

***INTERACCIONES
MOLECULARES***

Roberto Acevedo – Andrés Soto

Septiembre 2004

CAPITULO I

INTERACCIONES MOLECULARES

El término “Fuerzas de Van der Waals”, se refiere a las fuerzas que dan origen al término "a" en la ecuación de gases reales:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{v}^2} \right) (\bar{v} - b) = RT \quad (1)$$

en el caso de un mol de gas, el término "b" es función del tamaño de las partículas, o estrictamente hablando, corresponde a la distancia intermolecular a la cual las fuerzas atractivas se hacen fuertemente repulsivas.

El término “a” es una medida de la intensidad específica de la interacción entre las partículas. Las definiciones dadas anteriormente nos permiten estudiar estas interacciones, sin considerar por una parte las llamadas fuerzas químicas (resultantes de la interpretación de densidades de carga y, del Principio de Exclusión de Pauli) y por otra parte las llamadas interacciones iónicas. Estos dos tipos de fuerzas químicas e iónicas son por cierto importantes, sin embargo los métodos de cálculo de ellas son distintos a los que utilizaremos para las consideraciones de las fuerzas de Van der Waals. La existencia de estas fuerzas de Van der Waals, aparece con anterioridad a los trabajos de Diderik Van der Waals. En particular es relevante mencionar los trabajos de Borelli y Jurin en los procesos de acción capilar. Estos dos autores, postularon la existencia de fuerzas atractivas entre las moléculas de las paredes del tubo y las del líquido.

Con posterioridad, Clairault, sugirió que sí estas fuerzas fuesen el origen de la tensión superficial, su acción debería ser general, involucrando a todas las moléculas, por cierto con intensidades diferentes en el caso de moléculas distintas.

Laplace desarrolló el formalismo matemático, con el cual se demostró que si las fuerzas actúan a lo largo de las líneas que unen a las moléculas y son de corto alcance, entonces son capaces de explicar la tensión superficial dependiendo del grado de curvatura. Gauss refinó la teoría de Laplace, sin embargo Maxwell fue el primero en intentar cuantificar la naturaleza de estas fuerzas. Sobre la base de datos experimentales (de poca exactitud) sobre viscosidades y velocidades de difusión de gases, en particular su dependencia con la temperatura, Maxwell concluyó:

(1) Las fuerzas son de naturaleza repulsiva y (2) Son proporcionales a R^{-6} . Descubrimientos posteriores contradicen ambas conclusiones, las cuales incluso en esos años estuvieron en desacuerdo con experimentos sobre porosidad realizados por Joule y KeIvin.

Posteriormente, Van der Waals, sin especificar la naturaleza de estas fuerzas y con mayor generalidad que postularlas como atractivas, derivó su famosa ecuación de estado para los gases. Después, de una larga época de investigación Lennard-Jones postuló una ley de fuerzas de la forma:

$$F = \lambda R^{-n} - \mu R^{-m} \quad (2)$$

la cual es de carácter empírico. Esta ley de fuerzas es tal que el primer término representa una fuerza repulsiva y el segundo es de carácter **atractivo** ($n > m$), de modo que el rango de acción de las fuerzas repulsivas es menor que el de las fuerzas atractivas. En el campo de la mecánica estadística, Lennard-Jones y colaboradores incursionaron en los coeficientes del virial y en viscosidades. En base a los datos experimentales de las últimas tres décadas, se ha encontrado que la expresión de fuerzas de este autor no es adecuada para describir en términos generales los fenómenos de interacciones moleculares. La primera explicación a las fuerzas de Van der Waals parece haber ocurrido a partir de los trabajos de Reinganum, quién sugirió que las moléculas neutras de cargas localizadas se atraen o repelen entre sí con fuerzas que varían más rápidamente que R^{-1} . En promedio esta fuerza es de carácter esencialmente atractiva, por cuanto los torques tienden a rotar las moléculas a posiciones atractivas. Por otra parte, Keesom propuso el caso simple de considerar a las moléculas como dipolos. Lo interesante de esta aproximación reside en el hecho de que las fuerzas que operan entre dipolos son bastamente conocidas de la electrostática clásica.

Por cierto su valor promedio sobre todas las orientaciones posibles es cero. En este sentido, si todas las moléculas estuviesen en rotación continua y con orientaciones azarosas, en promedio no existiría atracción. Sin embargo, estas fuerzas si existen: En efecto existen orientaciones relativas de atracción, las cuales poseen pequeños valores de energía potencial y en consecuencia valores de peso estadístico significativos. Como consecuencia de esto, resultan fuerzas moleculares de atracción. De esta forma es posible inferir que moléculas que presentan energías rotacionales suficientes deberán rotar más rápido y en consecuencia pasar menos tiempo en posiciones de atracción que otras con características distintas.

Aún más, resultará que como producto de choques moleculares, la molécula tenderá a ocupar una posición de atracción (es decir, en una posición de alineamiento de los dipolos con un valor bajo de energía rotacional y en consecuencia la molécula deberá oscilar). Este estado de cosas continúa hasta que otro impacto molecular ocurre y es precisamente bajo estas circunstancias de alineamiento temporal dipolar la

cual produce fuerzas atractivas significantes. Este efecto, es corrientemente denominado en la literatura como el efecto de alineamiento dipolar de Keesom o efecto de orientación. Como consecuencia de este efecto de alineamiento bipolar aparecen energías promedios de interacción entre dos moléculas de momentos dipolares μ_1 y μ_2 proporcionales a $[\mu_1^2 \mu_2^2] R^{-6}$, donde R es la distancia entre los baricentros de las moléculas. Por cierto este efecto por si sólo es incapaz de explicar las fuerzas de Van der Waals. Esto último por varias razones : (A1) Muchas moléculas que presentan fuerzas atractivas no poseen momentos dipolares permanentes. (B) El alineamiento molecular resulta despreciable a altas temperaturas, sin embargo las fuerzas de Van der Waals son aun operativas a menor escala, por cierto. Keesom intentó salvar la primera de las objeciones (A) introduciendo los momentos cuadrupolares moleculares (es decir a distribuciones de cargas de mayor simetría que la de los dipolos). Estos momentos cuadrupolares eléctricos no pueden ser medidos directamente, sin embargo la estructura de una gran variedad de moléculas indica que deben presentar momentos cuadrupolares distintos de cero. Keesom logró determinar para un conjunto importante de moléculas ciertas constantes que permiten caracterizar sus distribuciones cuadrupolares y en consecuencia dar cuenta de la existencia cuadrupolar de las fuerzas de Van der Waals, en el caso de moléculas que no exhiben momentos dipolares eléctricos permanentes. En esa época, los valores propuestos por Keesom fueron bastante adecuados y permitieron explicar las fuerzas en estudio a nivel cuadrupolar. La segunda objeción a la teoría de Keesom, fue levantada por Debye, el cual postuló que las moléculas no son estructuras rígidas sino que más bien corresponden a distribuciones de cargas deformables. Sí las moléculas son expuestas a la acción de un campo externo, se polarizarán y aparecerán fuerzas de naturaleza atractiva, esto último en el caso de un campo no uniforme. Esto nos permite explicar la existencia de las fuerzas de Van der Waals a temperaturas a las cuales los efectos de alineamientos son despreciables. El único punto aún en discusión es el siguiente:

¿Qué produce el campo polarizante?

Una vez más es preciso postular la existencia de cuadrupolos. En primer lugar, Debye calculó el campo F a una distancia R de la distribución cuadrupolar. En efecto sí una molécula de polarizabilidad α es colocada bajo la acción de este campo, sufrirá un cambio de energía dado por la expresión:

$$V = -\left(\frac{\alpha}{2}\right) F^2 \quad (3)$$

La energía promedio de interacción se obtiene integrando V sobre todas las orientaciones del campo, lo cual nos conduce a la expresión:

$$\langle V \rangle = \frac{[3\alpha\tau^2]}{2R^8} \quad (4)$$

donde

$\langle V \rangle$ es la energía potencial promedio, α es la polarizabilidad molecular (valor medio) y τ se relaciona con las componentes Θ_1, Θ_2 y Θ_3 del momento cuadrupolar, y se define por la identidad:

$$\tau^2 = \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 - [\Theta_1\Theta_2 + \Theta_1\Theta_3 + \Theta_2\Theta_3] \quad (5)$$

La teoría de Debye conocida como efecto de inducción fue extendida a gases dipolares por Falkenhagen, quién trabajó en el coeficiente virial y que adicionalmente incluyó en su modelo el efecto de alineamiento de Keesom, Podemos concluir de la ecuación (5) que en el caso en el cual los tres momentos cuadrupolares sean iguales, por cierto $\tau = 0$. Este es precisamente el caso en el cual la distribución de cargas es prácticamente esférica. Es un hecho bastante conocido que en el caso de las moléculas con capas electrónicas cerradas y en particular en el caso de los gases nobles, el valor de τ será nulo y en consecuencia no exhibirán fuerzas de Van der Waals. Desafortunadamente, los gases nobles sí presentan fuerzas de Van der Waals y así por ejemplo en el caso de Xe, Debye postuló el valor $\tau = 18 \cdot 10 \cdot 10^{-26}$ e.s.u. Otra dificultad sería de estas teorías, del efecto de alineamiento y de inducción, aparece cuando consideramos que el efecto de alineamiento concierne fundamentalmente a dos moléculas. Así es el caso, cuando existen tres moléculas interactuando a pequeñas distancias. En este caso las fuerzas no poseerán en general la propiedad de aditividad.

Así, en el caso en el cual el campo es producto de n-moléculas distribuidas al azar, la energía potencial V toma la forma:

$$V = -\left(\frac{\alpha}{2}\right) \left[\sum_{i=1}^n F_i \right]^2 \quad (6)$$

Por cierto, la expresión anterior puede ser escrita como:

$$V = -\left(\frac{\alpha}{2}\right) \sum_i \sum_j F_i F_j = -\left(\frac{\alpha}{2}\right) \left\{ \sum_{i=1}^n (F_i)^2 + \sum_{i \neq j} F_i F_j \right\} \quad (7)$$

La próxima etapa implica tomar el valor promedio sobre todas las orientaciones de las moléculas polarizables, y en este caso los términos promedios que involucran los productos puntos $\langle F_i F_j \rangle$ se anulan, con lo cual la expresión anterior toma la forma:

$$\langle V \rangle = n \langle V_1 \rangle \quad (8)$$

siendo $\langle V_1 \rangle$ la energía de una molécula, y esto lleva consigo aditividad de fuerzas. Sin embargo, las moléculas no se orientan tan azarosamente y esto depende de la temperatura y en consecuencia la parte no aditiva de las fuerzas de inducción también dependerá de la temperatura.

A esta altura de la discusión es interesante recalcar algunas conclusiones:

(A) La teoría del alineamiento de Keesom, es capaz de explicar las fuerzas de Van der Waals, en el caso de gases dipolares o cuadrupolares a bajas temperaturas.

(B) El efecto de inducción de Debye introduce para tales gases una atracción adicional, la cual se mantiene a altas temperaturas.

(C) Ninguno de estos dos efectos, ni el de alineamiento como tampoco el de inducción son capaces de explicar las fuerzas entre átomos de los gases nobles.

De lo señalado anteriormente, es evidente que algo falta en la teoría, el cual sea operativo para moléculas esféricas y que posea la propiedad de aditividad. El primer indicio de este nuevo efecto, aparece en una contribución de Wang, el cual utilizando la mecánica cuántica calculó la interacción entre átomos de Hidrógeno para grandes distancias. El método de Wang, no obstante sus obvias limitaciones, demostró que en una primera aproximación, que estas fuerzas varían con R^{-7} y que son de naturaleza atractiva.

Hacia el año 1930, London comprendió el significado exacto de estas fuerzas y derivó ecuaciones para su evaluación explícita y señaló la existencia de una relación íntima entre su naturaleza y los procesos de dispersión ópticos. Por esta razón se habla corrientemente, en la literatura, de las fuerzas de dispersión de London (Efecto de dispersión). El sentido físico de estas fuerzas de dispersión puede ser entendido a partir de las siguientes consideraciones: Consideremos dos átomos Hidrógeno, lo suficientemente separados entre sí de modo que no existe recubrimiento entre las densidades de cargas. Supondremos que estas distribuciones de cargas son esféricas. De esta forma si representamos distribuciones estáticas, la interacción entre ellas no sería importante. Sin embargo, los electrones están en movimiento permanente. Esto significa que cada átomo es momentáneamente un dipolo capaz de inducir en el otro átomo un momento

dipolar adicional paralelo consigo mismo. Desde un punto de vista clásico, podríamos argumentar que los dos electrones (uno de cada átomo de Hidrógeno) rotan en fase, y que esta tendencia compite con el efecto de desorganización asociado al punto cero de energías cinéticas. No obstante, que el momento dipolar promedio sobre un gran número de revoluciones es cero, la tendencia de alineamiento persiste produciendo fuerzas de naturaleza atractiva.

CAPITULO II
FUERZAS ENTRE MOLECULAS POLARES
TEORIA CLASICA DE LAS INTERACCIONES MOLECULARES

El concepto de multipolo eléctrico es fundamental para entender las fuerzas entre moléculas polares, de modo que consideraremos una situación simple a modo de ilustración. En una primera aproximación supondremos que una distribución electrónica puede ser considerada como una distribución discreta de cargas puntuales $e_i (i=1,2,\dots)$. Por lo tanto, el potencial eléctrico producido por esta distribución discreta de cargas en punto P, de vector posición R puede ser escrito como:

$$\Phi = \sum_i \frac{e_i}{|R - r_i|} \quad (9)$$

La expresión anterior es posible expandirla en serie de Taylor, bajo el supuesto que para todo "i" se cumple que: $|R| > |r_i|$, con lo cual obtenemos la expresión:

$$\begin{aligned} \Phi = & \left(\frac{1}{R}\right) \cdot \sum_i q_i + \left(\frac{1}{R^2}\right) \cdot \left[\left(\frac{X}{R}\right) \sum_i e_i x_i + \left(\frac{Y}{R}\right) \sum_i e_i y_i + \left(\frac{Z}{R}\right) \sum_i e_i z_i \right] + \\ & \left(\frac{1}{R^3}\right) \cdot \left[\left(\frac{1}{2}\right) (3X^2 R^{-2} - 1) \sum_i e_i x_i^2 + \left(\frac{1}{2}\right) (3Y^2 R^{-2} - 1) \sum_i e_i y_i^2 + \left(\frac{1}{2}\right) (3Z^2 R^{-2} - 1) \sum_i e_i z_i^2 + \right. \\ & \left. 3(XY R^{-2}) \sum_i e_i x_i y_i + 3(XZ R^{-2}) \sum_i e_i x_i z_i + 3(YZ R^{-2}) \sum_i e_i y_i z_i \right] + \\ & + \text{Términos de órdenes superiores.} \end{aligned} \quad (10)$$

Por razones prácticas es conveniente, re-escribir la ecuación (10) haciendo uso de las armónicas esféricas de los polinomios de Legendre $P_1(\cos \theta)$. Para tales efectos escribamos Φ de la siguiente forma:

$$\Phi = \left(\frac{Q}{R}\right) + \sum_{\rho} p_{\rho} \frac{\delta R^{-1}}{\delta X_{\rho}} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{\rho, \tau} \Theta_{\rho\tau} \frac{\delta^2 R^{-1}}{\delta X_{\rho} \delta X_{\tau}} + \dots \quad (11)$$

donde definimos : $X_1 = X$, $X_2 = Y$ y $X_3 = Z$ y adicionalmente:

$$Q = \sum_i e_i, \quad p_1 = \sum_i e_i x_i, \quad p_2 = \sum_i e_i y_i, \quad p_3 = \sum_i e_i z_i, \quad \Theta_{11} = \sum_i e_i x_i^2, \quad \text{etc} \dots$$

En nuestra notación Q representa la carga total, p es el vector del momento eléctrico, y Θ es un tensor de segundo orden conocido como momento cuadrupolar eléctrico, ... etc. Los tensores de ordenes superiores son los correspondientes al momento octupolar eléctrico (orden tres), al momento hexadecapolar eléctrico (orden cuatro),...etc. Es interesante observar de la expansión del potencial de una distribución discreta de cargas en un punto arbitrario en el espacio, lo siguiente:

Para dipolos, el potencial varía con R^{-2} , para el cuadrupolo eléctrico el potencial varía con R^{-3} , para el octupolo con R^{-4} y para el hexadecapolo con R^{-5} y así sucesivamente.

Por cierto si la distribución de cargas es neutra el primer término de la serie (Q/R) se anula idénticamente, siendo operativos los términos superiores de la expansión en serie, es decir, los momentos cuadrupolares, octupolares, hexadecapolares, etc. Con respecto al momento cuadrupolar eléctrico, es interesante hacer ciertos comentarios básicos: Dada una base de coordenadas el momento cuadrupolar eléctrico, puede ser representado por una matriz de orden tres, es decir podemos escribir:

$$\Theta = \begin{bmatrix} \Theta_{xx} & \Theta_{xy} & \Theta_{xz} \\ \Theta_{xy} & \Theta_{yy} & \Theta_{yz} \\ \Theta_{xz} & \Theta_{yz} & \Theta_{zz} \end{bmatrix} \quad (12)$$

es decir, está representado por una matriz simétrica a lo largo de la diagonal principal. De modo que en principio existirían seis componentes de este tensor de segundo orden. No obstante esto, es posible demostrar que sólo 5 de las 6 componentes son linealmente independientes. Siendo las componentes linealmente independientes las siguientes:

$\Theta_{3z^2-R^2}, \Theta_{\sqrt{3}(x^2-y^2)}, \Theta_{xy}, \Theta_{yz}, \Theta_{zx}$, respectivamente. Adicionalmente, es importante señalar que en una base dada es posible proceder a diagonalizar la matriz asociada al tensor de segundo orden, haciendo uso de la transformación:

$$\Theta X = \lambda X = \lambda E X \quad (13)$$

donde X es la matriz de vectores propios, λ es la matriz de valores propios y E es la matriz identidad. Por cierto las ecuaciones seculares indicadas en la ecuación (13) pueden ser re-escritas de la siguiente forma:

$$[\Theta - \lambda E]X = 0 \quad (14)$$

cuyas soluciones no triviales, se obtienen imponiendo la condición:

$$|\Theta - \lambda E| = 0 \quad (15)$$

es decir exigiendo que el determinante secular, dado por la ecuación (15) sea idénticamente nulo. La resolución de este determinante secular nos conduce a una ecuación de tercer orden en λ , lo cual nos da origen a tres raíces y en consecuencia a tres vectores propios, que designaremos por, Θ_1, Θ_2 y Θ_3 respectivamente. Como próxima etapa, introduciremos la cantidad τ^2 definida como:

$$\tau^2 = \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 - [\Theta_1\Theta_2 + \Theta_1\Theta_3 + \Theta_2\Theta_3] \quad (16)$$

De la identidad anterior observamos que τ será nulo sólo si los tres momentos cuadrupolares principales Θ_1, Θ_2 , y Θ_3 son iguales. Al respecto es necesario enfatizar que la nulidad de los momentos cuadrupolares no es una condición necesaria para la ausencia de potencial cuadrupolar. En efecto, se desprende de la ecuación (10) esta situación solamente ocurre cuando los tres momentos principales de origen cuadrupolar son exactamente iguales.

Por lo general se olvida que la nulidad de los momentos cuadrupolares no es una condición necesaria para la ausencia de potencial cuadrupolar. La ecuación (10) nos muestra que los términos que varían con R^{-3} son nulos, sólo si los tres momentos cuadrupolares principales Θ_1, Θ_2 , y Θ_3 son exactamente iguales.

Para una serie de aplicaciones prácticas es conveniente re-escribir el potencial Φ debido a una distribución discreta de cargas en punto P del espacio, utilizando los polinomios de Legendre $P_n(\cos \theta)$. Para estos efectos, escribamos:

$$\Phi = \sum_i \frac{e_i}{|R - r_i|} = \sum_i \frac{e_i}{R \sqrt{1 - 2\left(\frac{r_i}{R}\right) \cos(\theta_i) + \left(\frac{r_i}{R}\right)^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{R^{n+1}} \sum_i e_i r_i^n P_n \cos(\theta_i) \quad (17)$$

donde θ_i corresponde al ángulo formado entre los vectores R y r_i .

La próxima etapa en esta discusión es incorporar el potencial de interacción entre dos distribuciones discretas de cargas (M) y (L) las cuales supondremos que están lo suficientemente separadas entre si como para no recubrirse. Supongamos para estos efectos, que la segunda distribución de cargas está caracterizada por cargas e_j y vectores posición ρ_j .

Por cierto estamos trabajando bajo el supuesto que existen dos sistemas de coordenadas desplazados entre sí, y separados por una distancia R. En este caso la energía de interacción entre las dos densidades discretas de cartas (M) y (L) puede ser escrita como:

$$V = \sum_j e_j \Phi(R + \rho_j) \quad (18)$$

La expansión en serie de la expresión anterior es por cierto compleja, sin embargo, Carlson y Rushbrooke, encontraron una expresión lo suficientemente general la cual es expresable como:

$$V = \sum_{k_1 q_1} \sum_{k_2 q_2} T_{-(q_1+q_2)}^{(k_1+k_2)} [R_l, \theta_L, \phi_L] D_{q_1}^{k_1}(M) D_{q_2}^{k_2}(L) \quad (19)$$

En la expresión anterior los términos $T_{-(q_1+q_2)}^{(k_1+k_2)} [R_l, \theta_L, \phi_L]$ son conocidos como factores geométricos y dan cuenta de la dependencia geométrica de la interacción entre las distribuciones de cargas (M) y (L), respectivamente. Adicionalmente las cantidades $D_q^k(\theta, \phi) = -er^k C_q^k(\theta, \phi)$ son los operadores de Garstang y los $C_q^k(\theta, \phi)$ son los operadores tensoriales de Racah.

Los factores geométricos son expresables como:

$$T_{-(q_1+q_2)}^{(k_1+k_2)} [R_l, \theta_L, \phi_L] = (-1)^{q+1} R_L^{-(k+1)} [B_{k_1, k_2}^{q_1, q_2}]^{1/2} C_{-q}^k(\theta_L, \phi_L) \quad (20)$$

donde:

$$B_{k_1, k_2}^{q_1, q_2} = \frac{(k+q)!(k-q)!}{(k_1+q_1)!(k_2+q_2)!(k_1-q_1)!(k_2-q_2)!} \quad (21)$$

Acá hemos utilizado la notación: $k = k_1 + k_2$ y $q = q_1 + q_2$, respectivamente.

La expresión anterior es suficientemente general como para cubrir todas aquellas situaciones de interés. La notación para los multipolos eléctricos es $(2)^l$, donde para $l = 0$ hablamos de cargas, para $l = 1$ de dipolos, para $l = 2$ de cuadrupolos, para $l = 3$ de octupolos, para $l = 4$ de hexadecapolos y así sucesivamente. De modo que la interacción carga-carga se obtiene para $k_1 = 0$ y $k_2 = 0$ con lo cual $q_1 = q_2 = 0$, obteniéndose:

$$V(c \arg a - c \arg a) = e^2 / R$$

de igual forma la interacción dipolo-dipolo se obtiene para $k_1 = 1$, $k_2 = 1$ y $q_1 = 0, \pm 1$ y $q_2 = 0, \pm 1$, respectivamente. De esta forma es posible ir generando todos los términos de interacción relevantes. A continuación y por razones de simplicidad en el argumento, supongamos que ambas distribuciones de cargas son neutras y que los sistemas de coordenadas de las distribuciones (M) y (L) son tales que los ejes z yacen sobre R , siendo R el vector posición que une los centroides de cargas de (M) y de (L), respectivamente. Bajo estos supuestos es inmediato encontrar la expresión para la energía de interacción la cual es expresable como:

$$V = -\left(\frac{1}{R^3}\right) \sum_{i,j} e_i e_j (2z_i z_j - x_i x_j - y_i y_j) + \left(\frac{3}{2R^4}\right) \sum_{i,j} e_i e_j [r_i^2 z_j - z_i r_j^2 + (2x_i x_j + 2y_i y_j - 3z_i z_j)] +$$

$$\left(\frac{3}{4R^5}\right) \sum_{i,j} e_i e_j [r_i^2 r_j^2 - 5z_i^2 r_j^2 - 5r_i^2 z_j^2 - 15z_i^2 z_j^2 + 2(4z_i z_j + x_i x_j + y_i y_j)^2] + \text{otros términos}$$

(22)

En la expresión anterior, el primer términos representa la interacción dipolo-dipolo, el segundo la interacción dipolo-cuadrupolo y el tercer término la interacción cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente.

Es necesario recalcar que la expresión anterior es válida para r_i y r_j bastante menores que R , y en consecuencia cuando las dos distribuciones de cargas no se recubren entre sí. En este sentido efectos tales como transferencia de cargas, recubrimiento orbital (enlace químico) y otros de esta naturaleza no son considerados en la expansión de Taylor que hemos desarrollado, adoptándose para estos casos un tratamiento distinto, basado en la mecánica cuántica.

(A) ALINEAMIENTO DIPOLAR

Un ejemplo de particular interés dice relación con la interacción entre moléculas en las cuales las cargas se pueden suponer como fijas, de modo que las moléculas sólo pueden moverse y rotar como un todo. Adicionalmente supongamos que las moléculas presenten estructuras lineales. Especificaremos las direcciones de los dos ejes moleculares, con respecto de R por medio de los ángulos polares (θ_1, ϕ_1) y (θ_2, ϕ_2) , respectivamente. Ver figura 1.

Figura 1: Representación clásica de una molécula lineal.

- _____ + + _____ - Eje z

Bajo estas circunstancias podemos escribir las identidades:

$\sum e_i z_i = p_1 \cos(\theta_1)$, donde p_1 es el momento dipolar de la molécula 1 a lo largo de su eje. De igual forma escribimos: $\sum e_i z_i^2 = \Theta_1 \cos^2(\theta_1)$, etc, donde Θ_1 es la componente del momento cuadrupolar de la molécula 1 a lo largo de su eje.

Observe que en el presente ejemplo, cada molécula está caracterizada por una sola componente de Θ , y los subíndices 1 y 2 se refieren en este caso, no a distintas componentes del tensor de momento cuadrupolar, sino más bien a las dos moléculas distintas. De esta forma, la expresión dada por la ecuación (22) toma la forma:

$$\begin{aligned}
 V = & -\left(\frac{p_1 p_2}{R^3}\right) [2 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) - \text{sen}(\theta_1) \text{sen}(\theta_2) \cos(\phi_1 - \phi_2)] + \\
 & \left(\frac{3}{2R^4}\right) \left\{ \Theta_1 p_2 [\cos(\theta_2) + 2 \cos(\theta_1) \text{sen}(\theta_1) \text{sen}(\theta_2) \cos(\phi_1 - \phi_2) - 3 \cos^2(\theta_2) \cos(\theta_2)] - \right. \\
 & \left. \Theta_2 p_1 [\cos(\theta_1) + 2 \cos(\theta_2) \text{sen}(\theta_1) \text{sen}(\theta_2) \cos(\phi_1 - \phi_2) - 3 \cos^2(\theta_2) \cos(\theta_1)] \right\} + \\
 & \left(\frac{3}{4R^5}\right) \Theta_1 \Theta_2 \left\{ 1 - 5 \cos^2(\theta_1) - 5 \cos^2(\theta_2) - 15 \cos^2(\theta_1) \cos^2(\theta_2) + \right. \\
 & \left. 2 [4 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) + \text{sen}(\theta_1) \text{sen}(\theta_2) \cos(\phi_1 - \phi_2)]^2 \right\} +
 \end{aligned} \tag{23}$$

otros términos

Si todas las direcciones son igualmente probables, el promedio de la expresión anterior $\langle V \rangle$ debería ser nulo. Adicionalmente y de acuerdo a la distribución de Maxwell – Boltzman, la ocupación de los niveles de energías es favorecida para aquellos niveles de menor energía, en consecuencia debemos incorporar la corrección estadística y promediar la cantidad: $V \exp\left(-V/kT\right)$ donde k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. El desarrollo en serie de esta expresión nos conduce a términos de la forma:

$$V \exp\left(-V/kT\right) = V \left[1 - V/kT + \dots\right] \quad (24)$$

de donde el término de primer orden en $1/T$ a ser promediado estadísticamente es de la forma: $-\langle V^2 \rangle/kT$, lo cual nos conduce a términos de la forma siguiente:

$$-\left(\frac{1}{kT}\right) \left\{ \frac{2p_1^2 p_2^2}{3R^6} + \frac{\Theta_1^2 p_1^2 + \Theta_2^2 p_2^2}{R^8} + \frac{14\Theta_1^2 \Theta_2^2}{5R^{10}} \right\} - \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \{ \} + \quad (25)$$

Para temperaturas del orden de $\left(V_{\max}/k\right)$ y menores, la expresión anterior no es válida. La razón física de esta aseveración dice relación con el hecho conocido de que a bajas temperaturas, predominan estados de rotación impedidos (conocidos como modos de libración). Para estas situaciones debemos utilizar la mecánica cuántica, por cuanto el enfoque clásico pierde su validez.

(B) EFECTO DE INDUCCIÓN

Consideraremos en mayor detalle el efecto de inducción de Debye-Falkenhagen. En efecto, el potencial el potencial eléctrico debido a una molécula en un punto F del espacio, puede ser escrito en forma compacta como:

$$\Phi = (R.p)R^{-3} - \left(\frac{1}{2}\right)(M.\Theta)R^{-5} \quad (26)$$

Donde hemos introducido dos vectores M y Θ cuyas componentes se definen como:

$$M_x = R^2 - 3X^2, \quad M_y = R^2 - 3Y^2, \quad M_z = R^2 - 3Z^2, \quad \Theta_x = \Theta_1, \quad \Theta_y = \Theta_2 \text{ y } \Theta_z = \Theta_3,$$

con la restricción: $\Theta_{ij} = 0$ para $i \neq j$. En estos términos la fuerza debida a la molécula en el punto R se escribe como:

$$F = \nabla \Phi = -pR^{-3} + 3(R \cdot pR)R^{-5} + NR^{-5} - \left(\frac{5}{2}\right)(M \cdot OR)R^{-7} \quad (27)$$

Así por ejemplo, en la expresión anterior, se consideran productos diádicos, de la forma siguiente: Sean a y b dos vectores, entonces el producto diádico (ab) se define como:

$$(ab) = ii(a_x b_x) + ij(a_x b_y) + ik(a_x b_z) + ji(a_y b_x) + jj(a_y b_y) + jk(a_y b_z) + ki(a_z b_x) + kj(a_z b_y) + kk(a_z b_z)$$

De esta forma un producto diádico tiene asociado una representación matricial de la forma:

$$(ab) = \begin{bmatrix} a_x b_x & a_x b_y & a_x b_z \\ a_y b_x & a_y b_y & a_y b_z \\ a_z b_x & a_z b_y & a_z b_z \end{bmatrix} \quad (28)$$

de modo que la representación matricial de (R.pR) es la que se indica a continuación:

$$(R \cdot pR) = (X \ Y \ Z) \begin{bmatrix} p_x X & p_x Y & p_x Z \\ p_y X & p_y Y & p_y Z \\ p_z X & p_z Y & p_z Z \end{bmatrix} \quad (29)$$

Lo cual nos conduce a una representación matricial de la forma:

$$(R \cdot pR) = i[p_x X^2 + p_y XY + p_z XZ] + j[p_x XY + p_y Y^2 + p_z ZY] + k[p_x XZ + p_y YZ + p_z Z^2] \quad (30)$$

donde i, j y k son vectores unitarios a lo largo de los ejes Cartesianos X, Y y Z, respectivamente.

De igual forma en la ec(27) se introduce el vector N cuyas componentes se definen por las identidades:

$$N_x = (\Theta_y + \Theta_z - 2\Theta_x)X, \quad N_y = (\Theta_z + \Theta_x - 2\Theta_y)Y, \quad N_z = (\Theta_x + \Theta_y - 2\Theta_z)Z$$

Le energía inducida es de la forma: $V = -\left(\frac{1}{2}\right)\alpha F^2$ La energía inducida que nos interesa es la correspondiente al promedio de F^2 sobre todas las orientaciones de la molécula. Este promedio podemos de igual forma evaluarlo manteniendo la molécula fija y tomando el promedio sobre todas las orientaciones posibles del vector R. En este procedimiento podemos considerar a ρ y Θ como vectores constantes. Haciendo uso de la ecuación (27), podemos evaluar F^2 como el producto escalar F.F, y en este proceso omitiendo aquellas cantidades que se anulan en el promedio que deseamos evaluar obtenemos la expresión:

$$F^2 = (p^2)R^{-6} + 3(R.p)^2 R^{-8} + N^2 R^{-10} + \left(\frac{25}{4}\right)(M.\Theta)^2 R^{-12} - 5(M.\Theta)(N.R)R^{-12} \quad (31)$$

Los promedios son fácilmente evaluables y se obtienen los siguientes resultados parciales:

$$\langle (R.p)^2 \rangle = \left(\frac{1}{3}\right)(R^2 p^2), \quad \langle N^2 \rangle = 2R^2 \tau^2, \quad \langle (M.\Theta)^2 \rangle = 4R^4 \tau^2 / 5, \quad \langle (M.\Theta)(N.R) \rangle = 4R^4 \tau^2 / 5$$

De modo que el valor promedio de F^2 indicado como: $\langle F^2 \rangle$ está dado por la expresión general:

$$\langle F^2 \rangle = 2p^2 R^{-6} + 3\tau^2 R^{-8} \quad (32)$$

donde: $\tau^2 = \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 - [\Theta_1\Theta_2 + \Theta_1\Theta_3 + \Theta_2\Theta_3]$, siendo Θ_1, Θ_2 y Θ_3 los momentos cuadrupolares principales.

En estos términos la energía de interacción promedio $\langle V \rangle = -\left(\frac{1}{2}\right)\alpha \langle F^2 \rangle$ adopta la forma:

$$\langle V \rangle = -\alpha \left\{ p^2 R^{-6} + \left(\frac{3}{2}\right)\tau^2 R^{-8} \right\} \quad (33)$$

En términos generales un momento eléctrico será también inducido en la molécula polarizable por la molécula situada a la distancia R. Sí las dos moléculas son del mismo tipo, la energía promedio total será el

doble de la proporcionada por la ec(33), sin embargo en el caso de dos moléculas distintas la expresión anterior debe ser modificada para dar trivialmente la expresión general:

$$\langle V \rangle = -\alpha_1 \left\{ p_2^2 R^{-6} + \left(\frac{3}{2}\right) \tau_2^2 R^{-8} + \dots \right\} - \alpha_2 \left\{ p_1^2 R^{-6} + \left(\frac{3}{2}\right) \tau_1^2 R^{-8} + \dots \right\} \quad (34)$$

En esta aproximación, el efecto de inducción es independiente de la temperatura. No obstante, y en rigor, deberíamos haber calculado el promedio de $\langle V \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \rangle$ siendo k la constante de Boltzman y T, la temperatura en grados Kelvin (temperatura absoluta). Cuando este procedimiento se realiza introduciendo la corrección de la estadística clásica de Maxwell-Boltzman, el término de la ec(34) corresponde sólo al primer término de la expansión en serie, y el segundo término de la expansión el cual introduce explícitamente la temperatura es de la forma: $\left\langle -\frac{V^2}{kT} \right\rangle$. El término dependiente de la temperatura es proporcional a R^{-12} . En todo caso es importante enfatizar que la ec(34) pierde su aplicabilidad para temperaturas $T > \frac{V}{k}$.

CAPITULO III

TEORIA CUÁNTICA DE LAS INTERACCIONES MOLECULARES

I.-INTRODUCCION

La Mecánica Cuántica resulta una poderosa teoría para la comprensión de los fenómenos a escala atómica. En efecto, resulta importante distinguir entre objetos grandes y pequeños en sentido absoluto lo cual nos permitirá en forma simple entender las diferencias fundamentales entre el macrocosmos y el microcosmos. A la mecánica cuántica sólo le interesa estudiar aquellos fenómenos para los cuales existe el observable físico. El observable se obtiene experimentalmente y para estos efectos es necesario hacer incidir sobre éste radiación electromagnética. Como consecuencia del acto de observación, el objeto irradiado se perturba, siendo esta perturbación pequeña o grande, dependiendo esto último del tamaño del objeto en estudio. Por cierto se podría argumentar, que incrementado la experiencia del observador (experimentalista), la calidad tecnológica de los instrumentos de observación, etc, se podría llegar eventualmente al caso en el cual el error de la observación fuese tan pequeño como se deseara. No obstante, lo anteriormente señalado debemos necesariamente convenir la existencia de un límite el cual es intrínseco al objeto mismo en estudio y que este límite debe ser independiente de la habilidad del experimentalista y del avance tecnológico, entre otros factores. En este límite, podemos hablar de objetos grandes y pequeños en sentido absoluto y en consecuencia afirmar: "Si la perturbación que experimenta el cuerpo observado por efecto de la irradiación de radiación electromagnética es pequeña, entonces el objeto es grande en sentido absoluto y de igual forma sí en el límite, la perturbación que experimenta el objeto es grande entonces es pequeño en sentido absoluto". La clasificación de objetos grandes y pequeños en sentido absoluto, nos lleva a diferenciar claramente entre el rango de aplicabilidad de la mecánica clásica y el correspondiente a la mecánica cuántica. En efecto, para objetos pequeños en sentido absoluto, debemos aplicar los conceptos y principios de la mecánica cuántica y en caso contrario, sí el objeto es grande en sentido absoluto entonces tenemos el derecho de describir sus propiedades haciendo uso de la mecánica clásica.

Estas ideas elementales nos permiten introducirnos en el microcosmos, y trabar con sistemas atómicos y moleculares (objetos pequeños en sentido absoluto) utilizando los principios de la mecánica cuántica. Esta mecánica se basa en Postulados Fundamentales de los cuales enunciaremos los de relevancia a este trabajo.

POSTULADO I: El estado de un sistema se describe por una función $\Psi(q,t)$ la cual depende de las coordenadas espaciales y del tiempo. Esta función de ondas encierra toda la información física del sistema y se interpreta de la siguiente forma: El producto $\Psi^*(q,t)\Psi(q,t)d\tau$ se interpreta como la probabilidad de encontrar el sistema en un instante de tiempo dado t en el elemento de volumen $d\tau$. Las funciones de ondas pertenecen al espacio funcional de Hilbert y gozan de todas las propiedades matemáticas asociadas a las funciones de la clase Q (es decir, son funciones analíticas, cuadráticamente integrables, se anulan en los confines del espacio físico, etc.).

POSTULADO II: A toda variable dinámica le corresponde un operador lineal y hermítico. El operador cuántico se construye a partir del operador clásico haciendo uso del Principio de Correspondencia. De acuerdo a este Principio, algunos operadores son los que se indican a continuación:

Variable	Operador Clásico	Operador cuántico
tiempo	T	t
posición	R	r
Momentum lineal	P = mv	$p = -i\left(\frac{h}{2\pi}\right)\nabla$
Hamiltoniano	H=T+V	$H = -\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{2} \sum_j m_j^{-1} \nabla_j^2 + V$

POSTULADO III: La función de ondas $\Psi(q,t)$ satisface la ecuación de ondas:

$$H\Psi(q,t) = i\left(\frac{h}{2\pi}\right) \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t}$$

donde H es el Hamiltoniano total del sistema, el cual incluye el operador de energía cinética y de energía potencial total del sistema.

Para el caso de estados estacionarios, es posible escribir la función de ondas $\Psi(q,t)$ como un producto de una parte espacial $\Psi(q)$ y de una parte temporal $T(t)$, es decir: $\Psi(q,t) = \Psi(q)T(t)$ de modo que es posible separar la ecuación de ondas total en dos ecuaciones, una espacial y otra temporal.

En efecto, escribamos $\Psi(q,t) = \Psi(q)T(t)$ e introduciendo esta expresión en la ecuación de ondas total obtenemos:

$$H\Psi(q)T(t) = i\left(\frac{h}{2\pi}\right)\frac{\partial\Psi(q)T(t)}{\partial t}$$

es decir, si H es independiente del tiempo entonces obtenemos:

$$T(t)H\Psi(q) = i\left(\frac{h}{2\pi}\right)\frac{\Psi(q)\partial T(t)}{\partial t}$$

es decir, obtenemos las ecuaciones:

$H\Psi(q) = E\Psi(q)$ y en la parte temporal, obtenemos:

$$\frac{dT(t)}{T} = -\left(2\pi i/h\right)Edt$$

es decir, la solución de la parte temporal nos conduce a la solución:

$$T(t) = \exp\left[-2\pi iEt/h\right]$$

y en consecuencia para estados estacionarios las soluciones de la ecuación de ondas toman la forma:

$$\Psi(q,t) = \Psi(q)\exp\left[-2\pi iEt/h\right]$$

A esta altura de la discusión resulta conveniente introducir algunos conceptos básicos derivados de la mecánica cuántica en su aplicación a sistemas atómicos y moleculares. En el caso de los sistemas moleculares que distraerán parte importante del presente trabajo, la energía total en una aproximación de orden uno es expresable como una suma de contribuciones:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} + \text{Términos de acoplamientos.}$$

Si despreciamos en una primera aproximación los términos de acoplamiento, vemos de la experiencia que a cada nivel electrónico le corresponde un conjunto de niveles vibracionales y a su vez a cada uno de los componentes de estos niveles vibracionales le corresponde un conjunto de niveles rotacionales. En consecuencia, para cada una de las transiciones electrónicas posibles, existen una infinidad de perturbaciones de los niveles vibracionales y rotacionales asociados a cada uno de los estados electrónicos asociados a la transición electrónica. En consecuencia la información experimental asociada un espectro electrónico es sumamente compleja, por las consideraciones señaladas anteriormente. Existen indudablemente otros aspectos que es menester señalar: Los sistemas moleculares vibran incluso en el cero absoluto de temperatura, en consecuencia es necesario resaltar el acoplamiento electrónico - vibracional y otros acoplamientos de menor importancia como vibracional-rotacional, etc. Por razones de simplicidad en la discusión introduciremos, como términos de gran importancia en nuestra discusión en primer orden funciones de onda moleculares del tipo:

$$\Psi_i = |\Psi_i(n_i)\rangle |\Psi_i(v_i)\rangle |\Psi_i(\mu_i)\rangle$$

donde los números cuánticos n_i, v_i, μ_i corresponden a estados permitidos electrónicos, vibracionales y rotacionales, asociados al estado electrónico i -ésimo respectivamente. En estos términos, podemos escribir la ecuación de ondas total como:

$$H|n_i, v_i, \mu_i\rangle = (E_{n_i} + E_{v_i} + E_{\mu_i})|n_i, v_i, \mu_i\rangle$$

es decir, despreciando los acoplamientos debidos a términos de ordenes superiores, las energías asociadas al Hamiltoniano de orden cero, son expresables como una suma de las energías electrónicas, vibracionales y rotacionales puras, respectivamente. Observe que por razones de simplicidad en la notación hemos omitido la letra Ψ en la ecuación de ondas usando el Hamiltoniano de orden cero.

II.- TRATAMIENTO CUANTICO DE LAS INTERACCIONES MOLECULARES:

De acuerdo al Principio de Correspondencia de la Mecánica Cuántica (Postulado II), sí se desea encontrar el potencial de interacción entre dos sistemas moleculares, es preciso conocer la forma de este operador en mecánica clásica, expresión que corresponde a la ec(22) del Capítulo II. Esta ecuación es bastante general y puede ser re adaptada a una forma más simple bajo condiciones tales como:

(A) Suponer que los dipolos son estructuras rígidas, con lo cual podemos hacer uso de la ec (23) del Capítulo II.

(B) Suponer que las moléculas no poseen momentos cuadrupolares, con lo cual sólo el término que representa la interacción dipolo-dipolo de la ec(22) del Capítulo II debe ser empleado.

La próxima etapa consiste en encontrar el sentido físico del potencial de interacción cuántico, el cual por lo general difiere de su significado en mecánica clásica. Este procedimiento es realizado haciendo uso de teoría de perturbaciones para estados no degenerados y degenerados. La idea fundamental de teoría de perturbaciones consiste en suponer que el Hamiltoniano (en este caso independiente del tiempo) es expresable como una suma del tipo:

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots = \sum_n \lambda^n H^{(n)}$$

y expansiones similares son realizadas para las funciones de ondas y para los valores propios, en este caso las energías del sistema. En la ecuación anterior, λ hace simplemente el papel de un parámetro de separación para los diversos órdenes de corrección del Hamiltoniano.

Una situación relativamente simple de entender ocurre para estados no degenerados (es decir, para aquellos estados que satisfacen la siguiente condición: $H\Psi_i = E_i\Psi_i$ (siendo E_i un valor propio único y

característico de la función de onda asociada al estado i -ésimo). En este caso de radical importancia en mecánica cuántica, el método de teoría de perturbaciones nos conduce a ecuaciones de la forma siguiente:

$$\left(\sum_n \lambda^n H^{(n)} \right) \left(\sum_m \lambda^m \Psi_i^{(m)} \right) = \left(\sum_n \lambda^n E_i^{(n)} \right) \left(\sum_m \lambda^m \Psi_i^{(m)} \right) \quad (35)$$

Con lo cual la ecuación de ondas no perturbada (orden cero) adopta la forma:

$$H \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)} \quad (36)$$

y la corrección de orden uno es expresable en términos de las ecuaciones:

$$\left[H^{(0)} - E_i^{(0)} \right] \Psi_i^{(1)} + \left[H^{(1)} - E_i^{(1)} \right] \Psi_i^{(0)} = 0 \quad (37)$$

de donde es trivial encontrar los siguientes resultados para la función de ondas corregida en primer orden y para los valores propios (energías) corregidas en primer orden. Los resultados son los que se indican a continuación:

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \Psi_k^{(0)}$$

y las energías corregidas en primer orden son:

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda \langle \Psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

donde $H^{(1)}$ es una pequeña perturbación sobre las funciones propias y valores propios del Hamiltoniano de orden cero $H^{(0)}$.

Las ideas esbozadas en el formalismo de teoría de perturbaciones sin tiempo para estados no degenerados pueden ser fácilmente extensibles a estados degenerados. En efecto consideremos la ecuación de ondas para estados degenerados. Acá se cumplen las ecuaciones de valores propios:

$$H^{(0)}\Psi_i^{(0)} = E\Psi_i^{(0)} \quad (38)$$

en donde para estados degenerados $i = 1, 2, \dots, p$ es decir existen un total de p estados ($p > 1$) con igual energía E . En este caso usando sólo una perturbación de primer orden en el Hamiltoniano, debemos resolver ecuaciones seculares del tipo:

$$\left| \langle \Psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_j^{(0)} \rangle - \Delta E \delta_{ij} \right| = 0 \quad (39)$$

donde δ_{ij} es un tensor mixto de segundo orden, tal que adopta el valor 1 para $i = j$, el y valor 0 para $i \neq j$. Sí el conjunto de funciones degeneradas, es decir con igual valor de la energía, es p en número entonces el determinante secular a resolver es de orden p y en consecuencia existirán en primer orden un conjunto de p -raíces derivadas de la solución del determinante secular.

Retomemos a continuación el problema de las interacciones moleculares en la formulación de la mecánica cuántica. Consideremos un sistema constituido por dos moléculas, en ausencia de degeneración orbital, y designemos por Ψ_k la función de estado de orden cero, que describe esta situación física particular. Escribamos el Hamiltoniano del sistema en la forma siguiente:

$$H = H_1 + H_2 + \lambda V_{\text{int}} \quad (40)$$

donde V_{int} representa la energía de interacción entre las dos moléculas, y H_1 Y H_2 son los Hamiltonianos de las moléculas 1 y 2 aisladas.

Haciendo uso de teoría de perturbaciones sin tiempo y para estados no degenerados la energía total con una corrección de primer y segundo orden puede ser escrita como:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \dots = V_{kk} + \sum_{i \neq k} \frac{|V_{ki}|^2}{E_i - E_k} \quad (41)$$

donde

$$V_{ki} = \langle \Psi_k^{(0)} | V_{\text{int}} | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

En el caso de dipolos rotatorios, el potencial de interacción clásico es una función de la orientación, en otras palabras, no existe un valor único de la energía de interacción V_{int} asociado con un estado de rotación dado.

En mecánica cuántica, sin embargo, todo estado de rotación no degenerado, digamos estado k , tiene asociado una energía de interacción ΔE_k dada por la ec(41). Como vimos en mecánica clásica la cantidad a promediar estadísticamente es: $V \exp\left[-V/kT\right]$ y en consecuencia en mecánica cuántica la cantidad a ser promediada estadísticamente es para el estado de rotación no degenerado k -ésimo: $\Delta E_k \exp\left[-\Delta E_k/kT\right]$. Es interesante recalcar que cuando ambas cantidades son sumadas e integradas sobre todos los estados posibles de movimiento, los resultados son bastante semejantes. En efecto, es posible demostrar que a temperaturas suficientemente altas, los resultados son idénticos.

Consideremos algunos casos de interés en nuestra discusión:

(A) CASO DE DIPOLOS LINEALES RIGIDOS:

En este caso el potencial de interacción clásico toma la forma conocida:

$$V = \left(\frac{P_1 P_2}{R^3} \right) \left[\text{sen}(\theta_1) \text{sen}(\theta_2) (\cos(\phi_1) \cos(\phi_2) + \text{sen}(\phi_1) \text{sen}(\phi_2)) - 2 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) \right] \quad (42)$$

Las dos moléculas están caracterizadas por números cuánticos $(l_1 m_1)$ y $(l_2 m_2)$, donde l_1 y l_2 son los números cuánticos azimutales y m_1 y m_2 los números cuánticos magnéticos respectivamente. En consecuencia nuestro problema se reduce a resolver el determinante secular:

$$\left| \langle l_1 m_1, l_2 m_2 | V_{\text{int}} | l_1 \mu_1, l_2 \mu_2 \rangle - \Delta E \delta_{\mu m} \right| = 0 \quad (43)$$

Se ha demostrado que todos los elementos matriciales que aparecen en la ecuación anterior (primer orden) son idénticamente nulos, de modo que no existe en consecuencia corrección de primer orden. Bajo estas circunstancias, es preciso considerar la corrección de segundo orden, obteniendo la ecuación general:

$$\Delta E_2 = \sum_{\lambda_1 \mu_1, \lambda_2 \mu_2} \frac{\left| \langle l_1 m_1, l_2 m_2 | V_{\text{int}} | \lambda_1 \mu_1, \lambda_2 \mu_2 \rangle \right|^2}{E(l_1) + E(l_2) - E(\lambda_1) - E(\lambda_2)} \quad (44)$$

Después de un cálculo largo y tedioso, se demuestra que al promediar sobre todos los números cuánticos magnéticos, la expresión anterior se reduce a la identidad:

$$\langle \Delta E_2 \rangle = -\left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{p_1^2 p_2^2}{R^6} \right) \frac{1}{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \left\{ \left[\frac{\varepsilon_1}{l_2 + 1} + \frac{\varepsilon_2}{l_1 + 1} \right]^{-1} + \left[\frac{\varepsilon_1}{l_2} + \frac{\varepsilon_2}{l_1 + 1} \right]^{-1} - \left[\frac{\varepsilon_1}{l_2 + 1} + \frac{\varepsilon_2}{l_1} \right]^{-1} - \left[\frac{\varepsilon_1}{l_2} + \frac{\varepsilon_2}{l_1} \right]^{-1} \right\} \quad (45)$$

donde $\varepsilon = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 I} \right)$ siendo I el momento de inercia. Al respecto, recordemos que el momento de inercia es un tensor de segundo orden expresable como un producto diádico de la forma: $I = \sum_i m_i (r_i, r_i)$, el cual posee cinco componentes linealmente independientes. Sí se trata de dos moléculas iguales, el tipo caso de una molécula biatómica homo nuclear la expresión anterior adopta la forma:

$$\langle \Delta E_2 \rangle = \left(\frac{8\pi^2 p^4 I}{3h^2 R^6} \right) \frac{l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1)}{(l_1 + l_2)(l_1 + l_2 + 2)(l_1 - l_2 - 1)(l_1 - l_2 + 1)} \quad (46)$$

Es evidente de las dos ecuaciones anteriores, que estas no son válidas en dos casos específicos:

(A) Cuando $l_2 \varepsilon_2 = (l_1 + 1) \varepsilon_1$ y

(B) Cuando $(l_2 + 1) \varepsilon_2 = l_1 \varepsilon_1$

En los dos casos señalados anteriormente, la interacción tiende a infinito. Bajo la restricción dada por la condición (A) vemos que:

$$l_2 = (l_1 + 1) \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$$

y en consecuencia la molécula 2 emite un quantum de energía: $2(l_1 + 1) \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) \varepsilon_2$, que corresponde precisamente al quantum de energía que la molécula 1 absorbe para pasar desde el estado l_1 al estado inmediatamente superior $l_1 + 1$. Por razones de completitud, recordemos que la energía de un rotor simple está dada por la relación:

$$E(l) = \left(\frac{1}{2} \right) l(l + 1) \varepsilon$$

siendo $\varepsilon = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 I} \right)$ donde I es el momento de inercia. Por cierto ambas moléculas son capaces de intercambiar energías entre sí. La condición (B) dice relación con la existencia de resonancia entre las dos moléculas, con la molécula 2 en el estado excitado y la molécula 1 en el estado de absorción de radiación. Sin embargo, sí esta condición de intercambio de energía fuese operativa sería imposible, salvo en un instante de tiempo dado, distinguir entre la molécula que emite y la que absorbe un quantum de energía. En los términos de la mecánica cuántica, la incapacidad de especificar números cuánticos individuales conduce a degeneración de los estados involucrados y esto es precisamente lo que sucede cuando se satisfacen las condiciones (A) y (B) señaladas anteriormente. En resumen es posible demostrar que cuando resonancia entre las moléculas es operativa, la cantidad $\langle \Delta E_2 \rangle$, dada por la ec(44) debe ser promediada no sólo sobre los números cuánticos magnéticos sino que también sobre todos los estados de resonancia. Cuando este procedimiento es realizado, se obtiene una expresión finita del tipo:

$$\langle \Delta E_2 \rangle_{resonancia} = - \left(\frac{2\pi^2 p^4 I}{3h^2 R^6} \right) \left[\frac{4l^4 - l^2 + 1}{(4l^2 - 1)^2} \right] \quad (47)$$

La expresión anterior se aplica al caso cuando las dos moléculas 1 y 2 tienen números cuánticos l_1 y l_2 dados en términos de un valor fijo de l y las condiciones:

$$l_1 = l - 1;$$

$$(l_2 + 1) \varepsilon_2 = l_1 \varepsilon_1,$$

entonces para $l_1 = 1$ y $(l_2 + 1) \varepsilon_2 = l_1 \varepsilon_1$ tienen la misma energía dada por: $l^2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)$

como una conclusión importante es necesario concluir que: "La fuerza promedio (promediada sobre todos los números cuánticos magnéticos) entre dos dipolos es repulsiva si los números cuánticos rotacionales difieren en 2 o más y en caso contrario son atractivas"

Es decir para $|l_1 - l_2| > 2$ las fuerzas son repulsivas y para $|l_1 - l_2| = 0,1$ son de naturaleza atractiva.

De igual forma para $|l_1 - l_2| = \Delta$, siendo Δ un número grande, la expresión dada por la ec(46) se reduce a:

$$\langle \Delta E_2 \rangle = \left(\frac{4\pi^2 p^4 I}{3h^2 R^6} \right) \left[\frac{1}{(\Delta^2 - 1)} \right] \quad (48)$$

donde $\Delta = |l_1 - l_2|$ siendo la energía de interacción fuertemente repulsiva.

A esta altura de la discusión es necesario señalar ciertas precisiones a las expresiones desarrolladas en el texto:

(a) La teoría de perturbaciones deja de ser válida cuando la perturbación es del orden de magnitud del Hamiltoniano de orden cero.

(b) Las energías rotacionales son pequeñas en magnitud de modo que sus diferencias son pequeñas y este hecho nos limita la aplicabilidad de las ecuaciones desarrolladas anteriormente.

(c) Las ecuaciones derivadas pueden aplicarse a situaciones en las cuales las distancias entre moléculas son mayores o a lo sumo igual a 7 \AA siendo $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$.

En virtud de lo anteriormente señalado es preciso considerar la pregunta esencial: ¿Qué ocurre cuando las moléculas se aproximan a distancias menores de 7 \AA ?

Para estos efectos se usa el llamado método variacional, en el cual la función de ondas total se expande en una base de funciones de la clase Q conocidas, es decir:

$$\Psi = \sum_l c_l \phi_l$$

y los coeficientes de expansión se determinan haciendo uso de método de variaciones. El método de variaciones nos conduce a resolver el determinante secular:

$$\left| H_{ij} - E\delta_{ij} \right| = 0$$

La situación de interés en considerar reside cuando $l_1 = l_2 = 0$. Acá el método variacional nos conduce a raíces de la forma:

$$\Delta E = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 I} \right) \left\{ 1 - \left(1 + \frac{8\pi^2 p^4 I^2}{3h^2 R^6} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Para valores de R grandes la expresión anterior nos conduce al resultado:

$$\Delta E = \left(\frac{2\pi^2 p^4 I}{3h^2 R^6} \right)$$

sin embargo para R pequeño la expresión nos conduce al resultado:

$$\Delta E = - \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{p^2}{R^3}$$

Es interesante observar en el resultado anterior la dependencia de ΔE en R^{-3} para pequeños valores de R. Recordemos el resultado clásico que nos indicaba que para dos dipolos perfectamente alineados la energía de interacción es $-\frac{2p^2}{R^3}$. De modo que la transición de la energía de interacción del caso de R grande (dependencia en R^{-6}) a R pequeño (dependencia en R^{-3}) se puede interpretar como el resultado de una rotación impedida.

(B) TROMPOS SIMETRICOS DIPOLARES:

En electrostática clásica una molécula considerada como un dipolo rotatorio esparce sus dos cargas (extremos positivos y negativos) sobre un círculo completo, anulando en primer orden su momento dipolar. Esta situación no es particularmente cierta, en el caso de trompos simétricos que tienen asociado un momento dipolar. Acá se encuentra en primer orden una energía de interacción proporcional a R^{-3} , aun en el caso en el cual los dos trompos no están en una condición de resonancia. En este caso las ecuaciones seculares son bastante parecidas en su estructura a la que se encuentra para dipolos resonantes. Acá se encuentra el siguiente resultado:

$$\left[\langle \Delta E_1^2 \rangle \right]^{1/2} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \frac{K_1 K_2}{J_1 (J_1 + 1) J_2 (J_2 + 1)} \left(\frac{p^2}{R^3} \right)$$

En la expresión anterior K y J son los números cuánticos estándar que se utilizan en el caso de trompos simétricos. Por cierto, fluye de la identidad anterior que el efecto es nulo cuando K_1 o K_2 es cero o ambos.

La corrección de segundo orden es bastante más complicada y toma la forma:

$$\langle \Delta E_2 \rangle = - \left(\frac{8\pi^2 p^4 I}{3h^2 R^6} \right) \left\{ \frac{(J_1 + 1)^2 - K_1^2}{(J_1 + 1)(2J_1 + 1)} \left[\frac{(J_2 + 1)^2 - K_2^2}{(J_2 + 1)(2J_2 + 1)(J_1 + J_2 + 2)} + \frac{K_2^2}{J_2(J_2 + 1)(J_1 + 1)} + \frac{J_2^2 - K_2^2}{J_2(2J_2 + 1)(J_1 - J_2 + 1)} \right] + \frac{K_1^2 + K_2^2}{J_1(J_1 + 1)J_2^2(J_2 + 1)^2} + \frac{J_1^2 - K_1^2}{J_1(2J_1 + 1)} \left[\frac{(J_2 + 1)^2 - K_2^2}{(J_2 + 1)(2J_2 + 1)(J_2 - J_1 + 1)} - \frac{K_2^2}{J_1 J_1 (J_2 + 1)} - \frac{J_2^2 - K_2^2}{J_2(2J_2 + 1)(J_1 + J_2)} \right] \right\}$$

(C) CUADRUPOLOS LINEALES-RIGIDOS:

En este caso se encuentra para la corrección de primer orden la expresión general:

$$\Delta E_1 = \left(\frac{6\Theta_1 \Theta_2}{R^5} \right) \frac{[l_1(l_1 + 1) - 3m_1^2][l_2(l_2 + 1) - 3m_2^2]}{(2l_1 + 3)(2l_1 - 1)(2l_2 + 3)(2l_2 - 1)}$$

Existen dos situaciones de interés que deben ser mencionadas:

(a) La corrección de primer orden se anula sí una o las dos moléculas se encuentran en sus estados rotacionales fundamentales, es decir en el estado base con $l = 0$.

(b) Si se suma sobre todos los valores de los números cuánticos m_1 y m_2 , la expresión anterior se anula idénticamente.

Bajo estas circunstancias, la energía de interacción promedio se anula en una corrección de primer orden, entre los dos momentos cuadrupolares.

Adicionalmente a la corrección de primer orden tenemos también la de segundo orden la cual es proporcional a R^{-10} , dando origen a correcciones de menor importancia.

(D) EFECTO DE INDUCCION:

La consideración del efecto de inducción lleva consigo el considerar a las moléculas no como estructuras rígidas sino que más bien deformables.

Se ha demostrado que el tratamiento de la mecánica cuántica conduce a resultados similares a aquellos obtenidos usando la mecánica clásica. El modelo más simple a considerar consiste en lo siguiente: Considerar dos dipolos interactuantes, uno de los cuales, dipolo (1), deformable y el otro, dipolo (2), rígido. Se demuestra que la corrección de segundo orden conduce a términos del tipo:

$$-\left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{p^2}{R^6}\right)\sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | er | \Psi_k \rangle|^2}{E_k - E_0}$$

en donde la polarizabilidad se define como:

$$\alpha = \left(\frac{2}{3}\right)\sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | er | \Psi_k \rangle|^2}{E_k - E_0}$$

y en consecuencia obtenemos la expresión para la corrección de segundo orden del tipo:

$$\langle \Delta E_2 \rangle = -\frac{\alpha_1 p_2^2}{R^6}$$

la cual coincide con la expresión que obtuvimos anteriormente.

CAPITULO IV

FUERZAS DE DISPERSION

I. INTRODUCCION

Las fuerzas de segundo orden que hemos considerado hasta el momento, son todas causadas por uno o el otro de los siguientes mecanismos:

- (a) Las cartas rotatorias en las moléculas interactuantes muestran una tendencia a rotar en fase.
- (b) Existe una distorsión momentánea de una molécula producida por la otra, y esta distorsión es en fase con el movimiento de las cargas de la molécula que la produce.

Las dos causas señaladas anteriormente, afectan no sólo a moléculas polares sino que también a moléculas no polares. Antes de introducirnos a la teoría formal de London de las fuerzas de dispersión, resulta importante recordar aspectos básicos de la teoría de la radiación y de la estructura atómica y molecular. En física atómica y molecular, la intensidad espectral se mide en base a la llamada fuerza del oscilador. En efecto, dada una transición desde un estado $|0\rangle$ hasta un estado $|k\rangle$, la fuerza del oscilador se define de la siguiente forma:

$$f_{0k} = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2} \nu_{0k} D_{0k} \quad (1)$$

donde m es la masa del electrón, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, ν_{0k} es la frecuencia de la radiación medida en cm^{-1} y la cantidad D_{0k} es la llamada fuerza dipolar. Esta última se define por medio de la identidad:

$$D_{0k} = \sum_{\alpha=X,Y,Z} |\langle \Psi_0 | \mu^\alpha | \Psi_k \rangle|^2 \quad (2)$$

donde μ^α Para $\alpha = X, Y$ y Z es la componente α -ésima del vector de momento dipolar eléctrico. Es interesante enfatizar que la fuerza dipolar, corresponde al área bajo cada uno de los peaks del espectro y por cierto es una medida de la intensidad de la absorción o emisión.

La clásica interacción dipolo-dipolo nos conduce a una energía de interacción de la forma:

$$V = \left(\frac{e^2}{R^3} \right) (X_1 X_2 + Y_1 Y_2 - 2Z_1 Z_2) \quad (3)$$

los subíndices 1 y 2 se refieren a las moléculas 1 y 2 respectivamente. Un típico elemento de interacción es de la forma:

$$\langle k_1 m_1 k_2 m_2 | V | l_1 \mu_1 l_2 \mu_2 \rangle \quad (4)$$

los cuales son por lo general distintos de cero. Sin embargo para átomos en estados del tipo S ($L = 0$), los elementos matriciales anteriores se anulan. Por cierto la nulidad en estos casos es independiente de sí se toma o no el promedio sobre los números m_1 y m_2 . Los estados de tipo S, son estados espectroscópicos para los cuales el número cuántico azimutal es nulo. Moviéndose a una aproximación de segundo orden, se encuentra una expresión general del tipo:

$$\Delta E_2 = \left(\frac{e^4}{R^4} \right) \sum_{l_1 \mu_1 l_2 \mu_2} \frac{|X^{(1)} X^{(2)} + Y^{(1)} Y^{(2)} - 2Z^{(1)} Z^{(2)}|^2}{[E(k_1) + E(k_2) - E(l_1) - E(l_2)]} \quad (5)$$

donde: $X^{(1)} = \langle k_1 m_1 | X_1 | l_1 \mu_1 \rangle, \dots, Z^{(2)} = \langle k_2 m_2 | Z_2 | l_2 \mu_2 \rangle$ respectivamente. Es interesante observar que la expresión anterior es posible simplificarla aún más considerando que al tomar el módulo al cuadrado del numerador los términos cruzados se anulan, en consecuencia sí suponemos que las moléculas interactuantes poseen simetría esférica entonces podemos establecer la identidad:

$$\sum_{\nu} |X_{km,l\nu}|^2 = \sum_{\nu} |Y_{km,l\nu}|^2 = \sum_{\nu} |Z_{km,l\nu}|^2 = \left(\frac{1}{3} \right) |R_{k,l}|^2 \quad (6)$$

en donde hemos utilizado la notación:

$$X_{km,l\nu} = \langle km|X|l\nu\rangle, Y_{km,l\nu} = \langle km|Y|l\nu\rangle \text{ y } Z_{km,l\nu} = \langle km|Z|l\nu\rangle, \text{ respectivamente.}$$

De modo que para moléculas de simetría esférica podemos escribir la identidad:

$$\Delta E_2 = \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{e^4}{R^6}\right) \sum_{l_1, l_2} \frac{|\langle k_1|R|l_1\rangle|^2 |\langle k_2|R|l_2\rangle|^2}{E(k_1) + E(k_2) - E(l_1) - E(l_2)} \quad (7)$$

La situación es ligeramente más compleja cuando las moléculas no presentan simetría esférica, y en este caso el valor medio de ΔE_2 promediado sobre todos los valores posibles de m_1 y m_2 adopta la forma general:

$$\langle \Delta E_2 \rangle = A \sum_{l_1, l_2} \frac{f_{k_1 l_1} f_{k_2 l_2}}{[E(k_1) - E(l_1)][E(k_2) - E(l_2)][E(k_1) + E(k_2) - E(l_1) - E(l_2)]} \quad (8)$$

donde $A = \left(\frac{2}{32}\right) \left(\frac{e^4 h^4}{R^6 m^2}\right)$ y $f_{k_1 l_1}$ y $f_{k_2 l_2}$ son las respectivas fuerzas del oscilador de las moléculas 1 y 2, respectivamente.

La fórmula anterior es bastante general y fue derivada por London. Es interesante enfatizar como resultado de la ecuación anterior lo siguiente:

Supongamos que k_1 y k_2 se refieren a los estados fundamentales (de menor energía) de las dos moléculas, en consecuencia, las dos fuerzas del oscilador son positivas y por consiguiente: $E(l) > E(k)$ para las moléculas 1 y 2, en consecuencia una simple inspección del denominador de la ecuación anterior nos indica que la cantidad de segundo orden $\langle \Delta E_2 \rangle$ es necesariamente negativa. De acá aparece una consecuencia importantísima que nos indica claramente lo siguiente:

"Las moléculas en sus estados fundamentales se atraen entre sí"

De igual forma, debemos en lo sucesivo denominar fuerzas de dispersión a todas aquellas interacciones de segundo orden entre moléculas polares y no polares. Es interesante observar de la identidad

anterior, que la fórmula de London introduce las llamadas fuerzas del oscilador, las cuales pueden ser determinadas experimentalmente, facilitando la estimación de las fuerzas de dispersión.

Un caso de interés lo constituye el átomo de Hidrógeno, para el cual London evaluó las sumatorias de la ec(8) y obtuvo el valor:

$$\Delta E_2 = -6.47 \left(\frac{R}{a_0} \right)^{-6} \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \quad (9)$$

donde $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ (radio de Bohr). Cálculos más precisos utilizando el método variacional indican que el número a ser utilizado es 6.499 en la expresión anterior.

Existen ciertas expresiones aproximadas para la estimación de las fuerzas de dispersión. En efecto el índice de refracción se relaciona con la polarizabilidad por medio de la identidad:

$$\frac{(r^2 + 1)}{(r^2 + 2)} = \left(\frac{4\pi}{3} \right) \left(\frac{N}{V} \right) \alpha \quad (10)$$

donde r es el índice de refracción., N es el número de moléculas por unidad de volumen V y α es la polarizabilidad atómica o molecular, en consecuencia si llamamos Δ a la diferencia energética entre los dos niveles de energías relevantes, podemos escribir en forma aproximada la fuerza del oscilador como:

$$f = \left(\frac{4\pi^2 m}{e^2 h^2} \right) \Delta^2 \alpha^0 \quad (11)$$

donde α^0 es la llamada polarizabilidad estática. En el caso más simple en el cual ambas moléculas poseen sólo un término de dispersión importante, podemos escribir la identidad:

$$\langle \Delta E_2 \rangle = - \left(\frac{3}{2R^6} \right) \frac{\Delta_1 \Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2} \alpha_1^0 \alpha_2^0 \quad (12)$$

en la expresión anterior los índices 1 y 2 se refieren a las dos moléculas en estudio. En la práctica las cantidades Δ_1 y Δ_2 se toman como las energías de ionización de las moléculas.

Otra expresión aproximada de amplio uso es la siguiente:

$$\langle \Delta E_2 \rangle = - \left(\frac{3}{8R^6} \right) \left(\frac{e^2 h^2}{\pi^2 m} \right) A_1 \alpha_1^0 \sum_{l_2} \frac{f(k_2, l_2)}{[E(l_2) - E(k_2)][E(l_2) - E(k_2) + \Delta]} \quad (13)$$

la cual es útil para determinar las fuerzas de dispersión entre Mercurio y átomos de los gases nobles, interacciones débilmente enlazadas tipo Van der Waals en moléculas. Las expresiones que hemos visto en este Capítulo son sin lugar a dudas aplicables para valores grandes de la separación R. Un tratamiento más exacto involucraría considerar adicionalmente contribuciones del tipo dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo a las fuerzas de dispersión, las cuales están fuera del objetivo del presente trabajo. De igual forma no consideraremos el método variacional en lo referente a fuerzas de dispersión.

REFERENCIAS GENERALES

- H. Margenau. Modern Physics, 11(11), 1, 1939
- H. Eyring., J. Walter. G. E. Kimball. Quantum Chemistry. John Wiley and Sons, 1944
- C.J.F.Botcher. Theory of Electric Polarization. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1952.
- H.Goldstein. Classical Mechanics. Addison and Wesley, 1950
- W.Heitler. The Quantum Theory of Radiation. Clarendon Press, Oxford, 1954
- W. Kauzmann. Quantum Chemistry. Academic Press, M, Y, 1957
- M. Tinkham Group Theory and Quantum Mechanics. McGraw-Hill. N.Y, 1964