



# INTERACCIÓN ENTRE ÁTOMOS

R. O. Barrachina

## 1. Introducción

Para poder aplicar la teoría clásica de colisiones a problemas de dispersión “elástica” entre átomos neutros, necesitamos conocer la forma del potencial  $V(r)$  que actúa entre ellos. Sólo si la velocidad de colisión es suficientemente alta, es posible suponer que la colisión elástica de un ion de carga  $Z_P$  con un átomo neutro de número atómico  $Z_B$  ocurre por acción de la interacción coulombiana repulsiva entre ambos núcleos. En efecto, si la energía del haz incidente es suficientemente grande (típicamente en el orden de los MeV), la nube electrónica sólo puede desviar el proyectil en ángulos muy pequeños. Este era el caso -por ejemplo- en la experiencia de Geiger y Marsden. Sin embargo, a energías más bajas es preciso considerar la acción de los electrones que rodean y apantallan la carga positiva del núcleo, haciendo que el potencial de interacción decaiga a grandes distancias más rápido que  $1/r$ . Un potencial coulombiano repulsivo ya no representa una buena aproximación para la interacción ion - átomo. En estos casos, el potencial más comúnmente empleado en los cálculos de secciones eficaces

está dado por la interacción coulombiana entre ambos núcleos, multiplicada por una función de apantallamiento debida a los electrones,

$$V(r) = \frac{Z_P Z_B e^2}{r} \phi(r/a)$$

donde  $a$  representa una “longitud de apantallamiento”. Si la velocidad del proyectil es aún suficientemente alta, es decir mucho mayor que la de los electrones en los átomos, aún podemos suponer que la colisión ocurre de manera “súbita”. La distribución de electrones en el blanco no se ve afectada por el paso del proyectil. En este caso podemos emplear, por ejemplo, el modelo de Thomas - Fermi para describir el apantallamiento de la carga nuclear producido por los electrones del blanco. distribución de carga.  $\phi(r/a)$  es la función universal recién definida, con

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{3/2} a_0 / Z_B^{1/3}$$

Esta aproximación también se suele utilizar en los casos en que el proyectil es también un átomo neutro, reemplazando la “longitud de apantallamiento”



$a$  por la aproximación de Firsov<sup>1</sup>

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{3/2} \frac{a_o}{(\sqrt{Z_B} + \sqrt{Z_P})^{2/3}}$$

ó la de Lindhard<sup>2</sup>

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{3/2} \frac{a_o}{\sqrt{Z_B^{2/3} + Z_P^{2/3}}}$$

Adoptaremos esta generalización del modelo de Thomas - Fermi como propuestas empíricas.

El no disponer de una expresión analítica para la función universal  $\phi(x)$  en el modelo de Thomas - Fermi representa una dificultad en los cálculos de la sección eficaz. Por ello suele adoptarse una aproximación en términos de una suma de exponenciales decrecientes (aproximación de Molière)

$$\phi(x) = 0,35e^{-0,3x} + 0,55e^{-1,2x} + 0,1e^{-0,4029x}$$

Otra expresión que se suele usar comúnmente es la función empírica de Ziegler - Biersack y Littmark (ZBL)<sup>3</sup>

$$\phi(x) = 0,0281e^{-0,2016x} + 0,2802e^{-0,4029x} + 0,5099e^{-0,9423x} + 0,1818e^{-3,2x}$$

con la longitud de apantallamiento definida por

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{3/2} \frac{a_o}{Z_B^{0,23} + Z_P^{0,23}}$$

## 2. Separación de Born - Oppenheimer

Si la velocidad de colisión no es demasiado alta, podremos suponer que la estructura electrónica de la cuasi-molécula formada por ambos átomos se ajusta adiabáticamente al movimiento de ambos núcleos, definiendo así la interacción entre ambos. El análisis de tal interacción involucra el estudio de las ligaduras moleculares, excediendo ampliamente los límites de un

tratamiento puramente clásico. De todas maneras, nuestro interés se centra en los fenómenos de colisión y no en los detalles de las ligaduras moleculares. Por lo tanto, en la mayoría de las situaciones será suficiente con tener una adecuada representación de la interacción  $V(r)$  que sea asintóticamente correcta y que -para potenciales atractivos a corta distancia- describa correctamente su dependencia con  $r$  y, en particular, la posición y profundidad de cualquier mínimo.

Para que un modelo clásico de las colisiones elásticas sea consistente debemos poder suponer que la configuración electrónica de la cuasi-molécula formada por ambos sistemas atómicos se ajusta adiabáticamente al movimiento de los núcleos sin cambiar de estado. De esta manera, si  $E(r)$  es la energía electrónica de la cuasi-molécula cuando los núcleos están separados una distancia  $r$ , el potencial de interacción entre ambos átomos está dado (en la aproximación de Born - Oppenheimer) por  $V(r) = E(r) + Z_P Z_B e^2 / r$ . Tal como dijimos, el cálculo de esta energía excede los límites de un tratamiento clásico y no lo realizaremos aquí. Diremos solamente que, en un modelo de electrones independientes, puede demostrarse que, para  $r$  pequeño, el potencial  $V(r)$  puede escribirse como

$$V(r) = \sum_{n=1}^N A_n r^n e^{-\alpha_n r}$$

donde  $A_n$  y  $\alpha_n$  son constantes y  $N$  es (en general) un número pequeño<sup>4</sup>.

Para grandes valores de  $r$  es posible ser más específico sobre el comportamiento del potencial interatómico. Cuando la separación entre los átomos es mucho mayor que las propias dimensiones atómicas, podemos despreciar cualquier efecto debido a la interpenetración de ambas distribuciones electrónicas. Así, por ejemplo, si ambos átomos están ionizados, con cargas netas  $Z_P^*$  y  $Z_B^*$ , la interacción a grandes distancias estará dada por la correspondiente repulsión coulombiana

$$V(r) \approx \frac{Z_P^* Z_B^* e^2}{r}$$



Si, en cambio, algunos de ambos sistemas -digamos el blanco- es neutro pero tiene un momento dipolar permanente  $\mathbf{q}_B$  entonces la interacción a grandes distancias está dada por

$$V(r) \approx \frac{Z_P^* e \mathbf{q}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} + O(r^{-3})$$

Por otra parte, si ambos sistemas tienen carga neta nula, pero momentos dipolares permanentes  $\mathbf{q}_P$  y  $\mathbf{q}_B$ , estos tenderían a alinearse. Sin embargo, las mismas colisiones en el gas perturban esta orientación, resultando en una interacción promediada en dirección y dependiente de la temperatura<sup>5</sup>

$$V(r) \approx \left( \frac{2}{3k_o T} \right) \frac{q_P^2 q_B^2}{r^6}$$

donde  $k_o$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

### 3. Potencial de polarización

Aún cuando ambos sistemas atómicos no presenten momentos dipolares permanentes, puede generarse una interacción interatómica importante debida a un efecto de polarización de las distribuciones electrónicas. Consideremos, por ejemplo que el proyectil presenta una carga neta  $Z_P^*$ . El correspondiente campo eléctrico  $\mathbf{E}_P = Z_P^* e \mathbf{r} / r^3$  genera en un sistema atómico de polarizabilidad<sup>6</sup>  $\alpha_B$  un momento dipolar inducido  $\mathbf{q}^{ind}$  dado por  $\mathbf{q}_B^{ind} = \alpha_B \mathbf{E}_P$ . Por lo tanto la fuerza entre ambos átomos resulta

$$\mathbf{F}(r) \approx - \frac{2Z_P^* e |\mathbf{q}_B|}{r^3} = - \frac{2\alpha_B (Z_P^*)^2 e^2}{r^5}$$

Integrando, obtenemos finalmente el potencial de interacción a grandes distancias

$$V(r) \approx - \frac{\alpha_B (Z_P^*)^2 e^2 / 2}{r^4}$$

En general<sup>7</sup>, y debido a sus estructuras de capa cerrada, los átomos de gases nobles en sus estados fundamentales presentan valores de polarizabilidad relativamente pequeños, del orden de  $\alpha \approx 1.38$  unidades atómicas para

el helio y 11.07 u.a. para el Argón. Sin embargo, en sus estados excitados, el electrón exterior débilmente ligado produce un dramático incremento de la polarizabilidad (aproximadamente 315 u.a. para el He( $2^3S$ ), 800 u.a. para el He( $2^1S$ ) y 320 u.a. para el Ar( $3^3P_2$ )). Comparativamente, la polarizabilidad de los átomos alcalinos ya es grande en su estado fundamental, debido a la presencia del electrón de valencia (aproximadamente 160 u.a. para el Sodio y 300 u.a. para el Potasio). Los estados excitados presentan también un aumento de la polarizabilidad, pero en una magnitud menor que para los gases nobles (2950 u.a. para Na( $4s$ ), 360 u.a. para Na( $3p$ ), 4600 u.a. para K( $5s$ ), 630 u.a. para K( $4p$ )).

### 4. Interacción de London

Cuando ambos átomos son neutros y sin momentos dipolares permanentes, la interacción interatómica se establece por la inducción mutua de momentos multipolares. Este efecto fue predicho y estudiado por F. London<sup>8</sup> en 1930. Por medio de un tratamiento perturbativo de segundo orden se obtiene

$$V(r) = - \frac{Z_{VW}}{r^6} + O(r^{-7})$$

donde  $Z_{VW}$  es el denominado “coeficiente de Van der Waals”, con valores que van desde 1.4 unidades atómicas (para He + He) hasta 62 unidades atómicas (para Ar + Ar). El cálculo de este coeficiente requiere de un tratamiento cuántico y no lo reproduciremos aquí<sup>9</sup>.

### 5. Formas semiempíricas para el potencial interatómico

Hasta ahora en este capítulo nos hemos esforzado por lograr una representación lo más realista posible de las interacciones interatómicas. Sin embargo, es obvio que en muchos casos resultará preferible sacrificar el realismo en favor de una mayor simplicidad matemática. En esta sección



enumeraremos algunos de los potenciales más utilizados en las aplicaciones prácticas.

### 5.1. Esferas rígidas

El potencial

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases}$$

representa el caso de dos esferas impenetrables.  $R$  es la suma de ambos radios. Es un modelo muy crudo, pero -tal como vimos- muy fácil de utilizar en las aplicaciones prácticas.

### 5.2. Centro de atracción y repulsión

Esta representa una familia de potenciales que ya hemos analizado detalladamente en diferentes situaciones, especialmente en el caso de las colisiones de ángulo pequeño,

$$V(r) = Z/r^n$$

Por ejemplo, para  $n = 1$  tenemos la interacción coulombiana, para  $n = 2$  la interacción dipolar, para  $n = 4$  y  $Z < 0$  el potencial de polarización y para  $n = 6$  y  $Z < 0$  el potencial de London.

### 5.3. Interacción de Maxwell

La interacción

$$V(r) = Z/r^4 \quad \text{con} \quad Z > 0$$

presenta una propiedad muy interesante que ya había sido analizada por Maxwell en el siglo pasado<sup>10</sup>. Tal como vimos en un capítulo anterior, la sección eficaz diferencial en el sistema centro de masa depende de la velocidad  $v$  como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto v^{-4/n}$$

Por lo tanto la frecuencia de colisión  $n_B v d\sigma/d\Omega$ , con  $n_B$  la densidad de átomos en el blanco, es independiente de la velocidad. Tal como veremos más adelante, esta propiedad es de gran utilidad en la teoría cinética de gases, ya que simplifica enormemente el cálculo de las propiedades de transporte.

### 5.4. El pozo cuadrado

Las interacciones interatómicas son en general repulsivas a cortas distancias y atractivas cuando la separación entre ambos átomos es muy grande. El pozo cuadrado

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < R_1 \\ -V_o & \text{para } R_1 < r < R_2 \\ 0 & \text{para } r > R_2 \end{cases}$$

con  $V_o > 0$ , representa la aproximación más burda, pero también una de las más simples, a un potencial con dichas características.

### 5.5. Potencial de Sutherland

El potencial de Sutherland

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < R \\ -Z/r^n & \text{para } r > R \end{cases}$$

con  $Z > 0$ , representa una mejor aproximación a las interacciones interatómicas que el pozo cuadrado.

### 5.6. Potencial de van der Waals

El potencial de Sutherland con  $n = 6$  y  $Z > 0$  se denomina interacción de van der Waals. Vemos que incorpora una zona central fuertemente repulsiva al potencial de London para dos átomos neutros polarizables.



## 5.7. Potencial de Lennard - Jones

El potencial de Lennard - Jones ( $n, m$ )

$$V(r) = \frac{m}{n-m} V_o \left[ \left(\frac{R}{r}\right)^n - \frac{n}{m} \left(\frac{R}{r}\right)^m \right]$$

representa una de las aproximaciones más populares para describir la interacción entre sistemas atómicos.  $R$  y  $V_o$  definen la posición y profundidad del mínimo de potencial, mientras que el factor  $m$  caracteriza su comportamiento asintótico. Así, por ejemplo, el potencial L-J (12, 6) da una excelente descripción de las interacciones entre átomos neutros o moléculas esféricas no-polares. Mientras que el coeficiente  $m = 6$  está relacionado con la dependencia de London para dipolos inducidos, la elección de  $n = 12$  es sobre todo una cuestión de simplicidad matemática. Para describir la interacción ion - átomo corresponde emplear  $m = 4$ , correspondiente al potencial de polarización.

## 5.8. Potencial 12 - 6 - 4

Otro modelo razonable para describir la interacción de un ion con un átomo (ó molécula) neutro. se obtiene al combinar el potencial de polarización con uno de Lennard - Jones (12 - 6),

$$V(r) = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} - \frac{c}{r^4}$$

## 5.9. Potenciales de Buckingham

En general<sup>11</sup>, se define como potenciales de Buckingham a una familia de interacciones que incorporan un término exponencial (ó eventualmente una barrera central infinita) en el modelo de Lennard - Jones. En su forma básica toma la forma

$$V(r) = ae^{-br} - \frac{c}{r^6} - \frac{d}{r^8}$$

sus términos atractivos representan la interacción de un dipolo inducido con otro dipolo y cuadrupolo inducidos. La contribución repulsiva es tenida en cuenta por el término exponencial

Otra forma muy utilizada es el potencial de Buckingham (6 - exp)

$$V(r) = \frac{\beta V_o}{\beta - 6} \left[ \frac{6}{\beta} e^{-\beta(r-R)/R} - \left(\frac{r}{R}\right)^6 \right] \quad \text{para} \quad r > R$$

e infinito ( $\infty$ ) para  $r < R$ .

## Notas

<sup>1</sup>O. B. Firsov, Sov. Phys. JETP **33** 696 (1957).

<sup>2</sup>J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* **33** No. 14 (1963).

<sup>3</sup>J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* Vol. 1 (Pergamon, New York, 1985).

<sup>4</sup>M. Kotani, K. Ohno, K. Funifusa: *Handbook of Physics* **37/2**, pag. 1 (Springer Verlag, Berlin, 1956).

<sup>5</sup>J. O. Hirschfelder and P. O. Löwdin: *Mol. Phys.* **2** 229 (1954).

<sup>6</sup>En general,  $\alpha_B$  es un tensor, sin embargo aquí lo consideraremos escalar, lo cual es claramente válido para interacciones entre átomos simples

<sup>7</sup>L. G. Christophorou and E. Illenberger, *Phys. Lett. A* **173** 78 (1983).

<sup>8</sup>*Trans. Faraday Soc.* **33** 222.

<sup>9</sup>M. R. C. McDowell and J. P. Coleman: *Introduction to the theory of ion - atom collisions* pag.35 (North Holland Publ., Amsterdam, 1970).



<sup>10</sup>*The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, vol. II (editado por W. D. Niven), pags. 26 - 78 (Dover, New York, 1952).

<sup>11</sup>J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* pags. 31 - 35 (Wiley, New York, 1954)

