

# A molekulák közötti kölcsönhatást leíró módszerek

(1)

Első lépés : modell alkotás a vizsgálni kívánt rendszerről.

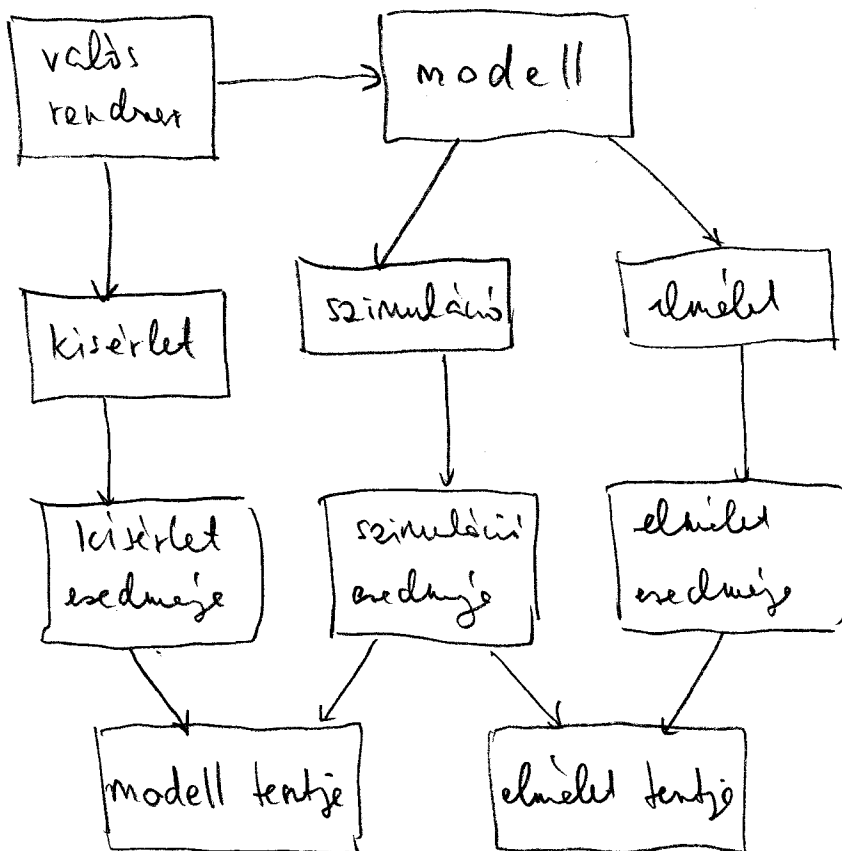
Alapvetően az előző fejeletben leírt intermolekuláris potenciálok / erők használják.

- A molekulák között lehetnek a rendszeren kívüli
- makroszkopikus testek leíró fázis (elektrod)
  - külső tényezők (külső elektronos tér)

Második lépés : a modell vizsgálata valójában módszer

Alapvetően kétféle módszer létezik:

- elmélet (körelátás tartalmán)
- szimuláció (elérleg egyszerű eredményt ad statisztikai hibával)



## Elméleti megközelítés

(2)

Az elméletet talános véne felhívni, hogy a potenciál parazit additív és parazitrel átlós függvények.

$$E_p = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \phi_{ij} = \sum_{i < j} \phi_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi_{ij}$$

## Konfigurációs és különbözőségi mennyiségek

Konfigurációs :  $Q = Q_k \cdot Q_{int} \cdot Z$

$$\ln Q = \ln Q_k + \ln Q_{int} + \ln Z$$

$$X = X_k + X_{int} + X_c \leftarrow \text{internál. part. tól függ}$$

$X_c$  lehet nemreális ideális gázra, mivel  $Z^{id} = V^N$

pl.:  $\underline{p^{cid}} = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right) = kT \frac{\partial \ln V^N}{\partial V} = kTN \cdot \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{NkT}{V} = \underline{p^{id}}$

de:  $U^{cid} = 0$

Különbözeti mennyiségek :  $X^r = X - X^{id}$   
 $X^{ex}$  (excess)

$$p^r = p^c - p^{cid}$$

$$U^r = U^c$$

$$\mu^r = \mu^{ex} = \mu - \mu^{id} = \mu^c - \mu^{cid}$$

$$\mu^{id} = \mu^0 + kT \ln c$$

$$\mu^{cid} = kT \ln c$$

## Konfigurációs eloszlásfüggvények

(3)

$$\mathcal{P}_{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{e^{-U_p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) / kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-U_p / kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} =$$
$$= \frac{e^{-U_p / kT}}{Z} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

annak része, hogy 1. részecske  $\vec{r}_1$  körüli  $d\vec{r}_1$  térrészben, 2. részecske  $\vec{r}_2$  körüli  $d\vec{r}_2$  térrészben stb. van.

1-re normált:  $\int \dots \int \mathcal{P}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = 1$  konfigurációs valószínűség

A részecske megkülönböztethetőség:

$$f_{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = N! \mathcal{P}_{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

annak hogy  $\vec{r}_1$  körüli  $d\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  körüli  $d\vec{r}_2$  stb. térrészben található egy molekula

$N!$ -re normált:  $\int \dots \int f_{(N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = N!$   $N$ -edrendű konfigurációs eloszlásfüggvény

## Sokrészecske

$$\langle U \rangle = \frac{\int \dots \int U f_{(N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int f_{(N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}$$

Miért jó ez utóbbi? Ered csak más jelölést vezetünk be!

Kiderül, ha látjuk: vannak alacsonyrendű

konfigurációs eloszlásfüggvények is

# Alacsonyrendű konfigurációs eloszlásfüggvény

$$P_{(h)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_h) = \int \dots \int P_{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_{h+1} \dots d\vec{r}_N$$

$h+1 - N$  koordináta szerint kiintegráljuk

$P_{(h)} \cdot d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_h$  ekvivalensnek vesszük, hogy az 1. mol.  $\vec{r}_1$  körüli  $d\vec{r}_1, \dots$ ,  $h$ . mol.  $\vec{r}_h$  körüli  $d\vec{r}_h$  térrészre van függetlenül állít, hogy hol van a többi  $(h+1 - N)$  molekula.

$$f_{(h)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_h) = \frac{N!}{(N-h)!} P_{(h)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_h)$$

A lényeg: ha a potenciál párosként additív, azaz az  $f_{(1)}$  és  $f_{(2)}$  eloszlásfüggvények van működjének.

$$f_{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int e^{-U_p/kT} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad \text{párkorrelációs } f_{(2)}$$

$$f_{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{N}{2} \int \dots \int e^{-U_p/kT} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad \text{egyszerű eloszlásfüggvény}$$

↑  
inhomogén rendszerben leírja csak úgy, hogy egy részecske  $\vec{r}_1$  helyen található

megjelölés normálva a sűrűségprofillal egyértelmű

homogén, isotrop közegben:  $f_{(1)} = \text{const.}$

működés egyenlő mindenütt

$$\int_0^V f_{(1)} d\vec{r}_1 = f_{(1)} \int d\vec{r}_1 = f_{(1)} V = N$$

$$\boxed{f_{(1)} = \frac{N}{V} = \rho}$$

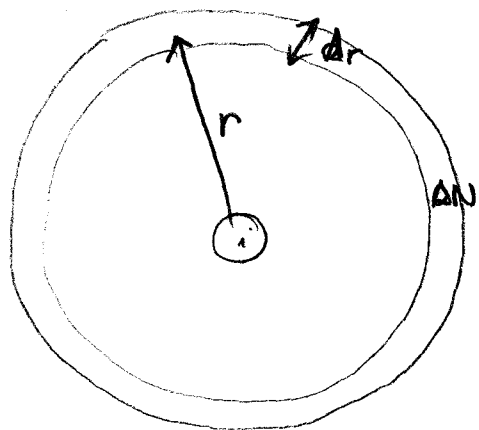
# Radialis elváltás függvény

5

Ih. a potenciál csak a részecskék távolságától függ:

$$\phi = \phi(r)$$

Válasszunk ki egy körponti molekulát! (1)



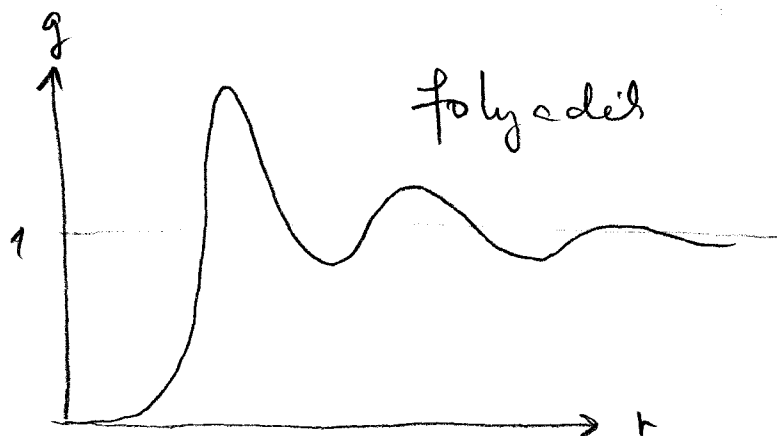
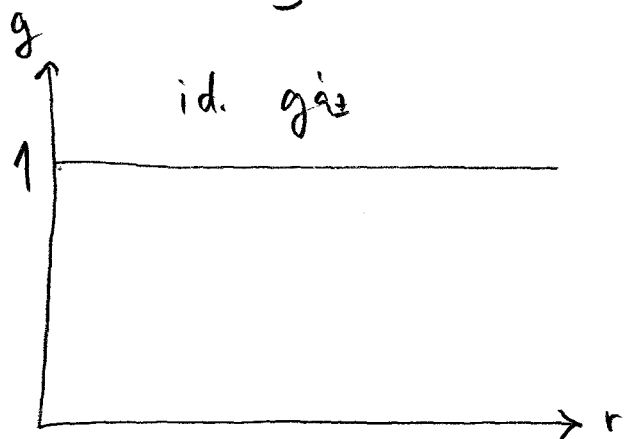
Mennyi meg r távolságban Δr  
gömbhéjban a részecskék  
számát: ΔN

$$\rho(r) = \frac{\Delta N}{\Delta V}$$

Vegyük az időátlopot:  $\langle \rho(r) \rangle$

Normalizálás:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}$$



A folyadék  
részecskéire  
jellemző:

Röntgen diffrakcióval

mérhető!

A radiális eloszlásfüggvény és az  $f(r_1)$ ,  $f(r_2)$  korreláció

(6)

függvények kapcsolata

Annak esélye, hogy 2. helyen mitörben 1. helyen foglalt =  
= annak feltételes esélye, hogy 2. helyen, ha 1. helyen

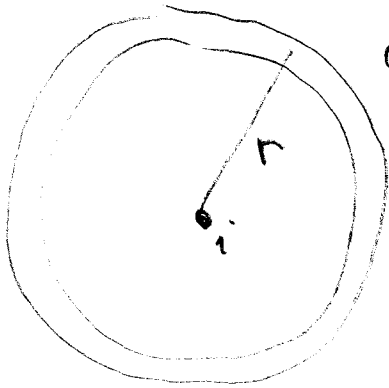
annak esélye, hogy 1-2. helyen :  $f(r_2) / \int f(r_2) d\vec{r}_2 = \frac{f(r_2)}{N(N-1)}$

annak esélye, hogy 1. helyen :  $f(r_1) / \int f(r_1) d\vec{r}_1 = \frac{f(r_1)}{N}$

Feltételes esély :  $\frac{f(r_2)}{f(r_1)(N-1)}$

$g(r)$  definíciója alapján ugyanaz :  $\frac{d\vec{r}_2$ -be eső mol. száma =  
 $N-1$   
 $= \frac{\rho g(r) d\vec{r}_2}{N-1}$

$$g(r) = \frac{f(r_2)}{\rho^2} = \frac{f(r_2)}{\rho^2}$$

1. Konfigurációs belső energia

$$dN_r = \underbrace{\rho}_{g(r)} \underbrace{4\pi r^2 dr}_{dV}$$

Központi molekule energiája a  
héjban lévő molekulákkal:

$$dU_i^c = \phi(r) dN_r = \phi(r) \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

$$U_i^c = \int_0^{\infty} \phi(r) \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

Tuljós energia:  $\sum_i$ -re is ontani 2-vel (párokat  
kétzer számoltuk):

$$U^c = 2\pi N \rho \int_0^{\infty} \phi(r) g(r) r^2 dr$$

2. Állapotegyenlet (nyomás):

$$pV = (pV)^{id} + (pV)^n = NkT + (pV)^n$$

Gömbhéjban lévő molekulák által az  $i$ -re ható erő:

$$-\frac{d\phi}{dr} \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

Nyomás: ontva  $4\pi r^2$  felülettel:

$(pV)^n$  járuléka: hasonló  $\frac{4\pi r^3}{3}$  felülettel

$$(pV)^n = -\frac{12\pi}{3} N \rho \int_0^{\infty} \frac{d\phi}{dr} g(r) r^3 dr$$

$$p^n = -\frac{2\pi \rho^2}{3} \int_0^{\infty} \frac{d\phi}{dr} g(r) r^3 dr$$