

Estructura de la materia 3

TEMA 8

MOLECULA H_2^+

J. E. Miraglia

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

(Dated: February 25, 2018)

Abstract

ESTADOS ELECTRONICOS DE LA MOLECULA H_2^+ . Solución exacta del caso general. Notación 1. Solución aproximada: LCAO. Notación 2. valores numéricos. Estados excitados. Notación 3. **SEPARACION DE BORN OPPENHEIMER.** Estados roto-vibracionales de H_2^+ . Comparación con los experimentos.

falta. español, acentos, figuras y referencias. Introducir aca la notación moderna via simetría del vamos?.

MATERIAL ADICIONAL (no lo revisé)

APPENDICE. Integrales coulombianas de un electrón en dos centros.

OTRA SIMETRIA

PACS numbers:

Hasta ahora vimos átomos con 1, 2 y muchos electrones. Vimos además que los átomos se atraen (polarización, Van der Waals, etc), por diferentes mecanismos para formar moléculas. Ahora pasemos a ver estados moleculares que podríamos definirlos como estados ligados (y del continuo) de electrones en el campo de **más** de un núcleo. Las moléculas tienen otra propiedad que no presentan los átomos y son los estados roto-vibracionales que surgen del tratamiento más completo de Born Oppenheimer.

Seguiremos la misma línea de pensamiento que con átomos. El equivalente del átomo de hidrógeno (un sólo electrón) es la molécula H_2^+ , que veremos en esta sección. El equivalente del átomo de Helio (dos electrones) es la molécula H_2 . La generalización a otras moléculas homonucleares es más o menos directa, y sigue los mismos lineamientos de la tabla periódica. Moléculas heteronucleares se complica bastante y moléculas con más centros es un tema más complicado. Aún para el simple caso de H_2^+ se debe tener en cuenta que hay grados de libertad adicionales, como la rotovibración de los núcleos, que veremos al final. Tenemos que acostumbrarnos a cambiar de notación caso por caso.

I. ESTADOS ELECTRONICOS DE LA MOLECULA H_2^+

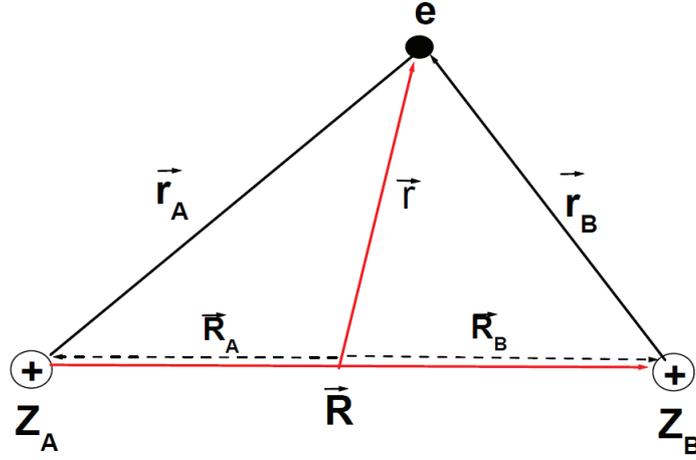
A. Solución exacta del caso general

Comencemos con el caso más simple, dos núcleos Z_A y Z_B (para H_2^+ , resulta $Z_A = Z_B = 1$) situados por conveniencia en la dirección \hat{Z} , o sea

$$\vec{R}_A = R_A \hat{Z}, \quad \vec{R}_B = R_B \hat{Z}, \quad \vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A \quad (1)$$

A este sistema (centro de masa generalmente) se lo llama *body-fixed frame*, por lo que, de ser necesario, habría que hacer una rotación al *space-fixed frame*. Consideremos aquí que los núcleos **están fijos** (no se mueven uno respecto al otro, $R = \text{cte}$). El Hamiltoniano total del sistema es

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



donde H_e es el Hamiltoniano electrónico del sistema dado por (sin spin y no relativista)

$$H_e \Phi(R, \vec{r}) = E(R)\Phi(R, \vec{r}), \quad (3)$$

$$H_e = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}), \quad (4)$$

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad \text{donde llamamos,} \quad (5)$$

$$\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{R}_A, \quad \vec{r}_B = \vec{r} - \vec{R}_B, \quad \text{y} \quad \vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A. \quad (6)$$

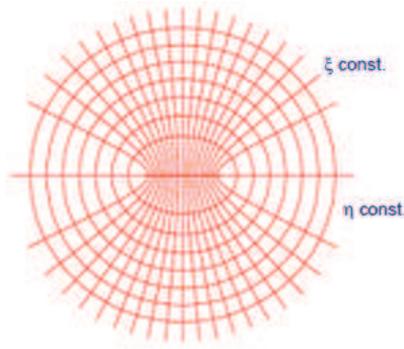
Estamos interesados en las soluciones $\Phi(\vec{R}, \vec{r})$ y las energías electrónicas $E(R)$. Así como el hidrógeno tiene soluciones "perfectas" en términos de la $1F_1$, este caso también las tiene. La solución exacta se obtiene usando las coordenadas elípticas (ξ, η, φ) , donde $\varphi \in [-\pi, \pi]$ es el ángulo azimutal con respecto al eje internuclear,

$$\begin{cases} \xi = \frac{r_A + r_B}{R}, & \xi \in [1, \infty] \\ \eta = \frac{r_A - r_B}{R}, & \eta \in [-1, 1] \end{cases}, \quad \begin{cases} r_A = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \\ r_B = \frac{R}{2}(\xi - \eta) \end{cases} \quad \text{y} \quad (7)$$

$$d\vec{r} = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi. \quad (8)$$

El laplaciano en estas variables es

$$-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 = \frac{-2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \left[\frac{1}{(\xi^2 - 1)} + \frac{1}{(1 - \eta^2)} \right] \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}, \quad (9)$$



y el potencial queda

$$\begin{aligned}
 -\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} + \frac{Z_A Z_B}{R} &= -\frac{2Z_A}{R(\xi + \eta)} - \frac{2Z_B}{R(\xi - \eta)} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (10) \\
 &= -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[Z_A R(\xi - \eta) + Z_B R(\xi + \eta) - \frac{Z_A R Z_B R}{2R}(\xi^2 - \eta^2) \right], \quad (11) \\
 &= -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\xi(z_A + z_B) + \eta(z_B - z_A) - \frac{z_A z_B}{2R}(\xi^2 - \eta^2) \right], \quad (12)
 \end{aligned}$$

done hemos hecho $z_{A/B} = RZ_{A/B}$. Proponiendo una solución del tipo

$$\Phi(\xi, \eta, \varphi) = F(\xi)G(\eta) \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}}, \quad \text{y sabiendo que,} \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 \exp(im\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m^2 \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}}, \quad \text{resulta,} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
 0 = -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] - \left[\frac{1}{(\xi^2 - 1)} + \frac{1}{(1 - \eta^2)} \right] m^2 \right. \\
 \left. \xi(z_A + z_B) + \eta(z_B - z_A) - \frac{z_A z_B}{2R}(\xi^2 - \eta^2) + E(R) \frac{R^2(\xi^2 - \eta^2)}{2} \right\} F(\xi)G(\eta), \quad (15)
 \end{aligned}$$

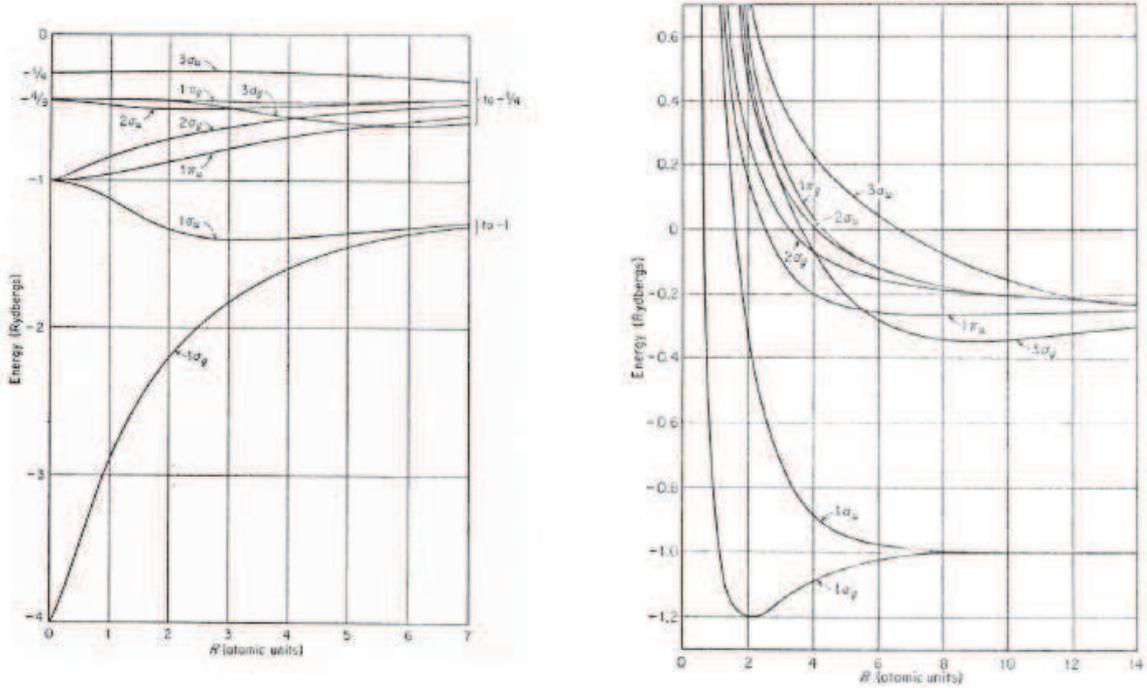
podemos separarla en dos ecuaciones

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] - \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} + (z_A + z_B)\xi + \left[R^2 E(R) - \frac{z_A z_B}{R} \right] \frac{\xi^2}{2} + \mathcal{C} \right\} F(\xi) = 0 \quad (16)$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] - \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} + (z_B - z_A)\eta - \left[R^2 E(R) - \frac{z_A z_B}{R} \right] \frac{\eta^2}{2} - \mathcal{C} \right\} G(\eta) = 0 \quad (17)$$

donde \mathcal{C} es una constante de separación. No hay una solución de estas ecuaciones en términos de una función conocida, se expresan en series de potencias. Se pueden encontrar funciones numéricas para todos los estados incluyendo el continuo. Notese que hemos **planteado el caso general** esto es $Z_A \neq Z_B$. En nuestro caso (H_2^+) $Z_A = Z_B = Z = 1$, por lo que

Energía electrónica pura (izquierda) y potencial nuclear (derecha) de los primeros orbitales moleculares. La escala de energía emplea Rydbergs (1 Rydberg = 1/2 hartree).



desaparece en termino lineal en η , $(z_B - z_A)\eta$ en Eq.(17) Ver Figura. La simetría de la moléculas es un tema decisivo, por lo que hay que definir una notación particular para cada caso. En la práctica se saca el potencial internuclear $Z_A Z_B / R$ de (10) y se lo suma al funal ya que es una funcion independiente de la coordenada electronica (ver figura)

1. Notación 1

Veamos ahora la notación o identificación de cada estado. En el caso de átomos con un electrón los números cuánticos eran n , l , m y el spin. En primer lugar la solución $\Phi(\xi, \eta, \varphi)$ es autofunción del operador \hat{l}_z , en efecto

$$\hat{l}_z \Phi(\xi, \eta, \varphi) = \left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Phi(\xi, \eta, \varphi) = \left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) F(\xi) G(\eta) \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}} = m \Phi(\xi, \eta, \varphi) \quad (18)$$

con lo cual m es un buen número cuántico, entonces al estado se lo caracteriza con $\lambda = |m|$. Como a los estados en el potencial central (caso atómico) se los identifica con s , p , d , f , (letras latinas) o sea,

$$l = 0 \rightarrow s, \quad l = 1 \rightarrow p, \quad l = 2 \rightarrow d, \quad l = 3 \rightarrow f, \text{ etc} \quad (19)$$

aquí para moléculas se usa las correspondientes **letras griegas**

$$\lambda = 0 \rightarrow \sigma, \quad \lambda = 1 \rightarrow \pi, \quad \lambda = 2 \rightarrow \delta, \quad \lambda = 3 \rightarrow \phi, \text{ etc} \quad (20)$$

Nos queda determinar dos números cuánticos. Obviamente serán los número de nodos de $F(\xi)$ y de $G(\eta)$, digamos n_ξ y n_η . Así los tres números cuánticos que describen el estado es: (n_ξ, n_η, m) . El estado fundamental es el $(0, 0, 0)$ el próximo es el $(0, 1, 0)$, $(1, 0, 0)$, etc., y así sucesivamente. El spin sigue siendo el mismo. Pero esta no es la forma más popular, hay otra que daremos en la próxima sección.

El estado de mínima energía se obtiene mediante cálculo numérico haciendo

$$\frac{\partial E(R)}{\partial R} = 0 \quad (21)$$

nos da, en unidades atómicas, $R = R_0 = 2a_B = 1.06\text{\AA}$, y la energía da $E_e(R_0) = 0.1026 = 2.79\text{eV}$ que coincide con el experimento con 3 cifras significativas!!.

B. Solución aproximada: LCAO (*Linear Combination of atomic orbitals*)

A pequeñas y grandes distancias uno esperaría que la función electrónica fundamental tienda como (ver figura)

$$\Phi \rightarrow \begin{cases} \psi_{1s}(2|r = r_A = r_B), & R \rightarrow 0 \\ c_A \psi_{1s}(1|r_A) + c_B \psi_{1s}(1|r_B), & R \rightarrow \infty \end{cases}, \quad (22)$$

con

$$\psi_{1s}(z|r) = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \exp(-zr). \quad (23)$$

La idea del LCAO es proponer una combinación

$$\Phi_z = c_A \psi_A + c_B \psi_B, \quad \text{con} \quad (24)$$

$$\psi_A = \psi_{1s}(z|r_A), \quad \text{y} \quad \psi_B = \psi_{1s}(z|r_B), \quad (25)$$

donde Φ_z es una función de prueba dependiendo de la variable c_A , c_B , que pueden determinarse con el ppio de mínima energía.

$$E = \frac{\langle \Phi_z | H_e | \Phi_z \rangle}{\langle \Phi_z | \Phi_z \rangle} = E(R). \quad (26)$$

De acá a la Eq.(46) sigue una manipulación algebraica conocida. Reemplazando (24) en (26) llegamos a

$$\begin{aligned} E(R) \langle c_A \psi_A + c_B \psi_B | c_A \psi_A + c_B \psi_B \rangle \\ = \langle c_A \psi_A + c_B \psi_B | H_e | c_A \psi_A + c_B \psi_B \rangle, \end{aligned} \quad (27)$$

$$E(R) (c_A^* S_{AA} c_A + c_A^* S_{AB} c_B + c_B^* S_{BA} c_A + c_B^* S_{BB} c_B) \quad (28)$$

$$= c_A^* H_{AA} c_A + c_A^* H_{AB} c_B + c_B^* H_{BA} c_A + c_B^* H_{BB} c_B. \quad (29)$$

con (ver apéndice)

$$S_{AA} = \langle \psi_A | \psi_A \rangle = S_{BB} = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1, \quad (30)$$

$$S_{AB} = \langle \psi_A | \psi_B \rangle = S_{BA} = \langle \psi_B | \psi_A \rangle = e^{-zR} \left[1 + zR + \frac{1}{3} (zR)^2 \right], \quad (31)$$

$$H_{AA} = \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle = H_{BB} = \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle, \quad (32)$$

$$= \frac{Z^2}{R} + \frac{z^2}{2} - zZ - \frac{Z}{R} [1 - (1 + zR)e^{-2zR}], \quad (33)$$

$$H_{AB} = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle = H_{BA} = \langle \psi_B | H | \psi_A \rangle, \quad (34)$$

$$= \left(\frac{Z^2}{R} - \frac{z^2}{2} \right) S_{AB} + z(z - 2Z)(1 + zR)e^{-zR}, \quad (35)$$

donde hemos hecho $Z_A = Z_B = Z$. Debemos recordar que como \vec{R} esta fijo, y $\int d\vec{r}_A = \int d\vec{r}_B$, y $\nabla_{\vec{r}_A}^2 = \nabla_{\vec{r}_B}^2$. La ecuación (29) involucra 2 variables c_A^* y c_B^* (c_A y c_B son simplemente las conjugadas que conducen a las mismas ecuaciones). Sabiendo que $E = E(c_A^*, c_B^*)$, e imponiendo la condición variacional

$$\frac{\partial E}{\partial c_A^*} = \frac{\partial E}{\partial c_B^*} = 0, \quad (36)$$

produce

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}, \quad (37)$$

La Eq.(37) involucra el cálculo matricial

$$\overline{H} \times \vec{c} = E \overline{S} \times \vec{c} \quad (38)$$

y los autovalores se determinan tal que $(\overline{H} - E \overline{S}) \times \vec{c} = 0$, ó

$$\det \begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{AA} - E \end{pmatrix} = 0, \quad (39)$$

produciendo una ecuación secular

$$H_{AA} - E = \pm (H_{AB} - ES_{AB}), \quad (40)$$

cuyas soluciones son

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} = E_{\pm}(z, R). \quad (41)$$

Los coeficientes de la LCAO c_A^{\pm} y c_B^{\pm} , salen de la Eq.(39)

$$(H_{AA} - E_+) c_A^+ + (H_{AB} - E_+ S_{AB}) c_B^+ = 0 \quad (42)$$

$$(H_{AA} - E_-) c_A^- + (H_{AB} - E_- S_{AB}) c_B^- = 0 \quad (43)$$

de (40) resulta que

$$\frac{c_A^+}{c_B^+} = +1, \quad \text{y} \quad \frac{c_A^-}{c_B^-} = -1, \quad (44)$$

el coeficiente c_A^+ se puede calcular demandando que la función este normalizada

$$1 = \langle \Phi_z^+ | \Phi_z^+ \rangle = \langle c_A(\psi_A + \psi_B) | c_A(\psi_A + \psi_B) \rangle = |c_A|^2 (2 + 2S_{AB}), \quad (45)$$

$$c_A^+ = c_B^+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} = c^+, \quad \text{y similarmente,} \quad (46)$$

$$c_A^- = -c_B^- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} = c^+. \quad (47)$$

Ya tenemos todo lo que necesitamos. Las 2 funciones quedan

$$E_+(z, R), \quad \Phi_z^+ = \frac{(\psi_A + \psi_B)}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\psi_A + \psi_B}{\sqrt{2}}, \quad (48)$$

$$E_+(z, R), \quad \Phi_z^- = \frac{(\psi_A - \psi_B)}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\psi_A - \psi_B}{\sqrt{2}}. \quad (49)$$

Se puede generalizar el método LCAO usando no sólo 2 sino muchos orbitales, pero finalmente se llegará siempre a la diagonalización dada por (38). Obviamente vale

$$\psi_A = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{(\Phi_z^+ + \Phi_z^-)}{\sqrt{2}}, \quad (50)$$

$$\psi_B = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{(\Phi_z^+ - \Phi_z^-)}{\sqrt{2}} \quad (51)$$

1. Notación 2 (átomo separado)

Basado en este método vamos a introducir una notación de los estados moleculares que es mas difundida. Las autofunciones deberían describir adecuadamente los límites asintóticos,

$$H_2^+ \rightarrow \begin{cases} \text{He}^+(n'l'm'), & R \rightarrow 0 \\ \text{H}(nlm) + \text{H}^+ \quad \text{ó} \quad \text{H}^+ + \text{H}(nlm) & R \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (52)$$

Una mejor forma es describir el estado con el nl del átomo separado ($R \rightarrow \infty$), seguido de λ mas un parametro de simetría, o sea $nl\lambda_g$ ó $nl\lambda_u$ (o también: $\lambda_g nl$ ó $\lambda_u nl$) La denominación g (*gerade* (par)) o u (*ungerade* (impar)) es una denominación que se usa solamente para el caso de **moléculas homonucleares** ($Z_A = Z_B$) y representa una simetría extra. En general, si tenemos núcleos iguales tiene un centro de simetría, el punto medio en $\vec{R}_{sym} = (\vec{R}_A + \vec{R}_B)/2$. Eligiendo este punto como el centro de coordenadas resulta que el hamiltoniano es invariante respecto a una reflexión $\vec{r} \iff -\vec{r}$. En términos prácticos es equivalente a cambiar $A \iff B$, (o equivalentemente cambiar $r_A \iff r_B$) que se denota con el operador \hat{C}_{AB} ,

$$\hat{C}_{AB}[\Phi_z^+] = \hat{C}_{AB}[c^+(\psi_A + \psi_B)] = c^+(\psi_B + \psi_A) = +\Phi_z^+, \quad \textit{gerade}, \quad (53)$$

$$\hat{C}_{AB}[\Phi_z^-] = \hat{C}_{AB}[c^-(\psi_A - \psi_B)] = c^-(\psi_B - \psi_A) = -\Phi_z^+, \quad \textit{ungerade}. \quad (54)$$

Como veremos el estado que llamaremos $1s\sigma_g$ tiene un estado en la cual la molécula es estable, ocurre que una determinada zona de R se observa $E_+ - E_{1s} < 0$, por lo tanto el estado se llama ligante (*bonding*). Mientras que el estado al que llamaremos $1s\sigma_u$ **no** tiene un estado ligado, siempre $E_- - E_{1s} > 0$, por lo tanto es antiligante (*antibonding*), por esa razón se le pone el * o sea $1s\sigma_u^*$. La histórica interpretación de Lewis es mas visual: si hay carga electrónica en el punto medio es ligante, si es nula es antiligante.

2. Valores numéricos

Comencemos considerando el estado fundamental $1s\sigma_g$ de H_2^+ ($Z = 1$) y tomando $z = Z = 1$. La posición de equilibrio o de mínima energía es aquella tal que (use acá MATH.)

$$\frac{\partial}{\partial R} E_+(1, R) = 0 \implies R_0 = 2.5a_B, \quad (\text{exper: } R_0 = 2.0a_B), \quad (55)$$

$$E_+(1, R_0) - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = D_e = -0.064 = -1.76 \text{ eV}, \quad (\text{exper.: } D_e = 2.79\text{eV}). \quad (56)$$

No es bueno!. Pero el ppio variacional (26) es mas poderoso nos dice que es estacionario **también** en z , o sea

$$\frac{\partial}{\partial R} E_+(z, R) = 0 ; \quad \text{y} \quad \frac{\partial}{\partial z} E_+(z, R) = 0 , \quad \text{nos da} \quad (57)$$

$$z_0 = 1.24a_B, \quad R_0 = 2.0a_B, \quad (\text{exper.: } R_0 = 2.0a_B), \quad (58)$$

$$E_+(1, R_0) - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = -D_e = -0.08644 = -2.35 \text{ eV}, \quad (\text{exper.: } D_e = 2.79\text{eV}). \quad (59)$$

Lo cual es muy satisfactorio!. Lo que indica que el LCAO funciona para describir lo grueso.

Para $Z=2$, que corresponde a la molécula He_2^{3+} , **no** existe ningún mínimo de la energía, ni siquiera variando z , y por lo tanto no existe una forma estable de dicha molécula. Son todos estados antiligantes Numericamente no hay mínimo para $Z > 1.35$ (use MATH., chequear?)

3. Estados excitados

Para átomos teníamos los estados excitados: para $l=0$, tenemos $2s, 3s, 4s, 0\dots$, para $l=1$, tenemos $2p, 3p, 4p\dots$ etc. Podemos introducir los estados moleculares excitados con la misma modalidad o sea considerando lo LCAO con los correspondientes estados excitados. Comenzamos con el espacio σ . Se pueden identificar los estados moleculares (*molecular orbital*, MO) de acuerdo a los estados asintóticos con $\mathbf{m}=\mathbf{0}$, a saber

$$\Phi_\sigma \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}), & 1s\sigma_g \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1sA} - \psi_{1sB}), & 1s\sigma_u^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2sA} + \psi_{2sB}), & 2s\sigma_g \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2sA} - \psi_{2sB}), & 2s\sigma_u^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p0A} + \psi_{2p0B}), & 2p_0\sigma_g = 2p_z\sigma_g \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p0A} - \psi_{2p0B}), & 2p_0\sigma_u^* = 2p_z\sigma_u^* \end{cases} . \quad (60)$$

(OJO como veremos **no siempre los estados ungerade son antiligantes!**). También podemos combinar los estados π con $\mathbf{m}=\mathbf{1}$, y $\mathbf{m}=-\mathbf{1}$.

$$\Phi_\pi \rightarrow \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p\pm 1A} + \psi_{2p\pm 1B}) & 2p_{\pm 1}\pi_g^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p\pm 1A} - \psi_{2p\pm 1B}) & 2p_{\pm 1}\pi_u \end{cases} . \quad (61)$$

Aunque a veces es mas convenientes trabajarlos en forma cartesiana y describirlos con x e y , y la notación es

$$\Phi_{\pi} \rightarrow \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2px/yA} + \psi_{2px/yB}) & 2p_{x/y}\pi_g^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2px/yA} - \psi_{2px/yB}) & 2p_{x/y}\pi_u \end{cases}, \quad (62)$$

notesé que aca el *ungerade* es el estable y el *gerade* el inestable!. Obviamente los estados $2p_x\pi_g^*$ y $2p_y\pi_g^*$ tienen la misma energía, son degenerados. Son igualmente degenerados $2p_x\pi_u$ y $2p_y\pi_u$. Visualizar estados con $\mathbf{m}=2$, o sea estados δ , son mas complicados, pero el analisis es igual.

Así como las energías atómicas de los orbitales atómicos siguen aproximadamente la regla:

$$1s < 2s \leq 2p < 3s \leq 3p \leq 3d < 4s \leq 4p \leq 4d \dots$$

Alrededor de las posiciones de equilibrio, las energías de los MO (que varían con R) están, mas o menos, ordenadas así,

$$1s\sigma_g < 1s\sigma_u^* < 2s\sigma_g < 2s\sigma_u^* < 2p_{x/y}\pi_u < 2p_z\sigma_g < 2p_{x/y}\pi_g^* < 2p_z\sigma_u^* \dots \quad (63)$$

y de la misma manera que construimos la tabla periódica de átomos con esa regla, tambien construiremos las moléculas homonucleares con muchos electrones.

4. Notación 3

Hasta ahora usamos una notación muy visualizable, pero redundante. Hay otra forma mas rigurosa que nos va a permitir codificar mejor las moléculas homonucleares con muchos electrones. Siempre tengamos en mente que estamos trabajando con un modelo simplificado, sin interacción spin-orbita, ni correcciones relativistas, y con núcleos puntuales.

Repasemos. En el átomo de hidrógeno \hat{l}^2 , y \hat{l}_z conmutan con el Hamiltoniano por lo que l y m son constante de movimiento. Sumado el número cuántico principal que nos da el número de nodos de la función radial llegamos al valores n , l y m que caracterizan los estados electrónicos. En la molécula homonuclear con un electrón H_2^+ , sabemos que solo \hat{l}_z conmuta con el Hamiltoniano. En el caso de H_2^+ habíamos visto que su autovalor $\lambda = |m|$ era un buen número. También vimos la simetría $\vec{r} \iff -\vec{r}$ (o equivalentemente $\hat{C}_{A \iff B}$) nos daba la simetría *gerade* o *ungerade*. Generalmente se usa una tercera notación mas

compacta. La equivalencia es

$$\left| \begin{array}{c} 1s\sigma_g \\ \downarrow \\ 1\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 1s\sigma_u^* \\ \downarrow \\ 1\sigma_u \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2s\sigma_g \\ \downarrow \\ 2\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2s\sigma_u^* \\ \downarrow \\ 2\sigma_u \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2p\pi_u \\ \downarrow \\ 1\pi_u^\pm \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2p\sigma_g \\ \downarrow \\ 3\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2p_{x/y}\pi_g \\ \downarrow \\ 1\pi_g (\ddagger) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2p_0\sigma_u^* \\ \downarrow \\ 3\sigma_u \end{array} \right| \quad (64)$$

(\ddagger) doble degenerado, x/y. La explicación de esta notación es simple y esta relacionada con la forma de cálculo. Si se diagonaliza por bloques en una base atómica determinada según las simetrías $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u, \delta_g, \delta_u, \dots$ etc. Dentro de cada simetría se los numera de abajo 1,2,3 ... y así sucesivamente (incrementándose así el número de nodos), que es el número que se pone adelante. Esquemáticamente

$$\begin{array}{cccccc} \sigma_g & \sigma_u & \pi_g & \pi_u & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ 3\sigma_g & 3\sigma_u & 3\pi_g & 3\pi_u & & \\ 2\sigma_g & 2\sigma_u & 2\pi_g & 2\pi_u & & \\ 1\sigma_g & 1\sigma_u & 1\pi_g & 1\pi_u & & \end{array} \quad (65)$$

DE esta manera llegamos a 3 números cuánticos para describir un estado molecular dcon un electrón a saber $n\lambda_{g/u}$ tal como en el caso atómico donde teníamos nlm .

Anticipemos lo que vamos a hacer en la proxima clase: por ejemplo, así como el Neon lo describíamos como

$$Ne) \quad (1s^2 2s^2 2p^6) \quad {}^1S_0$$

a la molécula B_2 la describiremos como

$$B_2) \quad (1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^{*2} 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^{*2} 2p\pi_u^2) \quad {}^1\Sigma_g^+$$

$$\text{ó} \quad (1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^2) \quad {}^1\Sigma_g^+ \quad (67)$$

II. SEPARACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

A. Estados roto-vibracionales de H_2^+

Hasta aquí hemos considerado que los núcleos estaban fijos, y hemos encontrado todos los estados electrónicos Φ_s , autofunciones del Hamiltoniano electrónico H_e , satisfacen

$$H_e \Phi_s = E_s(R) \Phi_s \quad (68)$$

con s identificando el estado (s representa $n\lambda_g^\pm$ ó $n\lambda_u^\pm$, o lo que sea, incluyendo el continuo llegado el caso) y dependiendo de R como parámetro externo. Ahora vamos a darle movimiento a los núcleos incorporando en el Hamiltoniano su energía cinética. El Hamiltoniano total es ahora

$$H = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + H_e, \quad (69)$$

$$H_e = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r_A} - \frac{Z}{r_B} + \frac{ZZ}{R}, \quad (70)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \Big|_{M_A=M_B=M} = \frac{2}{M}. \quad (71)$$

No necesariamente $M_A = M_B$: podríamos tener DH^+ , ó TH^+ . Queremos encontrar la solución Ψ de H tal que $H\Psi = E\Psi$. Proponemos la llamada separación **Born-Oppenheimer**

$$\Psi = \sum_s F_s(\vec{R})\Phi_s(R, \vec{r}), \quad (72)$$

que en definitiva es un LCMO (*Linear Combination of **Molecular** Orbitals*) siendo $F_s(\vec{R})$ los coeficientes. Haciendo

$$H\Psi = E\Psi, \quad (73)$$

tenemos

$$\overbrace{\left(-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + H_e\right)}^H \overbrace{\sum_s F_s(\vec{R})\Phi_s(R, \vec{r})}^\Psi = E \overbrace{\sum_s F_s(\vec{R})\Phi_s(R, \vec{r})}^\Psi, \quad (74)$$

$$\sum_s \left(-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(R)\right) F_s(\vec{R})\Phi_s(R, \vec{r}) = E \sum_s F_s(\vec{R})\Phi_s(R, \vec{r}). \quad (75)$$

Premultiplicando por $\Phi_u^*(R, \vec{r})$, usando $\langle \Phi_u | \Phi_s \rangle = \delta_{u,s}$, e integrando en $d\vec{r}$

$$\sum_s \left\langle \Phi_u \left| -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 \right| \Phi_s \right\rangle F_s(\vec{R}) + E_u(R)F_u(\vec{R}) = EF_u(\vec{R}), \quad (76)$$

Tenemos ahora un sistema de ecuaciones acopladas. El problema resulta todavía complicado de resolver. Vamos a hacer una aproximación muy elemental, llamada **aproximación adiabática**, que consiste en suponer que $\Phi_s(R, \vec{r})$, varía muy debilmente con todas las componentes de \vec{R} , de modo que podamos aproximar

$$\left\langle \Phi_u \left| -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 \right| \Phi_s \right\rangle \simeq -\frac{\delta_{su}}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2$$

entonces llegamos a

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(R) \right] F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R}), \quad (77)$$

que resulta ser una simple ecuación de Schrodinger en un potencial central $E_s(R)$.

Ya que $E_s(R)$ es un potencial central, hagamos la de siempre

$$-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 = -\frac{1}{2\mu R^2} \left(\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{\mathcal{L}}^2}{2\mu R^2}, \quad (78)$$

donde $\hat{\mathcal{L}}$ es el operador momento orbital angular (usamos letras caligráficas para las magnitudes relacionadas a la coordenada angular internuclear \vec{R}). Proponemos (como en el caso hidrogénico)

$$F_s(\vec{R}) = \frac{U_s(R)}{R} Y_{\mathcal{L}}^{\mathcal{M}}(\hat{\Omega}), \quad (79)$$

y llegamos a

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R^2} + E_s(R) \right] U_s(R) = E U_s(R). \quad (80)$$

Para entenderla físicamente, hagamos una expansión de $E_s(R)$ alrededor del mínimo, o posición de equilibrio R_0 (que presumimos existe)

$$E_s(R) = E_s(R_0) + (R - R_0) \underbrace{\frac{d}{dR} E_s(R)}_{=0} \Big|_{R=R_0} + \frac{1}{2} (R - R_0)^2 \frac{d^2}{dR^2} E_s(R) \Big|_{R=R_0} + \dots, \quad (81)$$

$$= E_s(R_0) + \frac{k_{s2}}{2} (R - R_0)^2 + \frac{k_{s3}}{6} (R - R_0)^3 + \frac{k_{s4}}{24} (R - R_0)^4 + \dots, \quad (82)$$

reteniendo solo el término cuadrático nos queda

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R_0^2} + E_s(R_0) + \frac{k_{s2}}{2} (R - R_0)^2 \right] U_s(R) = E U_s(R). \quad (83)$$

Resulta ser un oscilador cuyas soluciones son los polinomios de Hermitte H_v , siendo v el número cuántico vibracional. La solución del estado fundamental es entonces

$$\Psi_{sv\mathcal{L}\mathcal{M}} = \underbrace{\frac{F_s(\vec{R})}{\sqrt{2^\nu \nu!} R}}_{\text{vibracional}} \underbrace{Y_{\mathcal{L}}^{\mathcal{M}}(\hat{\Omega})}_{\text{rotacional}} \underbrace{\Phi_s(R, \vec{r})}_{\text{electrónica}},$$

con $\omega_s = \sqrt{k_{s2}/\mu}$. Evaluando alrededor del mínimo $R_0 = 2.0a_B$, llegamos a

$$E = E_{sv\mathcal{L}} \cong \underbrace{\omega_s \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}_{\text{vibracional}} + \underbrace{\frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R_0^2}}_{\text{rotacional}} + \underbrace{E_s(R_0)}_{\text{electrónica}} \quad (84)$$

1. Comparación con los experimentos

Retomemos nuestro caso: el H_2^+ . La **energía electrónica** $E_s(R_0)$ para el estado fundamental $s = 1\sigma_g$ (o directamente $1\sigma_g$), para disociar la molécula



la calculamos anteriormente con LCAO (ver Eq.(59)) y obtuvimos

$$D_e = E_{\sigma_g} - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = -0.08644 = -2.35 \text{ eV}, \quad (86)$$

y el experimento daba 2.79 eV (ver figura para identificar D_e).

La **energía vibracional** resulta con: $k_{1\sigma_g} \simeq 0.14$ (lo saque con MATH. usando LCAO) y $\mu \simeq 1836/2 = 918$, lo que da $1\sigma_g$

$$\omega_{1\sigma_g} = \sqrt{\frac{k_{1\sigma_g 2}}{\mu}} \simeq \sqrt{\frac{0.14}{918}} \simeq 0.012 \simeq 0.33 \text{ eV}. \quad (87)$$

El NIST da $\omega_{1\sigma_g}^{\text{exp}} = 2321 \text{ cm}^{-1} = 2321 \times 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV} = 0.29 \text{ eV}$ (bastante bien!). Tengamos en cuenta que estamos despreciando las derivadas de ordenes mayores que dan lugar a correcciones llamadas anarmónicas (encontre con MATH. para LCAO, $k_{1\sigma_g 3} = -0.34$, y $k_{1\sigma_g 4} = 0.74$, chequear).

La **energía rotacional**

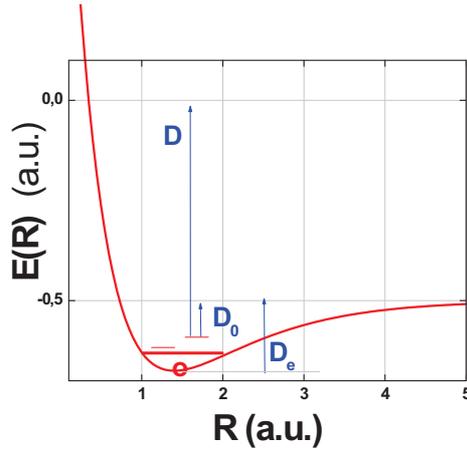
$$\frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R_0^2} = B \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)$$

está determinada por el término B

$$B = \frac{1}{2\mu R_0^2} = \frac{1}{2 \times 918 \times 2^2} = 0.000136 = 0.0037 \text{ eV}. \quad (88)$$

El valor que da el NIST es $B^{\text{exp}} = 29.8 \text{ cm}^{-1} = 29.8 \times 1.24 \times 10^{-4} = 0.0037 \text{ eV}$ (igual!). Es interesante aquí recordar que el término $I = \mu R_0^2 = 3672$ en unidades atómicas, es el momento de inercia de la molécula H_2^+ . Podemos individualizar entonces a $\mathcal{L}^2/2I$ como la energía cinética de rotación (mecánica elemental).

Finalmente veamos la **energía de disociación** D_0 , y se define como la energía que hay que dar al estado fundamental para disociarlo totalmente. En nuestro caso, la energía del estado fundamental esta caracterizado con $\nu = 0$, $\mathcal{L} = 0$ y $s = 1\sigma_g$, o sea $E_{1\sigma_g,0,0}$.



Consideremos primero

$$D_0 = E_{0,0,\sigma_{1s g}} - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = \underbrace{E_{1\sigma_g} + \omega_{1\sigma_g} \left(0 + \frac{1}{2}\right) + \frac{0(0+1)}{2\mu R_0^2}}_{E_{0,0,\sigma_{1s g}}} - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}}, \quad (89)$$

$$= -0.5864 + 0.012 \left(0 + \frac{1}{2}\right) + 0 + 0.5 = -0.08044 = -2.18 eV. \quad (90)$$

El experimental esta alrededor experimental -2.65 eV.

Si incluimos la energía del electrón (total break up de las 3 partículas), entonces tenemos el término $D = D_0 + E_{1s}$,

$$D = -2.18 - 13.6 = -15.78 eV \quad (91)$$

mientras que el valor experimental es $-2.65 - 13.6 = -16.25 eV$. (Tener cuidado que hay 3 terminos: D , D_0 y D_e hay diferentes notaciones entre textos). Ver dibujo

III. SIGUE MATERIAL ADICIONAL

A. APPENDICE. Integrales coulombianas de un electrón en dos centros

Partiendo de la integral

$$J_{-1,-1} = \int d\vec{r} \frac{\exp(-\alpha r_A) \exp(-\beta r_B)}{r_A r_B}, \quad (92)$$

donde $\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{R}_A$, $\vec{r}_B = \vec{r} - \vec{R}_B$, y $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$. Con el uso de variable elípticas (ξ, η, φ) , φ es el azimuth

$$\begin{cases} r_A = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \\ r_B = \frac{R}{2}(\xi - \eta) \end{cases},$$

entonces

$$\int d\vec{r} = \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\eta \int_1^{\infty} d\xi \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2), \quad (93)$$

resulta

$$J_{-1,-1} = \frac{4\pi}{R} \frac{1}{\alpha^2 - \beta^2} [\exp(-\beta R) - \exp(-\alpha R)], \quad (94)$$

$$= \Big|_{\alpha=\beta} = \frac{2\pi}{\alpha} \exp(-\alpha R). \quad (95)$$

Otras integrales de interés son

$$J_{-1,0} = \int d\vec{r} \frac{\exp(-\alpha r_A) \exp(-\beta r_B)}{r_A} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} J_{-1,-1} \quad (96)$$

$$= \frac{4\pi}{R} \left\{ \frac{R}{\alpha^2 - \beta^2} \exp(-\beta R) + \frac{2\beta}{(\alpha^2 - \beta^2)^2} [\exp(-\alpha R) - \exp(-\beta R)] \right\} \quad (97)$$

$$= \Big|_{\alpha=\beta} = \frac{\pi}{\alpha^2} (1 + \alpha R) \exp(-\alpha R) \quad (98)$$

$$J_{0,0} = \int d\vec{r} \exp(-\alpha r_A) \exp(-\beta r_B) = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha} J_{-1,0} \quad (99)$$

$$= \frac{8\pi}{R (\alpha^2 - \beta^2)^2} \left\{ [R\alpha \exp(-\beta R) + \beta \exp(-\alpha R)] + \frac{4\alpha\beta}{\alpha^2 - \beta^2} [\exp(-\alpha R) - \exp(-\beta R)] \right\} \quad (100)$$

$$= \Big|_{\alpha=\beta} = \frac{\pi}{\alpha^3} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} (\alpha R)^2 \right] \exp(-\alpha R) \quad (101)$$

Otras integrales del tipo

$$J_{n,m} = \int d\vec{r} \exp(-\alpha r_A) r_A^n \exp(-\beta r_B) r_A^m \quad (102)$$

pueden obtenerse por sucesivas derivaciones paramétricas

B. Otra simetría

Hay una tercera simetría que será importante solo cuando tengamos **muchos electrones**, y es la reflexión respecto al plano XZ en el *body-fixed frame*. Esta puede definirse cambiando $Y \iff -Y$. Esta operación, llamémosla \hat{c}_Y , conmuta con el Hamiltoniano por lo que es una constante de movimiento. El azimuth es $\varphi = \arctan(X/Y)$, por lo que cambiar $Y \iff -Y$ implica cambiar $\varphi \iff -\varphi$. Recordando que los armónicos esféricos se definen como $Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta_l^{|m|}(\theta)\phi_m(\varphi)$ con

$$\phi_m = \left[\frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}} \right] \times \begin{cases} (-1)^m & m \geq 0 \\ 1 & m \leq 0 \end{cases}, \text{ luego} \quad (103)$$

$$\phi_m(-\varphi) = (-1)^m \phi_{-m}(\varphi), \quad (104)$$

entonces, vale

$$\hat{c}_Y [\phi_m(\varphi)] = \phi_m(-\varphi) = (-1)^m \phi_{-m}(\varphi), \quad y \quad (105)$$

$$\hat{c}_Y^2 [\phi_m(\varphi)] = (-1)^m \hat{c}_Y \phi_{-m}(\varphi) = (-1)^m (-1)^{-m} \phi_m(\varphi) = \phi_m(\varphi) \quad (106)$$

Los autovalores serán ± 1 y se los simbolizara con el supraindice \pm . Además

$$\hat{l}_z \hat{c}_Y [\phi_m] = \hat{l}_z [(-1)^m \phi_{-m}] = -m (-1)^m [\phi_{-m}], \quad (107)$$

$$\hat{c}_Y \hat{l}_z [\phi_m] = \hat{c}_Y [m \phi_m] = m (-1)^m [\phi_{-m}], \quad \text{implica que} \quad (108)$$

$$\hat{l}_z \hat{c}_Y + \hat{c}_Y \hat{l}_z = 0 \quad (109)$$

Notese que para el caso $m = 0$ (o $\lambda = \sigma$) las autofunciones de \hat{l}_z son también las autofunciones de \hat{c}_Y . Entonces tenemos el operador \hat{l} , y a esos sumamos el equivalente del número cuántico ppal. que involucra el número de nodos. Para el caso de $\Sigma m \neq 0$, estará degenerado ya que dos estados con autofunciones con ϕ_m y ϕ_{-m} que tienen la misma energía.