

2 STATISTICKÁ TERMODYNAMIKA A TERMODYNAMIKA

2.1 Mezimolekulární síly

Molekuly na sebe působí přitažlivými a odpudivými silami. Podstata těchto sil je složitá. Vzhledem ke kvantové povaze chování složek atomů, jader a elektronů, je moderní studium mezimolekulárních sil založeno na aparátu kvantové mechaniky. Síly mezi molekulami jednoznačně určují při dané teplotě a hustotě strukturu látek (tj. vzájemné rozmístění molekul) a hodnoty makroskopických veličin. Při statisticko-termodynamických výpočtech musíme zřejmě tyto síly kvantitativně znát. Statistická termodynamika je proto jedním z hlavních konzistentů výsledků teorie mezimolekulárních interakcí. Vedle role příjemce výsledků má statistická termodynamika i zpětný vliv na rozvoj teorie. Formuluje totiž funkční vztahy mezi intermolekulárními silami a vlastnostmi systému jako celku. Tyto vztahy pak spolu s příslušnými experimentálními daty slouží jak k ověřování teoretických, tak i k formulování fenomenologických potenciálů.

Stalo se zvykem hovořit o silách mezi molekulami, základní veličinou, se kterou statistická termodynamika pracuje, je však potenciální energie systému U . Ta je obecně funkcí poloh a orientací všech částic

$$U = U(r_1, r_2, \dots, r_N, \Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) \quad , \quad (2-1)$$

kde r_1 je polohový vektor i -té částice, Ω_1 je vektor úhlů určující orientaci částice vůči zvolenému souřadnému systému a N je počet částic. V této knize se zabýváme jednoduchými tekutinami, u kterých potenciální energie nezávisí na vzájemné orientaci molekul a platí

$$U = U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad . \quad (2-2)$$

S touto obecnou funkcí mnoha souřadnic by se pracovalo nesmírně obtížně. Naštěstí je v řadě případů možné psát

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_{ij}) \quad . \quad (2-3)$$

kde $r_{ij} = |r_i - r_j|$ je vzdálenost mezi částicemi i a j . Veličině $u_{ij} = u(r_{ij})$ se říká párový (mezimolekulární) potenciál.

Vztah (2-3) platí pro některé síly, např. gravitační nebo elektrostatické, přesně. Pro mezimolekulární síly je aproximací, které se říká předpoklad (pravidlo) párové aditivity. Ve skutečnosti při silovém působení dvou částic ovlivňují sousední molekuly rozložení hustoty náboje jejich elektronů. Potom můžeme buď formálně zachovat vztah (2-3) a chápat u_{ij} jako efektivní párový potenciál závislý na teplotě a hustotě soustavy, nebo, což je běžnější, psát potenciální energii systému ve tvaru rychle konvergující řady

$$U = \sum_{i < j} u_{ij} + \sum_{i < j < k} u_{ijk} + \dots \quad (2-4)$$

kde u_{ijk} , rozdíl mezi energií tří částic a součtem párových příspěvků, se nazývá tříčásticový potenciál.

Párová aditivita se předpokládá pro jednoduchost prakticky při všech modelových výpočtech a při mnoha přibližných výpočtech vlastností reálných systémů. Při přesnějších výpočtech je však nutno brát v úvahu i neaditivní příspěvky, o kterých se zmiňujeme dále.

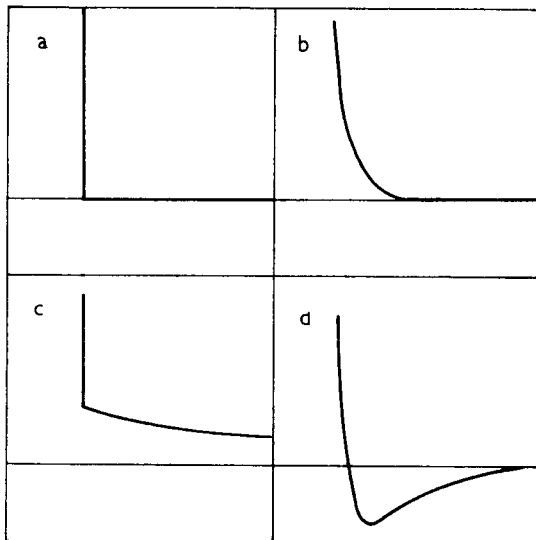
Ze vztahu (2-3) je vidět, že (pomineme-li neaditivní síly) k výpočtu celkové potenciální energie stačí znát pouze potenciální energii interakce dvou částic - párový potenciál. Podle použití můžeme párové potenciály dělit na modelové a reálné. Modelové potenciály slouží především k vlastnímu studiu statisticko-termodynamických metod. Výsledky výpočtů s modelovými potenciály se porovnávají s umělými termodynamickými a strukturními daty simulovanými na počítačích (viz 2.3). Reálné potenciály mají popisovat vzájemné působení skutečných molekul. Hranice mezi modelovými a reálnými potenciály není ostrá; modelové potenciály s vhodně nastavenými konstantami se často používají i k přibližnému popisu skutečných látek.

2.1.1 Modelové párové potenciály

Nejjednodušším modelem je potenciál tuhých koulí (viz obr. 1a)

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & , & r < \sigma & , \\ 0 & . & r > \sigma & . \end{cases} \quad (2-5)$$

Molekuly jsou modelovány jako malé kuličky o průměru σ , které se navzájem nemohou proniknout a jinak na sebe silově nepůsobí. Model



Obr. 1
 Modelové párové potenciály jednoduchých tekutin.
 a) tuhé koule,
 b) $u(r) = K/r^{12}$,
 c) souhlasně nabitě tuhé koule,
 d) Lennard-Jonesův potenciál.

slouží k relativně snadnému ověřování některých teorií. Jeho makroskopické vlastnosti nezávisí na teplotě, ale pouze na hustotě. Tuhé koule jako základní referenční systém nalézají také uplatnění v poruchových metodách (viz 3.3). Lokální struktura tekutiny je totiž hlavně určena silnými repulzemi při malých mezimolekulárních vzdálenostech. Tuhé koule jsou limitním případem potenciálů

$$\underline{u(r) = K r^{-n}} \quad , \quad K > 0 \quad , \quad (2-6)$$

na kterých lze studovat vliv měkkých repulzí na vlastnosti systémů. Nejčastěji se zkoumal potenciál s $n = 12$ (obr. 1b). Jiným speciálním případem je $n = 1$, tj.

$$u(r) = \frac{K}{r} \quad . \quad (2-7)$$

System s tímto potenciálem - jednokomponentní plazma - popisuje elektrostatické interakce bodových nábojů.

Jednokomponentní plazma je také limitním případem tzv. nabitých tuhých koulí (obr. 1c)

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & , & r < \sigma & , \\ K/r & , & r > \sigma & . \end{cases} \quad (2-8)$$

Potenciály (2-5) až (2-8) popisují pouze odpudivé síly. Bylo navrženo mnoho potenciálů obsahujících odpudivou i přitažlivou složku, např. pravouhelníkový (square well), Sutherlandův, Kiharův¹³. Nejznámějším je Lennard-Jonesův 12-6 potenciál (obr. 1d),

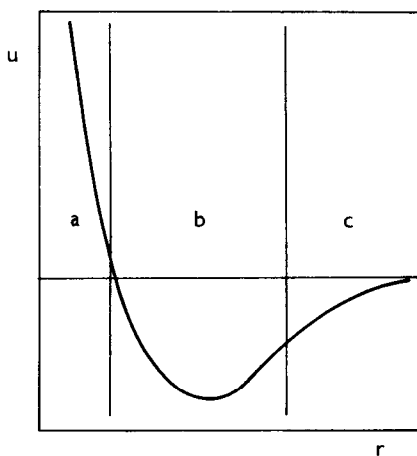
$$u(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right], \quad (2-9)$$

který vystihuje kvalitativně správně chování skutečných sférických molekul. Proto bývá často používán při přibližných výpočtech vlastností reálných látek. Parametr ε_{LJ} je hloubka minima potenciálu a σ_{LJ} vzdálenost, při které je $u(r) = 0$. Poloha minima je $r = 2^{1/6} \sigma_{LJ}$.

2.1.2 Párové potenciály reálných látek

Nalézat přesné závislosti $u = u(r)$ pro interakce skutečných molekul je nepoměrně složitější úloha než navrhovat modelové potenciály. Na obr. 2 je schématicky znázorněna závislost párového potenciálu na mezimolekulární vzdálenosti typická pro inertní plyny. Při vzdálenostech do minima potenciálu převládají odpudivé síly, za minimem přitažlivé síly. Vhodnější je rozdělit mezimolekulární vzdálenosti na tři části: a - oblast malých vzdáleností, b - oblast minima, c - oblast velkých vzdáleností.

Při malých vzdálenostech dochází k překrývání elektronových obalů obou molekul. Molekuly ztrácejí svou individualitu a systém lze popisovat jako jednu kvazimolekulu. Jádra nedokonale stíněná elektro-



Obr. 2
Schéma rozdělení párového potenciálu.

ny se silně odpuzují. Toto odpuzování lze popsat stíněným Coulombovým (Bohrovým) potenciálem¹⁰²

$$u(r) = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon r} \exp(-Kr) \quad , \quad (2-10)$$

kde Ze je náboj jádra. Silně se projevují také odpudivé výměnné síly mezi elektrony vznikající v důsledku Pauliho vylučovacího principu. Pro výměnné síly se používá jednoduchý Bornův-Mayerův vztah⁴⁰

$$u(r) = A \exp(-Br) \quad (2-11)$$

nebo přesnější vztah²¹³

$$u(r) = A r^a \exp(-Br) \quad , \quad a > 0 \quad . \quad (2-12)$$

V současné době lze poměrně spolehlivě určit průběh potenciálu při $r \ll r_m$, kde r_m je poloha minima, pomocí kvantově mechanických výpočtů⁸⁴. Pro statistickou termodynamiku tekutin je však tato oblast málo zajímavá. Pravděpodobnost výskytu určitého vzájemného uspořádání molekul je totiž úměrná Boltzmannovu faktoru $\exp(-U/kT)$, kde U je potenciální energie daného uspořádání. Jsou-li molekuly blízko u sebe, je potenciální energie vysoká a četnost výskytu takových konfigurací při běžných teplotách a tlacích velmi malá.

V oblasti velkých vzdáleností převládají mezi nábojově symetrickými molekulami disperzní síly¹³⁸. Okamžitá fluktuace hustoty elektronů v jedné molekule indukuje okamžité multipólové momenty (dipólový, kvadrupólový, ...) v sousední molekule. Důsledkem je vzájemné přitahování molekul, které lze popsat asymptotickým rozvojem

$$u(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots \quad , \quad (2-13)$$

kde C_i jsou disperzní koeficienty. Pro určení jejich hodnot byla navržena řada teoretických a semiempirických metod^{102,142}. Pro jednoduché látky jsou tyto hodnoty spolehlivě známy^{100,161,165,233}.

Minimum potenciálu vzniká jako superpozice odpudivých výměnných sil a přitažlivých disperzních sil. Přes intenzivní rozvoj kvantové mechaniky mezimolekulárních interakcí nejsou dosud pokusy o teoretické určení průběhu potenciálu v okolí minima pro potřeby statistické termodynamiky dostatečně přesné. Přitom právě tato oblast potenciálu má dominantní vliv na hodnoty makroskopických veličin. Navrhují se

proto různé empirické závislosti $u = u(r)$, $r \sim r_m$. Jejich parametry je možno určit z libovolné veličiny, která je funkcí párového potenciálu. K tomuto účelu se používá široká paleta měřených veličin: druhé viriální koeficienty⁸⁶, transportní vlastnosti (viskozita, tepelná vodivost, difúze)¹⁴², vlastnosti krystalu (sublimační energie, tepelná kapacita, stlačitelnost, moduly pružnosti)^{21,29}, termodynamické vlastnosti kapalné fáze^{21,144}, výsledky měření rozptylu molekulového paprsku^{44,142} a rotačně vibrační spektra van der Waalsovských dimerů^{51,102}. Stejně veličiny se také používají k ověřování přesnosti navrhovaných potenciálů, viz 4.3.2.

V současné době jsou známy spolehlivé párové potenciály jen pro inertní plyny. Podrobněji se jimi zabýváme v odstavci 4.3. Na tomto místě uvedeme pro ilustraci první skutečně realistický potenciál navržený již v roce 1971 Barkerem, Fisherem a Wattsem pro argon²¹

$$\frac{u(r)}{\varepsilon} = \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] \sum_{i=0}^5 A_i r^i - \frac{C_6}{r^{6+\delta}} - \frac{C_8}{r^{8+\delta}} - \frac{C_{10}}{r^{10+\delta}}, \quad (2-14)$$

kde r_m je poloha a ε hloubka minima, A_i , C_i , α a δ jsou nastavitelné konstanty.

2.1.3 Neadditivní síly - tříčásticové potenciály

Mějme molekuly 1 a 2 ve vzdálenosti r_{12} , při které převládají disperzní síly. Jak již bylo uvedeno, okamžitý dipól vzniklý fluktuací náboje v molekule 1 indukuje dipól v molekule 2. Obě částice se přitahují podle vztahu¹³⁸

$$u(r_1, r_2) = u(r_{12}) = - \frac{C_6}{r_{12}^6}. \quad (2-15)$$

Předpokládejme, že se z nekonečné vzdálenosti blíží k soustavě třetí molekula. Také v ní se indukuje dipólový moment. K celkové potenciální energii začínají přispívat interakce 1-3 a 2-3

$$u(r_1, r_2, r_3) = u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23}) = - \frac{C_6}{r_{12}^6} - \frac{C_6}{r_{13}^6} - \frac{C_6}{r_{23}^6}.$$

Zároveň však má dipól indukovaný v molekule 3 zpětný vliv na rozložení hustoty náboje v původně přítomných částicích. Řečeno jinými slovy

vy, fluktuace elektronů ve třech molekulách jsou navzájem korelovány. Potenciální energie tří částic dostává definitivní tvar

$$u(r_1, r_2, r_3) = -\frac{C_6}{r_{12}^6} - \frac{C_6}{r_{13}^6} - \frac{C_6}{r_{23}^6} + u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) \quad (2-16)$$

Vztah pro tříčásticový potenciál u_3 popisující kolektivní interakci tří indukovaných dipólů byl odvozen Axilrodem, Tellerem¹⁵ a Mutoem¹⁶⁷ z kvantové mechanické poruchové teorie třetího řádu

$$u_{\text{DDD}}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = v_{\text{DDD}} \frac{1 + 3 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \cos \vartheta_3}{r_{13}^3 r_{23}^3 r_{12}^3}, \quad (2-17)$$

kde r_{ij} a ϑ_i jsou strany a úhly trojúhelníka tvořeného molekulami 1, 2, 3. Disperzní konstanta v může být určena kvantově mechanickým výpočtem podobně jako koeficienty C_6 , C_8 , C_{10} nebo získána ze semiempirických vztahů³⁴. Pro inertní plyny je známa s dostatečnou přesností. Znaménko tříčásticové energie závisí na geometrickém faktoru v čitateli. Pro rovnostranný trojúhelník odpovídá neaditivní příspěvek odpudivým silám, pro lineární rozmístění přitažlivým.

Axilrodův-Tellerův nebo DDD (dipól-dipól-dipól) člen je nejvýznamnějším příspěvkem neaditivních sil. Z poruchové teorie třetího řádu odvodil Bell obecný vzorec³³, ze kterého lze získat vztahy pro interakce vyšších indukovaných dipólových momentů: DDQ (dipól-dipól-kvadrupól), DQQ, QQQ, DDO (dipól-dipól-oktupól), ...

$$u_{\text{DDQ}} = v_{\text{DDQ}} r_{12}^{-3} r_{13}^{-4} r_{23}^{-4} (9 \cos \vartheta_3 - 25 \cos 3\vartheta_3 + (18+30 \cos 2\vartheta_3) \cdot \cos(\vartheta_1 - \vartheta_2)) \quad (2-18)$$

$$u_{\text{DQQ}} = v_{\text{DQQ}} r_{12}^{-4} r_{23}^{-5} r_{13}^{-4} (3 \cos \vartheta_1 + 15 \cos 3\vartheta_1 + 20 \cos(\vartheta_2 - \vartheta_3) \cdot (1-3 \cos 2\vartheta_1) + 70 \cos \vartheta_1 \cos 2(\vartheta_2 - \vartheta_3)) \quad (2-19)$$

$$u_{\text{QQQ}} = v_{\text{QQQ}} r_{12}^{-5} r_{13}^{-5} r_{23}^{-5} f_{\text{QQQ}}(\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3) \quad (2-20)$$

$$u_{DDO} = v_{DDO} r_{12}^{-3} r_{23}^{-5} r_{13}^{-5} f_{DDO}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \quad (2-21)$$

V posledních dvou vzorcích je zapsána závislost na úhlech jen formálně; vztahy by byly příliš těžkopádné. Používáme-li při výpočtech vzorec pro interakci DDQ, musíme uvažovat také DQD a QDD. Příslušné formule získáme snadno záměnou indexů v (2-18). Stejně je tomu u členů DQQ a DDO.

Z poruchové teorie čtvrtého řádu je možné určit vyšší příspěvky k tříčasticovým multipólovým interakcím. Nejvýznamnějším z nich je člen DDD čtvrtého řádu¹⁰¹

$$u_{DDD4} = v_{DDD4} \left[\frac{1 + \cos^2 \theta_2}{r_{12}^6 r_{23}^6} + \frac{1 + \cos^2 \theta_3}{r_{13}^6 r_{23}^6} + \frac{1 + \cos^2 \theta_1}{r_{12}^6 r_{13}^6} \right] \quad (2-22)$$

Dále je možné získat disperzní členy pro čtyřčasticové potenciály. Jsou pravděpodobně menší než neurčitost v párových a tříčasticových potenciálech, a proto zatím při výpočtech nenacházejí uplatnění.

Disperzní členy (2-16) až (2-22) mají teoretické opodstatnění jen při vyšších mezimolekulárních vzdálenostech. Neadditivní síly způsobené překryvem elektronových oblaků jsou velmi málo prozkoumány. Chování potenciálu při malých vzdálenostech však naštěstí nemá velký vliv na makroskopické veličiny při běžných teplotách a hustotách. (Jde o málo pravděpodobné konfigurace.)^{*)} Jinak je tomu při středních vzdálenostech odpovídajících minimu párového potenciálu. Zde se bez většího opodstatnění používají asymptotické vzorce (2-16) až (2-22). Výsledky statisticko-termodynamických výpočtů pro plyny¹⁰¹, kapaliny²⁴ i pevné látky¹⁷ však naznačují, že chyba tohoto přístupu není zanedbatelná.

Hlavním zdrojem informací o tříčasticových silách jsou třetí viriální koeficienty. V okolí maxima třetího viriálního koeficientu je vliv u_3 velmi výrazný. Příspěvek je dokonce vyšší než člen odpovídající párovým interakcím. Bohužel velká neurčitost v experimentálních hodnotách třetích viriálních koeficientů nedovoluje dosud plně využít citlivosti této veličiny.

Neadditivní síly také zřetelně přispívají k energii krystalové mřížky (resp. sublimační energii) při absolutní nule. Dobrou představu o relativním vlivu jednotlivých příspěvků si můžeme udělat z tabulky I převzaté z práce Bella a Zuckera³⁴. V druhém sloupci tabulky je uvedena vzdálenost mezi nejbližšími sousedy v mřížce, ve třetím experimentální hodnota mřížkové energie. Ve čtvrtém až osmém sloupci jsou vypočtené hodnoty jednotlivých tříčasticových členů. E_{MBD} (mul-

Tabulka I
Příspěvky k energii krystalové mřížky vzácných plynů při 0 K

Látka	$r_m \cdot 10^{10}$ [m]	E	E_{DDD}	E_{DDQ}	E_{DQQ}	E_{DDO}	E_{QQQ}	E_{MBD}	E_{NA}
Ne	3,156	- 1 930 ± 8	68,6	14,1	2,1	0,9	0,1	-8	78
Ar	3,756	- 7 733 ± 40	585,2	143,4	25,5	13,1	2,1	-149	620
Kr	3,992	-11 158 ± 50	1 027,0	242,2	41,4	19,0	3,2	-321	1 012
Xe	4,335	-15 840 ± 90	1 644,0	395,4	67,7	31,4	5,2	-628	1 516

ti-body dipol) v předposledním sloupci je odhad čtyřčasticových a vyšších interakcí indukovaných dipólů. Poslední sloupec - E_{NA} je součtem všech neaditivních příspěvků, tj. součtem čísel ve sloupcích 4 až 9. Vidíme, že neaditivní interakce ovlivňují nejméně mřížkovou energii neonu, nejvíce xenonu (asi 10 % celkové hodnoty). Největší vliv má člen DDD. Ostatní členy jsou řádově menší a navíc se z velké části kompenzují (srovnej E_{DDD} s E_{NA}). Kvalitativně stejná je situace i u termodynamických veličin v kapalině (viz odst. 4.3). Při většině výpočtů v plynné, kapalně a pevné fázi se proto uvažuje jediný zdroj neaditivních interakcí - člen DDD.

Shnutí

Teorie mezimolekulárních sil není součástí statistické termodynamiky. Její výsledky však mají pro statistickou termodynamiku prvořadou důležitost. Kvantitativní informace o mezimolekulárních silách jsou totiž jedinými vstupními údaji při teoretických výpočtech. Tradičně se vyjadřují pomocí párových a vícečasticových potenciálů. Párovým potenciálem rozumíme potenciální energii izolované dvojice částic. U jednoduchých tekutin je funkcí pouze vzdálenosti mezi částicemi. Párové potenciály dělíme na modelové a reálné. Modelové potenciály slouží vnitřním potřebám teorie tekutin. Párové potenciály reálných molekul jsou s vyhovující přesností známy zatím jen pro inertní plyny.

Neaditivní, resp. vícečasticové interakce jsou zvláštností, typickou pro mezimolekulární síly. Jejich existence a význam bývají příčinami nedorozumění při interpretaci teoretických výsledků. Laik se často domnívá, že při výpočtech je třeba brát v úvahu tolikačasticové interakce, kolik je molekul v systému. Odborník pracující převážně s modelovými systémy má naopak tendenci vliv neaditivních sil

podceňovat. Někdy se setkáváme s otázkou, jak velký je vliv neaditivních sil na makroskopické veličiny. Nelze na ni odpovědět jednoznačně. Závisí to na tom, o jakou jde veličinu, a dále na teplotě a hustotě systému. Obecně lze říci, že neaditivní síly ovlivňují termodynamické veličiny tím více, čím je vyšší hustota a nižší teplota. U kapalin a pevných látek přispívají zpravidla několika procenty až desítkami procent, termodynamické veličiny plynů ovlivňují méně (viz 4.3.3, 4.3.4). Z neaditivních sil jsou nejvýznamnější tříčasticové interakce, z nich je nejdůležitější tzv. člen DDD. Všeobecně se věří, že čtyřčasticové a vyšší interakce jsou nepodstatné.

Obsažnější a úplnější přehled současného stavu teorie mezimolekulárních sil najde čtenář ve specializovaných monografiích^{102,142}.