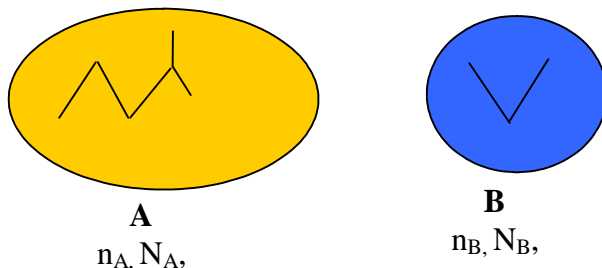


## Gyenge kölcsönhatások molekulák között

Ebben a fejezetben két (A,B) különálló (nem kémiai kötött) molekula kölcsönhatását vizsgáljuk. Az egymástól a kémiai kötés távolságánál távolabb lévő molekulák kölcsönhatását *van der Waals* kölcsönhatásnak nevezzük.



A kölcsönhatási energia kiszámításához a perturbációs számítást használjuk. A perturbálatlan Hamilton operátor a két szeparált, nem kölcsönható molekula Hamilton operátorainak összege lesz:

$$\begin{aligned} H_O &= H_A + H_B. \\ H_A \Psi_{A_\alpha} &= E_{A_\alpha} \Psi_{A_\alpha}, \quad H_B \Psi_{B_\beta} = E_{B_\beta} \Psi_{B_\beta} \end{aligned}$$

A perturbáció pedig

$$W = \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_b}{r_{bi}}.$$

Itt  $n_A$ ,  $n_B$  a magok,  $N_A$ ,  $N_B$  az elektronok száma,  $Z_a$ ,  $Z_b$  a magok rendszáma a két molekulában. A teljes Hamilton operátor

$$H_{AB} = H_A + H_B + W,$$

ennek sajátérték problémája

$$H_{AB} \Psi_\gamma = E_\gamma \Psi_\gamma.$$

A kölcsönhatási energia a két alapállapotban lévő molekula között

$$\mathcal{E} = E_0 - E_{A0} - E_{B0}.$$

Amint ezt a későbbiekben látni fogjuk ez az energia függ a két molekula távolságától és relatív orientációjától is.

### A van der Waals kölcsönhatás energiája

A  $H_O$  sajátállapotait megkaphatjuk a  $H_A$  és  $H_B$  sajátállapotai segítségével

$$|A_\alpha B_\beta\rangle = |\Psi_{A_\alpha}\rangle |\Psi_{B_\beta}\rangle,$$

az ehhez tartozó sajátérték  $E_{A_\alpha} + E_{B_\beta}$ . A kölcsönhatási energiát a perturbációs korrekciók adják

$$\mathcal{E} = E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots$$

ahol

$$E_0^{(1)} = \langle A_0 B_0 | W | A_0 B_0 \rangle \quad (\text{I})$$

$$E_0^{(2)} = - \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ (\alpha, \beta) \neq (0, 0)}} \frac{|\langle A_\alpha B_\beta | W | A_0 B_0 \rangle|^2}{E_{A_\alpha} + E_{B_\beta} - E_{A_0} - E_{B_0}}$$

$$= - \sum_{\substack{\alpha \\ \alpha \neq 0}} \frac{|\langle A_\alpha B_0 | W | A_0 B_0 \rangle|^2}{E_{A_\alpha} - E_{A_0}} \quad (\text{II.a})$$

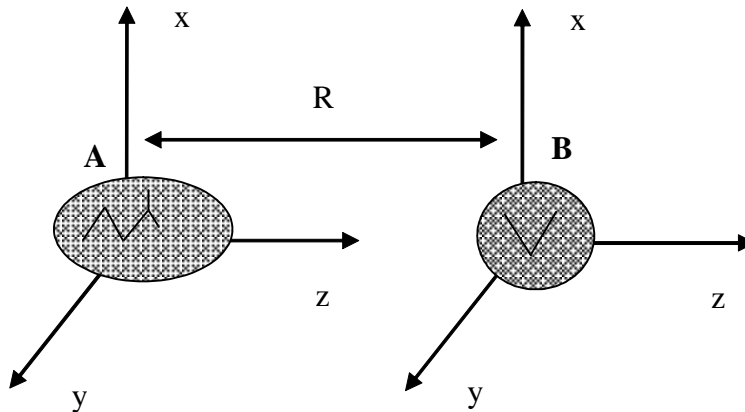
$$- \sum_{\substack{\beta \\ \beta \neq 0}} \frac{|\langle A_0 B_\beta | W | A_0 B_0 \rangle|^2}{E_{B_\beta} - E_{B_0}} \quad (\text{II.b})$$

$$- \sum_{\substack{\alpha \\ \alpha \neq 0}} \sum_{\substack{\beta \\ \beta \neq 0}} \frac{|\langle A_\alpha B_\beta | W | A_0 B_0 \rangle|^2}{E_{A_\alpha} + E_{B_\beta} - E_{A_0} - E_{B_0}} \quad (\text{III})$$

A másodrendű korrekciókból adódó kölcsönhatási energia járulék negatív, azaz vonzó lesz (a számláló és a nevező is pozitív!).

### W közelítő alakja (dipól közelítés)

A kölcsönhatási energia fenti kifejezése kiszámolható, bár kiszámítása sok esetben számolásigényes. Hogy alaposabban megvizsgálhassuk a vdW kölcsönhatás természetét alkalmazzunk dipól közelítést a két semleges molekula kölcsönhatásának leírására, azaz egyszerűsítsuk a kölcsönhatást a két molekula dipólmomentumainak kölcsönhatására.



Vegyük fel a mindkét molekula esetén egy-egy koordinátarendszert úgy, hogy az origó a molekulák magtöltés középpontjába essen. Ekkor

$$\sum_{a=1}^{n_A} Z_a \mathbf{r}_a = 0, \quad \sum_{b=1}^{n_B} Z_b \mathbf{r}_b = 0.$$

Ezekben a koordinátarendszerekben a dipólmomentum

$$\boldsymbol{\mu}_A = \underbrace{\sum_{a=1}^{n_A} Z_a \mathbf{r}_a}_0 + \sum_{i=1}^{N_A} \mathbf{r}_{A_i} = \sum_{i=1}^{N_A} \mathbf{r}_{A_i} = \mathbf{R}_A$$

$$\boldsymbol{\mu}_B = \underbrace{\sum_{b=1}^{n_B} Z_b \mathbf{r}_b}_0 + \sum_{i=1}^{N_B} \mathbf{r}_{B_i} = \sum_{i=1}^{N_B} \mathbf{r}_{B_i} = \mathbf{R}_B$$

A dipól kölcsönhatás energiáját úgy számoljuk ki, hogy előbb felírjuk az  $A$  molekula dipóljának terét

$$U = \frac{\boldsymbol{\mu}_A \mathbf{R}}{R^3}, \quad \mathbf{E} = -\nabla_R U = -\frac{1}{R^3} (\mathbf{R}_A - 3(\mathbf{R}_A \mathbf{n}) \mathbf{n}) = -\frac{1}{R^3} (\boldsymbol{\mu}_A - 3(\boldsymbol{\mu}_A \mathbf{n}) \mathbf{n}), \quad (1)$$

ahol  $\mathbf{R} = R\mathbf{n}$ . Ezután kiszámoljuk a  $B$  molekula dipóljának energiáját ebben a térben:

$$W_{dd} = -\mathbf{E} \boldsymbol{\mu}_B = \frac{1}{R^3} (\mathbf{R}_A \mathbf{R}_B - 3(\mathbf{R}_A \mathbf{n})(\mathbf{R}_B \mathbf{n})) = \frac{1}{R^3} (\boldsymbol{\mu}_A \boldsymbol{\mu}_B - 3 \underbrace{(\boldsymbol{\mu}_A \mathbf{n})(\boldsymbol{\mu}_B \mathbf{n})}_{\mu_{A_z} \mu_{B_z}}).$$

Kihhasználva, hogy a koordinátarendszerünket az ábrán látható módon orientáltuk

$$W_{dd} = \frac{1}{R^3} (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B).$$

## Keesom-féle dipólus irányítási kölcsönhatás

A (I) képletbe beírva  $W_{dd}$ -t

$$\begin{aligned} E_I &= E_0^{(1)} = \frac{1}{R^3} \{ \langle A_0 B_0 | \boldsymbol{\mu}_A \boldsymbol{\mu}_B | A_0 B_0 \rangle - 3 \langle A_0 B_0 | \mu_{A_z} \mu_{B_z} | A_0 B_0 \rangle \} \\ &= \frac{1}{R^3} \{ \langle A_0 | \boldsymbol{\mu}_A | A_0 \rangle \langle B_0 | \boldsymbol{\mu}_B | B_0 \rangle - 3 \langle A_0 | \mu_{A_z} | A_0 \rangle \langle B_0 | \mu_{B_z} | B_0 \rangle \} \\ &= \frac{1}{R^3} \{ \langle \boldsymbol{\mu}_A \rangle_0 \langle \boldsymbol{\mu}_B \rangle_0 - 3 \langle \mu_{A_z} \rangle_0 \langle \mu_{B_z} \rangle_0 \}. \end{aligned}$$

Itt a  $\langle \rangle_0$  jelölés az megfelelő mennyiség alapállapotban vett várhatóértékét jelöli. Ez a kifejezés a két rögzített molekula állandó dipólmomentumainak kölcsönhatását írja le. Nagysága függ a két molekula távolságától és a dipólmomentumok relatív irányától. Gázok esetében a molekulák szabadon foroghatnak a dipólmomentumok egymáshoz viszonyított beállása a Boltzmann eloszlást követi. Feltéve, hogy  $E_I \ll kT$  és az átlagos energiát kiszámolva

$$E_I = 2 \frac{1}{R^6} \frac{|\langle \boldsymbol{\mu}_A \rangle_0|^2 |\langle \boldsymbol{\mu}_B \rangle_0|^2}{3kT}.$$

Itt  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $k$  a Boltzmann állandó. (Az átlagolás miatt a távolságfüggés  $R^{-6}$ -os lett!) Ez az ún. dipólus irányítási vagy *Keesom*-féle kölcsönhatás. Csak akkor lép fel, ha mindkét molekula rendelkezik állandó dipólmomentummal.

## Debye-féle dipólus-indukált dipólus kölcsönhatás

A másodrendű perturbációs kifejezés  $II$  jelű tagjai közül vizsgáljuk meg az elsőt ( $II.a$ ).

$$\begin{aligned} E_{II.a} &= -\frac{1}{R^6} \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle A_\alpha B_0 | \boldsymbol{\mu}_A \boldsymbol{\mu}_B - 3(\boldsymbol{\mu}_{A_z})(\boldsymbol{\mu}_{B_z}) | A_0 B_0 \rangle \times \langle c.c. \rangle}{E_{A_\alpha} - E_{A_0}} \\ &= -\frac{1}{R^6} \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle A_\alpha | \boldsymbol{\mu}_A | A_0 \rangle \langle B_0 | \boldsymbol{\mu}_B | B_0 \rangle - 3 \langle A_\alpha | \mu_{A_z} | A_0 \rangle \langle B_0 | \mu_{B_z} | B_0 \rangle \times \langle c.c. \rangle}{E_{A_\alpha} - E_{A_0}} \\ &= -\frac{1}{R^6} \sum_{\alpha \neq 0} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\langle A_\alpha | \mu_{A_i} | A_0 \rangle \langle B_0 | \mu_{B_i} | B_0 \rangle \langle A_\alpha | \mu_{A_j} | A_0 \rangle^* \langle B_0 | \mu_{B_j} | B_0 \rangle^* + \dots}{E_{A_\alpha} - E_{A_0}} \\ &= -\frac{1}{R^6} \sum_{i,j=1}^3 \underbrace{\sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle A_\alpha | \mu_{A_i} | A_0 \rangle \langle A_\alpha | \mu_{A_j} | A_0 \rangle^*}{E_{A_\alpha} - E_{A_0}}}_{\frac{-\alpha_{ij}^A}{2}} \langle B_0 | \mu_{B_i} | B_0 \rangle \langle B_0 | \mu_{B_j} | B_0 \rangle^* + \dots \\ &= \frac{2}{R^6} \sum_{i,j=1}^3 \alpha_{ij}^A \langle \mu_{B_i} \rangle_0 \langle \mu_{B_j} \rangle_0 + \dots \end{aligned}$$

ahol  $\alpha_{ij}^A$  az  $A$  molekula polarizálhatósági tenzorának eleme (amint azt egy korábbi előadáson láttuk). A térerősség (1) kifejezésével összehasonlítva azt kapjuk, hogy  $-\frac{1}{R^3} \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij}^A \langle \mu_{B_i} \rangle_0$  a  $B$  molekula dipóljától származó térerősség első tagjának és polarizációs tenzornak a szorzata, azaz az  $A$  molekula indukált dipólmomentum kifejezésének egy része. (Pontos számolás visszadja a teljes kifejezést.) Így a kapott kifejezés az  $A$  molekula indukált dipólmomentumának kölcsönhatási energiája a  $B$  állandó dipólmomentumával.

Feltételezve, hogy a molekulánk szimmetrikus ( $\bar{\alpha}$  az átlag polarizáció) és elvégezve a fenti számolást a (II.b) esetre is, kiátlagolás után a

$$E^{Debye} = -\frac{1}{R^6} \left\{ \bar{\alpha}_A \langle \mu_B \rangle_0^2 + \bar{\alpha}_B \langle \mu_A \rangle_0^2 \right\}$$

Ez a *Debye-féle dipólus-indukált dipólus kölcsönhatás* energiája.

## London-féle indukált dipól-indukált dipól kölcsönhatás

A másodrendű energia korrekció fennmaradó utolsó tagjából

$$\begin{aligned} E_{III} &= -\frac{1}{R^6} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq 0, \beta \neq 0}} \frac{\langle A_0 B_0 | \boldsymbol{\mu}_A \boldsymbol{\mu}_B - 3(\boldsymbol{\mu}_{A_z})(\boldsymbol{\mu}_{B_z}) | A_\alpha B_\beta \rangle \times \langle c.c. \rangle}{E_{A_\alpha} - E_{A_0} + E_{B_\beta} - E_{B_0}} \\ &= -\frac{1}{R^6} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq 0, \beta \neq 0}} \frac{\langle A_0 | \boldsymbol{\mu}_A | A_\alpha \rangle \langle B_0 | \boldsymbol{\mu}_B | B_\beta \rangle - 3 \langle A_0 | \boldsymbol{\mu}_{A_z} | A_\alpha \rangle \langle B_0 | \boldsymbol{\mu}_{B_z} | B_\beta \rangle \times \langle c.c. \rangle}{E_{A_\alpha} - E_{A_0} + E_{B_\beta} - E_{B_0}} \end{aligned}$$

Vezessük be a  $\Delta_{A_\alpha} = E_{A_\alpha} - E_{A_0}$  és a  $\Delta_{B_\beta} = E_{B_\beta} - E_{B_0}$  jelölést. Ezzel

$$E_{III} = -\frac{1}{R^6} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq 0, \beta \neq 0}} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\langle A_\alpha | \mu_{A_i} | A_0 \rangle \langle A_0 | \mu_{A_j} | A_\alpha \rangle \langle B_\beta | \mu_{B_i} | B_0 \rangle \langle B_0 | \mu_{B_j} | B_\beta \rangle + \dots}{\Delta_{A_\alpha} \Delta_{B_\beta}} \frac{\Delta_{A_\alpha} \Delta_{B_\beta}}{\Delta_{A_\alpha} + \Delta_{B_\beta}}.$$

Közelítsük a deltákat az alapállapot és az első gerjesztett állapot energiájának különbségével ( $\Delta_A, \Delta_B$ ) és használjuk ki hogy a kifejezésünkben megjelent az  $A$  és  $B$  molekula polarizációs tenzora, amivel:

$$E_{III} \approx -\frac{1}{4R^6} \left\{ \sum_{i,j=1}^3 \alpha_{ij}^A \alpha_{ij}^B + \dots \right\} \frac{\Delta_A \Delta_B}{\Delta_A + \Delta_B}$$

Gömbszimmetrikus rendszerek esetén,

$$-\frac{3}{2R^6} \alpha^A \alpha^B \frac{I_{A_\alpha} I_{B_\beta}}{I_{A_\alpha} + I_{B_\beta}}$$

kifejezést kapjuk. Ez az *indukált dipól-indukált dipól kölcsönhatást* leíró *London-féle* formula.