

**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: May 26, 2016)

Abstract

**ESTADOS ELECTRONICOS DE LA MOLECULA  $H_2^+$** . Solución exacta. 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 acá la notación moderna via simetría del vamos?.

**MATERIAL ADICIONAL**

**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 mas completo de Born Oppenheimer.

Seguiremos la misma línea de pensamiento que con átomos. El equivalente del átomo de hidrogeno (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 mas o menos directa, y sigue los mismos lineamientos de la tabla periódica. Moléculas heteronucleares se complica bastante y moléculas con mas centros es un tema mas 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 nucleos, que veremos al final

## I. ESTADOS ELECTRONICOS DE LA MOLECULA $H_2^+$

### A. Solución exacta

Comencemos con el caso mas simple, dos núcleos  $Z_A$  y  $Z_B$  (para  $H_2^+$ , resulta  $Z_A = Z_B = 1$ ) 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, 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,  $R = cte$ ). El Hamiltoniano electrónico  $H_e$  (sin spin y no relativista) del sistema es

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

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

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

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

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  $(\xi, \eta, \varphi)$ , donde  $\varphi$

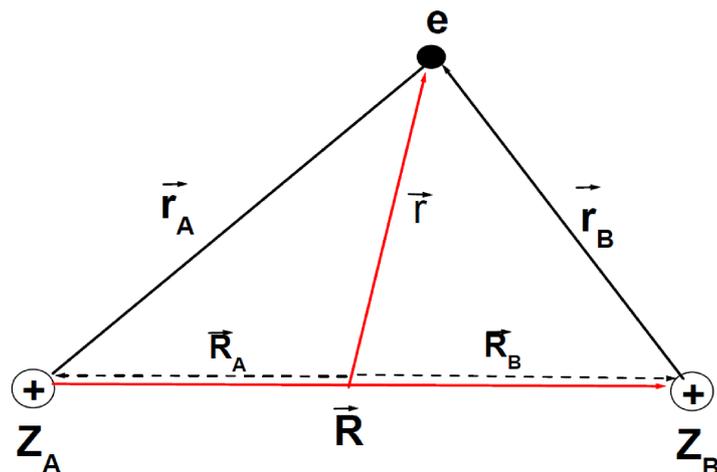


FIG. 1:

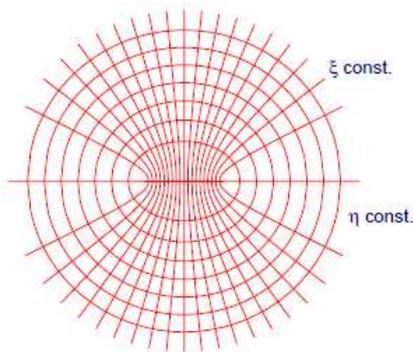


FIG. 2:

$\in [-\pi, \pi]$  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 término internuclear  $Z_A Z_B / R$  y se lo adiciona al final. Proponiendo una solución del tipo

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

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

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

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 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 desaparece en termino lineal en  $\eta$ ,  $(z_B - z_A)\eta$ . en Eq.(15) La simetría de la moléculas es un tema decisivo, por lo que hay que definir una notación particular para cada caso.

### 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  $\Phi(\xi, \eta, \varphi)$

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

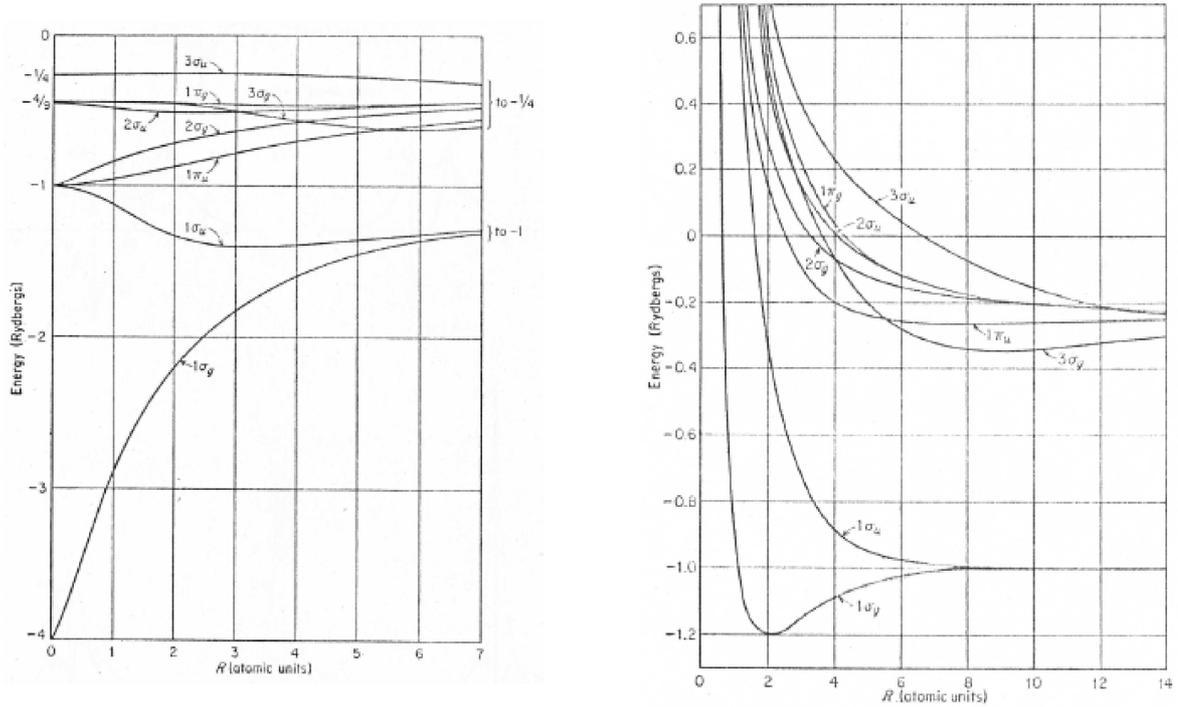


FIG. 3:

es autofunción del operador  $\hat{l}_z$ , en efecto

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

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 (caso atómico) se los identifica con  $s, p, d, f$ , o sea,

$$l = 0 \rightarrow s, \quad l = 1 \rightarrow p, \quad l = 2 \rightarrow d, \quad l = 3 \rightarrow f, \text{ etc} \quad (17)$$

aquí para moléculas se usa las correspondientes letras griegas

$$\lambda = 0 \rightarrow \sigma, \quad \lambda = 1 \rightarrow \pi, \quad \lambda = 2 \rightarrow \delta, \quad \lambda = 3 \rightarrow \phi, \text{ etc} \quad (18)$$

Nos queda determinar dos números cuánticos. Obviamente serán los nodos de la  $F(\xi)$  y de  $G(\eta)$ ,  $n_\xi$  y  $n_\eta$ . Así los tres números cuánticos que describen el estado es:  $(n_\xi, n_\eta, m)$ . 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 lo mismo. Pero esta no es la forma mas popular, hay otra que daremos

en la próxima sección. El estado de mínima energía se obtiene mediante cálculo numérico haciendo

$$\frac{\partial E(R)}{\partial R} = 0 \quad (19)$$

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)

$$\Phi \rightarrow \begin{cases} \psi_{1s}(2|r_A) = \psi_{1s}(2|r_B), & R \rightarrow 0 \\ c_A\psi_{1s}(1|r_A) + c_B\psi_{1s}(1|r_B), & R \rightarrow \infty \end{cases}, \quad (20)$$

con

$$\psi_{1s}(z|r) = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \exp(-zr). \quad (21)$$

La idea del LCAO es proponer una combinación

$$\Phi_z = c_A\psi_A + c_B\psi_B, \quad \text{con} \quad (22)$$

$$\psi_A = \psi_{1s}(z|r_A), \quad \text{y} \quad \psi_B = \psi_{1s}(z|r_B), \quad (23)$$

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

$$E = \frac{\langle \Phi_z | H_e | \Phi_z \rangle}{\langle \Phi_z | \Phi_z \rangle} = E(R). \quad (24)$$

De acá a la Eq.(44) sigue una manipulación algebraica conocida. Reemplazando (22) en (24) llegamos a

$$\begin{aligned} & E(R) \langle c_A\psi_A + c_B\psi_B | c_A\psi_A + c_B\psi_B \rangle \\ & = \langle c_A\psi_A + c_B\psi_B | H_e | c_A\psi_A + c_B\psi_B \rangle, \end{aligned} \quad (25)$$

$$E(R)(c_A^*S_{AA}c_A + c_A^*S_{AB}c_B + c_B^*S_{BA}c_A + c_B^*S_{BB}c_B) \quad (26)$$

$$= c_A^*H_{AA}c_A + c_A^*H_{AB}c_B + c_B^*H_{BA}c_A + c_B^*H_{BB}c_B. \quad (27)$$

con (ver apéndice)

$$S_{AA} = \langle \psi_A | \psi_A \rangle = S_{BB} = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1, \quad (28)$$

$$S_{AB} = \langle \psi_A | \psi_B \rangle = S_{BA} = \langle \psi_B | \psi_A \rangle = e^{-zR} \left[ 1 + zR + \frac{1}{3} (zR)^2 \right], \quad (29)$$

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

$$= \frac{Z^2}{R} + \frac{z^2}{2} - zZ - \frac{Z}{R} [1 - (1 + zR)e^{-2zR}], \quad (31)$$

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

$$= \left( \frac{Z^2}{R} - \frac{z^2}{2} \right) S_{AB} + z(z - 2Z) (1 + zR) e^{-zR}, \quad (33)$$

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 (27) 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

$$\frac{\partial E}{\partial c_A^*} = \frac{\partial E}{\partial c_B^*} = 0, \quad (34)$$

produce

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}, \quad (35)$$

La Eq.(35) involucra el cálculo matricial

$$\overline{\overline{H}} \times \overline{\overline{c}} = E \overline{\overline{S}} \times \overline{\overline{c}} \quad (36)$$

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

$$\det \begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{AA} - E \end{pmatrix} = 0, \quad (37)$$

produciendo una ecuación secular

$$H_{AA} - E = \pm (H_{AB} - ES_{AB}), \quad (38)$$

cuyas soluciones son

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} = E_{\pm}(z, R). \quad (39)$$

Los coeficientes de la LCAO  $c_A^\pm$  y  $c_B^\pm$ , salen de la Eq.(37)

$$(H_{AA} - E_+) c_A^+ + (H_{AB} - E_+ S_{AB}) c_B^+ = 0 \quad (40)$$

$$(H_{AA} - E_-) c_A^- + (H_{AB} - E_- S_{AB}) c_B^- = 0 \quad (41)$$

de (38) resulta que

$$\frac{c_A^+}{c_B^+} = +1, \quad \text{y} \quad \frac{c_A^-}{c_B^-} = -1, \quad (42)$$

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

$$1 = \langle \Phi_z^+ | \Phi_z^+ \rangle = \langle c_A(\psi_A + \psi_B) | c_A(\psi_A + \psi_B) \rangle = |c_A|^2 (2 + 2S_{AB}), \quad (43)$$

$$c_A^+ = c_B^+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} = c^+, \quad \text{y} \quad \text{similarmente}, \quad (44)$$

$$c_A^- = -c_B^- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} = c^+. \quad (45)$$

Ya tenemos todo lo que necesitamos. Las 2 funciones quedan

$$E_+(z, R), \quad \Phi_z^+ = \frac{(\psi_A + \psi_B)}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\psi_A + \psi_B}{\sqrt{2}}, \quad (46)$$

$$E_+(z, R), \quad \Phi_z^- = \frac{(\psi_A - \psi_B)}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\psi_A - \psi_B}{\sqrt{2}}. \quad (47)$$

Se puede generalizar el método LCAO usando no sólo 2 sino muchos orbitales, pero finalmente se llegará siempre a la diagonalización dada por (36). Obviamente vale

$$\psi_A = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{(\Phi_z^+ + \Phi_z^-)}{\sqrt{2}}, \quad (48)$$

$$\psi_B = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{(\Phi_z^+ - \Phi_z^-)}{\sqrt{2}} \quad (49)$$

### 1. Notación 2

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,

$$H_2^+ \rightarrow \begin{cases} \text{He}^+(n'l'm'), & R \rightarrow 0 \\ \text{H}(nlm) + \text{H}^+ \quad \text{ó} \quad \text{H}^+ + \text{H}(nlm) & R \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (50)$$

Una mejor forma es describir el estado con el  $nl$  del átomo separado ( $R \rightarrow \infty$ ), seguido de  $\lambda$  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  $\hat{C}_{AB}$ ,

$$\hat{C}_{AB}[\Phi_z^+] = \hat{C}_{AB}[c^+(\psi_A + \psi_B)] = c^+(\psi_B + \psi_A) = +\Phi_z^+, \quad \text{gerade}, \quad (51)$$

$$\hat{C}_{AB}[\Phi_z^-] = \hat{C}_{AB}[c^-(\psi_A - \psi_B)] = c^-(\psi_B - \psi_A) = -\Phi_z^+, \quad \text{ungerade}. \quad (52)$$

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.)

$$\frac{\partial}{\partial R} E_+(1, R) = 0 \implies R_0 = 2.5a_B, \quad (\text{exper.: } R_0 = 2.0a_B), \quad (53)$$

$$E_+(1, R_0) - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = D_e = -0.048 = -1.76 \text{ eV}, \quad (\text{exper.: } D_e = 2.79\text{eV}). \quad (54)$$

No es bueno!. Pero el ppio variacional (24) es mas poderoso nos dice que es estacionario **también** en  $z$ , o sea

$$\frac{\partial}{\partial R} E_+(z, R) = 0; \quad \text{y} \quad \frac{\partial}{\partial z} E_+(z, R) = 0, \quad \text{nos da} \quad (55)$$

$$z_0 = 1.24a_B, \quad R_0 = 2.0a_B, \quad (\text{exper.: } R_0 = 2.0a_B), \quad (56)$$

$$E_+(1, R_0) - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = -D_e = -0.08644 = -2.35 \text{ eV}, \quad (\text{exper.: } D_e = 2.79\text{eV}). \quad (57)$$

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

Para  $Z=2$ , que corresponde a la molécula  $\text{He}_2^{3+}$ , **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..., para  $l = 1$ , tenemos 2p,3p,4p...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  $\sigma$ . Se pueden identificar los estados moleculares (*molecular orbital*, MO) de acuerdo a los estados asintóticos con  $\mathbf{m}=0$ , a saber

$$\Phi_{\sigma} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}), & 1s\sigma_g \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1sA} - \psi_{1sB}), & 1s\sigma_u^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2sA} + \psi_{2sB}), & 2s\sigma_g \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2sA} - \psi_{2sB}), & 2s\sigma_u^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p0A} + \psi_{2p0B}), & 2p_0\sigma_g = 2p_z\sigma_g \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p0A} - \psi_{2p0B}), & 2p_0\sigma_u^* = 2p_z\sigma_u^* \end{cases} \quad (58)$$

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

$$\Phi_{\pi} \rightarrow \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p\pm 1A} + \psi_{2p\pm 1B}) & 2p_{\pm 1}\pi_g^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p\pm 1A} - \psi_{2p\pm 1B}) & 2p_{\pm 1}\pi_u \end{cases} \quad (59)$$

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

$$\Phi_{\pi} \rightarrow \begin{cases} \text{LCAO} & \text{MO} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2px/yA} + \psi_{2px/yB}) & 2p_{x/y}\pi_g^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2px/yA} - \psi_{2px/yB}) & 2p_{x/y}\pi_u \end{cases} \quad (60)$$

notese 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  $\delta$ , 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,

$$1s\sigma_g < 1s\sigma_u^* < 2s\sigma_g < 2s\sigma_u^* < 2p_{x/y}\pi_u < 2p_z\sigma_g < 2p_{x/y}\pi_g^* < 2p_z\sigma_u^* \dots \quad (61)$$

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

#### 4. Notación 3

Hasta ahora usamos una notación muy visualizable, pero redundante. Hay otra forma más 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. 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 más compacta. La equivalencia es

$$\left| \begin{array}{c} 1s\sigma_g \\ \downarrow \\ 1\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 1s\sigma_u^* \\ \downarrow \\ 1\sigma_u \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2s\sigma_g \\ \downarrow \\ 2\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2s\sigma_u^* \\ \downarrow \\ 2\sigma_u \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2p\pi_u \\ \downarrow \\ 1\pi_u^\pm \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2p\sigma_g \\ \downarrow \\ 3\sigma_g \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2p_{x/y}\pi_g \\ \downarrow \\ 1\pi_g (\ddagger) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2p_0\sigma_u^* \\ \downarrow \\ 3\sigma_u \end{array} \right| \quad (62)$$

( $\ddagger$ ) doble degenerado, x/y. La explicación de esta notación es simple y esta relacionada con la forma de cálculo. Si se diagonaliza en una base atómica determinada según las simetrías  $\sigma_g$ ,  $\sigma_u$ ,  $\pi_g$ ,  $\pi_u$ ,  $\delta_g$ ,  $\delta_u$ , ... 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

$$\begin{array}{cccc}
 \sigma_g & \sigma_u & \pi_g & \pi_u & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 3\sigma_g & 3\sigma_u & 3\pi_g & 3\pi_u & \\
 2\sigma_g & 2\sigma_u & 2\pi_g & 2\pi_u & \\
 1\sigma_g & 1\sigma_u & 1\pi_g & 1\pi_u & 
 \end{array} \quad (63)$$

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

$$\begin{array}{l}
 Ne) \quad (1s^2 2s^2 2p^6) \quad {}^1S_0 \\
 \text{a la molécula } B_2 \text{ la describiremos como}
 \end{array} \quad (64)$$

$$\begin{array}{l}
 B_2) \quad (1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^{*2} 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^{*2} 2p\pi_u^2) \quad {}^1\Sigma_g^+ \\
 \quad \quad \quad \text{ó} \quad (1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^2) \quad {}^1\Sigma_g^+
 \end{array} \quad (65)$$

## 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  $\Phi_s$ , autofunciones del Hamiltoniano electrónico  $H_e$ , satisfacen

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

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

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

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

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \Big|_{M_A=M_B=M} = \frac{2}{M}. \quad (69)$$

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

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

entonces haciendo  $H\Psi = E\Psi$ , tenemos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

y llegamos a

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

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

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

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

reteniendo solo el término cuadrático

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

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

$$\Psi_{sv\mathcal{L}\mathcal{M}} = \underbrace{\frac{\sqrt[4]{\mu\omega_s/\pi} \exp(-\mu\omega_s R^2/2) H_v(\sqrt{\mu\omega_s} R)}{\sqrt{2^\nu \nu!}}}_R}_{\text{vibracional}} \underbrace{Y_{\mathcal{L}}^{\mathcal{M}}(\hat{\Omega})}_{\text{rotacional}} \underbrace{\Phi_s(R, \vec{r})}_{\text{electrónica}}$$

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

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

### 1. Comparación con los experimentos

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



la calculamos anteriormente (ver Eq.(57)) y obtuvimos

$$D_e = E_{\sigma_g} - \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \right)}_{E_{1s}} = -0.08644 = -2.35 \text{ eV}, \quad (83)$$

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  $1s\sigma_g$

$$\omega_{1\sigma_g} = \sqrt{\frac{k_{1\sigma_g}}{\mu}} \simeq \sqrt{\frac{0.14}{918}} \simeq 0.012 \simeq 0.33 \text{ eV}. \quad (84)$$

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** está determinada por el término  $B$

$$B = \frac{1}{2\mu R_0^2} = \frac{1}{2 \times 918 \times 2^2} = 0.000136 = 0.0037 \text{ eV}. \quad (85)$$

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 recordar que el término  $I = \mu R_0^2 = 3672$  en unidades atómicas, es el momento de inercia de la molécula  $\text{H}_2^+$ . 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

$$D_0 = E_{0,0,\sigma_{1\sigma_g}} - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}} = \underbrace{E_{1\sigma_g} + \omega_{1\sigma_g} \left(0 + \frac{1}{2}\right) + \frac{0(0+1)}{2\mu R_0^2}}_{E_{0,0,\sigma_{1s}}} - \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right)}_{E_{1s}}, \quad (86)$$

$$= -0.5864 + 0.012 \frac{1}{2} + 0 - 0.5 = -0.08044 = -2.18 \text{ eV}. \quad (87)$$

El experimental esta alrededor experimental  $-2.65 \text{ eV}$ .

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

$$D = -2.18 - 13.6 = -15.78 \text{ eV} \quad (88)$$

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

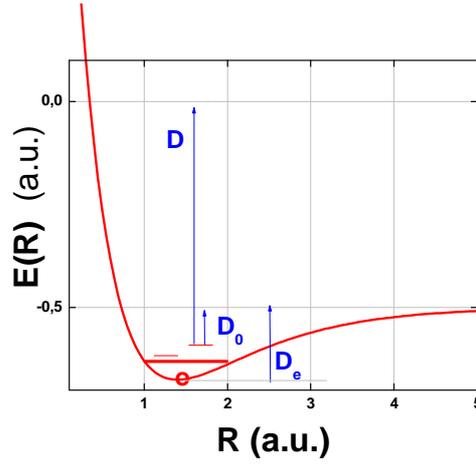


FIG. 4:

---

### III. FINAL DE ESTRUCTURA 3. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

---

#### A. Apéndice. Integrales coulombianas de un electrón en dos centros

Partiendo de la integral

$$J_{-1,-1} = \int d\vec{r} \frac{\exp(-\alpha r_A) \exp(-\beta r_B)}{r_A r_B}, \quad (89)$$

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  $(\xi, \eta, \varphi)$ ,  $\varphi$  es el azimuth

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

entonces

$$\int d\vec{r} = \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\eta \int_1^{\infty} d\xi \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2), \quad (90)$$

resulta

$$J_{-1,-1} = \frac{4\pi}{R} \frac{1}{\alpha^2 - \beta^2} [\exp(-\beta R) - \exp(-\alpha R)], \quad (91)$$

$$= \Big|_{\alpha=\beta} = \frac{2\pi}{\alpha} \exp(-\alpha R). \quad (92)$$

Otras integrales de interés son

$$J_{-1,0} = \int d\vec{r} \frac{\exp(-\alpha r_A) \exp(-\beta r_B)}{r_A} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} J_{-1,-1} \quad (93)$$

$$= \frac{4\pi}{R} \left\{ \frac{R}{\alpha^2 - \beta^2} \exp(-\beta R) + \frac{2\beta}{(\alpha^2 - \beta^2)^2} [\exp(-\alpha R) - \exp(-\beta R)] \right\} \quad (94)$$

$$= \Big|_{\alpha=\beta} = \frac{\pi}{\alpha^2} (1 + \alpha R) \exp(-\alpha R) \quad (95)$$

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

$$= \frac{8\pi}{R(\alpha^2 - \beta^2)^2} \left\{ [R\alpha \exp(-\beta R) + \beta \exp(-\alpha R)] + \frac{4\alpha\beta}{\alpha^2 - \beta^2} [\exp(-\alpha R) - \exp(-\beta R)] \right\} \quad (97)$$

$$= \Big|_{\alpha=\beta} = \frac{\pi}{\alpha^3} \left[ 1 + \alpha R + \frac{1}{3} (\alpha R)^2 \right] \exp(-\alpha R) \quad (98)$$

Otras integrales del tipo

$$J_{n,m} = \int d\vec{r} \exp(-\alpha r_A) r_A^n \exp(-\beta r_B) r_B^m \quad (99)$$

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

$$\phi_m = \left[ \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}} \right] \times \begin{cases} (-1)^m & m \geq 0 \\ 1 & m \leq 0 \end{cases}, \text{ luego} \quad (100)$$

$$\phi_m(-\varphi) = (-1)^m \phi_{-m}(\varphi), \quad (101)$$

entonces, vale

$$\hat{c}_Y [\phi_m(\varphi)] = \phi_m(-\varphi) = (-1)^m \phi_{-m}(\varphi), \quad y \quad (102)$$

$$\hat{c}_Y^2 [\phi_m(\varphi)] = (-1)^m \hat{c}_Y \phi_{-m}(\varphi) = (-1)^m (-1)^{-m} \phi_m(\varphi) = \phi_m(\varphi) \quad (103)$$

Los autovalores seran  $\pm 1$  y se los simbolizara con el supraindice  $\pm$ . Además

$$\hat{l}_z \hat{c}_Y [\phi_m] = \hat{l}_z [(-1)^m \phi_{-m}] = -m (-1)^m [\phi_{-m}], \quad (104)$$

$$\hat{c}_Y \hat{l}_z [\phi_m] = \hat{c}_Y [m \phi_m] = m (-1)^m [\phi_{-m}], \quad \text{implica que} \quad (105)$$

$$\hat{l}_z \hat{c}_Y + \hat{c}_Y \hat{l}_z = 0 \quad (106)$$

Notese que para el caso  $m = 0$  (o  $\lambda = \sigma$ ) las autofunciones de  $\hat{l}_z$  son tambien 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  $\phi_m$  y  $\phi_{-m}$  que tienen la misma energía.