



Die Natur der Van-der-Waals-Wechselwirkung

Hauptseminar SS 08

Christian Hölscher

Inhalt



- Van-der-Waals-Zustandsgleichung
- Beschreibung der van der Waals-Wechselwirkung
- Wo taucht die van der Waals-WW auf ?
- Van der Waals-WW in Force Field-Methoden
- Van der Waals-WW zwischen nicht-mikroskopischen Körpern

Einleitung

- Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)
- Nach der Schulausbildung als Lehrer tätig, erst später Studium der Physik
- 1873 Dissertation „*Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand*“
- Beschreibung von realen Gasen, Existenz einer kritischen Temperatur, materialunabhängige Zustandsgleichung
- 1910 Nobelpreis für seine Arbeiten über die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten



http://en.wikipedia.org/wiki/Johannes_Diderik_van_der_Waals



- Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = nRT$$

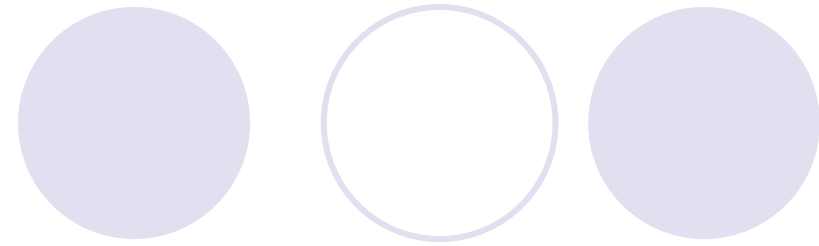
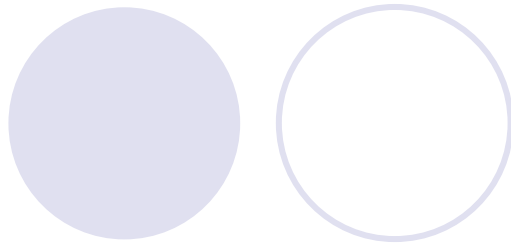
$$\text{mit } R = k_B N_A = 8.3166 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

- Van der Waals-Zustandsgleichung

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Binnendruck,
berücksichtigt WW der
Gasmoleküle
untereinander

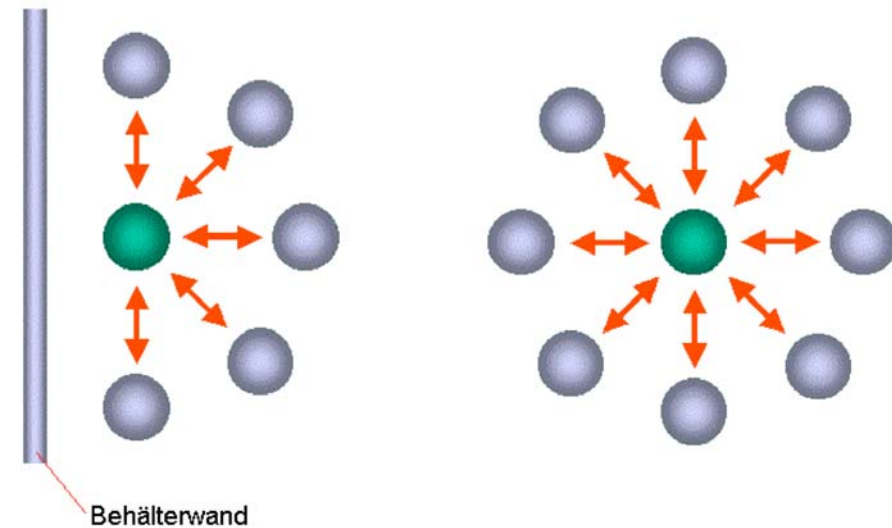
Eigenvolumina der Moleküle
Für $p \rightarrow \infty$ bei $T = \text{const.}$
gilt nicht $V \rightarrow 0$



- Anziehende WW hebt sich für Moleküle im Innern des Gases auf
- Für Moleküle am Rand verbleibt resultierende Kraftkomponente nach innen
- Differenzdruck proportional zur Anzahl der Wechselwirkungen in der

Randschicht: $: \left(\frac{N}{V} \right)^2$

- → Oberflächenspannung



http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_6/kap6_8/grafik/binnendruck_bild1.gif

Beschreibung der vdW-Kraft (um 1930)

- Elektrostatische WW zwischen permanenten Dipolen, erhöhte Wahrscheinlichkeit dass Dipole entgegengesetzt ausgerichtet sind (nach Willem Hendrik Keesom)

$$\nearrow -\frac{C_{Keesom}}{r^6} \searrow$$

- Debye-WW, permanenter Dipol induziert entgegengesetztes Dipolmoment in nichtpolarem Molekül

$$\nearrow -\frac{C_{Debye}}{r^6} \searrow$$

- London Kraft, Wechselseitiges Induzieren von kurzlebigen Dipolmomenten zwischen nicht-polaren aber polarisierbaren Molekülen, häufig synonym mit „Van-der-Waals-Kraft“ verwendet

$$\nearrow -\frac{C_{London}}{r^6} \searrow$$

Abstandsabhängigkeit

- Durch Elektronenfluktuation entsteht im nichtpolarem Molekül instantan ein Dipolmoment \mathbf{p}_1 mit elektr. Feld $\mathbf{E}_1 \sim r^{-3}$
- Dies induziert ein Dipolmoment $\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}_1$ am zweiten Molekül
- Wechselwirkungsenergie ist dann für große Entfernungen

$$W : \frac{1}{r^6}$$

- Es existieren auch Anteile von Quadrupol-Dipol-WW (r^{-8}), Q-Q-WW (r^{-10}), werden jedoch meist vernachlässigt.
- Auf kurze Distanzen ist die WW stark abstoßend, aufgrund des Überlapps zwischen den negativ geladenen Elektronenwolken
- Für diese abstoßende WW lässt sich keine funktionale Form herleiten

Quantenmechanische Theorie

- Betrachte 2 Wasserstoffatome im Abstand \mathbf{R} voneinander. Der Hamiltonoperator dieses Systems ist gegeben durch:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

$$\text{mit } \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$$

- Der Wechselwirkungshamiltonoperator lässt sich entwickeln:

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} \approx \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2)$$



- In 2. Ordnung Störungstheorie lässt sich die WW-Energie zwischen den H-Atomen abschätzen

$$W(R) = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n | \hat{H}' | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0} \leq \frac{\langle 0 | \hat{H}'^2 | 0 \rangle}{E_1 - E_0} = - \frac{8e^2 a_0^5}{R^6}$$

- Variationsrechnung mit einer geeigneten Testfunktion liefert eine Abschätzung nach oben

$$- \frac{8e^2 a_0^5}{R^6} \leq W(R) \leq - \frac{6e^2 a_0^5}{R^6}$$

Einfluß von Retardierungseffekten

- Die Wechselwirkung basiert auf dem Austausch von Photonen endlicher Geschwindigkeit → WW ist nicht instantan
- Vergleich der Ausbreitungszeit des Lichts mit der „Umlaufzeit“ der Elektronen im Atom bzw. des Abstands der Atome mit der Wellen der atomaren Übergänge

$$\tau_{\text{Licht}} = \frac{2R}{c}, \tau_{\text{Elektronen}} = \frac{1}{me^4}, \lambda \approx \frac{e^2 a}{hc} \approx 10^{-8} m$$

- Für $\tau_{\text{Licht}} = \tau_{\text{Elektronen}}, R = \lambda \Rightarrow V(R): \frac{1}{R^6}$
- Ansonsten durch Retardierungseffekte $V(R): \frac{1}{R^7}$

Wo taucht die van der Waals-Wechselwirkung auf ?



- Bindung zwischen Edelgasen (He, Ne, Ar, Kr, Xe)
- Einige Moleküle (Methan, Methyl Gruppe,...)
- Für größere Moleküle zunehmend wichtiger (Proteine, Enzyme)
- Auch einige nicht-mikroskopische Strukturen, z.B. Kolloide, Aerosol
- Wenige Festkörper (Edelgaskristalle,...)

- Die van der Waals-Wechselwirkung ist viel schwächer als andere Arten der chemischen Bindung (kovalente Bindung, Ionenbindung)

Van der Waals-Wechselwirkung in Force Field-Methoden

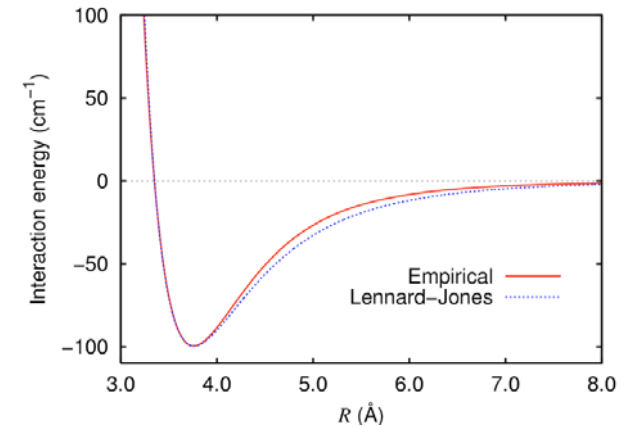
- Force Field Methoden (auch Molecular Mechanics, MM) beschreiben Elektronische Energie als parametrische Funktion von Kernkoordinaten
- Um stabile Konfiguration von zu finden wird die Force Field Energie E_{FF} minimiert.
- E_{vdw} als ein Term von E_{FF} beschreibt nicht-elektrostatische Anziehung bzw. Abstoßung zwischen Atomen ohne Bindung untereinander.

$$E_{vdw}(R^{AB}) = E_{repulsiv}(R^{AB}) - \frac{C^{AB}}{(R^{AB})^6}$$



- **Lennard Jones**
$$E_{LJ} (R^{AB}) = \frac{C_1}{R^{12}} - \frac{C_2}{R^6}$$

Keine theoretische Begründung für abstoßenden Term, aber numerisch günstig



http://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential

- **Hill-type**
$$E_{HT} (R^{AB}) = Ae^{-BR} - \frac{C}{R^6}$$

Exponentieller Term beschreibt abfallende Elektronendichte um den Kern, aber unphysikalisch für sehr geringe Distanzen ($E \rightarrow \infty$)



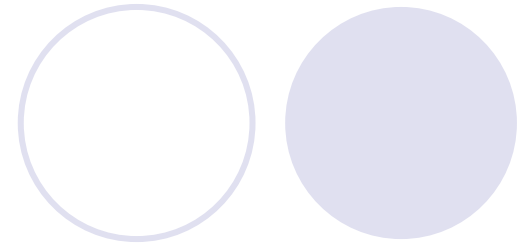
- **Morse**

$$E_{Morse}(R) = D \left[1 - e^{\alpha \Delta R} \right]^2$$

Keine r^{-6} -Abhängigkeit, für kleine System etwas bessere Beschreibung als Hill-Type, dieses wiederum etwas besser als LJ

- Für große Moleküle Recheneffizienz das entscheidene Kriterium
- Zahlreiche Modifikationen für nicht sphärische Atome, Wasserstoffbrückenbindungen, etc.

Van der Waals-WW zwischen makroskopischen Körpern



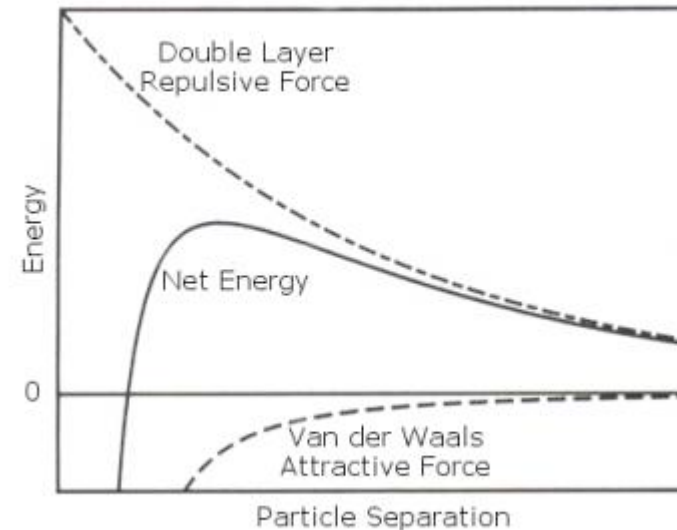
- In den 30ern Interesse daran die van der Waals-WW auch für „mesoskopische“ Objekte (100nm - 100µm) anzuwenden, z.B. Kolloide, Aerosol, Grenzflächen,...
- 1937, H.C.Hamaker: Methode der Paarweisen Summation

$$V^{1,2,\dots,N} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=0 \\ i \neq j}}^{N,N} V_{\text{int}}^{ij} (R_{ij}) \quad \text{mit } V_{\text{int}}^{ij} = -\frac{C}{R^6}$$

- Für zwei makroskopische Blöcke in kleinem Abstand l voneinander ergibt sich eine Energie pro Fläche $\sim 1 / l^2$
- Für zwei Kugeln mit Radius R ergibt sich für $R \gg l$ sogar eine Abhängigkeit $\sim 1 / l$
- Es zeigt sich dass van der Waals-Kräfte langreichweitiger sein können als die bekannte $1 / r^6$ -Abhängigkeit

DLVO-Theorie

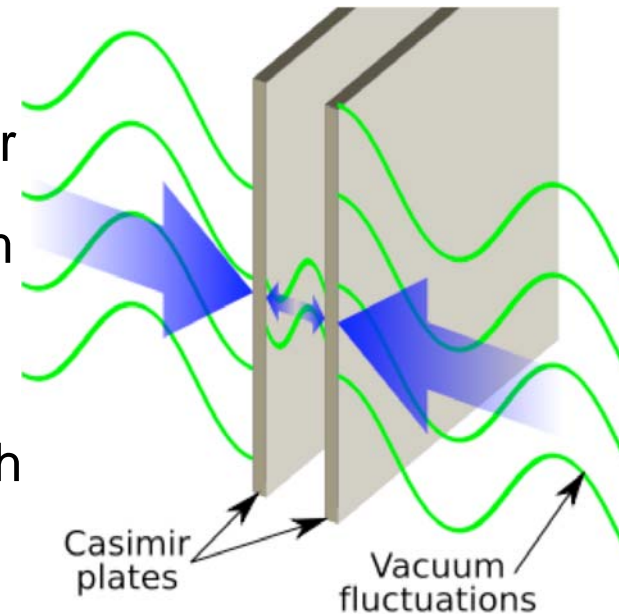
- 1940er: Derjagiu-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) Beschreibung die nur elektrostatische und van der Waals-Kräfte beinhaltet, erklärt Stabilität kolloider Systeme
- Beschreibt die Oberflächen der kolloiden Teilchen als Kondensatorplatten mit dazwischenliegender Elektrolytlösung.
- An den Oberflächen bilden sich elektrische Doppelschichten, die die elektrostatische Wechselwirkung abschirmen, die dadurch exponentiell abfällt.



http://www.malvern.co.uk/LabEng/industry/colloids/dlvo_theory.htm

Casimir-Effekt

- 1948 leitet H.B.G. Casimir die Kraft zwischen zwei leitenden Kondensatorplatten her
- Dazu Aufsummieren der freien Energie der EM-Moden zwischen den Platten auf. Die Ableitung dieser Gesamtenergie nach dem Plattenabstand ergibt einen elektromagnetischen Druck zwischen den Platten
- Relativ zu einem Nullpunktwert (unendlich weit entfernte Platten) kann so die WW-Energie zwischen den platten bestimmt werden.
- Häufig aus anderem Kontext bekannt: Vakuumfluktuationen, virtuelle Photonen



http://en.wikipedia.org/wiki/Casimir_effect

Lifshitz



- Lifshitz, Dzyaloshinskii, Pitaevskii erweiterte dies zwei Platten mit zwischenliegendem dritten Medium.
- Elektrische und magnetische können in dieser Beschreibung in die Medien eindringen.
- Auf Gase angewandt ergeben sich die früheren Ergebnisse von Keesom, Debye, London, Casimir
- Bisher erfolgreichste Theorie der van-der-Waals-Wechselwirkung, Übereinstimmung mit vielen vorher nicht erklärbaren Experimenten, z.B. vdW-Messungen zwischen Quartzplatten und -linsen.

Zusammenfassung

- Die van der Waals-Wechselwirkung ist eine WW zwischen nichtgeladenen Teilchen, die auf der Induzierung kurzlebigen Dipolmomenten beruht.
- Wichtiger Bindungstyp für viele Gase, Flüssigkeiten und einige Festkörper
- Auch nicht-mikroskopische Anwendungen: z.B. Kolloide
- Weitere Anwendung: Die Fähigkeit von Geckos Glaswände hochzulaufen wird größtenteils der van der Waals-Kraft zugeschrieben, nicht mehr der Haftung über Wassermoleküle.



http://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_forces



Literatur

- V. Adrian Parsegan, *Van der Waals Forces*, Cambridge University Press
- W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 4*, Springer Verlag Berlin
- Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim
- Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin
- Wikipedia