

Estructura de la materia 3

NOTAS DE CLASE 7. MOLECULA H_2^+

J. E. Miraglia

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

(Dated: September 13, 2013)

Abstract

ESTADOS ELECTRONICOS DE LA MOLECULA H_2^+ . Solucion exacta. Notacion 1.
Solucion aproximada: LCAO. Notacion 2. valores numericos. Estados excitados. Notacion 3.

SEPARACION DE BORN OPPENHEIMER. Estados roto-vibracionales de H_2^+ . Comparacion con los experimentos.

APPENDICE. Integrales coulombianas de un electrón en dos centros

PACS numbers:

Hasta ahora vimos átomos con 1, 2 y muchos electrones. Vimos además que los átomos se atraen, por diferentes mecanismos, para formar moléculas. Ahora pasemos a ver algo de moléculas que podríamos definirlos como estados ligados (y del continuo) de electrones en el campo de **mas** de un núcleo. Seguiremos la misma línea de pensamiento que con átomos. El equivalente del átomo de hidrógeno (un sólo electrón) es la molécula H_2^+ . 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 es más complicado. Aún para el simple caso de H_2^+ se debe tener en cuenta que hay grados de libertad adicionales, por ejemplo la vibración y rotación de los núcleos, que veremos aquí.

I. ESTADOS ELECTRÓNICOS DE LA MOLECULA H_2^+

A. Solución exacta

Comencemos con el caso más simple, dos núcleos Z_A y Z_B (en nuestro caso $Z_A = Z_B = 1$) situados por conveniencia en la dirección Z , o sea $\vec{R}_A = R_A \hat{Z}$, $\vec{R}_B = R_B \hat{Z}$, y $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$. A este sistema (centro de masa generalmente) se lo llama *body-fixed frame*, por lo que habría que hacer una rotación del *space-fixed frame*. Consideremos aquí que los núcleos están fijos (no se mueven uno respecto al otro, $R = \text{cte}$). El Hamiltoniano electrónico (sin spin y no relativista) del sistema es entonces

$$H_e \Phi(R, \vec{r}) = E(R) \Phi(R, \vec{r}), \quad (1)$$

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

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad \text{donde llamamos,} \quad (3)$$

$$\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{R}_A, \quad \vec{r}_B = \vec{r} - \vec{R}_B, \quad \text{y} \quad \vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A. \quad (4)$$

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,

$$\begin{cases} \xi = \frac{r_A + r_B}{R}, & \xi \in [1, \infty] \\ \eta = \frac{r_A - r_B}{R}, & \eta \in [-1, 1] \end{cases}, \quad \begin{cases} r_A = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \\ r_B = \frac{R}{2}(\xi - \eta) \end{cases} \quad \text{y} \quad (5)$$

$$d\vec{r} = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi. \quad (6)$$

El laplaciano en estas variables es

$$-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 = \frac{-2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \left[\frac{1}{(\xi^2 - 1)} + \frac{1}{(1 - \eta^2)} \right] \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (7)$$

y el potencial queda

$$-\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} + \frac{Z_A Z_B}{R} = -\frac{2Z_A}{R(\xi + \eta)} - \frac{2Z_B}{R(\xi - \eta)} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (8)$$

$$= -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[Z_A R(\xi - \eta) + Z_B R(\xi + \eta) - \frac{Z_A R Z_B R}{2R}(\xi^2 - \eta^2) \right] \quad (9)$$

$$= -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\xi(z_A + z_B) + \eta(z_B + z_A) - \frac{z_A z_B}{2R}(\xi^2 - \eta^2) \right], \quad (10)$$

done hemos hecho $z_{A,B} = RZ_{A,B}$. Muchas veces se saca el termino internuclear $Z_A Z_B / R$ y se lo adiciona al final. Proponiendo una solucion del tipo

$$\Phi(\xi, \eta, \varphi) = F(\xi)G(\eta) \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}}, \quad \text{y sabiendo que,} \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 \exp(im\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m^2 \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}}, \quad \text{resulta,} \quad (12)$$

$$0 = -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] - \left[\frac{1}{(\xi^2 - 1)} + \frac{1}{(1 - \eta^2)} \right] m^2 \right. \\ \left. \xi(z_A + z_B) + \eta(z_B + z_A) - \frac{z_A z_B}{2R}(\xi^2 - \eta^2) + E(R) \frac{R^2(\xi^2 - \eta^2)}{2} \right\} F(\xi)G(\eta), \quad (13)$$

y podemos separarla en dos ecuaciones

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] - \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} + (z_A + z_B)\xi + \left[R^2 E(R) - \frac{z_A z_B}{R} \right] \frac{\xi^2}{2} + \mathcal{C} \right\} F(\xi) = 0 \quad (14)$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] - \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} + (z_B - z_A)\eta - \left[R^2 E(R) - \frac{z_A z_B}{R} \right] \frac{\eta^2}{2} - \mathcal{C} \right\} G(\eta) = 0 \quad (15)$$

donde \mathcal{C} es una constante de separaci3n. No hay una soluci3n de estas ecuaciones en terminos de una funci3n mas conocida, se expresan en series de potencias. Se pueden encontrar funciones num3ricas 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 desaparece en termino lineal en η , $(z_B - z_A)\eta$.

1. Notación 1

Veamos ahora la notacion o identificación de cada estado. En el caso de átomos con un electron los numeros cuanticos 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

$$\hat{l}_z \Phi(\xi, \eta, \varphi) = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\xi, \eta, \varphi) = \left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) F(\xi) G(\eta) \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}} = m \Phi(\xi, \eta, \varphi) \quad (16)$$

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 se los identifica con s , p , d , f , etc, aqui se usa las correspondientes letras griegas

$$\lambda = 0 \rightarrow \sigma, \quad \lambda = 1 \rightarrow \pi, \quad \lambda = 2 \rightarrow \delta, \quad \lambda = 3 \rightarrow \phi, \text{ etc} \quad (17)$$

Nos queda determinar dos números cuánticos. Obviamente serán los nodos de la $F(\xi)$ y de $G(\eta)$, n_ξ y n_η . Asi los tres números cuánticos que describen el estado es: (n_ξ, n_η, m) . El estado fundamental es el $(0, 0, 0)$ el proximo es el $(0, 1, 0)$, $(1, 0, 0)$, etc., y asi sucesivamente Pero esta no es la forma mas popular, hay otra que daremos en la siguiente seccion. El estado de minima energía se obtiene mediante cálculo numérico haciendo

$$\frac{\partial E(R)}{\partial R} = 0 \quad (18)$$

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 grandes distancias uno esperaria que la funcion electronica fundamental tienda como

$$\Phi \rightarrow \begin{cases} \psi_{1s}(2|r_A) = \psi_{1s}(2|r_B), & R \rightarrow 0 \\ c_A \psi_{1s}(1|r_A) + c_B \psi_{1s}(1|r_B), & R \rightarrow \infty \end{cases}, \quad (19)$$

con

$$\psi_{1s}(z|r) = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \exp(-zr). \quad (20)$$

La idea del LCAO es proponer una combinacion

$$\Phi_z = c_A \psi_A + c_B \psi_B, \quad \text{con} \quad (21)$$

$$\psi_A = \psi_{1s}(z|r_A), \quad \text{y} \quad \psi_B = \psi_{1s}(z|r_B), \quad (22)$$

donde Φ_z es una funcion de prueba dependiendo de la variable c_A , c_B , que sera determinada con el ppio variacional

$$E = \frac{\langle \Phi_z | H_e | \Phi_z \rangle}{\langle \Phi_z | \Phi_z \rangle} = E(R). \quad (23)$$

Reemplazando (21) en (23) llegamos a

$$\begin{aligned} & E(c_A^* S_{AA} c_A + c_A^* S_{AB} c_B + c_B^* S_{BA} c_A + c_B^* S_{BB} c_B) \\ & = c_A^* H_{AA} c_A + c_A^* H_{AB} c_B + c_B^* H_{BA} c_A + c_B^* H_{BB} c_B. \end{aligned} \quad (24)$$

Esta ecuación 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 condicion variacional $\partial E / \partial c_A^* = \partial E / \partial c_B^* = 0$, produce

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}, \quad (25)$$

con (ver apendice)

$$S_{AA} = \langle \psi_A | \psi_A \rangle = S_{BB} = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1, \quad (26)$$

$$S_{AB} = \langle \psi_A | \psi_B \rangle = S_{BA} = \langle \psi_B | \psi_A \rangle = e^{-zR} \left[1 + zR + \frac{1}{3} (zR)^3 \right], \quad (27)$$

$$H_{AA} = \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle = H_{BB} = \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle, \quad (28)$$

$$= \frac{Z^2}{R} + \frac{z^2}{2} - zZ - \frac{Z}{R} [1 - (1 + zR)e^{-2zR}], \quad (29)$$

$$H_{AB} = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle = H_{BA} = \langle \psi_B | H | \psi_A \rangle, \quad (30)$$

$$= \left(\frac{Z^2}{R} - \frac{z^2}{2} \right) S_{AB} + z(z - 2Z) (1 + zR) e^{-zR}, \quad (31)$$

donde hemos hecho $Z_A = Z_B = Z$. Debemos recordar que como \vec{R} esta fijo, entonces $\int d\vec{r}_A = \int d\vec{r}_B$, y $\nabla_{\vec{r}_A}^2 = \nabla_{\vec{r}_B}^2$. La Eq.(25) involucra el calculo matricial, $\overline{\overline{H}} \times \overline{\overline{c}} = \overline{\overline{E}} \overline{\overline{S}} \times \overline{\overline{c}}$, y los autovalores se determinan tal que $(\overline{\overline{H}} - \overline{\overline{E}} \overline{\overline{S}}) \times \overline{\overline{c}} = 0$, ó

$$\det \begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{AA} - E \end{pmatrix} = 0, \quad (32)$$

produciendo una ecuacion secular

$$H_{AA} - E = \pm (H_{AB} - ES_{aB}), \quad (33)$$

cuyas soluciones son

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} = E_{\pm}(z, R). \quad (34)$$

Los coeficientes de la LCAO c_A^{\pm} y c_B^{\pm} , salen de la Eq.(32)

$$(H_{AA} - E_+) c_A^+ + (H_{AB} - E_+ S_{AB}) c_B^+ = 0 \quad (35)$$

$$(H_{AA} - E_-) c_A^- + (H_{AB} - E_- S_{AB}) c_B^- = 0 \quad (36)$$

de (33) resulta que

$$\frac{c_A^+}{c_B^+} = +1, \quad \text{y} \quad \frac{c_A^-}{c_B^-} = -1, \quad (37)$$

el coeficiente c_{A+} se puede calcular demandando que que la función este normalizada

$$1 = \langle \Phi_z^+ | \Phi_z^+ \rangle = \langle c_A(\psi_A + \psi_B) | c_A(\psi_A + \psi_B) \rangle = |c_A|^2 (2 + 2S_{AB}), \quad (38)$$

$$c_A^+ = c_B^+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} = c^+, \quad \text{y similarmente,} \quad (39)$$

$$c_A^- = -c_B^- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} = c^+. \quad (40)$$

Ya tenemos todo lo que necesitamos. Las 2 funciones aqui obtenidas son

$$E_+(z, R), \quad \Phi_z^+ = c^+(\psi_A + \psi_B) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\psi_A + \psi_B}{\sqrt{2}}, \quad (41)$$

$$E_-(z, R), \quad \Phi_z^- = c^-(\psi_A - \psi_B) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\psi_A - \psi_B}{\sqrt{2}}. \quad (42)$$

1. Notación 2

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

$$H_2^+ \rightarrow \begin{cases} \text{He}^+(n'l'm'), & R \rightarrow 0 \\ \text{H}(nlm) \pm \text{H}(nlm) & R \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (43)$$

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 $\lambda_g nl$ o $\lambda_u nl$. La denominacion 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. 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 sea que puede definirse la operación \hat{C}_{AB} , entonces

$$\hat{C}_{AB}[\Phi_z^+] = \hat{C}_{AB}[c^+(\psi_A + \psi_B)] = c^+(\psi_B + \psi_A) = +\Phi_z^+, \quad \textit{gerade}, \quad (44)$$

$$\hat{C}_{AB}[\Phi_z^-] = \hat{C}_{AB}[c^-(\psi_A - \psi_B)] = c^-(\psi_B - \psi_A) = -\Phi_z^+, \quad \textit{ungerade}. \quad (45)$$

Como veremos el estado que llamaremos $\sigma_g 1s$ 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 $\sigma_u 1s$ 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 $\sigma_u 1s^*$

2. Valores numéricos

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

$$\frac{\partial}{\partial R} E_+(1, R) = 0 \implies R_0 = 2.5a_B, \quad (\text{exper.: } R_0 = 2.0a_B), \quad (46)$$

$$E_+(1, R_0) - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = D_e = -0.048 = -1.76 \text{ eV}, \quad (\text{exper.: } D_e = 2.79\text{eV}). \quad (47)$$

Pero el ppio variacional (23) es más poderoso nos dice que es estacionario **también** en z , o sea

$$\frac{\partial}{\partial R} E_+(z, R) = 0; \quad \text{y} \quad \frac{\partial}{\partial z} E_+(z, R) = 0, \quad \text{nos da} \quad (48)$$

$$z_0 = 1.24a_B, \quad R_0 = 2.0a_B, \quad (\text{exper.: } R_0 = 2.0a_B), \quad (49)$$

$$E_+(1, R_0) - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = -D_e = -0.08644 = -2.35 \text{ eV}, \quad (\text{exper.: } D_e = 2.79\text{eV}). \quad (50)$$

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

Podemos introducir lo estados moleculares excitados en la misma modalidad o sea considerando lo LCAO con estados excitados, Comenzamos con el espacio σ , que se pueden identificar los estados moleculares (molecular orbital, MO) de acuerdo a los estados atómicos, a saber

$$\Phi_{\sigma} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}), & \sigma_g 1s \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1sA} - \psi_{1sB}), & \sigma_u^* 1s \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2sA} + \psi_{2sB}), & \sigma_g 2s \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2sA} - \psi_{2sB}), & \sigma_u^* 2s \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p0A} + \psi_{2p0B}), & \sigma_g 2p_0 = \sigma_g 2p_z \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p0A} - \psi_{2p0B}), & \sigma_u^* 2p_0 = \sigma_u^* 2p_z \end{cases} . \quad (51)$$

(OJO no siempre los estados *ungerade* son antiligantes!). Podemos combinar todos los estados σ , con $\mathbf{m}=\mathbf{0}$, o sea

$$\Phi_{\sigma} = (c_1 \psi_{1s0A} + c_2 \psi_{2s0A} + c_3 \psi_{2p0A}) \pm (c_1 \psi_{1s0B} + c_2 \psi_{2s0B} + c_3 \psi_{2p0B}), \quad (52)$$

$$\text{donde } \psi_{nlmA,B} = \psi_{nlm}(z|r_{A,B}), \text{ o reordenandoles, directamente} \quad (53)$$

$$\Phi_{\sigma_g} = d_1 \psi_{\sigma_g 1s} + d_1 \psi_{\sigma_g 2s} + d_1 \psi_{\sigma_g 2p_0} + \dots, \quad (54)$$

$$\Phi_{\sigma_u} = d_1 \psi_{\sigma_u 1s} + d_1 \psi_{\sigma_u 2s} + d_1 \psi_{\sigma_u 2p_0} + \dots, \quad (55)$$

los signos + ó - corresponderán a los estados *gerade* ó *ungerade*, respectivamente. Podría agregarsele otros estados exitados con $\mathbf{m}=\mathbf{0}$. La forma de calcular es exactamente igual al caso anterior. Debemos diagonalizar una matrix 6×6 y nos dará 6 autovalores, y 6 autovectores

También podemos combinar los estados π con $\mathbf{m}=\mathbf{1}$, y $\mathbf{m}=-\mathbf{1}$.

$$\Phi_{\pi} \rightarrow \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_{\pm 1}A} + \psi_{2p_{\pm 1}B}) & \pi_g^* 2p_{\pm 1} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_{\pm 1}A} - \psi_{2p_{\pm 1}B}) & \pi_u 2p_{\pm 1} \end{cases} \quad (56)$$

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

$$\Phi_{\pi} \rightarrow \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_{x/y}A} + \psi_{2p_{x/y}B}) & \pi_g^* 2p_{x/y} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_{x/y}A} - \psi_{2p_{x/y}B}) & \pi_u 2p_{x/y} \end{cases} \quad (57)$$

notesé que aca el *ungerade* es el estable y el *gerade* el inestable !!. Obviamente los estados $\pi_g^* 2p_x$ y $\pi_g^* 2p_y$ tienen la misma energia, son degenerados. Son igualmente degenerados $\pi_u 2p_x$ y $\pi_u 2p_y$.

Visualizar estados con $\mathbf{m}=2$, o sea estados δ , son mas complicados, pero el analisis es igual.

Así como las energías atómicas siguen aproximadamente la regla: $1s < 2s \leq 2p < 3s \leq 3p \dots$ etc, los MO varían con R , alrededor de las posiciones de equilibrio, las energías de los MO están, mas o menos, ordenadas así,

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_{x/y} < \sigma_g 2p_{z=0} < \pi_g^* 2p_{x/y} < 2p \sigma_u^* 2p_{z=0} \quad (58)$$

y de la misma manera que construimos la tabla periodica de atomos con esa regla, tambien construiremos las moléculas homonucleares.

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 nucleos puntuales.

En un 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. Hemos 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 más compacta equivalentes. La equivalencia es

$$\left| \begin{array}{c} \sigma_g 1s \\ = 1\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \sigma_u^* 1s \\ = 1\sigma_u \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \sigma_g 2s \\ = 2\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \sigma_u^* 2s \\ = 2\sigma_u \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \pi_u 2p \\ = 1\pi_u^\pm \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \sigma_g 2p \\ = 3\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \pi_g 2p_{x/y} \\ = 1\pi_g (\ddagger) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \sigma_u^* 2p_0 \\ = 3\sigma_u \end{array} \right| \quad (59)$$

(\ddagger) doble degenerado, x/y. La explicación de esta notación es simple y está relacionada con la forma de cálculo. Si se diagonaliza en una base atómica determinada según las simetrías σ_g , σ_u , π_g , π_u , δ_g , δ_u , ... etc. Dentro de cada simetría se los numera de abajo 1,2,3 ... y así sucesivamente, que es el número que se pone adelante

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, digamos \hat{c}_Y , conmuta con el Hamiltoniano por lo que es una constante de movimiento. El azimut 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 $Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta_{|m|}(\theta)\phi_m(\varphi)$ con

$$\phi_m = \left[\frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}} \right] \times \begin{cases} (-1)^m & m \geq 0 \\ 1 & m \leq 0 \end{cases}, \quad (60)$$

entonces, vale

$$\hat{c}_Y [\phi_m(\varphi)] = \phi_m(-\varphi) = (-1)^m \phi_{-m}(\varphi), \quad y \quad (61)$$

$$\hat{c}_Y^2 [\phi_m(\varphi)] = (-1)^m \hat{c}_Y \phi_{-m}(\varphi) = (-1)^m (-1)^{-m} \phi_m(\varphi) = \phi_m(\varphi) \quad (62)$$

Los autovalores serán ± 1 y se los simbolizará con el supraíndice \pm . Además

$$\widehat{l}_z \widehat{c}_Y [\phi_m] = \widehat{l}_z [(-1)^m \phi_{-m}] = -m (-1)^m [\phi_{-m}], \quad (63)$$

$$\widehat{c}_Y \widehat{l}_z [\phi_m] = \widehat{c}_Y [m \phi_m] = m (-1)^m [\phi_{-m}], \quad \text{implica que} \quad (64)$$

$$\widehat{l}_z \widehat{c}_Y + \widehat{c}_Y \widehat{l}_z = 0 \quad (65)$$

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

II. SEPARACION DE BORN-OPPENHEIMER

A. Estados roto-vibracionales de H_2^+

Hasta aqui hemos considerado que los núcleos estaban fijos, y hemos encontrado todos los estados electrónicos (base completa) tal que

$$H_e \Phi_s = E(R) \Phi_s \quad (66)$$

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

$$H = -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + H_e, \quad (67)$$

$$H_e = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r_A} - \frac{Z}{r_B} + \frac{ZZ}{R}, \quad (68)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} = \frac{2}{M}, \quad (69)$$

donde $M_A = M_B = M$ es la masa de los nucleos. Queremos encontrar la solución Ψ de H tal que $H\Psi = E\Psi$. Proponemos una separación (llamada de **Born-Oppenheimer**)

$$\Psi = \sum_s F_s(\vec{R}) \Phi_s(R, \vec{r}), \quad (70)$$

entonces

$$\sum_s \left(-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + H_e \right) F_s(\vec{R}) \Phi_s(R, \vec{r}) = E \sum_s F_s(\vec{R}) \Phi_s(R, \vec{r}), \quad (71)$$

$$\sum_s \left(-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(R) - E \right) F_s(\vec{R}) \Phi_s(R, \vec{r}) = 0. \quad (72)$$

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

$$\sum_s \left\langle \Phi_u \left| -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \right| \Phi_s \right\rangle F_s(\vec{R}) + (E_u(R) - E) F_u(\vec{R}) = 0, \quad (73)$$

Tenemos un problema acoplado. El problema resulta todavia 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} , entonces llegamos a

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(R) - E \right] F_s(\vec{R}) = 0, \quad (74)$$

que resulta ser una simple ecuación de Schrodinger en un potencial central $E_s(R)$. Hagamos la de siempre, ya que

$$-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 = -\frac{1}{2\mu R^2} \left(\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{\mathcal{L}}^2}{2\mu R^2}, \quad (75)$$

donde $\hat{\mathcal{L}}$ es el operador momento orbital angular (usamos letras caligráficas para las componentes de \vec{R}). Proponemos

$$F_s(\vec{R}) = \frac{U_s(R)}{R} Y_{\mathcal{L}}^{\mathcal{M}}(\hat{\Omega}), \quad (76)$$

y llegamos a

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R^2} + E_s(R) \right] U_s(R) = E U_s(R). \quad (77)$$

Para entenderla fisicamente, hagamos una expansion de $E_s(R)$ alrededor del minimo, o posición de equilibrio R_0

$$E_s(R) = E_s(R_0) + (R - R_0) \underbrace{\frac{d}{dR} E_s(R)}_0 \Big|_{R=R_0} + \frac{1}{2} (R - R_0)^2 \frac{d^2}{dR^2} E_s(R) \Big|_{R=R_0} + \dots, \quad (78)$$

$$= E_s(R_0) + \frac{k_{s2}}{2} (R - R_0)^2 + \frac{k_{s3}}{6} (R - R_0)^3 + \frac{k_{s4}}{24} (R - R_0)^4 + \dots, \quad (79)$$

reteniendo solo el término cuadrático

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R_0^2} + E_s(R_0) + \frac{k_{s2}}{2} (R - R_0)^2 \right] U_s(R) = E U_s(R). \quad (80)$$

Es un oscilador cuyas soluciones son los polinomios de Hermitte H_v , siendo v el numero cuántico. Evaluando alrededor de $R_0 = 2.0a_B$, llegamos a

$$E = E_{sv\mathcal{L}} \cong \underbrace{E_s(R_0)}_{\text{electrónica}} + \underbrace{\sqrt{\frac{k_{s2}}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}_{\text{vibracional}} + \underbrace{\frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R_0^2}}_{\text{rotacional}}. \quad (81)$$

1. Comparación con los experimentos

Retomemos nuestro caso: el H_2^+ .

La **energía electrónica** $E_s(R_0)$ para el estado fundamental $s = \sigma_g 1s$, la calculamos anteriormente (ver Eq.(50)) y obtuvimos

$$D_e = E_{\sigma_g 1s} - \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \right)}_{E_{1s}} = -0.08644 = -2.35 \text{ eV}, \quad (82)$$

y el experimento daba 2.79 eV.

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

$$\omega_{\sigma_g 1s} = \sqrt{\frac{k_{1s\sigma_g 2}}{\mu}} \simeq \sqrt{\frac{0.14}{918}} \simeq 0.012 \simeq 0.33 \text{ eV}. \quad (83)$$

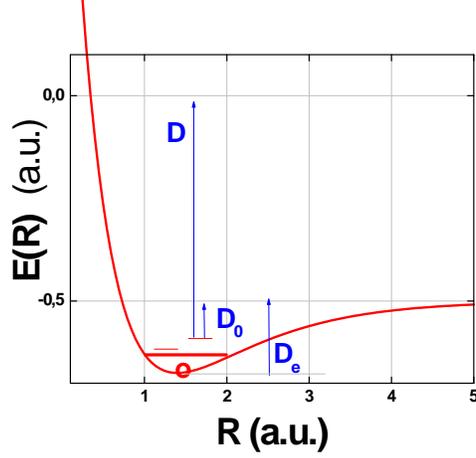
El NIST da $\omega_{\sigma_g 1s}^{\text{exp}} = 2321 \text{ cm}^{-1} = 2321 \times 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV} = 0.29 \text{ eV}$ (bastante bien!). Ojo que estamos despreciando las derivadas de ordenes mayores que dan lugar a correcciones llamadas anarmónicas (encontre con MATH. para LCAO, $k_{3,\sigma_g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

La **energía rotacional** está determinada por el término B

$$B = \frac{1}{2\mu R_0^2} = \frac{1}{2 \times 918 \times 2^2} = 0.000136 = 0.0037 \text{ eV}. \quad (84)$$

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 ver que el término $I = \mu R_0^2 = 3672$ unidades atómicas es el momento de inercia de la molécula H_2^+ . Podemos reconocer a $\mathcal{L}^2/2I$ como la energía cinética de rotación (mecánica elemental)

Finalmente veamos la **energía de disociación** D , y se define como la energía que hay que dar al estado, en nuestro caso caracterizado como $\nu = 0$, $\mathcal{L}=0$ y $s = 1s\sigma_g$, digamos $E_{1s\sigma_g,0,0}$, para disociarlo totalmente. Consideremos primero



$$D_0 = E_{0,0,\sigma_g 1s} - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = E_{\sigma_g 1s} - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} + \omega_{\sigma_g 1s} \left(0 + \frac{1}{2}\right) + \frac{0(0+1)}{2\mu R_0^2}, \quad (85)$$

$$= -0.08644 + 0.012 \frac{1}{2} + 0 = -0.08044 = -2.18 eV. \quad (86)$$

El experimental esta alrededor experimental -2.65 eV.

Si incluimos la energia del electron, entonces tenemos el termino D

$$D = -2.18 - 13.6 = -15.78 eV \quad (87)$$

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)

III. APENDICE. INTEGRALES COULOMBIANAS DE UN ELECTRÓN EN DOS CENTROS

Partiendo de la integral

$$J_{-1,0} = \int d\vec{r} \frac{\exp(-\alpha r_A) \exp(-\beta r_B)}{r_A r_B} \quad (88)$$

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 elipticas (ξ, η, φ) , φ es el asimut

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

entonces

$$\int d\vec{r} = \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\eta \int_1^{\infty} d\xi \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) \quad (89)$$

resulta

$$J_{-1,-1} = \frac{4\pi}{R} \frac{1}{\alpha^2 - \beta^2} [\exp(-\beta R) - \exp(-\alpha R)] \quad (90)$$

$$= |_{\alpha=\beta} = \frac{2\pi}{\alpha} \exp(-\alpha R) \quad (91)$$

Otras integrales de interes son

$$J_{-1,0} = \int d\vec{r} \frac{\exp(-\alpha r_A) \exp(-\beta r_B)}{r_A} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} J_{-1,-1} \quad (92)$$

$$= \frac{4\pi}{R} \left\{ \frac{R}{\alpha^2 - \beta^2} \exp(-\beta R) + \frac{2\beta}{(\alpha^2 - \beta^2)^2} [\exp(-\alpha R) - \exp(-\beta R)] \right\} \quad (93)$$

$$= |_{\alpha=\beta} = \frac{\pi}{\alpha^2} (1 + \alpha R) \exp(-\alpha R) \quad (94)$$

$$J_{0,0} = \int d\vec{r} \exp(-\alpha r_A) \exp(-\beta r_B) = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha} J_{-1,0} \quad (95)$$

$$= \frac{8\pi}{R (\alpha^2 - \beta^2)^2} \left\{ [R\alpha \exp(-\beta R) + \beta \exp(-\alpha R)] + \frac{4\alpha\beta}{\alpha^2 - \beta^2} [\exp(-\alpha R) - \exp(-\beta R)] \right\} \quad (96)$$

$$= |_{\alpha=\beta} = \frac{\pi}{\alpha^3} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} (\alpha R)^2 \right] \exp(-\alpha R) \quad (97)$$

Otras interales del tipo

$$J_{n,m} = \int d\vec{r} \exp(-\alpha r_A) r_A^n \exp(-\beta r_B) r_B^m \quad (98)$$

pueden obtenerse por sucesivas derivaciones parametricas