

## CHEMICKÁ VÄZBA A MEDZIMOLEKULOVÉ INTERAKCIE

MIROSLAV URBAN, MARTIN BLAŠKO, IVAN ČERNUŠÁK, PAVEL NEOGRÁDY a MICHAL PITOŇÁK

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina CH-1, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovensko urban1@uniba.sk

“Aj keby z pestovania vedy nevzišiel veľký prospech a keby z neho plynulo iba potešenie, predsa by ste museli považovať pozornosť venovanú vedám za činnosť slobodného človeka najdôstojnejšiu.” (Cicero)

V rokoch 1974–1975 mali autori možnosť počuť na pôde Ústavu polymérov SAV sériu prednášok profesora Zahradníka o medzimolekulových interakciách a chemickej reaktivite. Prepojenie kvantovej chémie, termodynamiky a kinetiky sa stávalo krištáľovo jasné a všetky (dovtedy) komplikované pojmy (partičné funkcie, entalpia, entropia a voľná energia) začínali nadobúdať svoje miesto a poriadok. Ak by sa mali tieto prednášky popísať tromi slovami, boli by určite medzi nimi excitácia, vášeň a pravda. Nadšenie pre vedu a vášeň s akou ju poctivo robiť a pravdivo šíriť.

**Kľúčové slová:** medzimolekulové interakcie, van der Waalsove interakcie, interakcie biomolekúl, interakcie Au – ligand, Au nanoklastre – ligand, Au implantovaný polyetylén, Be klastre, neaditivita

Venované profesorovi Rudolfovi Zahradníkovi k 90. narodeninám.

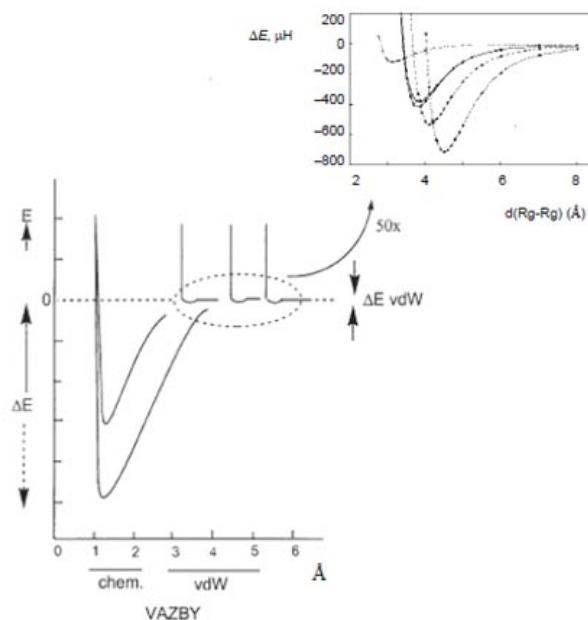
## Obsah

1. Úvod
2. Slabé medzimolekulové interakcie v biologicky dôležitých molekulách
3. Interakcie mincových kovov a ich klastrov s ligandami s voľným elektrónovým párom
4. Počítačové modelovanie interakcií zlata s polyetylénom
5. Od molekuly Be<sub>2</sub> ku klastrom berýlia, neaditivita interakčných energií
6. Záver

## 1. Úvod

Názov článku je iste veľmi široký. Snaží sa poukázať na širokú paletu vzájomného pôsobenia atómov a molekúl, vedúcich k novým chemickým entitám s novými vlastnosťami. Obrovský rozsah hodnôt väzbových či interakčných energií (spoločne ich budeme označovať symbolom  $\Delta E$ ) krásne dokumentuje článok R. Zahradníka<sup>1</sup>. Široká je aj variabilita mechanizmov vzniku väzieb a ich interpretácia. Obr. 1 schematicky ukazuje potenciálové energetické krivky dvojtátomových molekúl viazaných kovalentnou väzbou a ich porovnanie s dvojtátomovými „molekulami“ viazanými slabou van der Waalsovou (vdW) interakciou.

Potenciálové energetické krivky na obr. 1 tvoria zhruba medze, v ktorých sa pohybujú interakčné či väzbové energie, ktorými sa zaoberáme v chémii<sup>2–4</sup>. Medzi týmito krajnými oblasťami je celá paleta ďalších typov väzieb (vrátane dôležitých vodíkových, „H-väzieb“), o ktorých sa chceme zmieniť v tomto prehľadnom článku. V nedávnom období sme sa venovali aj menej obvyklým väzbám, kde sme analyzovali väzbové mechanizmy a snažili sa pochopiť ich podstatu na základe mnohoelektrónovej kvantovej



Obr. 1. Schematické znázornenie podobnosti potenciálnych energetických kriviek kovalentne a nekovalentne viazaných dvojtátomových molekúl. Prevzaté z práce<sup>1</sup> so súhlasom redakcie

teórie, ktorá je zásadným nástrojom pre interpretáciu všetkých interakcií dôležitých v chémii. Počítačová chémia potom poskytuje potrebné numerické dáta. Dôležitá je súhra týchto nástrojov s experimentom v zmysle motto knihy R. Zahradníka a R. Poláka, *Základy kvantovej chémie: „Fakta bez teórie jsou chaos. Teorie bez fakt je fantazie“*.

## 2. Počítačové modelovanie slabých medzimolekulových interakcií v biologicky dôležitých molekulách

Pri počítačovom modelovaní vlastností biomolekúl treba všeobecne uvažovať stovky až tisíce atómov. Nejde len o určité chemicky dôležité fragmenty molekúl, ale aj o ich najbližšie okolie a prostredie. Spravidla sa preto kombinujú *ab initio* metódy kvantovej chémie s metódami klasickej molekulovej mechaniky, kde tiež hrajú zásadnú úlohu medzimolekulové interakcie. Za rozvoj tohto smeru počítačového modelovania<sup>5</sup> získali Karplus, Warshel a Levitt Nobelovu cenu v r. 2013. Napriek pokroku smerujúcemu k výpočtom stále väčších molekúl na báze lokalizovaných orbitálov a iných „trikov“, vrátane redukcie virtuálnych orbitálov<sup>6,7</sup> je aj chemicky dôležité „jadro“ často príliš veľké pre rigorózne *ab initio* výpočty. Ideálne by bolo aspoň túto časť biomolekúl počítať napr. metódami Coupled Cluster (CC)<sup>8,9</sup>, ktorej verzia CCSD(T), sa považuje za zlatý štandard kvantovej chémie<sup>10–12</sup>. V tejto verzii sa mono a biexcitácie amplitúdy počítajú iteratívne a z nich sa získajú efekty tri-excítácií poruchovo. To je pre veľké molekuly numericky ťažko realizovateľné, ale výberom vhodných modelov sa dá CCSD(T) metóda, alebo vyššie verzie CC metód, použiť na získanie referenčných dát, ktorými sa potom „ladia“ menej presné metódy, napr. funkcionály v DFT, použiteľné pre veľké molekuly a ich komplexy.

Medzimolekulové interakcie v biologicky dôležitých systémoch je oblasť, ktorej R. Zahradník venoval značnú časť záujmu<sup>2–4</sup>. Podstatnú úlohu tu hrajú H-väzbové aj vdW interakcie. Význam H-väzieb napr. v DNA je notoricky známy, ale pre jej štruktúru a stabilitu sú rovnako dôležité vdW „stacking“ (stohové) interakcie<sup>13</sup>. Pre počítačové predpovede sú teda potrebné výpočty oboch typov interakcií s rovnakou presnosťou, čo nie je triviálne.

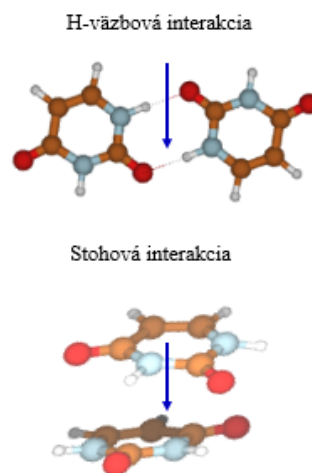
Pre slabé interakcie v modeloch DNA/RNA sa ukazu-

je (tab. I), že interakčné energie napr. v diméroch uracilu (obr. 2) nie je možné vyvážené popísať (relatívne) jednoduchými metódami, ako napr. MP2 (poruchová metóda do 2. poriadku), naopak – DFT metóda s korekciou na disperznú energiu, DFT-D) umožňuje reprodukovať CCSD(T) interakčné energie s pozoruhodnou presnosťou.

Asi najjednoduchším, teoreticky aj experimentálne intenzívne študovaným, modelom stohových interakcií je dimér benzénu, a to aj napriek tomu, že interakčná energia v optimálnej geometrii (presnejšie, v jednom z lokálnych miním) je značne nižšia ako interakčná energia napríklad diméru uracilu v príslušnej optimálnej geometrii. Urobili sme počítačový experiment<sup>14</sup>, v ktorom sme dve molekuly benzénu umiestnili približne do rovnakej vzájomnej polohy, akú majú molekuly uracilu v optimálnej geometrii diméru vo vákuu. Výsledky DFT-SAPT<sup>15</sup> dekompozície interakčnej energie ukázali, že výpočtovo najnáročnejšie príspevky disperznej energie sú porovnateľné, 39,5 kJ mol<sup>-1</sup> pre dimér benzénu a 41,5 kJ mol<sup>-1</sup> pre dimér uracilu. Rozdiel v celkových interakčných energiách je dôsledkom rozdielnych príspevkov hlavne elektrostatickej a výmenno-repulsnej zložky.

Pre dimér benzénu sme realizovali sériu presných CCSD(T) výpočtov pre energeticky najvýhodnejšie štruktúry komplexu<sup>16</sup> (obr. 3). Často sa používajú ako referenčné dáta pre menej presné metódy. Použili sme CBS extrapoláciu v kombinácii s bežne uznávanou aproximáciou, v ktorej sa korelačný príspevok na úrovni druhého rádu poruchového rozvoja (MP2) počíta vo väčšej báze než post-MP2 príspevky CCSD(T). Výsledky naznačujú, že TT štruktúra je približne o 0,5 kJ mol<sup>-1</sup> stabilnejšia ako PD, čo je však na hrane presnosti samotného supermolekulového CCSD(T) prístupu a tzv. „frozen-core“ aproximácie. Odhad príspevkov súvislých tetraexcítácií použitím CCSD(TQ<sub>4</sub>) metódy<sup>17</sup> zvyhodňuje TT štruktúru oproti PD o ďalších približne 0,1 kJ mol<sup>-1</sup>.

Zaujímavým javom pri modelovaní interakcií molekúl

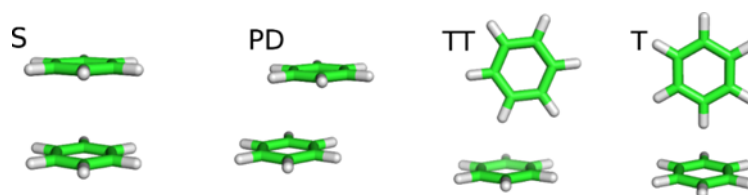


Obr. 2. Interakcie v diméroch uracilu

Tabuľka I

Dimér uracilu – H-väzbové a stohové interakcie (kJ mol<sup>-1</sup>). Poruchové výpočty do 2. poriadku (MP2) a CCSD(T) výpočty z extrapolácie na kompletnú bázu (CBS), DFT-D výpočty so zahrnutím disperzných členov s bázou 6-311\*\*G(3df,3dp). Dáta na základe práce<sup>14</sup>

Metóda	MP2	CCSD(T)	DFT-D
H-väzba	85,5	86,4	85,6
„Stohová“	46,7	40,9	41,5



Obr. 3. Energeticky najstabilnejšie štruktúry diméru benzénu a tranzitný stav (S) pre dve formy posunutej štruktúry PD

sú mnohočasticové efekty, nazývané tiež aj kooperativita alebo neaditivita interakčných energií. Z predchádzajúcich štúdií je známe<sup>18</sup>, že významná miera neaditivity sa dá očakávať v prítomnosti iónov a polárnych interagujúcich molekúl alebo fragmentov. Interakcie, v ktorých dominuje elektrostatická alebo indukčná zložka, je zároveň možné pomerne presne popísať použitím výpočtovo menej náročných metód, ako MP2 alebo DFT metódy. Výzvou pre metódy počítačovej chémie sú ale interakcie s významným príspevkom disperznej energie a neaditivita v takýchto systémoch.

V práci<sup>19</sup> sme študovali komplex štyroch báz nukleových kyselín (indexy monomérov 1 až 4) na CCSD(T) úrovni (obr. 4).

Celková interakčná energia tetraméru ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) je:

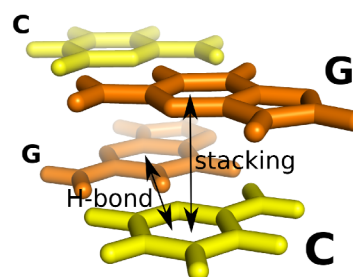
$$\Delta E_{\text{tot}} = E(1234) - E(1) - \dots - E(4)$$

Dá sa vyjadriť aj pomocou  $n$ -časticových interakcií ako:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \sum_{ij} \Delta^2 E(ij) + \sum_{ijk} \Delta^3 E(ijk) + \Delta^4 E$$

kde jednotlivé  $n$ -časticové interakcie sú definované ako:

$$\Delta^2 E(ij) = E(ij) - E(i) - E(j)$$



Obr. 4. Stohová ("stacking") interakcia medzi párami báz nukleových kyselín cytozín-guanín viazanými vodíkovou väzbou ("H-bond")

$$\Delta^3(ijk) = \sum_{m \in i,j,k} E(m) - \sum_{n \in ij, ik, jk} \Delta^2 E(n)$$

$$\Delta^4 E = \Delta E(\text{tot}) - \sum_{m \in 12, \dots, 34} \Delta^2 E(m) - \sum_{n \in 123, \dots, 412} \Delta^3 E(n)$$

Pri použití takého rozkladu interakčnej energie nekovalentných komplexov sa bežne očakáva dominancia párových interakčných energií a klesajúci význam viacčasticových príspevkov.

Tabuľka II

Celková interakčná energia, párové interakcie  $\Delta^2 E$  a troj- a štvorčasticové neaditivity  $\Delta^3 E$  a  $\Delta^4 E$  pre GCGC tetramér v 6-31G\*\* báze [kJ mol<sup>-1</sup>]. Dáta z práce<sup>19</sup>

Energia	SCF	MP2	CCSD(T)
$\Delta E_{\text{tot}}$	-150,8	-276,7	-266,3
$\Delta^2 E(\text{CG}^{\text{H}})$	-102,5	-109,1	-112,0
$\Delta^2 E(\text{CG}^{\text{S}})$	3,9	-40,4	-34,9
$\Delta^2 E(\text{CC}^{\text{X}})$	18,3	12,6	13,3
$\Delta^2 E(\text{GG}^{\text{X}})$	24,1	5,0	7,3
$\Sigma \Delta^2 E$	-155,0	-281,3	-273,3
$\Delta^3 E(\text{CGC})$	-0,8	-0,9	-0,6
$\Delta^3 E(\text{GCG})$	3,4	3,8	4,7
$\Sigma \Delta^3 E$	5,3	5,8	8,3
$\Delta^4 E$	-1,1	-1,2	-1,3
$\Sigma \Delta^3,4 E$	4,2	4,6	7,0

Tab. II ukazuje, že párové príspevky jasne dominujú v celkovej interakčnej energii, súčet trojčasticových členov ( $\Sigma \Delta^3 E$ ) je kladný (repulzný) a zodpovedá zhruba 3 % celkovej interakčnej energie. Štvorčasticová korekcia ( $\Delta^4 E$ ) je atrakčná, ale o rád menšia, 0,5 %. Troj- a štvorčasticové interakcie spolu tvoria iba 2,5 % celkovej interakčnej energie.

Zaujímavá je aj kvalita popisu viacčasticových interakcií vzhľadom na mieru zahrnutia elektrónovej korelácie. Rozdiel medzi nekorelovanými (SCF) a korelovanými (MP2) hodnotami v súčte troj- a štvorčasticového príspevku je menší ako príspevok post-MP2 korelačného príspevku na úrovni CCSD(T), čo je v dramatickom rozpore s kvalitou popisu párových členov. Príčinou tohto pomerne prekvapivého pozorovania je fakt, že disperzná energia zahrnutá prostredníctvom supermolekulového MP2 prístupu je aditívna a MP2 prispieva k neaditívitám iba prostredníctvom korekčných členov k elektrostatickej a indukčnej zložke. Pre zahrnutie neaditivity disperznej energie (v supermolekulovom prístupe) je nutné popísať korelačnú energiu aspoň na úrovni tretieho poriadku poruchovej teórie.

### 3. Interakcie mincových kovov a ich klastrov s ligandami s voľným elektrónovým párom

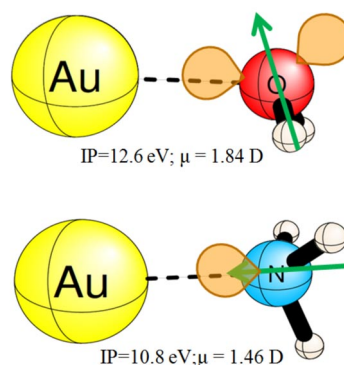
Interakcie kovov s molekulami je oblasť, na ktorej sa dá ukázať paleta rôznych väzbových mechanizmov pomerne jednoduchými príkladmi. Mincové kovy sú vďačným objektom, pretože majú jednoduchú valenčnú elektrónovú štruktúru, *ns*. Nie je to ale až tak jednoduché. V staršej literatúre sa o prvkoch Cu, Ag, Au píše, že napriek podobnej elektrónovej štruktúre sú ich vlastnosti veľmi odlišné, a dôvod nie je celkom jasný. Dnes sa vie dobre, že príčinou sú rôzne korelačné efekty v rámci 1A skupiny ale najmä relativistické efekty, podstatné pre (prekvapujúco?) bohatú chémiu zlata. Pripomeňme, že zatiaľ čo zlato ako tuhá látka je inertný kov, atómy Au majú zaujímavú chémiu, fungujú ako katalyzátor<sup>20</sup>, pozoruhodné aplikácie majú nanočastice Au (cit.<sup>21</sup>).

Projekt s A. Sadlejom<sup>22</sup> iniciovali P. Archirel a spol.<sup>23</sup>, keď v REMPI spektre (resonantly enhanced multiphoton ionization) našli signál AgNH<sub>3</sub>, ale chýbal signál komplexu AgOH<sub>2</sub>, hoci podľa ich predstavy o indukčnej interakcii to malo byť naopak: H<sub>2</sub>O má vyšší dipólový moment než NH<sub>3</sub> a vzťah pre indukčnú interakciu je:

$$\Delta E^I = -\frac{1}{2} \alpha_M \mu_L^2 (3 \cos^2 \theta + 1) R^{-6}$$

(podrobné informácie a vzťahy pre medzimolekulové interakcie možno nájsť v prácach<sup>2,3</sup>).

Pre jednoduchosť sa sústreďime na interakcie s Au, kde sa po optimalizácii štruktúry Au-OH<sub>2</sub> (rovnako Ag-OH<sub>2</sub>) ukázalo<sup>24</sup>, že komplex nie je planárny (obr. 5). Kým v Au-NH<sub>3</sub> smeruje Au k molekule NH<sub>3</sub> v jej C<sub>3v</sub> osi, spojnice Au---O zvierajú s C<sub>2v</sub> osou H<sub>2</sub>O a so smerovaním jej dipólového momentu uhol 67°. To nie je optimálne pre indukčnú interakciu. Učebnicové znázornenie orbitálov obidvoch molekúl a distribúcie ich elektrónových hustôt



Obr. 5. Schematické znázornenie štruktúr komplexov Au-H<sub>2</sub>O a Au-NH<sub>3</sub>

naznačuje, že ide o interakciu prostredníctvom voľných elektrónových párov („lone pair“, LP). V molekule NH<sub>3</sub> je smerovanie LP v osi molekuly jednoznačné, v komplexe Au-OH<sub>2</sub> je kvázi tetraedrická orientácia LP skôr dôsledkom medzimolekulovej interakcie než vlastnosťou izolovanej molekuly (pripomeňme invariantnosť orbitálového modelu voči rotácii orbitálov). Usúdili sme, že mechanizmus interakcie Au s molekulami s voľným elektrónovým párom môže mať charakter prenosu náboja (charge-transfer). Hypotézu podporuje fakt, že ionizačná energia H<sub>2</sub>O je podstatne vyššia než NH<sub>3</sub>, (12,62 eV, resp. 10,07 eV)<sup>25</sup> a tiež to, že elektrónová afinita (EA) Au je veľmi vysoká, 2,3 eV, jedna z najvyšších v periodickej tabuľke. Vie sa veľmi dobre, že ide o dôsledok relativistických efektov<sup>26–29</sup>, ktoré stabilizujú 6s orbitál zlata (v menšej miere to platí aj o Ag a Cu). Zanedbaním relativistických efektov by EA klesla na hodnotu 1,16 eV (cit.<sup>30</sup>). Zároveň, v dôsledku relativistických efektov sa redukuje priestorové rozloženie elektrónovej hustoty (shrinking) a podstatne sa znižuje polarizovateľnosť Au, čo má vplyv na prekryv orbitálov Au a ligandu a na indukčné a disperzné interakcie. Výsadou počítačovej chémie je, že vo výpočte môžeme isté členy vypnúť alebo zapnúť. Ak teda relativistické efekty „vypneme“, EA zlata klesne<sup>30</sup> a interakčná energia v komplexoch Au-H<sub>2</sub>O aj Au-NH<sub>3</sub> sa musí znížiť. To potvrdzujú CCSD(T) výpočty so zahrnutím jednodokomentových relativistických efektov metódou DK, ktorú zaviedli Douglas, Kroll a Hess<sup>31,32</sup>. Relativistické spin-orbitálne efekty v tomto prípade môžeme bezpečne zanedbať. Tab. III ukazuje, že interakčná energia v Au-NH<sub>3</sub> je takmer rádovo vyššia než v Au-OH<sub>2</sub>. Komplex Au-OH<sub>2</sub> vykazuje dve minimá, nad a pod rovinou komplexu, oddelené veľmi malou bariérou. Podobné výsledky sa získajú pre komplex Ag-OH<sub>2</sub>. „Wagging“ oscilácie spolu s nízkou interakčnou energiou sú príčinou toho, že sa v REMPI spektre signály komplexov Ag a Au s vodou nenájdu<sup>24</sup>.

Zaujímavé sú komplexy mincových kovov s PH<sub>3</sub> (cit.<sup>33</sup>), ktorého EA je 9,87 eV (cit.<sup>25</sup>) (obr. 6). Tu už nejde o slabé interakcie, ale o chemickú väzbu s „donation –

Tabuľka III

Nerelativistické a relativistické (DKH) CCSD(T) interakčné energie komplexov Au-NH<sub>3</sub> a Au-OH<sub>2</sub> podľa dát z cit.<sup>24</sup>

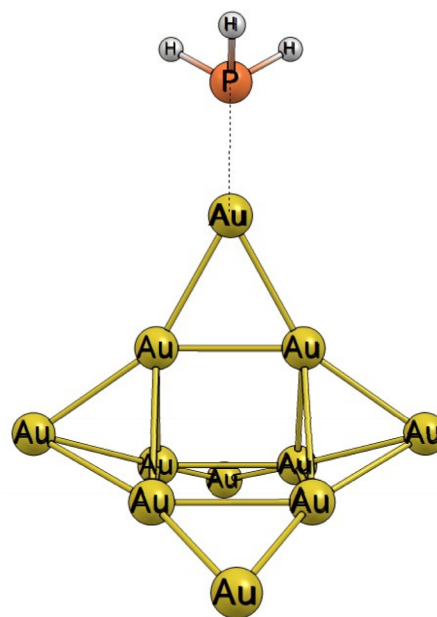
Energie	Au-NH <sub>3</sub>		Au-H <sub>2</sub> O	
	Nonrel	DKH	Nonrel	DKH
R <sub>e</sub> , 10 <sup>-10</sup> m	2,74	2,27	3,09	2,88
ΔE, kJ mol <sup>-1</sup>	-13,7	-38,4	-4,3	-4,6

back donation“ mechanizmom, podobne ako v organokovových zlúčeninách<sup>34</sup>. Najvyššiu väzbovú energiu 73,5 kJ mol<sup>-1</sup> vykazuje Au-PH<sub>3</sub>, v súlade s najvyššou EA zlata (DKH CCSD(T)) elektrónové afinity Cu, Ag, Au sú 1,24, 1,25, 2,23 eV (cit.<sup>30</sup>). To už sa blíži energiám na ľavej strane obr. 1. Vzhľadom na podstatu väzby v Au-PH<sub>3</sub> navrhli sme jej neštandardný názov „relativistická väzba“. Ak relativitu „vypneme“, potenciálové energetické krivky pre Au-PH<sub>3</sub> aj Ag-PH<sub>3</sub> vykazujú len plytké minimum pre veľké vzdialenosti, zodpovedajúce indukčným a disperzným interakciám, s najvyššou ΔE pre komplexy s Ag, ktorého polarizovateľnosť je najvyššia. Analýza interakcií Cu, Ag, Au s trinástimi ligandami aj na základe NBO (Natural Bond Orbitals Analysis) je v práci<sup>35</sup>.

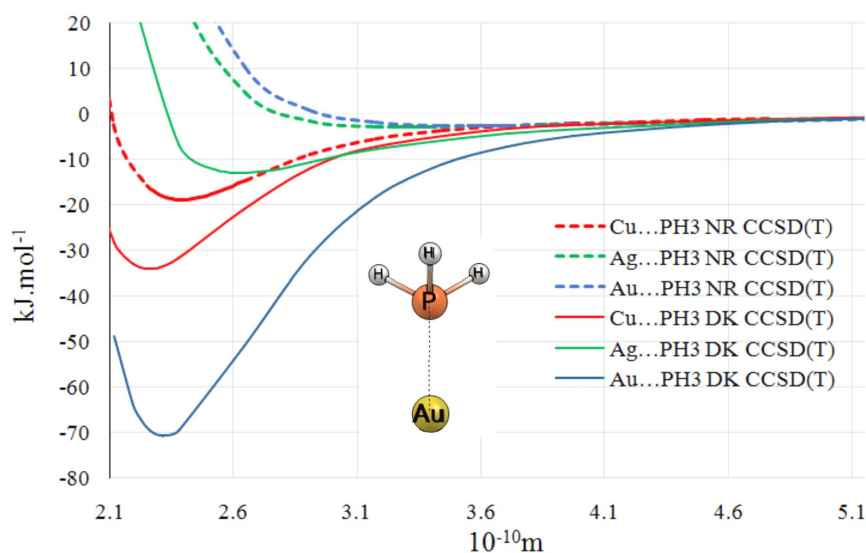
V množine komplexov mincových kovov a série ligandov sa dá nájsť pekná korelácia ΔE s EA mincových prvkov aj korelácia ΔE s IP ligandov, so zohľadnením značného vplyvu „back donation“ pre ligandy interagujúce cez atóm fosforu alebo síry.

Interpretácia interakčných energií „lone-pair“ ligandov s atómom Au sa dá (do istej miery) rozšíriť na interak-

cie s klastrami zlata<sup>36</sup>. Je známe, že vlastnosti nanočastíc zlata kriticky závisia od počtu častíc Au v klastri a od jeho štruktúry<sup>20,21</sup>. Je to tiež jeden z prejavov neaditivity. Elektrónové afinity klastrov zlata oscilujú s počtom atómov, striedajú sa pre párny a nepárny počet Au (cit.<sup>37</sup>). Rovnako by mali oscilovať aj interakčné energie Au<sub>n</sub>-L (L je lone-pair ligand). Analýza závislosti ΔE od EA klastrov zlata<sup>36</sup> nie je priamočiara, pretože mechanizmus väzby Au<sub>n</sub>-L je



Obr. 7. Jedna zo štruktúr PH<sub>3</sub> v interakcii s klastrom Au<sub>11</sub>. Časť obrázka z cit.<sup>36</sup>



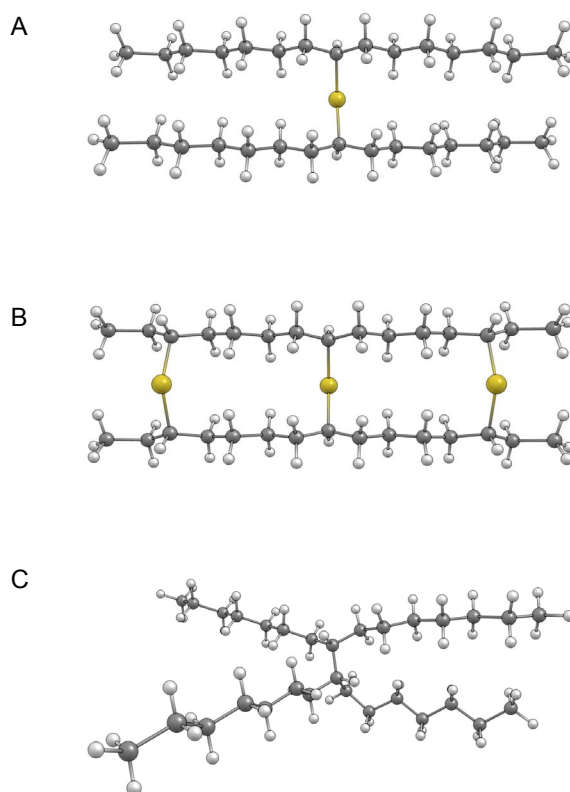
Obr. 6. Krivky potenciálnej energie komplexov Cu, Ag, Au (Me) s PH<sub>3</sub>, ΔE voči vzdialenosti Me-P. Nerelativistické (NR) a relativistické (DK) CCSD(T) výpočty. Získané z dát v cit.<sup>35</sup>



iný pre párný resp. nepárny počet atómov Au v klastrí. Pre  $n$  nepárne je podobný ako pre interakcie Au-L, t.j. väzbu tvorí raz obsadený 6s orbital Au resp. analogický  $Au_n$  valenčný orbital a dvakrát obsadený voľný elektrónový pár ligandu. Rovnako ako v Au-L platí aj pre klastre  $Au_n$ -L korelácia  $\Delta E$  s IP ligandov. Pre  $n$  párne ide o kovalentnú  $\sigma$  väzbu s účasťou LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)  $Au_n$  klastra<sup>36,38</sup>. Príkladom interakcií nepárneho  $Au_n$  klastra s  $PH_3$  je na obr. 7 komplex  $Au_{11}$ - $PH_3$  z práce<sup>36</sup>, kde je analýza interakcií klastrov  $Au_n$  ( $n=1-7, 11$ ) s  $H_2O$ ,  $SH_2$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $PF_3$ ,  $PCl_3$  a  $PMe_3$ , (Me je metylová skupina).

#### 4. Počítačové modelovanie interakcií zlata s polyetylénom

Prejdime teraz od interakcií Au a klastrov  $Au_n$  s „closed shell“ ligandami k ich interakciám s „open shell“ ligandami. Najviac pozornosti sa venuje interakciám kovov a špecificky Au s methyltio radikálom  $SCH_3$ , ktorý je modelovou zlúčeninou pre veľkú triedu SAMs (self assembled monolayers<sup>39-41</sup>).  $SCH_3$  je dublet, má raz obsadený neväzbový orbital a jeden voľný elektrónový pár, takže s Au môže vytvárať komplexy s rôznou multiplicitou. Silnejšie väzby môže vytvárať metylénový radikál  $CH_2$ , triplet, kde sú k dispozícii dva raz obsadené neväzbové orbitály. Prototypom C-Au väzby je diaurometán,  $CH_2Au_2$ . Môžeme sa na túto zlúčeninu pozerat' ako na komplex  $Au_2$  a  $CH_2$  s väzbovou energiou  $335 \text{ kJ mol}^{-1}$  (cit.<sup>41</sup>), ale aj ako na analóg metánu, kde Au nahradí dva atómy vodíka. Známe sú aj ďalšie auro zlúčeniny<sup>42-46</sup>. Odtiaľ je len krok k tomu, že nahradíme atóm(y) vodíka atómom zlata (alebo iným kovom) napr. v polyetyléne. Prostriedkami molekulovej dynamiky a interpretáciou experimentálnych IČ spektier sme naznačili cestu, ako sa také zlúčeniny dajú získať napr. iónovou implantáciou<sup>47</sup>. Ďalší počítačový model naznačuje<sup>48,49</sup>, že by niekoľko málo atómov zlata mohlo prispieť k previazaniu (crosslinking) reťazcov polyetylénu (PE). Obr. 8 ukazuje modelové štruktúry PE15-Au-PE15 (A), PE15-Au<sub>3</sub>-PE15 (B) a PE15-PE15 (C) (cit.<sup>48</sup>), kde každý oligomér PE<sub>n</sub> má 15 atómov uhlíka.



Obr. 8. Modelové štruktúry PE15-Au-PE15 (A), PE15-Au<sub>3</sub>-PE15 (B) a PE15-PE15. Zostrojené podľa štruktúr v cit.<sup>48</sup> so súhlasom vydavateľa

Štruktúra C je modelom PE, kde sú PE reťazce previazané C-C väzbou, ktorá vznikla štandardným radikálovým mechanizmom<sup>50</sup>. Štruktúry a interakčné energie sa získali DFT metódou s PBE0 funkcionálom<sup>51</sup> zvoleným na základe CCSD(T) benchmark výpočtov po doplnení o disperzné príspevky<sup>52</sup>. Z hľadiska medzimolekulových interakcií ide o súhrn kovalentných väzieb<sup>53</sup> a disperzných interakcií.

Kryštalická štruktúra čistého PE má paralelné, relatívne slabo viazané reťazce oligomérov. Väzbová energia

Tabuľka IV

PBE a PBE0 D3 väzbové energie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) siet'ovaných oligomérov<sup>a</sup> PE<sub>n</sub>-Au-PE<sub>n</sub> vzhľadom k fragmentom  $2PE^* + Au$ <sup>b,c</sup>.  
 Dáta na základe výpočtov v cit.<sup>49</sup>

Oligomér	PBE0	PBE0+D3	Disp. <sup>c</sup>
PE7-Au-PE7	292,6	326,7	34,1
PE11-Au-PE11	292,9	340,1	47,2
PE15-Au-PE15	293,3	355,4	62,1
PE19-Au-PE19	294,2	370,2	76,0
PE23-Au-PE23	295,5	385,1	89,6

<sup>a</sup> PE<sub>n</sub> reprezentuje počet atómov C v jednom oligomére, <sup>b</sup> PE<sub>n</sub>-Au-PE<sub>n</sub> oligoméry, PE<sub>n</sub>\* radikály a Au atómy sú dublety, <sup>c</sup> D3 príspevky k PBE0 DFT energiám Grimmeho metódou<sup>52</sup>

PE23-PE23 s 23 atómami uhlíka v každom reťazci je len  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Previazanie jediným atómom Au (voči 46 atómom C) zvyšuje väzbovú energiu vzhľadom na Au a dva radikálové fragmenty PE\* na  $385 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zároveň ostáva zachovaná paralelná štruktúra reťazcov PEn. Tab. IV ukazuje, že bez disperzných príspevkov  $\Delta E$  prakticky nezávisí od dĺžky reťazcov, zatiaľ čo disperzné  $\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2$  interakcie sú aditívne – rastú s dĺžkou PEn reťazca takmer lineárne. Pre PE23-Au-PE23 predstavujú  $89,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , čo je 23 % celkovej interakčnej energie. S tromi atómami Au (obr. 8B) stúpne  $\Delta E$  v PE23-Au<sub>3</sub>-PE23 až na  $966 \text{ kJ mol}^{-1}$ . „Crosslinking“ s C-Au-C väzbami v súhre s disperznými interakciami poskytuje vysoké väzbové energie medzi oligomermi, pričom štruktúry ostávajú paralelné, ako v kryštalickom PE. Štandardný radikálový mechanizmus prepojenia PE cez C-C väzby poskytuje neusporiadané štruktúry (obr. 8C).

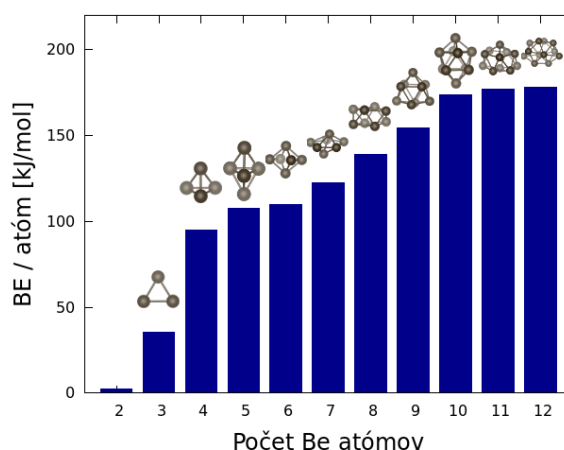
## 5. Od molekuly Be<sub>2</sub> ku klastrom berýlia, neaditivita interakčných energií

Väzbová energia molekuly Be<sub>2</sub> je len  $0,115 \text{ eV}$  ( $11,096 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>54–56</sup>, jej potenciálová energetická krivka zodpovedá vdW molekulám na obr. 1 pre vzácne plyny. Je to pochopiteľné na základe elektrónovej štruktúry atómu Be,  $1s^2 2s^2$ , analogickej elektrónovej štruktúre vzácných plynov. Pre presné výpočty  $\Delta E$  a potenciálovej energetickej krivky Be<sub>2</sub> treba použiť sofistikované *ab initio* metódy, zahrňujúce elektrónovú koreláciu a ďalšie efekty<sup>54,57</sup>. Zatiaľ čo vzácne plyny ostávajú plynmi až do extrémne nízkych teplôt, berýlium je v bežných podmienkach oceľovo šedý tvrdý kov, ktorý sa používa na zvýšenie pevnosti a tvrdosti iných kovov, v materiáloch pre kozmické zariadenia, počíta sa s ním ako s materiálom v niektorých častiach stien fúzneho reaktora. Problémom jeho aplikácií a výskumu (s výnimkou počítačových modelov) je fakt, že berýlium je prudko jedovaté.

V prácach<sup>58,59</sup> sme sa venovali presným referenčným výpočtom najstabilnejších štruktúr Be<sub>2–12</sub> v singletovom stave. Treba povedať, že s rastúcou veľkosťou klastra rastie počet ďalších stabilných fyzikálne relevantných štruktúr. Niektoré klastre môžu mať multireferenčný charakter<sup>57,60</sup>, takže pre presné výpočty treba použiť skutočne sofistikované metódy s korelačnými efektami všetkých elektrónov. Pre homonukleárne klastre sa dá podstatná časť informácie o ich stabilite skondenzovať do jediného parametra,  $C_e$ , – väzbovej energie vzťahnutej na jeden atóm:

$$C_e(\text{Be}_n) = [E_{\text{tot}}(\text{Be}_n) - nE_{\text{tot}}(\text{Be})]/n = \text{BE}_n / n$$

$\text{BE}_n$  je väzobná energia,  $E_{\text{tot}}(\text{Be}_n)$  a  $E_{\text{tot}}(\text{Be})$  sú v našom prípade CCSD(T) elektrónové energie klastra a separovaných atómov extrapolované na limit bázy, takže  $C_e$  reprezentuje elektronickú zložku kohéznej energie pre daný klastre. Pri analýze väzbových efektov neuvažujeme vibračné a ďalšie príspevky. Závislosť  $C_e$  od veľkosti klastra na obr. 9 ukazuje, že za slabo viazané vdW komplexy mô-



Obr. 9. Závislosť väzbovej energie/atóm (kohézná energia  $C_e$ ) od veľkosti klastra ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) pre najstabilnejšie singletové usporiadania. Získané z dát v cit.<sup>58,59</sup>

žeme považovať iba Be<sub>2</sub> a sčasti Be<sub>3</sub>. Pri prechode k Be<sub>4</sub> sa charakter klastrov zásadne mení. Klastre Be<sub>4</sub> má  $C_e$   $0,98 \text{ eV}$  ( $94,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a počnúc ním možno Be<sub>n</sub> pokladať za pomerne pevne viazané štruktúry, predstavujúce postupný prechod do kovového stavu. Hodnota  $C_e$  postupne narastá, pre Be<sub>12</sub> je  $1,85 \text{ eV}$  ( $178,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), čo však stále nedosahuje hodnotu pre berýlium v kovovom stave. Napriek podobnosti valenčnej elektrónovej štruktúry, analógia berýlia so vzácnymi plynmi končí dvojatómovými molekulami. Pre modelovanie teploty tuhnutia vzácných plynov treba popri dvojatómových interakčných potenciáloch zahrnúť aj trojčasticové, pričom viacčasticové efekty rýchle znikajú s počtom atómov. Trojčasticové členy sa spravidla použijú na vytvorenie efektívneho dvojčasticového potenciálu, s ktorým sa pracuje ľahšie. Pre ťažšie vzácne plyny je nevyhnutné zahrnúť relativistické efekty. Pozoruhodne presné modelovanie kohéznych a iných vlastností vzácných plynov publikoval Schwerdtfeger a spol.<sup>61</sup>

Blížší pohľad na mnohočasticové efekty poskytne analýza rozkladu interakčnej energie na  $n$ -časticové interakcie v klastroch berýlia<sup>58,59</sup>, podobne ako v časti 2. Pripomíname, že pre komplexy báz nukleových kyselín párové interakčné potenciály tvoria dominantnú zložku a viacčasticové efekty rozhodujúcu úlohu nehrajú. V prípade klastrov Be<sub>n</sub> je situácia iná. Výsledky pre Be<sub>4</sub>–Be<sub>6</sub> sú v tab. V. Členy  $\Delta^2 E$  sú kladné (repulzné),  $\Delta^3 E$  sú vždy silne atrakčné a reprezentujú hlavný príspevok k stabilite klastrov a sú čiastočne kompenzované repulznými  $\Delta^4 E$  členmi. Vyššie členy nie sú zanedbateľné, menia znamienko a čiastočne sa kompenzujú. Ak by sme prepočítali kohéznú energiu, v Be<sub>2</sub> by bola  $5,55 \text{ kJ mol}^{-1}/\text{atom}$ , zatiaľ čo v kovovom Be je jej experimentálna hodnota  $222$  až  $347 \text{ kJ mol}^{-1}/\text{atom}$ , v závislosti od kryštalickej štruktúry. Párový potenciál je teda pre berýlium nepoužiteľným štartovacím bodom pre pochopenie väzieb v klastroch Be,

Tabuľka V

Rozklad interakčnej energie klastrov Be<sub>4-6</sub> [kJ mol<sup>-1</sup>] na n-časticové interakcie. Údaje na základe prác<sup>58,59</sup>

Energie	Be <sub>4</sub>	Be <sub>5</sub>	Be <sub>6</sub>
$\Delta^2E$	87	144	229
$\Delta^3E$	-498	-1086	-1838
$\Delta^2E + \Delta^3E$	-411	-942	-1608
$\Delta^4E$	67	417	953
$\Sigma \Delta^2E$ až $\Delta^4E$	-344	-525	-655
$\Delta^5E$		41	336
$\Delta^6E$			-268
$\Delta E_{\text{tot}} (\Sigma \Delta^2E \text{ až } \Delta^6E)$	-344	-485	-587

na rozdiel od vzácnych plynov. Zjednodušene, viacčasticové interakcie v berýliu súvisia so zapojením 2p elektrónov Be do viacčasticových interakcií. Excitačná energia He I do stavu 1s2s (<sup>3</sup>S) je 19,82 eV, do stavu 1s2p (<sup>3</sup>P<sup>0</sup>) je 20,96 eV, zatiaľ čo excitačná energia Be do stavu 1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>2p<sup>1</sup> (<sup>3</sup>P<sup>0</sup>) je len 2,725 eV (cit.<sup>25</sup>). Navyše, vzdialenosť susedných atómov v klastroch Be<sub>n</sub> je podstatne nižšia ako je vzdialenosť v molekule Be<sub>2</sub> – leží až v repulznej časti potenciálovej energetickej krivky Be<sub>2</sub>. Párová interakcia by umelo predpovedala Be<sub>n</sub> ako nestabilné útvary. Prirodzene, aj pre Be<sub>n</sub> klastre sa dajú vytvoriť efektívne dvoj- i viacčasticových potenciály, ktoré však majú málo spoločného so skutočnou interakciou v Be<sub>2-3</sub> klastroch.

Výpočty štruktúr, interakčných energií a ďalších vlastností veľkých klastrov pomocou CCSD(T), alebo inými sofistikovanými metódami so zahrnutím korelačných efektov všetkých elektrónov, sú veľmi náročné. Preto sme naše referenčné hodnoty použili na hľadanie spoľahlivých DFT funkcionálov. Ako pri iných podobných štúdiách vykazujú funkcionály aj pre Be<sub>n</sub> klastre značné rozdiely v presnosti, hoci celkový trend reprodukovali kvalitatívne správne. Ako najvhodnejšie sa pre Be<sub>n</sub> ukázali byť funkcionály B3LYP, BLYP a M062X. Našou ambíciou bolo nájsť všeobecne použiteľné funkcionály, napr. porovnaním s podobnými výpočtami Truhlara a spol.<sup>62</sup> pre klastre Mg s podobnou valenčnou elektrónovou štruktúrou ako Be. Až na výnimky (M062X) sme nenašli funkcionály, optimálne pre Be<sub>n</sub> a zároveň Mg<sub>n</sub> klastre. To len zdôrazňuje užitočnosť kvalitných *ab initio* benchmarkov pri výbere funkcionálov DFT metód.

## 6. Záver

V článku analyzujeme a porovnáваме chemické väzby a medzimolekulové interakcie v rôznych oblastiach ich uplatnenia. V modeloch biologicky významných molekúl (diméry benzénu a uracilu) zdôrazňujeme význam CCSD(T) benchmark hodnôt pre výber funkcionálu v DFT výpočtoch a dôležitosť vyváženej presnosti výpočtu energií vodíkových väzieb a disperzných interakcií. Ukázali sme,

že v interakciách tetramérov cytozínu a guanínu dominujú párové interakcie a viacčasticové efekty sú málo významné. Opisujeme podstatu interakcií mincových kovov a nanoklastrov zlata s ligandami, zdôrazňujeme relativistické efekty a „relativistickú väzbu“ v niektorých typoch interakcií. Prezentujeme modelové zlúčeniny s prepojením reťazcov oligomérov polyetylénu atómami zlata C-Au-C väzbami. V klastroch berýlia sú párové interakcie repulzné – kľúčovú úlohu pri modelovaní klastrov Be<sub>n</sub> majú viacčasticové efekty a neaditivita interakčných energií. Referenčné CCSD(T) interakčné energie v Be<sub>n</sub> sme využili na hľadanie funkcionálov pre DFT výpočty.

*Táto publikácia je výsledkom implementácie projektu „Dobudovanie Centra excelentnosti Operačného programu pre výskum a vývoj ERDF (CGreen-II 26240120025). Autori ďakujú Agentúre na podporu výskumu a vývoja (Project APVV-15-0105).*

## LITERATÚRA

- Zahradník R.: Chem. Listy 91, 461 (1997).
- Hobza P., Zahradník R.: *Weak Intermolecular Interaction in Chemistry and Biology*. Elsevier, Amsterdam 1980.
- Hobza P., Zahradník R., Muller-Dethlefs K.: Collect. Czech. Chem. Commun. 71, 443 (2006).
- Hobza P., Zahradník R.: Chem. Rev. 88, 871 (1988).
- Simonson T., Archontis G., Karplus M.: Accounts Chem. Res. 35, 430 (2002).
- Werner H. J., Schutz M.: J. Chem. Phys. 135, 144116 (2011).
- Pitoňák M., Holka F., Neogrády P., Urban M.: J. Mol. Struct.: THEOCHEM 768, 79 (2006).
- Čížek J.: J. Chem. Phys. 45, 4256 (1966).
- Paldus J., Li X. Z.: Adv. Chem. Chem. 110, 1 (1999).
- Raghavachari K., Trucks G. W., Pople J. A., Head-Gordon M.: Chem. Phys. Lett. 157, 479 (1989).
- Urban M., Noga J., Cole S. J., Bartlett R. J.: J. Chem. Phys. 83, 4041 (1985).
- Černušák I., Urban M., Kellö V., Noga J.: Chem.



- Listy 110, 376 (2016).
13. Hobza P.: *Acc. Chem. Res.* 45, 663 (2012).
  14. Pitoňák M., Riley K. E., Neogrády P., Hobza P.: *ChemPhysChem* 9, 1636 (2008).
  15. Jansen G., Hesselmann A.: *J. Phys. Chem. A* 105, 11156 (2001).
  16. Pitoňák M., Neogrády P., Řezáč J., Juřečka P., Urban M., Hobza P.: *J. Chem. Theory Comput.* 4, 1829 (2008).
  17. Musial M., Bartlett R. J.: *J. Chem. Phys.* 122, 224102 (2005).
  18. Bukowski R., Szalewicz K., Groenenboom G. C., van der Avoird A.: *J. Chem. Phys.* 128, 094314 (2008).
  19. Pitoňák M., Neogrády P., Hobza P.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 1369 (2010).
  20. Schlangen M., Schwarz H.: *Catal. Lett.* 142, 1265 (2012).
  21. Plant S. R., Cao L., Palmer R. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7559 (2014).
  22. Neogrády P., Urban M., Sadlej A. J.: *Theochem-J. Mol. Struct.* 332, 197 (1995).
  23. Dubois V., Archirel P., Maitre P.: *Chem. Phys. Lett.* 323, 1 (2000).
  24. Antušek A., Urban M., Sadlej A. J.: *J. Chem. Phys.* 119, 7247 (2003).
  25. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard.* National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, <http://webbook.nist.gov/>, (retrieved May 14, 2013).
  26. Iliáš M., Kellö V., Urban M.: *Acta Phys. Slovaca* 60, 259 (2010).
  27. Pyykkö P.: *Relativistic Quantum Chemistry.* In *Adv. Quantum Chem.* (Löwdin P.-O.), Vol. 11, pp 353. Academic Press 1978.
  28. Reiher M., Wolf A.: *Relativistic Quantum Chemistry. The Fundamental Theory of Molecular Science.* Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2009.
  29. Schwerdtfeger P., Seth M.: *Relativistic Effects of the Superheavy Elements.* In *Encyclopedia of Computational Chemistry*, (Schleyer P. V., Allinger N. L., Clark T., Gasteiger J., Kollman P. A., Schaefer H. F., Schreiner P. R., ed.) J. Wiley, New York 2002.
  30. Neogrády P., Kellö V., Urban M., Sadlej A. J.: *Int. J. Quantum Chem.* 63, 557 (1997).
  31. Douglas M., Kroll N. M.: *Ann. Phys. (N.Y.)* 82, 89 (1974).
  32. Hess B. A.: *Phys. Rev. A* 32, 756 (1985).
  33. Granatier J., Urban M., Sadlej A. J.: *Chem. Phys. Lett.* 484, 154 (2010).
  34. Frenking G.: *J. Organomet. Chem.* 635, 9 (2001).
  35. Pašteka L. F., Rajský T., Urban M.: *J. Phys. Chem. A* 117, 4472 (2013).
  36. Rajský T., Urban M.: *J. Phys. Chem. A* 120, 3938 (2016).
  37. Assadollahzadeh B., Schwerdtfeger P.: *J. Chem. Phys.* 131, 064306 (2009).
  38. Mollenhauer D., Gaston N.: *J. Comput. Chem.* 35, 986 (2014).
  39. Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M.: *Chem. Rev.* 105, 1103 (2005).
  40. Chaudhuri A., Odelius M., Jones R. G., Lee T. L., Detlefs B., Woodruff D. P.: *J. Chem. Phys.* 130, 124708 (2009).
  41. Blaško M., Rajský T., Urban M.: *Chem. Phys. Lett.* 671, 84 (2017).
  42. Pyykkö P.: *Chem. Soc. Rev.* 37, 1967 (2008).
  43. Zaleski-Ejgierd P., Pyykkö P.: *Can. J. Chem.* 87, 798 (2009).
  44. Li D. Z., Li S. D.: *J. Clust. Sci.* 22, 331 (2011).
  45. Schmidbaur H., Cronje S., Djordjevic B., Schuster O.: *Chem. Phys.* 311, 151 (2005).
  46. Schmidbaur H., Schier A.: *Chem. Soc. Rev.* 41, 370 (2012).
  47. Antušek A., Blaško M., Urban M., Noga P., Kisić D., Nenadović M., Lončarević D., Rakočević Z.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 28897 (2017).
  48. Blaško M., Mach P., Antušek A., Urban M.: *J. Phys. Chem. A* 122, 4591 (2018).
  49. Blaško M., Mach P., Antušek A., Urban M.: *J. Phys. Chem. A* 122, 1496 (2018).
  50. Chodák I.: *Prog. Polym. Sci.* 23, 1409 (1998).
  51. Adamo C., Barone V.: *J. Chem. Phys.* 110, 6158 (1999).
  52. Grimme S.: *J. Comput. Chem.* 25, 1463 (2004).
  53. Pyykkö P.: *Angew. Chem.-Int. Ed.* 43, 4412 (2004).
  54. Černušák I., Noga J., Diercksen G. H. F., Sadlej A.: *J. Chem. Phys.* 125, 255 (1988).
  55. Sosa C., Noga J., Bartlett R. J.: *J. Chem. Phys.* 88, 5974 (1988).
  56. Heaven M. C., Merritt J. M., Bondybey V. E.: *Bonding in Beryllium Clusters.* In *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 62, pp. 375 (Leone S. R., Cremer P. S., Groves J. T., Johnson M. A., ed.). Annual Reviews, Palo Alto 2011.
  57. Watts J. D., Černušák I., Noga J., Bartlett R. J., Bauschlicher C. W., Lee T. J., Rendell A. P., Taylor P. R.: *J. Chem. Phys.* 93, 8875 (1990).
  58. Šulka M., Labanc D., Kováč M., Pitoňák M., Černušák I., Neogrády P.: *J. Phys. B - At. Molec. Opt. Phys.* 45, 085102 (2012).
  59. Labanc D., Šulka M., Pitoňák M., Černušák I., Urban M., Neogrády P.: *Mol. Phys.* 116, 1259 (2018).
  60. Ascik P. N., Rugango R., Simmonett A. C., Compaan K. R., Schaefer H. F.: *ChemPhysChem* 13, 1255 (2012).
  61. Schwerdtfeger P., Tonner R., Moyano G. E., Pahl E.: *Angew. Chem.-Int. Edit.* 55, 12200 (2016).
  62. Duanmu K., Friedrich J., Truhlar D. G.: *J. Phys. Chem. C* 120, 26110 (2016).

**M. Urban, M. Blaško, I. Černušák, P. Neogrady, and M. Pitoňák** (*Department of Physical and Theoretical Chemistry, Comenius University in Bratislava, Bratislava, Slovakia*): **Chemical Bond and Intermolecular Interactions**

In this review article, we analyze and compare chemical bonds and intermolecular interactions in several areas of their operation. In interactions of biologically important molecules we stress the importance of Coupled Cluster CCSD(T) benchmark data relevant to proper selection of DFT functionals for interactions in H-bonded and weakly bound systems with a balanced accuracy employing the benzene and uracil dimers as model systems. It is shown that in tetramers of cytosine and guanine the pair interactions greatly dominate over many-particle interactions

which do not play any important role. We also describe interactions of coinage metals and gold nanoclusters with lone-pair ligands stressing the importance of relativistic effects leading eventually to a “relativistic bond”. An efficient crosslinking of the polyethylene oligomers by gold atoms through C-Au-C bonds is suggested. We emphasize non-additivities in beryllium clusters: Pair interactions are of repulsive nature and many-particle interactions play the decisive role. CCSD(T) interaction energies in  $\text{Be}_n$  may serve as benchmarks for selecting proper DFT functionals.

Keywords: intermolecular interactions, van der Waals interactions, biomolecules, Au – ligand interactions, Au nanoclusters – ligands, polyethylene implanted by gold atoms,  $\text{Be}_n$  clusters, non-additivities