

Das Buckingham Potenzial

Das Buckingham Potenzial ist neben dem Lennard-Jones, Mie- und Morse Potenzial ein wenig bekanntes Model zur Berechnung zwischenmolekularer Potenziale. Es wurde 1938 von R. A. Buckingham vorgeschlagen und hergeleitet aus der Pauli und der van der Waals Energie. Das Buckingham Potenzial ist im Vergleich zum Lennard-Jones Potenzial komplizierter und möglicherweise genauer. Interessant ist, dass für das Buckingham Potenzial typischerweise Wechselwirkungsparameter vermessen wurden, während für andere Potenziale überwiegend Parameter für Reinstoffe bekannt sind. Eine mathematische Schwäche des Buckingham Potenzials besteht darin, dass sich im Nahbereich ein Maximum bilden kann.

Es gibt mehrere Modifikationen des Buckingham Potenzials. Hier seien drei genannt. Nach Techniklexikon [2.1] lautet das Buckingham Potenzial

$$V(r) = Ae^{-Br} - Cr^{-6} - Dr^{-8}$$

Darin ist Aa^{-Br} der Abstoßungsterm und Cr^{-6} der Anziehungsterm für Dipol-Dipol und Dr^{-9} der Anziehungsterm für Dipol-Quadrupol.

Lässt man den 3. Term weg, kann man das Potenzial in anderer Form darstellen

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

Darin ist r_m der Abstand beim Energieminimum ϵ .

In der englischsprachigen Literatur wird folgende Form des Buckingham Potenzials verwendet:

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

Quelle: Wikipedia [2.3]

Fleischhauer [1.1] benutzt eine ähnliche Form des Buckingham Potenzials:

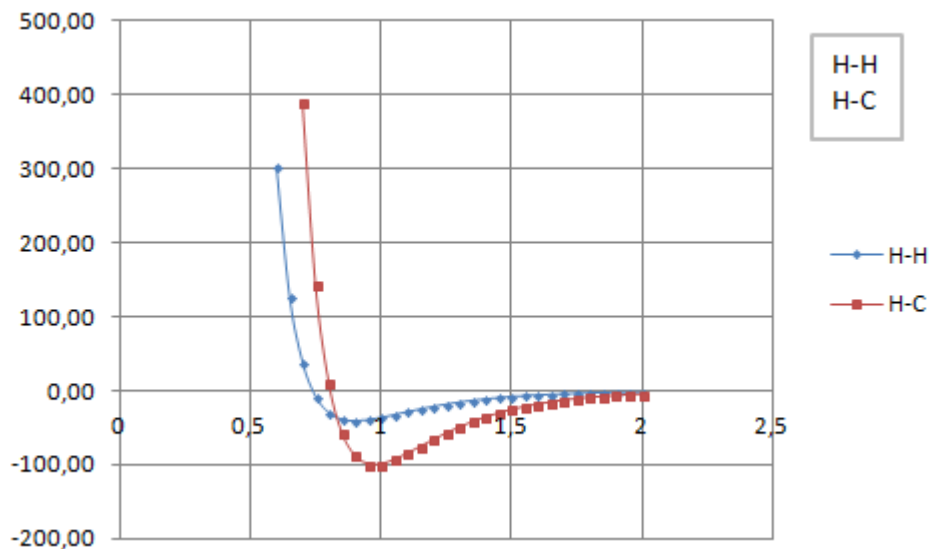
$$\varphi = -Ar^{-6} + B \exp(-Cr)$$

und teilt dazu einige Wechselwirkungsparameter für A, B und C mit. Diese stammen aus Forschungsarbeiten.

Die mitgeteilten Parameter sind die folgenden:

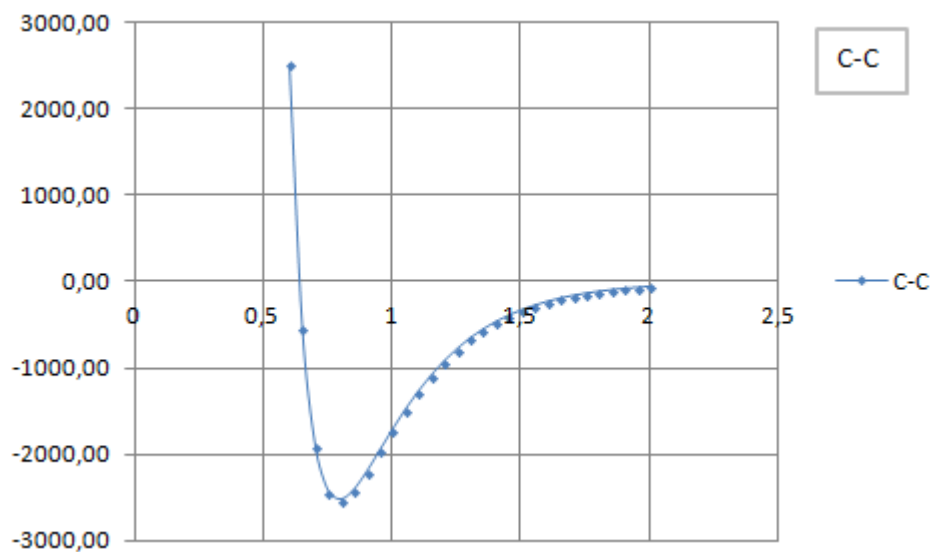
	<i>H-H</i>	<i>H-C</i>	<i>C-C</i>
<i>A</i> =	-27,3	-125	-568
<i>B</i> =	-2654	-8766	-83630
<i>C</i> =	3,74	3,67	3,6

Die Potenzialkurven dieser drei Verbindungen ergeben sich in Excel wie folgt.



Buckingham Potenzial der H-H und H-C Bindungen

Die Potenzialminima von H-H liegt bei einem Atomabstand von $0,9 \text{ \AA}$ (H-H) = 90 pm und damit erwartungsgemäß größer als der Kernabstand der H_2 Bindung mit 74 pm. Das Potenzialminimum von H-C liegt bei $1 \text{ \AA}$ = 100 pm (H-C) und ist damit etwa so groß wie der Kernabstand einer H-C Bindung mit 108 pm. Der Radius eines einzelnen H-Atoms beträgt laut Kimball Ansatz nach Christen [1.4] 52,9 pm.



Buckingham Potenzial der C-C Bindung

Das Potenzialminimum der C-C Gruppe liegt bei einer Bindungslänge von $0,8 \text{ \AA}$ = 80 pm und ist damit kleiner als die C-C Bindung mit 154 pm nach [Uni-tuebingen.de 2.4].

Die Minima einer Atomgruppe sollte stets größer sein als deren Bindungsabstand Kern-Kern.

Die Maßeinheit der Energie ist aus den Potenzialgleichungen nicht immer unmittelbar erkennbar, während der Abstand r meist die Maßeinheit $\text{\AA}$, cm oder pm hat. $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$, $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$. Als Energieeinheit wird bei Potentialgleichungen jedoch meist das $\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$ verwendet. Bei atomaren Betrachtungen kommen oft auch die sog. Atomeinheiten aE vor.

Atomare Längeneinheit: $1aE = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,5292 \text{ \AA}$

Atomare Ladungseinheit: $1 aE = e = 1,6020 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

Atomare Masseneinheit $1aE = m_e$ (Elektronenmasse) $= 0,911 \cdot 10^{-27} \text{ g}$

Atomare Energieeinheit: $1aE = \frac{4\pi^2 m e^4}{h^2} = 27,210 \text{ eV}$

Für das Elektronenvolt eV gilt $1eV = 1,602176 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Diese Einheit lässt sich leicht aus dem Faradayschen Gesetz herleiten.

$$1eV \cdot N_A = 96485 \text{ J/mol} = F \cdot 1V$$

Darin ist N_A = Loschmidtzahl (Avogadrozahl) $= 6,022141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und F die Faradaykonstante $= 96485,336 \text{ C/mol} = N_A \cdot e$ mit e der Elektronenladung $= 1,602176 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Betrachtet man als Anwendungsbeispiel des Buckingham Potentials zwei einfache Kohlenwasserstoffmoleküle wie z.B. Methan und Ethan, so kommen sich deren Wasserstoffatome offensichtlich sehr viel näher als die Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome sowie die Kohlenstoffatome untereinander. Daher ist das H-H Potenzial von größerer Bedeutung als die C-H und die C-C Potentiale.

Literatur:

- 1.1 C. Fleischhauer, Excel in Naturwissenschaft und Technik, 2000
- 1.2 H. R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, 1969
- 2.1 <http://www.techniklexikon.net/d/buckingham-potential/buckingham-potential.htm>
- 2.2 http://www.ltu.se/cms_fs/1.93895!/file/ModelBookRaotab.pdf
- 2.3 Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Buckingham_potential
- 2.4 http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten_krist_1/VK1_Potentiale_0304.pdf
- 2.5 <http://www.znaturforsch.com/s64a/s64a0200.pdf>
- 2.6 <http://link.springer.com/article/10.1007%2F00560208#page-1>

Wolfgang Schmidt

Okt. 2014