

# Potentiels d'interaction en DM classique

Mathieu Salanne

Laboratoire PECSA  
Université Pierre et Marie Curie / CNRS / ESPCI  
[www.pecsa.upmc.fr](http://www.pecsa.upmc.fr)

Ecole thématique "Modélisation des verres" - 10/05/2011

# Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

Dispersion

Electrostatique

Induction (polarisation)

Potentiels utilisés au cours des TD

# Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

Dispersion

Electrostatique

Induction (polarisation)

Potentiels utilisés au cours des TD

# Liaison chimique

- Mise en commun d'électrons  $\rightarrow$  pas classique du tout!
- Représentation à l'aide de potentiels effectifs de type:
  - ▶ harmonique

$$U(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 \quad (1)$$

- ▶ de Morse

$$U(x) = D \left( 1 - e^{-a(x-x_0)} \right)^2 \quad (2)$$

$x_0$  position d'équilibre

$k$  et  $(D, a)$  peuvent être reliés aux fréquences de vibration des modes correspondants

# Distances, angles, torsions

- Molécules diatomiques: 1 distance
- Molécules triatomiques:
  - ▶ 2 distances → insuffisant, l'angle ABC fluctue trop
  - ▶ ajout d'un potentiel sur l'angle
- Molécules polyatomiques ( $n > 3$ ): distances, angles, torsions
- Cas particuliers: molécules avec cycles etc
- Remarque:  $\text{H}_2\text{O}$  généralement traitée comme une entité rigide

# Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

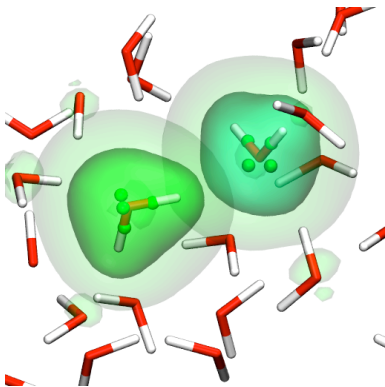
Dispersion

Electrostatique

Induction (polarisation)

Potentiels utilisés au cours des TD

# Origine physique



- Isosurface claire contient 99 % de la densité électronique
- Isosurface foncée contient 90 % de la densité électronique

→ Répulsion de Pauli entre les deux molécules

# Forme du potentiel de répulsion

Somme sur toutes les paires d'atomes du système:

- Buckingham:

$$U_{ij}(r) = A e^{-a(r-\sigma)} \quad (3)$$

- Lennard-Jones:

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \quad (4)$$

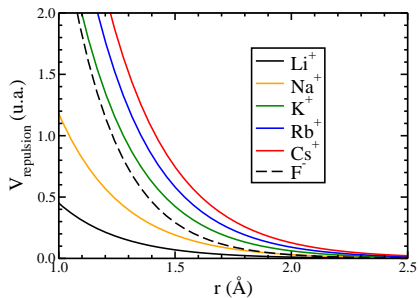
$\sigma$  relié au rayon effectif de l'atome

$(A, a)$  et  $\epsilon$  définissent l'intensité du terme répulsif

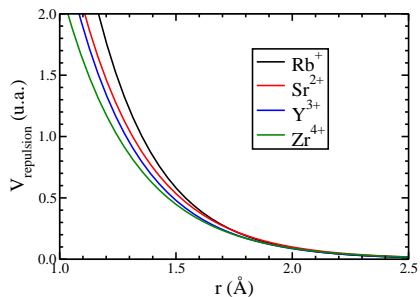


# Exemple: Interactions cations - fluorure

Cations alcalins:



Cations de la 5ème période:



# Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

**Dispersion**

Electrostatique

Induction (polarisation)

Potentiels utilisés au cours des TD

# Origine physique

- Corrélation entre les fluctuations de charges entre 2 atomes
- Interaction toujours attractive
- Formule de London

$$U_{AB}(r) \approx -\frac{3}{2} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (5)$$

$\alpha_A$  et  $I_A$ : polarisabilité et énergie d'ionisation de A

## Forme du potentiel de dispersion

Somme sur toutes les paires d'atomes du système:

- Huggins-Mayer

$$U_{ij}(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \dots \quad (6)$$

- Lennard-Jones

$$U_{ij}(r) = -4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (7)$$

Forme complète du potentiel de Lennard-Jones:

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (8)$$

Des paramètres représentant des effets physiques différents (répulsion et dispersion) sont reliés...

Une représentation Buckingham + Huggins-Mayer est plus réaliste

# Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

Dispersion

**Electrostatique**

Induction (polarisation)

Potentiels utilisés au cours des TD

# Origine physique

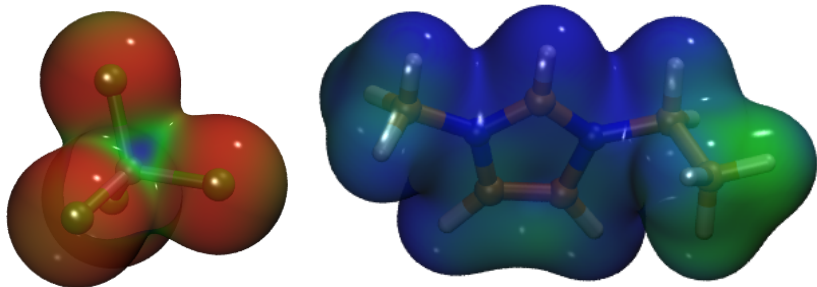
- Interactions de Coulomb dues à une distribution de charges permanente
- Somme sur toutes les paires d'atomes du système:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} \quad (9)$$

- Exemples simples:
  - ▶ Gaz rare:  $q = 0$
  - ▶ NaCl:  $q = +1$  pour  $\text{Na}^+$ ,  $-1$  pour  $\text{Cl}^-$

# Systèmes moléculaires

Potentiel électrostatique autour des molécules:



- Attribution de charges partielles non entières à tous les atomes
- Exemple: pour  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $q_O = -0.8476$  et  $q_H = 0.4238$  dans le modèle SPC/E

# Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

Dispersion

Electrostatique

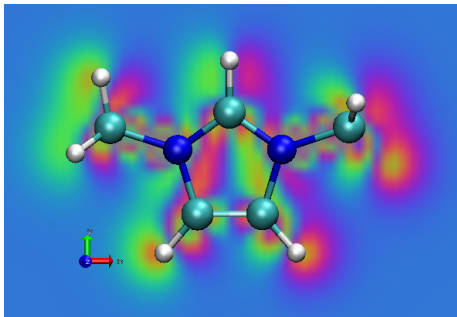
**Induction (polarisation)**

Potentiels utilisés au cours des TD

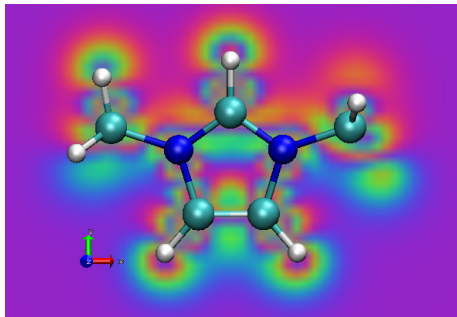


# Origine physique

- Champ électrique local  $\rightarrow$  déformation du nuage électronique



*Champ appliqué selon X*



*Champ appliqué selon Y*

- Cette déformation peut être exprimée sous la forme de multipôles (dipôles, quadrupôles etc) portés par les atomes

## Inclusion des dipôles induits

- Somme sur toutes les paires d'atomes du système:

$$U_{ij}(\vec{r}) = (q_i \vec{\mu}_j - q_j \vec{\mu}_i) \cdot \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (10)$$

- Terme supplémentaire: énergie à fournir pour créer un dipôle

$$U_i = \frac{1}{2\alpha_i} \vec{\mu}_i^2 \quad (11)$$

où  $\alpha_i$  est la polarisabilité

- mais les dipôles ne sont pas constants!
- Résolution d'un système de N équations linéaires:

$$\vec{E}_i = \alpha_i \vec{\mu}_i \quad (12)$$

Ces équations sont couplées car  $\vec{E}_i$  dépend de tous les dipôles!

- Potentiel à plusieurs corps

# Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

Dispersion

Electrostatique

Induction (polarisation)

Potentiels utilisés au cours des TD

# Potentiel 1

- Forme analytique:

$$U(\vec{r}^N) = \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_{ij} \left[ \left( 1 - e^{-a_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)} \right)^2 - 1 \right] + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} \quad (13)$$

- Charges partielles ( $q_O = -1.2$ )
- Potentiel de type Morse + terme répulsif
- Pas de dispersion ni d'induction de manière explicite

## Potentiel 2

- Forme analytique:

$$U(\vec{r}^N) = \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-a_{ij} r_{ij}} - \frac{C_{ij}^6}{r_{ij}^6} \quad (14)$$

- Charges partielles ( $q_O = -1.2$ )
- Potentiel de type Buckingham + Huggins-Mayer
- Pas d'induction de manière explicite

## Potentiel 3

- Forme analytique:

$$U(\vec{r}^N) = \sum_{j>i} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-a_{ij} r_{ij}} - \frac{C_{ij}^6}{r_{ij}^6} + \sum_{i,j,k} \frac{1}{2} k (\theta_{ijk} - \theta^0)^2 \quad (15)$$

- Charges entières ( $q_O = -2.0$ )
- Potentiel de type Buckingham + Huggins-Mayer
- Terme à trois corps
- Utilisation du shell-model → effets d'induction