

Lekce 6

Slabé mezimolekulové interakce

Osnova

1. Původ a význam slabých mezimolekulových interakcí
2. Předpoklad párové aditivity
3. Modely párových interakčních potenciálů
4. Metody adjustace párových potenciálů
5. Vícečásticové interakce
6. Modely vícečásticových interakčních potenciálů

Původ a význam slabých mezimolekulových interakcí

Původ

Interakce mezi systémy se spárovanými elektrony (molekuly, atomy vzácných plynů).

- permanentní a indukované elektrické multipóly
- kvantové fluktuace elektrických multipólů nepolárních molekul (dispersní interakce)

Význam

- neideální chování plynů
- kapalnění plynů → molekulární kapaliny
- molekulové krystaly (sníh, CO_2)
- organické komplexy
- biochemické reakce

Předpoklad párové aditivity

Obecný tvar interakčního potenciálu

$$W = W(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{\Omega}_N)$$

Předpoklad párové aditivity

$$W(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{\Omega}_N) = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N v_2^{(IJ)}(\vec{r}_I, \vec{\Omega}_I; \vec{r}_J, \vec{\Omega}_J)$$

Celkovou interakční energii je možno určit jako součet všech párových (dvojčásticových) interakčních příspěvků.

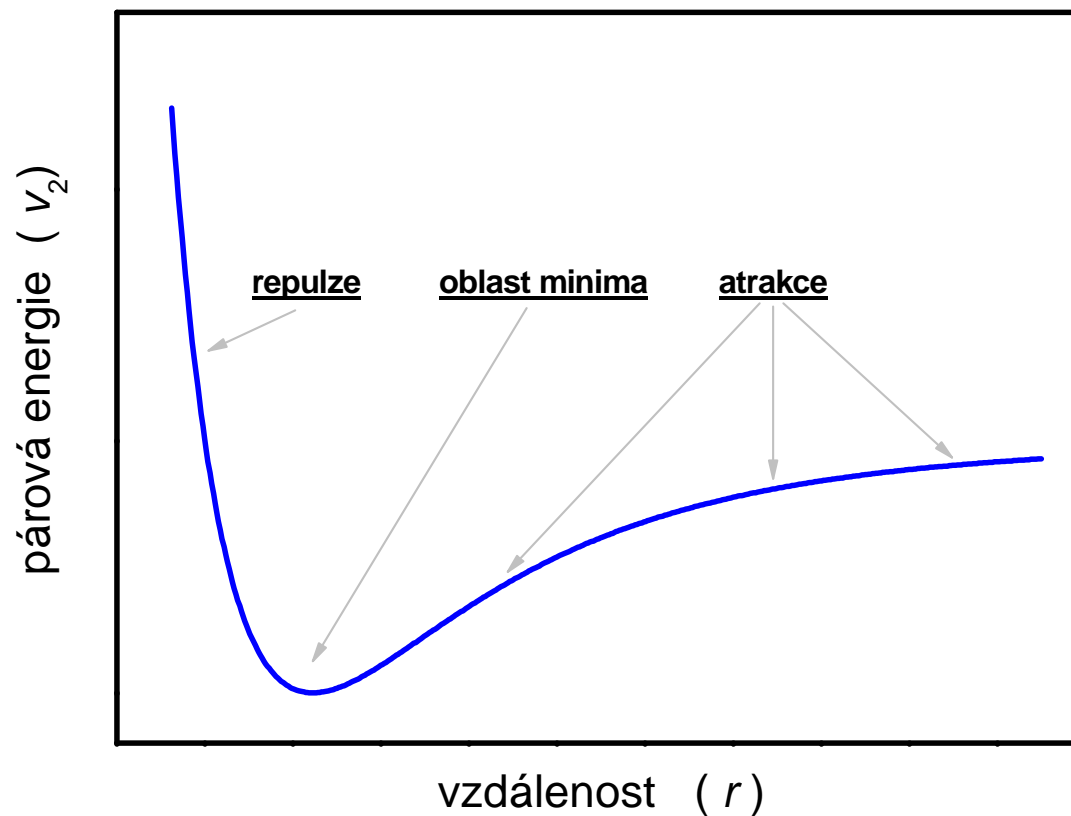
Aproximace! Platí jen přibližně, v mnoha situacích ale dostatečně přesně.

Předpoklad izotropie interakcí

$$W = W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N v_2^{(IJ)}(|\vec{r}_I - \vec{r}_J|)$$

Modely párových interakčních potenciálů

Typický průběh



Modely párových interakčních potenciálů

Klasifikace

➤ podle původu

- empirické (empirie, experiment)
- semiempirické (experiment + teorie)
- teoretické (jen teorie - kvantová chemie)

➤ podle systému

- nepolární molekuly (atomy)
- polární molekuly
- iontové systémy

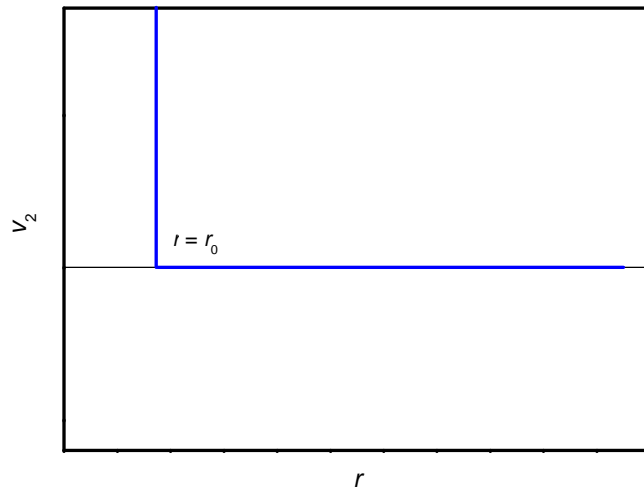
Modely párových interakčních potenciálů

Empirické - nepolární molekuly

Tuhé částice

$$v_2(r) = +\infty \quad r < r_0$$

$$v_2(r) = 0 \quad r \geq r_0$$

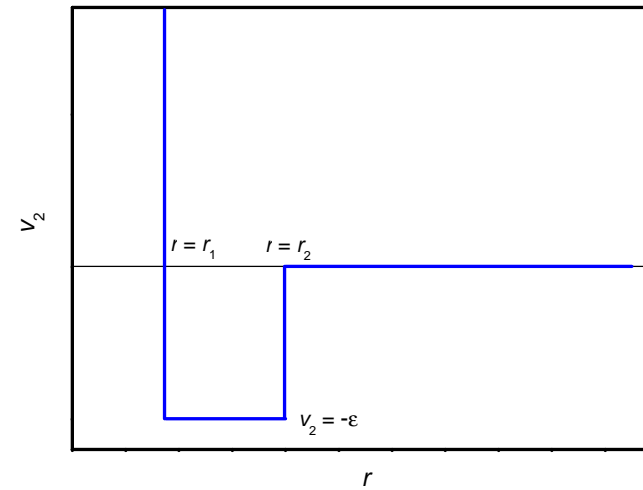


„Lepkavé“ tuhé koule
(„Square-well“ potenciál)

$$v_2(r) = +\infty \quad r < r_1$$

$$v_2(r) = -\varepsilon \quad r_1 \leq r \leq r_2$$

$$v_2(r) = 0 \quad r > r_2$$

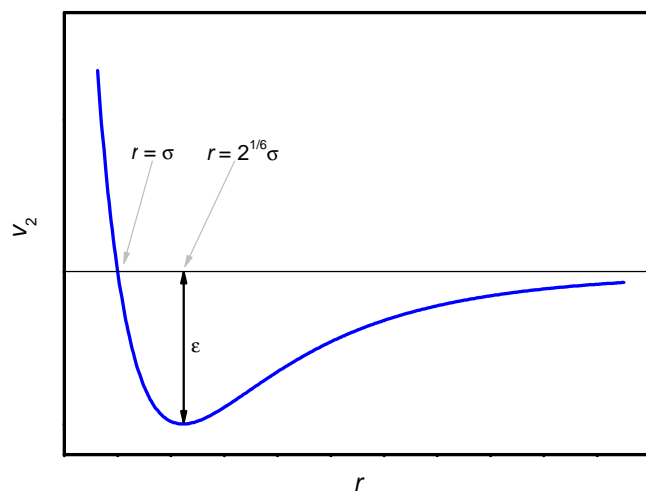


Modely párových interakčních potenciálů

Empirické - nepolární molekuly

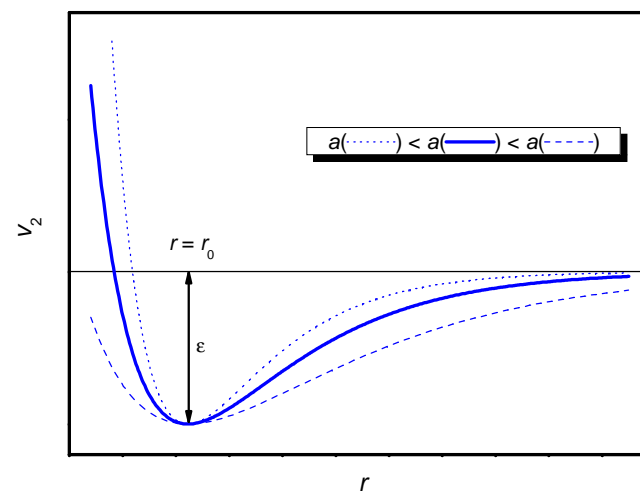
Lennard-Jones

$$v_2(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



Morse

$$v_2(r) = \varepsilon \left[e^{-2\frac{r-r_0}{a}} - 2e^{-\frac{r-r_0}{a}} \right]$$



Modely párových interakčních potenciálů

Empirické - polární molekuly

K některému z výše uvedených potenciálů nutno přidat členy reprezentující interakce permanentních a indukovaných multipólů, např.

- permanentní dipól - permanentní dipól

$$v_{DD}(r, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1)]$$

- permanentní dipól - indukovaný dipól

$$v_{DD_{\text{nd}}}(r, \theta) = -\frac{1}{2} \frac{\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} [3\cos^2\theta + 1]$$

Modely párových interakčních potenciálů

Semiempirické - nepolární molekuly

Funkční tvar je konstruován na základě teoretických argumentů, nastavitelné parametry jsou získávány z experimentů. Např.

HFD (Hartree-Fock-Dispersion) potenciály pro vzácné plyny

$$v_2(r) = Ae^{-\alpha r - \beta r^2} - F(r) \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right)$$

$$F(r) = \begin{cases} e^{-\left(\frac{D}{r}-1\right)^2} & r \leq D \\ 1 & r > D \end{cases}$$

Modely párových interakčních potenciálů

Teoretické potenciály

Formule stejné jako v případě semiempirických potenciálů, nastavitelné parametry se ale získávají pomocí metod kvantové chemie.

Nástin vývoje

Empirické potenciály	- začátek 20. století
Semiempirické potenciály	- 70. léta 20. století
Teoretické potenciály	- od cca 1990

Metody adjustace párových interakčních potenciálů

➤ pomocí experimentálních dat pro dvojčásticové systémy

- rotačně-vibrační spektra
- srážkové experimenty
- stavové chování zředěných plynů (2. viriální koeficient)
- přenosové vlastnosti zředěných plynů (viskozita, tepelná vodivost)

➤ pomocí metod kvantové chemie

- fitování dat získaných metodami kvantové chemie (metoda nejmenších čtverců)

Vícečásticové interakce

Mezimolekulové interakce nejsou přesně párové!

Interakce tří částic

$$W(1,2,3) = \underbrace{v_2^{(12)}(1,2) + v_2^{(13)}(1,3) + v_2^{(23)}(2,3)}_{\text{párová interakce}} + \underbrace{v_3^{(123)}(1,2,3)}_{\text{trojčásticová korekce}}$$

Interakce čtyř částic

$$W(1,2,3,4) = \sum_{I=1}^3 \sum_{J=I+1}^4 v_2^{(IJ)}(I,J) + \sum_{I=1}^2 \sum_{J=I+1}^3 \sum_{K=J+1}^4 v_3^{(IJK)}(I,J,K) + \underbrace{v_4^{(1234)}(1,2,3,4)}_{\text{čtyřčásticová korekce}}$$

Vícečásticové interakce

Interakce N částic

$$W(1, \dots, N) = \sum v_2^{(IJ)}(I, J) + \sum v_3^{(IJK)}(I, J, K) + \sum v_4^{(IJKL)}(I, J, K, L) + \sum v_5^{(IJKLM)}(I, J, K, L, M) + \dots$$

Obvykle se omezujeme jen na trojčásticové korekce a ostatní vícečásticové příspěvky zanedbáváme:

$$W(1, \dots, N) \approx \sum v_2^{(IJ)}(I, J) + \sum v_3^{(IJK)}(I, J, K)$$

Kdy je nutno vícečásticové interakce vzít v úvahu?

- plyny při vysokých tlacích
- kondenzované soustavy
 - kapaliny
 - pevné látky (krystaly)

Modely vícečásticových interakcí

Axilrodův - Tellerův potenciál

(oblast velkých a středních vzdáleností mezi částicemi)

$$v_3(r_1, r_2, r_3, \theta_1, \theta_2, \theta_3) = v \frac{1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3}{r_1^3 r_2^3 r_3^3}$$

Zobecněné Bornovy - Mayerovy potenciály

(oblast malých vzdáleností mezi částicemi)

$$v_3(r_1, r_2, r_3, \theta_1, \theta_2, \theta_3) = \sum_{K,L,M} C_{KLM} e^{-a_{KLM}(r_1+r_2+r_3)} \hat{P}[\cos^K \theta_1 \cos^L \theta_2 \cos^M \theta_3]$$

Doporučená literatura

I. NEZBEDA, J. KOLAFÁ, M. KOTRLA

Úvod do počítačových simulací, kap. 2.2.1

Karolinum, Praha 2003

A. HINCHLIFFE

Molecular Modelling for Beginners, kap. 3

J. Wiley, Chichester 2006

A. J. STONE

The Theory of Intermolecular Forces, kap. 1, 11, 9, (12)

Oxford University Press, New York 1999