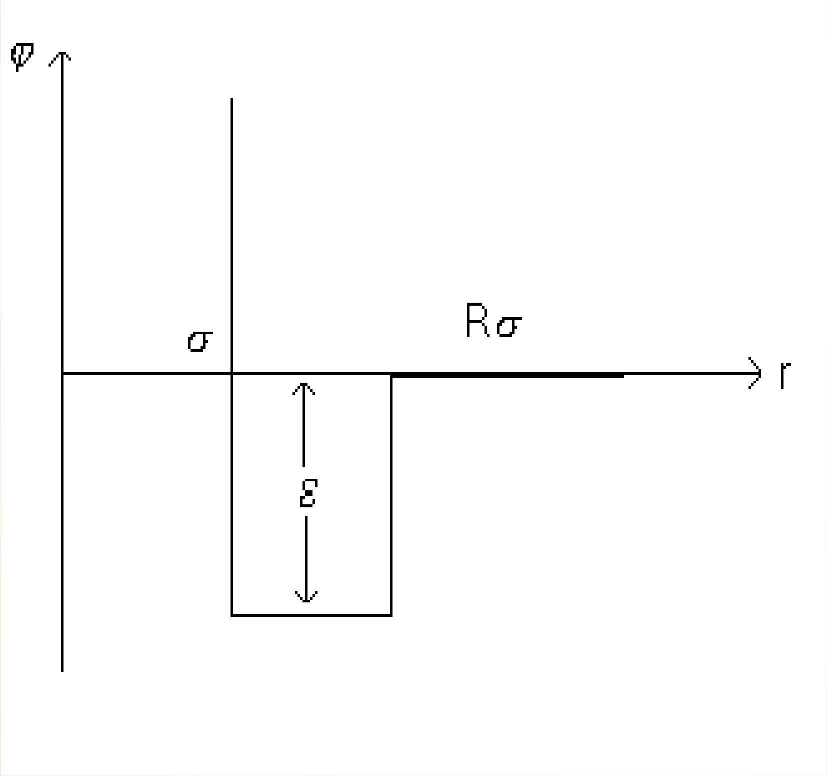
Лекция № 10_ОФРГЖ

Потенциалы межмолекулярного взаимодействия

Сферически симметричные потенциалы

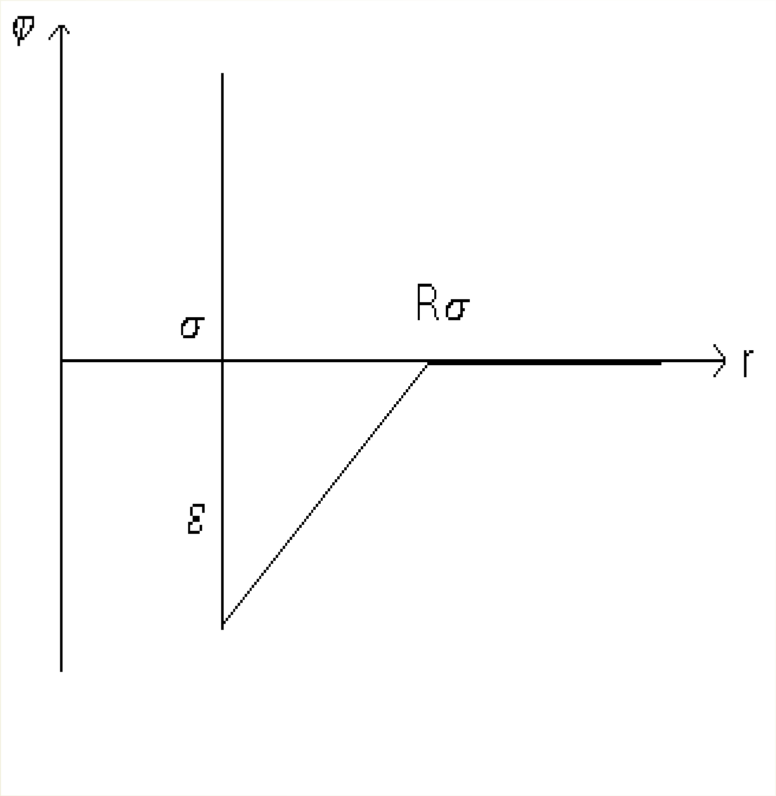
- Прямоугольная потенциальная яма (потенциальный ящик)



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

Сферически симметричные потенциалы

- Треугольная потенциальная яма



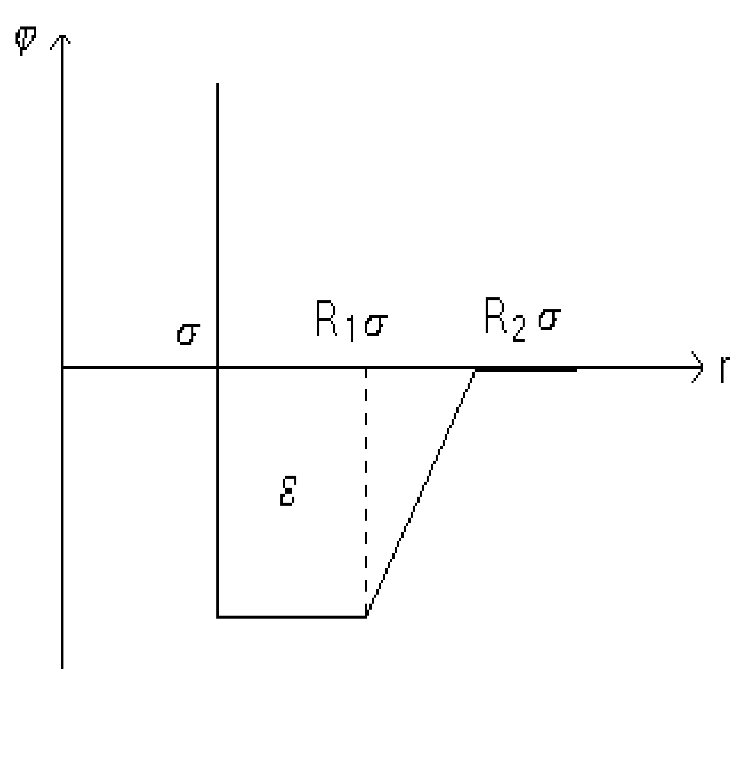
$$\varphi(r) = \infty \qquad r < \sigma$$

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

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

Сферически симметричные потенциалы

- Трапецевидная потенциальная яма



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

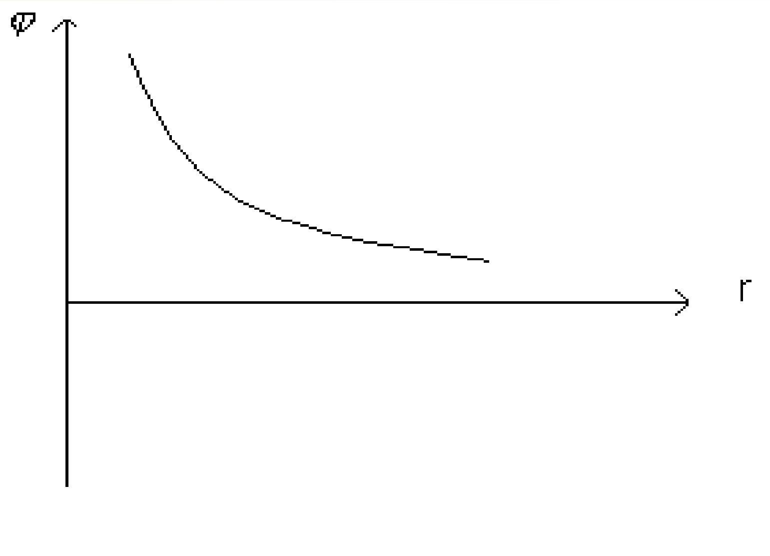
$$\varphi(r) = -\varepsilon \qquad \sigma < r < R_1\sigma$$

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

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

Сферически симметричные потенциалы

- Точечный центр отталкивания

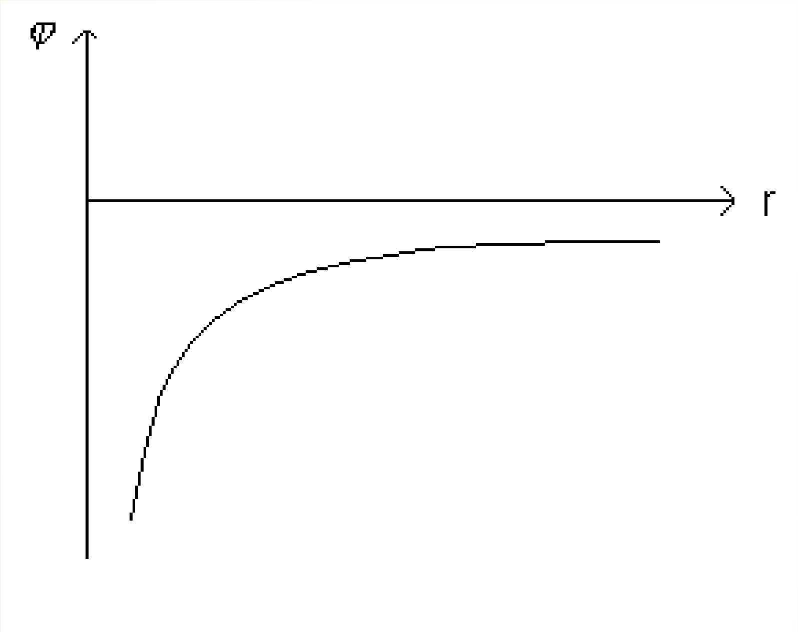


$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{\nu}}$$

$$\varphi(r) \to \infty \qquad r \to 0$$

Сферически симметричные потенциалы

- Точечный центр притяжения

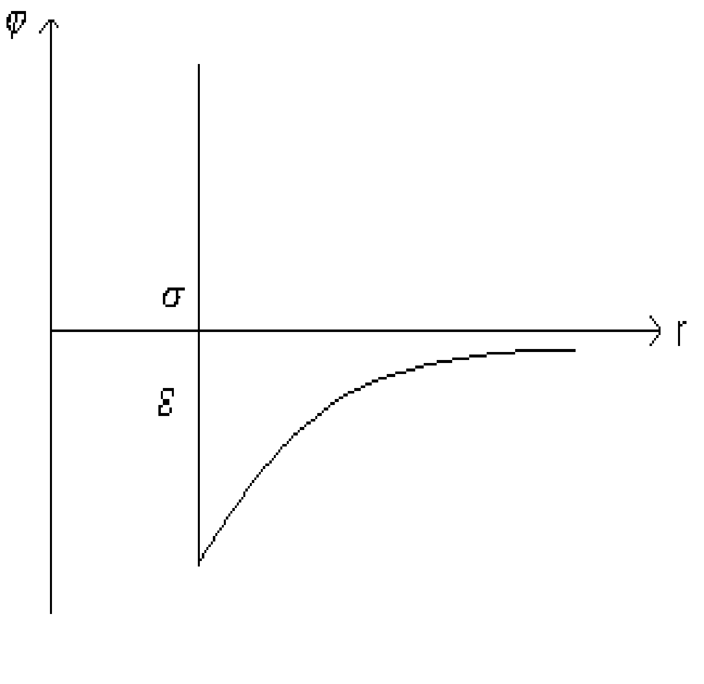


$$\varphi(r) = -\frac{B}{r^{\mu}}$$

$$\varphi(r) \to -\infty \qquad r \to 0$$

Сферически симметричные потенциалы

- Потенциал Сюзерленда



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

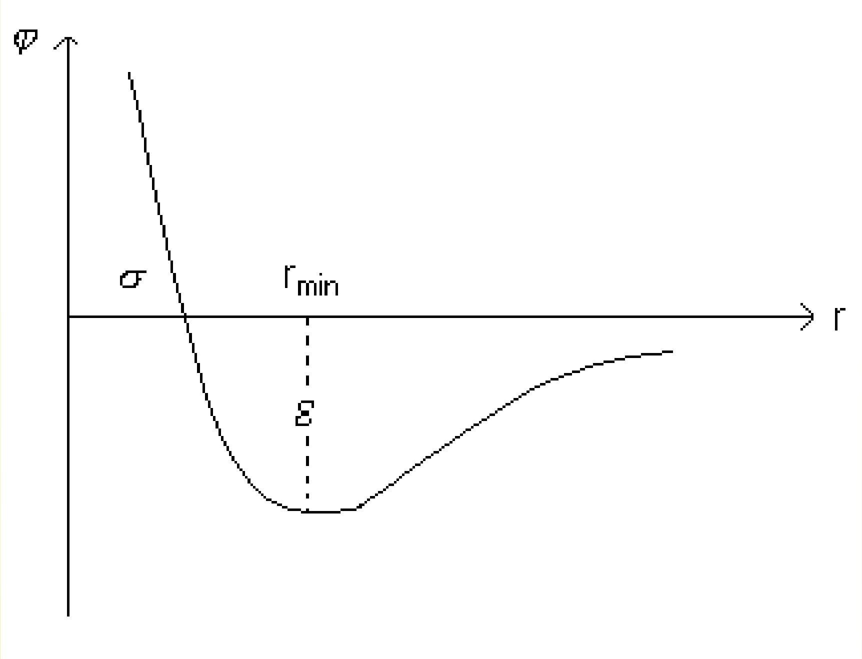
$$\varphi(r) = \infty, -\varepsilon \qquad r = \sigma$$

$$\varphi(r) = -\frac{B}{r^{\mu}} \qquad r > \sigma$$

Сферически симметричные потенциалы

- Потенциал Леннарда-Джонса

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{\nu}} - \frac{B}{r^{\mu}} \qquad \varphi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$



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

$$r = r_{\min} \qquad \varphi(r) = -\varepsilon$$

$$r \to 0 \qquad \varphi(r) \to \infty$$

Сферически симметричные потенциалы

- Потенциал Леннарда-Джонса

$$\frac{d\varphi}{dr} = 0 \qquad r = r_{\min}$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \sigma^{12}\left(-12\frac{1}{r^{13}}\right) + \sigma^{6}\frac{6}{r^{7}} = 0 \qquad r = r_{\min}$$

$$\frac{2\sigma^{6}}{r^{12}} = \frac{1}{r^{7}} \qquad r^{6} = 2\sigma^{6} \qquad r_{\min} = \sigma\sqrt[6]{2}$$

Модификации потенциала Леннарда–Джонса

- Потенциал Мэйсона – Шампа (12, 6, 4)

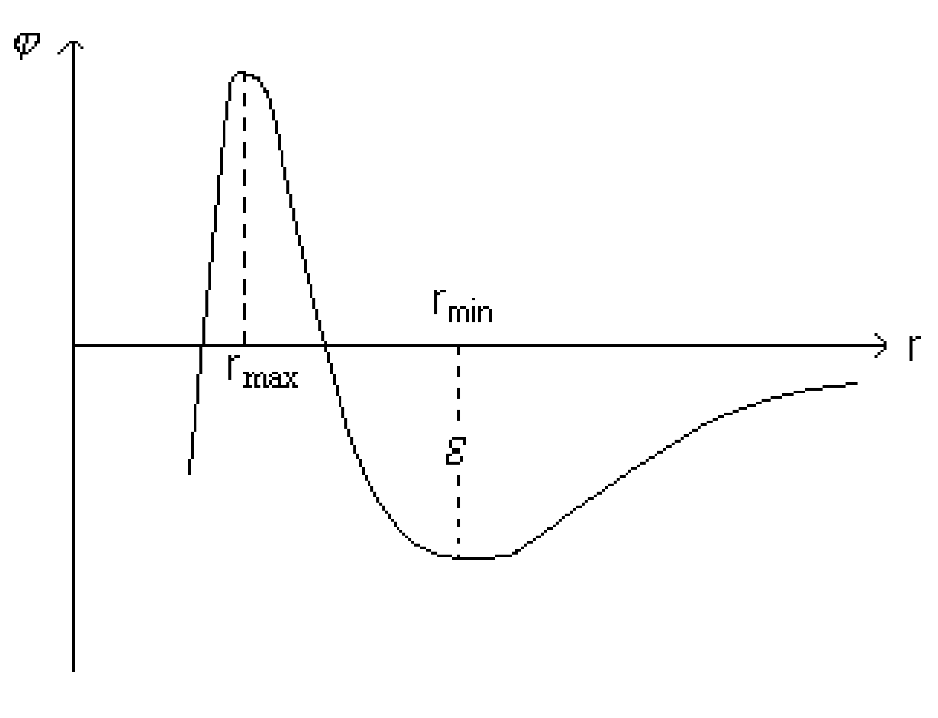
$$\varphi(r) = 2\varepsilon\left[(1+\gamma)\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 2\gamma\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} - 3(1-\gamma)\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{4}\right]$$

Модификации потенциала Леннарда–Джонса

- Потенциал Букингема

$$\varphi(r) = be^{-ar} - \frac{c}{r^6} - \frac{d}{r^8}$$

$$r \to 0 \quad \varphi(r) \to -\infty$$



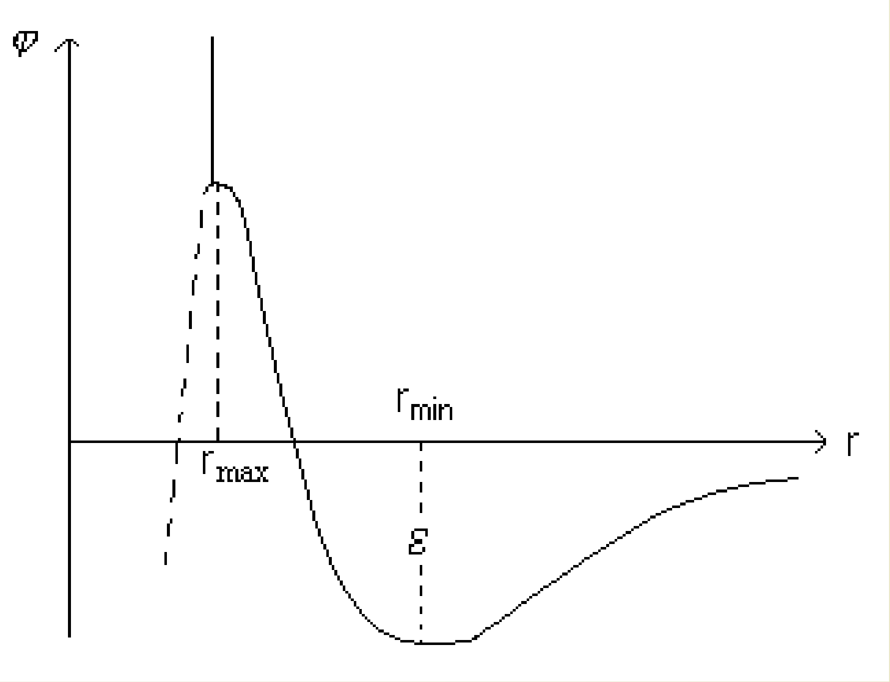
Модификации потенциала Леннарда–Джонса

- Модифицированный потенциал Букингема (exp - 6)

$$\varphi(r)=\frac{\varepsilon}{1-\frac{6}{\alpha}}\left\{\frac{6}{\alpha}\exp\left[\alpha\left(1-\frac{r}{r_{\min}}\right)\right]-\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{6}\right\} \qquad r \succ r_{min}$$

$$\varphi(r)=\infty \qquad r \prec r_{min}$$

$$\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right)^{7}\exp\left[\alpha\left(1-\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right)\right]=1$$



Модификации потенциала Леннарда–Джонса

- Потенциал Букингема - Корнера

$$\varphi(r)=b\exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_{\min}}\right)\right]-\left(cr^{-6}+dr^{-8}\right)\exp\left[-4\left(\frac{r_{\min}}{r}-1\right)^{3}\right] \qquad r<r_{\min},$$

$$\varphi(r)=b\exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_{\min}}\right)\right]-\left(cr^{-6}+dr^{-8}\right) \qquad r>r_{\min}$$

$$b=-\left[\varepsilon+(1+\beta)c\,r_{\min}^{-6}\right]e^{\alpha} \qquad c=\frac{\varepsilon\,\alpha\,r_{\min}^{6}}{\alpha(1+\beta)-b-8\beta} \qquad d=\beta\,r_{\min}^{2}c$$

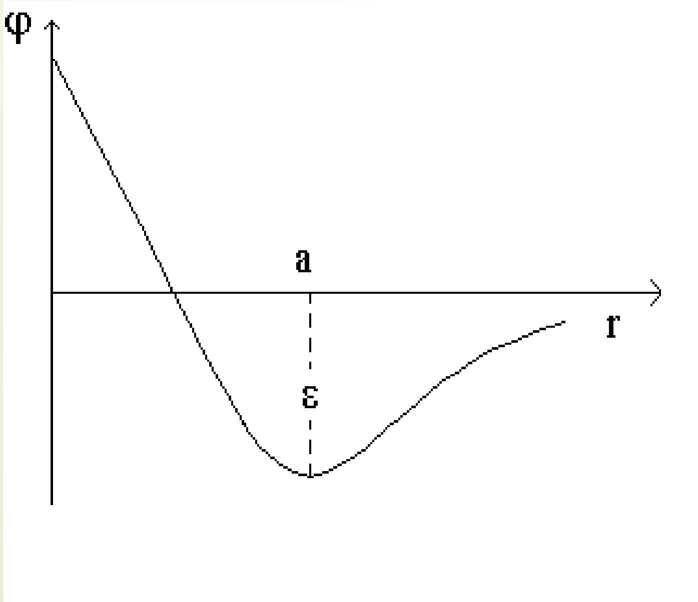
$$\beta=\frac{dr_{\min}^{-8}}{cr_{\min}^{-6}}$$

Модификации потенциала Леннарда–Джонса

- Потенциал Морзе

$$\varphi(r) = \varepsilon\left[e^{-2\beta(r-a)} - 2e^{-\beta(r-a)}\right]$$

$$\varphi(0) = \varepsilon\left(e^{2\beta a} - 2e^{\beta a}\right) = \varepsilon e^{\beta a}\left(e^{\beta a} - 2\right) \qquad r = 0$$



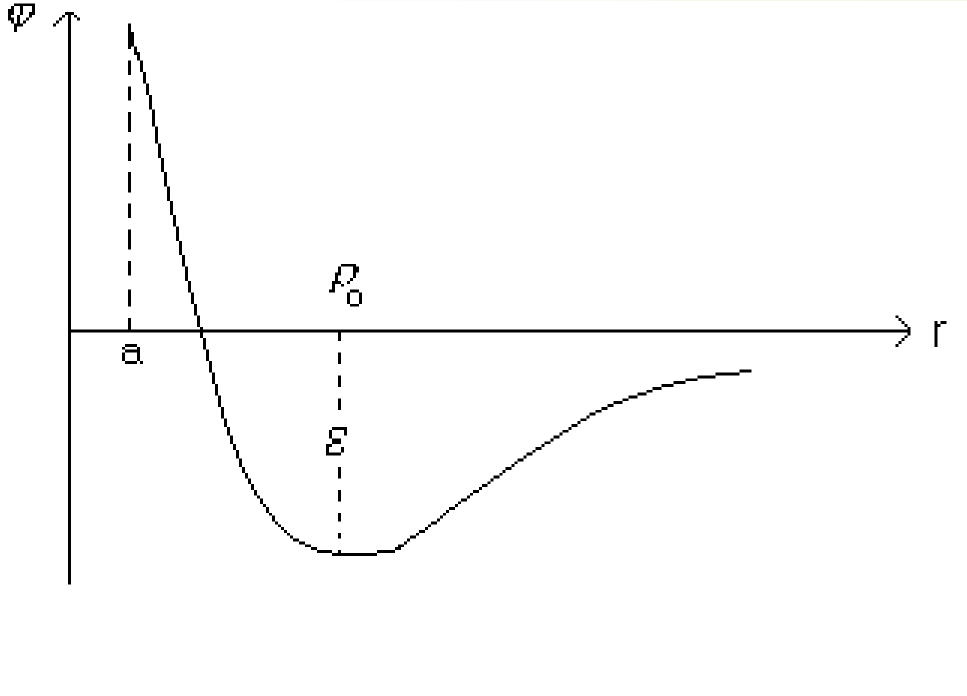
$$r = a \qquad \varphi(a) = -\varepsilon$$

Потенциал Кихары

$$\varphi(\rho) = \varepsilon\left[\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{12} - 2\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{6}\right]$$

$$\rho = r - a$$

$$a = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}$$

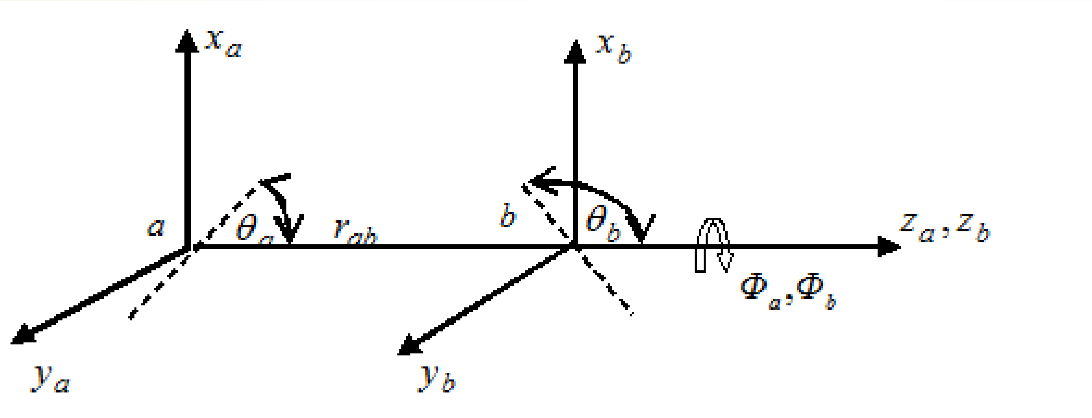


Потенциал Кеезома

$$\varphi(r,\theta_a,\theta_b,\Phi_a-\Phi_b)=\infty \qquad r<\sigma$$

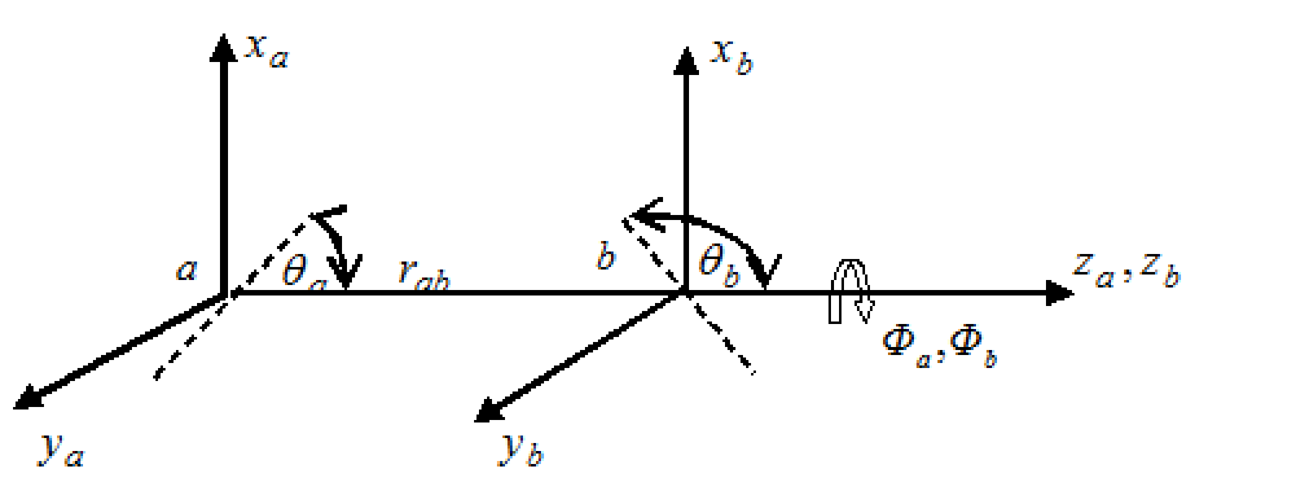
$$\varphi(r,\theta_a,\theta_b,\Phi_a-\Phi_b)=-\frac{\mu_a\mu_b}{r^3}g(\theta_a,\theta_b,\Phi_a-\Phi_b) \qquad r>\sigma$$

$$g(\theta_a,\theta_b,\Phi_a-\Phi_b)=2\cos\theta_a\cos\theta_b-\sin\theta_a\sin\theta_b\cos(\Phi_a-\Phi_b)$$

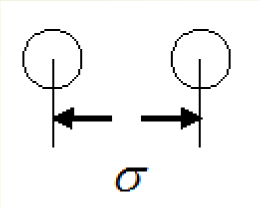


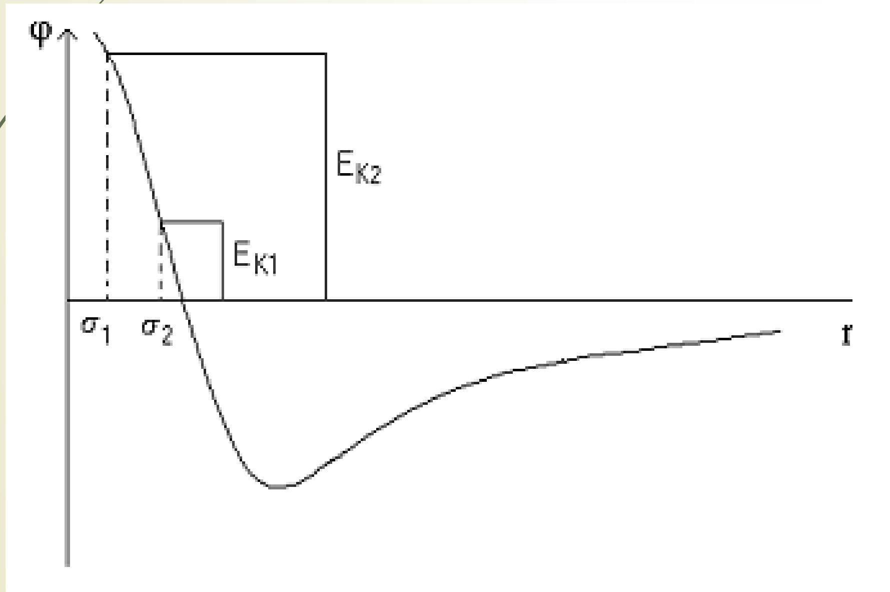
Потенциал Штокмайера

$$\varphi(r,\theta_a,\theta_b,\Phi_b-\Phi_a)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]-\frac{\mu_a\mu_b}{r^3}g(\theta_a,\theta_b,\Phi_b-\Phi_a)$$



Зависимость эффективного диаметра от температуры





$$T_1 > T_2 \quad E_{k1} > E_{k2} \quad \sigma_1 < \sigma_2$$

$$\sigma_T^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)$$

Зависимость эффективного диаметра от температуры

$$\varphi(\sigma_T) = \frac{3}{2} kT \qquad 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{\sigma_T}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sigma_T}\right)^{6}\right] = \frac{3}{2} kT$$

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_T}\right)^{6} = x \qquad \frac{KT}{\varepsilon} = T^* \qquad x^2 - x - \frac{3}{8} T^* = 0$$

$$\tilde{o}_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + \frac{3}{2}\grave{O}^*}}{2} \qquad x = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*}}{2}$$

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{\text{Т}}}\right)^{6} = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*}}{2} \qquad \sigma_T = \frac{2^{\frac{1}{6}}\sigma}{\left(1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*}\right)^{\frac{1}{6}}}$$