レナード-ジョーンズポテンシャル 後編

☆前編の復習

引力相互作用

I. 部分電荷間相互作用 $V \propto \frac{1}{r}$

II. 部分電荷−永久双極子相互作用 $V \propto \frac{1}{r^2}$

III. 永久双極子−永久双極子相互作用

① 回転なし $V \propto \frac{1}{r^3}$

② 自由に回転 $\langle V \rangle = 0$

③ 熱運動により加重平均化 $\langle V \rangle \propto \frac{1}{r^6}$

VI. 永久双極子−誘起双極子相互作用 $V \propto \frac{1}{r^6}$

V. 誘起双極子−誘起双極子相互作用（ロンドン相互作用、分散相互作用） $V \propto \frac{1}{r^6}$

1つの項でまとめられる

$$V = -\frac{C}{r^6}$$

（Cは正の定数）

（注意）

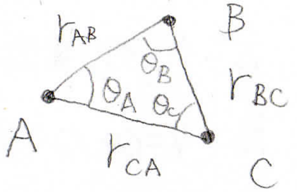
$V = -C/r^6$ は、引力を完全に表すものではない

- 水素結合、疎水性相互作用（$1/r^6$よりも大きな依存性）
- 多極子の寄与

- 固体
- イオン

☆3つの分子間ではたらく引力

熱運動により回転しているときの全引力相互作用



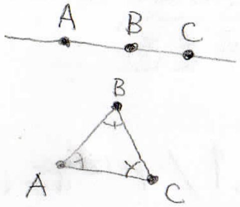
アクシルロッド−テラーの式

$$V \approx -\frac{C}{r_{AB}^6} - \frac{C}{r_{BC}^6} - \frac{C}{r_{CA}^6} + \frac{C'}{r_{AB}^2 r_{BC}^2 r_{CA}^2}$$

$$C' = a(3\cos\theta_A \cos\theta_B \cos\theta_C + 1)$$

$$a \approx \frac{3}{4} a' C$$

（a'：分極率体積）



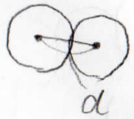
$C' < 0$ 安定

$C' > 0$ 不安定

引力相互作用の非加成性を表す

☆斥力相互作用

・剛体球モデル



$$V = \begin{cases} \infty & (r \leq d) \\ 0 & (r > d) \end{cases}$$

・ミーポテンシャル

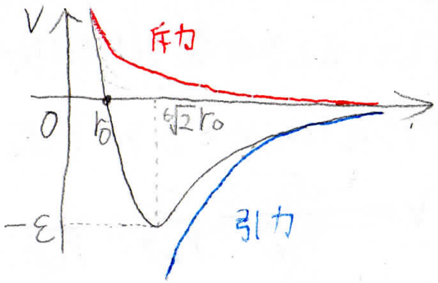
$$V = \underbrace{\frac{C_n}{r^n}}_{\text{斥力}} - \underbrace{\frac{C_m}{r^m}}_{\text{引力}}$$

C_n, C_m 正の定数
$n > m$

・$n = 12$, $m = 6$ のとき、ε, r_0 を正の定数として、

$$V = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right]$$

レナード－ジョーンズポテンシャル：$n=12,\ m=6$のミーポテンシャル

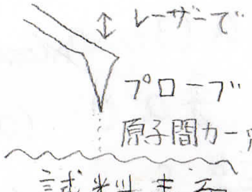


ε, r_0：レナードジョーンズパラメータ

ε：井戸の深さ

r_0：$V=0$となる距離

原子間力顕微鏡（AFM）



$$F = -\frac{dV}{dr}$$

$$= \frac{24\varepsilon}{r_0}\left[2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{7}\right]$$

※ $V \propto 1/r^{12}$ は、斥力の表現として微妙

動径関数

$$R_{1s}(r) \propto \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$R_{2s}(r) \propto \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

$$R_{2p}(r) \propto \frac{r}{a_0}\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

$V \propto \exp(-r/r_0)$ のほうが現実に近い

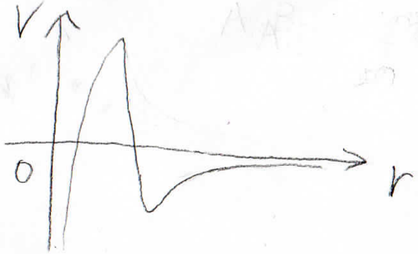
バッキンガムポテンシャル（exp-6 ポテンシャル）

$$V = A\exp(-Br) - \frac{C}{r^6}$$

A, B, C：正の定数

ファンデルワールスパラメータの決定に使われた

短距離側では引力優勢
現実と合わない



修正バッキンガムポテンシャル

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

$\alpha, \varepsilon, r_{min}$：正の定数