

# Das Mie Potenzial und das Lennard-Jones Potenzial

Mit Potenzial Modellen beschreibt man die Energie zwischen zwei Molekülen, um daraus Stoffeigenschaften herleiten zu können. Wir behandeln hier die bekanntesten Potenzialmodelle sowie einige typische Anwendungen für Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe. Außerdem versuchen wir uns an der dynamischen Molekülsimulation.

Das Mie Potenzial und das Lennard-Jones Potenzial sind neben allen anderen Molekül Potenzialen wie Buckingham und Morse die bekanntesten Molekül Potenzial Modelle. Das Mie Potenzial ist älter als das Lennard Jones Potenzial. Dennoch wird das letztere häufiger genannt.

Gustav Adolf Feodor Wilhelm Ludwig Mie (1868 – 1957) war deutscher Physiker. Sir John Edward Lennard-Jones (1894 – 1954) war englischer Mathematiker und Physiker.

Das Lennard-Jones Potenzial ist ein Spezialfall des Mie Potenzials. Das Buckingham Potenzial unterscheidet sich vom Lennard Jones Potenzial darin, daß der Abstoßungsterm durch eine Exponentialfunktion ersetzt wird. Auch das Morse Potenzial ist mit dem Mie Potenzial verwandt.

Das Mie-Potenzial lautet

$$\varphi = \frac{A}{a^n} - \frac{B}{a^m} \quad (1)$$

Darin ist  $\varphi$  die potenzielle Energie, auch einfach Potenzial genannt, zweier Atome bzw. Moleküle mit dem Abstand  $a$  und den Koeffizienten  $A$ ,  $B$ ,  $n$  und  $m$ . Der erste Term beschreibt die Abstoßung, während der zweite Term die Anziehung beschreibt. Die Abstoßung lässt sich näherungsweise aus dem Stoßdurchmesser und die Anziehung aus dem Coulombschen Gesetz herleiten.

Mit  $n = 9$  und  $m = 6$  haben wir den Spezialfall, das Lennard-Jones Potenzial, welches in der Literatur oft verwendet wird. Man nennt dieses Potenzial auch das 9-6 er Potenzial. Daneben ist auch das 12-6 Lennard-Jones Potenzial bekannt.

Typisch ist das Potenzialminimum und der damit korrespondierende Abstand. An dieser Stelle liegt Kräftegleichgewicht vor. Desweiteren ist aber auch der Abstand an der Stelle interessant, an der das Potenzial zu Null wird.

Im Gleichgewichtszustand gilt

$$\frac{d\varphi}{da} = 0 \quad (2)$$

Dies entspricht dem Minimum des Potenzials und bedeutet, dass alle Kräfte = 0 sind. Die erste Ableitung der Energie ist bekanntlich die Kraft. Daraus erhalten wir die Gleichgewichtsenergie  $\varphi_g$

$$\varphi_g = B a_g^{-m} \left( \frac{m}{n} - 1 \right) = A a_g^{-n} \left( 1 - \frac{n}{m} \right) \quad (3)$$

Häufig wird in der Literatur  $\varphi_g$  auch  $\epsilon$  genannt. Die letzte Gleichung stellt mit  $m$  und  $n$  eine Beziehung zwischen  $\varphi_g$  und  $A$  bzw.  $B$  her. Daher können wir im Mie Potenzial  $A$  und  $B$  durch  $\varphi_g$  ersetzen und erhalten.

$$\varphi = \frac{\varphi_g}{m-n} \left[ m \left( \frac{a_g}{a} \right)^n - n \left( \frac{a_g}{a} \right)^m \right] \quad (4)$$

Aus der für die Gleichgewichtenergie hergeleitete Gleichung (3) ergibt sich eine Beziehung zwischen A und B. Daraus berechnen wir den Gleichgewichtsabstand  $a_g$ .

$$a_g^{n-m} = \frac{nA}{mB} \quad (5)$$

Eine weitere wichtige Größe ist  $a_0$ , welches der Abstand ist, bei dem die Energie  $\varphi = 0$  wird.  $a_0$  wird in der Literatur oft auch  $\sigma$  genannt. Setzen wir im Mie Potenzial  $\varphi = 0$  erhalten wir

$$\frac{A}{a_0^n} = \frac{B}{a_0^m} \quad (6)$$

Umgeformt

$$\frac{a_0^m}{a_0^n} = \frac{B}{A} \quad (7)$$

Nach  $a_0$  aufgelöst und  $\sigma = a_0$  gesetzt, erhalten wir

$$\sigma = \left( \frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{m-n}} \quad (8)$$

Der Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und  $a_g$  ergibt sich aus  $\varphi_g$  wie folgt.

$$m \left( \frac{a_g}{\sigma} \right)^n = n \left( \frac{a_g}{\sigma} \right)^m \quad (9)$$

oder umgeformt

$$\frac{\sigma}{a_g} = \left( \frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad (10)$$

Setzen wir  $a_g$  aus (5) in die obige Gleichung  $\varphi_g$  (3) ein, erhalten wir eine weitere Form des Mie Potenzials

$$\varphi = \frac{\varphi_g}{m-n} \left( \frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \left[ \left( \frac{\sigma}{a} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{a} \right)^m \right] \quad (11)$$

Der Vorteil dieser Form besteht darin, dass die Koeffizienten A und B eliminiert und durch  $\varphi_g$  und  $\sigma$  sind. Diese lassen sich deutlich leichter als Molekülkdaten ermitteln als A und B.

Zur Vereinfachungen setzen wir

$$k = \frac{\left( \frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}}}{n-m} \quad (12)$$

Daraus erhalten wir das Mie Potenzials wie folgt

$$\varphi = \varphi_g k \left( \left( \frac{\sigma}{a} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{a} \right)^m \right) \quad (13)$$

Setzen wir  $n = 9$  und  $m = 6$  oder  $n = 12$  und  $m = 6$ , erhalten wir die typische Lennard-Jones Form des Mie Potenzials. Mit  $n = 9$  und  $m = 6$  ist  $k = 27/4$ . Mit  $n = 12$  und  $m = 6$  ist  $k = 4$ .

Die Einheiten für die Energie werden im atomaren Bereich üblicherweise in eV, Elektronenvolt angegeben. Es gilt pro Atom

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der Abstoßungsterm lässt sich relativ einfach abschätzen, indem man einen Zweierstoß betrachtet. Dabei soll die Anziehungsenergie vernachlässigt werden und die mittlere kinetische Energie  $kT$  im Gleichgewicht mit der Abstoßungsenergie  $A/r_9$  stehen. Dann gilt

$$\frac{A}{a^9} = kT \quad (13)$$

Mit  $a = r_1 + r_2$ , den beiden Molekülradien erhalten wir den Parameter  $A$

$$A = (r_1 + r_2)^9 kT \quad (13)$$

Mit der Boltzmannkonstante  $k = 1,38066 \cdot 10^{-16} \text{ ergK}^{-1}$ .

Für Sauerstoff z.B. mit dem Molekülradius von  $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  erhalten wir  $r_1 + r_2 = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Eingesetzt wird  $A = 2,23 \cdot 10^{-82} \text{ erg} \cdot \text{cm}^9$ . Gemessen wurde  $0,77 \cdot 10^{-82} \text{ erg} \cdot \text{cm}^9$ . Sicherlich ist der Messwert genauer als die Schätzung. Diese liegt immerhin in einer vergleichbaren Größenordnung und kann uns für nicht bekannte  $A$ -Werte als Ersatz dienen.

Eine andere Schätzung besteht darin, die Molekülradien beider Moleküle dem Wert  $\sigma$  gleich zu setzen, d.h.

$$\sigma = r_1 + r_2 \quad (14)$$

Mit der nachfolgenden Gleichung kann  $A$  aus  $\sigma$  berechnet werden

$$\sigma = \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{m-n}} \quad (15)$$

indem wir die Gleichung nach  $A$  auflösen.

$$A = \frac{B}{\sigma^{m-n}} \quad (16)$$

Man kann  $A$  nicht unmittelbar messen, sondern z.B. aus der Viskosität herleiten. Ergebnisse aus unterschiedlichen Messdaten streuen daher stark.

Der Anziehungsterm im Lennard Jones Potenzial nach (1) lässt sich für einfache Moleküle aus dem Coulomb- Gesetz herleiten.

Betrachten wir zunächst das Coulomb Gesetz zweier Punktladungen.

$$\varphi = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 a} \quad (17)$$

Das Potenzial zweier Punktladungen ist also vom Abstand  $a^{-1}$  abhängig.

Der Wert für  $4\pi\epsilon_0$  beträgt  $1,11265 \cdot 10^{-10} \text{ [C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}\text{]}$ ,  $1 \text{ C} = 1 \text{ As}$  (Coulomb). Die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0$  beträgt  $8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Es besteht die Beziehung

$$\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1 \quad (17a)$$

Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0 = 1 / (c^2 \mu_0) = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ [J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}]$ . Die Permeabilität des Vakuums (magnetische Feldkonstante)  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ [J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}]$ , die Lichtgeschwindigkeit  $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ [m s}^{-1}]$ . Damit ist der Zusammenhang zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld dargestellt.

Nehmen wir an, die beiden Punktladungen seien Elektronen, dann ist  $q_1 = e$  und  $q_2 = e$ . Die Ladung eines Elektrons  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Nehmen wir weiter an, dass der Abstand  $a = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$ . So erhalten wir die Energie  $\varphi = 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

Die Kraft lässt sich leicht aus dem Coulomb Gesetz ableiten. (18)

$$F = -\frac{d\varphi}{da} = -\frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 a^2}$$

die Kraft zwischen zwei Elektronen im Abstand  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$  beträgt daher  $= 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ N}$ .

Für die Darstellung von Molekülen bedient man sich einfacher Modelle. Betrachtet man einen Dipol wie zwei Punktladungen im Abstand  $l$  und der Wechselwirkung mit einer Punktladung, erhält man

$$\varphi = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \left( -\frac{q_1 q_2}{a - 0,5l} + \frac{q_1 q_2}{a + 0,5l} \right) \quad (19)$$

Darin ist  $q_1$  die Ladung des Dipols und  $q_2$  die Ladung der Punktladung.  $l$  ist die Länge des Dipols und  $a$  der Abstand der Punktladung zur Mitte des Dipols ( $= 0,5 \cdot l$ ). Da der Dipol aus einer positiven und negativen Ladung besteht, existieren sowohl Anziehungs- als auch Abstoßungskräfte auf die Punktladungen, d.h. das Potenzial kann sowohl positiv, negativ als auch neutral sein, je nach Stellung des Dipols zur Punktladung.

Für  $l \ll a$  und mit dem Winkel der Punktladung zur Dipolachse  $\vartheta$  gilt näherungsweise mit der bekannten Dipolgleichung

$$\mu_1 = q_1 l_1 \quad (20)$$

$$\varphi = -\frac{\mu_1 q_2 \cos \vartheta}{4\pi \epsilon_0 a^2} \quad (21)$$

Die Einheit des Dipolmoments ist entweder Debye oder im SI-System Cm (Coulomb\*Meter). 1 Debye (D) =  $3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ . Die Einheit Debye wurde ursprünglich im cgs System aufgestellt zusammen mit der alten Einheit Franklin. Die Einheit Debye ist zwar veraltet, jedoch findet man noch viele Dipolmomente in dieser Einheit tabelliert.

Nehmen wir ein Dipolmoment von  $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  an, welches sich im Abstand  $a = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$  aufhält, wobei der Dipol seine positive Seite dem Elektron zugewandt habe, dann gilt  $\vartheta = 0$  und  $\cos \vartheta = 1$ . Die oben genannte Annahme, dass die Dipollänge  $l \ll a$  ist, trifft in etwa zu, wenn die Bindungslängen zweier Atome in einem Molekül von der Größenordnung  $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$  sind und der Abstand in der Größenordnung  $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$ .

Am Beispiel  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  soll das verdeutlicht werden. Die HS- Bindungslänge im  $\text{H}_2\text{S}$  Molekül beträgt  $1,3 \text{ \AA} = 0,13 \text{ nm}$ , die der HO- Bindung im Wasser beträgt  $0,96 \text{ \AA} = 0,096 \text{ nm}$ . Als Ergebnis erhalten wir  $\varphi = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ . Die Kraft erhalten wir einfach, indem wir durch  $a$  dividieren, d.h.  $F = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ N}$ .

Ist der Winkel  $\vartheta = 0$ , werden das Potenzial sowie die Kraft betragsmäßig maximal, d.h. der positive Teil des Dipols ist der Punktladung zugewandt und der negative abgewandt. Bei einem Winkel  $\vartheta = 90^\circ$  wird  $\cos 90^\circ = 0$  und damit das gesamte Potenzial  $\varphi = 0$ . D.h. die positive und negative Ladungen sind gleich weit von der Punktladung entfernt und heben sich in ihrer Wirkung auf. Bei  $\vartheta = 180^\circ$  wird  $\cos \vartheta = -1$ , d.h. der negative Teil des Dipols liegt der Punktladung am nächsten, der positive ist davon abgewandt. Würde sich der Dipol gleichmäßig um den Winkel  $\vartheta$  drehen, würde er im Mittel wie eine Punktladung wirken. Wie er sich in wirklich verhält, wenn er von vielen Molekülen umgeben ist, ist schwer festzustellen, es ist aber anzunehmen, dass er sich so einstellt, dass das Potenzial minimiert wird, d.h. der Winkel  $\vartheta = 0$ , d.h.  $\cos \vartheta = 1$  In dem Fall lautet die vereinfachte Gleichung.

$$\varphi = -\frac{\mu_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \quad (22)$$

Im Vergleich zum Coulombschen Gesetz für zwei Punktladungen ist das Potenzial Dipol-Punktladung vom Abstand  $a^2$  abhängig.

Für das Potenzial zweier Dipole, welche sich auf derselben Achse befinden, gilt:

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{q_1 q_2}{a+l} + \frac{q_1 q_2}{a} + \frac{q_1 q_2}{a} - \frac{q_1 q_2}{a-l} \right) = \frac{qq}{4\pi\epsilon_0 a} \left( \frac{1}{1+x} - 2 + \frac{1}{1-x} \right) \quad (23)$$

Darin ist  $x = \frac{l}{a}$  gesetzt.

Für  $l \ll a$  und mit  $\mu_1 = q_1 \cdot l_1$  sowie  $\mu_2 = q_2 \cdot l_2$  und dem gegenseitigen Winkel  $\vartheta$  in dem beide Dipole zueinander stehen erhält man die Form

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \cos \vartheta \quad (24)$$

In der Praxis liegen die beiden Dipole natürlich nicht starr auf derselben Achse. Jeder Dipol kann sich mehr oder weniger frei bewegen, unterliegt dabei aber den Einflüssen der benachbarten Dipole.

Eine weitere, genauere Betrachtung beider Dipole und ihrer Winkel führt zu der Gleichung:

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 a^3} [2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\psi_1 - \psi_2)] \quad (25)$$

$\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  sind die Winkel der Dipolachsen mit der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte,  $\psi_1$  und  $\psi_2$  die Winkel zwischen den Dipolachsen und zwei in ihren Mittelpunkten zu denkenden Loten auf die Verbindungslinie. Damit kann das Potenzial jeder beliebigen Winkelposition berechnet werden.

Die Wechselwirkungsenergie schwankt zwischen dem Maximum

$$\varphi = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{a^3} \quad (26)$$

wenn sich die Dipole in der Position befinden, in der sich gleichnamige Ladungen gegenüber stehen (Plus gegen Plus) und dem Maximum und dem Potenzialmaximum gilt

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{a^3} \quad (27)$$

wenn sich die Dipole mit entgegengesetzter Ladung (Plus gegen Minus) gegenüber stehen. Den letzteren Zustand versuchen die Dipole anzustreben. Diesen Zustand lässt sich leicht aus den Winkeln herleiten.

Betrachten wir den ersten Term in der Klammer, d.h.  $\cos \vartheta_1 * \cos \vartheta_2$  und setzen diesen = 1, so müssen beide Winkel = 0 sein. Der zweite, negative Klammerterm, d.h.  $\sin \vartheta_1 * \sin \vartheta_2 * \cos (\psi_1 - \psi_2)$  sollte  $\leq 0$  sein. Er wird = 0, wenn entweder  $\vartheta_1 = 0$  oder  $\vartheta_2 = 0$  oder  $\psi_1 - \psi_2 = 90^\circ$  sind.

Für Dipole, die beide mit gleicher Wahrscheinlichkeit räumlich alle relativen Orientierungen annehmen können, ist die mittlere Dipolwechselwirkung = 0. Das bedeutet aber nicht, dass andere Arten von Wechselwirkung ebenfalls = 0 wären. Die Positionen, welche zwei rotierende Dipole gegeneinander am häufigsten einnehmen, lässt sich aus dem Boltzmann'schen Verteilungssatz ableiten. Man erhält für das Potential die Keesom-Wechselwirkung [Atkins S. 699]:

$$\varphi_{dipol} = -\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 a^6 RT} \quad (28)$$

Je niedriger die Temperatur ist, umso geordneter verhalten sich die Moleküle. Interessant ist auch, dass der Anstand zur 6. Potenz eingeht.

Bisher haben wir nur lineare Dipole betrachtet, da bei diesen die Coulomb Potentiale einfach herzuleiten sind. Lineare Dipole werden von Moleküle gebildet, die aus nur zwei Atomen bestehen wie z.B. HCl mit  $D = 1,109 = 3,70 * 10^{-30}$  Cm oder CO mit  $D = 0,11$  Debye =  $0,367 * 10^{-30}$  Cm.

Um nichtlineare Dipole zu berücksichtigen, ist ein erhöhter Aufwand durchzuführen. Am Beispiel von Wasser soll das hier gezeigt werden. Das Dipolmoment beträgt  $D = 1,844$  Debye =  $6,152 * 10^{-30}$  Cm. Dieser Wert ist sehr hoch, jedoch durchaus nicht das höchste bekannte Dipolmoment. Unter den anorganischen Stoffen hat CsCl ein Dipolmoment von  $D = 10,387$  Debye =  $34,647 * 10^{-30}$  Cm. Unter den organischen Stoffen findet sich Formaldehyd CH<sub>2</sub>O mit einem Dipolmoment von  $D = 2,34$  Debye =  $7,806 * 10^{-30}$  Cm. Im Wassermolekül bilden die beiden Wasserstoffatome mit dem Sauerstoffatomn einen Winkel von  $105^\circ$  und erzeugen so das Dipolmoment. Der Kern-Kern Abstand zwischen einem Wasserstoffatom und dem Sauerstoffatom beträgt  $a = 0,958 * 10^{-10}$  m.

Mit der Definition des Dipolmoments

$$\mu = ql \quad (29)$$

und der Definition eines Mehrfachdipols

$$Q = \sum q_i a_i^2 \quad (30)$$

können wir eine genauere Beziehung für das Wassermolekül herleiten.

Diese Gleichung ist aus dem mechanischen Trägheitsmoment hergeleitet. Die Einheit ist  $\text{Cm}^2$ . Darin ist  $q_i$  ein Ladungselement und  $a_i$  dessen Abstand zum Schwerpunkt der Ladung, der als Mittelpunkt definiert wird. Für einen linearen Mehrfachdipol erhalten wir

$$Q = 2qa^2 \quad (31)$$

Berücksichtigen wir den Winkel  $\vartheta$  der beiden Wasserstoffatome gilt für das Dipolmoment des Wassers

$$\mu = 2qacos \vartheta \quad (32)$$

Beim Wassermolekül denken wir uns das Sauerstoffatom im Koordinatenursprung und jedes Wasserstoffatom rechts und links zu der y-Achse im Winkel von jeweils  $\vartheta = 105/2^\circ$ .

Nach q aufgelöst erhalten wir  $q = 0,5245 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ .

Für das Mehrfachdipolmoment eines Wassermoleküls um die y-Achse gilt daher

$$Q = 2qa^2 \sin^2 \vartheta \quad (33)$$

so dass wir mit dem oben errechneten Ladungselement q für das Mehrfachdipolmoment erhalten

$$Q = 6,06 \cdot 10^{-40} \text{ Asm}^2.$$

Für das Potenzial zwischen einem Wassermolekül und einer Punktladung gilt annähernd.

$$\varphi = -\frac{q_A Q_B}{8\pi\epsilon_0 a^3} (3\cos^2 \vartheta - 1) \quad (34)$$

Darin ist  $q_A$  die Punktladung und  $Q_B$  das Mehrfachdipolmoment um eine Zylinderachse, wenn die Achse mit der Verbindungslinie zur Ladung einen Winkel  $\vartheta$  bildet und der Abstand zwischen dem Mittelpunkten der Punktladung und des Quadrupols a beträgt.

Für das wichtige Potenzial zwischen einem linearen Dipol und einem Mehrfachdipol gilt.

$$\varphi = -\frac{3}{8\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 Q_2}{a^4} f(\vartheta_1 \vartheta_2 \omega_1 \omega_2) \quad (35)$$

Darin ist  $\mu_1$  das Dipolmoment und  $Q_2$  das Mehrfachdipolmoment. f ist eine komplizierte Funktion der Winkel, die ähnlich der des o.g. Dipol-Dipol-Potenzial in **Gl. 20** ist.

Ein weiteres Potenzial besteht zwischen einem unpolaren Molekül und einem Dipol dadurch, dass letztere in dem unpolaren Molekül einen Dipol induziert. Ähnlich wie ein Magneten auf Eisen.

Die Polarisierbarkeit beschreibt die Fähigkeit zur Induktion und ist wie folgt definiert:

$$\varphi = -\alpha E^2 \quad (36)$$

Darin ist  $\alpha$  die Polarisierbarkeit in der Einheit  $\text{Cm}^2\text{V}^{-1}$  und E die elektrische Feldstärke in der Einheit  $\text{NC}^{-1} = \text{Vm}^{-1}$ . Die Energie  $\varphi$  hat die Einheit  $\text{J} = \text{Nm}$ . Multipliziert man die Einheit der Polarisierbarkeit mit dem Quadrat der Einheit der Feldstärke in der Form  $\text{Vm}^{-1}$  erhält man  $\text{CV} = \text{VAs} = \text{J}$ . Mit der Einheit  $\text{NC}^{-1}$  für die Feldstärke erhält man das Ergebnis  $\text{m}^2\text{N}^2(\text{VAs})^{-1}$  dies ist ebenfalls = J.

Für das Potenzial zwischen einer Punktladung und einer durch diese Punktladung auf ein neutrales Molekül induziertem Dipols gilt

$$\varphi = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_1 q_2^2}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 a^4} \quad (37)$$

Darin ist  $\alpha_1$  die Polarisierbarkeit des neutralen Moleküls und  $q_2$  die Ladung der Punktladung.

Für das mittlere Potenzial aus einem Dipol, welches auf ein neutrales Molekül einen Dipol induziert, gilt:

$$\varphi = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{\pi \varepsilon_0 a^6} \quad (38)$$

Darin ist  $\mu_1$  das Dipolmoment und  $\alpha_2$  die Polarisierbarkeit. Durch diese Induktion wird das neutrale Molekül selbst zum Dipol. Um den gegenseitigen Winkel beider Moleküle zu berücksichtigen, ist die Gleichung mit  $\cos \vartheta$  zu multiplizieren.

Sind beide Moleküle Dipole, kann jedes Molekül auf das andere Molekül einen Dipol induzieren, abhängig von der jeweiligen Polarisierbarkeit.

Für das Potenzial eines Paares unterschiedlicher Moleküle gilt

$$\varphi_{ind} = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2 a^6} (\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) \quad (39)$$

Für das Potenzial eines Paar gleicher Moleküle gilt

$$\varphi = -\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 a^6} \quad (40)$$

Ein weiteres Potenzial kommt bei neutralen Molekülen dadurch zustande, dass sich Moleküle gegenseitig induzieren, obwohl sie keine Dipole sind. Diese Wechselwirkung beruht auf unsymmetrischer Elektronenverteilung, der sog. Elektronenfluktuation, was sich nur mit Hilfe der Quantenmechanik und der Schrödingergleichung herleiten lässt. Man nennt sie auch London Dispersionskraft nach Fritz London, dem Entdecker. Fritz London (1900 – 1954) war deutsch-amerikanischer Physiker. Häufig findet man auch die Bezeichnung van der Waals Kraft, benannt nach van der Waals. Johannes Diderik van der Waals (1837 – 1923) stellte 1873 in seiner Dissertation an der Universität Leiden, Holland, die nach ihm benannte van der Waals Gleichung auf. 1910 erhielt er den Nobelpreis. Sein Schüler an der Universität Amsterdam war van Laar.

Für die Ionisationsenergie  $I$  [J] gilt

$$I = h\nu \quad (41)$$

Daraus erhält man das London Potenzial zweier unterschiedlicher Moleküle

$$\varphi_{disp} = -\frac{3\alpha_1\alpha_2 h}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (42)$$



Darin ist  $\alpha$  die Polarisierbarkeit in der Einheit  $\text{Cm}^2\text{V}^{-1}$ ,  $\nu$  die Ionisationsfrequenz und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum. Aus beiden Ionisationsfrequenzen wird das geometrische Mittel gebildet.

$$h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (43)$$

Sowohl die Ionisationsenergie  $I$  als auch die Ionisationsfrequenz  $\nu$  sind messbar und tabelliert.

Für ein Paar gleichartiger Molekül gilt

$$\varphi_{disp} = \frac{3}{4} \frac{h\nu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^2} \quad (44)$$

Das geometrische Mittel der Ionisationsfrequenz  $\nu$  beträgt für identische Ionisationsfrequenzen  $\nu/2$ . Daher wird der Bruch zu Beginn der Gleichung nicht  $3/2$ , sondern  $3/4$ .

Das Attraktionspotenzial besteht also aus dem Potenzial zweier Dipole untereinander, die Dipol-Induktion und die London Dispersion. Sie alle enthalten die Abhängigkeit von der 6. Potenz des Abstandes  $a$ .

Näherungsweise können auch nichtlineare Dipole wie z.B. Wasser mit den o.g. Gleichungen berechnet werden. Die in den Gleichungen eingeführten Näherungen dienen dazu, die manuellen Berechnungen zu vereinfachen. Im Rahmen von programmierten Berechnungen kann man versuchen, auf diese Näherungen verzichten und die Berechnungen vollständig durchführen, wodurch ein besseres Ergebnis zu erwarten sein dürfte.

Durch Zusammenfassung der drei Potenziale erhalten wir die Größe  $B$  in der Lennard Jones Gleichung, wenn wir den Nennet  $r^6$  ausklammern für zwei verschiedenartige Moleküle

$$\frac{B}{r^6} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left[ \left( \frac{3}{2} h \left[ \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right] \alpha_1 \alpha_2 \right) + \left( \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} \right) + (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) \right] \quad (45)$$

Wir benötigen also lediglich die Dipolmomente  $\mu_1$  und  $\mu_2$ , die Polarisierbarkeiten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sowie die Ionisationsfrequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  bzw. die Ionisationsenergien. Für zwei identische Moleküle setzen wir  $\mu_1 = \mu_2$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2$  und  $\nu_1 = \nu_2$ .

Wie können also entweder  $A$  und  $B$  aus Messdaten oder Tabellen verwenden, oder aber  $B$  berechnen. Der Abstoßungstherm  $A$  lässt sich grob aus dem Stoßdurchmesser abschätzen. In Excel und VBA lassen sich die einzelnen Potenzialanteile als Funktion programmieren und können sowohl für die Potenziale als auch für die Kraftberechnung verwendet werden.

Mit dem Abstoßungsterm  $A$  ist das Lennard Jones Potenzial komplett und wir können Anwendungen berechnen.

Dazu entnehmen wir einige Daten aus [2].

**Beispiel** für Benzol:  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}^2$ ,  $I_1 = I_2 = 975 \text{ kJ/mol}$ ,  $r = 350 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ . **Ergebnis:**  $2 \cdot (1 \cdot 10^{-29})^2 \cdot 975^2 / [3 \cdot 2 \cdot 975 \cdot (350 \cdot 10^{-12})^6] = -17,8 \text{ kJ/mol}$

Das bedeutet  $\varphi = -17,8 \text{ kJ/mol}$ . Die Verdampfungsenergie beträgt  $30,8 \text{ kJ/mol}$ . Der 1. Ausdruck ist dimensionslos. Die Energiedimension wird also durch den 2. Term bestimmt. Manchmal wird  $I$  in  $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  angegeben. Dies ist die Energie eines Teilchens mit 1 negativer Ladung, die in einem Feld von  $1 \text{ V}$  entsteht. Es gilt  $1 \text{ eV} = 96,488 \text{ kJ/mol}$ . Manchmal werden auch die Längeneinheiten  $\text{nm}$  und  $\text{Angström}$  verwendet.  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ .  $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ .

Die Verdampfungsenthalpie entspricht der Energie, welche zur vollständigen Trennung aller Moleküle erforderlich ist. Die Ionisationsenergien liegen im Bereich  $10 \text{ eV} = 964 \text{ kJ/mol}$ .

Beispiele: Methan =  $13,3 - 14,5$ , Ethen =  $10,6$ , Ethanol =  $10,6$ , Ethylamin =  $9,3$ , Benzol =  $9,2$  Anilin =  $7,7 \text{ eV}$ .

Wir wollen jetzt das Potenzial auf Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen berechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass wir es einerseits mit einer großen Anzahl von Molekülen und andererseits mit unterschiedlichen Molekülabständen zu tun haben.

Rudolf Clausius (1822-1888, deutscher Physiker) leitete ein Virialtheorem, ähnlich der kinetischen Gastheorie, unter Berücksichtigung des zwischenmolekularen Potenzials her.

$$pV = NkT - \frac{1}{3} \sum a \frac{d\varphi}{da} \quad (46)$$

Das bedeutet, dass das Produkt aus  $a -d\varphi/da$  über alle im System enthaltenen Molekülpaare summiert werden muss. Rayleigh hat den Boltzmannschen Satz auf die radiale Verteilung der Molekülkonzentration angewendet. Dieser lautet

$$n_a = n e^{-\varphi(a)/kT} \quad (47)$$

Das bedeutet, dass die Konzentration abhängig vom Produkt aus Potenzial und der Temperatur ist. Darin ist  $n = N/V$  mit  $N = \text{Avogadrozahl}$ , Zahl der Moleküle im System und  $V$  das Volumen des Systems.

Daraus erhält Rayleigh die Gleichung

$$\int_0^\infty n_a \left( a \frac{d\varphi}{da} \right) 4\pi a^2 da = \frac{4\pi N}{V} \int_0^\infty a^3 e^{-\frac{\varphi}{kT}} d\varphi \quad (48)$$

Die Lösung dieser Gleichung führt zu der Virial-Zustandsgleichung von Rayleigh

$$pV = NkT + \frac{2\pi N^2 kT}{V} \int_0^\infty \left( 1 - e^{-\frac{\varphi}{kT}} \right) a^2 da \quad (49)$$

Setzt man für  $\varphi$  die Potenzialfunktion von Lennard-Jones ein, erhält man durch numerisches Integrieren den 2. Virialkoeffizient  $B$  in Form der nachstehenden Gleichung

$$pV = RT \left( 1 + \frac{NB}{V} \right) \quad (50)$$

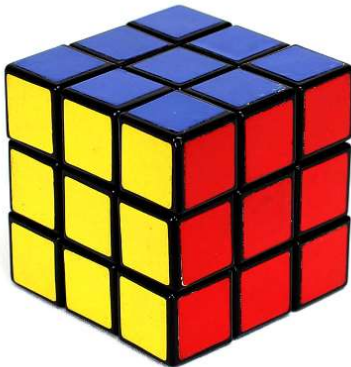
Darin ist  $N/V$  die Konzentration. Ansonsten ist diese Gleichung der von van der Waals ähnlich. Jedoch ist der Virialkoeffizient temperaturabhängig. Ebert und Ederer haben gezeigt wie man die numerische Integration nach Simpson durchführen kann.

In der nachstehenden Grafik ist die Abhängigkeit des Virialkoeffizienten von der Temperatur dargestellt.

...

Im festen, kristallinen Zustand können wir davon ausgehen, dass die Moleküle auf genau definierten Koordinaten platziert sind und nicht frei beweglich sind. Bei Kenntnis der kristallinen Struktur kann daher das Potenzial exakt berechnet werden. Bei Gasen ist der Abstand der Moleküle groß gegen den Moleküldurchmesser und die Moleküle sind frei beweglich. Hier können wir aus der Konzentration den mittleren Abstand berechnen, so dass wir eine exakte Lösung erhalten. Bei Flüssigkeiten berühren sich die Moleküle zwar, bilden aber keine kristalline Struktur. Ideal wäre daher ein Algorithmus, der fließend vom Gaszustand in den festen, kristallinen Zustand übergeht.

Wir betrachten ein kugelförmiges Zentralmolekül in einem kubisch raumzentrierten Kristall. Das Zentralmolekül ist von 27 kugelförmigen Molekülen umgeben. Jedes befindet sich in einem Kasten, dessen Kantenlänge identisch ist mit dem Durchmesser des Moleküls. Mit diesen 27 Kästchen bauen wir einen Würfel. Dieser sieht dem bekannten Zauberwürfel ähnlich. Daran kann man leicht die räumliche Anordnung der Moleküle erkennen.



Wir werden das Potenzial des Zentralmoleküls (hier nicht sichtbar) mit seinen 26 Nachbarmolekülen berechnen. Dieses mittlere Molekül hat 6 Nachbarmoleküle im Abstand  $a$ , diese entsprechen beim Zauberwürfel den Mittelsteinen, 12 Nachbarmoleküle im Abstand  $a\sqrt{2}$ , diese Positionen entsprechen den sog. Kantensteinen und 12 Nachbarmoleküle im Abstand  $a\sqrt{3}$ , diese entsprechen den sog. Ecksteinen. In der Lennard-Jones-Gleichung finden wir die Funktionen  $A r^{-9}$  und  $B r^{-6}$ . Mit den soeben berechneten Konstanten erhalten wir mit 6 unmittelbaren Nachbarmolekülen als Faktor

$$\varphi = A \left( \frac{6}{a^9} + \frac{12}{(a\sqrt{2})^9} + \frac{12}{(a\sqrt{3})^9} \right) = \frac{c6A}{a^9} \quad (51)$$

Damit erhalten wir  $c = 1 + 2(\sqrt{2})^{-9} + 2(\sqrt{3})^{-9} = 1,1026$ . Die vollständige Berechnung gestaltet sich sehr aufwändig. Ergebnisse können [4] entnommen werden.

xxxxx

Zu prüfen wäre, ob diese Daten sich auf die unmittelbaren Nachbarn oder das vollständige Kristall beziehen.

Damit können wir das gesamte Potenzial des mittleren Moleküls mit seinen 26 Molekülen berechnen. Wir werden danach die Kästchen vergrößern, sodass  $a$  ebenfalls größer und das Potenzial geringer wird. Dann werden wir die einzelnen Moleküle innerhalb seines Kästchens gleichmäßig bewegen und dies bei der Potenzialberechnung berücksichtigen.

Dann erweitern wir diese 27 Kästchen um eine weitere Schicht, so dass sich ein Würfel aus  $5 \times 5 \times 5$  Kästchen ergibt. Wir haben dann bei der Berechnung des Potenzials zwar mehr Kästchen zu berücksichtigen, dennoch wird das Potenzial geringer. Wir betrachten dann das Potenzial für einen unendlich großen Würfel und erhalten tatsächlich das gesamte Potenzial.

Solange der Molekülabstand geringer ist als der doppelte Moleküldurchmesser, bleibt jedes Molekül innerhalb seines Kästchens und das Modell beschreibt einen kristallinen Festzustand. Wird der Molekülabstand jedoch größer als der doppelte Moleküldurchmesser, kann ein Molekül sein Kästchen verlassen, und das Kästchen wird leer, d.h. es entsteht eine Lücke. Damit wäre ein Zustand erreicht, der dem einer **Flüssigkeit nahe kommt**.

Dazu verwenden wir ein Kastenmodell eines kubischen Kristalls, wie dies bei NaCl der Fall ist. In jedem Kasten befindet sich ein kugelförmiges Molekül. Bei  $0^\circ\text{K}$  liegt Potenzialminimum d.h. Kräftegleichgewicht vor und der Abstand ist  $a_{\min} = \epsilon$ . Das bedeutet, dass sich alle Moleküle berühren. Greifen wir ein Molekül heraus, so ist dieses von 6 Molekülen im Abstand  $a = a_{\min} = \epsilon$  umgeben. Hinter jedem dieser Moleküle befindet sich wieder ein Molekül usw. wie auf einer Perlenkette aufgereiht. Betrachten wir eine solche Reihe Moleküle so lauten die Abstände,  $\epsilon$ ,  $2\epsilon$ ,  $3\epsilon$  usw. Damit können wir das Potenzial einer Molekülkette exakt berechnen. Allerdings nur für die nächsten Moleküle, die das Zentralmolekül berühren. Das sind 8 Stück.

Insgesamt befinden sich aber 26 Moleküle in der unmittelbaren Nachbarschaft zum Zentralmolekül. Dies wird deutlich, wenn wir uns einen Zauberwürfel ansehen. Auf der Vorderfront und Rückfront zählen wir 2 mal 9 Kästchen = 18 und im Mittelbereich 8, macht insgesamt 26 Kästchen mit je einem Molekül der unmittelbaren Nachbarschaft. In jedem dieser Kästchen befindet sich ein Molekül, welches mit dem Zentralmolekül in unmittelbarer Nachbarschaft stehen alle weiteren Moleküle um das Zentralmolekül erhalten wir durch die Betrachtung des bekannten Zauberwürfels.

Daran machen wir uns die Anordnung der Moleküle um das Zentralmolekül klar. Der Würfel hat 6 Mittelsteine, 12 Kantensteine und 8 Ecksteine, insgesamt 26 Steine. Die Mittelsteine haben wir bereits betrachtet, die andere ergeben sich wie folgt.

Der Unterschied zwischen Kristallin und Flüssig besteht darin, dass die Dichte am Schmelzpunkt im flüssigen Zustand etwas niedriger ist als die Dichte im festen Zustand. Die entsprechende Energiedifferenz ist die Schmelzenthalpie.

Beispiel: Die Schmelztemperatur von Benzol beträgt  $5,5^\circ\text{C}$ . Die Dichte von festem Benzol beträgt bei  $0^\circ\text{C}$   $900\text{ kg/m}^3$  und von flüssigem Benzol bei  $20^\circ\text{C}$   $879\text{ kg/m}^3$ . Das sind gerade mal 2%. Daten am Schmelzpunkt liegen z.Z. nicht vor. Die Schmelzenthalpie von Benzol beträgt  $127,7\text{ kJ/kg} = 9974,7\text{ kJ/kmol}$ , (zum Vergleich: Wasser =  $335\text{ kJ/kg} = 6030\text{ kJ/kmol}$ ). Diese Energie wird aufgebracht, um bei  $5,5^\circ\text{C}$  den geordneten Kristallzustand in einen ungeordneten Flüssigzustand zu verwandeln. Dass die Schmelzwärme des Wassers trotz des hohen Dipolmoments geringer ist als die des Benzols, liegt daran, dass die Dipolstruktur im flüssigen Wasser erhalten bleibt. Immerhin beträgt der Siedepunkt

des Wassers auf Grund des hohen Dipolmoments  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Dipolmoment  $1,82\text{ D}$ ) und der des  $\text{H}_2\text{S}$  nur  $-60,35\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Dipolmoment =  $0,978\text{ D}$ ).

Im festen Zustand befinden sich die Moleküle also auf festen Plätzen innerhalb einer Kristallstruktur. Die einfachste Anordnung ist das kubische Gitter. Wir gehen also näherungsweise davon aus, dass die Moleküle im festen Zustand als Kristall. Es könnte daher eine gute Näherung sein, die Anordnung der Moleküle im Nullzustand wie in einem Kristall zu betrachten. Darin haben die Moleküle den geringst möglichen Abstand. In einer Flüssigkeit, müssen wir die Abstände bzw. die Anordnung der Moleküle kennen. Betrachten wir zunächst den Abstand  $\sigma$ . Dies ist der Abstand bei dem die Energie minimal wird. Gehen wir davon aus, dass dieser Zustand der am absoluten Nullpunkt entspricht, dann wird jede Energieaufnahme, z.B. in Form von Wärme dazu führen, dass die Moleküle um diesen Null-Zustand schwingen werden und sich damit ausdehnen.

Dynamische Molekülsimulation.

Wie haben bisher die Moleküleigenschaften aus statischen Betrachtungen hergeleitet. Zum Vergleich wollen wir nun die Bewegungen der Moleküle in den drei Dimensionen betrachten und daraus ebenfalls Eigenschaften herleiten. Die Bewegungen kommen aus den Potenzialen und den sich daraus ergebenden Kräften zustande.

Die Zahl der betrachteten Moleküle wollen wir möglichst beliebig gestalten und die berechneten Daten in einer Tabelle darstellen. Um die Berechnung der Potenziale, Kräfte, Geschwindigkeiten und Koordinaten so überschaubar und verständlich wie möglich zu gestalten sollen diese mit Hilfe von VBA Funktionen berechnet und in Tabellen dargestellt werden. Damit nutzen wir die bekannten guten Eigenschaften der Tabellenkalkulation wie z.B. die Summenbildung. Das kann Excel nämlich schneller als VBA.

Zu Beginn erhalten alle Moleküle einen Platz in einem Würfel zugewiesen. Die Verteilung kann statistischen oder auch strukturiert sein. So erhält jedes Molekül seine  $x$ ,  $y$  und  $z$  Koordinaten. Das wird in eine Tabelle eingetragen. Für jedes Molekül wird nun sowohl das Potenzial als auch die Kraft in der Wechselwirkung mit allen anderen Molekülen berechnet. Auch diese Daten stellen wir in einer Tabelle dar. Wir bilden nun den Vektor und Betrag der Kraft und berechnen daraus die Beschleunigung sowie die Strecke, die das Molekül innerhalb eines kleinen Zeitintervalls zurücklegt. Daraus erhalten wir neue Koordinaten.

Beispiele

Für Argon errechnet sich  $\epsilon = 0,997\text{ kJ/mol}$ ,  $\sigma = 3,4$  und  $r = 4,0$  Angström ( $10^{-8}\text{ cm}$ )  $V = -0,96\text{ kJ/mol}$

## Literatur

- 1 Vrabec, Vorhersage thermodynamischer Stoffdaten durch molekulare Simulation, 1996
- 2 Lemp, Messung zweiter Virialkoeffizienten fluorierter Methane und ihrer binären Mischungen
- 3 Mie. Ann. Phys. 11 (1903), 657; Lennard-Jones: Kap. 10 in Fowler: Statistical Mechanics. 2. Aufl. Cambridge 1936
- 4 E. A Moelwyn-Hughes, Physikalische Chemie, 1970
- 5 P. W. Atkins, J. Paula, Physikalische Chemie, 2010
  
- 6 Dipolmomente, [http://anorganik.chemie.vias.org/dipolmomente\\_tabelle.html](http://anorganik.chemie.vias.org/dipolmomente_tabelle.html)
- 7 xxx

Wolfgang Schmidt

Okt. 2014 (in Bearbeitung)