

Estructura de la materia 3

TEMA 10.

MOLECULAS HETERO- Y POLI-NUCLEARES

J. E. Miraglia

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

(Dated: February 28, 2018)

Abstract

MOLECULAS DIATOMICAS. Moléculas unielectronicas: notación. Moleculas diatómicas multielectrónicas. Ejemplo: ClH . Estados electrónicos. Niveles roto-vibracionales.

MOLECULAS GRANDES. TANDEM: DFT+PSEUDOPOTENCIALES Pseudopotenciales. DFT. Atomos. Moléculas diatómicas homonucleares. Moléculas grandes y clusters.

falta mucho completar hybridizacion, otras moleculas heteronucleaares. Nueva notacion. Español y acentos.

PACS numbers:

I. MOLECULAS DIATOMICAS

Repasemos. El caso mas general de moléculas diatómicas (con $Z_A \neq Z_B$), está determinado por el Hamiltoniano (copio lo anterior, no hay nada nuevo)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + \hat{H}_e, \quad (1)$$

$$\hat{H}_e = \sum_i \underbrace{\left(\nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{Z_A Z_B}{R} \right)}_{H_i} + \sum_{i \neq j}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} - (n_e - 1) \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (2)$$

$$\vec{r}_{Ai} = \vec{r}_i - \vec{R}_A, \quad \vec{r}_{Bi} = \vec{r}_i - \vec{R}_B, \quad \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \quad (4)$$

Como siempre se debe resolver el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_e \Phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots) = E_s(R) \Phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots). \quad (5)$$

Se propone la **separación de Born-Oppenheimer**

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots) = \sum_s F_s(\vec{R}) \Phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots), \quad (6)$$

con lo que debemos conocer la base ortonormal completa. Haciendo $H\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots) = E(R)\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots)$ se llega -aproximación adiabática mediante- a la misma ecuación de siempre

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + (E_s(R) - E) \right] F_s(\vec{R}) = 0, \quad (7)$$

que se resuelve con la técnica apropiada.

II. MOLÉCULAS UNIELECTRONICAS: NOTACIÓN

Cuando $Z_A \neq Z_B$ se pierde la simetría ante el cambio de $A \iff B$, por lo que ya no se puede usar el termino *gerade* ó *ungerade*. La simetría axial sigue valiendo, por lo que es un número válido aunque para el caso homonuclear no dependía del signo de m , sólo de $|m|$, ya que había simetría $A \iff B$. Cuando teníamos moléculas homonucleares los estados los describíamos como $nl\lambda_{g/u}$ (o directamente $n\lambda_{g/u}$) El nl de la notación corresponde a los estados atómicos separados con los cuales contruíamos los orbitales moleculares. Cuando las núcleos son distintos también es importante cual es el estado electrónico atómico al que

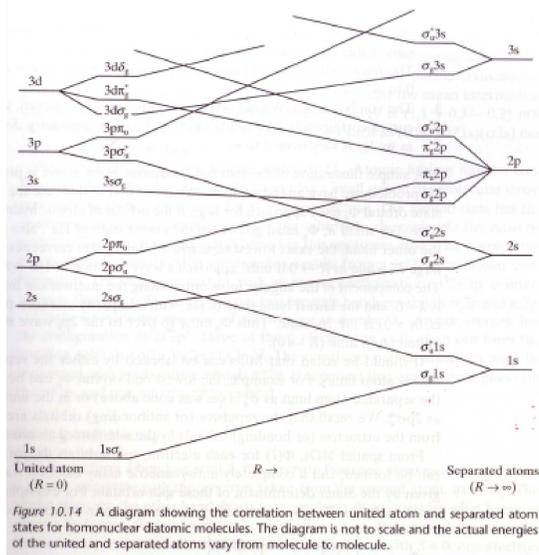


FIG. 1:

confluyen los núcleos (o sea a $R = 0$). A este estado electrónico, de átomo unido, se lo pone a la **izquierda** de la notación.

Para ver las equivalencias veamos primero como queda el caso **homonuclear** de solo **un electron** H_2^+ , en la Fig.1 se grafica esquemáticamente las energías en función de la distancia internuclear de átomos separados y átomos unidos (que ya vimos)La siguiente molécula con un electrón es heteronuclear: $(HeH)^{++}$ cuyas energías en función de R se grafican esquemáticamente en la Fig. 2

Para un electrón, lo correcto, son los números cuanticos de Stark (debido a Barat Lichten) aunque no son populares. Los casos heteronucleares fundamentales con un electrón son:

$$(HeH)^{2+}, (LiH)^{3+} \dots (LiHe)^{4+} \dots (UU)^{183+}, \quad (8)$$

o sea hay 92^2 posibilidades. Excepto el caso homo nuclear H_2^+ estas moléculas no existen en forma estable pero los estados continuos pueden ser calculados exactamente en la base $\{\xi, \eta, \varphi\}$ como vimos. A muy bajas energías, digamos térmicas, se producen intercambio de carga (el electrón salta de un centro a otro) en forma **resonante** (igual energía), por ejemplo

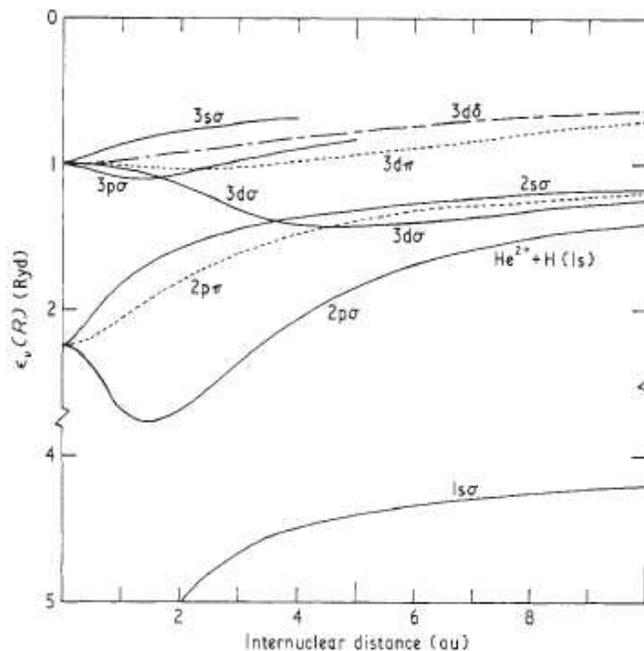
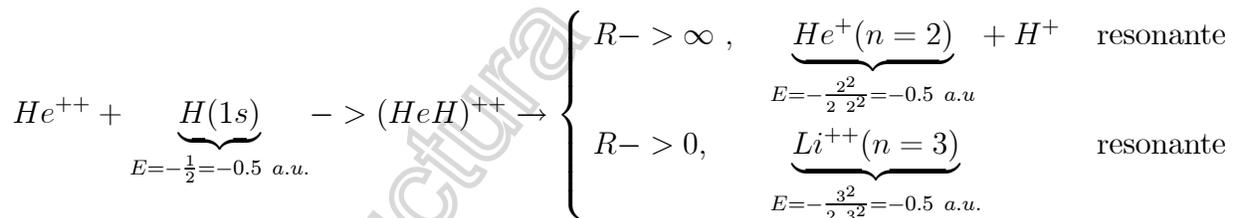


Figure 1. Electronic energies of HeH^{2+} as a function of internuclear distance. — σ states; - - - π states; ···· δ states.

FIG. 2:



Esta es la razón por la cual los iones multicargados no existen en forma estable en la naturaleza, porque capturan electrones permanentemente a estados excitados (*hallow atoms*), que decaen luego por radiación o colisión. Este proceso continua hasta la neutralización.

Para el caso **heteronuclear** con **mas electrones** nos queda entonces 3 referencias: átomo separado, átomo unido y MO. mostrados e la Fig 3

III. MOLECULAS DIATÓMICAS MULTIELECTRÓNICAS. EJEMPLO: CLH

Mas allá de las aproximaciones que uno se pueda imaginar en la práctica las moléculas multielectrónicas se resuelven con Hartree Fock o DFT. Veamos un solo ejemplo y generalizaremos.

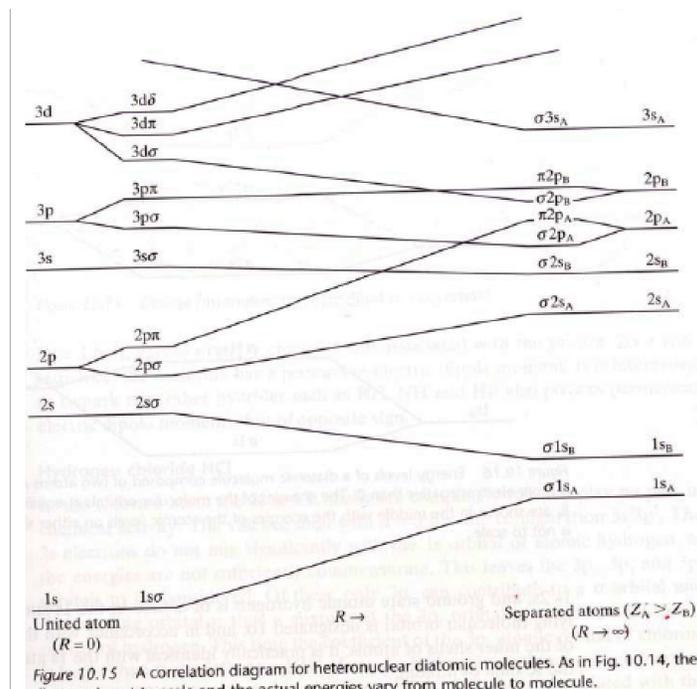


FIG. 3:

Estados electrónicos.

El Cl^0 e H^0 aislados tienen las siguientes configuraciones y energías (Bunge y Mocchia)

$\text{Cl}^0 : [\text{Be}]3p^5 \ ^2P,$	$E_{1s} = -104.88$	$E_{2s} = -10.61$	$E_{2p} = -8.07$	$E_{3s} = -1.072$	$E_{3p} = -0.506$
	$r_{1s} = 0.0913$	$r_{2s} = 0.442$	$r_{2p} = 0.406$	$r_{3s} = 1.55$	$r_{3p} = 1.84$

$\text{H}^0 : 1s \ ^2S$	$E_{1s} = -0.5$
	$r_{1s} = 1.50$

+

$\text{ClH} : ^1\Sigma^+, \mathbf{R}_0 = 2.40,$	$E_{1\sigma} = -105.53,$	$E_{2\sigma} = -10.88,$	$E_{3\sigma} = -8.248,$	$E_{4\sigma} = -1.083,$
	$\mathbf{D}_e = 0.170$	$E_{5\sigma} = -0.620,$	$E_{1\pi x=y} = -8.245,$	$E_{2\pi x=y} = -0.485,$

Prácticamente las capas internas permanecen inalteradas, hay una gran hybridación entre los estados 3p del Cl y el 1s del hidrogeno que tienen energías y radios similares dando lugar a los estados 5σ (mezclándose 3pz y 1s) y los axiales $2\pi x/y$. El exceso de carga sobre el Cl y el defecto sobre el H general un dipolo cuyo valor experimental es

$$\mu_{\text{exp}} = 0.416 a.u. = 1.05 D. \quad (9)$$

Fijemosno que si la molécula fuese totalmente iónica $\text{Cl}^- \text{H}^+$ entonces el momento dipolar

hubiese sido

$$\mu_{ion} = 1 \times R_0 = 1 \times 2.4 = 2.4a.u \quad (10)$$

mucho mas grande que μ_{exp} . Se define **caracter iónico porcentual** al cociente μ_{exp}/μ_{ion} . En el caso del ClH da $0.416/2.4=17\%$. Con lo cual no es tan iónico como se supone!. El FH, BrH y IH dan 41%, 12% y 5%. Con lo cual el caracter ionico es cuestionable a este nivel, hay en algunos casos contribuciones covalentes. Mas iónicas son las sales por ejemplo FK y IK tiene caracter iónicos de 83% y 63%

Respecto a las capas internas podemos decir que: como los radios de las capas internas del Cl son muy pequenas ($\langle r \rangle_{1s} = 0.0913$, $\langle r \rangle_{2s} = 0.442$), los estados moleculares bajan, entre otros efectos, debido al potencial culombiano del proton del hidrogeno (potencial equivalente al de Madelung en sólidos).

$$\begin{aligned} E_{1s} - E_{1\sigma} &= -0.73, \\ E_{2s} - E_{2\sigma} &= -0.27, \quad \text{del orden de} \\ -\frac{1}{R_0} &\sim -\frac{1}{2.4} \sim -0.41 \end{aligned}$$

Niveles roto-vibracionales.

Ya que el ClH es una molécula muy popular, podemos ilustrar los cálculos básicos. El potencial del ClH para el estado $^1\Sigma^+$ se puede representar aproximadamente con el potencial de Morse

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

con $R_0 = 2.40$, $D_e = 0.170$ (4.62 eV) y $\alpha = 0.991$. De acá podemos sacar los estados roto-vibracionales

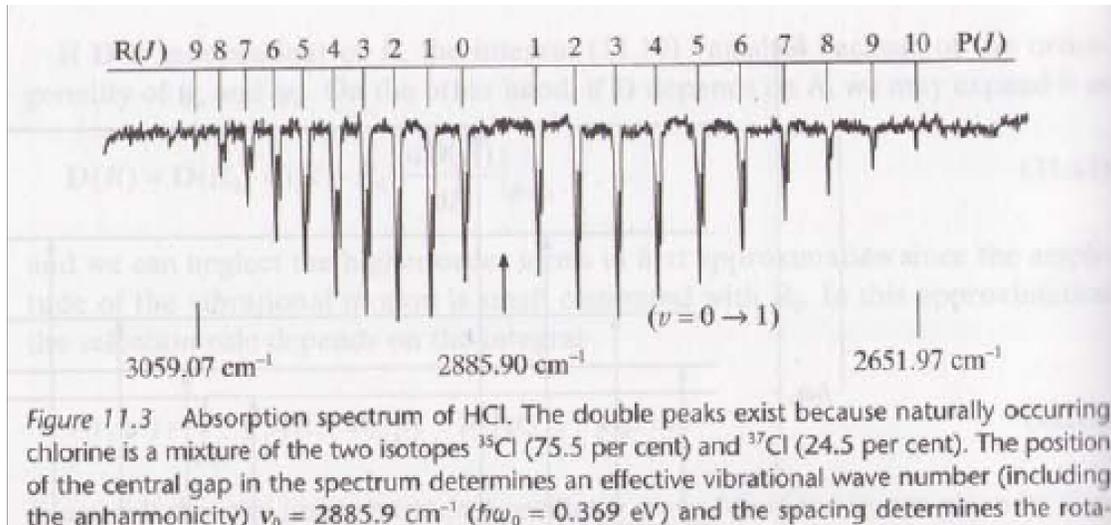


FIG. 4:

$$E_{\nu, \mathcal{L}} \simeq -D_e + \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B\mathcal{L}(\mathcal{L}+1) \quad \text{con}$$

$$\mu_{37} = \frac{37m_p}{37+1} \quad \text{para } ^{37}\text{Cl} \text{ (75.5\%)}, \quad \text{o}$$

$$\mu_{35} = \frac{35m_p}{35+1} \quad \text{para } ^{35}\text{Cl} \text{ (24.5\%)}$$

$$\mu \simeq 0.755 \mu_{37} + 0.2545 \mu_{35} = 0.963 m_p = 1768.2$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2D_e \alpha^2}{\mu}} \simeq 0.01374 = 0.373 \text{ eV} \quad (\text{valor experimental NIST } 2991 \text{ cm}^{-1} = 0.370 \text{ eV})$$

$$D_0 = D_e - \frac{\omega_0}{2} = 0.163 = 4.4 \text{ eV}$$

$$B = \frac{1}{2\mu R_0^2} = 4.9036 \times 10^{-5} = 0.001335 \text{ eV} \quad (\text{valor experimental NIST } 10.39 \text{ cm}^{-1} = 0.001313 \text{ eV})$$

En realidad obtenemos dos espectros de absorcion por los nodos vibracionales: B_{37} con μ_{37} y B_{35} con μ_{35} , lo notable es que esos dos espectros se pueden discernir experimentalmente! (ver Fig 4)

Adjunto una tabla que encontré en internet que resume los valores de R_0 en Angstrom ($1\text{A}=0.5291\text{a.u.}$) y la profundidad D_e en KJ/molec ($\text{KJ/mole}=0.00038\text{au}=0.010 \text{ eV}=84\text{cm}^{-1}=120 \text{ grados Kelvin}$)

Molecule	Bond length (Å)	Bond energy (kJ mole ⁻¹)
AsN	1.620	481
AsO	1.623	473
BF	1.262	548
BH	1.2325	293
BN	1.281	385
BO	1.2043	800.0
BaO	1.940	545.6
BeF	1.3614	568.6
BeH	1.297	222
BeO	1.3308	443.9
BrCl	2.138	218
BrF	1.7555	230
CF	1.2718	443
CH	1.1202	335
CN	1.1719	787
CN ⁺	1.1727	—
CN ⁻	1.14	—
CO	1.1283	1070.3
CO ⁺	1.1152	805.0
CP	1.5583	510.9
CS	1.5349	726.3
CSe	1.66	577
CaO	1.822	382.1
ClF	1.6281	252.3
CsBr	3.072	382.8
CsCl	2.9062	425.5
CsF	2.345	510
CsH	2.494	176
CsI	3.315	315.5
GeO	1.650	657
HBr	1.4145	361.9
HBr ⁺	1.459	—
HCl	1.2744	427.6
HCl ⁺	1.3153	453.1
HF	0.91680	565.3
HI	1.6090	295.0
HS	1.3503	340.6
IBr	2.485	175.3
ICl	2.32070	207.6
IF	1.908	191.2
KBr	2.8207	382.4
KCl	2.6666	421.8
KF	2.1715	497.5

FIG. 5:

IV. MOLECULAS GRANDES: TANDEM DFT+PSEUDOPOTENCIALES

Para moléculas grandes todo se complica. Λ , que era la proyección del momento angular sobre el eje, no es más válido, hay que cambiar de notación..El número de electrones hace que el problema sea intratable. Para obtener información química de la molécula o cluster bajo estudio, se hacen simplificaciones que ya vimos, a saber:

- 1- uso de pseudo potenciales
- 2- uso de la DFT

1. Pseudopotenciales

En el uso de pseudo potenciales -recordemos (hago cut and paste)- si tenemos una molécula o sólidos podemos afirmar que:

Molecule	Bond length (Å)	Bond energy (kJ mole ⁻¹)
KH	2.244	180
KI	3.0478	323.0
LiBr	2.1704	423
LiCl	2.018	473.8
LiF	1.5639	568.2
LiH	1.5953	234
LiI	2.3919	339
MgO	1.749	339
NH	1.046	356
NH ⁺	1.081	—
NO	1.1508	678
NO ⁺	1.0619	—
NP	1.4910	—
NS	1.495	481
NS ⁺	1.25	—
NaBr	2.502	368
NaCl	2.3606	412
NaF	1.9260	476.6
NaH	1.8873	197
NaI	2.7115	289
NaK	—	59.8
NaRb	—	57.7
OH	0.9706	424.7
OH ⁺	1.0289	422.6
PH	1.4328	—
PN	1.4869	730.5
PO	1.473	619
RbBr	2.9448	380.3
RbCl	2.7868	430.1
RbF	2.2704	500.0
RbI	2.367	163
RbI	3.1769	325.1
SO	1.4810	517.4
SbO	1.848	310
SIF	1.6008	541.8
SiH	1.5201	310
SiN	1.575	435
SiO	1.5097	764.8
SiS	1.929	619
SnH	1.785	310
SnO	1.838	529.3
SnS	2.209	461.5
SrO	1.9199	415.0

FIG. 6:

- ▶ Solo los electrones de valencia participan de la ligadura entre los átomos.
- ▶ Las funciones de onda de los electrones de valencia cambian significativamente cuando se produce la ligadura.
- ▶ Por el contrario, las funciones de onda de los electrones del *core* **no** cambian significativamente.

La aproximación de pseudopotencial consiste en considerar a los electrones de valencia moviéndose en un background rígido compuesto por los núcleos+ los electrones del core. Por core se entiende como la configuración correspondiente al gas raro más cercano:

- ▶ Del Li al F, el core es la configuración del He
- ▶ Del Na al Cl, el core es la configuración del Ne
- ▶ Del K al Br, el core es la configuración del Ar, etc.

2. Teoría de la función densidad

En cuanto al uso de la DFT se basa en que una molécula se describe a través de los orbitales de Kohn Sham de la pseudo molécula formada por pseudo átomos descriptos por pseudopotenciales. El cálculo nos garantiza la densidad, la energía y sus cantidades relacionadas

Por otro lado los orbitales de Kohn Sham $\phi_j(\vec{r})$ satisfacen

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{v_{ext}(\vec{r}) + v_{ee}(n|\vec{r}) + v_{xc}(n|\vec{r})}_{v_s(n|\vec{r})} \right) \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j^{KS} \phi_j(\vec{r}) \quad (11)$$

y la densidad se calcula en la forma usual

$$n(r) = \sum_j^N |\phi_j(r)|^2, \quad (12)$$

siendo n_0 su valor estacionario. Aquí es importante incluir el efecto del spin up y down

$$n(r) = n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r) \quad (13)$$

La energía total $E[n_0]$ se calcula como

$$E[n_0] = \sum_j^N \varepsilon_j^{KS} - E_{ee} - \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) v_{xc}(n_0(\vec{r})) + E_{xc}[n_0] \quad (14)$$

donde hemos restado el *double counting* de E_{ee}

$$E_{ee} = E_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n_0(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} n_0(\vec{r}_2) \quad (15)$$

y corregido E_{xc} . Es importantísimo restar la contribución de $v_{xc}(n_0(\vec{r}))$ y sumar $E_{xc}[n_0]$. Aquí el llamado potencial externo $v_{ext}(r)$, se reduce a la suma de pseudo potenciales atómicos, o sea

$$v_{ext}(\vec{r}) = \sum_m V_{(\vec{r}-\vec{R}_m)}^{ps} \quad (16)$$

donde \vec{R}_m es la ubicación del átomo m . Hemos implementado para esta materia el código PARSEC. Es simple de usar, es *orbital independent* o sea se define a $\phi_j(\vec{r})$ a una grilla numérica (equiespaciada)

$$\vec{r}_{nlm} = (n\delta_x, l\delta_y, m\delta_z) \quad (17)$$

Oxygen Atom					
spin up	Eigenvalue[eV]	Occup.	spin Down	Eigenvalue[eV]	Occup.
1	-25.0022	1.0000	1	-21.633	1.0000
2	-10.4528	1.0000	2	-7.2639	0.3410
3	-10.4506	1.0000	3	-7.2638	0.3377
4	-10.4499	1.0000	4	-7.2633	0.3213
5	0.9385	0.0000	5	1.2033	0.0000
6	3.0055	0.0000	6	3.3009	0.0000
Total Energy = -429.1744 [eV]					

FIG. 7:

cuyos elementos

$$\phi_j(\vec{r}_{nml}) = \phi_{j,nlm} \quad (18)$$

se encuentran via una diagonalization

A. Atomos

Estos códigos – que combinan DFT y pseudo potenciales- no son adecuados para describir átomos. En estos casos se recurre a Hartree Fock, o si se quiere mas precisión a CI. Para tener una idea, corramos, por ejemplo, el átomo de Oxigeno en PARSEC (se verá en la práctica). El resultado es el que sigue. Observemos que las energías de los orbitales de Kohm Sham no tienen nada que ver con los de HF. La energias de los orbitales 2s y 2p dada por HF son 33.85 y 17.19 eV que son totalmente diferentes a los dados por PARSEC, esto es 25-21 ev y 10-7.2 eV!. Sin embargo la energía de ionización (y la afinidad) se puede calcular sacando y poniendo un electron tal como lo vimos. Definimos aca

$$O^0 + \varepsilon_{ion} \rightarrow O^+ + e, \quad \text{dettachment} \quad (19)$$

$$\varepsilon_{ion} = \underbrace{(E(O^+))}_{\text{final}} - \underbrace{(E(O^0))}_{\text{inicial}} > 0 \quad (20)$$

$$O^0 + e \rightarrow O^- + \varepsilon_{aff}, \quad \text{attachment} \quad (21)$$

$$\varepsilon_{aff} = \underbrace{(E(O^-))}_{\text{final}} - \underbrace{(E(O^0))}_{\text{inicial}} < 0 \quad (22)$$

con lo cual anda magnificamente bien. Recordemos que HF carece de correlación que es extremadamente importante para la afinidad. También se puede calcular la energía de

PARSEC			
	Total (eV)	Difference (eV)	EXPERIMENT
O+	-415.5261	13.64 (ionizat)	13.6
O0	-429.1744		
O-	-431.1976	-2.02 (affinity)	1.46 eV

HARTREE FOCK (Clementi Roetti)			
	Total (eV)	Difference (eV)	
O+	-2023.66	11.88 (ionizat)	
O0	-2035.55		
O-	-2035.0229	+0.53 (affinity)	

FIG. 8:

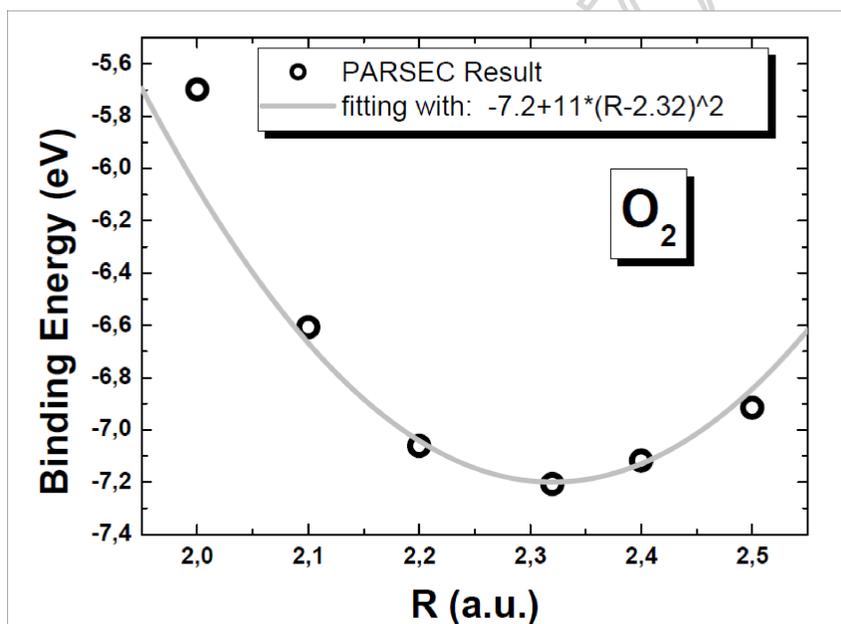


FIG. 9:

excitación siguiendo un tratamiento debido a Kohn, que no veremos.

B. Moléculas diatómicas homonucleares

Tomemos el O_2 que ya vimos. En la Fig 5 graficamos la energía total en función de la distancia R entre los átomos de Oxígeno

El gráfico nos dice claramente que la posición de equilibrio es 2.32 a.u. (experimental-

spin up Eigenvalue[eV]	Occup.	spin down Eigenvalue[eV]	Occup.		
1	-36.6306	1.0000	1	-35.3762	1.0000
2	-19.0594	1.0000	2	-17.3151	1.0000
3	-15.4507	1.0000	3	-13.6833	1.0000
4	-15.4507	1.0000	4	-13.6833	1.0000
5	-14.3100	1.0000	5	-13.0616	1.0000
6	-5.4553	1.0000	6	-3.3602	0.0000
7	-5.4553	1.0000	7	-3.3602	0.0000
8	0.1683	0.0000	8	0.2838	0.0000
9	1.1010	0.0000	9	1.1914	0.0000
10	1.1275	0.0000	10	1.2025	0.0000

FIG. 10:

mente es $2.28!$, no esta mal). Además cercano al mínimo se comporta como un oscilador (en a.u.)

$$E \simeq E_0 + \frac{k}{2}(R - R_0)^2 + \dots = \overbrace{-0.26}^{E_0} + \frac{1}{2} \overbrace{0.808}^k (R - 2.32)^2 \quad (23)$$

luego la frecuencia de oscilación ω es simplemente

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{0.808}{\frac{M_O}{2}}} = \sqrt{\frac{0.808}{\frac{16 \times 1836}{2}}} = 0.00741 a.u. = 0.202 eV \quad (24)$$

$$= 0.0074 \times \frac{10^6}{4.556} = 1626 \text{ cm}^{-1} \quad (25)$$

y el valor experimental es 1630 cm^{-1} , lo cual es muy buen resultado!. El resultado tambien nos predice que el triplete es el fundamental. el output el programa es

lo cual claramente coloca a los $6+6=12$ electrones del O_2 en 7 electrones con spin up y 5 electrones con spin down eso implica un spin neto de

$$S = \frac{7}{2} - \frac{5}{2} = 1 \implies 2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3 \text{ o sea triplete} \quad (26)$$

de allí el término espectroscopico triplete ${}^3\Sigma_u^-$ (paramagnético!)

C. Moléculas diatómicas heteronucleares

Podemos correr un hidruro, por ejemplo el FH (acido fluorídrico). Los cálculos predicen una distancia de equilibrio de 1.72 a.u. muy cerca del experimental y con una polarizacion de 1.88 Debyes también muy cerca del experimento.

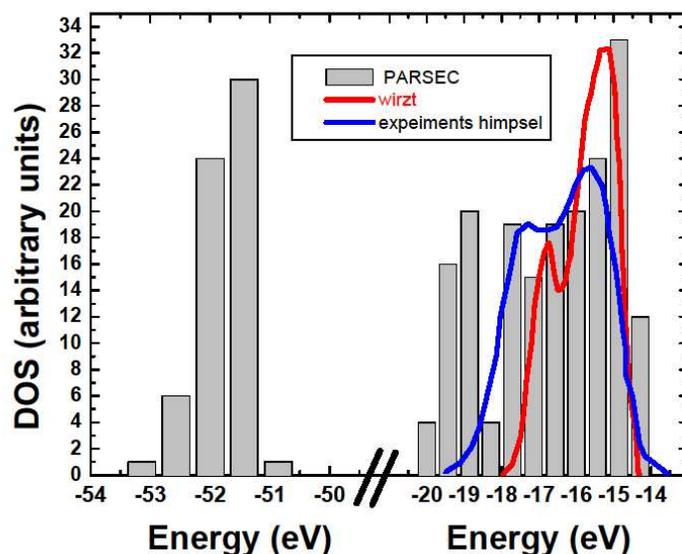


FIG. 11:

D. Moléculas grandes y clusters

Hay varios ejemplos tratados y que se usan como banco de pruebas, por ejemplo S_iH_4 , C_6H_6 (benceno), etc.

Podemos aproximar un pedazo de cristal y aproximar un sólido, por ejemplo: 63 átomos de Litio y 63 átomos de F e interpretar ese cluster como muy cercano al sólido FLi. La cantidad de electrones activos usando pseudo potenciales son

$$63 \times 1 + 62 \times 7 = 504 \quad (27)$$

con lo cual esperamos $504/2=252$ estados ocupados con un electron up y otros tantos down. Resulta una cantidad apreciable. En estos casos se define la cantidad $DOS = \text{density of states}$, o sea la cantidad de estados ligados por unidad de energias. En otras palabras: el ancho de linea. El resultados con PARSEC se muestra en la figura y se muestra los anchos de las capas correspondiente al 2p y 2s mas abajo. El acuerdo con los experimentos de Himpsel es bastante bueno (Honestamente los resultados de la Figura son los que mejores dan luego de varias pruebas). Parece ser que cuando mas complicado es el sistema (y por lo tanto mas dificil es su tratamiento con un método mas preciso: HF por ejemplo) mejor funciona el tandem DFT+pseudopotenciales.