



Politechnika
Wrocławska

Laboratorium
Materiały Zaawansowane Technologicznie



4

**Obliczenia właściwości
cząsteczek chemicznych
z wykorzystaniem
programu
ACD/CHEMSKETCH**

Literatura

Literatura obowiązkowa:

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 2005, rozdz. 10.1

TEORIA

Rozwój teorii wiązania chemicznego jest ściśle związany z rozwojem metod doświadczalnych pozwalających badać budowę cząsteczek i ich wzajemne oddziaływania. Z punktu widzenia zastosowań ważną rolę odgrywają badania zachowania się cząsteczek w polach elektrycznych, magnetycznych i elektromagnetycznych. Pola te oddziałują przede wszystkim na powłoki elektronowe cząsteczek

O strukturze elektronowej i związanej z nią geometrii cząsteczki dostarczają też informacji takie zjawiska optyczne, jak załamanie i rozpraszanie światła w materii, czy skręcanie przez niektóre ośrodki płaszczyzny spolaryzowanego światła. W ostatnich latach ogromny postęp dokonał się w badaniach zachowania się cząsteczek poddanych działaniu fal świetlnych o dużym natężeniu wytwarzanym przez lasery. Powstała cała dziedzina wiedzy opisująca zachowanie się atomów, cząsteczek i ciał stałych w tych warunkach, zwana optyką nieliniową.

Polaryzowalność i momenty dipolowe cząsteczek

Dipolem nazywamy parę ładunków elektrycznych o równej wielkości lecz przeciwnych znakach, oddalonych na niewielką odległość. Dipole charakteryzowane są przez ich moment dipolowy μ , wektor którego wartość jest równa iloczynowi ładunku jednego z nich i odległości r je separującej. Zwrot momentu dipolowego odpowiada kierunkowi od ujemnego do dodatniego ładunku.

Równanie definiujące moment dipolowy:

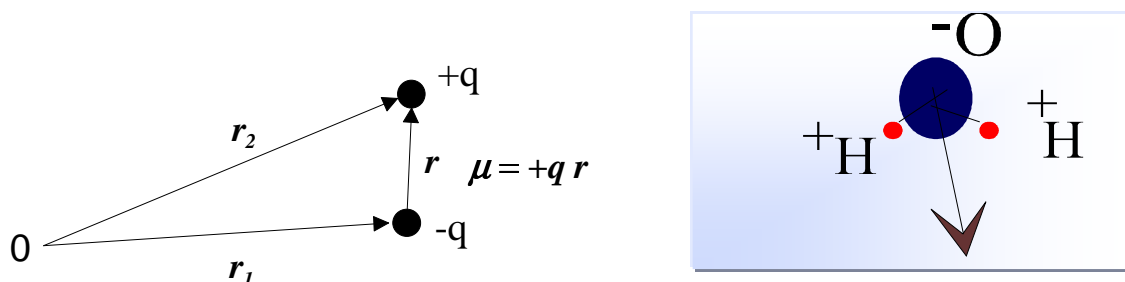
$$\mu = \sum_i q_i r_i \quad (1)$$

gdzie r_i oznacza wektor wodzący ładunku q_i . Obliczona na podstawie wzoru (1) wartość μ elektrycznie obojętnej cząsteczki ($\sum_i q_i = 0$) nie zależy od wyboru

początkowego punktu układu współrzędnych, od którego prowadzimy wektory wodzące \mathbf{r}_i do ładunków q_i . Definicja momentu dipolowego jest dobrze określona jedynie dla układu ładunków spełniających warunek obojętności elektrycznej. Obliczony na podstawie wzoru (1) moment dipolowy dowolnej cząsteczki jest wektorową sumą, której wartość liczbową i kierunek wynikają z przestrzennego dyskretnego rozkładu wszystkich jąder i elektronów w cząsteczce. W rzeczywistości w cząsteczce ładunek elektronów jest rozmyty i określony może być za pomocą gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$. Znajac tę gęstość dla cząsteczki możemy obliczyć moment dipolowy korzystając z uogólnienia wzoru (1) w postaci całki:

$$\boldsymbol{\mu} = e \sum_A Z_A \mathbf{R}_A - e \int_V \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\tau \quad (2)$$

gdzie $d\tau$ jest elementem objętości.



Rys. 1. Rozkład ładunków w dipolu elektrycznym i jego moment dipolowy.
Kierunek momentu dipolowego w cząsteczce H_2O .

Zgodnie ze wzorem (1) elektryczne momenty dipolowe mają wymiar [ładunek • długość]. Rząd wartości μ jest zazwyczaj taki, jak gdyby dwa elementarne ładunki, $+e$ i $-e$, zostały rozsunięte na odległość rzędu wymiarów cząsteczki (10^{-10} m). Ponieważ $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C, więc powszechnie używaną jednostką momentu dipolowego jest:

$$1 \text{ D (debaj)} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m (kulombometrów)}.$$

Asymetryczne cząsteczki posiadają trwały elektryczny moment dipolowy μ_0 i wtedy nazywa się je cząsteczkami polarnymi. Wartości trwałych momentów dipolowych typowych asymetrycznych cząsteczek zawierają się w przedziale 0.5 - 5 D. Czasami w przypadku makrocząsteczek lub biopolimerów osiągają one wartości setek a nawet tysięcy D.

W odniesieniu do cząsteczek należy wyróżnić trzy typy dipoli elektrycznych:

- *Dipole trwałe* - powstają gdy atomy w cząsteczce mają różne elektroujemności i istnieją niezależnie od pól zewnętrznych;
- *Dipole chwilowe* - powstają na skutek dynamicznych niejednorodności w rozkładzie chmury elektronowej względem jąder;
- *Dipole indukowane* - powstają w wyniku działania zewnętrznego pola elektrycznego na cząsteczkę i znikają gdy pole znika.

Ośrodek dielektryczny składa się z cząsteczek, które traktujemy jako układy elektryczne, złożone z dodatnio naładowanych jąder i otaczających je chmur elektronowych. Zewnętrzne pole elektryczne działające na cząsteczkę przesuwa te ładunki względem siebie powodując polaryzację cząsteczki. W ten sposób w cząsteczce nie posiadającej trwałego momentu dipolowego μ_0 powstaje indukowany moment dipolowy μ_{ind} .

Jeżeli umieścimy swobodną cząsteczkę w zewnętrznym polu elektrycznym E to na skutek zmiany rozkładu gęstości elektronowej pojawi się indukowany moment dipolowy μ_{ind} . W pierwszym przybliżeniu (dla małych pól) zależność pomiędzy wektorem E i μ_{ind} jest liniowa:

$$\mu_{ind} = \tilde{\alpha} \cdot E \quad (3)$$

gdzie $\tilde{\alpha} = \alpha_{ij}$ jest tensorem drugiego rzędu noszącym nazwę polaryzowalności i jest wielkością charakterystyczną dla danej cząsteczki. Polaryzowalność jest ilościową miarą liniowej odpowiedzi cząsteczki na zaburzenie związane z zewnętrznym polem elektrycznym. Polaryzowalność jako tensor drugiego rzędu charakteryzowana jest przez dziewięć składowych, z których sześć jest niezależnych gdyż tensor ten jest symetryczny ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$). W związku z tym każda ze składowych indukowanego momentu dipolowego (zdefiniowana w osiach związanych z cząsteczką) zależy od trzech składowych pola E :

$$\begin{pmatrix} \mu_{x,ind} \\ \mu_{y,ind} \\ \mu_{z,ind} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4)$$

lub

$$\mu_{i,ind} = \sum_j \alpha_{ij} E_j$$

gdzie $i, j, k = 1, 2, 3$ lub x, y, z . Na przykład pole skierowane wzdłuż osi z może indukować moment dipolowy o składowych $\alpha_{xz}E_z$, $\alpha_{yz}E_z$ oraz $\alpha_{zz}E_z$. Jak widzimy, w ogólności,

indukowany moment dipolowy nie musi pokrywać się z kierunkiem zewnętrznego pola elektrycznego.

W układzie SI wymiarem polaryzowalności jest Cm^2V^{-1} lub Fm^2 . Polaryzowalność cząsteczki bądź atomu wyraża się często jako *objętość polaryzowalnościową*, α' :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (5)$$

która ma wymiar objętości m^3 . Na przykładzie prostego klasycznego modelu atomu znajdującego się w zewnętrznym polu elektrycznym można wykazać, że $\alpha = 4\pi\epsilon_0 R_0^3$, gdzie R_0 jest promieniem atomowym. Ogólnie biorąc, polaryzowalność cząsteczki jest tym większa, im większa jest liczba elektronów w cząsteczce i im ma ona większy rozmiar przestrzenny. Średnia polaryzowalność, to polaryzowalność uśredniona na wszelkie możliwe orientacje cząsteczek względem kierunku pola (tzn. $\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii}$).

Polaryzacja indukowana i polaryzowalność cząsteczek

Jeśli dielektryk zawierający polarne cząsteczki znajdzie się w stałym polu elektrycznym (lub w polu zmiennym, o niezbyt wysokiej częstotliwości), to jego cząsteczki starają się ustawić zgodnie z kierunkiem pola jeśli nie ma przeszkód ograniczających ich reorientacje. Uporządkowanie dipoli cząsteczkowych powoduje polaryzację dielektryka, zwaną *polaryzacją orientacyjną* lub *dipolową*, a temperatura wpływa na ich rozporządkowanie.

Jednakże pole elektryczne działa na cząsteczki dielektryka w inny jeszcze sposób, a mianowicie powoduje przesunięcia w nich ładunków ujemnych i dodatnich w przeciwne strony i w ten sposób indukuje momenty dipolowe. Powoduje to tzw. *polaryzację indukowaną* dielektryka. Polaryzacja indukowana występuje w każdym dielektryku wprowadzonym w pole elektryczne, bez względu na to, czy zawiera on tylko cząsteczki niepolarne, czy polarne i czy zachodzi w nim polaryzacja orientacyjna. Podstawowe relacje wiążące wektor przesunięcia elektrycznego \mathbf{D} z polem elektrycznym \mathbf{E} i polaryzacją \mathbf{P} :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (6)$$

gdzie ϵ_0 [Fm^{-1}] jest przenikalnością elektryczną próżni, a ϵ przenikalnością elektryczną ośrodka. Definiując wektor polaryzacji ośrodka \mathbf{P} poprzez relację:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (7)$$

oraz:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (8)$$

otrzymamy

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} + 1) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (9)$$

gdzie $\chi^{(1)}$ jest liniową podatnością elektryczną ośrodka. W ogólności zarówno $\chi^{(1)}$ jak i ϵ są tensorami drugiego rzędu (tzn. $\chi_{ij}^{(1)}$ i ϵ_{ij} posiadają 9 składowych, które redukują się do 6 ze względu na ich symetryczność).

Rozważmy izotropowy dielektryk składający się z cząsteczek niepolarnych. Zewnętrzne pole elektryczne wywołuje w nim tylko polaryzację indukowaną. Oznaczmy moment dipolowy wyindukowany w każdej cząsteczce tego dielektryka przez μ_{ind} , liczbę zaś dipoli wyindukowanych w jednostkowej objętości przez N . Iloczyn $N\mu$:

$$\mathbf{P} = N\mu_{ind} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_{ind,i} \quad (10)$$

nazywamy *wektorem polaryzacji dielektrycznej* i wyrażamy w jednostkach C/m^2 . W rozważanym przypadku przedstawia on sumaryczny moment wyindukowany w jednostkowej objętości dielektryka.

Wewnątrz dielektryka powstaje wypadkowa indukcja $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \cdot \mathbf{E}$, która stanowi sumę wektorową indukcji \mathbf{D}_0 w próżni i polaryzacji elektrycznej \mathbf{P} wytworzonej w dielektryku. Zatem

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 + \mathbf{P} = \epsilon_0 \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (11)$$

a stąd

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 (\epsilon - 1)} \quad (12)$$

jest polem efektywnie działającym na cząsteczkę (\mathbf{E}_{ef}), którego obliczenie jest na ogół skomplikowane.

Wykorzystując powyższe równania możemy napisać równanie na polaryzację dielektryka w postaci:

$$\mathbf{P} = N\alpha \mathbf{E}_{ef} = N\alpha \cdot \left(\mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right) \quad (13)$$

Z równania (12) i (13) dostajemy:

$$\epsilon_0(\epsilon - 1) = N\alpha \left(1 + \frac{\epsilon - 1}{3} \right) \quad (14)$$

a po prostym przekształceniu uzyskujemy:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \alpha \quad (15)$$

Ponieważ $N = \rho N_0 / M$, gdzie ρ - gęstość, M - masa molowa, N_0 - liczba Avogadro, więc dzieląc ostatnie równanie przez iloraz ρ/M i oznaczając otrzymane wyrażenie symbolem Π_{ind} dostajemy zależność zwaną równaniem *Clausiusa-Mossottiego*:

$$\Pi_{ind} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_0}{3\epsilon_0} \cdot \alpha \quad [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]. \quad (16)$$

Wielkość $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$ będziemy nazywać *polaryzowalnością molową* i oznaczać symbolem Π . Jeśli polaryzowalność molowa jest związana tylko z polaryzacją indukowaną i równa prawej stronie równania (16), to nazywamy ją *indukowaną polaryzowalnością molową* (Π_{ind}).

W szczególnym przypadku rozrzedzonych gazów ϵ jest niewiele większe od 1 i $\epsilon + 2 \approx 3$, wobec czego równanie (16) upraszcza się:

$$\Pi_{ind} = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_0}{3\epsilon_0} \cdot \alpha \quad (17)$$

Polaryzacja indukowana jest wywołana przede wszystkim przesunięciem elektronów cząsteczki względem jąder. Prócz tego jednak pole elektryczne powoduje pewną deformację szkieletu cząsteczki, tj. przesunięcie równowagowych położeń jąder. Stosownie do tego możemy przedstawić polaryzowalność α jako sumę *polaryzowalności elektronowej* α_e i *atomowej* α_a ; ta ostatnia osiąga co najwyżej 15-20% α_e . Równanie (16) można więc zapisać w postaci:

$$\Pi_{ind} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_0}{3\varepsilon_0} \cdot (\alpha_e + \alpha_a) = \Pi_e + \Pi_a \quad (18)$$

gdzie $\Pi_e = \frac{N_0}{3\varepsilon_0} \cdot \alpha_e$ - przedstawia *molową polaryzowalność elektronową*,

a $\Pi_a = \frac{N_0}{3\varepsilon_0} \cdot \alpha_a$ - *molową polaryzowalność atomową*.

Uwzględniając porządkowanie się trwałych dipoli w polu elektrycznym należy zauważyć, że udział każdej polarnej cząsteczki w całkowitej polaryzacji jest dany nie samym wyrażeniem (3), lecz sumą:

$$\mu_{ind} + \bar{\mu} = \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \cdot E_{ef} \quad (19)$$

Wykorzystując to wyrażenie otrzymujemy wzór Debye'a wyrażający polaryzowalność molową jako sumę Π_{ind} i molowej polaryzowalności orientacyjnej (dipolowej) Π_{or} :

$$\Pi = \Pi_{ind} + \Pi_{or} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_0}{3\varepsilon_0} \cdot \left(\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (20)$$

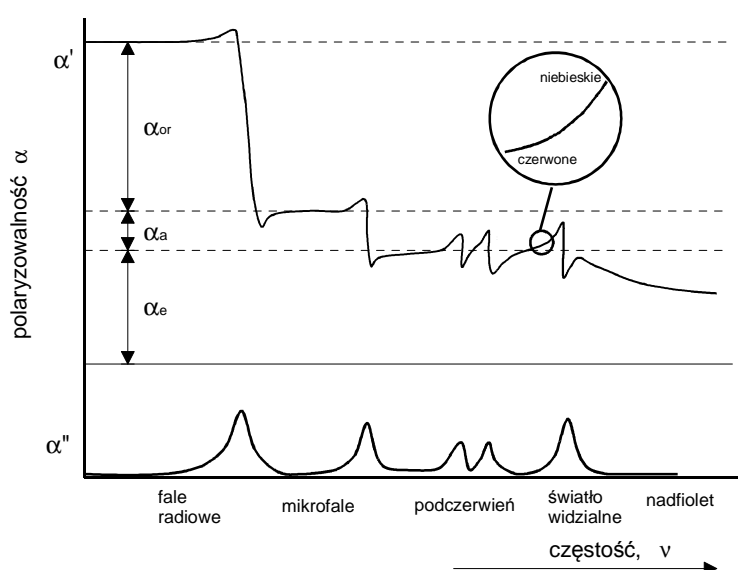
Zauważmy, że polaryzowalność molowa poprzez zależność przenikalności elektrycznej od częstości pola elektrycznego $\varepsilon(\nu)$ jest również funkcją częstości.

Polaryzowalność w zmiennych polach elektrycznych. Refrakcja molowa

Zależność ε od częstości pola ν , czyli tzw. *dyspersję dielektryczną* obserwujemy, gdy wartość $1/\nu$ staje się porównywalna z czasem relaksacji molekularnej τ . Pomiar dyspersji dielektrycznej pozwala wyznaczać czasy relaksacji. W niezbyt lepkich roztworach są one zwykle rzędu 10^{-11} - 10^{-12} s. Czas relaksacji rośnie ze wzrostem lepkości roztworu i maleje ze wzrostem temperatury. Prócz tego na czas ten wpływa wielkość i kształt cząsteczek, rotacje polarnych grup w ich obrębie, oddziaływania polarnych cząsteczek z rozpuszczalnikiem itp. Dlatego pomiary dyspersji dielektrycznej mają znaczenie w badaniach struktury cząsteczkowej, szczególnie struktury cieczy i polimerów.

Nienadążanie dipoli za zmianami kierunku pola przy $\nu \approx 1/\tau$ powoduje pochłanianie w dielektryku części energii przyłożonego pola i rozproszenie jej w postaci ciepła Joule'a czyli tzw. *straty dielektryczne*. Przez kondensator płynie wtedy pewien prąd zgodny w fazie z przyłożonym napięciem. Opóźnienie reakcji materiału na

periodyczne w czasie zaburzenie ośrodka wygodnie opisuje się poprzez wprowadzenie liczb urojonych. Odpowiedź układu zgodną w fazie ze zmiennym polem elektrycznym opisuje się składową rzeczywistą α' a odpowiedź opóźnioną w fazie za pomocą składowej urojonej α'' . Obie wielkości mierzy się doświadczalnie. Pierwsza z nich odpowiada sytuacji gdy odpowiedź układu nie wiąże się z pochłanianiem energii pola, a druga opisuje sytuację gdy ośrodek pochłania tę energię. Na Rys. 2 pokazano schematyczny wykres zależności dwóch składowych zespolonej polaryzowalności cząsteczki $\alpha(\nu) = \alpha'(\nu) + i\alpha''(\nu)$ od częstości ν przyłożonego pola elektrycznego.



Rys. 2. Schemat dyspersji składowej rzeczywistej i urojonej polaryzowalności $\alpha(\nu) = \alpha'(\nu) + i\alpha''(\nu)$ w funkcji częstości pola elektrycznego ν , obszary rezonansów pokazano w sposób schematyczny. Część urojona polaryzowalności α'' związana jest z pochłanianiem energii pola. W powiększeniu pokazano dyspersję polaryzowalności w zakresie widzialnym widma co doświadczalnie obserwuje się jako normalną dyspersję współczynnika załamania światła w pobliżu pasma absorpcji.

W szybkozmiennych polach o częstościach rzędu 10^{14} Hz, co odpowiada falam z zakresu promieniowania widzialnego, atomy tworzące szkielet cząsteczki są już zbyt bezwładne, by przesuwać się przy zmianach kierunku pola. Przy tak wysokich częstościach zanika więc nie tylko polaryzacja orientacyjna, ale i część indukowanej, a polaryzowalność molowa jest wówczas ograniczona wyłącznie do molowej polaryzowalności elektronowej Π_e . W obszarze częstości optycznych ($10^{14} - 10^{15}$ Hz) nie jest oczywiście możliwe wyznaczanie ϵ przez pomiar pojemności kondensatorów. Mierzy się natomiast dla badanego ośrodka współczynnik załamania światła n przy

częstości ν i stąd otrzymuje wartość ϵ odpowiadającą tej częstości, na mocy zależności:

$$\epsilon = n^2 \quad (21)$$

wynikającej z teorii fal elektromagnetycznych Maxwella.

Wobec tego, że przy częstościach fal świetlnych zachodzą tylko przesunięcia elektronów w cząsteczkach, można obliczyć molową polaryzowalność elektronową Π_e wyznaczając doświadczalnie wielkość wprowadzoną przez L. Lorenza (1870) i H. A. Lorentza (1879), zwaną *refrakcją molową* (R):

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (22)$$

Ponieważ jednak n jest funkcją częstości promieniowania ν (dispersja współczynnika załamania światła $n(\nu)$), więc wartość R zależy też od ν . Dlatego chcąc dokładnie obliczyć Π_e należy ekstrapolować wartości n lub R , wyznaczone zwykle przy użyciu światła widzialnego, do wartości odpowiadających $\nu = 0$ (długość fali $\lambda = \infty$). Jednakże w wielu przypadkach rezygnuje się z dość uciążliwej ekstrapolacji, która zmienia wartość R stosunkowo niewiele i przyjmuje się $R \approx \Pi_e$, gdzie R obliczone jest na podstawie wartości n wyznaczonej dla wybranej długości fali światła widzialnego (najczęściej dla promieniowania linii D ($\lambda = 589 \text{ nm}$) widma atomów sodu - n_D).

Dla substancji niepolarnych różnica pomiędzy wartościami R i polaryzowalności molowej Π jest niewielka, a wartości n^2 zmierzone dla światła widzialnego i ϵ wyznaczone w polu statycznym są też zbliżone. Na przykład dla ciekłego benzenu, w temp. 293 K, $n_D^2 = 2,25$, a $\epsilon = 2,28$. Natomiast w przypadku substancji polarnych $R \ll \Pi$ i $n^2 \ll \epsilon$, gdyż największy wkład do wartości Π wnoszą tu Π_{or} . Na przykład dla alkoholu benzyłowego, w temperaturze 293 K, $n_D^2 = 2,73$ a $\epsilon = 16,3$ oraz dla wody, w temperaturze 298 K, $n_D^2 = 1,78$, a $\epsilon = 78,3$ (ta duża wartość względnej przenikalności elektrycznej ciekłej H_2O wynika z istnienia wiązań wodorowych).

Bezpośredni związek R z polaryzowalnością elektronową cząsteczek sprawia, iż refrakcja molowa jest dla danej substancji wysoce charakterystyczną wielkością, której wartość praktycznie słabo zależy od temperatury, ciśnienia czy stanu skupienia.

W szeregach homologicznych związków organicznych obserwuje się regularne zmiany R , jak np. przyrost wartości R o $4,647 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ spowodowany

wprowadzeniem grupy $\text{-CH}_2\text{-}$ do cząsteczki. Podobne prawidłowości doprowadziły do stwierdzenia, że refrakcja molowa ciekłych związków organicznych jest wielkością addytywną, dającą się przedstawić jako suma udziałów składowych atomów i ich ugrupowań oraz dodatkowych udziałów wnoszonych przez wiązania wielokrotne czy struktury pierścieniowe. Tablice tych udziałów (patrz tab. 1) pozwalają obliczyć R dla założonej struktury związku o znanym wzorze sumarycznym i porównać ją z wartością doświadczalną, uzyskaną przez pomiar n_D i gęstości ρ . Zgodność uzyskanych wartości (w granicach kilku $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) przemawia za słusznością przyjętego wzoru strukturalnego.

Tabela 1. Niektóre wartości refrakcji atomowych i grupowych (w $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) według A. I. Vogla (1948).

Atomy i grupy atomowe	$R \times 10^6$	Atomy i grupy atomowe	$R \times 10^6$
C	2,591	O w eterach	1,764
H	1,028	>CO w ketonach	4,601
$\text{-CH}_2\text{-}$	4,647	-COO- w estrach	6,200
-CH_3	5,653	-OH w alkoholach	2,646
$\text{-C}_2\text{H}_5$	10,300	-COOH	7,226
$\text{-C}_3\text{H}_7$ (<i>n</i> -)	14,965	-NH_2 (w alif. aminach I rz.)	4,438
$\text{-C}_3\text{H}_7$ (izo-)	14,975	>NH (w alif. aminach II rz.)	3,610
Podwójne wiązanie $\text{C}=\text{C}$	1,575	>NH (w arom. aminach II rz.)	4,678
Potrójne wiązanie $\text{C}\equiv\text{C}$	1,977	>N- (w alif. aminach III rz.)	2,744
Sześciocząłowy pierścień węglowy	-0.15	>N- (w arom. aminach III rz.)	4,243
$\text{-C}_6\text{H}_5$ (fenyl)	25,359	-Cl	5,844
		N-H	1,76
		$\text{N}\equiv\text{C-}$	4,820

4. OBLICZENIA WŁAŚCIWOŚCI CZĄSTECZEK CHEMICZNYCH

Do obliczenia właściwości cząsteczek chemicznych wykorzystujemy program ACD/ChemSketch. Program ten umożliwia wprowadzenie cząsteczki związku chemicznego poprzez wyrysowanie jej struktury, a następnie obliczenie wartości takich jak:

- Masa cząsteczkowa
- Skład atomowy w %
- Polaryzowalność molowa
- Objętość molowa
- Współczynnik załamania światła dla $\lambda = 589 \text{ nm}$
- Gęstość
- Polaryzowalność cząsteczkowa

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie studentów z działaniem programu ACD/ChemSketch i jego użycie do obliczenia właściwości wybranego szeregu prostych cząsteczek organicznych. Program opisany jest w języku angielskim i zawiera pomoc do jego obsługi w postaci HELP. Obsługa programu jest w wysokiej mierze intuicyjna.

Po włączeniu programu należy przejść do menu STRUCTURE. Używając ikony po prawej stronie zawierającej zestaw rodników organicznych rysujemy zadany przez asystenta szereg homologiczny związków polarnych i niepolarnych. Należy w tym celu wybrać rodnik i wstawić go na ekran a następnie w analogiczny sposób dodawać inne grupy lub atomy. Po utworzeniu każdego związku należy znaleźć jego nazwę w języku angielskim i wyrysować go w postaci trójwymiarowej. W tym celu należy przejść do ikony ACD/Labs i wybrać opcję 3D Viewer.

Używając ikony TOOLS można dokonać obliczeń, CALCULATE, zadanych właściwości związku i cząsteczki.

Program podaje wyniki w układzie cgs (centymetr-gram-sekunda).

Wyniki obliczeń można skopiować np. do dokumentu programu Microsoft Word, aby później wykorzystać je do przygotowania sprawozdania.

Stałe fizyczne:

$$N_0 = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

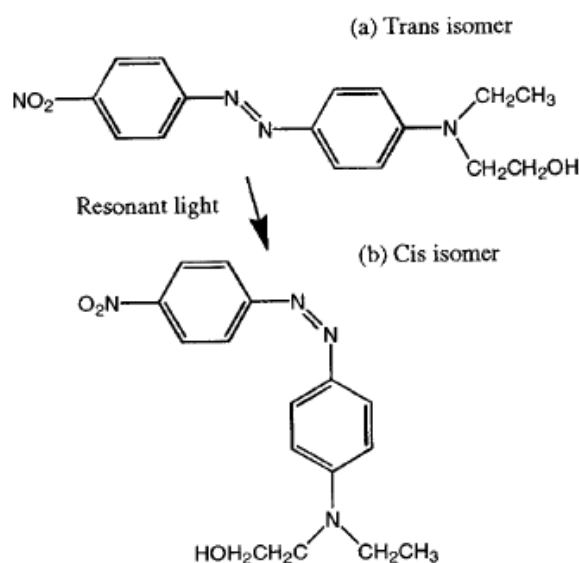
$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$$

$$1\text{D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

ZADANIA DO WYKONANIA

Zadanie 1. Obliczenie właściwości cząsteczki i amorficznej postaci związku dla czerwieni rozproszonej (DR1)

Związek chemiczny zwany czerwienią rozproszoną jest ważną cząsteczką organiczną należącą do rodziny pochodnych azobenzenów. Rodzina ta wykazuje właściwości fotochromowe, czyli zmianę konformacji molekularnej pod wpływem światła – fotoizomeryzację typu trans-cis co przedstawia Rys. 3.



Rys. 3. Wzór cząsteczkowy czerwieni rozproszonej i jej dwa izomery konformacyjne (a) trans i (b) cis.

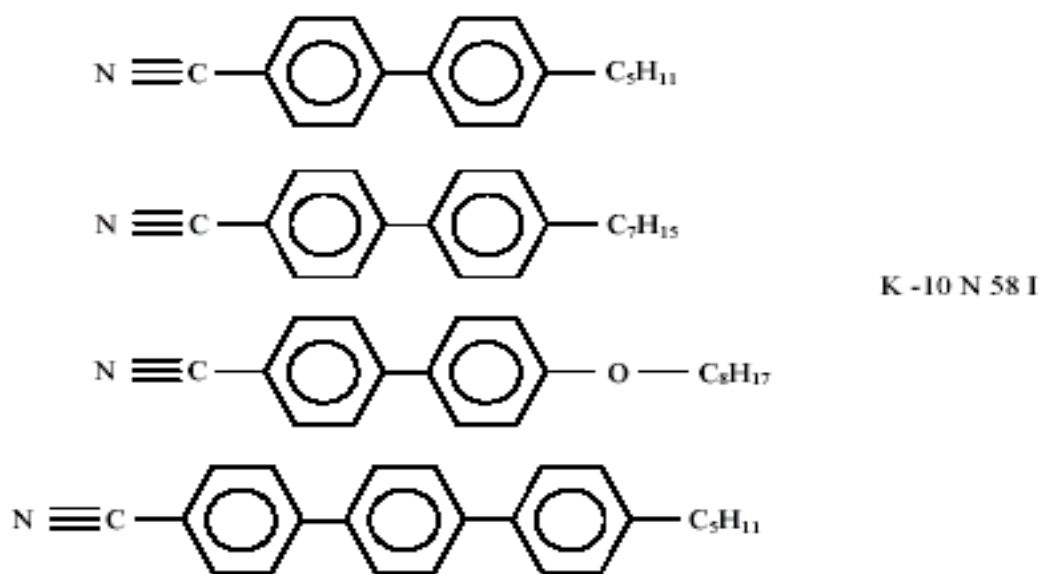
DR1 jest bardzo ważnym chromoforem stosowanym w optyce nieliniowej ze względu na swój moment dipolowy $\mu_{\text{trans}} = 7\text{D}$ i wysoką hiperpolaryzowalność molekularną β .

- a) Używając programu ACD/ChemSketch narysować cząsteczkę DR1, przedstawiając ją w trzech wymiarach i dwóch konformacjach. Obliczyć wartości wielkości dostępnych w programie. Wartości te należy podać w sprawozdaniu i skomentować. Wykorzystując podany powyżej moment dipolowy obliczyć w temperaturze pokojowej hipotetyczną wartość polaryzowalności orientacyjnej dla tego związku w postaci amorficznej.
- b) Używając programu ConQuest wchodzącego w skład Cambridge Structural Database potwierdzić, że czerwień rozproszona występuje również w postaci krystalicznej: podać *refcode* znalezionej struktury krystalicznej. Określić konformację cząsteczki w kryształce oraz podać wartość kąta torsyjnego opisującego tę konformację.

Zadanie 2. Obliczenie właściwości szeregu homologicznego cząsteczek ciekłokrystalicznych

a) Narysować cząsteczki o podanych niżej wzorach (Rys. 4) i obliczyć dla nich wartości parametrów dostępnych w programie ACD/ChemSketch. Wartości te należy podać w sprawozdaniu.

Dla wybranego związku obliczyć wartość refrakcji molowej korzystając ze wzoru (22), a następnie posługując się wartościami refrakcji grupowych z Tabeli 1. Porównać uzyskane wyniki z wartością podaną przez program.



Rys. 4. Zestaw cząsteczek tworzących mieszaninę ciekłokrystaliczną o nazwie E-7.

- b) Używając programu ConQuest wchodzącego w skład Cambridge Structural Database sprawdzić czy każdy z powyższych związków oddzielnie występuje w postaci krystalicznej i znana jest jego struktura krystaliczna. Potwierdzić to podając dla niego *refcode*.
- c) Obliczyć analogiczne wartości dla wybranego szeregu homologicznego, tworzonego poprzez zwiększanie liczby pierścieni aromatycznych lub atomów węgla w łańcuchu alifatycznym (szereg powinien zawierać minimum 6 związków). Wartości te należy podać w sprawozdaniu.

Przedstawić na wykresie zależność współczynnika załamania światła, refrakcji molowej oraz polaryzowalności od liczby pierścieni lub atomów węgla w łańcuchu alifatycznym. Podać równanie funkcji opisującej przedstawione zależności.