

Estructura de la materia 3

TEMA 7

POTENCIALES INTERATOMICOS

J. E. Miraglia

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.*

(Dated: February 25, 2018)

Abstract

REPASO. INTERACCION ENTRE DOS PARTICULAS. Potencial central.

POTENCIAL ENTRE UNA PARTICULA CARGADA Y UN ATOMO . Potencial estático. Potencial de polarización. **POTENCIAL ENTRE DOS ATOMOS NEUTROS.** Potencial estático. Potencial de van der Waals. Potencial de Lennard Jones. Otras correcciones a grandes distancias. **POTENCIALES INTERATOMICOS SEMIEMPIRICOS.** **POTENCIAL DE VAN DER WAALS ENTRE CUERPOS.** Nanotubos, superficies, PHA. Adhesión animal.

MATERIAL ADICIONAL (no lo revise)

MAS SOBRE POTENCIAL DE POLARIZACION. Extensión para $R \rightarrow 0$. Polarización dinámica. Determinación de C_4 . **MAS SOBRE EL POTENCIAL DE VAN DER WALLS.** Determinación de C_6 . **MAS SOBRE EL POTENCIAL DE VAN DER WALLS.**

Falta: Corregir español, acentos, incluir referencias. Muy largo, acortar. Incluir interacción entre hojas de grafeno, y posiciones de benceno. Cálculo de la presión de vdW en animales. Incluir potencial estático H-H

PACS numbers:

I. REPASO. INTERACCION ENTRE DOS PARTICULAS PUNTUALES.

A. Potencial central

Repasemos la manipulación de 2 partículas interactuando con un potencial central $V(R)$. Consideremos dos partículas **puntuales** A y B, con masas M_A y M_B en las posiciones \vec{x}_A y \vec{x}_B , que interactúan vía un potencial central $V(R)$ con $R = |\vec{x}_A - \vec{x}_B|$. Por puntuales significa que no consideramos su estructura electrónica. El hamiltoniano del sistema se puede expresar en términos de la coordenada relativa \vec{R} y la posición del centro de masa \vec{X} , como siempre (trabajamos en unidades atómicas)

$$H = -\frac{1}{2M_A}\nabla_{\vec{x}_A}^2 - \frac{1}{2M_B}\nabla_{\vec{x}_B}^2 + V(R) \quad (1)$$

$$= H_X + H_R, \quad (2)$$

$$H_X = -\frac{1}{2M}\nabla_{\vec{X}}^2 = \text{movimiento libre del centro de masa} \quad (3)$$

$$H_R = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + V(R) = \text{Hamiltoniano de dos partículas} \quad (4)$$

$$M = M_A + M_B = \text{masa total}, \quad (5)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}, \quad / \quad \mu = \text{masa reducida}, \quad (6)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{x}_A \\ \vec{x}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{M_B}{M_A+M_B} & 1 \\ -\frac{M_A}{M_A+M_B} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{X} \end{pmatrix}, \text{ o la inversa,} \quad (7)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{X} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ \frac{M_A}{M_A+M_B} & \frac{M_B}{M_A+M_B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{x}_A \\ \vec{x}_B \end{pmatrix}. \quad (8)$$

El Hamiltoniano es ahora $H = H_X + H_R$, y su solución es

$$H\Psi = \left(\frac{K_i^2}{2M} + E_0\right)\Psi, \quad / \quad \Psi = \Phi_{\vec{K}_i}\psi_0 \quad (9)$$

$$\underbrace{\frac{1}{2M}\nabla_{\vec{X}}^2}_{H_X}\Phi_{\vec{K}_i} = \frac{K_i^2}{2M}\Phi_{\vec{K}_i}, \quad / \quad \Phi_{\vec{K}_i}(\vec{X}) = \frac{\exp(i\vec{K}_i \cdot \vec{X})}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (10)$$

$$H_R\psi_0 = \left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + V(R)\right]\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (11)$$

Ya que el centro de masa se mueve con velocidad constante (sistema inercial), nos posicionaremos allí. El problema se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger (11) de una pseudo partícula de masa μ en un potencial central $V(R)$. la autofunción ψ_0 puede corresponder a un estado ligado ($E_0 < 0$), ó continuo ($E_0 > 0$)

B. POTENCIAL ENTRE UNA PARTICULA PUNTUAL CARGADA Y UN ATOMO.

Si A es un átomo con $i = 1, \dots, n_A$ electrones y B una partícula puntual cargada, entonces ya desde el centro de masa tenemos

$$H = H_B + H_A + W_{AB}(R), \quad (12)$$

$$H_B = -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \quad (13)$$

$$H_A = \sum_{i=1}^{n_A} \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_{Ai}}^2 - \frac{Z_A}{|\vec{r}_{Ai}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{n_A} \frac{1}{|\vec{r}_{Ai} - \vec{r}_{Aj}|} \right], \quad (14)$$

$$W_{AB}(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^{n_A} \frac{Z_B}{|\vec{r}_{Ai} - \vec{R}|}, \quad (15)$$

donde \vec{r}_{Ai} es la posición del electrón i respecto al núcleo A. A grandes distancias vale el desarrollo

$$W_{AB}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{Z_B(Z_A - n_A)}{R} + \frac{Z_B}{R^2} \sum_{i=1}^{n_A} \hat{R} \cdot \vec{r}_{Ai} + \dots \quad (16)$$

C. Primer orden. Potencial estático

Si la solución de H_A es $\psi_A = \psi_A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_A})$, entonces

$$H_A \psi_A = E_A \psi_A \quad (17)$$

A primer orden podemos considerar que la partícula B **no distorsiona** las autofunciones ψ_a del átomo A (primer orden perturbativo), entonces podemos pensar que vale (4) y el Hamiltoniano de interacción entre A y B se obtiene promediando sobre los estados electrónicos de A,

$$H_R = \langle \psi_A | H - H_A | \psi_A \rangle = -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V^{(1)}(r) \quad (18)$$

$$= \text{Hamiltoniano de dos partículas}, \quad (19)$$

$$V^{(1)}(R) = \langle \psi_A | W_{AB}(R) | \psi_A \rangle \quad (20)$$

$$= \frac{Z_B Z_A}{R} - Z_B \int d\vec{r} \frac{\rho_A(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|}, \quad (21)$$

$$= V_{st}(R) = \text{potencial estático}, \quad (22)$$

donde $\rho_A(r)$ es la densidad electrónica del átomo A.

$$\rho_A(\vec{r}) = \sum_A |\psi_A(r)|^2 \quad (23)$$

siendo $\psi_A(r)$ los *single orbital* ocupados del átomo A. A grandes distancias vale

$$V_{st}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_B}{R} \underbrace{\int dr \rho_A(r)}_{n_A} = \frac{(Z_A - n_A) Z_B}{R}. \quad (24)$$

de acuerdo con (16). Si no tenemos electrones en A, resulta que $\rho_A(r) = 0$, con lo que se reduce al potencial internuclear como lo vimos anteriormente. En el caso que, por ejemplo, A sea un átomo hidrogénico 1s, $\rho_A(r) = |\psi_A(r)|^2 = \left[\sqrt{Z_A^3/\pi} \exp(-Z_A r) \right]^2$, entonces se encuentra que

$$V_{st}(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_B}{R} [1 - (1 + Z_A R) \exp(-2Z_A R)], \quad (25)$$

$$= \frac{(Z_A - 1) Z_B}{R} + \frac{Z_B}{R} (1 + Z_A R) \exp(-2Z_A R), \quad (26)$$

$$\rightarrow \begin{cases} \frac{(Z_A - 1) Z_B}{R}, & R \rightarrow \infty \\ \frac{Z_A Z_B}{R} & R \rightarrow 0 \end{cases}. \quad (27)$$

El potencial estático así definido es el más elemental para describir la interacción entre un electrón o partículas cargadas (puntuales) con átomos o moléculas.

D. Segundo orden. Potencial de polarización

El **segundo orden** describe el caso en que la partícula B distorsiona ψ_A ; la teoría de perturbaciones nos dice que el segundo orden es

$$V^{(2)}(R) = \langle \psi_A | W_{AB} + W_{AB} G_A^+ W_{AB} | \psi_A \rangle = V^{(1)}(R) + \langle \psi_A | W_{AB} G_A^+ W_{AB} | \psi_A \rangle, \quad (28)$$

donde G_A^+ es el operador de Green del átomo A

$$G_A^+ = \sum_{\alpha \neq A} \left| \psi_\alpha \right\rangle \frac{1}{E_A - E_\alpha + i\epsilon} \left\langle \psi_\alpha \right|, \quad \epsilon \rightarrow 0, \quad (29)$$

incluyendo el continuo!. Entonces

$$V^{(2)}(R) = V_{st}(R) + \sum_{\alpha \neq A} \langle \psi_A | W_{AB} | \psi_\alpha \rangle \frac{1}{E_A - E_\alpha + i\epsilon} \langle \psi_\alpha | W_{AB} | \psi_A \rangle. \quad (30)$$

Usando la expresión a grandes distancias de W_{AB} dada por ([?]), y sabiendo que $\langle \psi_A | \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_A | f(R) | \psi_\alpha \rangle = 0$ ya que $\psi_A \neq \psi_\alpha$, entonces

$$V^{(2)}(R) = V_{st}(R) + V_{pol}(R) \quad (31)$$

$$V_{pol}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{Z_B^2}{R^4} \sum_{\alpha \neq A} \hat{R} \cdot \langle \psi_A | \sum_{i=1}^{n_A} \vec{r}_{Ai} | \psi_\alpha \rangle \frac{1}{E_A - E_\alpha + i\epsilon} \langle \psi_\alpha | \sum_{i=1}^{n_A} \vec{r}_{Ai} | \psi_A \rangle \cdot \hat{R}, \quad (32)$$

y el elemento corresponde al single particle operator, (33)

$$= -\frac{Z_B^2}{R^4} \sum_{\alpha \neq A} \frac{(\hat{R} \cdot \vec{d}_{A\alpha}) (\vec{d}_{\alpha A} \cdot \hat{R})}{E_\alpha - E_A - i\epsilon}, \quad (34)$$

$$\vec{d}_{\alpha A} = \langle \psi_\alpha | \sum_{i=1}^{n_A} \vec{r}_{Ai} | \psi_A \rangle, \quad (35)$$

$$V_{pol}(R) = \frac{C_4}{R^4} = -\frac{Z_B^2}{2R^4} \alpha_A = \text{potencial de polarización}, \quad (36)$$

$$\alpha_A = 2 \sum_{\alpha \neq A} \frac{(\hat{R} \cdot \vec{d}_{A\alpha}) (\vec{d}_{\alpha A} \cdot \hat{R})}{E_\alpha - E_A - i\epsilon} \quad (E_\alpha > E_A), \quad (37)$$

$$\alpha_A = \text{polarizabilidad atómica}. \quad (38)$$

Algunos valores están en la Tabla en cm^3 . La relación es $a_B^3 = (5.2917 \times 10^{-9} \text{cm})^3 = 0.1481810^{-24} \text{cm}^3$. Los valores de α_A se calculan numéricamente. Para el caso de hidrógeno es exacto y su valor es $\alpha_H = 4.5(a.u.)$

En Electromagnetismo se encuentra que una esfera conductora de radio a en el vacío en presencia de un campo eléctrico externo \vec{E}_{ext} induce un dipolo $\vec{\mu}$ tal que (Clausius Mossotti, Mossotti. vivió en Argentina!) $\vec{\mu} = a^3 \vec{E}_{ext}$. Este dipolo es el **inducido** y se lo define precisamente como polarizabilidad α a través de la relación: $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_{ext}$. O sea que la polarizabilidad es proporcional al volumen: $\alpha = a^3$. En la figura se grafica la polarizabilidad y el volumen de todos los átomos donde efectivamente se ve que existe tal relación. Mas aún, si un átomo libre tiene una polarización α_{free} y un volumen V_{free} , la polarización de ese átomo en una determinada molécula o compuesto o cluster, en el que tenga un volumen V , entonces su polarización α se aproxima bastante bien como (Becke 2012)

$$\alpha = \frac{V}{V_{free}} \alpha_{free} \quad (39)$$

TABLE II. Free atomic polarizabilities (10^{-24} cm³) and LSDA/UGBS free atomic volumes (a_0^3) of elements H-Lr in the ground state.

Z	Symbol	Polarizability	Volume
1	H	0.666 793	9.194
2	He	0.2050 522	4.481
3	Li	24.33	91.96
4	Be	5.00	61.36
5	B	3.03	49.81
6	C	1.76	36.73
7	N	1.10	27.63
8	O	0.802	23.52
9	F	0.557	19.32
10	Ne	0.3956	15.95
11	Na	24.11	109.4
12	Mg	10.6	103.1
13	Al	6.8	120.4
14	Si	5.38	104.2
15	P	3.63	86.78
16	S	2.90	77.13
17	Cl	2.18	66.37
18	Ar	1.6411	57.34
19	K	43.4	203.1
20	Ca	22.8	212.2
21	Sc	17.8	183.1
22	Ti	14.6	162.3
23	V	12.4	143.2
24	Cr	11.6	108.2
25	Mn	9.4	123.1
26	Fe	8.4	105.7
27	Co	7.5	92.94
28	Ni	6.8	83.79
29	Cu	6.2	75.75
30	Zn	5.75	81.18
31	Ga	8.12	118.4
32	Ge	6.07	116.3
33	As	4.31	107.5
34	Se	3.77	103.2
35	Br	3.05	95.11
36	Kr	2.4844	87.61
37	Rb	47.3	248.8
38	Sr	27.6	273.7
39	Y	22.7	249.2
40	Zr	17.9	223.8
41	Nb	15.7	175.8
42	Mo	12.8	156.8
43	Tc	11.4	160.0
44	Ru	9.6	136.7
45	Rh	8.6	127.8
46	Pd	4.8	97.02
47	Ag	7.2	112.8
48	Cd	7.36	121.6
49	In	10.2	167.9
50	Sn	7.7	172.0
51	Sb	6.6	165.5
52	Te	5.5	163.0
53	I	5.35	154.0
54	Xe	4.044	146.1

II. POTENCIAL ENTRE DOS ÁTOMOS NEUTROS

Si A es un átomo con $i = 1, \dots, n_A$ electrones y B otro átomo con $i = 1, \dots, n_B$ electrones, entonces

$$H = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + H_A + H_B + W_{AB}(R) \quad (40)$$

$$H_{A/B} = \sum_{i=1}^{n_{A/B}} \left[-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_{A/Bi}}^2 - \frac{Z_{A/B}}{|\vec{r}_{A/Bi}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{n_{A/B}} \frac{1}{|\vec{r}_{A/Bi} - \vec{r}_{A/Bj}|} \right], \quad \text{con} \quad (41)$$

$$H_{A/B} \psi_{A/B} = E_{A/B} \psi_{A/B} \quad (42)$$

$$W_{AB}(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^{n_A} \frac{Z_B}{|\vec{R} + \vec{r}_{Ai}|} - \sum_{j=1}^{n_B} \frac{Z_A}{|\vec{R} - \vec{r}_{Bj}|} + \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{Ai} - \vec{r}_{Bj}|} \quad (43)$$

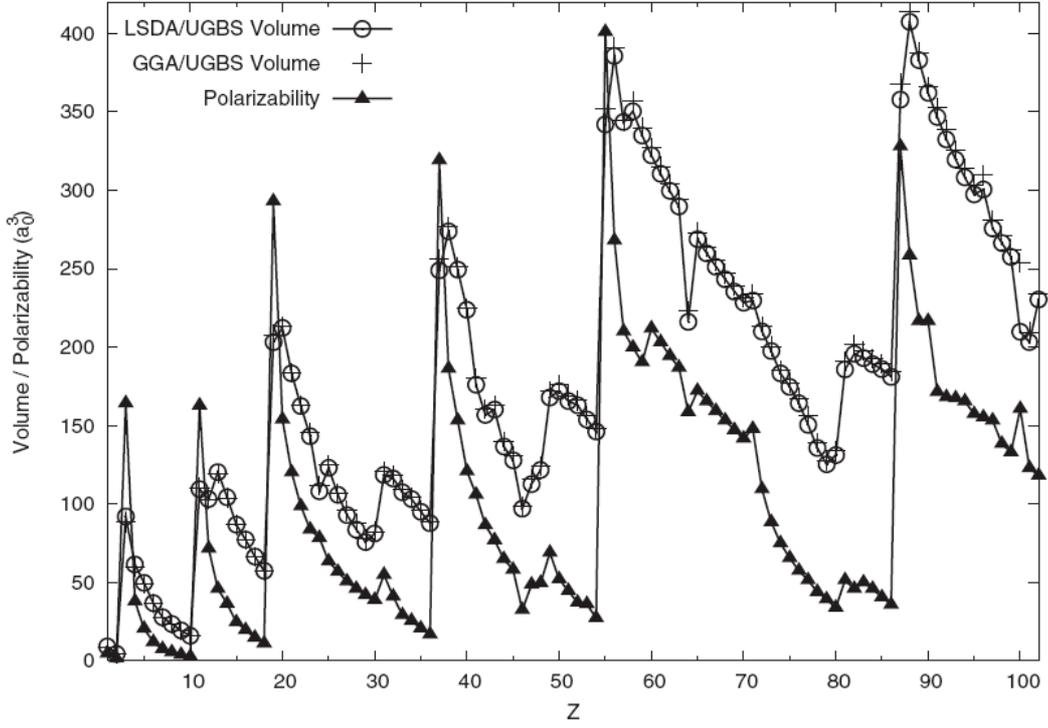


FIG. 1. Free atomic volumes and polarizabilities (a_0^3) plotted against atomic number Z .

Si los átomos son neutros, entonces $n_A = Z_A$, y $n_B = Z_B$. Como en el caso anterior tomemos el límite de W_{AB} a grandes distancias. Sabiendo que

$$\sum_{l=1}^Z \frac{1}{|\vec{R} - \vec{u}_l|} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{Z}{R} + \frac{\hat{R}}{R^2} \cdot \left(\sum_{l=1}^Z \vec{u}_l \right) + \frac{1}{2R^3} \sum_{l=1}^Z \left(3(\hat{R} \cdot \vec{u}_l)^2 - u_l^2 \right) \quad (44)$$

Luego de una algebra muy tediosa pero simple, resulta

$$\begin{aligned} W_{AB}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} & -\frac{Z_B Z_A}{R} + \frac{Z_B \hat{R}}{R^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{Z_A} \vec{r}_{Ai} \right) - \frac{Z_B}{2R^3} \sum_{i=1}^{Z_A} \left[3(\hat{R} \cdot \vec{r}_{Ai})^2 - r_{Ai}^2 \right] \\ & -\frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_A \hat{R}}{R^2} \cdot \left(\sum_{j=1}^{Z_B} \vec{r}_{Bj} \right) - \frac{Z_A}{2R^3} \sum_{j=1}^{Z_B} \left[3(\hat{R} \cdot \vec{r}_{Bj})^2 - r_{Bj}^2 \right] \\ & + \frac{Z_A Z_B}{R} + \frac{Z_B Z_A}{R} + \frac{\hat{R}}{R^2} \cdot \left(Z_A \sum_{j=1}^{Z_B} \vec{r}_{Bj} - Z_B \sum_{i=1}^{Z_A} \vec{r}_{Ai} \right) + \\ & + \frac{1}{2R^3} \sum_{j=1}^{Z_B} \sum_{i=1}^{Z_A} \left[3(\hat{R} \cdot \vec{r}_{Bj})^2 + 3(\hat{R} \cdot \vec{r}_{Ai})^2 - 6(\hat{R} \cdot \vec{r}_{Bj})(\hat{R} \cdot \vec{r}_{Ai}) - (r_{Bj}^2 + r_{Ai}^2 - 2\vec{r}_{Ai} \cdot \vec{r}_{Bj}) \right] \end{aligned} \quad (45)$$

Los terminos $1/R$ y $1/R^2$ y algunos de los $1/R^3$ se cancelan, solo sobrevive nada mas que dos términos del último sumando

$$W_{AB}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{1}{R^3} \sum_{j=1}^{Z_B} \sum_{i=1}^{Z_A} \left[\vec{r}_{Ai} \cdot \vec{r}_{Bj} - 3(\hat{R} \cdot \vec{r}_{Bj})(\hat{R} \cdot \vec{r}_{Aj}) \right] \quad (46)$$

A esta altura uno puede reconocer la estructura de la energía de interacción dipolo-dipolo que se ve en Fisica 3 (Jackson, ec. 4.19?) en relación a la expansión multipolar.

A. Primer orden. Potencial estático

Como siempre, a **primer orden** se obtiene el potencial estático, pero ahora debemos promediar sobre todos los estados en A y B

$$H_R = \langle \psi_A \psi_B | H - H_A - H_B | \psi_A \psi_B \rangle = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + V^{(1)}(R), \quad (47)$$

= **Hamiltoniano de dos partículas,**

$$V^{(1)}(R) = \langle \psi_A \psi_B | W_{AB} | \psi_A \psi_B \rangle \quad (48)$$

$$= -Z_B \int d\vec{r} \frac{\rho_A(r)}{|\vec{r} + \vec{R}|} - Z_A \int d\vec{r}' \frac{\rho_B(r')}{|\vec{r}' - \vec{R}|} + \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_A(r)\rho_B(r')}{|\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (49)$$

$$= V_{st}(R), \quad \text{potencial estático,} \quad (50)$$

Si no tenemos electrones en el centro B, $\rho_B(r') = 0$, entonces recuperamos el caso anterior. Por ejemplo en el caso que A y B sean átomos de hidrogénicos 1s entonces $V_{st}(R)$ satisface (el cálculo es analítico pero tedioso)

$$V_{st}(R) \rightarrow \begin{cases} \frac{(Z_A-1)(Z_B-1)}{R}, & R \rightarrow \infty \\ \frac{Z_A Z_B}{R} & R \rightarrow 0 \end{cases} \quad (51)$$

B. Segundo orden. Potencial de van der Waals

Consideremos ahora el **segundo orden**; así como surgió el potencial de polarización en el caso ion átomo, aquí surgirá el potencial de van der Waals. De la misma manera

$$V^{(2)}(R) = V^{(1)}(R) + \langle \psi_A \psi_B | W_{AB} G_{AB}^+ W_{AB}(R) | \psi_A \psi_B \rangle \quad (52)$$

donde ahora tenemos que abrir el operador de Green en dos bases completas centradas en A y B que denotamos $\sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}|$ y $\sum_{\beta} |\psi_{\beta}\rangle\langle\psi_{\beta}|$

$$G_{AB}^{+} = \sum_{\alpha \neq A, \beta \neq B} \left| \psi_{\alpha} \psi_{\beta} \right\rangle \frac{1}{E_A + E_B - (E_{\alpha} + E_{\beta}) + i\epsilon} \left\langle \psi_{\alpha} \psi_{\beta} \right|, \quad \epsilon \rightarrow 0 \quad (53)$$

Luego el segundo término $V^{(2)}(R)$ es, usando el limite para grandes R dado por (46)

$$V^{(2)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} V^{(1)}(R) - \frac{1}{R^6} \sum_{\alpha \neq A, \beta \neq B} \left[\vec{d}_{A\alpha} \cdot \vec{d}_{B\beta} - 3(\hat{R} \cdot \vec{d}_{A\alpha})(\hat{R} \cdot \vec{d}_{B\beta}) \right] \frac{1}{E_A + E_B - (E_{\alpha} + E_{\beta}) + i\epsilon} \left[\vec{d}_{\alpha A} \cdot \vec{d}_{\beta B} - 3(\hat{R} \cdot \vec{d}_{\alpha A})(\hat{R} \cdot \vec{d}_{\beta B}) \right] \quad (54)$$

donde .

$$\vec{d}_{A\alpha} = \sum_{i=1}^{Z_A} \langle \psi_A | \vec{r}_{Ai} | \psi_{\alpha} \rangle, \quad y \quad \vec{d}_{B\beta} = \sum_{j=1}^{Z_B} \langle \psi_B | \vec{r}_{Bj} | \psi_{\beta} \rangle \quad (55)$$

Despreciando $V^{(1)} = V_{st}$ ya que cae exponencialmente a grandes distancias, queda entonces el potencial de van der Waals

$$V^{(2)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} V_{vdW}(R) = \frac{C_6}{R^6} \quad (56)$$

con $C_6 < 0$ (porque $E_A + E_B < E_{\alpha} + E_{\beta}$), o sea el potencial es atractivo. En la jerga de electromagnetismo se lo conoce como dipolo inducido- dipolo inducido. Algunos valores de $|C_6|$ se dan en la Tabla (Tao, Perdew, Ruzsinky 2010)

1. Extension para $R \rightarrow 0$: potencial de Lennard Jones

Una forma muy popular de extender V_{vdW} para cuando $R \rightarrow 0$ es el conocido potencial de Lennard Jones, que funciona para moléculas tales como H_2 , N_2 , O_2 , etc, cluster de gases raros, cristales de gases raros a bajas temperaturas, etc. La forma más común es escribirla así

$$V_{LJ} = V_0 \left[2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad \text{Lennard Jones ,} \quad (57)$$

$$\rightarrow V_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad R \rightarrow \infty \quad , \quad C_6 = V_0 R_0^6 \quad (58)$$

(el término $(R_0/R)^{12}$ es un artefacto matemático irreal!). Se puede probar que la posición de equilibrio de la molécula ($dV_{LJ}/dr = 0$) es $R = R_0$. Con lo que conociendo la posición de equilibrio y C_6 se determina V_0 .

TABLE I. The vdW coefficients C_6 (in atomic units) calculated with Eq. (6) using spin-restricted Hartree-Fock densities (Ref. 22). The mean absolute relative error is 6.2%.

	Reference	Present	Reference	Present	
He-He	1.46 ^c	1.44	Ar-H	20.5 ^d	19.8
Ne-Ne	6.38 ^c	7.35	Ar-Li	171 ^d	180
Ar-Ar	64.3 ^c	67.8	Ar-Na	189 ^d	198
Kr-Kr	130 ^c	132	Ar-K	269 ^d	317
Xe-Xe	286 ^c	295	Kr-H	28.0 ^d	28.0
He-Ne	3.03 ^c	3.22	Kr-Li	255 ^d	265
He-Ar	9.54 ^c	9.81	Kr-Na	282 ^d	289
He-Kr	13.4 ^c	13.6	Kr-K	403 ^d	462
He-Xe	19.5 ^c	20.0	Xe-H	40.7 ^d	42.4
Ne-Ar	19.5 ^c	21.5	Xe-Li	404 ^d	422
Ne-Kr	27.3 ^c	29.6	Xe-Na	448 ^d	456
Ne-Xe	39.7 ^c	43.3	Xe-K	642 ^d	729
Ar-Kr	91.1 ^c	94.4	He-Be	13.0 ^a	13.6
Ar-Xe	135 ^c	140	He-Mg	21.1 ^a	21.2
Kr-Xe	192 ^c	197	He-Ca	32.5 ^a	36.7
H-H	6.50 ^a	6.28	Ne-Be	27.5 ^c	27.7
Li-Li	1389 ^a	1334	Ne-Mg	42.9 ^c	43.3
Na-Na	1540 ^a	1363	Ne-Ca	94.1 ^c	74.8
K-K	3945 ^a	3701	Ar-Be	102 ^c	101
H-Li	65.9 ^a	67.2	Ar-Mg	162 ^c	158
H-Na	72.1 ^a	71.7	Ar-Ca	346 ^c	276
H-K	105 ^a	114	Kr-Be	149 ^c	146
Li-Na	1460 ^a	1346	Kr-Mg	238 ^c	228
Li-K	2334 ^a	2214	Kr-Ca	503 ^c	400
Na-K	2443 ^a	2238	Xe-Be	228 ^c	226
Be-Be	213 ^b	213	Xe-Mg	367 ^c	355
Mg-Mg	618 ^a	569	Xe-Ca	775 ^c	624
Ca-Ca	2005 ^a	1971	H-Be	34.4 ^a	34.7
Be-Mg	362 ^a	346	H-Mg	57.8 ^a	54.8
Be-Ca	619 ^a	630	H-Ca	93.0 ^a	96.9
Mg-Ca	1112 ^a	1051	Li-Be	467 ^a	473
He-H	2.81 ^a	2.75	Li-Mg	854 ^a	811
He-Li	22.0 ^a	23.3	Li-Ca	1615 ^a	1570
He-Na	24.2 ^a	26.0	Na-Be	505 ^a	491
He-K	34.4 ^a	41.7	Na-Mg	920 ^a	837
Ne-H	5.60 ^d	5.79	Na-Ca	1723 ^a	1608
Ne-Li	42.6 ^d	46.4	K-Be	755 ^a	786
Ne-Na	47.0 ^d	52.4	K-Mg	1390 ^a	1347
Ne-K	66.3 ^d	84.2	K-Ca	2663 ^a	2608

^aFrom Ref. 23.

III. OTRAS CORRECCIONES A MUY GRANDES DISTANCIAS

Lo que hemos visto funciona bien para distancias de hasta, digamos 10 a.u. El desarrollo se expresa así (sacando el Culombiano)

$$V(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{C_4}{R^4} + \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} + \dots \quad (59)$$

Los términos mas débiles se aproximan (en forma empírica) en relacion a C_6 (Tao et al), por ejemplo

$$C_8 = 10C_6^{1.25}, \quad C_{10} = 121C_6^{1.5}, \quad (60)$$

De cualquier manera la dependencia a **muy muy grandes distancias** es tema de discusión. Por ejemplo, Hirschfelder resume que para $R > 1800$ a.u. el potencial H-H tiende como

$$V(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{C_3}{R^3} - \frac{C_7}{R^7} \quad (61)$$

el término R^{-3} tiene que ver con la interacción spin-spin, y el siguiente tiene que ver con el efecto de la dispersión de Casimir-Polder dipolo-dipolo con retardación.

IV. POTENCIALES INTERATOMICOS EMPIRICOS

No sería correcto descartar aquí a una variedad de potenciales muy usados. Todos ellos tienen expresiones analíticas simples con parámetros ajustables ampliamente tabulados (NIST). Algunos de ellos **no tienen** fundamentación teórica.

Born-Mayer: $V(R) = a \exp(-bR)$. Hay adaptaciones y generalizaciones para iones en cristales

Brinkman: $V(R) = bZ_A Z_B \exp(-bR)/(1 - \exp(-bR))$, que tiende como $Z_A Z_B/R$, para $R \rightarrow 0$, y a la forma Born-Mayer: $\exp(-bR)$ para $R \rightarrow \infty$

Moliere interatómico es una generalización de Moliere (que se ve en Thomas Fermi),

$$V(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} \chi(x), \quad x = R Z_{eff}^{1/3} / b_0 \quad (62)$$

$$Z_{eff} = \sqrt{Z_A^2 + Z_B^2}, \quad b_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} = 0.88534 \quad (63)$$

$$\chi(x) \sim 0.35e^{-0.3x} + 0.55e^{-1.2x} + 0.1e^{-6x}. \quad (64)$$

que no presenta ninguna estructura de capa (hay muchísimas variaciones de este potencial)

Morse. Es tal vez el más popular y el más tabulado. Su expresión es

$$V_M(R) = D_e [e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}] \quad (65)$$

(Por ejemplo para la molécula de H_2 se usa $R_0 = 1.40$, $D_e = 0.175$ (4.75 eV) y $\alpha = 1.03$). Este potencial tiene un mínimo en $R = R_0$ y allí se comporta como un oscilador

$$V_M(R) = -D_e + \underbrace{D_e \alpha^2}_{k/2} (R - R_0)^2 - D_e \alpha^3 (R - R_0)^3 + \frac{7}{12} D_e \alpha^4 (R - R_0)^4 + \dots \quad (66)$$

Lo más interesante es que se conoce la solución de la ecuación de Schrödinger. Usando V_M dado por la Eq.(65), los autovalores son

$$E_\nu = \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{4D_e} \left[\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (67)$$

donde $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$, donde μ es la masa reducida de los átomos (6) y $k = 2D_e\alpha^2$. De esta forma se obtienen los niveles vibracionales moleculares, armónicas y anarmónicas en forma directa, y muy útil para interpretar los experimentos. Usaremos esta expresión mas adelante.

V. POTENCIAL DE VAN DER WAALS ENTRE CUERPOS

Es interesante ver que ocurre cuando interactúan dos cuerpos compuestos por muchos átomos cuyos potenciales de interacción son del tipo de van derWaals $-C_6/R^6$ a grandes distancias. . Tal como en Física elemental se define en esos casos densidades de átomos en volumen, en superficies o en una linea,

$$\rho = \frac{dN}{dr^3}, \text{ densidad de átomos por unidad de volumen} \quad (68)$$

$$\sigma = \frac{dN}{ds}, \text{ densidad de átomos por unidad de superficie} \quad (69)$$

$$\lambda = \frac{dN}{dl}, \text{ densidad de átomos por unidad de longitud} \quad (70)$$

Por ejemplo consideremos un átomo frente a una superficie de grafeno a una distancia D . Podemos definir un diferencial de potencial

$$dV_{vdW} = - \underbrace{\frac{C_6}{(x^2 + y^2 + D^2)^3}}_{R^6} \sigma \, dx dy \quad (71)$$

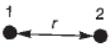
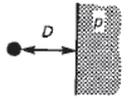
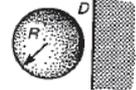
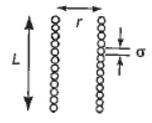
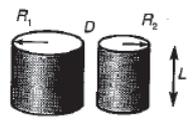
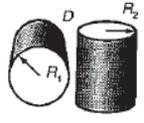
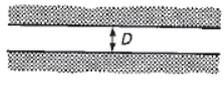
cuya integral produce

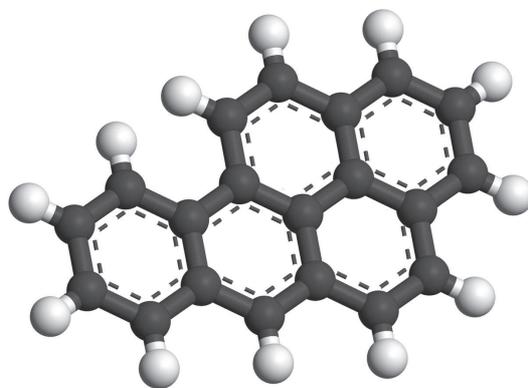
$$V_{vdW} = - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy \frac{C_6}{(x^2 + y^2 + D^2)^3} \sigma = - \frac{\pi\sigma C_6}{2D^4} \quad (72)$$

y así de simple con otros cuerpos. Por ejemplo, interacción entre dos superficies de grafeno, entre dos o mas nanotubos cilíndricos, entre nanotubos con grafeno, entre fullerenos, etc. En la figura se presentan algunos casos. En particular es muy intersante la interacción entre dos superficies planas ($V_{vdW} \propto 1/D^3$), que no solo se aplica entre grafenos sinó entre clusters de bencenos y de pyrenos (ver figura) o PHA (Polycyclic Hydrocarbon Aromatic)

Para el caso de un átomo frente a un sólido obtenemos

$$V_{vdW} = - \frac{\pi\rho C_6}{6D^3} \quad (73)$$

<p>Two atoms</p>  <p>$w = -C/r^6$</p>	<p>Two spheres</p>  <p>$W = -\frac{A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$</p>
<p>Atom-surface</p>  <p>$w = -\pi C r / 6 D^3$</p>	<p>Sphere-surface</p>  <p>$W = -AR/6D$</p>
<p>Two parallel chain molecules</p>  <p>$W = -3\pi CL/8\sigma^2 r^5$</p>	<p>Two cylinders</p>  <p>$W = \frac{AL}{12\sqrt{2} D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$</p>
<p>Two crossed cylinders</p>  <p>$W = -A\sqrt{R_1 R_2}/6D$</p>	<p>Two surfaces</p>  <p>$W = -A/12\pi D^2$ per unit area</p>



De la misma manera que se extrapola a pequeñas distancias el potencial de van der Waals para dar Lennard-Jones, aquí se extrapola con la relación

$$V_{93}(D) = \frac{\pi\rho C_6}{6D_0^6} \left(\frac{1}{3} \left(\frac{D_0}{D} \right)^9 - \left(\frac{D_0}{D} \right)^3 \right), \quad (74)$$

que es variacional alrededor de $D = D_0$ en donde se comporta como un oscilador. Esta es la interacción por la que los átomos neutros se adhieren a las superficies (*adatoms*), digamos



ano 2018

Van der Waals Forces and Animal Adhesion



upload.wikimedia.org



www.whylies.com



<http://www.gotpetsonline.com/pictures-gallery/reptile-pictures-breeders-babies/tokay-gecko-pictures-breeders-babies/pictures/tokay-gecko-0006.jpg>

es una de las razón por la cual se *ensucian* las superficies en la atmósfera.

Lo mas impactante es que las fuerzas de van der Waals explicaría la razón por la cual los geckos (lagartijas) pueden caminar en techos de cristal por la parte de abajo (ver figura)

De hecho se ha transformado en el símbolo de van der Waals forces. Otros animales se piensa utilizan esta interacción

VI. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

VII. MAS SOBRE POTENCIAL DE POLARIZACION

2. Extensión para $R \rightarrow 0$.

Para evitar divergencias $1/R^4$ cuando $r \rightarrow 0$ a veces se extiende de diferentes formas.

$$\begin{aligned}
 V_{pol}(R) &\simeq -\frac{C_4}{(R^2 + R_A^2)^2}, \quad \acute{o} \\
 &\simeq -\frac{C_4 R^2}{(R^2 + R_A^2)^3}, \quad \acute{o} \\
 &\simeq -C_4 \left[2 \left(\frac{R_A}{R} \right)^8 - \left(\frac{R_A}{R} \right)^4 \right], \quad \acute{o} \\
 &\simeq -\frac{Z_B^2}{2R^4} \alpha_A \left[1 - \left(1 + \frac{R}{R_A} + \frac{1}{2} \left(\frac{R}{R_A} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{R}{R_A} \right)^3 \right) e^{-R/R_A} \right], \quad \text{Celli-Toennies,}
 \end{aligned}$$

y R_A esta relacionado con el radio del átomo A. Ninguna de ellas es buena, todas traen problemas.

3. Polarización dinámica

La polarizabilidad tal cual la hemos definido, se conoce como polarizabilidad estática. Si estamos en presencia de un campo de radiación, por ejemplo, o cualquier otra perturbación temporal los elementos de matriz tendrán la misma estructura de G_A^+ bajo la integral temporal, de esta forma

$$\langle e^{-iE_\alpha} | \dots e^{-i\omega t} | \dots e^{-iE_A} \rangle \dots \propto \dots \frac{1}{E_\alpha - (E_A + \omega) - i\epsilon} \dots \quad (75)$$

donde ω es la energía del foton, por ejemplo. Se define entonces la polarizabilidad dinámica $\alpha_A(\omega)$

$$\alpha_A(\omega) = 2 \sum_{\alpha \neq A} \frac{(\hat{R} \cdot \vec{d}_{A\alpha}) (\vec{d}_{\alpha A} \cdot \hat{R})}{E_\alpha - (E_A + \omega) - i\epsilon} \quad (76)$$

la polarizabilidad estática resulta $\alpha_A = \alpha_A(\omega = 0)$. Lo veremos bien cuando tratemos radiación.

4. Determinacion de la C_4

Hay muchísimas formas. Desde los calculos exactos (J Mitroy, J. Phys. B: 43 (2010)) hasta aproximaciones elementales. Por ejemplo: dentro del formalismo dieléctrico, usando la aproximación de Drude, y otras aproximaciones mas, se encuentra que

$$\alpha_A(\omega) \simeq \int \theta(r_0 - r) \frac{d\vec{r}}{\omega_0^2(r) - \omega^2} \rho_A(r) \quad (77)$$

y $\omega_0^2(r)$ es la frecuencia de plasmón, que en la Local Density Approximation es $\omega_0^2(r) = 4\pi\rho_A(r)$. Siguiendo a Becke (2012)

$$\alpha_A \simeq \alpha_A(0) \simeq \int \theta(r_0 - r) \frac{d\vec{r}}{4\pi\rho_A(r)} \rho_A(r) = \int_0^{r_0} r^2 dr = \frac{1}{3}r_0^3 = \frac{1}{4\pi}V_A \quad (78)$$

lo cual relaciona la polarizabilidad estática con el volumen del atomo V_A . Si conocemos la polarizabilidad estática $\alpha_A(0)$ podemos determinar $r_0 = \sqrt[3]{3\alpha_A}$ y de allí determinar aproximadamente $\alpha_A(\omega)$ con el uso de (77). Aplicaremos esta aproximación para aproximar el término de van der Waals.

VIII. MAS SOBRE EL POTENCIAL DE VAN DER WALLS

5. Determinacion de C_6

El coeficiente de van der Waals C_6 se puede calcular en términos de la polarizabilidad dinámica

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \alpha_A(i\omega) \alpha_B(i\omega) \quad (79)$$

Y esto es una relación rigurosa (Phys. Rev. A 49, 1698 1994). Entonces con el conocimiento de $\alpha_{A/B}(i\omega)$ es posible calcular C_6 . Dalgarno fue el primero que calculó estos términos. En general requieren de una gran poder de cálculo. Actualmente se está realizando un gran esfuerzo para incorporar V_{vdW} en la DFT. Si usamos directamente la aproximación Eq(77)

$$C_6 \simeq \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_A(r)}{\omega_{0A}^2(r) + \omega^2} \frac{\rho_A(r')}{\omega_{0B}^2(r') + \omega^2} \quad (80)$$

(Se mejora mucho si se parametriza ω^2 por $(\omega/\omega_0)^2$ y se determina ω_0 por algún criterio). Hay otras aproximaciones muy elementales (pero muy famosas), por ejemplo (Kirwood Slater)

$$C_6 \simeq -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \alpha_A \alpha_B \quad (81)$$

I_A e I_B son las energías de ionización de los átomos A y B . Hay muchas otras más. Por ejemplo. Hay una formula que relaciona los C_6 y de los sistemas homonucleares (C_{6AA} y C_{6BB}) y las polarizabilidades estáticas α_A y α_B (PRL 102, 073005 (2009))

$$C_{6AB} = \frac{2C_{6AA}C_{6BB}}{\frac{\alpha_B}{\alpha_A}C_{6AA} + \frac{\alpha_A}{\alpha_B}C_{6AA}} \quad (82)$$

También se trabaja a nivel de moléculas triatómicas y poliatómicas. Además se esta trabajando mucho en clusters de van der Waals de gases raros, donde la única fuerza atractiva en precisamente C_6/R^6 , especialmente a bajas temperaturas.

IX. CORRECCIONES CINÉTICAS Y DE EXCHANGE

Lo que hemos hecho es **congelar** las densidades, no hemos tomado en cuenta las variaciones de la densidad con la distancia R en el término de exchange ni en la contribución cinética. Una forma de considerarlos es recurrir a la LDA (ver Parr & Yang). Sabiendo que

$$E_k^{LDA}[\rho] = C_k \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}), \quad C_k = 2.87123a.u. \quad \text{kinetics} \quad (83)$$

$$E_x^{LDA}[\rho] = C_x \int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}), \quad C_x = -0.73856a.u. \quad \text{exchange} \quad (84)$$

y considerar que la densidad total es la suma de densidades de A y B , o sea

$$\rho_{AB}(R, r) \simeq \rho_A(r_A) + \rho_B(r_B) \quad (85)$$

tenemos dos correcciones al potencial estático, el cinético y el de exchange

$$V^{(1)}(\vec{R}) = V_{st}(R) + V^{(k)}(\vec{R}) + V^{(x)}(\vec{R}), \quad \text{con} \quad (86)$$

$$V^{(k)}(\vec{R}) = E_k^{LDA}[\rho_{AB}(R, r)] - E_k^{LDA}[\rho_A(r_A)] - E_k^{LDA}[\rho_B(r_B)], \quad (87)$$

$$V^{(x)}(\vec{R}) = E_x^{LDA}[\rho_{AB}(R, r)] - E_x^{LDA}[\rho_A(r_A)] - E_x^{LDA}[\rho_B(r_B)], \quad (88)$$

Habría una tercera debido a la correlación pero no se tiene en cuenta. **Importante:** a $V^{(1)}(R)$ habría que sumarle los segundos ordenes de polarización y/o van de Waals.