnych składowych energii stabilizacji stanowiąc jednocześnie podstawę do uzyskania uproszczonych modeli oddziaływań.

Ze względu na rozmiary badanych układów najbardziej optymalnym wyborem wydawało się przyjęcie w obliczeniach minimalnej bazy orbitali walencyjnych typu Slatera. Posługując się częściowo wynikami Shawa [90 - 92] pokazano na przykładzie układu He_2 , że poprawny opis oddziaływań I rzędu w minimalnej bazie orbitali typu Slatera związany jest głównie z własnościami odpowiednich całek nakładania.

Wykazano, że w przypadku całek międzycząsteczkowych stosowanie przybliżenia Mullikena [101] jest konsekwentne z przyjęciem dla całek wewnątrzcząsteczkowych założenia ZDO. Na przykładzie dimeru wody przeanalizowano zakres stosowalności przybliżenia Mullikena oraz podano uproszczony sposób określania tego zakresu. Z kolei zbadano dotychczas stosowane w obliczeniach energii oddziaływań przybliżone sposoby wyznaczania dwucentrowych całek rezonansowych (95) posiadających istotny wpływ na końcowe rezultaty. Ponieważ wyniki obliczeń prowadzą do wniosku, że żadne z rozważanych przybliżeń nie gwarantuje poprawnego opisu wspomnianych całek, proponuje się wyznaczanie ich z formuł analitycznych [106]. Ze względu na znaczne rozbieżności w wynikach różnych autorów [70 - 71] stosujących podobne schematy obliczeń oraz zauważone błędy w publikowanych wzorach [9, 65], celowe wydawało się przedstawienie w niniejszej pracy pełnych wyprowadzeń

dla uwzględnianych składowych oddziaływań elektrostatycznych, wymiennych, indukcyjnych, dyspersyjnych oraz charge transfer. Ograniczenie opracowanej metody do jakościowych rozważań pozwala na uwzględnienie formalnie nie addytywnej /względem pozostałych składowych II rzędu/ składowej oddziaływań donoro-akceptorowych. Zaproponowano sposób wyodrębnienia składowej oddziaływań wymiennych odpowiadający uwzględnieniu pojedynczej wymiany elektronów. Na przykładzie par zasad komplementarnych pokazano istotny udział zaniedbywanych niekiedy [72-73, 80 - 82] efektów penetracyjnych w energii oddziaływań elektrostatycznych. Wyniki obliczeń dla dimeru wody wskazują, że dla uzyskania poprawnego opisu oddziaływań elektrostatycznych w układach z wolnymi parami elektronów celowe jest uwzględnienie conajmniej trzech pierwszych wyrazów w atomowym rozwinięciu multipolowym. Stosując w obliczeniach funkcje falowe uzyskane metodami CNDO/2, INDO oraz metodą ab initio /all valence/ otrzymano wyniki zgodne jakościowo, lecz różniące się ilościowo od najdokładniejszych oszacowań teoretycznych, zbyt małym udziałem oddziaływań dyspersyjnych oraz zbyt dużymi wartościami oddziaływań wymiennych:

Zgodnie z otrzymanymi wynikami, różnice w trwałości najprostszycych dimerów wody, amoniaku i fluorowodoru zdeterminowane są głównie wielkością oddziaływań elektrostatycznych, przy czym największą rolę odgrywa tutaj składowa multipolowa. Natomiast względne trwałości kompleksów metanolu z aminami alifatycznymi określone są z kolei głównie przez oddziaływania donoro-akceptorowe. Podjęto również próbę zastosowania opracowanej metody do badania silnych oddziaływań w jonowych kompleksach $\text{NH}_4^+ : \text{NH}_3$ oraz $\text{H}_3\text{O}^+ : \text{H}_2\text{O}$. W porównaniu z analogicznymi układami obojętnymi istotną rolę odgrywają w tym przypadku oddziaływania ładunków punktowych z wolnymi parami elektronów, oddziaływania charge transfer oraz efekty indukcyjne.

Jakościowo zgodne z informacjami doświadczalnymi wyniki obliczeń wskazują na istotne znaczenie oddziaływań elektrostatycznych oraz charge transfer w względnej energii stabilizacji kompleksów z liniowymi wiązaniami wodorowymi.

W odróżnieniu od dimeru wody, zgodnie z niektórymi sugestiami wpływającymi z badań doświadczalnych, uzyskane wyniki świadczą o możliwości tworzenia w dimerze metanolu oraz kompleksie metanol : fluorowódor cyklicznych wiązań wodorowych. Ponadto, wbrew przyjętym powszechnie poglądom, wyniki obliczeń wskazują na możliwość silniejszych oddziaływań metanu z siarkowodorem niż z wodą.

Wykonane obliczenia dla par zasad komplementarnych: adeniny z tyminą oraz guaniny z cytozyną różnią się od najbardziej dotąd zaawansowanych obliczeń Fujity et al. [189] oraz Konopli [73] zbyt dużymi wartościami oddziaływań wymiennych. Stwierdzony istotny wpływ stosowanych dotąd [69-71, 73, 189] przy wyznaczaniu całek rezonansowych przybliżeń (96-97) na wielkość uzyskiwanych składowych oddziaływań wymiennych oraz oddziaływań charge transfer przynajmniej w pewnym stopniu tłumaczy obserwowane rozbieżności w wynikach cytowanych autorów. O względnej stabilności normalnych par zasad komplementarnych A : T oraz G : C decydują oddziaływania elektrostatyczne, przy czym obok oddziaływań ładunków punktowych stwierdzono istotne znaczenie najczęściej nie uwzględnionych oddziaływań wolnych par elektronowych. Wykonane przy pomocy uproszczonego modelu oszacowania energii oddziaływań 6-tioguaniny w DNA wskazują na silniejsze /w porównaniu z guaniną/ oddziaływania poziome /wiązania wodorowe/ i pionowe /typu $\pi-\pi$ /, co stworzyło podstawę do wysunięcia hipotezy pozwalającej wyjaśnić mechanizm mutagennego działania 6-TG wbudowanej do DNA hamowaniem procesów transkrypcji i replikacji.

Na przykładzie obliczeń wykonanych metodą CNDO/2 dla cyklicznego dimeru kwasu mrówkowego pokazano, że przy uwzględnieniu określonych deformacji szkieletu ciężkich atomów w granicach doświadczalnie wyznaczonych amplitud drgań zerowych możliwe jest uzyskanie barier potencjalnych z podwójnym minimum sprzyjających wystąpieniu podwójnego efektu tunelowego. Zgodnie z nie potwierdzoną dotąd hipotezą Löwdina prawdopodobne jest istnienie analogicznego mechanizmu tautomerycznego przegrupowania protonów w przypadku pary zasad komplementarnych.

12. LITERATURA

- 1 R.Eisenschitz, F.London, Z.Physik., 60, 491/1930/.
- 2 J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.B.Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, New York, 1954.
- 3 J.O.Hirschfelder, W.J.Meath, Adv.Chem.Phys., 12, 3/1967/.
- 4 A.D.Buckingham, B.D.Utting, Ann.Rev.Phys.Chem., 21, 287/1970/.
- 5 H.Margenau, N.R.Kestner, Theory of Intermolecular Forces, 2 nd Edition, Pergamon Press, Oxford 1971.
- 6 P.R.Certain, L.W.Bruch, MTP Int.Rev.Sci.Phys.Chem.Ser.One 1, 113/1972/.
- 7 I.G.Murgulescu, S.Trestianu , St.Cerc.Chim., 20, 757/1972/.
- 8 R.Mierzecki, Oddziaływania międzymolekularne, PWN, Warszawa, 1974 .
- 9 P.Hobza, R.Zahradnik, Chem.Listy, 68, 673/1974/.
- 10 W.Kołos, The World of Quantum Chemistry, Ed.R.Daudel, B.Pullman, D.Reid Publishing Comp., Dodrecht, 1974.
- 11 P.Schuster, W.Jakubetz, W.Marius, Top.Curr.Chem., 60, 1/1975/.
- 12 J.O.Hirschfelder, Chem.Phys.Lett., 1, 325/1967/.
- 13 C.C.J.Roothan, Rev.Mod.Phys., 23, 69/1951/.
- 14 G.G.Hall, Proc.Roy.Soc./London/, A205, 541/1951/.
- 15 E.Flood, J.Mol.Struct., 21, 221/1974/.
- 16 P.A.Kollman, L.C.Allen, Theor.Chim. Acta, 18, 399/1970/.
- 17 M.Dreyfus, A.Pullman, Theor.Chim. Acta, 19, 20/1970/.
- 18 K.Morokuma, J.Chem.Phys., 55, 5823/1971/.
- 19 M.J.T.Bowers, R.M.Pitzer, J.Chem.Phys., 59, 163/1973/.
- 20 K.Kitaura, K.Morokuma, Int.J.Quant.Chem., 10, 325/1976/.
- 21 S.F.Boys, F.Bernardi, Mol.Phys., 19, 553/1970/.
- 22 N.S.Ostlund, D.L.Merrifield, Chem.Phys.Lett., 39, 612/1976/.

- 23 W.A.Lathan, G.R.Pack, K.Morokuma, J.Am.Chem.Soc., 97, 6624/1975/.
- 24 R.R.Lucchese, H.F.Schaefer, J.Am.Chem.Soc., 97, 7205/1975/.
- 25 G.H.F.Dierksen, W.P.Kramer, B.O.Roos, Therm.Chim. Acta, 36, 249
/1975/.
- 26 E.Kochanski, Chem.Phys.Lett., 25, 381/1974/.
- 27 E.Kochanski, Int.J.Quant. Chem.Symp., 8, 219/1974/.
- 28 N.S.Ostlund, M.F.Bowen, Theor.Chim. Acta., 40, 175/1975/.
- 29 B.Jeziorski, praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, 1975.
- 30 B.Jeziorski, M.van Hemert, Mol.Phys., 31, 713/1976/.
- 31 G.D.Zeiss, W.J.Meath, Mol.Phys., 30, 161/1975/.
- 32 H.Kistenmacher, G.C.Lie, H.Popkie, E.Clementi, R.O.Watts, J.Chem.
Phys., 61, 546/1974/.
- 33 G.C.Lie, E.Clementi, J.Chem.Phys., 62, 2195/1975/.
- 34 P.A.Kollman, L.C.Allen, Chem.Rev., 72, 283/1972/.
- 35 Z.Latajka, Acta Univ.Wratislaviensis, 217, 7/1974/.
- 36 J.A.Pople, D.P.Santry, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 43, 5129/1965/.
- 37 J.A.Pople, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 43, S136/1965/.
- 38 J.A.Pople, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 44, 3289/1966/.
- 39 J.A.Pople, D.L.Beveridge, P.A.Dobosh, J.Chem.Phys., 47, 2026/1967/
- 40 J.A.Pople, D.L.Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory,
McGraw-Hill, New York, 1970.
- 41 K.G.Breitschwerdt, H.Kistenmacher, Chem.Phys.Lett., 14, 288/1972/.
- 42 P.Russenger, P.Schuster, Chem.Phys.Lett., 19, 254/1973/.
- 43 F.A.Gianturco, M.Bossa, G.Lezzi, F.Maraschini, J.Chim.Phys., 71,
1461/1974/.
- 44 P.E.Wormer, A.van der Avoird, J.Chem.Phys., 62, 3326/1975/.
- 45 M.Weissman, L.Blum, M.Cohan, Chem.Phys.Lett., 1, 95/1967/
- 46 M.Urban, P.Hobza, Theor.Chim.Acta, 36, 215/1975/
- 47 A.Nowek, wyniki nieopublikowane

- 48 H.Chojnacki, J.Lipiński, A.Nowek, w druku
T.H.Spurling, I.K.Snook, Chem.Phys.Lett., 32, 159/1975/.
R.Sustman, F.Vahrenholt, Theor.Chim. Acta., 29, 305/1973/.
- 49 J.M.Murrell, G.Shaw, J.Chem.Phys., 46, 1768/1967/.
- 50 P.Claverie, Int.J.Quantum Chem., 5, 273/1971/.
- 51 J.O.Hirschfelder, Chem.Phys.Lett., 1, 325/1967/.
- 52 J.O.Hirschfelder, Chem.Phys.Lett., 1, 363/1967/.
- 53 S.T.Epstein, R.E.Johnson, Chem.Phys.Lett., 1, 599/1967/.
- 54 P.P.Certain, J.O.Hirschfelder, W.Kołos, L.Wolniewicz, J.Chem.
Phys., 49, 24/1968/.
- 55 H.N.W.Lekkerkerker, W.G.Laidlaw, J.Chem.Phys., 59, 2953/1970/.
- 56 A.T.Amos, Chem.Phys.Lett., 5, 587/1970/.
- 57 F.A.Matsen, B.R.Junker, J.Phys.Chem., 75, 1878/1971/.
- 58 B.Jeziorski, L.Piela, Acta Phys.Polon., A42, 177/1972/.
- 59 L.Piela, B.Jeziorski, Acta Phys.Polon., A42, 185/1972/.
- 60 D.M.Chipman, J.D.Bowman, J.O.Hirschfelder, J.Chem.Phys., 59,
2830/1973/.
- 61 J.I.Musher, A.T.Amos, Phys.Rev., 164, 31/1967/.
- 62 J.N.Murrell, M.Randic, D.R.Williams, Proc.Roy.Soc./London/,
A284, 566/1965/.
- 63 J.L.Lippert, M.W.Hanna, P.J.Trotter, J.Am.Chem.Soc., 91, 4035
/1965/.
- 64 F.B. van Duijneveldt, praca doktorska, Utrecht, 1969.
- 65 E.G.Cook, J.C.Schug, J.Chem.Phys., 53, 723/1970/.
- 66 J.G.C.M.van Duijneveld-van de Rijdt, F.B.van Duijneveldt,
J.Am.Chem.Soc., 93, 5644/1971/.
- 67 H.Fujita, A.Imamura, Bull.Chem.Soc.Jap., 45, 668/1972/.
- 68 T.Fueno, S.Nagase, K.Tatsumi, K.Yamaguchi, Theor.Chim.Acta,
26, 43/1972/.

- 69 H.Fujita, A.Imamura, C.Nagata, J.Theor.Biol.,45,411/1974/.
- 70 S.Nagase, T.Fueno, Theor.Chim.Acta, 35,217/1974/.
- 71 P.Hobza, R.Zahradnik, Coll.Czech.Chem.Comm.,39,2866/1974/.
- 72 P.Otto, J.Ladik, Chem.Phys.,8,192/1975/.
- 73 M.M.Konoplya, Preprint ITF-75-136R, Kijów,1976.
- 74 M.D.Joesten, L.J.Schaad, Hydrogen Bonding, Marcel Dekker.Inc.,
New York,1974.
- 75 H.Lischka, J.Am.Chem.Soc.,96,4761/1974/.
- 76 J.O.Matsuoka, E.Clementi, M.Yoshimine, J.Chem.Phys.,64,1351
/1976/.
- 77 L.Salem, Discuss.Farad.Soc.,40,150/1965/.
- 78 D.M.Chipman, J.O.Hirschfelder, J.Chem.Phys.,59,2838/1973/.
- 79 W.Kołos, J.Mol.Struct.,19,93/1973/.
- 80 D.F.Bradley, A.Nash, J.Chem.Phys.,45,1380/1966/.
- 81 M.Geller, A.Kaliński, W.Kołos, M.Kopczyńska, Biochim.Biophys.
Acta,287,1/1972/.
- 82 M.Geller, A.Pohorille, A.Jaworski, Biophys.Biophys. Acta,
331,1/1973/.
- 83 J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, F.B. van Duijneveldt,
Chem.Phys.Lett.,17,425/1972/.
- 84 R.S.Mulliken, J.Am.Chem.Soc.,72,610/1950/.
- 85 H.Fujimoto, K.Fukui, Adv.Quantum Chem.,6,177/1972/.
- G.Klopman, R.F.Hudson, Theor.Chim.Acta,8,165/1967/.
- C.Jung, J.Sauer, praca doktorska, Humboldt-Universität zu
Berlin,1974.
- 86 G.Chałasinski, B.Jeziorski, Mol.Phys.,27,649/1974/.
- 87 J.C.Slater, Phys.Rev.,36,57/1930/.
- 88 E.Clementi, Tables of Atomic Functions, IBM J.Res.Dev.Suppl.
9,2/1965/.

- 89 P.G.Burton, Chem.Phys.,6,419/1974/.
- 90 G.Shaw, wyniki nieopublikowane[64].
- 91 J.N.Murrell, G.Shaw, Mol.Phys.,15,325/1968/.
- 92 J.N.Murrell, G.Shaw, Mol.Phys.,12,475/1967/.
- 93 L.C.Cusachs, B.L.Trus, D.G.Carroll, S.P.Mo Glynn Int.J.Quant. Chem,1S , 423/1967/.
- 94 J.G.Burns, J.Chem.Phys.,41,1521/1964/.
- 95 J.L.C.Cusachs, H.S.Aldrich, Int.J.Quant.Chem.,6,221/1972/.
- 96 B.J.Ransil, Rev.Mod.Phys.,32,239/1960/.
- 97 B.J.Ransil, ibid.,32,245/1960/.
- 98 W.J.Hehre, R.F.Stewart, J.A.Pople, J.Chem.Phys.,51,2657/1969/.
- 99 W.J.Hehre, J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc.,92,2191/1970/.
- 100 P.O.Löwdin, J.Chem.Phys.,18,365/1950/.
- 101 R.S.Mulliken, J.Chim.Phys.,46,497/1949/.
- 102 N.A.Gray, A.J.Stone, Theor.Chim.Acta,18,389/1970/.
- 103 A.Ralston, Wstęp do analizy numerycznej, PWN,Warszawa 1971.
- 104 W.C.Herndon, J.Feuer, J.Am.Chem.Soc.,90,5914/1968/.
- 105 M.Wolfsberg, L.Helmholz, J.Chem.Phys.,20,837/1952/.
- 106 C.C.J.Roothaan, J.Chem.Phys.,19,1445/1951/.
- 107 V.Bachler, F.Mark, O.E.Polansky, Theoret.Chim.Acta,37,285/1975/.
- 108 H.Chojnacki, W.A.Sokalski, J.Mol.Struct.,15,263/1973/.
- 109 H.Chojnacki, W.A.Sokalski, J.Theor.Biol.,54,167/1975/.
- 110 A.Blizzard, D.P.Santry, J.Theor.Biol.,25,461/1969/.
- 111 I.E.Scheffler, J.M.Sturtevant, J.Mol.Biol.,42,577/1969/.
- 112 F.M.Pohl, Eur.J.Biochem.,42,495/1973/.
- 113 R.Rein, Adv.Quantum Chem.,7,335/1973/.
- 114 J.R.Rabinowitz, T.J.Swissler, R.Rein; Int.J.Quant.Chem.,6, 353/1972/.

- 115 R.Rein, J.R.Rabinowitz, T.J.Swissler, J.Theor.Biol.,34,215
/1972/.
- 116 R.Dovesi, C.Pisani, F.Ricca, C.Roetti, J.Chem.Soc., Farad.
Trans.II,70,1381/1970/.
- 117 P.Coopens, F.L.Hirschfeld, Isr.J.Chem.,2,117/1964/.
- 118 A.Julg, M.Bonnet, J.Chim.Phys.,60,742/1963/.
- 119 G.F.Tantardini, M.Raimond, Gazzetta Chim.Ital.,105,361/1975/.
- 120 G.C.Pimentel, A.L.McClellan, The Hydrogen Bond, W.H.Freeman,
San Francisco,1960.
- 121 S.N.Vinogradov, R.H.Linnel, Hydrogen Bonding, Van Nostrand-
Reinhold, New York,1971.
- 122 H.Chojnaeki, T.Wójcik, wyniki nieopublikowane.
- 123 J.D.Dill, L.C.Allen, W.C.Topp, J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc.,
97,7220/1975/.
- 124 K.Kuchistu, J.P.Guillory, L.S.Bartell, J.Chem.Phys.,49,2488
/1968/.
- 125 W.S.Benedict, N.Gailar, E.K.Plyler, J.Chem.Phys.,24,1139/1956/
- 126 G.Herzberg, The Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand,
Princeton,1950.
- 127 J.E.Lowder, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer, 10,1085/1970/.
- 128 R.W.Bolander, J.L.Kassner, J.T.Zung, J.Chem.Phys.,50,4402
/1969/.
- 129 H.A.Gebbie, W.J.Borroughs, J.Chamberlain, J.E.Harris,
R.G.Jones, Nature, 221,143/1969/.
- 130 D.F.Smith, J.Mol.Spectrosc.,3,473/1959/.
- 131 E.V.Frank, F.Meyer, Z.Elektrochem.,63,577/1959/.
- 132 R.K.Thomas, Proc.Roy.Soc./London/,344A,579/1975/.
- 133 T.R.Dyke, J.S.Muenter, J.Chem.Phys.,60,2929/1974/.

- 134 T.R.Dyke, B.J.Howard, W.Klemperer, *J.Chem.Phys.*, 56, 2442/1972/.
- 135 J.W.Beran, A.C.Legon, D.J.Millen, S.C.Rogers, *J.Chem.Soc. Chem. Commun.*, 130, 341/1975/.
- 136 H.Popkie, H.Kistenmacher, E.Clementi, *J.Chem.Phys.*, 59, 1325 /1973/.
- 137 J.A.Pople, D.L.Beveridge, P.A.Dobosh, *J.Chem.Phys.*, 47, 2026 /1967/.
- 138 R.Bonaccorsi, C.Petrongolo, E.Scrocco, J.Tomasi, *Theor.Chim. Acta*, 20, 331/1971/.
- 139 P.A.Kollman, *J.Am.Chem.Soc.*, 94, 1837/1972/.
- 140 W.A.Sokal'ski, H.Chojnacki, *Rocz.Chemii*, 48, 2297/1974/.
- 141 A.S.N.Murthy, R.E.Davis, C.N.R.Rao, *Theor.Chim.Acta*, 13, 81 /1968/.
- 142 J.R.Hoyland, L.B.Kier, *Theor.Chim.Acta*, 15, 1/1969/.
- 143 M.Salomon, *J.Chem.Soc.Farad.Trans.*, w druku.
- 144 L.J.Bellamy, R.J.Pace, *Spectrochim.Acta*, 22, 525/1966/.
- 145 M.van Thiel, E.D.Becker, G.C.Pimentel, *J.Chem.Phys.*, 27, 95 /1957/.
- 146 V.Liddel, E.D.Becker, *Spectrochim. Acta*, 10, 70/1957/.
- 147 E.D.Becker, U.Liddle, J.N.Shodery, *J.Mol.Spectr.*, 2, 1/1958/.
- 148 J.Hinze, H.H.Jaffé, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 540/1962/.
- 149 M.Tsuda, H.Touhara, K.Nakanishi, N.Watanabe, *J.Phys.Chem.*, 80, 362/1976/.
- 150 D.I.Millen, G.W.Mines, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 70, 693/1974/.
- 151 J.Donohue, *J.Mol.Biol.*, 45, 231/1969/.
- 152 A.E.Lutsky, E.I.Goncharova, *Ukr.Khim.Zh.*, 38, 1223/1972/.
- 153 W.R.Snyder, H.D.Schreiber, J.N.Spencer, *Spectrochim. Acta*, 29A, 1225/1973/.

- 154 J.N.Spencer, G.J.Casey, J.Buckfelder, H.D.Schreiber,
J.Phys.Chem., 78, 1415/1974/.
- 155 P.Kollman, J.Mc Kelvey, A.Johansson, S.Rothenberg,
J.Am.Chem.Soc., 97, 955/1975/.
- 156 C.N.R.Rao, P.C.Dwivedi, A.Gupta, H.S.Randhawa, H.Ratajczak,
M.M.Szczeńniak, K.Romanowska, W.J.Orville-Thomas, J.Mol.
Struct., 30, 271/1976/.
- 157 G.R.Bird, C.H.Townes, Phys.Rev., 94, 1203/1954/.
- 158 T.Yamabe, K.Akagi, S.Nagata, H.Kato, K.Fukui, J.Phys.Chem.,
80, 611/1976/.
- 159 Z.Malarski, Roczn.Chemii, 48, 663/1974/.
- 160 A.Almenningen, O.Bastiansen, T.Motzfeldt, Acta Chem.Scand.,
23, 2848/1969/.
- 161 A.D.H.Clague, H.J.Bernstein, Spectrochimia Acta, 25A, 593
/1969/.
- 162 W.B.Person, Theoretical Aspects of the Study of Molecular
Complexes, in Spectroscopy and Structure of Molecular
Complexes, J.Yarwood, ed, Plenum Press, London 1973.
- 163 M.W.Hanna, J.Lippert, Theory of the Ground State Structure
of Molecular Complexes, ibid.
- 164 H.Ratajczak, J.Phys.Chem., 76, 3000, 3991/1972/.
- 165 R.Rein, F.Harris, J.Chem.Phys., 41, 3393/1964/.
- 166 F.B. van Duijneveldt, J.N.Murrell, J.Chem.Phys., 46, 1759/1967/.
- 167 K.Morokuma, S.Iwata, W.A.Lathan, The World of Quantum
Chemistry, D.Reidel Publ.Comp., Dordrecht, 1974.
- 168 S.Yamabe, K.Morokuma, J.Am.Chem.Soc., 97, 4458/1975/.
- 169 R.Paetzold, Z.Chem., 15, 377/1975/.

- 170 J.M.Dumas, M.Gomel, J.Chim.Phys.,72,1185/1975/
171 G.Geiseler, Z.Chem.,15,417/1975/.
172 J.D.Watson, Biologia molekularna genu, PWN,Warszawa,1975.
173 W.Kołos, Kwantowe teorie w chemii i biologii, Ossolineum,
Wrocław,1971.
174 A.R.P.Paterson, D.M.Tidd, Handbuch der experimentellen
Pharmakologie, Vol. XXXVIII/2, Springer Verlag, Berlin 1975.
175 A.C.Sartorelli, G.A.LePage, Cancer Res.,18,1329/1958/.
176 G.A.LePage, Cancer Res.,20,403/1960/.
177 H.S.Kaplan, D.C.Smith, P.Tomlin, Nature,190,794/1961/.
178 G.A.LePage Cancer Res.,23,1202/1963/.
179 G.A.LePage, M.Jones, Cancer Res.,21,642/1961/.
180 G.A.LePage, I.G.Junga, Mol.Pharmacol.,3,37/1967/.
181 J.A.Nelson,J.W.Carpenter, L.M.Rose, D.J.Adamson, Cancer Res.,
35,2872/1975/.
182 P.Roy-Burman, Analogues of Nucleic Acid Components,
Springer Verlag, Berlin,1970.
183 M.E.Balis, Antagonist and Nucleic Acids, North Holland,1968.
184 C.E.Bugg, U.Thewalt, J.Am.Chem.Soc.,92,7441/1970/.
185 U.Thewalt, C.E.Bugg, J.Am.Chem.Soc.,94,8892/1972/.
186 A.Pullman, B.Pullman, Adv.Quant.Chem.,4,267/1968/.
187 V.I.Danilov, N.V.Zhel'tovsky, Z.G.Kudrickaya, Preprint
IFT-73-109R, Kiev,1973.
188 J.Bertran, J.Theor.Biol.,34,353/1972/.
189 C.Nagata, A.Imamura, H.Fujita, Adv.Biophys.,4,1/1973/.
190 J.T.Egan, T.J.Swissler, R.Rein, Int.J.Quant.Biol.Symp.,1,
71/1974/.
191 K.H.Scheit, P.Faerber, Eur.J.Biochem.,50,549/1975/.

- 192 H.H.Beikirch, A.G.Lezins, Eur.J.Biochem., 27, 381/1972/.
- 193 H.G.Mandel, R.G.Latimer, M.Riis, Biochem.Pharmacol., 14, 661/1965/.
- 194 S.W.Kwan, S.P.Kwan, H.G.Mandel, Cancer Res., 33, 950/1973/.
- 195 R.C. von Borstel, Japan J.Genetics, 44, 102/1969/.
- 196 S.E.Bresler, The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry, Plenum Press, London 1974.
- 197 J.D.Watson, F.H.C.Crick, Nature, 171, 964/1953/.
- 198 J.W.Drake, Proc.Nat.Acad. Sci.U.S., 55, 738/1966/.
- 199 P.O.Löwdin, Revs.Mod.Phys., 35, 724/1963/.
- 200 H.Fritsche, Experientia, 27, 507/1971/.
- 201 S.Arnoft, S.D.Dover, A.J.Wonacott, Acta Cryst., B25, 2192/1969/.
- 202 E.Clementi, J.Mehl, W. von Niessen, J.Chem.Phys., 54, 508/1971/.
- 203 P.Schuster, Int.J.Quant.Chem., 3, 851/1969/.
- 204 E.Ady, J.Brickmann, ChemPhys.Lett., 11, 302/1971/.
- 205 H.Morita, S.Nagakura, Theor.Chim.Acta, 27, 325/1972/.
- 206 H.Morita, S.Nagakura, J.Mol.Spectr., 42, 536/1972/.
- 207 P.Schuster, W.Jakubetz, G.Beier, W.Meyer, B.M.Rode, Chemical and Biochemical Reactivity, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, 6, 257/1974/.
- 208 W.A.Sokalski, H.Romanowski, A.Jaworski, J.Mol.Struct.,
w druku.
- 209 W.Meyer, W.Jakubetz, P.Schuster, Chem.Phys.Lett., 21, 97/1973/.
- 210 J.J.Delpuech, G.Serratrice, A.Strich, A.Veillard, MolPhys.,
29, 849/1975/.
- 211 R.Janoschek, E.G.Weidemann, G.Zundel, J.Chem.Soc.Farad.
Trans.II, 69, 505/1973/.
- 212 H.Chojnacki, Z.Laskowski, wyniki nieopublikowane.
- 213 G.Karle, L.O.Brockway, J.Am.Chem.Soc., 66, 574/1944/.

- 214 S.Kishida, K.Nakamoto, J.Chem.Phys.,41,1558/1964/.
- 215 R.C.Milikan, K.S.Pitzer, J.Am.Chem.Soc.,80,3517/1958/.
- 216 S.W.Ginn, J.L.Wood, J.Chem.Phys.,46,2735/1967/.
- 217 H.R.Zelsman, Y.Marechal, A.Chosson, P.Faure, J.Mol.Stuct.,
29,357/1975/.
- 218 W.G.Rotschild, J.Chem.,61,3422/1974/.
- 219 S.Hayashi, J.Umemura, J.Chem.Phys.,63,1732/1975/.
- 220 H.Chojnecki, External Electrical Field and Proton Transfer,
Methods and Structure of Quantum Science, Plenum Publishing
Corp., New York,1976.
- 221 W.G.Cooper, Int.J.Quant. Chem., Quantum Biol.Symp.,1,135/1974/
- 222 A.L.Koch; C.Miller, J.Theor.Biol.,8,71/1965/.
- 223 W.A.Sokalski, Konwersacyjny program obliczania współrzędnych
kartezjańskich dla układów wieloatomowych; QC60,Instytut
Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej,
Raport nr 51, Wrocław,1975.
- 224 J.Jodkowski, A.Nowek, J.Lipiński, W.A.Sokalski, Program
obliczeń metodą CNDO/2; QC45, Instytut Chemii Organicznej i
Fizycznej Politechniki Wrocławskiej, /w opracowaniu/.
- 225 M.Bem, materiały nieopublikowane.



Niniejszy komunikat otrzymują:

1. Biblioteka Główna Politechniki Wrocławskiej 1 egz.
2. Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej 1 egz.
3. Autorzy 1 egz.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	* N *	N M P T Y A N G 4 1 1									
	Rozpocz. pr.	Zakończ. pr.	Opubl. pr.		Instytut		Nr tematu				
	1 0 7 2	0 6 7 6			0 4						
	Nr zlecenia		Nr archiwalny								
			I 0 4 / K - 1 5 2 / 7 6 *								
	Symbol UKD		chemia teoretyczna					76: Inst. Ch. O. i P. Wr. MHSWT			
	341							pol			

Opis bibliograficzny

Sokalaki Maciej Andrzej

Badania struktury molekularnej i oddziaływań międzycząsteczkowych w układach o znaczeniu biologicznym.

**Komunikaty Inst. Chem. Org. P. Wr. 1976, nr 152
193 s. 16 rys. 18 tabl. 225 pos. bibliogr.
/maszyn. powiel./**

Prace doktorska / 1976/ Politechnika Wroclawska, Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej, Wrocław.

Prezenter: doc. dr habil. Henryk Chojnacki

Charakter pracy:
Materiały odpłatne

podstawowa
A

Rozpowszechnienie

Analiza dokumentacyjna

<D Opracowanie przybliżonych metod perturbacyjną badania oddziaływań międzyatomowych w kompleksach molekularnych oparta na schemacie Harrelia, Mandie'a i Williana. W opracowanej metodzie uwzględniającej efekty zmiany parametrów niektórych ze stałych przybliżonych obliczenia dla szeregu parowych dimerów oraz par zasad komplementarnych wskazują na szczególne role oddziaływań elektrostatycznych oraz oddziaływań charge-transfer, we wględnej trwałości badanych układów. Na podstawie obliczeń przeprowadzonych dla 6-tioguaniny przedstawiono hipotezę tłumaczącą mechanizm mutagenicznego działania tego związku. Przewidywano również ~~mutageniczne~~ przegrupowanie protonów w dimerze kwasu mrowkowego.

Wpisz nazwę skróconą analizy

Słowa kluczowe

<S oddziaływanie międzyatomowe
metoda zaburzeń
z zasady komplementarno
dimer kwasu mrowkowego
wiązanie wodorowe

0 0 3713

**0480*00*

(A _____ *B _____ *C _____ *D _____

*E _____ *F _____ *G _____ *H _____

Tylko PRL	CINTE	APW	Podpis red.	Podpis asyst. d/s badań	Potwierdzenie przyjęcia poprawki.	Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji.
NIE	TAK	TAK				
Wpisać TAK lub NIE						