

## Estructura de la materia 3

### NOTAS DE CLASE 6. POTENCIALES INTERATOMICOS

J. E. Miraglia

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

(Dated: September 10, 2013)

#### Abstract

**REPASO. INTERACCION ENTRE DOS PARTICULAS.** Potencial central.

**POTENCIAL ENTRE UNA PARTICULA CARGADA Y UN ATOMO.** Potencial  
estatico. potencial de polarizacion.

**POTENCIAL ENTRE DOS ATOMOS NEUTROS.** Potencial estatico. Potencial de  
Van der Wall. Extension para  $R \rightarrow 0$ : potencial de Lennard Jones.

**OTRAS CORRECCIONES A GRANDES DISTANCIAS**

**POTENCIALES INTERATOMICOS SEMIEMPIRICOS**

**MATERIAL ADICIONAL**

Potencial entre una particula cargada y un atomo Extension para  $R \rightarrow 0$ . Polarizacion dinamica.  
Determinacion de  $C_4$ .

Potencial entre dos atomos neutros. Determinacion de  $C_6$ . Correcciones cineticas y de intercambio

PACS numbers:

## I. REPASO. INTERACCION ENTRE DOS PARTICULAS.

### A. Potencial central

Repasemos potencial central. Consideremos dos particula puntuales A y B, con masas (cargas nucleares)  $M_A$  ( $Z_A$ ) y  $M_B$  ( $Z_B$ ) en las posiciones en  $\vec{x}_A$  y  $\vec{x}_B$ , que interactuan via un potencial central  $V(R)$ . El hamiltoniano del sistema es (trabajamos en unidades atomicas) puede expresar en terminos de la coordenada relativa  $\vec{R}$  y la posicion del centro de masas  $\vec{X}$ , como siempre

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

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

$$M = M_A + M_B = \text{masa total}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}, \quad \mu = \text{masa reducida}, \quad (4)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{x}_A \\ \vec{x}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{M_B}{M_A+M_B} & 1 \\ -\frac{M_A}{M_A+M_B} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{X} \end{pmatrix}, \text{ o la inversa}, \quad (5)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{X} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ \frac{M_A}{M_A+M_B} & \frac{M_B}{M_A+M_B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{x}_A \\ \vec{x}_B \end{pmatrix}. \quad (6)$$

La solucion de  $H$  es

$$H\Psi = \left(\frac{K_i^2}{2M} + E_0\right)\Psi, \quad \Psi = \Phi_{\vec{K}_i}\psi_0 \quad (7)$$

$$\frac{1}{2M}\nabla_{\vec{X}}^2 \Phi_{\vec{K}_i} = \frac{K_i^2}{2M}\Phi_{\vec{K}_i}, \quad \Phi_{\vec{K}_i}(\vec{X}) = \frac{\exp(i\vec{K}_i \cdot \vec{X})}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (8)$$

$$H_R\psi_0 = \left[\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + V(R)\right]\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (9)$$

Ya que el centro de masa se mueve con velocidad constante (sistema inercial), nos posicionaremos alli. El problema se reduce a resolver la ecuacion de Schroedinger de una pseudo particula de masa  $\mu$  en un potencial central  $V(R)$ .

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

(Recordar Fisica 3 un carga frente a un electron atado con un resorte a un nucleo. Feynman) Si  $A$  es un atomo con  $i = 1, \dots, n_A$  electrones y  $B$  una particula puntual cargada,

entonces

$$H = \frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + H_A + W_A(R), \quad (10)$$

$$H_A = \sum_{i=1}^{n_A} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_{Ai}}^2 - \frac{Z_A}{|\vec{r}_{Ai}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{n_A} \frac{1}{|\vec{r}_{Ai} - \vec{r}_{Aj}|} \right], \quad (11)$$

$$W_A(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^{n_A} \frac{Z_B}{|\vec{r}_{Ai} + \vec{R}|}, \quad (12)$$

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

$$W_A(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{Z_B(Z_A - n_A)}{R} + \frac{Z_B}{R^2} \sum_{i=1}^{n_A} \hat{R} \cdot \vec{r}_{Ai}. \quad (13)$$

### C. Potencial estatico

Si la solución de  $H_A$  es  $\psi_A$ , entonces

$$H_A \psi_A = E_A \psi_A \quad (14)$$

A **primer orden** podemos considerar que la partícula B no distorsiona las autofunciones  $\psi_a$  del átomo A, entonces podemos pensar que vale (2) y el Hamiltoniano es

$$H_R = \langle \psi_A | H - E_A | \psi_A \rangle = \frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V^{(1)}(R) \quad (15)$$

$$= \text{Hamiltoniano de dos partículas}, \quad (16)$$

$$V^{(1)}(R) = \langle \psi_A | W_{AB}(R) | \psi_A \rangle = V^{(s)}(R) = \text{potencial estatico}, \quad (17)$$

$$= \frac{Z_B Z_A}{R} - Z_B \int d\vec{r} \frac{\rho_A(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|}, \quad (18)$$

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

$$V^{(s)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_B}{R} \underbrace{\int dr \rho_A(r)}_{n_A} = \frac{(Z_A - n_A) Z_B}{R}. \quad (19)$$

Por ejemplo en el caso que A sea un atomo de hidrogenico 1s,  $\rho_A(r) = \left[ \sqrt{Z_A^3/\pi} \exp(-Z_A r) \right]^2$ , entonces

$$V^{(s)}(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_B}{R} [1 - (1 + Z_A R) \exp(-2Z_A R)], \quad (20)$$

$$= \frac{(Z_A - 1) Z_B}{R} + \frac{Z_B}{R} (1 + Z_A R) \exp(-2Z_A R), \quad (21)$$

$$\rightarrow \begin{cases} \frac{(Z_A - 1) Z_B}{R}, & R \rightarrow \infty \\ \frac{Z_A Z_B}{R} & R \rightarrow 0 \end{cases}. \quad (22)$$

El potencial estatico asi definido es el mas simple (elemental) para describir electron o particula (puntuales) cargada con atomos o moleculas.

#### D. Potencial de polarizacion

A **segundo orden** tenemos que la particula B distorsiona  $\psi_A$ ; la teoria de perturbaciones nos dice que

$$V^{(2)}(R) = V^{(1)}(R) + \langle \psi_A | W_{AB} G^+ W_{AB} | \psi_A \rangle, \quad (23)$$

donde  $G^+$  es el operador de Green

$$G^+ = \sum_{\alpha \neq A} \left| \psi_\alpha \right\rangle \frac{1}{E_A - E_\alpha + i\epsilon} \left\langle \psi_\alpha \right|, \quad \epsilon \rightarrow 0, \quad (24)$$

incluyendo el continuo!, entonces

$$V^{(2)}(R) = V^{(s)}(R) + \sum_{\alpha \neq A} \langle \psi_A | W_A | \psi_\alpha \rangle \frac{1}{E_A - E_\alpha + i\epsilon} \langle \psi_\alpha | W_A | \psi_A \rangle. \quad (25)$$

Usando la expresion a grandes distancias de  $W_A$ , 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

$$V^{(2)}(R) = V^{(s)}(R) + V_{pol}(R) \quad (26)$$

$$V_{pol}(R) = \frac{Z_B^2}{R^4} \sum_{\alpha \neq A} \hat{R} \cdot \langle \psi_A | \sum_{i=1}^{n_A} \vec{r}_{Ai} | \psi_\alpha \rangle \frac{1}{E_A - E_\alpha + i\epsilon} \langle \psi_\alpha | \sum_{i=1}^{n_A} \vec{r}_{Ai} | \psi_A \rangle \cdot \hat{R}, \quad (27)$$

y el elemento corresponde al single particle operator, (28)

$$= -\frac{Z_B^2}{R^4} \sum_{\alpha \neq A} \frac{(\hat{R} \cdot \vec{d}_{A\alpha}) (\vec{d}_{\alpha A} \cdot \hat{R})}{E_\alpha - E_A - i\epsilon}, \quad \vec{d}_{\alpha A} = \langle \psi_\alpha | \sum_{i=1}^{n_A} \vec{r}_{Ai} | \psi_A \rangle, \quad (29)$$

$$= \frac{C_4}{R^4} = -\frac{Z_B^2}{2R^4} \alpha_A = \text{potencial de polarizaci'on} \quad , \quad (30)$$

$$\alpha_A = 2 \sum_{\alpha \neq A} \frac{(\hat{R} \cdot \vec{d}_{A\alpha}) (\vec{d}_{\alpha A} \cdot \hat{R})}{E_\alpha - E_A - i\epsilon} \quad (E_\alpha > E_A), \quad (31)$$

$$\alpha_A = \text{polarizabilidad atomica.} \quad (32)$$

Algunos valores estan en la Tabla en  $\text{cm}^3$ . La relacion es  $a_B^3 = (5.2917 \times 10^{-9} \text{cm})^3 = 0.1481810^{-24} \text{cm}^3$

En Electromagnetismo se encuentra que una esfera conductora de radio  $a$  en el vacio en presencia de un campo electrico externo  $\vec{E}_{ex}$  se induce un dipolo  $\vec{\mu}$  tal que (Clausius Mossotti) (Mossotti vivio en Argentina)  $\vec{\mu} = a^3 \vec{E}_0$ . Este dipolo es el **inducido** y se lo define precisamente como polarizabilidad  $\alpha$  de la relacion:  $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_0$ . O sea que la polarizabilidad es proporcional al volumen:  $\alpha = a^3$ . En la figura 1 se grafica la polarizabilidad y el volumen de los atomos donde efectivamente se ve que existe tal relacion.

Mas aun, si un atomo libre tiene una polarizacion  $\alpha_{free}$  y un volumen  $V_{free}$ , la polarizacion de ese atomo en una determinada molecula o compuesto o cluster, que tenga un volumen  $V$ , a  $\alpha$  se aproxima bastante bien como (Becke 2012)

$$\alpha = \frac{V}{V_{free}} \alpha_{free} \quad (33)$$

TABLE II. Free atomic polarizabilities ( $10^{-24}$  cm<sup>3</sup>) 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     | 5.60           | 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 ATOMOS NEUTROS

Si  $A$  es un atomo con  $i = 1, ..n_A$  electrones y  $B$  otro atomo con  $i = 1, ..n_B$  electrones, entonces

$$H = \frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + H_A + H_B + W_{AB}(R) \quad (34)$$

$$H_{A/B} = \sum_{i=1}^{n_{A/B}} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_{A/Bi}}^2 - \frac{Z_{A/B}}{|\vec{r}_{A/Bi}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{n_{A/B}} \frac{1}{|\vec{r}_{A/Bi} - \vec{r}_{A/Bj}|} \right], \quad \text{con} \quad H_{A/B} \psi_{A/B} = E_{A/B} \psi_{A/B} \quad (35)$$

$$W_{AB}(R) = -\sum_{i=1}^{n_A} \frac{Z_B}{|\vec{R} + \vec{r}_{Ai}|} - \sum_{j=1}^{n_B} \frac{Z_A}{|\vec{R} - \vec{r}_{Bj}|} + \frac{Z_A Z_B}{R} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{Ai} - \vec{r}_{Bj}|} \quad (36)$$

Si los atomos son neutros, entonces  $n_A = Z_A$ , y  $n_B = Z_B$

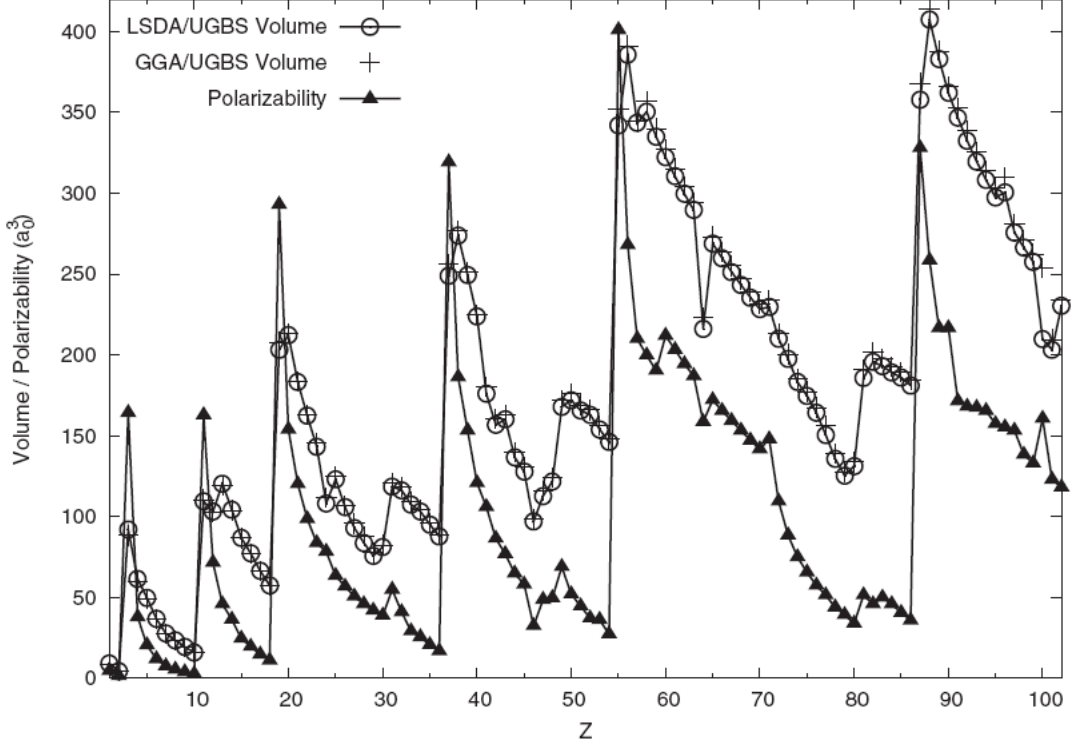


FIG. 1. Free atomic volumes and polarizabilities ( $a_0^3$ ) plotted against atomic number  $Z$ .

### A. Potencial estatico

Como siempre, a **primer orden** se obtiene el potencial estatico

$$H_R = \langle \psi_A \psi_B | H - E_A - E_B | \psi_A \psi_B \rangle = \frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V^{(1)}(R), \quad (37)$$

= **Hamiltoniano de dos particulas,**

$$V^{(1)}(R) = \langle \psi_A \psi_B | W_{AB} | \psi_A \psi_B \rangle = V^{(s)}(R), \text{ **potencial estatico** ,} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} &= -Z_B \int d\vec{r} \frac{\rho_A(r)}{|\vec{r} + \vec{R}|} - Z_A \int d\vec{r}' \frac{\rho_B(r')}{|\vec{r}' - \vec{R}|} \\ &+ \frac{Z_A Z_B}{R} + \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_A(r) \rho_B(r')}{|\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned} \quad (39)$$

Si no tenemos electrones en el centro B entonces  $\rho_B(r') = 0$ , recuperamos el caso anterior.

Por ejemplo en el caso que A y B sean atomos de hidrogenicos 1s entonces satisface

B.

$$V^{(s)}(R) \rightarrow \begin{cases} \frac{(Z_A-1)(Z_B-1)}{R}, & R \rightarrow \infty \\ \frac{Z_A Z_B}{R} & R \rightarrow 0 \end{cases} \quad (40)$$

### Potencial de Van der Wall

Consideremos ahora el **segundo orden**; así como surgió el potencial de polarización en el caso ion átomo, aquí surgirá el potencial de Van der Wall.

$$V^{(2)}(R) = V^{(1)}(R) + \langle \psi_A \psi_B | W_{AB} G^+ W_{AB}(R) | \psi_A \psi_B \rangle \quad (41)$$

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

$$G^+ = \sum_{\alpha \neq A, \beta \neq B} \left| \psi_\alpha \psi_\beta \right\rangle \frac{1}{E_A + E_B - E_\alpha - E_\beta + i\epsilon} \left\langle \psi_\alpha \psi_\beta \right|, \quad \epsilon \rightarrow 0 \quad (42)$$

Como en el caso anterior tomemos el límite de  $W_{AB}$  a grandes distancias. Sabiendo que

$$\sum_{l=1}^Z \frac{1}{|\vec{R} - \vec{u}_l|} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{Z}{R} + \frac{\hat{R}}{R^2} \cdot \left( \sum_{l=1}^Z \vec{u}_l \right) + \frac{1}{2R^3} \sum_{l=1}^Z \left( 3 \left( \hat{R} \cdot \vec{u}_l \right)^2 - u_l^2 \right) \quad (43)$$

entonces resulta

$$\begin{aligned} W_{AB}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} & -\frac{Z_B Z_A}{R} + \frac{Z_B \hat{R}}{R^2} \cdot \left( \sum_{i=1}^{Z_A} \vec{r}_{Ai} \right) - \frac{Z_B}{2R^3} \sum_{i=1}^{Z_A} \left[ 3 \left( \hat{R} \cdot \vec{r}_{Ai} \right)^2 - r_{Ai}^2 \right] \\ & -\frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_A \hat{R}}{R^2} \cdot \left( \sum_{j=1}^{Z_B} \vec{r}_{Bj} \right) - \frac{1 Z_A}{2R^3} \sum_{j=1}^{Z_B} \left[ 3 \left( \hat{R} \cdot \vec{r}_{Bj} \right)^2 - r_{Bj}^2 \right] \\ & + \frac{Z_A Z_B}{R} + \frac{Z_B Z_A}{R} + \frac{\hat{R}}{R^2} \cdot \left( Z_A \sum_{j=1}^{Z_B} \vec{r}_{Bj} - Z_B \sum_{i=1}^{Z_A} \vec{r}_{Ai} \right) + \\ & + \frac{1}{2R^3} \sum_{j=1}^{Z_B} \sum_{i=1}^{Z_A} \left[ 3 \left( \hat{R} \cdot \vec{r}_{Bj} \right)^2 + 3 \left( \hat{R} \cdot \vec{r}_{Aj} \right)^2 - 6 \left( \hat{R} \cdot \vec{r}_{Bj} \right) \left( \hat{R} \cdot \vec{r}_{Aj} \right) - \left( r_{Bj}^2 + r_{Aj}^2 - 2 \vec{r}_{Ai} \cdot \vec{r}_{Aj} \right) \right] \end{aligned} \quad (44)$$

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

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

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



segundo termino  $V^{(2)}(R)$  es

$$V^{(2)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} V^{(1)}(R) - \frac{1}{R^6} \sum_{\alpha \neq A, \beta \neq B} \left[ \vec{d}_{A\alpha} \cdot \vec{d}_{B\beta} - 3(\hat{R} \cdot \vec{d}_{A\alpha})(\hat{R} \cdot \vec{d}_{B\beta}) \right] \\ \frac{1}{E_A + E_B - E_\alpha - E_\beta + i\epsilon} \left[ \vec{d}_{\alpha A} \cdot \vec{d}_{\beta B} - 3(\hat{R} \cdot \vec{d}_{\alpha A})(\hat{R} \cdot \vec{d}_{\beta B}) \right] \quad (46)$$

donde .

$$\vec{d}_{A\alpha} = \sum_{i=1}^{Z_A} \langle \psi_A | \vec{r}_{Ai} | \psi_\alpha \rangle, \quad y \quad \vec{d}_{B\beta} = \sum_{j=1}^{Z_B} \langle \psi_B | \vec{r}_{Bj} | \psi_\beta \rangle \quad (47)$$

Despreciando  $V^{(s)}$  ya que cae exponencialmente a grandes distancias, queda entonces el potencial de Van der Wall

$$V^{(2)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} V_{VdW}(R) = \frac{C_6}{R^6} \quad (48)$$

con  $C_6 < 0$  ( $E_A + E_B < E_\alpha + E_\beta$ ). 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

$$V_{LJ} = V_0 \left[ 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad \text{Lennard Jones ,} \quad (49)$$

$$\rightarrow V_0 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad R \rightarrow \infty \quad , \quad C_6 = V_0 r_0^6 \quad (50)$$

(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  $V_0$ .

## 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

$$V(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{C_4}{R^4} + \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} + \dots \quad (51)$$

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 <sup>c</sup> | 1.44    | Ar-H      | 20.5 <sup>d</sup> |
| Ne-Ne | 6.38 <sup>c</sup> | 7.35    | Ar-Li     | 171 <sup>d</sup>  |
| Ar-Ar | 64.3 <sup>c</sup> | 67.8    | Ar-Na     | 189 <sup>d</sup>  |
| Kr-Kr | 130 <sup>c</sup>  | 132     | Ar-K      | 269 <sup>d</sup>  |
| Xe-Xe | 286 <sup>c</sup>  | 295     | Kr-H      | 28.0 <sup>d</sup> |
| He-Ne | 3.03 <sup>c</sup> | 3.22    | Kr-Li     | 255 <sup>d</sup>  |
| He-Ar | 9.54 <sup>c</sup> | 9.81    | Kr-Na     | 282 <sup>d</sup>  |
| He-Kr | 13.4 <sup>c</sup> | 13.6    | Kr-K      | 403 <sup>d</sup>  |
| He-Xe | 19.5 <sup>c</sup> | 20.0    | Xe-H      | 40.7 <sup>d</sup> |
| Ne-Ar | 19.5 <sup>c</sup> | 21.5    | Xe-Li     | 404 <sup>d</sup>  |
| Ne-Kr | 27.3 <sup>c</sup> | 29.6    | Xe-Na     | 448 <sup>d</sup>  |
| Ne-Xe | 39.7 <sup>c</sup> | 43.3    | Xe-K      | 642 <sup>d</sup>  |
| Ar-Kr | 91.1 <sup>c</sup> | 94.4    | He-Be     | 13.0 <sup>a</sup> |
| Ar-Xe | 135 <sup>c</sup>  | 140     | He-Mg     | 21.1 <sup>a</sup> |
| Kr-Xe | 192 <sup>c</sup>  | 197     | He-Ca     | 32.5 <sup>a</sup> |
| H-H   | 6.50 <sup>a</sup> | 6.28    | Ne-Be     | 27.5 <sup>c</sup> |
| Li-Li | 1389 <sup>a</sup> | 1334    | Ne-Mg     | 42.9 <sup>c</sup> |
| Na-Na | 1540 <sup>a</sup> | 1363    | Ne-Ca     | 94.1 <sup>c</sup> |
| K-K   | 3945 <sup>a</sup> | 3701    | Ar-Be     | 102 <sup>c</sup>  |
| H-Li  | 65.9 <sup>a</sup> | 67.2    | Ar-Mg     | 162 <sup>c</sup>  |
| H-Na  | 72.1 <sup>a</sup> | 71.7    | Ar-Ca     | 346 <sup>c</sup>  |
| H-K   | 105 <sup>a</sup>  | 114     | Kr-Be     | 149 <sup>c</sup>  |
| Li-Na | 1460 <sup>a</sup> | 1346    | Kr-Mg     | 238 <sup>c</sup>  |
| Li-K  | 2334 <sup>a</sup> | 2214    | Kr-Ca     | 503 <sup>c</sup>  |
| Na-K  | 2443 <sup>a</sup> | 2238    | Xe-Be     | 228 <sup>c</sup>  |
| Be-Be | 213 <sup>b</sup>  | 213     | Xe-Mg     | 367 <sup>c</sup>  |
| Mg-Mg | 618 <sup>a</sup>  | 569     | Xe-Ca     | 775 <sup>c</sup>  |
| Ca-Ca | 2005 <sup>a</sup> | 1971    | H-Be      | 34.4 <sup>a</sup> |
| Be-Mg | 362 <sup>a</sup>  | 346     | H-Mg      | 57.8 <sup>a</sup> |
| Be-Ca | 619 <sup>a</sup>  | 630     | H-Ca      | 93.0 <sup>a</sup> |
| Mg-Ca | 1112 <sup>a</sup> | 1051    | Li-Be     | 467 <sup>a</sup>  |
| He-H  | 2.81 <sup>a</sup> | 2.75    | Li-Mg     | 854 <sup>a</sup>  |
| He-Li | 22.0 <sup>a</sup> | 23.3    | Li-Ca     | 1615 <sup>a</sup> |
| He-Na | 24.2 <sup>a</sup> | 26.0    | Na-Be     | 505 <sup>a</sup>  |
| He-K  | 34.4 <sup>a</sup> | 41.7    | Na-Mg     | 920 <sup>a</sup>  |
| Ne-H  | 5.60 <sup>d</sup> | 5.79    | Na-Ca     | 1723 <sup>a</sup> |
| Ne-Li | 42.6 <sup>d</sup> | 46.4    | K-Be      | 755 <sup>a</sup>  |
| Ne-Na | 47.0 <sup>d</sup> | 52.4    | K-Mg      | 1390 <sup>a</sup> |
| Ne-K  | 66.3 <sup>d</sup> | 84.2    | K-Ca      | 2663 <sup>a</sup> |

<sup>a</sup>From Ref. 23.

Los terminos mas debiles se aproximan (forma empirica) en relacion a  $C_6$  (Tao et al )

$$C_8 = 10C_6^{1.25}, \quad C_{10} = 121C_6^{1.5}, \quad (52)$$

De cualquier maner la dependencia a muy grandes distancias es tema de discucion. Por ejemplo (Hirschfelder) resume que para  $R > 1800$  a.u. el potencial H-H tiende como

$$V(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{W_3 \alpha^2}{R^3} - \frac{37}{\alpha R^7} \quad (53)$$

el termino  $R^{-3}$  tiene que ver con la interaccion spin-spin, y el siguiente tiene que ver con el efecto la dispersion de Casimir-Polser dipolo-dipolo con retardacion .

#### IV. POTENCIALES INTERATOMICOS EMPIRICOS

No seria correcto descartar aqui a una variedad de potenciales ampliamente usados. Todos ellos tiene expresiones analiticas simples con parametros ajustables ampliamente tabulados. Algunos de ellos **no tienen** fundamentacion teorica.

**Born-Mayer:**  $V(R) = a \exp(-bR)$ . Hay adaptaciones y generalizaciones para atomos 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 interatomico** es una generalizacion de Moliere (que se ve en TF),

$$V(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} \chi(x), \quad x = R Z_{eff}^{1/3} / b_0, \quad b_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} = 0.88534 \quad (54)$$

$$Z_{eff} = \sqrt{Z_A^2 + Z_B^2}, \quad (55)$$

$$\chi(x) = \chi(x) = 0.35e^{-0.3x} + 0.55e^{-1.2x} + 0.1e^{-6x}. \quad (56)$$

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

**Morse.** Es tal vez el mas popular y el mas tabulado. Su expresion es

$$V_M(R) = D_e [e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}] \quad (57)$$

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

$$V_M(R) = -D_e + \underbrace{D_e \alpha^2}_{k/2} (R - R_0)^2 - D_e \alpha^3 (R - R_0)^3 + \frac{7}{12} D_e \alpha^4 (R - R_0)^4 + \dots \quad (58)$$

Lo mas interesante es que se conoce la solucion de la ecuacion de Schrodinger. Usando  $V_M$  dado por la Eq.(57), los autovalores son

$$E_\nu = \omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{4D} \omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (59)$$

donde  $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$ , donde  $\mu$  es la masa reducida de los atomos (4) y  $k = 2D_e \alpha^2/2$ . De esta forma se obtienen los niveles vibracionales moleculares. Usaremos esta expresion mas adelante

=====

## V. FINAL DE ESTRUCTURA 3. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

=====

## VI. POTENCIAL DE POLARIZACION

### 2. *Extension para $R \rightarrow 0$ .*

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

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

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

### 3. *Polarizacion dinamica*

La polarizabilidad tal cual la hemos definido, se conoce como polarizabilidad estatica. Si estamos en presencia de un campo de radiacion, por ejemplo, o cualquier otra perturbacion temporal los elementos de matriz tendran esta estructura bajo la integral temporal, mas o menos asi

$$\langle e^{-iE_\alpha} | \dots e^{-i\omega t} | \dots e^{-iE_A} \rangle \dots \propto \frac{1}{E_\alpha - (E_A + \omega) - i\epsilon} \quad (60)$$

donde  $\omega$  es la energia del foton, por ejemplo. Se define entonces la polarizabilidad dinamica  $\alpha_A(\omega)$

$$\alpha_A(\omega) = 2 \sum_{\alpha \neq A} \frac{(\hat{R} \cdot \vec{d}_{A\alpha}) (\vec{d}_{\alpha A} \cdot \hat{R})}{E_\alpha - E_A - \omega - i\epsilon} \quad (61)$$

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

#### 4. Determinacion de la $C_4$

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

$$\alpha_A(\omega) = \int \frac{d\vec{r}}{\omega_0^2(r) - \omega^2} \rho_A(r) \quad (62)$$

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

$$\alpha_A = \alpha_A(0) = \int \frac{d\vec{r}}{4\pi\rho_A(r)} \rho_A(r) \stackrel{!}{=} \int_0^{r_0} r^2 dr = \frac{1}{3}r_0^3 = \frac{1}{4\pi}V_A \quad (63)$$

lo cual relaciona la polarizabilidad estatica con el volumen del atomo A. Si conocemos la polarizabilidad estatica podemos determinar  $r_0 = \sqrt[3]{3\alpha}$ . Aplicaremos esta aproximacion para determinar el termino de Van der Wall.

## VII. POTENCIAL ENTRE DOS ATOMOS NEUTROS

#### 5. Determinacion de $C_6$

El coeficiente de Van der Wall  $C_6$  se puede calcular en terminos de la polarizabilidad dinamica

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty d\omega \alpha_A(i\omega)\alpha_B(i\omega) \quad (64)$$

Y esto es una relacion rigurosa (J. F. Stanton, Phys. Rev. A 49, 1698 1994). Entonces con el conocimiento de  $\alpha_{A/B}(i\omega)$  es posible calcular tanto  $C_4$  como  $C_6$ . Dalgarno fue el primero que calculo estos terminos. En general requieren de una gran poder de calculo. Gran esfuerzo esta siendo direccionado actualmente para incorporarlo en la DFT. Si usamos directamente la aproximacion Eq(62)

$$C_6 \simeq \frac{3}{\pi} \int_0^\infty d\omega \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_A(r)}{\omega_{0A}^2(r) + \omega^2} \frac{\rho_A(r')}{\omega_{0B}^2(r') + \omega^2} \quad (65)$$

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

$$C_6 \simeq -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \alpha_A \alpha_B \quad (66)$$

$I_A$  e  $I_B$  son las energias de ionizacion de los atomos  $A$  y  $B$ . Hay muchas otras mas. Por ejemplo. Hay una formula que relaciona los  $C_6$  y de los sistemas homonucleares ( $C_{6AA}$  y  $C_{6BB}$ ) y las polarizabilidades estaticas  $\alpha_A$  y  $\alpha_B$  (PRL 102, 073005 (2009))

$$C_{6AB} = \frac{2C_{6AA}C_{6BB}}{\frac{\alpha_B}{\alpha_A}C_{6AA} + \frac{\alpha_A}{\alpha_B}C_{6AA}} \quad (67)$$

Tambien se trabaja a nivel de moleculas triatomicas y otras. Ademas se esta trabajando mucho en clusters de Van der Wall de gases raros, donde la unica fuerza atractiva en precisamente  $C_6/R^6$  especialmente a bajas temperaturas.

#### 6. Correcciones cineticas y de intercambio

Lo que hemos hecho es congelar las densidades, no hemos tomado en cuenta el termino de exchange ni la contribucion cinetica entre los electrones de A y B. Una forma de considerarlos es recurrir a la LDA (ver Parr & Yang ). Sabiendo que

$$E_k^{LDA}[\rho] = C_k \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}), \quad C_k = 2.87123a.u. \quad \mathbf{kinetics} \quad (68)$$

$$E_x^{LDA}[\rho] = C_x \int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}), \quad C_x = -0.73856a.u. \quad \mathbf{exchange} \quad (69)$$

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

$$\rho_{AB}(R, r) \simeq \rho_A(r_A) + \rho_B(r_B) \quad (70)$$

tenemos dos correcciones al potencial estatico, el cinetico y el de exchange

$$V^{(1)}(R) = V^{(s)}(R) + V^{(k)}(\vec{R}) + V^{(x)}(\vec{R}), \quad \text{con} \quad (71)$$

$$V^{(k)}(\vec{R}) = E_k^{LDA}[\rho_{AB}(R, r)] - E_k^{LDA}[\rho_A(r_A)] - E_k^{LDA}[\rho_B(r_B)], \quad (72)$$

$$V^{(x)}(\vec{R}) = E_x^{LDA}[\rho_{AB}(R, r)] - E_x^{LDA}[\rho_A(r_A)] - E_x^{LDA}[\rho_B(r_B)], \quad (73)$$

habria una tercera debido a la correlacion pero no se tiene en cuenta.