レナード-ジョーンズポテンシャル 前編

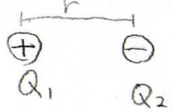
☆ 分子間引力の種類

$$V=\varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]$$

斥力項　引力項

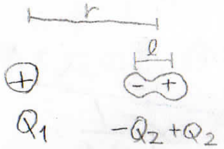
ε, r_0：定数

I. 部分電荷間相互作用



$$V_{I}=\frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\propto\frac{1}{r}$$

II. 電荷-双極子相互作用



$$V_{II}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{Q_1Q_2}{r-\frac{1}{2}l}+\frac{Q_1Q_2}{r+\frac{1}{2}l}\right)$$

$x=l/2r$ とおくと

$$V_{II}=\frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(-\frac{1}{1-x}+\frac{1}{1+x}\right)$$

$l\ll r$ のとき $x\ll 1$

$$\frac{1}{1-x}=1+x+x^2+\cdots$$

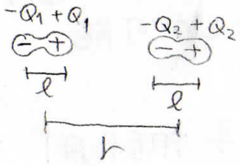
$$\frac{1}{1+x}=1-x+x^2-\cdots$$

$$V_{II}\approx-\frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\cdot 2x$$

$$=-\frac{\mu_2 Q_1}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\quad(\mu_2=Q_2 l)$$

$$\propto\frac{1}{r^2}$$

III. 双極子-双極子相互作用



$$V_{III}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{2Q_1Q_2}{r}-\frac{Q_1Q_2}{r-l}-\frac{Q_1Q_2}{r+l}\right)$$

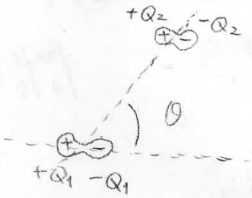
$x=l/r$ とおくと

$$V_{III}=\frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(2-\frac{1}{1-x}-\frac{1}{1+x}\right)$$

$$\approx\frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left\{2-(2+2x^2)\right\}$$

$$=-\frac{\mu_1\mu_2}{2\pi\varepsilon_0 r^3}\quad(l^2Q_1Q_2=\mu_1\mu_2)$$

一般的な結晶



$$V_{III}=\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}f(\theta)$$

$$f(\theta)=1-3\cos^2\theta$$

自由に回転が起こる流体では、V_{III}の平均は0になる

$$\langle f(\theta)\rangle=\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}(1-3\cos^2\theta)\sin\theta\, d\theta\, d\phi$$

$$=\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}(1-3t^2)dt\quad\left(\begin{array}{l}t=\cos\theta\text{とおく}\\ dt=-\sin\theta d\theta\end{array}\right)$$

$$=\frac{1}{2}\left[t-t^3\right]_{-1}^{1}$$

$$=0$$

しかし実際には、双極子の方向がそろうと少し安定になる

加重平均

$$\bar{f}(\theta)=\frac{\int_0^{\pi}f(\theta)\cdot p(\theta,T)d\theta}{\int_0^{\pi}d\theta}$$

ケーソム相互作用

$$p(\theta,T)\propto\exp\left(-\frac{V}{k_BT}\right)$$ ボルツマン分布

$V \ll k_BT$ のとき

$$P(\theta, T) \approx 1 - \frac{V}{k_BT}$$

$$\overline{f}(\theta) \approx \frac{1}{\pi}\int_0^\pi f(\theta)d\theta - \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 k_BTr^3} f^2(\theta)d\theta$$

球平均

$$\langle f(\theta)\rangle \approx \langle f(\theta)\rangle_0 - \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 k_BTr^3}\langle f^2(\theta)\rangle_0$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^\pi (1-3\cos^2\theta)\sin\theta d\theta d\phi = 0$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^\pi (1-3\cos^2\theta)^2\sin\theta d\theta d\phi = \frac{2}{3}$$

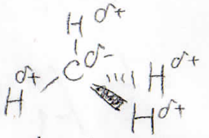
したがって

$$\langle V_{\mathrm{III}}\rangle \approx \frac{\mu_1^2\mu_2^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 k_BTr^6} \times \frac{2}{3} \propto \frac{1}{r^6}$$

電気多極子間の相互作用

$\overset{\delta-}{O} = \overset{\delta+}{C} = \overset{\delta-}{O}$

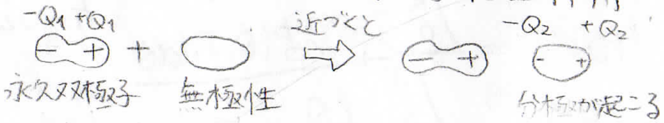
四極子($n=3$)



八極子($n=4$)

$$V_{\mathrm{III}} \propto \frac{1}{r^{n+m-1}}$$ (静止している分子間)

IV、双極子−誘起双極子相互作用



誘起双極子モーメント $\vec{\mu}^*$

$$\vec{\mu}^* = \alpha\vec{E}, \quad \alpha = 2\sum_{n\neq m}\frac{\left(\int\psi_n^*\hat{\mu}\psi_n d\tau\right)^2}{E_n^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

電場

αの単位 $[C^2J^{-1}m^{-1}]$

$$\alpha' \equiv \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \quad [m^3]$$ 分極率体積

(分子の体積と同程度)

永久双極子によって生じる電場

$$\vec{E} \approx -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec{\mu}_1}{r^3}$$

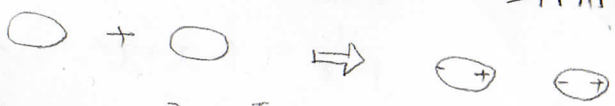
双極子−双極子相互作用の式を利用すると、

$$V_{\mathrm{IV}} = -\frac{\alpha_2'\mu_1^2}{4\pi\varepsilon_0 r^6} \propto \frac{1}{r^6}$$

※ 誘起双極子の方向は、常にそろうため、熱運動による平均化は起こらない

(温度依存性なし)

V、誘起双極子−誘起双極子相互作用 (分散相互作用 / ロンドン相互作用)



$$V_{\mathrm{V}} = -\frac{3}{2}\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}\alpha_1'\alpha_2' \cdot \frac{1}{r^6}$$ ロンドンの式

$$\propto \frac{1}{r^6}$$

I_1, I_2：イオン化エネルギー

一方が一時的に分極すると、永久双極子−誘起双極子相互作用と同様に考えることが可能。

まとめると、

加重平均化した双極子−双極子相互作用
双極子−誘起双極子相互作用
分散相互作用

$$V = -\frac{C}{r^6}$$ (C：定数)