



Лекция № 9_ОФРГЖ

Силы и потенциалы межмолекулярного взаимодействия

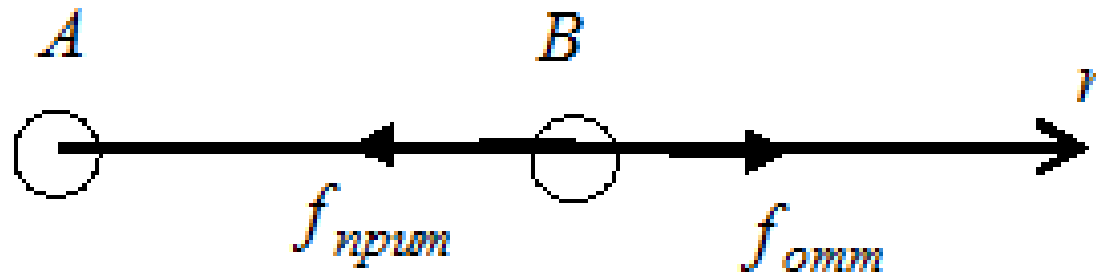
Составляющие межмолекулярных сил

- ▶ Неравномерность поверхностной плотности электронов в оболочке;
- ▶ несферичность молекул, которые можно представить в виде диполей или мультиполей;
- ▶ возникновение индуцированных зарядов;
- ▶ обмен электронами при ударе;
- ▶ дисперсионное взаимодействие, присущее как полярным, так и неполярным молекулам.

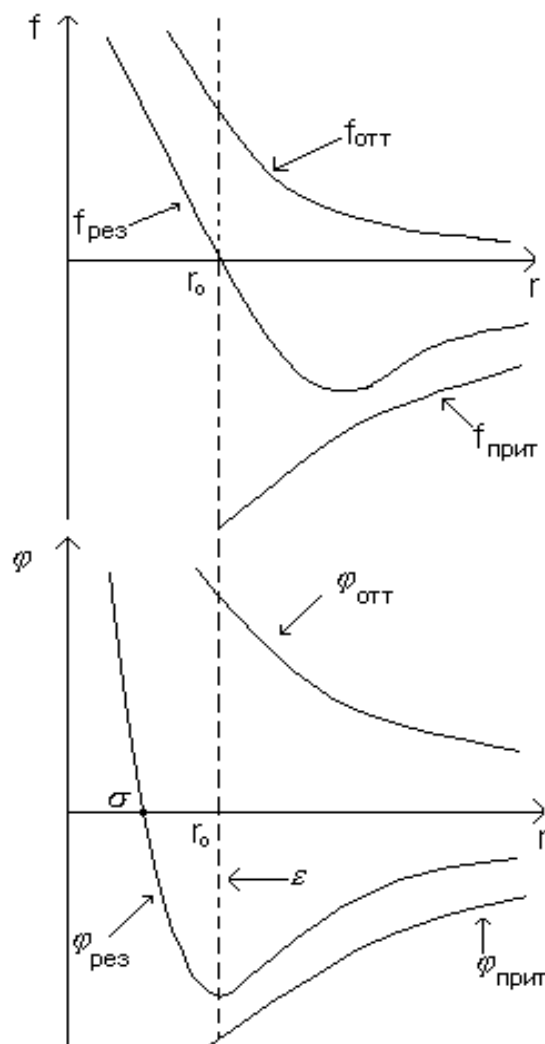
Составляющие межмолекулярных сил

$$\vec{f} = -\text{grad } \varphi.$$

$$f = -\frac{d\varphi}{dr} \quad \varphi = -\int_{\infty}^r \vec{f} \cdot d\vec{r} = \int_r^{\infty} \vec{f} \cdot d\vec{r}$$



Составляющие межмолекулярных сил



$$r < r_0 \quad f = f_{отт}$$

$$r > r_0 \quad f = f_{прит}$$

$$r \rightarrow \infty \quad f \rightarrow 0.$$

$$r = r_0, f_{рез} = 0$$

$$r = \sigma \quad \varphi(r) = 0$$

$$r = r_0 \quad \varphi(r) = -\varepsilon$$

$$r \rightarrow \infty \quad \varphi(r) \rightarrow 0$$

Составляющие межмолекулярных сил

$$f_{отт} \sim \frac{1}{r^{\nu+1}} \quad f_{прит} \sim \frac{1}{r^{\mu+1}} \quad \nu \succ \mu$$

$$\Phi_{отт} \sim \frac{1}{r^{\nu}} \quad \Phi_{прит} \sim \frac{1}{r^{\mu}}$$

$$f_{отт} \sim \frac{1}{r^5}$$

$$\alpha_T \sim \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{\nu - 5}{\nu - 1} = \frac{\Delta m}{2m} \cdot \frac{\nu - 5}{\nu - 1}$$

Составляющие межмолекулярных сил

- ▶ короткодействующие (отталкивания),
- ▶ далекодействующие (притяжения),
- ▶ средние (действующие на средних расстояниях).

$$\varphi_{\text{вал}} = be^{-\frac{a}{a_0}r}$$

$a_0 = 0,5292 \cdot 10^{-8}$ см – радиус первой боровской орбиты

$$a = \sqrt{\frac{2a_0}{e^2} \left(\sqrt{E_I(1)} + \sqrt{E_I(2)} \right)}$$

Составляющие межмолекулярных сил

- ▶ Электростатическая $\varphi_{эл}$
- ▶ Индуцированная $\varphi_{инд}$
- ▶ Дисперсионная $\varphi_{дисп}$
- ▶ Резонансная $\varphi_{рез}$

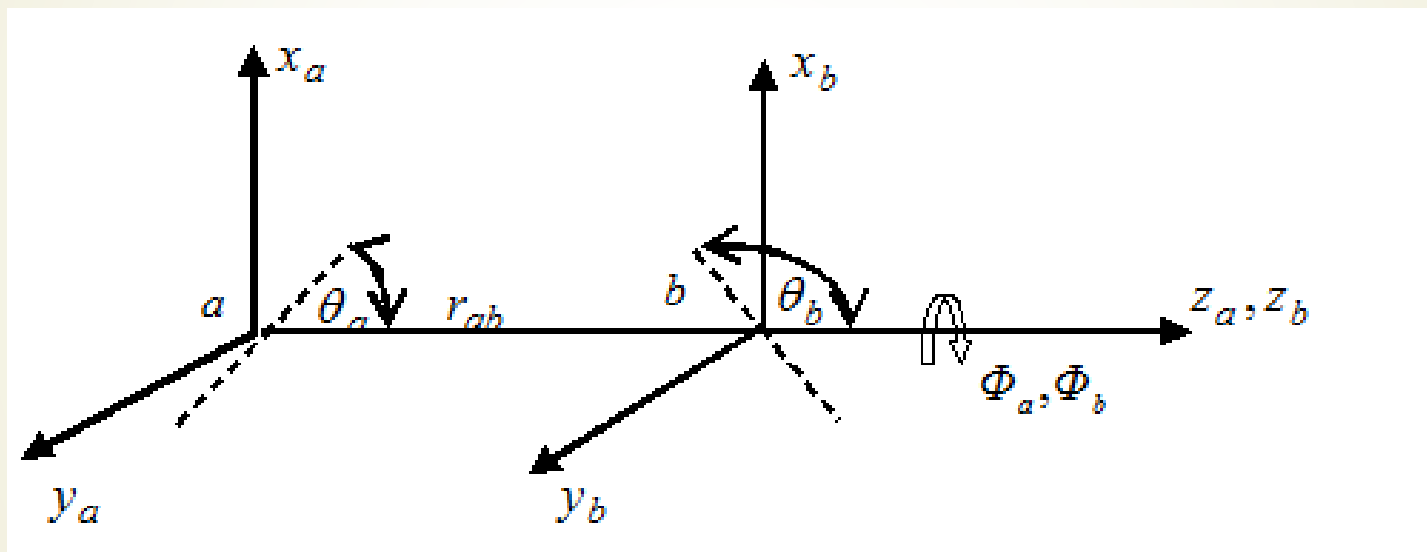
$$\varphi = \varphi_{эл} + \varphi_{инд} + \varphi_{дисп} + \varphi_{рез}$$

$$\varphi_{кул-кул} \sim \frac{1}{r} \quad \varphi_{кул-дип} \sim \frac{1}{r^4} \quad \varphi_{дип-дип} \sim \frac{1}{r^6} \quad \varphi_{дип-квадр} \sim \frac{1}{r^8}$$

$$\varphi_{квадр-квадр} \sim \frac{1}{r^{10}}$$

Составляющие межмолекулярных сил

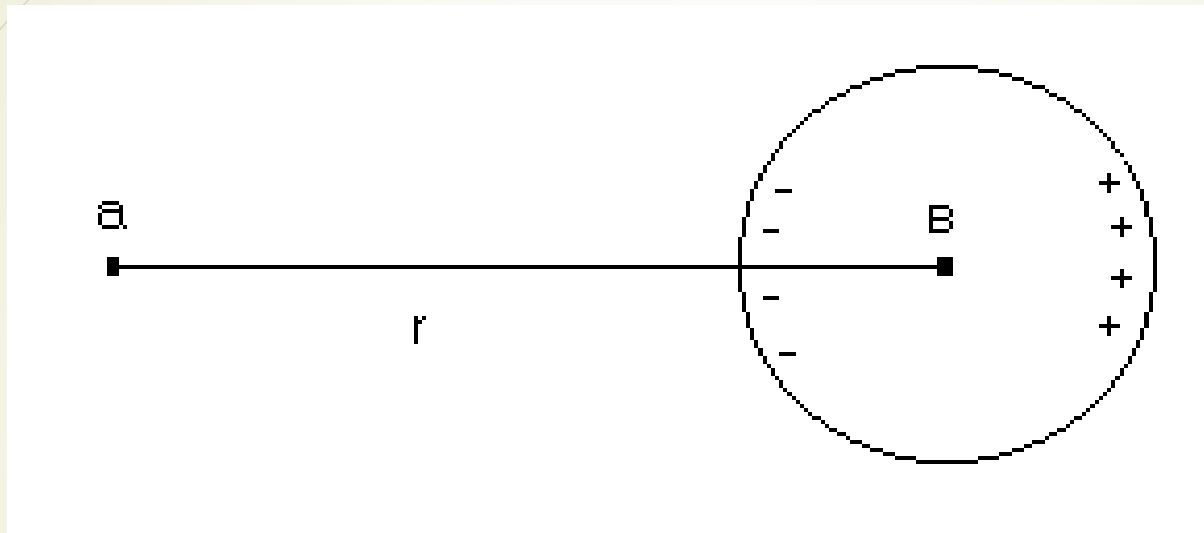
$$\frac{\varphi_{\max} - \varphi_{\min}}{kT} \ll 1$$



$$\langle \varphi_{ab} \rangle = \frac{\iint \varphi_{ab} \exp(-\varphi_{ab} / kT) d\omega_a d\omega_b}{\iint \exp(-\varphi_{ab} / kT) d\omega_a d\omega_b}$$

$$d\omega = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi$$

Составляющие межмолекулярных сил



$$\varphi_{\text{инд}} \sim \frac{1}{r^4}$$

$$\varphi_{\text{инд}} \sim \frac{1}{r^6}$$

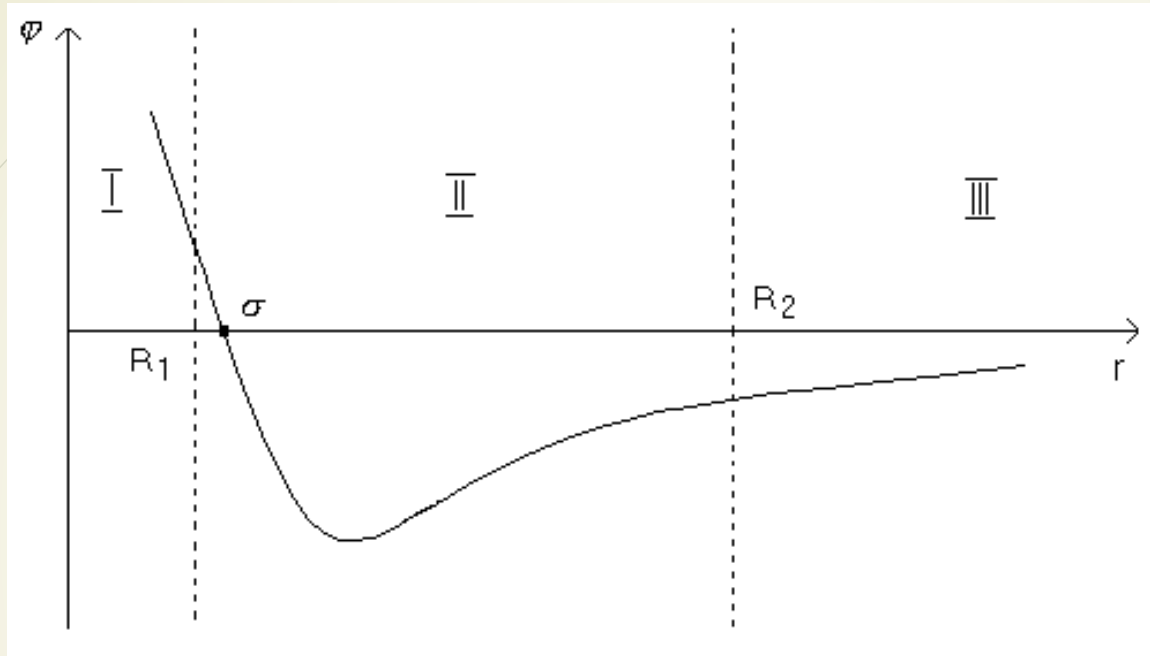
Составляющие межмолекулярных сил

$$\varphi_{\text{дис}}^{\text{кул-дип}} = -\frac{3}{2} \frac{E_I(a)E_I(b)}{E_I(a) + E_I(b)} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r^6}$$

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}$$

Резонансная составляющая $\varphi_{\text{рез}}$ – резонансные силы действуют между двумя одинаковыми молекулами, когда квантовые числа двух молекул таковы, что оптические правила отбора разрешают свободный обмен фотонами между молекулами.

Составляющие межмолекулярных сил



- I. $R_1 \sim 4a_0$, $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см – радиус первой борновской орбиты.
Кулоновские, обменные силы - происходит взаимное проникновение электрических оболочек, обмен зарядами.
- II. $R_2 \sim 15 a_0$
Электростатические, обменные, поляризационные силы.
- III. $r > R_2$.
Электростатические мультиполь – мультипольные, поляризационные, дисперсионные, индуцированные силы.

Простейшие потенциалы межмолекулярного взаимодействия

- ▶ Степень требуемого приближения к действительности;
- ▶ Вычислительные трудности, связанные с использованием той или иной функции.

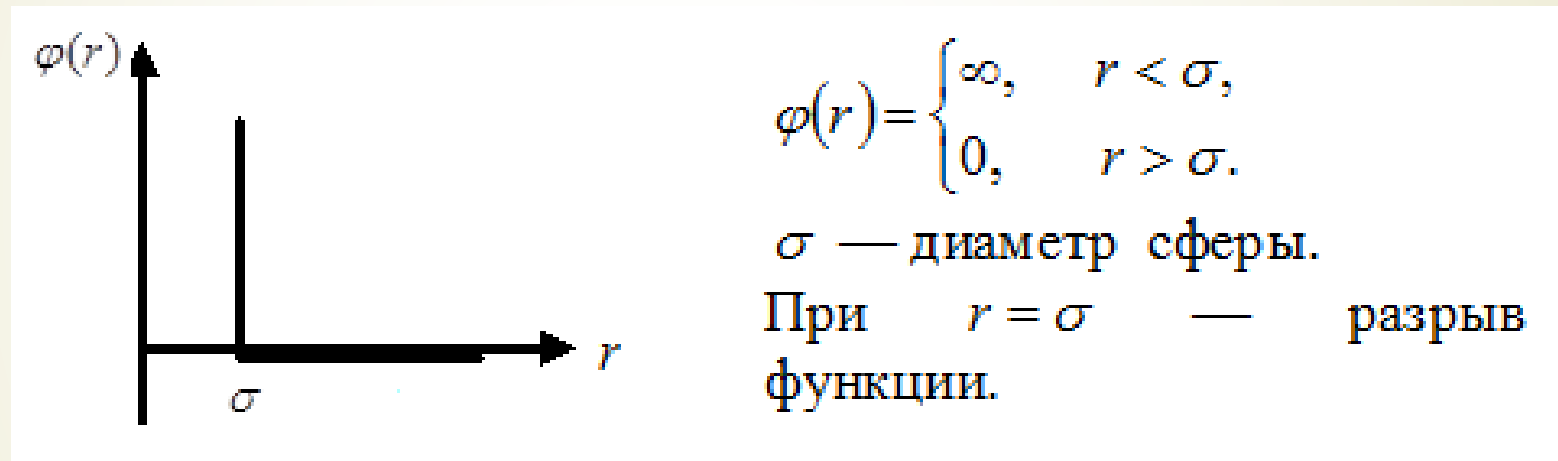


Простейшие потенциалы межмолекулярного взаимодействия

- ▶ второй вириальный коэффициент в другом интервале температур;
- ▶ третий вириальный коэффициент;
- ▶ коэффициент Джоуля-Томсона;
- ▶ коэффициенты переноса разреженных газов (диффузии, вязкости, теплопроводности);
- ▶ свойства кристаллов, например, параметры кристаллической решетки, теплота возгонки, механические характеристики;
- ▶ сечения рассеяния, полученные из экспериментов по молекулярным пучкам.

Сферически симметричные потенциалы

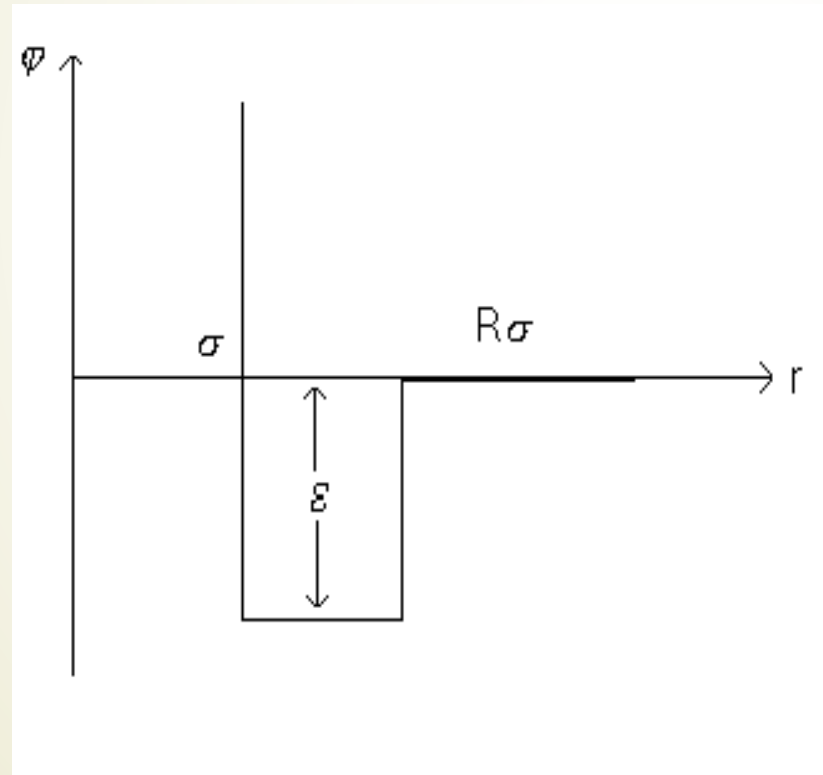
- Абсолютно твердая, абсолютно гладкая, абсолютно упругая сфера



Абсолютно гладкая — не возникает вращения при нецентральной ударе, то есть нет перехода энергии с одних степеней свободы на другие; абсолютно упругая - при ударе нет диссипации энергии; абсолютно твердая - нет деформации молекулы.

Сферически симметричные потенциалы

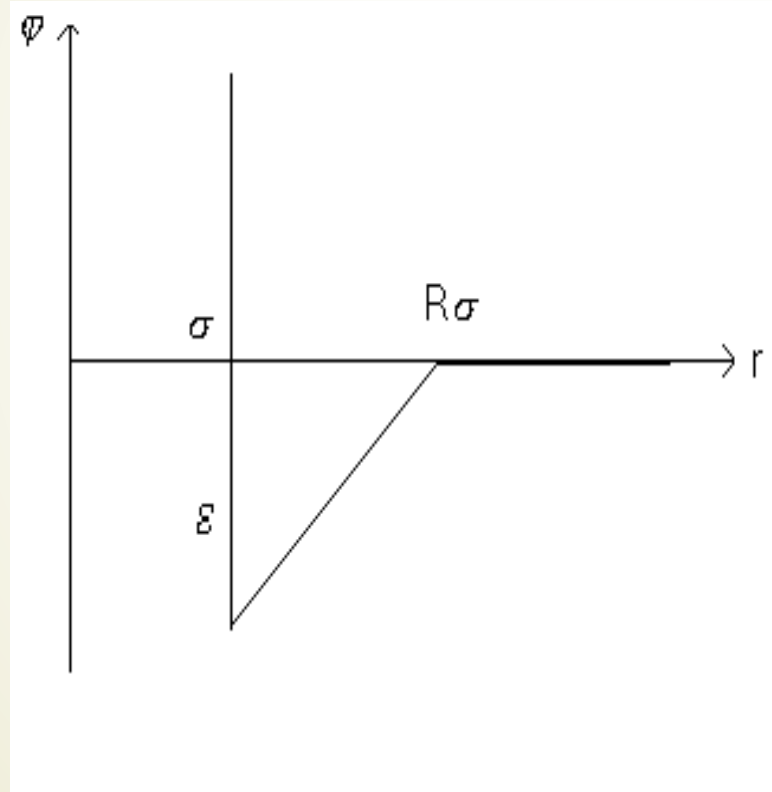
- ▶ Прямоугольная потенциальная яма (потенциальный ящик)



$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -\varepsilon, & \sigma < r < R\sigma, \\ 0, & r > R\sigma. \end{cases}$$

Сферически симметричные потенциалы

- ▶ Треугольная потенциальная яма



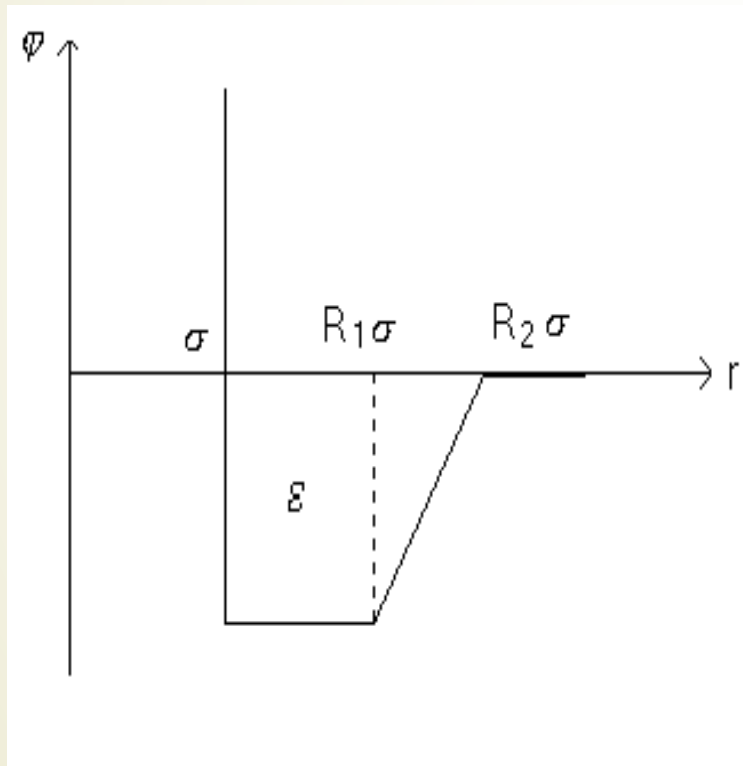
$$\varphi(r) = \infty \quad r < \sigma$$

$$\varphi(r) = -\frac{\varepsilon}{R-1} \left(R - \frac{r}{\sigma} \right) \quad \sigma < r < R\sigma$$

$$\varphi(r) = 0 \quad r > R\sigma$$

Сферически симметричные потенциалы

▶ Трапецевидная потенциальная яма



$$\varphi(r) = \infty \quad r < \sigma$$

$$\varphi(r) = -\varepsilon \quad \sigma < r < R_1\sigma$$

$$\varphi(r) = -\frac{\varepsilon}{R_2 - R_1} \left(R_2 - \frac{r}{\sigma} \right) \quad R_1\sigma < r < R_2\sigma$$

$$\varphi(r) = 0 \quad r > R_2\sigma$$