

## Fyzika biopolymerů

### Elektrostatické interakce a van der Waals

Robert Vácha

Kamenice 5, A4 2.13  
[robert.vacha@mail.muni.cz](mailto:robert.vacha@mail.muni.cz)



CEITEC



### Biopolymery

- biopolymery jsou biologické polymery - řetězce kovalentně propojených monomerních jednotek (nukleových kyselin, aminokyselin, sacharidů)
- DNA, RNA, proteiny, celulóza, glykogen, chitin, škrob, ...
- struktura primární, sekundární, terciální, kvartérní
- interakce?

2

### Interakce

$V(r)$  = interakční energie mezi dvěma částicemi Interakce: 1. vazebné 2. nevazebné

derivací potenciálu je síla  $F = -\frac{dV(r)}{dr}$

jednotky energie

- 1 J = 0.239 cal =  $6.242 \times 10^{18}$  eV =  $2.43 \times 10^{20}$  kT (25°C)
- 1 kT (25°C) = 0.529 kcal mol<sup>-1</sup> = 2.478 kJ mol<sup>-1</sup>
- 1 kT =  $4.114 \times 10^{-21}$  J (25°C) =  $4.045 \times 10^{-21}$  J (20°C)
- 1 kcal mol<sup>-1</sup> = 4.184 kJ mol<sup>-1</sup> (1 cal = 4.184 J)
- 1 eV =  $1.602 \times 10^{-19}$  J = 23.06 kcal mol<sup>-1</sup>
- 1 cm<sup>-1</sup> =  $1.986 \times 10^{-23}$  J

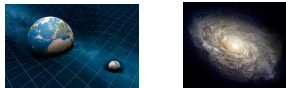
Boltzmannova konstanta	k, k <sub>B</sub>	$1.381 \times 10^{-23}$ JK <sup>-1</sup>
Avogadrovo číslo	N <sub>A</sub>	$6.022 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
Plynová konstanta	R = k × N <sub>A</sub>	8.314 JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Náboj elektronu	e	$1.602 \times 10^{-19}$ C
Rychlost světla	c	$2.998 \times 10^8$ ms <sup>-1</sup>
Permitivita vakua	$\epsilon = 10^{-7} 4\pi c^2$	$8.854 \times 10^{-12}$ C <sup>2</sup> J <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>

3

## Základní síly/interakce

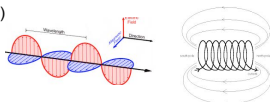
### Gravitace (Isaac Newton, 1687)

- úměrnost  $1/r^2$
- elementární částice - graviton (hypotetická)



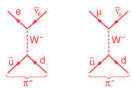
### Elektromagnetismus (James Clerk Maxwell - 1864)

- $10^{36}$  krát silnější než gravitace
- úměrnost  $1/r^2$
- elementární částice - foton



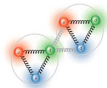
### Slabá interakce (Enrico Fermi - 1934; později Glashow, Salam, and Weinberg - 1979)

- $10^{25}$  krát silnější než gravitace
- úměrnost  $1/r^4 \exp(-m_W r)$
- dosah  $10^{-16}$  m
- elementární částice - bosony W a Z



### Silná interakce (Murray Gell-mann and George Zweig - 1961)

- $10^{38}$  krát silnější než gravitace
- dosah  $10^{-15}$  m (10x průměr atomového jádra)
- elementární částice - gluony



4

## Electromagnetické síly

- určují (dominují) interakci mezi atomy a molekulami: vazebné síly, nevazebné síly, vodíkové vazby, solné můstky, atd

- jsou konzervativní

Příklad: Interakce dvou iontů ( $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ) ve vakuu:

Gravitační síla (Newton):

$$F_G = G \frac{m_{\text{Na}} m_{\text{Cl}}}{r^2}$$

Electromagnetická síla (Coulomb):

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_{\text{Na}} Q_{\text{Cl}}}{r^2}$$

5

## 1. Vazebné interakce - chemická vazba

rozsah 1.5 - 3.0 ångström =  $10^{-10}$  m, změněná distribuce elektronové hustoty mezi atomy

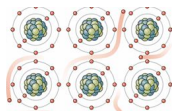
1) kovalentní vazba - 60 - 1000 kJ/mol



2) iontová vazba - 300 - 3000 kJ/mol



3) kovová vazba - 80 - 1000 kJ/mol



6

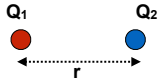
## 2. Nevazebné interakce

Nevazebné elektrostatické interakce seřazené podle velikosti (multipólový rozvoj = série popisující prostorové rozdělení):



- náboj - náboj
- náboj - dipól
- dipól - dipól
- náboj - indukovaný dipól
- dipól - indukovaný dipól

### A - Coulombovská interakce (náboj-náboj)



Síla:

$$F_C = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

Potenciál:

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2} \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 10^{-7} \text{C}^2 \text{m} / \text{F}$$

7

## Příklad

Spočítejte interakční energii mezi Na<sup>+</sup> a Cl<sup>-</sup> ve vakuu. Uvažujte vzdálenost mezi ionty 2.8 Å.

## Řešení

Pro jednoduchost bylo zavedeno:

$$\frac{1}{kT} V = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2 z_1 z_2}{r} = l_B \frac{z_1 z_2}{r} \quad l_B \text{ je Bjerrumova délka a } z \text{ je valence}$$

8

**Table 3.2** Static Dielectric Constants  $\epsilon$  of Some Common Liquids and Solids at 25°C\*

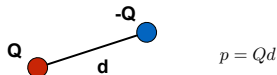
Compound	$\epsilon$	Compound	$\epsilon$	
<b>Hydrogen-bonding</b>				
Methylformamide	HCONHCH <sub>3</sub>	182.4	<b>Polymers</b>	
Formamide	HCONH <sub>2</sub>	109.5		
Hydrogen fluoride	HF (at 0°C)	84	Nylon	3.7–4.2
Water	H <sub>2</sub> O	78.5	PTFE, Fluorocarbons	2.0, 2.1–3.6
Water	D <sub>2</sub> O	77.9	Polycarbonate	3.0
Formic acid	HCOOH (at 16°C)	58.5	Polystyrene	2.4
Ethylene glycol	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	40.7	Silicone oil	2.8
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.6	<b>Glasses</b>	
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	24.3	Fused quartz SiO <sub>2</sub>	3.8
n-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	20.2	Soda glass	7.0
Ammonia	NH <sub>3</sub>	16.9	Borosilicate glass	4.5
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	6.2	<b>Crystalline solids</b>	
<b>Non-hydrogen-bonding, polar</b>				
Acetone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	20.7	Diamond (carbon)	5.7
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	4.8	Crystalline quartz SiO <sub>2</sub>	4.5
<b>Nonpolar</b>				
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.3	Micas	5.4–7.0
Carbon tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	2.2	Sodium chloride NaCl	6.0
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2.0	Alumina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5
Dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	2.0	<b>Miscellaneous</b>	
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.9	Air (dry)	1.00054
			Piezoelectric materials	>1, up to 10 <sup>4</sup>
			Water (liquid at 0°C)	87.9
			Water (ice at 0°C)	91.6–106.4
			Paraffin (liquid)	2.2
			Paraffin wax (solid)	2.2
			Liquid helium (2–3 K)	1.055

\*The dielectric constant is a measure of the extent of reduction of electric fields and, consequently, of the reduced strengths of electrostatic interactions in a medium.

9

Jacob N. Israelachvili: Intermolecular and Surface Forces 3rd ed. Academic press 2011 p.65

## B - Dipólové interakce (náboj-dipól, dipól-dipól)



POZOR: jsou dvě různé definice orientace dipólu: fyzici - od minus k plus

chemici - od plus k minus

podle autora tedy můžou ve vzorcích vycházet různá znaménka, my = fyzici

Electrostatický potenciál dipólu získáme součtem potenciálů od jednotlivých nábojů:

pro dipól orientovaný v ose z:

$$V_E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left( \frac{-Q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - d/2)^2}} + \frac{Q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z + d/2)^2}} \right)$$

pro  $d^2 \ll r^2 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$$V_E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left( \frac{-Q}{\sqrt{r^2(1 - zd/r^2)}} + \frac{Q}{\sqrt{r^2(1 + zd/r^2)}} \right)$$

rozvineme  $\left(1 - \frac{zd}{r^2}\right)^{-1/2}$  a zanedbáme členy s mocninami  $d$  vyššími než 2

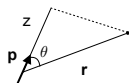
10

$$V_E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left[ \frac{-Q}{r} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{zd}{r^2}\right) + \frac{Q}{r} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{zd}{r^2}\right) \right]$$

$$= -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Qzd}{r^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{zp}{r^3}$$

pro dipól orientovaný v libovolném směru:  $z/r \rightarrow \cos \theta$

$$V_E = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Qzd}{r^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{p \cos \theta}{r^2}$$



### interakce náboj - dipól

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p_2 \cos \theta}{r^2}$$

### interakce náboj - rotující dipól

pokud dipól může rotovat v rámci tepelného pohybu (energie), pak se jeho interakce zprůměruje

všechny úhly ale nemají stejnou pravděpodobnost: pravděpodobnost je dána Boltzmannovým faktorem a délkou kružnice na povrchu jednotkové koule

$$dP = \frac{e^{-E(\theta)/kT} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-E(\theta)/kT} \sin \theta d\theta}$$

11

dipól v přítomnosti bodového náboje  $Q_1$

$$dP = \frac{e^{-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p \cos \theta}{kT r^2}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p \cos \theta}{kT r^2}} \sin \theta d\theta}$$

průměrná velikost dipólu je:

$$\langle p \rangle = \int_0^\pi p \cos \theta dP = \int_0^\pi p \cos \theta \frac{e^{-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p \cos \theta}{kT r^2}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p \cos \theta}{kT r^2}} \sin \theta d\theta}$$

pokud interakční energie je menší než tepelná energie a dipól tedy může v rámci tepelného pohybu rotovat ( $\langle \rangle$  značí střední hodnotu přes soubor - dostupné konfigurace)

12

## Příklad

Spočítejte střední hodnotu rotujícího dipólu v přítomnosti jiného náboje. K výpočtu integrálu aproximujte exponenciálu Taylorovým rozvojem  $e^x \approx 1 + x$

$$\langle p \rangle = \int_0^\pi p \cos \theta dP = \int_0^\pi p \cos \theta \frac{e^{-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p \cos \theta}{kTr^2}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p \cos \theta}{kTr^2}} \sin \theta d\theta}$$

integrály, které se mohou hodit

$$\int_0^\pi \sin \theta \cos \theta d\theta = 0 \quad \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{2}{3} \quad \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{4}{3}$$

13

řešením je Langevinova funkce  $L$ , kde Taylorovým rozvojem

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 \dots$$

$$\langle p \rangle = \int_0^\pi p \cos \theta dP = \frac{\int_0^\pi p \cos \theta e^{-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p \cos \theta}{kTr^2}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p \cos \theta}{kTr^2}} \sin \theta d\theta} = pL\left(\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p}{kTr^2}\right) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p^2}{3kTr^2}$$

Interakční potenciál náboje a rotujícího dipólu potom je:

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 \langle p \cos \theta \rangle}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 \langle p \rangle}{2r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1}{2r^2} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p^2}{3kTr^2} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{Q_1^2 p^2}{6kTr^4}$$

Energii rotujícího dipólu s jiným dipólem nebo obecněji elektrickým polem, které vytváří v bodě dipólu potenciál  $V_{external}$

$$\langle p \rangle \approx \frac{p^2 V_{external}}{3kT}$$

14

## Entropická část interakce

výše uvedené interakce jsou Helmholtzovy volné energie = polovina celkové vnitřní energie pro rotující dipól <=> polovina energie je spotřebována na orientování dipólů

z termodynamiky:  $E = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$

pro rotující dipól(y) ve vakuu:  $F \sim -T^{-1}$

$$T \frac{\partial F}{\partial T} = -F \\ E = 2F$$

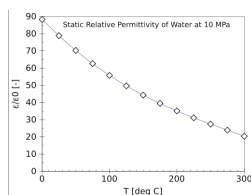
dielektrická konstanta obvykle závisí na teplotě

pro dva interagující náboje v dielektriku:

$$TS = -T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} T \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{TF}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$$

pro vodu:  $\frac{T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = -1.36$

$$E = 2.36F$$

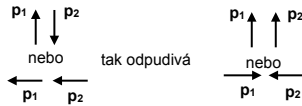


Stan J Klimas

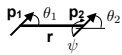
15

## Interakce dipól - dipól

interakce dvou dipólů může být jak přitažlivá



obecně pro natočené dipóly:  $V = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \left[ \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})(\vec{p}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right]$

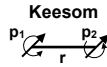


$$= -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{p_1 p_2 t}{r^3}$$

$$t = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \psi$$

pro teplotně rotující dipóly:  
pravděpodobnost stavů

$$P \sim e^{-V/kT} = \exp\left(-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{p_1 p_2 t}{kT r^3}\right)$$



odtud lze odvodit (složitější výpočet):

$$\langle t \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{p_1 p_2}{kT r^3} \frac{1}{3}$$

volná energie teplotně rotujících dipólů:

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{p_1^2 p_2^2}{3kT r^6}$$

vždy přitažlivá a pro volně rotující dipóly ( $T \rightarrow \infty$ )  $V=0$

16

**Table 4.1** Dipole Moments of Molecules, Bonds, and Molecular Groups (in Debye Units:  $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$ )<sup>a</sup>

Molecules			
Alkanes	0 <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O	1.85 <sup>c</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzene)	0 <sup>d</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (alcohols)	1.7
CCl <sub>4</sub>	0	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH (cyclohexanol)	1.7
CO <sub>2</sub>	0 <sup>e</sup>	OMCTS <sup>f</sup>	0.42
CO	0.11	CH <sub>3</sub> COOH (acetic acid)	1.7
CHCl <sub>3</sub> (chloroform)	1.06	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (ethylene oxide)	1.9
HCl	1.08	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (acetone)	2.9
HF	1.91 <sup>g</sup>	HCONH <sub>2</sub> (formamide)	3.7 <sup>e</sup>
NH <sub>3</sub>	1.47	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (phenol)	1.5
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.87	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (aniline)	1.5
NaCl	8.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (chlorobenzene)	1.8
CsCl	10.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (nitrobenzene)	4.2
Bond Moments			
C-H <sup>h</sup>	0.4	C-C	0
N-H <sup>h</sup>	1.31	C=C	0
O-H <sup>h</sup>	1.51	C-N	0.22
F-H <sup>h</sup>	1.94	C <sup>+</sup> -O	0.74
		C <sup>-</sup> -Cl	1.5-1.7
		N <sup>-</sup> -O	0.3
		C <sup>+</sup> =O	2.3-2.7
		N <sup>+</sup> =O	2.0
Group Moments			
C <sup>-</sup> CH <sub>3</sub>	0.4	C <sup>-</sup> COOH	1.7
C <sup>-</sup> OH	1.65	C <sup>-</sup> OCH <sub>3</sub>	1.3
C <sup>-</sup> NH <sub>2</sub>	1.2-1.5	C <sup>-</sup> NO <sub>2</sub>	3.1-3.8
		Adenine	-3
		Thymine	-4
		Guanine	-7
		Cytosine	-8

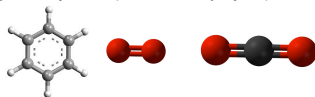
<sup>a</sup>Data compiled from Wesson (1948), Smyth (1955), Davies (1965), Landolt-Börnstein (1982), and Jasien and Fitzgerald (1990).  
<sup>b</sup>Depends on conformation (e.g., cyclopropane has a dipole moment).  
<sup>c</sup>Hydrogen-bonding molecules can have different dipole moments in the gas, liquid, and solid phases, as well as in different solvents.  
<sup>d</sup>Benzene has six C<sup>-</sup>-CH<sup>+</sup> dipoles pointing radially out, giving rise to a zero net dipole moment but that also attracts cations to the center of the molecule.  
<sup>e</sup>CO<sub>2</sub> has two C<sup>+</sup>=O<sup>-</sup> dipoles pointing in opposite directions, giving rise to a zero net dipole moment.  
<sup>f</sup>Octamethyl cyclotetrasiloxane, a quasi-spherical molecule of low polarity that is commonly used as a model solvent or solute in fundamental studies of intermolecular interactions.

Jacob N. Israelachvili: Intermolecular and Surface Forces 3rd ed. Academic press 2011 p.72

17

## C - Interakce nepolárních částic

částice s nulovým nábojem a dipólem se nazývají nepolární (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, benzen, ...)



elektrické pole na nich může indukovat dipól deformací elektronové hustoty  
indukovaný dipól je v prvním přiblížení přímo úměrný elektrickému poli

$$p_{\text{indukovaný}} = \alpha E$$

polarizovatelnost  $\alpha$  je:

- tenzor, který může být neisotropní
- přibližně úměrná objemu molekuly
- dána především valenčními elektrony
- $\pi$  elektrony jsou polarizovatelnější než  $\sigma$  elektrony
- interakce kovových nanokrystalů nebo nanotrubiček mohou být silné díky množství volně vázaných elektronů

pro malé molekuly lze získat odhad součtem polarizovatelnosti vazeb

18

**Table 5.1** Electronic Polarizabilities  $\alpha_0$  of Atoms, Molecules, Bonds, and Molecular Groups<sup>a</sup>

Atoms and Molecules					
He	0.20	NH <sub>3</sub>	2.3	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	4.3
H <sub>2</sub>	0.81	CH <sub>4</sub>	2.6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.5
H <sub>2</sub> O	1.45-1.48	HCl	2.6	Cl <sub>2</sub>	4.6
O <sub>2</sub>	1.60	CO <sub>2</sub>	2.9	CHCl <sub>3</sub>	8.2
Ar	1.63	CH <sub>3</sub> OH	3.2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10.3
CO	1.95	Xe	4.0	CCl <sub>4</sub>	10.5
Bond Polarizabilities					
C-C aliphatic	0.48	C-H	0.65	C-Cl	2.60
C=C aromatic	1.07	O-H	0.73	C-F	0.73
C=C	1.65	C-O	0.60	Si-Si	2.24
C≡C	2.39	C=O	1.36	Si-H	1.27
Molecular Groups					
C-O-H	1.3	-CH <sub>2</sub> -	1.84	CF <sub>3</sub>	2.4
C-O-C	1.1	CH <sub>3</sub>	2.0	Si-O-Si	1.4
C-NH <sub>2</sub>	2.0	-CF <sub>2</sub> -	2.0	Si-OH	1.6

<sup>a</sup>Polarizabilities  $\alpha_0$  are given in volume units of  $(4\pi\epsilon_0)\text{\AA}^3 = (4\pi\epsilon_0)10^{-30}\text{ m}^3 = 1.11 \times 10^{-40}\text{ C}^2\text{ m}^2\text{ J}^{-1}$ . Note that when molecules are dissolved in a solvent medium, their polarizability can change by up to 10%. Data compiled from *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition (2006-2007), Denbigh (1940), Hirschfelder et al., (1954), and Smyth (1955).

Jacob N. Israelachvili: Intermolecular and Surface Forces 3rd ed. Academic press 2011 p.93

19

interakce náboje s indukovaným dipólem = interakce náboje a pevného dipólu ve směru pole:

$$\begin{aligned} V &= -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1}{r^2} p_2 \cos\theta \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1}{r^2} \alpha_2 \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1}{r^2} \\ &= -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{Q_1^2 \alpha_2}{r^4} \end{aligned}$$

musíme ovšem odečíst energii spotřebovanou na indukování dipólu

$$\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{Q_1^2 \alpha_2}{2r^4}$$

volná interakční energie je:

$$V = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{Q_1^2 \alpha_2}{2r^4}$$

obdobně interakce indukovaného dipólu v poli fixovaného nebo rotujícího dipólu

obecně pro dvě polarizovatelné molekuly s dipóly dostaneme Debyeho interakci:

$$V = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{p_1^2 \alpha_2 + p_2^2 \alpha_1}{r^6}$$

20


## Přehled elektrostatických interakcí

**náboj - náboj (Coulomb)**




$$\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r}$$

**náboj - dipól**



$$-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 p_2 \cos\theta}{r^2}$$

**náboj - rotující dipól**



$$-\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{Q_1^2 p_2^2}{6kTr^4}$$

Dipól může rotovat, pokud velikost interakční energy je menší než kT. Dáno Boltzmanovskou distribucí stavů.

**náboj - indukovaný dipól**



$$-\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{Q_1^2 \alpha_2}{2r^4}$$

Polarizovatelnost  $\alpha$  určuje velikost indukovaného dipólu  $p = \alpha E$

21

**pevný dipól - pevný dipól**

$$\frac{p_1 p_2 \cos \theta}{r^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{p_1 p_2 t}{r^3}$$

**pevný dipól - indukovaný dipól**

$$t = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \psi$$

$$-\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{p_1^2 \alpha_2 (1 + 3 \cos^2 \theta)}{2r^6}$$

**Interakce**

**model**

**V [kJ/mol] příklad**

Ion-dipole		Ion charge–dipole charge	40–600	Na <sup>+</sup> ·····O—H
H bond		Polar bond to H–dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	:Ö—H·····iÖ—H
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	I—Cl·····I—Cl
Ion-induced dipole		Ion charge–polarizable e <sup>-</sup> cloud	3–15	Fe <sup>2+</sup> ·····O <sub>2</sub>
Dipole-induced dipole		Dipole charge–polarizable e <sup>-</sup> cloud	2–10	H—Cl·····Cl—Cl

Philip J Brucat 22

**3. Nevazebné neelektrostatické interakce**

**A - van der Waals**

van der Waals = Keesom + Debye + London

**rotující dipól - rotující dipól (Keesom)**

$$\frac{p_1 p_2 \cos \theta}{r^3} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{p_1^2 p_2^2}{3kT r^6}$$

**rotující dipól - indukovaný dipól (Debye)**

$$\frac{p_1 \alpha_2}{r^3} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{p_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

**indukovaný dipól - indukovaný dipól (London)**

$$\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^3} = -\frac{3}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6}$$

$$V \sim \frac{1}{r^6}$$

23

**B - Repulze**

elektronové obaly atomů se začnou odpuzovat pokud se atomy k sobě přiblíží na několik angströmů

odpudivá interakce je:  $V \sim e^{-r/\sigma}$   $\sigma$  je konstanta související s velikostí atomu

pro výpočetní jednoduchost se častěji používá mocnina:  $V \sim \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$

van der Waalsova a repulzní interakce se nejčastěji popisuje Lennar-Jonesovým potenciálem

$$4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

efektivní poloměry atomů, molekul a iontů v nm

Ne	Ar	Kr	Xe	CH <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>
0.154	0.188	0.201	0.216	0.20	0.275
H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	HCl	HBr	
0.14	0.18	0.18	0.18	0.19	
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
0.21	0.215	0.255	0.265	0.285	
-CH <sub>3</sub> group	-CH <sub>2-</sub> group	-NH <sub>2</sub> group	-OH group	Aromatic ring thickness	
0.20	0.20	0.17	0.145	0.37	

Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
0.068	0.095	0.133	0.148	0.169	0.347
Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	
0.031	0.065	0.076	0.099	0.135	

Jacob N. Israelachvili: Intermolecular and Surface Forces 3rd ed. Academic press 2011 p.134

24



### Shrnutí některých vztahů termodynamiky

energie	entalpie	Helmholtzova ve	Gibbsova ve
$dE = Q + W$	$H = E + pV$	$F = E - TS$	$G = E - TS + pV$
		ve=volná energie	

soubor

$$NVE : \quad dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i N_i$$

$$NpE : \quad dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i N_i$$

$$NVT : \quad dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i N_i$$

$$NpT : \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i N_i$$

Gibbs-Dunham

$$-SdT + Vdp = \sum_i N_i d\mu_i$$

vztah mezi změnou entropie a teplem

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

### Boltzmannova distribuce stavů

v kanonickém souboru (NVT) je Helmholtzova volná energie  $dF = dE - TdS = 0$

energie  $E$  je průměrná hodnota přes soubor  $E = \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i$   
 $p_i$  je pravděpodobnost  $i$ -tého stavu s energií  $E_i$

derivaci dostaneme  $dE = \sum_i (E_i dp_i + p_i dE_i) = \sum_i E_i dp_i$

neboť energie stavu závisí na  $N, V$  ale ne na  $S$  nebo  $T$

entropii můžeme spočítat na základě statistické mechaniky jako

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad \text{míra uspořádanosti}$$

$$dS = -k \sum_i (1 + \ln p_i) dp_i$$

dosadíme do počátečního vztahu pro Helmholtzovu volnou energii

$$dF = \sum_i [E_i + kT(1 + \ln p_i)] dp_i = 0$$

řešením rovnice je pravděpodobnost jednotlivých stavů (po normalizaci)

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q}$$