

A molekulák közötti ható erők hatása

(1)

Az idealitástól való eltérés...

Ezért helyesebb definiálni kell a molekulák közötti ható erőt / internolekuláris potenciálját / kölcsönhatását.

Feladat: a Z konfigurációs integrál számítása

Emlévertető:

$$Q = \frac{q_{int}^N}{N!} \cdot Z, \text{ ahol}$$

Ideális gáz számolható

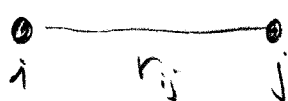
$$Q_{int} = (q_p \cdot q_r \cdot q_e \dots)^N \text{ és}$$

$$Z = \int \dots \int \exp\left(-\frac{E_p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{kT}\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

E_p : konfigurációs (potenciális) energia

A molekulák közötti ható kölcsönhatásból adódik:
A molekulák konfigurációjától függ.

1. Additivitás

Különálló molekulapár: 

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = E_{ij} - E_i - E_j$$

$\Phi_{ij}(r_{ij}) \rightarrow 0$ ha $r_{ij} \rightarrow 0$ saját energiás minenképpen.

Igaz-e hogy $E_p = \sum_{i < j} \Phi_{ij}$?

Általában nem, de jó közelítés.

Triplettelek

$i \bullet$ E_{ijk} összenergia
 k -t kiemelve: E_{ij} stb.

$j \bullet$ $\bullet k$
 $\Phi_{ij} + \Phi_{ik} + \Phi_{jk} \neq E_p$, mivel

pl. a k . molekula jelenléte megváltoztatja a Φ_{ij} kölcsönhatást

$$\Delta\phi_{ijk} = E_p - \sum_{i < j} \phi_{ij}$$

Általánosán:

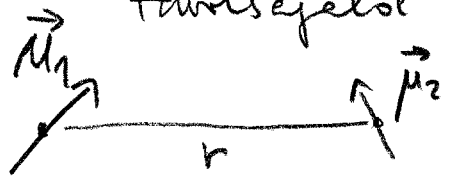
$$E_p = \sum_{i < j} \phi_{ij} + \sum_{i < j < k} \Delta\phi_{ijk} + \sum_{i < j < k < l} \Delta\phi_{ijkl} + \dots$$

Általában csak a párpotenciálokkal (ϕ_{ij}) dolgozunk, a többiek kölcsönhatásokat

- effektív párpotenciálok vagy
- korrekciót ségítéssel vesszük figyelembe.

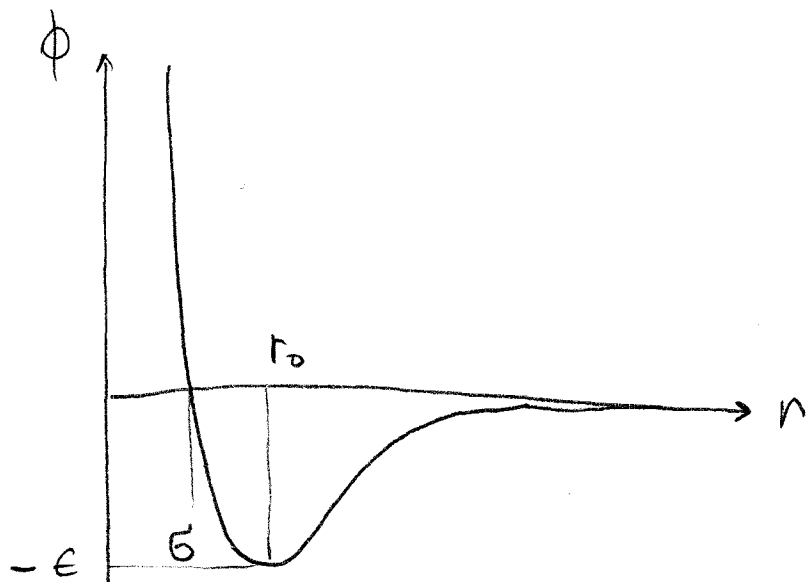
A nem-additivitás vagy súrúsájakor okoz problémát.

2. Feltétel: a kölcsönhatás a molekulák kölcsönös távolságától és irányítottságától függ



3. Feltétel: a párpotenciál leírható kiterjedt jelleget analitikus függvényekkel, amelyek két paraméterrel tartalmazzak

- az egyenlet alakját kvantummech. számításokból v. kísérletekből vesszük
- a paramétereket kísérletekhez illesztjük (VLE)



1. Rövid köztávolságú hatások ($r \leq \sigma$) potenciálok

Kémiai köztávolságú hatások

Pauli félszűrési elv

Felirólunk felkötés nem lefordulhat át

$$\phi = B \cdot e^{-br}$$

(HS)!!!

$$= K \cdot r^{-s}$$

(Lennard-Jones-ban : $s = 12$)

2. Rövid és közepes köztávolságú hatások ($\sigma < r \leq r_0$)

Lehet rönkös is.

Pl.: hidrogén kötés

"maradék kémiai" energiák

nagyszámú rendjűt kisebb a kémiai kötésben, a fizikai
erős nagyszámú rendjűbe esik

asszociatív molekulák

elektron donor-acceptor együttlés

3. Hosszú ható távolság ($r > r_0$)

(4)

a) Ingadozási v. diszperziós energiák

Apoláros molekulákban is jelen van.

Bár a pozitív és negatív töltések középpontja időátlagban egybeesik, pillanatnyi helyzetüknek időlepten dipólusmomentumuk alakulhat ki. Ez kölcsönhatásba lépnek egymással.

$$\phi_{ij}^{dis} = -\frac{C_{6ij}}{r^6} - \frac{C_{8ij}}{r^8} - \frac{C_{10ij}}{r^{10}}$$

Lennard-jones rönk tagja

Lennard-jones:

$$\phi_{ij}^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

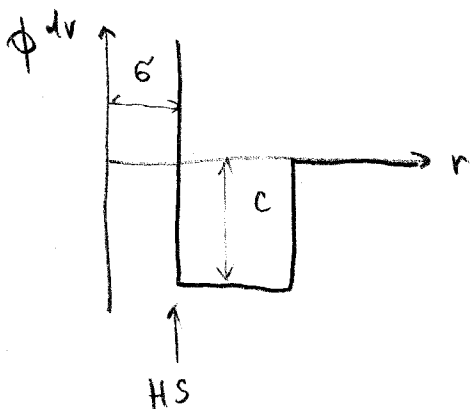
Egyéb potenciálok:

A Buckingham-jeli exp-6 modell: $\phi_{ij}^B = B e^{-br} - Ar^{-6}$

Mie-potenciál: $\phi_{ij}^M = Br^{-n} - Ar^{-m}$

LJ egy speciális eset (12-6)

Derivált potenciálok:



Elegyes - keresési szabályok:

pl.: Lennard-jones:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_\alpha + \sigma_\beta}{2}$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_\alpha \cdot \epsilon_\beta}$$

} Lorentz

- Berthelot

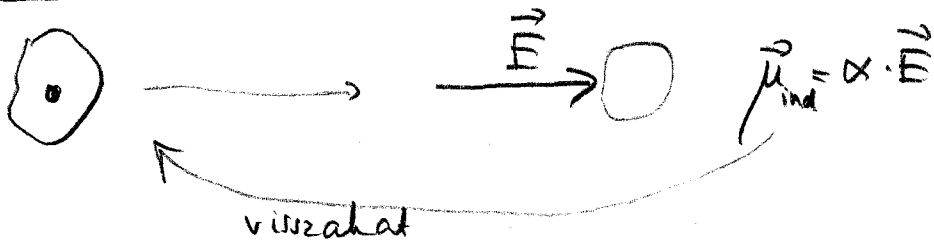
vagy:

$$(\epsilon \sigma^{12})_{\alpha\beta} = \sqrt{(\epsilon \sigma^{12})_\alpha \cdot (\epsilon \sigma^6)_\beta}$$

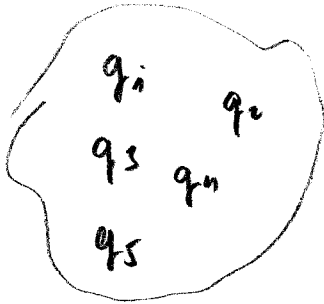
$$(\epsilon \sigma^6)_{\alpha\beta} = \sqrt{(\epsilon \sigma^6)_\alpha \cdot (\epsilon \sigma^6)_\beta}$$

b) Polarizációs v. indukciós energiák

(5)



c) Központi elektrosztatikus energiák



Parciális töltések összege

$$P_{mg}(\vec{r}) = \sum_i q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad \text{pozitív}$$

$$P_{elektr}(\vec{r}) \quad \text{felgyűmös} \quad \text{negatív}$$

↑
modellizált ponttöltésekkel is

$$P_{mol}(\vec{r}) = P_{mg}(\vec{r}) + P_{elektr}(\vec{r})$$

Kérdés, hogyan néz ki a molekula elektronos
tere a molekula körül?

Elterjedt modell: parciális ponttöltések összege -

Pl.: SPC/E, TIP4P vízmodell

Alternatíva: használják olyan párpotenciált, ami csak a molekulát közelítőleg közelíti meg.

Megoldás: multi-polus sorfejtés

Multipólus sorfejtés

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{y})}{|\vec{r}-\vec{y}|} d^3y$$

Tíh: $\rho(\vec{r})$ lokálisan V körülbírtta korlátolt és

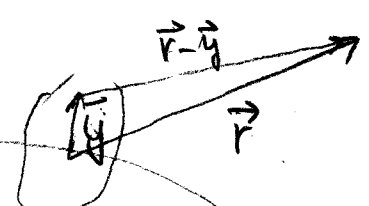
előallítjuk $\Phi(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\vec{r})$ formában, ahol

$$\Phi_n(\vec{r}) \sim \frac{1}{r^{n+1}} \quad r = |\vec{r}|$$

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{y}|} = \frac{1}{|\vec{r}|} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial y_i} \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{y}|} \right]_{\vec{y}=0} \cdot y_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{y}|} \right]_{\vec{y}=0} \cdot y_i \cdot y_j + \dots$$

Taylor

$$\frac{\partial}{\partial y_i} \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{y}|} \right]_{\vec{y}=0} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \frac{1}{|\vec{r}|}$$

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{y}|} = \frac{1}{r} - \nabla \frac{1}{r} \cdot \vec{y} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{y}|} \right]_{\vec{y}=0} \cdot y_i \cdot y_j + \dots$$


Magasabb rendű tagok elhagyhatók, ha $|\vec{r}-\vec{y}| \gg |\vec{y}|$,
azaz nem vagyunk a molekulától.

$\Phi(\vec{r})$ -be beírva kapjuk:

① $\frac{1}{r}$ -es tag

$$\Phi_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{y})}{r} d^3y = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \underbrace{\int \rho(\vec{y}) d^3y}_q = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r}$$

monopólus potenciál, rendszer^q molekuláinak elhárít

$$\boxed{-\nabla \frac{1}{r} = \frac{\vec{r}}{r^3}}$$

!!! volt mar

(21)

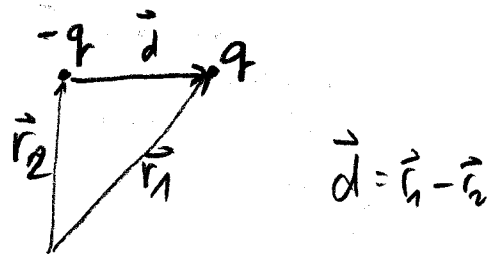
$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\vec{r}}{r^3} \cdot \vec{y} \rho(\vec{y}) d^3y = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3} \cdot \underbrace{\int \rho(\vec{y}) \vec{y} d^3y}_{\vec{p}} = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p} \cdot \vec{n}}{r^2} \quad \left(\vec{n} = \frac{\vec{r}}{r} \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{p} = \int \rho(\vec{y}) \cdot \vec{y} d^3y} \quad \text{dipólusmomentum}$$

$\vec{P}(\vec{y}) = \rho(\vec{y}) \vec{y}$ dipólusmomentum -sűrűség
elektronos polarizációk helyett

Speciális eset:

$$\rho(\vec{y}) = q \delta(\vec{y} - \vec{r}_1) - q \delta(\vec{y} - \vec{r}_2)$$



$$\begin{aligned} \vec{p} &= \int q \delta(\vec{y} - \vec{r}_1) \vec{y} d^3y - \\ &- \int q \delta(\vec{y} - \vec{r}_2) \vec{y} d^3y = q\vec{r}_1 - q\vec{r}_2 = q(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \underline{\underline{q \cdot \vec{d}}} \end{aligned}$$

Törnövény:

$$\vec{E} = -\nabla\Phi_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r^3} \nabla(\vec{p} \cdot \vec{r}) - (\vec{p} \cdot \vec{r}) \nabla \frac{1}{r^3} \right] =$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{p}}{r^3} \right) =$$

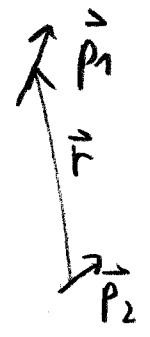
$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{n}) \vec{r} - \vec{p}}{r^3}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (x^2 \dots)^{-3/2} = -\frac{3}{2} (x^2 \dots)^{-5/2} \cdot 2x$$

$$\nabla \frac{1}{r^3} = -3 \frac{\vec{r}}{r^5}$$

Két dipólus közti kölcsönhatás:

$$W = -\vec{p}_1 \cdot \vec{E}_2 = -\vec{p}_1 \cdot \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\vec{n} \cdot \vec{p}_2) \vec{n} - \vec{p}_2}{r^3} \right] =$$
$$= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\vec{n} \cdot \vec{p}_1)(\vec{n} \cdot \vec{p}_2) - (\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2)}{r^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{D(12)}{r^3}$$



$$D(12) = 3(\vec{n} \cdot \vec{p}_1)(\vec{n} \cdot \vec{p}_2) - \Delta(12)$$

súlyfüggő ról

$$\Delta(12) = \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$$

$$\textcircled{3} \quad \phi_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{r} \right] \left(\int_V \rho(\vec{y}) y_i y_j d^3y \right)$$

Q_{ij}
kvadrupólus moment tenzor