

Estructura de la materia 3

NOTAS DE CLASE 8. MOLECULAS HOMO-NUCLEARES

J. E. Miraglia

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

(Dated: September 19, 2013)

Abstract

Teoría. caso general. Notación.

Estados electrónicos del H₂. Aproximación LCAO. Enlace covalente e iónico. Comparación con los experimentos.

Moléculas homonucleares diatómicas. Bond order. Casos: He₂^{0/+/-}, Li₂^{0/+/-}, He₂^{0/+}, Li₂^{0/+/-}, Be₂^{0/+}, B₂^{0/+}, C₂^{0/+/-}, O₂^{0/+/-}, N₂^{0/+/-}, F₂^{0/+/-}, y Ne₂^{0/+}. Excitaciones Moleculares.

Potenciales. Modelos roto-vibracionales. Distorsión centrífuga. Ordenes de magnitud.

Falta Frank Condon. Heitler London. Para y diamagnetismo. Importar dibujos de los orbitales moleculares. Español. figuras y acentos.

PACS numbers:

I. TEORIA. CASO GENERAL

Comenzaremos estudiando la molécula H_2 , que tiene dos electrones y es el equivalente molecular del Helio. Luego veremos las homonucleares en gral y en el proximo clase veremos algo de hetero- y multi-nucleares Siguiendo los mismos pasos anteriores definimos el Hamiltoniano para n_e electrones, en general (copio anterior)

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

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

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

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \Big|_{M_A=M_B=M} = \frac{2}{M}. \quad (4)$$

Notese que, asi escrito, H_i representa el equivalente al hamiltoniano de H_2^+ 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**

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

con lo que debemos conocer la base completa que debe ser ortonormal

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi_{s'}^*(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \delta_{s,s'} \quad \forall R. \quad (7)$$

Haciendo $H\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = E(R)\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ se llega esencialmente a la misma ecuación

$$\sum_u \left\langle \Phi_u \left| -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 \right| \Phi_s \right\rangle F_s(\vec{R}) + (E_s(R) - E) F_s(\vec{R}) = 0, \quad (8)$$

que se resuelve con la técnica apropiada. Si invocamos la **aproximacion adiabatica**, y hacemos

$$F_s(\vec{R}) = \frac{U_s(R)}{R} Y_{\mathcal{L}}^{\mathcal{M}}(\hat{\Omega}), \quad (9)$$

llegamos a la conocida expresion

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R^2} + E_s(R) \right] U_s(R) = E U_s(R). \quad (10)$$

1. Notación

Cuando en física atómica teníamos un electrón sin considerar el spin (átomo hidrogenoide) la notación era nlm . Teníamos una "multiplicidad" de spín $2s + 1 = 2\frac{1}{2} + 1 = 2$. No se usaba ya que la notacion hubiera sido redundante.

Cuando se incorporaba spin-orbita, el momento angular total era \vec{j} . Notemos que todas las letras se escribían en **minúsculas**. Cuando pasamos a átomos con muchos electrones el término (o símbolo o identificación) espectroscópico era

$$^{2S+1}L_J, \quad (11)$$

que se conoce como de Russell Saunders. L , S y J eran las variable totales (sumas). Notemos que las letras son todas en **mayúsculas**.

Equivalentemente, cuando trabajamos con la molécula con un electrón sin considerar spin (caso de H_2^+) usamos letras **minúsculas** para notar el estados del electrón. Efectivamente, usabamos la notacion

$$\lambda_{g/u}nl \quad \text{ó} \quad N\lambda_{g/u}, \quad \text{donde,} \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} nl = 1s, 2s, 2p_{x/y}, (\text{ó } 2p_{-1/1}), 3s \dots \text{ó } N = \text{número de nodos,} \\ \lambda = \sigma, \pi, \delta \dots = |m|; \quad \text{tal que el autovalor de } \hat{l}_z \text{ era } m, \\ g / u = \text{indicaba el autovalor de } \hat{C}_{AB} (A \iff B) \text{ que poda ser par ó impar.} \end{array} \right.$$

Si tenemos muchos electrones la función de onda sigue siendo simétrica o antisimétrica respecto al cambio de $A \iff B$, (solo para el caso homonuclear) o sea

$$\hat{C}_{AB}\Phi_s = \pm\Phi_s, \quad \text{donde} \quad + = \text{gerade, y} \quad - = \text{ungerade.} \quad (13)$$

Para un sistema de muchos electrones hay que definir entonces: $\hat{L}_Z = \Sigma_i \hat{l}_{Zi}$, entonces

$$\hat{L}_Z\Phi_s = M\Phi_s = \pm\Lambda\Phi_s, \quad \text{donde} \quad \Lambda = |M|, \quad M = \Sigma_i m_i. \quad (14)$$

Entonces para cada estado con $\Lambda \neq 0$ ($L_Z = \pm M$), habra dos estados degenerados correspondiente a diferentes proyecciones del momento angular total sobre la dirección internuclear. Por supuesto los efectos de rotación romperán esta degeneración (Λ doubling). Sólo para el caso de $\Lambda = 0$, \widehat{C}_Y conmuta con \widehat{L}_Z y con el Hamiltoniano \widehat{H}_e . Como sabemos que $\widehat{C}_Y^2 \Phi_s = \Phi_s$ entonces podemos construir las autofunciones que sean autofunciones simultaneas de \widehat{H}_e , \widehat{L}_Z y \widehat{C}_Y cuyos autovalores serán ± 1 . (recordemos que \widehat{C}_Y cambiaba $Y \iff -Y$)

Es obvio entonces que, para moléculas con muchos electrones, la notación será en **mayúsculas**. El término espectral será entonces en analogía con 11

$${}^{2S+1}\Lambda_{u/g}^{+/-}, \quad \text{donde,} \quad (15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Lambda = \Sigma (|M| = 0), \quad \Pi (|M| = 1), \quad \Delta (|M| = 2), \quad \Phi (|M| = 3), \quad \Gamma (|M| = 4), \\ \quad \text{tal que el autovalor de } \widehat{L}_z = \sum_i l_{zi} \quad \text{es } M, \\ +/- = \text{ indica el autovalor de } \widehat{C}_Y (Y \iff -Y) \quad \text{que pueda ser } + \text{ ó } -, \\ g / u = \text{ indica el autovalor de } \widehat{C}_{AB} (A \iff B) \quad \text{que pueda ser par ó impar.} \end{array} \right. \quad (16)$$

Por ejemplo tendremos

$${}^1\Sigma_g^+, \quad {}^2\Sigma_u^+, \quad {}^2\Sigma_g^+, \quad {}^3\Sigma_g^-, \quad {}^2\Pi_u, \quad {}^3\Pi_g, \quad {}^2\Pi_u, \quad {}^1\Lambda_g, \dots \quad (17)$$

Para el caso $M = 0$ (o $\Lambda = \Sigma$) las autofunciones de \widehat{L}_z son también las autofunciones de \widehat{C}_Y por lo que tiene sentido el signo \pm . Resumamos

	letras	1 electron	muchos electrones
Átomos	latinas	minúsculas	mayúsculas
Moléculas	griegas	minúsculas	mayúsculas

II. ESTADOS ELECTRÓNICOS DEL H_2

No existe una solución exacta (tal como no hay una solución exacta del He). Vamos a hacer una aproximación equivalente. En el Helio hicimos una aproximación basada en el producto de orbitales atómicos, o sea $\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{0,0}(1,2)$. Aca se generaliza con orbitales moleculares. Siguiendo la misma filosofía para estado fundamental del H_2 podemos combinar los orbitales moleculares (OM) de cuatro formas distintas, a

saber

$$\Phi_a(1, 2) = \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2) \chi_{0,0}(1, 2), \quad (18)$$

$$\Phi_b(1, 2) = \Phi_u(\vec{r}_1)\Phi_u(\vec{r}_2) \chi_{0,0}(1, 2), \quad (19)$$

$$\Phi_c(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_u(\vec{r}_2) + \Phi_u(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2)] \chi_{1,m_s}(1, 2), \quad (20)$$

$$\Phi_d(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_u(\vec{r}_2) - \Phi_u(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2)] \chi_{1,m_s}(1, 2), \quad m_s = -1, 0, 1. \quad (21)$$

Recordando que

$$\begin{cases} \chi_{0,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2) \\ \chi_{1,-1}(1, 2) = \uparrow_1\uparrow_2 \\ \chi_{1,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2) \\ \chi_{1,1}(1, 2) = \downarrow_1\downarrow_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \chi_{0,0}(1, 2) \cdot \chi_{0,0}(1, 2) = 1 \\ \chi_{1,m_s}(1, 2) \cdot \chi_{1,m_s}(1, 2) = 1 \\ \chi_{1,m_s}(1, 2) = \chi_{1,m_s}(2, 1) \\ \chi_{0,0}(1, 2) = -\chi_{0,0}(2, 1) \end{cases}. \quad (22)$$

De esta manera se satisface el ppio de Pauli

$$\Phi_{a/b/c/d}(1, 2) = -\Phi_{a/b/c/d}(2, 1) \quad (23)$$

como corresponde a todos los ferminones.

Uno espera que la funcion $\Phi_a(1, 2)$ es la de mas baja energia: esta constituida por Φ_g que son ligantes, donde los electrones tienen spins opuesto y forman un singlete. Veamos la ecuación de Schrodinger para el caso de H_2 ($Z = 1$), $H\Phi_a = E_a\Phi_a$, premultiplicando Φ_a e integrando

$$E_a(R) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi_a^*(1, 2) H \Phi_a(1, 2), \quad (24)$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2) \left[H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - \frac{ZZ}{R} \right] \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2), \quad (25)$$

De aquí en mas, uno puede usar el principio variacional y encontrar la "mejor" forma posible. Y trabajar en consecuencia.

A. Aproximacion LCAO

Siguimos el caso atómico del Helio. Como primera aproximacion teníamos : $\Phi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)$, o sea un producto de orbitales atómicos (AO) El equivalente aquí es usar el producto de MO, esto es

$$\Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2) \simeq \psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1)\psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2). \quad (26)$$

que son una aproximación a las autofunciones de H_i en la ec(2). Al átomo de Helio lo notábamos como $(1s)^2 \ ^1S$ o directamente $1s^2 \ ^1S$. El caso molecular sigue la misma regla pero con **letras griegas mayúsculas**, así

$$\boxed{(\sigma_g 1s)^2 \ ^1\Sigma^+ \quad \text{ó directamente} \quad 1\sigma_g^2 \ ^1\Sigma_g^+ \quad .} \quad (27)$$

Usando una combinación de OA para describir el MO resulta

$$\Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \simeq|_{LCAO} = \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\vec{r}_{A1}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{B1}))}^{\psi_{1s\sigma_g}(\vec{r}_1)} \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\vec{r}_{A2}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{B2}))}^{\psi_{1s\sigma_g}(\vec{r}_2)}, \quad (28)$$

que podemos re-escribir como

$$= \Phi_a^{cov}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Phi_a^{ion}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (29)$$

$$\Phi_a^{cov}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1})], \quad (30)$$

$$\Phi_a^{ion}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{A2}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{B1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2})], \quad (31)$$

Φ_a^{cov} representa un **enlace covalente** (*covalent bonding*), en el que un electrón está en un centro A, y el otro en el B; a grandes distancias tiende a dos átomos de hidrógeno, o sea: $H(1s)+H(1s)$. Por el contrario Φ_a^{ion} representa un **enlace iónico** (*ionic bonding*), en el que los dos electrones terminan en un solo centro A, o B, o sea: $H^+ + H^-$ o $H^- + H^+$.

1. Resultados

Es interesante puntualizar aquí que los valores se obtienen usando LCAO en su forma más elemental, esto es usando $\psi_{1s}(z|\vec{r}) = \psi_{1s}(Z|\vec{r}) = \psi_{1s}(1|\vec{r})$. Se obtiene una distancia de equilibrio $R_0 = 1.5$ a.u. y un valor de la energía de disociación (*dissociation energy*) $D_e = 0.098$ a.u.=2.68 eV. Los valores experimentales son $R_0 = 1.4$ a.u. y un valor de la energía de disociación $D_e = 0.175$ a.u.=4.75 eV. El resultado no es tan bueno.

Hay muchas propuestas para mejorar estos resultados LCAO, por ejemplo introduciendo cargas efectivas determinadas por el ppio variacional. Otra estrategia es mezclarlo con $\zeta\Phi_b$, y determinar variacionalmente ζ . Se puede ya que el producto de $\Phi_u(\vec{r}_1)\Phi_u(\vec{r}_2)$ es simétrico ante el intercambio de $A \Leftrightarrow B$, y por lo tanto tiene la simetría de un estado *gerade*.

Otro método muy popular era el de Heitler London que usa esencialmente el valor covalente con parámetros optimizados; no es bueno. Actualmente se trabaja directamente

en Hartree-Fock o DFT con bases gaussianas que son mas convenientes para lidiar con multiple centros.

El mejor calculo de la energia total del H₂ es -1.164 025 030 84, reportado este ano en el RMP **85**, 723 (2013) usando 10000 bases gaussianas. Para el caso del isotopo HD, se encontro 1.165 471 922 0.

III. MOLECULAS HOMONUCLEARES DIATOMICAS

Ahora vamos a trabajar con cargas nucleares mayores por ejemplo moléculas del tipo He₂, Li₂, ...F₂, Ne₂, y sus estados cationicos: por ejemplo He₂⁺, Li₂⁺, . o aniónico, Li₂⁻, O₂⁻.. La funcion de onda total se construye como productos de de funciones MO unielectronicas (metodo de Hund-Mulliken). Aparte cada una de estos MO pueden ser aproximados por una LCAO. Sistematizaremos las moleculas en forma equivalente a la tabla periodica atomica. Al respecto recordemos que el espectro de autofunciones de H_i tenia el siguiente orden energetico (aproximado!)

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_{x/y} < \sigma_g 2p_{z=0} < \pi_g^* 2p_{x/y} < 2p\sigma_u^* 2p_{z=0} \quad (32)$$

2. Caso He₂^{0/+}

Asi por ejemplo

Molécula	nro. de electrones	Configuracion	Estado	bond order
He ₂ ⁺	2 × 2 - 1 = 3	1σ _g ² <u>1σ_u</u> nuevo	² Σ _u ⁺	b ₀ = $\frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$
He ₂	2 × 2 = 4	1σ _g ² 1σ _u ^{*2} = KK	¹ Σ _g ⁺	b ₀ = $\frac{2-2}{2} = 0$

(33)

Tomemos primero el caso del He₂⁺. Tenemos 3 electrones, 2 estarán en el 1σ_g uno con spin ↑ y otro ↓, estado ligante . El tercer electrón estará en en el 1σ_u, (antiligante) y la que define la paridad *ungerade* del estado ²Σ_u⁺ que es duplete, por tener S=2× $\frac{1}{2}$ + 1 = 2.

El He₂, tiene 4 electrones, 2 estaran en el 1σ_g (ligante), y los otro dos en los (antiligante) 1σ_u^{*}, la paridad del estado es *gerade* y es un estado fundamental ¹Σ_g⁺ que es singlete. La molecula de He₂ **existe!** y se detecto experimentalmente (ver PRL **85**, 2248 (2000)). Tiene un radio de 52A=98 a.u. (la molecula simple mas grande jamas vista?) pero se destruye a 1.1 miliKelvin o sea una energia de ligadura del orden de 10⁻⁷ eV!

3. Bond order

Hay un parametro (empirico) que indica si la molecula es estable o no, que es el llamado **bond order**. Se define bond order b_0 como el nro. de estados *ligantes* menos el nro. de estados *antiligantes* dividido 2

$$b_0 = \frac{1}{2}(n_{ligantes} - n_{antiligantes}) = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (34)$$

El criterio es que si $b_0 > 0$, la molécula existe, si $b_0 \leq 0$ no existe. ($b_0 = 0$, caso limite, gralmente no existe). Por ejemplo,

- para H_2^+ , $b_0 = 1/2$; \Rightarrow existe
- para H_2^- , $b_0 = 1/2$; \Rightarrow existe
- para H_2 , $b_0 = 1/2$; \Rightarrow existe
- para He_2^+ , $b_0 = 1/2$; \Rightarrow existe
- para He_2 $b_0 = 0$ por lo cual no deberia existir (o estaria la duda)

De la mis manera que a la configuracion atómica $1s^2$ se la abrevia K (por la capa K), $2s^2 2p^6$ se la abrevia L etc, todas estas son capas cerradas o sea 1S , la configuracion molecular $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ se la abrevia KK. Notese además tiene una termino equivalente $^1\Sigma_g^+$ al atomico 1S_0 . Obviamente el He_2^- no existe.

4. Caso $Li_2^{0/+/-}$

En este caso no hay sorpresas

Molecula	nro. de electrones	Configuracion	Estado	bond order
Li_2^+	$2 \times 3 - 1 = 5$	KK $\underbrace{2\sigma_g}_{\text{nuevo}}$	$^2\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$
Li_2	$2 \times 3 = 6$	KK $2\sigma_g^2$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{2-0}{2} = 1$

(35)

Notese que el caso de Li_2^- existe ya el electron de mas entraría en el estado $2\sigma_u^*$ que es antiligante pero no hay problemas ya que $b_0 = (2 - 1)/2 = \frac{1}{2} > 0$.

5. Caso $Be_2^{0/+}$

Aca vuelve a aparecer un problema ya que

Molecula	nro. de electrones	Configuracion	Estado	bond order
Be_2^+	$2 \times 4 - 1 = 7$	$KK 2\sigma_g^2 \underbrace{2\sigma_u^*}_{\text{nuevo}}$	$^2\Sigma_u^+$	$b_0 = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$
Be_2	$2 \times 4 = 8$	$KK 2\sigma_g^2 \mathbf{2\sigma_u^{*2}}$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{2-2}{2} = 0$

(36)

El bond order de Be_2 es nulo por lo que no existe (chequear, calculo MCHF ?)

6. Caso $B_2^{0/+}$

Aca ocurre otro problema interesante, veamos

Molecula	nro. de electrones	Configuracion	estado	bond order
B_2^+	$2 \times 5 - 1 = 9$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} \underbrace{1\pi_u}_{\text{nuevo}} ??$	$^2\Sigma_u^+$	$b_0 = \frac{3-2}{2} = \frac{1}{2}$
B_2	$2 \times 5 = 10$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} \mathbf{1\pi_u^2}$	$^3\Sigma_g^-$	$b_0 = \frac{4-2}{2} = 1$

(37)

Recordemos que el estado $1\pi_u$ (ó $\pi_u 2p_{x/y}$) es ligante a pesar de ser *ungerade* por lo que el *bond order* es positivo, entonces la molécula existe. Pero el término espectroscópico es impar y triplete (algunos químicos ponían ? para indicar que estaba en duda). En realidad un cálculo sencillo basado en MO+LCAO no es suficiente se requiere MCHF.

Veamos un análisis cualitativo. Que sea triplete se entiende. La razón que es paridad negativa es raro. Recordemos los términos de las moléculas He_2 , Li_2 , Be_2 y otros por venir son $^1\Sigma_g^+$. Son los análogos de las capas cerradas atómicas 1S (recordar He , Be , $Ne...$). Se encuentra que $^3\Sigma_g^-$ está 0.23 eV debajo de $^1\Sigma_g^-$.

7. Caso $C_2^{0/+/-}$

En este caso continua llenando el orbital 1π con tres y cuatro electrones, con lo cual lo satura (spin up y down , x e y). Cuando ponemos un electrón mas inagura otro estado $3\sigma_g$

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
C_2^+	$2 \times 6 - 1 = 11$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^3$	$^2\Pi_u$	$b_0 = \frac{5-2}{2} = \frac{3}{2}$
C_2	$2 \times 6 = 12$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{6-2}{2} = 2$
C_2^-	$2 \times 6 + 1 = 13$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 \underbrace{3\sigma_g^1}_{\text{nuevo}}$	$^2\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{7-2}{2} = \frac{5}{2}$

(38)

8. Caso $N_2^{0/+/-}$

Aca no trae ninguna novedad, el N_2^+ tiene la misma configuración que el C_2^- , y el N_2 simplemente llena el $3\sigma_g$, pero el N_2^- inagura otro nuevo estado el $1\pi_u^*$ que es antiligante

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
N_2^+	$2 \times 7 - 1 = 13$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$	$^2\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{7-2}{2} = \frac{5}{2}$
N_2	$2 \times 7 = 14$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	$^1\Sigma_u^+$	$b_0 = \frac{8-2}{2} = 3$
N_2^-	$2 \times 7 + 1 = 15$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 \underbrace{1\pi_g^{*1}}_{\text{nuevo}}$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{8-3}{2} = \frac{5}{2}$

(39)

9. Caso $O_2^{0/+/-}$

No tiene otra que seguir llenando $1\pi_g^*$

Molécula	nro. de electrones	Configuración	estado	bond order
O_2^+	$2 \times 8 - 1 = 15$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*1}$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{7-2}{2} = \frac{5}{2}$
O_2	$2 \times 8 = 16$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	$^3\Sigma_u^-$	$b_0 = \frac{8-4}{2} = 2$
O_2^-	$2 \times 8 + 1 = 17$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*3}$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{8-5}{2} = \frac{3}{2}$

(40)

Aca ocurre algo interesante; hay una transición importante del N_2 al O_2 . En el N_2 el orden energético es $\dots 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$, mientras que en el O_2 las configuraciones de los electrones internos

se invierten y quedan $..3\sigma_g^2 1\pi_u^4$: energeticamente $3\sigma_g^2$ paso a estar debajo del $1\pi_u^4$. Es tambien interesante el caso emblematico del peroxido O_2^- .

10. Caso $F_2^{0/+/-}$

Nada nuevo, no tiene otra que seguir llenando $1\pi_g^*$

Molécula	nro. de electrones	Configuracion	estado	bond order
F_2^+	$2 \times 9 - 1 = 17$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 3$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{7-2}{2} = \frac{3}{2}$
F_2	$2 \times 9 = 18$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 4$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{8-6}{2} = 1$
F_2^-	$2 \times 9 + 1 = 19$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 4 \underbrace{3\sigma_u^*}_{\text{nuevo}}$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{8-5}{2} = \frac{3}{2}$

(41)

11. Caso $Ne_2^{0/+}$

Molécula	nro. de electrones	Configuracion	estado	bond order
Ne_2^+	$2 \times 10 - 1 = 19$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 4 3\sigma_u^*$	$^2\Pi_g$	$b_0 = \frac{8-6}{2} = 1$
Ne_2	$2 \times 10 = 20$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^* 4 3\sigma_u^{*2}$	$^1\Sigma_g^+$	$b_0 = \frac{8-8}{2} = 0$

(42)

ya que $b_0 = 0$, el Ne_2 no deberia existir, y de hecho no existe.

A. Estados moleculares excitados

Los MO tienen estados excitados y en muchos casos son directamente los estados por llenar. Antes de continuar hagamos notar que hay **otra notacion** y es anteponer la X delante del termino para indicar que es el estado fundamental. En algunos casos debido a la temperatura se excitan los modos rotovibratoriales y se mezclan los estados. Para el caso del O_2 , la separacion de los digramas energeticos (o lo que se llama la **potential energy curve**) es mas clara, veamos

Molécula	Configuración	estado	Energía (eV)	R_0 (a.u.)
O_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	$X^3\Sigma_g^-$	0	$R_0 = 2.282$
O_2^*	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	$^1\Delta_g$	0.98	$R_0 = 2.297$
O_2^*	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$	$^1\Sigma_g^+$	1.63	$R_0 = 2.318$

(43)

IV. POTENCIALES. MODELOS ROTO-VIBRACIONALES

Primero consideremos que la molécula no este rotando, o sea $\mathcal{L}=0$.

Aunque ultimamente se utiliza cada vez menos, es muy util el llamado **potencial de Morse**. En realidad es un fiteo del potencial internuclear molecular que permite trabajar muy facilmente las excitaciones y los estados vibracionales alrededor de las posiciones de equilibrio R_0 . Este potencial se usa no solo en moléculas homonucleares sino tambien para **heteronucleares** y a veces para tratar (aproximadamente) moléculas poliatómicas tomadas de a dos. La idea es aproximar la ecuación (10) con un hamiltoniano aproximado asi

$$H_{ap} = H_M + E_s(R = \infty) = \underbrace{-\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 + V_M(R)}_{H_M} + E_s(R = \infty), \quad \text{con} \quad (44)$$

$$V_M(R) = D_e [e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}], \quad \text{potencial de Morse.} \quad (45)$$

Como vimos, para la molécula de H_2 se usa $R_0 = 1.40$, $D_e = 0.175(4.75eV)$ y $\alpha = 1.03$.

Este potencial tiene un mínimo en $R = R_0$ y alli se comporta como un oscilador

$$V_M(R) = -D_e + \underbrace{D_e\alpha^2}_{k_2/2}(R - R_0)^2 - D_e\alpha^3(R - R_0)^3 + \frac{7}{12}D_e\alpha^4(R - R_0)^4 + \dots \quad (46)$$

Como visto anteriormente, definiendo $\omega_0 = \sqrt{k_2/\mu}$, donde μ es la masa reducida de los nucleos, tenemos

$$D_e\alpha^2 = \frac{k_2}{2} = \frac{\mu}{2}\omega_0^2, \quad \Rightarrow \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{2D_e\alpha^2}{\mu}}. \quad (47)$$

Los autovalores H_M son las energias vibracionales, estan cuantificadas y se pueden aproximar asi ($\hbar = 1$)

$$E_\nu = \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_0 \beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (48)$$

donde β es una corrección llamada **anarmónica** en contraste con el movimiento **armónico** introducido por el primer termino. Aqui resulta necesario recordar que el valor minimo es:

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0), \quad (49)$$

mientras que el valor real de disociacion es D_0

$$D_0 = D_e - \frac{\omega_0}{2}. \quad (50)$$

Dos problemas tiene el potencial de Morse: primero, en el origen el valor $V_M(0)$ es finito mientras que el exacto debe comportarse como $1/R$ representando la repulsion internuclear. El segundo problema es que no describe el potencial de largo alcance si lo hubiera, del tipo Lennard Jones, $1/R^6$.

A. Distorsion centrifiga

Consideremos ahora que la molecula este rotando, o sea $\mathcal{L} \geq 0$.

Partiendo de la (10) y usando el potencial de Morse tenemos en forma aproximada

$$EU_s(R) = \left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{eff}(R) + E_s(\infty) \right] U_s(R) = EU_s(R), \quad (51)$$

$$V_{eff}(R) = V_M(R) + \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\mu R^2}, \quad (52)$$

para valores de $\mathcal{L} > 0$, este potencial cambia la posicion del minimo de R_0 a $R_{\mathcal{L}}$,

$$R_{\mathcal{L}} = R_0 + B \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{R_0 D_e \alpha^2} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\mu^2} \right), \quad (53)$$

$$B_s = \frac{1}{2\mu R_0^2}. \quad (54)$$

Claramente se ve que $R_{\mathcal{L}} \geq R_0$ o sea la molecula se estira, **stretching**, en \mathcal{L} . Fisicamente es el efecto de la fuerza centrifuga. Tiene una analogia clasica y es el movimiento de una

masa atada a un resorte en el que se lo hace girar con un movimiento circular uniforme (a la fuerza de restitucion del resorte se le suma la fuerza centrifuga). Uno puede probar que los autovalores de la energia son (Bransden Joachain)

$$\begin{aligned}
E_{\nu, \mathcal{L}} &= -D_e && \text{(MO)} \\
&+ \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_0 \beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 && \text{(vibracion)} \\
&+ B \mathcal{L}(\mathcal{L}+1) + D_e \left[\frac{B}{D_e \alpha R_0} \mathcal{L}(\mathcal{L}+1) \right]^2 && \text{(rotacion)} \\
&- \frac{3}{2} \omega_0 \frac{B}{D_e \alpha R_0} \left(1 - \frac{1}{\alpha R_0} \right) \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \mathcal{L}(\mathcal{L}+1) && \text{(interferencia)} \quad (55)
\end{aligned}$$

B. Ordenes de magnitud

Es obvio que R_0 , α , y D_e son del orden de las unidades atomicas (D_e , en gral, es del orden del eV), pero la cantidad $\omega_0 \propto 1/\sqrt{\mu}$ y el valor $B \propto 1/\mu$. Como μ es multtiple de $m_p = 1836$, varia entre 10^3 a 10^5 . Entonces ω_0 es una fraccion de eV y el B es del orden del milesimo de eV. En espectroscopia se usa mucho la cantidad σ en cm^{-1} , la relacion es $E(\text{eV}) = 1.2398 \cdot 10^{-4} \sigma(\text{cm}^{-1})$, con lo que $\omega_0 \sim 10^3 \text{cm}^{-1}$ y ~ 10 . Las energias rotacionales son muchos mas pequenas que las vibracionales. Las transiciones vibracionales se ven en el rango infrarojo mientras que las rotacionales en el el rango de microondas. Resumamos

$$\begin{aligned}
\omega_0 &\propto \frac{1}{\sqrt{\mu}} \sim \frac{1}{\sqrt{1836 N}} \sim 10^{-2} \sim 10^{-1} eV && \text{infrarojo} \\
B &\propto \frac{1}{\mu} \sim \frac{1}{1836 N} \sim 10^{-4} \sim 10^{-3} eV && \text{microondas}
\end{aligned} \quad (56)$$

De la misma manera los periodos que involucran estos movimientos son proporcionales a $\tau \sim 1/E \sim \sqrt{\mu}$ para el movimiento oscilatorio y $\tau \sim 1/E \sim \mu$. Es importante para entender la dinamica de las interacciones.