

Potentiels d'interaction en DM classique

Mathieu Salanne

Laboratoire PECSA
Université Pierre et Marie Curie / CNRS / ESPCI
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: H_2O généralement traitée comme une entité rigide

Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

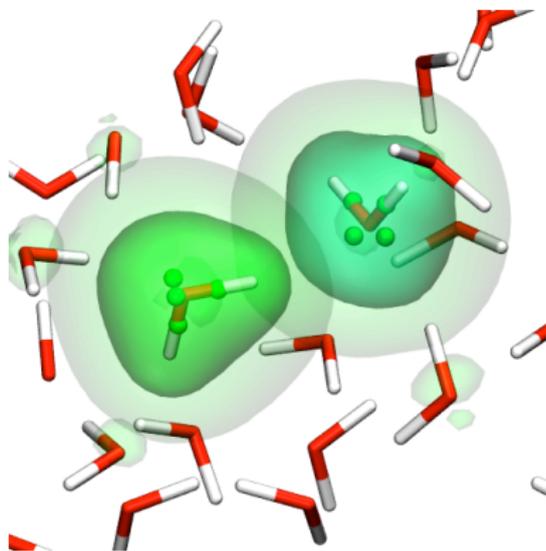
Dispersion

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:

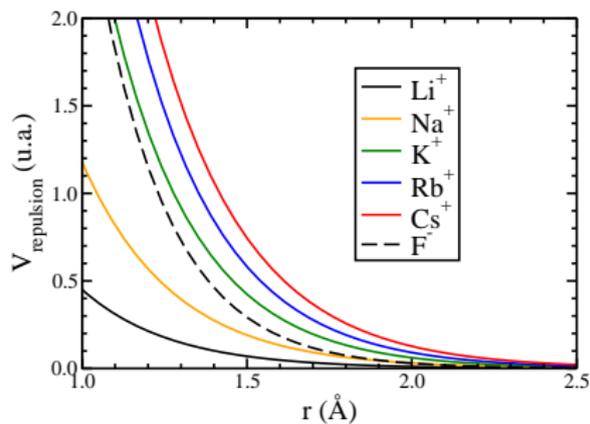
$$U_{ij}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \quad (4)$$

σ relié au rayon effectif de l'atome

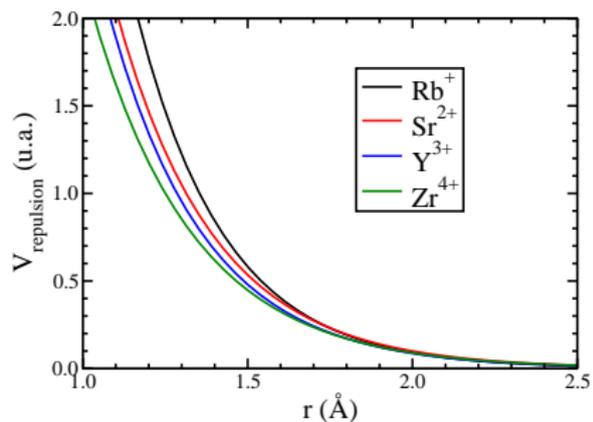
(A, a) et ϵ définissent l'intensité du terme répulsif

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

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

α_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

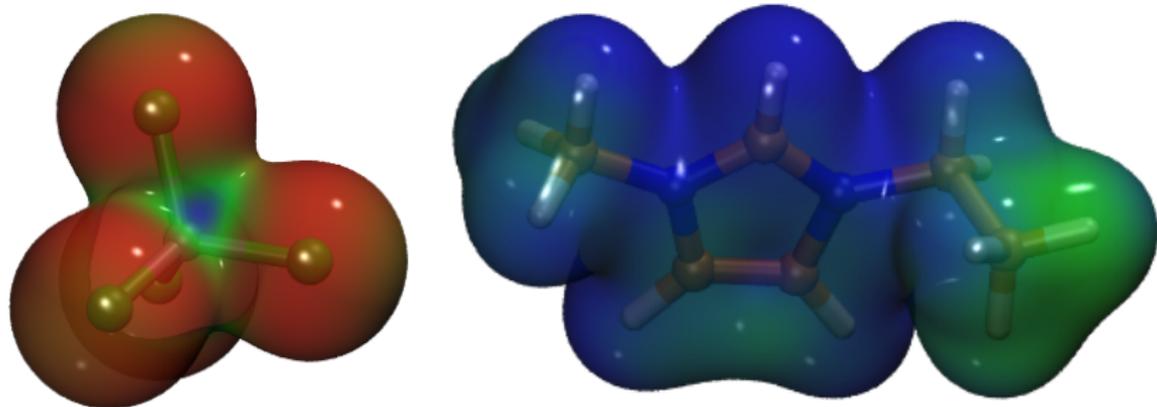
- Interactions de Coulomb dues à une distribution de charges permanente
- Somme sur toutes les paires d'atomes du système:

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

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

Systèmes moléculaires

Potentiel électrostatique autour des molécules:



- Attribution de charges partielles non entières à tous les atomes
- Exemple: pour H_2O , $q_O = -0.8476$ et $q_H = 0.4238$ dans le modèle SPC/E

Plan

Interactions intramoléculaires

Répulsion

Dispersion

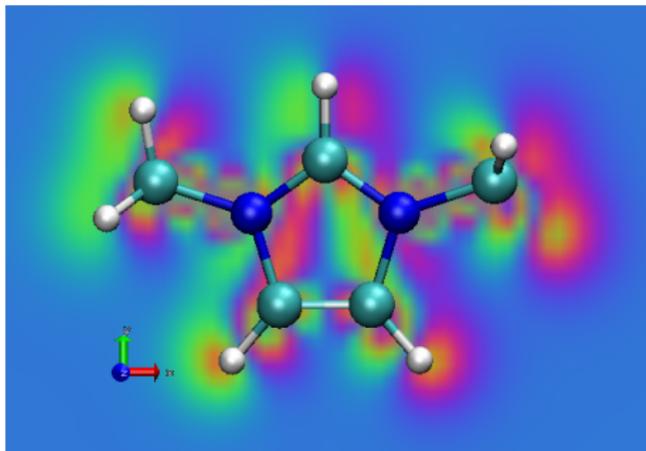
Electrostatique

Induction (polarisation)

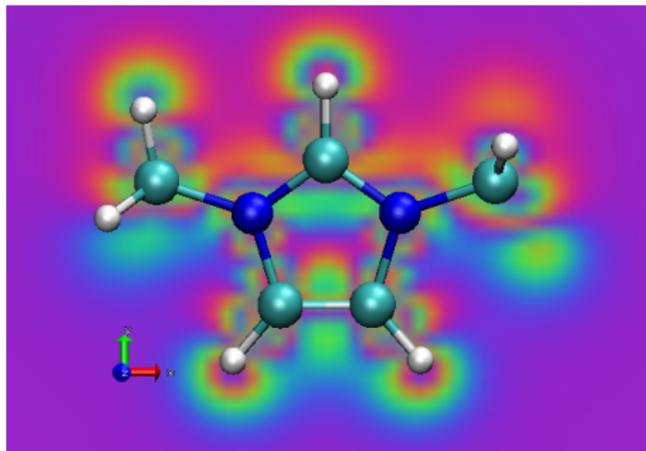
Potentiels utilisés au cours des TD

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 α_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