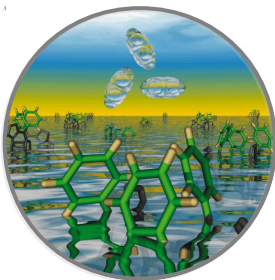


Cząsteczka w otoczeniu chemicznym



Wojciech Bartkowiak

Zakład Chemii Fizycznej i
Kwantowej
Politechnika Wrocławska

25–26 lutego 2015

Zakład Chemii Fizycznej i Kwantowej



Pracownicy naukowci

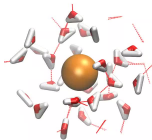
Prof. Wojciech BARTKOWIAK
Prof. Ludwik KOMOROWSKI
Dr hab. Józef LIPIŃSKI, Prof. PWr
Dr hab. Krzysztof STRASBURGER
Dr hab. Robert GÓRA
Dr hab. Piotr NOWAK
Dr Paweł LIPKOWSKI
Dr inż. Tomasz MISIASZEK
Dr inż. Czesław MORA
Dr inż. Katarzyna PIELA
Dr inż. Agnieszka ROZTOCZYŃSKA
Dr inż. Robert ZALEŚNY
Dr inż. Elżbieta ZIENKIEWICZ

Doktoranci

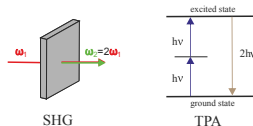
Mgr inż. Joanna BEDNARSKA
Mgr inż. Urszula BIELECKA
Mgr inż. Marta CHOŁUJ
Mgr inż. Anna GRABARZ
Mgr inż. Mateusz JĘDRZEJEWSKI
Mgr inż. Justyna KOZŁOWSKA
Mgr inż. Paulina NACIAŻEK
Mgr inż. Marta SOWULA
Mgr inż. Małgorzata WIELGUS
Mgr inż. Jarosław ZAKLIKA

Cząsteczka w otoczeniu chemicznym

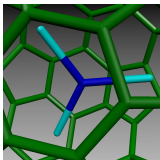
⇒ Efekty rozpuszczalnikowe



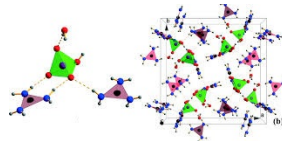
⇒ Cząsteczki w zewnętrznym polu elektrycznym/magnetycznym



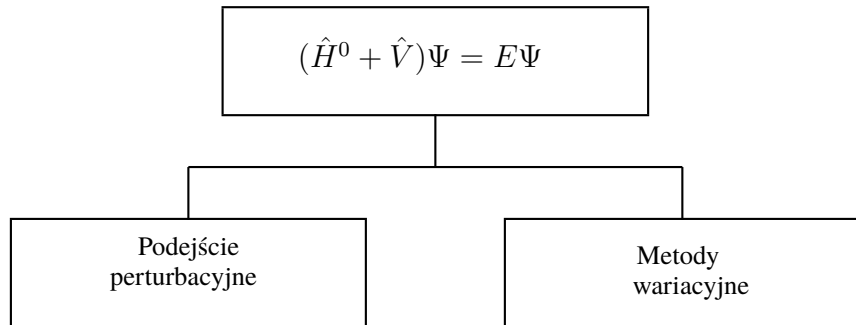
⇒ Molekuły ograniczone przestrzennie



⇒ Cząsteczki w sieciach krystalicznych



Formalizm kwantowo–chemiczny

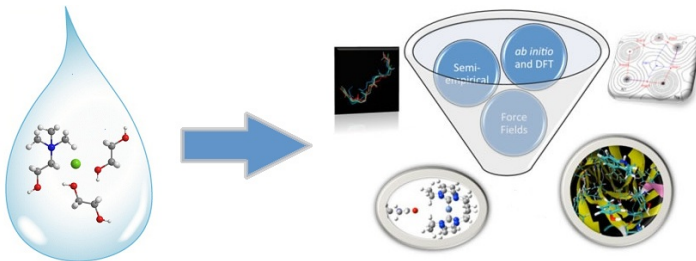


$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V})(\psi_k^0 + \lambda \psi_k^1 + \dots) = (E_k^0 + \lambda E_k^1 + \dots)(\psi_k^0 + \lambda \psi_k^1 + \dots)$$

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + \langle \phi_\mu | \hat{V} | \phi_\nu \rangle$$

I. Efekty rozpuszczalnikowe

Zmiany struktury i właściwości substancji rozpuszczonej wywołane solwatacją

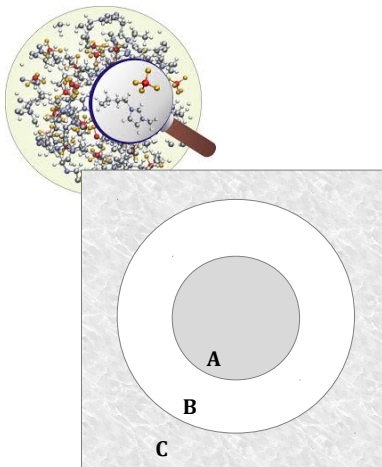


Spektakularne przykłady ilustrujące wpływ rozpuszczalnika¹

- stała szybkości jednocząsteczkowej reakcji heterolizy 2-chloro-2-metylopropanu zwiększa się 10^{11} razy przy zmianie rozpuszczalnika z benzenu na wodę
- maksimum wewnątrzcząsteczkowego pasma absorpcji typu charge-transfer znanego barwnika 2,6-difenylo(2,4,6-trifenylo-1-pyridynio)fenolanu betainy ulega przesunięciu od 810 nm w eterze dwufenylowym (roztwór niepolarny) do 453 nm w wodzie (roztwór polarny)
- maksimum fluorescencji innego barwnika piperydynowego przesuwają się od 407 nm do 694 nm przy przejściu od n-heksanu do acetonitrylu
- liczne przykłady zmiany (nawet milion razy) stałych równowag tworzenia kompleksów 1:1 przy zmianie polarności rozpuszczalnika
- ...

¹C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, VCH Verlag, Weinheim 1988;
C. Reichardt, Chem. Rev., 1994, 94, 2319.

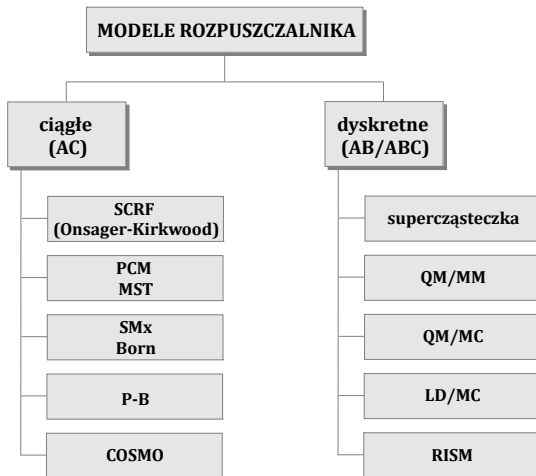
Modele rozpuszczalnika



Sposób reprezentacji
cząsteczek rozpuszczalnika

A – cząsteczka solwatowana
B – cząsteczki rozpuszczalnika
C – ciągły dielektryk (ϵ)

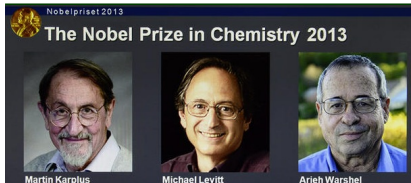
Modele rozpuszczalnika



Historyczny rozwój badań

Year	Research Group	Program	Comments
1976	Warshel	QCF/ALL (MINDO2/MM)	first semiempirical QM; includes MM polarizability
1986	Kollman	QUEST (G80UCSF/AMBER)	first coupled potential using <i>ab initio</i> QM
1989	Warshel	MOLARIS/EVB/MM	empirical valence bond
1990	Karplus	MOPAC/CHARMM	semiempirical QM
1992	Gao	MCQUB (MOPAC/BOSS)	semiempirical QM with Monte Carlo sampling
1992	Warshel	MOLARIS (MNDO/LD or SCAAS)	refinement of early MO implementation
1993	Merz	de Mon/AMBER	density functional theory
1994	Gready	MOPS (MOPAC/AMBER)	semiempirical QM
1994	Hypercube, Inc.	Hyperchem	limited capabilities
1994	Thompson	ARGUS(AM1/SPCE)	torsional term latter included in AM1 for flexible molecules
1994	Vasilyev	MNDO/OPLS	semiempirical QM
1995	Liu	MOPAC/GROMOS	semiempirical QM
1995	Merz	GAUSSIAN92/AMBER	<i>ab initio</i> QM
1995	Merz	MOPAC/AMBER	semiempirical QM
1995	Morokuma	GAUSSIAN92/MM2	<i>ab initio</i> QM
1995	Thompson	ARGUS (QM/MMpol)	semiempirical QM with polarizable MM region
1995	Warshel	MOLARIS/GAMESS/SCAAS	<i>ab initio</i> QM
1996	Gao	3-21G/BOSS	<i>ab initio</i> QM
1996	Sherwood	ChemShell	generic QM/MM interface
1996	Thiel	MNDO/MM3	semiempirical QM with polarizable MM region

Historyczny rozwój badań



Połączyć Newtona ze Schrödingerem



Entalpia swobodna solwatacji (ΔG_{sol})

- podstawowa wielkość, dostępna eksperymentalnie, która ilościowo charakteryzuje oddziaływanie między cząsteczką rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem
- zgodnie z termodynamiczną definicją standardowa entalpia solwatacji jest zmianą entalpii swobodnej towarzyszącą przeniesieniu cząsteczki z doskonałej fazy gazowej o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do idealnego roztworu o tym samym stężeniu w temperaturze T
- entalpię swobodną solwatacji można przedstawić jako sumę następujących udziałów:

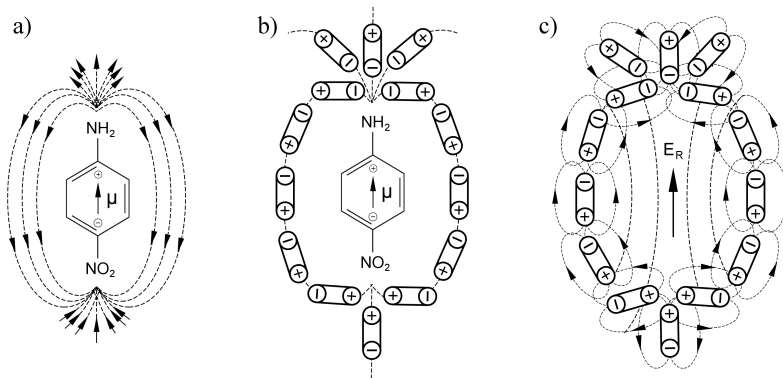
$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{el} + \Delta G_{vdW} + \Delta G_{cav}$$

ΔG_{el} – wynika z elektrostatycznego oddziaływania cząsteczki rozpuszczonej z otoczeniem

ΔG_{vdW} – związana z oddziaływaniami dyspersyjnymi

ΔG_{cav} – opisuje dodatni efekt energetyczny związany z utworzeniem objętości, którą zajmuje solwatowana cząsteczka w rozpuszczalniku (*ang. cavitation energy*)

Koszt energetyczny solwatacji



Pole reakcji Onsagera molekuly *p*-nitroaniliny: a) w fazie gazowej b) w ciekłym polarnym rozpuszczalniku c) po zamrożeniu molekuł rozpuszczalnika.

A. Kawski, Fotoluminescencja roztworów, Wydaw. Naukowe PWN, 1992

Modele ciągłe w obliczeniach kwantowochemicznych

- punktem wyjścia jest równanie Schrödingera zawierające operator pola reakcji $\hat{V}$, który reprezentuje elektrostatyczne oddziaływanie między solwatowaną cząsteczką a otoczeniem²:

$$(\hat{H}^0 + \hat{V})\Psi = E\Psi$$

- elektrostatyczny wkład do energii oddziaływania między cząsteczką a otoczeniem można zdefiniować jako różnicę między energią całkowitą cząsteczki w rozpuszczalniku a jej energią całkowitą w stanie gazowym:

$$\Delta E_{el} = \langle \Psi | \hat{H}^0 + \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H}^0 | \Psi^0 \rangle$$

- entalpię swobodną solwatacji można wyznaczyć z równania:

$$\begin{aligned} \Delta G_{sol} &= \langle \Psi | \hat{H}^0 + \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H}^0 | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \\ &= \Delta E_{el} - \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad \Rightarrow \Delta G_{el}! \end{aligned}$$

²J. Tomasi, M. Persico, *ibid.*, 1994, 94, 2027; M. E. Davis, J. A. McCammon, *ibid.*, 1990, 90, 509; C. J. Cramer, D. G. Truhlar, [w:] *Retiew in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (red.), VCH Publishers, New York 1995, Vol. 6.

Modele ciągłe w obliczeniach kwantowochemicznych

- alternatywnie entalpię swobodną solwatacji można wyznaczyć z relacji:

$$\Delta G_{sol} = \langle \Psi | \hat{H}^0 + \frac{1}{2} \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H}^0 | \Psi^0 \rangle \quad \Rightarrow \Delta G_{el}!$$

- wówczas równanie Schrödingera zawierające operator pola reakcji przyjmuje postać::

$$(\hat{H}^0 + \frac{1}{2} \hat{V}) \Psi = E \Psi$$

- ➔ Zastosowanie kwantowochemicznego opisu pozwala określić wpływ rozpuszczalnika na wszystkie własności cząsteczki.
- ➔ Z oczywistych względów równania Schrödingera nie można rozwiązać analitycznie, w związku z tym droga do ilościowego rozwiązania problemu prowadzi przez metody przybliżone.

Klasyczne modele ciągłe rozpuszczalnika

- podstawy teoretyczne modeli ciągłych zostały opracowane w pracach Borna, Kirkwooda oraz Onsagera^a
- kluczowe jest “znalezienie” związku między makroskopowym wektorem polaryzacji a polaryzowalnością cząsteczek i natężeniem lokalnego pola elektrycznego w miejscu, w którym znajduje się rozpatrywana cząsteczka
- konieczność posługiwania się przybliżonymi modelami pola lokalnego
- problem określenia pola reakcji dla cząsteczki o zadanym rozkładzie ładunku $\varrho(\vec{r})$, umieszczonej w ciągłym dielektryku, sprowadza się do rozwiązania równania Poissona:

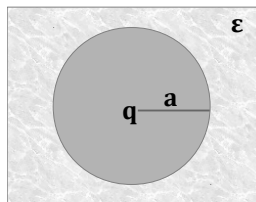
$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{4\pi \varrho(\vec{r})}{\epsilon}$$

^aM. Born, Z. Phys., 1920, 1, 45; J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 1934, 2, 351; L. J. Onsager, Am. Chem. Soc, 1936, 58, 1486.

Model Borna

Born³ rozważał kulisty jon o promieniu a oraz ładunku q , umieszczony w jednorodnym dielektryku o przenikalności elektrycznej ϵ . Praca potrzebna do zwiększenia ładunku jonu od 0 do Q w rozpuszczalniku jest równa zmianie energii potencjalnej, która wynosi:

$$U(\epsilon) = \int_0^Q \frac{q\delta q}{\epsilon a} = \frac{Q^2}{2\epsilon a}$$

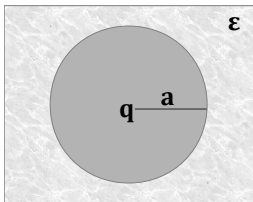


³M. Born, Z. Phys., 1920, 1, 45.

Model Borna

Entalpię swobodną solwatacji można przedstawić jako różnicę między elektrostatyczną energią potencjalną jonu w rozpuszczalniku a energią tegoż jonu znajdującego się w próżni:

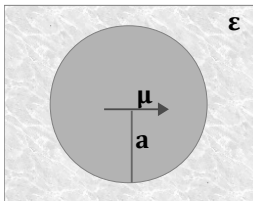
$$\Delta G_{sol} = \frac{Q^2}{2\epsilon a} - \frac{Q^2}{2a} = -\frac{1}{2}(1 - \epsilon^{-1})\frac{Q^2}{a} \quad \Rightarrow \Delta G_{el}!$$



UWAGA: Model Borna odnosi się tylko do solwatowanych jonów o symetrii kulistej. Ponadto wyniki obliczeń w dużej mierze zależą od wartości przyjętego promienia a .

Model Onsagera–Kirkwooda

W modelu Onsagera⁴ rozpatruje się cząsteczkę o polaryzowalności α i trwałym momencie dipolowym μ_0 , która znajduje się w centrum sferycznej wnęki o promieniu a . Otoczenie wnęki traktuje się jako ośrodek ciągły o przenikalności elektrycznej ϵ .



Rozpatrywana cząsteczka, reprezentowana przez punktowy dipol, powoduje polaryzację wnęki, indukując na jej powierzchni ładunki o niejednorodnym rozkładzie gęstości.

⁴L. J. Onsager, Am. Chem. Soc, 1936, 58, 1486.

Model Onsagera–Kirkwooda

Ładunki wytwarzają we wnętrzu pole reakcji $\vec{R}$, które jest równoległe do osi wektora punktowego dipola. Pole to powoduje wyindukowanie w cząsteczce dodatkowego momentu dipolowego, tak że elektryczny moment dipolowy cząsteczki we wnętrzu jest równy:

$$\vec{\mu} = \mu_0 + \alpha \vec{R}.$$

Pole reakcji ($\vec{R}$) można wyznaczyć z praw elektrostatyki:

$$\vec{R} = \frac{2(\varepsilon-1)\vec{\mu}}{(2\varepsilon+1)a^3}.$$

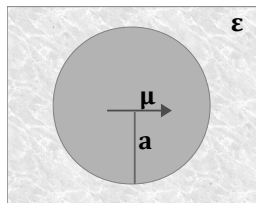
W ramach modelu Onsagera, elektrostatyczny wkład do entalpii swobodnej solwatacji można przedstawić równaniem:

$$\Delta G_{sol} = -\frac{1}{2}\vec{\mu}\vec{R} \quad \Rightarrow \Delta G_{el}!$$

Model Onsagera–Kirkwooda

Model Onsagera oparty jest na wielu drastycznych uproszczeniach:

- reprezentacja pola elektrycznego, które charakteryzuje cząsteczkę znajdującą się w dielektryku, jest sprowadzona tylko do momentu dipolowego
- właściwości topologiczne cząsteczek zastępowane są przez półmakroskopową wnękę, otoczoną przez nieskończony dielektryk
- wyniki obliczeń ΔG_{sol} bardzo silnie zależą od przyjętego promienia wnęki



Model Onsagera–Kirkwooda

Uogólnieniem modelu Onsagera jest przybliżenie zaproponowane przez Kirkwooda⁵, w którym potencjał pochodzący od rozkładu ładunku elektrycznego na cząsteczce znajdującej się we wnętrzu określony jest przez jednocentrowe rozwinięcie multipolowe. W tym ujęciu wyrażenie na entalpię swobodną solwatacji można zapisać jako:

$$\Delta G_{sol} = -\frac{1}{2} \sum_l \sum_{m=-1}^l M_{lm} F_{lm} ,$$

oraz

$$F_{lm} = g_l M_{lm} .$$

M_{lm} – składowe tensora momentu multipolowego (rzędu l)

F_{lm} – składowe tensora pola reakcji

g_l – czynnik pola lokalnego, wyrażany jako:

$$g_l = \frac{(l+1)(\varepsilon-1)}{(l+1)(\varepsilon+l)} \cdot \frac{1}{a^{2l+1}}$$

⁵J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 1934, 2, 351.

Metody samouzgodnionego pola reakcji (SCRf)

W formalizmie metody orbitali molekularnych, operator pola reakcji $\hat{V}$ reprezentowany jest przez człon perturbacyjny, który modyfikuje postać jednoelektronowego operatora Hartree-Focka-Roothaana (HFR)⁶:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + \langle \phi_\mu | \hat{V} | \phi_\nu \rangle$$

ϕ_μ , ϕ_ν – funkcje bazy

→ Grupa modeli oparta na powyższym formalizmie, ze względu na iteracyjny sposób rozwiązywania równań HFR, jest określana mianem metod samouzgodnionego pola reakcji (*ang. Self – Consistent Reaction Field Methods, SCRf*).

→ W wielu pracach termin SCRf dotyczy modeli opartych na przybliżeniu pola reakcji Onsagera–Kirkwooda.

⁶O. Tapia, O. Goscinski, Mol. Phys., 1975, 29, 1653; J. L. Rivail, D. Rinaldi, Chem. Phys., 1976, 18, 233; J. Hylton, R. E. Christoffersen, G. G Hall, Chem. Phys. Lett., 1974, 24, 501.

Model PCM

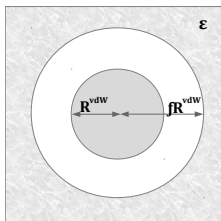
- podstawy teoretyczne modelu PCM (*ang. Polarizable Continuum Model, PCM*) zostały sformułowane przez Miertusa, Scrocco i Tomasiego⁷
- rozpuszczalnik jest reprezentowany przez ciągłe otoczenie charakteryzowane przez przenikalność elektryczną (ϵ)
- cząsteczka rozpuszczona umieszczona jest we wnęce, która zbudowana jest ze zbioru nachodzących na siebie sfer, których centra umieszczone są na każdym atomie lub grupie atomów wchodzących w skład cząsteczki
- promień sfery jest proporcjonalny do promienia atomu van der Waalsa zgodnie z relacją:

$$R_A = f R_A^{vdW}$$

⁷J. Tomasi, M. Persico, *ibid.*, 1994, 94, 2027; S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, 1981, 55, 117; S. Miertus, J. Tomasi, *ibid.*, 1982, 65, 239.

Model PCM

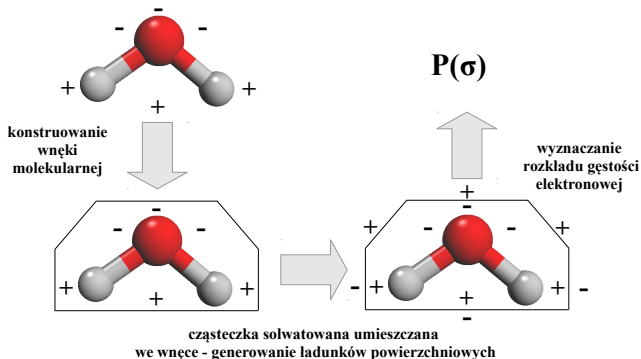
- parametr f jest bezwymiarowym czynnikiem skalującym – przyjmuje wartości w granicach 1,0–1,25
- wartości parametru f dobierane są na drodze obliczeń testowych entalpii swobodnych solwatacji, które następnie są porównywane z danymi eksperymentalnymi
- charakterystyka wnęki w modelu PCM – solwatacja pojedynczego atomu:



$$R_A = f R_A^{vdW}$$

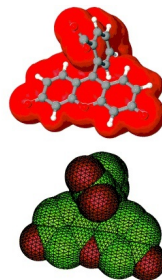
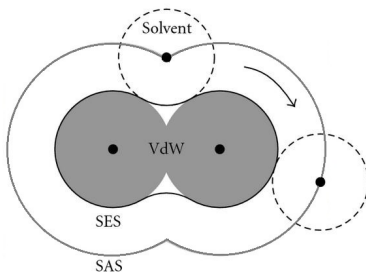
Model PCM

→ Konstruowanie wnęki molekularnej



Model PCM

→ Wizualizacja powierzchni van der Waalsa



B. Mennucci, J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1, 1666

→ Powierzchnia wneki reprezentowana jest w postaci mozaiki (ang. tessera)

Model PCM

- rozkład ładunku elektrycznego $\rho(r)$ jest źródłem potencjału elektrostatycznego, który indukuje na powierzchni wnęki ładunki polaryzacyjne
- zbiór ładunków polaryzacyjnych generuje pole reakcji, które z kolei oddziałuje na cząsteczkę rozpuszczoną
- oddziaływanie to jest uwzględniane przez operator $\hat{V}$, definiowany jako:

$$\hat{V} = \int_S \frac{\sigma(s)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|} dS ,$$

$\vec{r}$ – wektor określający położenie i -tego elementu powierzchni

- gęstość ładunku polaryzacyjnego w każdym elemencie powierzchni S_i jest związana ze składową normalną wektora polaryzacji zgodnie z relacją:

$$\sigma(s_i) = -\vec{P}\vec{n},$$

$\vec{n}$ – wektor jednostkowy prostopadły do elementu powierzchni S_i

Model PCM

- korzystając ze związku między wektorem $\vec{P}$ a wektorem natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}$$

gęstość ładunku polaryzacyjnego można wyrazić jako:

$$\sigma(s_i) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{\partial V_c}{\partial \vec{n}} \right)$$

- na całkowity potencjał w punkcie S_i : $V_c = V_\varrho + V_\sigma$ składa się potencjał pochodzący od rozkładu ładunków na cząsteczce rozpuszczonej oraz potencjał od pozostałych ładunków powierzchniowych
- model PCM jest obecnie jednym z najczęściej używanych kwantowochemicznych modeli ciągłych rozpuszczalnika

Model PCM – człony *nienielektrostatyczne*^{8,9}

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{el} + \underbrace{\Delta G_{vdW} + \Delta G_{cav}}_{\Delta G_{non}}$$

$$\Delta G_{non} = \Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW} = \gamma SAS + \beta$$

$$\Delta G_{non} = \Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW} = \sum_i^{atom} \zeta_i S_i$$

⁸R. A. Pierotti, Chem. Rev., 1976, 76, 717

⁹J. Langlet, P. Claverie, J. Cailliet, A. Pullman, J. Phys. Chem., 1988, 92, 1617.

Model COSMO

W modelu COSMO (*ang. Conductor – like Screening Model, COSMO*)¹⁰, medium dielektryczne o zadanej wartości przenikalności elektrycznej ε zastępuje się przewodnikiem, dla którego $\varepsilon = \infty$. Zgodnie z prawami elektrostatyki potencjał elektrostatyczny w każdym elemencie powierzchni S_i jest równy zeru:

$$V(\vec{r}) + \sum_i^{S_i} V_{qi}(\vec{r}) = 0 ,$$

$V(\vec{r})$ – potencjał elektrostatyczny pochodzący od rozkładu ładunku elektrycznego na cząsteczce rozpuszczonej

$V_{qi}(\vec{r})$ – potencjał elektrostatyczny pochodzący od pozostałych ładunków polaryzacyjnych na powierzchni wnęki

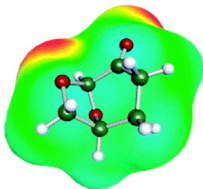
¹⁰A. Klamt, G. J. Schumann, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993, 2, 799; A. Klamt, J. Phys. Chem, 1996, 100, 3349; J. Andzelm, C. Kolmel, A. Klamt, J. Chem. Phys, 1995, 103, 9312; T. N. Truong, E. V. Stefanovich, Chem. Phys. Lett, 1995, 240, 253; V. Barone, M. Cossi, J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 1995.

Model COSMO

Ze względu na fakt, że $\varepsilon = \infty$, w modelu COSMO wprowadza się funkcję dielektryczną:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon - x} ,$$

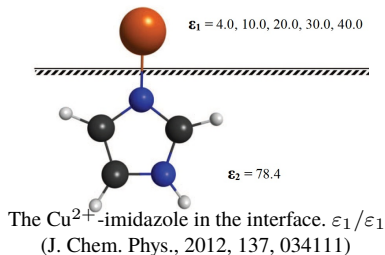
która charakteryzuje dany rozpuszczalnik oraz odpowiednio skaluje wartości ładunków powierzchniowych.



Warianty modelu PCM

- DPCM (ang. Dielectric Polarizable Continuum Model)
- CPCM (ang. Conductor-like Polarizable Continuum Model)
- IEF-PCM (ang. Integral-Equation-Formalism Polarizable Continuum Model)
- Het-PCM¹¹ (ang. Heterogeneous Solvation Model; series of dielectric constants)

$$\hat{V}_R(r) = \sum_K \frac{1}{\bar{r} - \bar{S}_K} q(\bar{S}_K, \varepsilon, \varrho_{GS})$$



¹¹D. Si, H. Li, J. Chem. Phys., 2009, 131, 044123.

Entalpia swobodna solwatacji jonu Li^+ [kcal/mol]¹²

radii	surface		
	SES	VdW	SAS
Acetonitrile			
UA0	-129.3	-129.3	-35.9
UFF	-129.3	-129.3	-35.9
UAHF	-91.6	-129.3	-35.9
UAKS	-91.6	-129.3	-35.9
Pauling	-115.0	-115.0	-33.0
Bondi	-84.4	-84.4	-24.8

UA0 – united atom topological model based on the UFF radii

UFF – universal force field

UAHF – UAO model based onon the radii optimized for HF calculations

UAKS – UAO model based onon the radii optimized for DFT calculations

SES – solvent excluding surface

VdW – van der Waals surface

SAS – solvent accessible surface

¹²A. Eilmes, P. Kubisiak, J. Phys. Chem. A, 2010, 114, 973.

Model PCM – Gaussian09

```
#P B3LYP/6-31+G(d,p) opt freq scrf=(solvent=water)
```

optmalizacja geometrii formaldehydu w rozpuszczalniku

0 1

1	0.000000	0.941279	-1.117203
6	0.000000	0.000000	-0.531589
1	0.000000	-0.941279	-1.117203
8	0.000000	0.000000	0.677992

- ➔ IEF-PCM (ang. Integral-Equation-Formalism Polarizable Continuum Model)
- ➔ Wykaz rozpuszczalników, dla których Gaussian09 zawiera bibliotekę parametrów: www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_scrf.htm

Aspekty obliczeniowe

I. Entalpia swobodna solwatacji – Gaussian09

Entalpia swobodna solwatacji¹³

→ Definicja I

$$G = G_{el} + G_{rep} + G_{dis} + G_{cav} + G_{tm}$$

→ Definicja II

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{el} + G_{rep} + G_{dis} + G_{cav} + \Delta G_{tm} + P\Delta V$$

¹³J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev., 2005, 105, 2999.

Entalpia swobodna solwatacji¹⁴

→ Solvation Model Density – SMD

$$\Delta G_s^0 = \Delta G_{ENP} + G_{CDS} + \Delta G_{conc}^0$$

$$\Delta G_{EP} = \langle \Psi | H^{(0)} - \frac{e}{2} \varphi | \Psi \rangle + \frac{e}{2} \sum_k Z_k \varphi_k - \langle \Psi^{(0)} | H^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle$$

$$G_{CDS} = \sum_k^{atoms} \sigma_k A_k(\mathbf{R}, \{R_{Z_k} + r_s\}) + \sigma^{[M]} \sum_k^{atoms} A_k(\mathbf{R}, \{R_{Z_k} + r_s\})$$

¹⁴A. V. Marenich, Ch. J. Cramer, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. B, 2009, 113, 6378.

Entalpia swobodna solwatacji – Gaussian09

➔ Do wyznaczenia swobodnej entalpii solwatacji rekomendowane w manualu Gaussian09 jest zastosowanie modelu SMD Truhlara i wsp.¹⁵

```
#P B3LYP/6-31+G(d,p) opt freq scrf=(smd,solvent=water)
```

formaldehyd w rozpuszczalniku

```
0 1
1  0.000000   0.941279  -1.117203
6  0.000000   0.000000  -0.531589
1  0.000000  -0.941279  -1.117203
8  0.000000   0.000000   0.677992
```

➔ Wyznaczenie ΔG_{sol} wymaga przeprowadzenia obliczeń w fazie gazowej i w rozpuszczalniku z opcją scrf=smd oraz obliczenia różnicy uzyskanych entalpii swobodnych

¹⁵A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. B, 2009, 113, 6378.

Entalpia swobodna solwatacji – Gaussian09¹⁶

→ Z pliku wynikowego dla obliczeń w fazie gazowej otrzymano:

$$\text{Sum of electronic and thermal Free Energies} = -114.505875$$

→ Z obliczeń w rozpuszczalniku z wykorzystaniem modelu SMD uzyskano natomiast:

$$\text{Sum of electronic and thermal Free Energies} = -114.509535$$

→ Różnica swobodnych entalpii dla formaldehydu w wodzie i fazie gazowej wynosi -2,30 kcal/mol

UWAGA: Należy pamiętać o różnym stanie standardowym w fazie gazowej (ciśnienie 1 atm) i w rozpuszczalniku (stężenie 1 mol/l) i uwzględnić zmianę entalpii swobodnej podczas zmiany stężenia z 1 mol/24,46 l (odpowiadającego ciśnieniu 1 atm gazu idealnego w temp. 298,15 K) na 1 mol/l:

$$RT \ln(24,46) = 1,89 \text{ kcal/mol}$$

→ ΔG_{sol} uwzględniająca zmianę stanu standardowego będzie zatem wynosiła:

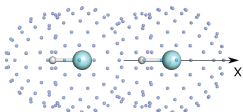
$$-2,30 - 1,89 = -4,19 \text{ kcal/mol}$$

¹⁶ A. Kaczmarek-Kędziera, M. Ziegler-Borowska, D. Kędziera, Chemia obliczeniowa w laboratorium organicznym.

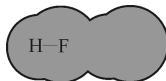
Aspekty obliczeniowe

II. Kompleksy molekularne w rozpuszczalniku

Energia oddziaływania międzycząsteczkowego w modelu PCM: $\text{HF} \cdots \text{HF}$ ¹⁷



$$\Delta E(R) = E_{ab}(R) - [E_a(R) + E_b(R)]$$



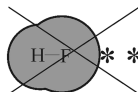
DC;MCBS



DC;DCBS



MC;MCBS



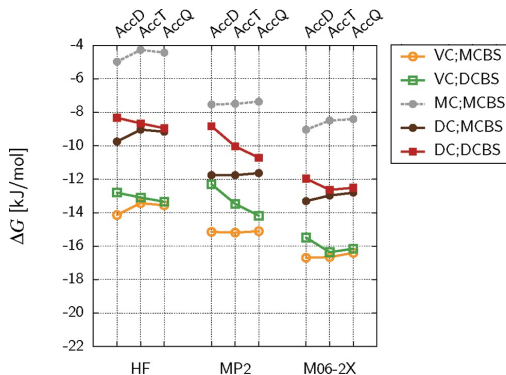
MC;DCBS

¹⁷A. Zawada, R. W. Góra, M. Mikołajczyk, W. Bartkowiak, J. Phys. Chem. A, 2012, 116, 4409.
41 / 67

Energia oddziaływania międzycząsteczkowego w modelu PCM: HF...HF¹⁸

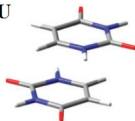
$$\Delta G_{ab}^{\text{int}} = G_{ab}(\text{DC}) - G_a(\text{DC}) - G_b(\text{DC})$$

$$\Delta G_{ab}^{\text{rst}} = G_{ab}(\text{DC}) - G_a(\text{MC}) - G_b(\text{MC})$$

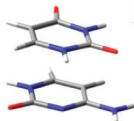


Model PCM: wybrane właściwości par zasad DNA oraz RNA¹⁹

UU



CU



System	Functional	Gas phase		CCl ₄			H ₂ O		
		E_{st}	μ	E_{st}	μ	ΔG_{sol}	E_{st}	μ	ΔG_{sol}
UU	B3LYP	-0.08	0.00	+1.72	0.00	-14.82	+3.63	0.00	-35.61
	PBEPBE	-1.76	0.00	-0.18	0.00	-14.06	+1.56	0.00	-33.86
	TPSS	-0.45	0.00	+1.13	0.00	-14.11	+2.91	0.00	-34.01
	M025X	-6.15	0.00	-4.22	0.00	-15.00	-3.41	0.00	-37.13
	ω B97X-D	-6.77	0.00	-6.05	0.00	-15.03	-4.11	0.00	-36.11
CU	B3LYP	-1.83	1.92	+1.01	2.31	-14.57	+4.51	3.09	-35.63
	PBEPBE	-3.85	1.91	-0.88	2.34	-13.79	+2.30	3.10	-34.07
	TPSS	-2.08	1.91	+0.74	2.26	-13.77	+4.04	3.06	-34.05
	M052X	-8.69	2.04	-5.70	2.40	-15.39	-2.06	3.13	-37.51
	ω B97X-D	-9.79	1.98	-7.43	2.36	-14.93	-3.90	3.14	-36.54

¹⁹F. Lipparini, G. Scalmanib, B. Mennucci, PCCP, 2009, 11, 11617.

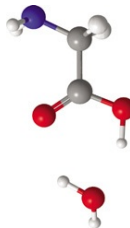
Gaussian – oddziaływania automatem²⁰

#P HF/6-311++G(d,p) sp counterpoise=2

glicyna + woda

0 1

N(Fragment=1)	-2.601362	-0.514140	0.005578
C(Fragment=1)	-1.639108	0.571534	0.004853
C(Fragment=1)	-0.167589	0.167780	0.000954
H(Fragment=1)	-2.460542	-1.114078	0.815830
H(Fragment=1)	-2.468610	-1.107319	-0.811017
O(Fragment=1)	0.649742	1.226913	0.003818
O(Fragment=1)	0.223036	-0.993541	-0.003529
H(Fragment=1)	1.592291	0.907006	-0.004599
H(Fragment=1)	-1.805148	1.212949	0.879435
H(Fragment=1)	-1.808445	1.213952	-0.868258
O(Fragment=2)	2.908584	-0.295077	-0.085287
H(Fragment=2)	3.536991	-0.471658	0.630711
H(Fragment=2)	2.212276	-0.984114	-0.036005



Counterpoise : corrected energy = -358.982617563079

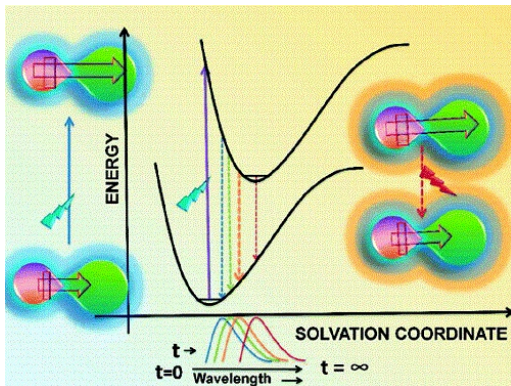
Counterpoise : BSSE energy = 0.001337337924

²⁰ A. Kaczmarek-Kędziera, M. Ziegler-Borowska, D. Kędziera, Chemia obliczeniowa w laboratorium organicznym.

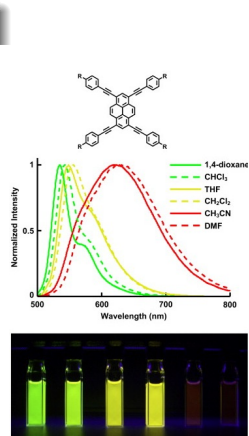
Aspekty obliczeniowe

III. Solwatochromizm: widma absorpcyjne i emisyjne cząsteczek w rozpuszczalniku

Widma elektronowe w rozpuszczalnikach

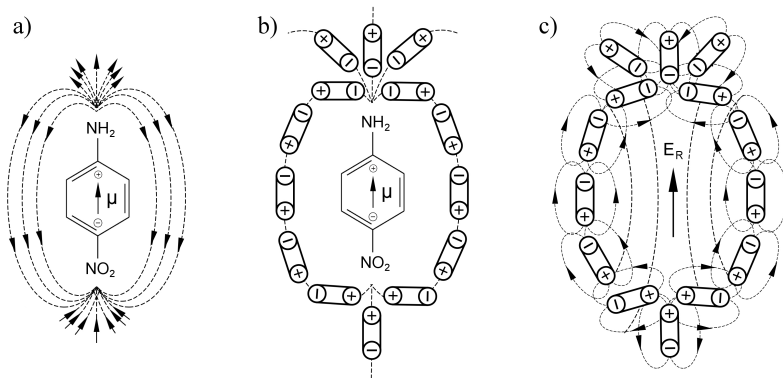


A. Samanta, J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1, 1557



K. Fujimoto i wsp., Tetrahedron, 2009, 65, 9357

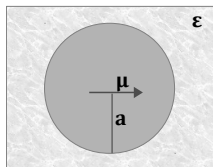
Pole reakcji Onsagera molekuł *p*-nitroaniliny



a) w faza gazowa b) ciekły polarny rozpuszczalnik c) po zamrożeniu molekuł rozpuszczalnika

A. Kawski, Fotoluminescencja roztworów, Wydaw. Naukowe PWN, 1992

Formalizm Lipperta–Matagi



$$\vec{R} = \frac{2\vec{\mu}(\varepsilon-1)}{a^3(2\varepsilon+1)} \Rightarrow \frac{2\vec{\mu}}{a^3} f(\varepsilon)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

polaryzacja orientacyjna i elektronowa
rozpuszczalnika!

$$\boxed{\varepsilon \simeq n^2} \quad (10^{14} - 10^{15} \text{ Hz})$$

→ Polaryzacja elektrowowa

$$f(n) = \frac{n^2-1}{2n+1} \text{ (EL)}$$

→ Polaryzacja orientacyjna

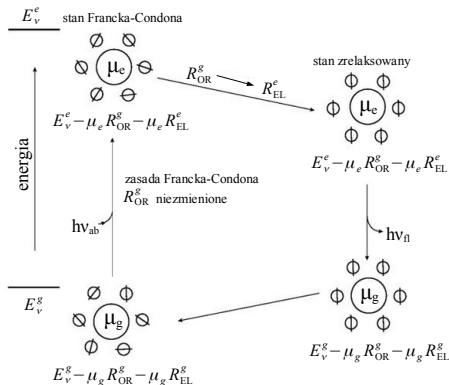
$$\begin{aligned} f(\varepsilon, n) &= f(\varepsilon) - f(n) = \Delta f \\ &= \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \text{ (OR)} \end{aligned}$$

Formalizm Lipperta–Matagi

$$E = -\vec{\mu}\vec{R}!$$

$\Rightarrow \vec{\mu}$ – trwały moment dipolowy

$$\vec{\mu}_g \neq \vec{\mu}_e$$



A. Turek, J. Najbar „Fotochemia i spektroskopia optyczna”

Formalizm Lipperta–Matagi

→ Pola reakcyjne związane z polaryzacją elektronową i orientacyjną

$$\bullet \vec{R}_{EL}^g = \frac{2\vec{\mu}_g}{a^3} f(n)$$

$$\bullet \vec{R}_{EL}^e = \frac{2\vec{\mu}_e}{a^3} f(n)$$

$$\bullet \vec{R}_{OR}^g = \frac{2\vec{\mu}_g}{a^3} f(\varepsilon, n)$$

$$\bullet \vec{R}_{OR}^e = \frac{2\vec{\mu}_e}{a^3} f(\varepsilon, n)$$

→ Energie stanów elektronowych dla przejścia absorpcyjnego

$$\bullet E^e(abs) = E_0^e - \vec{\mu}_e \vec{R}_{OR}^g - \vec{\mu}_e R_{EL}^e$$

$$\bullet E^g(abs) = E_0^g - \vec{\mu}_g R_{OR}^g - \vec{\mu}_g \vec{R}_{EL}^g$$

$$E_0^e \text{ i } E_0^g \Rightarrow \text{próżnia!}$$

→ Energia przejścia

$$\bullet hc\bar{\nu}_A = hc(\bar{\nu}_A)_0 - (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g) \cdot (\vec{R}_{OR}^g) - \vec{\mu}_e \vec{R}_{EL}^e + \vec{\mu}_g \vec{R}_{EL}^g$$

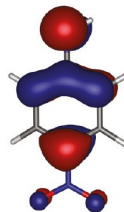
Gaussian09 – widmo UV²¹

#P B3LYP/6-31+G(d,p) TD=(singlets,nstates=10,root=1)

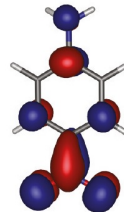
p-nitroanilina

0 1

C	0.000000	1.438803	0.000000
C	-1.217812	0.716405	0.000000
C	-1.224254	-0.683497	0.000000
C	-0.000001	-1.368865	0.000000
C	1.224254	-0.683496	0.000000
C	1.217811	0.716405	0.000000
H	-2.168326	1.259355	0.000000
H	-2.160409	-1.244122	0.000000
N	-0.000001	-2.836099	0.000000
H	2.160409	-1.244121	0.000000
H	2.168325	1.259356	0.000000
N	0.000001	2.819959	0.000000
H	-0.864793	3.339377	0.000000
H	0.864795	3.339376	0.000000
O	1.098031	-3.414417	0.000000
O	-1.098031	-3.414419	0.000000



HOMO



LUMO

Orbitale graniczne *p*-nitroaniliny

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 2: Singlet-A' 3.7998 eV 326.29 nm $f=0.3253$ $\langle S^2 \rangle=0.000$

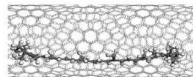
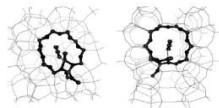
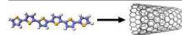
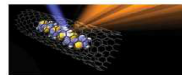
36 $\rightarrow$ 37 0.69935

²¹ A. Kaczmarek-Kędziera, M. Ziegler-Borowska, D. Kędziera, Chemia obliczeniowa w laboratorium organicznym.

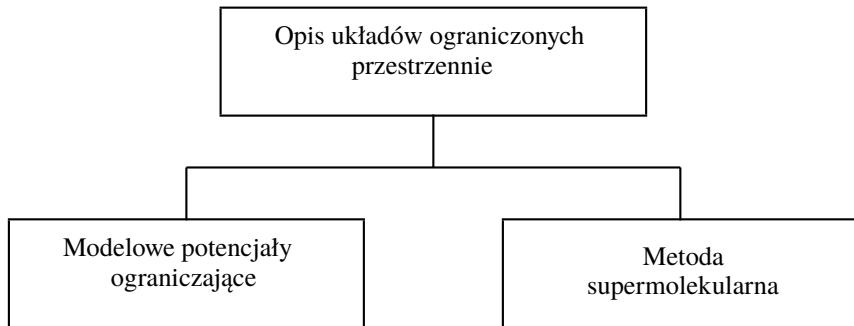
Fizykochemia ograniczonych przestrzeni

Fizykochemia ograniczonych przestrzeni

- kompleksy endohedralne
- molekuły w nanokanałach zeolitów
- związki inkluzyjne
- molekuły w inertnych matrycach (He)
- materia pod wysokim ciśnieniem
- niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe (kropki kwantowe)
- nowa chemia w „nanonaczyniach”
- . . .



Modele teoretyczne



$$\left[\hat{H}^0 + V_{\text{ogr}}(r) \right] \Psi_n = E_n \Psi_n$$

PCM-XP^a

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n$$

(Teoria oddziaływań
międzycząsteczkowych)

^aM. Pagliai, G. Cardini, R. Cammi, J. Phys. Chem A. 118: 5098-5111 (2014)

Stosowane modele ograniczenia przestrzennego

Modelowe potencjały ograniczające

$$\left[\hat{H}^0 + V_{\text{ogr}}(\mathbf{r}_i) \right] \Psi_n = E_n \Psi_n$$

→ Potencjał harmoniczny (sferyczny oraz cylindryczny):

$$V_{\text{ogr}}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2}(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)\omega^2$$

$$V_{\text{ogr}}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2}(x_i^2 + y_i^2)\omega^2$$

→ Potencjał sferycznie symetryczny:

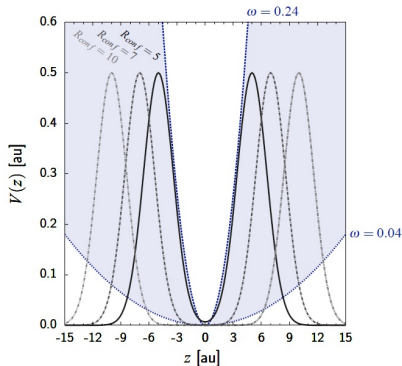
$$V_{\text{ogr}}(r_i) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 0 < r_i < r_{\text{ogr}} \\ \infty & \text{dla pozostałych } r_i \end{cases}$$

→ Potencjał gaussowski – sferycznie symetryczny:

$$V_{\text{ogr}}(r_i) = a \left\{ e^{-b(r_i - R_{\text{ogr}})^2} + e^{-b(r_i + R_{\text{ogr}})^2} \right\}$$

Stosowane modele ograniczenia przestrzennego²²

→ Schematyczna reprezentacja dwóch typów sferycznych potencjałów ograniczających: harmonicznego oraz gaussowskiego

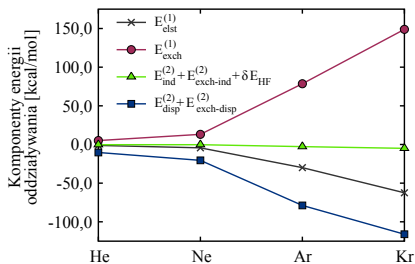


²²R. W. Góra, i wsp., J. Chem. Phys., 2012, 137, 094307.

Co wynika z teorii oddziaływań międzycząsteczkowych?

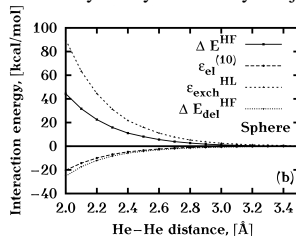
→ Atomy gazów szlachetnych w fulerenie C₆₀

	He	Ne	Ar	Kr
r_{vdW} [Å]	1,40	1,54	1,88	2,02



A. Hesselmann, T. Korona, Phys. Chem. Chem. Phys.
13: 732–743 (2011)

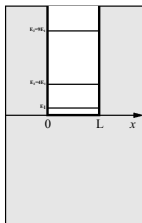
Polarna cząsteczka (LiH) w otoczeniu
helowym o symetrii sferycznej



A. Kaczmarek, W. Bartkowiak,
Phys. Chem. Chem. Phys.
11: 2885–2892 (2009)

Struktura elektronowa układów molekularnych w ograniczeniu przestrzennym

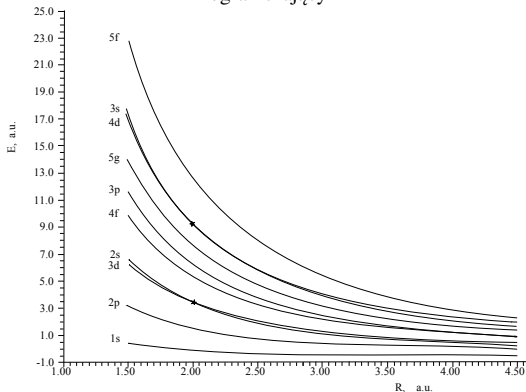
→ Poziomo energetyczne atomu wodoru w sferycznym potencjale ograniczającym



$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

$$\alpha = 2 \sum_i \frac{\hat{\mu}_{0,i}^2}{E_{0,i}^2}$$

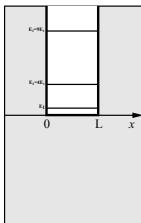
$$\alpha = \frac{8L^4}{3a_0\pi^2}$$



A. L. Buchachenko, J. Phys. Chem. B 105: 5839–5846 (2001)

Struktura elektronowa układów molekularnych w ograniczeniu przestrzennym

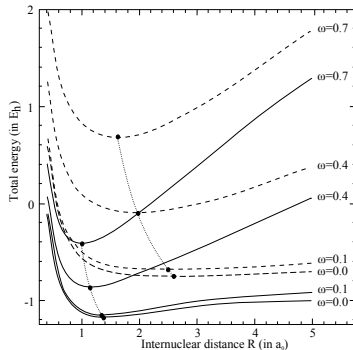
→ Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki H₂ w sferycznym potencjale harmonicznym



$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

$$\alpha = 2 \sum_i \frac{\hat{\mu}_{0,i}^2}{E_{0,i}^2}$$

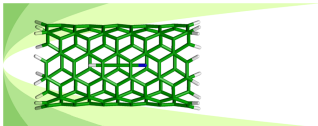
$$\alpha = \frac{8L^4}{3a_0\pi^2}$$



$X^1\Sigma_g^+$ – linia ciągła, $B^1\Sigma_u^+$ – linia przerywana.

D. Bielińska-Wąż, G. H. F. Dierksen, M. Kłobukowski,
Chem. Phys. Lett. 349: 215–219 (2001)

Potencjał harmoniczny – Gaussian09



$$V_{\text{ogr}} = \frac{1}{2}(x_i^2 + y_i^2)\omega^2$$

```
#P CCSD(T,conver=12)/aug-cc-pVDZ scf(conver=12) nosymm field=read  
iop(3/14=-6)
```

Chloroacetylen – obliczenia SP w cylindrycznym potencjale harmonicznym, $\omega=0,04$ j.at.

```
0 1  
Cl  0.000000  0.000000  0.000000  
C   0.000000  0.000000  1.645811  
C   0.000000  0.000000  2.847007  
H   0.000000  0.000000  3.906858  
  
0.0000  0.0000  0.0000 -0.0008 -0.0008
```

Właściwości elektryczne molekuł

Właściwości elektryczne układów molekularnych

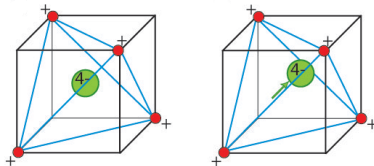
$$\mu_i = \mu_i(0) + \alpha_{ij}F_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}F_jF_k + \frac{1}{6}\gamma_{ijkl}F_jF_kF_l + \dots$$

$$E(F) = E(0) - \mu_iF_i - \frac{1}{2}\alpha_{ij}F_iF_j - \frac{1}{6}\beta_{ijk}F_iF_jF_k - \frac{1}{24}\gamma_{ijkl}F_iF_jF_kF_l + \dots$$

$$\beta_{ijk} = - \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_{F_i=F_j=F_k=0} = \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \right)_{F_j=F_k=0}$$

$$P_i = P_i(0) + \chi_{ij}^{(1)}E_j + \frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \frac{1}{6}\chi_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + \dots$$

MATERIAŁ →



Gaussian09 – właściwości elektryczne

```
#P MP2/aug-cc-pVDZ scf(conver=11,novaracc) nosymm polar=ENONLY units=au
```

LiH

0 1

H	0.000000	0.000000	0.000000
Li	0.000000	0.000000	3.015000

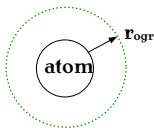
→ μ_x, μ_y, μ_z

→ $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{yy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}$

→ $\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xyy}, \beta_{yyy}, \beta_{xxz}, \beta_{xyz}, \beta_{yyz}, \beta_{xzz}, \beta_{yzz}, \beta_{zzz}$

Dipole	=0.00000	0.00000	2.2941771
Polarizability	=26.6434259	0.00000	26.6434259
	0.00000	0.00000	19.632538
HyperPolar	=0.00000	-0.0000029	0.0000041
	-0.0000076	432.3578328	0.0318515
	432.3578365	0.3249814	0.3249802
	669.4883336		

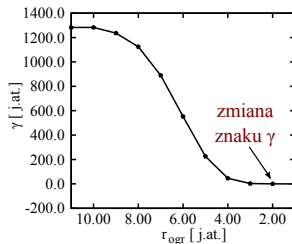
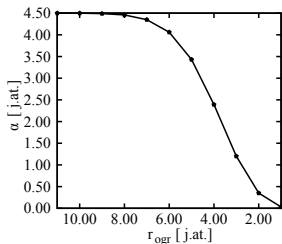
Właściwości elektrooptyczne – typowy obraz dla atomów



$$[\hat{H}^0 + V_{\text{ogr}}(r)] \Psi_n = E_n \Psi_n$$

$$V_{\text{ogr}}(r) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 0 < r < r_{\text{ogr}} \\ \infty & \text{dla pozostałych } r \end{cases}$$

➔ Atom wodoru w sferycznie symetrycznym potencjale ograniczającym
Metoda wariacyjno-perturbacyjna



A. Banerjee, K. D. Sen, J. Garza, R. Vargas, J. Chem. Phys. 116: 4054–4057 (2002)

LiH w ograniczonej przestrzeni

Modelowe potencjały ograniczające

Potencjał ograniczający	μ	α	β	γ
penetrowalny o symetrii sferycznej ^a	↘	↘	↘	↘
gaussowski o symetrii sferycznej ^b	↘	↘	↘	—
harmoniczny o symetrii sferycznej ^b	↘	↘	↘	—
harmoniczny o symetrii cylindrycznej ^b	↗	↘	↘	—

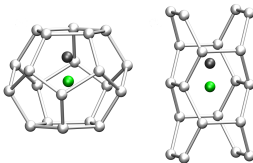
^a W. Bartkowiak, K. Strasburger, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 960:93-97 (2010)

^b R. W. Góra, R. Zaleśny, J. Kozłowska, P. Naciążek, A. Roztoczyńska, K. Strasburger, W. Bartkowiak, J. Chem. Phys. 137:094307 (2012)

→ Charakter zmian μ zależy od symetrii potencjału ograniczającego

LiH w ograniczonej przestrzeni

Metoda supermolekularna: otoczenie helowe



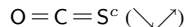
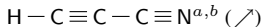
Symetria otoczenia helowego	μ	α	β
cylindryczna ^c			
sferyczna ^c			

^c A. Kaczmarek, W. Bartkowiak, Phys. Chem. Chem. Phys. 11:2885-2892 (2009)

→ Zaobserwowano komplementarność dwóch sposobów teoretycznego opisu efektu ograniczenia przestrzennego dla modelowej cząsteczki LiH.

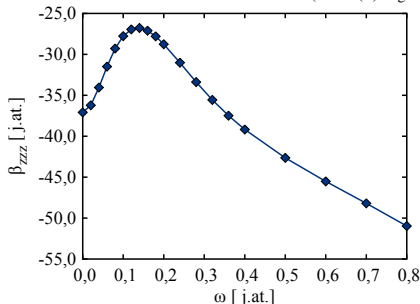
Czy przedstawione trendy są ogólne?

Cząsteczki, dla których odnotowano wzrost wartości β w ograniczeniu przestrzennym



→ Siarczek karbonylu w cylindrycznym potencjale harmonicznym

(CCSD(T)/aug-cc-pV5Z)



$$\begin{aligned} \beta_{ijk}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) &= \\ &= \hbar^{-2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_K' \sum_L' \\ &\times \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | K \rangle \langle K | \hat{\mu}_j | L \rangle \langle L | \hat{\mu}_k | 0 \rangle}{(\omega_K - \omega_\sigma)(\omega_L - \omega_2)} \end{aligned}$$

^a A. Kaczmarek, R. Zaleśny, W. Bartkowiak, Chem. Phys. Lett. 449:314-318 (2007)

^b R. Zaleśny, R. W. Góra, J. Kozłowska, J. M. Luis, H. Ågren, W. Bartkowiak, J. Chem. Theory Comput. 9:3463-3472 (2013)

^c J. Kozłowska, A. Roztoczyńska, W. Bartkowiak, Chem. Phys. dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.12.003 (2014)