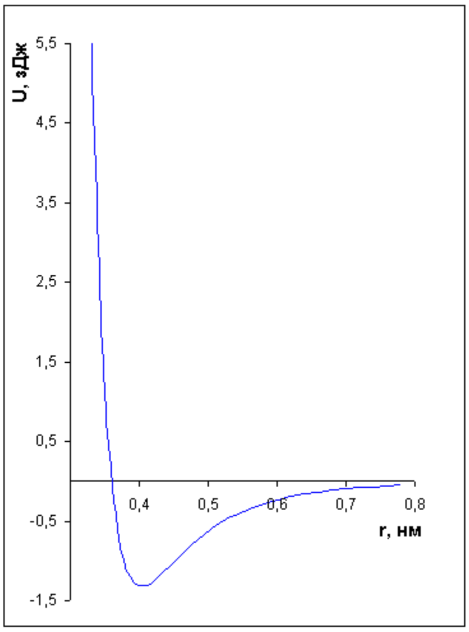
08. Межмолекулярные взаимодействия *(12 баллов)*

При моделировании свойств наночастиц, необходимо уметь рассчитывать силы, действующие на наномасштабах. Для этих целей широко используются парные потенциалы, описывающие взаимодействие двух незаряженных атомов или молекул. Такие потенциалы можно описать следующим уравнением:



$$U(r) = -\frac{A}{r^x} + \frac{B}{r^y} \qquad (1)$$

где **r** – расстояние между молекулами, **x** и **y** – натуральные числа, а **A** и **B** > 0.

1. *В таблице приведены расчетные значения **U(r)** для некоторого вещества. Используя эти данные, найдите значения степеней **x**, **y** и коэффициентов **A**, **B** в уравнении (1), применив при этом только ручку, бумагу, линейку и калькулятор.* ***(5,5 баллов)***

r, нм	0,32	0,34	0,35	0,37	0,68	0,70	0,72	0,74
U, зДж	10,9	3,01	1,14	-0,676	-0,113	-0,095	-0,081	-0,069

(1зДж = 10^{-12}нДж = 10^{-21}Дж)

2. *На каком расстоянии r_u энергия **U(r)** минимальна?* ***(2 балла)***

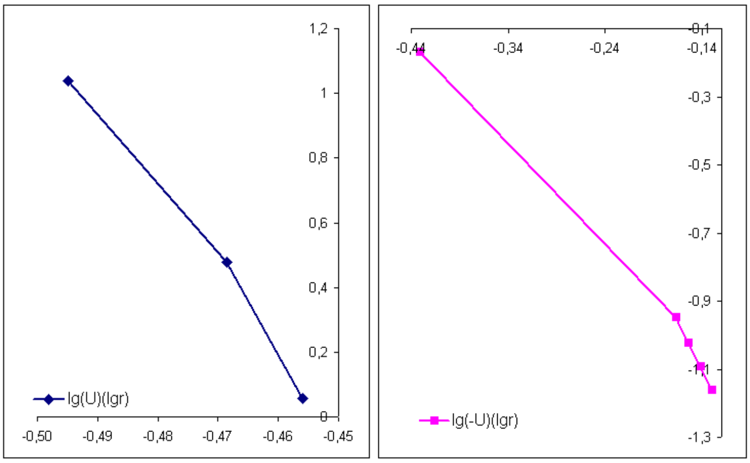
3. *Сила межмолекулярного притяжения равна* $F(r) = U'(r) = \frac{dU}{dr}$. *На каком расстоянии r_f сила притяжения **F(r)** максимальна?* ***(2 балла)***

4. *Запишите $U(r_u)$ и $F(r_f)$ через коэффициенты **A** и **B**. Рассчитайте значения $U(r_u)$ и $F(r_f)$.* ***(2,5 балла)***

Ответ.

1. 1) По приведенному в условии графику **U(r)** мы видим, что при маленьких расстояниях **r** энергия положительная и быстро растет, значит, преобладает положительное слагаемое – B/r^y, и при этом **y > x**. Продвигаясь дальше по оси **r**, мы видим, что энергия становится отрицательной (отрицательное слагаемое становится больше), и затем стремится к нулю (при этом тоже преобладает отрицательное слагаемое). Это согласуется с возможно известной из школьной физики закономерностью, что на наномасштабах между молекулами возникают силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса), однако при чрезмерном уменьшении расстояний молекулы начинают отталкиваться вследствие отталкивания их электронных оболочек.

Поскольку для положительных и для отрицательных энергий основной вклад вносят различные слагаемые, то в исходных данных можно поискать участок, где вкладом одного из слагаемых можно было бы пренебречь. Т.к. на возможном таком участке **U**(**r**) будет пропорциональна степенной функции от **r**, то такая зависимость сведется к линейной зависимости в логарифмических координатах: $\lg U(\lg r)$ для положительных значений энергии, или $\lg(-U)(\lg r)$ - для отрицательных.

Рис.1. 

Как несложно заметить по полученным графикам (рис. 1), при **r** > 0,68 нм зависимость можно приблизить прямой, что соответствует ситуации $\frac{A}{r^x} >> \frac{B}{r^y}$ или $U(r) \cong -\frac{A}{r^y}$ (2)

и, соответственно, линейной зависимости $\lg(-U) = \lg A - x \lg r$ (3).

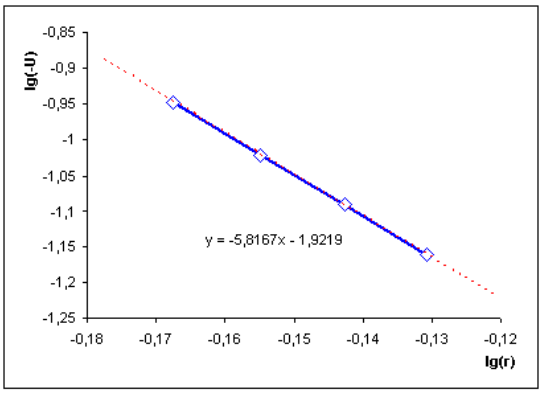
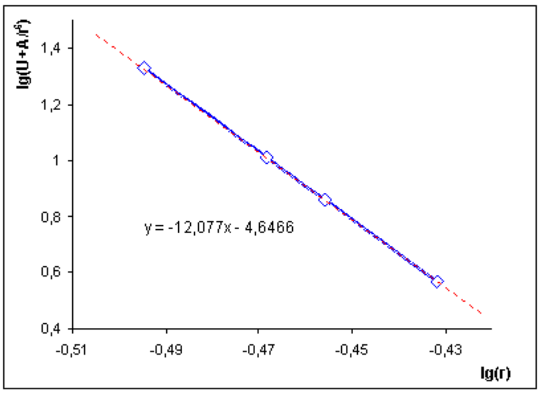
Рис. 2. 

Рис. 3. 

2) Значение коэффициента **x** можно найти одним из двух способов:

1. из графика на основе данных для последних четырех точек из таблицы (см. рис.2),
2. решив систему из двух уравнений с двумя неизвестными для любой пары точек из последних четырех в таблице (при этом лучше брать пары точек, отвечающих максимальным **r**, поскольку для них вклад второго слагаемого в величину энергии будет минимальным).

Поскольку, по условию, **x** – натуральное число, для последующих расчетов полученное значение **x** необходимо округлить до 6.

3) Подставляя **x** = 6 в уравнения (3) и (2) для точки **U**(0,74 нм) = -0,069 зДж, вычисляем значения **lgA** = -1,95 и **A** = 0,0112 зДж*нм^6, соответственно.

4) Чтобы найти коэффициенты для другого слагаемого, запишем выражение для него

$$\frac{B}{r^y} = U + \frac{A}{r^x} \qquad (4)$$

в логарифмических координатах

$$\lg B - y \lg r = \lg\left(U + \frac{0{,}0112}{r^6}\right) \qquad (5)$$

5) Значение коэффициента **y** можно найти одним из двух способов:

1. из графика на основе данных для четырех первых точек из таблицы (см. рис. 3),
2. решив систему из двух уравнений с двумя неизвестными для любой пары точек из четырех в начале в таблицы (при этом лучше брать пары точек, отвечающих минимальным **r**).

Поскольку, по условию, **y** – натуральное число, для последующих расчетов полученное значение **y** необходимо округлить до 12.

6) Подставляя **y** = 12 в уравнения (5) и (4) для **U**(0,32 нм) = 10,9 зДж, вычисляем значения **lgB** = -4,61 и **B** = 2,45*10^{-5} зДж*нм^{12}, соответственно.

7) Таким образом, получаем следующее уравнение для энергии межмолекулярного взаимодействия $U(r) = -\frac{0{,}0112}{r^6} + \frac{2{,}45 \cdot 10^{-5}}{r^{12}}$ (Потенциал Леннарда-Джонса)

<u>*Примечание:* конкретные значения показателей степеней **x** и **y** необходимо было вычислить самостоятельно, а не позаимствовать из справочника.</u>

2. Найдем, при каком межмолекулярном расстоянии производная $U'(r) = \frac{dU}{dr} = 0$:

$$\frac{dU}{dr} = 6\frac{A}{r^7} - 12\frac{B}{r^{13}} \text{ или } 6\frac{A}{r_u^7} - 12\frac{B}{r_u^{13}} = 0 \text{ или } \frac{6}{r_u^7}\left(A - 2\frac{B}{r_u^6}\right) = 0 \text{ или } A - 2\frac{B}{r_u^6} = 0$$

или $r_u = \sqrt[6]{2B/A} = \sqrt[6]{2 \cdot 2{,}45 \cdot 10^{-5}/0{,}0112} = \mathbf{0{,}404}$ нм

Это и есть искомая точка минимума, поскольку $U'_-(r) < 0$ и $U'_+(r) > 0$.

3. Сила притяжения будет максимальна в точке, отвечающей условию $F'(r) = \frac{dF}{dr} = 0$

$$\frac{dF}{dr} = -\frac{42A}{r^8} + \frac{156B}{r^{14}} \text{ или } -\frac{42A}{r_f^8} + \frac{156B}{r_f^{14}} = 0 \text{ или } \frac{6}{r_f^8}\left(-7A + \frac{26B}{r_f^6}\right) = 0 \text{ или } -7A + \frac{26B}{r_f^6} = 0$$

или $r_f = \sqrt[6]{26B/7A} = \sqrt[6]{\frac{26 \cdot 2{,}45 \cdot 10^{-5}}{7 \cdot 0{,}0112}} = \mathbf{0{,}448}$ нм

Это и есть искомая точка максимума, поскольку $F'_-(r) > 0$ и $F'_+(r) < 0$.

4. Минимальная величина энергии межмолекулярного взаимодействия составляет $U(0{,}404)=U\left(\sqrt[6]{2B/A}\right)=-\frac{A}{r^6}+\frac{B}{r^{12}}=-\frac{A}{2B/A}+\frac{B}{(2B/A)^2}=-\frac{A^2}{2B}+\frac{A^2}{4B}=-\frac{A^2}{4B}=$ **-1,28** зДж

Максимальная сила притяжения составляет

$$F\left(\sqrt[6]{26B/7A}\right)=6\frac{A}{r^7}-12\frac{B}{r^{13}}=\frac{6}{26B/7A}\left(\frac{A}{\sqrt[6]{26B/7A}}-\frac{2B}{26B/7A\sqrt[6]{26B/7A}}\right)=$$

$$=\frac{42A}{26B}\cdot\frac{A(26B/7A)-2B}{26B/7A\sqrt[6]{26B/7A}}=\frac{294A^2}{676B^2}\cdot\frac{26B/7-2B}{\sqrt[6]{26B/7A}}=\frac{42A^2}{676B}\cdot\frac{26-14}{\sqrt[6]{26B/7A}}=$$

$$=\frac{504A^2}{676B\sqrt[6]{26B/7A}}=\frac{126A^2}{169B\sqrt[6]{26B/7A}}$$

$F\left(\sqrt[6]{26B/7A}\right)=F(0{,}448)=$ **8,51** пН (учитывая, что $\frac{dU(10^{-12}\text{нДж})}{dr(\text{нм})}=F\left(10^{-12}\text{Н}\right)=F(\text{пН})$).