

"IMPORTANCIA BIOLÓGICA DE LAS FUERZAS DE VAN DER WAALS"



EXAMENES
PROFESIONALES

Jorge Pérez Gamboa



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTRODUCCION

La célula es la unidad fundamental de todos los organismos vivos y como tal, es la estructura fundamental de mayor interés. Desde el punto de vista que a nosotros nos interesa, podemos pensar a la célula como un conjunto de macromoléculas que realiza una serie de funciones, sumergido en un medio acuoso. Siguiendo esta manera de pensar, nos encontramos con que estas macromoléculas no están distribuidas al azar sino que presentan una cierta estructura característica. Es decir, dada una cierta macromolécula, esta va a estar, en general, rodeada de otras moléculas características.

Nos preguntamos entonces, que tipo de interacciones son las que producen este fenómeno. No puede ser una ligadura fuerte como la covalente ya que entonces, por definición no serían moléculas vecinas sino que serían la misma molécula. Además, el tipo de enlace tiene que ser mas débil que el enlace covalente ya que en un momento dado estas moléculas vecinas se pueden separar utilizando relativamente poca energía para romper sus ligaduras. Es por esto que llamamos ligaduras débiles a estos enlaces.

Las ligaduras débiles son de tres tipos fundamentalmente: fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno y enlaces iónicos. En este trabajo solo nos ocuparemos de las fuerzas de van der Waals y mas específicamente, de las fuerzas de dispersión o de London.

En general, las fuerzas de van der Waals no son solo las fuerzas de dispersión, sino que también existen las fuerzas de inducción y las fuerzas electrostáticas. Las fuerzas de London aparecen en la interacción entre dos moléculas no polares, cuando interacciona una molécula polar con una no-polar, aparecerán, además, las fuerzas de inducción. Finalmente, en la interacción entre dos moléculas polares, tendremos los tres tipos de fuerzas.

La interacción electrostática, llamada por London efecto de orientación, es simplemente la interacción entre dos dipolos (o de una manera mas aproximada, la interacción entre dos multipolos) con momentos dipolares μ_a y μ_b . En primera aproximación, la energía de interacción nos está dada por

$$\varphi_{ab} = -\frac{\mu_a \mu_b}{r_{ab}^3} \left[2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b) \right] \quad (0.1)$$

donde el eje polar es la línea que une los dos centros. Keesom hizo el promedio sobre todas las orientaciones posibles utilizando un factor de peso de Boltzman y obtuvo

$$\overline{\varphi}_{ab} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{r_{ab}^6} \frac{1}{kT} \quad (0.2)$$

esta expresión solo es válida para $(\mu_a \mu_b / r_{ab}^3) \ll kT$. Para el caso de configuración paralela, obtendremos un mínimo en la

energía

$$\overline{\varphi}_{ab} = - \frac{z \mu_a \mu_b}{r_{ab}^3} \quad (0.3)$$

Las fórmulas 0.2 y 3 representan una fuerza atractiva que es la interacción electrostática o efecto de orientación. De la ecuación 0.2 vemos que esta interacción desaparece al aumentar la temperatura.

El efecto de inducción lo podemos obtener de la siguiente manera. Una molécula bajo la influencia de un campo eléctrico externo $\mathcal{E}$ tendrá un momento dipolar inducido cuya magnitud es

$$\mu^{(ind)} = \alpha \mathcal{E} \quad (0.4)$$

en donde α es una característica de la molécula llamada polarizabilidad. Una molécula bajo la influencia del campo sufrirá un desplazamiento en sus cargas, dando lugar a un momento dipolar. La polarizabilidad es una medida de este desplazamiento. La energía de la molécula en el campo eléctrico está dada por

$$\mathcal{V} = - \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 \quad (0.5)$$

La molécula a puede producir, en la vecindad de la molécula b, un campo eléctrico de intensidad

$$\mathcal{E} = \frac{\mu_a}{r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_a} \quad (0.6)$$

Este campo polariza a la molécula b dando lugar a una energía de interacción,

$$\varphi = -\frac{1}{2} \alpha_b \mathcal{E}^2 = -\frac{\alpha_b}{2} \frac{\mu_a^2}{r_{ab}^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_a) \quad (0.7)$$

que es negativa y por lo tanto, aún para temperaturas muy altas, es también negativo. Como $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$, tenemos

$$\varphi_{a \rightarrow b} = -\alpha_b \frac{\mu_a^2}{r^6} \quad (0.8)$$

Obtenemos una energía correspondiente para la acción de b sobre a, de tal manera que la energía de interacción total por efecto de inducción será

$$\overline{\varphi}_{ab} = -\frac{1}{r^6} (\alpha_a \mu_b^2 + \alpha_b \mu_a^2) \quad (0.9)$$

Para el caso particular de que las dos moléculas sean iguales, esta formula nos queda

$$\overline{\varphi}_{ab} = -\frac{2 \alpha \mu^2}{r^6} \quad (0.10)$$

El problema con estos dos tipos de interacción es que no presentan una cohesión aditiva general y no nos dan la interacción entre moléculas no polares. En medios fisiológicos, donde la energía es de 0.6 Kcal/mole, necesitamos que se puedan sumar las diferentes interacciones ya que de otro modo la ligadura sería demasiado débil y por lo tanto se rompería muy fácilmente. Como veremos mas adelante, en este trabajo, las fuerzas de dispersión presentan esta ca--

racterística de aditividad.

Esta tesis está dividida en dos partes. La primera está formada por tres capítulos, en los que se analizan las fuerzas de London, mientras que la segunda, que es el capítulo cuarto, está dedicada a señalar en que sistemas biológicos son importantes las fuerzas de van der Waals.

Como se menciona en el párrafo anterior, la primera parte está dividida en tres capítulos. En el primero hacemos un análisis de los potenciales de interacción discutiendo la validez de este concepto al estudiar colisiones moleculares y las aproximaciones que se pueden introducir para poder resolver el problema. En el segundo capítulo hacemos un estudio de la polarizabilidad de las moléculas. Utilizando un método variacional simple sugerido por Hylleraas y Hassé para calcular la polarizabilidad de las moléculas llegamos a la expresión analítica de ésta, y analizamos el caso de la aditividad de las polarizabilidades, dato muy importante para estudiar después la aditividad de las fuerzas de dispersión. Finalmente damos un método para estimar polarizabilidades de moléculas en términos de las polarizabilidades de las ligaduras.

Los dos primeros capítulos son, de hecho, una introducción. En el tercer capítulo tratamos, directamente, las fuerzas de dispersión. Calculamos primero estas fuerzas utilizando un modelo molecular simple debido a Drude. Esta

aproximación es gruesa pero útil para darse cuenta de como funciona este mecanismo. Por otro lado nos da resultados fundamentales como el que el potencial varía con el inverso de la sexta potencia de la distancia intermolecular, mismo resultado que aparece en tratamientos mas exactos.

A continuación hacemos un tratamiento mas formal de estas fuerzas de dispersión. Utilizando un método de perturbaciones sugerido por London encontramos la forma analítica de estas fuerzas de dispersión en términos de propiedades moleculares. Este método considera solo a moléculas esféricas, por lo que se hace necesario estudiar como interactúan moléculas con otras simetrías. Hacemos un análisis de la interacción entre dos moléculas lineales con dobles ligaduras conjugadas. Encontramos como varía la energía de interacción con el tamaño de las cadenas, su orientación relativa y su separación. Todo este análisis se hace siguiendo el método de "osciladores extendidos" sugerido por Coulson y Davies. Finalmente, mencionamos los resultados obtenidos por Casimir y Polder para los efectos de retardo. No se hace el análisis de este último caso porque resulta muy complicado y es necesario utilizar conceptos de electrodinámica cuántica.

En la segunda parte de esta tesis tratamos ya el problema biológico. Empezamos con un enfoque general de la estructura celular. Como es un medio acuoso fundamentalmente, vemos las reacciones hidrofóbicas y como se forma la es-

estructura terciaria y cuaternaria de las proteínas. Después analizamos el caso de las enzimas y su funcionamiento. En esta sección se menciona un caso particular muy interesante que es el de las enzimas en la membrana. Automáticamente salen de aquí dos cosas, por un lado, el estudio de la interacción de los ácidos nucleicos con diferentes moléculas, y segundo, la interacción antígeno-anticuerpo. Ambos casos son tratados aquí. Con esto, queda cubierto, someramente, el cuadro de los principales sistemas biológicos en los que intervienen las fuerzas de van der Waals.

Fuerzas de Dispersión o de London

Llamamos a estas fuerzas intermoleculares fuerzas de dispersión o de London porque al hacer el tratamiento cuántico y encontrar los términos de perturbación de segundo orden, que es donde aparecen estas fuerzas, vemos que dependen de unas cantidades f_{ik} , llamadas fuerzas de oscilador, que aparecen en las ecuaciones para la dispersión de la luz. Mas adelante veremos en detalle el papel que juegan estas fuerzas de oscilador.

Aunque estas fuerzas no se pueden tratar clásicamente, podemos visualizar su mecanismo de una manera semiclassical. Para hacer esto, tomemos por ejemplo dos moléculas que no tengan momentos eléctricos permanentes (como es el caso de dos gases nobles) que interaccionan entre sí. Antes de continuar hay que aclarar que los escogemos sin momentos eléctricos permanentes porque entonces las fuerzas de dispersión serán, prácticamente, las únicas, pero esto no quiere decir que no existan aún entre moléculas polares. Bien, ahora fijémonos en la molécula a. Aún cuando no tenga ningún momento eléctrico permanente, si nosotros tomamos una fotografía en un cierto instante, veremos que la configuración de ese instante tiene, en general, un momento eléctrico diferente de cero. Desde luego, si tomamos una serie grande de fotografías y pro-

mediamos, no tendremos ningún momento eléctrico resultante. Este dipolo instantáneo de la molécula a, induce un dipolo en la molécula b. Al interaccionar estos dos dipolos obtendremos una energía negativa, es decir, existe una atracción neta entre estos dos dipolos. Las fuerzas de dispersión son entonces el promedio de estas fuerzas debidas a las configuraciones instantáneas de las moléculas que interaccionan. Podemos enfocar el problema desde el punto de vista de los osciladores. Pensando que aún en su estado base un oscilador tiene una cierta energía, llamada energía de punto cero, y una cierta frecuencia de vibración. Esta oscilación alrededor del punto de equilibrio produce dipolos instantáneos que inducen dipolos en los osciladores vecinos dando como resultado una fuerza de atracción neta como acabamos de ver.

Esta explicación es muy plausible y aparentemente correcta desde el punto de vista cualitativo, sin embargo, en las derivaciones cuánticas de las fuerzas de dispersión, no hay nada que justifique esta teoría. Por lo tanto, se le puede aceptar como una explicación sencilla pero de ninguna manera debemos de tratar de ajustarnos a ella.

En este capítulo principiaremos viendo brevemente un modelo molecular de Drude (P.K.L. Drude, The Theory of Optics, Longmans, Green, London (1933)) en el que trata a las moléculas como osciladores tridimensionales. Basados en este modelo veremos una teoría simplificada de las fuerzas de

dispersión. A continuación veremos el tratamiento cuántico de estas fuerzas con teoría de perturbaciones de segundo orden, y obtendremos la fórmula general de London para estas fuerzas. Después de esto veremos el tratamiento de London para moléculas asimétricas y a modo de continuación y comparación, veremos seguidamente el tratamiento que hicieron Coulson y Davies para cadenas moleculares de ligaduras conjugadas o aromáticas. Finalmente veremos, de una manera somera el efecto de retardo en las fuerzas de dispersión según lo atacaron Casimir y Polder.

3.1: Teoría Molecular de Drude:

El modelo molecular que se utiliza en esta teoría es como sigue. Pensamos a la molécula como un conjunto de cargas e_i de masa m_i respectivamente. Cada una de estas partículas está ligada a su posición de equilibrio armónica e isotrópicamente. La constante de fuerza de la i ésima partícula es k_i , por lo que su frecuencia de vibración será $\nu_i = (1/2\pi) \sqrt{k_i/m_i}$. El desplazamiento de su posición de equilibrio es $\delta \vec{r}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_i^{(0)}$. De este modo la energía potencial de la molécula queda expresada como

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2} \sum_i k_i (\delta r_i)^2 \quad (3.1.1)$$

Ahora coloquemos a esta molécula en un campo de radiación. Este campo de radiación va a ser un campo electromagnético que oscila con una frecuencia ν_0 lo suficientemente baja para que su longitud de onda, dada por $\lambda_0 = c/\nu_0$, sea grande comparada con el tamaño de la molécula. De esta manera podemos considerar que el campo eléctrico externo es esencialmente uniforme en toda la molécula. La intensidad de este campo estará dada entonces por

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.1.2)$$

De aquí que la fuerza sobre la i ésima partícula quede expresada como

$$\vec{F}_i = -k_i \delta \vec{r}_i + e_i \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.1.3)$$

Según esto, la ecuación de movimiento de la partícula en cuestión tendrá la forma

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \delta \vec{r}_i + k_i \delta \vec{r}_i = e_i \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.1.4)$$

Dejando pasar un tiempo largo (una vez que los transitorios hayan decaído), la solución de esta ecuación de movimiento será

$$\vec{s}_\lambda = \frac{e_\lambda}{4\pi^2 m_\lambda} \frac{\vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t}{(\nu_\lambda^2 - \nu_0^2)} \quad (3.1.5)$$

De esta última ecuación podemos obtener el dipolo inducido por el campo eléctrico externo:

$$\mu^{(ind)} = \sum_i e_i \vec{s}_i = \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t \frac{1}{4\pi^2} \sum_i \frac{e_i^2}{m_i (\nu_i^2 - \nu_0^2)} \quad (3.1.6)$$

Como el dipolo inducido está en la dirección del campo eléctrico, la polarizabilidad, tal como la definimos en el capítulo anterior, será un escalar igual a $\mu^{(ind)} / E$. Haciendo esto obtenemos

$$\alpha(\nu_0) = \frac{\mu^{(ind)}}{E} = \frac{1}{4\pi^2} \sum_i \frac{e_i^2}{m_i (\nu_i^2 - \nu_0^2)} \quad (3.1.7)$$

Desde luego, la polarizabilidad depende de la frecuencia del campo eléctrico externo. En el caso particular en el que el campo no varíe con el tiempo tendremos

$$\alpha(0) = \frac{1}{4\pi^2} \sum_i \frac{e_i^2}{m_i \nu_i^2} \quad (3.1.8)$$

Podemos escribir la polarizabilidad en términos de las cantidades f_λ , llamadas fuerzas de oscilador. Estas cantidades están definidas como

$$f_i = \frac{e_i^2 / m_i}{e / m} \quad (3.1.9)$$

en donde e y m son la carga y la masa del electrón respectivamente. Así, tendremos que

$$\alpha(\nu_0) = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu_0^2} \quad (3.1.10)$$

es la polarizabilidad de la molécula en términos de las fuerzas de oscilador.

3.2: Modelo Simplificado de las Fuerzas de Dispersión:

Ahora aplicaremos el modelo de Drude para encontrar las fuerzas de dispersión entre dos moléculas. Por simplicidad, consideraremos que las moléculas están constituidas por un par de partículas cada una. Así, la molécula a, por ejemplo, estará constituida por este par de partículas armónica e isotrópicamente ligadas entre sí con carga igual y opuesta e_a y masa reducida m_a . La constante de la fuerza será k_a y, por lo tanto, la frecuencia de vibración estará dada por $\nu_a = (1/2\pi) \sqrt{k_a/m_a}$. De igual forma, tendremos cantidades totalmente análogas para la molécula b.

Consideremos ahora el sistema formado por las dos moléculas. En conjunto, el sistema tendrá seis modos de vi-

bración. Pensando en términos de la distancia que separa a las dos moléculas, r_{ab} , tenemos que cuando ésta es muy grande las frecuencias consisten de una tres veces degenerada para la molécula a y otra tres veces degenerada para la molécula b. Al aproximarse las moléculas, las vibraciones se van a ver perturbadas, y la triple degeneración se va a romper porque desaparece la simetría esférica.

Para conocer la energía de interacción hacemos lo siguiente razonamiento; tomamos la energía de punto cero de la molécula a y luego el de la molécula b. La suma de estas dos energías se la restamos a la energía de punto cero del sistema combinado. Desde luego este razonamiento no funciona solamente para moléculas en sus estados base sino que puede hacerse uno análogo para moléculas en estados excitados, pero los resultados son difíciles de interpretar.

Si denominamos por $\delta \vec{r}_a$ y $\delta \vec{r}_b$ a los desplazamientos de los osciladores de sus posiciones de equilibrio, la energía potencial del sistema consistirá de la suma de las energías debidas a los desplazamientos de los osciladores y un término que represente la interacción electrostática. Considerando a nuestro sistema de referencia de tal manera que el eje z coincida con el vector que une los centros de las moléculas, y si los osciladores están lo suficientemente separados como para poder utilizar el concepto de dipolos ideales, la energía de interacción en coordenadas cartesianas quedará

dada por

$$y_{ab} = \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} [\delta x_a \delta x_b + \delta y_a \delta y_b - Z \delta z_a \delta z_b] \quad (3.2.1)$$

De aquí podemos obtener las ecuaciones de movimiento para las diferentes componentes, obteniendo tres pares de ecuaciones acopladas

$$m_a \frac{d^2 \delta x_a}{dt^2} = -k_a \delta x_a - \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} \delta x_b \quad (3.2.2-a)$$

$$m_b \frac{d^2 \delta x_b}{dt^2} = -k_b \delta x_b - \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} \delta x_a \quad (3.2.2-b)$$

$$m_a \frac{d^2 \delta y_a}{dt^2} = -k_a \delta y_a - \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} \delta y_b \quad (3.2.2-c)$$

$$m_b \frac{d^2 \delta y_b}{dt^2} = -k_b \delta y_b - \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} \delta y_a \quad (3.2.2-d)$$

$$m_a \frac{d^2 \delta z_a}{dt^2} = -k_a \delta z_a + Z \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} \delta z_b \quad (3.2.2-e)$$

$$m_b \frac{d^2 \delta z_b}{dt^2} = -k_b \delta z_b + Z \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} \delta z_a \quad (3.2.2-f)$$

Aunque las soluciones de estas ecuaciones dependen de las condiciones iniciales, después de un tiempo pequeño los transitorios decaen y no nos interesan. Las soluciones, entonces, deben ser del tipo $\delta x_a = A_x e^{2\pi i \nu t}$, $\delta y_a = A_y e^{2\pi i \nu t}$, etc.. Substituyendo estas soluciones en las ecuaciones 3.2.2 a y b, tenemos que

$$-4\pi^2 \nu^2 A_x m_a e^{2\pi i \nu t} = -k_a A_x e^{2\pi i \nu t} - \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} B_x e^{2\pi i \nu t}$$

$$-4\pi^2 \nu^2 B_x m_b e^{2\pi i \nu t} = -k_b B_x e^{2\pi i \nu t} - \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} A_x e^{2\pi i \nu t}$$

O lo que es lo mismo

$$(k_a - 4\pi^2 \nu^2 m_a) A_x + \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} B_x = 0$$

$$\frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} A_x + (k_b - 4\pi^2 \nu^2 m_b) B_x = 0$$

Para que este sistema de ecuaciones tenga solución, el determinante del sistema debe ser igual a cero. Esto nos da una ecuación para las frecuencias;

$$\begin{vmatrix} (k_a - 4\pi^2 \nu^2 m_a) & \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} \\ \frac{e_a e_b}{r_{ab}^3} & (k_b - 4\pi^2 \nu^2 m_b) \end{vmatrix} = 0$$

Por lo tanto

$$(k_a - 4\pi^2 \nu^2 m_a)(k_b - 4\pi^2 \nu^2 m_b) = \frac{e_a^2 e_b^2}{r_{ab}^3} \quad (3.2.3)$$

Es claro que de las ecuaciones 3.2.2-c y d vamos a obtener una ecuación idéntica a esta. Procediendo de la misma forma, de las ecuaciones 3.2.2-e y f obtenemos

$$(\hbar_a - 4\pi^2 \nu^2 m_a)(\hbar_b - 4\pi^2 \nu^2 m_b) = 4 \frac{e_a^2 e_b^2}{r_{ab}^6} \quad (3.2.4)$$

Como ya dijimos, el sistema que estamos considerando tiene seis grados de libertad vibracional y por lo tanto seis frecuencias de vibración fundamentales. Sin embargo, debido a la simetría cilíndrica que tenemos, nos vamos a encontrar dos pares de valores que están dos veces degenerados. Estos valores degenerados son las raíces de la ecuación 3.2.3 y los valores no degenerados son las raíces de la ecuación 3.2.4. Teniendo en cuenta que

$$\nu_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\hbar_a}{m_a}} \quad \therefore \hbar_a = 4\pi^2 m_a \nu_a^2$$

y de la ecuación 3.1.8, tenemos, para la ecuación 3.2.3 que

$$(4\pi^2 m_a \nu_a^2 - 4\pi^2 m_a \nu^2)(4\pi^2 m_b \nu_b^2 - 4\pi^2 m_b \nu^2) = \frac{e_a^2 e_b^2}{r_{ab}^6}$$

$$\therefore (\nu_a^2 - \nu^2)(\nu_b^2 - \nu^2) = \frac{1}{r_{ab}^6} \frac{e_a^2}{4\pi^2 m_a} \frac{e_b^2}{4\pi^2 m_b}$$

de donde

$$(\nu_a^2 - \nu^2)(\nu_b^2 - \nu^2) = \nu_a^2 \nu_b^2 \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6} \quad (3.2.5)$$

De una manera totalmente análoga, de la ecuación 3.2.4 obtenemos que

$$(\nu_a^2 - \nu_a'^2)(\nu_b^2 - \nu_b'^2) = 4 \nu_a^2 \nu_b^2 \frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma_{ab}^6} \quad (3.2.6)$$

En estas ecuaciones tenemos las frecuencias del sistema compuesto en términos de las frecuencias de las moléculas cuando están separadas y de sus polarizabilidades en un campo de frecuencia cero.

Desde un punto de vista cuántico, la energía total del sistema, E_T , será la suma de seis términos, uno por cada modo normal, es decir

$$E_T = \sum_{i=1}^6 h \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.2.7)$$

Siguiendo este modo de pensar, la energía de interacción será esta energía total menos la energía de las moléculas cuando están separadas. Tomando en cuenta que cuando están separadas tenemos dos degeneraciones triples, la energía de interacción, para los estados base, quedará como

$$\varphi_{ab}^{(dis)} = \frac{h}{2} \left(\sum_{i=1}^6 \nu_i - 3\nu_a - 3\nu_b \right) \quad (3.2.8)$$

Aunque hemos hecho un tratamiento semiclásico para llegar a esta ecuación, es claro que la existencia de este

potencial de interacción depende de la existencia de una energía de punto cero. Este concepto es puramente cuántico, de aquí que las fuerzas de dispersión solo puedan ser tratadas desde un punto de vista cuántico.

Desde luego, las ecuaciones 3,2,5 y 6 se pueden resolver y obtener las frecuencias para algún caso en particular. Sin embargo, hay dos casos en los que podemos resolver estas ecuaciones en general sin necesidad de recurrir a casos particulares y encontrar explícitamente las frecuencias.

Caso 1: Sistemas para los cuales la perturbación sea mucho menos que la diferencia entre las frecuencias naturales, es decir, sistemas en los que

$$\frac{\sqrt{\alpha_a \alpha_b}}{r_{ab}^3} \ll \frac{|\nu_a - \nu_b|}{\sqrt{\nu_a \nu_b}}$$

Elevando al cuadrado y reorganizando tenemos

$$\nu_a \nu_b \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6} \ll (\nu_a - \nu_b)^2$$

Esto lo podemos hacer sin invertir el signo de la desigualdad porque tomamos el signo positivo de los radicales y tanto el valor absoluto de la diferencia de las frecuencias como la distancia intermolecular son cantidades esencialmente positivas. Habiendo aceptado esto, escribimos entonces

$$\frac{\nu_a \nu_b \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a - \nu_b)^2 r_{ab}^6} \ll 1$$

Esta relación sigue siendo válida si en lugar de las frecuencias ponemos sus cuadrados

$$\frac{\nu_a^2 \nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \ll 1 \quad (3.2.9)$$

Volvamos ahora a la ecuación 3.2.5. Reescribiéndola tenemos

$$\nu^4 - (\nu_a^2 + \nu_b^2) \nu^2 + \nu_a^2 \nu_b^2 \left(1 - \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6}\right) = 0$$

Resolviendo para la ν^2 :

$$\begin{aligned} \nu^2 &= \frac{1}{2} \left[(\nu_a^2 + \nu_b^2) \pm \sqrt{(\nu_a^2 + \nu_b^2)^2 - 4 \nu_a^2 \nu_b^2 \left(1 - \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6}\right)} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[(\nu_a^2 + \nu_b^2) \pm \sqrt{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 + 4 \nu_a^2 \nu_b^2 \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6}} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[(\nu_a^2 + \nu_b^2) \pm (\nu_a^2 - \nu_b^2) \left[1 + \frac{4 \nu_a^2 \nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \right]^{\frac{1}{2}} \right] \end{aligned}$$

Haciendo uso del teorema del binomio, tomando en cuenta la relación 3.2.9, el radical nos queda como

$$1 + \frac{2 \nu_a^2 \nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6}$$

quedándonos para ν^2 la relación

$$\nu^2 = \frac{1}{2} \left[(\nu_a^2 + \nu_b^2) \pm (\nu_a^2 - \nu_b^2) \left[1 + \frac{2 \nu_a^2 \nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \right] \right]$$

Para obtener una de las soluciones, tomamos el signo positivo y sacamos raíz

$$\begin{aligned} \nu_+ &= \left\{ \frac{1}{2} \left[\nu_a^2 + \nu_b^2 + \nu_a^2 - \nu_b^2 + \frac{2 \nu_a^2 \nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \right] \right\}^{1/2} \\ &= \left[\nu_a^2 + \frac{\nu_a^2 \nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \right]^{1/2} = \nu_a \left[1 + \frac{\nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

Nuevamente aplicamos la relación 3.2.9 y el teorema del binomio al radical que nos queda,

$$\nu_{+(x,y)} = \nu_a + \frac{\nu_a \nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{2(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \quad (3.2.10)$$

Tomando el signo negativo encontramos que

$$\nu_- = \nu_b \left[1 - \frac{\nu_a^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \right]^{1/2}$$

Por lo tanto

$$\nu_{-(x,y)} = \nu_b - \frac{\nu_a^2 \nu_b \alpha_a \alpha_b}{2(\nu_a^2 - \nu_b^2)^2 r_{ab}^6} \quad (3.2.11)$$

De la ecuación 3.2.6 obtendremos, procediendo de una manera totalmente similar, las otras dos soluciones para la frecuen-

cia. Estas soluciones son

$$\nu_{+(z)} = \nu_a - \frac{2 \nu_a \nu_b^2 \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2) r_{ab}^6} \quad (3.2.12)$$

$$\nu_{-(z)} = \nu_b + \frac{2 \nu_b^2 \nu_a \alpha_a \alpha_b}{(\nu_a^2 - \nu_b^2) r_{ab}^6} \quad (3.2.13)$$

Caso 2: Examinemos ahora el caso en el que las dos moléculas son muy parecidas o iguales y la perturbación es pequeña.

En este caso tenemos las siguientes condiciones:

$$\nu_a = \nu_b = \nu_0$$

$$\alpha_a = \alpha_b = \alpha \quad (3.2.14)$$

$$\frac{\alpha}{r_{ab}^3} \ll 1$$

En este caso la ecuación 3.2.5 se nos reduce a

$$\nu^4 - 2 \nu_0^2 \nu^2 + \nu_0^4 \left(1 - \frac{\alpha^2}{r_{ab}^6}\right) = 0$$

Por lo tanto, resolviendo para la frecuencia,

$$\nu^2 = \frac{2 \nu_0^2 \pm \sqrt{4 \nu_0^4 - 4 \nu_0^4 \left(1 - \frac{\alpha^2}{r_{ab}^6}\right)}}{2} = \nu_0^2 \pm \nu_0^2 \frac{\alpha}{r_{ab}^3}$$

de donde

$$\nu = \nu_0 \left(1 \pm \frac{\alpha}{r_{ab}^3}\right)^{1/2}$$

Utilizando las condiciones 3.2.14 y aplicando el teorema del binomio como lo hicimos en el caso anterior obtenemos finalmente que

$$\nu_{+}(x,y) = \nu_0 \left(1 + \frac{\alpha}{2 r_{ab}^3} - \frac{\alpha^2}{8 r_{ab}^6} + \dots \right) \quad (3.2.15)$$

$$\nu_{-}(x,y) = \nu_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2 r_{ab}^3} - \frac{\alpha^2}{8 r_{ab}^6} + \dots \right) \quad (3.2.16)$$

Y de la ecuación 3.2.16

$$\nu_{+}(z) = \nu_0 \left(1 + \frac{\alpha}{r_{ab}^3} - \frac{\alpha^2}{2 r_{ab}^6} + \dots \right) \quad (3.2.17)$$

$$\nu_{-}(z) = \nu_0 \left(1 - \frac{\alpha}{r_{ab}^3} - \frac{\alpha^2}{2 r_{ab}^6} + \dots \right) \quad (3.2.18)$$

Tomando las soluciones del caso 1, calculemos ahora la energía de interacción entre dos moléculas que chocan. Consideramos, desde luego, que no hay cambio en los números cuánticos vibracionales durante la colisión y que la perturbación es pequeña comparada con la diferencia de las frecuencias naturales. Por la ecuación 3.2.8 tendremos que

$$\varphi_{ab}^{(dis)} = -\frac{3}{2} \frac{h \nu_a \nu_b}{\nu_a + \nu_b} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6} \quad (3.2.19)$$

Haciendo las mismas consideraciones para el caso 2, encontramos que

$$V_{ab}^{(dis)} = -\frac{3}{4} h\nu_0 \frac{\alpha^2}{r_{ab}^6} \quad (3.2.20)$$

Es fácil ver que esta última forma del potencial de interacción es un caso particular de la ecuación 3.2.19.

Aunque este resultado lo obtuvimos de un modelo altamente idealizado, hay ciertas cosas como son la dependencia de este potencial con las polarizabilidades de las moléculas y su relación con el inverso de la sexta potencia de la distancia intermolecular, que aparecen cuando hacemos un tratamiento mas exacto como veremos en la proxima sección.

3.3: Tratamiento Cuántico de las Fuerzas de Dispersión:

Ahora vamos a tratar a las fuerzas de dispersión desde un punto de vista mas exacto, esto es, desde el punto de vista de la mecánica cuántica. Este problema se puede atacar de dos maneras, usando un método variacional o utilizando el método de perturbaciones. Ambos métodos han sido utilizados en este problema, nosotros utilizaremos el método de perturbaciones tal como lo utilizó London por ser menos laborioso aunque perdemos exactitud. Como a grandes distancias las integrales de intercambio decrecen exponencialmente con las integrales coulombianas, no necesitamos hacer antisimétricas las funciones de onda con respecto a las coordenadas electrónicas. Entonces la función de orden cero se toma simple-

mente como el producto de las funciones de onda de los átomos o moléculas separados.

Si consideramos que las moléculas son esféricas, podemos pensar que todos los núcleos están localizados en el centro. Así es que para distancias intermoleculares grandes, podemos asumir que estamos trabajando con átomos.

Respecto a la energía de interacción tenemos lo siguiente. Por lo que discutimos en el primer capítulo, el problema cuántico de calcular la energía intermolecular se reduce al problema cuántico de calcular la energía electrónica para una configuración nuclear dada. La energía potencial total del sistema es Φ_e tal como está dada por la ecuación 1.1. La energía de interacción dada por la ecuación 1.2, $\mathcal{V}_e$, será entonces el potencial de perturbación.

Antes de seguir adelante, veamos cual es la forma explícita de este potencial perturbador. Consideremos dos átomos con números atómicos Z_a y Z_b y con n_a y n_b electrones respectivamente. La geometría del sistema, así como la definición de las coordenadas, están en la figura 3.3.1. Considerando interacciones electrostáticas solamente, podemos poner

$$\mathcal{V}_e = \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} + \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{n_a} \frac{Z_b e^2}{r_{bi}} - \sum_{j=1}^{n_b} \frac{Z_a e^2}{r_{aj}} \quad (3.3.1)$$

Ahora vamos a expandir este potencial para expresar-

lo en términos de armónicos esféricos. Para el segundo término utilizaremos la expansión de "dos centros" (R.J.Buehler y J.O.Hirschfelder, Phys. Rev., 83, 628 (1951)). Esta expansión

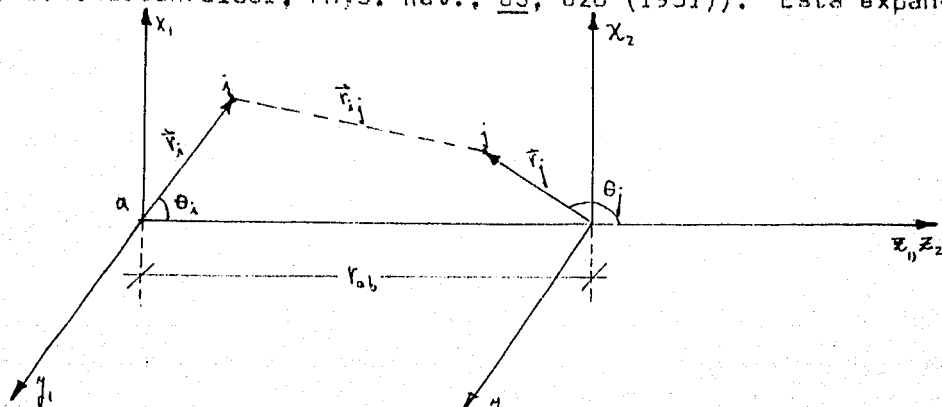


Figura 3.3.1

sión nos está dada por la fórmula

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n_a=0}^{\infty} \sum_{n_b=0}^{\infty} \sum_{m=-n_c}^{n_c} B_{n_a, n_b}^{lm} (r_i, r_j; r_{ab}) P_{n_a}^m(\cos \theta_i) P_{n_b}^m(\cos \theta_j) e^{im(\phi_j - \phi_i)} \quad (3.3.2)$$

en donde n_c indica la menor de n_a y n_b , y los coeficientes B_{n_a, n_b}^{lm} están dados, en el caso en el que $r_{ab} > r_i + r_j$ que es en el que estamos interesados en este momento, por

$$B_{n_a, n_b}^{lm} = \frac{(-1)^{n_b+m} (n_a+n_b)!}{(n_a+lm)! (n_b+lm)!} \frac{r_i^{n_a} r_j^{n_b}}{r_{ab}^{n_a+n_b+1}} \quad (3.3.3)$$

Para el tercer y cuarto términos, utilizaremos la expansión llamada de "un centro" o de Neumann (H.Eyring, J. Walter y G.E.Kimball, Quantum Chemistry, Wiley (1944) pp. 369 et seq.) que está dada por

$$\frac{1}{r_{i\alpha}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \frac{r_c^n}{r_s^{n+1}} P_n^m(\cos \theta_i) P_n^m(\cos \theta) e^{im(\phi_i - \phi)} \quad (3.3.4)$$

en donde r_s y r_c designan a la mayor y la menor de r_λ y r respectivamente, según están definidas en la figura 3.3.2.

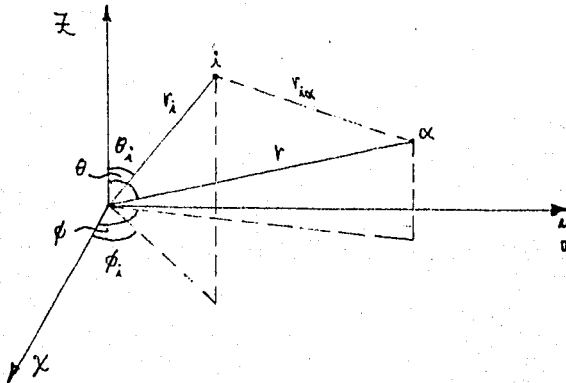


Figura 3.3.2

Substituyendo estos desarrollos en la ecuación 3.3.1, haciendo los arreglos pertinentes y las simplificaciones posibles, obtenemos que

$$\varphi_e = \frac{(z_a - n_a)(z_b - n_b)e^2}{r_{ab}} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{b_{k+1}}{r_{ab}^{k+1}} \quad (3.3.5)$$

en donde la b_{k+1} está definida como

$$b_{k+1} = -e^2 \left[z_b \sum_{i=1}^{n_a} r_i^k P_k(\cos \theta_i) + (-1)^k z_a \sum_{j=1}^{n_b} r_j^k P_k(\cos \theta_j) \right] + \\ + e^2 \sum_{k_b=0}^k \sum_{m=-k_b}^{k_b} \sum_{j=1}^{n_b} \sum_{i=1}^{n_a} \frac{(-1)^{m+k_b} k!}{(k-k_b+|m|)! (k_b+|m|)!} r_i^{k-k_b} r_j^{k_b} P_{k-k_b}^m(\cos \theta_i) P_{k_b}^m(\cos \theta_j) e^{im(\phi_j - \phi_i)}$$

En esta ecuación k_z es la menor de k y $k-k_L$. Por substitución directa podemos ver que, en el caso de átomos neutros, b_z es cero. La forma explícita en coordenadas cartesianas para b_3 es

$$b_3 = -e^2 \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} [z_i z_j - x_i x_j - y_i y_j] \quad (3.3.6)$$

Ahora sí, volviendo a nuestro problema de determinar la energía de dispersión, haremos las siguientes consideraciones. Antes que nada supondremos que las moléculas que vamos a tratar son neutras. En este caso el término principal en el potencial perturbador es el término b_3/r_{ab}^3 . Además, considerando que las moléculas o átomos que están interaccionando no tienen un momento angular resultante, es decir, están en un estado S, la energía de perturbación de primer orden será cero en general. Aún cuando esta energía no sea idénticamente igual a cero en algunos casos, es muy pequeña comparada con la energía de perturbación de segundo orden, que es la que vamos a considerar. Si las condiciones que acabamos de mencionar no se cumplen, entonces el término de perturbación de primer orden no será cero, ni pequeño en general, y en este caso lo que tendremos es, como veremos en capítulos posteriores, otro tipo de interacciones superpuestas a esta. Sin embargo, por el momento solo nos interesa la energía de dispersión por lo que nos atendremos a las condiciones mencionadas.

Procedamos entonces a aplicar el método de perturbaciones de segundo orden. El estado de la molécula a, cuando está aislada, está caracterizado por una serie de números cuánticos que designamos por k_a mas un número cuántico magnético que llamamos m_a . El estado de la molécula b aislada quedará definido, análogamente, por k_b y m_b . Es claro que la energía de las moléculas separadas, designada por E_{k_a} y E_{k_b} , estará degenerada en los números cuánticos magnéticos, sin embargo, utilizamos teoría de perturbaciones para sistemas no degenerados porque suponemos que los números cuánticos que escogimos son buenos números cuánticos. La función de onda del sistema combinado será, como ya dijimos, el producto de las funciones de onda de las moléculas aisladas, es decir,

$$\Psi_{a_b}(k_a, m_a; k_b, m_b | \vec{r}^N) = \Psi_a(k_a, m_a | \vec{r}^{N_a}) \Psi_b(k_b, m_b | \vec{r}^{N_b}) \quad (3.3.7)$$

Estrictamente hablando, la energía de perturbación debe ser lo suficientemente pequeña para poder aplicar esta teoría, si no es este el caso, debemos utilizar el método variacional. Tomando en cuenta esto, la energía de perturbaciones de segundo orde para este sistema, o lo que es lo mismo, la energía de dispersión entre estas dos moléculas, estará dada por

$$\Psi_{a_b}^{(dis)}(k_a, m_a; k_b, m_b | r_{ab}) = - \sum_{\substack{k'_a, m'_a \\ k'_b, m'_b}} \frac{| \langle k_a, m_a, k_b, m_b | \Psi_e | k'_a, m'_a, k'_b, m'_b \rangle |^2}{E_{k'_a} + E_{k'_b} - E_{k_a} - E_{k_b}} \quad (3.3.8)$$

Los elementos de matriz que aparecen en esta ecuación están definidos como

$$\begin{aligned} \langle k_a, m_a, k_b, m_b | \psi_c | k'_a, m'_a, k'_b, m'_b \rangle &= \int \psi_c^*(k_a, m_a; k_b, m_b) \psi_c \psi_{ab}(k'_a, m'_a; k'_b, m'_b) d\vec{r}^3 = \\ &= \int \psi_a^*(k_a, m_a) \psi_b^*(k_b, m_b) \psi_c \psi_a(k'_a, m'_a) \psi_b(k'_b, m'_b) d\vec{r}^3 d\vec{r}^3 \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

Si consideramos que $\psi_c = b_3 / r_{ab}^3$, por la ecuación 3.3.6 encontramos que

$$\psi_c = -\frac{e^2}{r_{ab}^3} \sum_{i,j} [2z_i z_j - x_i x_j - y_i y_j] \quad (3.3.10)$$

Substituyendo esta ecuación en la ecuación 3.3.8 encontramos para la energía de dispersión que

$$\psi_{ab}^{(dir)} = \frac{e^4}{r_{ab}^6} \sum_{\substack{k'_a, m'_a \\ k'_b, m'_b}} \frac{\left[\begin{aligned} &\langle k_a, m_a | x_a | k'_a, m'_a \rangle \langle k_b, m_b | x_b | k'_b, m'_b \rangle + \\ &+ \langle k_a, m_a | y_a | k'_a, m'_a \rangle \langle k_b, m_b | y_b | k'_b, m'_b \rangle + \\ &- 2 \langle k_a, m_a | z_a | k'_a, m'_a \rangle \langle k_b, m_b | z_b | k'_b, m'_b \rangle \end{aligned} \right]^2}{E_{k_a} + E_{k_b} - E_{k'_a} - E_{k'_b}} \quad (3.3.11)$$

En general a nosotros no nos interesará el potencial intermolecular para unos números cuánticos magnéticos particulares, así que nos conviene promediar sobre estos números cuánticos magnéticos. Sacando este promedio, el potencial intermolecular nos quedará como

$$\varphi_{ab}^{(dis)}(k_a, k_b | r_{ab}) = \frac{3}{2} \left(\frac{eh}{2\pi} \right)^4 \frac{1}{r_{ab}^6 m^2} \times$$

$$\times \sum_{k'_a, k'_b} \frac{f(k_a, k'_a) f(k_b, k'_b)}{[E_{k'_a} - E_{k_a}][E_{k'_b} - E_{k_b}][E_{k_a} + E_{k_b} - E_{k'_a} - E_{k'_b}]} \quad (3.3.12)$$

en donde las $f(l, k)$ son las fuerzas de oscilador de una transición, y están definidas como

$$f(l, k) = \frac{2}{3} \frac{\hbar \nu_{lk}}{(e^2/a_0)} \frac{|M_{lk}|^2}{e^2 a_0^2} \quad (3.3.13)$$

donde

$$|(\mu)_{lk}|^2 = |(\mu_x)_{lk}|^2 + |(\mu_y)_{lk}|^2 + |(\mu_z)_{lk}|^2$$

La $(\mu_j)_{lk}$ está dada por los elementos de matriz

$$(\mu_j)_{lk} = \langle l | \sum_i e_i x_{ji} | k \rangle$$

El paso detallado de la ecuación 3.3.11 a la ecuación 3.3.12, está en el apéndice I.

De la ecuación 3.3.13, vemos que las $f(k_a, k'_a)$ tienen el mismo signo que $E_{k'_a} - E_{k_a}$, por lo tanto la energía de dispersión es negativa, lo que traducido a lenguaje de fuerzas equivale a decir que tenemos una atracción neta. En el caso en el que tenemos moléculas excitadas, esto no es nece-

sariamente cierto y podemos encontrar fuerzas repulsivas.

Podemos definir, de acuerdo con la ecuación 3.3.12, una constante c tal que escribamos la energía de dispersión de la forma

$$\varphi_{ab}^{(dis)} = - \frac{c}{r_{ab}^6} \quad (3.3.14)$$

R.Eisenschitz y F.London (Z. Physik, 60, 491 (1930)) han evaluado la suma que aparece en la definición de c para la interacción entre dos átomos normales de Hidrógeno; el valor que obtuvieron fué

$$c = 6.47 e^2 a_0^5 \quad (3.3.15)$$

Utilizando un tratamiento mas exacto, esto es, un tratamiento variacional, L.Pauling y J.Y.Beach (Phys. Rev., 47, 686 (1935)) encontraron para la energía de interacción entre los mismos dos átomos de Hidrógeno

$$\varphi_{ab}^{(dis)} = -6.49903 \frac{e^2}{a_0 \rho^6} - 124.399 \frac{e^2}{a_0 \rho^8} - 1135.21 \frac{e^2}{a_0 \rho^{10}} \quad (3.3.16)$$

en donde $\rho = r_{ab}/a_0$. Incluyeron en la función variacional, además de la función de onda no perturbada, 26 términos para la interacción dipolo dipolo, 17 para la interacción dipolo cuadrupolo y 26 para la interacción cuadrupolo cuadrupolo. El método que utilizaron fué sugerido por primera vez por Wang (S.C.Wang, Physik. Zeits., 28, 663 (1927)). Sin embargo, la

mayoría de los autores consideran que hubo un error de tipo numérico.

Tomando el primer término del segundo miembro de la relación 3.3.16, y substituyendo la β , vemos que

$$c = 6.49903 e^2 \alpha_0^5 \quad (3.3.17)$$

Este valor difiere un poco del valor encontrado por Eisenschitz y London. Es interesante hacer notar que en el cálculo de la energía de dispersión por teoría de perturbaciones, una fracción importante de esta energía proviene de estados con espectro energético continuo.

La ecuación 3.3.12 nos da ya, y de una manera bastante fiel, la energía de dispersión en términos de las fuerzas de oscilador. Sin embargo, es posible simplificar esta fórmula si razonamos como sigue. Partimos de la fórmula de Clausius-Mosotti que nos da el índice de refracción en términos de la polarizabilidad. Así tenemos que

$$\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha(\nu_0) \quad (3.3.18)$$

en donde $\alpha(\nu_0)$ está dada por una ecuación que es una generalización de nuestra $\alpha(\nu_0)$ definida por la ecuación 3.1.1, esta generalización es

$$\alpha(\nu_0) = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_{k_a k_a'} \frac{F(k_a, k_a')}{\nu_a^2 - \nu_0^2} \quad (3.3.19)$$

Substituyendo esta $\alpha(\nu_0)$ en la ecuación 3.3.18, tenemos que

$$\frac{\eta^2-1}{\eta^2+2} = \frac{ne^2}{3\pi m} \sum_{k_a, k_a'} \frac{f(k_a, k_a')}{\nu_{k_a, k_a'} - \nu_0^2}$$

O sea

$$\frac{\eta^2-1}{\eta^2+2} = \frac{ne^2 h^2}{3\pi m} \sum_{k_a, k_a'} \frac{f(k_a, k_a')}{(E_{k_a} - E_{k_a'})^2 - h^2 \nu_0^2} \quad (3.3.20)$$

Mulliken (J.Chem. Phys., 7, 14, 20, 121, 339, 353, 364, 570 (1939); 8, 234, 382 (1940)) demostró que en general solo hay una transición del estado base que tenga un elemento de matriz del momento dipolar que sea apreciable. En este caso solo habrá una $f(k_a, k_a')$ que sea importante, y la variación del índice de refracción con la frecuencia, esto es, la ecuación 3.3.20, se puede aproximar a

$$\frac{\eta^2-1}{\eta^2+2} = \frac{4\pi n}{3} \frac{A}{E_I^2 - h^2 \nu^2} \quad (3.3.21)$$

en donde E_I y A son constantes empíricas. La constante A está relacionada con la polarizabilidad dada por la ecuación 3.3.19 y se encuentra que la constante E_I , que es una diferencia energética promedio o efectiva, es aproximadamente igual a la energía de ionización.

Apliquemos ahora este razonamiento al caso de la energía de dispersión. Aproximando nuestra fórmula al caso en el que solo una transición sea importante, tendremos que la

ecuación 3.3.12 se reduce a

$$\psi_{ab}^{(dis)} = -\frac{3}{2} \left(\frac{eh}{2\pi} \right)^4 \frac{1}{r_{ab}^6 m^2} \frac{f(k_a, k'_a) f(k_b, k'_b)}{(E_{Ia} E_{Ib})(E_{Ia} + E_{Ib})} \quad (3.3.22)$$

De la ecuación 3.3.19 tenemos para $\alpha(0)$ que, utilizando la aproximación,

$$\alpha(0) = \frac{e^2 h^2}{4\pi^2 m} \frac{f(k_a, k'_a)}{E_I^2}$$

O lo que es lo mismo

$$f(k_a, k'_a) = \frac{4\pi^2 m}{e^2 h^2} E_I^2 \alpha(0) \quad (3.3.23)$$

Substituyendo este valor en la ecuación 3.3.22 tenemos finalmente que

$$\psi_{ab}^{(dis)} = -\frac{3}{2} \frac{E_{Ia} E_{Ib}}{E_{Ia} + E_{Ib}} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6} \quad (3.3.24)$$

Esta forma aproximada del potencial de dispersión está íntimamente relacionada con la forma que encontramos en la sección 3.1. Por otro lado, como las energías de ionización de la mayoría de las moléculas son del mismo orden de magnitud, podemos relacionar al coeficiente de r_{ab}^{-6} para la interacción entre moléculas diferentes con los coeficientes de r_{ab}^{-6} para la interacción entre moléculas iguales de la si-

guiente manera:

$$C_{ab} = \sqrt{C_{aa} C_{bb}} \quad (3.3.25)$$

Para terminar con esta sección, veremos someramente que pasa al tomar una mayor aproximación de la energía de dispersión. Para esto consideramos en la expansión del potencial perturbador ψ_e , dado por la ecuación 3.3.5, un mayor número de términos. Al considerar los términos r_{ab}^{-4} y r_{ab}^{-6} obtendremos términos en r_{ab}^{-8} y r_{ab}^{-10} en el potencial de dispersión, es decir,

$$\psi_{ab}^{(dis)} = -\frac{C}{r_{ab}^6} - \frac{C^2}{r_{ab}^8} - \frac{C^3}{r_{ab}^{10}} - \dots \quad (3.3.26)$$

Pauling y Beach calcularon estas constantes para dos átomos de Hidrógeno normales como se ve en la ecuación 3.3.16. También se han hecho numerosos cálculos para la interacción entre dos átomos de Helio, por ejemplo P.E. Phillipson (Phys. Rev., 125, 1981 (1962)) que calcula la energía de interacción para dos átomos de estos para separaciones comprendidas entre 0.5 y 1.0 Å utilizando una función de onda con 64 términos. B.J. Ransil (J. Chem. Phys., 34, 2109 (1961)) también hizo un cálculo utilizando orbitales moleculares, sin embargo, sus resultados no coinciden con los datos experimentales y todavía no se ha podido explicar la razón de esta discrepancia. Aparte de estos casos particulares, no se ha podi-

do hacer el cálculo de una manera exacta, como lo hicimos para la c, o mejor dicho, como lo hicieron para la c Pauling y Beach, para las otras constantes para moléculas más complicadas.

Sin embargo, podemos hacer una simplificación pensando en el modelo de Drude. Idealizamos a la molécula como un oscilador armónico simple tridimensional con una sola frecuencia clásica como nos lo señala Mulliken (loc. cit.). En este caso, la función de onda de la molécula aislada nos estará dada según L. Pauling y E. B. Wilson Jr. (Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw Hill (1935)) por

$$\Psi(n_x, n_y, n_z) = H_{n_x}(\sqrt{\beta}x) H_{n_y}(\sqrt{\beta}y) H_{n_z}(\sqrt{\beta}z) e^{-\frac{\beta}{2}r^2} \quad (3.3.27)$$

donde las H son los polinomios de Hermite, y n_x , n_y y n_z son los números cuánticos vibracionales en las tres direcciones. La β está dada por

$$\beta = \frac{m}{\hbar^2} h \nu_0$$

en donde m es la masa reducida del oscilador. Utilizando la ecuación 3.1.8 para el caso en el que haya una sola frecuencia, podemos poner esta β en términos de la polarizabilidad:

$$\beta = \frac{e^2}{\alpha \hbar \nu_0} \quad (3.3.28)$$

En el potencial perturbador φ_e , retendremos términos hasta el inverso de la quinta potencia de la distancia intermolecular. Nos quedará entonces de la forma

$$\varphi_e = \frac{b_2}{r_{ab}^2} + \frac{b_4}{r_{ab}^4} + \frac{b_5}{r_{ab}^5} \quad (3.3.29)$$

Cuando ambas moléculas están en sus estados base, encontramos que, sustituyendo a la ecuación 3.3.29 en la ecuación 3.3.9,

$$C = \frac{3h}{2} \frac{\nu_a \nu_b}{\nu_a + \nu_b} \alpha_a \alpha_b \quad (3.3.30-a)$$

$$C' = \frac{45h^2}{8} \frac{\nu_a \nu_b \alpha_a \alpha_b}{e^2} \left[\frac{\alpha_a \nu_a}{2\nu_a + \nu_b} + \frac{\alpha_b \nu_b}{\nu_a + 2\nu_b} \right] \quad (3.3.30-b)$$

$$C'' = \frac{315}{16} \frac{h^3}{e^4} \frac{\nu_a^2 \nu_b^2 \alpha_a^2 \alpha_b^2}{(\nu_a + \nu_b)} \quad (3.3.30-c)$$

Estas ecuaciones nos dan un buen medio para estimar aproximaciones mayores a la energía de dispersión. Es bueno aclarar que hasta ahora todas las aproximaciones que hemos hecho han sido tales que el valor que obtengamos para la energía de dispersión será mas bien un límite inferior.

Se han calculado los valores constantes según las ecuaciones 3.3.30 para diferentes substancias (H. Margenau, J. Chem Phys., 6, 897 (1938)). Para tener un marco de referencia,

en la Tabla 3.3.1, donde hemos puesto estos valores, ponemos también los valores de otra constante, $c_{visc}^0 = 4\epsilon r^6$, que es el coeficiente de r_{ab}^6 en el potencial de Lennard-Jones. Esta c_{visc}^0 fué determinada de la viscosidad. Para ser consistentes, no debemos comparar c con c_{visc}^0 sino que la comparación debe hacerse entre c_{calc}^0 , que está dada por la ecuación

$$c_{calc}^0 = C + \frac{C'}{r^2} + \frac{C''}{r^4} \quad (3.3.31)$$

y c_{visc}^0 .

GAS	Cálculos Cuánticos				Cálculos Empíricos	Comparación
	$C \times 10^{60}$ erg-cm ⁶	$C' \times 10^{76}$ erg-cm ⁸	$C'' \times 10^{12}$ erg-cm ¹⁰	$C_{calc}^0 \times 10^{60}$ erg-cm ⁶	$C_{visc}^0 \times 10^{60}$ erg-cm ⁶	$\left(\frac{C_{visc}^0}{C_{calc}^0}\right)$
H ₂	11.4	31.	45.	15.5	12.57	0.811
He	1.23	1.89	1.65	1.52	1.29	0.849
Ne	4.67	6.9	5.3	5.64	9.50	1.68
A	55.4	120.	136.	66.7	109.2	1.64
Kr	107.	275.	310.	130.	232.	1.79
Xe	233.	710.	1120.	280.	561.2	2.00
N ₂	57.2	120.	130.	66.8	125.6	1.88
O ₂	39.8	96.	120.	48.8	102.3	2.10
Cl ₂	321.	1000.	1630.	386.	957.	2.48
H ₂	112.	310.	440.	135.	257.9	1.91
CO ₂	192.	410.	590.	180.	427.1	2.37
HCl	111.	320.	480.	144.	259.1	1.80

Tabla 3.3.1

La discrepancia que se nota entre las dos c^0 en la mayoría de los casos en esta tabla, no se ha podido explicar aún. Puede pensarse que las fuerzas de corto alcance caen mas rápido.